

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEMİR BAZLI SPİN GEÇİŞ (SCO) KOMPLEKSLERİNDE YÜKSEK SPİN
(HS)-DÜŞÜK SPİN (LS) GEÇİŞ DİNAMİKLERİNİN İNCELENMESİ

Damla BEŞE

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DEMİR BAZLI SPİN GEÇİŞ (SCO) KOMPLEKSLERİNDE YÜKSEK SPİN (HS)- DÜŞÜK SPİN (LS) GEÇİŞ DİNAMİKLERİNİN İNCELENMESİ

Damla BEŞE

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenen demir (II) bazlı spin geçiş (spin crossover-SCO) özelliği olan $[\text{FeL}_2] [\text{BF}_4]_2$ [$\text{L}=2,6\text{-Bis}(\text{pirazol-1-il})\text{piridin}$] kompleks bileşiğinin spin geçiş dinamikleri oda sıcaklığında, metanol çözeltisi içerisinde ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümü, incelenen örneğin oda sıcaklığında yüksek spin (High Spin, HS) durumda olduğunu, 240 K' de ise azalan sıcaklıkla HS durumundan düşük spin (Low Spin, LS) durumuna geçtiğini göstermiştir. Sentezlenen SCO kompleksinin kararlı durum soğurma spektrumundan, numunenin iç içe geçmiş iki soğurma bandına sahip olduğunu anlaşılmıştır. Literatürdeki bilgiler ışığında, bu iki soğurma bandından birisi HS (${}^5\text{T}_2$) durumundan, metalden liganda yük transfer bandına (${}^5\text{MLCT}$) geçişi ile, diğeri ise HS (${}^5\text{T}_2$) durumundan, ligandın uyarılmış ${}^5\text{E}$ durumuna geçişi ile ilişkilendirmiştir. Ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri, farklı enerji geçişlerini pompalayacak şekilde farklı dalga boylarında uyarılmalar ile yapılmıştır. Deneyler, incelenen SCO kompleksinde oda sıcaklığında, ligandın uyarılmış ${}^5\text{E}$ durumu pompalandığında HS \rightarrow LS geçişi görülürken (ters-LIESST etkisi), daha üst enerjili metalden liganda yük transfer bandı (${}^5\text{MLCT}$) pompalandığında bu etkinin görülmediği, HS \rightarrow HS geçişinin görüldüğü gösterilmiştir. Sonuçlar, ters-LIESST etkisinin gözlenmesi için ligand bandının rolünü kanıtlamıştır. Bildiğimiz kadarı ile literatürde, oda sıcaklığında, çözelti formunda olan bir SCO kompleksinde ligand bandının foto uyarımı sayesinde HS durumundan LS durumuna geçiş bu tez kapsamında ilk defa deneysel olarak gözlenmiştir.

Şubat 2024, 49 sayfa

Anahtar kelimeler: Spin Geçiş Kompleksleri, Ultra Hızlı Dinamikler, Pompa Gözlem Spektroskopisi

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF HIGH SPIN (HS)-LOW SPIN (LS) TRANSITION DYNAMICS OF SPIN CROSSOVER (SCO) WITH IRON BASE

Damla BEŞE

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

In this thesis, spin transfer dynamics of $[\text{FeL}_2] [\text{BF}_4]_2$ [$\text{L}=2,6\text{-Bis}(\text{pirazol-1-il}) \text{pyridin}$] complex showing Iron (II) based Spin Crossover (SCO) properties in room temperature were investigated by using ultrafast pump probe spectroscopy technique. Investigated sample was synthesized in the Chemistry Department of Ankara University. Temperature dependent magnetic susceptibility measurements showed that investigated sample is in high spin (HS) state at room temperature and in low spin state (LS) at 240 K. Steady state absorption spectra of the investigated sample showed two overlapping absorption bands. Based on the literature, these bands were attributed to absorptions from HS (${}^5\text{T}_2$) ground state to metal to ligand charge transfer state (${}^5\text{MLCT}$) and from HS (${}^5\text{T}_2$) ground state to ligand field state $\text{LF}({}^5\text{E})$. Ultrafast pump probe spectroscopy experiments were conducted with two different pump wavelengths to excite ${}^5\text{MLCT}$ and $\text{LF}({}^5\text{E})$ states. Experiments showed that upon pumping $\text{LF}({}^5\text{E})$ state, investigated SCO complexes exhibited $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition (reverse-LIESST), whereas pumping ${}^5\text{MLCT}$ state exhibit $\text{HS} \rightarrow \text{HS}$ transition. Results proved that ligand field states play important role on reverse-LIESST effect. To the best of our knowledge, $\text{HS} \rightarrow \text{LS}$ transition with the help of ligand field pumping in a solution of a SCO complex at room temperature was demonstrated experimentally for the first time in the literature.

February 2024, 49 pages

Key words: Spin Crossover (SCO) Complexes, Ultrafast Dynamics, Pump Probe Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Birlikte çalışmaya baŐladıđım günden itibaren bilgi ve tecrübelerini paylaŐan, araŐtırmalarımı yönlendirmemde yardımcı olan, her konuda ilgisini ve desteğini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Halime Gül YAĞLIOĞLU' na (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), SCO kompleksleri hakkındaki bilgilerini büyük bir ilgiyle benimle paylaŐan, tecrübesiyle her alanda bilgi ve fikir alışveriŐi yaptığım hocam sayın Prof. Dr. Eyüp Duman (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Mühendisliği Anabilim Dalı) , tez örneklerimi sentezleyen ve kimyasal özellikleri hakkında beni bilgilendiren, tez çalıŐmamda emeği geçen sayın Prof. Dr. Orhan ATAKOL' a (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı), incelediğim örneğin yoğunluk fonksiyonel teorisi ile enerji seviyelerinin teorik hesaplarını yapan sayın Prof. Dr. Hasan Nazır' a (Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı) ve Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki tüm çalışma arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim.

Bu tez kapsamında yapılan ultra hızlı pompa gözlem deneylerinin bir kısmı Türk Hızlandırıcı ve IŞınım Laboratuvarı (TARLA) bünyesindeki sistem kullanılarak yapılmıştır. Desteklerinden dolayı TARLA' ya ve deneylerin yapılmasındaki katkılarından dolayı TARLA araŐtırmacılarına teşekkür ederim.

Hayatımın her aŐamasında olduğu gibi bu süreçte de göstermiŐ oldukları her türlü manevi destek ve ilgiden ötürü sevgili aileme ve eŐime Őükranlarımı sunarım.

Damla BEŞE
Ankara, Şubat 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI	
ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Maddelerin, Düşük ve Yüksek Şiddetli Işık ile Etkileşimi	4
2.2 Maddelerin Düşük ve Yüksek Şiddetli Işığı Soğurması	6
2.2.1 Taban durumundan uyarılmış duruma geçiren soğurma mekanizmaları.....	6
2.2.2 Uyarılmış durumlar arasındaki soğurma mekanizmaları	8
2.2.3 Uyarılmış durum soğurmalarının sönümlenmesi	8
2.3 Spin Geçiş (Spin Crossover, SCO) Malzemeleri	10
2.3.1 Düşük spin (LS) ve yüksek spin (HS) durumları	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	12
3.1 Bileşiklerin Kararlı Durum Doğurma Spektrumlarının Ölçülmesi.....	12
3.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi.....	13
3.3 Sıcaklığa Bağlı Manyetik Ahnganlık Ölçümü	15
3.4 Ultra Hızlı Pompa-Gözlem Spektroskopisi Tekniği	16
3.4.1 Deney düzeneğinde kullanılan ekipmanlar.....	19
3.4.1.1 LASER sistemi.....	19
3.4.1.2 Demet bölücü	21
3.4.1.3 Geri yansıtıcı (retroreflector) ayna.....	21
3.4.1.4 Geciktirme düzlemi.....	22
3.4.1.5 Safir plaka.....	22
3.4.1.6 Manyetik karıştırıcı	23
3.4.1.7 Soğurucu filtreler	23
3.4.1.8 Güç/Enerji metre.....	23
3.4.2 Pompa gözlem spektroskopisi deney sonuçlarının değerlendirilmesi.....	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumu	25
4.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumları.....	26
4.3 Sıcaklığa Bağlı Manyetik Duygunluk.....	27
4.4 Ultra-hızlı Pompa Gözlem Spektroskopisi Deneyi Sonuçları	28
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ.....	39

SİMGELER DİZİNİ

SCO	Spin geçiş
LS	Düşük Spin
HS	Yüksek Spin
fs	Femtosaniye
I	şiddet
kHz	Kilohertz
nm	Nanometre
P	Polarizasyon (Kutuplanma)
ps	Pikosaniye
S _n	Singlet Seviye
T _n	Triplet Seviye
α	Kararlı durum soğurma katsayısı
$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Işığın bir madde ortamından geçerken kararlı durum soğurması	6
Şekil 2.2 İki ve üç foton soğurması mekanizmalarının şematik gösterimi	7
Şekil 2.3 Uyarılmış durumlar ve bu durumların sonlanmasının Jablonski diyagramı	9
Şekil 2.4 Düşük ve yüksek spin durumları.....	11
Şekil 3.1 Fe(2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin) ₂ (BF ₄) ₂ kompleks malzemesinin açık yapısı .	12
Şekil 3.2 Shimadzu UV-1800 kararlı durum soğurma spektrometresi	13
Şekil 3.3 Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi.....	14
Şekil 3.4 Floresans spektrometresinin çalışma prensibi	14
Şekil 3.5 Micro Sense marka, EV7 model Titreşimli Örnek Manyetometresi	16
Şekil 3.6 Ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyi şematik gösterimi.....	17
Şekil 3.7 OPA şematik süreç.....	20
Şekil 3.8 Aynalı geri yansıtıcı.....	22
Şekil 3.9 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü	24
Şekil 4.1 Fe(2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin) ₂ (BF ₄) ₂ numunesinin metanol (CH ₃ OH) çözücü içerisindeki kararlı durum soğurma spektrumu	25
Şekil 4.2 Fe(2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin) ₂ (BF ₄) ₂ numunesinin metanol çözücüsü içerisindeki floresans spektrumu.....	27
Şekil 4.3 Sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümü.....	28
Şekil 4.4 400 nm dalga boyunda LASER darbeleriyle uyarılan numunenin diferansiyel absorpsiyon spektrumunun spektral ve zamansal gelişimi	30
Şekil 4.5 435 nm dalga boyunda LASER darbeleriyle uyarılan numunenin diferansiyel absorpsiyon spektrumunun spektral-zamansal gelişimi.....	31
Şekil 5.1 SCO özelliği gösteren metal komplekslerinin enerji durumlarının temsili bir çizimi	32
Şekil 5.2 HS durumlarının pompa ışığı ile uyarılmasından sonra önerilen gevşeme yolu a) $\lambda = 400$ nm ve b) $\lambda = 435$ nm.....	34

1. GİRİŞ

Dışarıdan bir etki ile (sıcaklık, basınç, LASER ışını ve benzeri), düşük spinli (LS) bir durum ile, yüksek spinli (HS) bir durum arasındaki geçiş olayına spin geçiş (spin crossover, SCO) ismi verilmektedir (Gütlich vd., 2004). Geçiş metal iyonlarının moleküler kompleksleri olan spin geçiş malzemeleri HS-LS arasında elektron transferi yapabilen malzemelerdir. Bu malzemeler, özellikle ultra hızlı zaman ölçeklerinde foto anahtarlama (foto-switch) (Gütlich vd., 2004), manyetik veri depolama (Lawthers vd., 1984), moleküler çift kararlılık (Decurtins vd., 1985, Venkataramani vd., 2011) gibi uygulama alanlarında kullanılabilirliklerinden dolayı son yılların popüler araştırma konuları arasındadır (Willems vd., 2020). Bu araştırmaların en önemli motivasyonu, bu komplekslerin optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinin modern moleküler kimyanın sunduğu çok geniş olanaklar vasıtası ile kontrol edilebilmeleridir (Gütlich vd., 2004, Willems vd., 2020).

Işık ile tetiklenebilen spin geçiş özellikleri, ultra hızlı LASER spektroskopi teknikleri ile incelenmektedir (Galle vd., 2013). Bu tez çalışması kapsamında, spin geçiş özellikleri literatürde daha önceden çalışılmamış olan demir (II) bazlı $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] SCO kompleks malzemesinin HS-LS elektron geçişleri ve bu geçişlerin süreleri, enerji seviye ömürleri ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği kullanılarak araştırılmıştır.

SCO komplekslerinin düşük sıcaklıkta ışıkla uyarılması ile LS taban singlet durumundan ($^1A_1, S=0$), uzun ömürlü yarı kararlı HS quintet durumuna ($^5T_2, S=2$) foto-anahtarlanması mümkündür. Bu etki, ışıkla indüklenen uyarılmış spin durumu tuzaklama (Light Induced Excited Spin State Trapping- LIESST) olarak bilinir (Decurtins vd., 1984). Demir (II) komplekslerinin çözeltisinde LIESST'in keşfi 1984 yılına dayanmaktadır (McGarvey vd., 1984). Literatürde, düşük sıcaklıklarda ($T < 70\text{K}$) katı hal formunda bulunan farklı demir (II) komplekslerinde LIESST etkisini araştıran çalışmalar yapılmıştır (Hauser vd., 1991, Hauser vd., 1986, Hauser vd., 2004). Bu çalışmalarda, taban durumundan singlet uyarılmış duruma ($^1T_1, S=0$) uyarma, sistemin triplet uyarılmış durum ($^3T_1, S=1$) üzerinden HS quintet duruma iki sistemler arası geçiş (Inter System Crossing, ISC)

yaparak geçmesine sebep olduğu gösterilmiştir. Bu geçiş mekanizması şu şekilde ifade edilmektedir: ($^1A_1, S=0$) \rightarrow ($^1T_1, S=0$) \rightarrow ($^3T_1, S=1$) \rightarrow ($^5T_2, S=2$).

Öte yandan, taban durumu HS olan örneklerde ise tam tersi bir etki gözlenebilir. Yani, foto uyarım ile HS durumundan LS durumuna geçiş mümkün olabilmektedir. Bu indüklenmiş anahtarlama etkisine ise ters-LIESST (reverse-LIESST) adı verilir. Literatürde ters-LIESST etkisi, düşük sıcaklıklarda ($T<50K$), katı hal formundaki örneklerde gösterilmiştir (Hauser vd., 1984). Bu çalışmalarda, HS quintet taban durumundan HS ligand alanı (Ligand Field -LF) durumuna (5E) foto uyarmanın, sistemin triplet uyarılmış durumuna ($^3T_1, S=1$), daha sonra da buradan LS taban durumuna iki ISC vasıtası ile gitmesine neden olduğu gösterilmiştir: ($^5T_2, S=2$) \rightarrow ($^5E, S=2$) \rightarrow ($^3T_1, S=1$) \rightarrow ($^1A_1, S=0$). Son zamanlarda, Marino ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, düşük sıcaklıklarda ($T=120K$) $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ SCO kristali için LF durumlarının varlığının ters-LIESST mekanizmasında önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir (Marino vd., 2014).

Dikkat edilmesi gereken bir durum literatürdeki bu çalışmaların katı hal formundaki SCO kompleksleri için yapılmış olmasıdır. Ancak, SCO komplekslerinin çözeltideki dinamikleri, yalıtılmış moleküllerin anahtarlama süreleri hakkında bilgi sağladığından önemli ve ilgi çekicidir. Buna rağmen, çözeltideki ters-LIESST etkisinin dinamikleri, katı hal formuna göre deneysel olarak daha az çalışılmıştır. Galle ve arkadaşları oda sıcaklığında HS (%80) ve LS (%20) durumlarının karışımına sahip bir demir (II) kompleksini çözelti içinde incelemişlerdir (Galle vd., 2013). Bu çalışmada, zayıf metal-ligand yük transfer (Metal-Ligand Charge Transfer-MLCT) soğurma bandının (5MLCT) foto uyarım ile doyurulması sayesinde, HS \rightarrow LS geçişinin oda sıcaklığında mümkün olduğu gösterilmiştir. Ancak, bu çalışmada LF durumlarının ters-LIESST üzerindeki etkisi dikkate alınmamıştır. Bununla birlikte, LF durumlarının geçiş metal komplekslerinin foto fiziğindeki rolü çok önemlidir (Marino vd., 2014) ve bu alanda daha fazla deneysel çalışmaya ihtiyaç vardır. Bu tez çalışması literatürdeki bu boşluğu tamamlamak üzerine kurgulanmıştır. Oda sıcaklığında çözelti formunda HS taban durumunda bulunan bir SCO örneği üzerinde yapılacak çalışmaların bu konuda literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, farklı bir motivasyon ile SCO komplekslerinde meydana gelen $LS \leftarrow \rightarrow HS$ geçişlerinin, katı hal baro-kalorik soğutucularda kullanılabileceği teorik olarak gösterilmiştir (Sandeman vd., 2016). Bu çalışmada, LS-HS geçişindeki hacim değişiminin çok büyük olması nedeniyle SCO komplekslerinin büyük baro-kalorik etkiye sahip olabileceği öne sürülmüştür. Bu öngörü $[FeL_2] [BF_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] (Vallone vd., 2019) ve $[Fe_3(bntrz)_6(tcnsset)_6]$ (FBT), $bntrz = 4$ - (benzyl)-1,2,4-triazole and $tcnsset=1,1,3,3$ -tetracyano-2-thioethylepropenide] (Romanini vd., 2021) SCO komplekslerinde deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Yukarıdaki çalışmalarda kullanılan $[FeL_2] [BF_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] SCO kompleksi, oda sıcaklığında tamamen HS durumunda olduğundan, bu örneğin oda sıcaklığındaki çözeltisinde LF durumlarının ters-LIESST etkisinin rolünü incelemek için iyi bir örnek olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle, bu tez çalışmasında oda sıcaklığında, farklı uyarma dalga boylarında, metanol çözeltisindeki $[FeL_2] [BF_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] SCO kompleksinin ultra hızlı soğurma (TA) spektroskopisi tekniği kullanılarak ultra hızlı spin geçiş dinamikleri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Maddelerin, Düşük ve Yüksek Şiddetli Işık ile Etkileşimi

Bilindiği gibi optik bilimi, ışığın hareketini, özelliklerini, maddelerden geçerken veya yansırken meydana gelen etkileşimleri inceleyen, fiziğin bir alt dalıdır. Işığın madde ile etkileşimi, maddeye gelen ışığın şiddetinin düşük veya yüksek oluşuna göre farklılık göstermektedir. Düşük şiddetli ışınları inceleyen optik biliminin ortaya çıkışı milattan önceki yıllara dayanmasına rağmen ışığın davranışı 19. yüzyılın sonuna doğru, modern elektromanyetik teorisinin keşfiyle birlikte daha iyi açıklanabilmiştir.

Bir malzemeye gelen ve elektrik alanı \vec{E} olan düşük şiddetli bir optik dalga, malzemede bir kutuplanma (\vec{P}) meydana getirir. Meydana gelen kutuplanma, malzeme üzerine düşen ışığın elektrik alan ile doğrusal orantılı olacak şekilde değişmektedir ve eşitlik 2.1' deki gibi ifade edilmektedir.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Eşitlikte verilen ϵ_0 boş uzayın geçirgenliğini, χ ise ortamın elektriksel alınganlığını ifade etmektedir. Elektriksel alınganlığın reel ve sanal kısımları sırası ile malzemenin kırılma indisini (n) ve soğurma katsayısını (α) vermektedir.

Düşük şiddet optiğine, elektrik alan ve bu alanın malzemede oluşturduğu kutupluluk arasındaki doğrusal bağıntıyı çağrıştıracak şekilde doğrusal optik adı verilmektedir. Doğrusal optikte kırılma indisi ve soğurma katsayısı, malzemeye gelen ışığın şiddetinden bağımsız olup, ışığın dalga boyuna ve malzemelerin yapılarına bağlıdır. Buna ek olarak, düşük şiddetli ışığın malzemeyle etkileşmesi sonucu gözlenen kırınım, yansıma, girişim gibi olaylar da ışığın şiddetinden bağımsız olarak gerçekleşmektedirler. Aynalar, mercekler, kırınım ağları, dürbünler gibi birçok optik sistemlerin çalışma prensipleri doğrusal optiğin konuları arasındadır.

1960 yılında LASER' in keşfinden sonra yüksek şiddetli ışınların malzeme ile etkileşmelerinde, doğrusal optiğin açıklayamadığı olayların gerçekleştikleri görülmeye başlanmıştır. Bu tarihten sonra yüksek şiddetli ışınların malzeme ile etkileşiminin incelenmesi popüler bilim konuları arasında yer almıştır.

Yüksek şiddete sahip bir optik dalga bir malzeme ile etkileşime girdiğinde, malzemede oluşan kutuplanmanın malzemeye gelen ışının şiddeti ile değiştiği bulunmuştur. Şiddetin elektrik alanın karesi ile orantılı olması sebebi ile malzemede oluşan kutuplanma, eşitlik 2.2 de görüldüğü gibi elektrik alana doğrusal olmayan bir orantı ile bağlı olacak şekilde ifade edilmiştir. Bu doğrusal olmayan etkileşim sebebi ile yüksek şiddet skalalarındaki optik bilimine doğrusal olmayan optik adı verilmiştir.

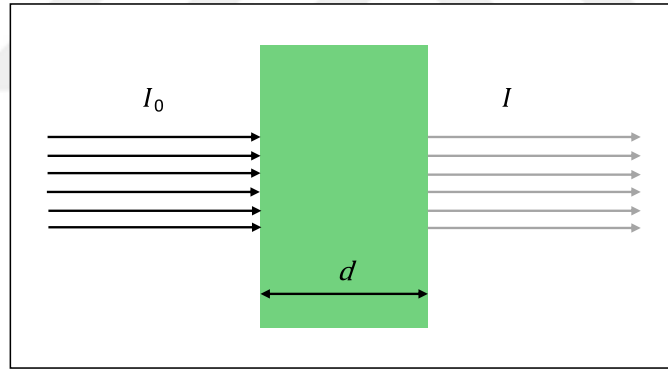
$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte $\chi^{(1)}$ doğrusal optik alınganlığı, $\chi^{(2)}$ ikinci dereceden doğrusal olmayan optik alınganlığı ve $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik alınganlığı ifade etmektedir. Malzemelerin $\chi^{(2)}$ özelliği, bu tezin ileriki bölümlerinde anlatılan ve yüksek şiddetli LASER ışınlarının dalga boylarını (frekanslarını) değiştirmek için kullanılan frekans katlama, toplam frekans üretimi, fark frekans üretimi gibi doğrusal olmayan etkilere sebep olan bir özelliktir. Malzemelerin $\chi^{(3)}$ özellikleri ise yine bu tezin ileriki bölümlerinde anlatılan ve ultra hızlı LASER darbeleri kullanılarak geniş spektrumlu beyaz ışın üretimi için gerekli olan bir özelliktir. Ayrıca, $\chi^{(3)'}$ ün reel ve sanal kısımları da sırası ile şiddete bağlı kırılma indisi olan $n_2(I)$ ' yı ve şiddete bağlı soğurma katsayısı olan $\alpha(I)$ ' yı vermektedir.

2.2 Maddelerin Düşük ve Yüksek Şiddetli Işığı Soğurması

2.2.1 Taban durumundan uyarılmış duruma geçiren soğurma mekanizmaları

Optik bir malzemenin taban durumunda bulunan elektronları, üzerlerine düşen ışının şiddetine bağlı olarak farklı soğurma mekanizmaları yolu ile daha yüksek enerjili izinli bir duruma geçiş yapabilirler. Taban durumundaki elektronlar düşük şiddetli bir ışına maruz kaldıklarında (doğrusal optikte), eğer ışın herhangi bir uyarılmış seviyeye çıkartabilecek kadar enerjiye sahip ise elektronların bir kısmı gelen ışını soğurarak uyarılmış bir duruma geçerler. Bu durumda malzeme, üzerine düşen ışığın bir kısmını soğurmuş, bir kısmını ise geçirmiş olur. Taban durumundaki elektronların düşük şiddetli ışığı soğurması, kararlı durum soğurması veya tek foton soğurması olarak adlandırılır. Şekil 2.1, d kalınlığına sahip yarı geçirgen bir malzemenin içerisinde geçen ışığın şiddetindeki azalmayı göstermektedir.



Şekil 2.1 Işığın bir madde ortamından geçerken kararlı durum soğurması

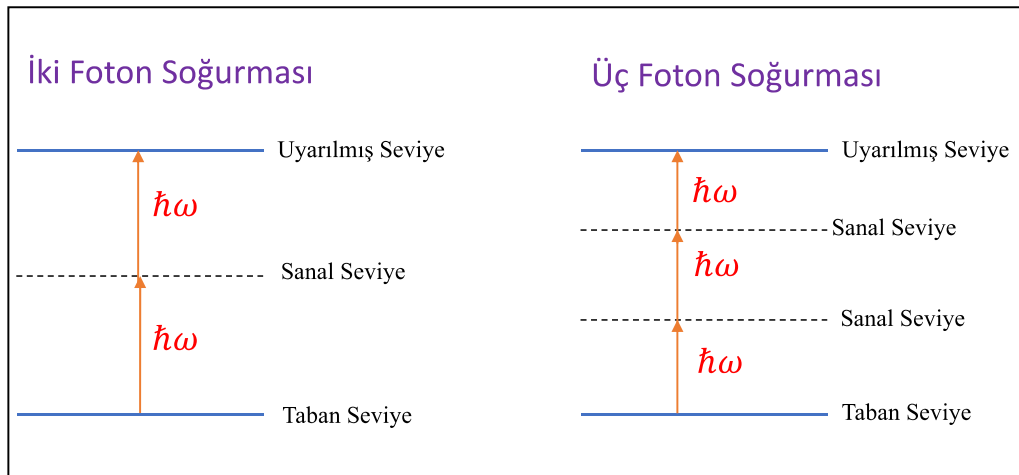
Malzemeye gelen ışığın şiddeti I_0 ve malzemede bir kısmı soğurulduktan sonra çıkan ışığın şiddeti I arasındaki ilişki, doğrusal optikte aşağıda verilen ve Beer-Lambert Yasası ile isimlendirilen bağıntı ile açıklanmaktadır.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte, α kararlı durum soğurma katsayısını, d ise malzemenin kalınlığını ifade etmektedir. Doğrusal optikte α , malzeme üzerine düşürülen ışığın şiddetinden bağımsız olup dalga boyuna ve malzemenin yapısına bağlıdır.

Diğer bir taraftan doğrusal olmayan optikte, optik özellik gösteren bir malzeme yüksek şiddetli LASER ışınına maruz bırakıldığında, malzemenin optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Doğrusal olmayan optikte soğurma katsayısı ve kırılma indisi ışığın şiddetine bağlı hale gelir. Bunun sebebi, malzeme içerisindeki elektronların hareketlerinde yüksek şiddetin varlığında meydana değişikliklerdir. Aşağıda anlatılan şiddete bağlı soğurma mekanizmaları bunlara örnek olarak verilebilir.

Düşük şiddetli ışık madde üzerine geldiği zaman tek fotonlu soğurma gözlemlenirken (kararlı durum soğurması), yüksek şiddetli bir ışık madde ile etkileştiğinde eş zamanlı olarak birden fazla fotonun soğurulması ile elektronlar taban durumundan uyarılmış bir duruma geçebilirler. Taban durumundaki elektronlar eş zamanlı olarak iki veya üç foton soğurarak uyarılmış bir enerji durumuna geçerse bu olaylara sırası ile iki foton soğurması veya üç foton soğurulması adı verilir. İki foton soğurması, ikinci dereceden pertürbasyon teorisi kullanılarak teorik açıdan ilk defa 1931 yılında Göppert-Meyer tarafından açıklanmıştır (Sutherland vd. 2003).



Şekil 2.2 İki ve üç foton soğurması mekanizmalarının şematik gösterimi

Uyarılan durumun soğurma tesir kesiti, taban durumunun soğurma tesir kesitinden daha küçük olduğunda ve gelen ışığın şiddeti, doyum şiddetinin üzerinde olduğunda uyarılan seviye dolabilir. Bu durumda malzeme üzerine düşen ışığın şiddeti artırıldığında, malzemedен çıkan ışığın şiddetinde bir artış meydana gelebilir, yani sistemin geçirgenliği artabilir. Bu olaya, doyurulabilir soğurma (saturable absorption) veya saturasyon adı verilir. İki seviyeli sistemlerde doyurulabilir soğurma, gelen ışığın darbe süresinin, uyarılmış elektronun taban seviyesine inme süresinden daha kısa olduğu ve daha yüksek bir seviyeye geçiş olmadığı durumlarda gerçekleşir.

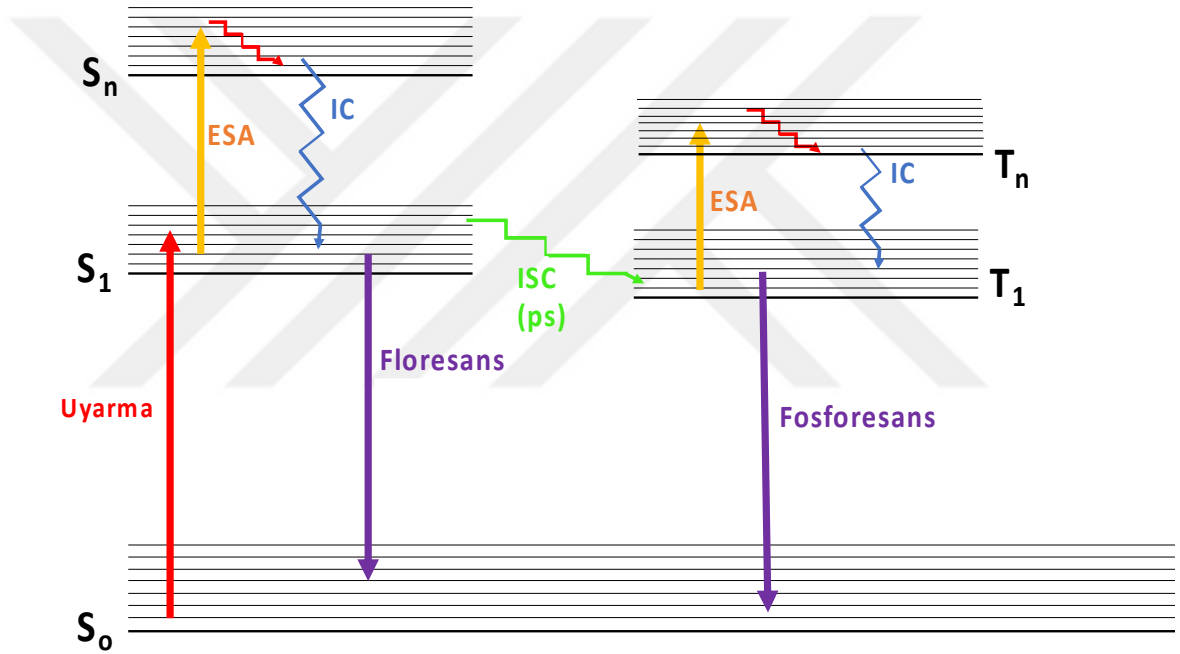
2.2.2 Uyarılmış durumlar arasındaki soğurma mekanizmaları

Çok atomlu sistemlerde enerji seviyeleri, birbirlerine yakın enerji seviyelerinden oluşan bantlar şeklindedirler. Uyarılan bir elektron, taban durumuna inmeden önce uyarılmış bant içindeki bir seviyeye hızlı bir geçiş yapar. Bunun yanı sıra, uyarılan seviyenin üzerinde, gelen fotonla yakın rezonans olan seviyeler de bulunabilir. Bu nedenle, uyarılmış elektronlar taban seviyesine inmeden önce foton soğurarak üst enerji bantlarına geçiş yapabilirler. Uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılan bu durum, gelen ışığın şiddeti yeterince yüksek olduğunda ve taban durumunun nüfuslanmasını önemli ölçüde azalttığına ortaya çıkar (Sutherland vd., 2003).

2.2.3 Uyarılmış durum soğurmalarının sönmelenmesi

Bir malzeme bir ışık ile uyarıldığında, elektronlar taban durumundan daha yüksek enerjili bir duruma yükseltirler. Uyarılmış durumlarda bulunan elektronlar kararlı değildir ve taban durumuna geri dönme eğilimindedirler. Bu elektronlar temel olarak iki yöntemle taban durumuna geri dönebilirler. Bu yöntemler ışıklı ve ışısız bozunma olarak adlandırılırlar. Işıklı bozunmada, elektronlar taban durumuna geri dönerken elektronların uyarma enerjisi yayınlanan fotona aktarılır (Sarıkaya, 2000). Bu süreç, floresans ve fosforesans olarak adlandırılan iki farklı kategoriye ayrılır. Floresans, uyarılmış bir singlet durumundan taban durumuna geçişte foton yayılmasını ifade ederken, fosforesans, uyarılmış bir triplet durumundan taban durumuna geçişte foton yayılmasını tanımlar.

Işımasız bozunmada ise, elektronların fazla enerjisi dönme, titreşim ve öteleme yoluyla malzemeye aktarılır ve sonunda ısı enerjisine dönüşür (Atkins vd., 1986). Uyarılmış durumlar ve bu durumların sonlanması, Jablonski diyagramı ile görselleştirilebilir (Şekil 2.3). Şekilde, taban enerji durumları S_0 ile gösterilmiş olup, S_1 ve S_n ile gösterilen durumlar ise singlet enerji durumlarını ifade eder. Singlet enerji durumları arasında iç dönüşüm (Internal Conversion- IC) ile elektron geçişleri olurken sistemler arası geçiş (Internal System Crossing - ISC) ile singlet durumlarından T_1 ve T_n ile gösterilen triplet durumlarına geçişler olabilmektedir. Şekilde uyarılmış durumlar arasındaki soğurmalar ESA (Excited State Absorption) olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Uyarılmış durumlar ve bu durumların sonlanmasının Jablonski diyagramı

Floresans ışınması, soğurulan ışıdan daha uzun bir dalga boyunda yani daha düşük enerjide gerçekleşir. Soğurulan ve yayınlanan fotonların arasındaki enerji farkı, titreşim veya ısı enerjisi olarak malzemeye aktarılır. Uyarıcı ışın kesildiğinde ışın kendiliğinden sona erer (Atkins vd., 1986).

Elektronlar uyarıldığında S_1, S_n vb. singlet enerji durumlarına çıkarlar. Uyarılmış durumlardaki elektronlar spinlerinin dönme hareketiyle beraber T_1, T_n vb. triplet enerji

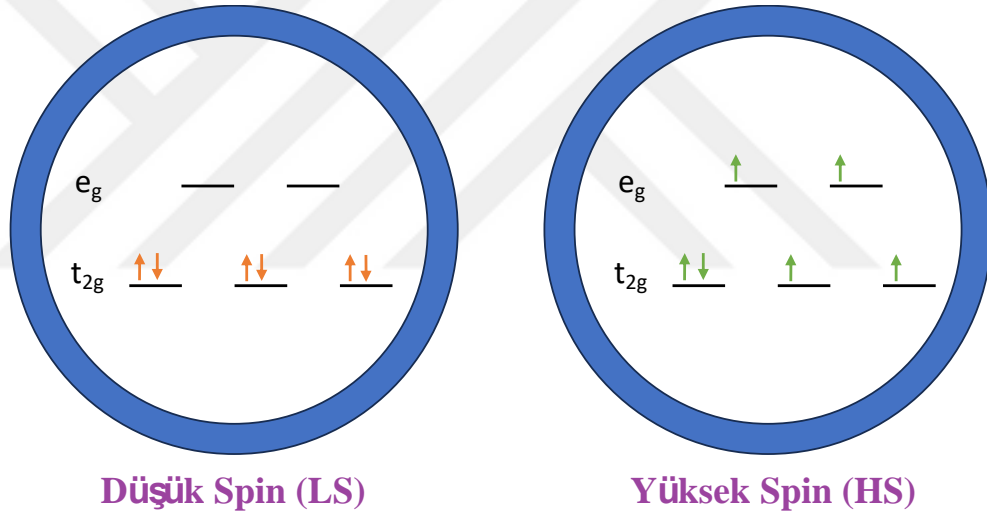
durumlarına geçebilirler (Şekil 2.3). Uyarılmış triplet enerji durumlarındaki elektronlar taban durumuna, enerjilerini örgü titreşimlerine aktararak inebildikleri gibi ışıma yaparak da inebilirler. Triplet enerji durumlarından yayınlanan ışımaya fosforesans denir. Fosforesans ve floresans arasındaki fark, floresansta alınan ışığın çok kısa sürede yayınlanması, fosforesansta ise gelen ışığın enerjisinin önce triplet enerji seviyesinde depolanması ve daha sonra uzun süreli olarak yayınlanmasıdır. Bunun nedeni ise triplet enerji seviyelerinin ömürlerinin, singlet enerji seviyelerinin ömürlerinden daha uzun olmasıdır (Atkins vd., 1986). Uyarılmış enerji seviyelerinin ömürleri ve enerji seviyeleri arasındaki geçişlerin süreleri bu tez kapsamında kullanılan ultra hızlı pompa gözlem deneyleri ile ölçülebilmektedir.

2.3 Spin Geçiş (Spin Crossover, SCO) Malzemeleri

SCO malzemeleri, basınç, sıcaklık, foto uyarım gibi bir dış etki ile düşük spin (LS) durumu ve yüksek spin (HS) durumu arasında ($LS \leftrightarrow HS$) geçiş yapabilen malzemelerdir. Spin geçişi ilk kez Cambi ve Szego tarafından 1930' larda keşfedilmiştir (Cambi vd., 1937, Cambi vd. 1933). Cambri ve diğerleri, demir (III) ditiyokarbamat komplekslerindeki anormal manyetizma üzerine yaptıkları çalışmalar sırasında, sıcaklığa bağlı olarak değişen elektronik durumları gözlemlemiştirlerdir. Daha sonra, White ve arkadaşları, ligand alan teorisi temelinde ilk yorumları sunmuşlardır (Ewald vd., 1964, White vd., 1964). İlk sentetik demir (II) SCO sistemi, $[Fe(phen)_2(NCS)_2]$, 1964' te tanımlanmıştır (Baker vd., 1967). Mössbauer spektroskopisinin artan rolü, bu bileşiklerdeki olağandışı sıcaklık bağımlı manyetik özelliklerin spin geçişinden kaynaklandığını doğrulamak için kullanmıştır (Konig vd., 1966). SCO özelliği, kobalt, manganez, krom ve nikel de dahil olmak üzere birçok geçiş metalinin bileşiklerinde gösterilmiştir. SCO özelliği, bir molekülün çevresel koşullara bağlı olarak birden fazla kararlı veya yarı kararlı elektronik duruma sahip olduğu çoklu kararlılığın bir göstergesidir. Bu sebeple, SCO sistemleri manyetik veri depolama, güneş enerjisi üretimi, optik ekranlar ve foto-anahtarlama gibi birçok uygulama için uygun adaylar olarak incelenmiştir (Letard v.d. 2004).

2.3.1 Düşük spin (LS) ve yüksek spin (HS) durumları

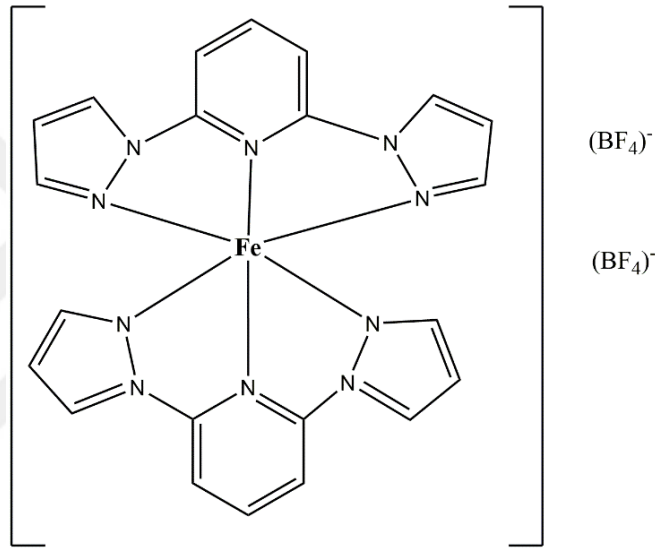
Bu tez çalışmasında kullanılan demir (II) bazlı SCO malzemesinin oktahedral bir yapıda olması göz önüne alındığında, metal-ligand komplekslerinde kristal alan teorisine göre d orbitali ikiye yarılr. Bunlardan düşük enerjili olana t_{2g} , yüksek enerjili olana ise e_g ismi verilir (Şekil 2.4). LS durumunda olan SCO kompleksleri, t_{2g} seviyelerinde bulunan elektronların tamamının çiftlenmiş olduğundan diyamanyetiklerdir. Bu kompleksler, genellikle kare düzlemsel koordinasyona sahiplerdir. Öte yandan, HS durumunda olan SCO kompleksleri, e_g enerji seviyelerinde çiftlenmemiş elektronlar içeren komplekslerdir ve dolayısı ile paramanyetik özellik gösterirler. Bu kompleksler, genellikle oktahedral ve tetrahedral koordinasyona sahiptirler.



Şekil 2.4 Düşük ve yüksek spin durumları

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında incelenen ve şematik gösterimi aşağıda verilen $[\text{FeL}_2]$ $[\text{BF}_4]_2$ $[\text{L}=2,6\text{-Bis(pirazol-1-il) piridin}]$ kompleks malzemesi, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Orhan ATAKOL ve grubu tarafından sentezlenmiştir. Tez çalışmasının bu kısmında, kararlı durum soğurma spektrumu, floresans spektrumu, manyetik duyarlılık ölçümü ve ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi teknikleri anlatılacaktır.



Şekil 3.1 $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ $[\text{L}=2,6\text{-Bis(pirazol-1-il) piridin}]$ kompleks malzemesinin açık yapısı

3.1 Bileşiklerin Kararlı Durum Doğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Bu tez çalışması kapsamında $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ $[\text{L}=2,6\text{-Bis(pirazol-1-il) piridin}]$ malzemesinin metanol çözücüsü ile hazırlanmış çözeltisinin kararlı durum soğurma spektrumu Şekil 3.2' de gösterilen Shimadzu UV-1800 spektrofotometre cihazı kullanılarak alınmıştır.



Şekil 3.2 Shimadzu UV-1800 kararlı durum soğurma spektrometresi

[FeL₂][BF₄]₂ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin] malzemesi metanol içerisinde çözülmüştür. Soğurma spektrumları 10 mm' lik kuartz hücre kullanılarak alınmıştır. İlk olarak cihazın her iki örnek tutucusuna 10 mm' lik kuartz hücre içerisine metanol çözücüsü konularak referans spektrumu (baseline) alınmıştır. Daha sonra, hücrelerden birisine metanol içinde çözülmüş malzemeyle hazırlanan çözelti konularak soğurma spektrumu alınmıştır. Gerek referans, gerekse soğurma spektrumu 190 nm - 1100 nm spektral aralığında alınmıştır. Böylece, çözücünün soğurma etkisini çıkartarak sadece malzemenin kararlı durum soğurma spektrumu elde edilmiştir.

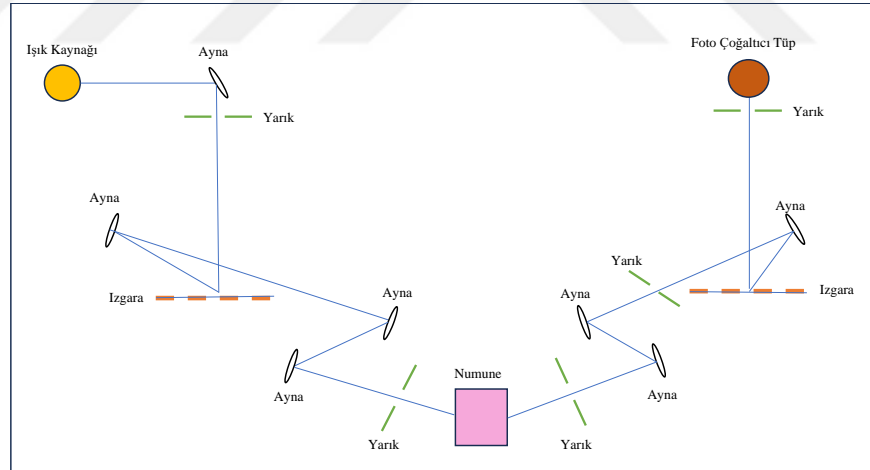
3.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi

Tez çalışması kapsamında kullanılan [FeL₂][BF₄]₂ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il)piridin] malzemenin floresans özelliklerini belirlemek için Perkin marka Elmer LS55 model floresans spektrometresi kullanılmıştır. Bu floresans spektrometre ile malzemeler 200 nm - 800 nm arasındaki dalga boyunda ışık ile uyarılabilirken, 200 nm - 900 nm dalga boyu aralığındaki floresans spektrumları ölçülebilmektedir.



Şekil 3.3 Perkin Elmer LS55 floresans spektrometresi

Malzemelerin floresans spektrumlarını elde etmeden önce malzemelerin kararlı durum soğurma spektrumları hakkında bilgi sahibi olmamız gerekmektedir. Floresans ölçümü yapılırken malzemeyi kararlı durum soğurma spektrumlarında gözlenen soğurma bantlarına karşı gelen dalga boylarında uyarılmak gerekmektedir. Floresans spektrumunu almak için de 10 mm' lik kuartz hücreler kullanılmıştır.



Şekil 3.4 Floresans spektrometresinin çalışma prensibi

Şekil 3.4' de floresans spektrometresinin çalışma prensibinin şematik gösterimi verilmektedir. Floresans spektrometresi iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde geniş spektruma sahip ışık kaynağından yayılan fotonlar, bir ızgara (grating) kullanılarak dalga boylarına ayrılırlar. Bu sayede yarık ve filtre kullanılarak istenilen dalga boyunda malzemenin uyarılması sağlanır. İkinci bölümde ise malzeme tarafından yayılan ışık,

yarık ve filtreden geçirildikten sonra ızgara (grating) yardımıyla dalga boylarına ayrılır. Floresans ışımalarının şiddeti zayıf olabileceği için ölçüm sırasında foto çoğaltıcı tüp kullanılmaktadır. Ölçüm sırasında malzeme sürekli olarak istenilen dalga boyunda uyarılırken, dönen ızgara (grating) ile malzemenin hangi dalga boyunda ışımaya yaptığı belirlenmektedir.

3.3 Sıcaklığa Bağlı Manyetik Alınganlık Ölçümü

Tez kapsamında incelenen örneğin spin geçiş sıcaklığının belirlenmesi için malzemenin manyetik alınganlığı, 1 T'lık manyetik alan altında sıcaklığın fonksiyonu olarak 100-300 K aralığında ölçülmüştür. Bu ölçüm için Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Manyetik Malzemeler Araştırma Grubu'nda bulunan Micro Sense marka, EV7 model Titreşimli Örnek Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometry -VSM) kullanılmıştır.

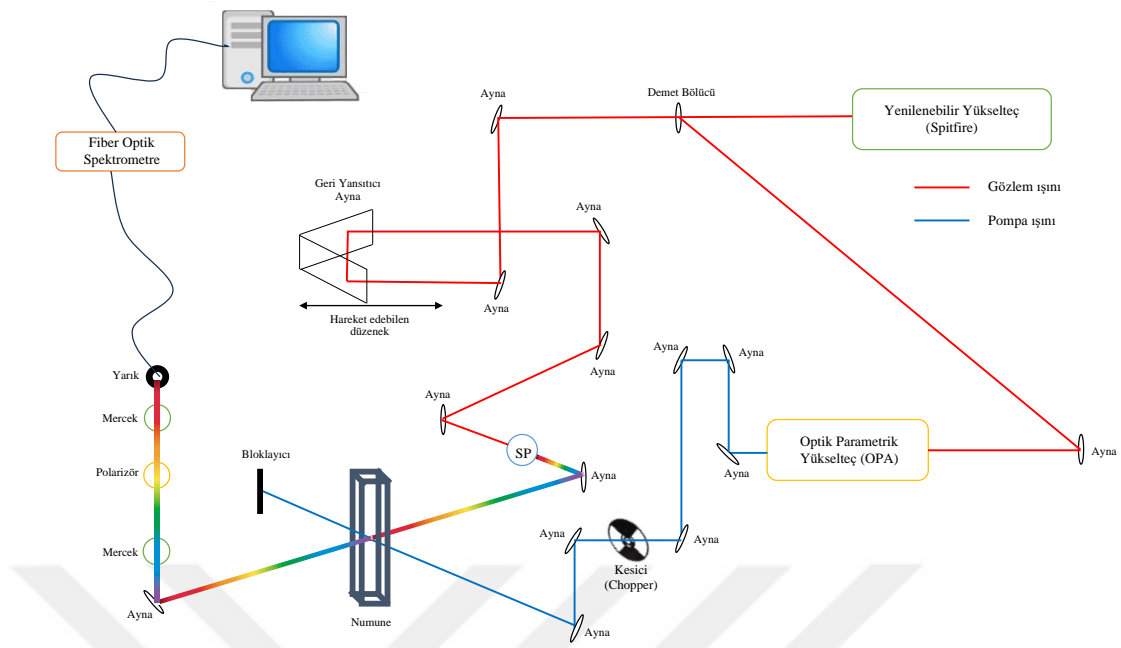
Bir numunenin manyetik alınganlığını (χ) belirlemek için önce, iki algılama bobini arasına yerleştirilen örnek tutucu içerisindeki numuneyi manyetize etmek için harici bir manyetik alan (H) uygulanır. Numune daha sonra merkez pozisyon etrafında sinüzoidal olarak titreştirilir. Numunenin fiziksel salınımları, her iki alıcı bobinde de algılanan zamanla değişen bir akıya neden olur. Ortaya çıkan AC voltaj sinyali DC momenti, frekansı ve titreşim genliği ile orantılıdır ve bu nedenle VSM, alıcı bobinlerden gelen bu indüklenmiş voltajı bir DC moment değerine dönüştürmek için kalibre edilebilir.



Şekil 3.5 Micro Sense marka, EV7 model Titreşimli Örnek Manyetometresi

3.4 Ultra Hızlı Pompa-Gözlem Spektroskopisi Tekniği

Ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi tekniği, elektronların uyarılmış enerji durumlarında kalma sürelerini ve uyarılmış enerji durumları arasındaki geçişlerin ultra hızlı dinamiklerini ölçmeye yarayan bir yöntemdir. Bu yöntemde incelenecek malzeme femtosaniye darbe sürelerine sahip bir pompa demeti yardımı ile pompalanarak elektronların izinli bir enerji durumuna uyarılması sağlanır. Elektronlar uyarılmış durumda iken, örneğe gönderilen femtosaniye darbe sürelerine sahip geniş spektrumlu bir gözlem demeti uyarılmış elektronların başka izinli enerji seviyelerine geçişler yapmasını sağlar. Pompa demetinin gözlem demeti üzerindeki etkileri incelenerek elektronların uyarılmış durumlar arasındaki geçişlerinin dalga boyları ve süreleri belirlenir. Şekil 3.6' de deney düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6 Ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi deneyi şematik gösterimi

Şekil 3.6’ de görülen ultra hızlı yenilenebilir titanyum safir (Ti: Safir) yükseltmiş LASER sistemi (Spectra Physics Inc.) bir osilatör, pompa lazerleri ve bir yükselteçten oluşan bir sistemdir. Sistemin özellikleri bir sonraki kesimde anlatılmaktadır. Bu sistemden çıkan LASER demeti, pompa ve gözlem demetlerinin oluşumunda kullanılmak üzere bir demet bölücü ile ikiye ayrılır.

İncelenecek örnekte foto uyarma meydana getirebilmek için, pompa demetinin dalga boyu, örneğin kararlı durum soğurma spektrumundaki izinli enerji seviyelerine karşılık gelen dalga boylarından birisine ayarlanır. Bu iş için dalga boyunun geniş bir spektral aralıkta (250 – 2800 nm) ayarlanabilmesine olanak sağlayan ultra hızlı yenilenebilir titanyum safir LASER tarafından pompalanan bir Optik Parametrik Yükselteç (Optical Parametric Amplifier – OPA) kullanılır. Gözlem ışını olarak da beyaz ışın kullanılır. Geniş spektrumlu (350 nm – 830 nm) beyaz ışın elde etmek için, yenilenebilir titanyum safir LASER yükseltecinin ürettiği yüksek şiddetli ultra hızlı darbelere sahip 800 nm dalga boylu LASER demeti, bir safir kristal üzerinde odaklanır.

Ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi tekniğinde, gözlem ve pompa demetleri örnek üzerinde uzaysal olarak aynı noktaya odaklanır. Ayrıca bu teknikte, ilk olarak pompa ve gözlem darbelerinin aralarındaki faz farkının (iki darbe arasındaki zaman farkının) sıfır olarak ($t=0$) ayarlanması gerekmektedir. Bunun için gözlem demeti, üzerine geri yansıtıcı ayna yerleştirilen bir motorize hareket düzeneğinden yansıtılır. Hareket düzeneğinin konumu ayarlanarak gözlem ve pompa darbelerinin eşit yol almaları sağlanır. Pompa ışını numune ile etkileştikten sonra (elektronların uyarılmasını sağladıktan sonra) bir optik kesici ile bloke edilir. Gözlem ışınının spektrumu, numuneden geçtikten sonra fiber optik spektrometreye yardımı ile algılanır. Spectra Physics Inc. firmasının geliştirdiği bir yazılım sayesinde gözlem demetinde pompa etkisi ile meydana gelen uyarılmış durumlar arasındaki soğurma spektrumu elde edilir. Daha sonra, gözlem darbeleri motorize hareket düzeneğinin konumu ayarlanarak pompaya göre geciktirilerek uyarılmış durum soğurma spektrumları zaman gecikmesine bağlı olarak kaydedilir.

Spectra Physics Inc. firmasının geliştirdiği yazılımın çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir: Gözlem darbelerinin tekrarlama frekansı, yenilenebilir yükselteç LASER' in tekrarlanma frekansı olan 1kHz' dir. Pompa darbelerinin tekrarlama frekansı ise yükselteç ile senkronize edilmiş bir kesici (chopper) yardımı ile 500 Hz' e düşürülür. Dolayısı ile fiber optik spektrometreye gelen ardışık iki gözlem darbesinden bir tanesinde pompa darbesinin etkisi varken, diğerinde pompa darbesinin etkisi yoktur. Pompa varken ve yokken kaydedilen ardışık gözlem darbelerinin spektrumları birbirlerinden çıkarılıp, pompa yokken kaydedilen gözlem darbesinin spektrumuna oranlanırsa ($\Delta T/T_0$), gözlem darbesinde pompa demetinin etkisi olmadan meydana gelen değişimler (kararlı durum soğurması) yok edilmiş, sadece pompa darbesinin etkisi ile meydana gelen uyarılmış durumlar arasındaki geçişlerin etkileri kaydedilmiş olur. Daha sonra da 100 fs ile 2 ns aralığındaki farklı gecikme sürelerinde $\Delta T/T_0$ spektrumları kaydedilerek deney tamamlanmış olur.

Tez çalışması kapsamında demir (II) bazlı spin geçiş malzemesinin elektron transfer mekanizmaları ve uyarılmış enerji seviyelerinin ömürleri ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi tekniği kullanılarak incelenmiştir.

3.4.1 Deney düzeneğinde kullanılan ekipmanlar

3.4.1.1 LASER sistemi

Bu tez çalışmasında yapılan ilk deneylerde Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan LASER sistemi ve ultra hızlı pompa gözlem deney sistemi kullanılmıştır. Ancak, sistemde meydana gelen güç düşüklüğü sebebi ile düşük dalga boylarında pompa demeti oluşturmada sorunlar yaşandığı için deneylerin devamı Türk Hızlandırıcı ve Işınım Laboratuvarı (TARLA) bünyesinde bulunan sistem kullanılarak yapılmıştır. Bu bölümde her iki sistemin özellikleri de verilmektedir.

Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan sistemin özellikleri şu şekildedir: Sistem, Spectra Physics Inc. firması tarafından üretilen bir Ti: Safir LASER osilatör (Spectra Physics, Tsunami), yükselteç (Spectra Physics, Spitfire Pro), OPA (Light Conversion, Topas-C) ve pompa gözlem spektroskopi deney sisteminden (Newport Helios) oluşmaktadır. Osilatör sistemi, 532 nm dalga boyuna sahip bir LASER ile pompalanan, 70 MHz tekrarlama frekansına, 800 nm dalga boyuna, 40 fs darbe sürelerine sahip ultra hızlı darbeler üreten bir Ti: Safir LASER sistemidir. Osilatörden çıkan LASER demetinin darbe başına düşen enerjisi, yenilenebilir bir Ti: Safir LASER yükselteç yardımı ile yükseltilir. LASER yükseltecin çıkışında 800 nm dalga boyuna, 40 fs darbe süresine, 1 KHz tekrarlama frekansına sahip, yaklaşık 3 mJ darbe enerjili LASER demeti elde edilir. Ti: Safir LASER yükselteç çıkışı iki demete bölünerek demetlerden birisi, 250 – 2800 nm arasında dalga boyu ayarlaması yapabilen OPA' yı pompalamak için kullanılır. Diğer demet ise pompa gözlem spektroskopi deney sistemine gönderilir.

Türk Hızlandırıcı ve Işınım Laboratuvarı (TARLA) bünyesindeki ultra hızlı LASER laboratuvarında bulunan Newport Corp. tarafından üretilen sistemin teknik özellikleri de şu şekildedir: Sistem, 800 nm dalga boyu ve 78 MHz tekrarlama frekansında, 20 fs altında darbe üretebilen bir osilatöre sahiptir. Osilatörde üretilen darbelerin enerjisi, iki pompa LASER' i ile pompalanan bir Ti:Safir yenilenebilir yükselteç yardımı ile toplamda darbe başına 13 mJ olacak şekilde yükseltilir. LASER yükseltecin çıkışındaki 1 KHz tekrarlama frekansına ve 800 nm dalga boyuna sahip darbelerin süreleri 40 fs' dir.

Yükseltecin çıkışı, 5 mJ, 5 mJ ve 3 mJ olacak şekilde üçe bölünür. 5 mJ' lük kollardan birisi 235-1160 nm arasında dalga boyu değiştirebilen bir OPA' yı pompalarken (pompa demeti), diğeri de beyaz ışın (gözlem) demeti üretmek üzere pompa gözlem spektroskopisi deney sistemine gönderilir.

Optik Parametrik Yükselteç (OPA), ikinci dereceden doğrusal olmayan kristaller kullanılarak frekans katlama, frekans ekleme ve çıkarma gibi doğrusal olmayan olaylar yardımı ile dalga boyunu değiştirme kabiliyetine sahip bir sistemdir. İkinci dereceden doğrusal olmayan bir kristal yüksek şiddetli ultra hızlı darbeler ile (yükselteç çıkışı) pompalandığında, kristalden sinyal (signal) ve ardıl (idler) adı verilen iki farklı frekansta (sırası ile w_s ve w_i) demetler üretilir (Şekil 3.7). Enerji korunumunu sağlayacak şekilde gerçekleşen ($\hbar w_p = \hbar w_s + \hbar w_i$) bu olaya optik parametrik osilasyon (OPO) adı verilir. Eğer kristale pompa ile birlikte pompa tarafından üretilen sinyal ile aynı frekansta (w_s) düşük şiddetli bir demet de gönderilirse, enerji, yüksek şiddetli pompa demetinden (w_p), daha düşük şiddetli bir sinyal demetine (w_s frekanslı) aktarılır, böylece sinyalin şiddetinin yükseltilmesi sağlanır. Bu olaya da optik parametrik yükselteç (OPA) adı verilir.



Şekil 3.7 OPA şematik süreç

Bu tez çalışmasında OPA, yenilenebilir yükselteç LASER kaynağından çıkan 800 nm dalga boyu kullanılarak 400 nm ve 435 nm pompa dalga boyunu elde etmek için kullanılmıştır.

3.4.1.2 Demet bölücü

Demet bölücüler, gelen ışığın kutupluluğuna, dalga boyuna veya yoğunluğuna göre demeti iki veya daha fazla demete bölmek için kullanılır. Farklı uygulama alanlarına göre çeşitli demet bölücü türleri vardır. Bunlar polarize, polarize olmayan, dikroit, küp ve plaka demet bölücülerdir.

Polarize demet bölücüler yalnızca bir polarizasyona sahip ışığı yansıtıırken geri kalan ışığın geçmesine izin verir. Polarize olmayan demet bölücüler, polarizasyondan bağımsız olarak ışığı eşit olarak bölmek için kullanılır. Dikroit demet bölücüler, belirli dalga boyarındaki ışığı yansıtıırken diğerlerini ileterek çalışır. Bu tip ışın bölücüler genellikle floresan uygulamalarında kullanılır. Küp demet bölücüler, belirli bir açıyla birbirine yapıştırılmış iki prizmadan yapılır. Gelen ışığın bir kısmını yansıtır ve geri kalanını ileterek çalışırlar. İnterferometre gibi ışığın belirli bir açıda bölünmesini gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Plakalı demet bölücüler, bir tarafında ince bir metal tabakası bulunan tek bir cam parçasından veya başka bir şeffaf malzemedan yapılır. Işığın bir kısmını yansıtır ve geri kalanını ileterek çalışırlar. Genellikle yüksek yansıtma özelliğine sahip ışın bölme gerektiren uygulamalarda kullanılırlar.

Deney sisteminde kullanılan polarize olmayan demet bölücü yenilenebilir LASER kaynağından çıkan demetin darbe enerjisini, gözlem ve pompa ışını olmak üzere bölmek için kullanılmıştır.

3.4.1.3 Geri yansıtıcı (retroreflector) ayna

Geri yansıtıcı ayna, Şekil 3.8' de gösterildiği gibi bir tutucu içerisine yerleştirilmiş üç tane düz aynadan veya katı camdan oluşan bir optik araçtır. Geometrisinden dolayı, gelen ışığın gelme açısından bağımsız olarak paralel olarak geri yansıtılmasını sağlar. Bu deney sisteminde kullanılan geri yansıtıcı, düzlem aynaları gümüş kapmadan oluşan ve geniş dalga boyu spektrumunda çalışabilen yapıya sahiptir. Deney sisteminde kullanılmasının amacı, gözlem ve pompa ışınları arasında yol farkı oluşturacak düzeneği tamamlamaktır.



Şekil 3.8 Aynalı geri yansıtıcı

3.4.1.4 Geciktirme düzlemi

Geciktirme düzlemi, mikrometre mertebesinde ileri ve geri hareket edebilen, bilgisayar kontrollü motorize bir sistemdir. Üzerine aynalı geri yansıtıcı sabitlenerek gözlem demetinin yolunu uzatmak ve pompa darbeleri ile gözlem darbeleri arasında yol farkı (zaman gecikmesi) oluşturmak için Newport marka ILS250PP model geciktirme düzlemi kullanılmıştır.

3.4.1.5 Safir plaka

Tez kapsamında, gözlem demeti olarak kullanılan demetin safir plaka üzerine odaklanmasıyla beyaz ışık spektrumuna sahip bir demet elde edilmektedir. Bu olay, ultra hızlı darbelere sahip şiddetli bir LASER demeti ile üçüncü mertebeden doğrusal olmayan bir kristalin etkileşimin sonucu meydana gelmektedir. Şiddetli ultra hızlı LASER demeti, kristalin kırılma indisinde şiddete bağlı değişim meydana getirmektedir. Kırılma indisi değişiminin sonucu olarak malzemeden geçen LASER demetinde kendi kendine odaklanma (self-focusing) meydana gelmektedir. Kendi kendine odaklanan demetin sağladığı yüksek tepe yoğunlukları, kristal içerisinden geçen demetin farklı frekans bileşenleri oluşturarak spektral genişlemeye uğramasına (beyaz ışın spektrumu üretimi) sebep olmaktadır.

3.4.1.6 Manyetik karıştırıcı

Deney esnasında 2 mm' lik küvet içerisinde çözelti kullanılmaktadır. Yüksek şiddetteki LASER demeti sürekli olarak numunenin aynı bölgesine geldiğinde numune zarar görebilmektedir. Numunenin zarar görmesini engellemek amacıyla 2 mm' lik kuartz hücrenin içerisine 1 mm çapında, 3 mm yüksekliğinde küçük silindir bir mıknatıs atılır ve manyetik alan üreten minyatür manyetik karıştırıcı ile mıknatısın sürekli olarak dönmesi sağlanır. Newport marka M-MB-2 model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Bu yöntem, deney süresince küvet içerisindeki çözeltinin sürekli olarak karıştırılmasını sağlayarak LASER demetinin vurduğu bölgeye sürekli yeni örnek akışını gerçekleştirmektedir.

3.4.1.7 Soğurucu filtreler

Soğurucu filtreler, üzerine düşen ışının bir kısmını soğuran bir kısmını geçiren, gelen ışının enerjisini ayarlayabilme özelliğine sahip filtrelerdir. Bu tez kapsamında kullanılan algılayıcıların ve örneğin, doyuma veya hasara uğramasını engellemek için Newport marka NDC-50C-4M model soğurucu filtre kullanılmıştır.

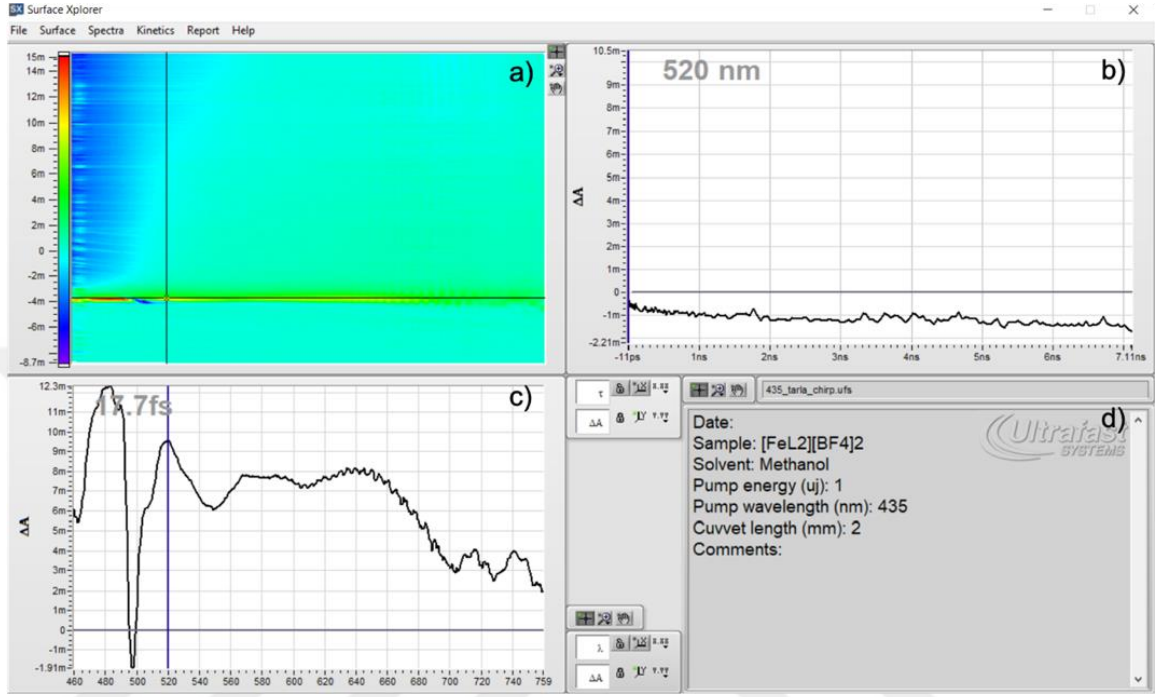
3.4.1.8 Güç/Enerji metre

LASER ışınının gücünü veya enerjisini ölçmek için kullanılır. Kullanılan güç/enerji metre Newport firmasının 407A modelidir.

3.4.2 Pompa gözlem spektroskopisi deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Bu tez çalışması kapsamında incelenen numunenin pompa-gözlem spektroskopisi deney verilerinin arıtımı ve analizi için Ultrafast System Inc. firması tarafından geliştirilen Surface Xplorer paket programı kullanılarak yapılmıştır. Surface Xplorer programında analizi yapılan örnek bir deney verisinin ekran görüntüsü Şekil 3.9 'de verilmiştir. Şekil 3.9a, dalga boyu ve zamana bağlı ΔA (yani $\Delta T/T_0$) uyarılmış durum soğurma/satürasyon

sinyallerini veren üç boyutlu grafiği göstermektedir. Şekil 3.9b ve Şekil 3.9c ise sırası ile bu sinyallerin zamana ve dalga boyuna göre değişimini göstermektedir. Şekil 3.9d ise deneyin yapıldığı deney koşullarını ve numunenin bilgilerini göstermektedir.



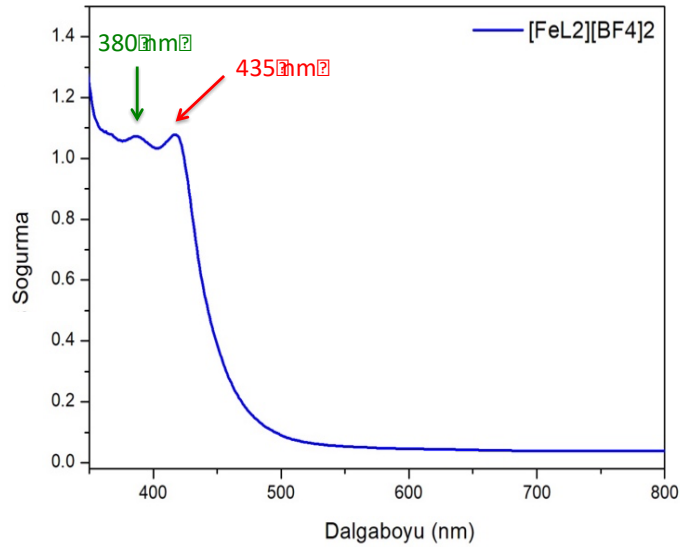
Şekil 3.9 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında deneysel olarak incelenen $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] kompleksinin ile gerçekleştirilen kapsamlı deney ve analiz sonuçları sunulmaktadır. Elde edilen veriler, incelenen metal kompleksinin ultra hızlı spin geçiş dinamiklerinin pompa dalga boyuna göre nasıl değiştiği konusunda derinlemesine bir anlayış sağlamaktadır.

4.1 Bileşiklerin Soğurma Spektrumu

Metanol (CH_3OH) çözücüsü ile çözelti haline getirilmiş $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] kompleksinin oda sıcaklığında elde edilen kararlı durum soğurma spektrumu Şekil 4.1 'de verilmiştir.



Şekil 4.1 $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] numunesinin metanol (CH_3OH) çözücü içerisindeki kararlı durum soğurma spektrumu

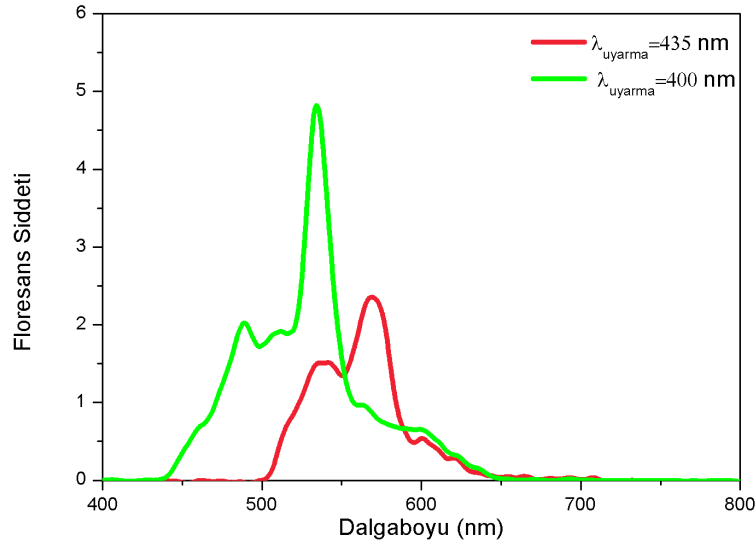
Şekil 4.1' de görüldüğü gibi incelenen numune 380 nm ve 435 nm civarında iki soğurma bandına sahiptir. SCO komplekslerinde, HS bantları arasındaki foto uyarılmasının 380 nm' den daha küçük dalga boylarında gerçekleştiği bilinmektedir (Galle vd., 2013). Bu

nedenle incelenen örneğin yüksek enerjili soğurma bandı, $^5T_2 \rightarrow ^5MLCT$ ile verilen HS bantları arasındaki geçiş ile ilişkilidir (Galle vd., 2013). İncelenen SCO kompleksi için Kimya ABD öğretim üyesi Prof. Dr. Hasan Nazır tarafından GAUSSIAN programı ile moleküler orbital hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplar ile elde edilen enerji seviyelerine göre, incelenen kompleksin 435 nm civarında bir LF enerji durumu (5E) bulunmaktadır. Bu nedenle soğurma spektrumunda 435 nm civarında gözlemlenen soğurma bandı $^5T_2 \rightarrow ^5E$ geçişine atfedilmiştir. Literatürde incelenen SCO komplekslerinin çoğunda LF enerji durumları arasındaki geçişler, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesine karşılık gelmektedir (Hauser vd., 2004). Ancak, bu tez çalışmasında incelenen örneğin LF durumları arasındaki geçişlerin 435 nm civarında olduğunu ve bu durumun 380 nm civarındaki 5MLCT bandına çok yakın olduğunu belirtmek gerekir.

Ayrıca, literatürde incelenen diğer demir (II) kompleksleri LS durumunda bulunduğunda, soğurma spektrumunda, $^1A_1 \rightarrow ^1MLCT$ geçişine karşılık gelen 500 nm civarında bir soğurma bandı gözlemlenmektedir (Marino vd., 2014). Şekil 4.1’de görülebileceği gibi, bu tez çalışması kapsamında incelenen SCO demir (II) kompleksi için 500 nm civarında herhangi bir soğurma bandı gözlenmemektedir. Bu sonuç, incelenen kompleksin oda sıcaklığında HS (5T_2) durumunda olduğunun bir göstergesidir.

4.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumları

Tez kapsamında çalışılan $[FeL_2] [BF_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] numunesinin metanol çözücüsünde hazırlanan çözeltilisinin 10 mm kalınlığında kuartz hücrelerde floresans spektrumu alınmıştır. Floresans ölçümü için uyarma dalga boyu olarak, numunenin doğrusal soğurma spektrumunun maksimum soğurma değerine karşılık gelen dalga boyları olan $\lambda_{soğ(max)}=400$ nm ve $\lambda_{soğ(max)}=435$ nm değerleri seçilmiştir. Numunenin floresans spektrumu Şekil 4.2’ de verilmektedir.



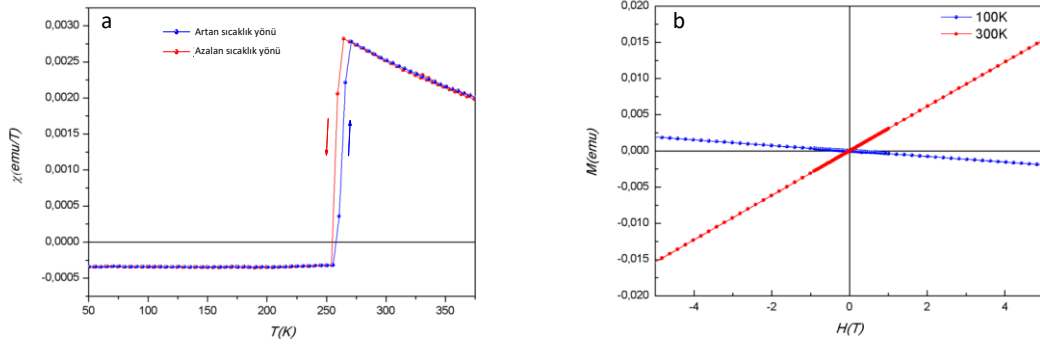
Şekil 4.2 [FeL₂][BF₄]₂ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] numunesinin metanol çözücüsü içerisindeki floresans spektrumu

400 nm ve 435 nm uyarımları ile ölçülen floresans şiddetleri karşılaştırıldığında, 435 nm uyarıma altındaki floresans spektrumunun şiddetinin diğerine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Uyarıma dalga boyuna bağlı olarak ölçülen floresans şiddetindeki azalma, 435 nm bandından başka bantlara elektron transferi olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Bu transfer mekanizması, ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopisi deney sonuçları ile birlikte yorumlanacaktır.

4.3 Sıcaklığa Bağlı Manyetik Duygunluk

İncelenen SCO kompleksinin LS \leftrightarrow HS geçiş sıcaklığının belirlenmesi için 1 T'lık sabit manyetik alan altında, sıcaklığa bağlı olarak kaydedilen manyetik alınganlık ölçümü Şekil 4.3a' da verilmiştir. Manyetik alınganlık, hem artan sıcaklık (mavi eğri) hem de azalan sıcaklık (kırmızı eğri) yönünde ölçülmüştür. Şekil 4.3a' dan görüldüğü gibi incelenen SCO kompleksinin manyetik alınganlığı yaklaşık 250 K civarında ani bir değişim göstermektedir. Bu değişim, bu SCO kompleksi için sıcaklık ile LS \leftrightarrow HS geçişinin gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen spin geçiş sıcaklıkları artan sıcaklık yönünde 263 K ve azalan sıcaklık yönünde ise 257 K olarak belirlenmiştir.

Bu sıcaklık değerleri manyetik alınganlığın sıcaklığa göre birinci türevinin maksimum olduğu nokta olarak belirlenmiştir. Elde edilen geçiş sıcaklıkları aynı SCO kompleksinin barokalorik özelliklerinin incelendiği Vallone vd 2019 tarafından elde edilen spin geçiş sıcaklığı değerlerine oldukça yakındır. Manyetik alınganlıkta $LS \leftrightarrow HS$ geçişinin gerçekleştiği sıcaklıklarda gözlemlenen histerisis ise, bu geçişin birinci dereceden bir faz geçişi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3. Sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümü

Aynı kompleksin LS ve HS durumundaki manyetik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, 100 K ve 300 K’de manyetik alana bağlı olarak mıknatıslanma $M(H)$ ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.3b’da verilen $M(H)$ verilerinden görüleceği gibi, SCO kompleksi beklendiği gibi düşük sıcaklıklarda LS durumunda diyamanyetik özellik gösterirken, HS durumunda bulunduğu oda sıcaklığında ise paramanyetik özellik sergilemektedir.

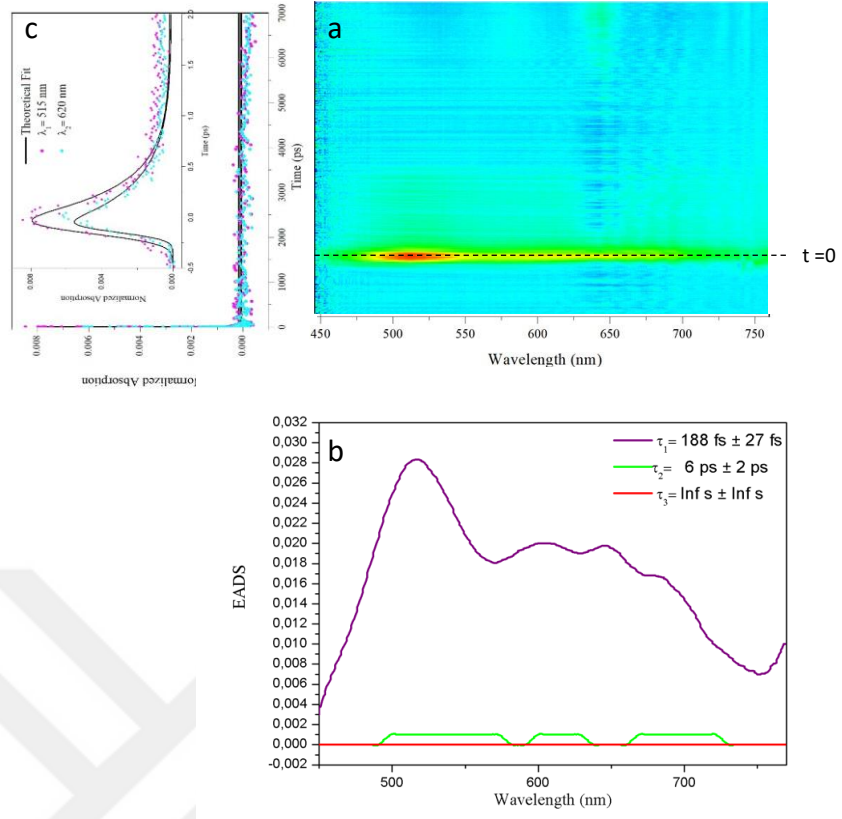
4.4 Ultra-hızlı Pompa Gözlem Spektroskopisi Deneyi Sonuçları

Giriş kısmında bahsedilen LF durumlarının ters-LIESST etkisi üzerindeki rolünü ortaya çıkartmak amacıyla ultra hızlı pompa gözlem (TA) spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Farklı enerjili durumları pompalamak için deneyler farklı dalga boylarına sahip pompa demeti ve beyaz ışık gözlem demeti kullanılarak tekrarlanmıştır. Pompa dalga boyları, soğurma spektrumlarının yanı sıra yapılan teorik hesaplamalara dayanarak ${}^5T_2 \rightarrow {}^5MLCT$ ve ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ geçişlerini gözlemlemek için sırasıyla 400 nm ve 435 nm olarak seçilmiştir. Tüm deneyler oda sıcaklığında ve metanol çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Darbe

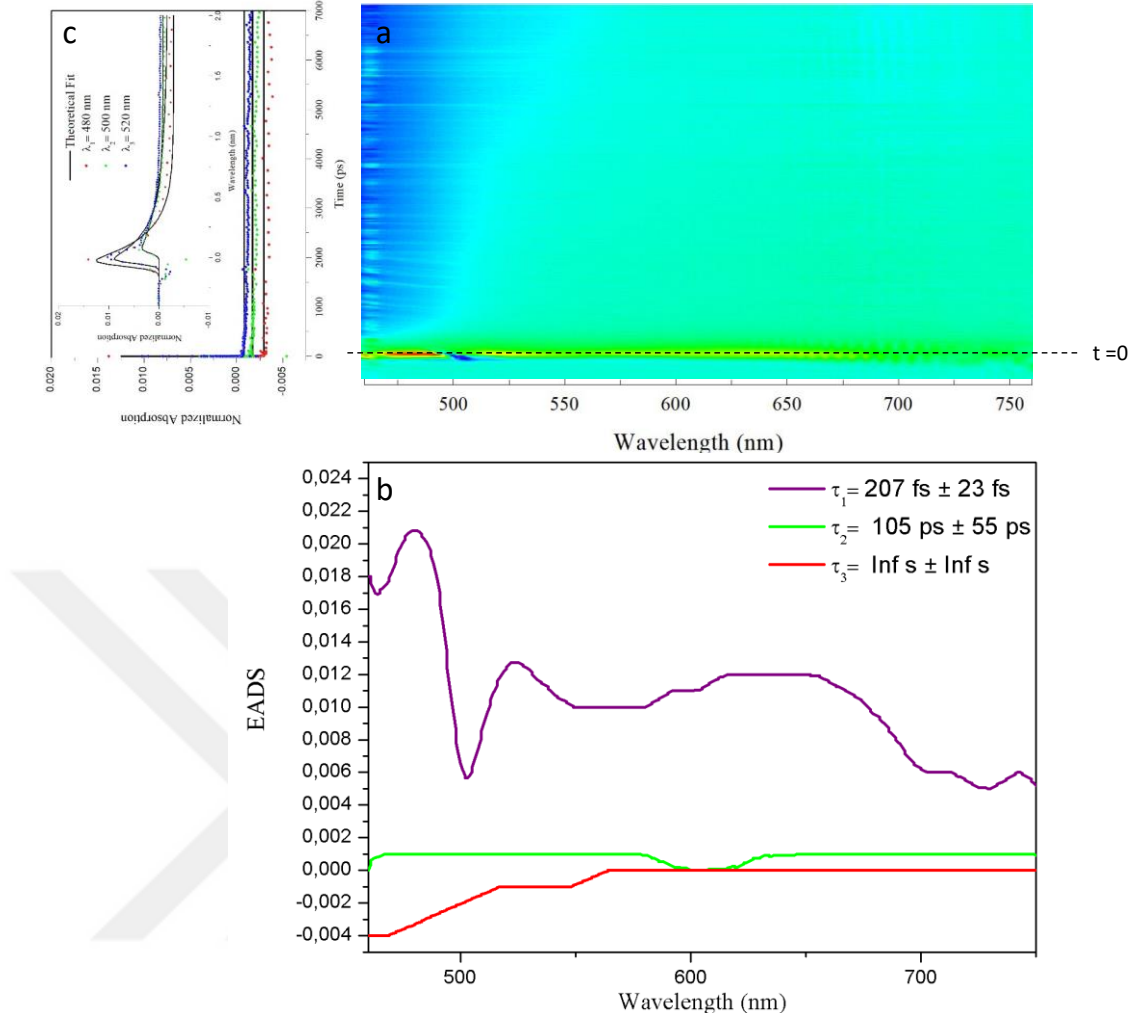
başına pompa enerjisi, numunenin zarar görmemesi için 2 μJ ' den az olacak şekilde seçilmiştir. Deneyleerin zaman çözünürlüğü, deney sistemi içerisinde ölçülen darbe süresinden dolayı 100 fs olarak belirlenmiştir. Şekil 4.4 ve. Şekil 4.5 sırasıyla 400 nm ve 435 nm dalga boylarında LASER darbeleriyle uyarılan numunenin diferansiyel soğurma spektrumunun ($\Delta T/T_0$) spektral ve zamansal gelişimini ifade etmektedir.

Uyarılmış enerji durumları arasındaki geçişlerin enerjileri ve sürelerinin birbirlerine yakın olması nedeni ile Şekil 4.4.a ve 4.5.a' da verilen üç boyutlu TA verilerin analizi oldukça zordur. Bu nedenle, ultra hızlı TA veri matrisleri (Şekil 4.4.a ve şekil 4.5.a), Ultrafast System Inc. firması tarafından geliştirilen Surface Xplorer yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Bu yazılım, global analiz ismi verilen bir yöntem kullanarak, TA veri matrisini, spektral ve zamansal bileşenleri ifade eden iki matrisin çarpımı şeklinde ayrıştırmaktadır. Global analiz, uyarılmış durum soğurmalarındaki zamansal dinamiklere karşı gelen temel sürelerde (t_1, t_2, \dots) meydana gelen değişimleri gösteren spektrumları (Evolution-Associated Difference Spectra -EADS) da vermektedir (Şekil 4.4.b ve 4.5.b). Şekil 4.4.c ve Şekil 4.5.c ise farklı dalga boylarında karşı gelen uyarılmış durumlar arası geçişlerin zamanla nasıl değiştiğini gösteren grafiklerdir.

Numunenin oda sıcaklığında 100 fs darbe süresi ve 400 nm dalga boyuna sahip pompa darbeleri ile uyarılması sonucunda elde edilen TA verileri, 400- 800 nm bölgesinde geniş uyarılmış durum soğurması (Excited State Absorption -ESA) sinyali göstermektedir. TA verileri ayrıca 400 ve 450 nm dalga boylarında satürasyon sinyalleri (bleaching signal) de göstermektedir (Şekil 4.4.b). Pompa dalga boyuna karşı gelen 400 nm civarındaki satürasyon sinyali, pompalanan enerji durumunun doyurulması ile ilgili olup oldukça uzun ömürlüdür. Bu sinyal çok büyük olduğu için ve diğer sinyallerin aynı skalada çok küçük görünmesini sağladığı için şekilde gösterilmemektedir. 450 nm civarındaki diğer satürasyon sinyali ise pompa ve gözlem darbeleri arasındaki zaman gecikmesi sıfır olduğunda ortaya çıkar (yani $t=0$ anında) ve çok kısa ömürlüdür. Şekil 4.4b, uyarımdan sonra farklı ömürlere sahip sinyallerin spektrumlarını göstermektedir. TA spektrumunda gözlenen satürasyon ve ESA sinyallerinin hangi bantlar arasındaki geçişlere atfedildikleri bir sonraki kesimde tartışılacaktır.



Şekil 4.4 400 nm dalga boyunda LASER darbeleriyle uyarılan numunenin diferansiyel absorpsiyon spektrumunun spektral ve zamansal gelişimi



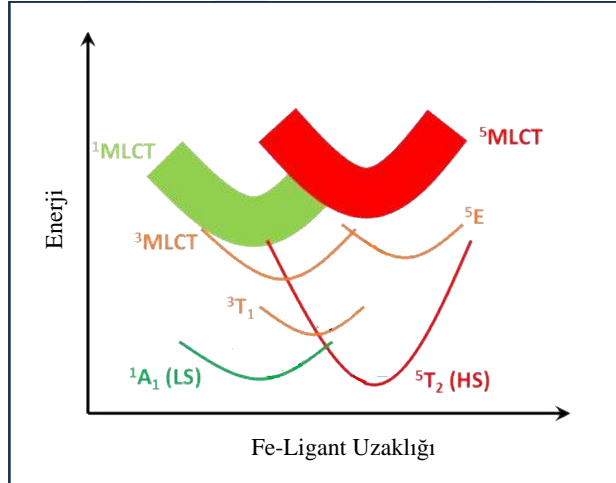
Şekil 4.5 435 nm dalga boyunda LASER darbeleriyle uyarılan numunenin diferansiyel absorpsiyon spektrumunun spektral-zamansal gelişimi

Şekil 4.5.a ise oda sıcaklığında 100 fs darbe süreli ve 435 nm dalga boyu ($^5T_2 \rightarrow ^5E$) ile pompalanan $[\text{FeL}_2][\text{BF}_4]_2$ [L=2,6-Bis(pirazol-1-il) piridin] kompleks malzemesinin TA verilerini göstermektedir. Şekil 4.5.b, uyarımdan sonra farklı ömürlere sahip sinyallerin spektrumlarını göstermektedir. EADS spektrumları, uyarmadan hemen sonra 127 fs ömürlü 510-800 nm bölgesi arasında geniş bir ESA sinyalinin varlığını göstermektedir. 500 nm civarında ESA sinyalindeki azalma şeklinde görülen bir satürasyon sinyalinin varlığı da dikkati çekmektedir. Bu sinyallerin hangi enerji durumları arasındaki geçişler ile ilgili olduğunun tartışması bir sonraki kesimde verilmektedir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Orhan ATAOL ve grubu tarafından sentezlenen, literatürde HS-LS geçiş dinamikleri daha önceden çalışılmamış olan ve spin geçiş özelliği gösteren $[\text{FeL}_2] [\text{BF}_4]_2$ $[\text{L}=2,6\text{-Bis(pirazol-1-il) piridin}]$ kompleks malzemesinin HS-LS elektron geçişleri ve bu geçişlerin süreleri, enerji seviye ömürleri ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırılmıştır.

Bu kesimde, bir önceki kesimde elde edilen TA verilerinin demir bazlı SCO komplekslerindeki enerji bant yapılarına göre tartışılması yapılacaktır. Tartışmanın kolay anlaşılması için, metal komplekslerinin enerji durumlarını gösteren temsili bir çizim Şekil 5.1’de verilmektedir. Kararlı durum soğurma spektrumlarının analizlerinde incelenen örneğin oda sıcaklığında HS ($^5\text{T}_2$) durumunda olduğu, 400 ve 435 nm dalga boylarına sahip uyarımların sırası ile $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{MLCT}$ ve $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ geçişlerine karşı geldiği tartışılmıştı.



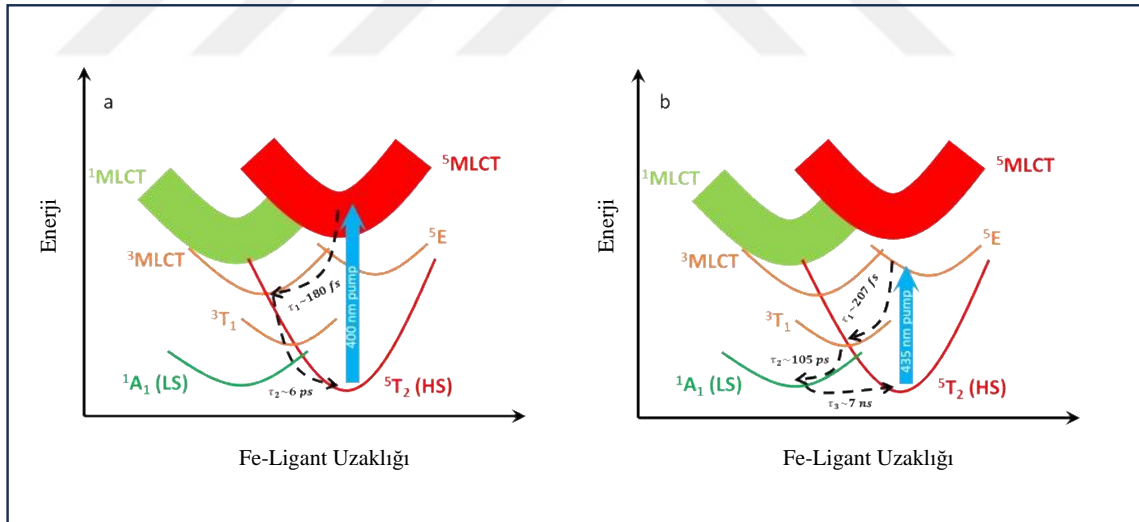
Şekil 5.1 SCO özelliği gösteren metal komplekslerinin enerji durumlarının temsili bir çizimi

400 nm dalga boyu ile pompalama işlemi sonucunda elde edilen TA verilerinin global analizleri (Şekil 4.4.a), $t_1 = (188 \pm 27 \text{ fs})$, $t_2 = (6 \pm 2 \text{ ps})$ ve $t_3 = (>7 \text{ ns})$, maksimum ölçülebilir zaman gecikmesi) olacak şekilde üç zaman bileşeni ortaya çıkartmıştır. Bu zaman

bileşenleri, uyarılan elektronların bu sürelerde gerçekleşen olaylar ile enerjilerini kaybederek taban durumuna geri geldiklerini ifade etmektedir. Şekil 4.4.b, bu zaman bileşiklerine karşılık gelen EADS spektrumları göstermektedir. Deney sonuçlarına göre, $^5\text{MLCT}$ bandının 400 nm dalga boyunda pompalanması üzerine 188 fs ömürlü geniş spektral aralığa sahip ESA sinyali ortaya çıkmıştır (Şekil 4.4.b.'deki mor çizgi). Bu ESA sinyali $^5\text{MLCT}$ 'den üst bantlar arasındaki ESA sinyallerinin ömrünü vermektedir. Bu ESA sinyalinin ömrü ise $^5\text{MLCT}$ bandının ömrü ve dolayısı ile $^5\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ geçişinin zaman bileşikleriyle ilişkilidir. Bu sinyal, yaklaşık 6 ps'lik bir ömür ile ESA spektrumlarına (şekil 4.4.b.'deki yeşil çizgi) dönüştürülür. SCO kompleksleri üzerine yapılan fs XANES çalışmaları, $^3\text{MLCT}$ bant popülasyonunun ^1T , ^3T ara durumlarını atlayarak $^5\text{T}_2$ HS durumuna gevşediğini göstermiştir (Bressler vd., 2009). Bu nedenle, ikinci zaman bileşeni t_2 , $^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2$ geçişiyle ilişkilendirilebilir. En uzun zaman bileşeni, temel durum ($^5\text{T}_2$) negatif sinyalin ömrüyle ilişkili olan 400 nm'deki saturasyon sinyalinin ömrüdür (Gavalde vd. 2007). Şekil 4.4.c., TA verilerinin çeşitli dalga boylarındaki zaman gelişimini temsil etmektedir. Bu bulgulara dayanarak 400 nm dalga boyunda HS durumlarının foto-uyarılan elektronların taban HS durumuna dönerken izledikleri yol Şekil 5.2.a'da şematik olarak gösterilmektedir. Ve şu şekilde ifade edilmektedir: $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT} \rightarrow ^5\text{T}_2$.

435 nm dalga boyu ile pompalama işlemi sonucunda elde edilen TA verilerinin global analizleri (Şekil 4.5.a), $t_1 = (207 \pm 23 \text{ fs})$, $t_2 = (105 \pm 55 \text{ ps})$, $t_3 = (>7 \text{ ns})$, maksimum ölçülebilir zaman gecikmesi) olacak şekilde üç zaman bileşeni ortaya çıkartmıştır. Şekil 4.5.b bu zaman bileşiklerine karşılık gelen EADS spektrumlarını göstermektedir. $\text{LF}(^5\text{E})$ bandının 435 nm dalga boyu ile pompalanması üzerine 207 fs ömürlü ESA sinyali ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.5.b'deki mor çizgi). Bu ESA sinyali ^5E 'den daha üst enerji durumlarına geçişe karşılık gelir. Bu ESA sinyalinin ömrü ise ^5E bandının ömrü ve dolayısı ile bu bandın popülasyonunu boşaltan $^5\text{E} \rightarrow ^3\text{T}_1$ geçişiyle ilgilidir. 207 fs ömürlü ESA sinyali (şekil 4.5.b'deki mor çizgi), 105ps ömrüne sahip başka bir ESA sinyaline (şekil 4.5.b'deki yeşil çizgi) dönüşmektedir. Bu ESA sinyali $^3\text{T}_1$ durumundan daha üst enerji seviyeli durumlara geçiş ile ilgili olduğundan 105 ps'lik ömür, $^3\text{T}_1$ durumunun ömrü ile ilişkilendirilebilir.

TA verilerinde gözlemlenen ve 400 nm pompalama TA verilerinde bulunmayan önemli bir özellik 500 nm dalga boyu bölgelerinde keskin bir satürasyon sinyalinin varlığıdır. Literatürde, SCO demir (II) komplekslerinde 500 nm dalga boyunda görülen soğurmanın LS (1A_1) \rightarrow 1MLCT geçişi ile ilişkili olduğu, oda sıcaklığında incelenen numunede bu soğurmanın gözlenmediği, bu durumun da incelenen örneğin oda sıcaklığında HS durumunda olmasından kaynaklandığı kararlı durum soğurma spektrumunu tartışırken söylenmişti (Şekil 4.1.). TA verilerinde 500 nm dalga boyu bölgesinde gözlenen uzun ömürlü satürasyon sinyali 435 nm pompa ile foto uyarımdan sonra elektronların LS (1A_1) durumuna döndüklerinin ve LS (1A_1) \rightarrow 1MLCT geçişinin pompa sayesinde doyuma ulaştırıldığı bir göstergesidir. Dolayısı ile 435 nm pompa dalga boyu ile 5E ligand durumuna pompalanan elektronların enerjilerini aktararak taban durumuna gelirken izledikleri yol Şekil 4.6.b.'da şematik olarak gösterilmektedir ve şu şekilde ifade edilebilir: $^5T_2 \rightarrow ^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1 \rightarrow ^5T_2$. Dolayısı ile, TA verilerinde ölçülen ve deney sistemimizin maksimum ölçebildiği zaman skalası olan 7 ns' den daha büyük olan uzun ömür bileşeni, LS (1A_1) \rightarrow HS (5T_2) geçişi ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 5.2 HS durumlarının pompa ışığı ile uyarılmasından sonra önerilen gevşeme yolu
a) $\lambda = 400$ nm ve b) $\lambda = 435$ nm

Özet olarak, bu tez çalışması kapsamında 435 nm dalga boyunda pompalanarak yapılan ultra hızlı spektroskopi deneyleri, incelenen örneğin oda sıcaklığında çözelti formunda HS \rightarrow LS geçişi yaptığını kanıtlamıştır. Bu geçiş ters-LIESST adı verilmektedir. Bu

veriler, ⁵E ligand enerji durumunun (LF) pompalanması yoluyla ters-LIESST etkisinin doğrudan bir gözlemdir. Bu sonuçlar, Marino ve arkadaşları LF durumlarının ters-LIESST üzerindeki rolünü ortaya koyan makalesi ile uyumludur (Marino vd.,2014). Marino ve arkadaşlarının düşük sıcaklıkta SCO' nun kristal formunda ters-LIESST etkisini gözlemlemişlerdir. Galle ve arkadaşları, oda sıcaklığında çözelti içinde HS ve LS durumlarının karışımına sahip bir demir (II) kompleksi içinde ters-LIESST etkisinin varlığını tartışmışlardır (Galle vd., 2013). Ancak onların örneklerinde meydana gelen 500 nm' deki LS (¹A₁)→¹MLCT bant saturasyonunu, yine 500 nm' deki HS(⁵T₂)→⁵MLCT uyarılma dalga boyu ile aynı olduğu için ters-LIESST etkisini bu tez kapsamında yapılan çalışmalardaki gibi doğrudan görememişlerdir. Dolayısı ile bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda, incelenen SCO kompleksinde oda sıcaklığında, ligand bandı pompalandığında HS→LS geçişi görülürken daha üst enerjili ⁵MLCT bandı pompalandığında bu etkinin görülmediği, HS→HS geçişinin görüldüğü gösterilmiştir. Sonuçlar, ters-LIESST etkisinin gözlenmesi için ligand enerji durumunun rolünü ortaya çıkarmıştır. Tez kapsamında elde edilen bulguların literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmekte ve bulguların makale olarak yayınlanması için çalışmalar devam etmektedir.

KAYNAKLAR

- Atkins P.W. 1986. Physical Chemistry. Oxford University Press, New York.
- Baker, W.A. & Bobonich, H.M. 1964. Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II). *Inorganic chemistry* 3, 1184-1188.
- Boyd, R. W. 1992. Nonlinear Optics. Academic Press.
- Bressler, C., Milne, C., Pham, V. T., ElNahas, A., van der Veen, R. M., Gawelda, M. 2009. Femtosecond XANES study of the light-induced spin crossover dynamics in an iron (II) complex. *Science*, Vol.323(5913);pp. 489-492.
- Cambi, L. & Malatesta, L. 1937. Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze: Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 70, 2067- 2078.
- Cambi, L. & Szegö, L. 1931. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 64, 2591-2598.
- Decurtins, S., Gütlich, P., Köhler, C. P., Spiering, H., & Hauser, A. 1984. Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex: The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system: *Chemical physics letters*, Vol.105(1); pp.1-4.
- Ewald, A.H., Martin, R.L., Ross, I.G. & White, A.H. 1964. Anomalous Behaviour at the 6A1-2T2 Crossover in Iron (III) Complexes. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* Vol.280, 235-257.
- Gallé, G., Jonusauskas, G., Tondusson, M., Mauriac, C., Letard, J. F., & Freysz, E. 2013. Transient absorption spectroscopy of the [Fe (2 CH₃-phen) 3] 2+ complex: Study of the high spin ↔ low spin relaxation of an isolated iron (II) complex. *Chemical Physics Letters*, Vol.556; pp.82-88.
- Gawelda, W., Cannizzo, A., Pham, V. T., van Mourik, F., Bressler, C., & Chergui, M. 2007. Ultrafast nonadiabatic dynamics of [FeII (bpy) 3] 2+ in solution. *Journal of the American Chemical Society*, Vol.129(26); pp. 8199-8206.
- Gütlich, P., Goodwin, H. A., & Hauser, A. 2004. Light-induced spin crossover and the high-spin → low-spin relaxation. *Spin crossover in transition metal compounds II*, 155-198.
- Halpin, P. J. M. Johnson, R. Tempelaar, R. S. Murphy, J. Knoester, T. L. C. Jansen, and R. J. D. Miller. 2014. Two-dimensional spectroscopy of a molecular dimer Bibliography 115 unveils the effects of vibronic coupling on exciton coherences. *Nat. Chem.*, Vol.6; pp.196– 201.

- Hauser, A. Intersystem crossing in the [Fe (ptz) ₆](BF₄)₂ spin crossover system (ptz= 1-propyltetrazole). *The Journal of chemical physics*, 1991. Vol.94(4); pp. 2741-2748.
- Hauser, A. Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the Fe (ptz) ₆ (BF₄)₂, and the Zn_{1-x}Fe_x (ptz) ₆ (BF₄)₂ spin-crossover systems. *Chemical Physics Letters*, 1986. Vol.124(6); pp. 543-548.
- Karl G. Sandeman 2016. Research Update: The mechanocaloric potential of spin crossover compounds. *APL Mater I*; Vol. 4 (11): 111102.
- Konig, E. & Madeja, K. 1966. Unusual magnetic behaviour of some iron(II)-bis-(1,10-phenanthroline) complexes. *Chemical Communications (London)*, pp.61-62.
- Létard, JF., Guionneau, P., Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III. Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg., Vol 235.
- Marino, A., Chakraborty, P., Servol, M., Lorenc, M., Collet, E., & Hauser, A. 2014. The Role of Ligand-Field States in the Ultrafast Photophysical Cycle of the Prototypical Iron (II) Spin-Crossover Compound [Fe (ptz) ₆](BF₄)₂. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol.53(15); pp. 3863-3867.
- McGarvey, J. J.; Lawthers, I.; Heremans, K.; Toftlund, H. 1984. Spin-state relaxation dynamics in iron(II) complexes: solvent on the activation and reaction and volumes for the 1A 5T interconversion: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Vol.1575.
- Romanini M, Wang Y, Gürpınar K, Ornelas G, Lloveras P, Zhang Y, Zheng W, Barrio M, Aznar A, Gràcia-Condal A, Emre B, Atakol O, Popescu C, Zhang H, Long Y, Balicas L, Lluís Tamarit J, Planes A, Shatruck M, Mañosa L. 2021. Giant and Reversible Barocaloric Effect in Trinuclear Spin-Crossover Complex Fe₃ (bntrz)₆ (tcnset)₆. *Adv Mater*. Mar; 2021, Vol.33(10): e2008076.
- Snellenburg, J. J., Laptanok, S., Seger, R., Mullen, K. M., & van Stokkum, I. H. 2012.
- Sutherland, R.L., McLean, D.G. and Kirkpatrick S. 2003. *Handbook of Nonlinear Optics*. New York Basel.
- Vallone, S. P., Tantillo, A. N., Dos Santos, A. M., Molaison, J. J., Kulmaczewski, R., Chapoy, A., ... & Sandeman, K. G. 2019. Giant barocaloric effect at the spin crossover transition of a molecular crystal. *Advanced Materials*, Vol.31(23); pp.1807334.
- Venkataramani S, Jana U, Dommaschk M, Sönnichsen FD, Tucek F, Herges R. 2011. Magnetic bistability of molecules in homogeneous solution at room temperature. *Science.*, Vol.331(6016): pp.445-8.

White, A., Roper, R., Kokot, E., Waterman, H. & Martin, R. 1964. The anomalous paramagnetism of iron(III) NN-dialkyldithiocarbamates. Australian Journal of Chemistry Vol. 17, pp.294-303.

