

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI



**BAZI METAL İYON KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, XRD,
EPR VE UV TEKNİKLERİ İLE YAPILARININ VE ORBİTAL
BAĞ KATSAYILARININ HESAPLANMASI**

Doktora Tezi

Yunus ÇELİK

Danışman

Prof. Dr. Metin YAVUZ

Bu doktora tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından
PYO.FEN.1901.13.004 nolu proje ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2022

TEZ KABUL VE ONAYI

Yunus ÇELİK tarafından, **Prof. Dr. Metin YAVUZ** danışmanlığında hazırlanan “**Bazı Metal İyon Komplekslerinin Sentezi, XRD, EPR ve UV Teknikleri ile Yapılarının ve Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 14.1.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Unvanı Adı Soyadı	Üniversitesi	Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	İmza	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi		☐ Kabul
	Fizik Ana Bilim Dalı			☐ Ret
Üye (Danışman)	Prof. Dr. Metin YAVUZ	Ondokuz Mayıs Üniversitesi		☐ Kabul
	Fizik Ana Bilim Dalı			☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Erbil AĞAR	Ondokuz Mayıs Üniversitesi		☐ Kabul
	Kimya Ana Bilim Dalı			☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Hasan TANAK	Amasya Üniversitesi		☐ Kabul
	Fizik Ana Bilim Dalı			☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Muhittin AYGÜN	Dokuz Eylül Üniversitesi		☐ Kabul
	Fizik Ana Bilim Dalı			☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY
... / ... / ...
Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Doktora tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

İmza

13/12/2021

Yunus ÇELİK

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı: Bazı Metal İyon Komplekslerinin Sentezi, XRD, EPR ve UV Teknikleri ile Yapılarının ve Orbital Bağ Katsayılarının Hesaplanması

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 30/11/2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 17

Tek kaynak oranı : % 5 çıkmıştır.

İmza

13/12/2021

Prof. Dr. Metin YAVUZ

ÖZET

BAZI METAL İYON KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, XRD, EPR VE UV TEKNİKLERİ İLE YAPILARININ VE ORBİTAL BAĞ KATSAYILARININ HESAPLANMASI

Yunus ÇELİK

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

Doktora, Ocak/2022

Danışman: Prof. Dr. Metin YAVUZ

Bu tez çalışmasında nikotinamid veya pirazinamid ligantları kullanılarak 2-nitrobenzoik asidin sulu çözeltisi ve merkezde geçiş metali iyonu bulunacak şekilde hazırlanan çözeltilerden elde edilen tek kristallerin kristal yapıları XRD, orbital bağ derecelerini temsil eden katsayılar ise EPR ve UV tekniği kullanılarak çözümlenmiştir. Paramanyetik merkezler oluşturmak için eser miktarda Cu^{2+} veya VO^{2+} iyonları katkılanmıştır.

Bakır(II) iyonu içeren yapılarda tek kristallerin yerel simetrileri rombik olarak elde edilmiş, ayrıca numuneler toz haline getirilerek çekilen EPR spektrumu ile rombik simetri doğrulanmıştır. Yapılan deneysel çalışma sonucunda hesaplanan taban durum dalga fonksiyonunda merkezdeki Cu^{2+} iyonu için eşlenmemiş elektronun baskın olarak $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde daha çok vakit geçirdiği anlaşılmıştır. Benzer şekilde Cu^{2+} iyonunun ligantlarla yaptığı düzlem içi sigma ve pi bağlarının mertebeleri de hesaplanmış ve sigma bağlarının kovalent, pi bağlarının ise iyonik karakterinin baskın olduğu bulunmuştur.

Vanadil(II) iyonu içeren yapılarda EPR spektrumlarının incelenmesi sonucunda tek kristallerin yerel simetrileri rombik olarak belirlenmiştir. Çekirdek spini 7/2 olan VO^{2+} iyonunun EPR spektrumlarında, pirazinamid ligantı içeren yapıda 16 çizgi sonucunda 2 yerleşim (site), nikotinamid ligantlı ilk yapıda (Zn) 16 çizgi sonucunda 2 farklı merkez, ikinci yapıda (Co) ise 32 çizgi sonucunda 2 farklı merkez ve her merkeze ait 2 yerleşim gözlenmiştir. VO^{2+} iyonunun ligantlarla yaptığı orbital bağların dereceleri belirlenmiş ve düzlem dışı pi bağlarının kovalent, düzlem içi pi bağlarının ise iyonik karakterlerinin baskın olduğu anlaşılmıştır. Düzlem içi sigma bağları için pirazinamid ligantlı yapıda iyonik, nikotinamid ligantlı yapılarda ise kovalent karakterin baskın olduğu sonucuna varılmıştır.

Tez çalışmasında son olarak paramanyetik merkezlerin g çarpanı ve aşırı ince yapı sabitlerini teorik olarak elde etmek için üçüncü mertebeye kadar pertürbasyon tekniği kullanılmış, UV geçiş enerjileri için literatür taraması yapılmış ve deneysel verilerle uyumu araştırılmıştır. Teorik sonuçlar ile deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında %98 gibi bir yaklaşıklık elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: EPR, Cu^{2+} , VO^{2+} , Orbital bağ katsayısı, sigma, pi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SOME METAL ION COMPLEXES, CALCULATION OF THEIR STRUCTURES AND ORBITAL BONDING COEFFICIENTS WITH XRD, EPR AND UV TECHNIQUES

Yunus CELIK

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Physics

Doctor of Philosophy, January/2022

Supervisor: Prof. Dr. Metin YAVUZ

In this thesis, the crystal structures of single crystals obtained from solutions prepared by using nicotinamide or pyrazinamide ligands with an aqueous solution of 2-nitrobenzoic acid and a transition metal ion in the center were analyzed using XRD, and the coefficients representing orbital bonding degrees were analyzed using EPR and UV techniques. Trace amounts of Cu^{2+} or VO^{2+} ions were doped to form paramagnetic centers.

Local symmetries of the single crystals in structures containing copper(II) ions were obtained to be rhombic, which was confirmed by the EPR spectrum recorded for the powdered samples. As a result of the experimental study, the ground state wave function was calculated and it indicates that the unpaired electron of the central Cu^{2+} ion spends time predominantly in $d_{x^2-y^2}$ orbital. Similarly, the orbital bonding coefficients, which indicates the covalent or ionic character of in-plane sigma and pi bonds, were also calculated and it was found that the sigma bonds were dominantly covalent and pi bonds were ionic in nature.

Examination of EPR spectra in structures containing vanadyl(II) ion showed that the local symmetries of the single crystals were to be determined as rhombic. In the EPR spectra of the VO^{2+} ions having nuclear spin of $7/2$, two sites as a result of 16 lines in the structure containing pyrazinamide ligand, two different centers as a result of 16 lines in the first structure (Zn) with nicotinamide ligand, and two different centers each having two sites as a result of 32 lines in the second structure (Co) were observed. The coefficients of orbital bonds of the VO^{2+} ion with the ligands were determined and it was concluded that the covalent character of the out-of-plane pi bonds and the ionic character of the in-plane pi bonds were dominant. For in-plane sigma bonds, it was concluded that ionic character is dominant in pyrazinamide ligand structure and covalent character is dominant in nicotinamide liganded structures.

Finally, in the thesis study, the perturbation technique up to the third order was used to obtain the g factor and hyperfine structure constants of the paramagnetic centers theoretically, the literature was searched for the UV transition energies and its compatibility with the experimental data was investigated. When the theoretical results and the results gathered from the experimental studies were compared, an approximation of 98% was obtained.

Keywords: EPR, Cu^{2+} , VO^{2+} , Orbital bonding coefficient, sigma, pi

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenerek tezimin son halini almasına yardımcı olan, bilgi ve birikimlerinden her daim yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Metin YAVUZ'a teşekkür ederim.

Tez izleme komitelerinde gerek yorumlarıyla gerek de katkılarıyla tezimin olgunlaşmasında verdikleri desteklerden ötürü hocalarım Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ ve Prof. Dr. Erbil AĞAR'a teşekkür ederim.

Tez çalışmamın ortaya çıkmasında, vermiş olduğu PYO.FEN.1901.13.004 nolu bilimsel araştırma projesi desteğinden ötürü Ondokuz Mayıs Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Son olarak oldukça zorlu geçen doktora sürecimde desteklerini benden hiç esirgemeyen ve beni sürekli teşvik eden sevgili eşime, kızıma ve oğluma teşekkür ederim.

Yunus ÇELİK

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği.....	4
2.1.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment	4
2.1.2. Manyetik Alandaki Dipolün Enerjisi ve EPR’de Rezonans Şartı.....	6
2.1.3. Spin Hamiltoniyeni	8
2.1.4. Spin Yörünge Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması.....	8
2.1.5. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi	13
2.2. Geçiş Metal İyonları	16
2.3. Kristal Alan Teorisi.....	17
2.4. Kristal Alan Potansiyeli	20
2.5. Moleküler Orbital Teori	26
2.5.1. Oktahedral Bir Kompleksin Molekül Orbitalleri	29
2.6. Geçiş Metal İyonlarının Moleküler Bağ Katsayılarının Oluşturulması	34
2.6.1. Rombik Simetrlili Bakır (II) İyonu	34
2.6.2. Eksensel Simetrlili Bakır (II) İyonu.....	36
2.6.3. Vanadil (VO ²⁺) İyonu	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Tek Kristallerin Sentezi ve EPR Spektrum Hazırlığı.....	40
3.1.1. Yerleşim (Site) Simetrisi.....	42
3.1.2. Spektrumların Alınması ve Ölçüm	44
3.2. Kullanılan Cihazlar	47
3.2.1. EPR Spektrometresi.....	47
3.2.2. X-ışını Kırınımı.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	52
4.1. [Cu(2-nbH) ₂ (pza) ₂ (H ₂ O) ₂] Tek Kristali	52
4.1.1. X-ışını Çalışması.....	52
4.1.2. EPR Çalışması	53
4.1.3. Teorik Çalışma.....	59
4.2. [Co(2-nbH) ₂ (pza) ₂ (H ₂ O) ₂] Tek Kristali	61
4.2.1. X-ışını Çalışması.....	61
4.2.2. EPR Çalışması	63
4.2.3. Teorik Çalışma.....	67
4.3. [Zn(2-nbH) ₂ (nia) ₂ (H ₂ O) ₂] Tek Kristali	67
4.3.1. X-ışını Çalışması.....	68
4.3.2. EPR Çalışması	69
4.3.3. Teorik Çalışma.....	72
4.4. [Co(2-nbH) ₂ (nia) ₂ (H ₂ O) ₂] Tek Kristali	73
4.4.1. EPR Çalışması	73
4.4.2. Teorik Çalışma.....	81
5. SONUÇ	83
KAYNAKLAR.....	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

ν	: Frekans
$\vec{\mu}$	: Manyetik moment
β	: Bohr magnetonu
e	: Elektronun yükü
m_e	: Elektronun kütlesi
i	: Elektriksel akım şiddeti
$\vec{J}$	: Atomun toplam açısal momentumu
$\vec{I}$	: Çekirdeğin spin açısal momentumu
$\vec{S}$	: Elektronun spin açısal momentumu
$\vec{L}$	: Elektronun yörüngesel açısal momentumu
$\vec{\mu}_s$	: Elektronun spin manyetik moment
$\vec{\mu}_l$	: Elektronun yörünge manyetik moment
$\vec{\mu}_n$	: Çekirdeğin manyetik moment
$\mathcal{H}$	: Hamiltoniyen
g_e	: Serbest elektron g faktörü
g	: Spektroskopik yarılm faktörü
a, A	: Aşırı ince yapı sabiti
a.i.y	: Aşırı ince yapı yarılm
EPR	: Elektron paramanyetik rezonans
UV	: Mor ötesi (Ultraviyole)
KAT	: Kristal Alan Teorisi
MOT	: Moleküler Orbital Teorisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nikotinamidin şematik yapısı.....	2
Şekil 1.2. Pirazinamidin şematik gösterimi.....	3
Şekil 1.3. 2-nitrobenzoik asidin şematik temsili.....	3
Şekil 2.1. Bohr yörüngesinde sabit hız büyüklüğüyle dolanmakta olan elektrona ait yörüngesel ve spin açısal momentum ile manyetik momentleri.....	5
Şekil 2.2. z yönünde uygulanan H manyetik alanındaki μ dipol momenti.....	6
Şekil 2.3. Elektronun dış manyetik alan içinde enerji düzeylerinin yarılması ve rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali ve birinci türev EPR spektrumu.....	7
Şekil 2.4. (a) Serbest bir elektronun H manyetik alanında Russel-Saunders çiftlenimi şeklindeki açısal momentum vektörleri (b) Bu açısal momentumlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri.....	9
Şekil 2.5. Deneysel koordinat sisteminde H manyetik alan vektörü ve küresel koordinatlardaki açılar.....	11
Şekil 2.6. Elektron ve çekirdek spini sonucunda, dış manyetik alanın uygulanmasıyla z ekseninde yönelmiş μ_e ve μ_n manyetik momentleri (Weil et al., 1994).....	13
Şekil 2.7. Yerel manyetik alan varken (a) rezonans şartını sağlayan izimli geçişler (b) EPR spektrumu.....	14
Şekil 2.8. d orbitallerinin açısal kısımlarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.9. (a) Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi (b) Küresel ve oktahedral alanda d orbitallerinin enerji düzeylerinin gösterimi.....	19
Şekil 2.10. (a) Tetrahedral kompleks ve dik koordinat sistemi (b) Küresel ve tetrahedral alanda d orbitallerinin enerji düzeylerinin gösterimi.....	19
Şekil 2.11. (a) Kare düzlem kompleks ve dik koordinat sistemi (b) Oktahedral alana göre kare düzlem alanda d orbitallerinin enerji düzeylerinin gösterimi.....	20
Şekil 2.12. Merkezdeki pozitif iyondan d kadar uzaktaki altı negatif iyonun (koyu daireler) oktahedral dizilişi; z eksenı boyunca e kadar artarak oluşan tetragonal bozulma içi boş dairelerle gösterilmiştir.....	21
Şekil 2.13. Tetragonal alandaki yarılmayla birlikte oktahedral kristal alandaki P hal iyonunun enerji seviyelerinin kayması; Bu duruma karşılık gelen gerçel p_x ve p_y dalga fonksiyonları belirtilmiştir.....	23
Şekil 2.14. Kristal alanda $3d_1$ veya $3d_6$ iyonları için D hal enerjilerinin yarılması (a) Oktahedral alan (b) Tetrahedral alan; $3d_4$ veya $3d_9$ iyonları için (a) Tetrahedral ve (b) Oktahedral alan.....	24
Şekil 2.15. Atom orbitallerinin girişimleriyle oluşan iki molekül orbitali (Atkins and Friedman, 1997).....	26
Şekil 2.16. σ molekül orbitalleri.....	27
Şekil 2.17. π molekül orbitalleri.....	28
Şekil 2.18. δ molekül orbitalleri.....	28
Şekil 2.19. Atom orbitalleri arasında girişim olmadığında oluşan bağ yapmayan (n) molekül orbitalleri.....	28
Şekil 2.20. NO bileşiğinin Moleküler Orbital Teori kullanılarak oluşan molekül orbitalleri (1s orbitalleri gösterilmemiştir).....	29
Şekil 2.21. Oktahedral ML_6 kompleksinde ligant grup orbitallerinin yönelimi.....	30
Şekil 2.22. Oktahedral ML_6 kompleksinde σ bağı için ligant grup orbitalleri.....	31
Şekil 2.23. Oktahedral ML_6 kompleksinde σ bağı için yaklaşık enerji diyagramı.....	32
Şekil 2.24. π molekül orbitallerinin yaklaşık enerji diyagramı.....	33
Şekil 2.25. Oktahedral alanda tetragonale bozulmuş Cu^{2+} iyonu için spektroskopik geçiş enerjileri.....	35
Şekil 2.26. Oktahedral alanda tetragonale bozulmuş VO^{2+} iyonu için spektroskopik geçiş enerjileri.....	38
Şekil 3.1. EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenin seçimi.....	42
Şekil 3.2. Monoklinik veya ortorombik bir kristalde yerleşim yarılmasının gösterilmesi.....	43

Şekil 3.3. Yerel simetrisi kübik olan paramanyetik bir iyonun çekirdek spini (a) $I=0$ (b) $I=3/2$ olan bir yapıda toz kristal EPR spektrumu.....	45
Şekil 3.4. Yerel simetrisi eksensel olan paramanyetik bir iyonun çekirdek spini (a) $I=0$ (b) $I=3/2$ olan bir yapıda toz kristal EPR spektrumu.....	46
Şekil 3.5. Yerel simetrisi rombik olan paramanyetik bir iyonun çekirdek spini (a) $I=0$ (b) $I=3/2$ olan bir yapıda toz kristal EPR spektrumu.....	47
Şekil 3.6. EPR spektrometresinin blok diyagramı.	48
Şekil 3.7. Dikdörtgen kavite içindeki elektromanyetik dalga dağılımı.....	49
Şekil 4.1. $[\text{Cu}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 ihtimalle çizilmiş ve H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir (<i>Simetri kodu (i) -x, -y, -z</i>).	53
Şekil 4.2. $[\text{Cu}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine (a) 20° , (b) 70° ve (c) 90° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları.	55
Şekil 4.3. $[\text{Cu}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin toz numunesi için oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.....	56
Şekil 4.4. $[\text{Cu}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarındaki çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimi.	56
Şekil 4.5. Tetragonale bozulmuş oktahedral kristal alanda (D_{4h} simetrisi) bulunan $\text{Cu}(\text{II})$ iyonu için enerji seviyeleri.	58
Şekil 4.6. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 ihtimalle çizilmiş ve H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir. ...	62
Şekil 4.7. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 0° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	63
Şekil 4.8. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	64
Şekil 4.9. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 140° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	65
Şekil 4.10. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi.	65
Şekil 4.11. $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 ihtimalle çizilmiş ve H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir. ...	68
Şekil 4.12. $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 0° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 69	69
Şekil 4.13. $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 90° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 70	70
Şekil 4.14. $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 20° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 70	70
Şekil 4.15. VO^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (I. merkez) 71	71
Şekil 4.16. VO^{2+} katkılı $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (II. merkez)..... 71	71
Şekil 4.17. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{Cu}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzlemindeyken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları..... 74	74
Şekil 4.18. $\text{Cu}(\text{II})$ katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin toz numunesi için oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu..... 75	75
Şekil 4.19. $\text{Cu}(\text{II})$ katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarındaki çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimi. 76	76
Şekil 4.20. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 30° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 77	77
Şekil 4.21. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 90° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 78	78
Şekil 4.22. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 20° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu 78	78

Şekil 4.23. VO^{2+} katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (I. merkez)	79
Şekil 4.24. VO^{2+} katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (II. merkez).....	80



TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g_2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri	12
Tablo 2.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A_2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri	16
Tablo 2.3. Yük sayısına göre küpün üzerindeki yerleşim durumu ve simetri gösterimi.....	21
Tablo 2.4. O_h karakter çizelgesi.....	29
Tablo 2.5. Oktahedral kompleksin metal ve ligant orbitallerinin moleküler orbitalleri.....	33
Tablo 3.1. Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde rastgele bir yönelimde beklenen site sayıları.....	41
Tablo 3.2. Aynı spektrumun farklı eksenlerde açılara göre değişimi	45
Tablo 4.1. $[Cu(2-nbH)_2(pza)_2] \cdot 2(H_2O)$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.	52
Tablo 4.2. $[Cu(2-nbH)_2(pza)_2] \cdot 2(H_2O)$ kompleksinin kristal verileri.	53
Tablo 4.3. $[Cu(2-nbH)_2(pza)_2] \cdot 2(H_2O)$ tek kristali için g_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.....	57
Tablo 4.4. $[Cu(2-nbH)_2(pza)_2] \cdot 2(H_2O)$ tek kristali için A_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.....	57
Tablo 4.5. Farklı kristal örgülerde bulunan Cu(II) iyonları için moleküler orbital bağ katsayıları.....	58
Tablo 4.6. Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital, spin yörünge, orbital indirgeme ve aşırı ince yapı parametreleri.....	61
Tablo 4.7. Spin Hamiltoniyen parametreleri ve optik soğurma enerjileri.....	61
Tablo 4.8. $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.....	62
Tablo 4.9. $[Co(2-nbH)_2(pza)_2] \cdot 2(H_2O)$ kompleksinin kristal verileri.	62
Tablo 4.10. $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için g_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	66
Tablo 4.11. $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için A_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	66
Tablo 4.12. $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ kompleksinde teorik moleküler orbital bağ katsayıları.....	67
Tablo 4.13. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.	68
Tablo 4.14. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2] \cdot 2(H_2O)$ kompleksinin kristal verileri.	68
Tablo 4.15. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için g_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	72
Tablo 4.16. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için A_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	72
Tablo 4.17. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ kompleksinde teorik moleküler orbital bağ katsayıları.....	73
Tablo 4.18. $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:Cu^{2+}$ tek kristali için g_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.....	76
Tablo 4.19. $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:Cu^{2+}$ tek kristali için A_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	76
Tablo 4.20. $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için g_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	80
Tablo 4.21. $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için A_2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.	81
Tablo 4.22. Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital, spin yörünge, orbital indirgeme ve aşırı ince yapı parametreleri.....	81
Tablo 4.23. $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ kompleksinde teorik moleküler orbital bağ katsayıları.....	82

1. GİRİŞ

Atom ve moleküllerin yapıları hakkında bilgi elde etmek için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılır. Elektromanyetik dalga spektrumunda yer alan dalgalarla maddenin etkileşmesini spektroskopi bilim dalı inceler. Elektromanyetik dalga ile etkileşen madde sadece belirli frekans ve dalga boyuna sahip olan ışımaları soğuracaktır. Farklı spektroskopik teknikler kullanılarak maddenin içyapısı hakkındaki bilgilerin elde edilmesi mümkün hale gelmiştir. Bunlardan birisi de Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) tekniğidir.

EPR tekniğinde katı, sıvı veya gaz halindeki bir maddenin atom ya da molekülünde eşlenmemiş bir elektronun manyetik momentinin durum değiştirmesi esas alınır. Burada temel ilke incelenecek yapının paramanyetik özelliğe sahip olmasıdır. Paramanyetik özellik gösteren moleküller kuvvetli bir manyetik alana konulduğunda elektron spinleri alanla etkileşerek alan ile aynı yönlü veya zıt yönlü olarak yönelirler. Bu spinlerden alanla aynı yönlü olanlar yüksek, zıt yönlü olanlar ise düşük enerji seviyesinde bulunurlar. Sistem, oluşan bu iki durum arasındaki enerji farkına eşit bir uyarılmaya maruz kaldığında bu iki durum arasında bir geçiş meydana gelir ve bu durum EPR spektrometresinde soğurma çizgisi olarak kaydedilir. Bu tür geçişleri inceleyen spektroskopi dalına EPR denir. İlk olarak 1945 yılında Rus fizikçi Evgeni Zavoisky tarafından gerçekleştirilmiştir (Abragam and Bleaney, 1970; Atherton, 1973; Weil and Bolton, 2007).

EPR geçişleri elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesinde meydana gelmektedir ($10 \mu\text{eV}$ ve $140 \mu\text{eV}$) ve EPR sadece spin durumları arasındaki geçişleri inceler. Spin geçişlerine etki eden kaynak sadece dışardan uygulanan manyetik alan değildir. Paramanyetik merkezde meydana gelen yerel manyetik alanlar da spin geçişlerine neden olabilir. Bu yerel manyetik alanlar paramanyetik iyonun etkileştiği spini sıfırdan farklı olan çekirdeklerden, elektronun yörüngesinden ve yakınında bulunan diğer paramanyetik merkezlerden dolayı oluşabilir. Bu etkileşmeler dolayısıyla EPR çalışmalarında eşlenmemiş elektronun yörüngesi ve etkileştiği çekirdekler hakkında ayrıntılı bilgiye ulaşılabilir. EPR spektrumundaki rezonans çizgilerinin genişliği ve bu çizgilerin yapısından yararlanarak eşlenmemiş elektronun yeri ve çevresi hakkında bilgi edinilebilir (Karabulut, 1998).

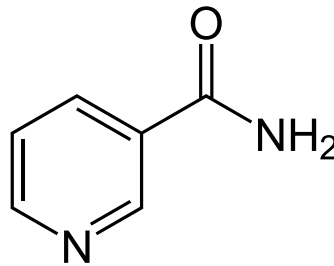
Geniş bir uygulama alanı bulunan EPR spektroskopisi yaygın olarak çeşitli bilim

dallarında kullanılmaktadır. Çalışma konuları arasında geçiş metal iyonu içeren yapılar, katı, sıvı, gaz fazındaki serbest radikaller, katılardaki değişik nokta kusurları, yüksek enerjili radyasyona maruz kalmış yapılar ve birden çok eşlenmemiş elektron içeren sistemler olabilir. EPR spektroskopisinde paramanyetik maddeler incelenebileceği gibi, değişik fiziksel veya kimyasal yöntemlerle paramanyetik hale getirilmiş diamanyetik özellikli kimyasal bileşikler de incelenebilir (Tapramaz, 1991).

Geçiş metal iyonları, diamanyetik özellik gösteren tek kristaller içine katkılандırıldığında yapı içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Elde edilen paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelendiğinde deneysel olarak spin-Hamiltoniyen parametrelerine ulaşılır. Bu şekilde paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir (Karabulut and Tapramaz, 1999b).

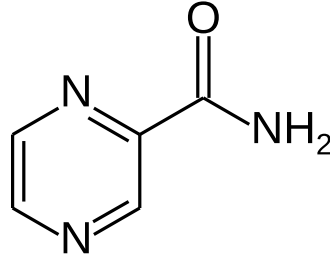
Elde edilen bu bilgiler; paramanyetik merkezin yerel simetrisi, eşlenmemiş elektronun taban durumu dalga fonksiyonu gibi bilgilerdir. Ayrıca optik soğurma spektrumu alınarak, taban durumunda bulunan eşlenmemiş elektronun uyarılmış durumları arasındaki geçiş enerjileri belirlenir (Abragam and Bleaney, 1970).

Tez çalışmasında kullanılan ligantlardan nikotinamid (veya niasinamid, Şekil 1.1), gıdalarda bulunan ve besin takviyesi ve ilaç olarak kullanılan bir B₃ vitamini şeklidir (Bender, 2003; World Health et al., 2009). Ek olarak, pellagrayı (niasin eksikliği) önlemek ve tedavi etmek için ağız yoluyla kullanılır. Bu amaçla nikotinik asit (niasin) kullanılabilirken, nikotinamid cilt kızarmasına neden olmama avantajına sahiptir (World Health et al., 2009). Krem olarak akne tedavisinde kullanılır (British Medical Association, 2015). Nikotinik asidin bir amididir ve suda çözünen bir vitamindir. Yan etkileri minimum olup yüksek dozlarda karaciğer sorunları ortaya çıkabilir (Knip et al., 2000). Nikotinamid içeren yiyecekler arasında maya, et, süt ve yeşil sebzeler bulunur (Burtis et al., 2012).



Şekil 1.1. Nikotinamidin şematik yapısı.

Pirazinamid (Şekil 1.2), izoniazid, rifampisin ve etambutol ile en etkili tüberküloz kemoterapisini oluşturan önemli bir ön sıradaki tüberküloz ilacıdır. Pirazinamid, önceden 9-12 ay olan tüberküloz tedavisinin 6 aya çekilmesinde önemli bir rol oynar (Somoskovi et al., 2004).

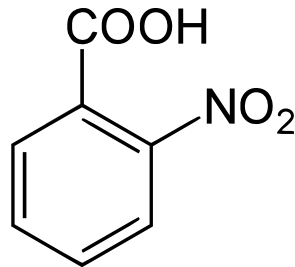


Şekil 1.2. Pirazinamidin şematik gösterimi.

Pirazinamidin tedaviyi kısaltma etkinliği, diğer tüberküloz ilaçları tarafından öldürülemeyen, asidik pH ortamlarında yaşayan düşük metabolik aktiviteye sahip özel bir bakteri popülasyonunu öldürme yeteneği ve ayrıca büyümeyen eski basilleri, yeni basillere göre daha etkili bir şekilde öldürme kapasitesi ile ilişkili görünmektedir (Mitchison, 1985).

Pirazinamid paradoksal bir tüberküloz ilacıdır. Şaşırtıcı bir şekilde canlı hücrelerde yüksek sterilizasyon aktivitesine rağmen, pirazinamid, nötr pH'a yakın normal kültür koşulları altında aynı aktiviteye sahip değildir (Tarshis and Weed, 1953).

2-Nitrobenzoik asit (Şekil 1.3) toksik bir madde olup, temas durumunda deriye veya göze hasar verebilir. Gıda sektöründe mesalamin yapımında kullanılmaktadır. Mesalamin bağırsak hastalıkları tedavisinde kullanılmakta olup, tedavi sonunda hastaların bağırsak ağrılarının azaldığı ve hastalığından dolayı kilo kaybının sona erdiği gözlenmiştir (Acar, 2020).



Şekil 1.3. 2-nitrobenzoik asidin şematik temsili.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Tekniği

EPR tekniği elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesinde yer alan ışıma ile incelenen paramanyetik sistemdeki eşlenmemiş elektronun manyetik momenti arasındaki etkileşmeyi esas alır. Sözü edilen manyetik momentin kaynağı, çok azı yörünge hareketlerinden olmak üzere, elektronun spin açısal momentumudur. Bu durum göz önüne alındığında EPR’de, katı, sıvı ve gaz fazındaki serbest radikaller, en az bir eşlenmemiş elektronu bulunan atomlar, moleküller veya geçiş metal iyonları, aktinit ya da lantanit iyonları içeren geçiş metal iyonları, katılardaki değişik nokta kusurları ve iletim elektronları bulunan sistemler incelenebilir.

Molekül yapı bilgilerinin çoğu soğurma spektrumlarından elde edilir. Bu bilgiler elektromanyetik ışımanın, incelenen madde üzerindeki etkileşimi sonucu soğurulmasının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Spektrumdaki çizgiler ve enerji bantları maddenin enerji seviyeleri arasındaki geçişlerini temsil eder. Bütün bantların ve çizgilerin frekansı iki seviye arasındaki enerji aralığının bir ölçüsü olarak gözlenir (Weil et al., 1994).

2.1.1. Açısal Momentum ve Manyetik Moment

Klasik mekanik ve kuantum mekaniğinde manyetik moment ile açısal momentum birbirleriyle orantılıdır. Açısal momentum ve manyetik moment klasik mekanikte sürekli değerler alırken, kuantum mekaniğinde ise hem açısal momentum hem de manyetik moment kuantumludur. Şekil 2.1’deki gibi xy düzleminde $\vec{r}$ yarıçaplı yörünge etrafında sabit büyüklükteki $\vec{v}$ hızı ile dolanan $-e$ yüklü, m kütleli bir elektronun $\vec{L}$ açısal momentumu z yönündedir. Bu durumda klasik olarak açısal momentum,

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

biçiminde elde edilmiş olur.

Kapalı yörünge üzerinde klasik olarak dolanan elektron, hareketine zıt yönde bir akım oluşturur ve bu akımın büyüklüğü,

$$i = \frac{ev}{2\pi r} \quad (2.2)$$

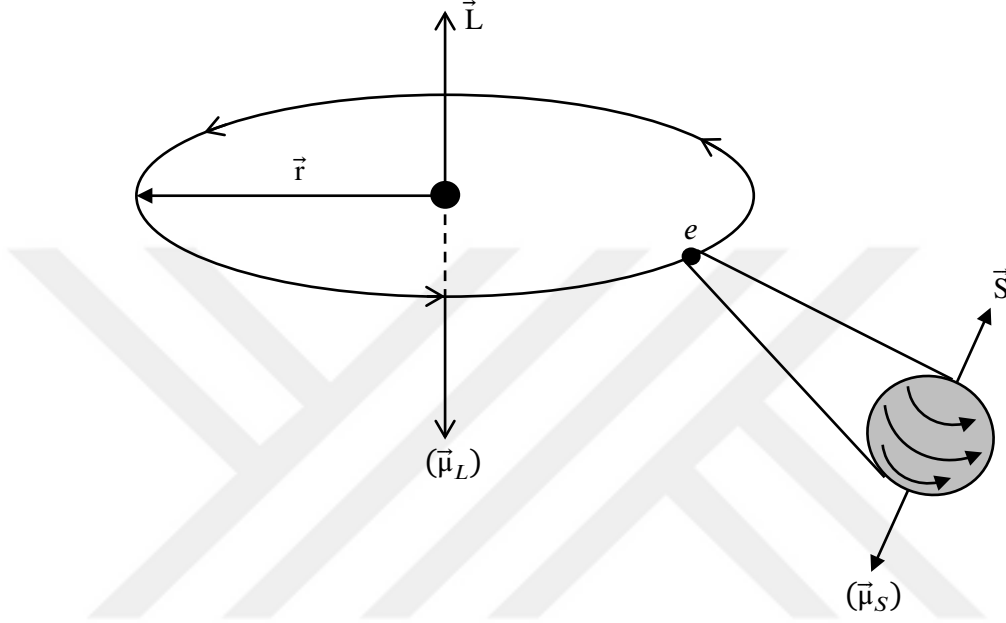
şeklindedir. Bu akımın meydana getireceği manyetik momentin büyüklüğü,

$$\mu = iA \quad (2.3)$$

olur. Burada $A = \pi r^2$ ve Denklem 2.2’de elde edilen akım değeri yerine yazılırsa, manyetik moment büyüklüğü,

$$\mu = \frac{ev}{2} r \quad (2.4)$$

olarak elde edilir.



Şekil 2.1. Bohr yörüngesinde sabit hız büyüklüğüyle dolanmakta olan elektrona ait yörüngesel ve spin açısal momentum ile manyetik momentleri.

Parçacığın açısal momentumu ile manyetik dipol momentleri birbirine paralel olduğundan, birbirleriyle orantılı olmalıdır. Bu orantıyı elde etmek için, Denklem 2.4, m_e ile çarpılıp m_e ’ye bölünürse, manyetik momentin şiddeti,

$$\mu = \frac{e}{2m_e} m_e v r$$

şeklinde elde edilmiş olur. Vektörel olarak açısal momentum ve manyetik moment elektronun yük işaretinden dolayı birbirleriyle zıt yönlü olur:

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.5)$$

Elektronun Bohr manyetonu $\beta = e\hbar/(2m_e)$ ve açısal momentumun z yönünde kuantumlanmış olduğu göz önüne alınarak $L_z = m_l \hbar$ ifadeleri Denklem 2.5’te yerine yazılırsa, g orantı katsayısı olmak üzere, yörüngesel manyetik dipol momentin büyüklüğü,

$$\mu_L = -g\beta m_l \quad (2.6)$$

biçiminde yazılır. Burada belirtilen orantı katsayısı spektroskopik yarıлма çarpanı veya Landé g-çarpanı olarak bilinir. Sadece spin açısal momentum varsa yarıлма çarpanının değeri $g = 2$ ve yalnız yörüngesel açısal momentum varsa $g = 1$ değerini alır. Elektronlar atomun çekirdeği etrafında dönme hareketi yaptığından aynı anda yörüngesel ve spin açısal momentuma sahiptirler. Bundan dolayı g-çarpanı her iki açısal momentumdan da gelen katkıları içerir. Manyetik spin dipol momenti elektronun kendi içindeki yük dağılımından kaynaklanır. Yörüngesel dipol moment yaklaşımından, spin açısal momentumun z yönünde kuantumlandığı kabul edilerek $S_z = m_s \hbar$ ifadesinin yardımıyla, spin dipol momentin büyüklüğü,

$$\mu_S = -g \frac{\beta}{\hbar} S_z = -g\beta m_s \quad (2.7)$$

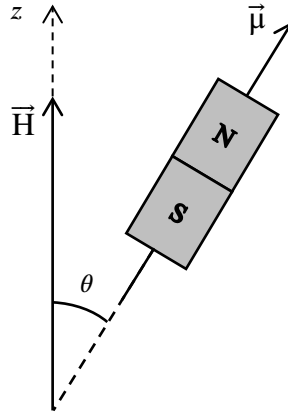
biçiminde yazılır.

2.1.2. Manyetik Alandaki Dipolün Enerjisi ve EPR’de Rezonans Şartı

Manyetik dipol moment $\vec{\mu}$ olan bir parçacık $\vec{H}$ şiddetindeki bir manyetik alan içerisine bırakılırsa dipol momentin alanla etkileşme enerjisi,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu H \cos \theta \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada θ açısı, Şekil 2.2’de görüldüğü gibi manyetik dipol moment vektörü $\vec{\mu}$ ile manyetik alan vektörü $\vec{H}$ arasındaki açıdır.



Şekil 2.2. z yönünde uygulanan $\vec{H}$ manyetik alanındaki $\vec{\mu}$ dipol momenti

Eğer parçacık elektron ise, spininden dolayı manyetik alan içerisinde kazandığı enerji,

$$E = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.9)$$

olarak yazılabilir. Manyetik alan z eksenini boyunca uygulandığında elektron spinini z eksenini boyunca kuantumlanır. Böylece enerji bağıntısı,

$$E = g\beta S_z H_z = g\beta H_z m_s \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilmiş olur. Elektron $S = 1/2$ spin değerine sahip olup S_z bileşenleri m_s ile gösterilir. m_s , $-S$ 'den $+S$ 'ye kadar değerler alabilir. $S = 1/2$ için $m_s = \pm 1/2$ değerlerini alır. Bu değerler Denklem 2.10'da yerine konulursa iki farklı enerji durumu elde edilir:

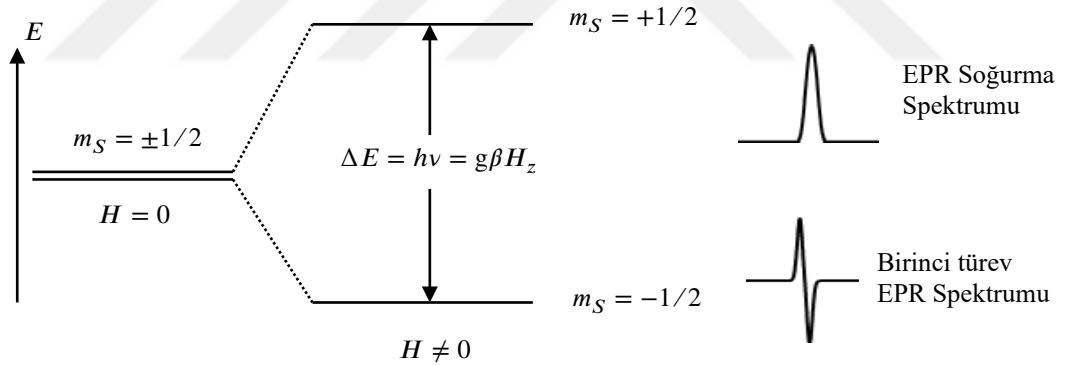
$$E_{1/2} = \frac{1}{2} g\beta H_z \quad (2.11)$$

$$E_{-1/2} = -\frac{1}{2} g\beta H_z$$

Bu iki durum arasındaki enerji farkı ise,

$$\Delta E = E_{1/2} - E_{-1/2} = g\beta H_z \quad (2.12)$$

şeklinde bulunur. Bu iki düzey arasında bir geçiş olabilmesi, Şekil 2.3'teki gibi bu enerji farkına eşit bir elektromanyetik dalga gönderilmesi ile olur.



Şekil 2.3. Elektronun dış manyetik alan içinde enerji düzeylerinin yarılması ve rezonans koşulu sağlandığındaki soğurma sinyali ve birinci türev EPR spektrumu.

Böylece Denklem 2.12,

$$h\nu = g\beta H_z \quad (2.13)$$

şeklinde yazılır (Assenheim, 1966). Bu ifade ise EPR spektroskopisinin temelini oluşturur. Serbest elektron için $g = 2,0023$ olup $\nu = 9,5 \text{ GHz}$ frekanslı bir mikrodalga için EPR geçişi $H = 3390 \text{ G}$ 'de gözlenir (Tapramaz, 1991).

2.1.3. Spin Hamiltoniyeni

Bir paramanyetik merkez ya da radikalde eşlenmemiş tek bir elektron dışardan uygulanan bir manyetik alanla etkileşmiş olsaydı gözlenen EPR spektrumu Şekil 2.3'teki gibi tek çizgi olurdu. Eşlenmemiş elektronun civarında spini sıfırdan farklı ($I \neq 0$) bir çekirdek varsa, çekirdek sahip olduğu manyetik momentten dolayı manyetik alan meydana getirecektir. Böylece elektrona etki eden toplam ya da etkin manyetik alan ($\vec{H}_{et}$), dışardan uygulanan manyetik alan ($\vec{H}$) ile elektronun etkileştiği çekirdeğin yerel manyetik alanının ($\vec{H}_c$) toplamı,

$$\vec{H}_{et} = \vec{H} + \vec{H}_c \quad (2.14)$$

şeklinde olur. Eğer spektrumda birden çok çizgi gözleniyorsa buna neden olan farklı etkileşmeler aranır. İncelenen paramanyetik yapıya $\vec{H}$ manyetik alanı uygulandığında, bu manyetik alan ile elektron spini arasında oluşan enerji (elektron Zeeman), benzer şekilde manyetik alan ile çekirdek spini arasındaki etkileşim (çekirdek Zeeman), elektron spini ile çekirdek spini arasında oluşan aşırı ince yapı enerjisi ve benzeri etkileşim enerjileri spin Hamiltoniyenine ek terimler getirir. Genel olarak enerji Hamiltoniyeni,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{\mathcal{H}}_c + \hat{\mathcal{H}}_{aiy} + \dots \quad (2.15)$$

olarak yazılır.

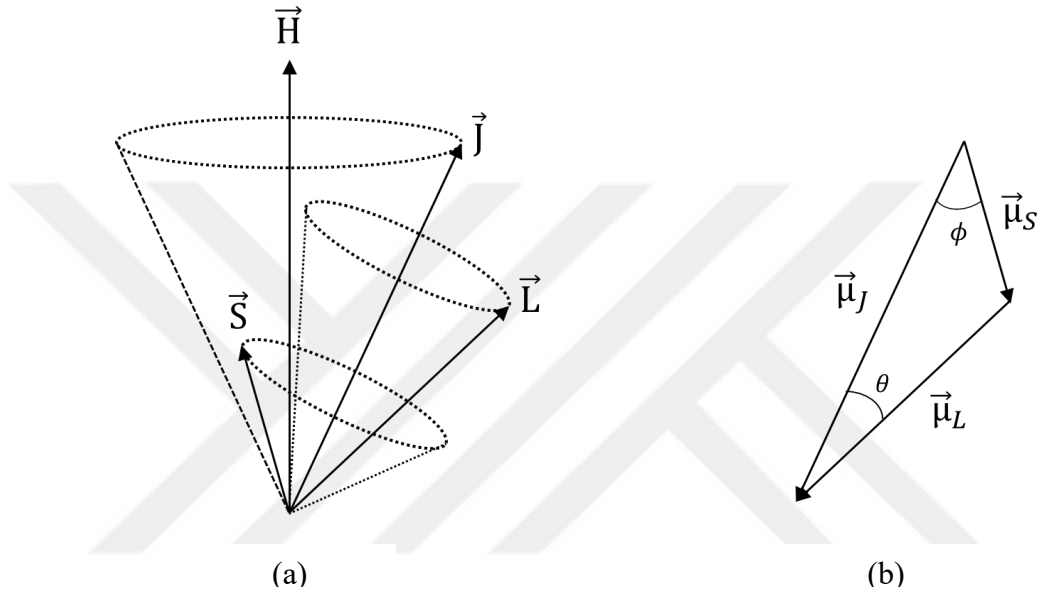
2.1.4. Spin Yörünge Etkileşmesi ve g Çarpanının Bulunması

EPR'de rezonans şartı serbest bir elektronun spin manyetik momenti kullanılarak $g\beta H_z = h\nu$ olarak elde edilir. Serbest elektron demek, elektronun, içinde atomun yer aldığı kristal yapı veya molekül tarafından oluşturulan alanlardan etkilenmemesi demektir. Böylece saf spin hareketi için g değeri 2, saf yörünge hareketi için de g değeri 1 olmalıdır. Halbuki gerçekte bu değer göreceli hareketin de etkisiyle $g_e = 2,002319288$ olarak bulunmuştur (Harriman, 1978).

Hem yörünge hem de spin hareketi yaptığından dolayı, paramanyetik bir merkezde bulunan elektronun g değerine her iki hareketten de katkı gelir. Şekil 2.4'te olduğu gibi Russel-Saunders ya da spin-yörünge çiftlenimi göz önüne alındığında, bu değer şu şekilde bulunur:

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.16)$$

Buradaki g_j spektroskopik yarıma çarpanı ya da Landé faktörü olarak bilinir (Weil et al., 1994). g faktörü paramanyetik sistemlerin açıklanmasında ayırt edici bir özelliğe sahiptir. g faktörünün değeri, sadece düşük viskoziteli çözeltilerdeki organik serbest radikaller gibi izotropik sistemlerde manyetik alandan bağımsızdır ve diğer sistemlerin çoğunda numunenin alan içindeki yönelimine göre değişmekte olup anizotropiktir. Anizotropik sistemlerde, g kristal doğrultusuna bağlı olarak farklı değerler alırken, izotropik sistemlerde tek bir değer almaktadır (Tabner, 1976).



Şekil 2.4. (a) Serbest bir elektronun $\vec{H}$ manyetik alanında Russel-Saunders çiftlenimi şeklindeki açısal momentum vektörleri (b) Bu açısal momentumlara karşılık gelen manyetik moment vektörleri.

Paramanyetik iyonun oluşturduğu merkezin g faktörü, spin yörünge etkileşmesi sonucunda yörüngeler belirli geometrik yapıda olduğundan manyetik alan içinde yönelime bağlı olur. Dış manyetik alan uygulandığında bu geometrik yapılar değişebilir. Paramanyetik merkezde bulunan eşlenmemiş elektronun bir yörüngesi olduğundan g faktörüne spinden de yörüngeden de katkı gelir.

Sonuçta, tüm bu etkileşmeler yönelime bağlı bir $\vec{g}$ tensörü içinde toplanır ve elektron Zeeman enerjisi ya da etkin spin Hamiltoniyen terimi,

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (2.17)$$

biçiminde olur.

x, y, z koordinat sisteminde $\vec{H}$ ile $\vec{S}$ vektörleri

$$\vec{H} = H_x \hat{i} + H_y \hat{j} + H_z \hat{k} \quad (2.18a)$$

$$\vec{S} = S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k} \quad (2.18b)$$

ve $\vec{g}$ tensörü de

$$\vec{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

şeklinde yazılırsa, Denklem 2.17'deki spin Hamiltoniye terimi daha açık olarak,

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

biçiminde yazılmış olur. Denklem 2.17 ifadesinden etkin alanı,

$$\vec{H}_{et} = \frac{1}{g_e} \vec{g}^T \cdot \vec{H} \quad (2.21a)$$

ya da,

$$\vec{H}_{et}^T = \frac{1}{g_e} \vec{H}^T \cdot \vec{g} \quad (2.21b)$$

biçiminde yazabiliriz. Buradan etkin alanın büyüklüğü,

$$H_{et} = \left[\left(\frac{1}{g_e} \vec{g}^T \cdot \vec{H} \right)^T \left(\frac{1}{g_e} \vec{g}^T \cdot \vec{H} \right) \right]^{1/2} \quad (2.22a)$$

yazılarak bulunur. İç çarpım yer değiştirmeden bağımsız olduğundan Denklem 2.22a,

$$H_{et} = \frac{1}{g_e} \left[(\vec{g}^T \cdot \vec{H})^T (\vec{g}^T \cdot \vec{H}) \right]^{1/2} = \frac{1}{g_e} [\vec{H}^T \cdot (\vec{g} \cdot \vec{g}^T) \cdot \vec{H}]^{1/2} \quad (2.22b)$$

$$H_{et} = \frac{H}{g_e} [\vec{n}^T \cdot (\vec{g} \cdot \vec{g}^T) \cdot \vec{n}]^{1/2} \quad (2.22c)$$

biçiminde yazılabilir. Burada $\vec{n}$, $\vec{H}$ yönünde birim vektör olmak üzere,

$$\vec{H} = H \vec{n} \quad (2.23a)$$

$$\vec{n} = (\cos \theta_x \hat{i} + \cos \theta_y \hat{j} + \cos \theta_z \hat{k}) = (c_x \hat{i} + c_y \hat{j} + c_z \hat{k}) \quad (2.23b)$$

$$\vec{n} = \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.23c)$$

şeklinde yazılır. Buna göre, ölçülen ve yönelime bağlı g^2 değeri,

$$g^2 = \vec{n}^T \cdot (\vec{g} \cdot \vec{g}^T) \cdot \vec{n} \quad (2.24a)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifade daha açık olarak

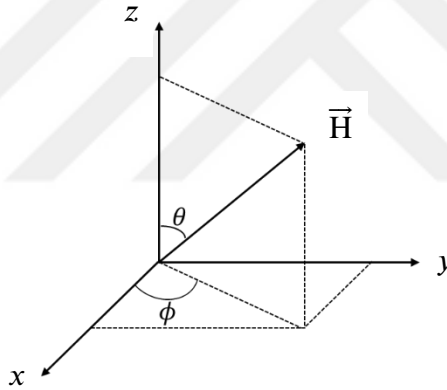
$$g^2(\theta) = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.24b)$$

biçiminde yazılabilir. Seçilen keyfi bir koordinat sisteminde oluşturulan $\bar{g}$ tensör elemanları manyetik alan xy , zx , yz düzlemi içinde kalacak şekilde kristalin döndürülmesi ile elde edilir.

Yön kosinüsleri küresel koordinatlarda

$$\begin{aligned} c_x &= \sin \theta \cos \phi \\ c_y &= \sin \theta \sin \phi \\ c_z &= \cos \theta \end{aligned} \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilir (Şekil 2.5). $\vec{H}$ manyetik alanı xz düzlemi içinde kalacak şekilde yani y eksenini etrafında ($\phi = 0^\circ$), θ açısı 0° ile 180° arasında değiştirildiğinde, $c_x = \sin \theta$, $c_y = 0$ ve $c_z = \cos \theta$ olur.



Şekil 2.5. Deneyisel koordinat sisteminde $\vec{H}$ manyetik alan vektörü ve küresel koordinatlardaki açılar.

Bu ifadeler Denklem 2.24b'de yerlerine yazılırsa

$$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta \quad (2.26)$$

biçimine dönüşür. Benzer işlemler diğer eksenler için de yapıldığında $g^2(\theta)$ fonksiyonları Tablo 2.1'de görüldüğü gibi elde edilir. $\bar{g}$ tensörü gerçek, simetrik ve ikinci dereceden bir tensördür. Tablo 2.1'deki $g^2(\theta)$ fonksiyonlarında $g^2(\theta)_{ii}$ terimleri iki kez $g^2(\theta)_{ij}$ ($g_{ij} = g_{ji}$; $i, j = x, y, z$) terimleri ise birer kez kullanılmıştır.

$\bar{g}$ tensörü uygun bir benzerlik dönüşümü kullanılarak köşegenleştirilebilir.

Tablo 2.1. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $g^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri

Dönme eksenini	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$(gg)_{zz}^2(\theta) = (gg)_{xx} \cos^2 \theta + (gg)_{yy} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$(gg)_{yy}^2(\theta) = (gg)_{zz} \cos^2 \theta + (gg)_{xx} \sin^2 \theta + 2(gg)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$(gg)_{xx}^2(\theta) = (gg)_{yy} \cos^2 \theta + (gg)_{zz} \sin^2 \theta + 2(gg)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

Benzerlik dönüşüm matrisine $\vec{R}$, diyagonal g^2 tensörüne de $(\bar{g}^2)_d$ denilirse,

$$(\bar{g}^2)_d = \vec{R} \cdot \bar{g}^2 \cdot \vec{R}^T \quad (2.27a)$$

$$(\bar{g}^2)_d = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (gg)_{xx} & (gg)_{xy} & (gg)_{xz} \\ (gg)_{yx} & (gg)_{yy} & (gg)_{yz} \\ (gg)_{zx} & (gg)_{zy} & (gg)_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{yx} & R_{zx} \\ R_{xy} & R_{yy} & R_{zy} \\ R_{xz} & R_{yz} & R_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.27b)$$

$$(\bar{g}^2)_d = \begin{bmatrix} (g_x)^2 & 0 & 0 \\ 0 & (g_y)^2 & 0 \\ 0 & 0 & (g_z)^2 \end{bmatrix} \quad (2.27c)$$

biçiminde elde edilen g_x , g_y ve g_z matrisin köşegen elemanları olup $\bar{g}$ tensörünün esas eksen değerleridir. İzotropik g değeri, elde edilen $\bar{g}$ tensörünün esas eksen değerlerinin ortalamasıdır ve

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (2.28)$$

olur.

Tüm yönelimler için kaydedilen spektrumlarda g değerleri aynı ($g_x = g_y = g_z$) ise $\bar{g}$ tensörü izotropiktir denir.

Elde edilen g değerlerinden ikisi birbirine eşit ($g_{\perp} = g_x = g_y$) diğeri farklıysa ($g_{\parallel} = g_z$), bu durum eksensel simetrik $\bar{g}$ tensörüne karşılık gelir. Buradaki esas eksen değerlerinden $g_{\parallel}$ manyetik alan simetri eksenine paralel olduğunda, $g_{\perp}$ ise manyetik alan simetri eksenine dik olduğunda ölçülür ve ortalaması,

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \quad (2.29)$$

şeklinde yazılır. Esas eksen değerleri arasındaki fark spektrum çizgi genişliğinden büyükse bu durum toz kristal spektrumlarında gözlenebilir (Atherton, 1973). Kaydedilen spektrumlarda $g_x \neq g_y \neq g_z$ ise yerel simetri rombiktir ve g_{izo} değeri Denklem 2.28'den bulunabilir (Atherton, 1973; Karabulut, 1998; Tapramaz, 1991).

2.1.5. Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

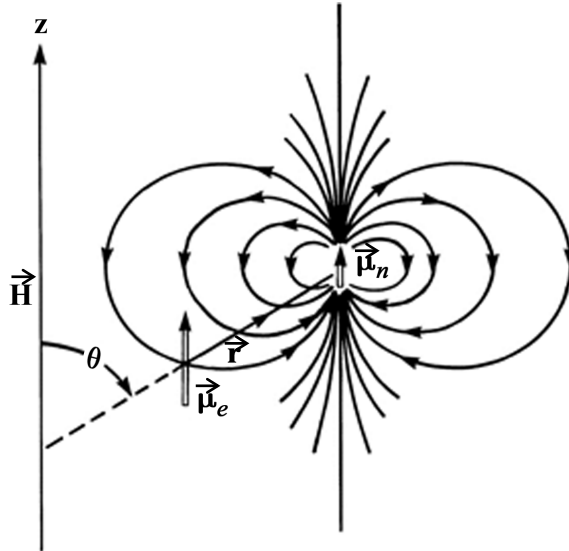
Eşlenmemiş elektron ve çekirdek arasında olan etkileşme aşırı ince yapı etkileşmesi olarak adlandırılır. EPR tekniğiyle gözlemlenen sistemlerde iki temel aşırı ince yapı etkileşmesi kaynağı vardır: manyetik alanın yöneliminden bağımsız ortaya çıkan izotropik etkileşme (Fermi etkileşmesi) ve manyetik alanın yönelimine bağlı, çekirdek ile eşlenmemiş elektron arasındaki dipolar etkileşmeler sonucu görülen anizotropik etkileşmelerdir.

2.1.5.1. İzotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Klasik mekanikte elektron ve çekirdeğin manyetik dipol momentlerini z ekseninde yönlendirecek sabit bir dış $\vec{H}$ manyetik alanı uygulanmışsa bu durumda bu iki dipol arasındaki dipol–dipol etkileşme enerjisi aşağıdaki gibi verilir (Weil and Bolton, 2007):

$$E_D = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right] \mu_{nz} \mu_{ez} = -H_{yerel} \mu_{ez} \quad (2.30)$$

Burada, θ dipollerin merkezinden geçen doğru ile manyetik alan arasındaki açı, $\vec{r}$ iki dipol arasındaki uzaklık, μ_{ez} ve μ_{nz} ise sırasıyla elektron ve çekirdek manyetik dipol momentlerinin z bileşenleridir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Elektron ve çekirdek spini sonucunda, dış manyetik alanın uygulanmasıyla z ekseninde yönelmiş $\vec{\mu}_e$ ve $\vec{\mu}_n$ manyetik momentleri (Weil et al., 1994).

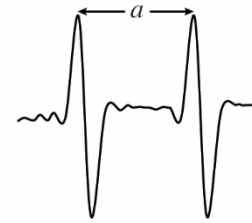
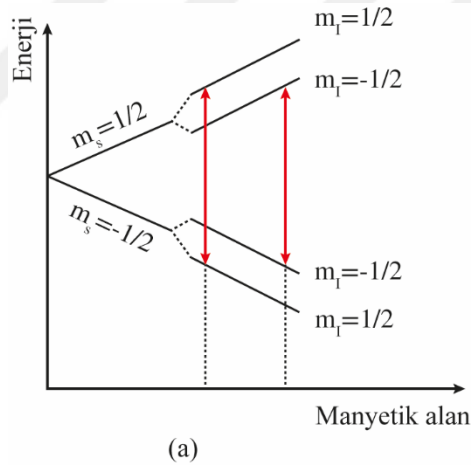
Uzayda elektron sabit bir noktada yerleşmediğinden, elektronun bulunma ihtimalinin olduğu tüm konumlar için etkileşme enerjisinin ortalaması bulunmalıdır.

Atomik s yörüngelerindeki elektronun yönelimleri eşit olacağından yerel manyetik alanın ortalama değeri, bir küre üzerindeki $\cos^2 \theta$ 'nın ortalama değerinin Denklem 2.30'a eklenmesiyle bulunabilir:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi} = \frac{1}{3} \quad (2.31)$$

Buna göre, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ olduğundan Denklem 2.30'daki H_{yerel} kaybolur. Buna göre elektronun s yörüngelerindeki dağılımı küresel simetrik olduğundan aşırı ince yapı yarılmasının kaynağı dipol-dipol etkileşmesi olamaz. Buna göre eşlenmemiş elektron ile çekirdek arasında yönelime bağlı olmayan bu etkileşmeye Fermi ya da izotropik aşırı ince yapı etkileşmesi denir.

Fermi etkileşmesi ancak elektronun çekirdeğin içinde bulunma ihtimali sıfırdan farklı ise gerçekleşebilir. Atomik s yörüngelerinde bulunan elektron bu koşulu sağlar. Ancak elektronun $p, d, f, \dots$ atomik yörüngelerde bulunması bu koşulu sağlamaz. Çünkü $p, d, f, \dots$ yörüngelerinin hepsi çekirdekte düğümlere sahiptir.



Şekil 2.7. Yerel manyetik alan varken (a) rezonans şartını sağlayan izinli geçişler (b) EPR spektrumu.

Buradan hareketle Fermi, elektron ve çekirdeğin manyetik dipol momentlerinin etkileşme Hamiltoniyeninin,

$$\mathcal{H}_{aiy}^F = \frac{8\pi}{3} g g_N \beta \beta_N |\psi(0)|^2 \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.32)$$

şeklinde yazılacağını göstermiştir (Fermi, 1930). Sabitler a ile gösterilirse,

$$\mathcal{H}_{aiy}^F = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.33)$$

olur. Burada a değeri izotropik aşırı ince yapı sabitidir ve elektronun çekirdek içinde

bulunma olasılığı $|\psi(0)|^2$ ile orantılıdır. Bu değer yerel alanın yokluğunda tek, yerel alanın varlığında ise gözlenen sinyal yerine iki ayrı sinyal arasındaki farkın ölçüsü olarak alınır (Weil et al., 1994) (Şekil 2.7).

2.1.5.2. Anizotropik Aşırı İnce Yapı Etkileşmesi

Sıvı ve gaz fazında dipolar kısmın ortalama değeri moleküllerin rastgele ve hızlı dönme hareketlerinden dolayı sıfırdır. Dolayısıyla alınan EPR spektrumlarında yalnızca izotropik kısım gözlenir. Katı fazdaki bir sistemde dipolar ve Fermi etkileşmesi toplam aşırı ince yapı etkileşmesidir. Bu toplamı bulmak için öncelikle kaynağı dipolar etkileşme olan aşırı ince yapı etkileşme terimi oluşturulmalıdır. Toplam aşırı ince yapı etkileşme terimini içeren (Fermi ve dipolar etkileşme) spin Hamiltoniyeni, h Planck sabiti, $\bar{\bar{A}}$ tensörü ise gerçek ve simetrik toplam aşırı ince yapı etkileşme tensörü olma üzere,

$$\hat{\mathcal{H}}_{aiy} = h \vec{S} \cdot \bar{\bar{A}} \cdot \vec{I} \quad (2.34)$$

biçiminde yazılabilir. Elde edilen aşırı ince yapı Hamiltoniyeni matris biçiminde,

$$\hat{\mathcal{H}}_{aiy} = h \begin{bmatrix} S_x & S_y & S_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre sırasıyla elektron–Zeeman, çekirdek–Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşme terimlerini içeren toplam spin Hamiltoniyeni,

$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot \bar{\bar{g}} \cdot \vec{S} - \beta_N \vec{H} \cdot \bar{\bar{g}}_N \cdot \vec{I} + h \vec{S} \cdot \bar{\bar{A}} \cdot \vec{I} \quad (2.36)$$

şekline dönüşmüş olur. Yönetime bağlı aşırı ince yapı sabitinin elemanlarını bulmak için $\bar{\bar{g}}$ tensöründe takip edilen yöntem burada da geçerli olup Denklem 2.24a'ya benzer şekilde,

$$A^2 = \left(\bar{\bar{A}}^T \cdot \vec{n} \right)^T \cdot \left(\bar{\bar{A}}^T \cdot \vec{n} \right) = \vec{n}^T \cdot \left(\bar{\bar{A}} \cdot \bar{\bar{A}}^T \right) \cdot \vec{n} \quad (2.37)$$

yazılabilir. Denklem 2.37 matris biçiminde yazılırsa,

$$A^2(\theta, \phi) = \begin{bmatrix} c_x & c_y & c_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (AA)_{xx} & (AA)_{xy} & (AA)_{xz} \\ (AA)_{yx} & (AA)_{yy} & (AA)_{yz} \\ (AA)_{zx} & (AA)_{zy} & (AA)_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_x \\ c_y \\ c_z \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

şeklini almış olur. Burada yön kosinüsleri olarak Şekil 2.5'te gösterilen koordinat sistemindeki manyetik alan ve açılar ile Denklem 2.25 kullanılmıştır. Birbirine dik üç farklı düzlem için işlem yapıldığında elde edilen $A^2(\theta)$ ifadeleri bulunarak yönetime

bağıllık elde edilir. Bu değerler Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. Seçilen deneysel eksen sistemine göre $A^2(\theta)$ fonksiyonlarının yön kosinüslerine göre ifadeleri

Dönme ekseni	Manyetik alan ile paralel düzlem	$g^2(\theta)$ Fonksiyonu
z	xy	$(AA)_{zz}^2(\theta) = (AA)_{xx} \cos^2 \theta + (AA)_{yy} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xy} \sin \theta \cos \theta$
y	zx	$(AA)_{yy}^2(\theta) = (AA)_{zz} \cos^2 \theta + (AA)_{xx} \sin^2 \theta + 2(AA)_{xz} \sin \theta \cos \theta$
x	yz	$(AA)_{xx}^2(\theta) = (AA)_{yy} \cos^2 \theta + (AA)_{zz} \sin^2 \theta + 2(AA)_{yz} \sin \theta \cos \theta$

$A^2(\theta)$ 'nın esas eksen değerlerine A_x, A_y, A_z denilirse,

$$a = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (2.39)$$

olur. $A_x = A_y = A_z$ durumunda $\bar{A}$ tensörü izotropik olup kristalin her yönelimi için elde edilen ince yapı değeriyle toz kristalin spektrumundan elde edilen değer aynı olacaktır. İkinci durum ise $A_x = A_y \neq A_z$ eksensel simetrik durumu olup $A_{\parallel} = A_z$ ve $A_{\perp} = A_x = A_y$ olarak alındığında izotropik a değeri,

$$a = \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2.40)$$

şeklinde yazılır. Diğer bir durum ise, $A_x \neq A_y \neq A_z$ olarak bilinen anizotropik durumdur ve rombik simetri olarak adlandırılır (Weil and Bolton, 2007).

EPR'de izinli geçişler için seçim kuralı $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$ 'dır. $S = 1/2$ ve $I = 1/2$ olan bir sistemde $|m_s, m_I\rangle$ bazında bu denklem çözüldüğünde EPR'de şiddetleri aynı olan iki çizgi gözlenir (Şekil 2.7).

2.2. Geçiş Metal İyonları

Geçiş metal, lantanit ve aktinit iyonları, yani $3d, 4d, 5d, 4f$ ve $5f$ grup elemanları, EPR araştırmalarının birçoğunun temel konularıdır (Kalkan et al., 1998; Kripal et al., 2009; Tapramaz et al., 2000; Zhang et al., 2014). Düşük konsantrasyondaki bu iyonların EPR spektrumlarının gözlenmesi, çizgi genişlikleri daha büyük olduğundan spektrumun tamamını görmek için düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmasına rağmen, serbest radikallerinkinden daha zor değildir. Her halükârda, bir iyonun spektrumunun tam anlamıyla nitelikli bir şekilde anlaşılması iyonun kendisi ve çevresinin detaylı bir şekilde göz önüne alınmasını gerektirir. Bu şekilde detaylı bir analizin sonuçları aşağıdaki bilgilerin elde edilmesini sağlar:

- i. Elementin belirlenmesi, öz değerklik durumu ve konfigürasyonu,
- ii. İyonun içinde bulunduğu kristal elektrik alanın simetrisi,
- iii. Spin Hamiltoniyendeki parametrelerin sayısal değerkleri.

Manyetik alanda serbest gaz iyonlarının davranışı Zeeman etkisinin çalışılmasıyla anlaşılabilir. Hâlbuki bu iyonlar yoğun ortamlara konulduklarında, manyetik alandaki davranışı ciddi bir şekilde değışir. Değişikliğin ortaya çıkmasının nedeni elektrik alan simetrisinin küreselden, kübik, eksensel, rombik ya da daha düşük simetriye düşmesidir. Bu yüzden serbest iyonda dejenere olan yörüngeler enerji ortamında birbirinden ayrılır. İyonun komşularının elektrik alanı ile etkileşmesi sonucunda enerji seviyelerinin nitel dizilimi elektrik alanın simetrisinden tahmin edilebilir.

2.3. Kristal Alan Teorisi

Metal iyonunun çevresindeki negatif iyonlar ya da diğerk grupların her biri ligant olarak adlandırılır. Bir geçiş metal iyonunun bir ya da daha fazla liganta koordine olmasından kompleks meydana gelir. Kompleksler farklı kimyasal, optik ve manyetik özellik gösterirler. En sık rastlanan komplekslerin koordinasyon geometrileri oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem biçiminde olanlarıdır.

Geçiş metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini açıklamak üzere kristal alan teorisi (KAT) geliştirilmiş olup KAT'a göre komplekslerde merkez atom ile ligantlar arasındaki etkileşme tümü ile elektrostattiktir. KAT ligantları noktasal negatif yük olarak kabul eder. Her ligant böylelikle kendi etrafında elektriksel alan oluşturur. Merkezdeki atom bu ligantları çekerken kendi aralarında da birbirini iteceklerinden, dört ligant tetrahedral veya kare düzlem, altı ligant ise oktahedral geometrili elektriksel alan oluşturacaktır. Ligantlarca oluşturulan bu elektriksel alanın simetrisi, kristallerdeki elektriksel alanın simetrisine benzetilerek KAT oluşturulmuştur.

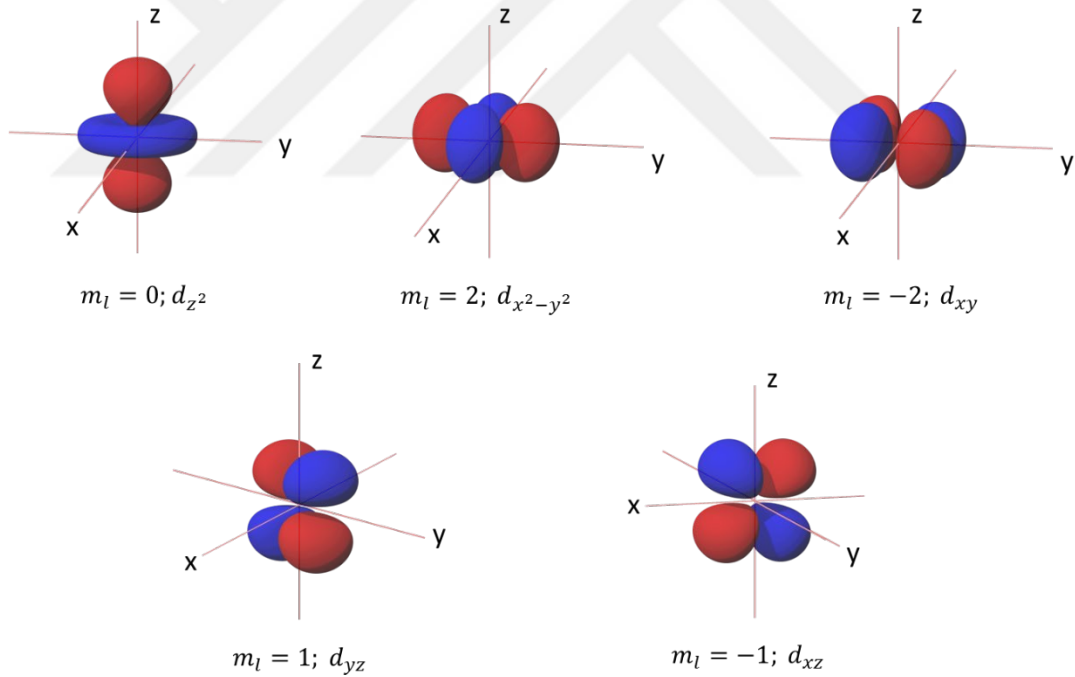
Kristal elektrik alandaki bir iyon için spin-yörünge eşlenme enerjisine göre kristal alan enerjisinin şiddeti çok önemlidir. Dikkate alınması gereken üç durum: zayıf, orta ve güçlü kristal alanlardır.

Spin-yörünge etkileşmesiyle karşılaştırıldığında zayıf kalan kristal alanlar birçok katıdaki lantanit veya aktinit iyonları tarafından temsil edilirler. Hem $4f$ hem de $5f$ elektronları diğerk elektronların oluşturduğu kristal alandan iyi korunmaktadır.

$3d$ ya da $4d$ grubunun pek çok iyonu için bulunan olağan oktahedral ya da tetrahedral (bazen bozulmuş) simetrisinin aksine $4f$ durumlarının birçoğunda bu alan trigonal simetriye sahiptir.

Orta kristal durumu kristal alan enerjisinin spin-yörünge bağlanma enerjisinden büyük olması anlamına gelir. Bu da genellikle birinci geçiş serilerinin iyonları için geçerlidir. d elektronları atomun dış bölgelerine yayılmış durumdadır ve kristal elektrik alanla kuvvetli bir şekilde etkileşmektedir. Bazı d elektronları diğerlerine göre bu alanla daha güçlü etkileşir ve sonuçta d orbitallerinde enerji yarılmaları gerçekleşir.

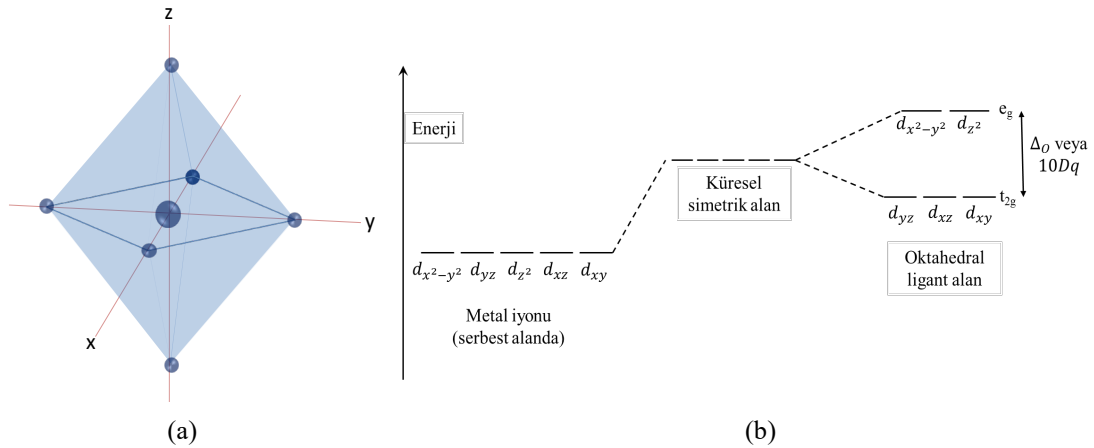
Güçlü kristal alan durumu $3d$ iyonu ve onun diamanyetik ligantları arasında kovalent bağ gerektirir. $3d$ elektronları arasındaki elektrostatik etkileşme her bir elektronun kristal alanla etkileşmesiyle karşılaştırıldığında zayıf kalır. Artık ilk yaklaşımda bile merkez iyonun yalnızca $3d$ elektronlarını düşünmek geçerli değildir. Daha doğrusu, ligant elektronları açıkça dikkate alınmalıdır.



Şekil 2.8. d orbitallerinin açısalları şematik gösterimi.

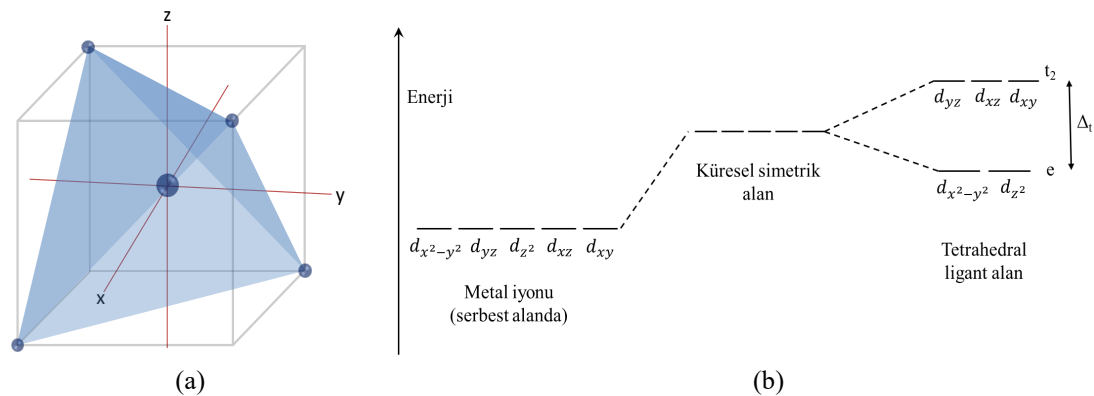
Geçiş metal iyonunda, serbest merkez atomun beş d orbitali eş enerjilidir (dejeneredir). Bu orbitallerden ikisinin ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) dilimleri x, y, z eksenleri boyunca yönelmiş, diğer üçünün (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) dilimleri koordinat eksenlerinin açılımları üzerinde yer almıştır (Şekil 2.8). Geçiş elementi kristal bir yapıya bağlandığında

çevredeki iyon veya ligantların etkisiyle bir kristal alan oluşur ve dejenerelik bozulur.



Şekil 2.9. (a) Oktahedral kompleks ve dik koordinat sistemi (b) Küresel ve oktahedral alanda d orbitallerinin enerji düzeylerinin gösterimi.

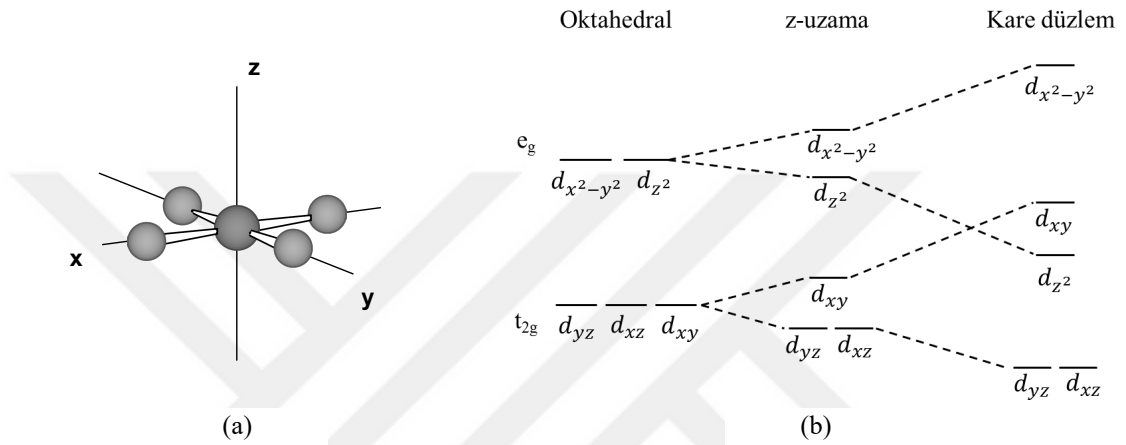
Oktahedral geometride, merkez atomu düzgün sekiz yüzlünün merkezinde, köşelerindeyse altı ligant yer alır. Düzgün sekiz yüzlü dik koordinat sistemine yerleştirilirse, bu sistemin merkezinde metal iyonu, x, y, z eksenleri üzerinde ise ligantlar bulunur (Şekil 2.9.a). Oktahedral kristal alana göre ligantların etkisiyle $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (e_g) orbitallerinin enerjisi artar, d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} (t_{2g}) orbitallerinin enerjisi ise azalır (Şekil 2.9.b). Bu iki enerji düzeyi arasında oluşan farka kristal alan yarıılma enerjisi denir ve Δ_o ya da $10Dq$ ile temsil edilir.



Şekil 2.10. (a) Tetrahedral kompleks ve dik koordinat sistemi (b) Küresel ve tetrahedral alanda d orbitallerinin enerji düzeylerinin gösterimi.

Tetrahedral komplekste, düzgün dört yüzlü (tetrahedron), küple ilgilidir. Merkez atom küpün merkezinde, dört ligant ise küpün ardışık dört köşesinde yer alır (Şekil 2.10.a). Bunlar birbirleri ile etkileştiğinde düzgün dört yüzlü elde edilir. Dik koordinat

sisteminde merkez atom merkezde bulunur. x, y, z eksenleri küpün yüzey merkezlerine yönelir. Merkezde bulunan d orbitallerinden d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_2) küpün kenar orta noktalarına yönelirken, diğer ikisi $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ (e) eksenler üzerinde yer alır ve küpün yüzey merkezlerine yönelen yüzey dilimlerine sahiptir. Tetrahedral kristal alan yarılması, oktahedral alan yarılmasının tam tersidir (Şekil 2.10.b). Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarılma enerjisi Δ_t , oktahedral kristal alan yarılma enerjisinden (Δ_0) oldukça küçüktür.



Şekil 2.11. (a) Kare düzlem kompleks ve dik koordinat sistemi (b) Oktahedral alana göre kare düzlem alanda d orbitallerinin enerji düzeylerinin gösterimi.

Kare düzlem komplekslerde ise, merkez atomu kare düzlemin merkezinde, dört ligant da köşelerinde yer alır (Şekil 2.11.a). Ligantların merkez atomuna yaklaşımları sonucu en fazla etkilenen $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerjisi, kare düzlem kristal alanda en yüksek seviyeye sahip olur. d_{xy} orbitalinin dilimleri x ve y eksenlerinin açısı ortayları üzerindedir ve enerjisi $d_{x^2-y^2}$ 'den düşüktür. Ligantlar sadece xy düzleminde bulunan kuşağı etkilediğinden, d_{z^2} orbitali ortalama enerji düzeyinden daha düşük enerjiye sahiptir. d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin xy düzleminde elektron yoğunluğu bulunmadığından, ligantlardan en az ve eşit olacak biçimde etkilenir (Şekil 2.11.b).

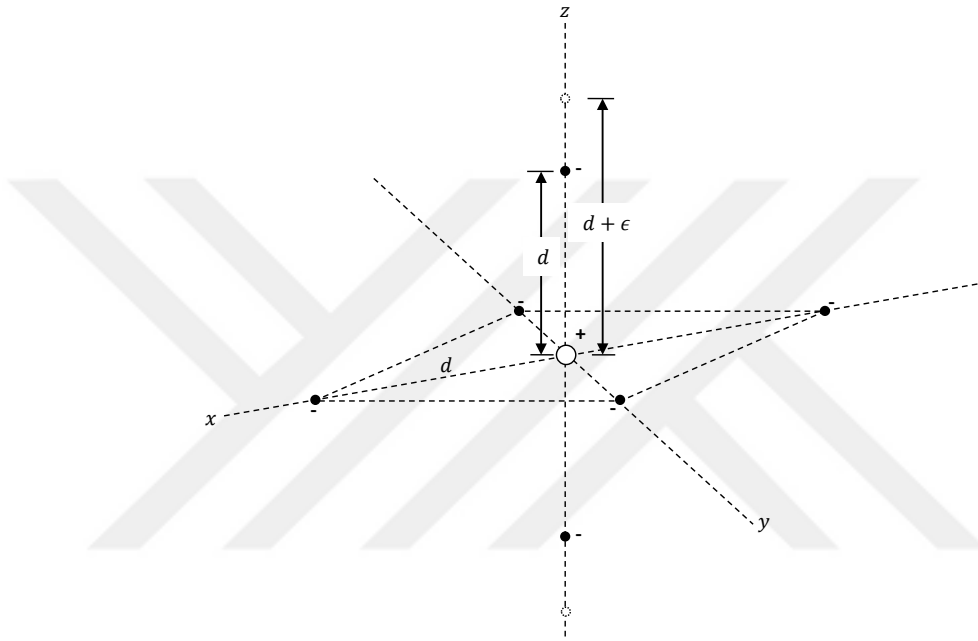
2.4. Kristal Alan Potansiyeli

Kristal elektrik alandaki bir iyonun enerji seviyelerinin hesaplanması kristal alan potansiyelinin şeklinin açıkça göz önüne alınmasını gerektirir. KAT'a göre ligantlar, negatif noktasal yüklerin kaynağı olması durumu hariç, açıkça göz önüne alınmaz. İlgili alanımızdaki kristal elektrik alanlar merkez manyetik iyonun etrafında noktasal negatif yüklerin düzgün bir şekilde dizilmesiyle oluşur. Sık sık karşılaştığımız bazı dizilişler

Tablo 2.3'teki gibidir. Tüm dizilişler küpe dayandığından (tetrahedron ve oktahedron küpün içine yerleştirilebilir) “kübik”ten daha açık terim kullanılmalıdır.

Tablo 2.3. Yük sayısına göre küpün üzerindeki yerleşim durumu ve simetri gösterimi

Yük sayısı	Konumu (... köşeleri)	Simetri gösterimi
4	Tetrahedron	Tetrahedral
6	Oktahedron	Oktahedral
8	Küp	Kübik



Şekil 2.12. Merkezdeki pozitif iyonun d kadar uzaktaki altı negatif iyonun (koyu daireler) oktahedral dizilişi; z eksenini boyunca ϵ kadar artarak oluşan tetragonal bozulma içi boş dairelerle gösterilmiştir.

Orijine yakın $\vec{r}$ yarıçap vektörüne sahip herhangi bir noktada, $\vec{R}_j$ uzaklığındaki negatif bir q_j yükünün V_j potansiyeli,

$$V_j = \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.41)$$

ile verilir. Dolayısıyla tüm noktasal yüklerin $\vec{r}$ de oluşturduğu toplam potansiyel,

$$V = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.42)$$

olur. Manyetik iyonun belirli yörüngelerindeki eşlenmemiş elektronların bu potansiyel ile etkileşimi esas ilgidir. Eğer bu elektronların $\vec{r}_i$ vektörüyle tanımlanan noktadaki yükü q_i ve potansiyeli V_i ise, W_{kr} potansiyel enerjisi,

$$W_{kr} = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.43)$$

ile verilir.

Noktasal yüklerin potansiyel formu bu yüklerin konfigürasyonu ve merkez manyetik iyonun d uzaklığı ile belirlenir. Şekil 2.12'den V_y 'nin $y = \pm d$ 'deki iki nokta yükten $\vec{r}_i$ uzaklıktaki noktadaki potansiyele katkısı,

$$V_y = q \left[(r^2 + d^2 - 2dy)^{-\frac{1}{2}} + (r^2 + d^2 + 2dy)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (2.44)$$

biçimindedir. Burada $y, \vec{r}$ 'nin üç bileşeninden biridir. x ve z eksenlerindeki yüklerden gelen V_x ve V_z potansiyel enerji katkılarının ifadeleri tam olarak Denklem 2.44'e benzer. Yapılan işlemler sonucunda ve $V_x + V_y + V_z = V(x, y, z)$ toplamının seri açılımı neticesinde,

$$\begin{aligned} V_{oct}(x, y, z) = & \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] \\ & - \frac{21q}{2d^7} \left[(x^6 + y^6 + z^6) \right. \\ & + \frac{15}{4} (x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) \\ & \left. - \frac{15}{14}r^6 \right] \end{aligned} \quad (2.45)$$

denklemini elde edilir. $3d$ elektronlu iyonlar için, yalnızca dört katlı terimler gereklidir; tüm ifade $4f$ elektronlu iyonlar için gereklidir. Sabit terim tüm seviyeleri eşit şekilde kaydırdığından, daha fazla dikkate alınmasına gerek yoktur.

Tetragonal simetrideki (Şekil 2.12) bir iyon için kristal potansiyeli,

$$\begin{aligned} V_{tgl} = & A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3}z^4 - 10r^2z^2 + r^4 \right) \right] \\ & + B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \end{aligned} \quad (2.46)$$

biçimindedir. Burada $A_t = -3qe/4$ ve $d + \epsilon$ ise z eksenindeki negatif yüklere orijinden uzaklık olup $B_c = 35q/4d^5$ 'tir. Ayrıca $\epsilon \ll d$ olduğu varsayılmaktadır. Bu tetragonal potansiyelin oktahedral potansiyel (Denklem 2.46'nın son terimi) ile tetragonal bozulma teriminin (ilk iki terim) toplamı olduğu bilinmelidir.

Kristal alanın etkisi d elektronlarının potansiyel enerjisini değiştirdiğinden $\langle J, m_j | \mathcal{H}_{kr} | J, m_j \rangle$ biçimindeki matris elemanları hesaplanmalıdır. Burada J ve m_j iyonun toplam açısal momentumuna ait olup $\mathcal{H}_{kr}$ kristal alan Hamiltoniyenidir. $\mathcal{H}_{kr}$ yalnızca potansiyel enerji işlemcisini kapsadığından, Denklem 2.45 ve 2.46'daki V_{oct}

ve V_{tgl} 'yi içeren matris elemanlarının çözümü gerekir. Orta şiddetteki kristal alanlarda bulunan iyonlar için Hamiltoniyenler,

$$\mathcal{H}_{oct} = \frac{\beta_c}{20} \left[35\hat{L}_z^4 - 30L(L+1)\hat{L}_z^2 + 25\hat{L}_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \right] + \frac{\beta_c}{8} (\hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4) \quad (2.47)$$

$$\mathcal{H}_{tgl} = H_{oct} + \alpha_t [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)] \quad (2.48)$$

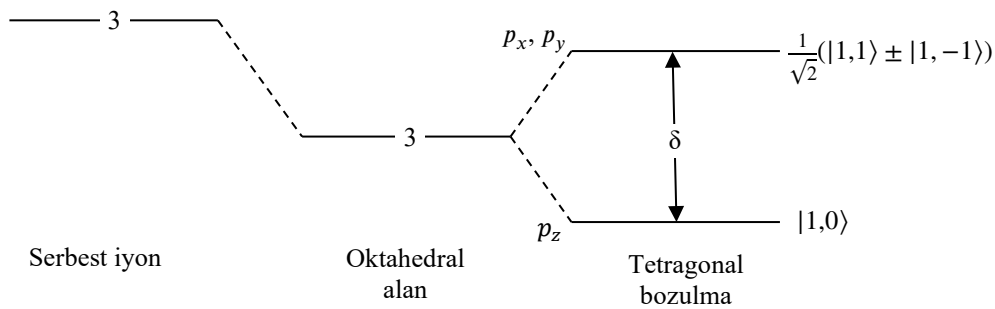
biçiminde bulunur. Burada β_c terimi B_c yerine, α_t ise A_t yerine yazılmıştır.

Tetrahedral bir alanda kristal alan Hamiltoniyeni β_c 'nin şiddeti ve işareti hariç Denklem 2.47 ile aynı olur. Orada β_c oktahedraldeki işaretin tersine sahiptir.

Örnek olarak oktahedral kristal alana yerleştirilmiş P halindeki ($L = 1$) bir iyonu ele alalım. Denklem 2.47'deki $\hat{L}_\pm^4$ ün terimleri, $L = 1$ için sıfır olmayan matris elemanları içermediğinden $\mathcal{H}_{oct}$ Hamiltoniyenine katkı sağlamaz. Sonuç olarak oktahedral bir alan P halindeki bir iyon için yörüngesel dejenereliği kaldırmaz. Tetragonal bozulmanın etkisi $\mathcal{H}_{oct}$ Hamiltoniyenine $\alpha_t [3\hat{L}_z^2 - L(L+1)]$ teriminin eklenmesiyle hesaplanabilir. Bu durumda Hamiltoniyenin matrisi,

$$\mathcal{H}_{tgl} = \begin{matrix} & \begin{matrix} |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{matrix} \\ \begin{matrix} \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (2.49)$$

şeklinde olur.



Şekil 2.13. Tetragonal alandaki yarılmayla birlikte oktahedral kristal alandaki P hal iyonunun enerji seviyelerinin kayması; Bu duruma karşılık gelen gerçel p_x ve p_y dalga fonksiyonları belirtilmiştir.

Bu yüzden eğer $\alpha_t > 0$ ise $|\pm 1\rangle$ durumlarının enerjisi α_t kadar artar ve $|0\rangle$ durumunun enerjisi $2\alpha_t$ kadar azalır (Şekil 2.13). Bu durum oktahedronun z eksenı boyunca uzayarak bozulmasına karşılık gelir (Şekil 2.12).

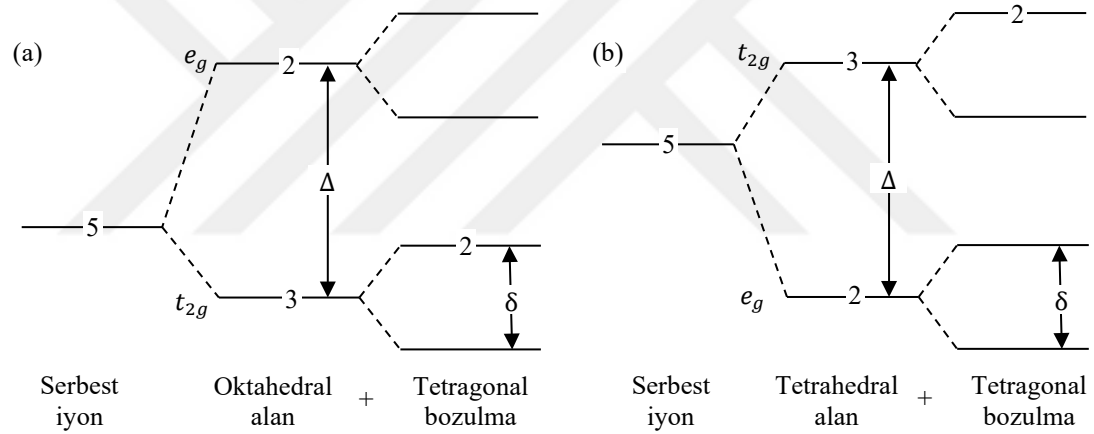
Oktahedral alandaki D hal iyonu için Hamiltoniye matrisi P hal iyonu için hesaplanan matrise benzer bir şekilde hesaplanabilir. $L = 2$ için açısal momentum matrislerine ihtiyaç vardır. Gerekli hesaplamaların ardından enerji öz değerleri;

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta \quad \text{üçlü dejenere} \quad (2.50a)$$

$$E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta \quad \text{ikili dejenere} \quad (2.50b)$$

olarak elde edilir.

Oktahedral alandaki $3d^1$ veya $3d^6$ iyonları için D hal seviyelerinin yarılması Şekil 2.14a'da gösterilmiştir. Yerleşimi $3d^4$ veya $3d^9$ olan iyonlar yarı dolu ya da tam dolu kabuğa göre birer elektronu eksik olduğundan pozitif boşluğa sahipmiş gibi düşünülür ve kristal potansiyelinin işareti değişir. Böylece Şekil 2.14a'daki seviyeler oktahedral alandaki $3d^4$ ve $3d^9$ iyonları için ters döner (Şekil 2.14b).



Şekil 2.14. Kristal alanda $3d^1$ veya $3d^6$ iyonları için D hal enerjilerinin yarılması (a) Oktahedral alan (b) Tetrahedral alan; $3d^4$ veya $3d^9$ iyonları için (a) Tetrahedral ve (b) Oktahedral alan.

Yörüngedeki dejenerelik, tetragonal bozulma teriminin uygulanması ile bir miktar daha kalkar. İlgili karakteristik determinantın açılımıyla, Şekil 2.13'teki tetragonal yarılma $\delta = 9\alpha_t$ olmak üzere, aşağıdaki enerjiler bulunur:

$$E_1 = +\frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta \quad (2.51a)$$

$$E_2 = +\frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta \quad (2.51b)$$

$$E_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta \quad (2.51c)$$

$$E_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{1}{3}\delta \quad \text{ikili dejenere} \quad (2.51d)$$

Eğer α_t negatif ise, z eksenindeki sıkışmaya karşılık gelmektedir, E_3 enerjili durum en aşağıda yer alır ve bundan dolayı bu durumda en alt seviyenin tüm yörüngesel dejenereliği kalkar (Şekil 2.14.b).

Oktahedral çevrede t_{2g} düzeyi tam dolmadan e_g düzeyine elektron yerleşmez. Her düzey, alabileceği elektron sayısının yarısını geçmedikçe düzeydeki hiçbir elektron eşleşemez. Aynı kuralları tetragonal çevre için de söyleyebileceğimiz gibi tüm kristal çevreler için de ifade edebiliriz. Kristal alan yarılmasının küçük olması durumunda, bu düzeyler yine dejenere davranabilirler ve oktahedral çevrede t_{2g} düzeyi tam dolmadan e_g düzeyine elektron geçebilir. Bundan dolayı zayıf alan durumunda toplam spin, kuvvetli kristal alan yarılması durumuna göre büyük olabilir. Bu ise yüksek spin (zayıf kristal alan) ve düşük spin (kuvvetli kristal alan) durumu olarak bilinir. Alçak ve yüksek spin durumları $3d^4$, $3d^5$, $3d^6$ ve $3d^7$ iyonlarında gözlenir. EPR'deki tek bir çekirdeğin çizgi sayısına katkısı $2I + 1$ olarak bilinir. Geçiş elementlerinde toplam spinin $S > 1/2$ olduğu durumlarda bu kurallar değişir.

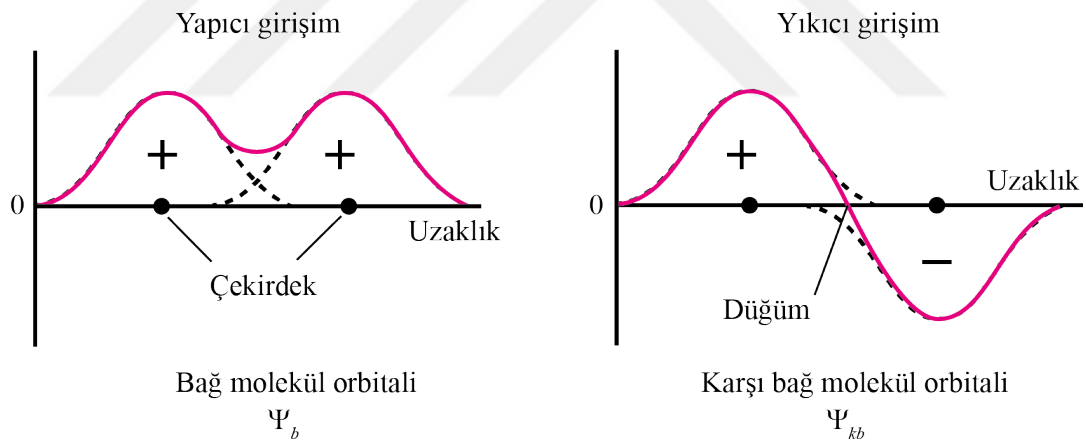
Serbest elektronun asıl spin açısal momentumu 2,00232 değerindeki g çarpanı ile temsil edilir. Bir atom ya da moleküldeki elektron aynı zamanda yörüngesel açısal momentuma da sahip olmalıdır. İlgili yörüngesel manyetik moment spin manyetik moment ile vektörel toplanır. Serbest atomlar için, manyetik alanda her bir atomik enerji seviyesine uygun Zeeman yarılması için g çarpanını elde etmek için Landé formülü (Denklem 2.16) kullanılır. Pek çok molekülün (radikaller dâhil) temel hali sıfır yörüngesel açısal momentuma sahip olduğundan g çarpanının tam olarak serbest elektron değerinde olduğu ümit edilir. Bununla beraber, büyük ihtimalle “saf spin” temel halin belli uyarılmış seviyelerle etkileşimi küçük miktarda temel hale yörüngesel açısal momentum katar. Bu etkileşme seviyelerin enerji ayrılmalarıyla ters orantılıdır. Bunun sonuçlarından birisi etkin g çarpanındaki değişimdir.

$3d^1$ iyonu için e_g seviyesi tetrahedral bir kristal alanda en aşağıda bulunur. İleri derecedeki bir tetragonal bozulma temel halin yörünge dejenereliğini tamamen kaldıracaktır (Şekil 2.14.b). Eğer Denklem 2.45'de α_t pozitif ise, d_{z^2} seviyesi en altta bulunur; aksi durumda, $d_{x^2-y^2}$ seviyesi en altta bulunacaktır (Weil and Bolton, 2007).

2.5. Moleküler Orbital Teori

Atomik orbitallerin birbirleri ile etkileşimlerini ve bunun sonucu olarak molekül orbitalleri oluşturması üzerine kurulan ve özellikle kovalent bağları açıklamada oldukça başarılı olan bir teoridir. Kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturacaklarını veya oluşturamayacaklarını açıklamaya çalışır. Merkez metal iyonu ile ligantlar arasında hem iyonik hem de kovalent etkileşimleri dikkate alır. Atomik orbitallerin doğrusal bileşimiyle moleküler orbitaller oluşur. Atomik orbital sayısı kadar moleküler orbital oluşur. Elektron dağılımı için Hund, Pauli ve Aufbau kuralları geçerlidir.

Atom orbitalleri s, p, d, f gibi harflerle adlandırılırken, moleküler orbitaller σ , σ^* , π , π^* , δ , δ^* ve n gibi sembollerle gösterilir. Orbitaller dalga fonksiyonu ile temsil edildiğinden iki atom orbitali birleştiğinde iki molekül orbitali oluşur. Bunlardan biri yapıcı girişim neticesinde bağ, diğeri ise yıkıcı girişim sonucunda karşı bağ molekül orbitalidir (Ψ_b : Bağ molekül orbitali, Ψ_{kb} : Karşı bağ molekül orbitali, Şekil 2.15) (Atkins and Friedman, 1997).



Şekil 2.15. Atom orbitallerinin girişimleriyle oluşan iki molekül orbitali (Atkins and Friedman, 1997).

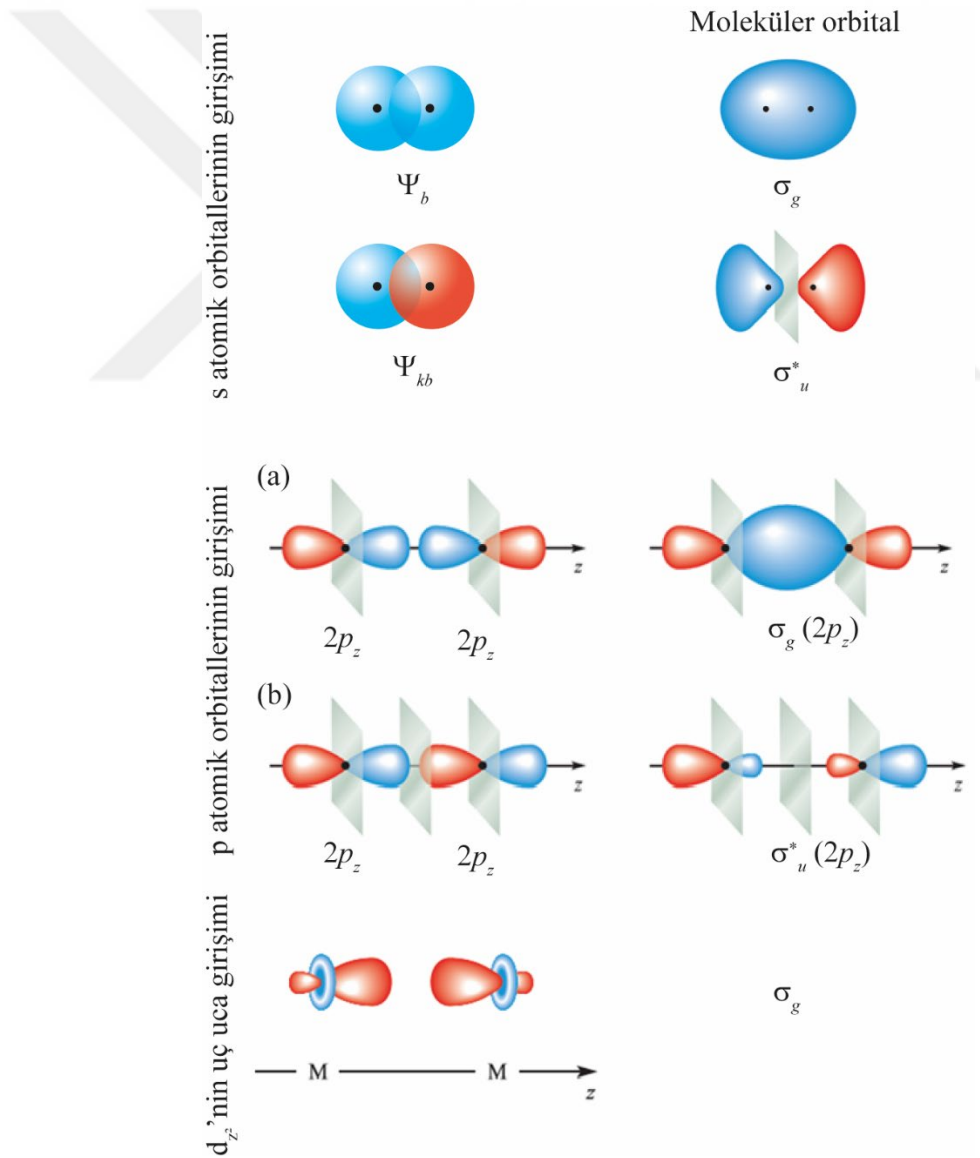
Molekül bağı oluşması için aşağıdaki şartlar gerekmektedir:

- i- Girişim yapan atom orbitallerindeki elektron sayısı en az 1, en çok 3 olmalıdır.
- ii- Girişim yapan atom orbitallerinin simetrileri aynı olmalıdır.
- iii- Girişim yapan atom orbitallerinin enerjileri birbirine yakın olmalıdır.
- iv- Girişim yapan atom orbitallerinin büyüklükleri birbirine yakın olmalıdır.

Buna göre oluşan molekül orbitalleri Şekil 2.16-19'da gösterilmiştir. Ayrıca

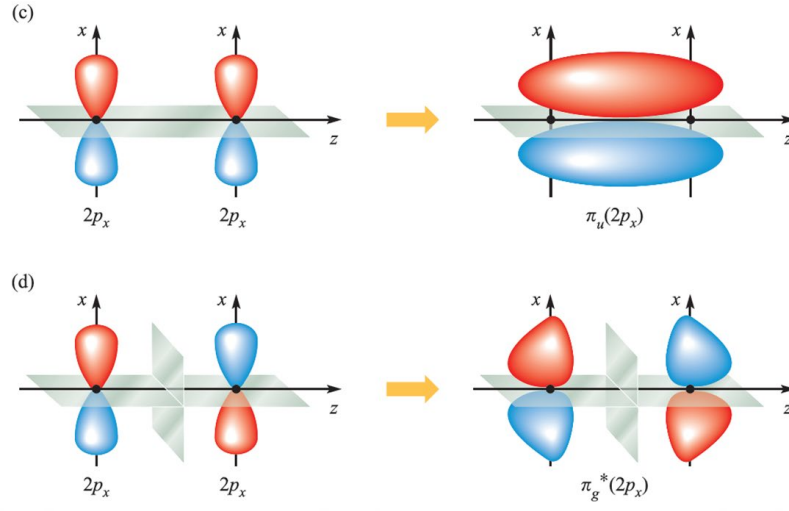
şekilde gösterilenlerden başka s ile p , s ile d ve p ile d atomik orbitallerinden uygun simetrlili olanların girişimiyle de σ ve π molekül orbitalleri oluşur. Oluşan molekül orbitalinin simetri merkezi varsa 'g' (gerade) yoksa 'u' (ungerade) alt indisiyle ifade edilir: σ_g , σ_u^* , π_u , π_g^* , ve benzeri. NO molekülü için yaklaşık enerji diyagramı Şekil 2.20'de gösterilmiştir (Atkins and Friedman, 1997).

Bileşikteki atom sayısı arttıkça molekül orbitalleri oluşturmak bir o kadar zorlaşır. Grup teori yardımıyla merkez metal atomu ile ligantların atomik orbitallerine simetri işlemleri uygulanmak suretiyle uygun simetrlili olanları tespit edilir. Dalga fonksiyonları (molekül orbitaller) atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile oluşturulur.

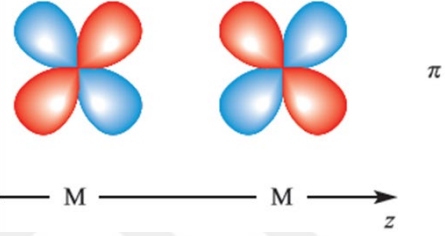


Şekil 2.16. σ molekül orbitalleri.

- p atomik orbitallerinin girişimiyle;

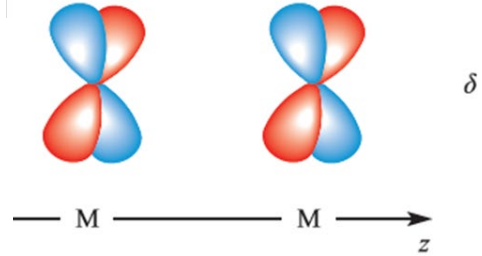


d_{yz} ya da d_{xz} nin yan yana giriřimi

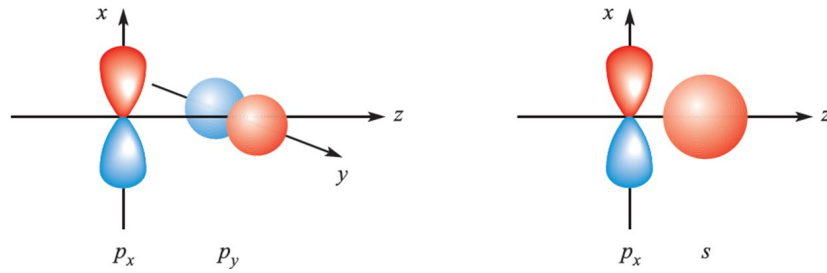


şekil 2.17. π moleköl orbitalleri.

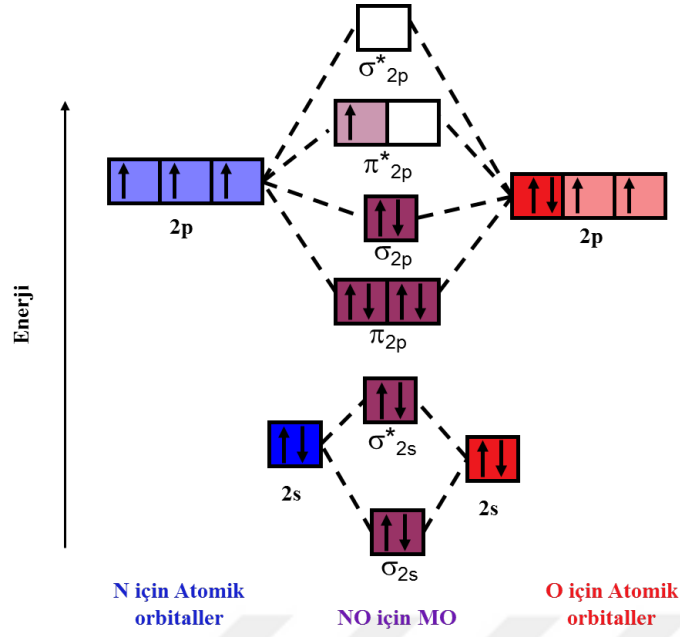
d_{xy} ya da $d_{x^2-y^2}$ nin yüz yüze giriřimi



şekil 2.18. δ moleköl orbitalleri.



şekil 2.19. Atom orbitalleri arasında girişim olmadığında oluşan bağ yapmayan (n) moleköl orbitalleri.



Şekil 2.20. NO bileşiğinin Moleküler Orbital Teori kullanılarak oluşan molekül orbitalleri (1s orbitalleri gösterilmemiştir).

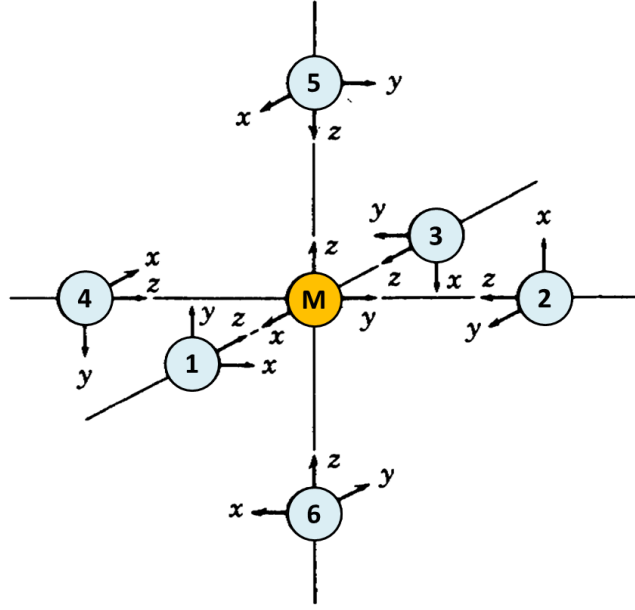
2.5.1. Oktahedral Bir Kompleksin Molekül Orbitalleri

Bir oktahedral ML_6 kompleksinin nokta grubu O_h dir (Tablo 2.4). ML_6 kompleksi, komplekse koordinat sisteminin yerleştirilmesi ve ligant hibrit orbitallerinin yönelmeleri Şekil 2.21’de gösterilmiştir (Ballhausen and Gray, 1965).

Tablo 2.4. O_h karakter çizelgesi.

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

Oktahedral komplekslerde merkez atom orbitallerinin simetrileri O_h karakter çizelgesinden s : a_{1g} , (p_x, p_y, p_z) : t_{1u} , $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$: e_g ve (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) : t_{2g} şeklinde bulunur. Van Vleck’in önerdiği gibi ligantlar için indirgenemez gösterimler (χ_R) elde edilir (Van Vleck, 1935).



Şekil 2.21. Oktahedral ML_6 kompleksinde ligant grup orbitallerinin yönelimi.

σ ligant orbitalleri A_{1g} , T_{1u} ve E_g indirgenemez gösterimlerini içerir. Şekil 2.22’de ML_6 kompleksinde σ bağı için ligant grup orbitalleri görülmektedir.

a_{1g} simetrisindeki ligantın dalga fonksiyonu,

$$\sigma(a_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \quad (2.52)$$

gibiyken, a_{1g} moleküler dalga fonksiyonu ise,

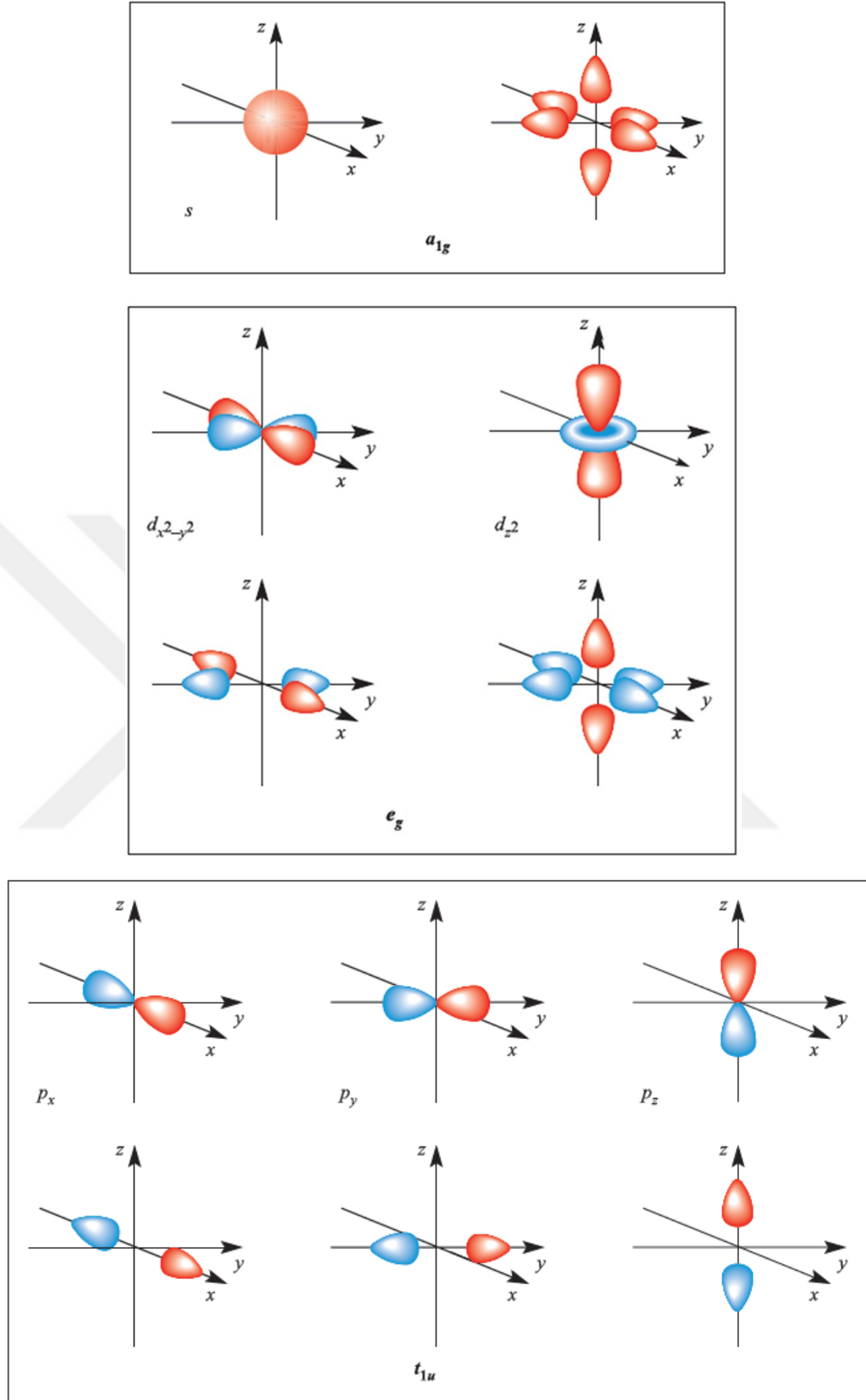
$$\psi(a_{1g}) = c_1(4s) + c_2 \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \quad (2.53)$$

biçiminde elde edilir. c_1 ve c_2 normalizasyon katsayıları olup,

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2G = 1 \quad (2.54)$$

biçimindedir. Burada G metal ve ligant orbitallerinin doğrusal bileşimine ait toplam örtme integralidir (Ballhausen and Gray, 1965).

Toplam örtme integralinin sonuçları kullanılarak altı adet σ molekül orbitali dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılır:



Şekil 2.22. Oktahedral ML_6 kompleksinde σ bağı için ligant grup orbitalleri.

$$\psi(e_g^a) = \alpha(3d_{z^2}) + \sqrt{1-\alpha^2}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)/2\sqrt{3} \quad (2.55a)$$

$$\psi(e_g^b) = \alpha'(3d_{x^2-y^2}) + \sqrt{1-\alpha'^2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)/2 \quad (2.55b)$$

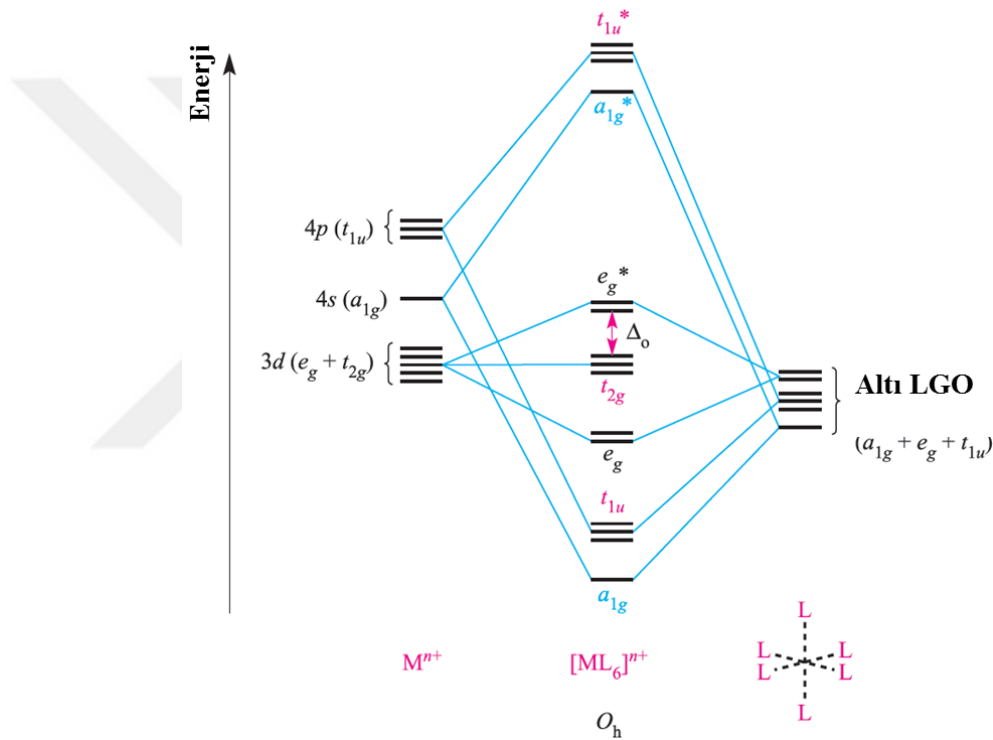
$$\psi(a_{1g}) = \beta(4s) + \sqrt{1-\beta^2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)/\sqrt{6} \quad (2.55c)$$

$$\psi(t_{1u}^a) = \gamma(4p_z) + \sqrt{1-\gamma^2}(\sigma_5 - \sigma_6)/\sqrt{2} \quad (2.55d)$$

$$\psi(t_{1u}^b) = \gamma'(4p_y) + \sqrt{1-\gamma'^2}(\sigma_2 - \sigma_4)/\sqrt{2} \quad (2.55e)$$

$$\psi(t_{1u}^c) = \gamma''(4p_x) + \sqrt{1-\gamma''^2}(\sigma_1 - \sigma_3)/\sqrt{2} \quad (2.55f)$$

Dalga fonksiyonlarına ait yaklaşık enerji diyagramı Şekil 2.23'de gösterilmiştir.



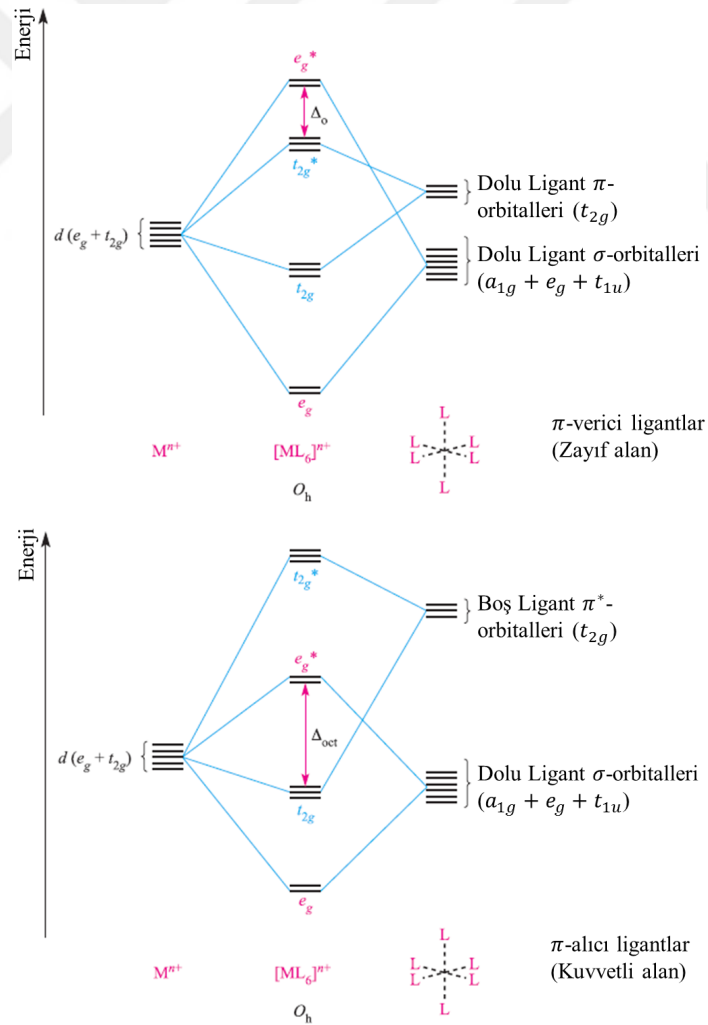
Şekil 2.23. Oktahedral ML_6 kompleksinde σ bağı için yaklaşık enerji diyagramı.

σ bağı içeren $[ML_6]^{n+}$ kompleksinde metalin bağ yapmayan t_{2g} simetrlili (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) ve t_{1u} simetrlili (p_x, p_y, p_z) orbitalleri ile ligantların uygun simetrlili orbitalleri örtüşerek π bağlarını oluşturur. Ligantların π moleküler orbitalleri yapacak atomik orbitalleri p_x ve p_y dir. O_h karakter tablosundan simetri işlemleri uygulanır ve indirgenebilir temsil (işlemci matrislerinin izi) elde edilir ve indirgenemez temsil biçiminde ifade edildiğinde ligantların $t_{1g}, t_{2g}, t_{1u}, t_{2u}$ simetrlili gösterimlerine karşılık metalin sadece t_{2g}, t_{1u} simetrlili orbitalleri bağı iştirak eder. Buna göre, ligantların geri kalan t_{1g}, t_{2u} simetrlili orbitalleri bağ yapmayan orbital olarak kalırlar. Metal ve ligant

orbitallerinin moleküler orbitalleri Tablo 2.5'deki gibi elde edilir. Bir oktahedral kompleksin moleküler π orbitallerinin enerji diyagramı Şekil 2.24'de görülmektedir.

Tablo 2.5. Oktahedral kompleksin metal ve ligant orbitallerinin moleküler orbitalleri

Simetri	Metal orbitali	Ligant orbitalleri	
		σ	π
a_{1g}	$4s$	$(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)/\sqrt{6}$	
e_g	$3d_{z^2}$	$(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4)/2\sqrt{3}$	
	$3d_{x^2-y^2}$	$(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)/2$	
t_{1u}	$4p_z$	$(\sigma_5 - \sigma_6)/\sqrt{2}$	$(y_1 + x_2 - x_3 - y_4)/2$
	$4p_y$	$(\sigma_2 - \sigma_4)/\sqrt{2}$	$(x_1 + y_5 - y_3 - x_6)/2$
	$4p_x$	$(\sigma_1 - \sigma_3)/\sqrt{2}$	$(y_2 + x_5 - x_4 - y_6)/2$
t_{2g}	$3d_{xz}$		$(y_1 + x_5 + x_3 + y_6)/2$
	$3d_{yz}$		$(x_2 + y_5 + y_4 + x_6)/2$
	$3d_{xy}$		$(x_1 + y_2 + y_3 + x_4)/2$



Şekil 2.24. π molekül orbitallerinin yaklaşık enerji diyagramı.

2.6. Geçiş Metal İyonlarının Moleküler Bağ Katsayılarının Oluşturulması

2.6.1. Rombik Simetrlili Bakır (II) İyonu

Bakır (II) iyonunun temel durum dalga fonksiyonu sayısal değerlerden faydalanılarak belirlenebilir. Spin Hamiltoniyen parametreleri kullanılarak rombik kristal alanlarda Cu^{2+} 'nın temel durum dalga fonksiyonlarını hesaplamak için bir yöntem geliştirilmiştir (Feng and Zheng, 2014). Temel duruma, kovalens etkisi içeren $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} durumlarından ihmal edilemeyecek katkılar geldiği durumlarda, spin Hamiltoniyen parametreleri için ifadeler üretilebilir. Bu ifadelerin doğruluğu $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} durumlarının değişen oranda karışımli olduğu durumlar için yalancı Jahn Teller sistemlerinde Cu^{2+} 'nın temel durum dalga fonksiyonları türetilerek belirlenebilir.

Düşük kristal alanlarda Cu^{2+} ve diğer d^9 iyonlarının tam taban durum dalga fonksiyonlarını ifade etmek için çok sayıda bilim adamı çalışmıştır (Bleaney et al., 1955; Griffith, 1964; Karabulut et al., 2009; McGarvey, 1967; Newman and Ng, 1989; Šroubek and Ždánkský, 1966). Oktahedral kristal alanda 2D durumundaki bir d^9 iyonu, bir üçlü t_{2g} ve bir ikili e_g durumlarına ayrılır. Burada e_g 'nin taban durum dalga fonksiyonunun simetrisi düşük olduğundan, oktahedral yapıdaki bozulma esas eksenin boyuna veya enine olmasına bağlı olarak d_{z^2} ya da $d_{x^2-y^2}$ şekline dönüşür. Eğer simetri rombik veya daha düşük ise, temel durum dalga fonksiyonu ne d_{z^2} ne de $d_{x^2-y^2}$ biçiminde olur, taban durum dalga fonksiyonu bu iki durumun karışımı şeklinde olur. Ayrıca, taban durum dalga fonksiyonuna spin-yörünge eşlenimi nedeniyle üçlü t_{2g} 'den ve örgünün kovalens etkisiyle ligantlardan da katkı gelir. Bleaney ve ark. (1955) rombik bir kristal alanda Cu^{2+} için genel bir dalga fonksiyonu kullanarak spin Hamiltoniyen parametreleri türettiler. Ancak bu ifade kovalens etkisini içermediği gibi birbiri ile ilişkili olan çok sayıda parametre içermektedir. Sroubek ve Zdansky (1966) kovalens etkisini de göz önüne alarak ifadeyi basit hale getirmişlerdir. Bu çalışmada, paramanyetik merkez oluşturan Cu^{2+} ile katkılanmış yapılar için çözüm yapılırken d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ durumlarından hangisinin baskın olduğunu belirlemek için kovalens etkisi göz önüne alınmış ve taban durum dalga fonksiyonu oluşturulmuştur. Ortorombik bir çevredeki bir iyonun taban durum dalga fonksiyonu,

$$\psi = (\alpha'^2)^{1/2} [\alpha |x^2 - y^2\rangle + \beta |z^2\rangle] \quad (2.56)$$

şeklinde yazılır. Burada (α'^2) metalin d orbitalinde elektronun bulunma olasılığını, α

ve β normalizasyon katsayıları ise sırasıyla $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} yörüngelerinde geçirilen zamanı verir ve $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ şartını sağlar.

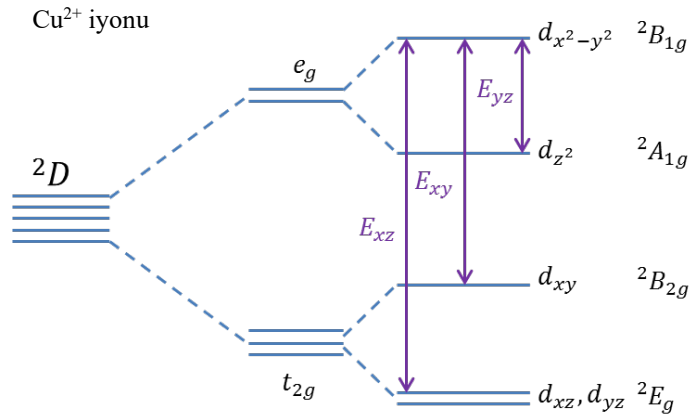
Uyarılmış üçlü durumunda g değerlerine birinci mertebeden katkıları,

$$g_x = g_e - \frac{2\lambda\gamma^2\beta_3^2}{E_{yz}} \quad (2.57a)$$

$$g_y = g_e - \frac{2\lambda\gamma^2\beta_2^2}{E_{xz}} \quad (2.57b)$$

$$g_z = g_e - \frac{8\lambda\gamma^2\beta_1^2}{E_{xy}} \quad (2.57c)$$

şeklinde ifade edilir. Burada g_e serbest elektronun değeri (2,0023) ve λ spin yörünge eşlenme sabiti olup Cu^{2+} iyonu için bu değer -828 cm^{-1} kadardır (Kivelson and Neiman, 1961). E_{yz} , E_{xz} ve E_{xy} ise temel duruma bağlı olarak sırasıyla (${}^2B_{1g} \longleftrightarrow {}^2A_{1g}$), (${}^2B_{1g} \longleftrightarrow {}^2E_g$) ve (${}^2B_{1g} \longleftrightarrow {}^2B_{2g}$) geçişlerinin enerjisidir (Şekil 2.25). Ayrıca γ^2 sigma bağını, β_1^2 düzlem içi π bağını, β_2^2 düzlem dışı π bağını, β_3^2 ise yz orbitalindeki delokalizasyon enerjisini temsil eder (Ballhausen and Gray, 1965).



Şekil 2.25. Oktahedral alanda tetragonale bozulmuş Cu^{2+} iyonu için spektroskopik geçiş enerjileri.

$\delta g = (g_y - g_x)$ alındığında aynı zamanda,

$$\delta g = \frac{-2\sqrt{3}\alpha\beta}{\alpha^2 + 3\beta^2} (g_x + g_y - 2g_e) \quad (2.58)$$

şeklinde elde edilir. α ve β 'nın farklı değerleri için δg hesaplanır ve deneysel δg ile karşılaştırılır. En iyi uyumu gösteren parametreler, doğru taban durum dalga

fonksiyonunu temsil eder. Bu ifadelerin hepsi genelleştirilir ve $d_{x^2-y^2}$ ya da d_{z^2} kısımlarından hangisinin baskın olduğuna bakılmaksızın kullanılır (Karabulut, 1998). Rombik simetri özelliği gösteren bir kompleks için moleküler orbital katsayıları aşağıdaki gibi bulunur:

$$\gamma^2 = \frac{7}{12} \left(\frac{(A_x + A_y - 2A_z)}{P} + 2(g_z - g_e) - \frac{5}{14} ((g_y - g_e) + (g_x - g_e)) \right) \quad (2.59a)$$

$$\kappa = \frac{1}{\gamma^2} \left[-\frac{A_z}{P} - \frac{4}{7}\gamma^2 + (g_z - g_e) + \frac{3}{14} ((g_y - g_e) + (g_x - g_e)) \right] \quad (2.59b)$$

Burada P serbest iyonun ince yapıya etki eden dipolar etkileşme katsayısı ($0,036 \text{ cm}^{-1}$ Abragam et al. (1951a, 1951b)), κ ise Fermi temas terimi olup s elektronunun olduğu merkezde, d elektronunun yoğunluğunun düzensiz dağılımıyla kutuplanma durumunun ortaya çıkmasının bir ölçüsüdür.

2.6.2. Eksensel Simetrikli Bakır (II) İyonu

Cu^{2+} iyonu içeren kristallerin çoğu oktahedral alanda tetragonal bozulmaya uğrar ve bu komplekslerin sigma bağları ligantların s ve p hibrit orbitalleri ile oluşmaktadır. Eksensel simetri özelliği gösteren Cu^{2+} iyonu bulunan kompleksler için elde edilen spin Hamiltoniyen parametreleri kullanılarak, $A_{izo} = (2A_{\perp} + A_{\parallel})/3$ olmak üzere moleküler orbital katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanabilir (McGarvey, 1967):

$$\gamma^2 = \frac{7}{4} \left(\frac{A_{\parallel}}{P} - \frac{A_{izo}}{P} + \frac{2}{3}g_{\parallel} - \frac{5}{21}g_{\perp} - \frac{6}{7} \right) \quad (2.60)$$

γ^2 değeri elde edildikten sonra Denklem 2.61-62 kullanılarak β_1^2 değeri hesaplanır (Kivelson and Neiman, 1961):

$$g_{\parallel} = g_e \left[1 - \frac{(4\lambda\gamma^2\beta_1^2)}{E_{xy}} \right] \quad (2.61)$$

$$g_{\perp} = g_e \left[1 - \frac{(\lambda\gamma^2\beta_2^2)}{E_{xz}} \right] \quad (2.62)$$

Bu denklemler kullanılarak elde edilen γ^2 , β_1^2 ve β_2^2 moleküler orbital katsayıları incelenen yapı için sırasıyla düzlem içi σ bağı, düzlem içi π bağı ve düzlem dışı π bağı ifade eder. Eğer bu değerler 0,5 civarında ise bağı kovalent karaktere sahip olduğunu, 1 civarında ise iyonik karaktere sahip olduğunu gösterir. Ayrıca $\gamma^2 > \beta_1^2$ durumu, düzlem içi π bağının, düzlem içi σ bağından daha kovalent karakterde

olduğunu belirtir (Kalfaoğlu, 2012; Karabulut, 1998; Klonkowski, 1983).

2.6.3. Vanadil (VO^{2+}) İyonu

Geçiş metal iyonlarının yüksek oksidasyon durumları genellikle MO^{n+} ve MO^{2n+} tipindeki kompleks oksikasyonlarında bulunur. Bu tipin en basit oksikasyonlarından biri olan vanadil (VO^{2+}) iyonu, paramanyetik geçiş metal iyonları arasındaki iki atomluların muhtemelen en kararlı yapıya sahip olanıdır. Moleküler iyonların özellikleri üzerindeki ana örgü etkilerinin, bozulma özelliklerinin ve yapısal değişikliklerin anlaşılması için diamanyetik yapılara katkı (safsızlık) yapılarak kullanılır (Kalfaoğlu, 2012; Karabulut and Tapramaz, 1999a; Karabulut et al., 2004).

VO^{2+} geçiş metal iyonu kristal yapıya ilave edildiğinde, V–O bağı ligant alan bozunmasını minimum yapmak için ligantlar arasına yönelir (Ballhausen ve Gray, 1962). Böylece V–O bağının yönelimi en mümkün ligant alanı verebilecek şekilde düzlem bağlanma gerçekleştirir. En iyi oktahedral alanda V–O bağı oktahedran eksenlerinin biri boyunca yönelebilir. Böylece daha iyi düzlem bağı sağlar ve sonuç olarak toplam enerjiyi minimum yapar (Ballhausen and Gray, 1962).

V–O arasındaki kuvvetli bağ nedeni ile çiftlenmemiş elektron, daima EPR spektrumunu çözmeye götüren eş enerjili olmayan bir durumda bulunur. Vanadil iyonunun EPR spektrumlarındaki şiddet değişikliği çeşitli kristal alan çevrelerinde gözlenmektedir ve çeşitli örgülerdeki VO^{2+} 'nın EPR spektrumunun analizi, paramanyetik iyonun asıl örgüye, örgü aralıklarına veya her iki bölgeye de girdiği deneysel sonuçlarla elde edilmiştir (R. Kripal and P. Singh, 2007; Tapramaz et al., 2000; Yavuz et al., 1997).

VO^{2+} kompleksinde kuvvetli $\text{V}^{4+}\text{--O}^{2-}$ bağından dolayı, VO^{2+} kompleksi içeren kristallerin çoğu oktahedral alanda tetragonal bozulmaya uğrar. Eksensel simetri özelliği gösteren bir kompleks için elde edilen spin Hamiltoniyen parametreleri kullanılarak $g_{izo} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$ olmak üzere moleküler orbital katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanır (Maki and McGarvey, 1958; Wang et al., 2008):

$$g_{\parallel} = g_e \left[1 - \frac{(4\lambda\beta_1^2\beta_2^2)}{\Delta_{\parallel}} \right] \quad (2.63)$$

$$g_{\perp} = g_e \left[1 - \frac{(\lambda\gamma^2\beta_2^2)}{\Delta_{\perp}} \right] \quad (2.64)$$

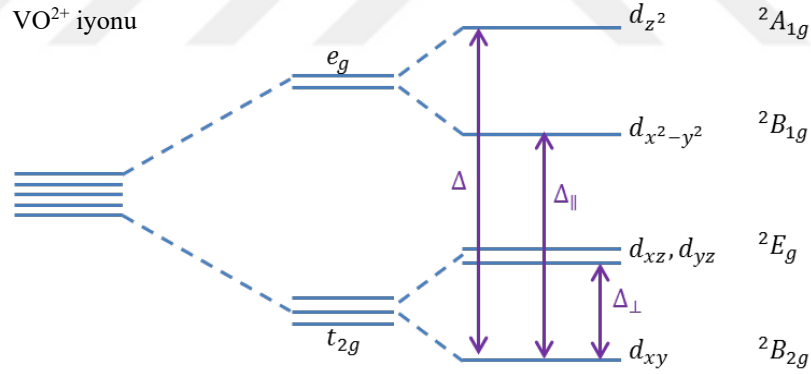
$$A_{\parallel} = -P \left[\kappa + \frac{4}{7} \beta_2^2 + (g_e - g_{\parallel}) + \frac{3}{7} (g_e - g_{\perp}) \right] \quad (2.65)$$

$$A_{\perp} = -P \left[\kappa - \frac{2}{7} \beta_2^2 + \frac{11}{14} (g_e - g_{\perp}) \right] \quad (2.66)$$

$$\kappa = -\frac{A_{izo}}{P} - (g_e - g_{izo}) \quad (2.67)$$

$$P = \frac{7(A_{\parallel} - A_{\perp})}{6 + \left(\frac{3}{2}\right) \left(\frac{\lambda}{\Delta_{\parallel}}\right)} \quad (2.68)$$

Burada, g_e serbest elektronun değeri (2,0023) ve λ spin yörünge eşlenme sabiti olup VO^{2+} iyonu için bu değer 170 cm^{-1} kadardır (Kivelson and Lee, 1964). Ayrıca β_1^2 , β_2^2 ve γ^2 sırasıyla düzlem içi σ , düzlem içi π ve düzlem dışı π bağ katsayılarını temsil eder. Optik soğurma bantları ise $\Delta_{\parallel}$ için (${}^2B_{2g} \longleftrightarrow {}^2B_{1g}$) ve $\Delta_{\perp}$ için (${}^2B_{2g} \longleftrightarrow {}^2E_g$) geçişine karşılık gelir (Şekil 2.26). Bağlantılardaki κ Fermi temas terimi olup vanadyumun 4s orbitali ile $3d_{xy}$ orbitalinin karışımını temsil eder. P ise eşlenmemiş elektron ile vanadyum çekirdeğinin manyetik momentleri arasındaki dipolar etkileşme terimidir.



Şekil 2.26. Oktahedral alanda tetragonale bozulmuş VO^{2+} iyonu için spektroskopik geçiş enerjileri.

Pertürbasyon teoremi kullanılarak tetragonal simetride bulunan $3d^1$ iyonları için spin Hamiltoniye parametrelerinin teorik değerleri (Wang et al., 2008; Zhang et al., 2014),

$$g_{\parallel} = g_e - \frac{8k\zeta}{\Delta_{\parallel}} - \frac{(k + g_e)\zeta^2}{\Delta_{\perp}^2} - \frac{4k\zeta^2}{\Delta_{\perp}\Delta_{\parallel}} \quad (2.69)$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2k\zeta}{\Delta_{\perp}} + \frac{(k - g_e)\zeta^2}{\Delta_{\perp}^2} - \frac{2g_e\zeta^2}{\Delta_{\parallel}^2} \quad (2.70)$$

şeklinde bulunur. Burada k orbital indirgenme sabiti olup, ζ spin yörünge çiftlenim parametresidir. Serbest V^{4+} iyonu için $\zeta_0 \approx 248 \text{ cm}^{-1}$ (Abragam and Bleaney, 1970) olmak üzere $\zeta = k\zeta_0$ ilişkisi kullanılır. Teorik g değerleri hesaplandıktan sonra Denklem 2.65-66 kullanılarak teorik olarak aşırı ince yapı sabiti hesaplanmış olur. Benzer şekilde serbest V^{4+} iyonu için $P_0 \approx 172 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ (Ballhausen and Gray, 1962) olmak üzere $P = kP_0$ ilişkisi kullanılır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Tek Kristallerin Sentezi ve EPR Spektrum Hazırlığı

Tez çalışmasında kullanılan tek kristaller yavaş buharlaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Sonrasında EPR spektrumları kaydedilerek tek kristalin deneysel eksen takımının seçilmesi işlemi yapılmıştır. Paramanyetik iyon içeren numunelerin EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilerek $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörleri belirlenmiştir.

İncelenecek tek kristalin uyduğu kristal sistemi göz önüne alınarak kristal için uygun bir eksen takımı seçilmelidir. İncelenecek tek kristalin kristal sistemi önceden bilinmiyorsa, deneysel eksen takımını seçmek için kristalin düzgün yüzeyleri göz önüne alınmalıdır. Tek kristallerin EPR spektroskopisi için seçilecek deneysel eksen takımında kullanılabilecek yedi sınıf kristal vardır (Tablo 3.1).

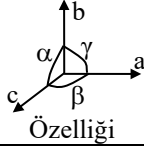
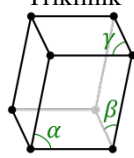
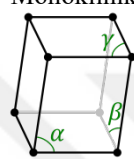
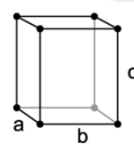
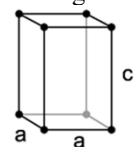
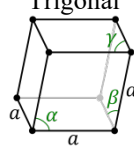
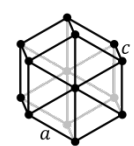
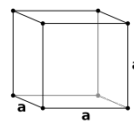
Tek kristalin kristal sistemi önceden biliniyorsa deneysel eksen takımı bu kristal sisteme göre seçilir. Buna göre, incelenecek tek kristal ortorombik, tetragonal ya da kübik kristal sisteminde ise deneysel eksen takımı (a, b, c) kristalin eksen takımındır; çünkü bu kristal sistemlerinde esas eksenler birbirine diktir.

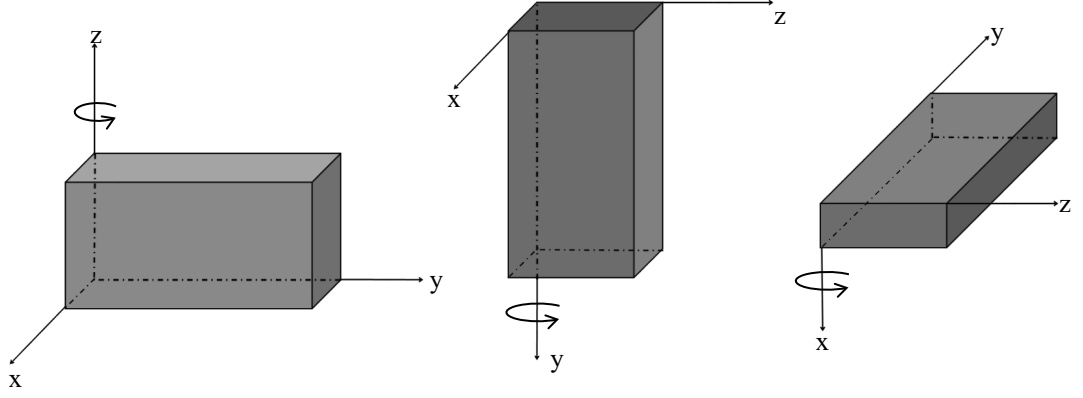
Monoklinik kristal sistemine sahip bir sistemde a ve c eksenleri b eksenine dik olmasına rağmen birbirlerine dik değildir. Bu yüzden a eksenini yerine b ve c eksenlerine dik a^* eksenini seçilir. Dolayısıyla EPR çalışmalarında, monoklinik kristal sisteminde (a^*bc) eksen sistemi deneysel eksen sistemi olarak seçilebilir. Buna benzer tarzda (abc^*) eksen sistemi de kullanılabilir.

Triklinik kristal sisteminde eksenlerin hiçbirisi birbirine dik olmadığı için doğrudan deneysel eksen takımı olarak seçilemez. Bu durumda kristalin a ve c eksenlerinin yerine b eksenine ve birbirine dik olacak şekilde a^* ve c^* eksenlerini seçersek EPR çalışmalarında (ba^*c^*) eksenleri deneysel eksenler olarak kullanılabilir (Kalfaoğlu, 2012).

Deneysel eksen takımı, yön kosinüsleri ve esas eksen değerleri şu şekilde bulunabilir: EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin manyetik alan değerleri ölçülmelidir. Eğer deneysel eksen takımı Şekil 3.1'e göre seçilirse, $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörlerinin elemanları bulunur. Bu tensör elemanları köşegen yapılarak $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve bu esas eksen değerlerine karşılık gelen deneysel eksen takımına göre yön kosinüsleri bulunur.

Tablo 3.1. Çeşitli kristal sistemlerinin birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde rastgele bir yönelimde beklenen site sayıları

Kristal Sistemi	Nokta Grubu (Hermann-Mauguin gösterimi)	 Özelliği	Site sayıları							
			Rastgele yönemde	[100]	[001]	[110]	[111]	(100)	(001)	(111)
 Triklinik	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1
	$\bar{1}$									
 Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$								
	m		2	1	1	2	2	2	2	2
	2/m									
 Ortorombik	222 mm2 mmm	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	1	1	2	4	2	2	4
 Tetragonal	$\bar{4}; 4; 4/m$ 422	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4	2	1	2	4	4	2	4
	$\bar{4}mm; 4 \ 2m$ 4/mmm		8	2	1	2	4	4	4	4
 Trigonal	$\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3	3	1	-	-	3	3	-
	32; $3m$ $\frac{3}{2}m$		6	3	1	-	-	6	6	-
 Hekzagonal	$6; \bar{6}$ 6/m	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	3	1	-	-	6	3	-
	622; 6mm $\bar{6} \ 2m$ 6/mmm		12	3	1	-	-	6	6	-
 Kübik	$\frac{23}{m \bar{3}}$ $\frac{432}{\bar{4} \ 3m; m \bar{3} m}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	12	3	3	6	4	6	6	12
			24	3	3	6	4	12	12	12



Şekil 3.1. EPR çalışmalarında birbirine dik üç eksenin seçimi.

3.1.1. Yerleşim (Site) Simetrisi

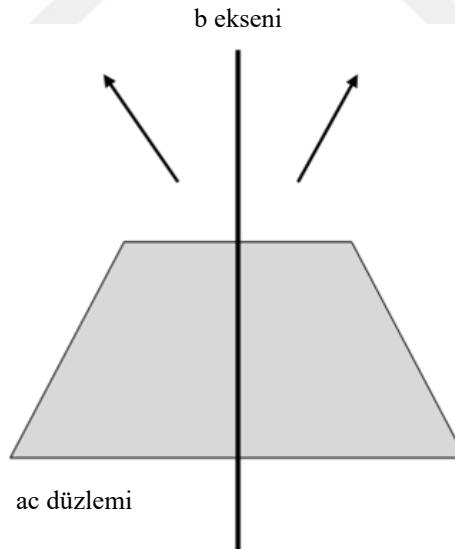
Aynı kristal yapıda bulunmasına rağmen paramanyetik iyonlar kristal simetrisi ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak birbirlerine göre farklı yönelimlerde bulunabilirler. Buna göre, kompleks bir yapıda kimyasal olarak tamamen aynı olan tek paramanyetik iyon bulunmasına karşılık, EPR spektrumları incelendiğinde bazı yönelimlerde tek, bazı yönelimlerde ise birden fazla paramanyetik merkeze ait çizgiler gözlenebilir. Kristal yapılarda bu tür yönelimden dolayı farklı EPR çizgileri sergileyen merkezlere yerleşim (site) denir. Özetle yerleşim kimyasal olarak özdeş, manyetik olarak özdeş olmayan yer olarak tanımlanır. Kristal eksen ve düzlemlerinde beklenen yerleşim sayıları Tablo 3.1'deki kristal sistemlerinde görülmektedir (Gordy, 1980).

Kristal simetrisi kullanılarak paramanyetik iyonların yönelimleri belirlenebilir. Kristalin simetrisini yerleşim yarılmadaki simetri davranışı yansıtır. Paramanyetik iyonların eşlenmemiş elektronu ile manyetik alanın etkileşmesi sonucu EPR spektrumlarındaki yarılmalar oluşur. Bu yarılmalara neden olarak yerleşim yarılmaları, farklı büyüklükteki aşırı ince yapı yarılmaları ve de simetri özellikleri gösterilebilir. Monoklinik ve ortorombik kristal sistemlerinin spektrumları yerleşim yarılmaları gösteren en yaygın simetrilerdir.

Birim hücre vektör uzunlukları a , b , c ve aralarındaki açılar α , β , γ bir yapının kristal sistemini belirler. Örneğin monoklinik kristal sisteminde b eksenini iki katlı eksen olup $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta^\circ$ 'dir. İki paramanyetik merkez çiftinin yönelimi iki vektör gibi düşünüldüğünde yerleşim yarılmalarının manyetik alanın yönelimine göre nasıl değiştiği anlaşılabilir. Bu iki vektör çiftlenmemiş elektronun olduğu p-orbitallerinin eksenleri ya da α -protonunun bağ eksenleri olabilir. Eğer iki vektör

manyetik alanla eşit açı yapmıyorsa iki merkez farklı EPR spektrumlarına sahip olacaktır. Şekil 3.2’de monoklinik bir kristalde yerleşim yarılmasını anlatan simetri özellikleri görülmektedir. b eksenı sayfa düzleminde ve ac düzlemi sayfa düzlemine diktir. a ve c yönelimleriyle ilgili özel bir bilgiye ihtiyaç yoktur. İki radikalin yönelimini temsil eden vektörler koyu oklarla gösterilmiştir ve sayfa düzleminde dirler. 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 yerleşim simetrisi gözükmeyecek, diğ er yönelimlerde ise yerleşim yarılması olacaktır.

g -faktörünün anizotropisinden dolayı yerleşim yarılması genellikle asimettiktir. Serbest radikaller için bu yarılmalar genellikle küçüktür ve aşırı ince yapı analizini etkilemez. Yani yerleşim yarılmalı spektrumun her iki bileşeni kendi merkezi etrafında simettiktir (Birinci merteye aşırı ince yapı yarılmasında). Asimettiklik iki spektrum merkezinin bağı l olarak yer değı ştirmesinden kaynaklanır. Önce yerleşim yarılmasının olmadığı yöndeki spektrum elde edilirse yerleşim yarılmasının gelişimi yönelim değı ştirildikçe takip edilebilir.



Şekil 3.2. Monoklinik veya ortorombik bir kristalde yerleşim yarılmasının gösterilmesi.

Yaygın bir biçimde karşılaşı lan bir diğ er durum ise ortorombik kristal sistemlerdir. Burada manyetik olarak farklı dört molekül vardır. Bu tür kristallerde $a \neq b \neq c$ ve $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ olup bu durum Şekil 3.2’ye göre açıklanabilir. b eksenı aynı kalır fakat sayfa düzlemine bir a eksenı ve buna dik sayfa düzleminin altında iki vektör olmak üzere dört vektör düşünülür. Bunlar ab düzlemine (sayfa düzlemi) göre

simetrik olacaklardır. *bc* düzleminin de bir simetri düzlemi olduğu açıkça görülür. Manyetik alanın maksimum bir yönelimi için dört site içeren bir spektrum olacaktır, fakat *ab*, *ac* ya da *bc* düzlemlerinde radikaller manyetik olarak eşdeğer iki çift oluştururlar. Site yarılmasının olmadığı yönelimler manyetik alanın, sadece kristal eksenlerinden biri boyunca olduğu yönelimlerdir. Dört bağlaşım tensörünün köşegen dışı elemanları, site yarılmaları arasında bağıl olarak işaret değiştirmesine rağmen nümerik olarak özdeşirler.

3.1.2. Spektrumların Alınması ve Ölçüm

EPR spektrometre cihazında toz numuneler 4–5 mm çaplı kuartz tüplere konulurken, tek kristaller ise 360° dönebilen, 1° bölmeli bir goniometrenin diamanyetik çubuğu ucuna manyetik özellik göstermeyen bir yapıştırıcı ile tutturulur ve rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Havadan su çekmelerini veya su kaybetmelerini engellemek amacıyla bazı numuneler ince parafin veya plastikle kaplandıktan sonra goniometreye takılmalıdır. Tek kristallerin EPR spektrumları, birbirine dik olan üç eksende 5° veya 10° adımlarla alınır. Uygun modülasyon alan genliği, uygun tarama alanı ve hızı seçilerek spektrumlar kaydedilir ve sonra mikrodalga frekansı DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl, $g=2.0036$) referans alınarak spektrumlar kalibre edilir (Karabulut, 1998; Tapramaz, 1991).

Tek kristal spektrumundaki anizotropik g ve A değerleri Tablo 2.1-2’de verilen yönetime bağlı ifadelerle en küçük kareler yöntemi uygulanarak $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensör elemanları bulunarak hesaplanır. Sonra $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörleri köşegenleştirilerek esas eksen değerleri ile yön kosinüsleri bulunur. Bir spektrumda anizotropik birçok çizgi var ise bu çizgilerin her bir $g^2(\theta)$ değerinin açıya göre grafikleri çizilir. Değişim sinüzoidal olduğundan her bir eksenindeki çizgiler çözümlenir ve ayrı ayrı tensör elemanları bulunur. EPR’de incelenen tek kristalde birden fazla yerleşim olması durumunda, her bir yerleşimi ayırmak için üç eksen boyunca elde edilen bütün çizgilerin g^2 ya da A^2 grafikleri bilgisayar programı yardımı ile çizilir. En küçük kareler metodu kullanılarak bütün çizgiler eğriye uydurma işlemi yapılarak grafikleri çizilebilir (Biyik et al., 2009). Sonraki adımda üç eksen boyunca tek bir çizginin değişiminin bu çizgilerden hangilerine ait olduğunu bulmak için 0°, 90° ve 180° açılarında kaydedilen spektrumun farklı eksenlerde aynı spektrumu verip vermediğine bakılır. Şekil 3.2’de verilen eksen seçimine göre birinci eksen 90°’de alınan spektrum üçüncü eksen

0° veya 180° 'ye karşılık gelmelidir ya da birinci eksen 0° 'de alınan spektrum ikinci eksen 90° 'ye karşılık gelmelidir. Tekrarlanan bu spektrumlar a, b ve c harfleriyle temsil edilirse, bu spektrumların eksenlerde tekrarlanması Tablo 3.2'de diğer açı ve eksenler için görülebilir.

Tablo 3.2. Aynı spektrumun farklı eksenlerde açılara göre değişimi

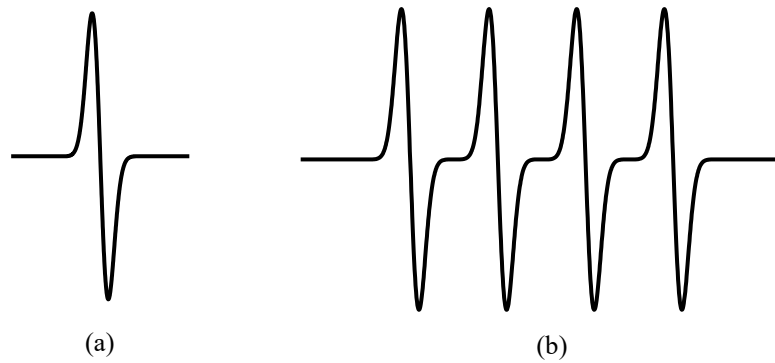
Açı	I. Eksen	II. Eksen	III. Eksen
0°	a	b	c
90°	c	a	b
180°	a	b	c

g^2 ve A^2 değerlerinin açılara göre değerlerinin hesabının yapılması için önce kaydedilen spektrumlarda çizgi yerlerinin merkez alana göre ölçümleri yapılır ve bu değerler bilgisayara girilir.

Toz numunelerin paramanyetik merkezleri bütün yönelimlere dağılmış olduğundan EPR spektrumu bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. Toz kristallerin EPR spektrumu çözümlenerek g ve A 'nın esas eksen değerleri elde edilir. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, kristal içine safsızlık olarak ilave edilen paramanyetik iyonun bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Paramanyetik iyonun yerel simetrisine göre çizgilerin şiddet dağılımları ve çizgi şekilleri farklı şekillerde olabilir. Bu şekiller şunlardır:

a) Kübik Simetri

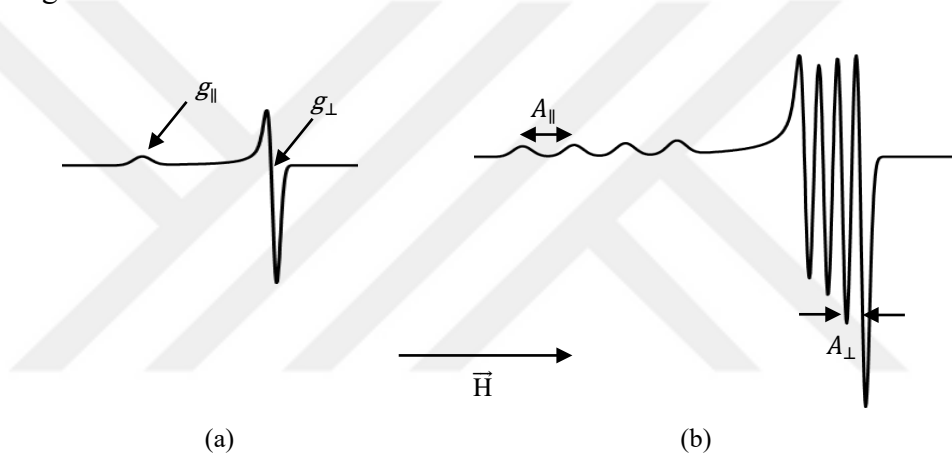
Tek kristal ile toz kristal EPR spektrumları arasında fark yoktur. $g_x = g_y = g_z$ ve $A_x = A_y = A_z$ olduğundan spektrumların yönetime bağıllığı yoktur ve sadece bir çizgi grubu gözlenir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Yerel simetrisi kübik olan paramanyetik bir iyonun çekirdek spini (a) $I=0$ (b) $I=3/2$ olan bir yapıda toz kristal EPR spektrumu

b) Eksensel Simetri

EPR spektrumundaki çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri birbiri ile karşılaştırılabilecek şekilde iki farklı çizgi grubu olarak gözlenmektedir. Şiddet dağılımı küçük olan gruptaki çizgiler, dışardan uygulanan manyetik alan ile yerel simetrisinin esas ekseninin paralel olduğu durumdur ve buradan $g_{\parallel}$ ve $A_{\parallel}$ değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışardan uygulanan manyetik alan ile yerel simetrisinin esas eksenine dik olarak etkileşmesinden meydana gelir ve burada alan iki doğrultuda paramanyetik merkezle 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. Eksensel simetriye sahip bir yapının toz EPR spektrumu Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Yerel simetrisi eksensel olan paramanyetik bir iyonun çekirdek spini (a) $I=0$ (b) $I=3/2$ olan bir yapıda toz kristal EPR spektrumu

c) Rombik Simetri

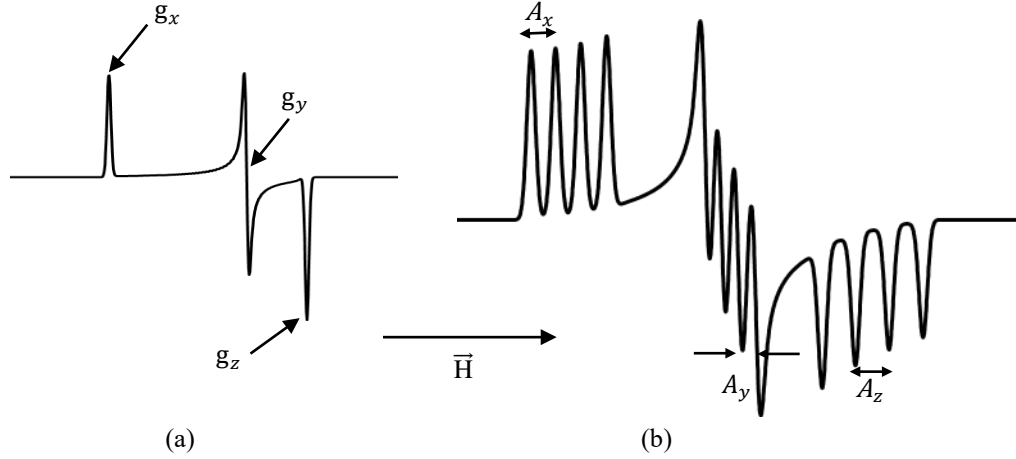
Bu simetri grubuna ait toz kristal EPR spektrumlarında eğer a.i.y. yarılımları yok ise üç çizgi grubu oluşur. Burada izotropik g değeri ise,

$$g_{izo} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \quad (3.1)$$

biçimindedir. Eğer spektrumda a.i.y. yarılımları mevcut ise çekirdek spin kuantum sayısına bağlı olarak g 'nin her bileşeni tekrar yarılr ve buradan g ve A değerleri bulunur. İzotropik aşırı ince yapı değeri ise,

$$A_{izo} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z) \quad (3.2)$$

şeklinde olur. Rombik simetriye sahip bir yapının toz kristal EPR spektrumu Şekil 3.5'te görülmektedir.



Şekil 3.5. Yerel simetrisi rombik olan paramanyetik bir iyonun çekirdek spini (a) $I=0$ (b) $I=3/2$ olan bir yapıda toz kristal EPR spektrumu

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. EPR Spektrometresi

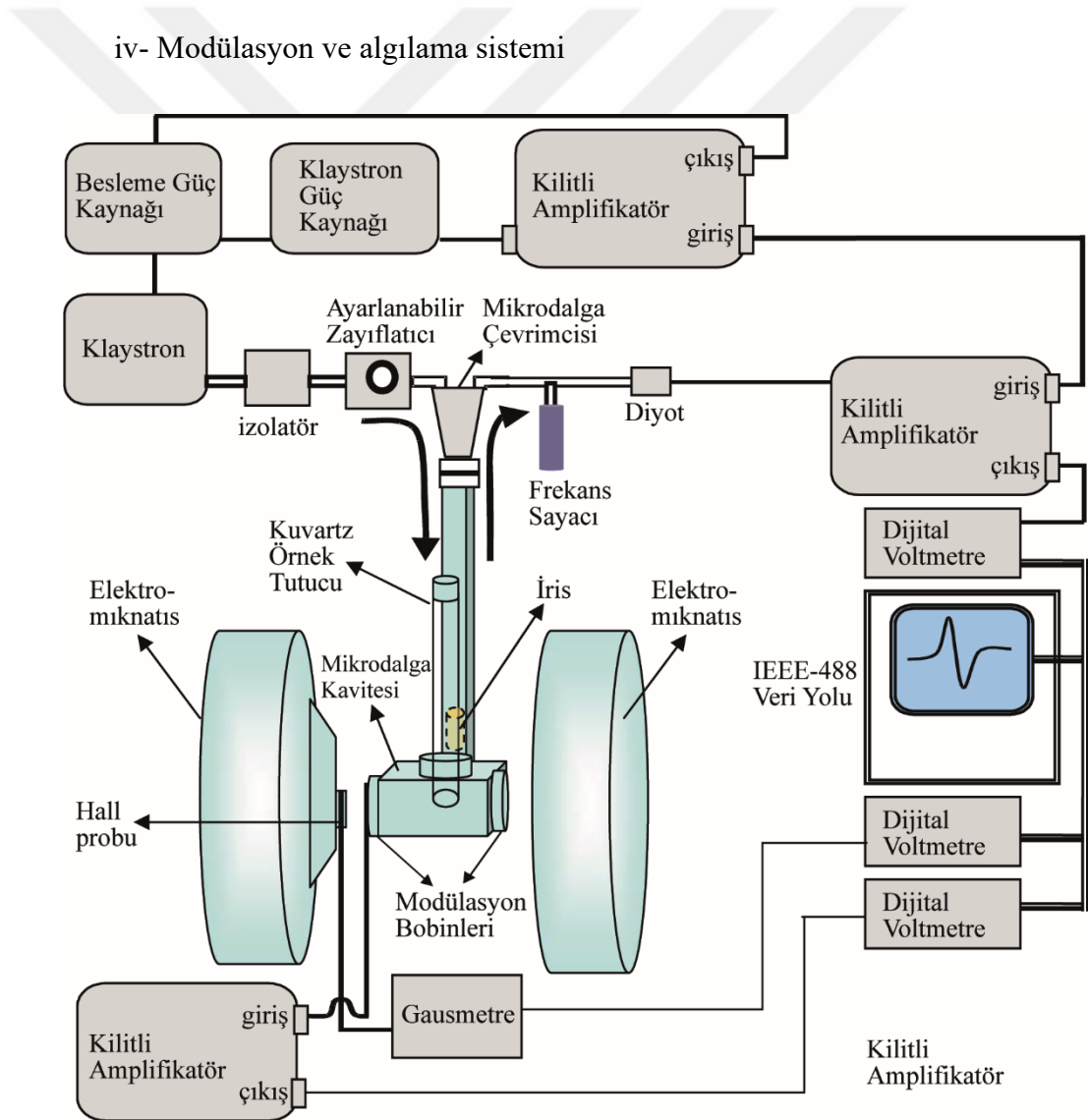
Bir EPR spektrometre cihazı tasarlanırken spin geçişlerinin gözlemlendiği rezonans şartı $h\nu = g\beta H$ sağlanacak biçimde yapılmalıdır. Rezonans şartından değişkenlerin mikrodalga frekansı ve yerel manyetik alan olduğu görülmektedir. Bu iki değişken birbirine uyumlu olmalıdır. Deneysel çalışmayı en az hata ile yapabilmek için değişkenlerin hassas bir biçimde değiştirilmesi gerekir. Değişkenlerden manyetik alan hassas ve düzgün bir şekilde değiştirilebilirken, mikrodalga frekans ise teknik nedenlerden dolayı düzgün olarak sürekli bir biçimde değiştirilememektedir. Bu sebepten dolayı istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir klaystron ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı EPR spektrometresinde bulunmalıdır. Diğer değişkenler ise bu iki elemana göre oluşturulmalıdır. Bir EPR spektrometresinin, geniş bir mikrodalga aralığına hitap edecek biçimde değil de belirli bant aralığında yapılması uygundur. Bu bantlardan bazıları ve karşılık gelen mikrodalga frekansları şunlardır:

S Bandı:	3 GHz
X Bandı:	9,5 GHz
Q Bandı:	35 GHz
W Bandı:	95 GHz
D Bandı:	140 GHz

Bunlar arasında S, X ve Q bantlarında çalışan sürekli dalga EPR spektrometreleri en çok bilinen ve kullanılan cihazlardır.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlardan ilki OMÜ Fen Edebiyat Fakültesi EPR laboratuvarında bulunan Varian Line Century Series E109 bir X bandı EPR spektrometresi diğeri ise Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Ana Bilim Dalı bünyesinde bulunan X-bant Bruker EMX spektrometresi olup blok diyagramı Şekil 3.6’da verilmiştir. Spektrometre başlıca şu bileşenlerden meydana gelmektedir:

- i- Mikrodalga kaynak sistemi,
- ii- Kavite – kılavuz sistemi
- iii- Manyetik sistemi
- iv- Modülasyon ve algılama sistemi



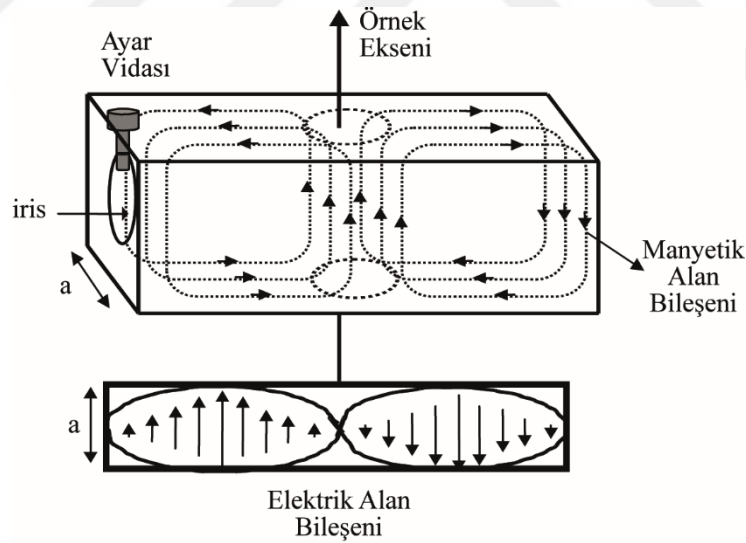
Şekil 3.6. EPR spektrometresinin blok diyagramı.

3.2.1.1. Mikrodalga Kaynak Sistemi

Mikrodalga kaynak sisteminin temel elemanı katı hal diyotu veya klaystrondur olup spektrometrenin çalışma frekansı 9.8 GHz'dir. Şekil 3.6'da görüleceği gibi dalga kaynağına geri yansıyabilecek sinyallerden korumak için izolatör kullanılır. Deney sistemindeki mikrodalga kaynağı çalışırken oluşan ısınmayı önlemek için de su ile soğutma yapılır. Zayıflatıcı ise kaviteye giden mikrodalga'nın gücünü ayarlar. Mikrodalga gücü 0- 200 mW arasında değişir.

3.2.1.2. Kavite Kılavuz Sistemi

EPR ile yapılan deneylerde etkin temel bileşen manyetik alan bileşenidir. Kavite içerisinde mikrodalgadan gelen elektromanyetik alanın bir kısmı örnek tarafından soğrulurken diğer bir kısmı da kavite duvarları tarafından soğrulur. Bundan dolayı incelenecek örnek kaviteye yerleştirilirken tam merkezine konmalıdır. Çünkü mikrodalga'nın manyetik alan bileşeninin maksimum ve mikrodalga'nın elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle manyetik enerji soğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Dikdörtgen kavite içindeki elektromanyetik dalga dağılımı.

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

3.2.1.3. Mıknatıs Sistemi

Rezonans olayı için gerekli olan manyetik alan elektromıknatıslar tarafından sağlanır. Bu sistemin temel elemanları bir çift elektromıknatıs ve bunları besleyen güç kaynağından ibarettir. Doğru akım kaynağının beslediği bu elektromıknatıs uygun aparat yardımı ile 0-22 kG arasında değişen değerlerde manyetik alan elde edilir. Elektromıknatısın oluşturduğu manyetik alan mıknatısın kutuplarından biri üzerine konmuş Hall probu ile kontrol edilir. Özellikle yüksek manyetik alanlarda ortaya çıkan ısınmayı önlemek için, sistem su ile sürekli olarak soğutulur.

3.2.1.4. Modülasyon ve Algılama Sistemi

Kaviteye gönderilen mikrodalga alanın bir kısmı numune tarafından soğrulur. Kaviteden yansıyan dalga sirkülatör vasıtasıyla detektöre gönderilir, detektörde köprü vasıtasıyla kaviteden gelen bu dalga ile orantılı elektrik akımı oluşur. Böylece yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda azalacağından detektör akımında değişme gözlenir. Bu durumda rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükselticisi tarafından yükseltilir. Daha sonra bu sinyalin manyetik alana karşı değişimi kaydedilir veya bilgisayar yardımıyla görüntülenir. Detektörün yaydığı gürültü oranı algıladığı soğurma sinyalinin frekansı ile ters orantılıdır. Bundan ötürü sinyal-gürültü oranını değiştirmek için soğrulma sinyali, modülasyon bobinlerinden uygulanan 100 kHz gibi düşük frekanslı başka bir alanla modüle edilir. Doğrusal olarak değişen statik manyetik alan üzerine genliği rezonans çizgi genişliğinden oldukça küçük olan sinüzoidal bir sinyal uygulanmış olur. Bu sinyal kavitenin dış çeperlerine yerleştirilmiş ve elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak şekilde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından sağlanır (Kazan, 2008).

3.2.2. X-ışını Kırınımı

X-ışını kırınım çalışmalarında kullanılan STOE II (Stoe Imaging Diffraction System II) katı örneklerin hızla tanımlanması için geliştirilmiş bir difraktometredir. 34 cm'lik görüntü tabakası ve iki eksenli goniometreye sahiptir. IPDS II çoğu durumda tek kristal analizi için kullanılır. Bu cihazda bulunan X-ışını kaynağından çıkan ışınlar, monokromator ve kolektörlerden çıkarak numuneye ulaşır ve Bragg saçılmasına uğrayan yansımalar görüntü tabakası üzerine düşer. Oluşan bu yansımaların görüntü plakasında görüntülenmesini fosfor maddesi sağlar. BaBrF, Eu²⁺ parçacıklarından oluşan fosfor tabaka, X-ışınına maruz kaldığında soğurulan X-ışını enerjisinin bir

kısmını geçici olarak depolar. Böylece görüntü tabakasında kırınım deseni meydana getirir. Bu verilerin okunması için görüntü tabakası iyi odaklanmış He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır. Lazer tarama başındaki optik sistem yayılan floresansın analizini yapmak için foto çoğaltıcı ile toplar. Toplanan bu veriler sayısallaştırılarak bilgisayar sistemine aktarılır. Tarama sistemi basamaklı motor ile çalışır. Motor, sistemle eş zamanlı çalışarak okuma işlemi boyunca her bir pikselin konumunu kontrol eder. Sayısallaştırılan görüntü 200 saniyede okunur. Okunan değerler anlık olarak kartezyen koordinatlara çevrilir. Bu işlem sonunda görüntü tabakasındaki izler beyaz ışık ile silinerek görüntü tabakası yeni poz için hazır hale getirilir.

Bu çalışmadaki komplekslerin kristal yapıları direkt metotlar (SHELXS-97) yardımı ile çözüldü (Sheldrick, 1997). Fourier haritasında bulunan ağır atomlara ait şiddet pikleri isimlendirilerek (hidrojenler hariç) tüm atomların konumları bulunmuş ve başlangıç fazı oluşturulmuştur. Yapının çözüm işlemi tamamlandıktan sonra, en küçük kareler yöntemi ile arıtım işlemi yapılmıştır (SHELXL-97) (Sheldrick, 1997). İlk arıtım işleminde sıcaklık titreşim parametreleri izotropik alınmış, daha sonraki adımda çözüm esnasında bulunmayan karbon atomlarına ait hidrojen atomları geometrik konumlarından, oksijen ve azot atomlarına ait hidrojen atomları ise Fourier elektron yoğunluk haritasından bulunmuştur. H atomları bağlanmadan önce sıcaklık titreşim parametrelerini optimize etmek için H dışı atomlara anizotropik arıtım işlemi uygulanmış, daha sonra H atomları ise izotropik arıtım işlemine maruz bırakılmıştır. Yapı ağırlık fonksiyonu beklenen değerine eşitleninceye kadar arıtım işlemine devam edilmiştir. Yapı çözümleme ve arıtım işlemleri bittikten sonra moleküler şekilleme için ORTEP III (Farrugia, 1997, 1999) çizim programı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. [Cu(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] Tek Kristali

Bakır (II) asetatın (0,36 g, 2 mmol) sulu çözeltisine 2-nitrobenzoik asitin (nbH) (0,67 g, 4 mmol) sulu çözeltisi ilave edilerek 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda çökeltiler süzülerek [Cu(2-nbH)₂].2H₂O bileşiği elde edildi. Daha sonra elde edilen bileşiğin sulu çözeltisine sulu pirazinamid (pza) (0,49 g, 4 mmol) çözeltisi ilave edilerek karışımın oda sıcaklığında kalması sağlandı. Yaklaşık bir hafta sonunda bileşiğin mavi renkli iyi şekillere sahip tek kristalleri elde edildi.

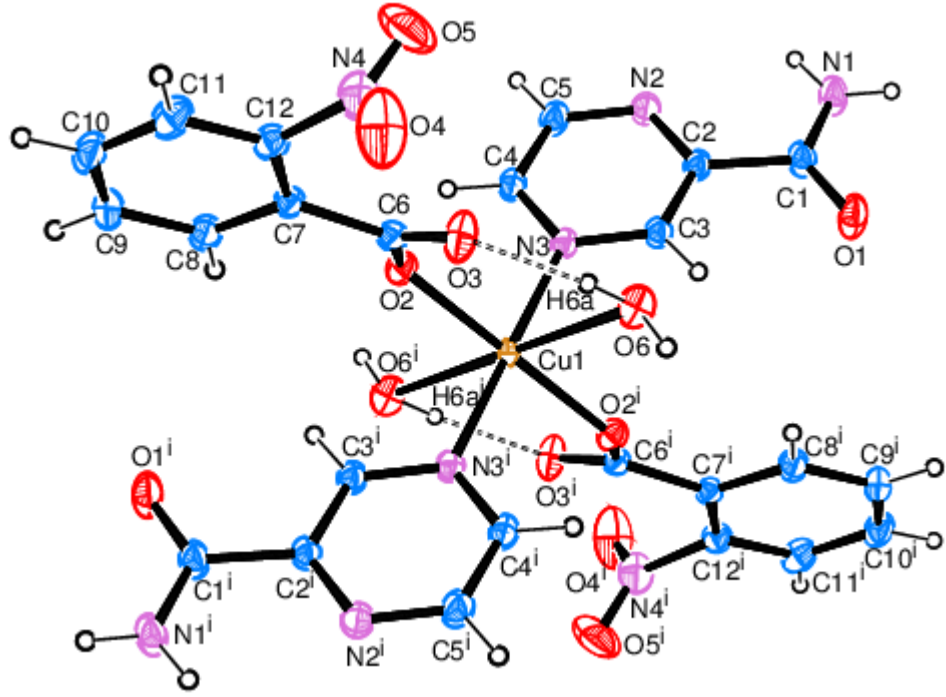
4.1.1. X-ışını Çalışması

[Cu(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] (nbH: nitrobenzoik asit, pza: pirazinamid) kompleksinin moleküler yapısının ORTEP III (Farrugia, 1997) çizimi Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Komplekse ait bazı bağ uzunluk ve açıları Tablo 4.1’de, kristal verileri ise Tablo 4.2’de verilmiştir. Cu(II) iyonu ekvatorial düzlemde iki nitrobenzoik asidin O2 atomuna, iki pirazinamid ligantının ise N3 atomuna ve eksensel olarak da iki su ligantının O6 atomuna bağ yaparak bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresini tamamlamıştır. Eksensel konumlardaki Cu–O bağ uzunlukları, ekvatorial konumdaki Cu–O ve Cu–N bağlarına göre daha uzun olup uzamış oktahedral olarak D_{4h} simetrisinde bulunmaktadır. Eksensel uzama birçok oktahedral bakır(II) kompleksinde gözlenen Jahn–Teller bozulması düşünüldüğünde basitçe açıklanabilir (Jahn et al., 1937).

Tablo 4.1. [Cu(2-nbH)₂(pza)₂].2(H₂O) kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.

Bağ uzunlukları (Å)		
Cu1–O6: 2.516	Cu1–O2: 1.9731(12)	Cu1–N3: 2.0169(15)
Bağ açıları (°)		
O2–Cu1–N3: 90.97(6)	N3–Cu1–N3i: 180	O2–Cu1–O2i: 180

Simetri kodu (i) -x, -y, -z



Şekil 4.1. $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 ihtimalle çizilmiş ve H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir (Simetri kodu (i) $-x, -y, -z$).

Tablo 4.2. $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin kristal verileri.

Deneyisel Formül	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cu}$
Formül Ağırlığı (g) / Sıcaklık (K) / Dalga boyu (Å)	678,03 / 296(2) / 0,71073
Kristal sistemi, Uzay grubu	Monoklinik, $P2_1/n$
Birim hücre boyutları: a / b / c (Å)	7,8974(3) / 18,5360(8) / 9,8271(5)
β (°)	104,807(4)
Hacim (Å ³) / Z	1390,78(11) / 2
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1,619
μ (mm ⁻¹) / F(000)	0,87 / 694

4.1.2. EPR Çalışması

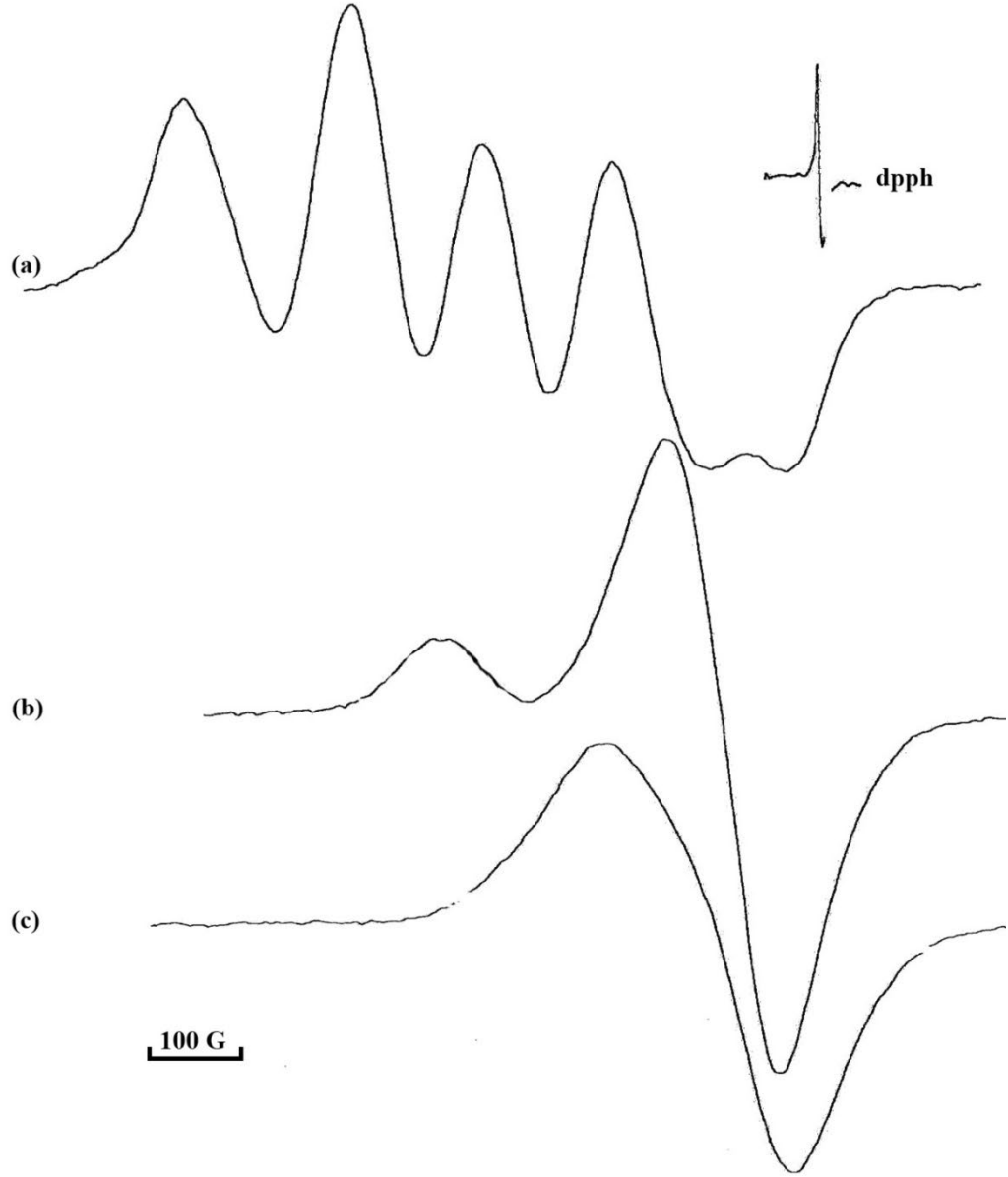
Elde edilen $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tek kristali, laboratuvar eksen takımı a^* , b , c olmak üzere, birbirine dik üç eksenle sırasıyla goniometreye takılarak 10° lik adımlarla 0 - 180° aralığında oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedildi. Ayrıca tek kristaller iyice ezilerek toz haline getirildi ve EPR spektrumu kaydedildi.

$[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi monoklinik kristal sistemindedir ve eksen takımı a , b , c olup a ile b eksenleri arasındaki açı yaklaşık $\beta=120^\circ$ dir. Buna göre, birbirine dik olan laboratuvar eksen takımını kristal eksen takımından ayırt etmek

için ilk eksen a^* olarak adlandırılmıştır. Uygulanan dış manyetik alan sırasıyla a^*b , bc ve ca^* düzlemlerinde kalacak şekilde ayarlanarak EPR spektrumları kaydedilmiştir. Kaydedilen EPR spektrumlarından tek kristal için olanlar Şekil 4.2’de, toz numune içinse Şekil 4.3’te gösterilmiştir.

Bakır(II) iyonu komplekste d^9 yerleşimine sahip olduğundan eşlenmemiş bir elektronu bulunmaktadır. Ayrıca çekirdek spini $I=3/2$ olduğundan eşlenmemiş elektron ile dipolar bir etkileşime sahiptir. Bu etkileşim aşırı ince yapı etkileşimi olarak da bilinir. Böyle bir etkileşimin mevcut bulunduğu paramanyetik sistemlerin EPR spektrumu kaydedildiğinde, çekirdeğin manyetik spin kuantum sayısı (m_I) dört farklı değer aldığından ($+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$), dört çizgi öngörülmektedir. Bu etkileşim, uygulanan dış manyetik alanın yönelimine bağlı olduğunda (anizotropik) çizgilerin yerleri ve ardışık iki çizgi arasındaki mesafe (aşırı ince yapı yarıılma sabiti), spektrumun kaydedildiği her açı için değişmekte ve bazı durumlarda üst üste gelerek çizgi sayısında azalmalara sebebiyet vermektedir (Şekil 4.2a–c).

Komplekste bulunan eşlenmemiş elektron spinleri dış manyetik alanla etkileşime girerek (elektron Zeeman) aralarında bir enerji farkı oluştururlar. Bu enerji farkı numuneye gönderilen mikrodalga ışığının enerjisine eşit olduğu an rezonans durumu gerçekleşir ve manyetik dipol momentler arasında geçiş olur. Buna spin geçişi de denebilir. Kararsız duruma geçen dipoller bu durumda daha fazla kalmaz ve enerjisini kristal örgü ya da başka spinlere aktararak tekrar eski durumuna döner. Bu geçen süreye durulma süresi denir ve süre ne kadar uzunsa EPR çizgi genişliği o kadar dar, değilse o kadar geniş olur. Ayrıca numunede eşlenmemiş elektron yoğunluğu ne kadar çoksa yine EPR spektrumunda geniş çizgiler gözlemlenecektir. Buna göre, $[Cu(2-nbH)_2(pza)_2] \cdot 2(H_2O)$ tek kristali için kaydedilen EPR spektrumlarındaki çizgi genişlikleri bu çerçeveden bakılarak açıklanabilir (Abragam and Bleaney, 1970).



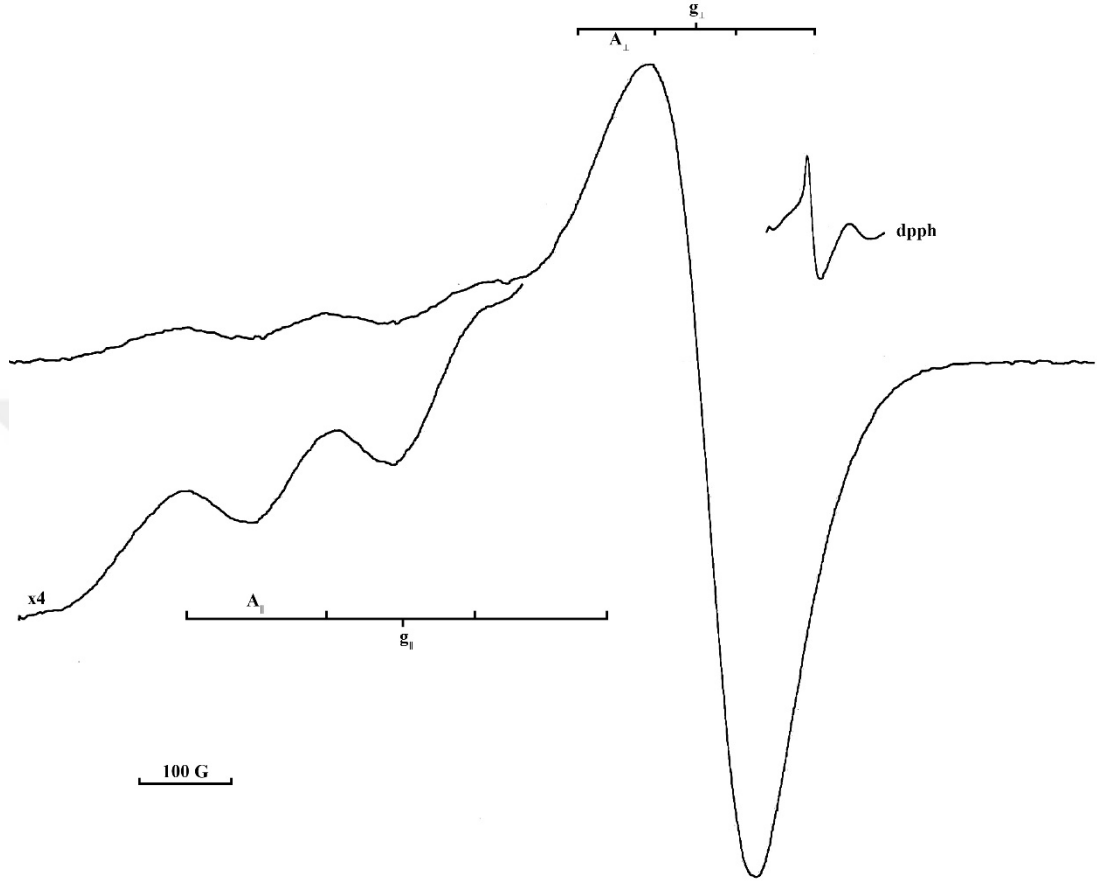
Şekil 4.2. $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine (a) 20° , (b) 70° ve (c) 90° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları.

Bakır(II) iyonu için elektron Zeeman ve aşırı ince yapı etkileşmelerini içeren spin Hamiltoniyeni Denklem (2.15, 17, 34) yardımıyla,

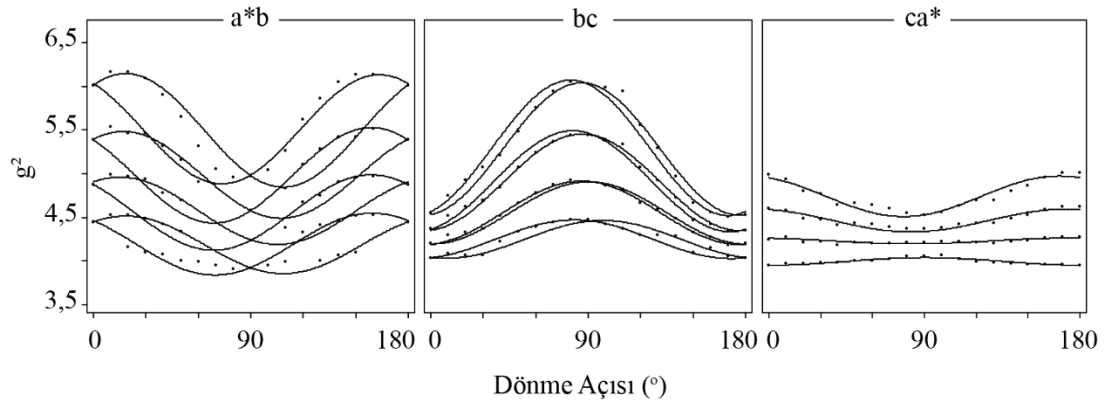
$$\hat{\mathcal{H}} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (4.1)$$

biçiminde ifade edilir. $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin $\vec{g}$ ve $\vec{A}$ tensörlerini oluşturmak için üç ekseninde kaydedilen EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin dönme açısına göre grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.4). En küçük kareler yöntemi kullanılarak eğriye uydurma işlemleri yapılmış (Karabulut and Tapramaz, 1999b) ve tensörlerin esas eksen değerleri (öz değerleri) ile yön kosinüsleri (öz vektörleri) elde edilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde Cu(II) iyonu için yerel simetrinin rombik olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen spin Hamiltoniyen parametreleri (g ve A değerleri) Tablo 4.3-4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin toz numunesi için oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.4. $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarındaki çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimi.

Tablo 4.3. $[\text{Cu}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tek kristali için $\bar{g}^2$ tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Yerleşim	$\bar{g}^2$ tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
					a*	b	c
I	5,1567	0,2352	0,0308	2,286	0,9603	0,2776	0,0249
	0,2352	4,4136	-0,0211	2,087	-0,2551	0,9115	-0,3224
	0,0308	-0,0211	4,2710	2,064	-0,1122	0,3033	0,9462
II	5,1499	-0,3287	0,1077	2,299	0,9298	-0,3522	0,1062
	-0,3287	4,4125	-0,0211	2,073	0,2674	0,8454	0,4623
	0,1077	-0,0211	4,2733	2,062	-0,2526	-0,4014	0,8803

Toz numune için elde edilen spektrum incelendiğinde elde edilen EPR parametreleri şu şekilde bulunmuştur: $g_z = 2,299$; $g_x \approx g_y = 2,080$; $A_z = 154,67 \text{ G}$ ve $A_x \approx A_y = 84,33 \text{ G}$. Elde edilen tek kristal sonuçlarıyla karşılaştırıldığında değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4. $[\text{Cu}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ tek kristali için $\bar{A}^2$ tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

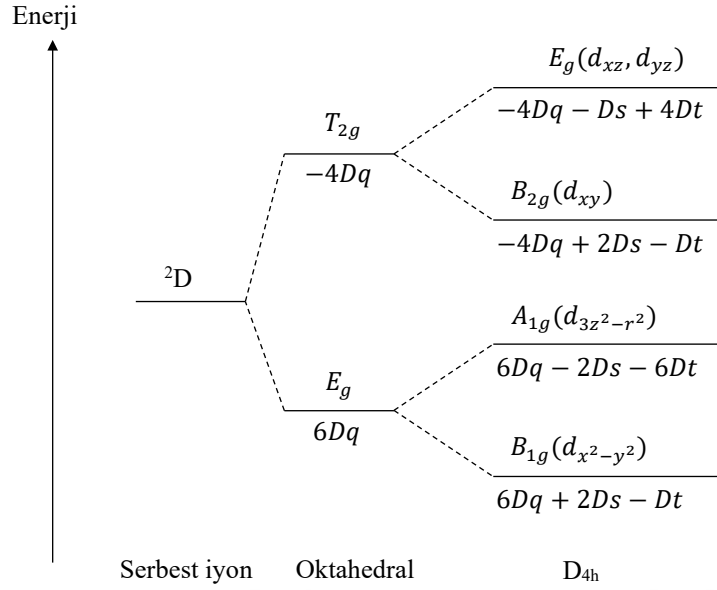
Yerleşim	$\bar{A}^2$ tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
					a*	b	c
I	224,8297	47,5188	49,3517	159,321	0,9103	0,3761	0,1727
	47,5188	146,5123	-16,7114	116,284	-0,3172	0,9020	-0,2925
	49,3517	-16,7114	30,1709	35,299	-0,2658	0,2115	0,9405
II	241,9639	-28,6416	87,5459	167,943	0,9102	-0,2378	0,3389
	-28,6416	148,6512	-16,7114	118,699	0,2375	0,9704	0,0432
	87,5459	-16,7114	35,2166	16,990	-0,3392	0,0410	0,9398

Rombik çevrede Cu(II) iyonuna ait eşlenmemiş elektron zamanını ya $d_{x^2-y^2}$ ya da $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde geçirir. Her iki Cu(II) yerleşimine ait taban durum dalga fonksiyonları spin Hamiltoniyen parametreleri kullanılarak aşağıdaki gibi elde edildi:

$$\psi_I = 0,983|d_{x^2-y^2}\rangle + 0,182|d_{3z^2-r^2}\rangle \quad (4.2a)$$

$$\psi_{II} = 0,987|d_{x^2-y^2}\rangle + 0,161|d_{3z^2-r^2}\rangle \quad (4.2b)$$

Tetragonale uzamış oktahedral koordinasyonuna sahip Cu(II) iyonu için orbitallerin enerji seviyeleri ve ilgili spektroskopik terimleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Burada Dq, Ds ve Dt sırasıyla oktahedral alan yarıma parametresi ve tetragonal bozulma terimleridir.



Şekil 4.5. Tetragonale bozulmuş oktahedral kristal alanda (D_{4h} simetrisi) bulunan Cu(II) iyonu için enerji seviyeleri.

[Cu(2-nbH)₂(pza)₂].2(H₂O) kompleksinin katı UV çalışması henüz gerçekleştirilmemiştir. Literatürde (PZM-SA)₂Cu (PZM: pirazinamid, SA: salisilaldimin) kompleksi için optik soğurma değerleri 15120 ve 18195 cm⁻¹ olarak ölçülmüştür (Budhani et al., 2010). İlk bant E_{xy} ($B_{2g} \leftarrow B_{1g}$) enerjisine ve ikinci bant da $E_{xz} = E_{yz}$ ($E_g \leftarrow B_{1g}$) enerjisine atfedilir. Buna göre, örtme integralleri ve küçük terimler ihmal edilirse, moleküler orbital bağ katsayıları spin Hamiltoniyen ve optik soğurma değerleri ile ilişkili olup (Attanasio, 1977) Denklem 2.57, 59 yardımcılarıyla bulunan sonuçlar ve diğer bazı Cu(II) içeren örgülerle karşılaştırma Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Farklı kristal örgülerde bulunan Cu(II) iyonları için moleküler orbital bağ katsayıları.

Örgü	Yerleşim	γ^2	β_1^2	β_0^2	κ	Referans
[Cu(2-nbH) ₂ (pza) ₂].2(H ₂ O)	I	0,66	0,98	≈ 1	0,53	<i>Bu çalışma</i>
	II	0,67	≈ 1	≈ 1	0,56	
CaC ₃ H ₂ O ₄ .2H ₂ O	I	0,70	≈ 1	≈ 1	0,28	(R. Kripal and D. K. Singh, 2007)
	II	0,66	≈ 1	≈ 1	0,23	
	III	0,59	≈ 1	≈ 1	0,19	
	IV	0,56	0,95	0,41	0,13	

γ^2 parametresi σ bağının doğasını belirtir ve değeri ($\approx 0,5$) ise kovalent, (≈ 1) ise iyonik, ya da aradaki değer ise bunların karışımı olduğunu belirtir. Bu çalışmada kullanılan [Cu(2-nbH)₂(pza)₂].2(H₂O) kompleksinde γ^2 birinci yerleşim için 0,66 ve

ikinci yerleşim içinse 0,67 olarak bulunmuş olup σ bağının yaklaşık kovalent karakterde olduğunu belirtmektedir. β_1^2 ve β_2^2 parametreleri ise sırasıyla düzlem içi ve düzlem dışı π bağının mertebesini ifade eder. Kompleksteki her iki bakır yerleşimi için de değerler bu bağların yaklaşık iyonik olduğunu belirmektedir.

4.1.3. Teorik Çalışma

Bakır(II) iyonu komplekste d^9 yerleşimine sahip olup terim sembolü 2D dir. Oktahedral kristal alanda bulunan Cu(II) iyonu için tek elektron baz fonksiyonları aşağıdaki gibi yazılabilir (Feng and Zheng, 2014):

$$|\psi_{t_2}\rangle = N_{t_2}(|d_{t_2}\rangle - \lambda_{t_2}|p_{t_2}\rangle) \quad (4.3a)$$

$$|\psi_e\rangle = N_e(|d_e\rangle - \lambda_e|p_e\rangle) \quad (4.3b)$$

burada t_2 ve e alt indisleri O_h nokta grubunun indirgenemez temsilleridir. Normalizasyon sabiti, N ve orbital karışım katsayısı, λ moleküler orbital katsayılarıdır. t_2 ve e orbitalleri arasındaki etkileşim kullanılarak altı yeni parametre elde edilir. Bunların ikisi spin yörünge ζ , ζ' , ikisi orbital indirgeme k , k' , diğer ikisi de dipolar aşırı incecayapı P , P' sabitleridir. Bunlardan üssüz olan üç tanesi t_2 durumları içindeki ve üslü olan üç tanesi de t_2 ile e durumları arasındaki etkileşmeden ileri gelir (Feng and Zheng, 2014). Bu parametreler ise önemsiz küçük katkılar getirdiğinden örtme integralleri ihmal edilirse aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\zeta = N_{t_2}(\zeta_d^0 + \frac{1}{2}\lambda_{t_2}^2\zeta_p^0); \quad \zeta' = (N_{t_2}N_e)^{1/2}(\zeta_d^0 - \frac{1}{2}\lambda_{t_2}\lambda_e\zeta_p^0) \quad (4.4a)$$

$$k = N_{t_2}(1 + \frac{1}{2}\lambda_{t_2}^2); \quad k' = (N_{t_2}N_e)^{1/2}(1 - \frac{1}{2}\lambda_{t_2}\lambda_e) \quad (4.4b)$$

$$P = N_{t_2}P_0; \quad P' = (N_{t_2}N_e)^{1/2}P_0 \quad (4.4c)$$

burada $\zeta_d^0 \approx 829 \text{ cm}^{-1}$ (Griffith, 1964) ve $\zeta_p^0 \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ (Maolu and Rudowicz, 1992) sırasıyla serbest metal ve ligant iyonları için spin yörünge parametreleridir. Pertürbasyon metotları kullanılarak tetragonale uzamış oktahedral çevrede bulunan d^9 iyonları için spin Hamiltoniyen parametreleri şu şekilde hesaplanabilir (Feng and Zheng, 2014):

$$g_{\parallel} = g_e + \frac{8k'\zeta'}{E_2} - \frac{4k\zeta\zeta'}{E_2E_3} - \frac{(k' + g_e/2)\zeta'^2}{E_3^2} \quad (4.5a)$$

$$g_{\perp} = g_e + \frac{2k'\zeta'}{E_3} + \frac{2k\zeta'^2 - 2k'\zeta\zeta'}{E_2E_3} - \frac{(g_e\zeta'^2/2) - k'\zeta\zeta'}{E_3^2} - \frac{2g_e\zeta'^2}{E_2^2} \quad (4.5b)$$

$$A_{\parallel} = P \left(-\kappa + \frac{4}{7} \right) + P' \left((g_{\parallel} - g_e) + \frac{3}{7}(g_{\perp} - g_e) \right) \quad (4.6a)$$

$$A_{\perp} = P \left(-\kappa + \frac{2}{7} \right) + \frac{11}{14} P' (g_{\perp} - g_e) \quad (4.6b)$$

Teorik g çarpanları hesaplanırken paydada yer alan enerji ifadeleri kristal alan teorisi kullanılarak elde edilen d-d geçiş enerjileridir (Ballhausen and Gray, 1965):

$$E_1 = E(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E(d_{3z^2-r^2}) = 4Ds + 5Dt \quad (4.7a)$$

$$E_2 = E(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E(d_{xy}) = 10Dq \quad (4.7b)$$

$$E_3 = E(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E(d_{xz,yz}) = 10Dq + 3Ds - 5Dt \quad (4.7c)$$

burada Dq , Ds ve Dt sırasıyla oktahedral ve tetragonal kristal alan parametreleridir. Bu parametreler tetragonale bozulmuş oktahedron için süperpozisyon modeli kullanılarak hesaplanabilir (Newman and Ng, 1989):

$$Dq = \frac{4}{3} \overline{A_4}(R_0) \left(\frac{R_0}{R_{\perp}} \right)^{t_4} \quad (4.8a)$$

$$Ds = \frac{4}{7} \overline{A_2}(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_{\perp}} \right)^{t_2} - \left(\frac{R_0}{R_{\parallel}} \right)^{t_2} \right] \quad (4.8b)$$

$$Dt = \frac{16}{21} \overline{A_4}(R_0) \left[\left(\frac{R_0}{R_{\perp}} \right)^{t_4} - \left(\frac{R_0}{R_{\parallel}} \right)^{t_4} \right] \quad (4.8c)$$

burada $t_2 \approx 3$ ve $t_4 \approx 5$ kuvvet yasası üsleridir (Rudowicz et al., 2003), $\overline{A_2}(R_0)$ ve $\overline{A_4}(R_0)$ ise $R_0 \approx 0.2166 \text{ nm}$ referans uzaklığı için içsel parametrelerdir. $3d^n$ iyonları için bazı oktahedral koordinasyonda $\overline{A_2}(R_0)/\overline{A_4}(R_0)$ oranı yaklaşık olarak 9 – 12 değerleri arasındadır (Feng and Zheng, 2014; Rudowicz et al., 2003). Bu çalışmada ise yaklaşık olarak 9 kullanılmıştır. Komplekste metal-ligant arası uzaklıklar C_4 eksenine paralel ve dik olacak şekilde sırasıyla $R_{\parallel}$ ve $R_{\perp}$ olarak alınmıştır. Statik Jahn–Teller etkisinden dolayı bu iki uzaklığın referans uzaklığı ile ilişkisi (Feng and Zheng, 2014);

$$R_{\parallel} = R_0 + 2a; \quad R_{\perp} = R_0 - a \quad (4.9)$$

biçimindedir. Burada a tahmin edilmesi gereken tetragonal bozulma parametresidir. Ayarlanabilir parametre sayısını azaltmak için, örtme integralleri ihmal edilirse, buradan $N_{t_2} \approx N_e$, $P \approx P'$, ve $\lambda_{t_2} \approx \lambda_e$ ifadeleri elde edilir.

Sonuçta $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksi için dört adet λ_{t_2} , $\overline{A_4}(R_0)$, a ve κ ayarlanabilir parametreleri şu şekilde belirlendi:

$$\lambda_{t_2} \approx 0,38; \quad \overline{A_4(R_0)} \approx 1134 \text{ cm}^{-1}; \quad a \approx 0,0175 \text{ nm}; \quad \kappa \approx 0,46$$

Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayıları ve spin Hamiltoniyen parametreleri sırasıyla Tablo 4.6-7’de verilmiştir.

Tablo 4.6. Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital, spin yörünge, orbital indirgeme ve aşırı ince yapı parametreleri.

N_e	$\zeta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\zeta' \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	k	k'	P (10^{-4} cm^{-1})
0,874	733	714	0,937	0,811	339

Teorik değerlerle kıyaslanabilmesi için Tablo 4.7’de deneysel g ve A değerleri için toz numuneden elde edilen EPR verileri kullanılmıştır.

Tablo 4.7. Spin Hamiltoniyen parametreleri ve optik soğurma enerjileri.

	Deneysel	Teorik
$E(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E(d_{xy}) \text{ cm}^{-1}$	15120	15120
$E(d_{x^2-y^2}) \rightarrow E(d_{xz,yz}) \text{ cm}^{-1}$	18195	18850
$g_{\parallel}$	2,299	2,300
$g_{\perp}$	2,080	2,049
$ A_{\parallel} \text{ (G)}$	154,67	145,62
$ A_{\perp} \text{ (G)}$	84,33	71,23

4.2. [Co(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] Tek Kristali

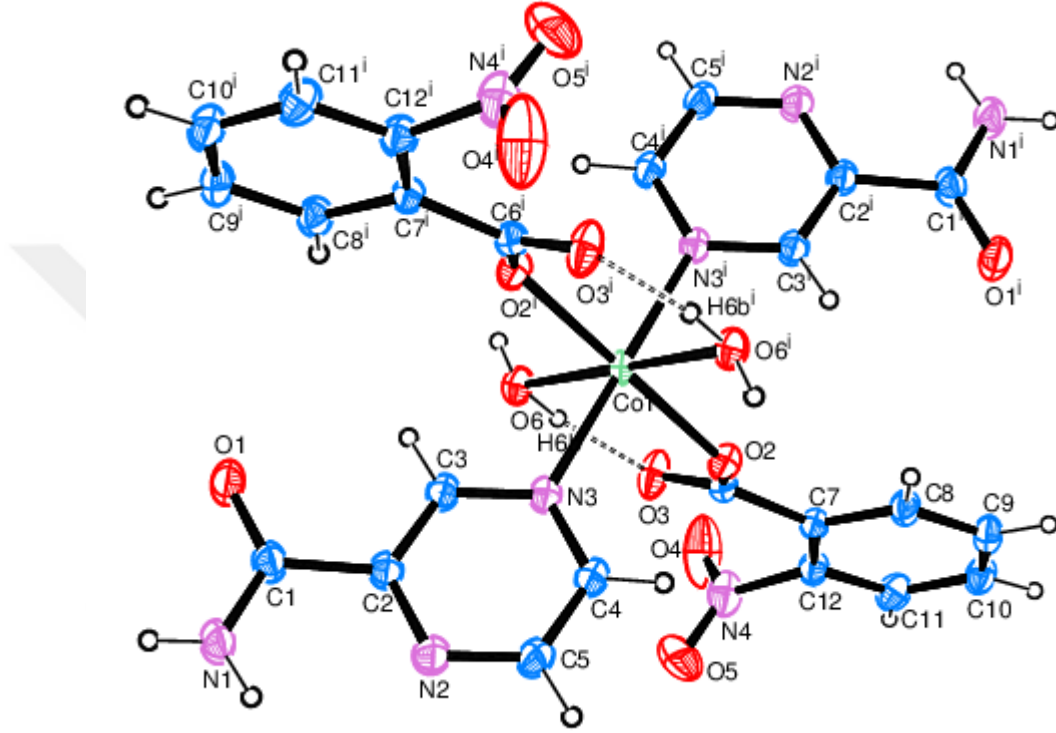
Kobalt (II) asetatın (0,35 g, 2 mmol) sulu çözeltisine 2-nitrobenzoik asitin (0,67 g, 4 mmol) sulu çözeltisi ilave edilerek 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda çökeltiler süzülerek [Co(2-nbH)₂].2H₂O bileşiği elde edildi. Daha sonra elde edilen bileşiğin sulu çözeltisine sulu pirazinamid (0,49 g, 4 mmol) çözeltisi ilave edilerek karışımın oda sıcaklığında kalması sağlandı. Yaklaşık bir hafta sonunda çalışmaya konu olan [Co(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] kompleksine ait turuncu renkli iyi şekillere sahip tek kristalleri elde edildi. EPR çalışması için kompleksin sulu çözeltisine vanadil sülfat hidrat (VOSO₄.3H₂O), %0,3 molar konsantrasyonunda karıştırılarak yaklaşık bir hafta sonunda VO (II) katkılı [Co(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] tek kristalleri de elde edilmiştir.

4.2.1. X-ışını Çalışması

[Co(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] kompleksinin moleküler yapısının ORTEP III (Farrugia, 1997) çizimi Şekil 4.6’da gösterilmiştir. Komplekse ait bazı bağ uzunluk ve açıları Tablo 4.8’de, kristal verileri ise Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.8. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.

Bağ uzunlukları (Å)		
Co1–O6: 2,1283(15)	Co1–O2: 2,0841(14)	Co1–N3: 2,1485(18)
Bağ açıları (°)		
O6–Co1–O2: 93,48(6)	N3–Co1–N3 ⁱ : 180,0	O2 ⁱ –Co1–O2: 180,0
Simetri kodu (i) $-x+1, -y+1, -z+1$		



Şekil 4.6. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 ihtimalle çizilmiş ve H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir.

Kobalt (II) iyonu ekvatorial düzlemde iki nitrobenzoik asidin O2 atomuna, iki pirazinamid ligantının N3 atomuna ve eksenel olarak da iki su ligantının O6 atomuna bağ yaparak bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresini tamamlamıştır.

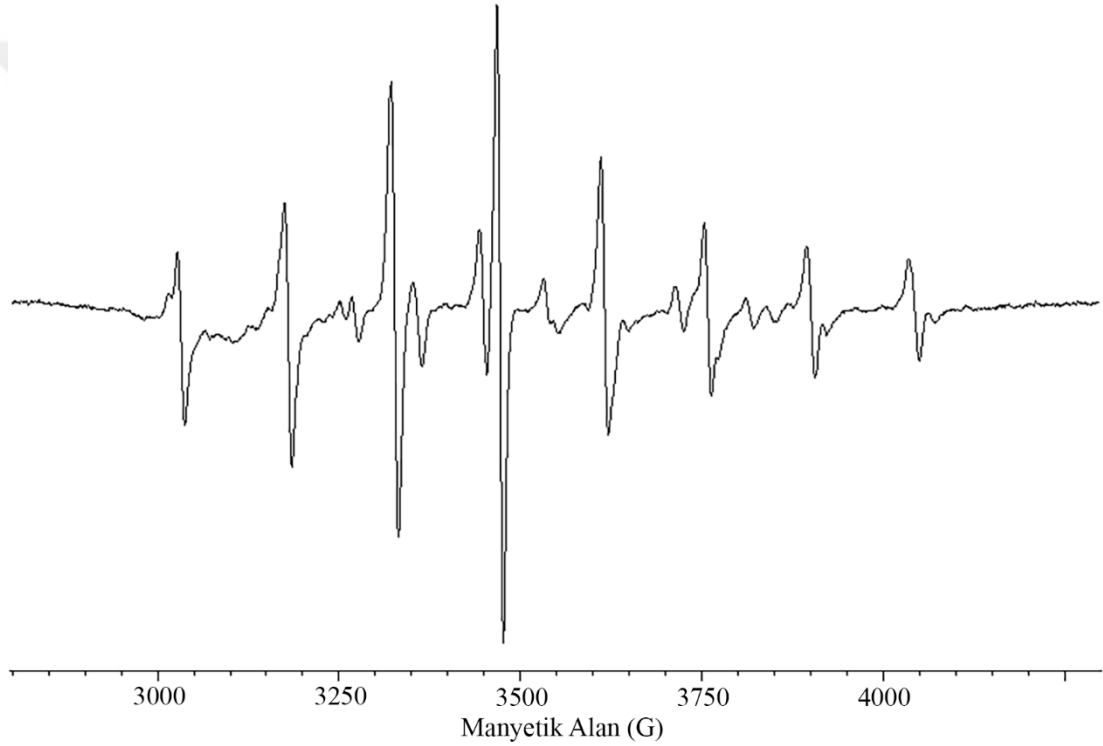
Tablo 4.9. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{pza})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ kompleksinin kristal verileri.

Deneysel Formül	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Co}$
Formül Ağırlığı (g) / Sıcaklık (K) / Dalga boyu (Å)	673,42 / 296 / 0,71073
Kristal sistemi, Uzay grubu	Monolinik, $P2_1/n$
Birim hücre boyutları: a / b / c (Å)	7,7371(3) / 19,2601(9) / 9,9276(4)
β (°)	107,955(3)
Hacim (Å ³) / Z	1407,34(11) / 2
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1,589
μ (mm ⁻¹) / F(000)	0,69 / 690

4.2.2. EPR Çalışması

4.2.2.1. VO(II) Katkılı $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek Kristali

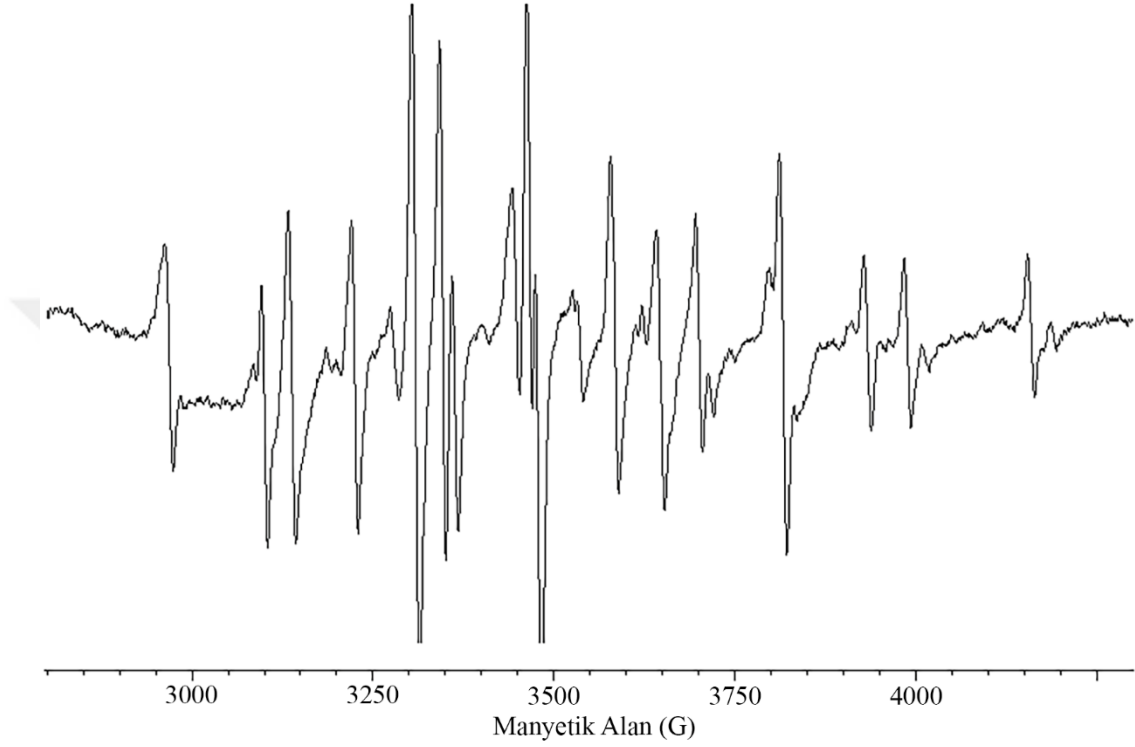
Monoklinik kristal sistemindeki $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ (VO(II) katkılanırılmış) tek kristali için a^* , b , c laboratuvar eksen takımı seçilip goniometreye sırasıyla a^*b , bc , ca^* düzlemleri manyetik alana paralel olacak biçimde yerleştirilmiş ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralığında 10° 'lik adımlarla çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Spektrumlara bakıldığında tek kristalin manyetik alandaki yönelimine bağılı olarak çizgilerin sürekli değiştiğı dolayısıyla tek kristalin anizotropik bir davranış sergilediğı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenini ile 0° açısı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.

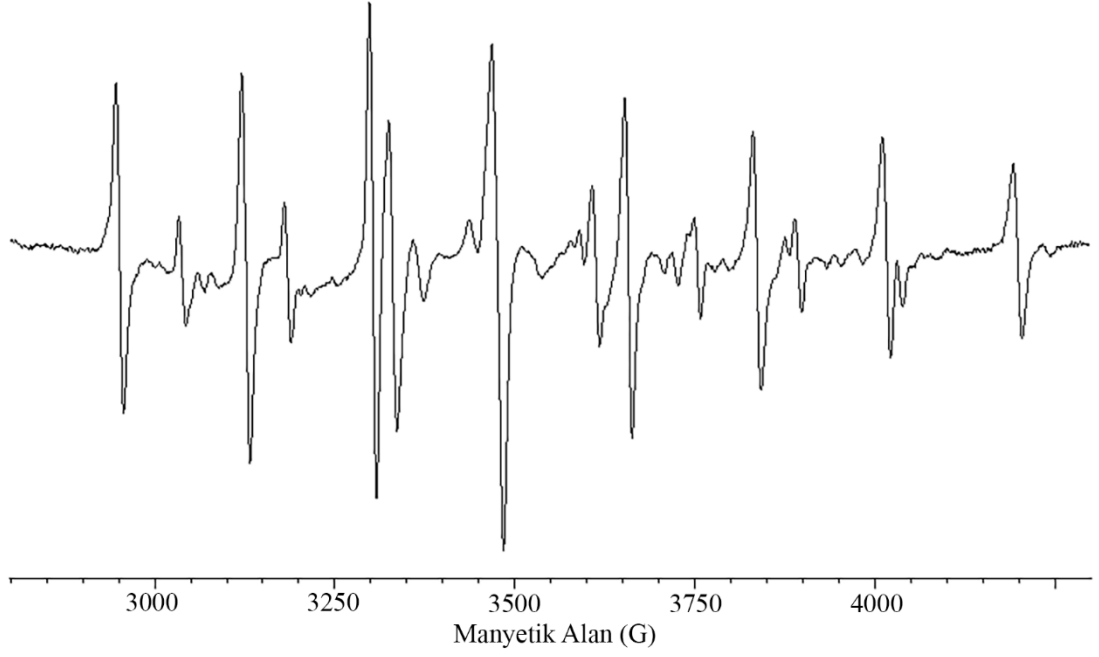
$[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ tek kristalinin iki farklı döndürölme ekseninde manyetik alan ile yaptığı üç farklı açısı için kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.7-9'da gösterilmiştir. Vanadyumun çekirdek spinini $I = 7/2$ olduğundan kaydedilen bir EPR spektrumunda her bir yerleşim için sekiz çizgi beklenir. VO^{2+} iyonu katkılı $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin birim hücresinde iki molekül bulunduğundan EPR spektrumunda on altı çizgi beklenmektedir. Yerleşimlerin kristalin düzlemlerine göre konumlarından ötürü gördükleri dış manyetik alanlar farklı olabilmektedir. İki

yerleşim de aynı manyetik alanı görüyorsa EPR spektrumunda tek bir yerleşim gibi sekiz çizgi gözlenecek fakat bu durumda çizgilerin şiddeti iki kat, hesaplanan g ve A değerleri de aynı olacaktır. Eğer iki yerleşim farklı manyetik alan görüyorsa EPR spektrumunda aynı g , farklı A değerine sahip onaltı çizgi beklenicek fakat bu durumda da yine bazı çizgiler üst üste gelerek çizgi şiddetini artıracaktır (Karabulut, 1998).



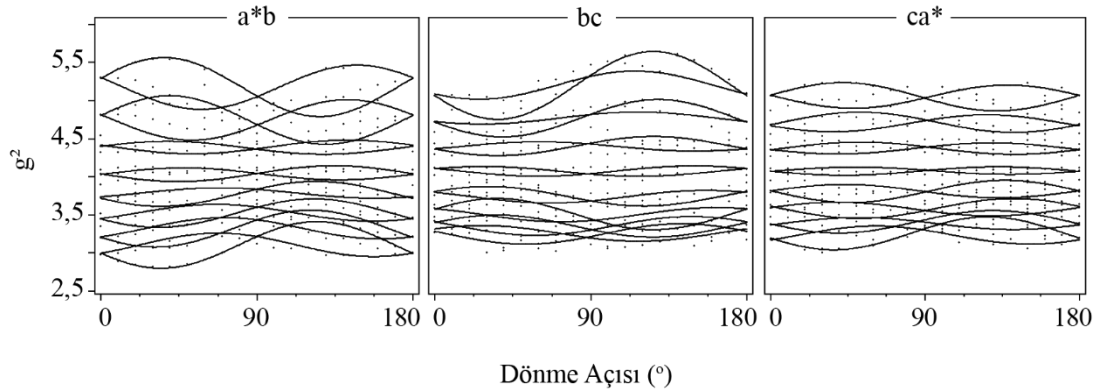
Şekil 4.8. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 40° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.

Spektrumlar dikkatle incelendiğinde a^*b ve bc düzlemleri için sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9'da iki yerleşim olduğu çizgi sayılarından anlaşılmaktadır. Çizgiler yönelime bağlı olarak fazlaca değiştiği için spektrumlar kullanılarak doğrudan analiz yapmak yerine spektrumdaki çizgilerin yerleri belirlenmiş, hesaplanan g^2 değerlerinin açığa göre değişimleri çizdirilmiş ve tüm hesaplamalar bu yöntemle göre yapılmıştır (Karabulut and Tapramaz, 1999a).



Şekil 4.9. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 140° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.

$[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için birbirine dik üç düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimleri Şekil 4.10'da görülmektedir. Şekil 4.10 incelendiğinde tek kristalde kimyasal olarak özdeş fakat manyetik olarak özdeş olmayan iki yerleşim olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum monoklinik kristal sistemlerin EPR spektrumları için karakteristik bir özelliktir (Tablo 3.1).



Şekil 4.10. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi.

Paramanyetik merkezin esas eksen g ve A değerlerini belirlemek için birbirine dik üç eksenle EPR spektrumları alındı. Anizotropik durumlarda bir eksenle alınan tüm spektrumlar incelendiğinde, mesela, $m_s = -7/2$ olan çizgiyi takip etmesi çok zor

olmaktadır. Bu sorunu aşmak için Karabulut ve Tapramaz (1999a) basit bir sayısal analiz geliştirmişlerdir. Bu analize göre, herhangi bir çizgi için dönme açısına göre g^2 ve A^2 değerleri her bir düzlemde aşağıdaki denklemlere uymalıdır:

$$g_k^2(\theta) = g_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + g_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + 2g_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j \quad (4.10a)$$

$$A_k^2(\theta) = A_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + A_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + 2A_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j \quad (4.10b)$$

Burada i, j, k laboratuvar x, y, z eksenleri olup θ ise dış manyetik alan ile dönme eksenine dik eksen arasındaki açıdır. Denklem 4.10 kullanılarak eğriye uydurma işleminden sonra oluşan g^2 ile A^2 tensörlerinin elemanları sırasıyla $g_{ii}^2, g_{jj}^2, g_{ij}^2$ ve $A_{ii}^2, A_{jj}^2, A_{ij}^2$ olmaktadır. Her bir eksen için oluşturulan g^2 ve A^2 tensörleri köşegen hale getirilmiş ve yön kosinüsleri ile esas eksen değerleri (g ve A) belirlenmiştir. Ayrıca her yerleşim için verilen şeklin altında ilgili g^2 ve A^2 tensörleri, öz değerleri (esas eksen değerleri) ile öz vektörleri (yön kosinüsleri) Tablo 4.10–11 ile verilmiştir.

Tablo 4.10. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ tek kristali için g^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Yerleşim	g^2 tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
					a^*	b	c
I	3,731	0,148	-0,750	1,749	0,697	0,241	0,674
	0,148	4,008	-0,493	1,949	-0,494	0,843	0,210
	-0,750	-0,493	4,010	2,212	-0,517	-0,480	0,707
II	3,691	-0,274	0,211	1,821	0,678	0,552	-0,484
	-0,274	3,950	0,336	2,002	-0,730	0,442	-0,519
	0,211	0,336	3,997	2,077	-0,073	0,706	0,703

Tablo 4.11. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ tek kristali için A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Yerleşim	A^2 tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
					a^*	b	c
I	258,05	114,43	133,55	212,72	0,670	0,494	0,553
	114,43	135,44	144,38	99,64	-0,740	0,484	0,465
	133,55	144,38	161,61	18,27	-0,037	-0,722	0,690
II	259,30	-47,81	-156,44	192,94	0,793	0,092	-0,601
	-47,81	131,92	-100,12	142,41	-0,397	0,827	-0,396
	-156,44	-100,12	150,39	57,84	0,461	0,553	0,693

4.2.3. Teorik Çalışma

VO(II) iyonu kompleks içinde $3d^1$ yerleşimine sahip olup, güçlü V–O bağından ötürü eksensel olarak sıkışmış oktahedral geometrili yapı oluştururlar. Bu oluşumun EPR parametreleri üzerindeki etkisi $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ şeklinde görülmektedir (Kalfaoğlu, 2012; Karabulut and Tapramaz, 1999a; R. Kripal and P. Singh, 2007). VO(II) iyonu için hesaplanan g değerlerinin serbest elektron değerinden daha az olması, taban durumu d_{xy} seviyesinin yakın duran uyarılmış durumlarla spin yörünge etkileşmesinden meydana gelmektedir. Buna göre, VO^{2+} katkılanırılmış $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]$ tek kristali tetragonal bozulmaya sahip oktahedral koordinasyona sahip olup, VO^{2+} iyonunun bu örgüye girdiği düşünülebilir.

Teorik olarak moleküler orbital bağ katsayılarını hesaplamak için Denklem 2.63-68 yardımıyla hesaplanan değerler Tablo 4.12’de verilmiştir. Literatürde VO^{2+} katkılı $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]$ kompleksi için optik soğurma çalışması bulunmamaktadır. Optik soğurma geçişleri için benzer yapılar da dikkate alınarak Denklem 2.69-70 yardımıyla, deneysel olarak elde edilen EPR parametreleri kullanılarak, optik soğurma geçişlerinin teorik olarak 19110 cm^{-1} ve 12311 cm^{-1} civarında beklenmesi gerektiği kanaatine varılmıştır.

Tablo 4.12. $[Co(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ kompleksinde teorik moleküler orbital bağ katsayıları

k	κ	β_1^2	β_2^2	γ^2	P (10^{-4} cm^{-1})
0,766	0,80	≈ 1	≈ 1	0,53	149,5

Elde edilen değerlerden düzlem içi σ bağının ve düzlem içi π bağının iyonik, düzlem dışı π bağının ise yaklaşık kovalent karakterde olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ Tek Kristali

Çinko (II) asetatın (0,37 g, 2 mmol) sulu çözeltisine 2-nitrobenzoik asitin (0,67 g, 4 mmol) sulu çözeltisi ilave edilerek 1 saat karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda çökeltiler süzülerek $[Zn(2-nbH)_2] \cdot 2H_2O$ bileşiği elde edildi. Daha sonra elde edilen bileşiğin sulu çözeltisine sulu nikotinamid (nia) (0,48 g, 4 mmol) çözeltisi ilave edilerek karışımın oda sıcaklığında kalması sağlandı. Yaklaşık bir hafta sonunda $[Zn(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]$ kompleksine ait turuncu renkli iyi şekillere sahip tek kristalleri elde edildi. EPR çalışması için kompleksin sulu çözeltisine vanadil sülfat hidrat ($VOSO_4 \cdot 3H_2O$), %0,3 molar konsantrasyonunda karıştırılarak yaklaşık bir hafta sonunda VO (II) katkılı $[Zn(2-nbH)_2(pza)_2(H_2O)_2]$ tek kristalleri de elde edilmiştir.

4.3.1. X-ışını Çalışması

[Zn(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] kompleksinin moleküler yapısının ORTEP III (Farrugia, 1997) çizimi Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Komplekse ait bazı bağ uzunluk ve açıları Tablo 4.13’te kristal verileri ise Tablo 4.14’te verilmiştir.

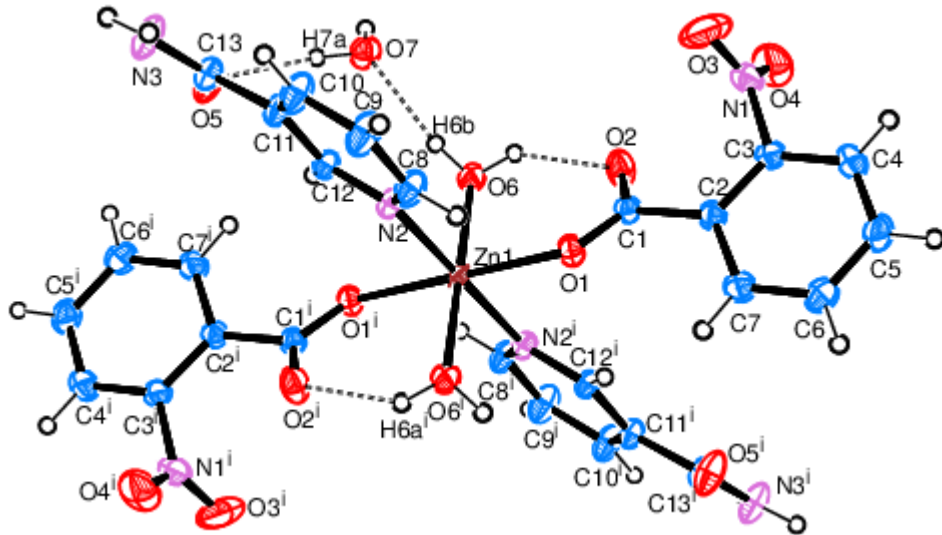
Tablo 4.13. [Zn(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] kompleksi için seçilmiş bazı geometrik parametreler.

Bağ uzunlukları (Å)		
Zn1–O6: 2,1192(12)	Zn1–O1: 2,1824(12)	Zn1–N2: 2,1425(15)
Bağ açıları (°)		
O6–Zn1–N2: 90,89(5)	N2–Zn1–N2 ⁱ : 180	O1–Zn1–O1 ⁱ : 180

Simetri kodu (i) -x, -y, -z

Tablo 4.14. [Zn(2-nbH)₂(nia)₂·2(H₂O) kompleksinin kristal verileri.

Deneysel Formül	C ₂₆ H ₂₈ N ₆ O ₁₄ Zn
Formül Ağırlığı (g) / Sıcaklık (K) / Dalga boyu (Å)	713,91 / 296 / 0,71073
Kristal sistemi, Uzunluk grubu	Monolinik, P2 ₁ /c
Birim hücre boyutları: a / b / c (Å)	7,8521(5) / 19,2940(13) / 11,3164(7)
β (°)	120,456(4)
Hacim (Å ³) / Z	1477,86(17) / 2
Hesaplanan yoğunluk (g cm ⁻³)	1,604
μ (mm ⁻¹) / F(000)	0,91 / 736



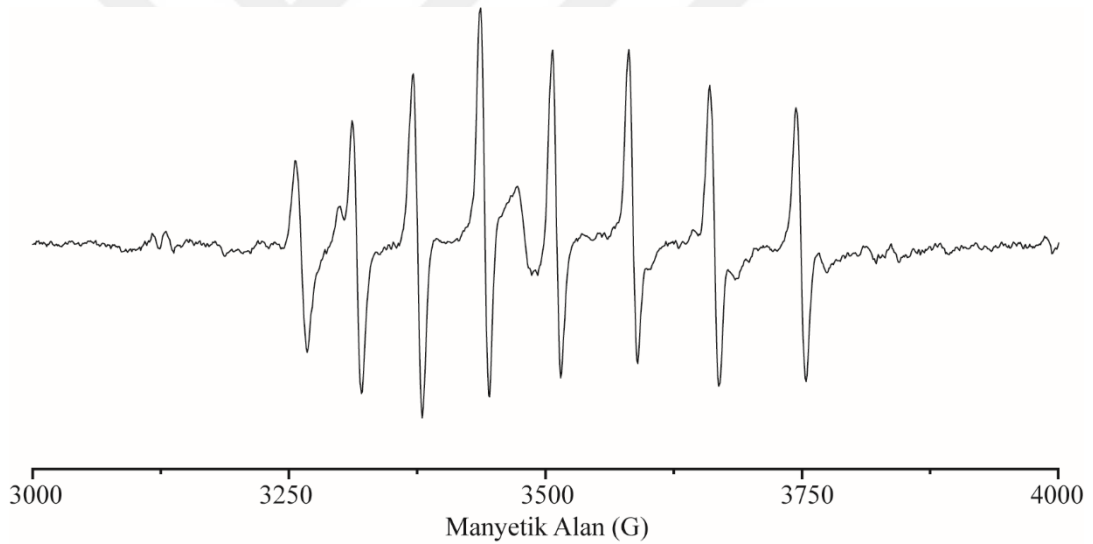
Şekil 4.11. [Zn(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] kompleksinin moleküler yapısı. Yerleşim parametreleri %50 ihtimalle çizilmiş ve H atomları keyfi yarıçaplı küçük küreler olarak gösterilmiştir.

Zn(II) iyonu ekvatorial düzlemde iki nitrobenzoik asidin O1 atomuna, iki nikotinamid ligantının ise N2 atomuna ve eksensel olarak da iki su ligantına bağ yaparak bozulmuş oktahedral geometrili koordinasyon küresini tamamlamıştır.

4.3.2. EPR Çalışması

4.3.2.1. VO(II) Katkılı $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ Tek Kristali

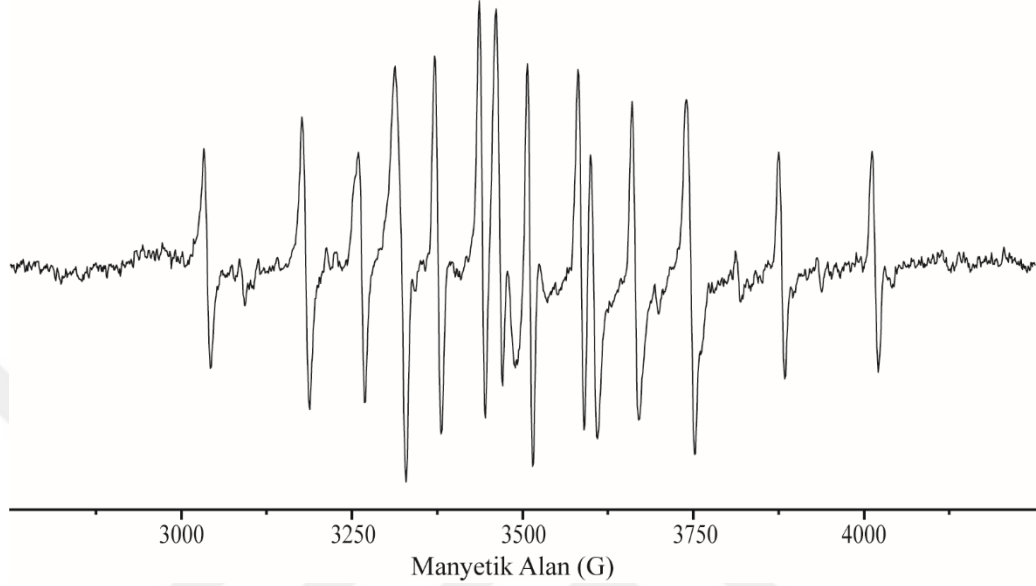
Monoklinik kristal sistemindeki $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için a^* , b , c laboratuvar eksen takımı seçilip goniometreye sırasıyla a^*b , bc , ca^* düzlemleri manyetik alana paralel olacak biçimde yerleştirilmiş ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralığında çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Spektrumlardaki çizgilerin yerleri ve şiddetlerinin tek kristalin manyetik alandaki yönelimine bağlı olarak anizotropik yapıya uygun şekilde değiştiği görülmektedir.



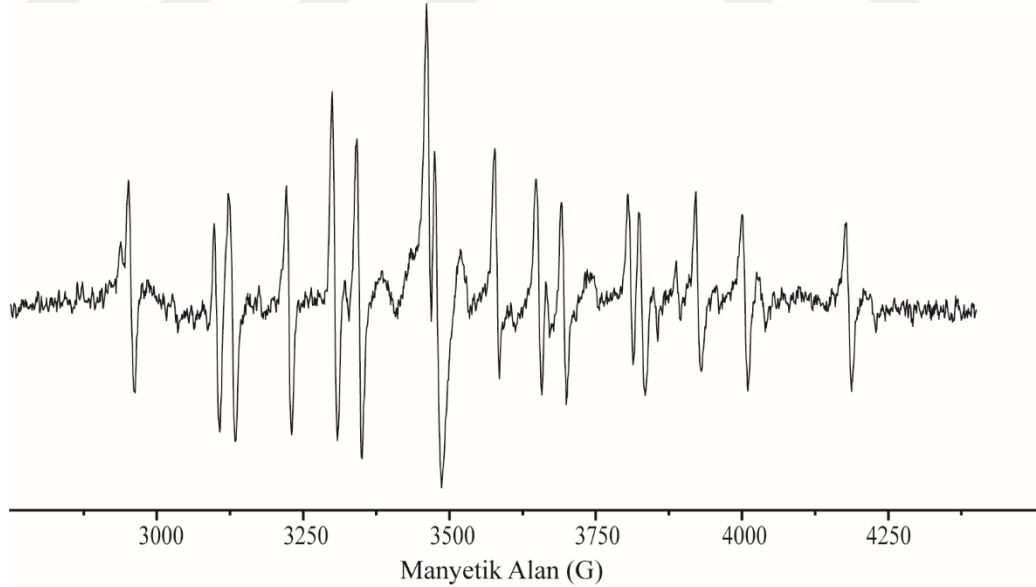
Şekil 4.12. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 0° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

$[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ Tek kristalin kaydedilen EPR spektrumlarından manyetik alan, a^*b düzleminde a^* eksenine ile 0° ve 90° açı yaparken kaydedilenler Şekil 4.12-13'te, bc düzleminde b eksenine ile 20° açı yaparken kaydedilen ise Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Vanadyumun doğal iki izotopu olup, radyoaktif olan ^{50}V çekirdeğinin spini $I = 6$ ve kararlı olan ^{51}V çekirdeğinin spini $I = 7/2$, doğal bollukları ise sırasıyla %0,25 ve %99,75'tir. Buna göre, kaydedilen bir EPR spektrumunda aşırı ince yapı çizgilerinin ^{51}V çekirdeğinden geldiği anlaşılmaktadır. Bu da her bir yerleşim için sekiz çizgi beklenmesi anlamına gelmektedir. VO^{2+} iyonu

katkılı $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin birim hücresinde iki molekül bulunduğundan EPR spektrumunda onaltı çizgi beklenmektedir. Spektrumlar incelendiğinde iki yerleşim yerine iki farklı merkez olduğu görülmüş ve hesaplanan g ve A değerlerinin her iki merkez için de farklı olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.13. $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 90° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

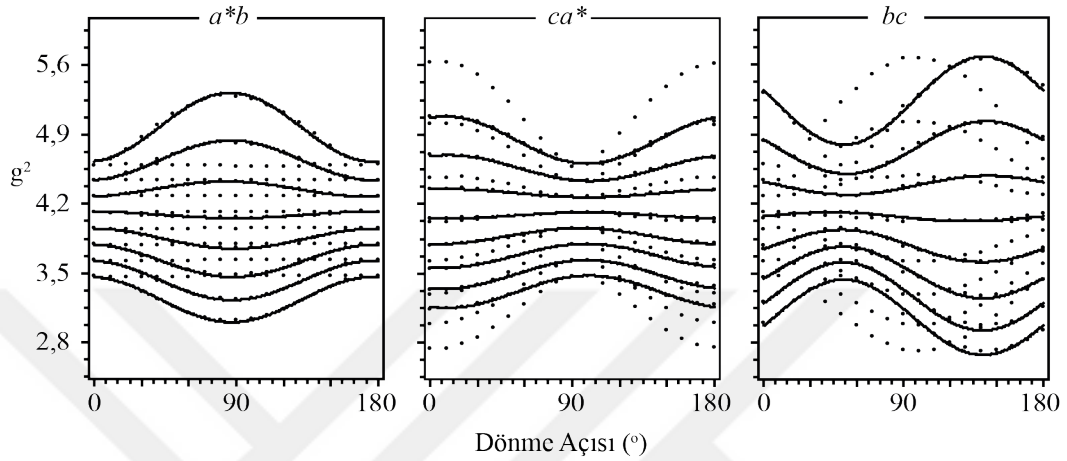


Şekil 4.14. $[\text{Zn}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 20° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Çizgiler yönelime bağlı olarak fazlaca değiştiğinden, spektrumlar üzerinden analiz yapmaktan ziyade spektrumdaki çizgi yerleri belirlenerek, hesaplanan g^2 değerlerinin açıya göre değişimleri çizdirilerek hesaplamalar yapılmıştır. Kullanılan

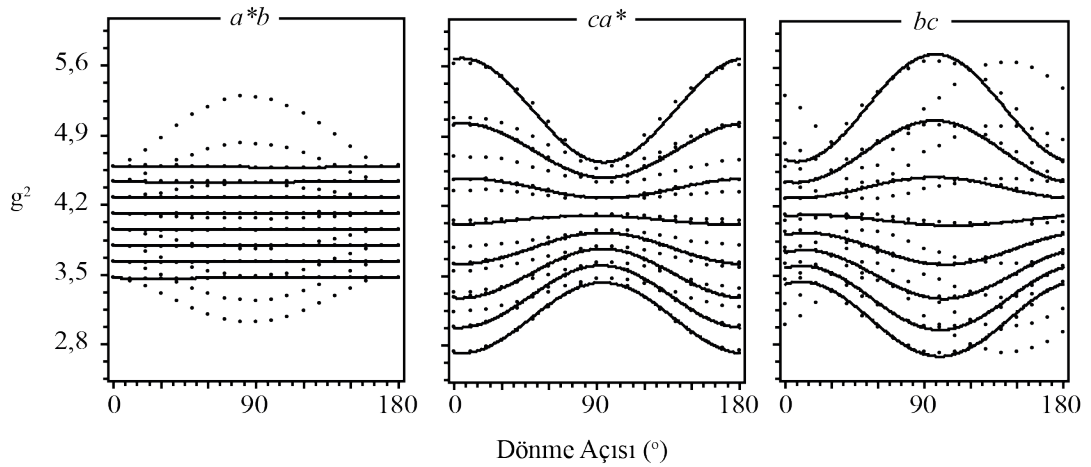
yöntem Karabulut ve Tapramaz (1999a) tarafından geliştirilmiş olup, çizdirilen grafikler birinci merkez için Şekil 4.15, ikinci merkez içinse Şekil 4.16'da görülmektedir.

Esas eksen değerlerini belirlemek için Denklem 4.10 kullanılmış ve elde edilen matris köşegen hale getirilerek öz değerler ve öz vektörler elde edilmiştir.



Şekil 4.15. VO^{2+} katkılı $[\text{Zn}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (I. merkez)

Şekil 4.15-16 incelendiğinde $[\text{Zn}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ tek kristali için manyetik alanda birbirine dik üç eksen etrafında döndürülerek elde edilen g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişiminden yapıda birbirinden farklı iki paramanyetik merkez olduğu anlaşılmaktadır. Vanadil iyonunun yapısal bozukluk şeklinde iki farklı merkez oluşturduğu düşünülmüş ve oktahedral alanda tetragonal bozulmaya uğrayarak taban durumu hakkında bilgi elde edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 4.16. VO^{2+} katkılı $[\text{Zn}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (II. merkez)

Eğriye uydurma yöntemiyle elde edilen g^2 ve A^2 tensörlerinin elemanları köşegen hale getirilerek bulunan g ve A değerleri Tablo 4.15-16'da görülmektedir. Tablo incelendiğinde her bir merkez için birbirinden farklı üç esas eksen g ve A değeri hesaplanmıştır. Buna göre, VO^{2+} katkılı $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ kompleksindeki VO^{2+} iyonu için yerel simetrisinin rombik olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.15. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için g^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Merkez	g^2 tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
					a^*	b	c
I	3,854	0,111	0,260	1,926	0,889	-0,256	-0,379
	0,111	3,873	0,151	1,953	0,090	0,910	-0,402
	0,260	0,151	4,219	2,102	0,448	0,323	0,833
II	3,985	0,0002	-0,120	2,017	0,814	-0,090	-0,573
	0,0002	3,928	0,022	1,982	0,163	0,983	0,077
	-0,120	0,022	3,895	1,951	0,557	-0,156	0,815

$[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali daha sonra ezilerek toz haline getirilmiş, EPR spektrumu kaydedilmiştir. Ancak spektrumdan anlamlı bir veri elde edilememiş, çizgilerin yeri tam olarak çözülememiştir.

Tablo 4.16. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ tek kristali için A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Merkez	A^2 tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
					a^*	b	c
I	48,81	1,69	-3,17	69,88	0,999	-0,034	-0,025
	1,69	211,62	-150,91	180,51	0,011	0,797	-0,603
	-3,17	-150,91	126,38	34,83	0,041	0,602	0,797
II	43,63	0,82	30,09	58,58	0,720	-0,662	-0,204
	0,82	52,39	-55,58	69,03	0,686	0,723	0,071
	30,09	-55,58	319,94	182,75	0,100	-0,192	0,976

4.3.3. Teorik Çalışma

VO^{2+} katkılı $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ kompleksinde yer alan $VO(II)$ iyonu için hesaplanan izotropik g değerinin ($g_{izo} = (2g_{\perp} + g_{\parallel})/3$) serbest elektron değerinden daha az olması, taban durumunun d_{xy} seviyesi olmasına neden olur. Buna göre, VO^{2+} katkılanırılmış $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ tek kristali tetragonal bozulmaya sahip oktahedral koordinasyona sahip olup, VO^{2+} iyonunun bu örgüye girdiği düşünülebilir.

Teorik olarak moleküler orbital bağ katsayılarını hesaplamak için Denklem 2.63-68 kullanılmış ve hesaplanan değerler Tablo 4.17’de verilmiştir. Literatürde VO^{2+} katkılı $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ kompleksi için optik soğurma çalışması bulunmamaktadır. Optik soğurma geçişleri için benzer yapılar da dikkate alınarak Denklem 2.69-70 yardımıyla, deneysel olarak elde edilen EPR parametreleri kullanılarak, optik soğurma geçişleri 16000 cm^{-1} ve 13000 cm^{-1} olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.17. $[Zn(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:VO^{2+}$ kompleksinde teorik moleküler orbital bağ katsayıları

k	κ	β_1^2	β_2^2	γ^2	P (10^{-4} cm^{-1})
0,77	0,73	0,56	≈ 1	≈ 0.5	149,5

Elde edilen değerlerden düzlem içi σ bağının ve düzlem dışı π bağının yaklaşık kovalent, düzlem içi π bağının ise iyonik karakterde olduğu sonucuna varılmıştır.

4.4. $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ Tek Kristali

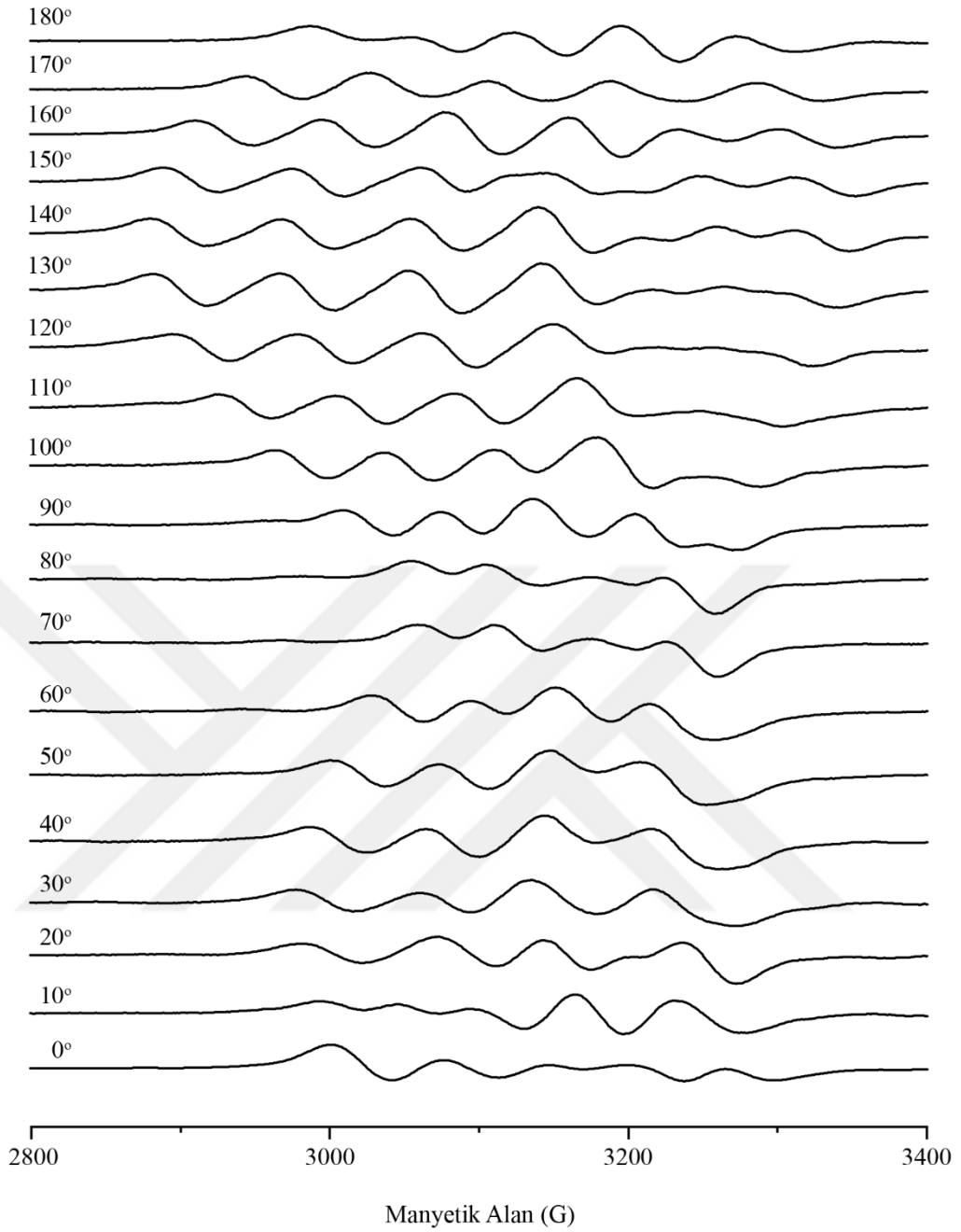
$[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ kompleksi monoklinik kristal sisteminde olup uzay grubu $P2_1/n$ olarak belirlenmiştir (Lin et al., 2010). Co(II) iyonu bozulmuş oktahedral geometrisi gösterirken birim hücrede bir Co^{2+} iyonu, iki nikotinamid ligantı, iki 2-nitrobenzoat ligantı, iki bağlı su molekülü ve iki örgü su molekülü içermektedir (Lin et al., 2010).

4.4.1. EPR Çalışması

4.4.1.1. Cu(II) Katkılı $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ Tek Kristali

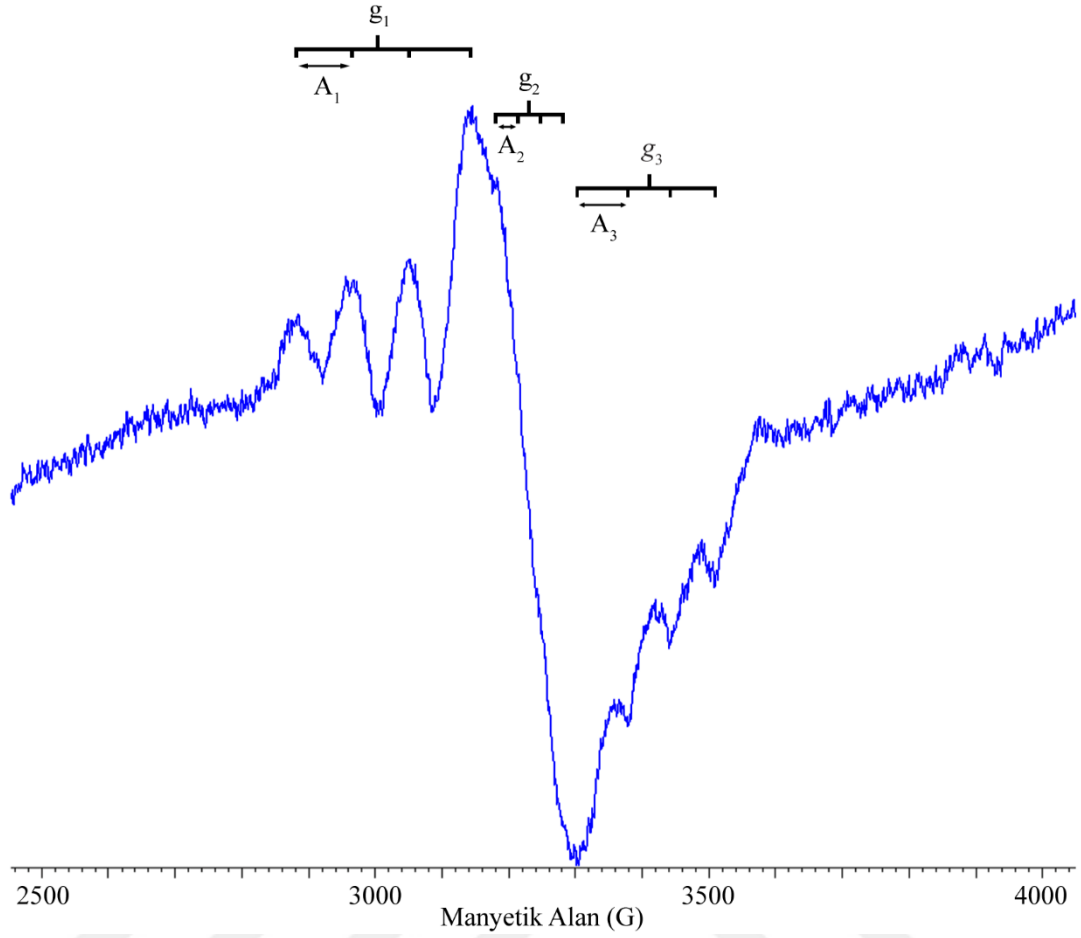
Elde edilen Cu^{2+} iyonu katkılı $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ tek kristali, laboratuvar eksen takımı a^* , b , c olmak üzere, birbirine dik üç eksenle sırasıyla goniometreye takılarak 10° lik adımlarla $0-180^\circ$ aralığında oda sıcaklığında EPR spektrumları kaydedildi. Ayrıca tek kristaller iyice ezilerek toz haline getirildi ve EPR spektrumu kaydedildi.

$[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]:Cu^{2+}$ kompleksi monoklinik kristal sistemindedir ve eksen takımı a , b , c olup a ile b eksenleri arasındaki açı yaklaşık $\beta=120^\circ$ dir. Buna göre, birbirine dik olan laboratuvar eksen takımını kristal eksen takımından ayırt etmek için ilk eksen a^* olarak adlandırılmıştır. Uygulanan dış manyetik alan sırasıyla a^*b , bc ve ca^* düzlemlerinde uygulanarak EPR spektrumları oda sıcaklığında kaydedilmiştir. Manyetik alan a^*b düzlemindeyken, tüm açı değerleri için kaydedilen EPR spektrumları Şekil 4.17’de, toz numuneninki ise Şekil 4.18’de gösterilmektedir.



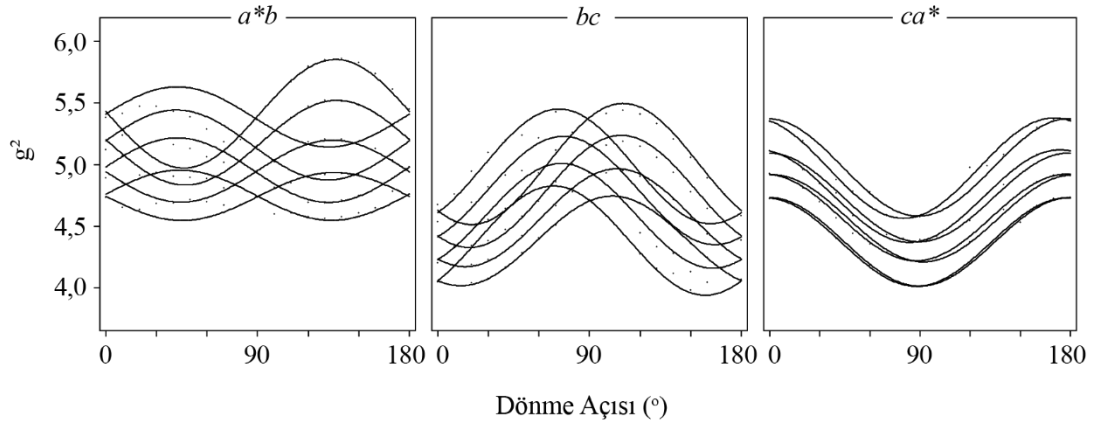
Şekil 4.17. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cu}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzlemindeyken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumları.

Bakır(II) iyonu komplekste d^9 yerleşimine sahip olup eşlenmemiş bir elektronu bulunmakta, bu yüzden de paramanyetik özellik göstermektedir. Ayrıca çekirdek spininden ($I=3/2$) ötürü aşırı ince yapı etkileşmesi sonucunda kaydedilen bir EPR spektrumunda dört çizgi beklenmektedir. Bu etkileşim, uygulanan dış manyetik alanın yönelimine bağlı olduğundan, anizotropik çizgilerin yerleri ve aşırı ince yapı yarıllama sabitinin, spektrumun kaydedildiği her açı için değiştiği görülmektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.18. Cu(II) katkılı $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinin toz numunesi için oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.

$[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cu}^{2+}$ kompleksinin $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörlerini oluşturmak için üç eksenle kaydedilen EPR spektrumlarının g^2 değerlerinin dönme açısına göre grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.19). En küçük kareler yöntemi kullanılarak eğriye uydurma işlemleri yapılmış ve tensörlerin öz değerleri ile öz vektörleri elde edilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Cu(II) iyonu için yerel simetrinin rombik olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen spin Hamiltoniyen parametreleri (g ve A değerleri) Tablo 4.18-19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. Cu(II) katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumlarındaki çizgilerin g^2 değerlerinin dönme açısına göre değişimi.

Toz numune için elde edilen spektrum incelendiğinde elde edilen EPR parametreleri şu şekilde bulunmuştur: $g_1 = 2,314$; $g_2 = 2,153$; $g_3 = 2,039$; $A_1 = 87,1 \text{ G}$; $A_2 = 39,0 \text{ G}$ ve $A_3 = 62,7 \text{ G}$. Elde edilen tek kristal sonuçlarıyla karşılaştırıldığında değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.18. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{Cu}^{2+}$ tek kristali için g^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Yerleşim	g^2 tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
					a^*	b	c
I	5,086	-0,298	0,205	2,317	0,764	-0,626	0,151
	-0,298	5,005	-0,008	2,185	0,586	0,773	0,240
	0,205	-0,008	4,301	2,060	-0,268	-0,094	0,958
II	5,062	0,299	-0,260	2,321	0,750	0,625	-0,215
	0,299	5,007	-0,059	2,182	-0,583	0,778	0,229
	-0,260	-0,059	4,305	2,054	0,311	-0,046	0,949

Tablo 4.19. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{Cu}^{2+}$ tek kristali için A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Yerleşim	A^2 tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
					a^*	b	c
I	36,83	-26,78	13,33	88,87	0,815	0,520	-0,253
	-26,78	56,60	-1,95	39,48	-0,5782	0,725	-0,371
	13,33	-1,95	54,41	73,00	-0,009	0,450	0,892
II	43,63	-21,53	-7,94	88,56	0,611	0,650	0,450
	-21,53	50,27	-21,86	38,58	-0,300	0,717	-0,627
	-7,94	-21,86	57,24	76,05	-0,731	0,248	0,634

Rombik çevrede Cu(II) iyonuna ait eşlenmemiş elektron zamanını ya $d_{x^2-y^2}$ ya

da $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde geçirir. Her iki Cu(II) yerleşimine ait taban durum dalga fonksiyonları spin Hamiltoniyen parametreleri kullanılarak aşağıdaki gibi elde edildi:

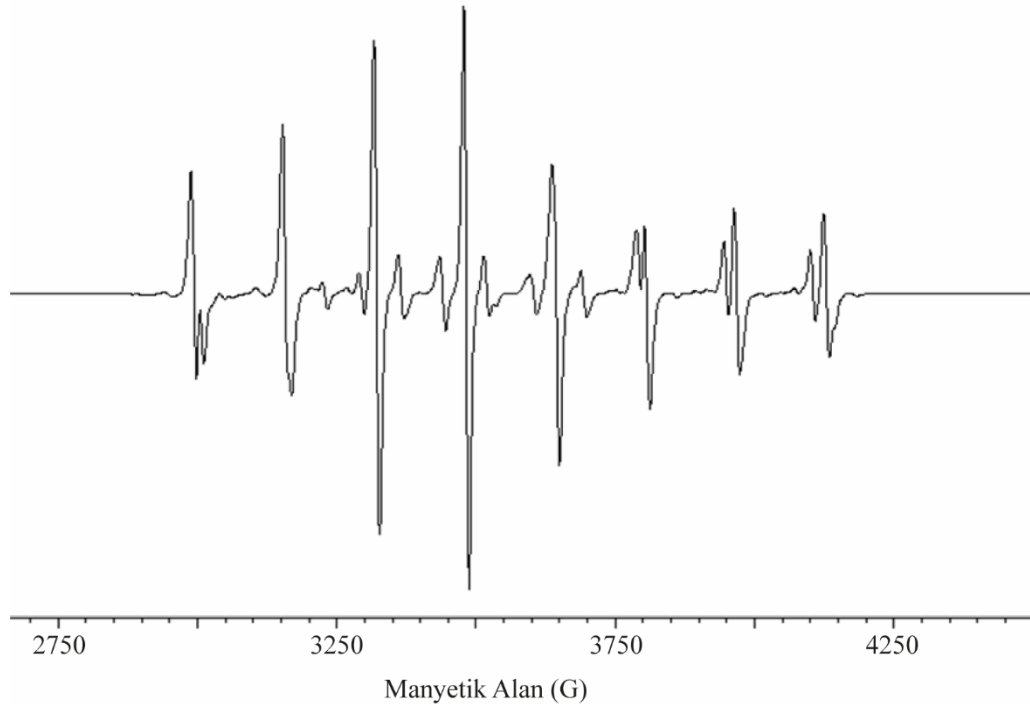
$$\psi_I = (0,690)^{1/2} (0,836|d_{x^2-y^2}\rangle + 0,548|d_{3z^2-r^2}\rangle) \quad (4.2a)$$

$$\psi_{II} = (0,697)^{1/2} (0,838|d_{x^2-y^2}\rangle + 0,545|d_{3z^2-r^2}\rangle) \quad (4.2b)$$

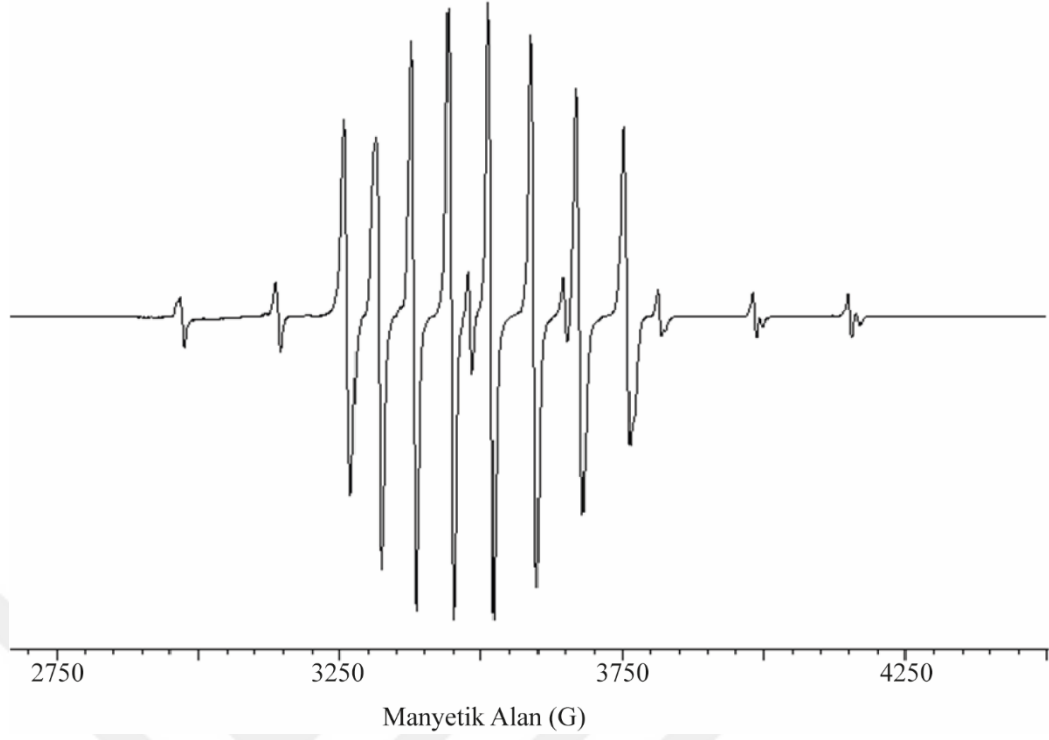
Buradan her iki yerleşim için eşlenmemiş elektronun zamanının yaklaşık %30'unu ligantlarda geçirdiği sonucuna ulaşılabilir. Eşlenmemiş elektron tetragonale bozulmuş oktahedral alanda dejenereliği kalkan $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde zamanının yaklaşık %84'ünü geri kalan zamanını ise $d_{3z^2-r^2}$ orbitalinde geçirir.

4.4.1.2. VO(II) Katkılı $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek Kristali

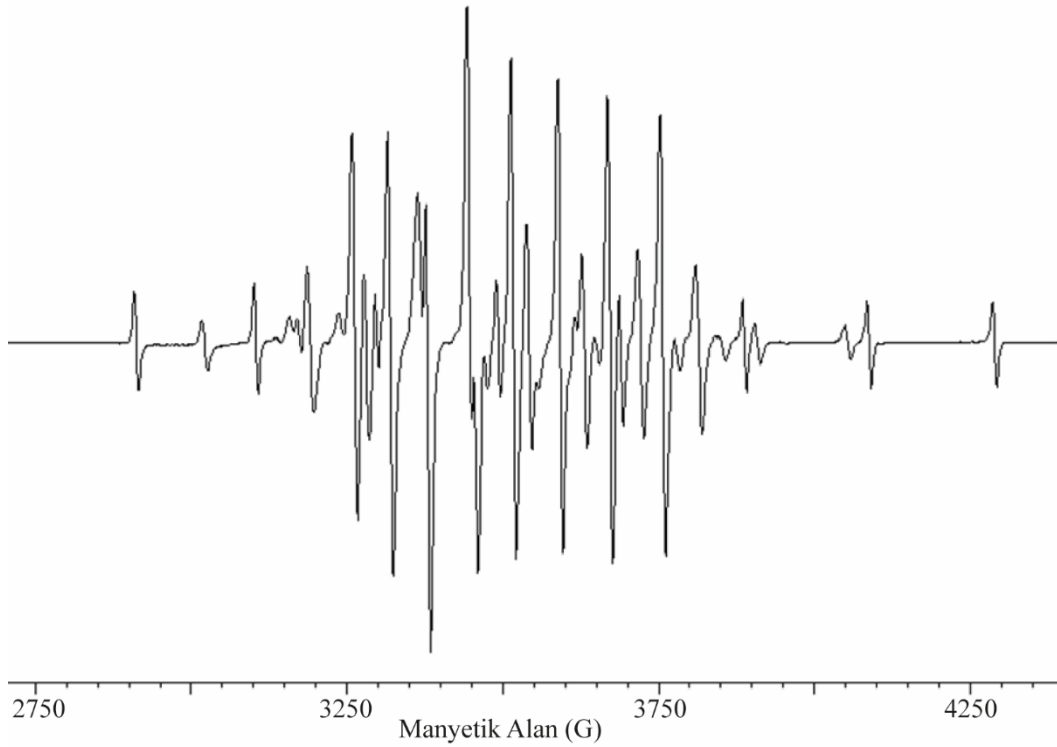
Monoklinik kristal sistemli VO^{2+} katkılandırılmış $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristali için a^* , b , c laboratuvar eksen takımı seçilip goniometreye sırasıyla a^*b , bc , ca^* düzlemleri manyetik alana paralel olacak biçimde yerleştirilmiş ve birbirine dik üç eksen etrafında 0° ile 180° aralığında çevrilerek oda sıcaklığında EPR spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumlardan manyetik alan a^*b düzleminde a^* ekseni ile 30° ve 90° açı yaparken kaydedilenler sırasıyla Şekil 4.20-21'de verilmiştir.



Şekil 4.20. $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* ekseni ile 30° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



Şekil 4.21. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan a^*b düzleminde a^* eksenine ile 90° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu



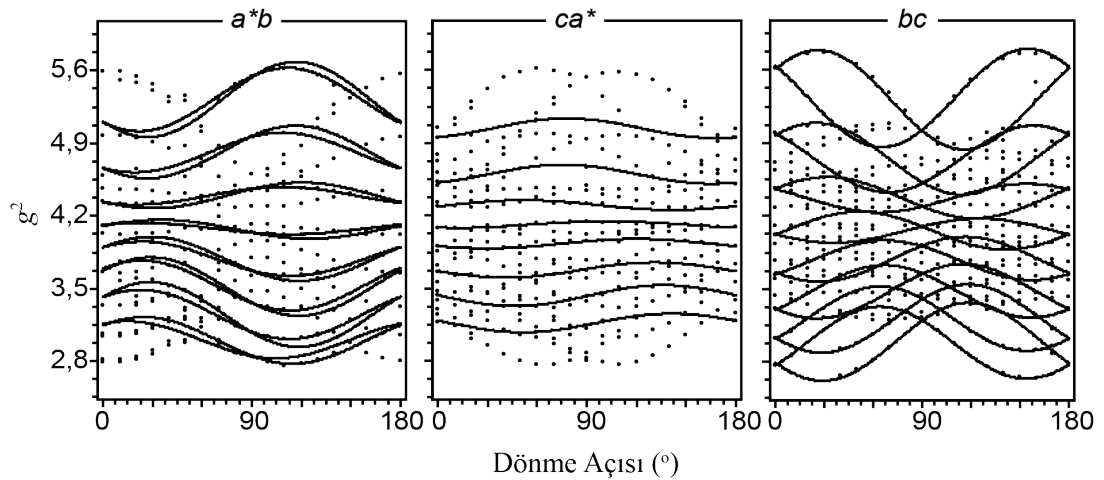
Şekil 4.22. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksi için manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 20° açı yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu

Manyetik alan bc düzleminde b eksenine ile 20° açı yaparken kaydedilen EPR

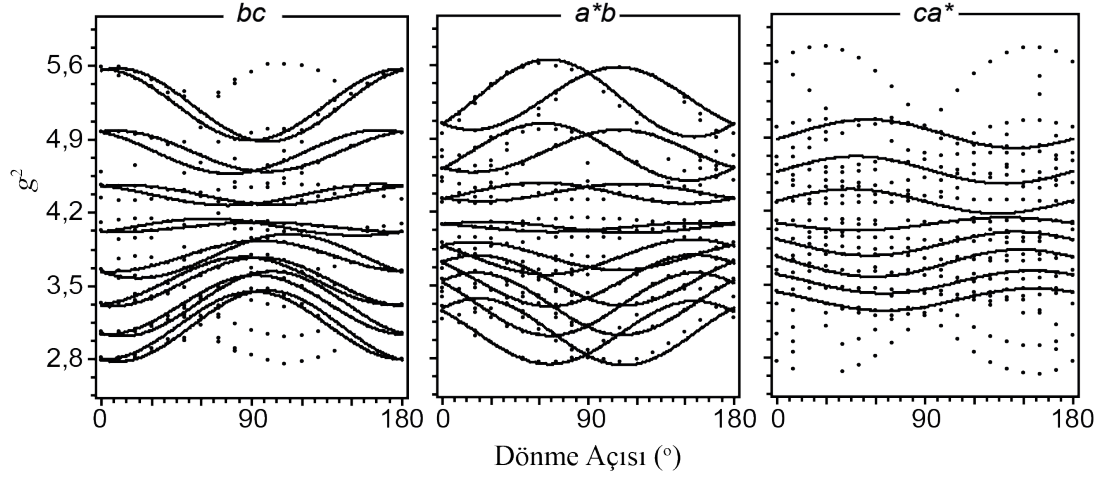
spektrumu ise Şekil 4.22’de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde anizotropik yapıya uygun şekilde tek kristalin manyetik alan içindeki yönelimine bağlı olarak çizgi yerleri ve şiddetlerinin değiştiği görülmektedir.

VO^{2+} katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristaline ait EPR spektrumları incelendiğinde kristalin farklı düzlemlerine göre yerleşimlerin konumlarından dolayı gördükleri dış manyetik alanlar farklı olmuştur. Vanadil iyonundaki kararlı vanadyum çekirdeği $I = 7/2$ spinine sahip olduğundan EPR spektrumunda aşırı ince yapı etkileşiminden ötürü sekiz çizgi beklenmiştir. Paramanyetik merkezdeki iki grup halinde iki yerleşimin aynı manyetik alanı gördüğü eksen boylarında kaydedilen EPR spektrumunda şiddetleri büyük on altı çizgi gözlenmiştir. Eksen boyları dışında ise iki grup farklı manyetik alan gördüğünden EPR spektrumlarında iki farklı g , dört farklı A değerine sahip otuz iki çizgi beklenmiş fakat bu durumda da bazı çizgiler üst üste gelerek hem çizgi sayısını azaltmış hem de çizgi şiddetini artırmıştır (Şekil 4.22).

Çizgiler yönelime bağlı olarak değiştiğinden spektrumlar üzerinden analiz yapılmamış bunun yerine spektrumdaki çizgilerin yerleri belirlenmiş ve hesaplanan g^2 değerlerinin açıya göre değişimleri çizdirilerek hesaplamalar yapılmıştır. Buna göre Karabulut ve Tapramaz’ın (1999a) geliştirdiği yöntem ve yazılım kullanılarak yapılan çizimler Şekil 4.23-24’te görülmekte olup, her iki grafikten eğriye uydurma yöntemiyle elde edilen değerlerden $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ kompleksinde iki farklı paramanyetik merkez olduğu ve her merkezin de kimyasal olarak özdeş iki yerleşime sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.23. VO^{2+} katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (I. merkez)



Şekil 4.24. VO^{2+} katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için üç farklı düzlemde g^2 değerlerinin dönme açılarına göre değişimi (II. merkez)

Buradan $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalinin monoklinik kristal sisteminde olduğunu ve birim hücresinde iki molekül bulunduğu göz önüne alınırsa VO^{2+} iyonun Co^{2+} iyonu yerine yerleştiği sonucuna varılabilir.

Denklem 4.10 kullanılarak oluşturulan g^2 ile A^2 tensörlerinin elemanları köşegen hale getirilmiş ve her bir yerleşime ait öz değerler (g ve A) ile öz vektörler (yön kosinüsleri) hesaplanarak Tablo 4.20-21’de verilmiştir.

Tablo 4.20. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ tek kristali için g^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Merkez	Yerleşim	g^2 tensörü			Esas eksen değerleri	Yön kosinüsleri		
						a^*	b	c
I	I	3,869	-0,004	0,047	1,966	0,915	-0,383	-0,123
		-0,004	3,827	0,079	1,946	0,296	0,848	-0,439
		0,047	0,079	3,970	2,005	0,272	0,365	0,889
	II	3,861	0,017	0,047	1,962	0,852	0,378	-0,359
		0,017	3,821	0,013	1,953	-0,391	0,919	0,040
		0,047	0,013	3,976	1,999	0,345	0,106	0,932
II	I	3,821	0,0003	-0,074	1,938	0,678	-0,421	0,600
		0,0003	3,894	0,097	1,963	0,676	0,678	-0,287
		-0,074	0,097	3,907	2,004	-0,285	0,601	0,745
	II	3,811	0,033	0,010	1,946	0,681	-0,595	0,424
		0,033	3,895	0,097	1,955	0,714	0,417	-0,561
		0,010	0,097	3,908	2,001	0,157	0,685	0,710

Tablo 4.21. $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{VO}^{2+}$ tek kristali için A^2 tensörü, esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri.

Merkez	Yerleşim	A^2 tensörü			Esas eksen değerleri (G)	Yön kosinüsleri		
						a^*	b	c
I	I	159,68	-75,52	-5,04	114,23	0,913	0,337	0,228
		-75,52	298,41	53,53	184,74	-0,381	0,905	0,186
		-5,04	53,53	71,42	75,99	-0,143	-0,257	0,955
	II	162,15	-54,56	-5,04	123,28	0,945	0,199	-0,256
		-54,56	303,86	-82,83	185,54	-0,269	0,923	-0,272
		-5,04	-82,83	68,80	62,13	0,182	0,327	0,927
II	I	297,69	-35,42	120,50	190,72	0,885	-0,125	0,448
		-35,42	120,68	1,76	110,54	-0,024	0,948	0,314
		120,50	1,76	126,26	76,62	-0,464	-0,289	0,836
	II	304,52	3,95	-51,28	178,35	0,966	0,017	-0,254
		3,95	120,30	1,76	109,96	0,043	0,971	0,231
		-51,28	1,76	123,17	104,41	0,251	-0,235	0,938

4.4.2. Teorik Çalışma

4.4.2.1. Cu(II) Katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ Tek Kristali

Bakır(II) iyonu komplekste d^9 yerleşimine sahip olup terim sembolü 2D dir. Oktahedral kristal alanda bulunan Cu(II) iyonu için Denklem 4.3-9 kullanılarak Cu(II) katkılı $[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi için dört adet λ_{t_2} , $\overline{A_4}(R_0)$, a ve κ ayarlanabilir parametreler şu şekilde belirlendi:

$$\lambda_{t_2} \approx 0,34; \quad \overline{A_4}(R_0) \approx 1140 \text{ cm}^{-1}; \quad a \approx 0,0022 \text{ nm}; \quad \kappa \approx 0,67$$

Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayıları Tablo 4.22’de verilmiştir.

Tablo 4.22. Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital, spin yörünge, orbital indirgeme ve aşırı ince yapı parametreleri.

N_e	$\zeta \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\zeta' \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	k	k'	P (10^{-4} cm^{-1})
0,896	751	735	0,948	0,845	348

$[\text{Co}(\text{2-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]:\text{Cu}^{2+}$ tek kristali için literatürde optik soğurma çalışması bulunmamaktadır. Deneysel olarak elde edilen EPR verileri ışığında teorik olarak 15200 cm^{-1} ve 13670 cm^{-1} civarında iki geçiş olması beklenmektedir.

4.4.2.2. VO(II) Katkılı [Co(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] Tek Kristali

Vanadil iyonu 3d¹ durumunda olup hesaplanan g değerlerinin serbest elektron değerinden daha az olması, taban durumunun d_{xy} seviyesinde bulunmasını göstermektedir. Buna göre, VO²⁺ katkılılandırılmış [Co(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] tek kristali tetragonal bozulmaya sahip oktahedral koordinasyona sahip olup, VO²⁺ iyonunun bu örgüye girdiği düşünülebilir.

Teorik olarak moleküler orbital bağ katsayılarını hesaplamak için Denklem 2.63-68 kullanılmış, hesaplanan değerler ise Tablo 4.23'te verilmiştir. Literatürde VO²⁺ katkılı [Co(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] kompleksi için optik soğurma çalışması bulunmamaktadır. Optik soğurma geçişleri için benzer yapılar da dikkate alınarak Denklem 2.69-70 yardımıyla, deneysel olarak elde edilen EPR parametreleri kullanılarak, optik soğurma geçişlerinin 15142 cm⁻¹ ve 13674 cm⁻¹ civarında beklendiği sonucuna varılarak bu değerler kullanılmıştır.

Tablo 4.23. [Co(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂]:VO²⁺ kompleksinde teorik moleküler orbital bağ katsayıları

k	κ	β_1^2	β_2^2	γ^2	P (10 ⁻⁴ cm ⁻¹)
0,696	1,08	0,67	≈1	0,69	113,3

Elde edilen değerlerden düzlem içi σ bağının ve düzlem dışı π bağının yaklaşık kovalent, düzlem içi π bağının ise iyonik karakterde olduğu sonucuna varılmıştır.

5. SONUÇ

Geçiş metallerinin iyonları arasında bulunan Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonları en kararlı kompleks oluşturan iyonlardandır. Bu iyonlar safsızlık olarak çeşitli yapılara katkılандırıldığında, yapı içinde bulunan ligantlarla bağ yaparak yeni merkezler oluştururlar. Oluşan kompleksler bulundukları çevrenin yapısal bozukluğu, simetrisi, elektronik özelliği hakkında bilgiler içerir. Ayrıca bu iyonların elektron yerleşimleri dikkate alındığında eşlenmemiş elektronlara sahip olduğu, dolayısıyla paramanyetik merkezler oluşturduğu görülür. Meydana gelen paramanyetik merkezler EPR tekniği ile incelenmiş, yerel simetriler belirlenmiş ve spin Hamiltoniyen parametreleri elde edilerek geçiş metal iyonlarının ligantlar ile yapmış olduğu orbital bağ katsayıları hesaplanmıştır.

Çözücü olarak tüm komplekslerde 2-nitrobenzoik asitin sulu çözeltisi tercih edilmiş, ligant olarak ise nikotinamid veya pirazinamid kullanılmıştır. Doğrudan bakırlı (Cu^{2+}) yapı kullanıldığı gibi, kobalt (Co) ve çinko (Zn) içeren yapılar da kullanılarak elde edilen kompleksleri paramanyetik hale getirmek için Cu^{2+} ya da VO^{2+} iyonları eser miktarda katkılандırılmıştır. Elde edilen tüm tek kristaller oda sıcaklığında EPR spektroskopisi ile incelenmiştir.

Oluşan tek kristallerin merkezde geçiş metal iyonu olmak üzere oktahedral geometride koordine olduğu, X-ışını çalışmasıyla da kristal sistemlerinin monoklinik olduğu belirlenmiştir. Tek kristallerden pirazinamid içeren $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ile nikotinamid içeren $[\text{Zn}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kristalleri literatürde bulunmayıp bu çalışmayla literatüre kazandırılmıştır.

Monoklinik simetriye sahip $[\text{Cu}(2\text{-nbH})_2(\text{pza})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ile Cu^{2+} katkılандırılmış $[\text{Co}(2\text{-nbH})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tek kristalleri EPR tekniği ile incelendiğinde tek kristallerin yapısında kimyasal olarak aynı fakat manyetik olarak farklı iki yerleşim belirlenmiş, yerel simetrilerinin ise rombik olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Cu^{2+} iyonu oktahedral alanda yörüngelerin eş enerjiliğini (dejenere) kaldırmak için tetragonale bozularak (uzamış oktahedron) taban durumunun çoğunlukla $d_{x^2-y^2}$ orbitali olduğu EPR çalışmasıyla ortaya çıkmış taban durumu dalga fonksiyonu hesaplanarak bu olay doğrulanmıştır. Son yıllarda EPR çalışmalarına ek olarak ikinci, üçüncü, hatta daha ileri derecelerde pertürbasyon yöntemlerinden yararlanılarak paramanyetik merkezlerin g çarpanları ve aşırı ince yapı yarılma sabitleri deneysel verilere gittikçe

daha da yaklaşımakta, elde edilen sonuçlar yapı içerisinde moleküler düzeyde gerçekleşen etkileşimlerin karmaşıklığına rağmen bizlere fikir vermektedir. Bu tez çalışmasında aynı yöntemler izlenerek deneysel olarak elde ettiğimiz spin Hamiltoniyen parametreleriyle örtüşen sonuçlar elde edilerek literatüre kazandırılmıştır.

[Cu(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] tek kristali için moleküler orbital bağ katsayıları hesaplanmış, EPR parametreleri ise %98 gibi bir yaklaşıklıkla teorik olarak elde edilmiştir. Moleküler orbital bağ katsayıları incelendiğinde, Cu²⁺ iyonunun $d_{x^2-y^2}$ orbitali ile ligantlardaki azot (pirazinamid) ve oksijen (2-nitrobenzoik asit) atomlarının p_z orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşan düzlem içi sigma (σ) bağının kovalent karakterde olduğu, düzlem içi ve düzlem dışı pi (π) bağlarının ise iyonik karakterde olduğu sonucuna varılmıştır.

Cu²⁺ katkılanmış [Co(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] tek kristali için de benzer şekilde EPR spektroskopisinden yerel simetrisinin rombik olduğu, fakat bu sefer yörüngesel dejenereliğin baskın bir şekilde $d_{x^2-y^2}$ orbitali lehine olmadığı görülmüştür. Eşlenmemiş elektron zamanının yüzde 70'ini merkez metalin d orbitallerinde, yüzde 30'unu ise ligant orbitallerinde geçirdiği sonucuna varılmıştır. Özel olarak eşlenmemiş elektron zamanının %70'ini merkez metalin $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde %30'unu ise d_{z^2} orbitalinde geçirmekte olduğu anlaşılmıştır.

VO²⁺ katkılanmış [Co(2-nbH)₂(pza)₂(H₂O)₂] tek kristali monoklinik kristal sistemine uygun olarak, iki farklı manyetik yerleşime sahip, herhangi bir yönelimde EPR spektrumunda onaltı çizginin görüldüğü bir yapı olarak çözümlenmiştir. Yerel simetrisi güçlü V–O bağından ötürü eksensel olup, EPR parametreleri arasındaki ilişki $g_{\parallel} < g_{\perp} < g_e$ ve $|A_{\parallel}| > |A_{\perp}|$ şeklinde oluşmuştur. Bu oluşumdan V⁴⁺ iyonunun merkezde yer alan Co²⁺ iyonu ile yer değiştirerek eksen boyunca (z eksen) yer alan su ligantlarından birinin oksijeni ile (O²⁻) bağ yaparak kısalmış bir oktahedron oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayılarından ise düzlem içi σ ve düzlem dışı π bağlarının iyonik, düzlem dışı π bağının ise yaklaşık kovalent karakterde olduğu anlaşılmıştır.

VO²⁺ katkılanmış [Zn(2-nbH)₂(nia)₂(H₂O)₂] kompleksinin EPR spektrumlarının sonucunda hem kimyasal hem de manyetik olarak yapı içerisinde iki farklı paramanyetik merkez olduğu saptanmıştır. Elde edilen g ve A değerlerinden

yerel merkezin simetrisinin rombik olduğu görülmüştür. Ayrıca hesaplanan izotropik g faktörünün değeri serbest elektronun g değerinden az çıkmış, $3d^1$ yerleşimine sahip VO^{2+} iyonu için böylece taban durumunun d_{xy} orbitali olduğu sonucuna varılmıştır. Teorik olarak elde edilen moleküler orbital bağ katsayılarından ise düzlem içi σ ve π bağlarının yaklaşık iyonik, düzlem dışı π bağının ise yaklaşık kovalent karakterde olduğu anlaşılmıştır.

Monoklinik kristal simetrisine sahip $[Co(2-nbH)_2(nia)_2(H_2O)_2]$ tek kristaline VO^{2+} katkılanarak yapılan çalışmada, herhangi bir yönelimde kaydedilen EPR spektrumunda iki farklı paramanyetik merkez ve her merkezde manyetik olarak farklı iki yerleşimden kaynaklanan toplamda 32 farklı çizgi gözlenmiştir. Yapılan çözümleme sonucunda her merkeze ve yerleşime ait g ve A değerleri hesaplanmış, VO^{2+} iyonunun yerel simetrisinin eksensel olduğu ve yapısal bozukluk olarak yapıya yerleşmiş olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Tek kristalin X-ışını çalışmasında birim hücrede iki molekül olduğu belirtildiği için, paramanyetik merkezin doğrudan merkez iyonu yerine yerleşmediği, kendi ligant çevresini şekillendirdiği sonucu çıkarılmıştır. Teorik olarak hesaplanan moleküler orbital bağ katsayılarından düzlem içi σ ve π bağlarının kovalent, düzlem dışı π bağının ise iyonik olduğu bulunmuştur.

Literatürde tez çalışmasında kullanılan komplekslere ait optik soğurma (katı UV) spektrumları bulunamamış, geçiş enerjileri teorik olarak elde edilen denklemler kullanılarak ve literatürde benzer yapılar dikkate alınarak benzetim yapılmıştır.

Elde edilen tek kristallerdeki katkı oranları değiştirilerek EPR spektrumu gözlenemeyen VO^{2+} katkılı yapıların toz spektrumları elde edilebilir. Ayrıca numunelerin düşük sıcaklık EPR çalışmaları gerçekleştirilerek spektrumdaki değişimler incelenebilir. İleri derece pertürbasyon yöntemlerinde elde edilen yüksek mertebeli integraller ve matrislerin çözümü için yeni nesil bilgisayar programı yazılarak literatüre katkı yapılabilir.

Elde edilen tek kristallerin uygun yöntemler kullanılarak difüz reflektansı bulunan katı UV spektrometresinde optik soğurma geçişleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Abragam, A., and Bleaney, B. (1970). *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford: Clarendon P.
- Abragam, A., Pryce, M. H. L., and Bleaney, B. (1951a). The theory of paramagnetic resonance in hydrated cobalt salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 206(1085), 173-191. doi:10.1098/rspa.1951.0063
- Abragam, A., Pryce, M. H. L., and Bleaney, B. (1951b). The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper Tutton salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 206(1085), 164-172. doi:10.1098/rspa.1951.0062
- Acar, B. (2020). *Siklobütan, Orotik Asit ve 2-Nitrobenzoik Asit İçeren Bazı Bileşiklerin Kristalografik ve Kuantum Mekaniksel İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Assenheim, H. M. (1966). *Introduction to Electron Spin Resonance*. London: Hilger and Watts.
- Atherton, N. M. (1973). *Electron Spin Resonance: Theory and Applications*. New York: John Wiley & Sons.
- Atkins, P. W., and Friedman, R. S. (1997). *Molecular Quantum Mechanics*. New York: Oxford University Press.
- Attanasio, D. (1977). ESR Study of Bis(ω -nitroacetophenonato)bis(4-methylpyridine)Cu(II): A six-coordinated low-symmetry copper chelate. *Journal of Magnetic Resonance*, 26, 81-91.
- Ballhausen, C. J., and Gray, H. B. (1962). The Electronic Structure of the Vanadyl Ion. *Inorganic Chemistry*, 1(1), 111-122. doi:10.1021/ic50001a022
- Ballhausen, C. J., and Gray, H. B. (1965). *Molecular Orbital Theory: An Introductory Lecture Note and Reprint Volume*. New York: W. A. Benjamin, Inc.
- Bender, D. A. (2003). *Nutritional Biochemistry of the Vitamins* (2 ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- Biyik, R., Cemberci, M., and Tapramaz, R. (2009). A Computer Program to Help Resolution of Complex and Poorly Resolved Cu²⁺ and VO₂⁺ Ions Doped Single Crystals Electron Paramagnetic Resonance Spectra. *Spectroscopy Letters*, 42(8), 436-441. doi:10.1080/00387010903253831
- Bleaney, B., Bowers, K. D., and Pryce, M. H. L. (1955). Paramagnetic resonance in diluted copper salts III. Theory, and evaluation of the nuclear electric quadrupole moments of ⁶³Cu and ⁶⁵Cu. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 228(1173), 166-174. doi:10.1098/rspa.1955.0041
- British Medical Association, R. P. S. o. G. B. (2015). *British national formulary : BNF 69 : September 2014-MARCH 2015*. London: British Medical Association.
- Budhani, P., Iqbal, S. A., Bhattacharya, S. M. M., and Mitu, L. (2010). Synthesis, characterization and spectroscopic studies of pyrazinamide metal complexes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 14(3), 281-285. doi:10.1016/j.jscs.2010.02.009
- Burtis, C., Ashwood, E., and Bruns, D. (2012). *Tietz Textbook of Clinical Chemistry and Molecular Diagnostics (5th Ed.)*: Saunders (imprint of Elsevier).
- Farrugia, L. J. (1997). ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30(5), 565-565. doi:10.1107/S0021889897003117
- Farrugia, L. J. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4), 837-838. doi:doi:10.1107/S0021889899006020
- Feng, W.-L., and Zheng, W.-C. (2014). Theoretical analysis of spin-Hamiltonian parameters for the rhombic Cu²⁺ centres in CuGaSe₂ crystals. *Molecular Physics*, 112(1), 85-87. doi:10.1080/00268976.2013.800600

- Fermi, E. (1930). Über die magnetischen Momente der Atomkerne. *Zeitschrift für Physik*, 60(5), 320-333. doi:10.1007/BF01339933
- Gordy, W. (1980). *Theory and Applications of Electron Spin Resonance*. USA: John Wiley and Sons Inc.
- Griffith, J. S. (1964). *The Theory of Transition-Metal Ions*. London: Cambridge University Press.
- Harriman, J. E. (1978). *Theoretical foundations of electron spin resonance*. New York: Academic Press.
- Jahn, H. A., Teller, E., and Donnan, F. G. (1937). Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161(905), 220-235. doi:10.1098/rspa.1937.0142
- Kalfaoğlu, E. (2012). *Bazı geçiş metal iyonu katkılı yapılarda EPR parametreleri ile moleküler orbital bağ katsayılarının deneysel ve teorik olarak hesaplanması*. (Doktora Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Kalkan, H., Bulut, A., and Yavuz, M. (1998). EPR study of the dynamic Jahn-Teller effect of Cu^{2+} in $\text{Cd}(\text{HCOO})(2)\text{H}(2)\text{O}$ single crystals. *Spectroscopy Letters*, 31(3), 547-557. doi:10.1080/00387019808002748
- Karabulut, B. (1998). *Bazı Tartarat, Oksalat ve Amino Asit Bileşiklerinde VO_2^+ ve Cu^{2+} Komplekslerinin EPR İncelemesi*. (Doktora Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Karabulut, B., and Tapramaz, R. (1999a). EPR spectra of VO_2^+ doped ammonium oxalate monohydrate single crystals. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 54(6-7), 370-374. doi:10.1515/zna-1999-6-704
- Karabulut, B., and Tapramaz, R. (1999b). EPR study of gamma irradiated arsanilic acid single crystal. *Radiation Physics and Chemistry*, 55(3), 331-335. doi:10.1016/S0969-806X(98)00348-X
- Karabulut, B., Tapramaz, R., and Karadag, A. (2009). EPR and optical absorption studies of $\text{Cu}(2+)$ ions in $[\text{ZnPd}(\text{CN})(4)(\text{C}(4)\text{H}(12)\text{N}(2)\text{O}(2))]$ single crystals. *Applied Magnetic Resonance*, 35(2), 239-245. doi:10.1007/s00723-008-0158-9
- Karabulut, B., Tapramaz, R., and Koksall, E. (2004). EPR spectra of VO_2^+ doped in $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ single crystals. *Zeitschrift Für Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, 59(10), 669-673.
- Kazan, S. (2008). *TlInS₂, TlGaS₂ ve TlGaSe₂ Bileşiklerinin Elektron Paramanyetik Rezonans Yöntemi ile İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Gebze Teknik Üniversitesi, Gebze.
- Kivelson, D., and Lee, S. K. (1964). ESR Studies and the Electronic Structure of Vanadyl Ion Complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 41(7), 1896-1903. doi:10.1063/1.1726180
- Kivelson, D., and Neiman, R. (1961). ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes. *J. Chem. Chem.*, 35, 149-155.
- Klonkowski, A. (1983). The Structure of Sodium Aluminosilicate Glass. *Phys. Chem. Glasses*, 24, 166.
- Knip, M., Douek, I. F., Moore, W. P. T., Gillmor, H. A., McLean, A. E. M., Bingley, P. J., . . . for the, E. G. (2000). Safety of high-dose nicotinamide: a review. *Diabetologia*, 43(11), 1337-1345. doi:10.1007/s001250051536
- Kripal, R., Maurya, M., Bajpai, M., and Govind, H. (2009). EPR and optical absorption studies of vanadyl impurity in zinc potassium phosphate hexahydrate single crystal. *Physica B-Condensed Matter*, 404(20), 3493-3498. doi:10.1016/j.physb.2009.05.046
- Kripal, R., and Singh, D. K. (2007). ESR and optical study of Cu^{2+} doped calcium malonate dihydrate. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3-4), 815-823. doi:10.1016/j.saa.2006.08.038
- Kripal, R., and Singh, P. (2007). EPR and optical absorption studies of VO_2^+ ions in L-asparagine monohydrate. *Solid State Communications*, 142(7), 412-416. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.007

- Lin, J. G., Qiu, L., Cheng, W., Luo, S. N., Wang, K., and Meng, Q. J. (2010). A novel cobalt(II) complex based on nicotinamide and 2-nitrobenzoate mixed ligands: Synthesis, characterization, and biological activity. *Inorganic Chemistry Communications*, 13(7), 855-858. doi:10.1016/j.inoche.2010.04.013
- Maki, A. H., and McGarvey, B. R. (1958). Electron Spin Resonance in Transition Metal Chelates. I. Copper (II) Bis-Acetylacetonate. *The Journal of Chemical Physics*, 29(1), 31-34. doi:10.1063/1.1744456
- Maolu, D., and Rudowicz, C. (1992). Gyromagnetic factors and zero-field splitting of Cr^{3+} terms of Al_2O_3 , CsMgCl_3 , and CsMgBr_3 clusters with trigonal symmetry: Al_2O_3 , CsMgCl_3 , and CsMgBr_3 . *Physical Review B*, 46(14), 8974-8977. doi:10.1103/PhysRevB.46.8974
- McGarvey, B. R. (1967). The isotropic hyperfine interaction. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(1), 51-66. doi:10.1021/j100860a007
- Mitchison, D. A. (1985). The action of antituberculosis drugs in short-course chemotherapy. *Tubercle*, 66(3), 219-225. doi:10.1016/0041-3879(85)90040-6
- Newman, D. J., and Ng, B. (1989). The Superposition Model of Crystal Fields. *Reports on Progress in Physics*, 52(6), 699-763. doi:10.1088/0034-4885/52/6/002
- Rudowicz, C., Yang, Z.-Y., Yeung, Y.-y., and Qin, J. (2003). Crystal field and microscopic spin Hamiltonians approach including spin-spin and spin-other-orbit interactions for d2 and d8 ions at low symmetry C3 symmetry sites: V3+ in Al2O3. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(8), 1419-1428. doi:10.1016/S0022-3697(03)00190-2
- Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL 97. *Programs for Crystal Structure Analysis*.
- Somskovi, A., Wade, M. M., Sun, Z., and Zhang, Y. (2004). Iron enhances the antituberculous activity of pyrazinamide. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 53(2), 192-196. doi:10.1093/jac/dkh042
- Šroubek, Z., and Žďánský, K. (1966). Electron Spin Resonance of Cu2+ Ion in CdWO4, ZnWO4, and MgWO4 Single Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 44(8), 3078-3083. doi:10.1063/1.1727182
- Tabner, B. L. (1976). *Electron Spin Resonance Spectroscopy*. London: Chapman and Hall.
- Tapramaz, R. (1991). *Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi*. (Doktora Tezi). Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Tapramaz, R., Karabulut, B., and Koksall, F. (2000). EPR spectra of VO2+ and Cu2+ ions in di-ammonium D-tartrate single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(9), 1367-1372. doi:10.1016/S0022-3697(00)00024-X
- Tarshis, M. S., and Weed, W. A., Jr. (1953). Lack of significant in vitro sensitivity of Mycobacterium tuberculosis to pyrazinamide on three different solid media. *Am Rev Tuberc*, 67(3), 391-395. doi:10.1164/art.1953.67.3.391
- Van Vleck, J. H. (1935). The group relation between the mulliken and slater-pauling theories of valence. *The Journal of Chemical Physics*, 3, 803-806.
- Wang, F., Wen-Chen, Z., and Lv, H. (2008). Investigations of the optical and EPR spectra for VO2+ in LiKSO4 crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(2), 513-515. doi:10.1016/j.saa.2007.12.035
- Weil, J. A., and Bolton, J. R. (2007). *Electron paramagnetic resonance : elementary theory and practical applications* (2nd ed.). Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- Weil, J. A., Bolton, J. R., and Wertz, J. E. (1994). *Electron paramagnetic resonance : elementary theory and practical applications*. New York: Wiley.
- World Health, O., Stuart, M. C., Kouimtzi, M., and Hill, S. (2009). WHO model formulary 2008 / editors: Marc C. Stuart, Maria Kouimtzi, Suzanne R. Hill. In. Geneva: World Health Organization.
- Yavuz, M., Kalkan, H., Bulut, A., Atalay, Ş., and Öztekin, E. (1997). EPR Studies of VO2+ in Ba(ClO4)2 · 3H2O Single Crystals. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 52(12), 849-854. doi:doi:10.1515/zna-1997-1203

Zhang, H. M., Xiao, W. B., and Wan, X. (2014). Theoretical studies of the optical and EPR spectra for VO_2^+ in $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystal. *Physica B-Condensed Matter*, 449, 225-228. doi:10.1016/j.physb.2014.05.036



ÖZ GEÇMİŞ

Yunus Çelik, Konya Gazi Lisesi'ni bitirdikten sonra Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümü'nden 1998 yılında mezun oldu. 2011 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans programını bitirdi. Mezuniyetinden bu yana fizik öğretmeni ve araştırmacı olarak görev yapan Yunus Çelik, iyi derecede İngilizce, orta derecede Rusça bilmektedir. Temel ilgi alanları, maddenin manyetik özellikleri, yapısal bozukluklar, spektroskopik teknikler, orbital bağ teorileri şeklindedir (06.12.2021).

İletişim Bilgileri

Öğrenci no : 11210525

ORCID ID : 0000-0003-0515-6744

Yayımlanmış Çalışmalar:

1. Celik, Y., Bozkurt, E., Karabulut, B., and Dege, N. (2016). Crystal Structure and EPR Investigation of Pyrazinamide Containing Copper (II) 2-Nitrobenzoate Single Crystal. *Acta Physica Polonica A*, 130(1), 163-166.
2. Bozkurt, E., Celik, Y., Copur, F., Dege, N., Topcu, Y., and Karabulut B. (2016). Synthesis, crystal structure and EPR studies of vanadyl doped [Co(2-nbH)2(ina)2(H2O)] complex. *Chemical Physics Letters*, 659, 186-191. doi:10.1016/j.cplett.2016.07.024
3. Yildirim, I., Celik, Y., and Karabulut, B. (2016). Characterizing the paramagnetic behavior of Cu²⁺ doped nickel(II) dipicolinate by using theoretical and experimental EPR and UV-vis studies. *Physica B: Condensed Matter*, 483, 90-93. doi:10.1016/j.physb.2015.12.032
4. Cirik, I., Celik, Y., and Karabulut, B. (2015). Theoretical and Experimental EPR Study of VO₂⁺-Doped Ammonium Hydrogen Tartrate. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 70, 637-641. doi:10.1515/zna-2015-0141
5. Kucuk, K., Celik, Y., Sahin, R., Karabulut, B., Andac, O., and Dege N. (2014). Molecular structure and EPR spectral studies of trans-Bis(perchlorato-κO)tetrakis(1-vinyl-1Himidazole-κN3)copper(II). *Chemical Physics Letters*, 592, 59-63. doi:10.1016/j.cplett.2013.12.007
6. Celik, Y., Bozkurt, E., Ucar, I., and Karabulut B. (2012). Molecular structure and EPR spectra studies of saccharinate complexes with 4-acetylpyridine. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73, 1010-1016. doi:10.1016/j.jpcs.2012.03.005
7. Celik, Y., Bozkurt, E., Ucar, I., and Karabulut B. (2011). Synthesis, crystal structure and EPR spectra of tetraaquabis(methylisonicotinate) copper(II) disaccharinate single crystal. *Chemical Physics Letters*, 514, 278-283. doi:10.1016/j.cplett.2011.08.075