

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



**NEODİMYUM İÇEREN ORGANİK ÇERÇEVENİN YAPISAL  
VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NESİBE AKBAŞ**

**BALIKESİR, MAYIS - 2017**

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



**NEODİMYUM İÇEREN ORGANİK ÇERÇEVENİN YAPISAL  
VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NESİBE AKBAŞ**

**Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR (Tez Danışmanı)**

**Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU**

**Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI**

**BALIKESİR, MAYIS - 2017**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**NESİBE AKBAŞ** tarafından hazırlanan “**NEODİMYUM İÇEREN ORGANİK ÇERÇEVENİN YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 25.05.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR

Üye

Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Üye

Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI

.....  
.....  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından BAP-2016/133 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**NEODİMYUM İÇEREN ORGANİK ÇERÇEVENİN YAPISAL VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİ  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
NESİBE AKBAŞ  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. YASEMİN ACAR)**

**BALIKESİR, MAYIS - 2017**

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Neodimyum (Nd) tabanlı 5-sülfosalisilik asit dihidrat (5-SSA) ligandı içeren bir organik çerçeve hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen Nd(III) kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle analiz edilmiştir. Kristaldeki atomların konum ve sıcaklık parametrelerinin en küçük kareler yöntemiyle arıtılmasıyla atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar bulunmuştur. Böylelikle kompleksin kristal yapısı duyarlı bir biçimde tanımlanmıştır. Bunun yanı sıra Nd(III) kompleksinin katı hal UV spektrumu ve IR spektrumu ile yakın kızılötesi (NIR) bölge ve görünür bölgedeki fotoluminesans spektrumu, katı halde oda sıcaklığında ölçülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELER:** Hidrotermal sentez, Neodimyum, Metal organik çerçeve (MOÇ), Lantanit.

## **ABSTRACT**

### **STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC FRAMEWORK CONTAINING NEODYMIUM**

**MSC THESIS**

**NESİBE AKBAŞ**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**PHYSICS**

**(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. YASEMİN ACAR )**

**BALIKESİR, MAY - 2017**

In this master thesis, Neodymium (Nd) based an organic framework containing 5-sulphosalicylic acid dihydrate (5-SSA) ligand has been synthesized by the hydrothermal method. The structure of the obtained Nd (III) complex has been analyzed by single crystal X-ray diffraction method. The bond distances, bond angles and dihedral angles between the atoms have been found by refining the position and temperature parameters of the atoms in the crystal with the least squares method. Thus, the crystal structure of the complex has been defined in a sensitive manner. And also the solid state UV spectrum and IR spectrum of the Nd (III) complex as well as the near infrared (NIR) region and the visible region photoluminescence spectrum have been measured at room temperature in solid state.

**KEYWORDS:** Hydrothermal synthesis, Neodymium, Metal organic framework, Lanthanide.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	v
TABLO LİSTESİ .....	vi
SEMBOL LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	2
2.1 Hidrotermal Sentez .....	2
2.1.1 Hidrotermal Sentezde Suyun Önemi .....	3
2.1.2 Hidrotermal Sentez ile Kristal Büyümesi .....	4
2.2 Metal Organik Çerçevesel .....	6
2.3 Lantanitler .....	7
2.4 X-Işını Kristalografisi .....	9
2.4.1 X-Işınının Keşfi ve Özellikleri .....	9
2.4.2 X-Işınlarının Oluşumu .....	10
2.5 Kristal Yapı .....	13
2.5.1 Örgü ve Kristal Sistemleri .....	14
2.5.2 Tek Kristal X-Işını Difraktometresi .....	17
2.5.3 X-Işını Kırınım Tekniği .....	18
2.5.4 Bragg Yansıması .....	18
2.5.5 Kristal Yapı Analizi .....	19
2.5.5.1 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler .....	20
2.5.6 Kristal Yapının Çözülmesi .....	21
2.5.7 Kristal Yapının Arıtılması .....	21
2.5.7.1 Fark Fourier Sentezi .....	22
2.5.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi .....	22
2.6 Lüminesans Kavramı .....	24
2.6.1 Floresans .....	25
2.6.2 Fosforesans .....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	28
3.1 Nd(III) Kompleksinin Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi .....	28
3.2 X-Işını Kırınım Yöntemiyle Kristal Yapının Çözülmesi .....	28
3.3 Toz Kırınım Ölçümleri .....	29
3.4 IR (Kızılötesi) Spektrumu Ölçüm İşlemi .....	31
3.5 Ultraviyole (UV) Spektrumu Ölçüm İşlemi .....	32
3.6 Fotolüminesans Spektrum Ölçümü .....	32
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR .....	34
4.1 Nd(III) Kompleksinin Yapısı .....	34
4.2 Kompleksin Toz Kristal X-Işını Kırınım Ölçümü .....	39
4.3 Kompleksin IR Spektrumu .....	40
4.4 Komplekslerin UV Spektrumu Ölçümleri .....	41
4.5 Kompleksin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi .....	41
4.5.15-SSA Ligandının Fotolüminesans Özellikleri .....	41

4.6	Nd(III) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri.....	42
4.6.1	Nd(III) Kompleksinde Görülen “Anten Etkisi” .....	43
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>45</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>46</b>
<b>7.</b>	<b>EKLER.....</b>	<b>50</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Farklı doluluktaki suyun basınç - sıcaklık davranışı. ....	4
Şekil 2.2: Hidrotermal kristal büyümesi için parr asit reaktörü. ....	5
Şekil 2.3: Kristalleşmenin gerçekleştiği programlanabilen fırın. ....	6
Şekil 2.4: Metal organik çerçevenin yapısı. ....	6
Şekil 2.5: Periyodik tablo ve Nd lantanidi. ....	8
Şekil 2.6: Elektromanyetik spektrum. ....	10
Şekil 2.7: Bakır hedefli x-ışını tüpü ile x-ışını oluşumu. ....	11
Şekil 2.8: Karakteristik x-ışını elde edilmesi. ....	12
Şekil 2.9: Molibden' in karakteristik spektrumu. ....	12
Şekil 2.10: Farklı voltajlarda elde edilen sürekli spektrumların gösterimi. ....	13
Şekil 2.11: Orjin üzerinden geçen birim hücre parametreleri. ....	14
Şekil 2.12: Agilent Xcalibur Eos tek kristal difraktometresi. ....	17
Şekil 2.13: Bragg yansımasının gösterimi. ....	18
Şekil 2.14: Lüminesansın Jablonski Diyagramı ile gösterimi. ....	24
Şekil 2.15: Floresans için uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş. ....	25
Şekil 2.16: Floresans ve fosforesans geçişlerin şematik gösterimi. ....	26
Şekil 2.17: Fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçiş. ....	27
Şekil 3.1: Nd(III) kompleksine ait şematik gösterim. ....	28
Şekil 3.2: OLEX2 programının ara yüzü. ....	29
Şekil 3.3: Philips X'Pert Pro toz kırınımı ölçüm cihazı. ....	30
Şekil 3.4: Mercury programına ait ara yüz. ....	30
Şekil 3.5: IR spektrometre. ....	31
Şekil 3.6: UV spektrometre. ....	32
Şekil 3.7: Perkin Elmer LS55 florometre cihazı. ....	33
Şekil 3.8: Fotolüminesans sistemi. ....	33
Şekil 3.9: Floresans spektrometrenin iç yapısı. ....	33
Şekil 4.1: Nd(III) kompleksinin moleküler yapısı. ....	36
Şekil 4.2: Nd <sup>III</sup> iyonunun polihedron görünümü. ....	36
Şekil 4.3: SSA ligandlarının komşu fenil halkaları arasındaki mesafe. ....	37
Şekil 4.4: Nd(III) kompleksinin a) 1-boyutlu zincir b) 2-boyutlu tabaka yapıları. ....	37
Şekil 4.5: Nd(III) kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutlu paketlenmiş yapısı (Açıklık için serbest haldeki H <sub>2</sub> O molekülleri ihmal edilmiştir). ....	38
Şekil 4.6: Nd(III) kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği. ....	39
Şekil 4.7: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksinin IR spektrumları. ....	40
Şekil 4.8: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksine ait UV spektrumu. ....	41
Şekil 4.9: SSA ligandına ait yayma spektrumu. ....	42
Şekil 4.10: Nd(III) kompleksinin Görünür Bölge spektrumu. ....	43
Şekil 4.11: Nd(III) kompleksinin yakın infrared (NIR) bölge yayma spektrumu. ....	43
Şekil 4.12: Ln <sup>III</sup> iyonlarının Anten etkisi ile lüminesans özellik kazanmalarının şematik gösterimi. ....	44
Şekil 4.13: Nd(III) kompleksinin enerji aktarım grafiği. ....	44

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Kristal sistemleri ile birim hücre parametreleri. ....	<b>15</b>
<b>Tablo 2.2:</b> Kristal sistemleri ve Bravais kafesleri gösterimi. ....	<b>16</b>
<b>Tablo 2.3:</b> Kristal yapı analizinde izlenen adımların şematik gösterimi. ....	<b>20</b>
<b>Tablo 4.1:</b> Nd(III) kompleksinin kristalografik bilgileri. ....	<b>34</b>

## SEMBOL LİSTESİ

<b>A</b>	: Soğurma faktörü
<b>a,b,c</b>	: Birim hücrelere ait parametreler
<b>d</b>	: Düzlemler arası mesafe
<b>F<sub>hkl</sub></b>	: Yapı faktörü
<b>F<sub>j</sub></b>	: Atomik saçılma faktörü
<b>I<sub>hkl</sub></b>	: Kristalden saçılan x-ışını demetinin şiddeti
<b>N</b>	: Birim hücredeki atom sayısı
<b>L</b>	: Lorentz faktörü
<b>P</b>	: Polarizasyon (kutuplanma) faktörü
<b>T</b>	: Debye-Waller sıcaklık faktörü
<b>V</b>	: Birim hücre hacmi
<b>S</b>	: Ağırlık faktörünün standart sapması
<b>K</b>	: Skala faktörü
<b>MOÇ</b>	: Metal Organik Çerçeve
<b><math>\rho(x,y,z)</math></b>	: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
<b>R</b>	: Güvenilirlik faktörü
<b>W</b>	: Ağırlık çarpanı
<b>GOF</b>	: Yerleştirme faktörü
$\theta$	: Gelen ve yansıyan x-ışını demetleri arasındaki açı
$\lambda$	: Gelen x-ışınlarının dalgaboyu

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, karşılaştığım sorunlarda yanımda bulunup bana destek olan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR' a,

Bilgi, tecrübe ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, nanomanyetik malzeme grubu üyesi olmamı sağlayan saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a,

Malzemelerin ölçümlerinin alınmasında bana yardımcı olan sayın Dr. Mustafa Burak ÇOBAN ve Melek ÖZDAŞ BÜTÜN' e,

Maddi ve Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zorlukta yanımda olup bugünlere gelmemde emeği olan Ailem'e

Teşekkürü bir borç bilirim.

# 1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; organik ligand olarak 5-sülfosalisilik asit dihidrat ile Nd<sup>III</sup> lantanit tuzu kullanılarak Neodimyum Metal Organik Çerçevesinin (Nd-MOÇ) hidrotermal yöntemle elde edilmesi, kristal yapısının belirlenmesi, UV, IR gibi spektroskopik ölçümlerinin yapılması ve optik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Metal Organik Çerçeveseler, yapıtaşlarında metal iyonları ve organik köprü ligandları bulunduran malzemeler olup, özgün bir uzaysal mimariye sahip makromoleküler malzemelerdir. Kristal yapıya sahip, lantanit tabanlı koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ile meydana gelen Metal Organik Çerçeveseler (MOÇ), son dönemlerde bilim dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir. Lantanitlerin, doğada az bulunmasından dolayı ortaya çıkan yüksek maliyet ve gerekli olan tek kristal yapının elde edilmesinde yaşanan güçlükler her ne kadar çalışmaları güçlendirse de, sahip oldukları geniş yüzey alanı, mimari yapısı ve topolojik çeşitliliği ile LN-MOÇ' lar pek çok alanda kullanılabilir hale gelmiştir.

Lantanitler, sahip oldukları yüksek ve değişken koordinasyon sayıları nedeniyle bir kompleksten diğerine optik, manyetik ve yapısal özellikleri ile değişiklik göstermesini sağlar. Lantanit iyonları, manyetik anizotropi ve yüksek spin özelliği sayesinde tek moleküler magnet, tek iyon magnet gibi çeşitli manyetik malzemelerin tasarımı için cazip hale gelmişlerdir.

Lantanit grubundan olan Neodimyum doğada çokça bulunur ve günümüzde, seramik, fosfor, katalizörler, metal alaşımlar ve yaygın olarak mıknatıslarda kullanılırlar. Neodimyum mıknatısları, dayanıklılığının artırılması için bakır, çinko, gümüş gibi çeşitli elementlerle kaplanarak otomotiv ve sağlık sektörü, elektrik motorları gibi alanlarda kullanılırlar. Kullanılan elementlerin oranlarına göre özellikleri de değişir. Manyetik alanları diğer mıknatıslara oranla yüksek olan bu mıknatısların ülkemizde üretimi bulunmamasına rağmen kolaylıkla temin edilebilmektedir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal tekniğinin son yıllarda yaygın olarak kullanılmasına rağmen kesin bir tanımı bulunmamaktadır [1]. Literatürde hidrotermal sentez ile ilgili pek çok tanım bulunmaktadır. Örneğin; Rabenau hidrotermal sentezi 1 bar basınç ve 100 °C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır [2]. Roy hidrotermal sentezi 1 atm' den daha büyük basınçta oda sıcaklığının üzerinde sulu bir ortamda gerçekleştirilen herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlamaktadır [3]. Yoshimura ise kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç (>100 °C, >1atm) şartları altında meydana gelen reaksiyonlar olarak tanımlamaktadır [4]. Metal kompleksler için bu yapılan tanımların hepsi geçerlidir fakar basınç ve sıcaklık ile ilgili kesin bir alt sınır bulunmamaktadır [5].

Hidrotermal sentez günümüzde pek çok bilim dalına hitap etmeye başlamıştır. Nanoteknoloji, biyoteknoloji gibi çeşitli dallara olan ilgiyi çoğaltarak yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Hidrotermal sentez yöntemi ile pek çok inorganik bileşik hızlı bir şekilde sentezlenerek, malzeme kristalizasyonu ve kristal büyümesi için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra nano-kompozit ile nano-hibrit malzemelerin işlenmesinde, manyetik veri depolama, biomedikal, elektronik, kataliz gibi farklı alanlarda kullanılan bir yöntem olmuştur. Zamanla yaygın olan bu teknik fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, jeoloji gibi alanlarda sık sık kullanılmaya başlamıştır. Bu teknolojiye gösterilen ilgi mikrodalga, mekanik, ultrasonik ve elektrokimyasal reaksiyonlar kullanılarak daha da çoğalmaya başlayacaktır.

Günümüzde atık maddelerinin zararının anlaşılması, çevreye verilen bilinçli veya bilinçsiz zararlar, küresel iklim değişikliğine duyulan hassasiyet gibi nedenlerden dolayı bilim insanlarının çalışma koşullarını gözden geçirmesine yöneltmiş ve doğaya en az zarar verebilecek malzemeler ve yöntemler kullanma arayışına itmiştir. Bu nedenle hidrotermal yöntem sonucunda atık oluşmaması da bu

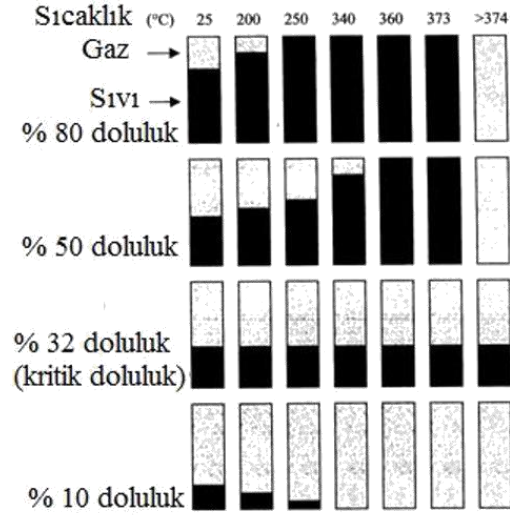
tekniki daha cazip hale getirmiştir. Günümüz teknolojisindeki gelişmeler ile nanomalzeme üretimi üzerinde yapılan çalışmalar için modern tekniklerin kullanılması ve çevreye en az zarar verebilecek yöntemlerin tercih edilmesi ile modern tekniklerin başında gelen hidrotermal yöntem hızla önem kazanmaktadır.

### **2.1.1 Hidrotermal Sentezde Suyun Önemi**

İyonik bileşikler için en önemli çözücü sudur. Fakat hidrotermal şartlarda suyun özellikleri, normal şartlara göre farklılık gösterir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünmeyen oksitleri çözebilir. Suyun olmaması reaksiyon verimini düşürür ve çok daha yüksek sıcaklıklar gerektirir. Uçucu olması nedeniyle ürünlerden kolaylıkla ayrılabilirler. Suyun bir diğer avantajı ise çevresel yararlıdır. Yanmaz ve ucuzdur. Ayrıca toksik ve kanserojenik özelliği bulunmaz.

Hidrotermal reaksiyonlar kapalı sistemlerde yapıldığından dolayı sabit hacimdeki basınç-sıcaklık ilişkisi önemlidir. Suyun basınç-sıcaklık davranışlarını incelemek üzere Laudise ayrıntılı bir çalışma yapmıştır. Reaktör hacmi başlangıcından % 32 doluyorsa sıvı seviyesi kritik sıcaklığa kadar kalır (Şekil 2.1).

Suyun kritik noktasında hem sıvı hem de gaz yoğunluğu  $0.32 \text{ g/cm}^3$  tür. Reaktör % 32' den fazla su ile doldurulduğunda kritik sıcaklıktan önceki sıcaklıklarda kalır. % 32' den az doldurulduğu zaman sıcaklık arttıkça sıvı seviyesi düşer ve gaz kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda otoklavı doldurur ve sıvı kaybedilir. Daha yüksek oranlarda doldurulduğunda daha düşük sıcaklıkta otoklav sıvı ile dolar [5, 6].



Şekil 2.1: Farklı doluluktaki suyun basınç - sıcaklık davranışı.

### 2.1.2 Hidrotermal Sentez ile Kristal Büyümesi

Kristal büyümesi x-ışını kırınımı ölçümlerine uygun olan tek kristallerin üretilmesi için önemlidir. X-ışını kırınım verisi alabilmek için sentezlenen kristalin iç yapısının düzgün olması ve uygun şekil ve büyüklükte olması gerekmektedir [7].

Hidrotermal teknik ile uygun koşullar sağlandığında daha saf, büyük ve kusursuz tek kristaller elde etmek mümkündür. Sentezlerde ortamın pH değeri, kullanılan malzemelerin oranları, reaksiyon sıcaklığı önemli parametrelerin başında gelir.

Sıcaklık ve basıncın yüksek olmasından dolayı hidrotermal kristal büyümesi için özel reaksiyon kaplarına ihtiyaç vardır. Bunlar otoklav reaktör veya parr asit reaktör olarak adlandırılmıştır. Parr asit reaktör, silindir şeklinde çelikten oluşmaktadır. Artan sıcaklıkla dipteki madde çözünür ve daha soğuk olan kristalleşme bölgesine transfer olur. Daha düşük sıcaklıktan dolayı, çözücü aşırı doygun hale gelir ve tek kristaller oluşur [8].





**Şekil 2.2:** Hidrotermal kristal büyümesi için parr asit reaktörü.

Şekil 2.2' de görülen parr asit reaktörünün parçaları sırası ile;

- 1) Paslanmaz reaktör kabı
- 2) Korozyon plaka
- 3) Patlama plakası
- 4) Düşük basınç diski
- 5) Dengeleyici yay
- 6) Yüksek basınç diski
- 7) Reaktöre ait kapak
- 8) Çözelti konulan teflon silindir
- 9) Teflon silindire ait kapak

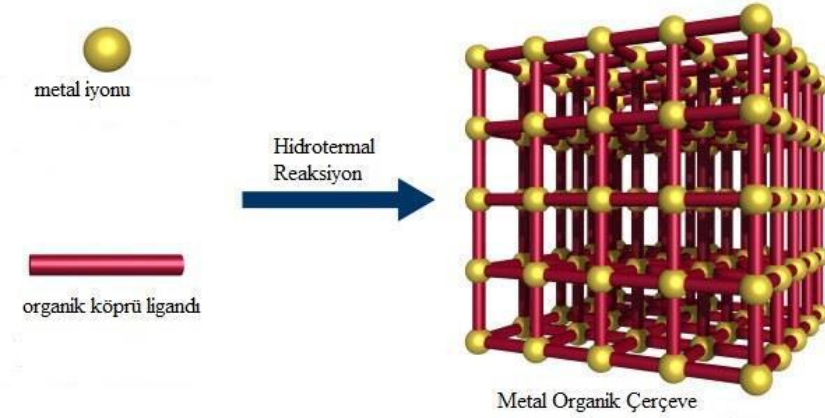
Parr asit reaktörü, basitçe programlanabilen fırınlara yerleştirilerek reaksiyona sokulur ve kristalleşme beklenir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Kristalleşmenin gerçekleştiği programlanabilen fırın.

## 2.2 Metal Organik Çerçevesler

Metal iyonu ile organik köprü ligandından oluşan, kendine özgü bir yapıya sahip makromoleküler malzemeler, “gözenekli koordinasyon polimerleri” veya “Metal-Organik Çerçevesler (MOF)” olarak adlandırılır [9].



Şekil 2.4: Metal organik çerçevenin yapısı.

Metal organik çerçevesler düzenli kristal mimariye ve geniş iç yüzey alanına sahip, gözenekli işlevsel malzemelerdir. Yapılarının geometrisi, kullanılan metal iyonu ve organik ligandların tür ve sayılarına göre çeşitlilik gösterirler. Metal organik çerçevede kullanılan köprü ligand ve metal iyon seçimi önemlidir. Seçilen

metalın koordinasyon değeri metal organik çerçevelerin uzaysal yapılarını belirler iken organik köprü ligandı ise esneklik, uzunluk, bağlanma noktaları gibi özellikleri, oluşacak gözeneklerin büyüklüklerini, kimyasal davranışını ve tabakalar arasındaki uzaklığın oluşumunu etkiler.

Lantanit ve çok fonksiyonlu karboksilik asit ligandı içeren metal organik çerçeveler topolojik çeşitlilik ve kataliz gibi özellikleri nedeniyle potansiyel uygulamalarda kullanılmasının yanı sıra bir çok kullanım alanında tercih edilmektedir. Hidrojen depolama, gaz adsorpsiyon ve ayırma, kataliz, lüminesans, iyon değişimi, optoelektronik aygıtlar, sensör, manyetizma ve malzeme bilimi gibi uygulamalarda ilgi odağı haline gelmiştir.

### 2.3 Lantanitler

Geçiş metallerinin bir alt serisini oluşturan lantanitler atom numaraları 57 ile 71 olan elementleri kapsarlar (Şekil 2.5). Periyodik tablonun “f blok” üyeleridirler. Kararlı bileşiklerinde +3 değerlik alırlar ve birbirlerine benzer özellik sergilerler. Yerkabuğunda diğer minerallere oranla eser miktarda bulduklarından “*nadir toprak elementi*” olarak da adlandırılırlar. Havada hızlı kararma ve yüksek erime noktalarına sahiptirler [11]. Küçük miktarlarda kullanılır olmalarına rağmen, enerji verimliliğinin artırılmasında ve dijital teknolojilerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Lantanitlerin atom numaraları büyüdükçe, atomik ve iyonik yarıçapları küçülür. Başlıca ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitalin elektron katılımıyla gerçekleşmesidir. Lantanit elementler arasındaki kimyasal özellikler çok fazla çeşitlilik göstermezler. Kimyasal özelliklerin çeşitliliğini sağlayan etken en dış katmanda bulunan elektronlardır. Çoğu lantanitin iyon halleri karakteristik renklere sahiptir ve kuvvetli elektropozitif olmaları nedeniyle üretilmeleri zordur.

1																	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305											13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.064	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.887	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.294
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.085	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine 209	86 Rn Radon 222
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [269]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [277]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 144.913	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutetium 174.967			
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [254]	100 Fm Fermium 257.085	101 Md Mendelevium 261	102 No Nobelium 261	103 Lr Lawrencium [262]			

Şekil 2.5: Periyodik tablo ve Nd lantanidi.

Lantanit elementlerinde 4f alt kabuğun enerjisi 5d alt kabuğun enerjisinden daha yüksektir. Lantanitlerden yalnızca Ce, Tb ve Pr  $4^+$  oksidasyon durumuna sahip olabilirler. Lantanitlerin ortak özellikleri, elektron değişimlerinin sadece 4f orbitabiline elektron gelmesiyle gerçekleşmesidir. Diğer yandan  $3^+$  değerlikli durumlarında birbirlerine benzer özellikler sergilerler. Elektronik konfigürasyonlarında elektronlar yörüngelere düşük enerji seviyelerinden yüksek enerji seviyelerine doğru yerleştirilirler.

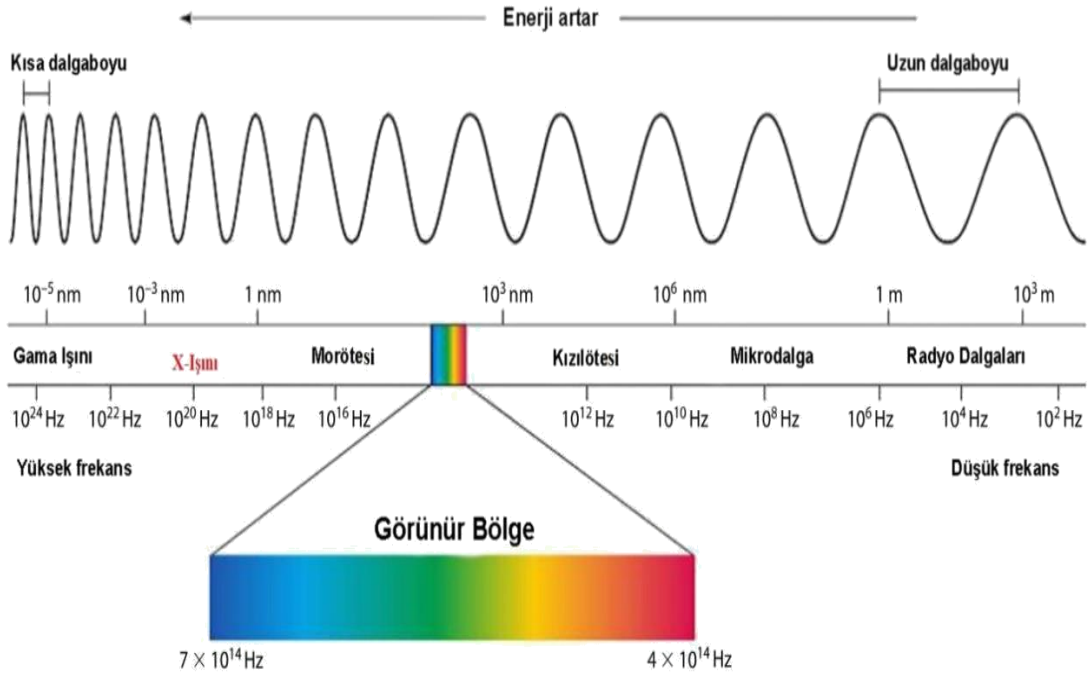
## 2.4 X-Işını Kristalografisi

### 2.4.1 X-Işınının Keşfi ve Özellikleri

19. yüzyılın bitimine doğru Wilhelm Conrad Röntgen bir ateşleme tüpü ile deney yaparken bir ışın keşfetmişti. O ana kadar hiç rastlanılmayan bir ışın olduğundan ve doğası henüz bilinmediğinden dolayı bu ışınlar “X-ışınları” adını vermiştir. Daha sonra bu ışının özelliklerini incelemiş, ışıktan fazla giriciliğinin bulunduğunu, insan vücudu da dahil olmak üzere opak cisimler içinden kolaylıkla geçebildiğini keşfetmiştir.

X-ışınları görünür ışık gibi elektromanyetik dalga çeşididir. X ışınları, dalga boyu  $0.1 - 100 \text{ \AA}$  arasında ve ortalama 100 keV enerjiye sahip elektromanyetik radyasyonlardır. Kısa dalgaboyları olduğundan, katot ışınları ve pozitif ışınlar göre giricilikleri yüksektir.

Elektrik ve manyetik alanlarda sapmaya uğramaz, içinden geçtikleri gazları iyonlaştırarak iletken hale getirebilir, sürekli spektrum oluşturabilirler [12]. Yansıma, kırılma, fotoelektrik, gibi çeşitli fiziksel olaylarda bulunabilirler. Ayrıca x-ışını gözle görülemez ve hissedilemezler. 1912 yılında M. V. Laue x-ışınlarının kristallerden kırılarak dağılacığını ve 3 boyutlu bir kırınım ağı yaratacağını söylemiş, daha sonra ise yaptığı deneylerle bu öngörüsünü kanıtlamıştır. Bundan kısa bir zaman sonra ise W. L. Bragg, kırınım açısı ile düzlemler arası ilişkiye basit bir geometrik yorum getirmiştir. Bu da cisimlerin iç yapısını araştırmak isteyen bilim insanlarına kolaylık sağlamıştır. X-ışınlarının da içerisinde bulunduğu elektromanyetik spektrum Şekil 2.6’ da görülmektedir.



Şekil 2.6: Elektromanyetik spektrum.

X-ışınları, dalgalı boyları ve girginlik derecelerine göre iki gruba ayrılır:

*Sert X-ışınları*; küçük dalga boylarına sahip, girginlik dereceleri yüksek ve enerjileri 8 keV ve yukarısında olan ışınlardır. Kalın malzemelerin içerisinde kolaylıkla geçebildikleri için tıbbi ve güvenlik uygulamalarında sıkça kullanılırlar.

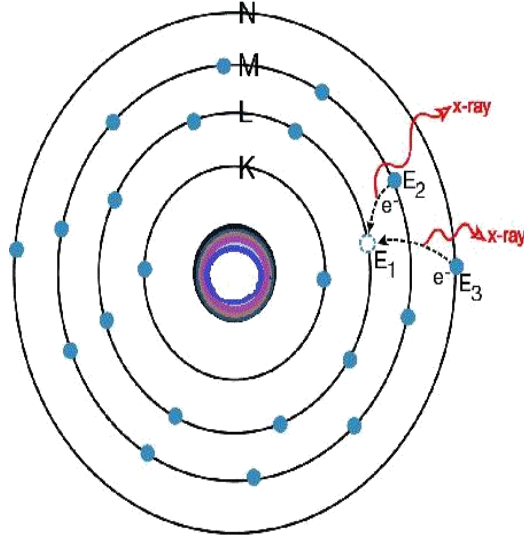
*Yumuşak X-ışınları*; büyük dalga boylarına sahip, girginlik dereceleri düşük ve enerjileri 100 ile 2000 eV arasında olan ışınlardır.

Kristalografide ise; 0.5 ile 2.5 Å (yumuşak) dalga boylarındaki x-ışınları kullanılmaktadır.

## 2.4.2 X-ışınlarının Oluşumu

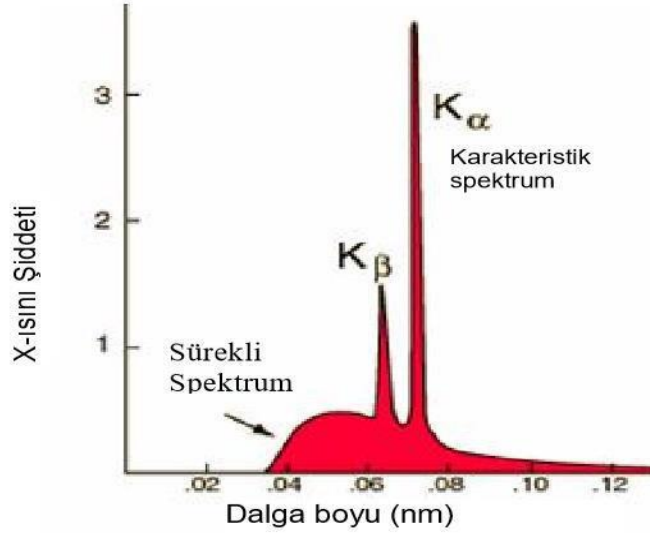
X-ışınları, madde ile elektron, proton gibi hızlandırılmış parçacıkların etkileşmesinden, x-ışını tüpünden ve radyoaktif bir kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelebilirler.





Şekil 2.8: Karakteristik x-ışını elde edilmesi.

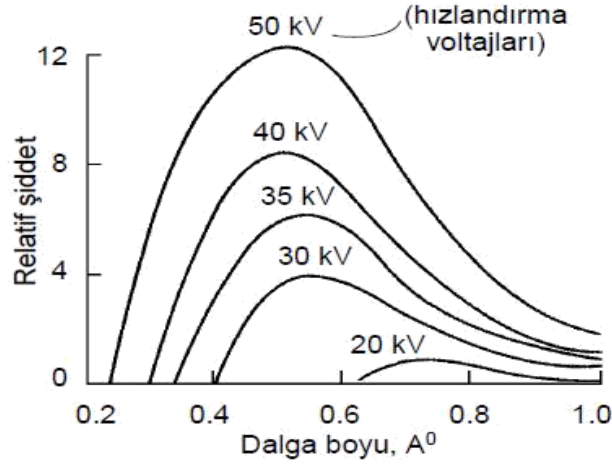
$K_{\alpha}$  'nın  $K_{\beta}$ 'dan daha uzun dalga boylarında olmasının sebebi enerji düzeyleri arasındaki farklara bakıldığında L ve K arasındaki farkın, M ve K arasındaki farktan daha az olmasıdır [13].



Şekil 2.9: Molibden' in karakteristik spektrumu.

Spektrum üzerinde oluşan piklerin sayısı ve yerleri, kullanılan hedef metalin karakteristik özelliğine bağlıdır. Yani bunlar, metali oluşturan atom cinsinin parmak izi sayılabilirler. X-ışını kırınımı olayında  $K_{\alpha}$  çizgisi dışındakiler gibi x-ışınlarının istenmeyen kısmı için bir monokromatör ya da bir filtre kullanılır [14].





Şekil 2.10: Farklı voltajlarda elde edilen sürekli spektrumların gösterimi.

## 2.5 Kristal Yapı

Kristaller, özdeş yapıtaşların birbirine eklenip kararlı bir ortamda büyümesiyle oluşur. Kristalleri oluşturan bu yapıtaşlarını, atom veya atom grupları oluşturabilirler. Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının 3-boyutta periyodik olarak düzenlenmiş hallerine '*kristal*' denir [15].

Kristal yapılar örgü ile tanımlanabilirler. Örgünün düğüm noktasında bulunan atom gruplarına baz denir. Baz gruplarının uzayda tekrarlanması ile kristal yapılar meydana gelir.

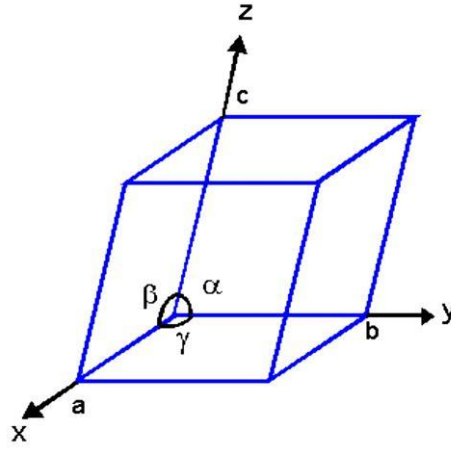
Laue' nun 1912 senesinde x-ışınları ile yaptığı çalışmada, kristal üzerine düşen ışınların optik ağ gibi davrandığını göstererek, kristal yapılar hem teorik hem de deneysel olarak çözülmüştür. Katı maddelerdeki atom dizilimleri kendini tekrar eden bir yapıdan meydana geldiğinden, oluşan yapı kristal kafesi olarak isimlendirilir.

Kristal yapılar, simetri özelliklerine göre sistemlere, sistemler de sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflar, nokta grupları olarak da adlandırılırlar. Kristalografide 7 sistem, 32 nokta grubu bulunur. Ayrıca nokta grupları da uzay gruplarına ayrılarak 230 tane uzay grubu oluştururlar.

### 2.5.1 Örgü ve Kristal Sistemleri

Örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisi olarak ifade edilir. Kristal yapılar da, bu örgünün her bir noktasına, birer hücre bazı eklenerek oluşturulur. Kristali tanımlayan, kristalin tüm simetri elemanlarını içeren en küçük parçaya birim hücre adı verilir ve üç boyutta tekrarlanması ile kristal yapıyı meydana getirirler.

Birim hücre parametreleri Şekil 2.11' de gösterildiği gibi; üç öteleme (a,b,c) vektörleri ve vektörler arasındaki üç açı ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) ile tanımlanır (Şekil 2.12).



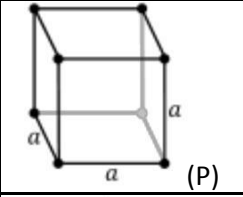
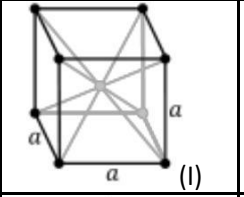
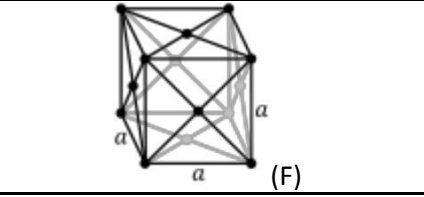
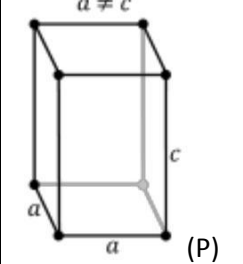
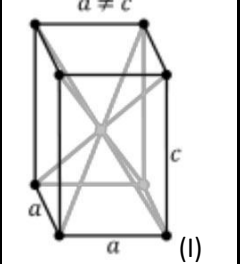
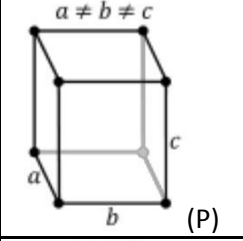
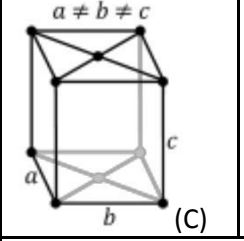
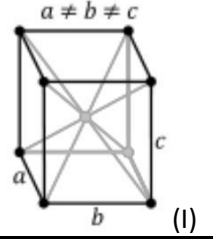
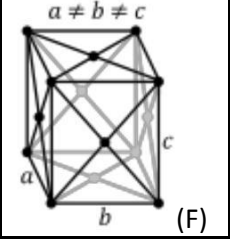
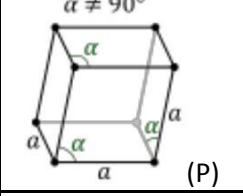
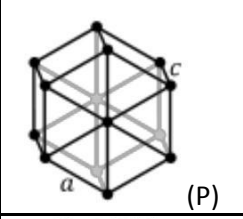
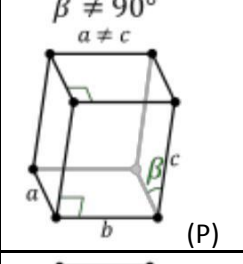
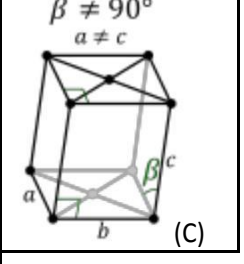
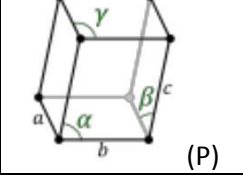
Şekil 2.11: Orjin üzerinden geçen birim hücre parametreleri.

Birim hücrenin boyut ve şeklini ifade etmek için kafes parametreleri kullanılır. Karmaşık bir yapıya sahip olan birim hücrenin, boyutunu ve şeklini tanımlayabilmek için çeşitli kafes parametreleri gereklidir. 19. yüzyılda Bravais, parametrelerin kombinasyonları ile 7 kristal sistemi ve bu sistemlere ait 14 farklı nokta kafesi olduğunu bulmuştur. Bunlar çoğu zaman Bravais Kafesi olarak da anılmaktadır.

**Tablo 2.1:** Kristal sistemleri ile birim hücre parametreleri.

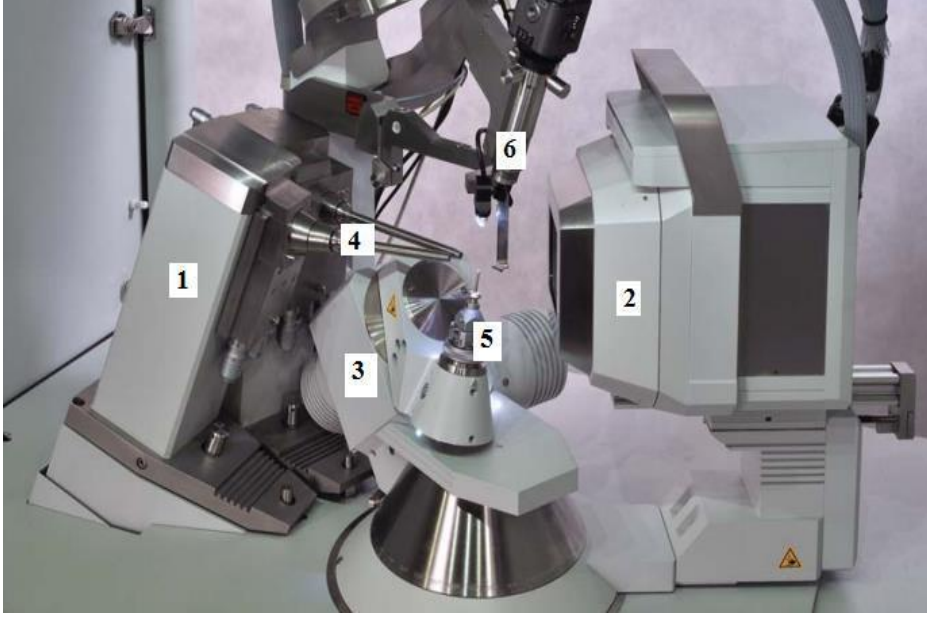
Kristal Yapı	Eksen / Açı (Birim Hücre Parametreleri)	Kafes Türü (Sembölü)
Kübik	$a = b = c / \alpha = \beta = \gamma = 90$	Basit (P) Hacim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	$a = b \neq c / \alpha = \beta = \gamma = 90$	Basit (P) Hacim merkezli (I)
Ortorombik	$a \neq b \neq c / \alpha = \beta = \gamma = 90$	Basit (P) Hacim merkezli (I) Yüzey merkezli (F) Taban merkezli (C)
Rombohedral	$a = b = c / \alpha = \beta = \gamma \neq 90$	Basit (P)
Hekzagonal	$a = b \neq c / \alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	Basit (P)
Monoklinik	$a \neq b \neq c / \alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklinik	$a \neq b \neq c / \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	Basit (P)

**Tablo 2.2:** Kristal sistemleri ve Bravais kafesleri gösterimi.

Kristal Sistemleri	Bravais Kafesleri			
Kübik	 (P)	 (I)	 (F)	
Tetragonal	$a \neq c$  (P)	$a \neq c$  (I)		
Ortorombik	$a \neq b \neq c$  (P)	$a \neq b \neq c$  (C)	$a \neq b \neq c$  (I)	$a \neq b \neq c$  (F)
Rombohedral	$\alpha \neq 90^\circ$  (P)			
Hekzagonal	 (P)			
Monoklinik	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$  (P)	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$  (C)		
Triklirik	 (P)			

### 2.5.2 Tek Kristal X-Işını Difraktometresi

Tek kristal x-ışını kırınımı, tek dalgaboylu x-ışınları kullanılarak birim hücre boyutlarının belirlenmesi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve atomların kristal içerisindeki konumlarını bulmak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu tez çalışmasında, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Agilent Xcalibur Eos difraktometresi ile x-ışınları kırınım verileri toplanmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Agilent Xcalibur Eos tek kristal difraktometresi.

Şekil 2.12' de gösterilen tek kristal difraktometresinin bileşenleri sırası ile;

- 1- X-ışını kaynağı
- 2- CCD dedektör
- 3- Dört eksenli kappa gonyometresi
- 4- Işın sınırlayıcı (yön verici)
- 5- Gonyometre başlık
- 6- Kayıt cihazı' dır.

Kristal sistemi hakkında bilgiye sahip olmak için, elde bulunan kristal örneği 4-eksenli difrakometreye yerleştirilir ve yansıma değerleri bulunur.

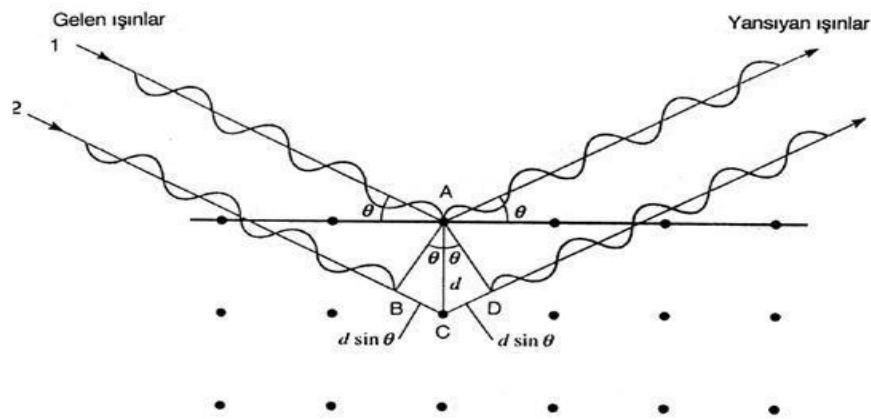
### 2.5.3 X-Işını Kırınım Tekniği

X-ışını kırınım tekniği, kristal yapı analizlerinde kullanılan yöntemlerden biridir. X-ışınının dalga boyu, katı maddelerdeki atomlar arası mesafelerden büyük olduğundan dolayı, kristal yapısının açıklanmasında ve maddelerin yapısını anlamada önemli bir tekniktir. Günümüzde yaygın olarak materyal ve biyolojik çalışmalarda kullanılmaktadır. Büyük biyolojik mekanizma yapıları da (protein kompleksleri veya DNA kompleksleri) bu teknik kullanılarak çözülmüştür.

Kristal yapı analizinde uygulanacağı öngörülen yöntemle göre, üretilecek x-ışınına uygun bir anot metalinin seçilmesi gerekir. Kullanılan hedefler genellikle bakır ve molibden hedeflerdir. Toz kırınım ölçümleri için bakır hedefler uygunken, tek kristal kırınım ölçümleri için molibden hedefler uygundur [16].

### 2.5.4 Bragg Yansıması

Kristallerdeki kırınım olayı, 1912' de W. L. Bragg tarafından açıklanmıştır. Kırınımın oluşumu Şekil 2.13' te görüldüğü gibi, kristal üzerine düşen x-ışını demeti, kristaldeki paralel atomik düzlemler tarafından yansıtılır. Her düzlemden küçük bir oranda x-ışını yansır ve bu yansıma uygun değerlere sahip gelme açısı varolduğunda gerçekleşir. Bu değerler; x-ışını dalga boyu ile örgü sabitine bağlıdır.



Şekil 2.13: Bragg yansımasının gösterimi.

Şekil 2.13' teki gibi düzlemlerden biri ile  $\theta$  açısı yapacak şekilde gelen bir x-ışını demeti geldiğini varsayarsak, hem alt hem de üstteki atomların düzlemlerinden

yansıma olacaktır. Fakat alttaki atomların düzleminden yansıyan x-ışını demetleri daha fazla yol almaktadır.

$\theta$ , gelen ve yansıyan x-ışınları demetleri arasındaki açı,  $d$  ise düzlemler arasındaki mesafe olmak üzere, A ve C noktalarından yansıyan ışınların arasındaki yol farkı;

$$BC + CD = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

Düzlemlerden yansıyan ışınların yol farkı, dalga boylarının tam katları olduğunda yapıcı girişim oluşur. Bu durum Bragg Yasası olarak tanımlanır ve;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n=1,2,3, \dots) \quad (2.2)$$

eşitliği ile gösterilir. Burada  $n$ , kırınımın mertebesini gösteren tamsayı,  $\lambda$  ise gelen x-ışınlarının dalgaboyunu ifade eder.  $\sin \theta$ , 1 den büyük bir değer alamayacağından;

$$\lambda \leq 2d \quad (2.3)$$

eşitsizliği bulunur. Bu Bragg yasasının geçerli olma sınırıdır.

### 2.5.5 Kristal Yapı Analizi

Kristallerden saçılan ışınların şiddet verileri ile kristal yapılar çözümlenebilmektedir. Kristal yapının çözümlenmesi demek, atomların kristal içindeki konumlarının ve her atomun yapmış olduğu ısısal titreşim hareketlerinin belirlenmesi anlamına gelir. Kristal üzerine gelen ışınların atomlar tarafından saçılma şiddeti, atomların elektron sayılarına ve birim hücre içindeki konumlarına bağlıdır. Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddet verilerinden yararlanılarak bir takım geometrik ve fiziksel düzeltmeler uygulandıktan sonra yapı faktörü ( $F_{hkl}$ ) elde edilmektedir.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$f_j = \sum_k f_k e^{i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)} \quad (2.4)$$

$f_j$ : j. atoma ait atomik saçılma faktörünü

$hkl$ : Miller indislerini

$(x_j, y_j, z_j)$ : j. atoma ait koordinatlar

N: Birim hücrede bulunan her bir atom sayısını ifade eder.

Atomik saçılma faktörü, atomdan saçılan dalgaya ait genliğin, noktasal elektrondan saçılan dalgaya ait genliğe oranı şeklinde ifade edilir [17]. Bragg şartına uyarak kristalden saçılan x-ışını demetinin şiddeti, yapı faktörünün karesi ile orantılıdır ( $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ ).

Kristal yapı analizinde izlenen yol genel olarak dört adımdan oluşmaktadır ve Tablo 2.3' te gösterilmektedir.

**Tablo 2.3:** Kristal yapı analizinde izlenen adımların şematik gösterimi.

<i>İZLENEN ADIMLAR</i>
1) Uygun tek kristal seçilerek yansıma bilgilerinden birim hücre geometrisi, simetri bilgisi ve ↓ şiddet verileri elde edilir.
2) Şiddet verileri ölçülür ve elde edilen verilere göre bir takım fiziksel ve geometrik düzeltmeler ↓ uygulanır.
3) Yapı çözümü ile atomların yaklaşık konumları belirlenir. ↓
4) Yapının en küçük kareler yöntemine göre arıtılmasıyla, atomların yer değiştirme parametreleri ve konumları tam olarak bulunmuş olur.

### 2.5.5.1 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Tek kristalden kırınıma uğrayan x-ışınlarının şiddetleri geometrik ve fiziksel faktörlerle ilgili bazı parametreler içermektedir. Bu parametreler kristal boyutlarına, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlere bağlıdır [18]. Herhangi bir hkl düzleminden saçılan x-ışınlarının şiddeti;

$$I_{hkl} = \dots \dots \dots P \quad (2.5)$$

eşitliği ile bulunur. Bu eşitlikteki;

K: Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L: Lorentz faktörü

P: Polarizasyon (kutuplanma) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü



A: Soğurma faktörü

$|F_{hkl}|$ : Yapı faktörü genliğinin mutlak değer ifadesidir.

Şiddeti etkileyen faktörlerin kristal yapı analizinde kullanımı için gerçek değerlerinin bilinmesi gerekir. Ölçülen saçılma şiddetlerine geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri uygulanarak yapı faktörü belirlenir.

### 2.5.6 Kristal Yapının Çözülmesi

Kristalden yansıyan x-ışını kırınım verileri toplandıktan sonra gerekli olan düzeltmeler yapılır ve kristal yapının çözülmesi aşamasına geçilir. Bu yapı analizinin amacı, birim hücre içerisindeki atomların konumlarını bulmaktır. Atomların konumları, elektron dağılımlarına bağlı olarak değişir ve elektron yoğunluğunun maksimum olduğu bölgelerde bulunurlar. Bu nedenle elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun elde edilmesi gerekir.

Yapı faktörü ile kırınıma uğramış x-ışınlarının şiddetleri arasında  $I_{hkl}$  bağlantısı vardır.  $V$ , birim hücre hacmine sahip bir kristal içindeki elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu yapı faktörüne bağlı olarak;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i \phi_{hkl}} e^{-2\pi i (hx + ky + lz)} \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Bu ifadede  $F_{hkl}$ , yapı faktörü genliğini,  $\phi$  ise kırınıma uğramış x-ışınları arasındaki faz farkını gösterir.

### 2.5.7 Kristal Yapının Arıtılması

Kristal yapının çözülmesi ile yapı tam olarak çözülmüş sayılmaz. Yapı çözülmesi ile sadece atomların konumları yaklaşık olarak belirlenmiş olur. Kristalin yapısındaki eksik olan atomların tamamlanması ve arıtılması ile birim hücredeki atomların konum ve ısısal titreşim parametrelerini belirlemek için *Fast Fourier Sentezi* ve *En Küçük Kareler Yöntemi* kullanılarak yapı arıtımına geçilir.

### 2.5.7.1 Fark Fourier Sentezi

Fark Fourier yöntemi, kristalin yapısında eksik olan atomları tamamlama ve artımı için kullanılan yöntemlerden biridir. Yapı arıtımı işleminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası çıkarılarak, ölçülen ve hesaplanan yapıların elektron yoğunluklarının farkı hesaplanır. Böylelikle yapı çözümünde belirlenemeyen atomların konumları belirlenir veya konumu yanlış olan atom varsa doğru konuma getirilmesi sağlanabilir. Kristal yapıdaki elektron yoğunluğu;

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} |F_{\mathbf{h}} - kF_{\mathbf{h}}| \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.9)$$

ile hesaplanır. Bu işlemler sonucunda, konumu yanlış olan bir atom veya yapıda bulunmayan bir atom var ise, Fourier haritasında pikler gözlenir. Yapıda eksik bir atom var ise  $\rho_{\text{hes}}(\mathbf{r}) = 0$ ,  $\rho_{\text{göz}}(\mathbf{r})$  ise en büyük değere sahip olur. Bu yöntemin kullanılması, yapıda bulunmayan atomlarla beraber atomik parametrelerin de arıtılmasını, dolayısıyla çözüm işleminin daha duyarlı olmasını sağlayacaktır [19].

### 2.5.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Çok sayıda ölçümleri yapılmış olan fiziksel bir büyüklüğün olası değerleri, hataların hesaplanan ve gözlenen değerlerin farklarının kareleri toplamını en küçük yapan değerdir. Yapı ölçümlerindeki hataları bu şekilde minimum seviyeye indirmeye çalışılarak yapılan bu arıtım işlemine “*En Küçük Kareler*” yöntemi denir. Bu yöntem atom koordinatlarının yaklaşık olarak bulunması gibi üç-boyutlu anizotropik sıcaklık faktörlerinin ve saçılma faktörü eğrilerinin fit edilmesi gibi çalışmalarda da oldukça uyumludur [20].

Taylor serisi yardımı ile en küçük kareler yöntemi;

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} \left( F_{\text{ölç}} - kF_{\text{hes}} \right)^2 \quad (2.10)$$

eşitliği ile ifade edilir. Ağırlık çarpanı olan  $w$ , her yansıma için bulunur.

Yapı çözümlenmesindeki önemli noktalardan bir tanesi, hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü arasındaki uyumu ifade eden “ $R$ ” güvenilirlik faktörüdür.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.11)$$

R güvenilirlik faktörü ne kadar küçükse, ideal yapıya o kadar yakın bir yapı çözümlenmesi yapılmış demektir. Yapılan arıtım sonucunda çıkan değerin 0.07' den küçük olması gerekmektedir. Bunun için zayıf yansımaları arıtım işlemine katılımlarını azaltmak için  $w$  ağırlıklı güvenilirlik faktörü kullanılır.

$$wR = \frac{\sum_{hkl}^W (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl}^W (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlanır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü olan  $w$  değeri, yapı çözümüne bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Yapının doğru çözüldüğünü belirlemede kullanılan bir diğer kriter ise “S” yerleştirme faktörüdür ve ağırlık faktörünün standart sapması olarak ifade edilmektedir.

$$GOF(S) = \frac{\sum_{hkl}^W (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{(n - m)} \quad (2.13)$$

Bu ifadede;

$n$ ; arıtımda kullanılan parametrelerin toplam sayısı

$m$ ; arıtılan parametrelerin toplam sayısıdır.

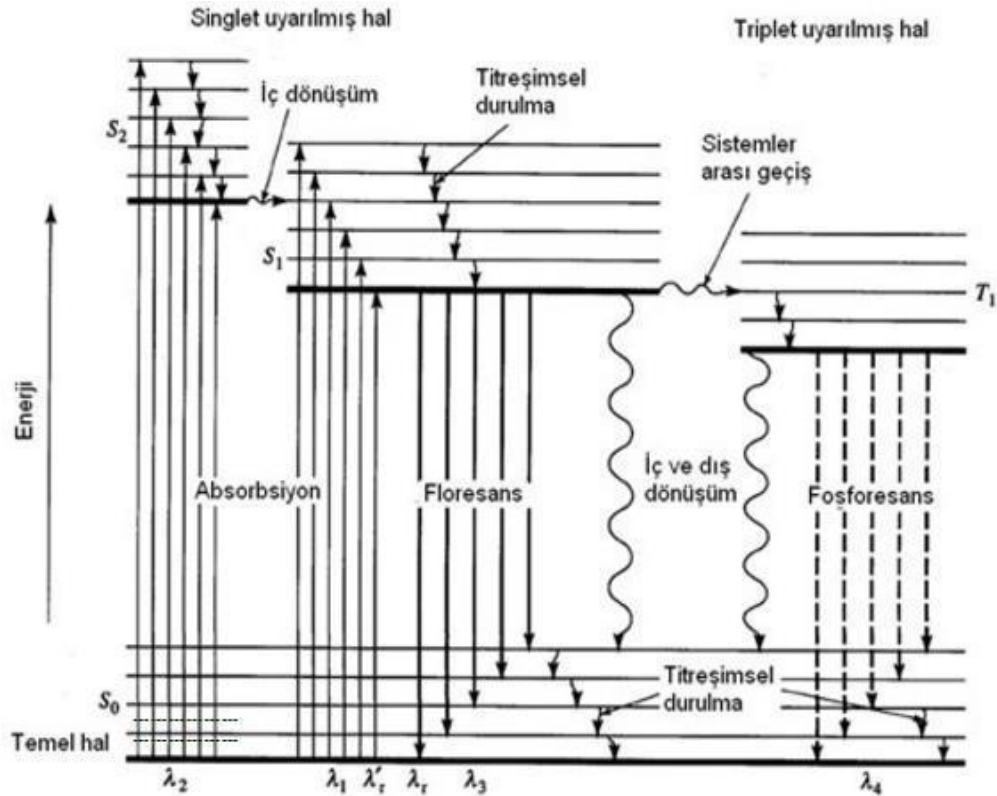
Bu faktör 1' e ne derece yakın ise, yapı da o denli iyi arıtılmış anlamına gelir.

## 2.6 Lüminesans Kavramı

Kelime anlamı olarak lüminesans; ışık kaynağı ile uyarılan bir maddenin absorbe ettiği enerjiyi yeniden ışık fotonu şeklinde yaymasıdır. Işıldamada kalıcı olma özelliği, uyarılma süresi boyunca tuzaklanan elektronlar veya meydana gelen boşluklardan kaynaklanır. Uyarma enerjisi elektrik alan veya iyonize radyasyonlar sayesinde meydana gelir.

Lüminesans olayı iki tip olarak karşımıza çıkar. Birincisi floresans süresi nano saniye ile ifade edilen, spin-izinli ışımalarıdır. İkincisi ise fosforesans süresi birkaç saniyeden uzun olan, spin-yasaklı ışımalarıdır. Işıldama süresi uzun olan fosforlar, yaygın uygulama alanına sahip, fosforesans özelliği olan malzemelerdir.

Günümüzde  $\text{Eu}^{+2}$  ve  $\text{Dy}^{+3}$  ile elde edilen ışımalar, nükleer reaktörler, lazerler, havaalanları, binalar ve seramik ürünlerinde kullanılan ışıklı boyalar gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

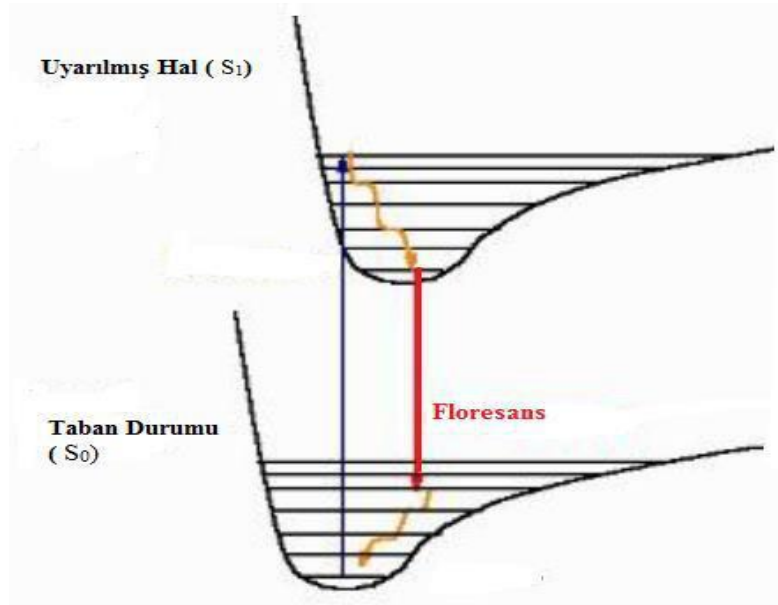


Şekil 2.14: Lüminesansın Jablonski Diyagramı ile gösterimi.

### 2.6.1 Floresans

Molekül uygun frekansa sahip bir ışık ile uyarıldığında, uyarılmış singlet düzeyden ışımaya yaparak temel singlet düzeye geçiş yapar ve floresans spektrumu oluştururlar. Üst enerji düzeylerine yerleşen elektronlar sayesinde atom veya moleküllerin uyarılmış hali (eksitasyon) meydana gelir. Uyarılan atom veya moleküller kararsızdır.

Floresans oluşumunda molekül, diğer moleküller ile çarpışmalar sırasında enerjisinin bir kısmını yitirir ve ışınımlı geçiş, üst elektronik durumun daha düşük düzeyinden başlar (Şekil 2.15). Dolayısıyla meydana gelen floresans ışınımları, soğurulan ışınımlardan daha düşük frekansa sahip olur.

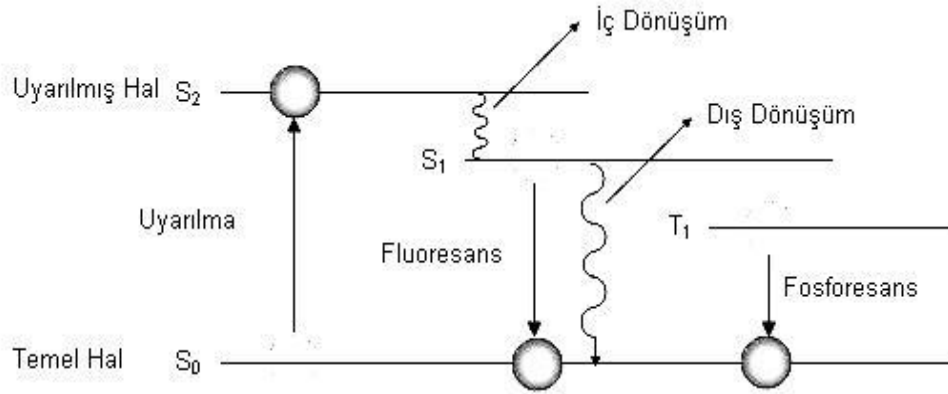


Şekil 2.15: Floresans için uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş.

Floresans ışımayı, soğurma olayının tersi gibi kabul etmek mümkündür. Bir bileşiğe ait soğurma spektrumu ile floresans spektrumu karşılaştırıldığında, beklenilenin aksine spektrumlar üst üste binmez. Yalnızca ayna görüntüsü verirler. Floresans ışımaya, absorblanan ışıdan daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalgaboyuna sahiptir. Işınlama olayı kesildikten itibaren maddenin yayımladığı ışının ortalama ömür süresi  $10^{-9} - 10^{-8}$  saniye kadar kısadır.

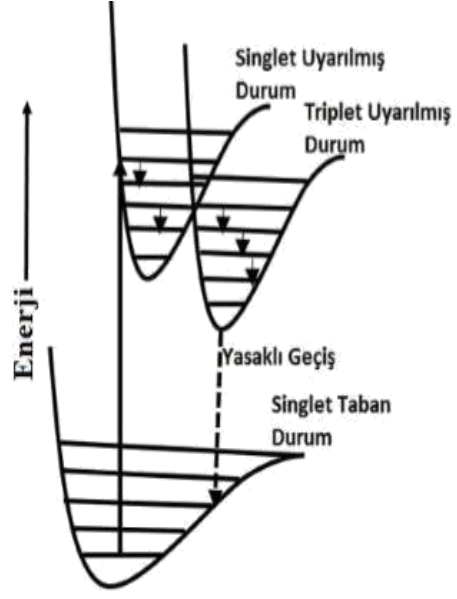
## 2.6.2 Fosforesans

Molekül uygun frekansa sahip bir ışık ile uyarıldığında, uyarılmış triplet düzeyden ışıma yaparak temel singlet düzeye geçiş yapar ve fosforesans spektrumu oluştururlar. Bu geçiş  $T_1 \rightarrow S_0$  geçişi olarak da gösterilebilir. Fosforesans geçişleri yasak geçişler olduğundan dolayı molekül uzun süre uyarılmış halde kalır. Bu nedenle uzun ömürlü olan fosforesans ışınlarının ömür süreleri  $10^{-4}$  saniyeden birkaç saate kadar çıkabilir.



Şekil 2.16: Floresans ve fosforesans geçişlerin şematik gösterimi.

Tekli taban durumunda ( $S=0$ ,  $2S+1=1$ ) bulunan bir molekül uyarılarak tekli uyarılmış duruma çıkar. Bu geçişler sırasında oluşan çarpışmalarda molekül, ışımsız geçiş yaparak üçlü ( $S=1$ ) uyarılmış durumda bulunan düzeylerden herhangi birine yakın enerjideki titreşim durumuna geçiş yapabilir. Buradaki üçlü durumda oluşan diğer çarpışmalar sonucunda molekülün enerjisini düşürerek  $t=0$  düzeyine indirir. Üçlü durumdan tekli bir duruma geçiş, gerçekleşme olasılığının düşük olmasından dolayı “yasaklıdır”. Bu nedenle fosforesans ışınımının yarı ömürleri uzun olup, ilk soğumadan dakikalar sonra bile gerçekleşebilir.



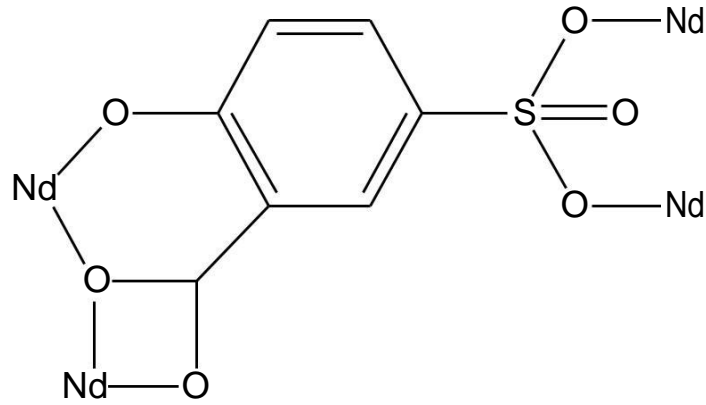
Şekil 2.17: Fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçiş.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Nd(III) Kompleksinin Hidrotermal Yöntemle Sentezlenmesi

Kompleksin sentezlenmesi işleminde Sigma & Aldrich ve TCI firmalarından temin edilen %99 saflıktaki kimyasal malzemeler ile çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

5-sülfosalisilik asit dihidrat (0.5 mmol, 0.127 g) 15 ml saf su içerisinde 2 saat boyunca karıştırılarak çözülmüştür. Daha sonra  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.5 mmol, 0.179 g) eklenerek homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmaya devam edilmiştir. Çözeltinin pH değeri NaOH çözeltisi ile 7.0 olarak ayarlanmış ve 23 ml' lik parr asit reaktöre konularak  $120^\circ\text{C}$ ' deki fırın içinde 5 gün kristallenmeye bırakılmıştır. Sonuçta parlak mor renkli tek kristaller elde edilmiştir. Nd(III) kompleksinin şematik diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



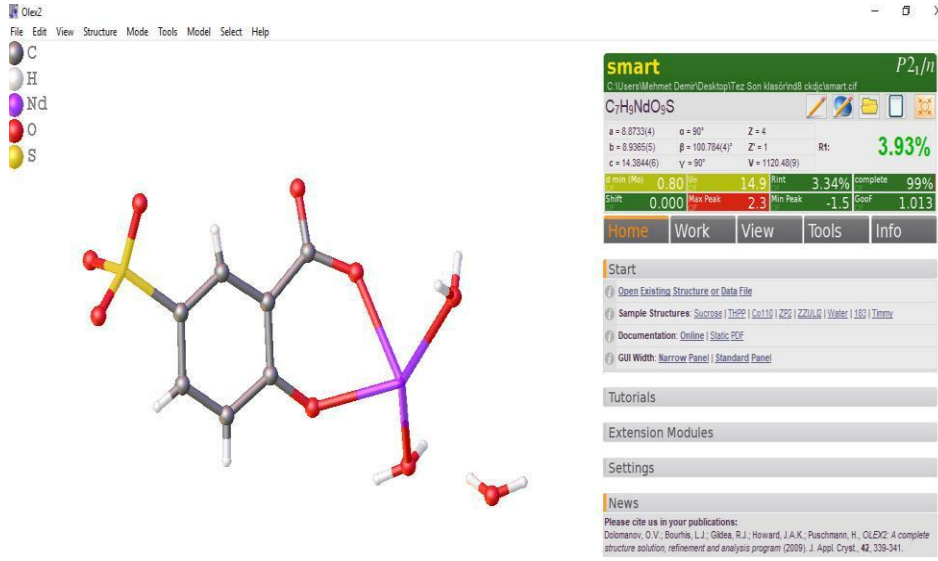
Şekil 3.1: Nd(III) kompleksine ait şematik gösterim.

#### 3.2 X-Işını Kırınım Yöntemiyle Kristal Yapının Çözülmesi

Elde edilen Nd(III) tek kristalinin x-ışını kırınımı şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesinde bulunan Agilent Xcalibur Oes difraktometresi ile toplanmıştır.



Kristalin yapısı OLEX2 (Şekil 3.2) bilgisayar programı kullanılarak arıtılmış ve tayin edilmiştir [21].



Şekil 3.2: OLEX2 programının ara yüzü.

X-Işını Kırınımı ile elde edilen kristal yapısı SHELXTL programında direk yöntemler kullanılarak çözülmüştür. Daha sonra bu verilerin daha duyarlı hale getirilebilmesi için SHELXTL programıyla en küçük kareler yöntemi ile arıtılarak atomlara ait koordinatlar, bağ uzunluğu ve açıları gibi parametreler elde edilir.

### 3.3 Toz Kırınımı Ölçümleri

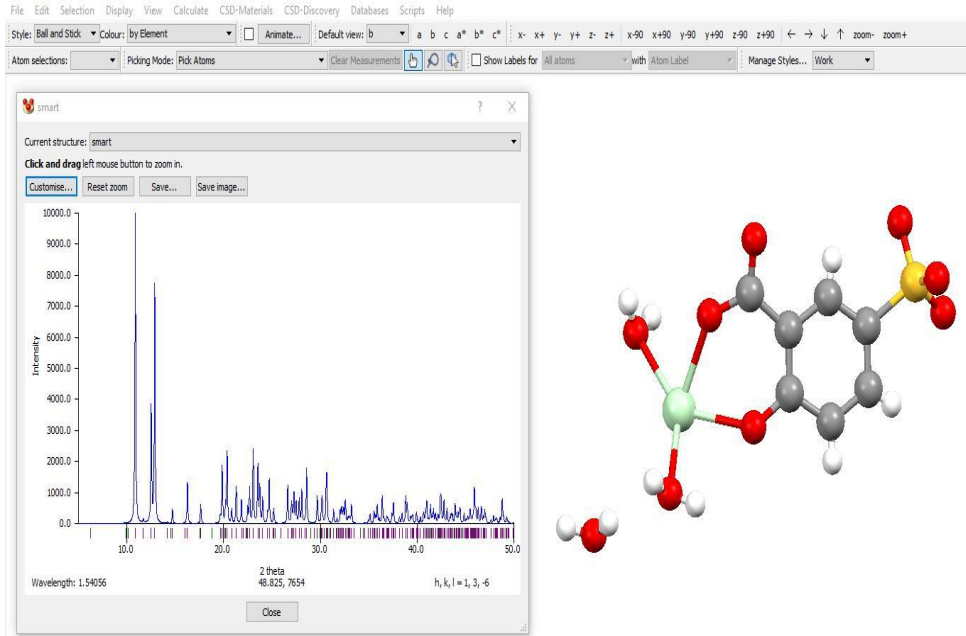
Yapısı çözülen tek kristalin lüminesans, manyetizma, IR ve UV ölçümleri yapılmadan önce, örneğin saflığını kontrol etmek amacı ile toz ve tek kristal x-ışını kırınım ölçümleri karşılaştırılır. Toz kırınım ölçümü için örnekler kuartz havan içerisinde öğütülür.

Bu çalışmada elde edilen kompleksin toz kristal x-ışını kırınım datası İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi' ndeki Philips X' Pert Pro kırınım metre cihazı kullanılarak toplanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Philips X'Pert Pro toz kırınımı ölçüm cihazı.

Toz örneğinin şiddet verileri elde edildikten sonra tek kristal örneği ile uyumunu kontrol etmek için Mercury programından (Şekil 3.4) yapının simülasyonu seçilerek toz kırınımına ait şiddet grafiği çıkartılır [22].



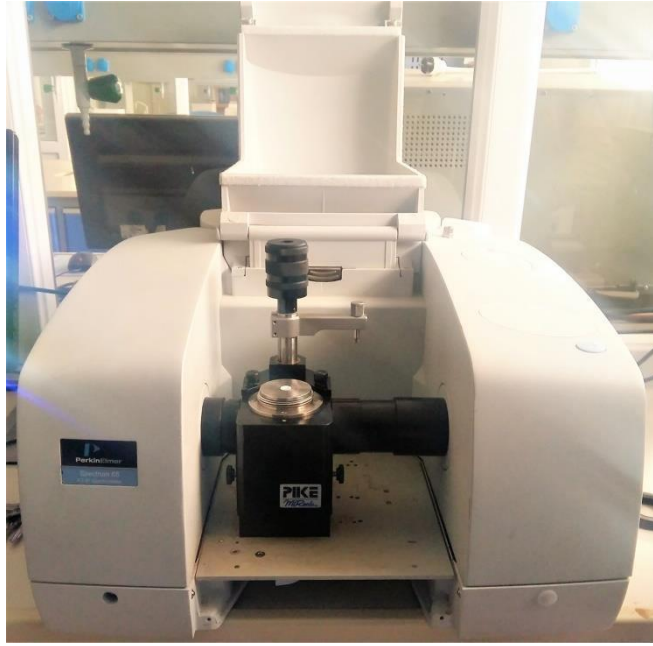
Şekil 3.4: Mercury programına ait ara yüz.

### 3.4 IR (Kızılötesi) Spektrumu Ölçüm İşlemi

IR (Kızılötesi) spektroskopisi titreşim frekanslarını ölçerek molekül yapısındaki fonksiyonel gruplara ait önemli bilgiler vermektedir. IR ışınımı 2.5-25 µm dalgaboyu aralığına sahiptir.

IR spektroskopisi ile katı, sıvı ve gazın dışında çözelti halindeki maddelerin de spektrumları alınabilir. Her kimyasal bağ, kendine özgü bir frekans ile titreşir ve titreşim bantları spektrumun sadece 4000-600 cm<sup>-1</sup> aralığında görülebilir. IR spektroskopisi ile oluşturulan kompleksin bağ durumları ve kompleks yapısındaki değişiklikleri inceleyebiliriz. Fakat moleküler yapıyı aydınlatmada tek başına yeterli olamayacağından, diğer spektroskopik yöntemleri desteklemek için kullanılabilir.

Nd(III) kompleksinin IR spektrumuna ait ölçümleri Perkin-Elmer Spectrum 65 FT-IR Spektrometresi (Şekil 3.5) ile alınmıştır.



Şekil 3.5: IR spektrometre.

### 3.5 Ultraviyole (UV) Spektrumu Ölçüm İşlemi

Bu tez çalışmasında elde edilen Nd(III) kompleksinin UV ile görünür bölge soğurma ölçümleri, toz örnek kullanılarak oda sıcaklığında ve 240-550 nm dalga boyu aralığında Ocean Optics Maya 2000 Pro spektrometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Soğurma ölçümünün yapıldığı spektrometre cihazı Şekil 3.6' da gösterilmektedir.



Şekil 3.6: UV spektrometre.

### 3.6 Fotolüminesans Spektrum Ölçümü

Bu tez çalışmasında sentezlenmiş kompleksin fotolüminesans ölçümü Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi' ndeki Andor Solis SR 500i-BL spektrometre ve Perkin Elmer LS 55 moleküler florometre ile alınmıştır (Şekil 3.7 ve 3.8). Şekil 3.9' da fotolüminesans spektrometrenin şematik iç yapısı verilmiştir.

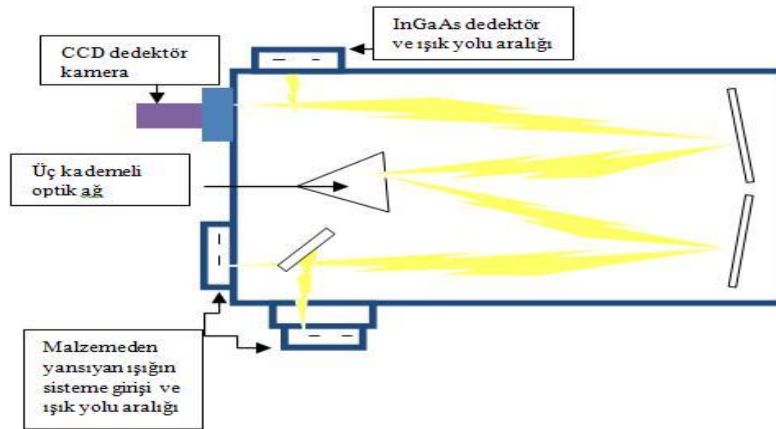
Kompleksin fotolüminesans ölçümü oda sıcaklığında NIR ve görünür bölge olmak üzere iki ayrı sistem ile alınmıştır. Görünür bölge çalışması için 349 nm dalgaboylu lazer ile uyarılıp, hava soğutmalı CCD dedektör kamera  $-25^{\circ}\text{C}$ ' ye kadar soğutmaya tabii tutulmuştur. NIR bölgesi fotolüminesans ölçümü için ise, InGaAs dedektörün soğuması sağlanmıştır. Bu bölgenin yayma spektrumu için tekrardan 349 nm dalgaboyuna sahip lazer ile uyarılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler toplanarak Origin pro 7.0 bilgisayar programı ile yayma spektrumları çizilmiştir [23].



Şekil 3.7: Perkin Elmer LS55 florometre cihazı.



Şekil 3.8: Fotolüminesans sistemi.



Şekil 3.9: Floresans spektrometrenin iç yapısı.

## 4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

### 4.1 Nd(III) Kompleksinin Yapısı

Bu tez çalışmasında sentezlenen kompleksin x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak şiddet verileri toplanmış olup, OLEX2 bilgisayar programı ile kristalin moleküler yapısı analiz edilmiştir. Nd(III) kompleksinin yapı analizi sonucunda elde edilen kristalografik bilgileri Tablo 4.1' de, kompleksin moleküler yapısı ise Şekil 4.1' de verilmektedir. Atomlar arası bağ uzunluk (Å) ve açıları (°) Tablo 4.2' de gösterilmiştir.

**Tablo 4.1:** Nd(III) kompleksinin kristalografik bilgileri.

Kırınım metre	Xcalibur Eos
Molekülün Formülü	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NdO <sub>8</sub> S·H <sub>2</sub> O
Molekülün Kütlesi (g.mol <sup>-1</sup> )	413.44
X-ışını (MoKα), Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> /n
Sıcaklık (K)	292
Birim Hücre Parametreleri	$a = 8.8733 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.9365 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 100.784 (4)^\circ$ $c = 14.3844 (6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Birim Hücresinin Hacmi (Å <sup>3</sup> )	1120.48 (9)
Birim Hücrede Bulunan Molekül Miktarı	4
Yoğunluk (mg.m <sup>-3</sup> )	2.451
Soğurma Katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	4.86
$\Theta_{\min}$ - $\Theta_{\max}$ (°)	3.4–28.2
h,k,l Aralıkları	-11:10; -11:8; -9:17
Ölçülen, Bağımsız, Gözlenen Yansıma Sayıları	3738, 2260 [Rint=0.033], 1815 [ $I > 2\sigma(I)$ ]
Yerleştirme Faktörü (S)	1.01
Güvenilirlik Faktörü (R)	0.039
Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü (wR)	0.087

Nd(III) kompleksi P2<sub>1</sub>/n monoklinik uzay grubunda kristallenmiş olup, asimetrik biriminde, bir tane Nd<sup>III</sup> iyonu, bir tane SSA ligandı, iki tane koordine olmuş su molekülü ve bir tane örgü su molekülü bulunmaktadır. O4, O4<sup>i</sup> ve O6

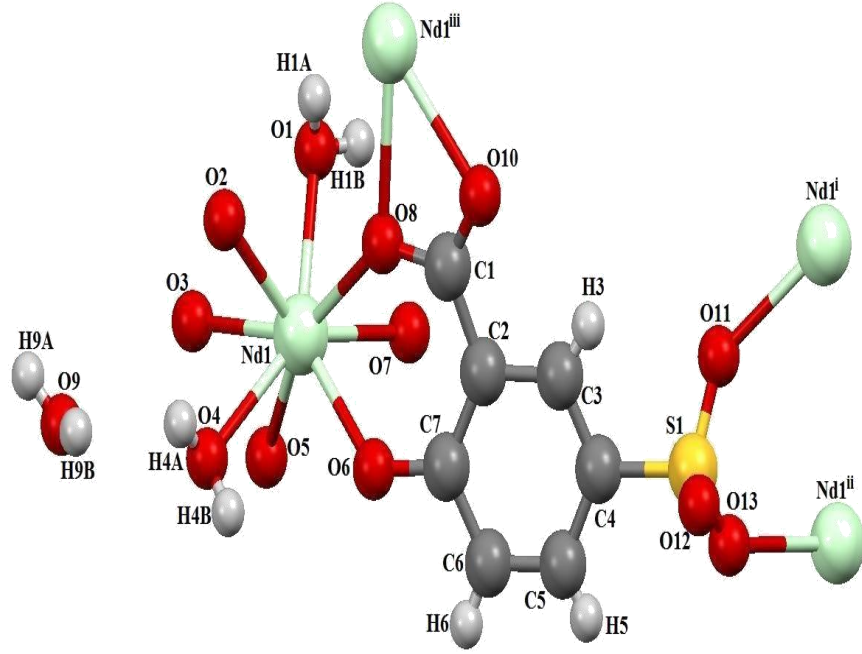
atomları SSA ligandının CO<sub>2</sub> grubundan, O9 ve O7 atomları SO<sub>3</sub> grubundan, O5 atomu C-O grubundan, O3 ve O2 atomları ise koordine olmuş su molekülünden gelmek üzere toplam sekiz koordinasyona sahiptir.

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi Nd<sup>III</sup> iyonunun etrafındaki koordinasyon geometrisi üçgensel oniki yüzlü yapıdadır. Nd<sup>III</sup> iyonu O5, O4<sup>i</sup>, O6<sup>i</sup> ve O9<sup>iii</sup> atomlarının oluşturduğu kare düzlemden 0.579 Å kadar sapmıştır.

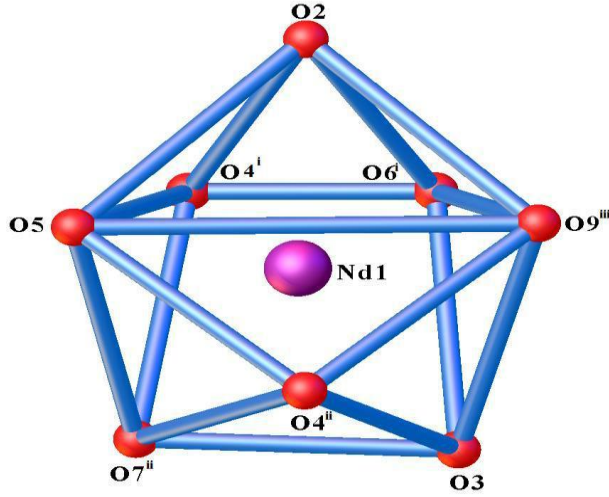
Bağ uzunlukları ile bağ açıları incelenen yapı değerlendirildiğinde, SSA ligandına bağlı oksijen atomlarının Nd–O bağ uzunlukları 2.427(5)-2.573(5) Å, sülfonat grubuna bağlı oksijen atomlarının bağ uzunlukları 2.435(4)-2.409(5) Å, karboksil grubundan gelen oksijen atomu için ise bağ uzunluğu 2.34(5) Å aralıklarında değişmektedir. En kısa Nd–O mesafesi 2.34 Å' a sahip Nd1–O5 bağından kaynaklanır.

Nd(III) kompleksinin yapısında, iki adet bağımsız SSA ligandı bulunur ve bu ligandlar tam merkezde inversiyon merkezine sahiptir. Nd(III) kompleksi, karboksilat grupları ile 2-boyutlu yapı oluştururken, H-bağları ile 3-boyutlu ağ meydana getirirler. En yakın Nd<sup>III</sup>–Nd<sup>i</sup> molekül içi bağ uzunluğu 4.568 Å' dur. Bağ yapmayan Nd<sup>III</sup>–Nd<sup>i</sup> moleküller arası bağ uzunlukları ise 7.128-10.072 Å aralığında değişmektedir.

Nd atomu dört farklı SSA ligandı ile koordine olmuştur. SSA ligandı, dört farklı Nd<sup>III</sup> iyonu ile koordine olarak protonlaşmış bir yapı oluşturmuştur. O4 ve O5 atomları aynı Nd1 atomu ile koordine olarak şelat oluşturmuşlardır. Şekil 4.2' de Nd(III) iyonunun koordinasyonunu oluşturan polihedron yapı verilmektedir. Yapı, SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve COO<sub>2</sub><sup>-</sup> grupları ile köprülenerek 1-boyutlu sonsuz zinciri meydana getirir. Oluşan zincirdeki SSA ligandlarının komşu fenil halkaları, 3.708 Å<sup>o</sup>' luk dikey mesafe ile birbirlerine paraleldir (Şekil 4.3). Bu da 1D zincirlerinde güçlü π-π etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Yapıdaki sülfonat grubu μ<sub>2</sub> köprü moduna sahiptir. SSA ligandı ise dört ayrı Nd atomuna bağlanarak μ<sub>4</sub> köprü ligandı oluşturur ve 2-boyutlu tabakalı bir yapı meydana getirir (Şekil 4.4). Oluşan iki boyutlu tabakaların O—H<sup>o</sup>–O hidrojen bağlarıyla paketlenmesiyle 3-boyutlu yapı elde edilir (Şekil 4.5).

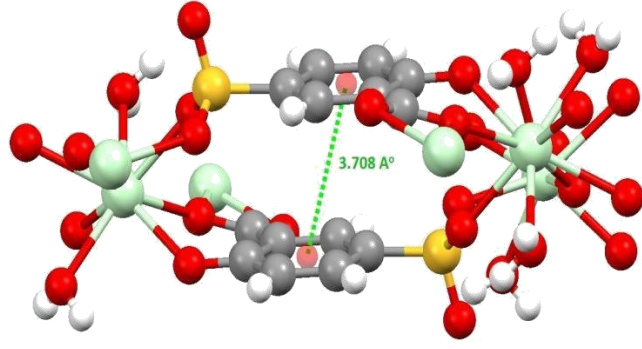


Şekil 4.1: Nd(III) kompleksinin moleküler yapısı.

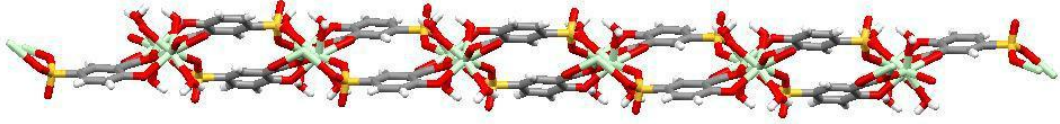


Şekil 4.2: Nd<sup>III</sup> iyonunun polihedron görünümü.

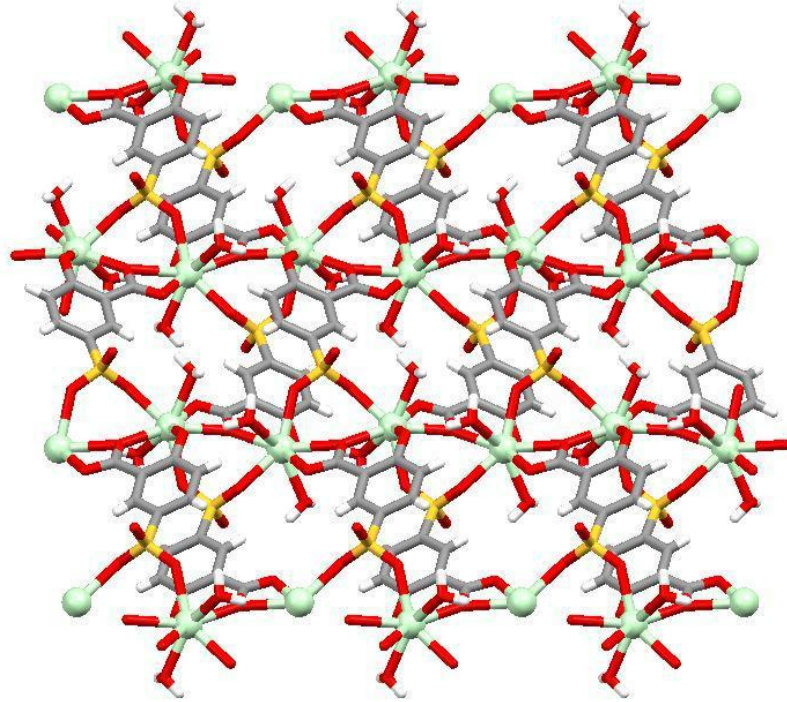




Şekil 4.3: SSA ligandlarının komşu fenil halkaları arasındaki mesafe.

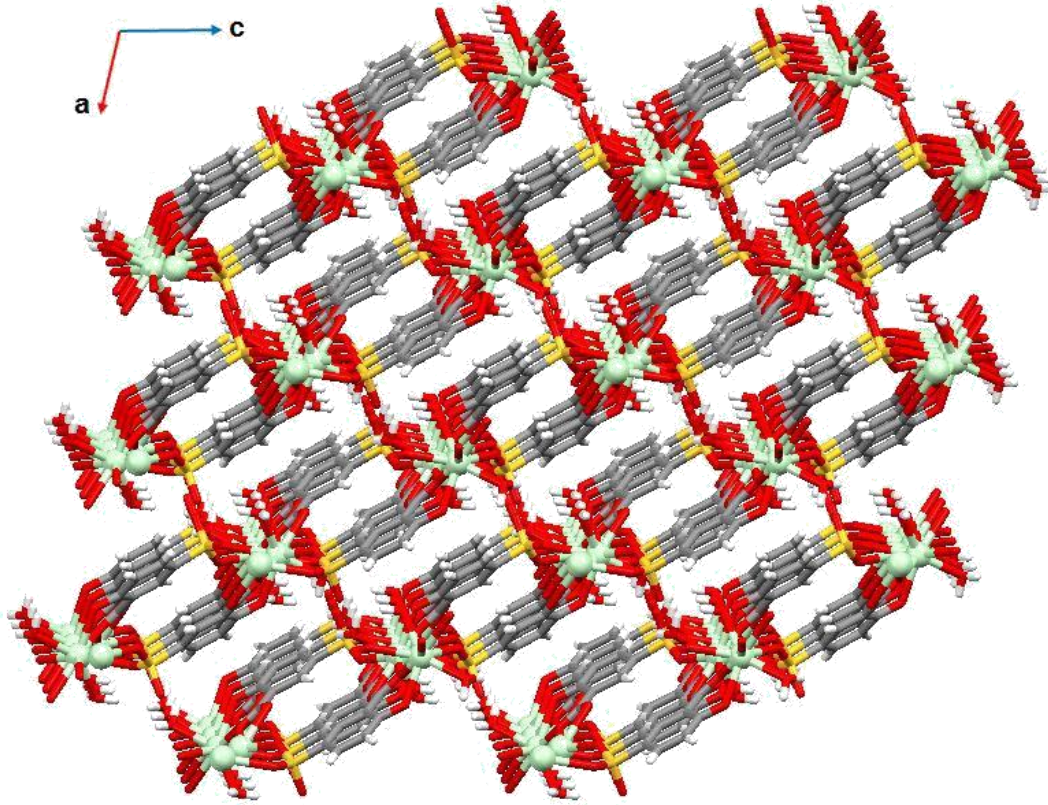


(a)



(b)

Şekil 4.4: Nd(III) kompleksinin a) 1-boyutlu zincir b) 2-boyutlu tabaka yapıları.



**Şekil 4.5:** Nd(III) kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutlu paketlenmiş yapısı (Açıklık için serbest haldeki H<sub>2</sub>O molekülleri ihmal edilmiştir).

**Tablo 4.2:** Nd(III) kompleksine ait bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<b>Bağ Uzunlukları</b>			
Nd1—O2	2.448 (4)	Nd1—O5	2.349 (5)
Nd1—O3	2.463 (4)	Nd1—O6 <sup>i</sup>	2.495 (5)
Nd1—O4	2.427 (5)	Nd1—O7 <sup>ii</sup>	2.435 (4)
Nd1—O4 <sup>i</sup>	2.573 (5)	Nd1—O9 <sup>iii</sup>	2.409 (5)
<b>Bağ Açıları</b>			
O2—Nd1—O3	141.61 (18)	O5—Nd1—O6 <sup>i</sup>	139.52 (16)
O2—Nd1—O4 <sup>i</sup>	76.29 (15)	O5—Nd1—O7 <sup>ii</sup>	79.16 (16)
O2—Nd1—O6 <sup>i</sup>	73.88 (18)	O5—Nd1—O9 <sup>iii</sup>	118.15 (16)
O3—Nd1—O4 <sup>i</sup>	104.50 (15)	O6 <sup>i</sup> —Nd1—O4 <sup>i</sup>	50.98 (15)
O3—Nd1—O6 <sup>i</sup>	77.50 (16)	O7 <sup>ii</sup> —Nd1—O2	141.82 (16)
O4—Nd1—O2	117.88 (16)	O7 <sup>ii</sup> —Nd1—O3	70.80 (16)
O4—Nd1—O3	76.73 (16)	O7 <sup>ii</sup> —Nd1—O4 <sup>i</sup>	75.07 (14)
O4—Nd1—O4 <sup>i</sup>	156.15 (6)	O7 <sup>ii</sup> —Nd1—O6 <sup>i</sup>	105.75 (16)
O4—Nd1—O6 <sup>i</sup>	148.01 (16)	O9 <sup>iii</sup> —Nd1—O2	75.06 (16)
O4—Nd1—O7 <sup>ii</sup>	83.17 (15)	O9 <sup>iii</sup> —Nd1—O3	76.25 (15)
O5—Nd1—O2	78.36 (17)	O9 <sup>iii</sup> —Nd1—O4	73.41 (16)
O5—Nd1—O3	138.54 (16)	O9 <sup>iii</sup> —Nd1—O6 <sup>i</sup>	82.32 (17)
O5—Nd1—O4 <sup>i</sup>	94.27 (15)	O9 <sup>iii</sup> —Nd1—O7 <sup>ii</sup>	143.11 (15)
O5—Nd1—O4	71.82 (16)		

**Simetri Kodları:** (i)  $[3/2-x, -1/2+y, 1/2-z]$ , (ii)  $[1-x, 1-y, 1-z]$ , (iii)  $[1/2+x, 3/2-y, -1/2+z]$ .

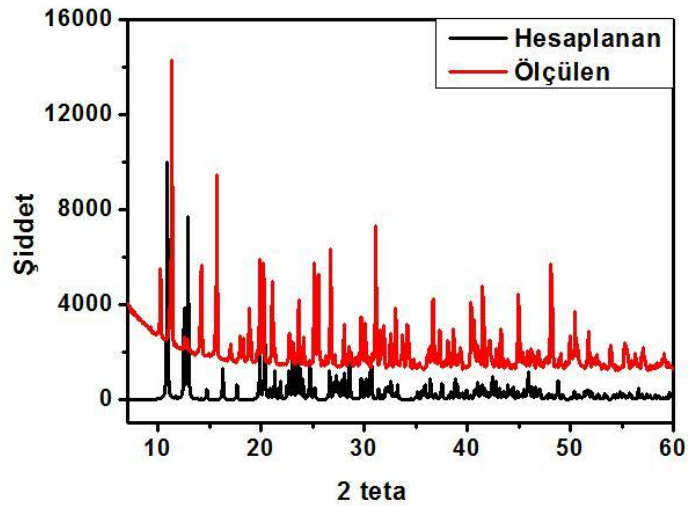
**Tablo 4.3:** Nd(III) kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi ve  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri.

D – H ... A	D – H	H ... A	D ... A	D – H ... A	Simetri
O1–H1A ... O6	0.85	2.09	2.918(8)	165	$x+1/2, -y+3/2, z-1/2$
O1–H1B ... O5	0.85	2.25	2.913(7)	135	$-x+1, -y+1, -z$
O2–H2A ... O1	0.85	2.17	2.685(7)	118	$x, y, z$
O2–H2B ... O8	0.85	2.25	2.820(7)	124	$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
O3–H3A ... O8	0.89	2.05	2.929(6)	168	$1+x, y, z$
Cg(I) ... Cg(J)		Cg(I) ... Cg(J)			
Cg(1) ... Cg(1)		3.708(4)		$1-x, 1-y, 1-z$	

(D: Donör/Verici, A: Akseptör/Alıcı, Cg(1): C2–C7 halkasının sentroidi; Cg(1): C2–C3–C4–C5–C6–C7)

## 4.2 Kompleksin Toz Kristal X-Işını Kırınımı Ölçümü

Sentezlenen malzemenin saflığını kontrol etmek amacıyla toz kristal x-ışını kırınımı ölçümü yapılmıştır. Toz kristal x-ışını ölçümü ile elde edilen grafikler ‘ölçülen’ ve Mercury 3.7 bilgisayar programı ile elde edilen tek kristal yapı çözümünden hazırlanan grafikler ‘hesaplanan’ olarak isimlendirilmiş ve aşağıdaki grafiklerde karşılaştırmalı olarak verilmiştir ( Şekil 4.6).

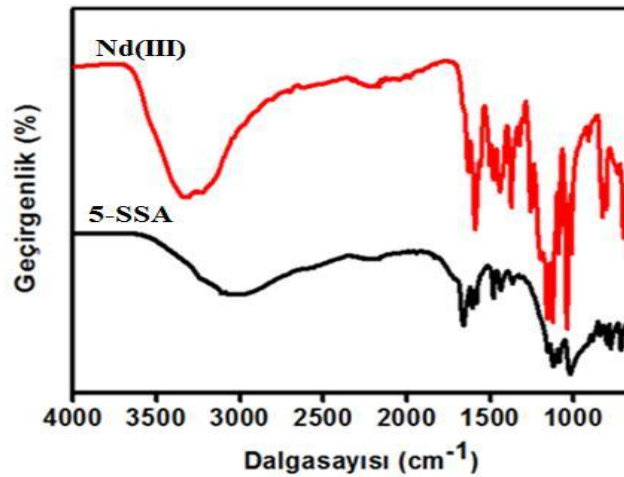
**Şekil 4.6:** Nd(III) kompleksinin  $2\theta$  açısına bağlı şiddet grafiği.

Şekil 4.6 daki grafiğe bakıldığında, hesaplanan ile ölçülen pikler arasında uyum olduğu görülmekte ve böylelikle incelenen kompleksin saf olduğu anlaşılmaktadır.

### 4.3 Kompleksin IR Spektrumu

IR spektrumundaki kaymaları gözlemek amacıyla 5-SSA ve Nd lantaniti içeren komplekslerin IR spektrumlarının karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.7’ de verilmiştir.

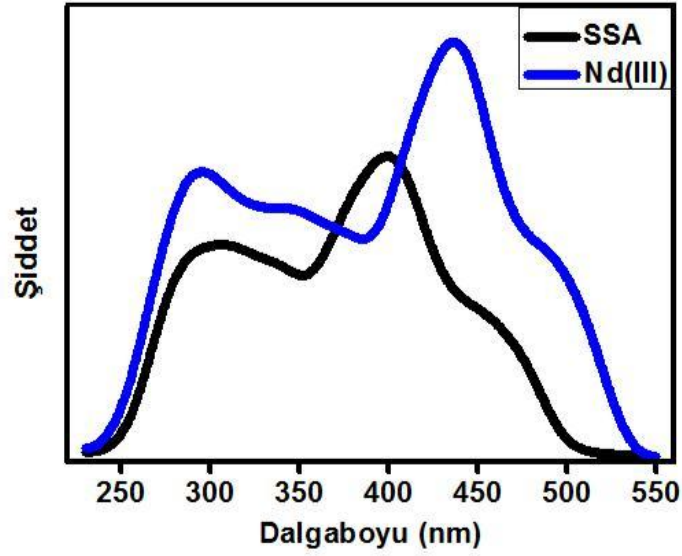
Kompleks ve ligandın IR spektrumu alınıp titreşim pikleri karşılaştırıldığında, tek kristal yapı analizi ile uyumlu olduğu görülür.  $3045-3323\text{ cm}^{-1}$  lik spektral gölgede geniş bant gözlenmesi, kompleks içerisindeki koordine su moleküllerinden oluşan  $\nu(\text{O-H})$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanır.  $1124-1010\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde  $\text{SO}_3$  gruplarına ait titreşimler görülmektedir.  $1629\text{ cm}^{-1}$ ’ de görülen güçlü pik karboksil gruplarının  $\nu_{\text{asimetrik}}(\text{COO})$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken,  $1479\text{ cm}^{-1}$ ’ de görülen titreşim piki  $\nu_{\text{simetrik}}(\text{COO})$  gerilme titreşimlerinden kaynaklanır [24,25].  $\nu_{\text{as}}$  ile  $\nu_{\text{s}}$  gerilme titreşim pikleri arasındaki fark  $150\text{ cm}^{-1}$ ’ dir.  $200\text{ cm}^{-1}$ ’ den ufak olan bu değer, karboksilat gruplarının şelat modunda olduğunu gösterir.



Şekil 4.7: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksinin IR spektrumları.

#### 4.4 Komplekslerin UV Spektrumu Ölçümleri

SSA serbest ligandı ile Nd(III) kompleksinin UV-görünür bölge soğurma spektrumları 240-550 nm dalgaboyu aralığında katı halde ölçülmüştür. Elde edilen veriler Şekil 4.8’ de verilmiştir. SSA ligandında 302 nm ile 400 nm dalgaboyu değerinde iki soğurma bandı gözlenmiştir. Kompleksin soğurma spektrumunda da 294 nm ile 436 nm dalgaboylarında iki adet maksimum pikler bulunmaktadır ve ligandın maksimum piklerine oranla hafif kaymalar görülmektedir.



Şekil 4.8: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksine ait UV spektrumu.

#### 4.5 Kompleksin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

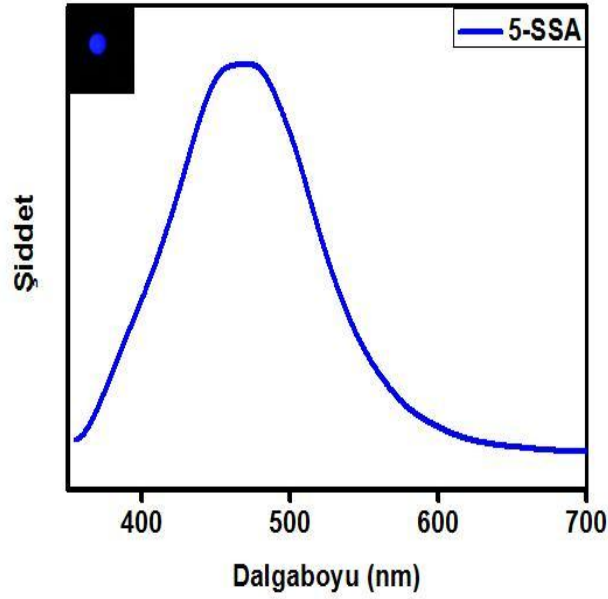
Serbest ligand ve kompleksin fotolüminesans bilgileri, NIR ve görünür bölge aralıklarında, oda sıcaklığında toz fazda,  $\lambda=349$  nm lazer uyarımı ile alınmıştır.

##### 4.5.1 5-SSA Ligandının Fotolüminesans Özellikleri

5-SSA ligandının spektrumu incelendiğinde 467 nm dalgaboyunda maksimum geniş bant spektrumu verdiği görülmektedir. Nd lantaniti için geniş bant spektrumunun merkezlendiği ve maksimum olduğu nokta 418 nm olarak elde

edilmiştir. İki spektrum için de maksimum dalgaboyunun gözleendiği noktalar koyu mavi renge ait dalgaboyu aralığına denk gelmektedir.

Lantanit içeren malzemeler,  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonlarının sebep olduğu f-f geçişleri nedeni ile güçlü ve dar yayma bantları gösterirler. Bu durumun aksine, malzemeyi oluşturan ligandlarda geniş bant spektrumları görülür.



Şekil 4.9: SSA ligandına ait yayma spektrumu.

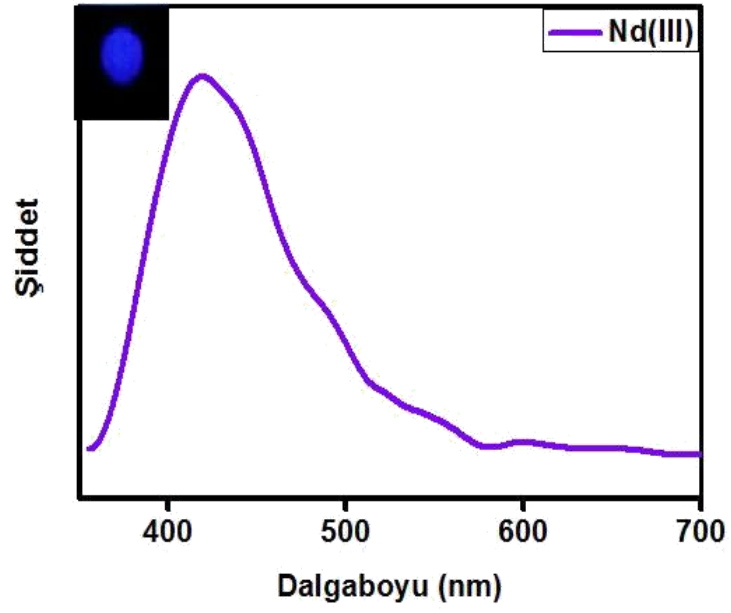
#### 4.6 Nd(III) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri

Nd(III) kompleksinin sahip olduğu yayma spektrumu görünür bölgede ve oda sıcaklığında elde edilmiştir (Şekil 4.10).

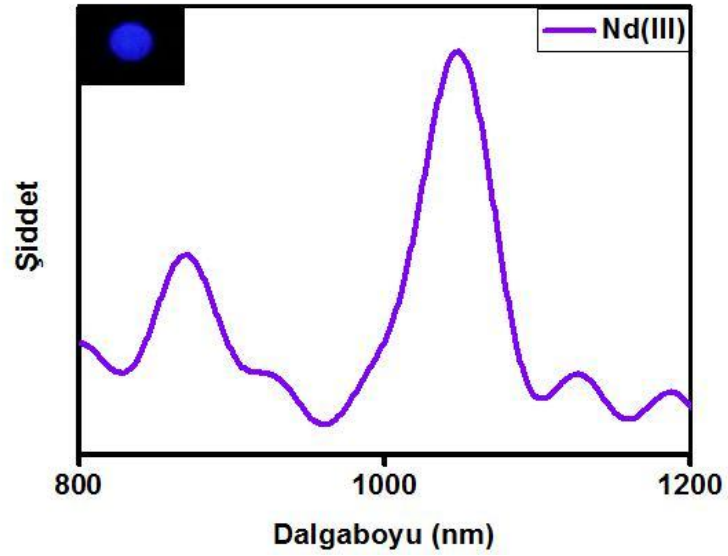
Nd(III) kompleksinin yayma spektrumunda, 870 nm ile 1048 nm merkezli güçlü yayma pikleri gözlenmiştir. 870 nm' de gözlenen emisyon bandı  $\text{Nd}^{+3}$  iyonunun  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ , 1048 nm' de gözlenen emisyon bandı  $\text{Nd}^{+3}$  iyonunun  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  geçişlerinden kaynaklanır.

Koordine su molekülleri, genellikle  $\text{Ln}^{\text{III}}$  iyonlarının sahip oldukları lüminesansları sönmüleyebilirler fakat Nd(III) kompleksinde şiddetli pikler sayesinde sönmüleme etkisi gözlenmemiştir.





Şekil 4.10: Nd(III) kompleksinin Görünür Bölge spektrumu.

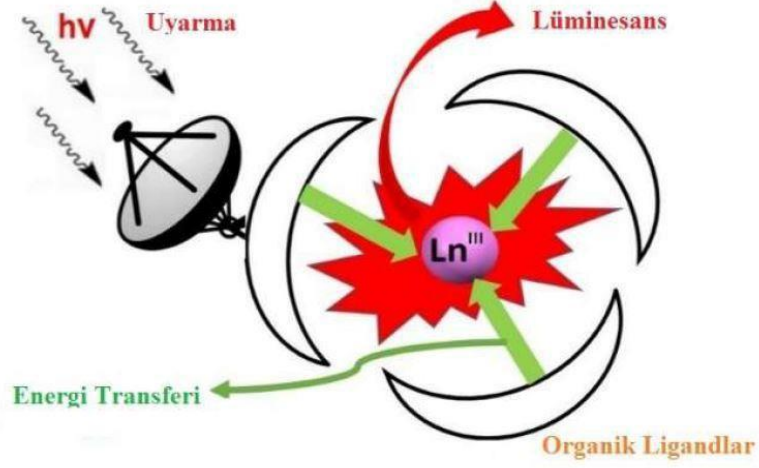


Şekil 4.11: Nd(III) kompleksinin yakın infrared (NIR) bölge yayma spektrumu.

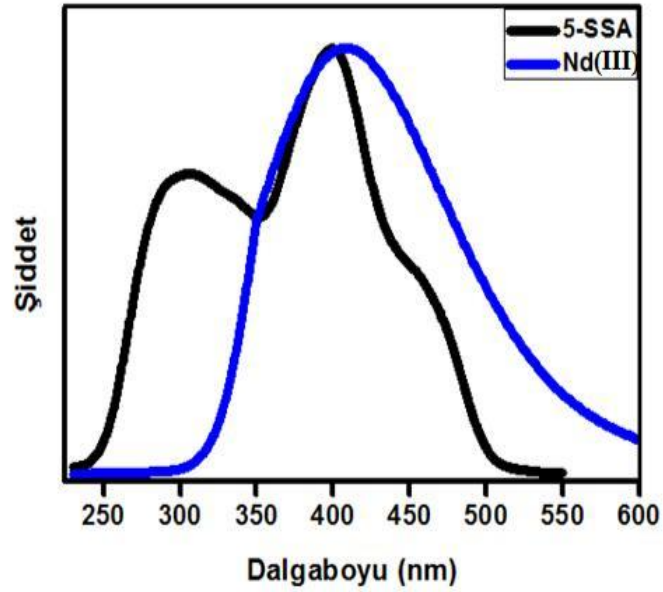
#### 4.6.1 Nd(III) Kompleksinde Görülen “Anten Etkisi”

$\text{Ln}^{3+}$  iyonlarının doğrudan uyarılması, f-f geçişlerinin yasaklı olması nedeniyle yasaktır ve soğurma katsayısı düşüktür [26]. Bu nedenle araştmacılar daha

düşük enerjide etkili bir uyarma için  $\text{Ln}^{3+}$  iyonlarının, güçlü emici ligantlar ile koordine edilmesini önermişlerdir. Anten etkisi, UV bölgesindeki ışığı absorbe edebilen, molekül içi enerji transferi yoluyla merkezi lantanit iyonlarını duyarlı hale getirebilen organik ligandların kullanılmasıyla gözlenir. Bu nedenle ligandın seçimi, anten etkisiyle lantanid iyonlarına verimli şekilde enerji transferi açısından önem taşır.



Şekil 4.12:  $\text{Ln}^{III}$  iyonlarının Anten etkisi ile lüminesans özellik kazanmalarının şematik gösterimi.



Şekil 4.12:  $\text{Nd}^{(III)}$  kompleksinin enerji aktarım grafiği.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Neodimyum içeren üç boyutlu metal organik çerçeve (Nd-MOÇ) hidrotermal sentez metoduyla elde edilmiş, kristal yapısı ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

X-ışınları yapı analizi Nd(III) kompleksinin  $P21/n$  monoklinik uzay grubunda kristallendiğini göstermiştir. Kompleksin yapısı incelendiğinde, asimetrik birimin bir tane Nd(III) iyonuna, bir tane SSA ligandına, iki tane koordine olmuş su molekülüne ve bir tane örgü su molekülüne sahip olduğu görülmektedir. Nd(III) iyonunun koordinasyon geometrisi üçgensel onikiyüzlü yapıdadır. SSA ligandı, karboksilat ve sülfonat gruplarına dört farklı Nd(III) iyonu ile bağlanarak protosuzlaşmış yapı oluşturmuştur. Yapıdaki sülfonat grubu  $\mu_2$  köprü moduna sahiptir. SSA ligandı ise dört ayrı Nd atomuna bağlanarak  $\mu_4$  köprü ligandı oluşturur ve 2-boyutlu tabakalı bir yapı meydana getirir. Oluşan iki boyutlu tabakaların O-H...O hidrojen bağlarıyla paketlenmesi sonucunda 3-boyutlu yapı elde edilir.

Yapının koordinasyonunu belirleyen oksijen atomları ile yapıda oluşan moleküller arası hidrojen bağ etkileşimleri sayesinde yapı katı halde kararlı bir form kazanır ve böylece Nd(III) kompleksi b-ekseni boyunca 3-boyutlu topolojiye sahip olur.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen kompleksin yapısındaki fonksiyonel grupların varlığını doğrulamak ve x-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklemek amacıyla IR spektrumu alınmıştır. Nd(III) kompleksinin incelenen IR spektrumunun X-ışını yapı analizi ile aydınlatılan yapısını desteklediği görülmektedir.

Fotoluminesans ölçümü sonucunda SSA ligandını içeren Nd(III) kompleksinde mor ışığa gözlenmiştir. UV uyarılması altında görünür bölge ve NIR bölgelerinde Nd(III) iyonundaki f-f geçişleri nedeniyle mor renkte karakteristik luminesans ışığa göstermiştir. Nd(III) kompleksi NIR bölgede karakteristik ışığa sahip olduğu için ısıtma, iletişim, spektroskopi, meteoroloji, astronomi ve sağlık gibi pek çok potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Byrappa, K. and Adschiri, T., “*Progress in Crystal Growth and Characterization Materials*”, 117-166, (2007).
- [2] Rabenau, A., “The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry”, *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, 24: 1026-1040, (1985).
- [3] Roy Roy, R., “Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses”, *J. Solid State Chem.*, 111: 11-17, (1994).
- [4] Yoshimura, M., Suda, Hx., “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials*”, P. W. Brown and B. Constanz, eds., *CRC Press*, 45-72, (1994).
- [5] Ay, B., “Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2011).
- [6] Laudise, A., *Chemical & Engineering News*, 65 (39), 1-72, (1987).
- [7] Dunitz, J.D., “The Interpretation of Pseudo-Orthorhombic Diffraction Patterns”, *Acta. Cryst.* Vol. 17: 1299-1304, (1964).
- [8] (a) Schubert, U. and Hüsing, N., “*Synthesis of Inorganic Materials*”, (2000).; (b) Yağ, G., “On ve Ono Tipi Pincer Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi ve UV Etkileşimlerinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2011).
- [9] James, S.L. (2003). “Metal-organic frameworks”, *Chemical Society Reviews*, 32, 276-288.
- [10] (a) S.-F. Weng, Y.-H. Wang, C.-S. Lee, *J. Solid State Chem.* 188 (2012) 77–83] , [ B. Ay, E. Yildiz, J.D. Protasiewicz, A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* 399, 208–213, (2013).; (b) B. Ay, E. Yildiz, J.D. Protasiewicz, A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* 399, 208–213, (2013).

- [11] Wall, F. (2014). *Critical Metals Handbook*. First Edition.
- [12] Taşpolat, A., “Lantanit Grubu Bileşiklerde Kimyasal Etkinin Dalga Boyu Ayırımı X-Işını Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, (2015).
- [13] Alakuş, F. Ç., “Üç Dişli Schiff Bazı Ligandları Kullanılarak Sentezlenen Nikel Komplekslerinin Kristal Yapılarının İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, Ocak, (2014).
- [14] Cullity, B. D., New Printing, “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley, *Pub. Com.*, USA, (1956), (1978).
- [15] Kabak, M., *X-Işınları Kristalografisi*, Ankara,14-17, (2004).
- [16] Pecharsky, V. K. and Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York: Springer, (2005).
- [17] Kittel, C., “*Introduction To Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, Inc., (1986).
- [18] Çoban, M. B., “Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2016).
- [19] Yahşi, Y., “ONNO ve ONO Tipi SCHIFF Baz Ligandları Kullanılarak Elde Edilen Bazı Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapılarının ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2010).
- [20] Azaroff, L. V. (1968). *Elements of X-Ray crystallography*. Newyork: M. C. Graw-Hill Company, 595.

- [21] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. and Puschmann H., "OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program", *J. Appl. Crystallogr.*, 42, 339–341, (2009).
- [22] Mercury 3.7 Program Copyright © 2015 -The Cambridge Data Centre (CCDC).
- [23] Origin 7.0 Program Copyright © 2002- Origin Lab Corporation.
- [24] Wu, Q-R., Wang, J-J., Hu, H-M., Shangguan, Y-Q., Fu, F., Yang, M-L., et al. (2011). "A series of lanthanide coordination polymers with 4'-(4-carboxyphenyl)- 2,2':6',2"-terpyridine: Syntheses, crystal structures and luminescence properties", *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 484–488.
- [25] Li, X., Xie, Z., Lin, J. and Cao, R. (2009). "Lanthanide-organic frameworks constructed from multi-functional ligands: Syntheses, structures, near-infrared and visible photoluminescence properties", *J. Solid State Chem.*, 182, 2290– 2297.
- [26] Ahmed, Z. and Iftikhar, K. (2010). "Solution studies of lanthanide (III) complexes based on 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione and 1,10-phenanthroline Part-I: Synthesis, <sup>1</sup>H NMR, 4f-4f absorption and photoluminescence", *Inorg. Chim. Acta*, 363, 2606–2615.

# **EKLER**

## 7. EKLER

### EK A: Komplekse ait atomların koordinatları ile ısısal titreşim değerleri

**Tablo A.1:** Nd(III) kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim değerleri ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ).

Atom	X	Y	Z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Nd1	0.76149 (4)	0.54030 (4)	0.21901 (2)	0.01272 (13)
S1	0.20177 (19)	0.64790 (18)	0.55312 (11)	0.0135 (4)
O1	0.7560 (7)	0.4433 (7)	-0.0976 (4)	0.0405 (16)
O2	0.6484 (6)	0.4344 (5)	0.0648 (3)	0.0285 (13)
O3	0.9852 (5)	0.6842 (5)	0.2991 (3)	0.0229 (12)
O4	0.6477 (5)	0.7664 (5)	0.2691 (3)	0.0176 (11)
O5	0.5120 (5)	0.4829 (5)	0.2405 (3)	0.0163 (10)
O6	0.5228 (6)	0.9224 (5)	0.3435 (4)	0.0241 (12)
O7	0.1919 (6)	0.5165 (5)	0.6125 (3)	0.0198 (11)
O8	0.0528 (6)	0.6995 (5)	0.5061 (3)	0.0233 (12)
O9	0.2920 (6)	0.7683 (5)	0.6061 (3)	0.0213 (11)
C1	0.5451 (8)	0.7901 (7)	0.3206 (4)	0.0146 (14)
C2	0.4613 (7)	0.6654 (7)	0.3537 (4)	0.0130 (14)
C3	0.3880 (8)	0.6970 (8)	0.4299 (4)	0.0143 (14)
C4	0.3021 (7)	0.5932 (8)	0.4643 (4)	0.0130 (14)
C5	0.2818 (9)	0.4522 (8)	0.4234 (5)	0.0199 (16)
C6	0.3527 (9)	0.4174 (8)	0.3495 (5)	0.0201 (16)
C7	0.4448 (8)	0.5221 (8)	0.3126 (4)	0.0154 (15)

**Tablo A.2:** Nd(III) kompleksinde bulunan atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve yer değiştirme parametreleri ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Nd1	0.0164 (2)	0.0109 (2)	0.01248 (19)	0.00104 (16)	0.00686 (14)	0.00063 (15)
S1	0.0184 (9)	0.0127 (8)	0.0110 (7)	0.0005 (7)	0.0069 (6)	0.0008 (6)
O1	0.036 (4)	0.049 (4)	0.038 (3)	-0.006 (3)	0.009 (3)	0.008 (3)
O2	0.039 (3)	0.027 (3)	0.018 (2)	-0.016 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)
O3	0.027 (3)	0.016 (3)	0.024 (3)	-0.002 (2)	-0.001 (2)	0.002 (2)
O4	0.018 (3)	0.017 (3)	0.022 (2)	-0.001 (2)	0.014 (2)	-0.002 (2)
O5	0.018 (3)	0.016 (3)	0.016 (2)	-0.002 (2)	0.008 (2)	-0.0052 (19)
O6	0.025 (3)	0.014 (3)	0.039 (3)	-0.002 (2)	0.021 (2)	-0.001 (2)
O7	0.032 (3)	0.016 (3)	0.013 (2)	0.001 (2)	0.009 (2)	0.0029 (19)
O8	0.018 (3)	0.027 (3)	0.025 (3)	0.009 (2)	0.004 (2)	0.002 (2)
O9	0.032 (3)	0.018 (3)	0.016 (2)	-0.006 (2)	0.010 (2)	-0.005 (2)
C1	0.021 (4)	0.013 (4)	0.012 (3)	0.003 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
C2	0.013 (3)	0.013 (3)	0.014 (3)	0.002 (3)	0.005 (3)	-0.001 (3)
C3	0.020 (4)	0.011 (4)	0.015 (3)	-0.002 (3)	0.012 (3)	-0.001 (3)
C4	0.010 (3)	0.021 (4)	0.009 (3)	0.001 (3)	0.006 (2)	-0.002 (3)
C5	0.027 (4)	0.014 (4)	0.022 (4)	-0.008 (3)	0.013 (3)	-0.001 (3)
C6	0.029 (4)	0.010 (4)	0.024 (4)	-0.006 (3)	0.010 (3)	-0.008 (3)
C7	0.012 (3)	0.022 (4)	0.013 (3)	0.004 (3)	0.005 (3)	0.000 (3)