

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK BASINÇ ORTAMINDA PARAMANYETİK GEÇİŞ METAL İYONLARI KATKILI
SÜLFAT, FOSFAT, OKZALAT, NİTRAT, TARTRAT TUZLARI; ALANİN VE DİMETİL
SÜLFON BİLEŞİKLERİNİN EPR SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ümit CEYLAN

Fizik Anabilim Dalı

**NİSAN 2013
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK BASINÇ ORTAMINDA PARAMANYETİK GEÇİŞ METAL İYONLARI KATKILI
SÜLFAT, FOSFAT, OKZALAT, NİTRAT, TARTRAT TUZLARI; ALANİN VE DİMETİL
SÜLFON BİLEŞİKLERİNİN EPR SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ümit CEYLAN
(0621547)

Tezin Savuma Tarihi : 19/03/2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi PYO. FEN.
1904.09.017 ve FEN 1901-10.001 nolu Projeleri ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalında

Ümit Ceylan Tarafından Hazırlanan

**YÜKSEK BASINÇ ORTAMINDA PARAMANYETİK GEÇİŞ METAL İYONLARI KATKILI
SÜLFAT, FOSFAT, OKZALAT, NİTRAT, TARTRAT TUZLARI; ALANİN VE DİMETİL
SÜLFON BİLEŞİKLERİNİN EPR SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 19/03/2013 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İbrahim KARTAL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN
Necmettin Erbakan Üniversitesi

Doç. Dr. Esat BOZKURT
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

10/04/2013

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Yüksek basınç, farklı sıcaklıklar ve farklı gaz çözücü ortamlarında ev sahibi örgülere safsızlık sürülmesi işlemi ve oluşan yapıların EPR spektroskopisi ile incelenme işlemi üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır. Dolayısıyla bu alanda henüz etraflı bir çalışma ve literatür birikimi yoktur. Yüksek basınç otoklavları sanayide yüksek kaliteli ve dayanıklı polimer elde etmek ve farklı atmosfer, basınç ve sıcaklıklarda reaksiyon oluşturmak için kullanılmaktadır.

Bu doktora tezinin hazırlanmasında hiçbir desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ' a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Tez izleme dönemi boyunca bilgisini esirgemeyen hocam sayın Prof. Dr. İbrahim KARTAL' a, hem bilgisini esirgemeyen hem de kimya bölümünde bulunan laboratuvarını kullanmama olanak sağlayan hocam sayın Prof. Dr. Hasan İÇBUDAK' a ve EPR laboratuvarında spektrum alma aşamamda yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Doç. Dr. Esat BOZKURT' a teşekkür ederim.

Ayrıca, tezimle ilgili hesaplamaların yapılmasında ve spektrumların alınmasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım sayın Doç. Dr. Ercan TÜRKKAN' a ve sayın Öğr. Gör. Dr. Ülkü SAYIN' a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım boyunca da beni yalnız bırakmayan sevgili annem Emine CEYLAN' a, babam Duran CEYLAN' a ve kız kardeşim Aslı CEYLAN ÖZER' e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Nisan 2013

Ümit CEYLAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR	xix
ÖZET.....	xxi
ABSTRACT	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi	5
2.1.1. Açısal momentum, spin ve manyetik moment.....	5
2.1.2. Bir dipolün manyetik alanda kazandığı enerji ve rezonans şartı.....	6
2.2. Renk Merkezleri	8
2.3. Renk Merkezi Lazerleri: Renk Merkezlerinin Kullanımına Örnek	15
2.4. Frenkel ve Schottky Kusurları	17
2.5. Geçiş Metal İyonları	18
2.6. Kristal Alan Teorisi	21
2.7. Oktahedral Kompleksler	22
2.8. Tetrahedral Kompleksler	24
2.9. Kare Düzlem Kompleksler	25
2.10. Kristal Alan Simetrilerinin Bozulması	27
3. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	33
3.1. EPR Spektrometresi	33
3.1.1. Klystron.....	35
3.1.2. Mıknatıs sistemi	35
3.1.3. Otomatik frekans kontrol sistemi	35
3.1.4. Klavuz ve kavite sistemi	36
3.1.5. Modülasyon ve dedeksiyon sistemi	36
3.1.6. Çıkış birimleri	37
3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi	37
3.3. Otoklav ve Uygulamaları.....	38
3.4. UV-VIS Spektrometresi ve Optik Soğurma Spektrum Ölçümleri.....	39
3.5. EPR Spektrumlarının Alınması	41
3.5.1. Kristal simetrileri ve deneysel eksen takımının seçimi.....	41
3.5.2. Spektrumların alınması, ölçümler ve hesaplamalar	44
3.5.3. Tek kristal ölçüm hesaplamaları	45
3.5.4. Toz numune spektrumlarının ölçülmesi.....	45
3.6. UV-VIS (Optik Soğurma) Spektrumları.....	48

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. Kristallerin Hazırlanması	51
4.1.1. Mn^{2+} iyonu katkılı <i>di</i> amonyum <i>d</i> tartrat, $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$ tek kristalinin hazırlanması	51
4.1.2. Mn^{2+} iyonu katkılı potasyum bromür tek kristalinin hazırlanması	51
4.1.3. VO^{2+} iyonu katkılı potasyum <i>di</i> hidrojen fosfat, KDP, $[KH_2PO_4]$ tek kristalinin hazırlanması	52
4.1.4. Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) hazırlanması	52
4.1.5. Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) hazırlanması	53
4.1.6. VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) hazırlanması	53
4.1.7. Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın $Ca(H_2O_8PO_4)_2 \cdot H_2O$ hazırlanması	54
4.1.8. Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın $Ca(H_2O_8PO_4)_2 \cdot H_2O$ hazırlanması	54
4.1.9. VO^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın $Ca(H_2O_8PO_4)_2 \cdot H_2O$ hazırlanması	55
4.1.10. Cu^{2+} iyonu katkılı <i>l</i> -alaninin ($C_3H_7NO_2$) hazırlanması	55
4.1.11. Mn^{2+} iyonu katkılı <i>l</i> -alaninin ($C_3H_7NO_2$) hazırlanması	55
4.1.12. VO^{2+} iyonu katkılı <i>l</i> -alaninin ($C_3H_7NO_2$) hazırlanması	56
4.1.13. Cu^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfonun $[(CH_3)_2SO_2]$ hazırlanması	56
4.1.14. Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfonun $[(CH_3)_2SO_2]$ hazırlanması	56
4.1.15. VO^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfonun $[(CH_3)_2SO_2]$ hazırlanması	57
4.1.16. Cu^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) hazırlanması	57
4.1.17. Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) hazırlanması	57
4.1.18. VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) hazırlanması	58
4.1.19. Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidratın $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]$ hazırlanması	58
4.1.20. Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidratın $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]$ hazırlanması	59
4.1.21. VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidratın $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]$ hazırlanması	59
4.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar	60
4.2.1. Mn^{2+} iyonu katkılı <i>di</i> amonyum <i>d</i> tartrat, DADT, $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$ tek kristalinin spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	60
4.2.2. Mn^{2+} iyonu katkılı potasyum bromür tek kristalinin spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	67
4.2.3. VO^{2+} iyonu katkılı potasyum <i>di</i> -hidrojen fosfat (KH_2PO_4) tek kristalinin spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	69
4.2.4. Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	77
4.2.5. Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	83
4.2.6. VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	89

4.2.7.	VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfatın (H ₆ N ₂ O ₄ S) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	95
4.2.8.	VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfatın (H ₆ N ₂ O ₄ S) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	97
4.2.9.	VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfatın (H ₆ N ₂ O ₄ S) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	99
4.2.10.	Cu ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar.....	102
4.2.11.	Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar.....	105
4.2.12.	Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar.....	109
4.2.13.	VO ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar.....	112
4.2.14.	Cu ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alaninin (C ₃ H ₇ NO ₂) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	114
4.2.15.	Mn ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alaninin (C ₃ H ₇ NO ₂) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	117
4.2.16.	VO ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alaninin (C ₃ H ₇ NO ₂) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	120
4.2.17.	Cu ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH ₃) ₂ SO ₂] spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	123
4.2.18.	Mn ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH ₃) ₂ SO ₂] spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	126
4.2.19.	VO ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH ₃) ₂ SO ₂] spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	128
4.2.20.	Cu ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	130
4.2.21.	Mn ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	133
4.2.22.	VO ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	136
4.2.23.	Cu ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalit monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	139
4.2.24.	Mn ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalit monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	141
4.2.25.	VO ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalit monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar	144
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	147
6.	KAYNAKLAR	151
7.	ÖZGEÇMİŞ	159

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Renk merkez lazerler için kristal karakteristikler.	16
Çizelge 3.1: Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri.	33
Çizelge 3.2: Çeşitli kristal simetrilerinde; rasgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları.	43
Çizelge 3.3: Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin eksenlerde tekrarlanması.	45
Çizelge 4.1: Mn^{2+} katkılı çeşitli ortamlar için hesaplanan EPR parametreleri (Gauss).	64
Çizelge 4.2: VO^{2+} iyonu katkılı KDP tek kristalinin d-d geçişleri (cm^{-1}).	72
Çizelge 4.3: VO^{2+} iyonu katkılı KDP tek kristalinin 8 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $\overline{gg}$ ve $\overline{AA}$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri. Değerler eksensel simetrikler ve deney hatası içinde bu değerler ve izotropik değerler de verilmiştir. Manyetik alan ölçüm hassaslığı $\Delta H = \pm 5 G$ 'dır.	75
Çizelge 4.4: Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	78
Çizelge 4.5: Cu^{2+} iyonunun izotropik aşırı ince yapı değeri ve g değerlerinin değişimleri.	81
Çizelge 4.6: Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarılma değerleri D ve E.	86
Çizelge 4.7: Mn^{2+} nin izotropik aşırı ince yapı değeri (Gauss) ve g değerlerinin bağ uzunluklarına göre değişimleri.	87
Çizelge 4.8: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	89
Çizelge 4.9: VO^{2+} nin izotropik aşırı ince yapı değeri (Gauss) ve g değerlerinin bağ uzunluklarına göre değişimleri.	93
Çizelge 4.10: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	95
Çizelge 4.11: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	97
Çizelge 4.12: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	100
Çizelge 4.13: Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	102
Çizelge 4.14: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarılma değerleri D ve E(Gauss).	108
Çizelge 4.15: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarılma değerleri, D ve E.	112
Çizelge 4.16: VO^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	114
Çizelge 4.17: Cu^{2+} iyonu katkılı l-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	116
Çizelge 4.18: Mn^{2+} iyonu katkılı l-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarılma değerleri D ve E.	120
Çizelge 4.19: VO^{2+} iyonu katkılı l-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	122

Çizelge 4.20: VO ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	122
Çizelge 4.21: VO ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin toz kristalinin d-d geçişleri (10 ⁻⁴ cm ⁻¹). ..	123
Çizelge 4.22: Cu ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	124
Çizelge 4.23: Mn ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarıma değerleri D ve E.	127
Çizelge 4.24: VO ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	130
Çizelge 4.25: Cu ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.....	132
Çizelge 4.26: Mn ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarıma değerleri D ve E.	136
Çizelge 4.27: VO ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.....	138
Çizelge 4.28: Oda sıcaklığındaki VO ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.....	138
Çizelge 4.29: VO ²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat toz kristalinin d-d geçişleri (10 ⁻⁴ cm ⁻¹).	138
Çizelge 4.30: Cu ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	141
Çizelge 4.31: Mn ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri.	142
Çizelge 4.32: Mn ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat toz kristalinin sıfır alan yarıma değerleri D ve E.....	142
Çizelge 4.33: VO ²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.	145

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Koordinat sistemine bağlı yörüngede dairesel hareket.	5
Şekil 2.2: Serbest elektron ile $\vec{H}_0$ manyetik alanı arasındaki etkileşme.....	7
Şekil 2.3: Serbest elektronda enerjinin manyetik alana göre değişimi.	8
Şekil 2.4: Kalsiyum florür (CaF_2) yapısının şematik görünüşü. Yapıdan çıkan bir F^- iyonunun yerini bir elektronun almasıyla renk merkezi meydana gelir. ...	10
Şekil 2.5: Kuvars yapısının şematik görünüşü. (a) Saf SiO_2 'nin normal yapısı. (b) Yapısında Si^{4+} 'un yerine Al^{3+} ve H^+ iyon çiftinin yer aldığı dumanlı kuvarsta radyasyon etkisiyle O^{2-} 'deki elektron çiftinden bir elektronun çıkartılması ve renk merkezinin meydana gelmesi.	11
Şekil 2.6: 298 K' da NaCl , KCl ve KBr ' de F merkezlerinin soğurma spektrumu. ..	11
Şekil 2.7: 298 K' da F merkez soğurma maksimumlarının örgü parametrelerinin bir fonksiyonu olarak çizimi.	12
Şekil 2.8: Bir F merkezi, negatif iyon boşluğunda tuzaklanmış bir elektron.....	12
Şekil 2.9: F^- merkezi, negatif iyon boşluğunda iki elektron tuzaklanmıştır.	13
Şekil 2.10: CaO ' da bir F^+ merkezinin gösterimi.	13
Şekil 2.11: KCl ' de bir F_A merkezi, altı K^+ iyonundan biri başka bir alkali iyon ile yer değiştirmiştir. Burada dışarıdan eklenen safsızlık iyonu Na^{+} dır.	13
Şekil 2.12: F_2 (M) merkezi, iki komşu F merkezinden oluşur.	14
Şekil 2.13: F_3 (R) merkezi, NaCl yapısında bir eşkenar üçgen formunda üç komşu F merkezinden oluşmuştur.	14
Şekil 2.14: H merkezi, üç negatif iyon bölgesi üzerine dağılmış dört halojen atomu içerir.	14
Şekil 2.15: V_k merkezi, oyuk bir çift negatif iyon tarafından oluşturulur.....	15
Şekil 2.16: Bir F merkez renk merkezi lazerinin tipik enerji düzey diyagramı.	17
Şekil 2.17: Noktasal yapı kusurları; a) Schottky ve b) Frenkel tipi.	18
Şekil 2.18: d orbitallerinin uzaydaki durumu.	20
Şekil 2.19: Koordinasyon sayısı 2, 4 ve 6 olan komplekslerinin geometrileri için ligand düzenlerinin gösterimi.....	22
Şekil 2.20: Oktahedral kompleksin yapısı.	22
Şekil 2.21: Oktahedral alanda d yörüngelerinin uzayda yerleşimi ve enerji seviyeleri.	23
Şekil 2.22: Tetrahedral kompleksin yapısı ve d yörüngelerinin uzayda yerleşimi. ...	24
Şekil 2.23: Tetrahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri.	25
Şekil 2.24: Kare düzlem kompleksin yapısı.....	25
Şekil 2.25: Kare düzlem kristal alanda d orbitallerinin ligantlarla etkileşimi.....	26
Şekil 2.26: Kare düzlem kristal alanda d orbitallerinin yarılmaları ve enerji seviyeleri.	26
Şekil 2.27: d orbital enerjilerinin üç farklı geometride ligand alanları tarafından yarılmaları.	27
Şekil 2.28: Oktahedral alanda tetragonal bozulma sonucu d yörüngelerinin yarılmaları.	28
Şekil 2.29: Tetrahedral alanda tetragonal bozulma sonucu d yörüngelerinin yarılmaları.	28

Şekil 2.30: Oktahedral yerleşimde merkezdeki pozitif metal iyonunda z eksenini boyunca ϵ kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bozulma.	29
Şekil 2.31: Bir tetragonal alanda alt yarılmalara sahip oktahedral kristal alanda P- durumu iyonunun enerji yer değiştirmesi.	30
Şekil 3.1: X Band Varian Century Line Series E109 EPR spektrometresi.	34
Şekil 3.2: EPR spektrometresinin blok şeması.	34
Şekil 3.3: Azot gazı ve sıvı azot ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi.	38
Şekil 3.4: Berghof BHL-800 modeli yüksek basınç otoklavı.	39
Şekil 3.5: Optik soğurma spektrometresi blok şeması.	40
Şekil 3.6: Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı.	41
Şekil 3.7: Tek kristalin manyetik alan içinde birbirine üç dik düzlemde yönlendirilmesi.	44
Şekil 3.8: a) Çekirdek spini $I=0$ ve b) Çekirdek spini $I=3/2$ olan bir yapıda kübik simetrlili EPR spektrumları.	46
Şekil 3.9: a) Çekirdek spini $I=0$ ve b) Çekirdek spini $I=3/2$ olan bir yapıda eksensel simetrlili EPR spektrumları.	47
Şekil 3.10: a) Çekirdek spini $I=0$ ve b) Çekirdek spini $I=3/2$ olan bir yapıda rombik simetrlili EPR spektrumları.	48
Şekil 3.11: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu. ..	49
Şekil 4.1: <i>di</i> amonyum <i>d</i> tartrat molekülü $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$	51
Şekil 4.2: Hidrazinum sülfat molekülü $(NH_2NH_3HSO_4)$	53
Şekil 4.3: Kalsiyum dihidrojen fosfat molekülü $[Ca(H_2O_8PO_4)_2 \cdot H_2O]$	54
Şekil 4.4: <i>l</i> -alanin molekülünün yapısı.	55
Şekil 4.5: Dimetil sülfon molekülü $(CH_3)_2SO_2$	56
Şekil 4.6: Sodyum potasyum tartrat molekülü $(KNa C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O)$	57
Şekil 4.7: Amonyum okzalit monohidrat molekülü $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]$	58
Şekil 4.8: Mn^{2+} iyonu Katkılı DADT tek kristalinin, (a) manyetik alan a^*b düzleminde ve a ekseniniyle 50° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.	61
Şekil 4.9: Mn^{2+} iyonu Katkılı DADT tek kristalinin (a) manyetik alan ca^* düzleminde ve c ekseniniyle 40° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.	62
Şekil 4.10: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT' in oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu.	62
Şekil 4.11: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristalinde gözlenen her bir altılı grubun merkezinin üç farklı dik düzlemde dönme açısına göre değişimi.	63
Şekil 4.12: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu. ..	63
Şekil 4.13: Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristalinin (a) herhangi bir yönelimde oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.	67
Şekil 4.14: Mn^{2+} iyonu katkılı KBr' nin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu.	68
Şekil 4.15: Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.	69
Şekil 4.16: VO^{2+} iyonu katkılanmış KDP tek kristalinin bc düzleminde manyetik alanın c eksenini ile paralelken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	70

Şekil 4.17: VO ²⁺ iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin <i>ca</i> düzleminde manyetik alanın <i>a</i> eksenine paralelken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	70
Şekil 4.18: VO ²⁺ iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin <i>ca</i> düzleminde manyetik alanın <i>a</i> eksenine 170° yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	71
Şekil 4.19: VO ²⁺ iyonu katkılandırılmış KDP' nin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu.	71
Şekil 4.20: VO ²⁺ iyonu katkılandırılmış KDP tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.	72
Şekil 4.21: VO ²⁺ iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin g ² değerlerinin üç farklı düzlemde dönme açısına göre değişimi a) Bıyık (2006), b) bu çalışma. ..	73
Şekil 4.22: Cu ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	78
Şekil 4.23: Cu ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.	78
Şekil 4.24: Cu ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat' ın bozulmuş kare düzlem yapı gösterimi.	80
Şekil 4.25: Kare düzlem yapı için optimize edilmiş geometrinin (UB3LYP/6-31G metod baz seti kombinasyonunda) şematik gösterimi.	81
Şekil 4.26: Cu-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik.	82
Şekil 4.27: Cu-N bağ uzunluğu ile enerji değerlerinin değişimine ait grafik.	82
Şekil 4.28: Mn ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	84
Şekil 4.29: Mn ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) simülasyonu.	85
Şekil 4.30: Mn ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.	85
Şekil 4.31: Mn ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat' ın tetrahedral yapı gösterimi.	86
Şekil 4.32: Tetrahedral yapı için optimize edilmiş geometrinin (UB3LYP/6-31G metod baz seti kombinasyonunda) şematik gösterimi.	87
Şekil 4.33: Mn-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik.	88
Şekil 4.34: Mn-N bağ uzunluğu ile enerji değerlerinin değişimine ait grafik.	88
Şekil 4.35: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +120 °C' de, b) +130 °C' de, d) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	90
Şekil 4.36: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.	91
Şekil 4.37: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat' ın kare piramit yapı gösterimi.	91
Şekil 4.38: Kare piramit yapı için optimize edilmiş geometrinin (UB3LYP/6-31G metod baz seti kombinasyonunda) şematik gösterimi.	92
Şekil 4.39: VO-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik.	93
Şekil 4.40: VO-N bağ uzunluğu ile enerji değerlerinin değişimine ait grafik.	94
Şekil 4.41: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.	95
Şekil 4.42: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	96

Şekil 4.43: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +120 °C' de, c) +130 °C' de, d) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	98
Şekil 4.44: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.	99
Şekil 4.45: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, d) -140 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	101
Şekil 4.46: VO ²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.	102
Şekil 4.47: Cu ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, c) -80 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	103
Şekil 4.48: Cu ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	104
Şekil 4.49: Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +140 °C' de, c) +160 °C' de, d) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	106
Şekil 4.50: Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.	107
Şekil 4.51: Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	108
Şekil 4.52: Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	110
Şekil 4.53: Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.	111
Şekil 4.54: Mn ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	111
Şekil 4.55: VO ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +90 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	113
Şekil 4.56: VO ²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	114
Şekil 4.57: Cu ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	115
Şekil 4.58: Cu ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun optik soğurma spektrumu.	116
Şekil 4.59: Mn ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +150 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	118
Şekil 4.60: Mn ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (a) ve simülasyonu (b).	119
Şekil 4.61: Mn ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun optik soğurma spektrumu.	120
Şekil 4.62: VO ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +30 °C' de, c) -140 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	121
Şekil 4.63: <i>l</i> -alanin içinde VO ²⁺ iyonunun çevresinin görünümü.	122
Şekil 4.64: VO ²⁺ iyonu katkılı <i>l</i> -alanin tozunun optik soğurma spektrumu.	122
Şekil 4.65: Cu ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun optik soğurma spektrumu....	124
Şekil 4.66: Cu ²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +60 °C' de, c) 90 °C' de, d) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.	125

Şekil 4.67: Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun, (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, (b) ve simülasyonu.	126
Şekil 4.68: Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun optik soğurma spektrumu...	127
Şekil 4.69: VO^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+90^{\circ}C$ ' de, c) $-160^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.	129
Şekil 4.70: VO^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun optik soğurma spektrumu. .	130
Şekil 4.71: Cu^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+30^{\circ}C$ ' de, b) $-140^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.	131
Şekil 4.72: Cu^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun optik soğurma spektrumu.	132
Şekil 4.73: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+50^{\circ}C$ ' de, c) $-140^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumlar.	134
Şekil 4.74: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.	135
Şekil 4.75: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun optik soğurma spektrumu.	135
Şekil 4.76: VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+50^{\circ}C$ ' de, c) $-140^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumlar.	137
Şekil 4.77: VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun optik soğurma spektrumu.	138
Şekil 4.78: Su molekülünün çevresi (a), Amonyum okzalit monohidrat' da NH_4^+ ün çevresi (b) ve $[(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O]$ ' da amonyum gösterimi.	140
Şekil 4.79: Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum $+60^{\circ}C$ ile $-140^{\circ}C$ sıcaklık aralığında değişmemektedir.	140
Şekil 4.80: Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	141
Şekil 4.81: Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun, (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum $+60^{\circ}C$ ' den $-140^{\circ}C$ ' ye sıcaklık aralığında değişmemektedir. (b) simülasyonu.	143
Şekil 4.82: Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	143
Şekil 4.83: VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.	144
Şekil 4.84: VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.	145

KISALTMALAR

DADT	: <i>di</i> amonyum <i>d</i> tartarat
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
EPR	: Elektron Paramanyetik Rezonans
FDD	: Faz Duyarlı Dedektör
FMR	: Ferromanyetik Rezonans
KAT	: Kristal Alan Teorisi
KBr	: Potasyum Bromür
KDP	: Potasyum di-Hidrojen Fosfat
OFK	: Otomatik Frekans Kontrol
g	: Spektroskopik Yarılma Faktörü
A	: Aşırı ince yapı yarılma sabiti
μ	: Manyetik Moment
H	: Manyetik alan
g_e	: Serbest elektronun <i>g</i> faktörü
λ	: Dalga boyu
S	: Elektronun spin açısal momentumu
I	: Çekirdeğin spin açısal momentumu
i	: Elektrik akım şiddeti
q	: Elektron yükü
$\mathcal{H}$	: Hamiltoniyen

**YÜKSEK BASINÇ ORTAMINDA PARAMANYETİK GEÇİŞ METAL
İYONLARI KATKILI SÜLFAT, FOSFAT, OKZALAT, NİTRAT, TARTRAT
TUZLARI; ALANİN VE DİMETİL SÜLFON BİLEŞİKLERİNİN EPR
SPEKTROSKOPİSİ İLE İNCELENMESİ**

ÖZET

Bu çalışma iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısmında, alkali ve toprak alkali halojenür kristalleri ve daha çok Potasyum dihidrojen fosfat (KDP) benzeri kristallerin içine normal şartlarda katkılanırlamayan safsızlıklar yüksek basınç otoklavı ile katkılanırlmaya çalışılmıştır. Bu safsızlıklar, Cu^{2+} , Mn^{2+} ve VO^{2+} gibi paramanyetik geçiş metal iyonlarıdır. Ev sahibi maddenin uygun çözücünde ve yüksek sıcaklıkta doymun çözeltisi hazırlandıktan sonra otoklav içinde, içine katkılanırlılacak safsızlığın normal hava, azot, oksijen ve argon gibi gazlarla oluşturulan yüksek basınç altında yavaş soğutularak örgüye girmesi sağlandı. Bunların ev sahibi yapı örgü üzerindeki etkileri, yerleşimleri, oluşun safsızlıkların ya da renk merkezlerinin spektroskopik analizleri, özellikleri EPR ve UV-Vis spektroskopileri ölçümleri yapılmıştır.

Bu çalışmanın ikinci kısmında ise, tartrat, nitrat, sülfat ve fosfat grubu içeren bazı moleküller ile biyolojik öneme sahip bazı maddeler argon ortamında hava ile teması kesilerek, değişik basınç ve sıcaklık şartları altında katı halde geçiş metal iyonları Cu^{2+} , Mn^{2+} ve VO^{2+} ile reaksiyona sokulmuştur. Bunların ev sahibi yapı örgü üzerindeki etkileri, yerleşimleri, oluşun safsızlıkların ya da renk merkezlerinin spektroskopik analizleri, özellikleri EPR ve UV-Vis spektroskopileri ölçümleri yapılmıştır.

İkinci grupta oluşun yapılar, daha önce yapılan çalışmalardan farklı sonuçlar vermiştir ve farklılıklar rapor edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EPR, Otoklav, UV-VIS Spektroskopi.

INVESTIGATION OF TRANSITION METALS DOPPED SULPHATE, PHOSPHATE, OXALATE, NITRATE, TARTRATE SALTS; ALANINE AND DIMETHYL SULPHONE COMPOUNDS VIA EPR SPECTROSCOPY AT HIGH PRESSURE MEDIUM

ABSTRACT

This work is composed of two parts. In the first part, alkali metal halides and alkaline earth metal halides, and also in Potassium dihydrogen phosphate (KDP) single crystals were investigated by EPR spectroscopy after doping paramagnetic metal ions in high pressure reactor, which was not doped under normal condition.

The transition metal ion used were Cu^{2+} , Mn^{2+} and VO^{2+} . In order to dope the ions, saturates solutions of host compounds were prepared at high temperatures and the impuritiens were added. Then the hot solutions and left for slow cooling were put into high pressure reactor. The proceses were repeated with normal air, nitrogen, oxygen and argon atmosphere for different pressures and temperaturer. The single crystals formed were taken for investigation by EPR and UV-VIS spectroscopies.

In the second part the paramagnetic metal ions Cu^{2+} , Mn^{2+} and VO^{2+} were doped into the compounds. Including tartrate, nitrate, sulphate and phosphate in argon atmosphere with different pressure and temperature in high pressure reactor. The doped compounds were taken for investigation by EPR and UV-VIS spectroscopies.

The structures formed in the second part gave unexpected some results and the structures were explained.

Key Words: EPR, High Pressure Reactor, UV-VIS Spectroscopy.

1. GİRİŞ

Madde ve ışığın etkileşimini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Spektroskopi, ilke olarak, moleküllerin, iyonların ve çekirdeklerin kuantumlu enerji düzeylerini belirleyen bir yöntemdir (Apaydın, 1996; Ölmez ve Yılmaz, 2008).

Elektron Paramanyetik Rezonans (EPR) spektroskopi tekniğinin temeli 1920' li yıllarda iki ünlü fizikçi tarafından yapılan Stern-Gerlach deneyine dayanır. Bu deneyde, manyetik alanda bulunan gümüş atomu elektronunun manyetik momentinin beklenmedik bir şekilde farklı yöneldiğini gözlemlediler. Sonrasında ise Unlenbeck ve Gaudsmith, elektronun manyetik momenti ile spin açısall momentum kavramlarını birleştirerek Stern-Gerlach deneyinin teorik altyapısını oluşturdular. Breit ve Rabi ise manyetik alanda hidrojen atomunun enerji düzeylerini belirledi ve ilk EPR spektrumu da 1945 yılında Rus bilim adamı Evgeni Zavoisky tarafından CuCl_2 örneğine ait bir soğurma spektrumu ile gözlemlendi (Abragam, 1970; Atherton, 1973; Weil ve diğ., 1994).

Bir maddenin EPR spektroskopisiyle incelenebilmesi için eşlenmemiş bir elektrona sahip olması gerekir. Atomik veya moleküler orbitallerin birinde eşlenmemiş elektron bulunduran maddeler paramanyetik özellik gösterirler. Serbest bir ortamda rastgele yönelen eşlenmemiş elektronların spinleri bir manyetik alan içinde manyetik alana paralel ve antiparalel olarak yönelirler. Dış manyetik alan olmadığı durumda bu dipoller, termal uyarılar ve yerel manyetik alanlar nedeniyle gelişigüzel yönlere sahip olurlar ve bu yüzden maddenin net mıknatıslanması gözlenmez. Manyetik alana paralel veya antiparalel olarak yönelen eşlenmemiş elektronların spinleri farklı enerjilere karşılık gelir ve sisteme bu iki durumun enerjilerinin farkı kadar bir enerji verilirse spin durumları arasında geçişler oluşur. Sisteme gönderilen elektromanyetik enerjideki değişimin gözlenmesiyle spin geçişleri izlenebilir. Elektron Spin Rezonans spektroskopisinin temelini bu işlem oluşturur (Tapramaz, 1991; Karacan ve Gürkan, 2002).

EPR spektroskopisinde incelenen paramanyetik maddeler, geçiş elementlerini içeren bileşik veya kompleksler olabileceği gibi diamanyetik özelliğe sahip olan

kimyasal bileşiklerin çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler sonucunda paramanyetik hale getirilen radikaller de olabilir. Bir atom veya molekülün radikal özellikli olup olmadığı bu teknikle kolayca anlaşılmaktadır.

EPR spektroskopisi ile çalışılabilecek yapılardan birisi olan renk merkezleri, tarihi süreç içinde ilk önce F merkezleri olarak isimlendirilmiştir. F merkezi ismi Almanca renk merkezi anlamındaki “Farbenzenter” den gelmektedir. Bir renk merkezi, kristal yapıdaki bir kusurdur. Doğal radyasyona maruz kalmış bazı minerallerin benzer elektron ve oyuk merkezleri vardır. Bu merkezlerde eşlenmemiş elektron tuzaklanmıştır ve bu yüzden paramanyetik özellik gözlenilir.

Jeologlar, renge bakarak basitçe zirkonun ($ZrSiO_4$) yaşını tahmin etmişlerdir. Çünkü, elektron ve oyuk merkezlerinin birikmesi jeolojik süreçlerde çeşitli renkleri üretir. Jeolojik minerallerde kusurların modelleri İkeya tarafından ayrıntılı tanımlanmıştır (İkeya, 1993).

Non linear (doğrusal olmayan) optik özellik gösteren ve optik teknolojisinde yaygın kullanıma sahip olan Potasyum dihidrojen fosfat (KDP) benzeri ferroelektrik davranışa sahip yapılarda, safsızlıklar önemli roller sergilerler. Bu tür kristal örgülere eser miktarda katkılanırılan safsızlıklar ve oluşturulan kusurlar kristalin fiziksel özelliklerini farklı oranlarda değiştirebilmekte ve bu özellikleri farklı uygulamalarda değerlendirilmektedir. Örneğin; günümüzde hızlı ve güvenli haberleşme de, sanayide, tıpta ve daha pek çok alanda yaygın kullanılan LASER sistemlerinde, fotoğraf makineleri ve diğer görüntüleme aygıtlarında bu tür kristaller kullanılmaktadır; çünkü görünür bölgede ve UV bölgesinde cam ve benzeri malzemelere göre çok daha saydamdırlar, ucuzdurlar ve işlenmeleri kolaydır (Takasu, 2000; Garces ve diğ., 2001; Dalibar, 2003).

Literatürde, şimdiye kadar sentezlenmiş bazı Potasyum dihidrojen fosfat (KDP) grubu bileşiklerinde safsızlıkların ya da kusurların tespiti ve bulunması için optiksel tekniklerin nasıl kullanılabileceği ve safsızlıkların varlığında KDP kristallerinin büyümeleri ve özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Sen Gupta ve diğ., 1999; Ortiz ve diğ., 1999; Jurado ve diğ., 2000; Podder, 2002; Zekic ve Mitrovic, 2003; Pommies ve diğ., 2007). Bu çalışmalardan bir tanesi de EPR tekniğidir (Bıyık ve diğ., 2003; Bıyık ve Tapramaz, 2006). EPR tekniğinde, oluşan radikallerin EPR parametreleri ve davranışlarının sıcaklığa bağıllığı incelenmiştir.

Hem maddeleri saflaştırmak ve hem de içine sürülen eser miktardaki belirli özel safsızlıkları gözlemek ve üç boyutlu uzaysal yapıları ve özellikle de izotropik olmayan özelliklerini incelemek için maddeleri kristallendirmek gerekmektedir. Normal atmosferik basınç ve oda sıcaklığı şartları altında içine safsızlıklar sürülen çeşitli maddeler üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır ve hala yapılmaktadır (Tapramaz ve Köksal, 1992; Tapramaz ve diğ., 2000; Bıyık ve Tapramaz, 2006; Bıyık ve Tapramaz, 2008; Natarajan ve diğ., 2008). Yavaş buharlaştırma, yavaş soğutma gibi bilinen ve bugüne kadar yaygın olarak kullanılageldiğimiz basit kristal büyütme yöntemleri dışında yüksek basınç otoklavları hem kristallenmesi zor olan çoğu maddenin kristallenmesine yardımcı olması ve hem de içine normal şartlar ve basınç altında katkılандırılmayan safsızlıkların yüksek basınç ve sıcaklık altında katkılандırılmasını mümkün kılabilmektedir. Bu yolla maddeye farklı özellikler kazandıran safsızlıklar, ya da nokta kusurları oluşturulabilmektedir. Bir madde içine eser miktarda konulan safsızlık, yani farklı bir madde ve bu yolla oluşturulan nokta kusurları o maddeye farklı fiziksel özellikler kazandırmaktadır. Örneğin yumuşak olan saf demirin içine az miktarda karbon karıştırılmasıyla sert bir çelik halini alması bilinen en eski yöntemlerdendir. Ani sıcaklık değişimlerinde kırılan pencere camı içine eser miktarda bor konulmasıyla camın sıcaklığa dayanıklı hale gelmesi günlük hayatta kullandığımız özelliği değiştirilmiş diğer bir malzemedir. Yüksek basınç otoklavları sanayide yüksek kaliteli ve dayanıklı polimer elde etmek ve farklı atmosfer, basınç ve sıcaklıklarda reaksiyon oluşturmak için kullanılmaktadır (Lystrub ve Andersen, 1998; Kondratiev ve Ivanchev, 2005; Chien ve diğ., 2007).

Yüksek basınç, farklı sıcaklıklar ve farklı gaz çözücü ortamlarında ev sahibi örgülere safsızlık katkılандırılması işlemi ve oluşan yapıların EPR spektroskopisi ile incelenme işlemi üzerine az sayıda çalışma yapılmıştır. Dolayısıyla bu alanda henüz etraflı bir çalışma ve literatür birikimi yoktur (Chan ve diğ., 1993; Griesel ve diğ., 2005).

Bu çalışmanın birinci kısmında, alkali ve toprak alkali halojenür kristalleri ve daha çok KDP benzeri kristallerin içine normal şartlarda katkılандırılmayan safsızlıklar yüksek basınç otoklavı ile katkılандırılmaya çalışılmıştır. Bu safsızlıklar; hidrojen, oksijen, azot, klor, vb. atomlar ile NH_3 , CH_4 gibi küçük boyutlu molekül veya gruplar, CuSO_4 , MnSO_4 , VOSO_4 gibi paramanyetik geçiş metal iyonlarıdır. Ev sahibi maddenin uygun çözücüde ve yüksek sıcaklıkta doygun çözeltisi

hazırlandıktan sonra otoklav içinde içine katkılancırılacak safsızlık ortamında normal hava, azot, oksijen, argon gibi gazlarla oluşturulan yüksek basınç altında yavaş soğutularak örgüye safsızlığın girmesi sağlandı. Bunların ev sahibi yapı örgü üzerindeki etkileri, yerleşimleri, oluşan safsızlıkların ya da renk merkezlerinin spektroskopik analizleri, özellikleri, EPR ve UV-Vis spektroskopileri ölçümleri yapılmıştır.

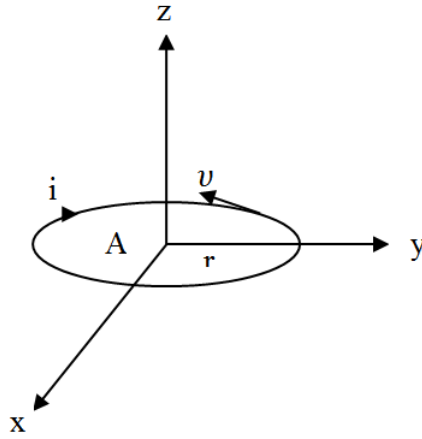
Bu çalışmanın ikinci kısmında ise; tartrat, nitrat, sülfat ve fosfat grubu içeren bazı moleküller ile biyolojik öneme sahip bazı maddeler argon ortamında hava ile teması kesilerek, değişik basınç ve sıcaklık şartları altında katı halde geçiş metal iyonları ile reaksiyona sokulmuştur. Burada ki amaç, çözelti ortamından farklı olarak, katı halde geçiş metali ile bağ yapıp yapmayacağı, yaparsa nasıl bağlanacağını araştırılmasıdır. Bunun için, araştırma konusu madde içerisine çok az miktarda paramanyetik geçiş metal iyonu içeren bileşikler CuSO_4 , MnSO_4 ve VOSO_4 katılarak porselen havanda toz haline getirilerek iyice karışmaları sağlandı ve daha sonra yüksek basınçlı otoklav içine konularak, argon gazı ile birkaç defa doldurulup boşaltarak havanın boşaltılması sağlandı. Hava tamamen boşaltıldıktan sonra otoklav argon ile dolduruldu ve farklı basınç ve sıcaklıklarda örgüye girmesi sağlandı. Verilen basınç ve sıcaklık değerleri, farklı yapıların oluştuğu değerlerdir. Bunların ev sahibi yapı örgü üzerindeki etkileri, yerleşimleri, oluşan safsızlıkların ya da renk merkezlerinin spektroskopik analizleri, özellikleri EPR ve UV-VIS spektroskopileri ölçümleri yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi

2.1.1. Açısal momentum, spin ve manyetik moment

Klasik mekaniksel olarak xy düzleminde r yarıçaplı yörüngede m kütleli ve v hızı ile hareket eden elektronun halka akımı oluşturduğu düşünülerek manyetik momenti,



Şekil 2.1: Koordinat sistemine bağlı yörüngede dairesel hareket.

$$\mu_z = IA \quad (2.1)$$

olarak yazılabilir.

$$I = \frac{q}{T} = -\frac{e}{2\pi r/v} = -\frac{ev}{2\pi r} \text{ ve } A = \pi r^2 \quad (2.2)$$

alınarak bu halka akımının manyetik momentinin büyüklüğü,

$$\mu_z = IA = -\frac{e}{2m} mvr = -\frac{e}{2m} l_z \quad (2.3)$$

olur. Vektörel olarak bu ifade,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m} \vec{l} \quad (2.4)$$

yazılır. Elektronun yükünün negatif olmasından dolayı yörüngesel manyetik momenti ile yörüngesel açısal momentum birbirine zıt yönlü vektörlerdir. $\beta = \frac{e\hbar}{2m}$,

Bohr manyetonu cinsinden yörüngesel manyetik moment vektörü ve büyüklüğü sırasıyla,

$$\vec{\mu} = -\frac{\beta}{\hbar} \vec{l} \quad (2.5)$$

ve

$$\mu_l = \beta \sqrt{l(l+1)} \quad (2.6)$$

olur. Yörüngesel manyetik moment vektörü $\vec{\mu} = -g_l \frac{e}{2m} \vec{l}$ şeklinde de yazılır. Yörüngesel açısal momentum vektörü için g faktörü $g_l = 1$ dir. s yörüngesilerindeki elektronlar $l = 0$ orbital açısal momentumuna sahip olduklarından, orbital manyetik momentleri de sıfırdır. Bu durumda s değerlik orbitalinde bir elektronu bulunan ve iç kabukları dolu olan atom, taban durumunda diamanyetik olmalıdır. Fakat bu atomlar gerçekte paramanyetiktir. Bunun sebebi elektron spinini (yani klasik olarak topacın dönmesi gibi) ve ona eşlik eden spin manyetik momentinin varlığıdır. Bilindiği gibi $s = 1/2$ spin kuantum sayısına sahip elektronun spin açısal momentum vektörünün büyüklüğü $|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$ dir. Bundan dolayı oluşan spin manyetik moment vektörü orbital manyetik momentine benzer olarak,

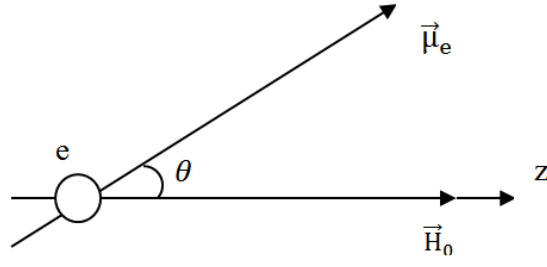
$$\vec{\mu}_s = -g_s \beta_s \vec{S} \quad (2.7)$$

şeklinde yazılır. Büyüklüğü de $\mu_s = \beta \sqrt{S(S+1)}$ olur. Bu ifade ile orbital manyetik momentleri ifadeleri birbirine çok benzerdir. Fakat son ifade elektron için g faktörü olarak isimlendirilen yeni bir g değeri içermektedir.

Dış manyetik alan içinde spin iki yönelime sahiptir. Bunlar manyetik alana paralel ve antiparalel yönelimlerdir. Bu iki yönelim için spin açısal momentumun z bileşenleri ($m_s = \pm \frac{1}{2}$ olduğu için) $s_z = \pm \frac{1}{2} \hbar$ olur. Spin manyetik momentin z bileşeni de $\mu_{s_z} = g_s \beta m_s$ olarak yazılabilir (Wertz ve Bolton, 1972).

2.1.2. Bir dipolün manyetik alanda kazandığı enerji ve rezonans şartı

$\vec{H}_0$ büyüklüğünde bir dış manyetik alan içine spin kuantum sayısı $S = 1/2$ olan bir serbest elektron yerleştirilmiş olsun. $\vec{\mu}_e$ manyetik momentini ile $\vec{H}_0$ alanı arasındaki açı θ olsun (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Serbest elektron ile $\vec{H}_0$ manyetik alanı arasındaki etkileşme.

$\vec{H}_0$ manyetik alanı ile $\vec{\mu}_e$ manyetik momenti arasındaki oluşan etkileşme,

$$H = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_0 = \mu_e H_0 \cos \theta \quad (2.8)$$

Hamiltoniyeni ile belirlenir. (2.7) bağıntısını skaler olarak yazarsak,

$$\mu_z = \mu_e \cos \theta = -g_e \beta S_z \quad (2.9)$$

bulunur, ya da

$$H = g_e \beta H_0 S_z \quad (2.10)$$

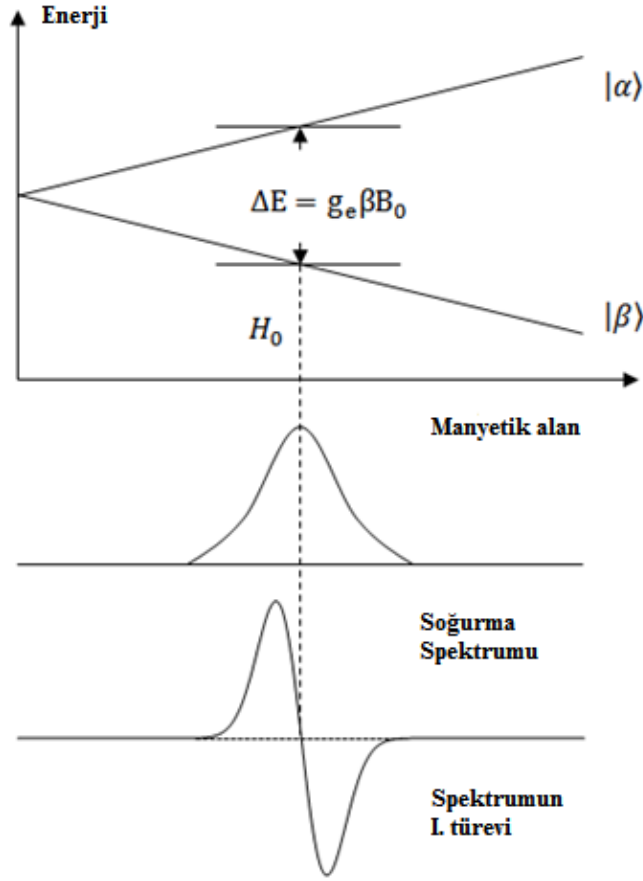
bulunur. Burada S_z , S spin açısal momentum operatörünün z doğrultusundaki bileşenidir ve $\hbar$ biriminde $\pm 1/2$ değerini alır. β , Bohr manyetonu ve değeri de $9,274 \times 10^{-24}$ J/T dir ve g_e 'de serbest elektron için Lande çarpanı, yani serbest elektronun spektroskopik yarıлма çarpanıdır ve değeri 2,002319' dur.

Denk. 2.10' da enerji hamiltoniyeni elektronun spininden dolayı manyetik alanda S_z 'nin özfonksiyonları olan $|\alpha\rangle$ ve $|\beta\rangle$ olmak üzere iki enerji seviyesine ayrılır. Buna göre (Denk. 2.10) spin hamiltoniyenine karşı gelen enerji öz değerleri:

$$E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \beta H_0 \quad (2.11)$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \beta H_0 \quad (2.12)$$

olacaktır. Bu enerji değerlerinin manyetik alanın fonksiyonu olarak değişimi Şekil 2.3' de görülmektedir.



Şekil 2.3: Serbest elektronda enerjinin manyetik alana göre değişimi.

Mikrodalga enerjisi rezonans koşulunu sağlayacak şekilde seçilirse,

$$h\nu_0 = g_e \beta H_0 \quad (2.13)$$

olmak üzere manyetik alanın H_0 değerinde net bir enerji soğurması olur, yani bir EPR spektrumu gözlenir. Bu spektrum için seçim kuralının,

$$\Delta M_s = \pm 1, \Delta M_I = 0 \quad (2.14)$$

olduğu kolayca görülmektedir.

Serbest bir elektronun (Denk. 2.14) bağıntısı gereği (Denk. 2.13) bağıntısı ile verilen H_0 değerinde tek çizgili bir EPR spektrumu gözlenir. (Denk. 2.13) bağıntısında bilinen değerler yerine konur ve $H_0 = 0,3$ Tesla alınırsa $\nu_0 \approx 9\text{GHz}$ bulunur (Atherton, 1973; Wertz ve Bolton, 1972).

2.2. Renk Merkezleri

Renk, maddelerin fiziksel özellikleri arasında ilk başta ve en kolay gözlenen özelliğidir. Ayrıca birçok madde için karakteristik bir özellik olup maddeyi tanıtan kriterlerden biridir.

Renk, gözümüzün elektromanyetik spektrumdan “görünen ışığı” görebilmesi ile ilgilidir. Görünen ışık, bu spektrumun yaklaşık olarak 400 - 700 nanometre ($1\text{nm} = 10 \text{ \AA}$) aralığındaki dalga boylarını kapsar.

Beyaz ışık bir maddenin yüzeyine çarptığı zaman maddeden geçer, saçılır, yansır, kırılır veya madde tarafından emilir. Maddeden geçen beyaz ışık madde tarafından soğurulmazsa, bu madde yansıyan veya geçen ışıktaki renksiz görünür. Maddeden geçen ışığın belirli dalga boyları emilebilir. Geriye kalan ve maddeden geçip göze ulaşan dalga boylarındaki ışınların kombinasyonu bir renk olarak algılanır. Örneğin, beril bileşimindeki Fe^{3+} ve Cr^{3+} gibi kromofor (renk meydana getirici) geçiş elementleri, H_2O ile CO_2 gibi moleküllerin varlığı ve kristal örgüdeki titreşimlerin neden olduğu soğurmaların sonucunda renkli görünür.

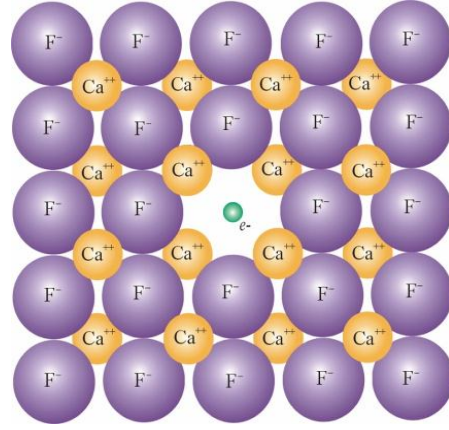
Bir atomda, farklı kabuklarda ve yörüngelerde bulunan elektronların, birbirinden farklı ve belirli enerji seviyeleri vardır. Elektromanyetik dalga bir malzeme ile etkileşince, dalga boyları enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına eşit olan ışınlar emilir ve elektronlar bir düzeyden başka bir düzeye geçiş yaparlar. Renkli maddelerde belirli elektronun bulunduğu düzeyleri arasındaki enerji farkı, görünen ışığın dalga boyları aralığındandır. Bu nedenle beyaz bir ışık maddeye çarptığı zaman belirli dalga boyları emilir (yani spektrumdan çıkar), bu da elektronların bu seviyeler arasında sıçramasına neden olur.

Elektronlarla ilgili olan ve maddelerin renkli görünmesine neden olan başlıca olaylar kristal alan içindeki d-d geçişleri, moleküler orbital geçişleri ve renk merkezleri olarak sınıflandırılırlar.

Renk, maddenin yapısındaki kusurların bir sonucu olabilir. Bazı yapısal kusurlarda hapsedilen ve herhangi bir halojen atomuna bağlı olmayan bir elektron, yani bir kuyuda tuzaklanan elektron renk meydana getirebilir. Bunun yanında bir elektronun eksik olması, yani bir boşluğun varlığı da aynı etkiyi yapar. Bu tipteki yapısal özelliklere renk merkezleri denir. Burada renk merkezi olayından bahsedilecektir.

Renk merkezleri, tarihi süreç içinde ilk önce F merkezleri olarak isimlendirilmiştir. F merkezi ismi Almanca renk merkezi anlamındaki “*Farbenzenter*” den gelmektedir. Bir renk merkezi, kristal yapıdaki bir kusurdur. Bu kusurlar, Tesla bobini, X-ışını kaynağı ya da gama radyasyonu gibi iyonize ışıma kaynağı yardımı ile alkali ve toprak alkali halojen içinde kolayca oluşturulabilir.

İyonlaştırıcı ışınım halojen iyonunda elektron kaybına neden olur. Bir elektron bundan sonra halojen iyon boşluğunda tuzağa düşürülmüş olur. Renk, F merkezi için uyarılmış temel durumundan uyarma ve tuzağa düşürülmüş bir elektronun fotonu soğurmasının sonucudur. Bu bir potansiyel kuyusundaki parçacığın durumu ile aynıdır. Renk, halojenin yerinde bulunan oyuk boyutuna bağlıdır. Bazı yapısal kusurlarda hapsedilen ve herhangi bir atoma bağlı olmayan bir elektron, renk meydana getirebilir. Bunun yanında bir elektronun eksik olması, yani bir oyukun varlığı da aynı etkiyi yapar. Bu tipteki yapısal özelliklere renk merkezleri denir.



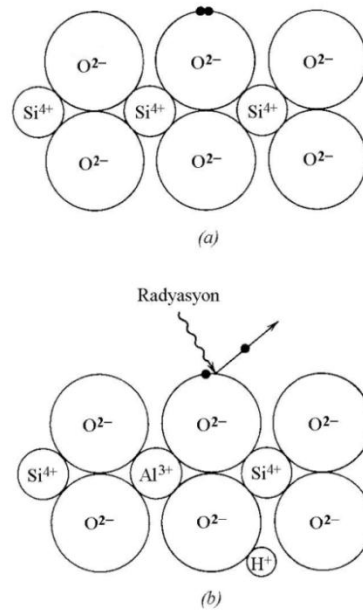
Şekil 2.4: Kalsiyum florür (CaF₂) yapısının şematik görünüşü. Yapıdan çıkan bir F⁻ iyonunun yerini bir elektronun almasıyla renk merkezi meydana gelir.

Şekil 2.4’ de kalsiyum florür (CaF₂) yapısındaki kusurlardan dolayı lacivert rengini alır. Şek. 2.4’ de, yapısında bir F⁻ iyonu eksik olan florit görülmektedir. F⁻ iyonları ağında meydana gelen bu kusurlar;

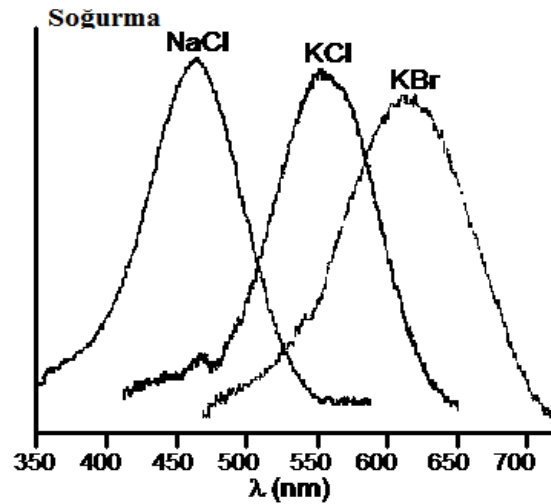
- 1) F⁻ iyonunu yerinden söküp yapıdaki başka bir konuma yerleştiren yüksek enerjili radyasyon (X-ışınları),
- 2) Florit kristalinin aşırı miktarda Ca²⁺’ ın bulunduğu bir kimyasal ortamda büyümesi,
- 3) Bir elektrik alan etkisiyle bazı F⁻ iyonların kristalden çıkartılması gibi sebeplerden kaynaklanır.

Ancak yapının nötr kalması gerektiğinden, boş kalan yerde bir elektron bulunur ve Şekil 2.4’ de görülen bir “elektron renk merkezi” meydana getirir. Bu elektron, çevresindeki herhangi bir çekirdeğe bağlı değildir. Elektronun komşu iyonların yörüngeleri arasındaki hareketi, renklenme ve optik floresans meydana getirir. Bazı kuvars kristallerinde görülen duman rengi, bir “oyuk renk merkezi” ile ilgilidir. Bu kuvarslarda bir miktar Al³⁺ iyonu, Si⁴⁺’un yerini almıştır. Elektriksel nötralizasyonu sağlamak için, kafes içinde bazı Na⁺ veya H⁺ iyonları da Al³⁺’ ya eşlik ederler.

Tetrahedral konumdaki Si^{4+} 'un yerine Al^{3+} 'un yer aldığı bu kuvarslar, birkaç dakika şiddetli X-ışınları, gama ışınları veya uzun jeolojik dönemler boyunca düşük dereceli radyasyon etkisi altında kalırlarsa “oyuk renk merkezleri” meydana gelir. Radyasyon, Al^{3+} iyonuna bitişik olan oksijen atomuna ait elektron çiftinden bir elektronu çıkartır ve yörüngede tek bir elektron kalır (Şek. 2.5). Eksik elektrona oyuk denir. Geride kalan elektron da florit örneğinde olduğu gibi komşu yörüngelere geçiş yapar.

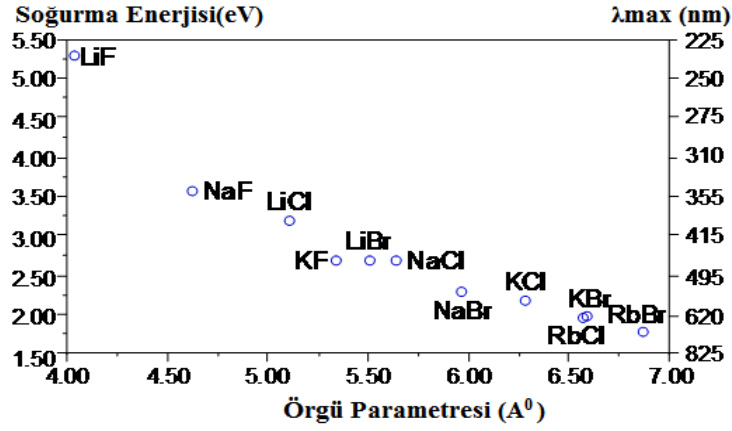


Şekil 2.5: Kuvars yapısının şematik görünüşü. (a) Saf SiO_2 'nin normal yapısı. (b) Yapısında Si^{4+} 'un yerine Al^{3+} ve H^+ iyon çiftinin yer aldığı dumanlı kuvarsta radyasyon etkisiyle O^{2-} 'deki elektron çiftinden bir elektronun çıkartılması ve renk merkezinin meydana gelmesi.



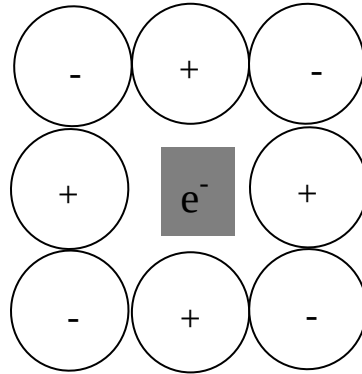
Şekil 2.6: 298 K' da NaCl, KCl ve KBr' de F merkezlerinin soğurma spektrumu.

Şekil 2.6, vakum altında NaCl, KCl ve KBr kristalleri elektron bombardımanı yapıldıktan sonra soğurma UV- görünür bölgedeki absorpsiyon bantlarını göstermektedir.

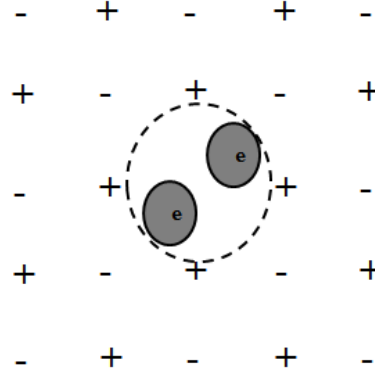


Şekil 2.7: 298 K’ da F merkez soğurma maksimumlarının örgü parametrelerinin bir fonksiyonu olarak çizimi.

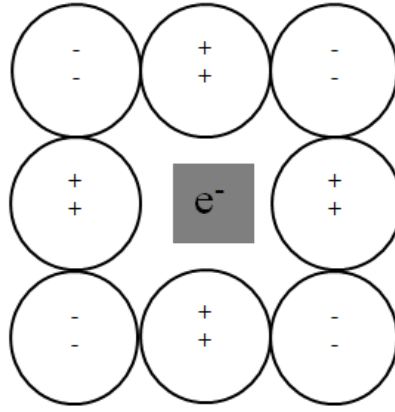
Şekil 2.7, renklendirme ve F merkezi oluşturmada bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli enerjinin bir fonksiyonu olarak bu materyaller için birim hücre örgü parametreleri arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Aşağıdaki şekillerde bazı renk merkezlerinin yapıları gösterilmiştir (Schulman ve Compton 1962; Fowler, 1968; Vij, 2006).



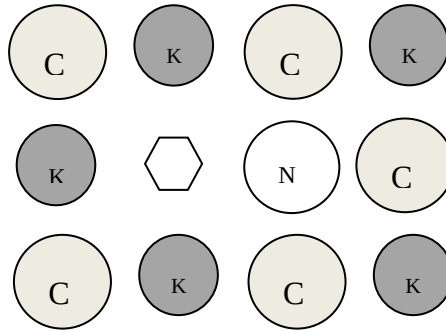
Şekil 2.8: Bir F merkezi, negatif iyon boşluğunda tuzaklanmış bir elektron.



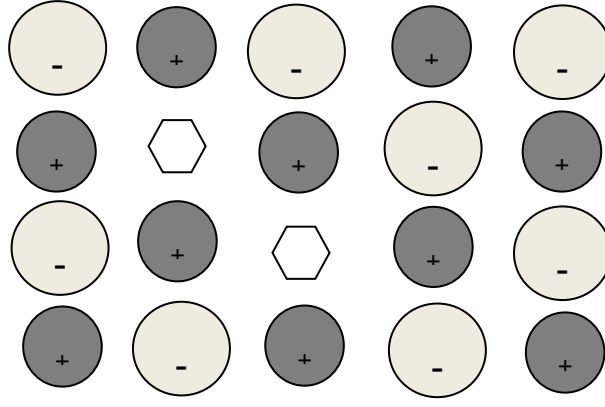
Şekil 2.9: F^- merkezi, negatif iyon boşluğunda iki elektron tuzaklanmıştır.



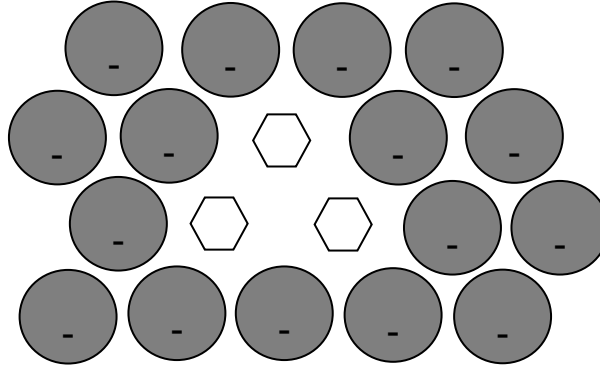
Şekil 2.10: CaO' da bir F^+ merkezinin gösterimi.



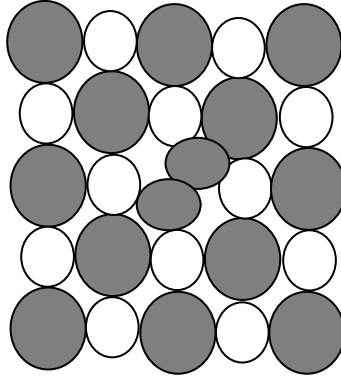
Şekil 2.11: KCl' de bir F_A merkezi, altı K^+ iyonundan biri başka bir alkali iyon ile yer değiştirmiştir. Burada dışarıdan eklenen safsızlık iyonu Na^{+} dır.



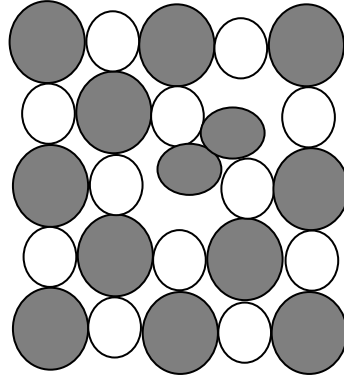
Şekil 2.12: F_2 (M) merkezi, iki komşu F merkezinden oluşur.



Şekil 2.13: F_3 (R) merkezi, NaCl yapısında bir eşkenar üçgen formunda üç komşu F merkezinden oluşmuştur.



Şekil 2.14: H merkezi, üç negatif iyon bölgesi üzerine dağılmış dört halojen atomu içerir.



Şekil 2.15: V_k merkezi, oyuk bir çift negatif iyon tarafından oluşturulur.

- F_2^+ merkezi, bir tek elektron kapsayan iki komşu boş negatif iyon bölgesidir.
- V merkezi, pozitif iyon boşluk merkezleridir.
- G merkezi, bir tek pozitif iyon boşluğunda tek elektron tuzaklanmıştır.
- E merkezi, tuzaklanmış elektron merkezleridir.
- E' merkezi, SiO_2 ' de oksijen boşluğudur.

Bir maddede renklenme meydana getiren bir başka sebep de maddeye mekanik olarak karışan safsızlıklardır. Bu safsızlıklar, aslında renksiz olan bir maddeye çeşitli renkler kazandırabilirler. Örneğin, içinde çok ince ve saçılmış durumda klorit (ClO_2^-) içeren kuvars yeşil renkli, mangan oksit veya karbonun varlığı nedeniyle kalsit siyah renkli olabilir. Hematit (Fe_2O_3) en yaygın renk verici safsızlık olup birçok maddeye kırmızı renk verir.

Benzer biçimde, geçiş metal iyonu safsızlıkları da maddenin renkli hale gelmesinde önemli rol oynar. Örneğin, ametise rengini Cr^{3+} iyonu verir. Cu^{2+} , VO^{2+} gibi paramanyetik iyonlar görünür bölgede, Mn^{2+} iyonu UV bölgesinde renk merkezi oluşturur.

2.3. Renk Merkezi Lazerleri: Renk Merkezlerinin Kullanımına Örnek

Renk merkezi lazerleri, 0,8-4 μm dalga boyu aralığındaki yakın infrared bölgesinde çalışan ve geniş bir bant aralığında ayarlanabilen (tuning) katıhal lazerleridir. Bu aralık içinde ayarlama, boya lazerleri durumunda olduğu gibi sıralanmış farklı renk merkez kristallerini kullanmak yoluyla yapılır. Bu lazerler diğer lazerler tarafından optik olarak pompalanırlar. Lazerlerde kullanılan renk merkezi içeren maddeler alkali halojen kristal örgüsünde nokta kusurlar oluşturularak elde edilir. Bu kusurlar tuzaklanan elektronlarla birlikte halojen iyon boşlukları içerirler. Aynı zamanda katkılanmış alkali iyon safsızlıkları da renk merkezi oluşturmada kullanılabilir. Lazer

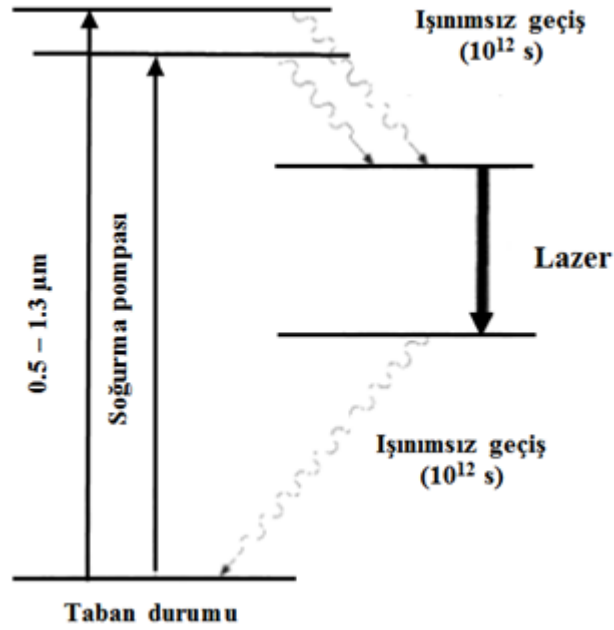
uygulamalarında F merkezleri, F_A merkezleri, F_2 merkezleri ve F_2^+ merkezleri olarak tanımlanan nokta kusurları üretmek için alkali halojen kristalleri X-ışınına maruz bırakılır. Bu durumların her birinde nokta kusur yakın infrared bölgesinde lazer yayar. Çizelge 2.1 kristalleri, kristal merkezlerini ve başka bazı karakteristikleri göstermektedir. Yayma ve genişleme kazancı kristal örgü titreşimlerinden kaynaklanan çarpışmalar tarafından bastırılmıştır (William, 2004).

Çizelge 2.1: Renk merkez lazerler için kristal karakteristikler.

Ana malzeme	Merkez	Pompa dalgaboyu (μm)	Değişim aralığı	Max.güç (W)	Çalışma ömrü
LiF	F_2^+	0,647	0,82-1,05	1,8	Günler
NaF	$(F_2^+)^*$	0,87	0,99-1,22	0,4	Haftalar
KF	F_2^+	1,06	1,22-1,50	2,7	Günler
NaCl	F_2^+	1,06	1,4-1,75	1	Günler
NaCl:OH	$F_2^+:O^{2-}$	1,06	1,42-1,85	3	Yıllar
KCl:Tl	$Tl^0(I)$	1,06	1,4-1,64	1	Yıllar
KCl:Na	$(F_2^+)_A$	1,32	1,62-1,95	0,05	Aylar
KCl:K ₂ O	$F_2^+:O^{2-}$	1,32	1,7-1,85	0,06	Aylar
KCl:Li	$(F_2^+)_A$	1,32	2,0-2,5	0,4	Aylar
KI:Li	$(F_2^+)_A$	1,7	3,0-4,0	0,006(Puls)	Bilinmiyor
KCl:Na	$F_B(II)$	0,514	2,25-2,65	0,05	Yıllar
KCl:Li	$F_A(II)$	0,514	2,3-3,0	0,2	Yıllar
RbCl:Li	$F_A(II)$	0,647	2,6-3,6	0,1	Yıllar
KCl	N_2	1,06	1,27-1,35	0,04(Puls)	Aylar

Bu tür örgülerde bağ titreşimleri geniş bir banddan oluştuğundan genişleme 100 nm band aralığında homojendir. Bu geniş yayma band aralığı etkin mod kilitlenmesini de hesaba katar ve piko saniye mertebesinde pulslar üretebilir.

Renk merkez lazerleri dört aşamalı pompalama şemasına göre çalışırlar (Şekil 2.16). F merkezli lazer için tipik bir enerji seviyesi diyagramını göstermektedir. Pompalama emilim bandı tipik olarak 0,5-1,3 μm dalga boyu bölgesinde meydana gelir. Daha üst lazer seviyesinde durulma, 10^{-12} s' lik bir anda meydana gelir. Üst lazer seviyesinin ömrü birkaç yüz nanosaniye civarındadır. Daha düşük lazer seviyesi taban durumuna yine 10^{-12} s' de döner. Sonuç olarak, nüfusunun çoğu 4-seviyeli lazerlerde olduğu gibi ya taban durumunda ya da üst seviyede bulunur. Bu lazerler 10^5 W/cm^2 mertebesinde pompalama gücü gerektirir.

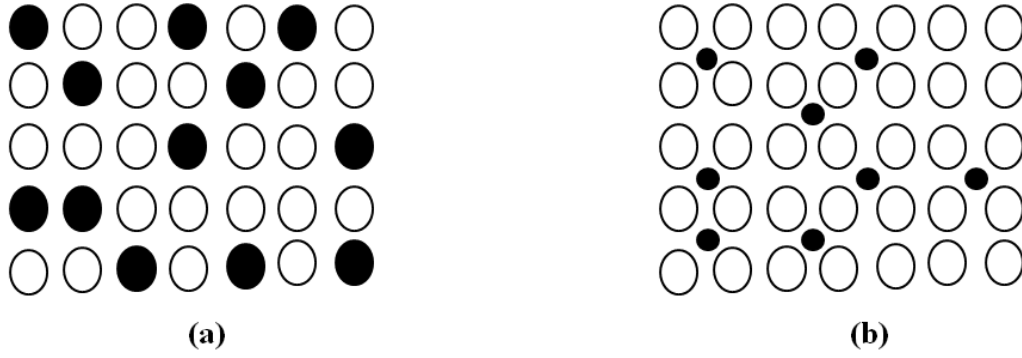


Şekil 2.16: Bir F merkez renk merkezi lazerinin tipik enerji düzey diyagramı.

Ayarlanabilir orta-infrared lazerler moleküllerin titreşim geçişlerini tespit edip yorumlamakta (Raman spektroskopisi) oldukça kullanışlıdır. Renk merkezi lazerleri ayarlanabilirlikleri ve yüksek güç çıkışları (150 mW) nedeni ile tercih edilirler. Dezavantajları ise boyutlarıdır. Çünkü, ek bir pompalama lazeri ve kriyojenik soğutma sistemine gereksinim duyarlar (William, 2004).

2.4. Frenkel ve Schottky Kusurları

Noktasal bir yapı bozukluğu, kristal yapı içerisinde bir atomun bulunması gereken yerde veya konumda bulunmaması ile ya da yine bulunmaması gereken bir konumda bulunması ile ortaya çıkabilir. Çizgisel yapı bozuklukları dislokasyon tipi bozukluklardır ve kristalin dış etkilere karşı direncinde önemli değişikliklere yol açarlar. En çok görülen yapı bozuklukları ise, ikizlenme (twinning) veya kayma (slip) türü bozukluklardır.



Şekil 2.17: Noktasal yapı kusurları; a) Schottky ve b) Frenkel tipi.

Burada sözünü ettiğimiz kristal yapı kusurları kristalin oluşumu sırasında kendiliğinden ortaya çıkmış olabileceği gibi, daha sonra dış etkenlerle de oluşabilirler.

Noktasal kusurlar Şekil 2.17.' de basit olarak gösterildiği gibi kristal içerisinde birkaç atom arası uzaklıkla sınırlı kusurlardır. Atomların bulunmaları gereken konumda olmamaları nedeni ile ortaya çıkan noktasal yapı kusurları Schottky kusuru, mevcut atomların ara yerlerinde konumlanan atomların oluşturduğu kusurlar da Frenkel kusuru olarak tanımlanırlar (Durlu, 1996).

2.5. Geçiş Metal İyonları

EPR çalışmalarında geçiş metal iyonlarının kompleks yapılara safsızlık olarak katılması, kompleksin elektronik yapısını incelemeye oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Geçiş metalleri denilince, element ya da bileşik halinde d veya f orbitalleri kısmen dolu elementler anlaşılır. Periyodik tabloda bulunan 109 elementin 55' ini metaller oluşturur. Bunlar 3d, 4d, 5d,.... serisi iyonlarıdır ve elektron spinleri $S = 0$ ile $S = 7/2$ arasında değişir.

Geçiş metalleri periyodik tablonun D bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Birinci sıra geçiş elementleri için $[Ar]3d^n4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[Kr]4d^n5s^2$ ve $[Xe]4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişindedir. Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Buna göre temel özellikleri şu başlıklar halinde sıralanabilir.

- Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı yükseltgenme basamağına sahip.

- Bileşikleri genellikle renklidir.
- Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
- Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler oluşturabilir.

EPR çalışmalarında geçiş metal iyonları komplekslerinin yapıları safsızlık olarak ilave edilmesi, kompleksin yapısı ve davranışı hakkında bilgi edinmede oldukça sık kullanılan bir yöntemdir.

Geçiş metal iyonları yerleştiği bölgenin simetrileri, geometrilerin sade olması ve serbest bir radikalden bile daha kararlı yapıya sahip olmalarından dolayı EPR' de geniş olarak incelenmektedir. EPR' de geçiş metal iyonlarının incelenmesinin ana nedenleri şöyle sıralanabilir:

- Yerel simetrilerinin ve geometrilerinin anlaşılır olması, elektronik geçişlerin çok kolay bir şekilde açıklanması,
- Hazırlanmasının kolay ve kararlılığının çok iyi olması, yani bir serbest radikalden daha kararlı yapıya sahip olmaları,
- Geçiş metal iyonlarının özellikleri enerjilerinin sıralanması ile ilgilidir. Bu enerjiler elektronlar arası itme enerjisi, spin-yörünge etkileşme enerjisi, Zeeman enerjisi v.b. gibi sıralanabilir. Genel olarak Zeeman terimi geçiş metallerinde diğer terimlere göre daha küçüktür. Spin-yörünge etkileşme enerjisi de elektron itme enerjilerine göre daha küçük olma eğilimindedir fakat büyük de olabilir (Bu durum genellikle periyodik tablonun üst yarısına düşen geçiş metallerinde görülür),
- Aynı şekilde Zeeman terimi çok küçük olduğundan f elektronları arası itme enerjileri oldukça önemlidir,
- Pozitif yükseltme basamağına sahip geçiş metal iyonları negatif iyonlarla, nötr atomlar ve çok atomlu molekül ve iyonlarla kompleks yaparlar,
- Katı halde geçiş metal kompleksleri ile çalışmak kolaydır. Bu çalışmalar yapılırken mutlaka seyreltme işlemi yapılmalıdır, aksi halde metaller arası dipolar etkileşme nedeniyle ayrıntılar gözlenemez.

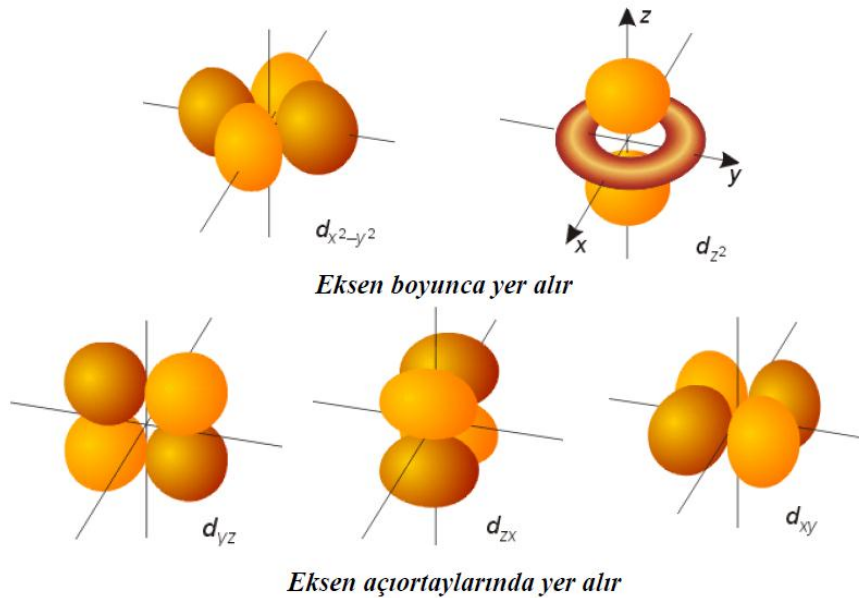
Geçiş metal iyonları renk merkezleri oluşturur. Bazı geçiş metal iyonları kristal içine katkılılandırıldığında yapı içinde paramanyetik merkezler oluştururlar. Meydana gelen paramanyetik merkezin özelliği EPR tekniği ile incelendiğinde deneysel olarak

spin-hamiltonien parametreleri elde edilebilir. Bu spin-hamiltonien parametreleri kullanılarak paramanyetik merkezin yerel simetrisi ve elektronik yapısı açıklanabilir dolayısıyla fiziksel özellikleri öngörülebilir.

Spektrumu daha ayrıntılı incelemekte ve geçiş metal iyonunun davranışlarını gözlemek için düşük sıcaklıklarda çalışılması gerekebilir. Böyle ayrıntılı bir analizin sonuçları kullanılarak elementlerin özdeşleşmesi, öz değerlik durumu ve konfigürasyonu, bir iyonun maruz kaldığı kristal alan simetrisi ve spin hamiltonienindeki parametrelerin sayısal değerleri elde edilir.

Ayrıca geçiş metal iyonlarında eşleşmemiş elektron d orbitalindedir ve çevredeki iyonların elektrostatik ve kovalent bağ etkileşimleri metal iyonunun d orbitalleri arasında büyük enerji yarılmaları oluşturur. Bu da, bu yerleşimler arasındaki elektronların dağılımını ve dolayısıyla EPR özelliklerini etkiler.

Bilindiği gibi geçiş elementleri üzerinde elektriksel etki olmadığı zaman, d orbitallerinin enerji seviyesi aynıdır. Ligandların etkisinde kaldığı zaman (kompleks olduğu zaman) bir katyonun d orbitallerinin farklı enerji seviyelerine ayrılması, kendisiyle kompleks oluşturmak üzere ona yaklaşan ligandların elektrik alanlarının etkisiyle olur.



Şekil 2.18: d orbitallerinin uzaydaki durumu.

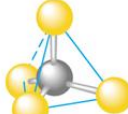
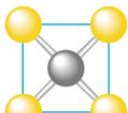
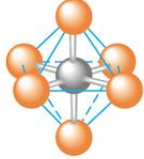
Şekil 2.18' den de görüldüğü gibi d orbitalleri beş tanedir. Bunlardan d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin uzaydaki yönelimleri bir tarafa bırakılacak olursa bunlar her bakımdan birbirinin aynıdır ve eksenlerin arakesitlerine yerleşmişlerdir. Elektron

yoğunlukları eksenlerin açıortayları üzerinde maksimum, eksenler üzerindeyse minimumdur. Bunların aksine $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinin elektron yoğunlukları eksenler üzerinde maksimumdur. Kristal alan kuramına göre her bir ligand kendi etrafında negatif elektriksel alan oluşturur. Farklı sayıda ligand merkez atomu tarafından çekilirken, aynı zamanda birbirlerini itmelerinden dolayı; dört ligand tetrahedral ya da kare düzlem, altı ligand ise oktahedral geometrilili elektriksel alan oluşturur (Rao ve ark., 1968; Satyanaravana, 1986; Viswanath ve ark., 1991; Venkataraman, 1996; Tapramaz ve ark., 2000; Kartal ve diğ., 2000; Vasantha ve ark., 2002).

2.6. Kristal Alan Teorisi

Kristal alan teorisi (KAT) geçiş metal komplekslerinin spektroskopik özelliklerini açıklamak üzere kullanılmaktadır. Elektrostatik etkileşimle birlikte kovalent etkileşmeye de yer verilerek geliştirilen teoriye ligand alan teorisi denilmektedir. Ligandlar kristal alan teorisinde, eksi yüklü noktalar olarak düşünülmektedir. Merkez atomu ile ligandlar arasındaki etkileşim elektrostatik etkileşimdir.

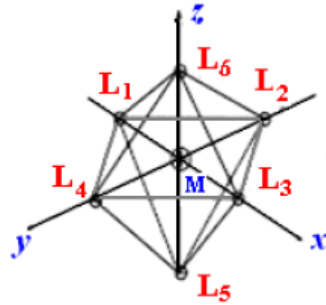
KAT' da ligandların iç yapıları hesaba katılmaz. Onlar sadece noktasal eksi yükler olarak dikkate alınırlar. Merkez atomunun d yörüngemsilerindeki elektronlar ile eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı arasındaki itme, d yörüngemsilerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir. Merkez atomunun d yörüngemsilerinin uzaydaki yönelimlerini dikkate alarak, bu itmenin merkez atomunun d yörüngemsilerine etkisini anlayabiliriz (Şek. 2.18). d orbitallerinin beşi de aynı enerjilidir. Beş d orbitalinde en fazla 10 elektron olacağından kristal alan yarılma enerjisi 10 Dq ile gösterilir. Beş d yörüngemsisi, dilimleri kordinat eksenini boyunca yönelmiş olanlar d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, ve dilimleri kordinat eksenlerinin açıortayları boyunca yönelmiş olanlar d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} olarak iki grupta toplanır. Geçiş metallerinin çoğu 4' lü ve 6' lı ligandlar olacağından bunların oktahedral kompleks, tetrahedral kompleks ve kare düzlem komplekstir (Şekil 2.19).

Koordinasyon Sayısı	Geometri
2	 Lineer
4	 Tetrahedral  Kare Düzlem
6	 Oktahedral

Şekil 2.19: Koordinasyon sayısı 2, 4 ve 6 olan komplekslerinin geometrileri için ligand düzenlerinin gösterimi.

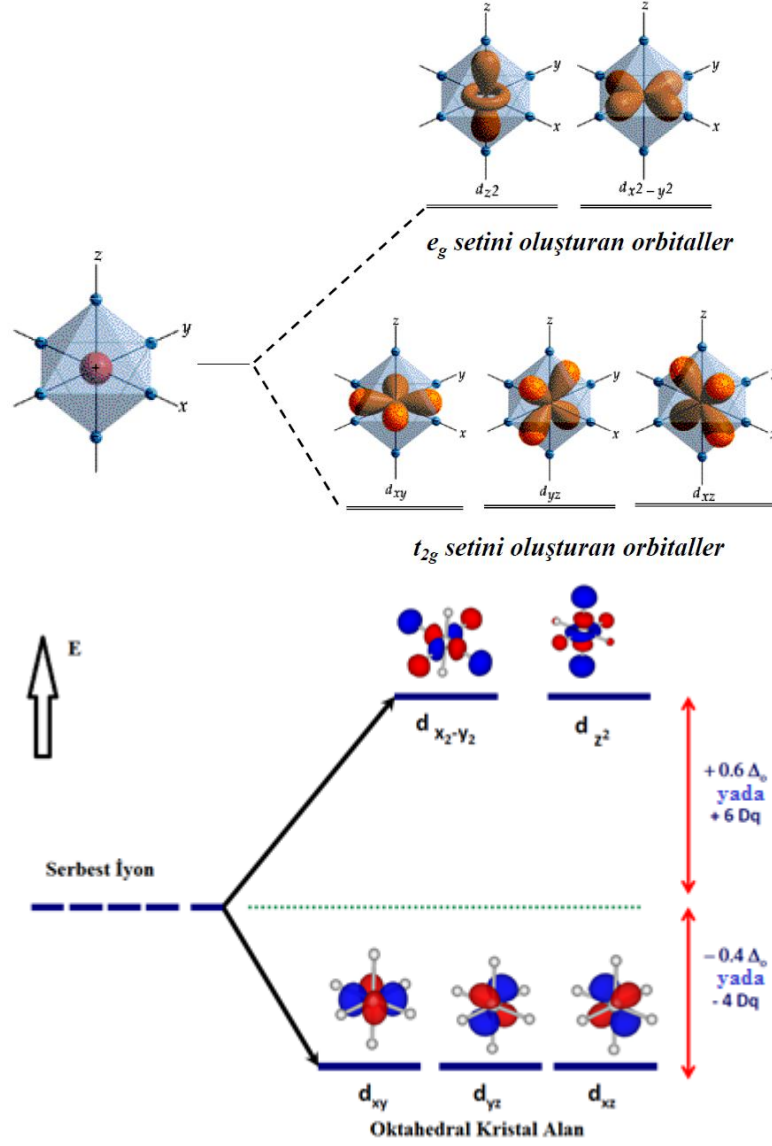
2.7. Oktahedral Kompleksler

Oktahedral komplekslerde merkez atom düzgün sekiz yüzlünün merkezinde, altı ligand düzgün sekiz yüzlünün köşelerinde yer alır, Şekil 2.20.



Şekil 2.20: Oktahedral kompleksin yapısı.

Oktahedral kristal alanda d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (e_g) orbitalleri ligandlarla doğrudan etkileştiğinden enerjisi artar, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}) orbitalleri ligandlarla doğrudan etkileşmediğinden enerjisi azalır, Şekil 2.21.



Şekil 2.21: Oktahedral alanda d yörüngelerinin uzayda yerleşimi ve enerji seviyeleri.

t_{2g} ve e_g yörüngeleri arasındaki enerji farkı kristal alan yarılması olarak adlandırılır. $\Delta_1 + \Delta_2 = \Delta_0 = 10Dq$ ’ dır. Toplam kararsızlık enerjisi toplam kararlılık enerjisine eşit olmalıdır. Yani $2\Delta_1 = 3\Delta_2$ ’ dir.

Bu durumda;

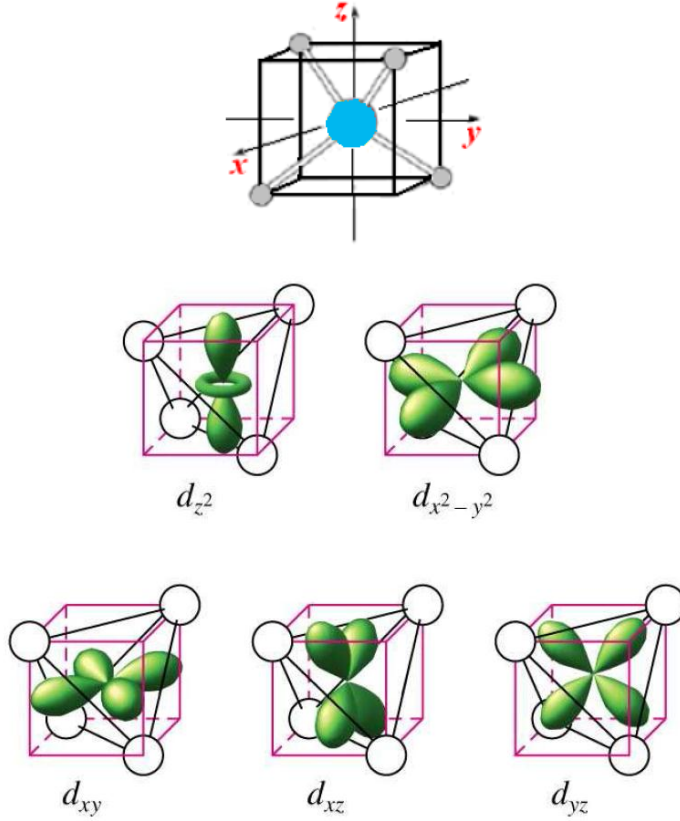
$$\Delta_1 = 0,6 \Delta_0 = 6Dq$$

$$\Delta_2 = 0,4 \Delta_0 = 4Dq$$

dır.

2.8. Tetrahedral Kompleksler

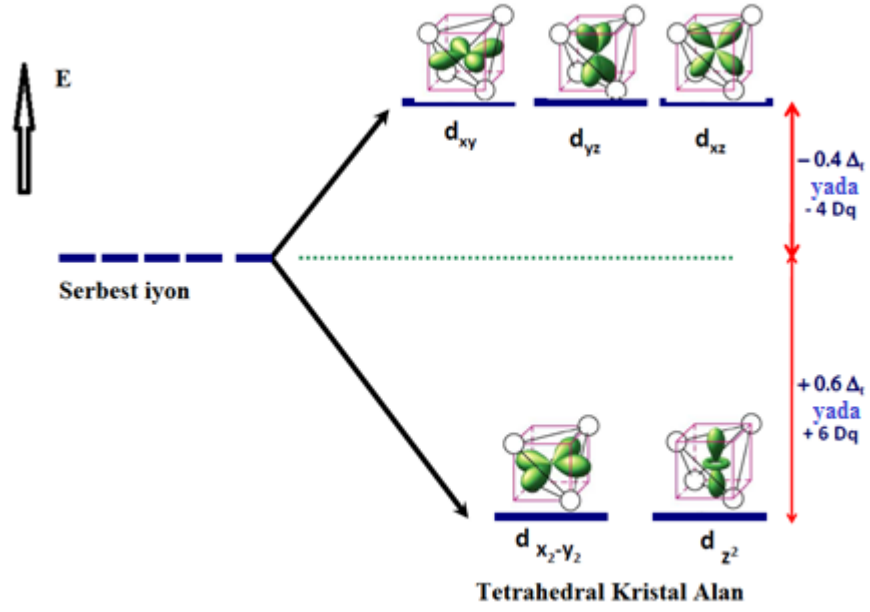
Tetrahedral komplekslerde merkez atom küpün merkezinde, dört ligand küpün ardışık dört köşesinde yer alır. Bunlar birbirleri ile etkileştiğinde düzgün dört yüzlü elde edilir. Düzgün dörtyüzlü komplekslerde koordinasyon sayısı 4' tür.



Şekil 2.22: Tetrahedral kompleksin yapısı ve d yörüngelerinin uzayda yerleşimi.

Geçiş metal iyonu d orbitallerinden d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}) küpün kenar noktalarına, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ (e_g) ise eksenler üzerinde yer alır. Küpün dört köşesinde yer alan dört ligandın hiçbirisi d orbitalleri ile doğrudan etkileşmez. Tetrahedral kristal alanda gözlenen yarılma oktahedral alandaki yarılmanın tam tersidir, Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarılma enerjisi, oktahedral kristal alan yarılmasından oldukça küçüktür. Bu durumun iki nedeni vardır; tetrahedral komplekslerde daha az ligand olmasından ve d yörüngelerinin hiçbirisi ligandlarla doğrudan etkileşmemesinden kaynaklanır.

Düzgün dörtyüzlü sistemlerdeki enerji ayrılması düzgün sekizyüzlü sistemlerinkinden küçüktür. Merkez atomu düzgün dörtyüzlü alana girdiğinde d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerinin enerjisi 4 Dq kadar yükselir. d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisi de 6 Dq kadar azalır.

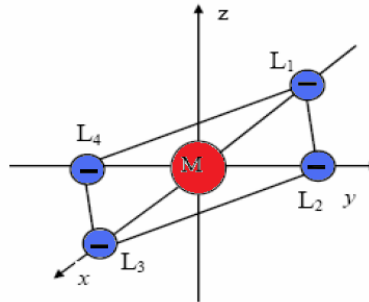


Şekil 2.23: Tetrahedral alanda d yörüngelerinin enerji seviyeleri.

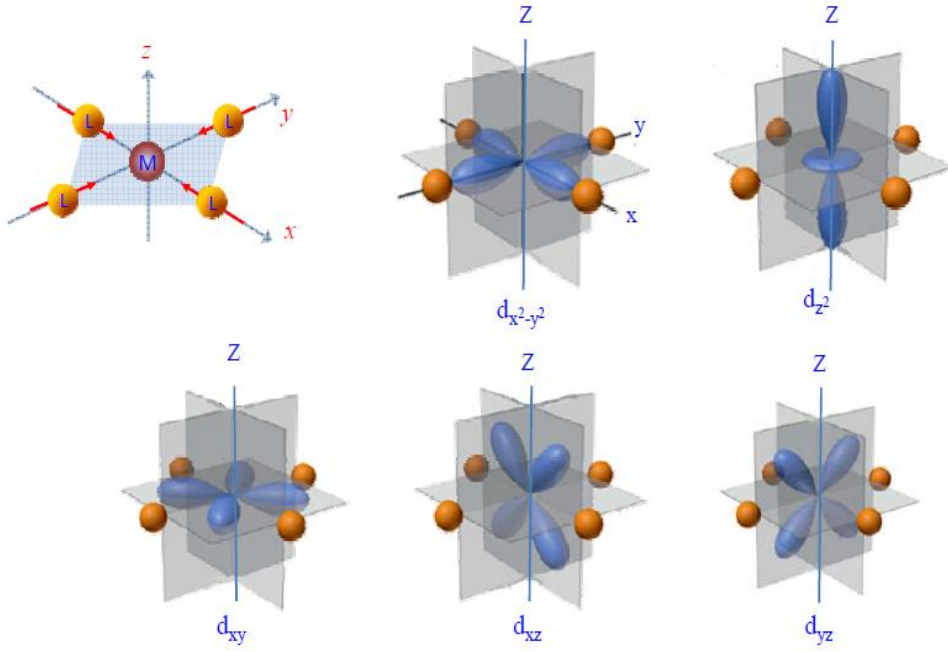
2.9. Kare Düzlem Kompleksler

Kare düzlem kompleks, oktahedral simetride, uzama yönündeki tetragonal bozunmanın aşırı büyük olması ve bozunma doğrultusundaki ligandların sonsuz uzağa gitmesi veya merkez atomdan kopması anlamındadır. Düzgün dörtyüzlü yapıda bozunma doğrultusundaki ligandların kopmasından sonra geriye kalan yapı kare düzlemdir.

Kare düzlem komplekslerde; merkez atom karenin merkezinde, dört ligand ardışık köşesinde yer alır, Şekil 2.24.

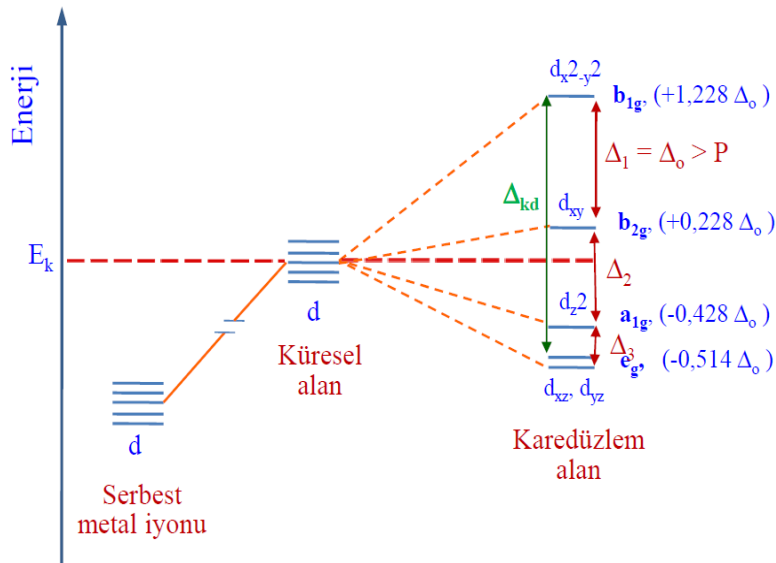


Şekil 2.24: Kare düzlem kompleksin yapısı.

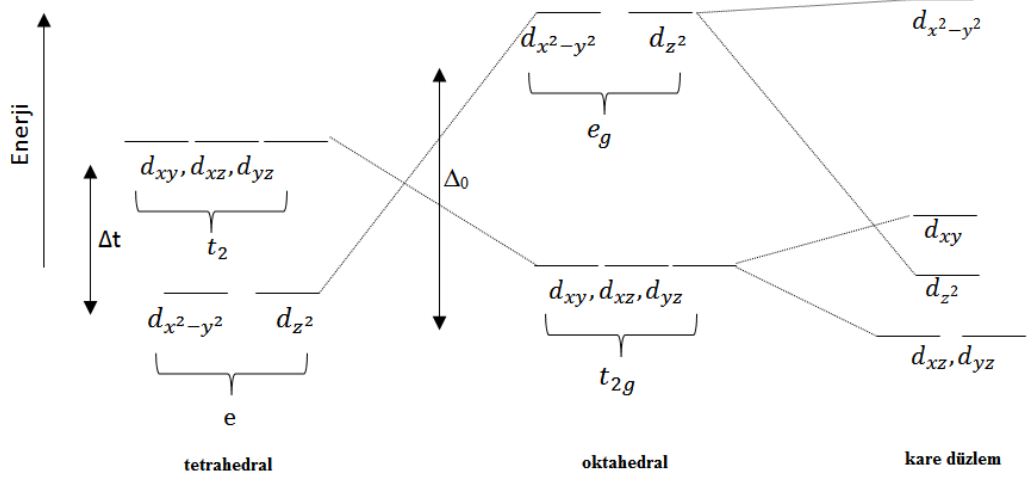


Şekil 2.25: Kare düzlem kristal alanda d orbitallerinin ligantlarla etkileşimi.

Kare düzlem komplekste merkez atomuna ligandların yaklaşması sonucunda, $d_{x^2-y^2}$ orbitali en fazla etkilenir ve kristal alanda enerjisi en yüksek olur. d_{xy} orbitali x ve y ekseninin açışortayları üzerindedir ve enerjisi $d_{x^2-y^2}$ den düşüktür. Ligandlar sadece xy düzleminde etkilediğinden d_{z^2} orbitali ortalama enerji seviyesinden daha düşük enerjiye sahiptir. d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri xy düzleminde olmadığından, ligandlardan elektrostatik olarak en az ve eşit derecede etkilenir.



Şekil 2.26: Kare düzlem kristal alanda d orbitallerinin yarılmaları ve enerji seviyeleri.



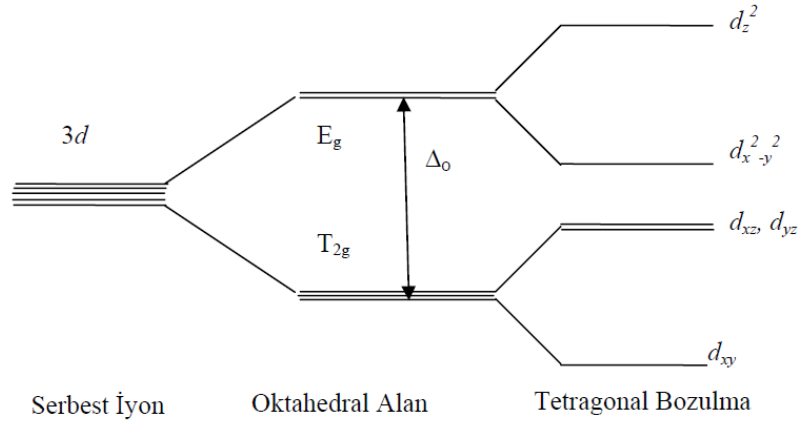
Şekil 2.27: d orbital enerjilerinin üç farklı geometride ligand alanları tarafından yarılmaması.

Geçiş metallerinin çoğu dörtlü veya altılı koordinasyon sayısına sahiptirler.. Bunlar; oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem kompleks oluştururlar. Bu komplekslerde d orbital enerjilerinin yarıma düzenleri de Şekil 2.27’ de gösterilmiştir (Kaya, 2008).

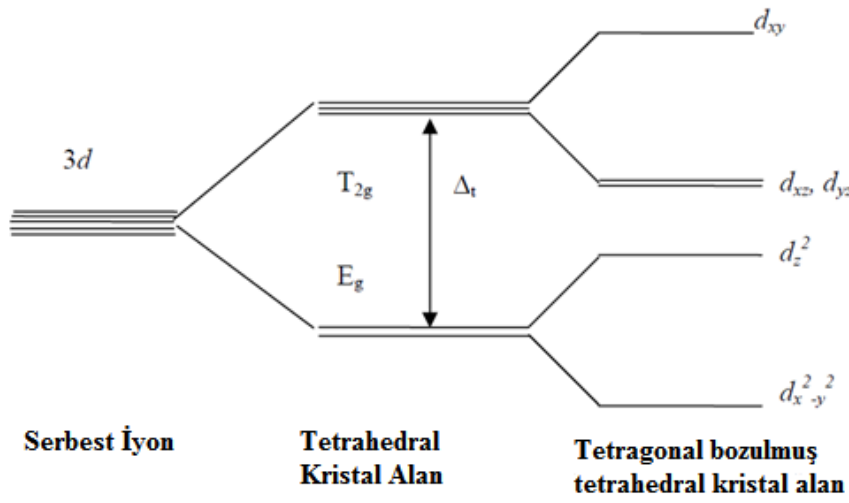
2.10. Kristal Alan Simetrilerinin Bozulması

Geçiş metal iyonlarının atomik yörüngeleri kristal alanda ligandlar tarafından etkilenecek önemli derecede bozulmaya uğrar. Bozulma sonucu katmerli kalan yörüngelerinin bazılarının katmerliliği ortadan kalkar. Katmerlilik kompleksin ve atomik yörüngelerinin simetrisi tarafından belirlenir. Bu yüzden katmerli kalan veya katmerliliği ortadan kalkmış yörüngeleri belirlemek önemlidir.

Kompleksler oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem gibi simetrilere sahiptir. EPR’ de kompleks en yakın düzgün simetri grubunda kabul edilerek etkileşim sonucu oluşan yapıya uygun bir yapı bozukluğu öngörülür. Tetrahedral komplekslerde oluşan en yaygın bozulma tetrahedron’ un yassılaşmasına karşılık gelen tetragonal bozulma örnek verilebilir. Başka bir örnek ise oktahedral alanda z eksenini boyunca uzama ve kısalma ile oluşan tetragonal bozulma (Şekil 2.28) ya da oktahedronun birbirine zıt iki yüzünün birbirine yaklaşması veya uzaklaşması sonucu oluşan trigonal bozulmadır.

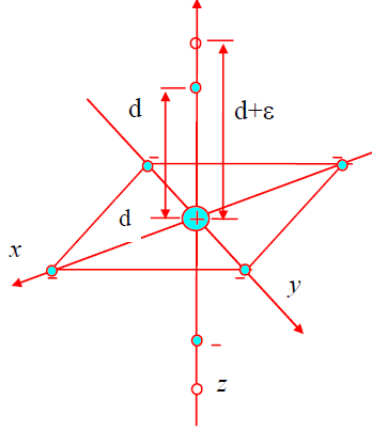


Şekil 2.28: Oktahedral alanda tetragonal bozulma sonucu d yörüngelerinin yarılması.



Şekil 2.29: Tetrahedral alanda tetragonal bozulma sonucu d yörüngelerinin yarılması.

Kristal alanlar, merkez iyon etrafındaki noktasal eksi yükler tarafından üretilir. Oktahedral dizilişe sahip 6 tane eksi iyonun merkezdeki artı yüklü bir metal iyonu ile etkileşme potansiyeli aşağıdaki gibi verilir (Wertz ve Bolton, 1972).



Şekil 2.30: Oktahedral yerleşimde merkezdeki pozitif metal iyonunda z eksenı boyunca ε kadar artan bir uzamadan oluşan tetragonal bozulma.

$$V_{oct}(x, y, z) = \frac{6q}{d} + \frac{35q}{4d^2} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5}r^4 \right] - \frac{21q}{2d^7} \left[(x^6 + y^6 + z^6) + \frac{15}{4}(x^2y^4 + x^2z^4 + y^2x^4 + y^2z^4 + z^2x^4 + z^2y^4) - \frac{15}{14}r^6 \right] \quad (2.15)$$

ifadesiyle elde edilir.

Tetragonal simetrideki bir iyon için Şekil 2.30' da gösterilen bozulmuş yapıdaki kristal alan potansiyeli,

$$V_{tql}(x, y, z) = A_t \left[(3z^2 - r^2) + \frac{1}{d^2} \left(\frac{35}{3}z^4 - 10r^2z^2 + r^4 \right) \right] + B_c \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \quad (2.16)$$

şeklinde ifade edilir.

Burada $A_t = -3q\varepsilon/4$, $B_c = 35q/4d^5$ ' dir ve $d+\varepsilon$, z eksenı üzerindeki yüklerin iyonı olan uzaklığı olup $\varepsilon \ll d$ dir.

Kristal alan operatörleri kullanılarak hesaplanan kristal alan potansiyelleri yardımıyla oktahedral ve tetrahedral alanda Hamiltoniyenler elde edilir. Bu ifadeler,

$$H_{oct} = \frac{\beta_c}{20} \{ 35l_z^4 - 30l(l+1)l_z^2 + 25l_z^2 - 6l(l+1) + 3l^2(l+1)^2 \} + \frac{\beta_c}{8} \{ l_+^4 + l_-^4 \} \quad (2.17)$$

$$H_{tql} = H_{oct} + \alpha_t \{ 3l_z^2 - l(l+1) \} \quad (2.18)$$

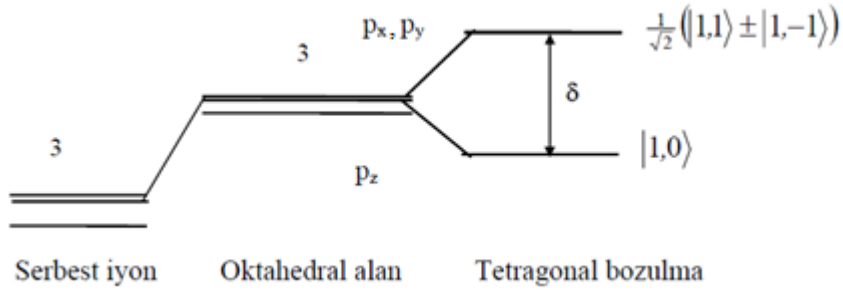
şeklinde yazılabilir (Wertz ve Bolton, 1972).

Oktahedral bir kristal alana yerleştirilen P($l=1$) durumuna sahip bir iyon için enerji düzeyleri, açısal-momentum matris elemanlarından kolayca hesaplanabilir. Bir oktahedral kristal alan Hamiltoniyen Denk. 2.17 dikkate alınıp $l=1$ için matris elemanı hesaplanırsa sonuç sıfır çıkar. Netice olarak bir oktahedral alan, p-durumundaki bir iyon için yörüngesel katmerliliği kaldıramaz. Aynı iyon üzerine

Denk.2.18 ile verilen tetragonal bozulma Hamitoniyeini uygulandığında matris elemanları, $\psi = |l, m_l\rangle$ gösterimi,

$$\mathcal{H}_{ttgl} = \begin{matrix} & |1,1\rangle & |1,0\rangle & |1,-1\rangle \\ \begin{matrix} \langle 1,1| \\ \langle 1,0| \\ \langle 1,-1| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha_t & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix}$$

biçimindedir. Yukarıdaki matris temsili kullanılarak enerji özdeğerleri hesaplandığında $E_{1,2} = \alpha_t$, $E_3 = -2\alpha_t$ bulunur. Eğer $\alpha_t > 0$ olursa $\psi = |1, \pm 1\rangle$ durumlarının enerjisi α_t kadar yükselir, $|0\rangle$ durumunun enerjisi ise $2\alpha_t$ kadar alçalır (Şekil 2.31). Bu oluşum z eksenı boyunca oktahedrona ait bir bozunmaya karşılık gelir.



Şekil 2.31: Tetragonal bozulmuş oktahedral alanda P yörüngeerinin yarılmısı.

Oktahedral bir alanda D durumu iyonu için hamiltoniyen matrisi P durumununkine benzer bir biçimde hesaplanabilir. D durumu için $l=2$ alınır ve açısal momentum matrisini, Denk.2.17 hamiltoniyeni kullanıldığında, denklemin çözümü, $\psi = |l, m_l\rangle$ bazında,

$$H_{oct} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta \end{bmatrix} \end{matrix}$$

olur. Burada $\Delta = 6\beta_c$ olarak alınmıştır. Bu matrisin öz değerleri, köşegen elemanlarından E' nin çıkartılmasıyla oluşan determinanttan $E_{(t_{2g})} = -\frac{2}{5}\Delta$ üçlü

dejenere ve $E_{(e_g)} = +\frac{3}{5}\Delta$ ikili dejenere olarak bulunur ve bu durumda oktahedral alanda dejeneriliğin ortadan kalkmadığı görülür (Şekil 2.28).

Denk. 2.18' deki, Tetragonal bozulma hamiltoniyeni kullanıldığında D-durumu iyonların dejeneriliği ortadan kalkması sağlanır. Bu hamiltoniyenin çözümü,

$$H_{tgl} = \begin{matrix} & |2\rangle & |1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle & |-2\rangle \\ \begin{matrix} \langle 2| \\ \langle 1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \\ \langle -2| \end{matrix} & \begin{bmatrix} \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Delta \\ 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{5}\Delta - 6\alpha_t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{5}\Delta - 3\alpha_t & 0 \\ \frac{1}{2}\Delta & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{10}\Delta + 6\alpha_t \end{bmatrix} \end{matrix}$$

biçimindedir. Bu matrisin öz değerleri ise,

$$E_1 = \frac{3}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta, \quad E_2 = \frac{3}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta, \quad E_3 = -\frac{2}{5}\Delta + \frac{2}{3}\delta \quad \text{ve} \quad E_{4,5} = -\frac{2}{5}\Delta - \frac{2}{3}\delta$$

olarak elde edilir. Burada $\delta = 9\alpha_t$ dir.

3. DENEYSEL YÖNTEMLER

3.1. EPR Spektrometresi

Bir EPR spektrometresinin $h\nu = g\beta H$ rezonans koşulunu sağlaması gerekir. EPR geçişleri genellikle 3 - 40 GHz mikrodalga frekans aralığında olduğundan manyetik alanın da buna karşılık gelen aralıkta olması gerekir. EPR spektrometresinde teknik nedenlerden dolayı mikrodalga frekansını sürekli değiştirmek zor olduğundan sabit tutulur ve manyetik alan değiştirilerek geçişler gözlenir. Bu sebepten dolayı EPR spektrometresinde, istenilen bir frekans bölgesinde, sabit frekansta mikrodalga yayınlayan bir mikrodalga kaynağı ve hassas bir şekilde ayarlanabilen bir manyetik alan kaynağı bulunmalıdır. Uygulamada kullanılan bazı mikrodalga bandları şunlardır:

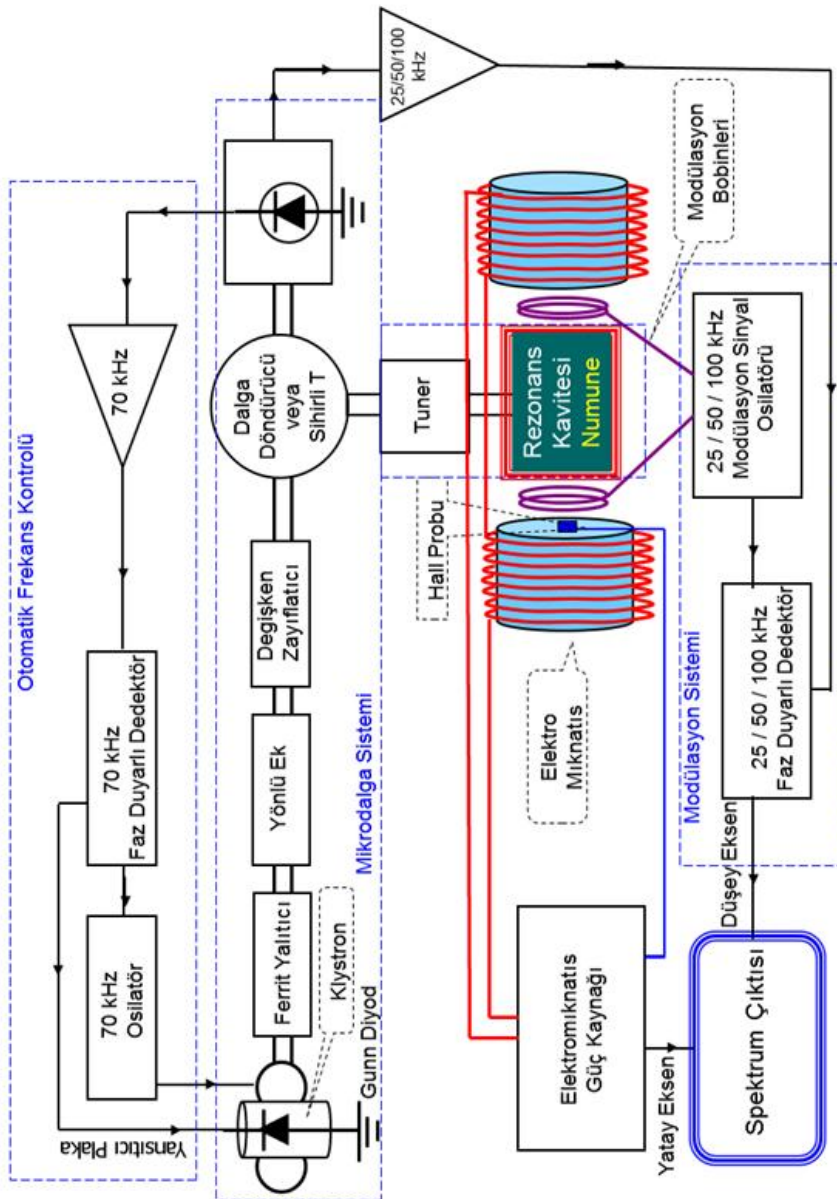
Çizelge 3.1: Farklı band aralıklarında çalışan EPR spektrometreleri.

Band	S	X	K	Q	E	W
Frekans(GHz)	3	9,5	24	35	70	95
Dalgaboyu(cm)	9	3	1,2	0,8	0,4	0,3

Bu çalışmada kullanılan EPR spektrometreleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü EPR laboratuvarında bulunan, X Band Varian Century Line Series E109 spektrometresi (Şekil 3.1) ve Selçuk Üniversitesi İleri Araştırma Teknoloji ve Eğitim Kurumu (İLTEK)' nda bulunan JEOL JESFA-300 ESR Spektrometresidir. X Band Varian Century Line Series E109 spektrometresinin blok diyagramı Şekil 3.2' de verilmiştir. Spektrometre temel olarak, mikrodalga frekansını ve şiddetini kontrol eden ve sabit frekansta mikrodalga üreten kaynak sistemi, numuneye gelen ve giden dalgaların kontrol edildiği klavuz ve kavite sistemi, sinyali algılayan ve kaydeden modülasyon ve dedeksiyon sistemi, hassas ve düzgün bir şekilde değişken alan üretebilen bir mıknatıs sistemi ve çıkış birimlerinden meydana gelmektedir.



Şekil 3.1: X Band Varian Century Line Series E109 EPR spektrometresi.



Şekil 3.2: EPR spektrometresinin blok şeması (Tapramaz, 1991).

3.1.1. Klystron

EPR spektrometresinde mikrodalga kaynağı olarak klaystron kullanılır. Klaystron, düşük güçte ve dar bantta mikrodalga üreten elektron tüpüdür. Bir potansiyel altında hızlandırılan uzay elektronlarının hızlarının mikrodalga bölgesindeki bir frekansta modülasyonuna göre çalışır. Hızları artıp azalan elektronlar bu frekansta bir elektromanyetik dalga yayarlar. Frekans klystronun kavitesi ile belirlenir. Bu kavitenin etkin hacminin mekanik olarak değiştirilmesiyle küçük bir frekans aralığında frekans değiştirilebilir. Bu işlem rezonans kavitesinin içine konulan örneğe göre az da olsa değişebilen rezonans frekansı ile uyuşumu için gereklidir.

3.1.2. Mıknatıs sistemi

Kutupları arasında olabildiğince düzgün, çizgisel ve kararlı bir manyetik alan oluşturan ve ferromanyetik çekirdekler üzerine sarılmış çift bobinden meydana gelen elektromıknatıslardan oluşur. Mıknatıs sistemi numune üzerinde düzgün ve kararlı bir manyetik alan oluşturur. Manyetik alan bobin tellerine gönderilen akımın değiştirilmesi ile değiştirilir. Bobinler bir güç kaynağı ile beslenmekte ve Hall probu ile alan ölçülmektedir.

3.1.3. Otomatik frekans kontrol sistemi

Otomatik frekans kontrol sistemi, rezonans kavitesindeki enerji yoğunluğunun gelen mikrodalga frekansına çok duyarlı olmasından dolayı klaystronun sabit, kararlı ve belirli frekansta mikrodalga üretmesini sağlayan bir sistemdir. Klaystronun hızlandırma plakasına 70 kHz frekanslı bir sinyal uygulanır ve mikrodalga frekansta modüleli olmasına yol açar. Kristal detektör çıkış akımından bir band geçiren süzgeç yardımı ile ayrılan bu sinyal, faz duyarlı dedektör (FDD) girişlerinden birine uygulanır. Sistem, girişe uygulanan esas otomatik frekans kontrol (OFK) sinyali ile dedektör çıkış sinyali arasındaki faz kaymasına orantılı bir de çıkış voltajı verir. Bu voltaj, klaystronun hızlandırma plakalarına uygulanarak mikrodalga frekansındaki kaymaları önler. OFK sisteminin görevi, klaystronun frekansını numunenin kavite rezonans frekansına kilitlemek ve rezonans frekansının değişimini engellemektir.

3.1.4. Klavuz ve kavite sistemi

Dalga klavuzu mikrodalga iletim elemanıdır. Mikrodalga frekansı çok yüksek olduğundan, normal iletkenlerde deri etkisinden ötürü kayıp çok olur. Bu nedenle mikrodalga iletiminde dalga klavuzları kullanılır. Klystronu dalga klavuzuna bağlayan ferrit yalıtıcı ise tek yönlü bir mikrodalga iletim elemanıdır ve klavuz-kavite sisteminden yansıyan gürültü ve mikrodalgaların klystronun çalışmasını bozmaması için gereklidir. Sihirli T ya da dalga döndürücü klystrondan gelen mikrodalğanın rezonans kavitesine yönelmesini ve kavitede örnekle etkileştikten sonra aynı yoldan geri gelen mikrodalğanın kristal detektöre doğru yönelmesini sağlayan elemandır. Spektrometrenin en önemli bölümü olan rezonans kavitesi, numunenin konulduğu dikdörtgen prizması şeklindeki yerdir (başka geometriler de olabilir). Kavite sistemi, durgun manyetik alana dik alternatif alan bulunduracak ve elektromanyetik dalganın manyetik alan bileşeninin minimum olduğu yere numunenin yerleştirilmesine izin verebilecek kavite moduna sahip olmalıdır. Ayrıca kavite de, örnek soğutulup ısıtılabilmesi ve bunların yanında ışınlama da yapılabilmelidir. Bundan dolayı kavitenin yapıldığı maddenin sıcaklık genleşme katsayısı küçük olmalıdır.

Dalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayan vidalı tüner ya da iris, manyetik alanın maksimum, elektrik alanın minimum olduğu yere yerleştirilen numune üzerine gelen mikrodalga enerjisini ayarlamak için kullanılan iletken bir vidadır.

3.1.5. Modülasyon ve dedeksiyon sistemi

Durgun manyetik alana paralel doğrultuda uygulanan küçük genlikli alternatif manyetik alanı olan modülasyon alanı kavitenin iki yanındaki 100 kHz'lik küçük bobinlerin bulunduğu kaynaktan uygulanan sinüsel sinyalle sağlanır. Bu sistemin amacı elektronik işlemler için gerekli olan alternatif sinyali elde etmek ve kavitedeki örneklerle etkileştikten sonra mikrodalğanın modülasyon frekansına modüleli olmasını sağlamaktır.

Kristal Dedektör, üzerine düşen mikrodalgayı akıma çeviren ve katkılandırılmış yarıiletkenlerden yapılan bir elemandır. Rezonans kavitesinden gelen mikrodalğanın bir kısmı soğurulduktan sonra geri kalan kısmı mikrodalga

düzenleyicisi olarak kristal dedektör üzerine düşer. Dedektöre gelen mikrodalga'nın şiddeti sihirli T' den kaviteye gelen mikrodalga'nın şiddetinden küçüktür. Eğer detektör üzerine zamanla sabit sayıda foton düşüyor ise kristal detektörde oluşan akım dc , zamanla değişen sayıda foton düşüyor ise ac şeklinde olacaktır. Bununla beraber, mikrodalga alan modülasyonu ve OFK sinyali frekanslarında modüleli olduğundan çıkış akımı bu frekanslarda alternatif akım olur.

3.1.6. Çıkış birimleri

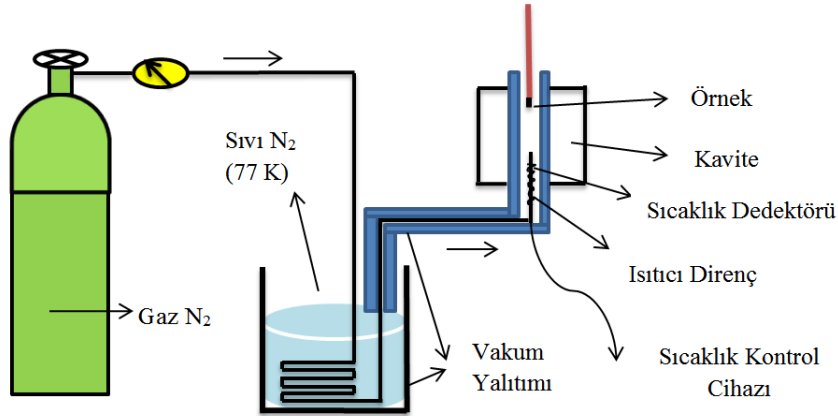
Sistemin çıkış birimleri spektrumun gözlendiği bir osiloskop, potansiyometrik bir grafik çizici ya da bir bilgisayar olabilir. Kristal dedektörden çıkan 100 kHz' lik modüle edilmiş sinyal ön yükselticiye girer ve yükseltilir. Ayrıca 100 kHz' lik FDD'nin bir ucuna buradan bir giriş verilir. Diğer ucu da 100 kHz' lik osilatörün çıkışına verilir. Kristal dedektörden yükseltilerek gelen sinyal ile 100 kHz' lik osilatörün sinyali karşılaştırılarak doğrultulur ve süzülür. Bu aşamadan sonra kaydediciye çıkış sinyali çizdirilir. FDD iki girişli ve tek çıkışlı elektronik devredir. Faz duyarlı dedektör olarak adlandırılan bu devre frekansları aynı olan giriş sinyallerinin arasındaki faz farkına orantılı bir DC çıkış voltajı verir (Poole, 1967; Wertz ve Bolton, 1972; Tapramaz, 1991).

3.2. Değişken Sıcaklık Sistemi

Spektrometrenin diğer bölümlerini etkilemeden sadece kavitede bulunan numunenin sıcaklığının değiştirilmesi için düzenlenen sistemdir. Şekil 3.3' de değişken sıcaklık sisteminin şeması verilmiştir. Azot gazı ısı yalıtımlı bir kap içindeki sıvı azot içine daldırılan uzunca bir iyi iletken metal boru içinden geçirilerek sıvı azot sıcaklığına ($\approx 77K$) kadar soğutulur. Soğutulan bu azot gazı, kavite içerisine yerleştirilen sıcaklık genleşme katsayısı küçük, diamanyetik, görünür bölge ve üzeri ışınlar için saydam bir maddeden yapılmış, eş eksenli ve araları vakumla yalıtılmış bir boru içerisinden geçirilir. Bu borunun girişine elektrikli ısıtıcı ve geniş sıcak aralığına duyarlı sıcaklık algılayıcı dedektörü yerleştirilmiştir.

Algılayıcı olarak, sıcaklık katsayısı 50 - 600 K arasında sabit olan ve sıcaklıkla doğrusal bir değişim sergileyen platin tel kullanılır. Sıvı azot içerisinde soğutulan azot gazı istenilen sıcaklığa ısıtıcı ile getirilerek numune üzerine gönderilir. Sıcaklık algılayıcı, gazın sıcaklığını elektriksel büyüklüklere çevirir ve sonra gazın istenilen

sıcaklıkta kalmasını için kontrol devresinin ısıtıcıya akım vermesini veya kesmesini sağlar.



Şekil 3.3: Azot gazı ve sıvı azot ile çalışan gaz akışlı değişken sıcaklık sistemi.

3.3. Otoklav ve Uygulamaları

Yüksek basınç otoklavları, -50°C ile 300°C sıcaklık aralığında ve 0 ile 100 bar (bazı modeller 200 bar) aralığında çalışabilen ve paslanmaz çelikten yapılan cihazlardır. Bazı malzemelerin üretiminde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları şunlardır (Clark ve Wait, 1964; Caliani ve diğ., 2008):

- Yeni kimyasallar bulmak için,
- Küçük miktarda kimyasal madde üretmek için,
- Deneme bitkisi amacı için,
- Kalite kontrolü ve süreç geliştirmeleri için,
- Reaksiyon parametreleri çalışması için,
- Heterojen karışımlar için,
- Katalitik reaksiyonları yürütmek için,
- Ekzotermik ve endotermik reaksiyonları yürütmek için,
- Elektrokimyasal bozulma çalışmaları için,
- Reaksiyon kalorimetri için,
- Süperkritik CO_2 çözücü çıkarma sistemi için,
- Polimerleştirme,
- Halojen katkılandırma,
- Klorlama vb.

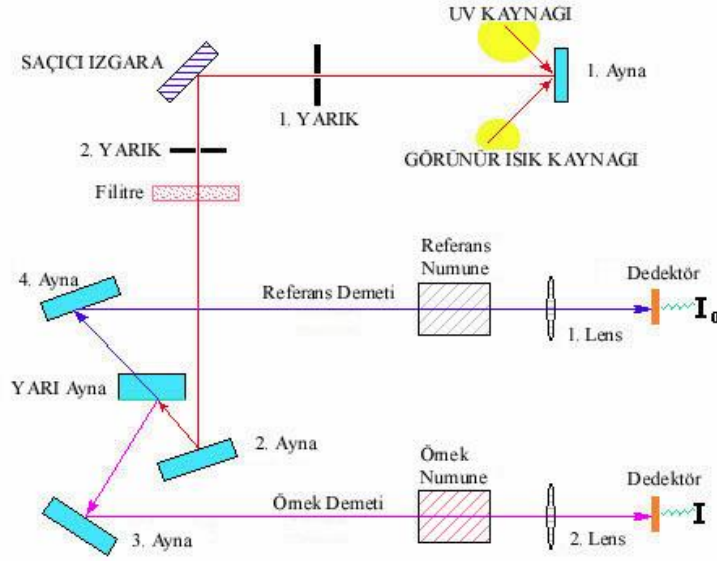
Bu çalışmada, Şekil 3.4’ de gösterilen Berghof BHL-800 modeli yüksek basınç otoklavı kullanılmıştır. Bu otoklav maksimum 200 bar basınçta ve 300 °C sıcaklıkta çalışabilen sıcaklık, zaman ve basınç kontrol ünitesi bulunan bir otoklavdır.



Şekil 3.4: Berghof BHL-800 modeli yüksek basınç otoklavı.

3.4. UV-VIS Spektrometresi ve Optik Soğurma Spektrum Ölçümleri

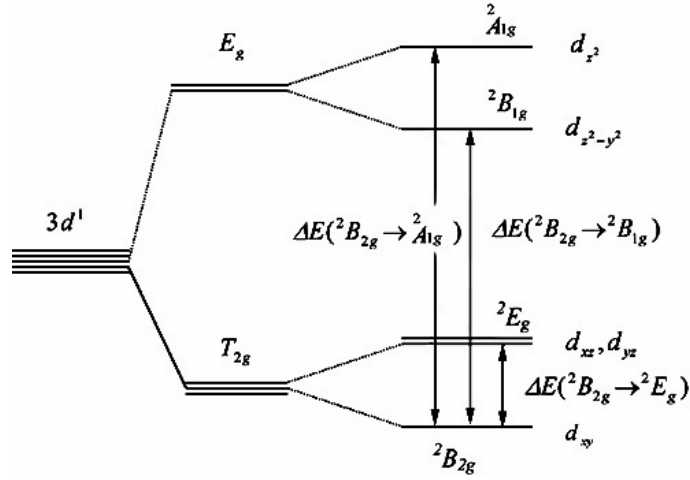
X-Rite Color I5 renk tayin spektrofotometresi, ölçme spektrumunda tarama aralığı 10 nanometre, ölçme spektrum aralığı 360 - 750 nanometre ve ölçme zamanı maksimum 2,5 saniye olan bir spektrometredir. Aygıt tamamıyla otomatiktir ve açılırken dalga boyu kalibrasyonunu ve kaynak lamba optimizasyonunu otomatik olarak yapmaktadır. Kaynak lamba etkinliği, operatörün belirlediği dalga boyuna otomatik olarak ayarlanır. Bunun yanında, bu çalışmada alınan optik soğurma spektrumlarının 750 - 900 nm’ lik aralığı ise Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü EPR laboratuvarında bulunan Pharmacia LKB - Ultrospec III spektrometresi kullanılarak alındı. Aşağıda şekil 3.5’ de optik soğurma spektrometresi blok şeması gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Optik soğurma spektrometresi blok şeması.

Mn^{2+} , VO^{2+} ve Cu^{2+} iyonu içeren birçok kompleksin sarı, yeşil, mavi ya da mor renge sahip oldukları gözlenmiştir. Bu özelliklerinden dolayı katı UV-VIS spektrometresi kullanılarak (Optik soğurma spektrometresi) kristal alan yarıma enerjileri belirlenebilir.

Deneysel olarak bu enerji seviyelerini belirlemek için geçiş metal iyonu katkılı tek kristaller toz haline getirildi. UV-VIS spektrometresinde kullanılmak üzere yaklaşık 3,5 - 4 ton basınç ile yaklaşık olarak $1cm^2$ alanında ve 2 mm kalınlığında pelletler elde edildi. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan X-Rite Color I5 UV-VIS renk tayin spektrofotometresi kullanılarak her bir örnek için dalga boyuna karşı soğurmaları gösteren spektrumlar alındı. Bu ölçümlerden $d - d$ geçiş enerjileri belirlendi. Beklenen geçişler Şekil 3.6' da görülmektedir. Bu spektrumlarda genellikle $d - d$ geçişlerine ait ilk iki band gözlenir. Bu iki band VO^{2+} geçiş metal iyonu için tipiktir ve sırasıyla, $\Delta_{\perp} = {}^2b_{2g} \rightarrow e_{2g}$ ve $\Delta_{//} = {}^2b_{2g} \rightarrow {}^2b_{1g}$ geçişlerine atfedilir.



Şekil 3.6: Oktahedral simetride $3d^1$ iyonunun elektron yerleşimi için enerji düzeyleri dağılımı.

Spektrumlardan geçişin dalga sayısı,

$$\bar{\nu} = \frac{10^7 (\text{nm/cm})}{\lambda (\text{nm})} \quad (3.1)$$

denklemleri ile hesaplandı.

3.5. EPR Spektrumlarının Alınması

3.5.1. Kristal simetrileri ve deneysel eksen takımının seçimi

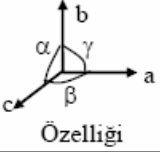
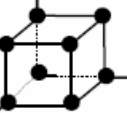
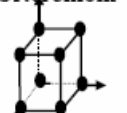
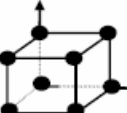
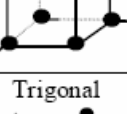
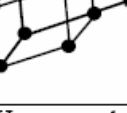
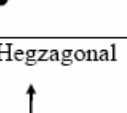
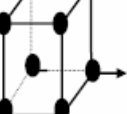
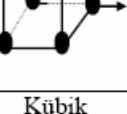
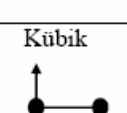
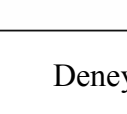
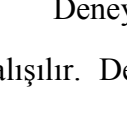
Tek kristal EPR incelemelerinde, kristalin simetrisi radikalin spektrumlarının gözlenme biçimini etkiler. Aynı radikal, farklı kristal simetrilerinde yönelimlere göre farklı değişimler gösterir fakat radikalin esas eksen değerleri değişmez.

Ayrıca, herhangi bir kristal yapıda, kristalin simetrisine ve birim hücredeki molekül sayısına bağlı olarak radikal veya paramanyetik iyonlar birbirine göre farklı yönelimlerde bulunabilirler. Dolayısıyla tek kristalde kimyasal olarak tamamen aynı manyetik olarak farklı aynı radikale ait farklı sinyal grupları gözleyebiliriz. EPR spektrumunda kimi yönelimlerde tek bir radikal, kimi yönelimlerde de birden fazla paramanyetik merkeze ait çizgiler gözlenebilir. Kristal yapıda farklı yönelimlerden dolayı farklı EPR çizgileri sergileyen bu tür merkezler EPR dilinde *site* olarak adlandırılır. Kısaca site terimi; kimyasal yapısı aynı fakat kristal yapıdaki farklı yönelimlerinden dolayı, manyetik olarak özdeş olmayan radikal veya paramanyetik iyon sayısı olarak tarif edilebilir. Dolayısıyla aynı kristal yapıda gözlenen site'lerin **g** ve **A** tensörleri farklı olmalarına karşılık esas eksen değerleri aynıdır. Çizelge 3.2'

de kristal sistemlerinde rastgele yönelimde, kristal eksen ve düzlemlerinde beklenen site sayıları görülmektedir (Morton ve Preston, 1983; Tapramaz, 1991)

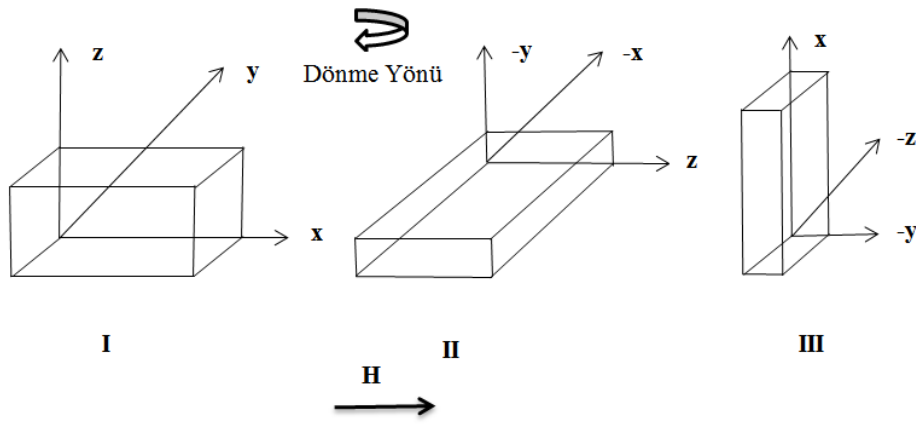
Bütün bu bahsedilenler, tek kristal EPR çalışmalarında, ölçümlerin standart olması ve spektrumların birim hücre eksen doğrultularında ve düzlemlerinde belirli biçimler alması açısından tek kristalin eksenleri ve düzlemleri manyetik alana paralel tutulmaya çalışılır. Tek kristal; kübik, tetragonal veya ortorombik kristal simetrisine sahip ise deneysel eksenler, **a**, **b** ve **c** ile gösterilen kristal eksenleri olarak seçilir. Eğer tek kristal, triklinik veya monoklinik gibi birbirine dik üç kristal eksenine sahip değil ise, EPR çalışmaları dik eksenleri zorunlu kıldığından dolayı, kristalin birim hücre eksenlerini doğrudan deneysel eksenler olarak seçilemez. Monoklinik kristal sisteminde **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***, **b**, **c** eksen sistemi, deneysel eksen sistemi olarak seçilebilir. Buna benzer şekilde **a**, **b**, **c*** eksen sistemi de kullanılabilir. Triklinik kristal sisteminde eksenlerin hiç birisi birbirine dik değildir. Ancak **a** ve **c** eksenlerinin yerine **b** eksenine ve birbirlerine dik olacak şekilde **a*** ve **c*** eksenlerini seçilirse EPR çalışmalarında, **a***, **b**, **c*** eksenleri deneysel eksenler olarak kullanılabilir.

Çizelge 3.2: Çeşitli kristal simetrilerinde; rasgele yönelimlerde, birim hücre eksen doğrultu ve düzlemlerinde beklenen site sayıları.

Kristal Sistemi	Kristal sınıfı	 Özelliği	Yer sayıları						
			Rastgele yönelimde	Eksen boylarında [100][001][110][111]			Düzlemlerde (100)(001)(111)		
 Triklinik	1	$a \neq b \neq c$	1	1	1	1	1	1	1
	1	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$							
 Monoklinik	2	$a \neq b \neq c$	2	1	1	2	2	2	2
	m 2/m	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$							
 Ortorombik	222	$a \neq b \neq c$	4	1	1	2	4	2	2
	mm2 2/m2/m2/m	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$							
 Tetragonal	$4 \bar{4} \ 4/m$	$a = b \neq c$	4	2	1	2	4	4	2
	422	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$							
 Tetragonal	$4mm \ \bar{4}2m$	"	8	2	1	2	4	4	4
	$4/m2/m2/m$								
 Trigonal	3	$a = b = c$	3	3	1	-	-	3	3
	$\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$							
 Trigonal	$32 \ 3m$	$\neq 90^\circ$	6	3	1	-	-	6	6
	$\bar{3}2/m$	"							
 Hegzagonal	6	$a = b \neq c$	6	3	1	-	-	6	3
	$\bar{6}$	$\alpha = \beta = 90^\circ$							
 Hegzagonal	6m	$\gamma = 120^\circ$	12	3	1	-	-	6	6
	$622 \ 6mm$	"							
 Hegzagonal	$\bar{6}m2$	"	12	3	1	-	-	6	6
	$6/m2/m2/m$								
 Kübik	23	$a = b = c$	12	3	3	6	4	6	6
	$2/m\bar{3}$	$\alpha = \beta = \gamma$							
 Kübik	432	"	24	3	3	6	4	12	12
	$\bar{4}3m$								
 Kübik	$4/m\bar{3}2/m$	"	24	3	3	6	4	12	12

Deneyisel eksen takımı seçildikten sonra $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörleri oluşturulmaya çalışılır. Deneyisel eksen takımından $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörlerinin elemanları, bu tensör elemanları köşegenleştirilerek de $\bar{g}$ ve $\bar{A}$ tensörlerinin esas eksen değerleri ve yön kosinüsleri bulunur.

Bu işlemlerin yapılabilmesi için, EPR spektrometresi ile gözlenen EPR spektrum çizgilerinin rezonans alan değerlerini ölçmek gerekir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta g ve A değerlerinin manyetik alan içinde yönelime bağımlılığıdır. Şekil 3.7' ye göre deneysel eksen takımı seçilirse, g^2 tensörünün birinci ekseninde g_{xx}^2 ve g_{yy}^2 ikinci ekseninde g_{zz}^2 ve g_{xx}^2 üçüncü ekseninde ise g_{yy}^2 ve g_{zz}^2 elemanları elde edilecektir. Buradan bir terimin iki farklı ekseninde aynen tekrarlandığı görülür. Hesaplama yapılırken bu eksenlerde tekrarlanan değerlerin ortalamaları dikkate alınmalıdır. Bu ilişkiyi sağlayan farklı üç eksenindeki üç farklı çizgi aynı değere ait olacaktır.



Şekil 3.7: Tek kristalin manyetik alan içinde birbirine üç dik düzlemde yönlendirilmesi.

3.5.2. Spektrumların alınması, ölçümler ve hesaplamalar

EPR spektrometresiyle spektrum alınırken, numune toz ya da tek kristal olmasına bakılır. Toz örnekler 4 - 5 mm çaplı kuartz tüplere konur. Tek kristaller ise 360° döneabilen, 1° bölmeli bir goniometrenin diamanyetik çubuğu ucuna paramanyetik olmayan bir yapıştırıcı ile tutturulur ve her ikisi de rezonans kavitesine yerleştirilerek spektrumlar alınır. Bazı örneklerin havadan su çekmeleri veya su kaybetmelerini engellemek için ince parafin veya plastik kaplandıktan sonra goniometreye takılır. Tek kristallerin spektrumu, birbirine dik olan üç eksen etrafında 5° ya da 10° adımlarla alınır. Her örneğin spektrumu alındıktan sonra mikrodalga frekansı için DPPH ($g=2,0036$) referans alınarak EPR spektrometresinin çalışma frekansı belirlenir.

3.5.3. Tek kristal ölçüm hesaplamaları

Her bir düzlemde çizgilerin g^2 ve A^2 nin dönme açısına göre değişimleri,

$$g_k^2(\theta) = g_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + g_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + 2g_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j$$
$$A_k^2(\theta) = A_{ii}^2 \cos^2 \theta_i + A_{jj}^2 \sin^2 \theta_j + 2A_{ij}^2 \sin \theta_i \cos \theta_j \quad (3.2)$$

ifadeleri kullanılarak eğri uydurma ile belirlenir. Burada $i, j, k = x, y, z$ laboratuvar koordinatları ve θ dönme açısıdır. g_{ii}^2 , g_{jj}^2 ve g_{ij}^2 ile A_{ii}^2 , A_{jj}^2 ve A_{ij}^2 en küçük kareler metodu kullanılarak eğriye uydurma işleminden sonra bulunacak g^2 ve A^2 nin tensör elemanlarıdır. Elde edilen bu g^2 ve A^2 tensörlerin köşegenleştirilerek g ve A 'nın esas eksen değerleriyle yön kosinüsleri bulunur. Bir spektrumda izotropik olmayan birçok çizgi varsa bu çizgilerin her bir $g^2(\theta)$ değerinin açıya göre grafikleri çizilir, değişim sinüsel olduğundan her bir eksendeki çizgiler çözümlenebilir ve ayrı ayrı tensör elemanları bulunur. EPR' de incelenen tek kristalde birden fazla site olması durumunda, her bir site' yi ayırmak için üç eksen için elde edilen bütün çizgilerin g^2 ya da A^2 grafikleri bilgisayar programı yardımıyla oluşturulur (Çemberci, 2005).

Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin bu çizgilerden hangisine ait olduğunu bulmak için 0° , 90° ve 180° lerde aynı spektrum farklı eksenlerde tekrarlanır. Tekrarlanan bu spektrumları K, L ve M harfleriyle işaretlersek bu spektrumların eksenlerde tekrarlanması Çizelge 3.3' de gösterilmiştir (Bıyık, 2006).

Çizelge 3.3: Spektrumda gözlenen tek bir çizginin üç eksen boyunca değişiminin eksenlerde tekrarlanması.

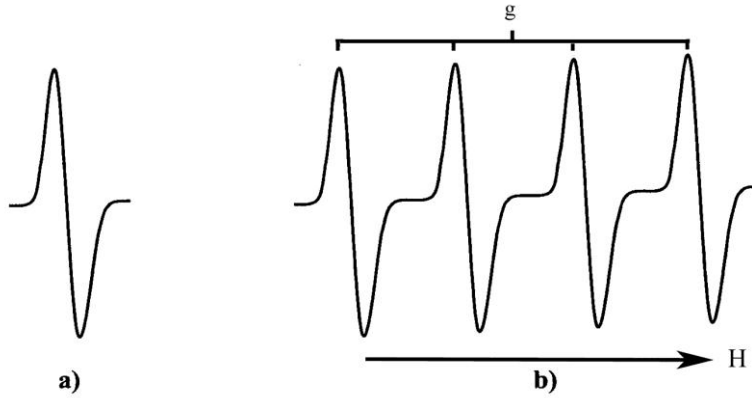
Açı	1. Eksen	2. Eksen	3. Eksen
0°	K	L	M
90°	M	K	L
180°	L	M	K

3.5.4. Toz numune spektrumlarının ölçülmesi

Toz örneklerin bütün yönelimlerde merkezleri olması sebebiyle spektrum, bu yönelimlerin üst üste gelmesi şeklinde olur. Toz kristalin EPR spektrumunu ölçerek g ve A 'nın esas eksen değerleri elde edilir. Elde edilen EPR spektrum çizgilerinin şekilleri, kristal içine safsızlık olarak eklenen paramanyetik iyon veya ışınlama ile

oluşturulan radikalin bulunduğu çevrenin simetrisi hakkında bilgi verir. Çizgilerin şiddetleri ve alana göre değişimleri kıyaslanarak toz kristalin spektrumlarının çözümü oluşturulur. Paramanyetik iyon veya radikalin yerleştiği yapı içerisindeki çevre simetrisi, durumuna göre çizgilerin şiddet dağılımları ve alanla değişimleri toz kristal spektrumlarında farklı şekillerde olur.

Kübik simetri; Tek kristal spektrumuyla toz spektrumu arasında fark yoktur. Yani çizgilerin H alanı içerisindeki değişimi, g' nin minimum veya maksimum değeriyle belirlenir. Burada $g_x = g_y = g_z$ ve $A_x = A_y = A_z$ olduğu için bir çizgi grubu gözlenir.

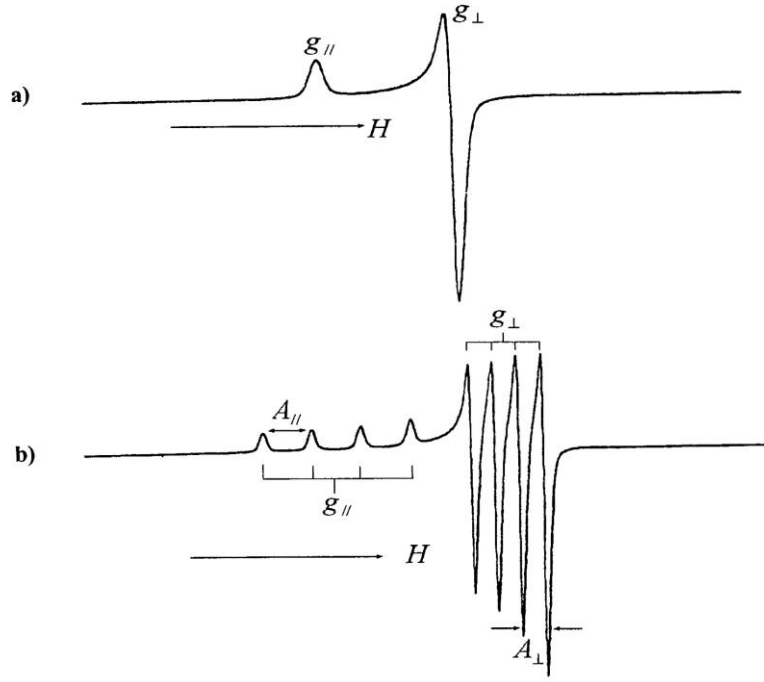


Şekil 3.8: a) Çekirdek spini $I=0$ ve b) Çekirdek spini $I=3/2$ olan bir yapıda kübik simetrlili EPR spektrumları.

Eksensel simetri; EPR spektrumu, çizgi şiddetleri ve alana göre değişimleri birbirleriyle karşılaştırılabilen iki farklı çizgi grubu olarak gözlenir. Eğer çizgi genişliği aşırı ince yapı sabitinden küçükse, kristalin toz kristal spektrumundan A ve g değerleri ölçülebilir. Bu çizgi gruplarından şiddet dağılımı küçük olanlar, dışarıdan manyetik alan ile paramanyetik merkezin paralel olduğu durumdur ve burada $g_{//}$ ve $A_{//}$ değerleri belirlenir. İkinci grup çizgiler, dışarıdan uygulanan manyetik alan ile esas ekseninin dik olarak etkileşmesinden meydana gelir ve her doğrultuda etkileşme olur. Bu etkileşmeden dolayı çizgi şiddetlerinin dağılımı birinci grup çizgilerin şiddet dağılımlarının iki katını verir ve buradan $g_{\perp}$ ve $A_{\perp}$ değerleri hesaplanır. Bu simetride g ve A' nin izotropik değerleri,

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

şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.9: a) Çekidek spini $I=0$ ve b) Çekirdek spini $I=3/2$ olan bir yapıda eksensel simetrideli EPR spektrumları.

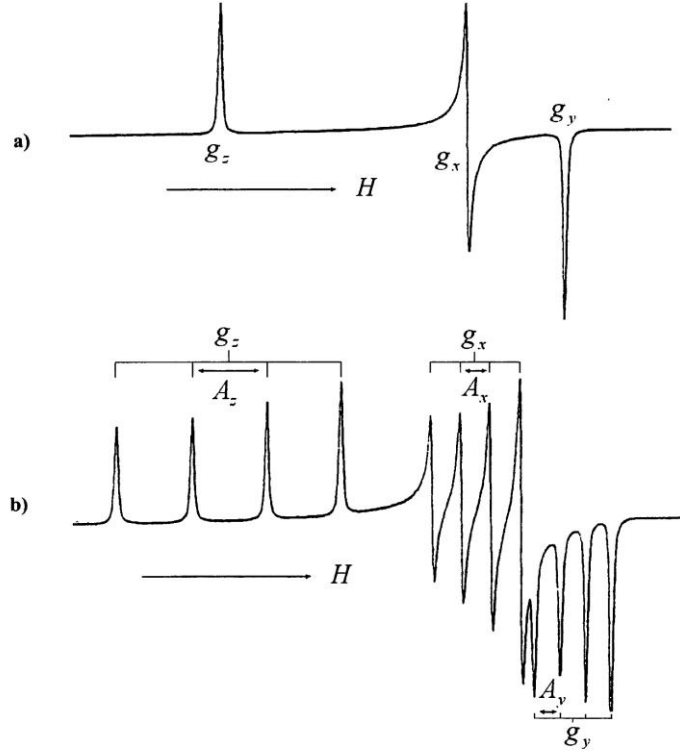
Rombik simetri; Bu simetri grubuna sahip toz kristal spektrumlarında eğer aşırı ince yapı yarılmaları yok ise üç ayrı çizgi grubu oluşur. Burada $g_z \neq g_x \neq g_y$ olur ve g nin izotropik değeri ise,

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

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

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

ile verilir.



Şekil 3.10: a) Çekirdek spini $I=0$ ve b) Çekirdek spini $I=3/2$ olan bir yapıda rombik simetrlili EPR spektrumları.

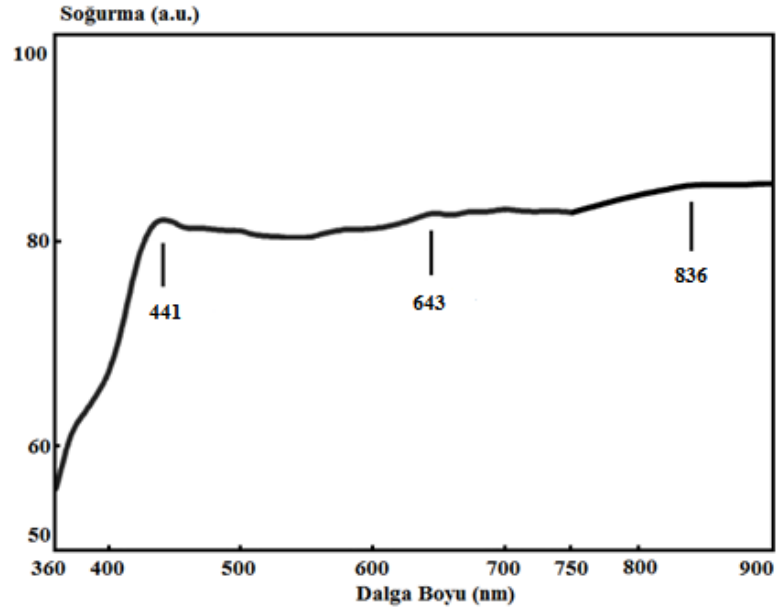
3.6. UV-VIS (Optik Soğurma) Spektrumları

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışınların ancak belirli bir aralığını soğurur. 110 - 1000 nm dalga boylarındaki ışınlarla çalışan cihazlara UV-VIS spektrometresi denir. Optik soğurma sonucu maddenin soğurduğu enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkarır. Bu nedenle UV-VIS spektroskopisine orbitaller arasında elektron geçişlerini inceleyen spektroskopi dalı da denir.

Bir maddenin soğurma yapabilmesi için moleküllerin elektrik dipol momentlerinin, ışının elektrik alanıyla etkileşmesi gerekir. Böyle bir etkileşme sonucu maddenin dipol momentleri daha da büyür.

Bazı bileşiklerin renkli bazıların renksiz oluşunu açıklamak için spektrumlarının görünür bölge UV-VIS spektrumlarının incelenmesi gerekir. Optik soğurma spektrometrelerinde, böyle deneyler kolaylıkla yapılabilir ve genellikle spektrumun hem ultraviyole civarını hem de görünür kısımlarını tarar.

Optik soğurma spektrumları, dalga boyuna karşı soğurma grafiği olarak kaydedilir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.

Farklı moleküller farklı dalga boylu ışınları soğururlar. Bir soğurma spektrumu, moleküldeki yapısal gruplara karşılık gelen çok sayıda soğurma bantlarını gösterecektir.

UV veya görünür bölgede e.m.d' nin soğurulması bağlardaki elektronların uyarılmasına karşılık gelir. Bunlar, yük transferi elektronlarını içeren geçişler ile d ve f elektronlarını içeren geçişlerdir.

Birçok inorganik türler yük transferi soğurmasını gösterir ve yük transferi kompleksleri olarak adlandırılır. Yük transferi davranışını gösteren bir kompleks için onun bileşenlerinden birisi elektron verici özelliğe ve diğer birisi de elektron alıcı özelliğe sahip olmalıdır. Radyasyonun soğurulması, vericiden, alıcı olan orbitale elektron transferini içerir.

Birinci ve ikinci sıra geçiş elementleri incelendiğinde (geçiş elementlerinin katı UV-VIS spektrumları);

- Dolmamış d orbitallerine sahip oldukları,
- Dolmamış d orbitallerinde bulunan elektronların genellikle bağ vermediği,
- Her elementin birden fazla yükseltgenme basamağına sahip katyon verebilmesi ve bu katyonlardan en az birinin renkli olması en belirgin özellikler olarak göze çarpar.
- Soğurma bandları geniştir. Bu şekilde soğurma vermelerinin sebebi, soğurma veren geçişlerin dolmamış d orbitallerinde bulunan elektronlardan meydana

gelmesi ve bu elektronların f elektronlarında olduğu gibi bir koruyucu elektron tabakasıyla ($ns^2 np^6$) çevrilmiş olmayışıdır. d orbitalleri koruyucu bir tabakayla çevrili olmayışından dolayı çevresindeki ligandlarla direkt olarak etkileşerek kompleks katyonlar meydana getirir. Bu etkileşmeler elektronik geçişleri etkileyerek soğurma bandının genişlemesine neden olur (Gündüz, 1988).

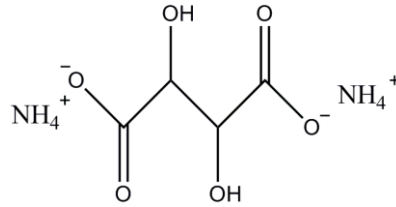
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kristallerin Hazırlanması

4.1.1. Mn^{2+} iyonu katkılı *di* amonyum *d* tartrat, $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$ tek kristalinin hazırlanması

Ticari olarak satın alınan *di* amonyum *d* tartrat $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$ (DADT)'nin saf suda doymuş çözeltisi hazırlandı. Çözelti fazında % 0,3-0,5 oranında $MnSO_4$ ve % 25'lik NH_3 çözeltisinden 2-3 mL ilave edilerek otoklav içerisinde 70 bar basınç ve 94 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı N_2 gazı altında soğumaya bırakıldı. Çözelti içerisinde düzgün şekil ve boyutta oluşan tek kristaller alınarak kurutuldu.

DADT tek kristali oda sıcaklığında monoklinik simetriye sahiptir. Uzay grubu $P2_1$ 'dir ve birim hücre parametreleri $a=7,083\text{\AA}$, $b=6,128\text{\AA}$, $c=8,808\text{\AA}$ ve $\beta=92,42^\circ$ 'dir. Birim hücrede 2 molekül bulunmaktadır (Kripal ve diğ., 2008).



Şekil 4.1: *di* amonyum *d* tartrat molekülü $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$.

4.1.2. Mn^{2+} iyonu katkılı potasyum bromür tek kristalinin hazırlanması

Ticari olarak satın alınan KBr'nin saf suda doymuş çözeltisi hazırlandı. Çözelti içerisine % 0,2 – 0,3 oranında $MnSO_4$ ilave edilerek otoklav içerisine yerleştirildi. Örnek, 100 bar basınç ve 70 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında soğumaya bırakıldı. Çözelti içerisinde düzgün şekil ve boyutta gelişen tek kristaller seçildi ve kurutuldu.

KBr kristali yüzey merkezli kübik yapıya sahiptir. Birim hücre parametresi $a=6,602\text{\AA}$ 'dur (Meisalo ve Inkinen, 1967).

4.1.3. VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di* hidrojen fosfat, KDP, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ tek kristalinin hazırlanması

KDP' nin sulu çözeltisi içine hava atmosferinde VO^{2+} iyonu katkılendirme çalışması yapılmıştır (Bıyık and Tapramaz, 2006). Ayrıca, aşağıda anlatıldığı gibi belirli basınç ve sıcaklıkta oksijen atmosferi altında da paramanyetik iyon ile katkılendirilme çalışması yapılmıştır.

Ticari olarak satın alınan potasyum *di* hidrojen fosfat (KDP)' nin saf suda doygun çözeltisi hazırlandı ve çözeltiye % 0,3-0,5 oranında VOSO_4 katılarak O_2 atmosferinde otoklav içerisinde 100 bar basınç ve 51°C sıcaklık altında yaklaşık bir gün süreyle sabit basınçlı Oksijen gazı altında soğumaya bırakıldı. Çözelti içerisinde düzgün şekil ve boyutta gelişen tek kristaller seçildi ve kurutuldu.

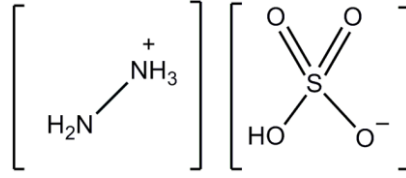
KDP tek kristali oda sıcaklığında tetragonal simetride kristalleşmektedir. Uzay grubu $\bar{4}2m$ ' dir ve birim hücre parametreleri $a = b = 7,4529\text{\AA}$, $c = 6,9751\text{\AA}$ ' dur. Birim hücrede 4 molekül bulunmaktadır (Otani ve Makhisima, 1969).

4.1.4. Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) hazırlanması

Hidrazinum sülfatın sulu çözeltisi içine hava atmosferinde ve otoklavda herhangi bir paramanyetik safsızlık katkılendirilememiştir. Fakat, aşağıda anlatıldığı gibi katı halde, çeşitli basınç ve sıcaklıkta argon atmosferi altında paramanyetik iyon ile katkılendirilmiştir.

Ticari olarak satın alınan hidrazinum sülfat' ın içerisine % 0,2-0,3 oranında CuSO_4 ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Örnek, 100 bar basınç ve oda 20°C bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında tutuldu ve oluşan yapı incelemeye alındı.

Hidrazinum sülfatın iki farklı kristali vardır. Bunlardan biri ortorombik diğeri ise monoklinikdir. Birim hücre parametreleri ise $a=8,251\text{\AA}$, $b=9,159\text{\AA}$, $c=5,532\text{\AA}$ ' dir ve $D_2^4 - P2_12_12_1$ uzay grubuna sahiptir (Nitta ve diğ., 1950; Jönsson ve Hamilton, 1969).



Şekil 4.2: Hidrazinum sülfat molekülü ($\text{NH}_2\text{NH}_3\text{HSO}_4$).

4.1.5. Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) hazırlanması

Hidrazinum sülfatın sulu çözeltisi içine açık atmosferde ve otoklavda herhangi bir paramanyetik safsızlık katkılanılamamıştır. Fakat, aşağıda anlatıldığı gibi katı halde, çeşitli basınç ve sıcaklıkta argon atmosferi altında paramanyetik iyon ile katkılanırılmıştır.

Ticari olarak satın alınan hidrazinum sülfat içerisine % 0,2-0,3 oranında MnSO_4 ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Örnek, 50 bar basınç ve 225°C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

4.1.6. VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) hazırlanması

Hidrazinum sülfatın sulu çözeltisi içine açık atmosferde ve otoklavda herhangi bir paramanyetik safsızlık katkılanılamamıştır. Fakat, aşağıda anlatıldığı gibi katı halde, çeşitli basınç ve sıcaklıkta argon atmosferi altında paramanyetik iyon ile katkılanırılmıştır.

Ticari olarak satın alınan hidrazinum sülfat içerisine % 0,2-0,3 oranında VOSO_4 ilave edildi ve havan içerisinde iyice ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Örnekler aşağıda belirtilen şartlarda hazırlanarak bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı ve oluşan yapı incelemeye alındı.

Hazırlanan örnekler;

- 1) 48 bar basınç ve 245°C ,
- 2) Atmosfer basıncı ve 238°C ,
- 3) 80 bar ve 20°C ,
- 4) 50 bar ve 150°C .

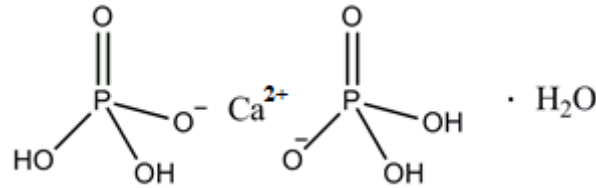
4.1.7. Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}_8\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hazırlanması

Kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat' ın sulu çözeltisi içine hava atmosferinde ve otoklavda herhangi bir paramanyetik safsızlık katkılanırlanamamıştır. Fakat, aşağıda anlatıldığı gibi katı halde, çeşitli basınç ve sıcaklıkta argon atmosferi altında paramanyetik iyon ile katkılanırılmıştır.

Ticari olarak satın alınan kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat içersine % 0,2-0,3 oranında CuSO_4 ilave edildi ve havan içersinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içersine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 250°C sıcaklık altında yaklaşık iki gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında soğumaya bırakıldı.

Kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat kristali triklinik simetriye sahiptir. Uzay grubu $P1^-$ ' dir ve birim hücre parametreleri $a=5,6261(5) \text{ \AA}$, $b=11,889(2) \text{ \AA}$, $c=6,4731(8) \text{ \AA}$ ' dir. Birim hücrede 2 molekül bulunmaktadır (MacIennan ve Beevers, 1956; Dikens ve Bowen, 1971).



Şekil 4.3: Kalsiyum dihidrojen fosfat molekülü $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}_8\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

4.1.8. Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}_8\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hazırlanması

Ticari olarak satın alınan kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat içersine % 0,2-0,3 oranında MnSO_4 ilave edildi ve havan içersinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içersine yerleştirildi. Hazırlanan örnekler, atmosfer basıncındaki argon gazı altında, 200°C ve 250°C sıcaklıkları altında yaklaşık iki gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında soğumaya bırakıldı.

4.1.9. VO^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O}_8\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hazırlanması

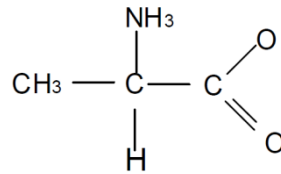
Ticari olarak satın alınan kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat içerisine % 0,2-0,3 oranında VOSO_4 ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 50°C sıcaklık altında yaklaşık iki gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında soğumaya bırakıldı.

4.1.10. Cu^{2+} iyonu katkılı *L*-alaninin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) hazırlanması

Literatürde Alanin' in sulu çözeltisine Cu^{2+} safsızlığı açık atmosfer altında elde edilmiş ve çalışılmıştır (Calvo ve diğ., 1980). Bu çalışmada ise reaksiyon aşağıda anlatıldığı gibi katı halde yapılmıştır.

Ticari olarak satın alınan *L*-alanin içerisine % 0,2-0,3 oranında CuSO_4 ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 210°C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

L-alanin kristali ortorombik kristal simetriye sahip olup örgü parametreleri $a=6,032 \text{ Å}$, $b=12,343 \text{ Å}$, $c=5,784 \text{ Å}$ ve uzay simetrisi $P2_12_12_1$ ' dir (Simpson ve Marsh, 1966; Lehmann ve diğ., 1972).



Şekil 4.4: *L*-alanin molekülünün yapısı.

4.1.11. Mn^{2+} iyonu katkılı *L*-alaninin ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) hazırlanması

Ticari olarak satın alınan *L*-alanin içerisine % 0,2-0,3 oranında MnSO_4 ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 210°C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

4.1.12. VO²⁺ iyonu katkılı *l*-alaninin (C₃H₇NO₂) hazırlanması

Literatürde Alanin' in sulu çözeltisine VO²⁺ safsızlığı hava atmosferi altında elde edilmiş ve çalışılmıştır (Bıyık, 2009). Bu çalışmada ise reaksiyon aşağıda anlatıldığı gibi katı halde yapılmıştır.

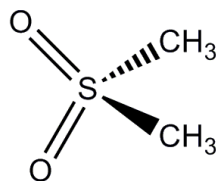
Ticari olarak satın alınan *l*-alanin içerisine % 0,2-0,3 oranında VOSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 210 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

4.1.13. Cu²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH₃)₂SO₂] hazırlanması

Dimetil sülfonun sulu çözeltisi içine hava atmosferinde ve otoklavda herhangi bir paramanyetik safsızlık katkılanılamamıştır. Fakat, aşağıda anlatıldığı gibi katı halde, çeşitli basınç ve sıcaklıkta argon atmosferi altında paramanyetik iyon ile katkılanılmıştır.

Ticari olarak satın alınan dimetil sülfon içerisine % 0,2-0,3 oranında CuSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Örnek, 40 bar basınç ve 20 °C bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında tutuldu ve oluşan yapı incelemeye alındı.

Dimetil sülfon kristali ortorombik kristal simetriye sahip olup birim hücre başına dört molekül vardır. Örgü parametreleri $a=7,36 \text{ Å}$, $b=8,04 \text{ Å}$, $c=7,34 \text{ Å}$ ve uzay simetrisi Cmcm' dir (Donald, 1963; Langs ve diğ., 1970).



Şekil 4.5: Dimetil sülfon molekülü (CH₃)₂SO₂.

4.1.14. Mn²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH₃)₂SO₂] hazırlanması

Ticari olarak satın alınan dimetil sülfon içerisine % 0,2-0,3 oranında MnSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav

içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, 120 bar basınç ve 20 °C bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında tutuldu ve oluşan yapı incelemeye alındı.

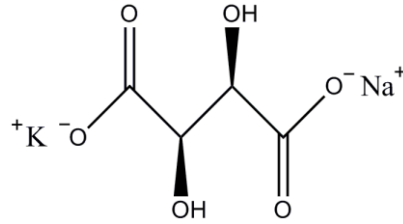
4.1.15. VO²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH₃)₂SO₂] hazırlanması

Ticari olarak satın alınan dimetil sülfon içerisine % 0,2-0,3 oranında VOSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, 50 bar basınç ve 50 °C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sonra bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

4.1.16. Cu²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) hazırlanması

Ticari olarak satın alınan sodyum potasyum tartrat içerisine % 0,2-0,3 oranında CuSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, 80 bar basınç ve 50 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

Sodyum potasyum tartrat kristali ortorombik kristal simetriye sahiptir. Örgü parametreleri ise $a=11,7859(6)$ Å, $b=14,1971(7)$ Å, $c=6,1875(3)$ Å ve uzay simetrisi P2₁2₁2' dir (Görbitz ve Sagstuen, 2008).



Şekil 4.6: Sodyum potasyum tartrat molekülü (KNaC₄H₄O₆·4H₂O).

4.1.17. Mn²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın (KNaC₄H₄O₆·4H₂O) hazırlanması

Ticari olarak satın alınan sodyum potasyum tartrat içerisine % 0,2-0,3 oranında MnSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon

gazı altında ve 42 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

4.1.18. VO²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın (KNaC₄H₄O₆·4H₂O)

hazırlanması

Ticari olarak satın alınan sodyum potasyum tartrat içerisine % 0,2-0,3 oranında VOSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 42 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

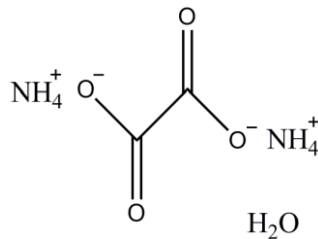
4.1.19. Cu²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalit monohidratın [(NH₄)₂C₂O₄·H₂O]

hazırlanması

Amonyum okzalit monohidrat' ın sulu çözeltisine Cu²⁺ safsızlığı hava atmosferi altında elde edilmiş ve yayınlanmıştır (Korkmaz ve diğ., 1982). Bu çalışmada ise reaksiyon aşağıda anlatıldığı gibi katı halde yapılmıştır.

Ticari olarak satın alınan amonyum okzalit monohidrat içerisine % 0,2-0,3 oranında CuSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, 110 bar basınç ve 20 °C bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında tutuldu ve oluşan yapı incelemeye alındı.

Amonyum okzalit monohidrat kristali ortorombik kristal simetriye sahiptir. Örgü parametreleri ise $a=8,04 \text{ Å}$, $b=10,27 \text{ Å}$, $c=3,82 \text{ Å}$ ve uzay grubu P2₁2₁2' dir (Chidambaram, 1962; Robertson, 1965; Kripal ve Pandey, 2010).



Şekil 4.7: Amonyum okzalit monohidrat molekülü [(NH₄)₂C₂O₄·H₂O].

4.1.20. Mn²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalal monohidratın [(NH₄)₂C₂O₄·H₂O] hazırlanması

Literatürde amonyum okzalal monohidrat' ın sulu çözeltisine Mn²⁺ safsızlığı hava atmosferi altında elde edilmiş ve çalışılmıştır (Jain, 1980; Misra ve diğ., 1986; Kripal ve Mishra, 2005; Kripal ve Pandey, 2010). Bu çalışmada ise reaksiyon aşağıda anlatıldığı gibi katı halde yapılmıştır.

Ticari olarak satın alınan amonyum okzalal monohidrat içerisine % 0,2-0,3 oranında MnSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, 110 bar basınç ve 50 °C sıcaklık altında yaklaşık bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

4.1.21. VO²⁺ iyonu katkılı amonyum okzalal monohidratın [(NH₄)₂C₂O₄·H₂O] hazırlanması

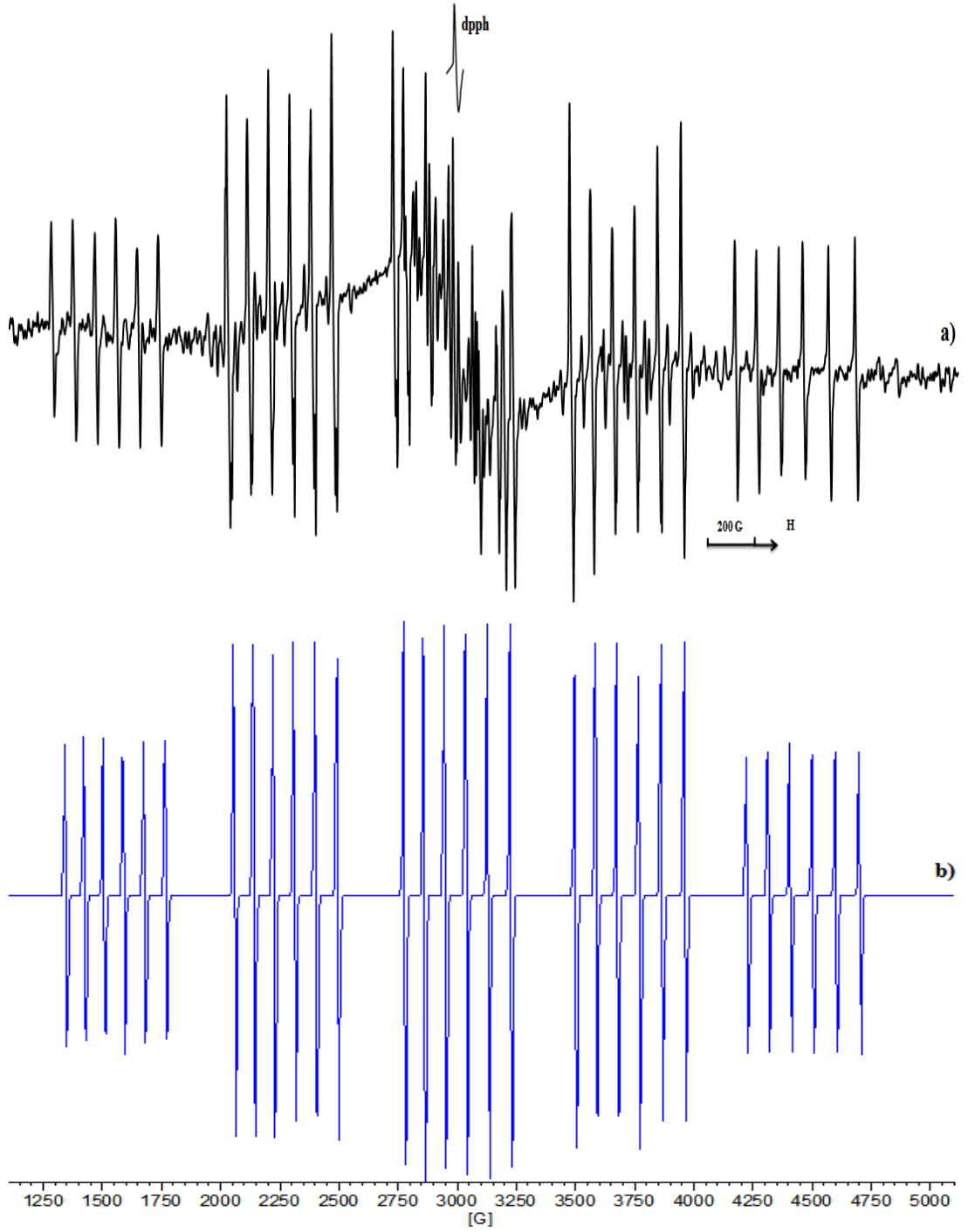
Amonyum okzalal monohidrat' ın sulu çözeltisine VO²⁺ safsızlığı hava atmosferi altında elde edilmiş ve yayınlanmıştır (Radhakrishna ve Salagram, 1980; Karabulut ve Tapramaz, 1999). Bu çalışmada ise reaksiyon aşağıda anlatıldığı gibi katı halde yapılmıştır.

Ticari olarak satın alınan amonyum okzalal monohidrat içerisine % 0,2-0,3 oranında VOSO₄ ilave edildi ve havan içerisinde ezilerek toz haline getirildi. Elde edilen toz karışım otoklav içerisine yerleştirildi. Hazırlanan örnek, 20 bar basınç ve 40 °C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sonra bir buçuk gün süreyle sabit basınçlı argon gazı altında kontrollü soğumaya bırakıldı.

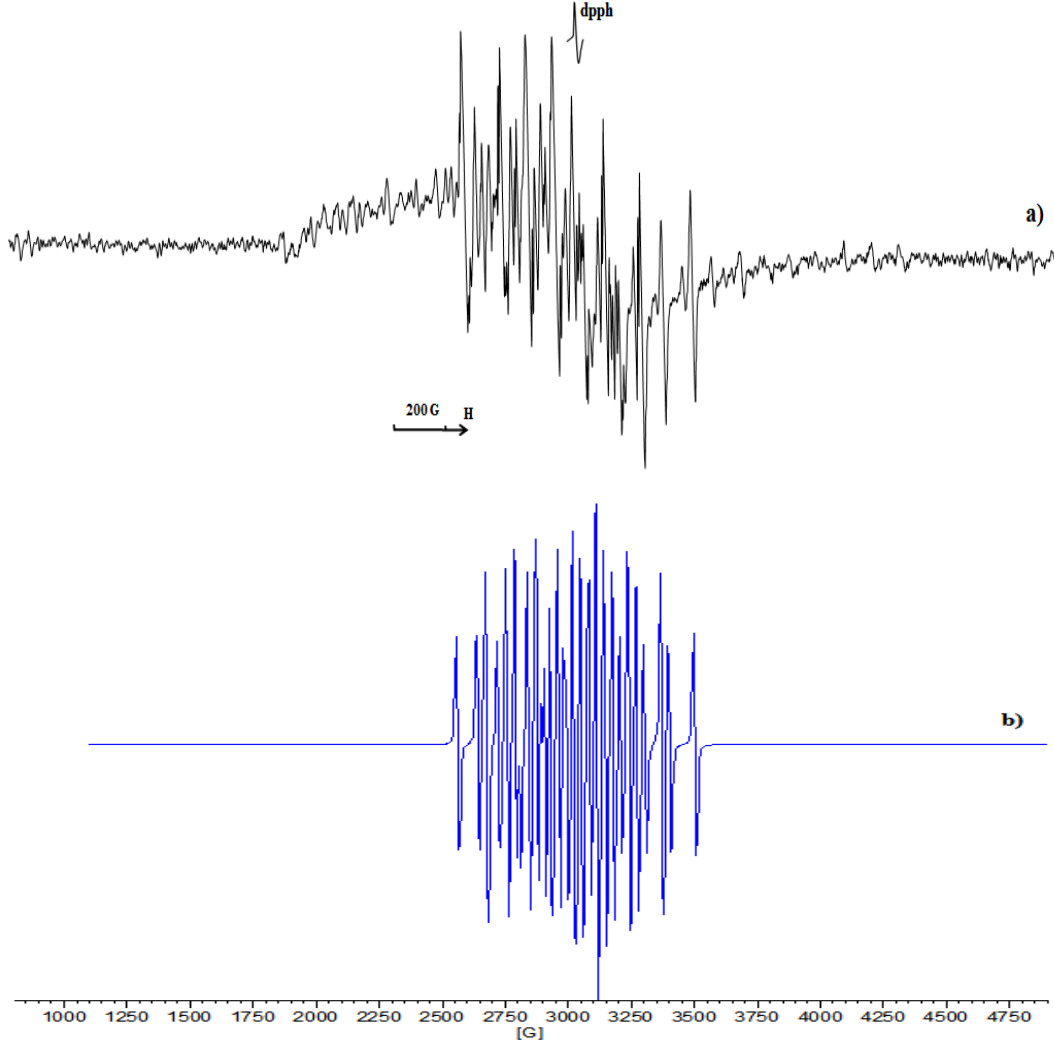
4.2. Spektrumların Alınması, Ölçümler ve Hesaplamalar

4.2.1. Mn^{2+} iyonu katkılı *di* amonyum *d* tartrat, DADT, $[(NH_4)_2C_4H_4O_6]$ tek kristalinin spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

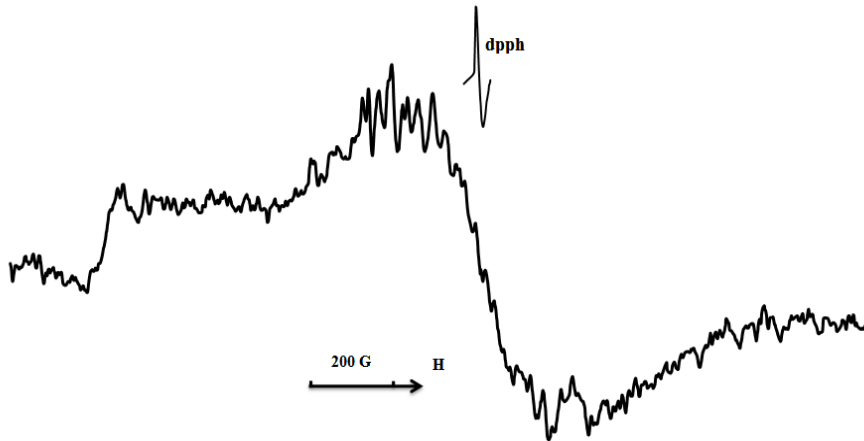
Kesim 4.1.1' de anlatıldığı biçimde sadece yüksek basınç otoklavında katkılanırılan Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristalinin EPR spektrumları 0^0 ile 180^0 arasında 10^0 aralıklarla birbirine dik üç düzlemde oda sıcaklığında alındı. Şekil 4.8' de kristalin bir yönelimde alınan spektrum ve çözüm için yapılan simülasyonu verilmiştir. Şekil 4.9' da II. eksende 40^0 ' de kaydedilen EPR spektrumu ve simülasyonu verilmiştir. Tek kristalin birbirine dik üç düzleminde 10^0 aralıklarla çevrilerek alınan spektrumlarından her bir altılı grubun sadece orta değerlerinin yönelime göre değişimleri Şekil 4.11' de verilmiştir. Bu değişim spin-spin etkileşmesinden kaynaklanan sıfır alan yarılmasından kaynaklanmaktadır. Mn^{2+} iyonu katkılı DADT kristalinin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu ve optik soğurma spektrumları sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.12' de verilmiştir. Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristaline ait optik soğurma spektrumunda 441 nm, 643 nm ve 836 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.



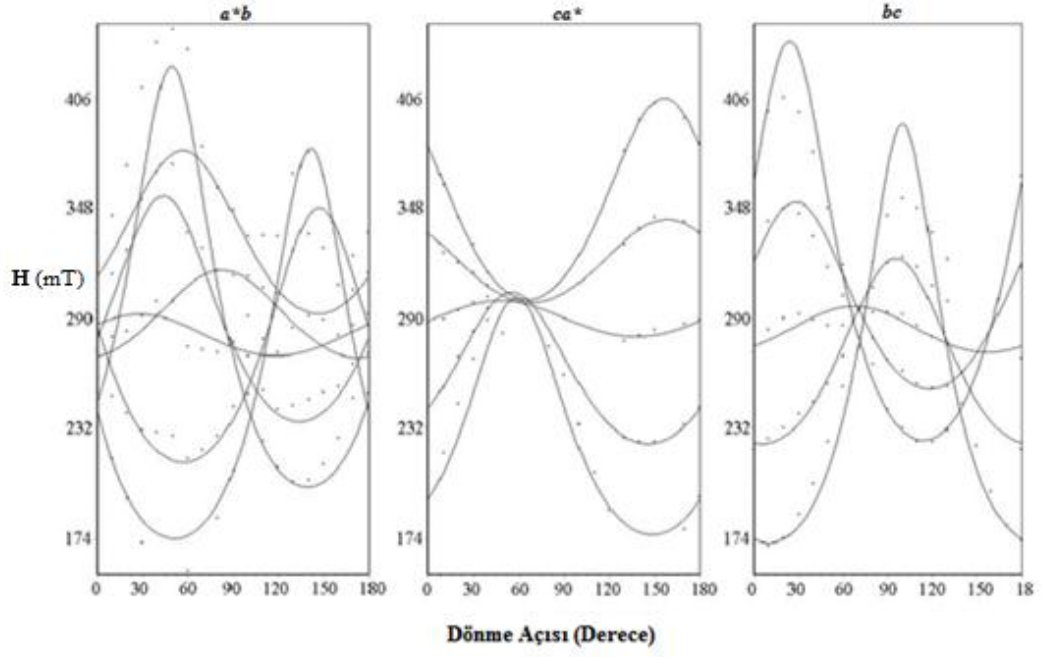
Şekil 4.8: Mn^{2+} iyonu Katkılı DADT tek kristalinin, (a) manyetik alan $a*b$ düzleminde ve a eksenine 50° açı yaptığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.



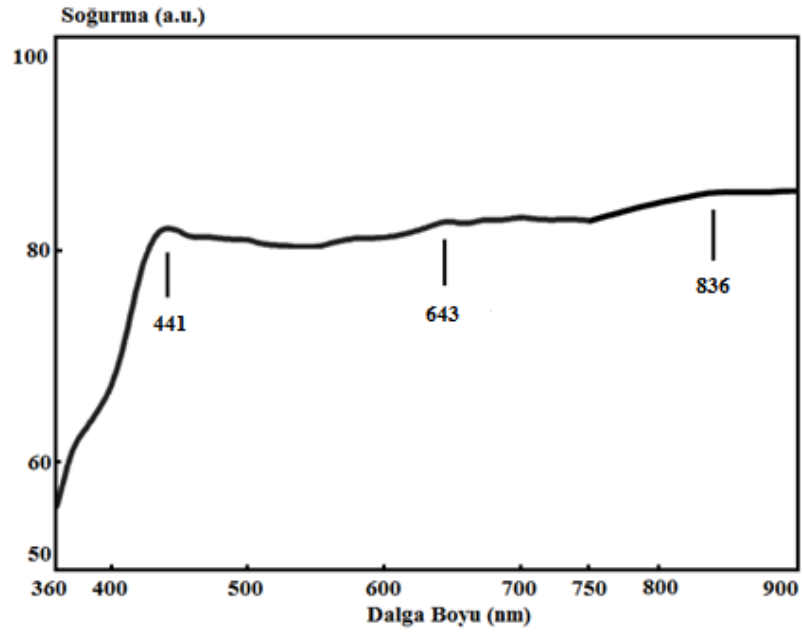
Şekil 4.9: Mn²⁺ iyonu Katkılı DADT tek kristalinin (a) manyetik alan ca^* düzleminde ve c ekseniiyle 40° açı yaptığıında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.



Şekil 4.10: Mn²⁺ iyonu katkılı DADT' in oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu.



Şekil 4.11: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristalinde gözlenen her bir altılı grubun merkezinin üç farklı dik düzlemde dönme açısına göre değişimi.



Şekil 4.12: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.1: Mn^{2+} katkılı çeşitli ortamlar için hesaplanan EPR parametreleri (Gauss).

	Ortam	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z	a	D	E	Ref.
1	Sarkozin kadmiyum klorid siteI siteII	1,978 1,980	1,983 1,985	2,008 2,005	-87 -87	-87 -87	-88 -88	- -	480 480	-115 -115	Padiyan ve diğ., 2002.
2	Sarkozin kadmiyum bromür siteI siteII	1,904 1,991	1,939 1,903	2,009 2,012	-88,5 -88,5	-89 -89	-91 -91	- -	460 460	-98 -98	Padiyan ve diğ., 2002.
3	DADT ⁺ SiteI Site II	1,9225 1,9235	1,9554 1,9574	2,1259 2,0664	- -	- -	- -	22 22	191 180	61 57	Kripal ve diğ., 2008.
		g			A			a	D	E	
4	Amonyum okzalat monohidrat	2,0002	-	-	100	-	-	-18	257	85	Kripal ve diğ., 2005.
			g_⊥	g_∥		A_⊥	A_∥	a	D	E	
5	Zn(C ₅ H ₅ NO) ₆ (B F ₄) ₂	-	2,0096	2,0005	-	-87,6	-84,1	4,7	267	-39,3	Benial ve diğ., 1999.
6	Trans- bis(acesülfam)te traaquançinko(I I)	-	2,056	1,954	-	70	76	-	230	55	Fidan ve diğ., 2011.
7	DADT [(NH ₄) ₂ C ₄ H ₄ O ₆] Tek Kristali	2,040			90			-	D _∥ = -363,5 D _⊥ = -61,5	E _∥ = 48,5 E _⊥ = 21,5	Bu çalışma.

Elde edilen tek kristal spektrumunda Mn^{2+} iyonunun aşırı ince yapı yarılmaları ve g değeri deney hataları içinde izotropiktir. Spin-spin etkileşmesinden kaynaklanan yarılmalar değerleri ya da sıfır alan yarılmalar parametreleri olan D ve E değerleri de simülasyon yöntemi ile bulunmuştur. Yapılan simülasyonlardan iki farklı yönde elde edilmiş spektrum, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’ da verilmiştir. Spektrumun davranışı,

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + g_N \beta_N \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) + (a/6)[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - (1/5)S(S+1)(3S^2 + 3S - 1)] \quad (4.1)$$

hamiltoniyeni ile temsil edilir (Benial ve diğ., 1999; Padiyan ve diğ., 2002; Kripal ve Mishra, 2005; Kripal ve diğ., 2008; Natarajan ve diğ., 2008; Fidan ve diğ., 2011). Burada **A**, aşırı ince yapı yarılmalarını, D ve E ise sıfır alan yarılmaları parametreleridir. **I**, Mn^{2+} iyonunun çekirdek spinidir ve değeri 5/2’ dir. **S**’ de 3d⁵ konfigürasyonunda olan Mn^{2+} iyonunun toplam elektron spinidir ve değeri 5/2’ dir. D ve E yarılmaları bu d yörüngelerindeki 5 eşlenmemiş elektronun aralarındaki spin-spin

etkileşmesinden kaynaklanmaktadır. a parametresi yüksek mertebe etkileşmeleri temsil etmektedir ve küçük olmaları nedeniyle çoğu uygulamada ihmal edilir.

Denk. 4.1, $I=5/2$ ve $S=5/2$ için $|I, M_I; S, M_S\rangle$ bağıntı yazılırsa toplam 72×72 boyutunda matris elde edilir. Bunlardan (Denk. 4.2) sadece $I=5/2$, $m_I = 5/2$, $S=5/2$, $m_S = 5/2 \dots -5/2$ için 12×12 ' lık spin-hamiltoniyen matrisi verilmiştir. Diğer spin durumları için de benzer matrisler oluşturulmuştur.

$\Delta_{m_I} = 0$ ve $\Delta_{m_S} = \pm 1$ seçim kuralları uygulanırsa 30 izinli geçiş bulunur. Diğerleri yasak geçişlerdir. İzini geçişleri veren ifadeler her bir spin durumunda manyetik alan için çizilerek simülasyonu yapılabilir. Ancak bu işlem analitik olarak çok uzun olduğundan bilgisayar yazılımı ile yapmak daha uygundur. Bu konuda Bruker Simfonia genel kabul görmüş bir yazılımdır ve yukarıdaki anlatılan işlemi yapmaktadır (*).

DADT, Cu^{2+} ve VO^{2+} katkılanmış kristalinin EPR çalışmaları daha önceden yapılmıştır . Ancak Mn^{2+} çalışması yapılmamıştır. Bu çalışmada elde edilen yapı, Çizelge 4.2' de kaynakları ve spin hamiltoniyen değerleri verilen kompleks yapılarla benzer ölçüde bozulmuş oktahedral yapıdır. Sıfır alan yarıлма değerleri eksensel bir yapı göstermektedir. Yapıda Mn^{2+} iyonu, NH_4^+ grubundan birisi ile yer değiştirmektedir. Bu tür bir yapı, farklı çalışmalarda da elde edilmiştir (Benial ve diğ., 1999; Padiyan ve diğ., 2002; Bıyık ve diğ., 2004; Kripal ve Mishra, 2005; Kripal ve diğ., 2008; Fidan ve diğ., 2011).

UV-VIS spektrumundan elde edilen değerlerde, bu yolla oluşan yapının iki optik geçişi kırmızı ve kırmızı altı bölgesinde, bir geçişi de UV bölgesindedir .

(*) Bruker WINEPR SimFonia Version 1.25, 1996.

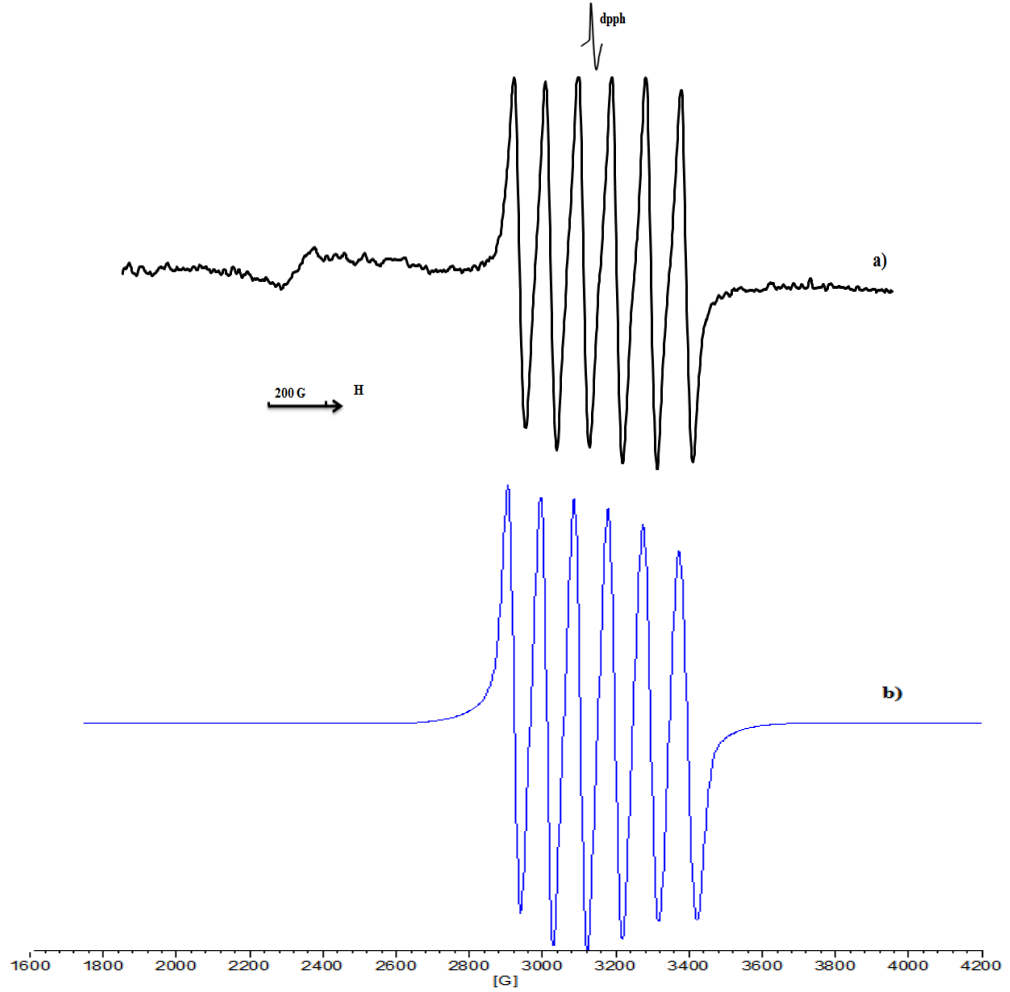
$ m_l; S, m_s\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle$
$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{5}{2}\right\rangle$	$\frac{5}{2}g\mu_B + \frac{10}{3}D + \frac{a}{96}(755h^4 - 101)$	0	$E\sqrt{10}^2$	0	$\frac{a}{96}(48\sqrt{5}h^4 - 101)$	0	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle$	0	$\frac{2}{3}g\mu_B - \frac{2}{3}D + \frac{a}{96}(563h^4 - 101)$	0	$3E\sqrt{2}h^2$	0	$\frac{a}{96}(48\sqrt{5}h^4 - 101)$	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$	$E\sqrt{10}^2$	0	$\frac{1}{2}g\mu_B - \frac{2}{3}D + \frac{a}{96}(803h^4 - 101)$	0	$3E\sqrt{2}h^2$	0	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$	0	$3E\sqrt{2}h^2$	0	$\frac{1}{2}g\mu_B - \frac{2}{3}D + \frac{a}{96}(803h^4 - 101)$	0	$E\sqrt{10}^2$	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$	$\frac{a}{96}(48\sqrt{5}h^4 - 101)$	0	$3E\sqrt{2}h^2$	0	$\frac{-1}{2}g\mu_B - \frac{2}{3}D + \frac{a}{96}(563h^4 - 101)$	0	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle$	0	$\frac{a}{96}(48\sqrt{5}h^4 - 101)$	0	$E\sqrt{10}^2$	0	$\frac{5}{2}g\mu_B + \frac{10}{3}D + \frac{a}{96}(755h^4 - 101)$	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	$\frac{2}{3}g\mu_B + D + \frac{a}{96}(123h^4 - 101)$	0	0	$E\sqrt{3}h^2$	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}g\mu_B - D + \frac{a}{96}(123h^4 - 101)$	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}g\mu_B - D + \frac{a}{96}(123h^4 - 101)$	$E\sqrt{3}h^2$	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	$-\frac{3}{2}g\mu_B + D + \frac{a}{96}(123h^4 - 101)$	0	$E\sqrt{3}h^2$	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, -\frac{5}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}g\mu_B - D + \frac{a}{96}(123h^4 - 101)$	0	0	0	0	0
$\left \frac{5}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2}g\mu_B$	$\frac{a}{96}(2h^4 - 101)$
$\left \frac{5}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\frac{a}{96}(2h^4 - 101)$	$-\frac{1}{2}g\mu_B$

Denk. 4.2: Mn^{2+} iyonu katkılı DADT kristaline ait spin-hamiltoniyenin matris

$|m_l; S, m_s\rangle$ bazında gösterimi.

4.2.2. Mn^{2+} iyonu katkılı potasyum bromür tek kristalinin spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristali, kesim 4.1.2' de anlatılan yolla otoklav ortamında üretilmiştir. Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristali EPR spektrumları oda sıcaklığında üç dik düzlemde 0^0 ile 180^0 arasında değişik yönelimlerde kaydedilmiştir ve spektrum yaklaşık kübik simetriye sahip KBr' den beklendiği gibi izotropiktir. Şekil 4.13, Mn^{2+} iyonu katkılanırılmış KBr tek kristalinin herhangi bir yönelimde oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumunu ve Şekil 4.14, Mn^{2+} iyonu katkılanırılmış KBr' nin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristali EPR spektrumunu göstermektedir. Şekil 4.15 ise bu kristale ait optik soğurma spektrumu verilmiştir. Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristaline ait optik soğurma spektrumunda 443 nm, 646 nm ve 836 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.



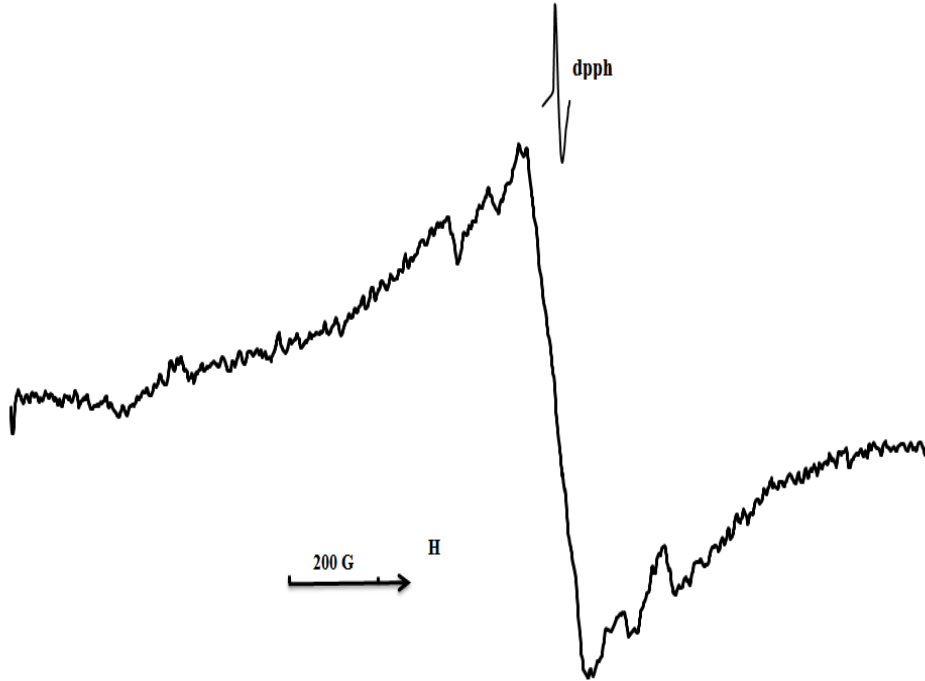
Şekil 4.13: Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristalinin (a) herhangi bir yönelimde oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.

Spektrumlardan ölçülen aşırı ince yapı ve g değerleri kübik simetriye uygun biçimde $g = 2,002$ ve $A = 97$ Gauss ile izotropiktir.

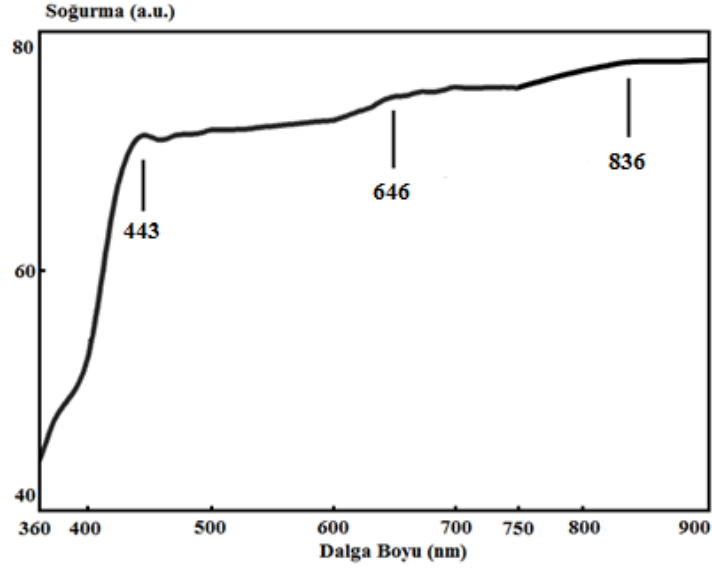
Denk. 4.1' de verilen spin hamiltoniyeni bu yapı içinde geçerlidir. Ancak, kübik simetriye uygun biçimde sıfır alan yarıлма değerlerinden D aşırı ince yapı mertebesinde ve E çok daha küçüktür. D parametresinin küçük olması nedeniyle, spektrumun izotropik yapısı bozulmamaktadır. Yapılan simülasyon sonucunda D en fazla 45,95 Gauss ve E' de en fazla 13,15 Gauss değerlerinde elde edilmiştir. Daha büyük değerler izotropikliği bozmaktadır.

KBr örgüsünde Mn^{2+} iyonu K^+ iyonu ile yer değiştirmekte ve ev sahibi örgünün simetrisine uygun biçimde yaklaşık kübik bir çevre oluşturmaktadır. Benzer yapılar $CaCO_3$ kristalinde de gözlenmiştir (Nassrallah-Aboukais ve diğ., 1996). D ve E parametrelerinin toz kristal spektrumunun bir zarf oluşturmalarının nedeni, çok azda olsa anizotropluğun olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu anizotropluk ölçülebilir mertebede bulunamamıştır.

UV-VIS spektrumlarından, optik geçişlerden ikisi görünür bölgede ve bir geçişte UV bölgesinde gözlenmiştir.



Şekil 4.14: Mn^{2+} iyonu katkılı KBr' nin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu.

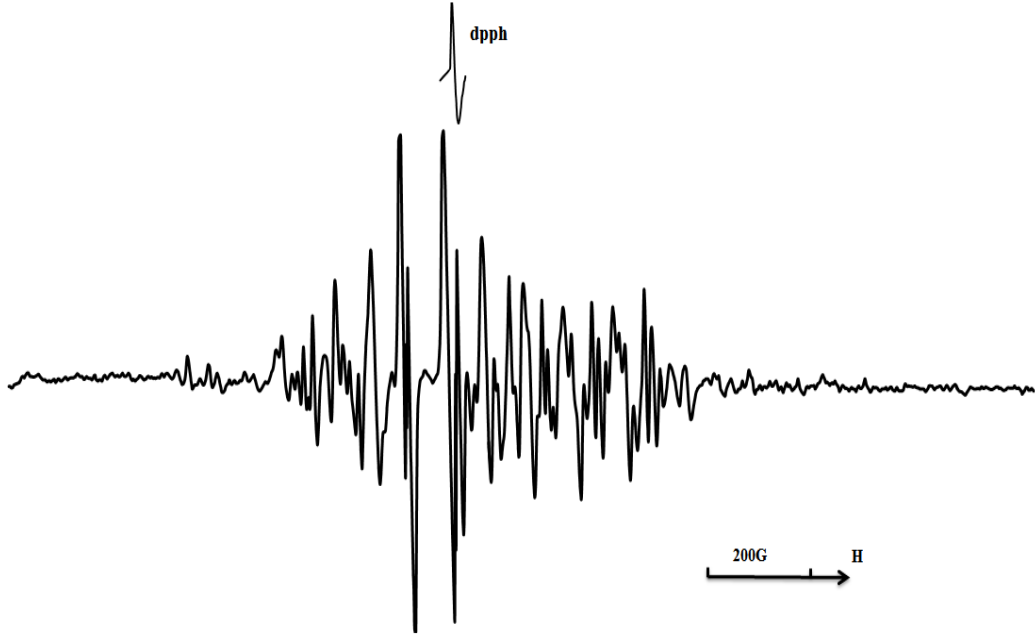


Şekil 4.15: Mn^{2+} iyonu katkılı KBr tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.

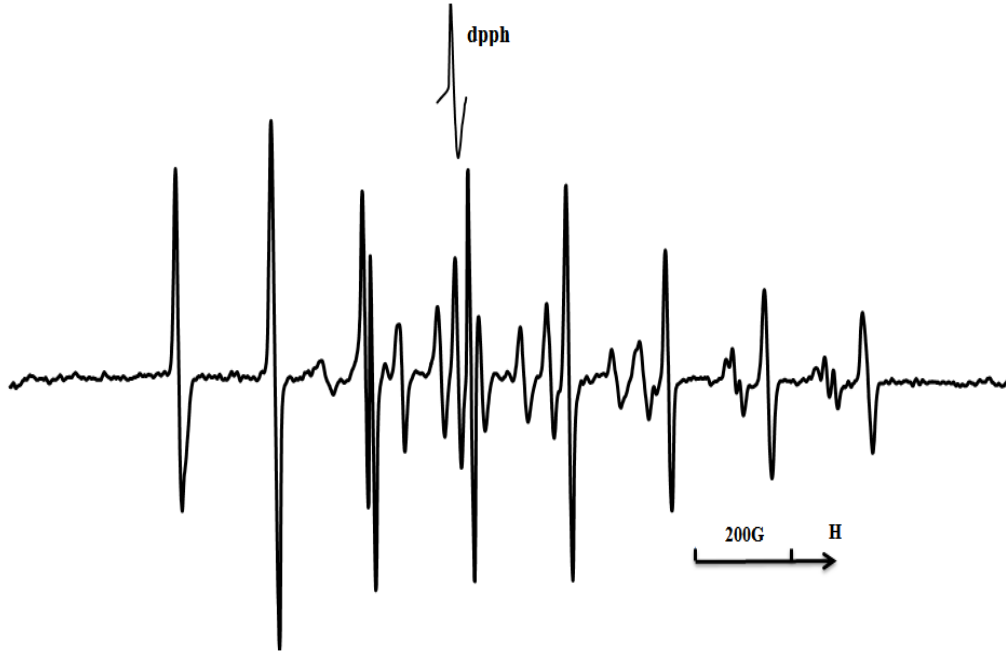
4.2.3. VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di* hidrojen fosfat (KH_2PO_4) tek kristalinin spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.3' de ele alınan otoklav şartlarında yapılan VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di* hidrojen fosfat (KDP) tek kristalinin EPR spektrumları 0^0 ile 180^0 arasında 10^0 aralıklarla birbirine dik üç düzlemde oda sıcaklığında alındı. Şekil 4.16, tetragonal simetrideki birim hücrenin *bc* düzleminde manyetik alanın *c* eksenine paralelken, Şekil 4.17, *ca* düzleminde manyetik alanın *a* eksenine paralelken ve Şekil 4.18, VO^{2+} iyonu katkılanmış KDP tek kristalinin *ca* düzleminde manyetik alanın *a* eksenine ile 170^0 yaparken oda sıcaklığında kaydedilen spektrumları verildi.

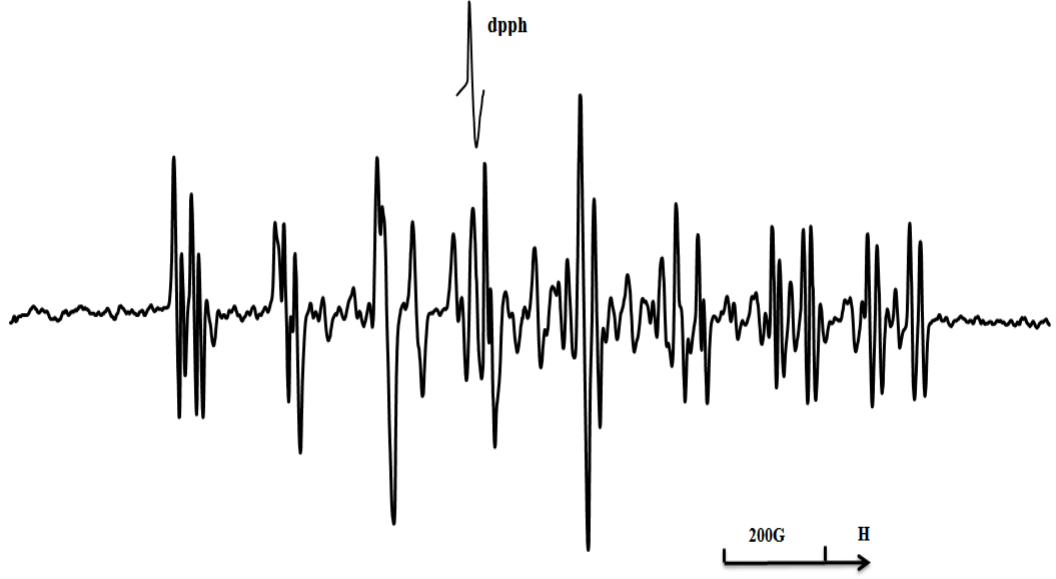
VO^{2+} iyonu katkılanmış KDP' nin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu Şekil 4.19' da, optik soğurma spektrumu Şekil 4.20' de verildi. Çizelge 4.2' de VO^{2+} iyonu KDP tek kristalinin optik soğurma spektrumunda gözlenen 434 nm, 648 nm ve 829 nm değerlerinde gözlenen üç geçiş için enerji birimindeki değerleri ve Çizelge 4.3' de ise VO^{2+} iyonu katkılı KDP tek kristalinin 8 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $(\overline{gg})$ ve $(\overline{AA})$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri verilmektedir.



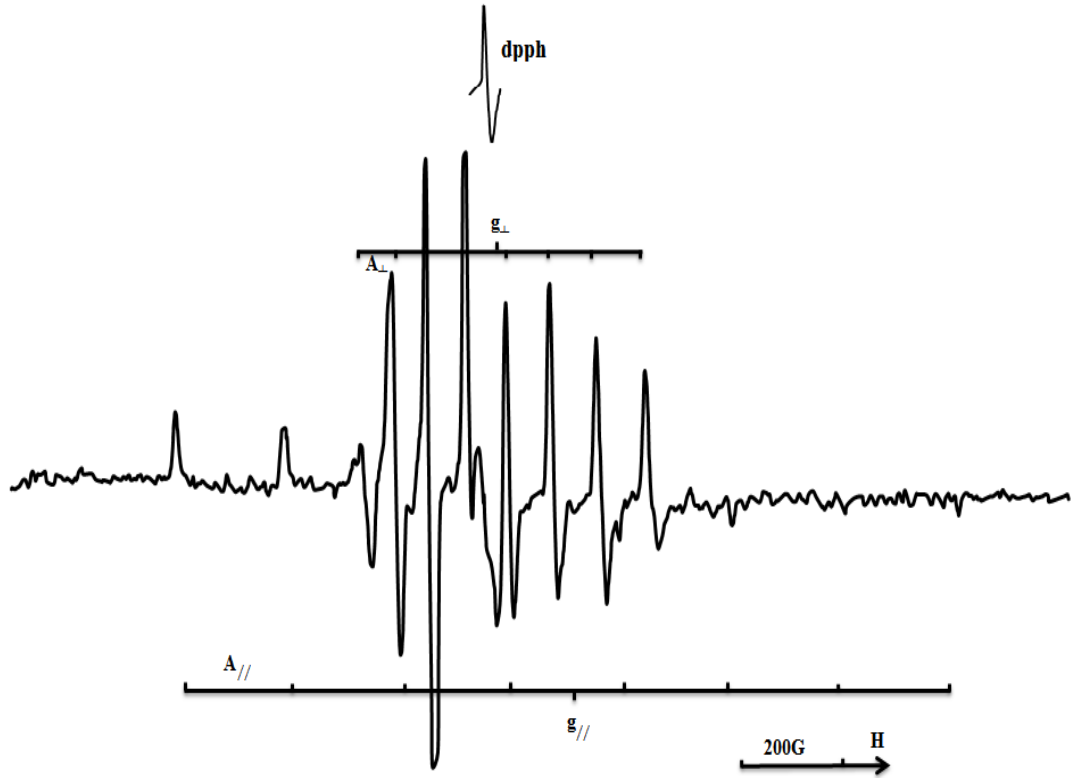
Şekil 4.16: VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin bc düzleminde manyetik alanın c eksenine paralelken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



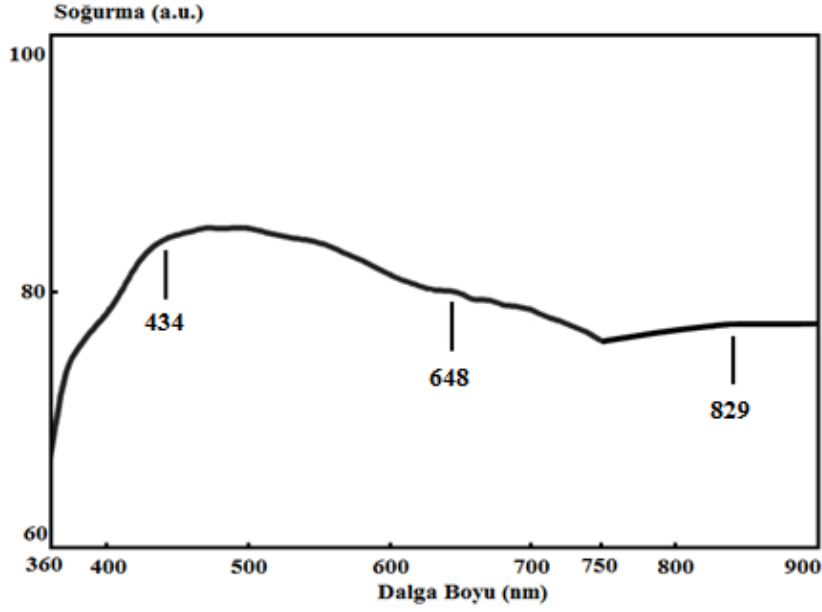
Şekil 4.17: VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin ca düzleminde manyetik alanın a eksenine paralelken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.18: VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin ca düzleminde manyetik alanın a eksenine ile 170° yaparken oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.19: VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KDP' nin oda sıcaklığında kaydedilen toz kristal EPR spektrumu.



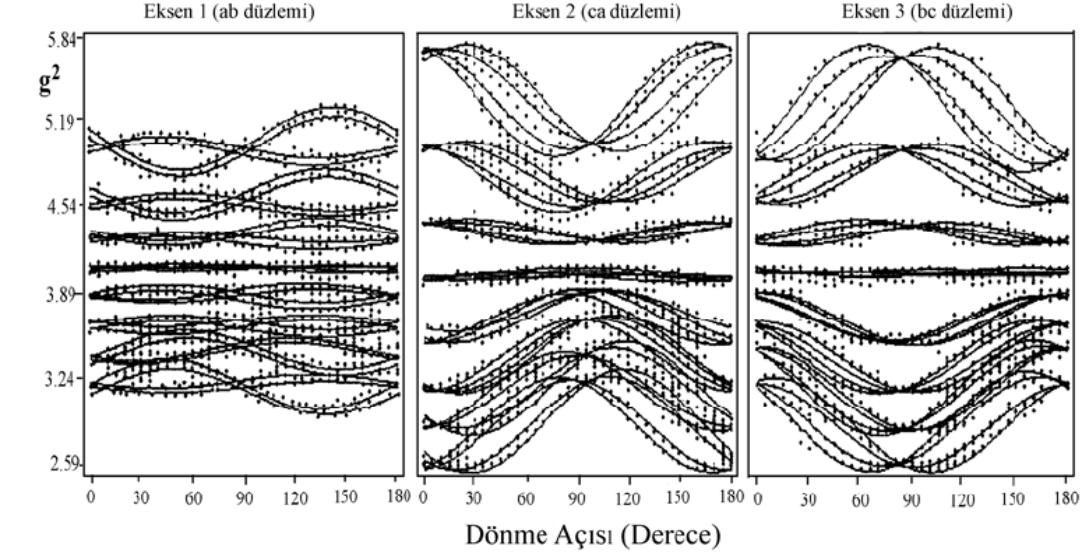
Şekil 4.20: VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KDP tek kristaline ait optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.2: VO^{2+} iyonu katkılı KDP tek kristalinin d-d geçişleri (cm^{-1}).

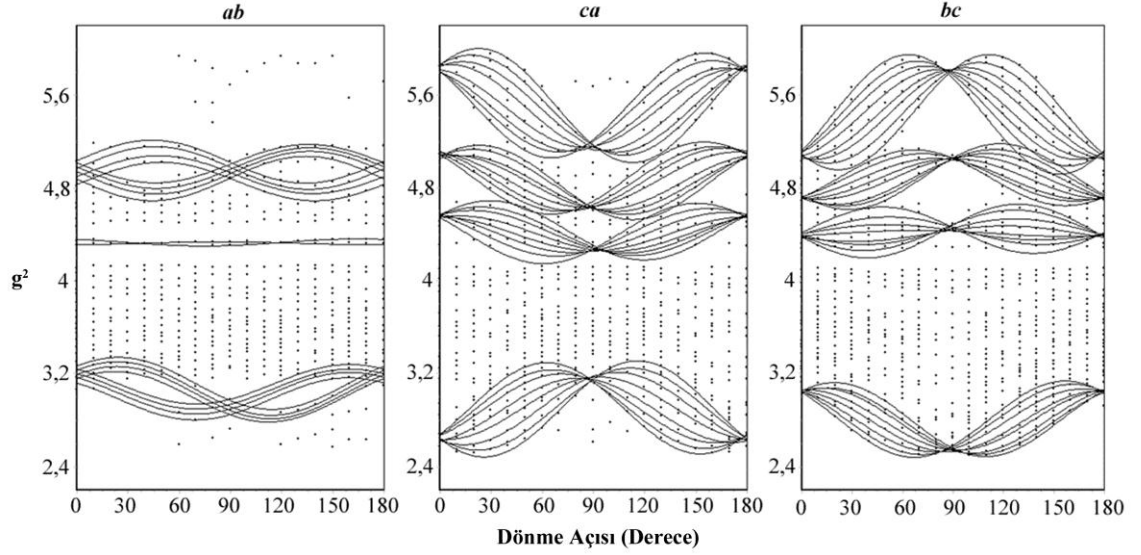
12063	15432	23045	Bu çalışma
11716	14654	22573	Bıyık ve Tapramaz, 2006.

Kesim 4.1.3' de anlatılan yöntemle büyütülen KDP tek kristalinde 8 farklı VO^{2+} merkezli yapı çözümlenebilmiştir. Çözümleme için her üç dik düzlemdeki spektrumlarda gözlenen tüm çizgilerin açıya göre değişimleri bu amaçla yazılmış bir program yardımıyla çizilmiştir (Bıyık, 2006) ve çizgilerin davranışlarına göre sekizli gruplara ayrılmıştır. Oysa ki, daha önce çalışması yapılan KDP tek kristalinde üç düzlemde takibi yapılan 32 çizgi, VO^{2+} merkezlerine ait 4 farklı yer (site) çözümlenebilmiştir (Bıyık, 2006).

Daha önce yapılan çalışmada elde edilen çizgi değişim grafiği ile bu çalışmada elde edilen çizgi değişim grafiği Şekil 4.21.a ve Şekil 4.21.b' de verilmiştir. Bu çalışmada, çizgi sayısının fazla olması nedeniyle tam çözümleme yapılamamıştır. Deneysel EPR parametreleri grafiğin çözülebilen kısmından elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.21: VO^{2+} iyonu katkılandırılmış KDP tek kristalinin g^2 değerlerinin üç farklı düzlemde dönme açısına göre değişimi a) Bıyık (2006), b) bu çalışma.

Aynı programda her bir site' a ait aşırı ince yarılması ve g değerleri belirlenerek esas eksen değerleri bulunmuştur. Elde edilen değerler Çizelge 4.3' de verilmiştir. Bu yapı için spin hamiltoniyeni,

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}S_z I_z + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y) \quad (4.3)$$

olarak verilir. Burada β Bohr manyetonu, $g_{\parallel}$ ve $g_{\perp}$, g tensörünün paralel ve dik bileşenleridir. $A_{\parallel}$ ve $A_{\perp}$, aşırı ince yapı yarılma tensörü paralel ve dik bileşenleridir.

H_x, H_y ve H_z , manyetik alanın bileşenleri ve S_x, S_y ve S_z ve I_x, I_y ve I_z , elektron ve çekirdeğin spin operatörlerinin bileşenleridir.

Aşırı ince yapı yarılma geçişlerinin paralel ve dik bileşenlerinin merkez alan değerleri,

$$H_{\parallel}(m_I) = H_{\parallel}(0) - A_{\parallel}m_I - \left(\frac{63}{4} - m_I^2\right) \frac{A_{\perp}^2}{2H_{\parallel}(0)} \quad (4.4)$$

$$H_{\perp}(m_I) = H_{\perp}(0) - A_{\perp}m_I - \left(\frac{63}{4} - m_I^2\right) \frac{(A_{\parallel}^2 + A_{\perp}^2)}{4H_{\perp}(0)} \quad (4.5)$$

Olarak bulunur. Burada, m_I , vanadyum çekirdeğinin manyetik kuantum sayısıdır ve $\pm 7/2, \mp 5/2, \mp 3/2$ ve $\mp 1/2$ değerlerini alır.

$$H_{\parallel}(0) = \frac{h\nu}{g_{\parallel}\beta} \text{ ve } H_{\perp}(0) = \frac{h\nu}{g_{\perp}\beta} \quad (4.6)$$

h Planck sabiti ve ν mikrodalga frekansıdır. Bu denklemler kullanılarak spin hamiltoniyen parametreleri hesaplanabilir (Chakradhar ve diğ., 2000).

VO^{2+} iyonu yapıda potasyum iyonu yerine geçmektedir ve yük telafisi çevre iyonlarla yani ligand konumundaki PO_4^{3-} grubu oksijen atomları tarafından tamamlanmaktadır. Hidrojen yarılma çizgileri spektrumlarda gözlenememiştir. Buna göre VO^{2+} iyonlarının hidrojen atomları ile köprü kuran oksijen atomlarına yeteri kadar yakın olmadığı söylenebilir.

Daha önce yapılan çalışmada izotropik g değerleri 1,970 ve izotropik aşırı ince yapı yarılma değerleri 113 Gauss civarında bulunmuştur (Bıyık, 2006). Bu çalışmada bulunan 8 site' nin ortalama g değerlerinin hepsi yaklaşık 1,96 ve izotropik aşırı ince yapı yarılma değerleri yaklaşık 136 Gauss civarındadır. Bu çalışmada, VO^{2+} iyonu önceki çalışmada verilen yapıdan farklıdır ve yaklaşık eksensel simetri göstermektedir. Bu durum bozulmuş oktahedral çevrede bulunmaktadır.

Çizelge 4.3:VO²⁺ iyonu katkılı KDP tek kristalinin 8 farklı paramanyetik merkezi için bulunan $\overline{gg}$ ve $\overline{AA}$ tensörleri, özdeğer ve özvektörleri. Değerler eksensel simetrikler ve deney hatası içinde bu değerler ve izotropik değerler de verilmiştir. Manyetik alan ölçüm hassaslığı $\Delta H = \pm 5 \text{ G}$ ’ dır.

Yer I

$(\overline{gg})$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4,035 & 0,180 & -0,402 \\ 0,180 & 3,847 & 0,355 \\ -0,402 & 0,355 & 3,722 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,319 \quad g_x = 2,078$ $g_y^2 = 4,082 \quad g_y = 2,020$ $g_z^2 = 3,203 \quad g_z = 1,789$ $g_{izo} = 1,962$	$0,766 \quad -0,172 \quad -0,618$ $0,448 \quad 0,833 \quad 0,322$ $0,460 \quad -0,524 \quad 0,716$
$(\overline{AA})$ Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 112,380 & -14,437 & 55,195 \\ -14,437 & 143,705 & -14,802 \\ 55,195 & -14,802 & 346,078 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 97,392 \quad A_x = 98,68$ $A_y^2 = 144,876 \quad A_y = 120,36$ $A_z^2 = 359,895 \quad A_z = 189,70$ $A_{izo} = 136,25$	$0,952 \quad 0,233 \quad -0,197$ $-0,211 \quad 0,968 \quad 0,129$ $0,221 \quad -0,081 \quad 0,971$

Yer II

$(\overline{gg})$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4,012 & 0,180 & -0,306 \\ 0,180 & 3,809 & 0,266 \\ -0,306 & 0,266 & 3,721 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,206 \quad g_x = 2,050$ $g_y^2 = 4,019 \quad g_y = 2,004$ $g_z^2 = 3,317 \quad g_z = 1,821$ $g_{izo} = 1,958$	$0,855 \quad 0,043 \quad -0,516$ $0,252 \quad 0,835 \quad 0,488$ $0,452 \quad -0,547 \quad 0,703$
$(\overline{AA})$ Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 111,473 & -15,246 & 41,676 \\ -15,246 & 148,246 & -11,096 \\ 41,676 & -11,096 & 348,745 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 100,667 \quad A_x = 100,33$ $A_y^2 = 151,067 \quad A_y = 122,90$ $A_z^2 = 356,730 \quad A_z = 188,87$ $A_{izo} = 137,36$	$0,951 \quad 0,270 \quad -0,147$ $-0,256 \quad 0,960 \quad 0,107$ $0,171 \quad -0,064 \quad 0,983$

Yer III

$(\overline{gg})$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3,987 & 0,170 & -0,174 \\ 0,170 & 3,800 & 0,198 \\ -0,174 & 0,198 & 3,712 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,098 \quad g_x = 2,024$ $g_y^2 = 3,444 \quad g_y = 1,855$ $g_z^2 = 3,956 \quad g_z = 1,989$ $g_{izo} = 1,956$	$0,902 \quad 0,372 \quad -0,215$ $-0,408 \quad 0,585 \quad -0,700$ $-0,134 \quad 0,720 \quad 0,680$

$(\overline{AA})$ Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 105,675 & -16,814 & 23,145 \\ -16,814 & 147,231 & -8,969 \\ 23,145 & -8,969 & 352,584 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 98,304 \quad A_x = 99,14$ $A_y^2 = 151,921 \quad A_y = 123,25$ $A_z^2 = 355,266 \quad A_z = 188,48$ $A_{izo} = 136,95$	$\begin{matrix} 0,947 & 0,311 & -0,075 \\ -0,306 & 0,948 & 0,077 \\ 0,095 & -0,050 & 0,994 \end{matrix}$

Yer IV

$(\overline{gg})$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3,960 & 0,161 & -0,048 \\ 0,161 & 3,770 & 0,091 \\ -0,048 & 0,091 & 3,730 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,052 \quad g_x = 2,013$ $g_y^2 = 3,597 \quad g_y = 1,896$ $g_z^2 = 3,810 \quad g_z = 1,952$ $g_{izo} = 1,953$	$\begin{matrix} 0,866 & 0,499 & 0,010 \\ -0,388 & 0,686 & -0,615 \\ -0,314 & 0,529 & 0,788 \end{matrix}$
$(\overline{AA})$ Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 106,037 & -14,380 & 0,536 \\ -14,380 & 146,939 & 5,492 \\ 0,536 & 5,492 & 350,805 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 101,469 \quad A_x = 100,73$ $A_y^2 = 151,360 \quad A_y = 123,02$ $A_z^2 = 350,953 \quad A_z = 187,33$ $A_{izo} = 137,02$	$\begin{matrix} 0,953 & 0,302 & -0,008 \\ -0,302 & 0,952 & -0,025 \\ 0,001 & 0,026 & 0,999 \end{matrix}$

Yer V

$(\overline{gg})$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 4,006 & -0,133 & 0,094 \\ -0,133 & 3,826 & -0,007 \\ 0,094 & -0,007 & 3,737 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,098 \quad g_x = 2,024$ $g_y^2 = 3,777 \quad g_y = 1,943$ $g_z^2 = 3,694 \quad g_z = 1,922$ $g_{izo} = 1,963$	$\begin{matrix} 0,869 & -0,432 & 0,236 \\ 0,274 & 0,823 & 0,496 \\ -0,409 & -0,366 & 0,835 \end{matrix}$
$(\overline{AA})$ Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 108,033 & 5,420 & -16,279 \\ 5,420 & 138,260 & 8,906 \\ -16,279 & 8,906 & 359,446 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 105,868 \quad A_x = 102,89$ $A_y^2 = 139,047 \quad A_y = 117,91$ $A_z^2 = 360,824 \quad A_z = 189,95$ $A_{izo} = 136,91$	$\begin{matrix} 0,980 & -0,183 & 0,069 \\ 0,185 & 0,982 & -0,026 \\ -0,063 & 0,038 & 0,997 \end{matrix}$

Yer VI

$(\overline{gg})$ Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3,989 & -0,137 & 0,226 \\ -0,137 & 3,804 & -0,105 \\ 0,226 & -0,105 & 3,774 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,206 \quad g_x = 2,051$ $g_y^2 = 3,731 \quad g_y = 1,931$ $g_z^2 = 3,629 \quad g_z = 1,905$ $g_{izo} = 1,962$	$\begin{matrix} 0,770 & -0,394 & 0,500 \\ 0,407 & 0,908 & 0,088 \\ -0,489 & 0,135 & 0,861 \end{matrix}$

($\overline{AA}$) Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 112,958 & 5,071 & -31,450 \\ 5,071 & 141,752 & 24,126 \\ -31,450 & 24,126 & 347,674 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 106,776$ $A_x = 103,33$ $A_y^2 = 141,245$ $A_y = 118,84$ $A_z^2 = 354,363$ $A_z = 188,24$ $A_{izo} = 136,80$	$\begin{bmatrix} 0,958 & -0,242 & 0,149 \\ 0,254 & 0,964 & -0,073 \\ -0,126 & 0,108 & 0,986 \end{bmatrix}$

Yer VII

($\overline{gg}$) Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3,966 & -0,145 & 0,312 \\ -0,145 & 3,785 & -0,227 \\ 0,312 & -0,227 & 3,783 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,322$ $g_x = 2,078$ $g_y^2 = 3,710$ $g_y = 1,926$ $g_z^2 = 3,501$ $g_z = 1,871$ $g_{izo} = 1,958$	$\begin{bmatrix} 0,688 & -0,432 & 0,582 \\ 0,601 & 0,788 & -0,125 \\ -0,404 & 0,436 & 0,803 \end{bmatrix}$
($\overline{AA}$) Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 117,264 & 5,936 & -44,490 \\ 5,936 & 145,508 & 32,103 \\ -44,490 & 32,103 & 346,205 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 105,153$ $A_x = 102,54$ $A_y^2 = 144,918$ $A_y = 120,38$ $A_z^2 = 358,906$ $A_z = 189,44$ $A_{izo} = 137,45$	$\begin{bmatrix} 0,928 & -0,305 & 0,211 \\ 0,327 & 0,941 & -0,077 \\ -0,175 & 0,141 & 0,974 \end{bmatrix}$

Yer VIII

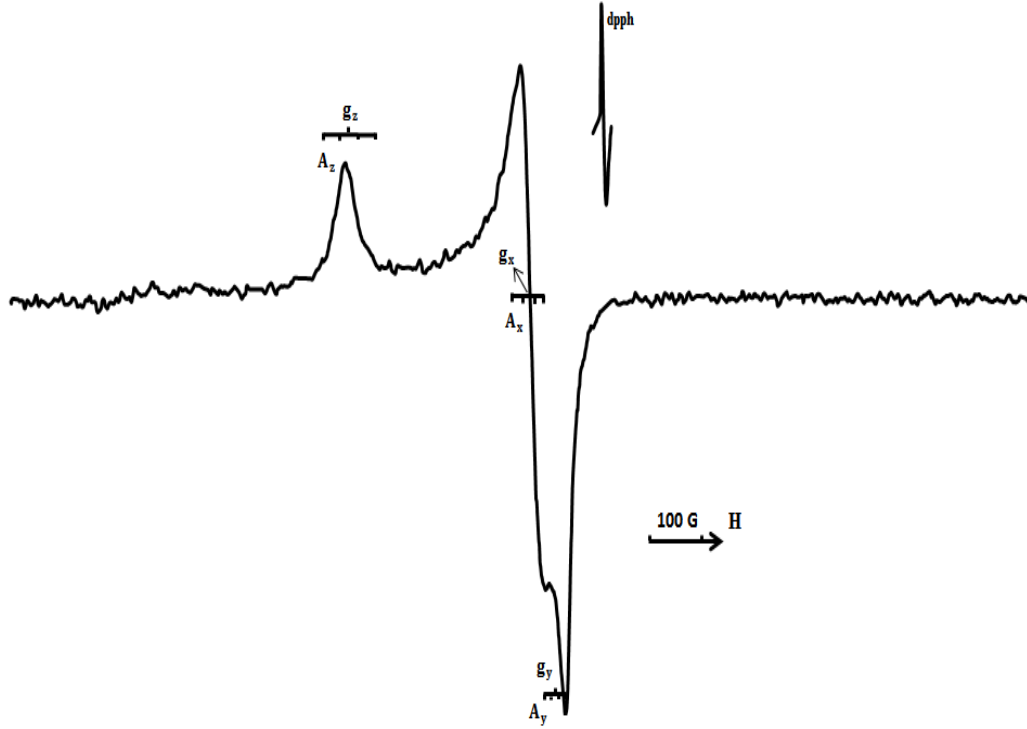
($\overline{gg}$) Tensörü	Özdeğerler	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 3,943 & -0,150 & 0,410 \\ -0,150 & 3,759 & -0,321 \\ 0,410 & -0,321 & 3,789 \end{bmatrix}$	$g_x^2 = 4,440$ $g_x = 2,107$ $g_y^2 = 3,685$ $g_y = 1,919$ $g_z^2 = 3,366$ $g_z = 1,834$ $g_{izo} = 1,953$	$\begin{bmatrix} 0,647 & -0,437 & 0,624 \\ 0,630 & 0,766 & -0,117 \\ -0,427 & 0,469 & 0,772 \end{bmatrix}$
($\overline{AA}$) Tensörü	Özdeğerler (G)	Özvektörler
$\begin{bmatrix} 118,320 & 6,131 & -53,202 \\ 6,131 & 151,425 & 35,197 \\ -53,202 & 35,197 & 343,041 \end{bmatrix}$	$A_x^2 = 102,183$ $A_x = 101,08$ $A_y^2 = 150,370$ $A_y = 122,62$ $A_z^2 = 360,233$ $A_z = 189,79$ $A_{izo} = 137,83$	$\begin{bmatrix} 0,924 & -0,291 & 0,246 \\ 0,320 & 0,943 & -0,084 \\ -0,208 & 0,156 & 0,965 \end{bmatrix}$

4.2.4. Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

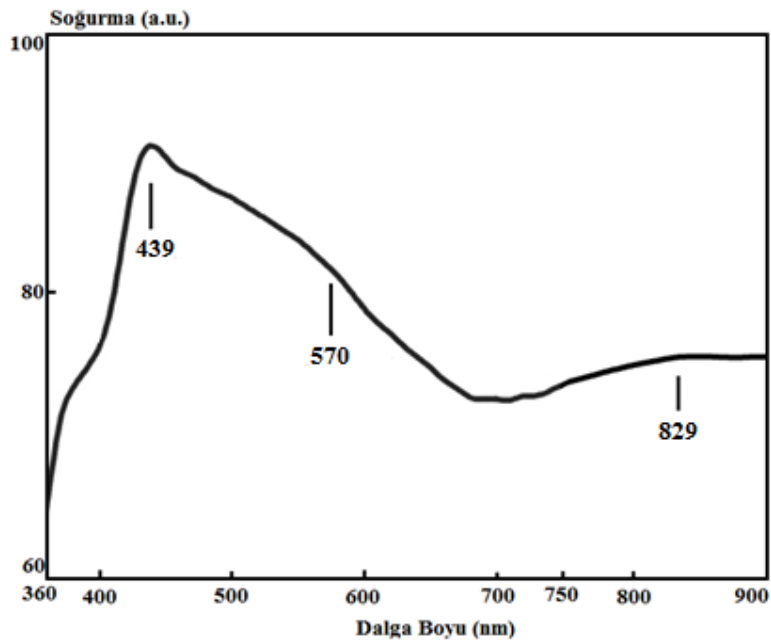
Kesim 4.1.4' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 100 bar basınç ve 20 $^{\circ}C$ elde edilmiş olan Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat' ın toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.22, Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu görülmektedir. Numunenin +160 $^{\circ}C$ ' den -160 $^{\circ}C$ ' ye kadar kaydedilen spektrumlarında herhangi bir değişim gözlenemedi. Şekil 4.23' de verilen optik soğurma spektrumunda ise, 439 nm, 570 nm ve 829 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Çizelge 4.4: Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	A_x	A_y	A_z	A_{izo}	g_x	g_y	g_z	g_{izo}
+160	17	20	35	24	2,099	2,054	2,359	2,170
Oda Sıcaklığı	20	18,5	40	26	2,091	2,058	2,334	2,161
-160	17	18,5	32	22,5	2,093	2,047	2,341	2,160



Şekil 4.22: Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.23: Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.

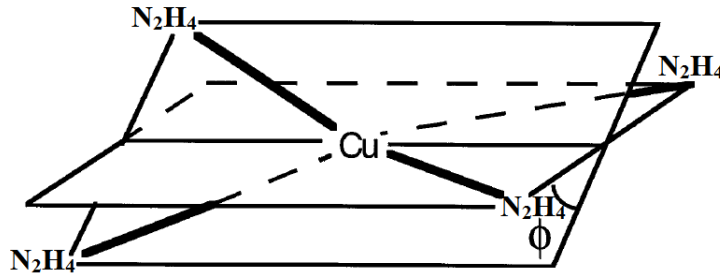
Otoklavda yapılan katı reaksiyon sonunda, Cu^{2+} iyonunun örgü içinde bağ yaptığı gözlenmiştir. Ancak oluşan yapı, bir çözücünde (burada su) çözüldüğünde tekrar ayrılmaktadır. Dolayısı ile oluşan bağ oldukça zayıf ve iyonik olmalıdır. Hem bu durum ve hem de Şekil 4.22’ de verilen spektrumdan oluşan yapının ve Cu^{2+} iyonuna literatürde verilen yaygın yapıdan farklı olduğunu göstermektedir. Spektrumdan ölçülen g ve aşırı ince yapı yarıлма değerleri çok az bozulmuş eksenel bir yapıya aittir (Çizelge 4.4). Burada en dikkat çekici olan durum, g değerinin genelde gözlenen Cu^{2+} iyon merkezli kompleks yapılara yakın değerlerde olmasına karşın aşırı ince yapı yarıлма değerlerinin A_z bileşeni ya da iyi bir yaklaşımla manyetik alanın simetri eksenine paralel olduğu durumda küçük olmasıdır. Dik konumda ölçülen değerler diğer çalışmalarda bulunan dik bileşen değerlerle benzerlik göstermektedir (Sougandi ve diğ., 2004; Mithira ve diğ., 2007; Natarajan ve diğ., 2008).

Aşırı ince yapı yarıлmasının z eksenini boyunca gözlenen değerinin küçük olmasının nedeni, elektron yoğunluğunun merkez Cu^{2+} iyonunda bu doğrultuda azaldığını göstermektedir. Bu durum Cu^{2+} merkezli yapılarda sık karşılaşılmayan bir durumdur. Öte yandan xy düzleminde aşırı ince yapı yarıлması başka çalışmalarda elde edilen değerlerle hemen hemen aynıdır (Sougandi ve diğ., 2004; Mithira ve diğ., 2007; Natarajan ve diğ., 2008).

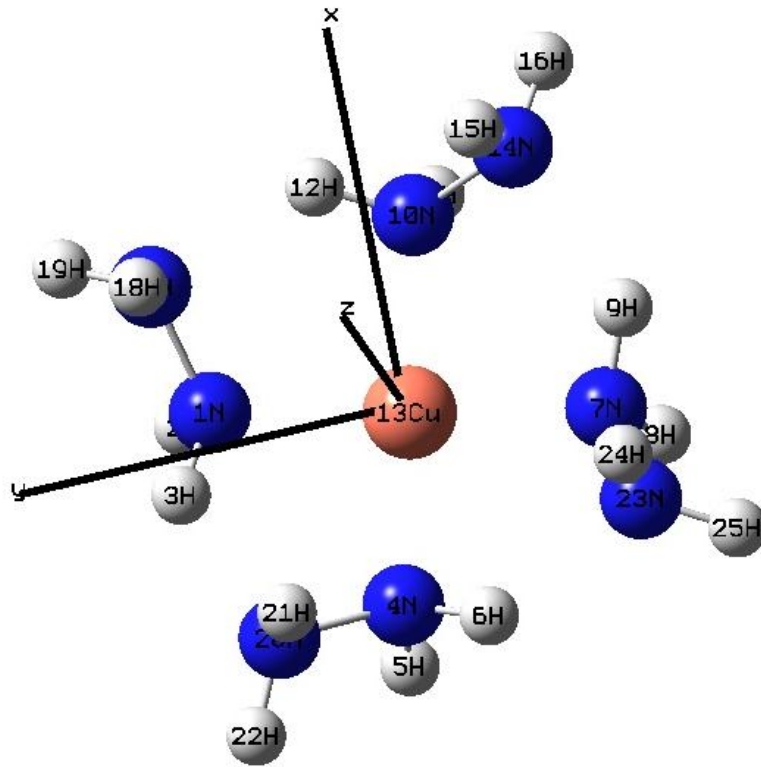
Cu^{2+} iyonunun oluşturduğu kompleks yapılardan bozulmuş oktahedral (Hoffmann ve diğ., 1997; Reddy ve diğ., 2010), tetrahedral (Devi ve diğ., 2008; Wojciechowska ve diğ., 2010), D_{2d} (Hoffman ve Goslar, 1982) ve C_{4v} (Lemos ve diğ., 2000; Boobalan ve Sambasiva Rao, 2010; Reddy ve diğ., 2010) için yapılan moleküler yörünge hesaplamalarının hiçbirisi kabul edilebilir bir sonuç vermemiştir. Bunun üzerine, GAUSSIAN 03 yazılımında yoğunluk fonksiyoneli teorisinde (DFT) B3LYP/6-31G Metot/Baz seti kombinasyonunu kullanarak hazırlanan 20 model üzerinde moleküler hesaplamalar yapılmıştır. Modellerin oluşturulmasında, bu alanda çalışma yapmış olan Hoffmann ve Goslar (1982)’ nin çalışmaları dikkate alınmıştır. Hesaplamaya alınan Cu^{2+} iyonu ve ligandların yapısının oluşumuna katkıda bulunan elektronları ve yörüngelerini dikkate alındığında herbir işlemin oldukça uzun zaman alacağı açıktır. Bu şekilde oktahedral, tetrahedral, kare düzlem ve bunların bozulmuş biçimleriyle bütün modeller için hesaplama yapılmıştır. Model yapılar içinde deneysel değerlerle yakın sonuçlar vermesi nedeniyle tetrahedrale

doğru hafif bozulmuş kare düzlem yapı üzerine gidilmiştir (Şekil 4.24). Diğer yapılar deneysel değerlerden oldukça farklı sonuçlar üretmektedir.

Deneysel değerler Çizelge 4.4’ de verilmiştir. Oda sıcaklığında izotropik aşırı ince yapı yarılmaması ile hesaplamadan bulunan aşırı ince yapı yarılmaması uyum içindedir. Aynı bağ uzunluklarının değişmesi ile aşırı ince yapı yarılmaması hemen hemen kararlı kalmaktadır. Ancak izotropik g değeri, bağ uzunluklarının artması ile deneysel değerlere yaklaşmaktadır. Çizelge 4.5’ de B3LYP/6-31G Metot/Baz seti kombinasyonu ile yapılan hesaplamalarda, bağ uzunlukları arttıkça izotropik g değeri uyumu iyileşmektedir. Ancak, işlem zamanı çok uzun olduğundan, burada bağ uzunluğu 2,125 Å değerine kadar artırılabilmiştir. Daha büyük uzunluklarda işlemde yakınsama problemi yaşanmıştır. Belirlenen baz setlerinde, kullanılan bilgisayar yetersiz kalmıştır ve işlemler bir noktada kesilmiştir. Önerilen model yapısı Şekil 4.25’ de verilmiştir. Hesaplanan modelde, Cu-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik Şekil 4.26’ da enerji değerlerinin değişimine ait grafik ise Şekil 4.27’ de verilmiştir.



Şekil 4.24: Cu^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat’ ın bozulmuş kare düzlem yapı gösterimi.

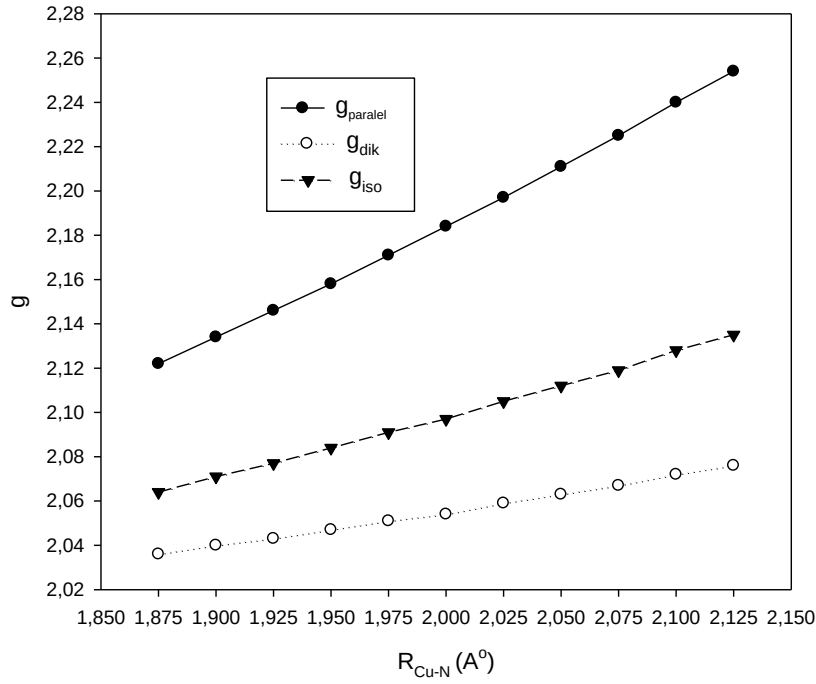


Şekil 4.25: Kare düzlem yapı için optimize edilmiş geometrinin (UB3LYP/6-31G metod baz seti kombinasyonunda) şematik gösterimi.

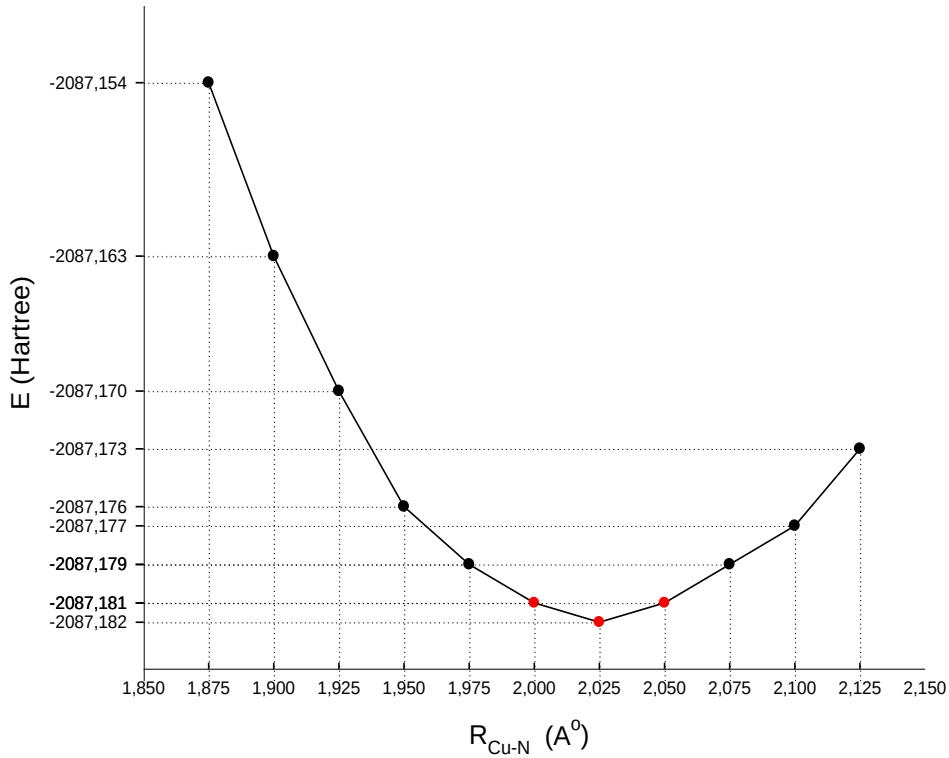
Çizelge 4.5: Cu^{2+} iyonunun izotropik aşırı ince yapı değeri ve g değerlerinin değişimleri.

$R_{\text{Cu-N}} (\text{\AA})$	$^{\text{Cu}}A_{\text{iso}}(\text{G})$	g_{paralel}	g_{dik}	g_{iso}	E(hartree)
1,875	32,2	2,122	2,036	2,064	-2,087,154
1,900	32,8	2,134	2,040	2,071	-2,087,163
1,925	33,3	2,146	2,043	2,077	-2,087,170
1,950	33,9	2,158	2,047	2,084	-2,087,176
1,975	34,4	2,171	2,051	2,091	-2,087,179
2,000	34,8	2,184	2,054	2,097	-2,087,181
2,025	35,3	2,197	2,059	2,105	-2,087,182
2,050	35,7	2,211	2,063	2,112	-2,087,181
2,075	36,1	2,225	2,067	2,119	-2,087,179
2,100	36,5	2,240	2,072	2,128	-2,087,177
2,125	36,9	2,254	2,076	2,135	-2,087,173
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.

Oluşan kompleks yapıda Cu^{2+} iyonu, hidrazinum grubunda N atomu üzerinden bağlanmaktadır. Bağlanma sırasında bozulmuş kare düzlemin karşılıklı ligand N atomlarına bağlı H atomları düzlemin aynı tarafındayken diğer iki karşılıklı H atomları da düzlemin diğer tarafındadır. Bu yapıdan kaynaklanan iyonik etkileşmeler sonunda yapı kare düzlemden bozulmaktadır.



Şekil 4.26: Cu-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik.



Şekil 4.27: Cu-N bağ uzunluğu ile enerji değerlerinin değişimine ait grafik.

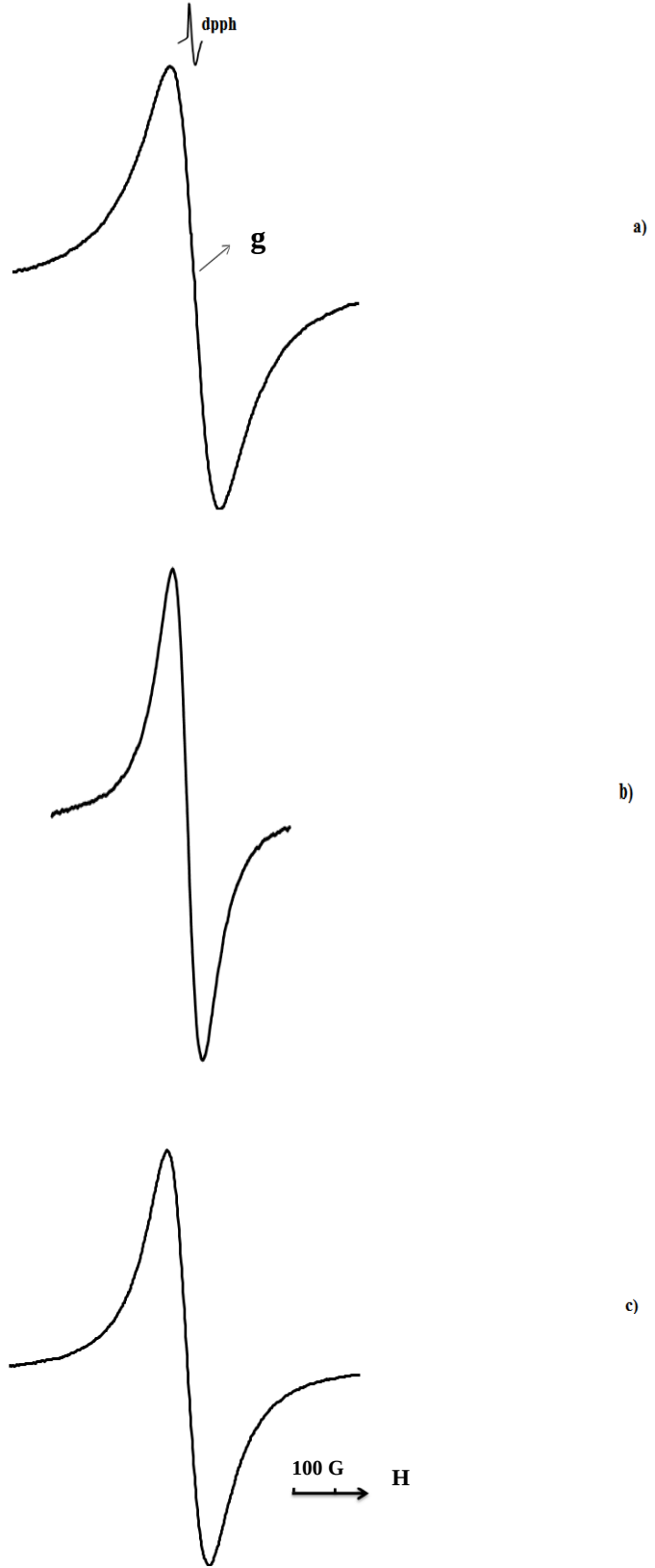
Tablodaki değerlerden görüldüğü üzere denge bağ uzunluğu (2,025Å) civarında bakırın aşırı ince yapı değeri önemli ölçüde değişmezken g nin paralel, dik

ve izotropik değerleri bağ uzunluğuna bağlı olarak fark edilir biçimde değişmektedir. Hesaplamaya devam edilemediği için daha büyük bağ uzunluğu için hesaplama yapılamamıştır. g' nin paralel ve dik bileşenleri deneysel değerlerle tam bir uyum sağlamazken ortalama değer bu uyuma doğru yaklaşmaktadır. Bunun nedeni, hesaplamanın yalıtılmış molekül üzerinden yapılmasıdır. Halbuki deneysel ölçümler molekül kristal örgüde bağlı durumda alınmalıdır. Bu durum paralel-dik bileşenlerde farklılıklar oluştururlar. Ortalama değer her durumda değişmez. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü g' deki kaymalara neden olan spin-yörünge etkileşimleri moleküler geometriye hassas bir şekilde bağlıdır. Denge bağ uzunluğu civarında, teorik olarak hesaplanan aşırı ince yapının izotropik değerleri deneysel değerlerle bir ölçüde uyum içindedir. g' nin paralel bileşeni ve izotropik bileşeni de deneysel değerlerle uyum içinde, g' nin dik bileşeninde ise hafif sapmalar vardır. Aslında çiftlenmemiş elektron bakıra yakın N çekirdeği ile de etkileşmektedir. Bu azotlara ait aşırı ince yapı değerleri 8 Gauss civarında olmalıdır. Cu ve N atomlarının uzun bağ etkileşimi neticesinde çiftlenmemiş elektron zamanının çoğunluğunu tamamıyla Cu^{2+} iyonu yakınlarında geçiremediği için beklenen yaklaşık 100 Gauss mertebesindeki yarılmalara gözlenememiştir. Bu durum alışılmışın dışındadır.

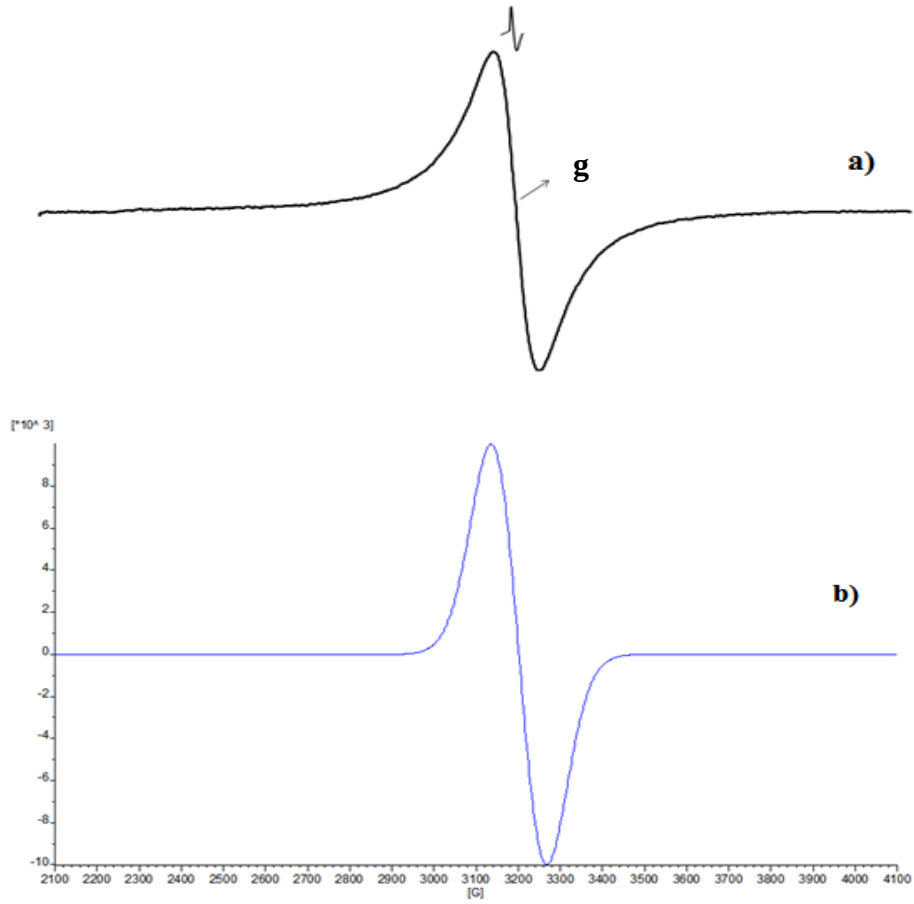
Düşük sıcaklıklarda, sıcaklık değişimlerinde hareketliliğin durması dışında önemli bir fark gözlenemedi. Spektrum, sıcaklıkla ciddi bir değişim göstermemekte ve $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında EPR parametreleri aynı kalmaktadır.

4.2.5. Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

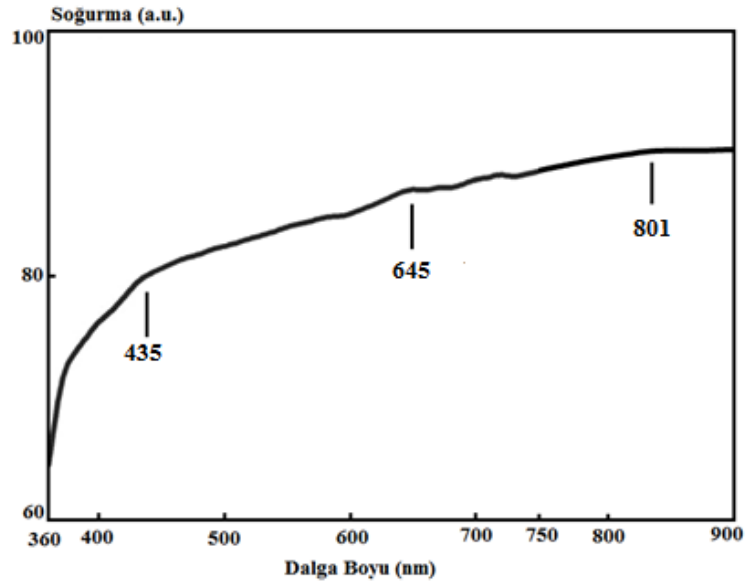
Kesim 4.1.5' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 50 bar basınç ve $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat toz EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedilmiştir. Şekil 4.28.a, toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, Şekil 4.28.b, $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, Şekil 4.28.c, $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ve Şekil 4.29' da, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu ve bu spektrumun simülasyonu verilmiştir. Şekil 4.30' de ise yapıya ait verilen optik soğurma spektrumunda 435 nm, 645 nm ve 801 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi. Mn^{2+} iyonunun aşırı ince yapı yarılmaları çok küçük olduğundan bir zarf oluşturmuştur ve çözümlenememiştir. Bunun yerine A ve g değerleri değerlendirme için verilmiştir.



Şekil 4.28: Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+160^\circ\text{C}$ ' de, c) -160°C ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.29: Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) simülasyonu.

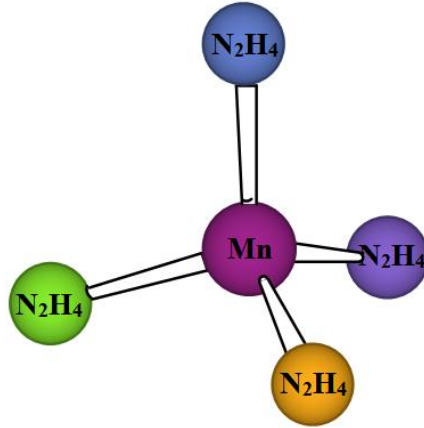


Şekil 4.30: Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.

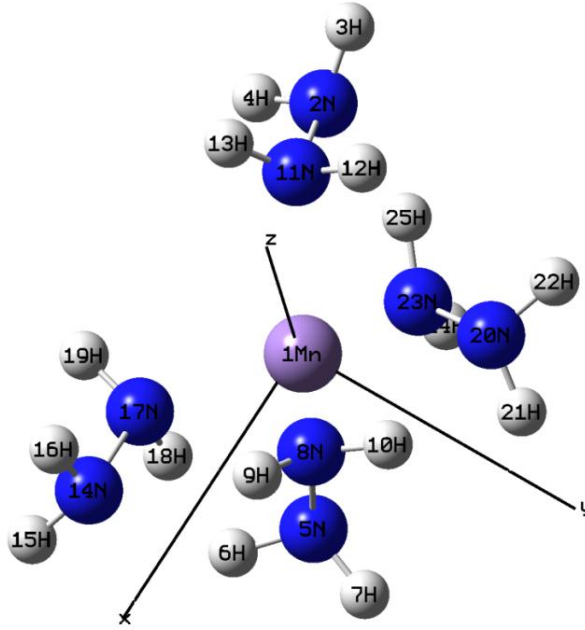
Çizelge 4.6: Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarıлма değerleri D ve E.

T ($^{\circ}C$)	A	g	D	E
+160	80	2,003		
Oda Sıcaklığı	92,5	2,003	27,5	8
-160	90	2,003		

Hidrazin ve mangan (Mn^{+2}) içeren yapıyı belirlemek için DFT’ de B3LYP/6-31G Metot/Baz seti kombinasyonu kullanılarak teorik modelleme yapılmıştır. Yapının toplam yükü +2 ve spin çok katlılığı altılı (6)’ dır. Bunun için Hoffmann ve Goslar (1982)’ nin bu konuda yaptığı çalışma dikkate alınarak merkezdeki Mn^{2+} iyonunun azot atomlarından birisi üzerinden bağlandığı altılı ve dörtlü koordinasyon yapıları oluşturulmuştur. Bunların içinden dörtlü koordinasyona sahip yapılar optimizasyonda sürekli tetrahedral yapıya doğru eğilim göstermiştir (Şekil 4.31). Buradan hareketle tetrahedral yapı için başlangıçta 4 tane amin grubunu manganın etrafına tetrahedral simetride yerleştirilerek geometri optimizasyonu hesaplamasını yapıp optimize edilmiş ve yapı belirlenmiştir. Geometrik optimizasyon sonucu tetrahedral simetrisinin biraz bozulduğu gözlenmiştir. Fakat yapı genel olarak tetrahedral simetride durmaktadır. Hesaplanan değerler Çizelge 4.7’ de ve önerilen model yapısı ise Şekil 4.32’ de verilmiştir.



Şekil 4.31: Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat’ ın tetrahedral yapı gösterimi.

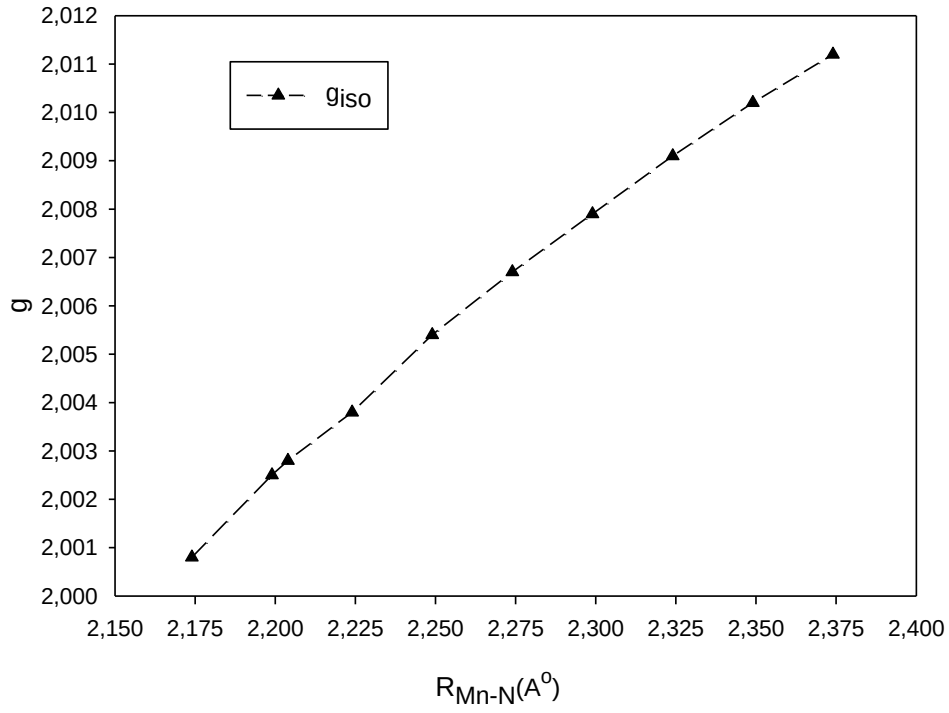


Şekil 4.32: Tetrahedral yapı için optimize edilmiş geometrinin (UB3LYP/6-31G metot baz seti kombinasyonunda) şematik gösterimi.

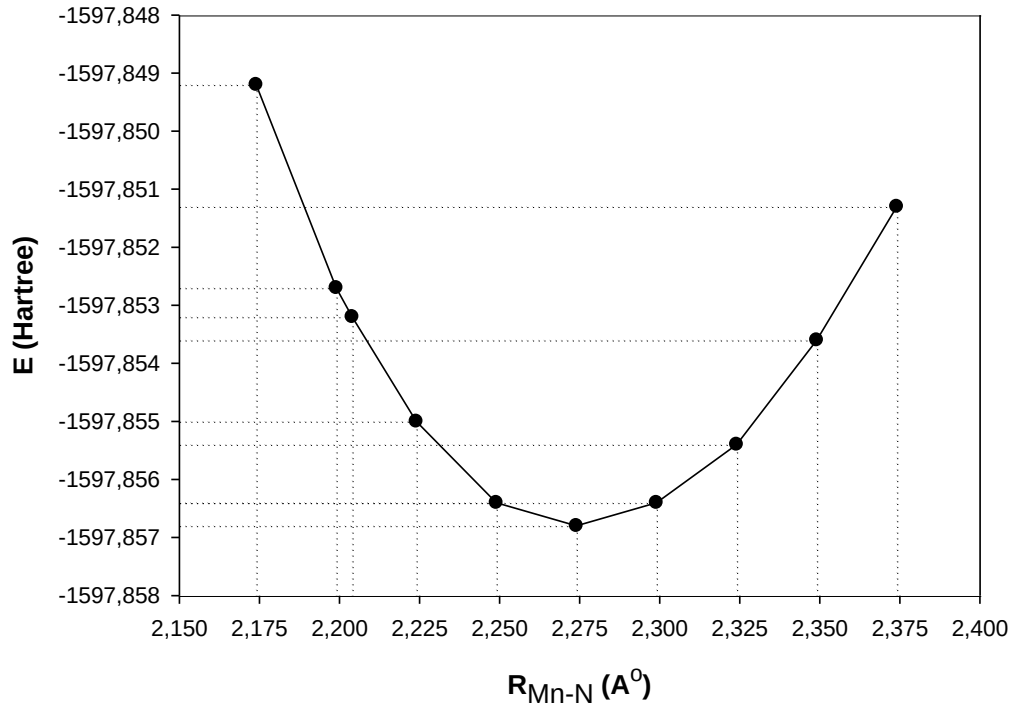
Geometri optimizasyonu hesaplaması sonucu elde edilen bağ uzunluğu değerleri başlangıç alınarak Mn-N atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 0,025 Å azaltılarak ve artırılarak farklı yapılar elde edilmiştir. Elde edilen her yapı için, Manganın izotropik aşırı ince yapı değerini ve izotropik g değerleri hesaplanmıştır ve değerler Çizelge 4.7’ de verilmiştir. Mn-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik Şekil 4.33’ de enerji değişimlerine ait grafik ise Şekil 4.34’ de verilmiştir. Çizelge 4.7’ de vurgulanan değerler optimize edilmiş yapıdaki değerlerdir (burada bağ uzunluklarını Å olarak, aşırı ince yapı sabitinin izotropik değerlerini de Gauss olarak verilmiştir).

Çizelge 4.7: Mn^{2+} nin izotropik aşırı ince yapı değeri (Gauss) ve g değerlerinin bağ uzunluklarına göre değişimleri.

R(Mn-N8)	R(Mn-N17)	R(Mn-N11)	R(Mn-N23)	$A_{iso}(Mn)$	g_{iso}	E(hartree)
2,174	2,182	2,179	2,124	38.16	2,0008	-1597,8492
2,199	2,207	2,204	2,149	38.20	2,0025	-1597,8527
2,204	2,212	2,209	2,154	38,25	2,0028	-1597,8532
2,224	2,232	2,229	2,174	38.30	2,0038	-1597,8550
2,249	2,257	2,254	2,199	38,40	2,0054	-1597,8564
2,274	2,282	2,279	2,224	38,50	2,0067	-1597,8568
2,299	2,307	2,304	2,249	38,54	2,0079	-1597,8564
2,324	2,332	2,329	2,274	38,62	2,0091	-1597,8554
2,349	2,357	2,354	2,299	38,71	2,0102	-1597,8536
2,374	2,382	2,379	2,324	38,81	2,0112	-1597,8513



Şekil 4.33: Mn-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik.



Şekil 4.34: Mn-N bağ uzunluğu ile enerji değerlerinin değişimine ait grafik.

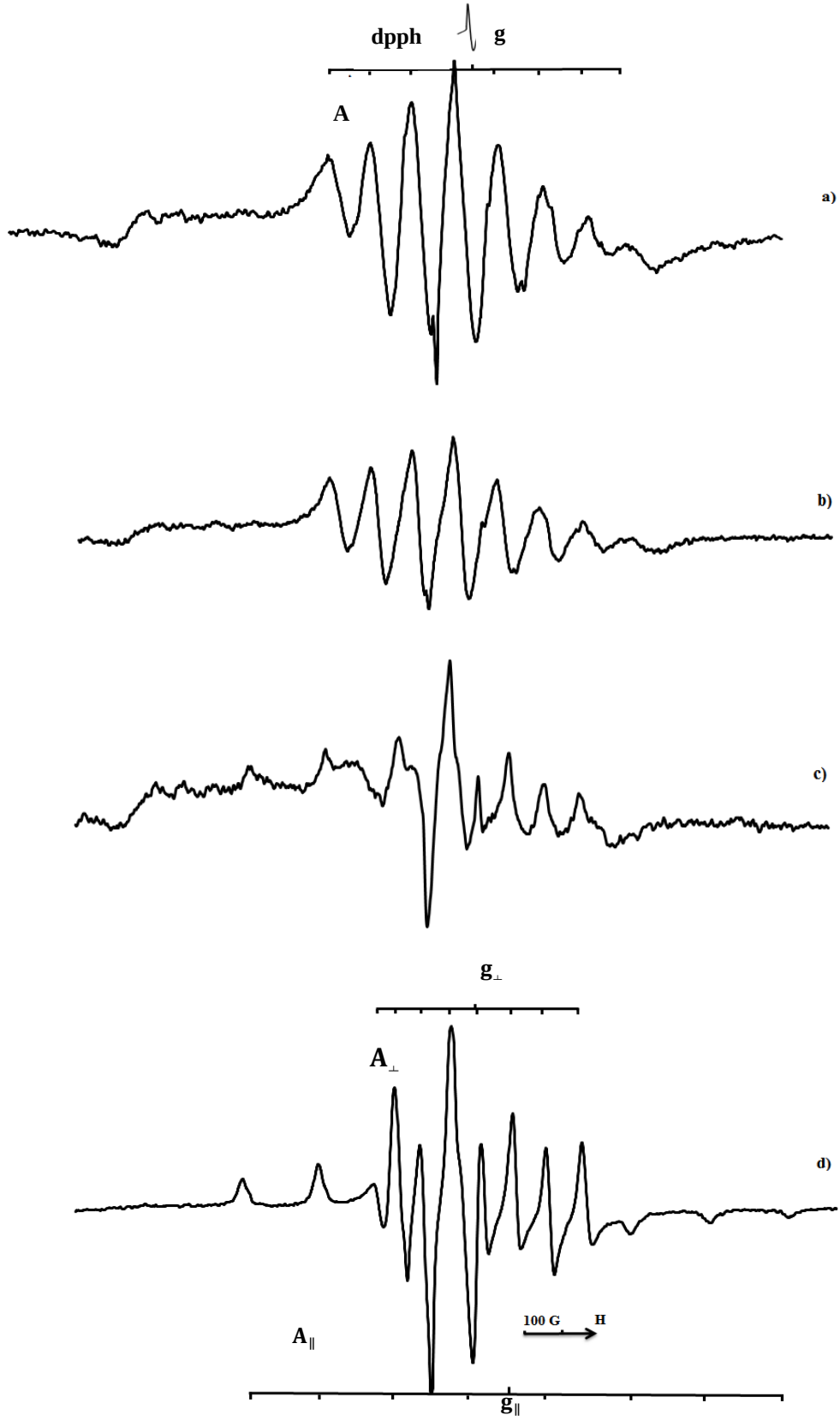
Mn^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat toz kristal EPR spektrumunda oda sıcaklığında kaydedilen $g = 2,003$ olarak ölçüldü. Sıfır alan yarılma değerleri ise simülasyon programı yardımıyla, $D = 27,50$ Gauss ve $E = 8$ Gauss olarak belirlendi. Çizelge 4.7’ de Mn-N bağ uzunluklarının farklı olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kısmen çevresel etkiden olabileceği gibi, ligand konumundaki N_2H_4 grubunda bir N atomuna bağlı iki hidrojen atomunun farklı yönelimlerde bulunması ve yük dağılımını etkilemesidir. Bu etki sonuçta bağ uzunluklarına yansımaktadır. Benzer çalışmalar yapıyı analitik biçimde çözmeye çalışmıştır (Hoffmann ve Goslar 1982).

4.2.6. VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfatın ($H_6N_2O_4S$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

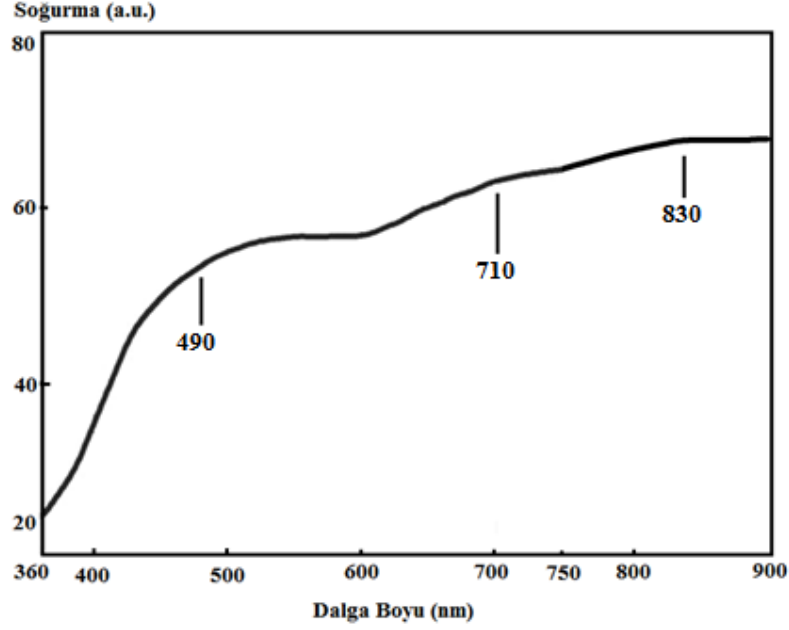
Kesim 4.1.6’ da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 48 bar basınç ve $245\ ^\circ C$ sıcaklıkta elde edilmiş olan VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat’ın toz EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedilmiştir. Şekil 4.35’ de, VO^{2+} iyonu katkılanırılmış hidrazinum sülfat toz EPR spektrumunun sırasıyla, oda sıcaklığında, $+120\ ^\circ C$ ’ de, $+130\ ^\circ C$ ’ de ve $-160\ ^\circ C$ ’ de kaydedilen EPR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.36’ da verilen optik soğurma spektrumunda 490 nm, 710 nm ve 830 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Çizelge 4.8: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^\circ C$)	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}
+130	90	90	90	2,000	2,000	2,000
Oda Sıcaklığı	111,5	111,5	111,5	1,987	1,987	1,987
-160	76	200	117,3	1,990	1,980	1,987

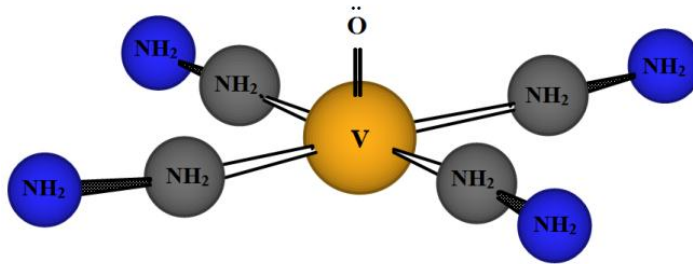


Şekil 4.35: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +120 °C' de, b) +130 °C' de, d) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.

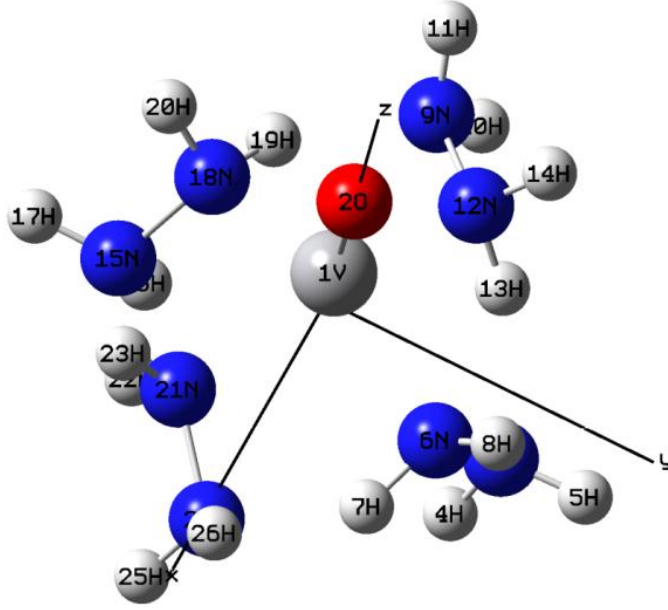


Şekil 4.36: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.

Hidrazin ve VO^{2+} içeren yapı DFT’ de B3LYP/6-31G Metot/Baz seti kombinasyonu kullanılarak kare düzlem yapıdan oktahedral yapıya kadar çok sayıda modelleme yapılmıştır. Modeller içinden deneysel değerlere en yakın sonuç veren kare piramit yapının optimizasyonu ile elde edilen yapı üzerine gidilmiştir (Şekil 4.37). Yapının toplam yükü +2 ve spin çok katlılığı dublet (2)’ dir. Kare piramit yapı için başlangıçta 4 tane N_2H_4 grubunu VO^{2+} nin etrafına kare düzlem simetride yerleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu sonucu kare piramit simetri biraz bozulmuştur. Fakat, genel olarak yapı kare düzlem simetridedir. Hesaplanan değerler Çizelge 4.9’ da ve önerilen model yapısı ise Şekil 4.38’ de verilmiştir.



Şekil 4.37: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat’ ın kare piramit yapı gösterimi.



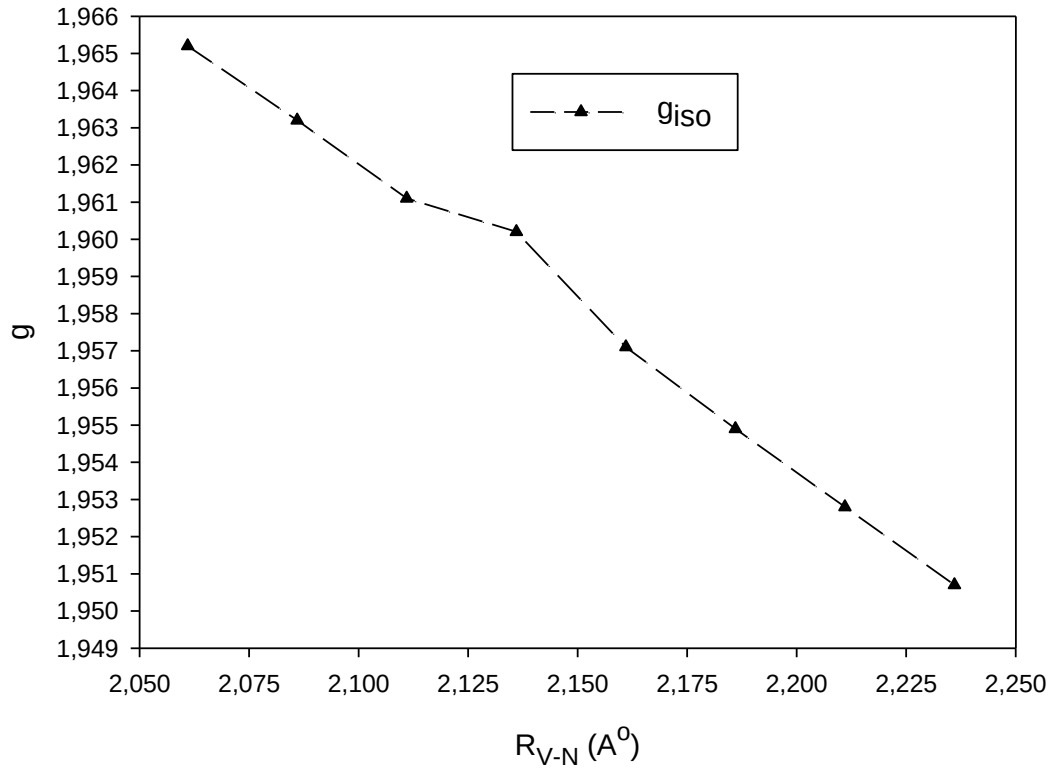
Şekil 4.38: Kare piramit yapı için optimize edilmiş geometrinin (UB3LYP/6-31G metot baz seti kombinasyonunda) şematik gösterimi.

Vanadyum atomu ile amin gruplarının vanadyuma yakın azot atomları arasında optimize edilmiş (UB3LYP/6-31G metot/baz seti kombinasyonunda) yapıdaki denge bağ uzunluğu değerleri birbirinden farklı uzunluklarda çıkmıştır. Aşağıda verilen bağ uzunluklarından V1-N6 ile V1-N18 birbirine eşit, V1-N12 ile V1-N21 birbirine eşit çıkmıştır. Şekil 4.38' e bakılırsa eşit olanlar V1 atomunun merkezde olduğu ekvatorial düzlemde karşılıklı köşelerdedir. Bunun nedeni, oksijen atomu üzerindeki iki valans elektron çiftinin oluşturduğu düzlemsel yük geometrisinin, bağ uzunluğu 2,155 Å olan ligandları iterken, bağ uzunluğu 2,136 Å olan diğer iki ligandı daha az itmesidir. Hesaplanan modelde, VO-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik Şekil 4.39' da enerji değerlerinin değişimine ait grafik ise Şekil 4.40' da verilmiştir.

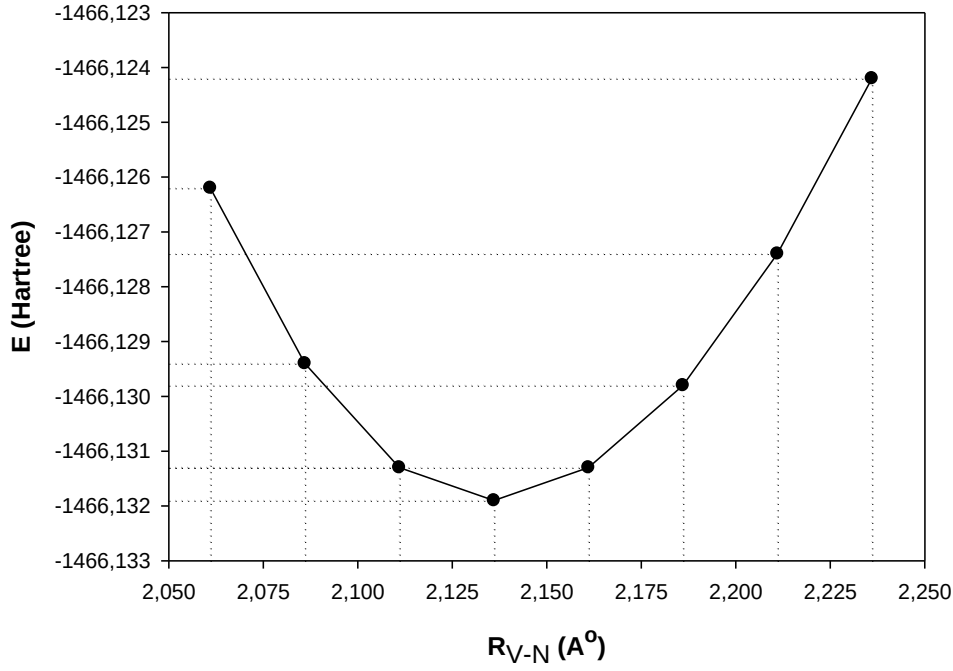
DFT' de B3LYP/6-31G Metot/Baz seti kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu hesaplamaları sonucu bulunan V-N bağ uzunluğu değerlerinin her birini aynı anda 0,025 Å' luk adımlarla azaltıp artırarak elde edilmiş her yapı için, VO^{2+} nin izotropik aşırı ince yapı değerleri ve izotropik g değerleri hesaplanmıştır. Değerler ise Çizelge 4.9' daki gibi çıkmıştır. Bu çizelgede vurgulanan değerler optimize edilmiş yapıdaki değerlerdir. (bağ uzunlukları Å olarak, aşırı ince yapı sabitinin izotropik değerleri de Gauss olarak verilmiştir).

Çizelge 4.9: VO^{2+} nin izotropik aşırı ince yapı değeri (Gauss) ve g değerlerinin bağ uzunluklarına göre değişimleri.

<u>R(V1-N6)</u>	<u>R(V1-N12)</u>	<u>R(V1-N18)</u>	<u>R(V1-N21)</u>	<u>A(V)iso</u>	<u>giso</u>	<u>E(hartree)</u>
2,036	2,056	2,035	2,055	18,14	1,8971	-1466,1214
2,061	2,081	2,060	2,080	17,89	1,9652	-1466,1262
2,086	2,106	2,085	2,105	17,64	1,9632	-1466,1294
2,111	2,131	2,110	2,130	17,41	1,9611	-1466,1313
2,136	2,156	2,135	2,155	17,19	1,9603	-1466,1319
2,161	2,181	2,160	2,180	17,00	1,9571	-1466,1313
2,186	2,206	2,185	2,205	16,82	1,9549	-1466,1298
2,211	2,231	2,210	2,230	16,68	1,9528	-1466,1274
2,236	2,256	2,235	2,255	16,56	1,9507	-1466,1242



Şekil 4.39: VO-N bağ uzunluğu ile g değerlerinin değişimlerine ait grafik.



Şekil 4.40: VO-N bağ uzunluğu ile enerji değerlerinin değişimine ait grafik.

Daha önce bu tür bir yapı ile ilgili çalışmaya rastlanılamamıştır. Tek kristal elde edilemediği için de bazı bilgiler eksik olsa da, toz spektrum oluşan paramanyetik merkezin simetrisi hakkında yeterli bilgiyi vermektedir.

Oda sıcaklığında alınan spektrum kübik simetriye sahip bir etkileşmenin oluştuğunu göstermektedir. +130 °C’ de alınan spektrum da sıcaklık arttığı için hareketlilikten dolayı çizgi genlikleri azalmıştır. -160 °C’ de alınan spektrum diğerlerinden tamamen farklıdır ve eksensel bir simetri göstermektedir. Ölçülen izotropik g değeri fazla değişmezken, aşırı ince yapı değeri dikkate değer ölçüde değişmektedir. Bu durum, merkez metal iyonu üzerindeki elektron yoğunluğunun değişiminden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.8’ de yüksek sıcaklıktaki yapı hareketlilikten ötürü farklı çıksa da, oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıktaki ortalama g ve aşırı ince yarılmalarının izotropik değerleri deneysel ölçüm hataları içinde aynıdır. Bu konuda yapılan çok az çalışmada analitik çözümler yapılmış ve benzer sonuçlar bulunmuştur (Hoffmann ve Goslar, 1982).

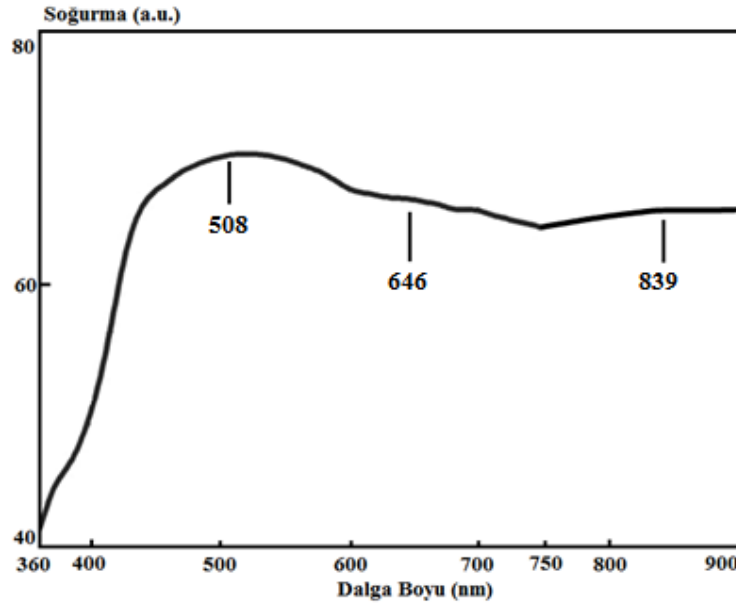
Bu durum hareketliliğin düşük sıcaklıkta durması sonunda aşırı ince yapı yarılmalarının, eksensel simetrik özelliğini ortaya çıkarmaktadır (Şekil 4.35).

4.2.7. VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfatın (H₆N₂O₄S) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

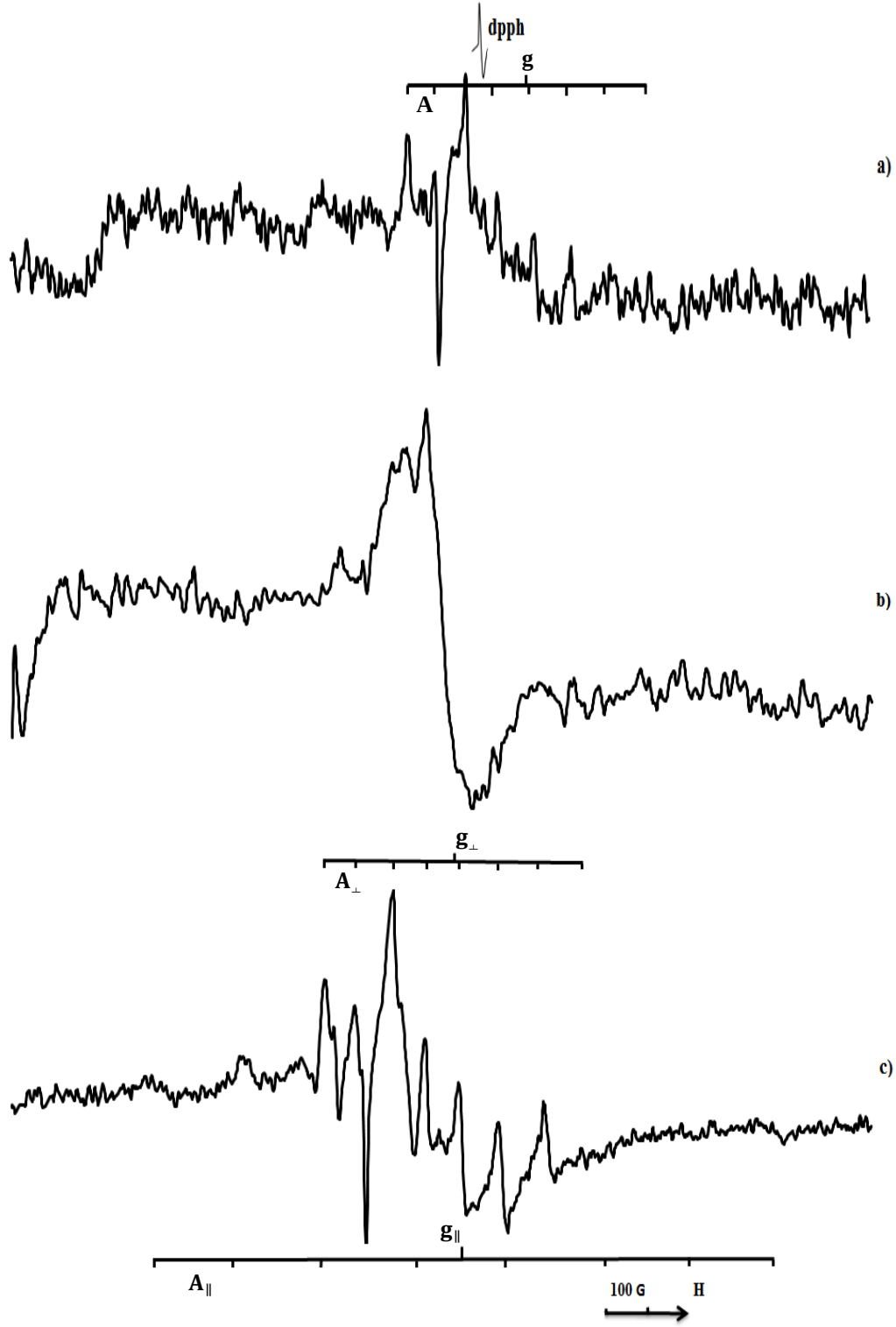
Kesim 4.1.6' da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 238 °C sıcaklıkta elde edilmiş olan toz halde VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat örneğinin EPR spektrumları oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.41' de verilen optik soğurma spektrumunda 508 nm, 646 nm ve 839 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi. Şekil 4.42' da ise, VO²⁺ iyonu katkılanırılmış hidrazinum sülfat toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +160 °C' de, -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları görölmektedir.

Çizelge 4.10: VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T (°C)	A _⊥	A _∥	A _{izo}	g _⊥	g _∥	g _{izo}
+160	105		(çizgi genişliği)	1,951	1,951	1,951
Oda Sıcaklığı	78,5	78,5	78,5	1,943	1,943	1,943
-160	85,6	203	124,7	1,937	1,916	1,93



Şekil 4.41: VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.



Şekil 4.42: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.

Daha önce bu tür bir yapı ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanılamamıştır. Tek kristal elde edilemediği için de bazı bilgiler eksik olsa da, toz spektrum oluşan paramanyetik merkezin simetrisi hakkında yeterli bilgiyi vermektedir.

Oda sıcaklığında alınan spektrum kübik simetriye sahip bir etkileşmenin oluştuğunu göstermektedir. +160 °C’ de alınan spektrum da sıcaklık arttığı için hareketlilikten dolayı çizgi genişlikleri azalmıştır. -160 °C’ de alınan spektrum diğerlerinden tamamen farklıdır ve eksensel simetri göstermektedir. Ölçülen izotropik g değeri fazla değişmezken, aşırı ince yapı değeri dikkate değer ölçüde değişmektedir. Bu durum, merkez metal iyonu üzerindeki elektron yoğunluğunun değişiminden kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.10’ da yüksek sıcaklıktaki yapı hareketlilikten dolayı farklı çıksa da, oda sıcaklığı ve düşük sıcaklıktaki izotropik g ve aşırı ince yarılmasının izotropik değerleri deneysel kıstaslar içinde aynıdır. Bu konuda yapılan çok az şekilde çalışmalarda analitik çözümler yapılmış ve benzer sonuçlar bulunmuştur (Hoffmann ve Goslar, 1982).

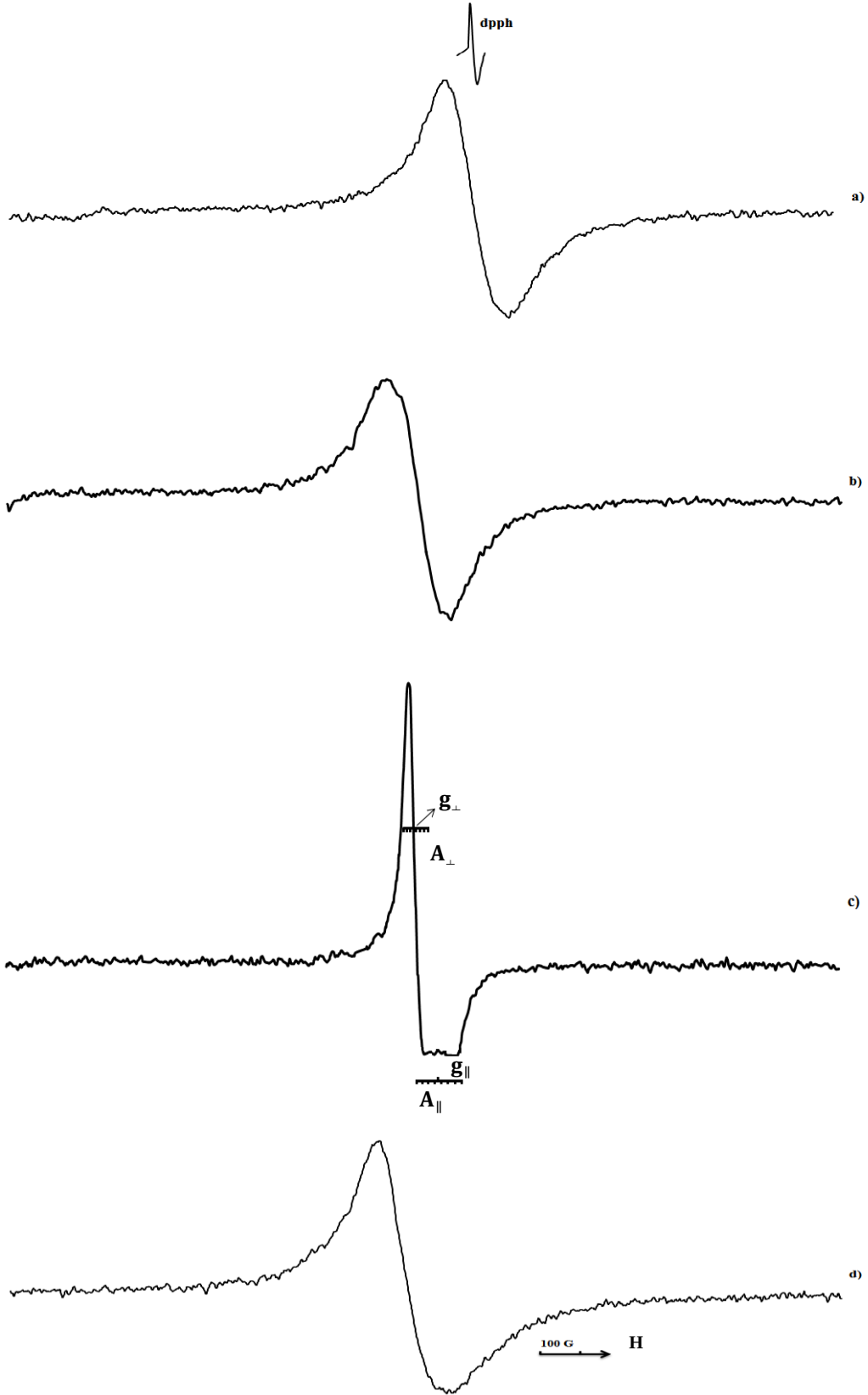
Bu durum hareketliliğin düşük sıcaklıkta durması sonunda aşırı ince yapı yarılmasının, eksensel simetrik özelliğini ortaya çıkarmaktadır (Şekil 4.42).

4.2.8. VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfatın (H₆N₂O₄S) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

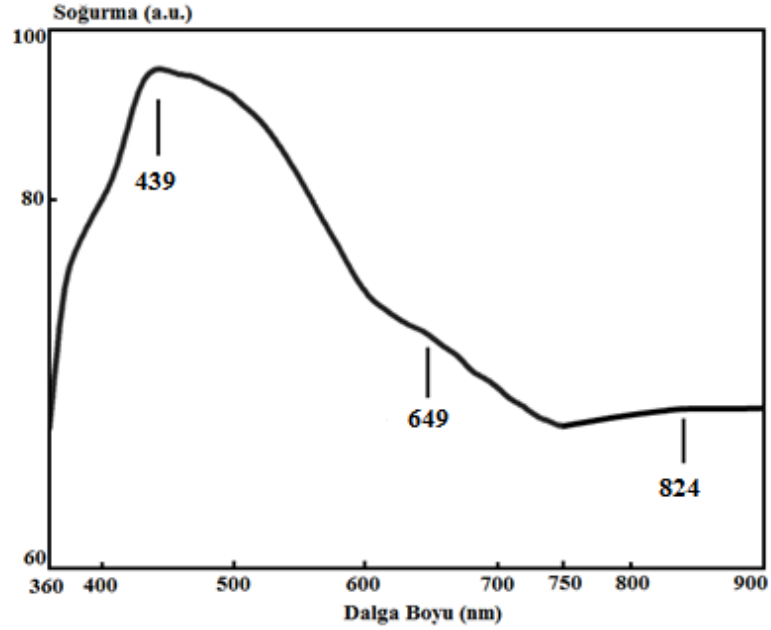
Kesim 4.1.6’ da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 80 bar argon gazı basıncı altında ve 20 °C elde edilmiş olan VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.43.a, oda sıcaklığında, Şekil 4.43.b, +120 °C’ de, Şekil 4.43.c, +130 °C ve Şekil 4.43.d, -160 °C’ de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.44’ de verilen optik soğurma spektrumunda ise 439 nm, 649 nm ve 824 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Çizelge 4.11: VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T (°C)	A _⊥	A _∥	A _{izo}	g _⊥	g _∥	g _{izo}
+130	8,5	15	10,7	1,974	1,946	1,965
Oda Sıcaklığı	137,5		(çizgi genişliği)			1,978
-160	160		(çizgi genişliği)			1,991



Şekil 4.43: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+120^\circ\text{C}$ ' de, c) $+130^\circ\text{C}$ ' de, d) -160°C ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.44: VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.

Vanadyum atomunun aşırı ince yapı yarılmalarının alışılmışın dışında çok küçük olduğu bu yapı için hesaplamaların çok uzun zaman gerektirmesi nedeniyle sonuç elde edilememiştir. Ancak, Kesim 4.2.4' de Cu²⁺ katkılı hidrazinum sülfat, Kesim 4.2.5' de Mn²⁺ Katkılı hidrazinum sülfat ve Kesim 4.2.6' da VO²⁺ katkılı hidrazinum sülfat için yapılan hesaplamalar ile bu tür uzun bağ yapının koordinasyon bileşikleri üzerine olan az sayıdaki çalışmalar (Hoffmann ve Goslar, 1982; Hoffmann ve diğ., 1985; Hoffmann ve diğ., 1985; Hoffmann ve Hilczer, 1991; Hoffmann ve diğ., 1992; Hoffmann ve diğ., 1997) dikkate alınarak bir değerlendirmeye gidilebilir. Aşırı ince yapı yarıma ve g değerlerinin yaklaşık izotropik olması yapının kübik simetride olduğunu, ayrıca aşırı ince yapı yarılmaları değerinin alışılmışın dışında küçük olması da VO²⁺ üzerindeki elektron yoğunluğunun ligandlara doğru kaydığını göstermektedir. Örneğin, tek kristal yapılamaması ligandlardan kaynaklanabilecek süper-aşırı ince yapı yarılmalarının gözlenmesini engellemiştir.

4.2.9. VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfatın (H₆N₂O₄S) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

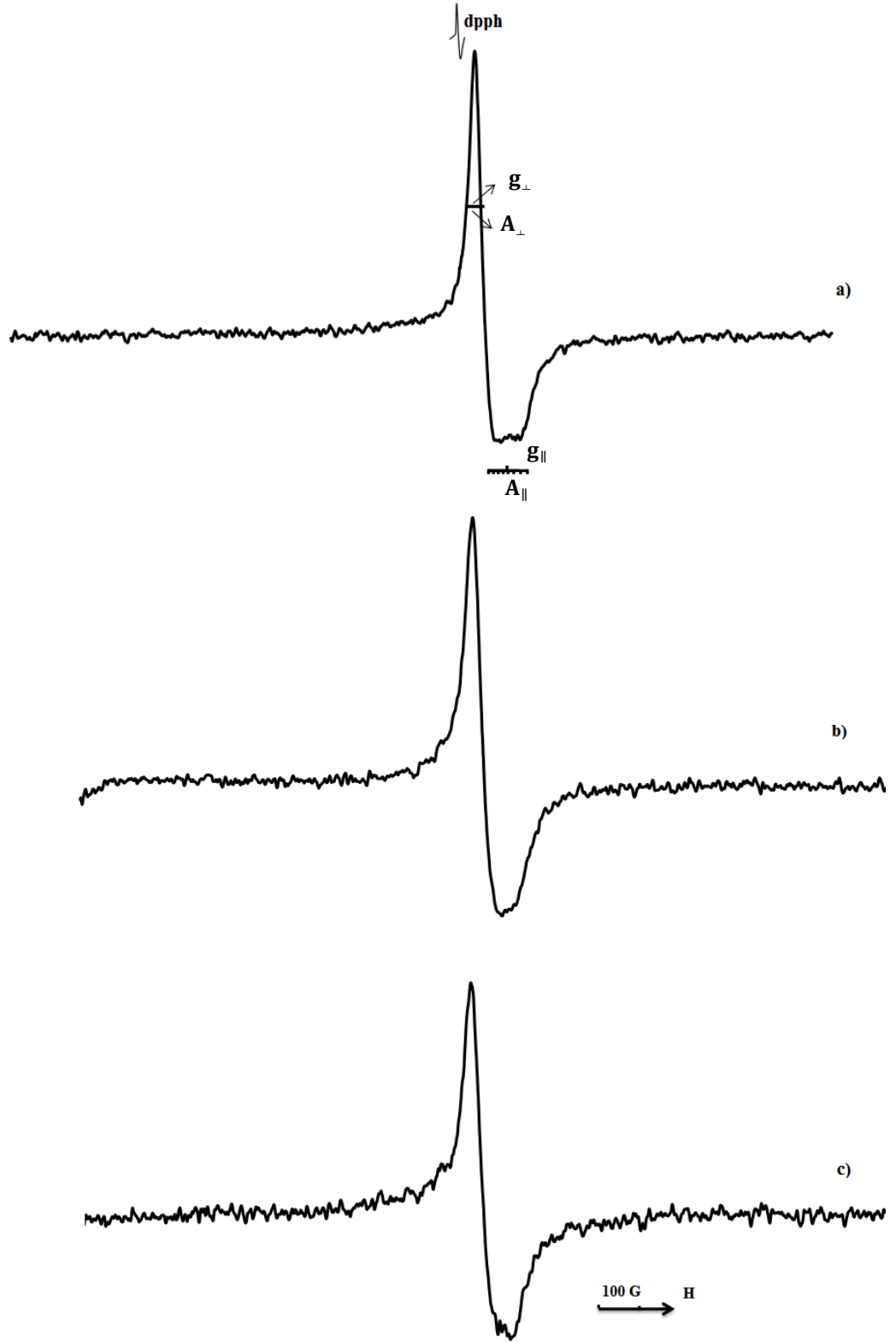
Kesim 4.1.6' da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 50 bar argon gazı basıncı altında ve 150 °C sıcaklıkta elde edilmiş olan VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük

sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.45.a, oda sıcaklığında, Şekil 4.45.b, +160 °C' de, Şekil 4.45.c, -140 °C' de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.46.2' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 502 nm, 647 nm ve 832 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

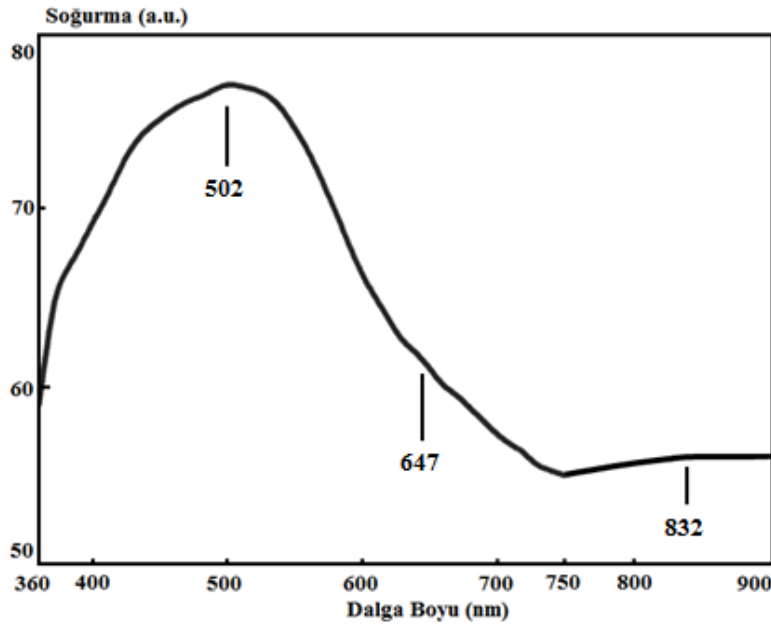
Çizelge 4.12: VO²⁺ iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T (°C)	A _⊥	A _∥	A _{izo}	g _⊥	g _∥	g _{izo}
+160	7,5	11,5	8,8	1,978	1,978	1,978
Oda Sıcaklığı	6,5	13	8,7	1,973	1,937	1,961
-140	6	10	7,3	1,981	1,935	1,966

Kesim 4.2.7 ve 4.2.8' de olduğu gibi Vanadyum atomunun aşırı ince yapı yarılmamasının alışılmışın dışında çok daha küçük olduğu bu yapı için hesaplamaların çok uzun zaman gerektirmesi nedeniyle sonuç elde edilememiştir. Ancak, Kesim 4.2.4' de Cu²⁺ katkılı hidrazinum sülfat, Kesim 4.2.5' de Mn²⁺ katkılı hidrazinum sülfat ve Kesim 4.2.6' da VO²⁺ katkılı hidrazinum sülfat için yapılan hesaplamalar ile bu tür uzun bağ yapının koordinasyon bileşikler üzerine olan az sayıdaki çalışmalar (Hoffmann ve Goslar, 1982; Hoffmann ve diğ., 1985; Hoffmann ve diğ., 1985; Hoffmann ve Hilczer, 1991; Hoffmann ve diğ., 1992; Hoffmann ve diğ., 1997) dikkate alınarak bir değerlendirmeye gidilebilir. Aşırı ince yapı yarıлма ve g değerlerinin yaklaşık izotropik olması yapının eksensel simetriye çok az bozulmuş kübik simetride olduğunu, ayrıca aşırı ince yapı yarılmaması değerinin küçük olması da VO²⁺ üzerindeki elektron yoğunluğunun ligandlara doğru daha fazla kaydığını göstermektedir. Örneğin, tek kristal yapılamaması ligandlardan kaynaklanabilecek süper-aşırı ince yapı yarılmamasının gözlenmesini engellemiştir.



Şekil 4.45: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+160^{\circ}\text{C}$ ' de, d) -140°C ' de kaydedilen EPR spektrumları.



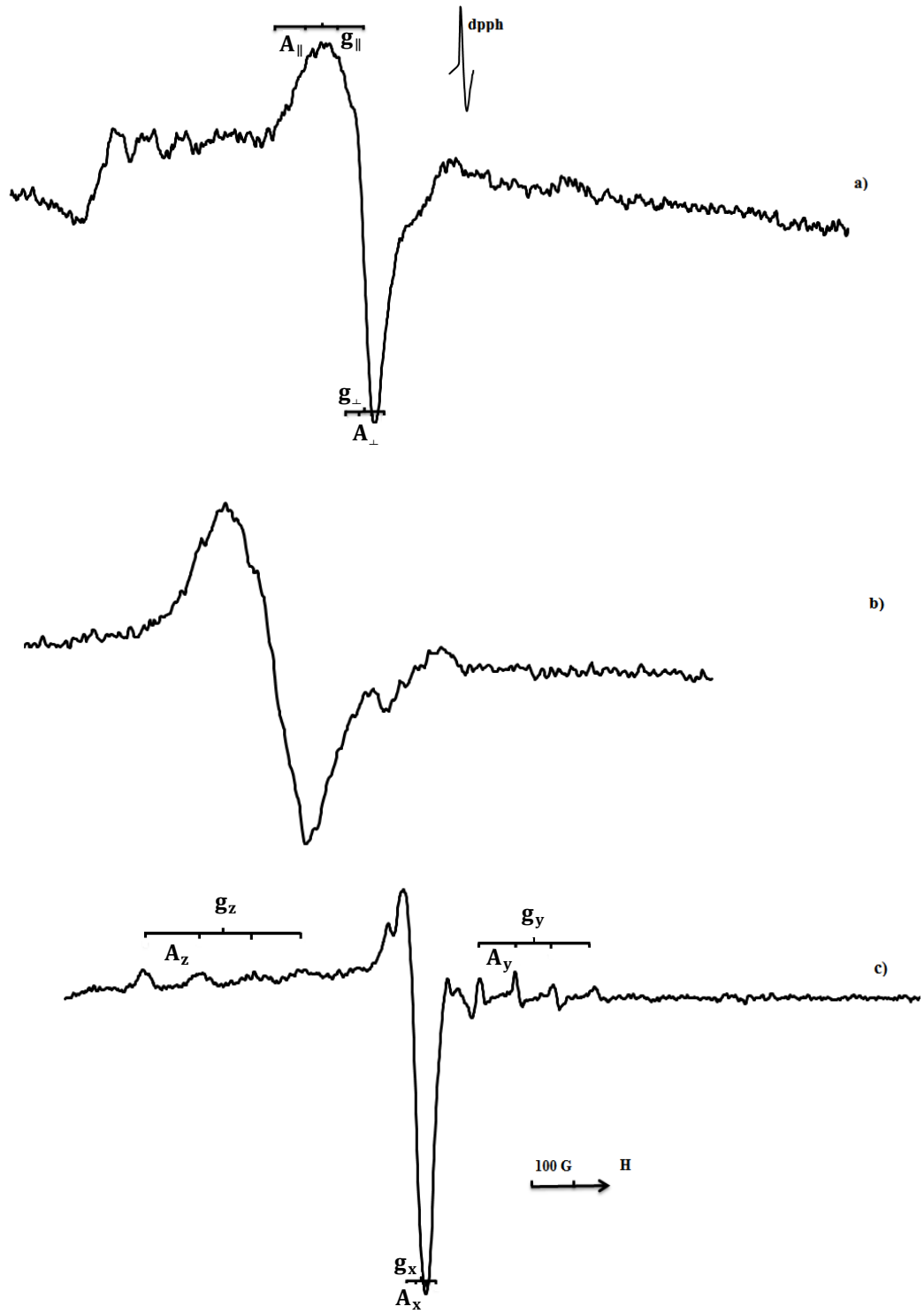
Şekil 4.46: VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat tozunun optik soğurma spektrumu.

4.2.10. Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

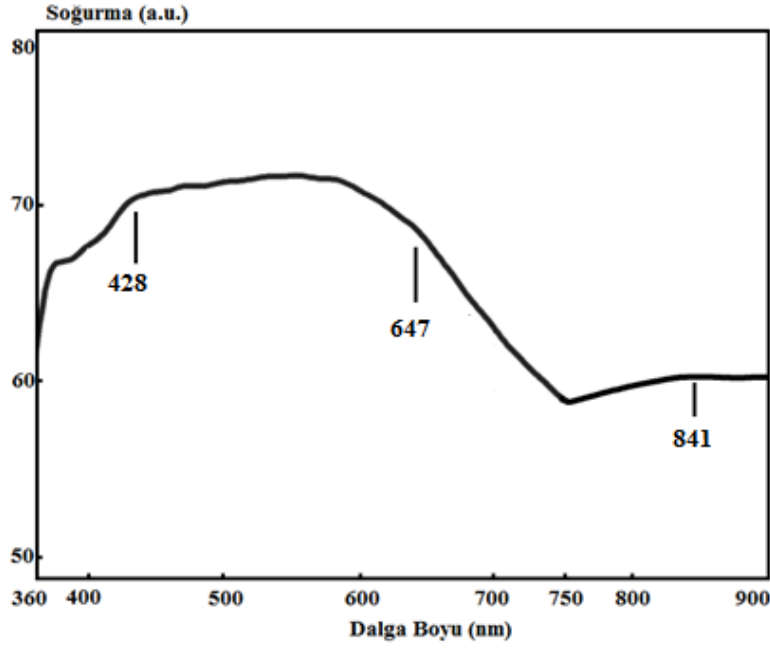
Kesim 4.1.7’ de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta elde edilmiş olan Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.47.a, oda sıcaklığında, Şekil 4.47.b, $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de, Şekil 4.47.c, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ de kaydedilen EPR spektrumlarıdır. Şekil 4.48’ de verilen optik soğurma spektrumunda ise 428 nm, 647 nm ve 841 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Çizelge 4.13: Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	A_x	A_y	A_z	A_{izo}	g_x	g_y	g_z	g_{izo}
+160	15	15	47	25,7	2,165	2,165	2,277	2,185
Oda Sıcaklığı	23	23	60	35,3	2,170	2,170	2,248	2,196
-80	20	87	120	75,6	2,099	1,925	2,474	2,166



Şekil 4.47: Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.48: Cu^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

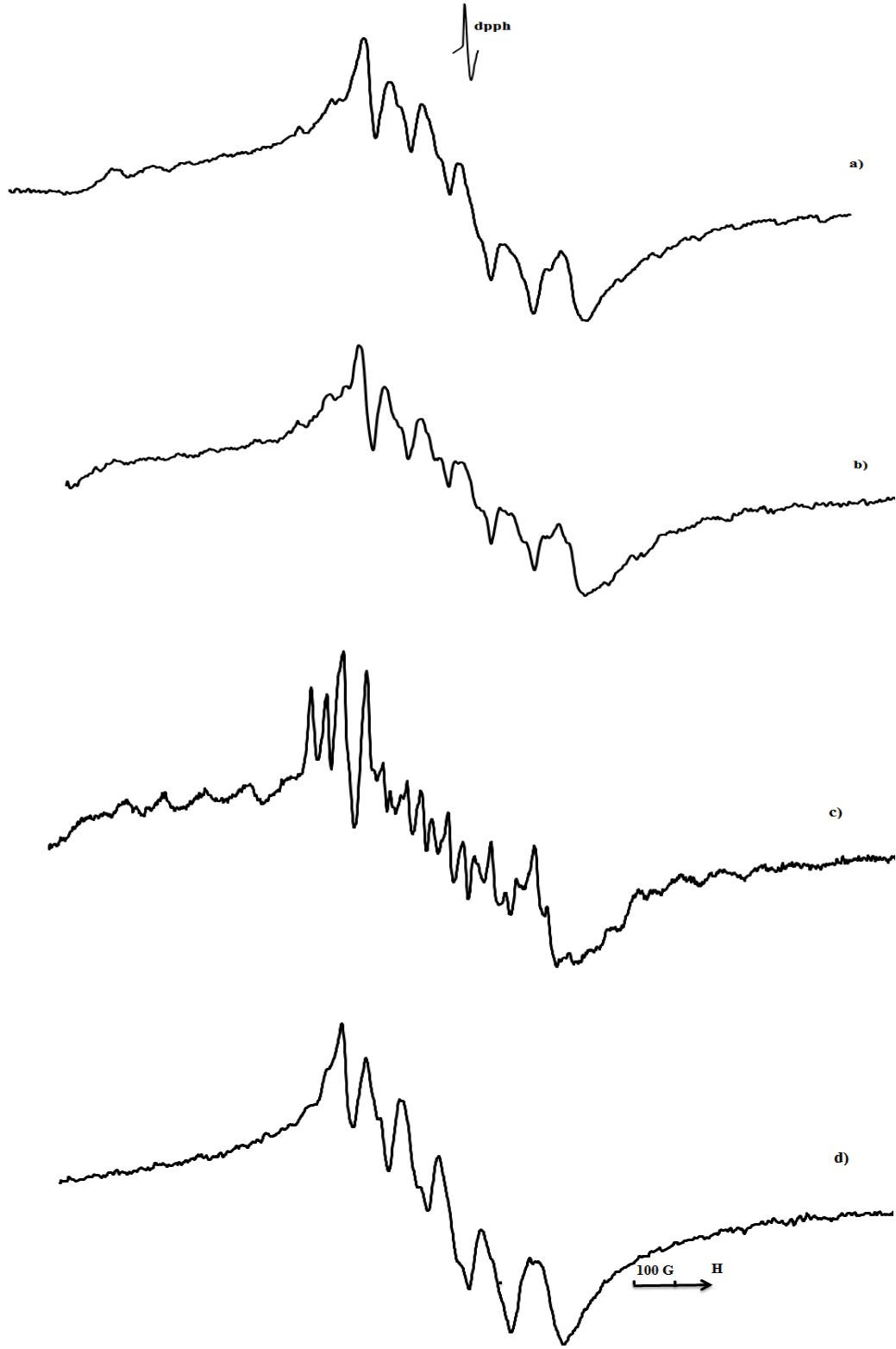
Şekil 4.47 (a), Çizelge 4.21, Kesim 4.2.4' de yapılan tartışma ile Cu^{2+} iyonunun oluşturduğu kompleks yapılar üzerine yapılan çalışmalar (Graham ve White, 1974; Malatesta ve McGarvey, 1975; Bonumo ve diğ., 1987; Shiyamala ve diğ., 2003; Mithira ve diğ., 2007) birlikte ele alındığında, oda sıcaklığındaki yapı tetrahedrale doğru bozulmuş oktahedral yapıyı göstermektedir. Aşırı ince yapı yarılmasının z bileşeni beklenen veya genelde gözlenen değerden oldukça küçüktür. Bu değer, oktahedral veya bozulan oktahedral yapılarda 90 Gauss ve 150 Gauss arasında değişirken (Hoffmann ve diğ., 1997; Khlood ve Nashwa, 2008; Reddy ve diğ., 2010) bu yapıda 15 Gauss civarındadır. Dolayısıyla yapıda d_{z^2} yörüngesindeki elektron yoğunluğu önemli ölçüde azalmaktadır.

Sıcaklık $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye yükseltildiğinde aşırı ince yapı yarılması artıyor gibi görünmektedir. Üst üste gelen aşırı ince yarılması çizgilerinin oluşturduğu zarfın genişlemesi nedeniyle bu değer biraz büyük görünmektedir. Genişlemenin nedeni ise artan sıcaklığın etkisi ile titreşimlerin artmasıdır. Öte yandan izotropik g değeri dikkat çekici oranda artmaktadır. Spin-yörünge etkileşimi sonucu oluşan g değerindeki artma sıcaklığın etkisiyle titreşimi artan ligand gruplarının etkisiyle elektron yoğunluğunun daha geniş bir alana dağılması, bunun sonucunda da spin-yörünge etkileşmesinin azalması nedeniyledir.

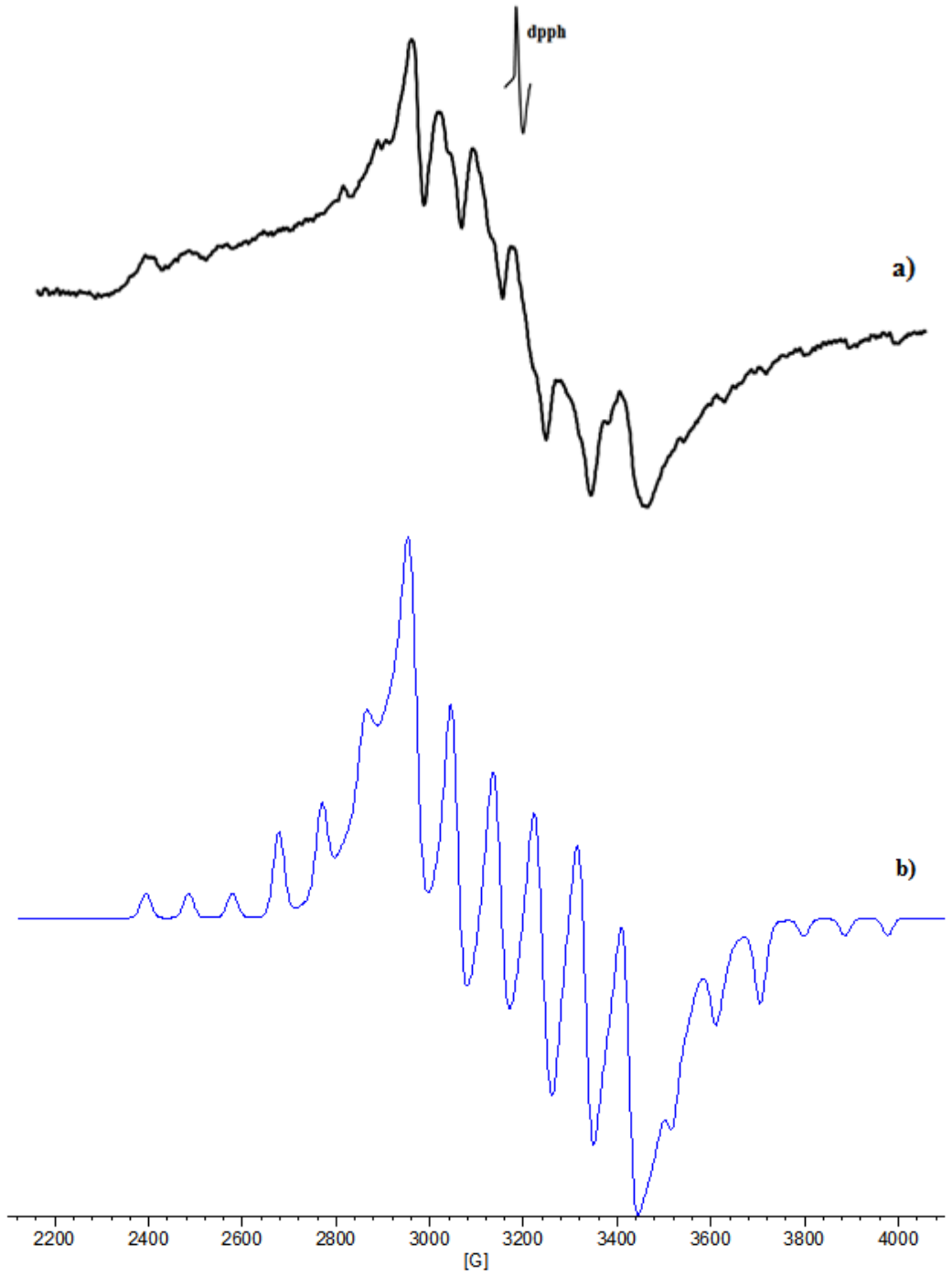
Numune soğutulduğunda, yapı düzgün ve sürekli bir değişimle Şekil 4.47 (c)' de verilen spektrumu veren rombik bir simetriye dönüşmektedir. İzotropik g değeri azalırken, izotropik aşırı ince yapı yarılmasının artması, elektron yoğunluğunun Cu^{2+} iyonunun d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ yörüngelerinde artmasına, soğukluğun etkisiyle hareketin durması ve yük dağılımının yeniden şekillenmesinin bir sonucudur. Burada yapısal bir faz geçişini söylemek zordur. Çünkü, bu tür faz geçişleri belirli sıcaklıklarda oluşur. Bu yapıda değişim süreklidir, fakat kompleksin simetrisi bozulmuş oktahedralden rombik simetriye kaymaktadır. Farklılığın muhtemel nedeni, Kesim 4.2.4, 4.2.5 ve 4.2.6' da tartışıldığı gibi bağ uzunluğunun normalden fazla olması, yani oluşan yapının kuvvetli bir koordinasyon bileşiği değil, zayıf bir koordinasyon bileşiği olmasındandır.

4.2.11. Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

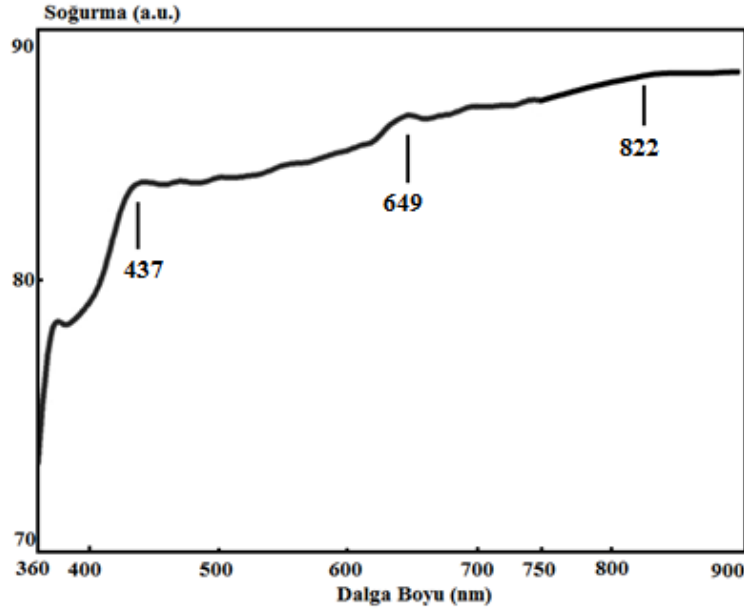
Kesim 4.1.8' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 200 °C sıcaklık altında elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.49.a, Mn^{2+} iyonu katkılanmış kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, Şekil 4.49.b, +140 °C' de, Şekil 4.49.c, +160 °C' de, Şekil 4.49.d, -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumu ve Şekil 4.50, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu ve simülasyonu verildi. Şekil 4.51' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 437 nm, 649 nm ve 822 nm dalga boylarında üç geçiş gözlemlendi.



Şekil 4.49: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, d) $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.50: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.



Şekil 4.51: Mn^{2+} iyonu katkı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.14: Mn^{2+} iyonu katkı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarıлма değerleri D ve E(Gauss).

T (°C)	A _{izo}	g _{izo}	D	E
+160	108	2,032		
Oda Sıcaklığı	91	2,012	140,5	21,5
-160	91	2,019		

Çizelge 4.1’ de verilen Mn^{2+} iyonunun spin hamiltoniyen parametrelerine bakıldığında sıfır alan yarıлма değerleri orta ölçeklidir ve eksensel simetri özelliği göstermektedir. Simetri, tetrahedrale doğru bozulmuş oktahedral yapıya uygundur (Ravikumar ve diğ., 2003; Jayakumar ve diğ., 2006; Beermann ve diğ., 2006). Mn^{2+} iyonunun yaptığı bu tip komplekslerde aşırı ince yapı yarıлması ve g değeri yaklaşık izotropik iken D ve E parametreleri simetriyi belirlemektedir ve bu değerler spektrumdan doğrudan ölçülemediğinden simülasyonla veya hesaplamayla belirlenebilmektedir. Şekil 4.50’ de simülasyon sonucu yapılan çözümleme gösterilmiştir.

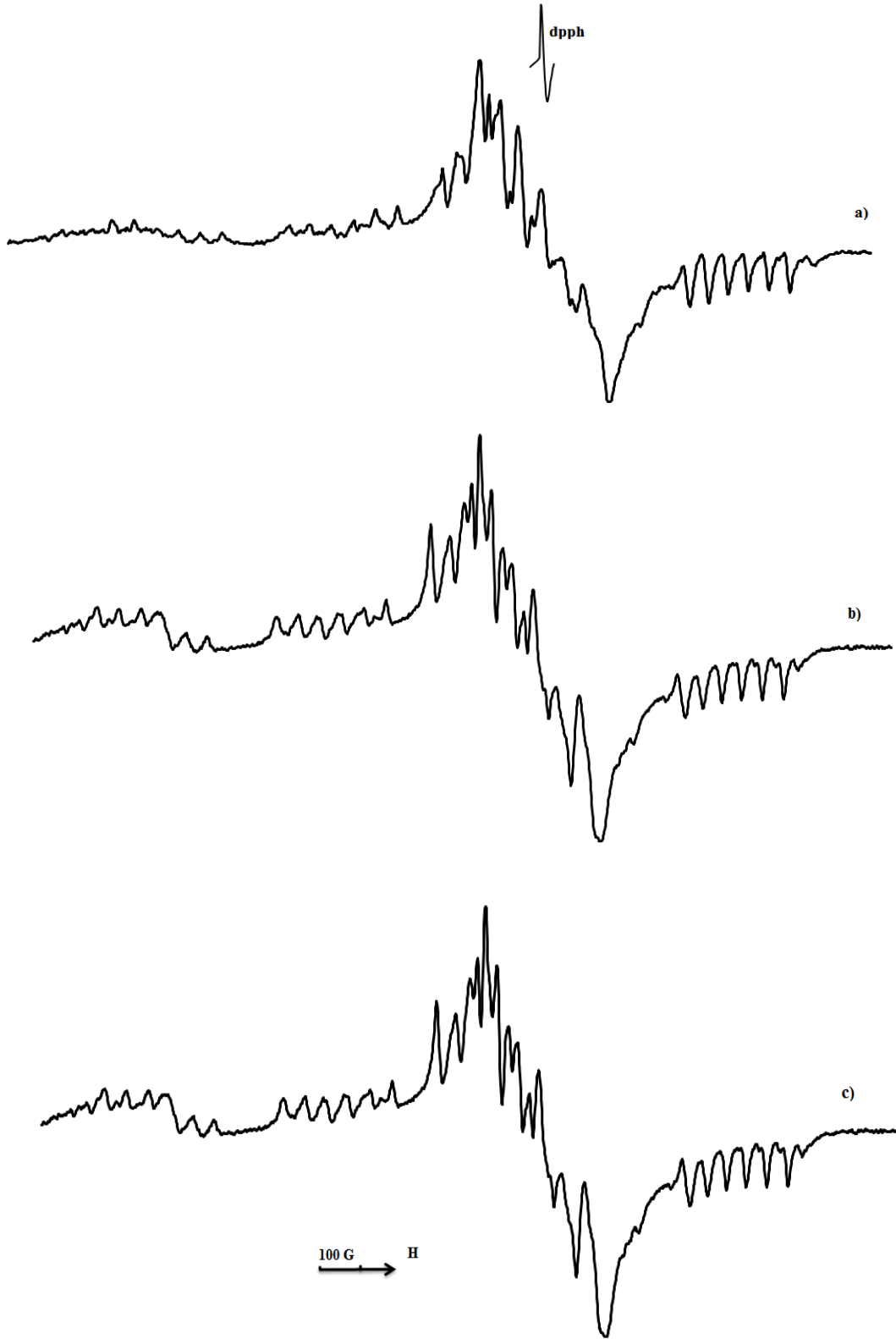
4.2.12. Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.8' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 250 °C sıcaklık altında elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.52.a, Mn^{2+} iyonu katkılanmış kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, Şekil 4.52.b, +160 °C' de, Şekil 4.52.c, -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumu ve Şekil 4.53' de oda sıcaklığında kaydedilmiş EPR spektrumu ve simülasyonu verildi. Ayrıca, Şekil 4.54' de verilen numunenin optik soğurma spektrumunda 431 nm, 644 nm ve 837 nm dalgalı boyalarında üç geçiş gözlemlendi.

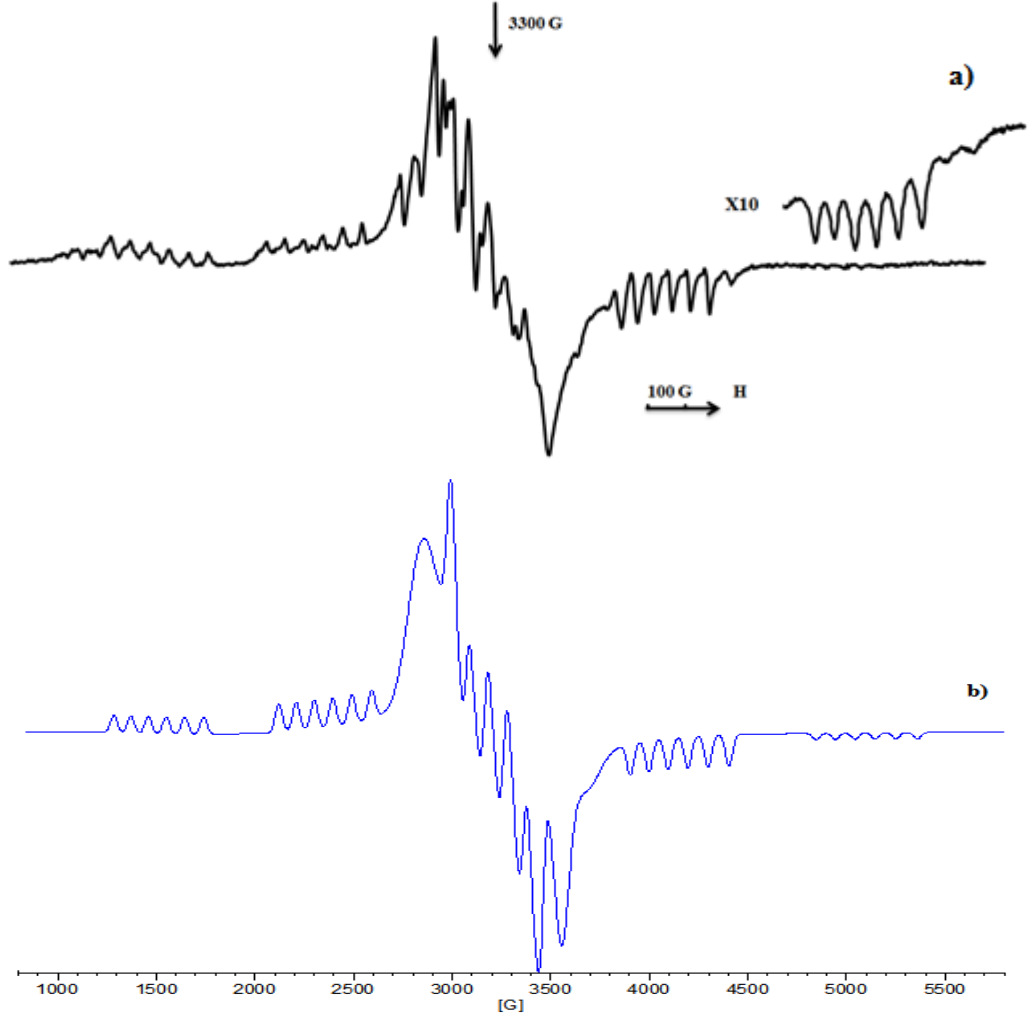
Mn^{2+} iyonu yapıda Ca^{2+} iyonu ile yer değiştirmekte ve eksensel simetri gösteren kompleks oluşturmaktadır. Numunenin tek kristali elde edilememiştir. Ancak toz spektrumu yapı hakkında yeterli bilgiyi vermektedir.

Yapının g ve aşırı ince yapı yarılmaya değerleri Çizelge 4.23' de verilen değerlerle karşılaştırıldığında Kesim 4.2.11' de verilen yapıya benzer bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Mn^{2+} iyonu oksijenler üzerinden bağ yaparak simetri eksenini boyunca elektron yoğunluğunun fazlaca olduğu, dolayısıyla yapının kare düzleme doğru bozulduğu, yani simetri eksenini boyunca bastırılmış bir oktahedral çevre oluşturduğu sonucuna varılmıştır (Ravikumar ve diğ., 2003; Jayakumar ve diğ., 2006; Beermann ve diğ., 2006).

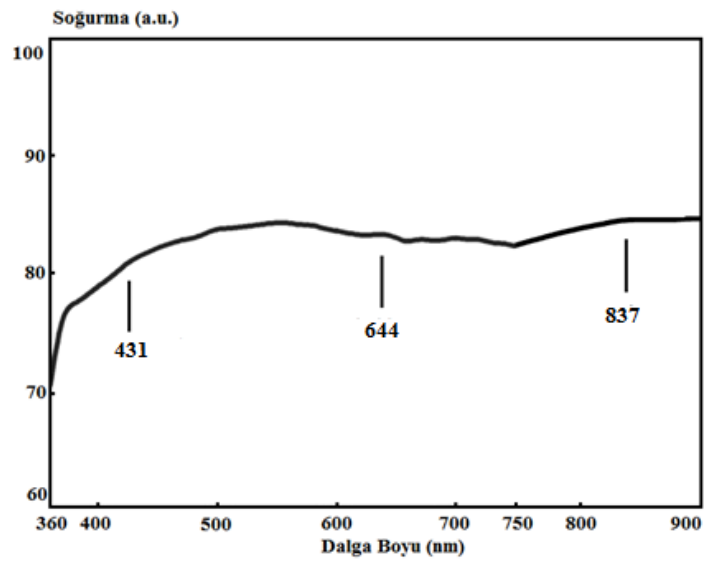
Elde edilen bu yapı +160 °C ile -160 °C arasında dikkate değer bir değişim göstermemektedir.



Şekil 4.52: Mn²⁺ iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) +160 °C' de, c) -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.53: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.



Şekil 4.54: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.15: Mn^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarılma değerleri, D ve E.

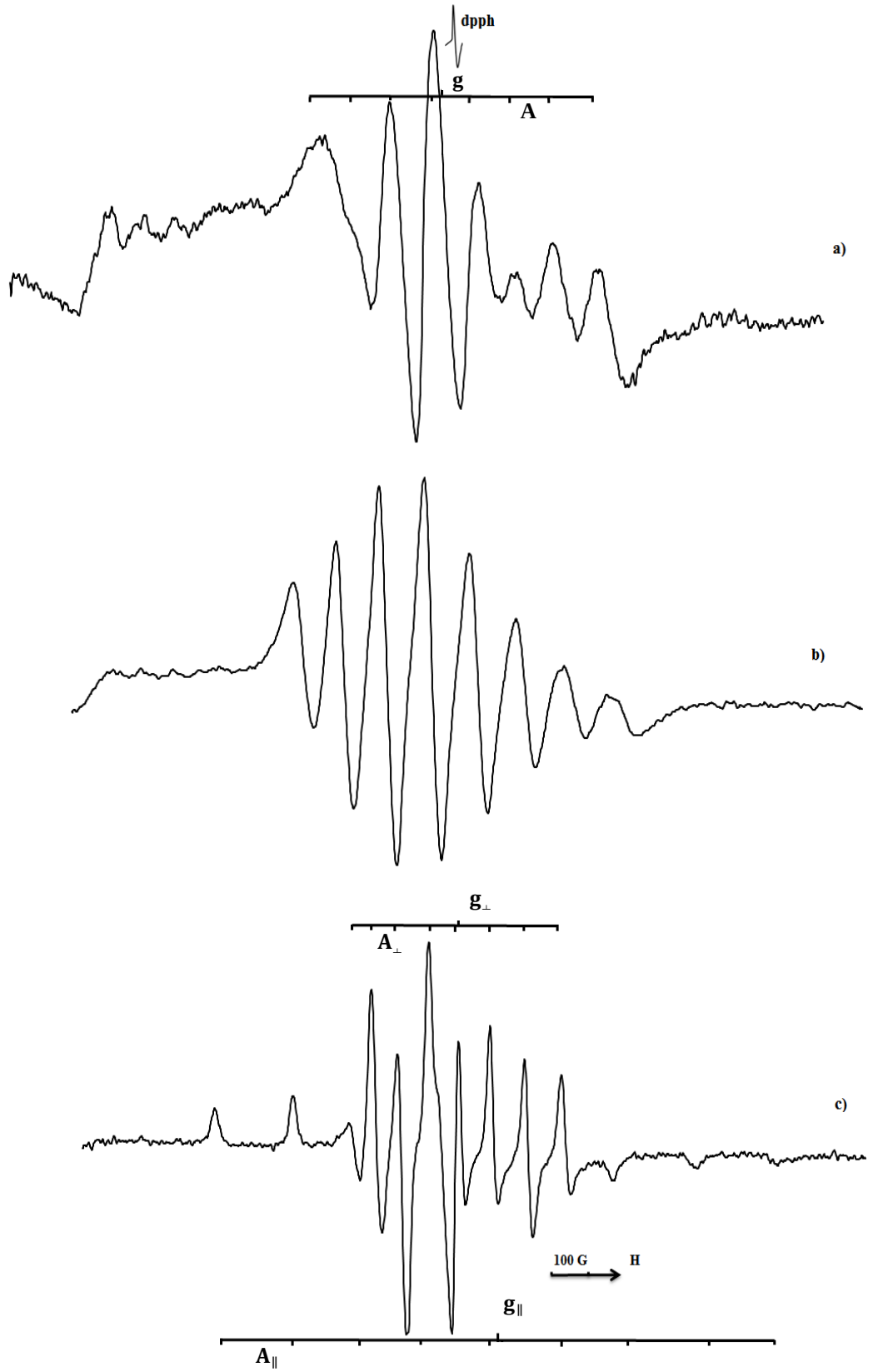
T ($^{\circ}C$)	A	g	D	E
+160	90	2,132		
Oda Sıcaklığı	92	2,087	-448,5	-139,5
-160	92	2,069		

4.2.13. VO^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

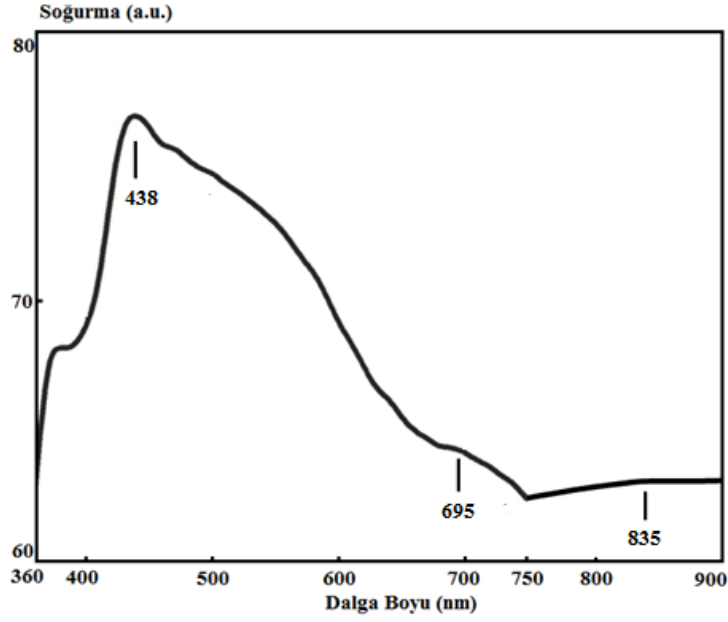
Kesim 4.1.9' da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve $50^{\circ}C$ sıcaklık altında elde edilmiş olan VO^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz kristal EPR spektrumları oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.55.a, VO^{2+} iyonu katkılanmış kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, Şekil 4.55.b, $+90^{\circ}C$ ' de, Şekil 4.55.c, $-160^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.56' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 438 nm, 695 nm ve 835 nm dalga boylarında üç geçiş gözlemlendi.

VO^{2+} iyon katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun Şekil 4.55' de verilen spektrumlar Kesim 4.2.12' de ele alınan Mn^{2+} katkılı yapıdan farklı bir yapı oluşturmaktadır. VO^{2+} , oda sıcaklığında ve $+90^{\circ}C$ sıcaklıkta kübik simetri gösterirken düşük sıcaklıklarda yapı eksensel simetriye dönüşmektedir. Ölçülen EPR parametreleri Çizelge 4.16' da verilmiştir. Numunemiz bozulma sıcaklığına yaklaştıkça, ısı etkisi nedeniyle titreşim artmakta ve çizgiler genişlemektedir ve aşırı ince yapı yarılmasında ölçülebilir bir azalma olmaktadır. Bunun nedeni, titreşim genliğinin artması nedeniyle elektron yoğunluğunun VO^{2+} üzerinde azalmasıdır. $-160^{\circ}C$ ' de eksensel simetriye dönüşen yapının aşırı ince yapı yarılma ve g değerleri, oda sıcaklığı ile deneysel hatalar içinde yakındır. Diğer tarafta, sıcaklığın yavaş düşürülmesi sırasında yapısal faz geçişini gösterecek ani bir değişim gözlenememiştir. Değişim sürekli ve düzgündür. Dolayısıyla, soğutma sonunda titreşimin azalmasıyla elektron yoğunlukları lokalize olmaktadır (Ravikumar ve diğ., 1999; Bıyık ve Tapramaz, 2005).

Düşük sıcaklık için Kesim 4.2.7' de verilen hamiltoniyen burada da geçerlidir.



Şekil 4.55: VO^{2+} iyonu katkılı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.



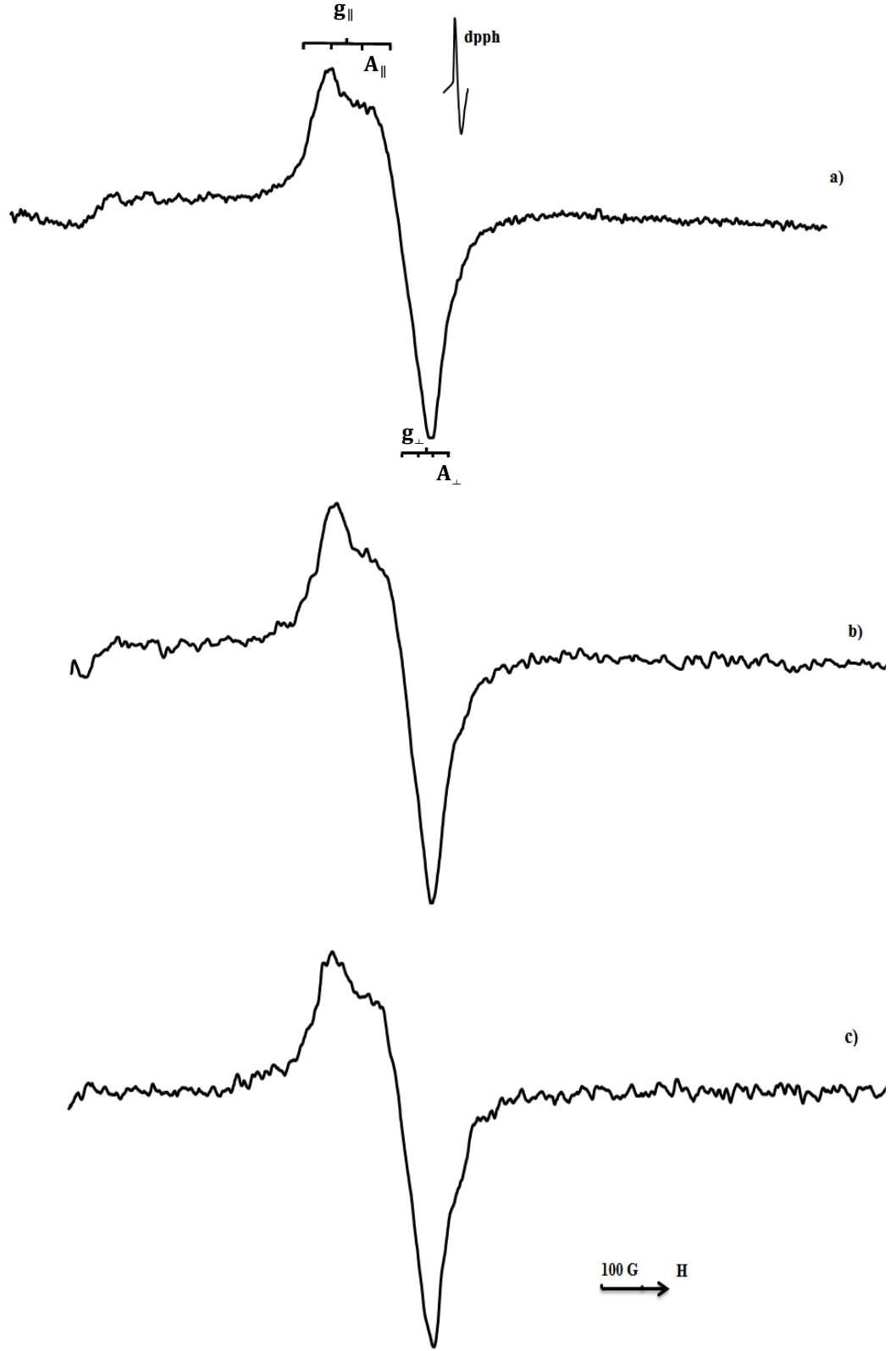
Şekil 4.56: VO²⁺ iyonu katkı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.16: VO²⁺ iyonu katkı kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

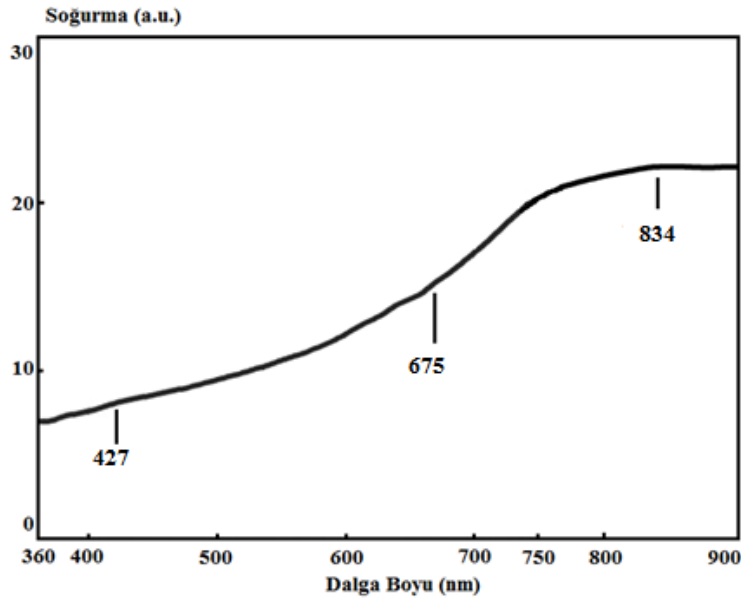
T (°C)	A _⊥	A _∥	A _{izo}	g _⊥	g _∥	g _{izo}
+90			111			1,981
Oda Sıcaklığı			89,5			2,001
-160	88	202	126	1,986	1,925	1,966

4.2.14. Cu²⁺ iyonu katkı l-alaninin (C₃H₇NO₂) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.10' da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 210 °C sıcaklık altında elde edilmiş olan Cu²⁺ iyonu katkı l-alanin toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.57' de sırasıyla, Cu²⁺ iyonu katkılandırılmış l-alanin toz kristal EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +160 °C' de, -160 °C' de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.58' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 427 nm, 675 nm ve 834 nm dalgaboylarında üç geçiş gözlemlendi.



Şekil 4.57: Cu^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.58: Cu^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.17: Cu^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	A_x	A_y	A_z	A_{izo}	g_x	g_y	g_z	g_{izo}
+160	36	20	35	30	2,149	2,047	2,212	2,136
Oda Sıcaklığı	38	25	30	31	2,152	2,058	2,226	2,145
-160	27	22	33	27	2,143	2,053	2,215	2,137

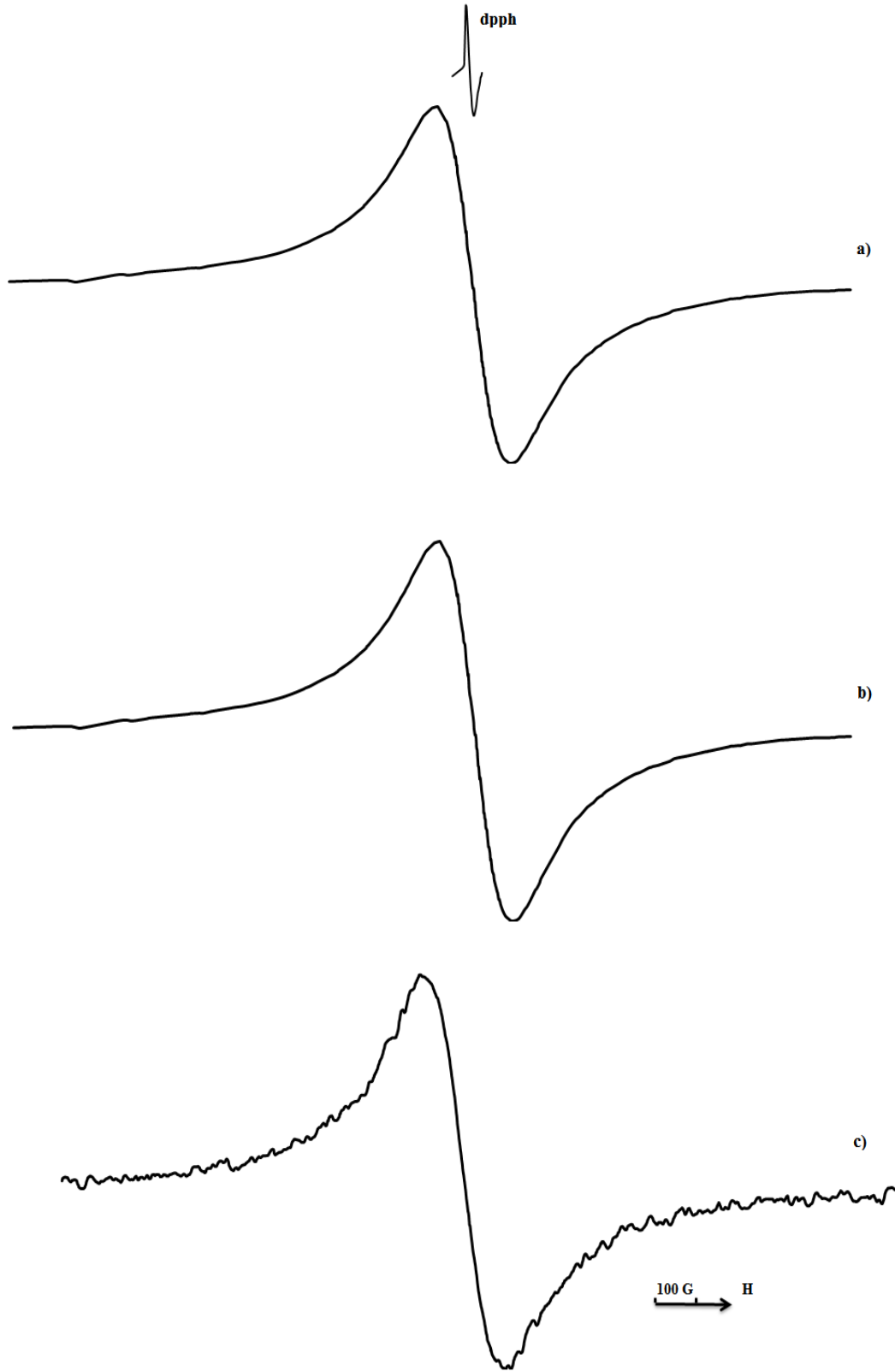
Alanin (*L* veya *D*) canlı hayatının temel taşı olması nedeniyle çeşitli yöntemlerle çeşitli özellikleri ayrıntılı incelenen aminoasitlerin başında gelmektedir. Burada yapılan çalışmayla ilgili olarak Fujimoto ve Tomkiewicz (1972), Bıyık (2009) alaninin Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonları ile oluşturdukları kompleks yapıları EPR tekniği ile incelemişlerdir. Bu çalışmada, *l*-alanin Kesim 4.1.10' da verilen yöntemle argon atmosferinde ve yüksek basınç altında Cu^{2+} iyonu ile reaksiyona sokulmuştur. Oluşan yapı yukarıda verilen çalışmalarda gözlenen yapıdan oldukça farklıdır.

Şekil 4.57' de verilen spektrumlarda görüldüğü gibi Cu^{2+} iyonunun aşırı ince yapı yarımla ve g değerleri yukarıda verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça farklıdır. Eksensel simetrik bir yapı oluşturan Cu^{2+} merkezli yapının paralel bileşenleri 100 Gauss ve üzerinde aşırı ince yapı yarımları ve 2,3 civarında g değeri verirken, bu çalışmada bulunan değerler oldukça küçüktür, Çizelge 4.17. Kesim 4.2.4' de Cu^{2+} katkılı hidrazinum sülfat için yapılan tartışma bu yapı için de geçerlidir. Ancak, $g_{\parallel}$ değerinin daha küçük olması yapının kare düzleme değil tetrahedrale daha yakın olduğunu, fakat bağ uzunluklarının 2 Å üzerinde olduğunu göstermektedir. Çünkü, aşırı ince yapı yarımla değerleri Kesim 4.2.4' de verilen değerlerle örtüşmektedir.

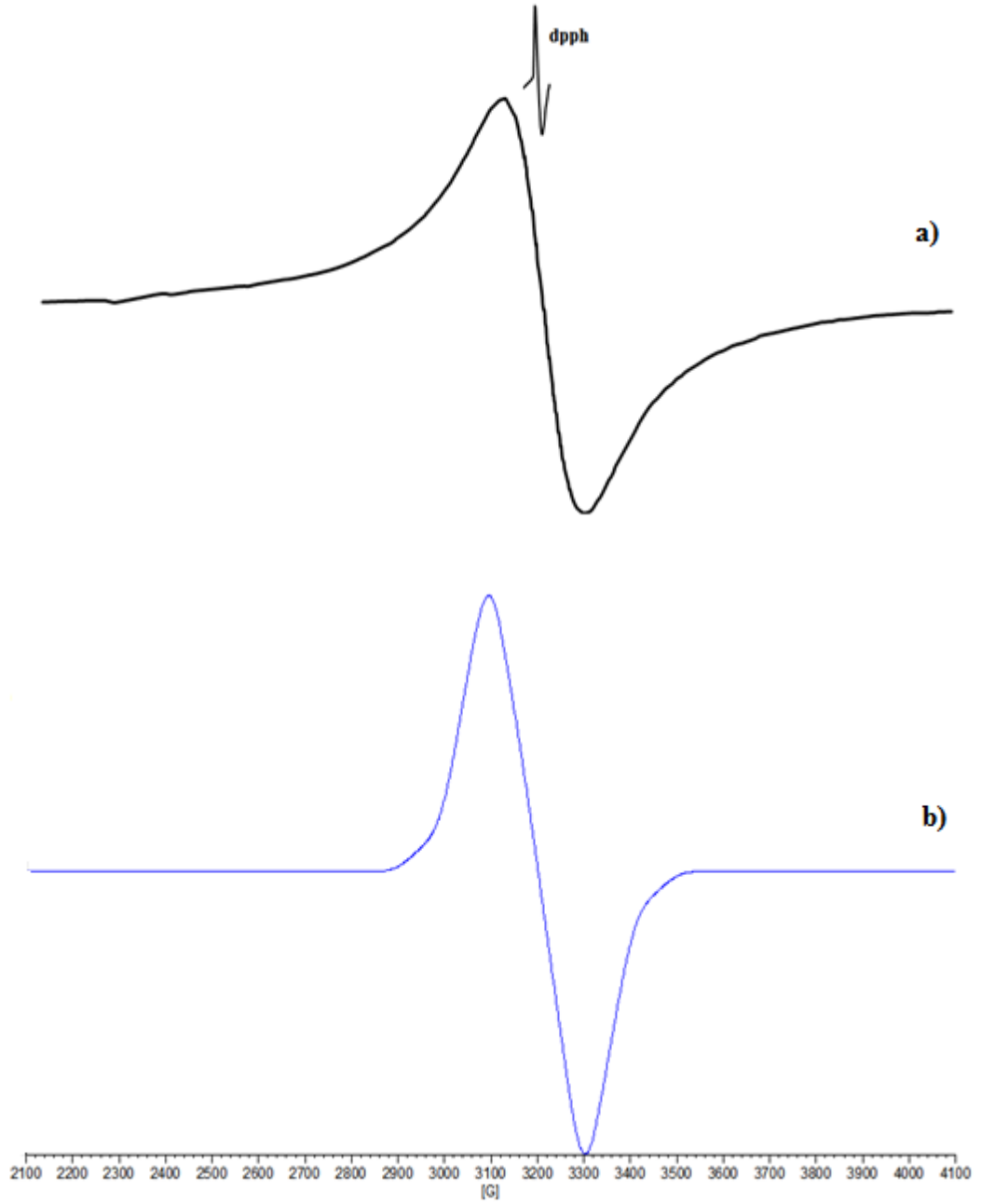
4.2.15. Mn^{2+} iyonu katkılı *L*-alaninin ($C_3H_7NO_2$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.11' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 210 $^{\circ}C$ sıcaklık altında elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı *L*-alanin toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.59' da sırasıyla Mn^{2+} iyonu katkılanmış *L*-alanin toz kristal EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +150 $^{\circ}C$ ' de, -160 $^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumu ve Şekil 4.60' da oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu ve simülasyonu verildi. Şekil 4.61' de verilen optik soğurma spektrumunda sırasıyla 424 nm, 557 nm ve 835 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi. (Kushwaha ve diğ., 2011).

L-alaninin, Cu^{2+} ve VO^{2+} dışında paramanyetik Mn^{2+} iyonu ile kompleks oluşturması literatürde rapor edilmemiştir. Argon atmosferinde, yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan işlem sonunda oluşan yapı Şekil 4.59' da gösterilen spektrumları vermektedir. Spektrumların çözümlenmesi bu durumda tam mümkün olmamakla birlikte simülasyon yöntemiyle yaklaşık aşırı ince yapı ile sıfır alan yarılmaya değerleri belirlenebilmiştir, Şekil 4.60 ve Çizelge 4.18. Bulunan parametreler ve spektrum, Kesim 4.2.5' de Mn^{2+} iyon katkılı hidrazinum sülfat ile karşılaştırıldığında oluşan yapının benzer olduğu söylenebilir. Mn^{2+} ile ligand bağ uzunlukları normalin üzerinde uzun ve simetrisi hafif bozulmuş kare düzlemdir.

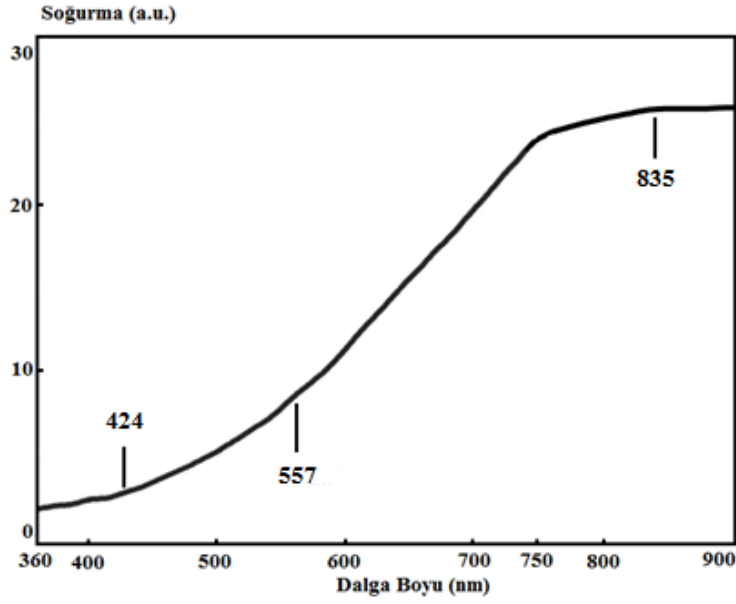


Şekil 4.59: Mn^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.60: Mn^{2+} iyonu katkılı *L*-alanin tozunun oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (a) ve simülasyonu (b).

Aşırı ince yapı yarıлма sabiti değişmez. Çizelge 4.18' de verilen sıfır alan yarıлма değerleri Çizelge 4.6' da verilen değerlerle karşılaştırıldığında büyük olduğu görülür. Dolayısıyla iyonun yapıya bağlanma biçimi hidrazinum sülfat ile benzerdir.



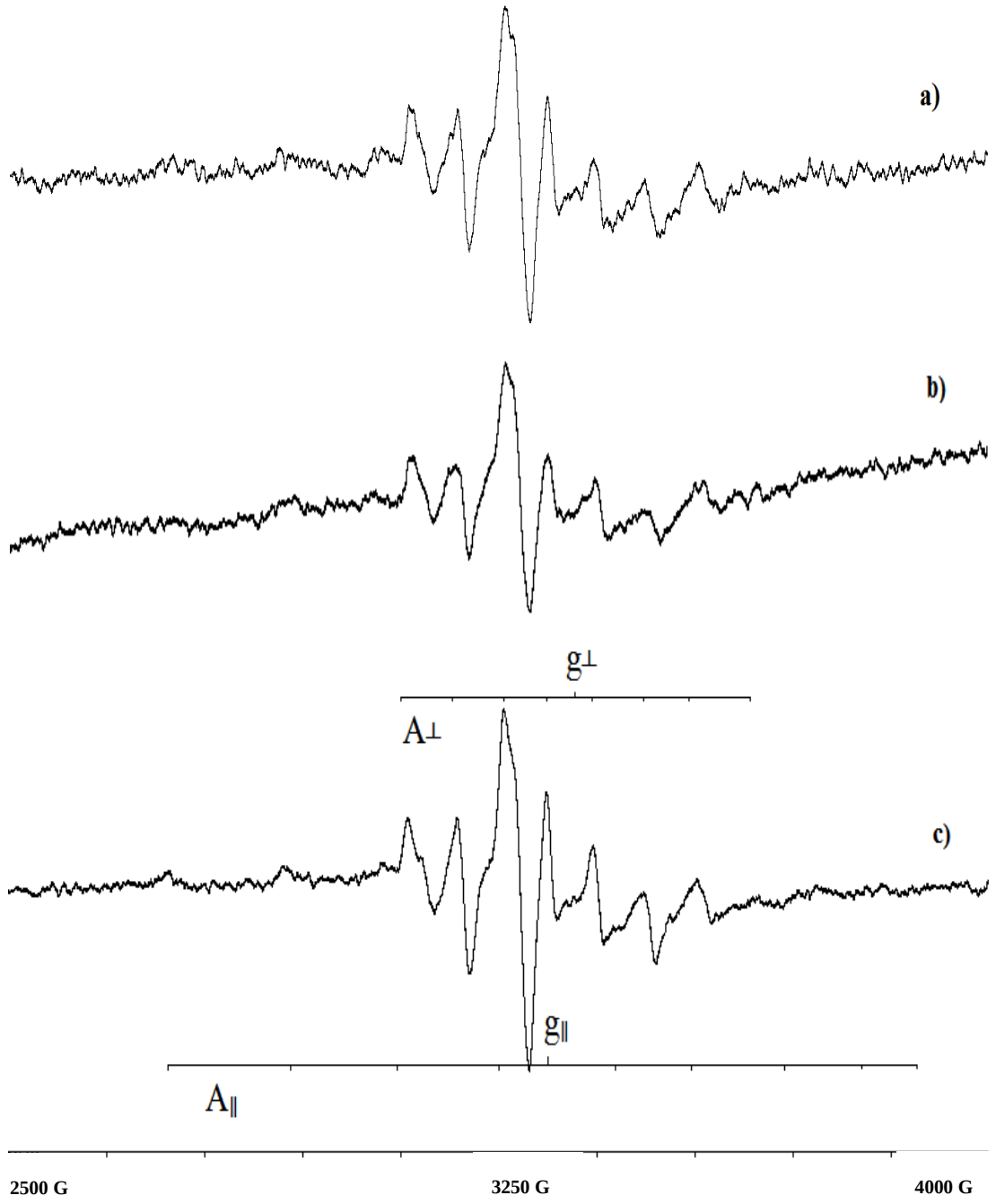
Şekil 4.61: Mn^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.18: Mn^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarıllama değerleri D ve E.

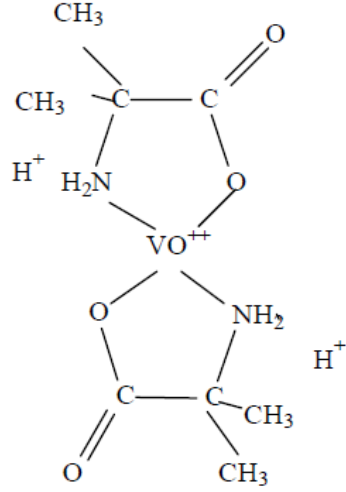
T (°C)	A	A _{simülasyon}	g	g _{simülasyon}	D	E
+150	182		2,003			
Oda	170	34	2,001	2,000	43,5	21,5
Sıcaklığı						
-160	165		1,994			

4.2.16. VO^{2+} iyonu katkılı *l*-alaninin ($C_3H_7NO_2$) spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

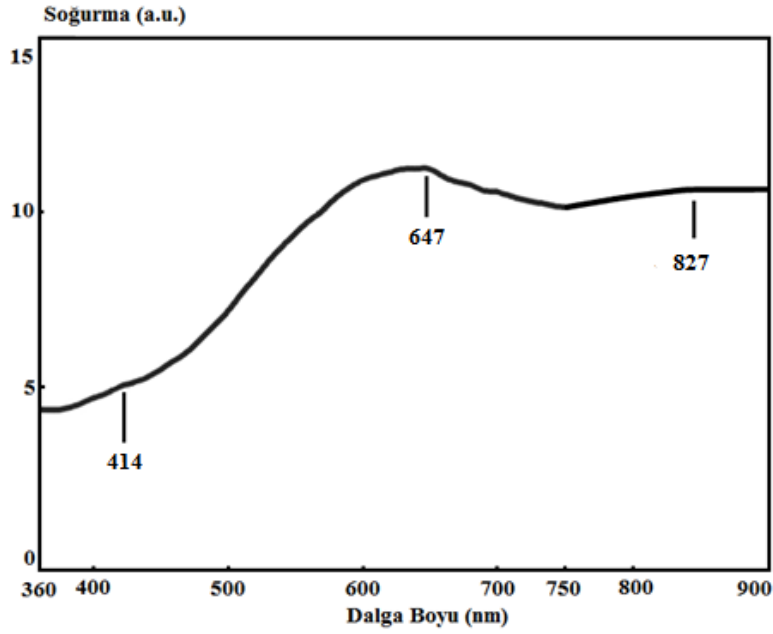
Kesim 4.1.12’ de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 210 °C sıcaklık altında elde edilmiş olan VO^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.62’ de sırasıyla, VO^{2+} iyonu katkılanmış *l*-alanin toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +30 °C’ de, -140 °C’ de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.63 ve 4.64’ de de sırasıyla VO^{2+} ’ nın yapı içindeki yerleşimi ve optik soğurma spektrumu verildi. Verilen optik soğurma spektrumunda 414 nm, 647 nm ve 827 nm dalgaboylarında üç geçiş gözlemlendi.



Şekil 4.62: VO^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+30^{\circ}\text{C}$ ' de, c) -140°C ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.63: *l*-alanin içinde VO^{2+} iyonunun çevresinin görünümü.



Şekil 4.64: VO^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.19: VO^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}
+30	76	130	94	1,926	1,948	1,933
Oda Sıcaklığı	74	147	98	1,952	2,020	1,975
-140	77	161	105	1,926	1,993	1,948

Çizelge 4.20: VO^{2+} iyonu katkılı *l*-alanin tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}	Referans
74	147	98	1,952	2,020	1,975	Bu çalışma.
72,1	187	110,4	1,999	1,932	1,977	Bıyık (2009)
72,8	187,4	111	1,994	1,931	1,973	Kalfaoğlu (2012)

Çizelge 4.21: VO²⁺ iyonu katkılı *l*-alanin toz kristalinin d-d geçişleri (10⁻⁴cm⁻¹).

12092	15456	24154	Bu çalışma.
11595	14658	22696	Bıyık (2009).
11623	14667	21464	Kalfaoğlu (2012)

VO²⁺ iyonu katkılı *l*-alanin tek kristali daha önce sulu çözeltide ve açık havada hazırlanarak EPR çalışması yapılmıştır (Bıyık, 2009). Çalışmada, argon atmosferinde ve yüksek basınç altında katı halde yapılan reaksiyonda oluşan yapının tek kristali büyütülememiş, onun yerine diğer metal iyonlarda olduğu gibi toz halde incelenmiştir. Şekil 4.62 ve Çizelge 4.21’ de verilen geçişlerin enerji cinsinden değerleriyle Bıyık (2009) ve Kalfaoğlu (2012)’ da bulunan değerleri karşılaştırıldığında oluşan yapının oldukça benzer olduğu söylenebilir.

VO²⁺ iyonları *l*-alanin yapısı içerisine safsızlık olarak yerleşmiştir. VO²⁺ iyonu, kristal yapı içinde komşu iki *l*-alanin molekülünün O atomu ve –NH₂ grubunun N atomu üzerinden ekvatorial düzlemde çift dişli bağlanmaktadır. Oktahedronun tepelerinin birisinde V⁴⁺ iyonuna bağlı oksijen, diğerinde ise başka bir *l*-alanin molekülünün oksijeni yerleşir. Yapı, bozulmuş oktahedrondur ve ölçülen değerler bu yapıya uygundur. Benzer yapı Cu²⁺ iyonu içinde önerilmiştir (Fujimato, 1971).

4.2.17. Cu²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfonun [(CH₃)₂SO₂] spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.13’ de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 40 bar basınç ve oda sıcaklığında (20 °C) elde edilmiş olan Cu²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon toz kristal EPR spektrumları oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.66’ de sırasıyla, Cu²⁺ iyonu katkılanmış dimetil sülfon toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +60 °C’ de, +90 °C’ de -160 °C’ de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.65’ de verilen optik soğurma spektrumunda ise 520 nm, 645 nm ve 836 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Dimetil sülfon, erime sıcaklığı 107 °C olan, hem çözücü olarak ve hem de kozmetikte kullanılan bir maddedir (Jacob ve Wood, 1967; Jacob ve Herschler, 1986). Normal şartlarda herhangi bir metal iyon ile reaksiyona girmez. Dolayısıyla bir metal iyonla reaksiyonu ayrıca rapor edilmemiştir.

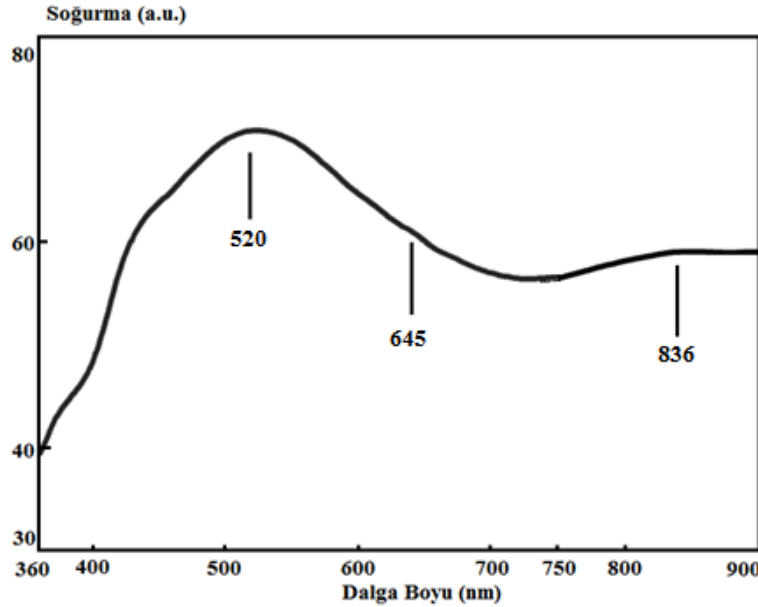
Bu çalışmada, Kesim 4.1.13’ de anlatıldığı gibi otoklav şartlarında ve argon atmosferinde hazırlanan yapı incelenmiştir ve dimetil sülfonun metal iyonlara zayıf

biçimde bağlandığı belirlenmiştir. Şekil 4.65 ve Çizelge 4.22 incelenirse oluşan yapının rombik simetriye doğru hafif bozulmuş bir küresel simetrik yapı gösterdiği görülecektir. Sıcaklık değişimi sadece titreşim nedeniyle çizgi genişliklerini etkilemektedir. Şekil 4.64.d’ de -160 °C’ de alınan spektrumda titreşimin durmasıyla birlikte aşırı ince yapının x bileşeninin büyümesi nedeniyle ayrıştığı, fakat diğerlerinin dikkate degecek ölçüde değişmediği gözlenmektedir.

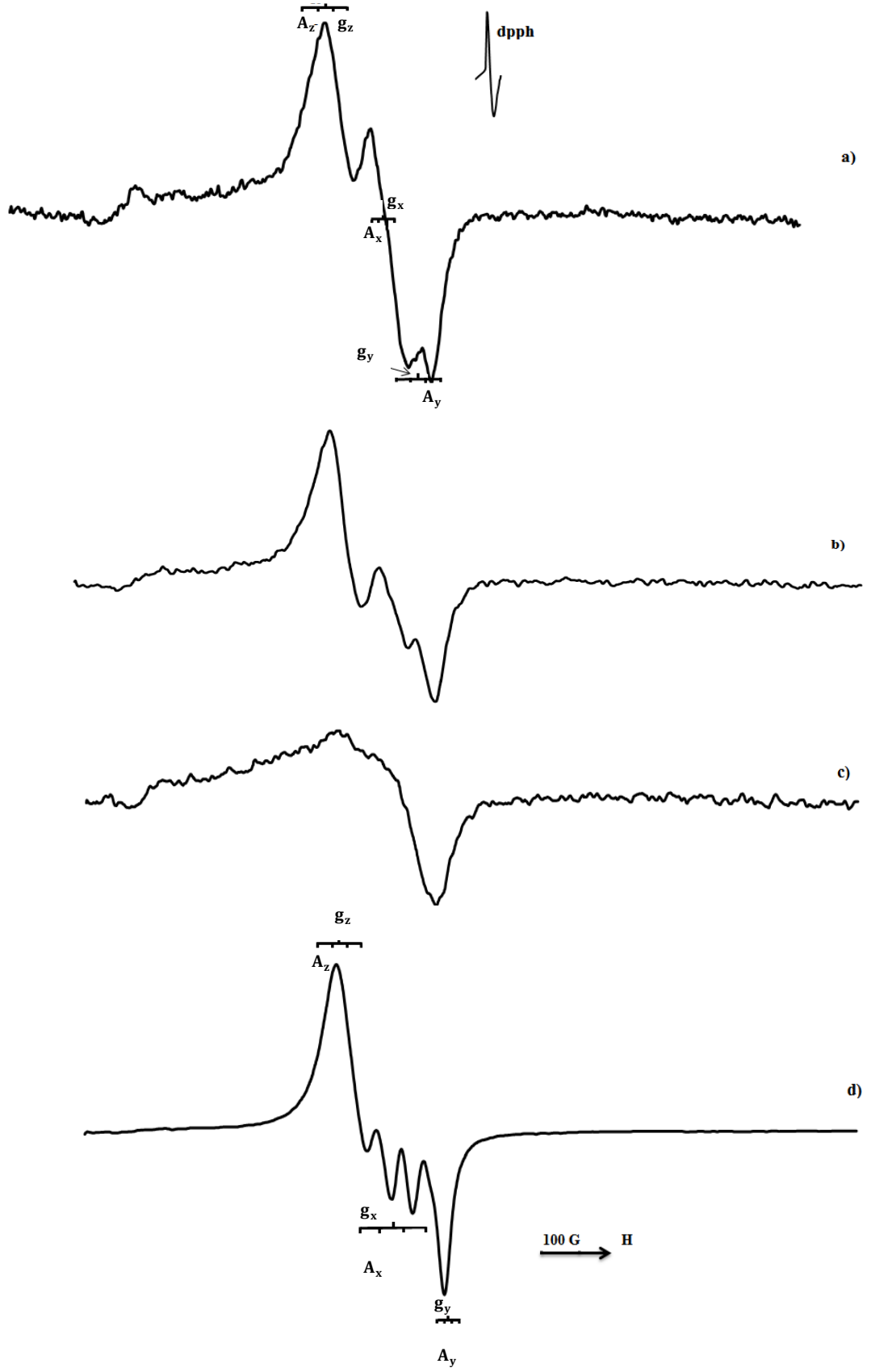
Cu^{2+} iyonu için az rastlanan bu tür yapının incelenmesinde, Kesim 4.2.4’ de hidrazinum sülfat için yapılan tartışma bu yapı içinde uygulanabilir. Bağ uzunluğu oldukça uzun olan ve rombik yapıya doğru bozulmuş bir tetrahedral yapı oluşmuştur. Çünkü, g değerleri birbirlerine oldukça yakındır ve aşırı ince yapı yarıлма değerleri Cu^{2+} iyonunun çoğunlukta oluşturduğu eksensel simetrik yapıya göre farklılıklar göstermektedir (Ferrando-soria ve diğ., 2010; Castellano ve diğ., 2011; Sun ve diğ., 2011; Zheng ve diğ., 2012).

Çizelge 4.22: Cu^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T (°C)	A_x	A_y	A_z	A_{izo}	g_x	g_y	g_z	g_{izo}
+60	15	20	30	21,7	2,152	2,088	2,287	2,176
Oda Sıcaklığı	40	35	60	45	2,193	2,105	2,317	2,205
-160	60	15	35	36,7	2,175	2,077	2,285	2,179



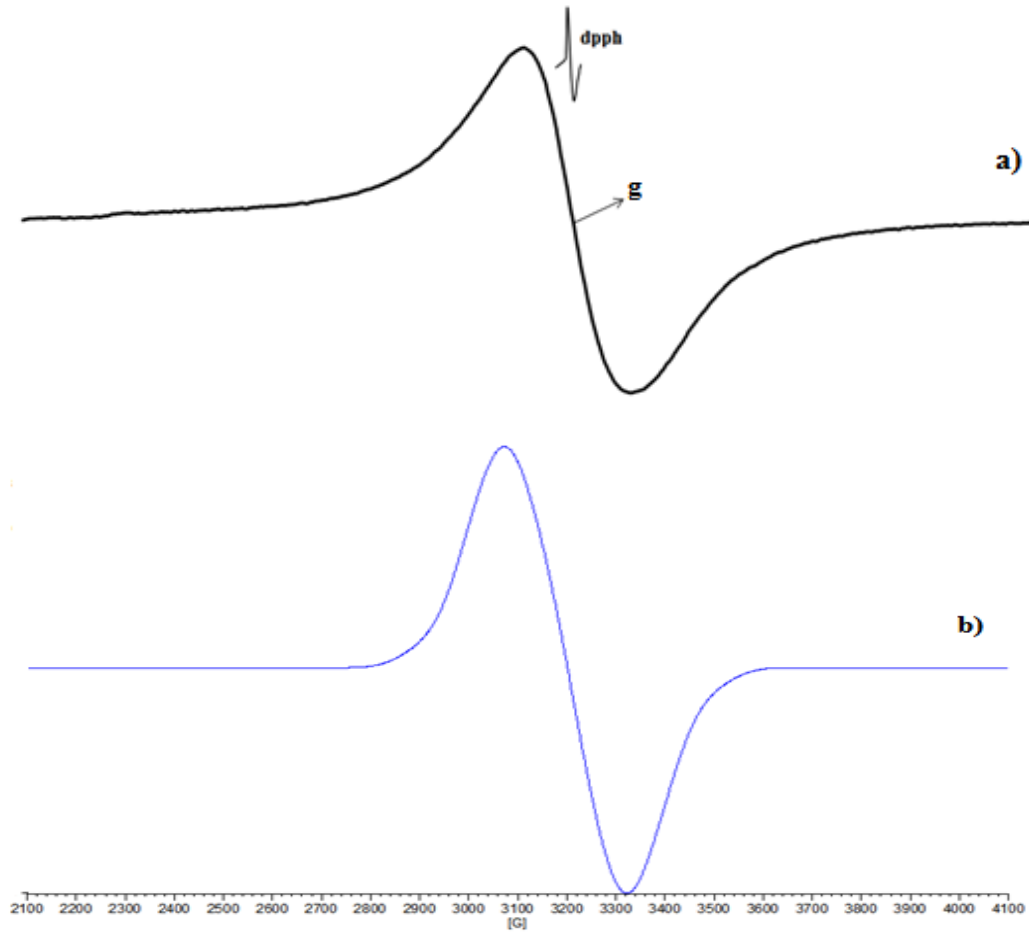
Şekil 4.65: Cu^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun optik soğurma spektrumu.



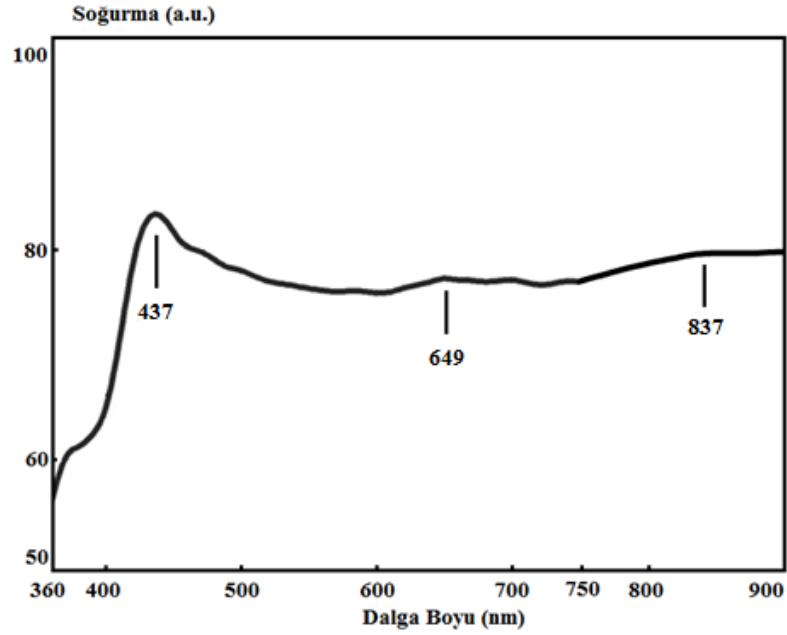
Şekil 4.66: Cu^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+60^\circ\text{C}$ ' de, c) 90°C ' de, d) -160°C ' de kaydedilen EPR spektrumları.

4.2.18. Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfonun $[(CH_3)_2SO_2]$ spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.14' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 120 bar basınç ve 20 $^{\circ}C$ elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon toz kristal EPR spektrumları oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.67.a, Mn^{2+} iyonu katkılanmış dimetil sülfon tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum +160 $^{\circ}C$ ile -80 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığında değişimini göstermektedir ve Şekil 4.67.b' de yapının simülasyonu verildi. Şekil 4.68' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 437 nm, 649 nm ve 837 nm dalgaboylarında üç geçiş gözlemlendi.



Şekil 4.67: Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun, (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, (b) ve simülasyonu.



Şekil 4.68: Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.23: Mn^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarıma değerleri D ve E.

T ($^{\circ}C$)	A	$A_{simülasyon}$	g	$g_{simülasyon}$	D	E
+80	195		2,000			
Oda Sıcaklığı	200	40	2,002	2,000	53,5	27,5
-160	190		1,994			

Sülfonil radikalleri ($RS\dot{O}_n$, burada R = metil, butil, fenol v. b., $n = 1,2, ..$), organo-sülfür kimyasında, hücre ve molekül biyolojisinde önemlidirler. Normal metabolizmada veya iyonize edici radyasyonla oluşan zararlı radikallerin yakalanarak etkilerinin yok edilmesi görevi $RS\dot{O}_n$ radikallerinin üzerindedir. Böylece, canlıların hücrelerinin zararlı radikallere karşı korunmalarını veya yiyeceklerin uzun süre saklanmalarını sağlar. Bu tür radikaller oda sıcaklığında oldukça kısa ömürlüdürler (Tamba ve diğ., 1986; Becker ve diğ., 1988; Swarts ve diğ., 1989).

Dimetil sülfonun, Mn^{2+} iyonu ile kompleks oluşturması literatürde rapor edilmemiştir. Argon atmosferinde, yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan deneysel çalışma sonunda oluşan yapının toz kristal EPR spektrumu Şekil 4.67.a' da gösterildiği gibidir. Buradaki EPR spektrumu $+160^{\circ}C$ ile $-80^{\circ}C$ sıcaklık aralığında değişmemektedir. Spektrumun çözülmesi tam mümkün olmamakla birlikte simülasyon yöntemiyle yaklaşık aşırı ince yapı ile sıfır alan yarıma değerleri belirlenebilmiştir, Şekil 4.67.b ve Çizelge 4.23. Bulunan parametreler ve spektrum, Kesim 4.2.15' de Mn^{2+} iyon katkılı l-alanin ile karşılaştırıldığında oluşan yapının

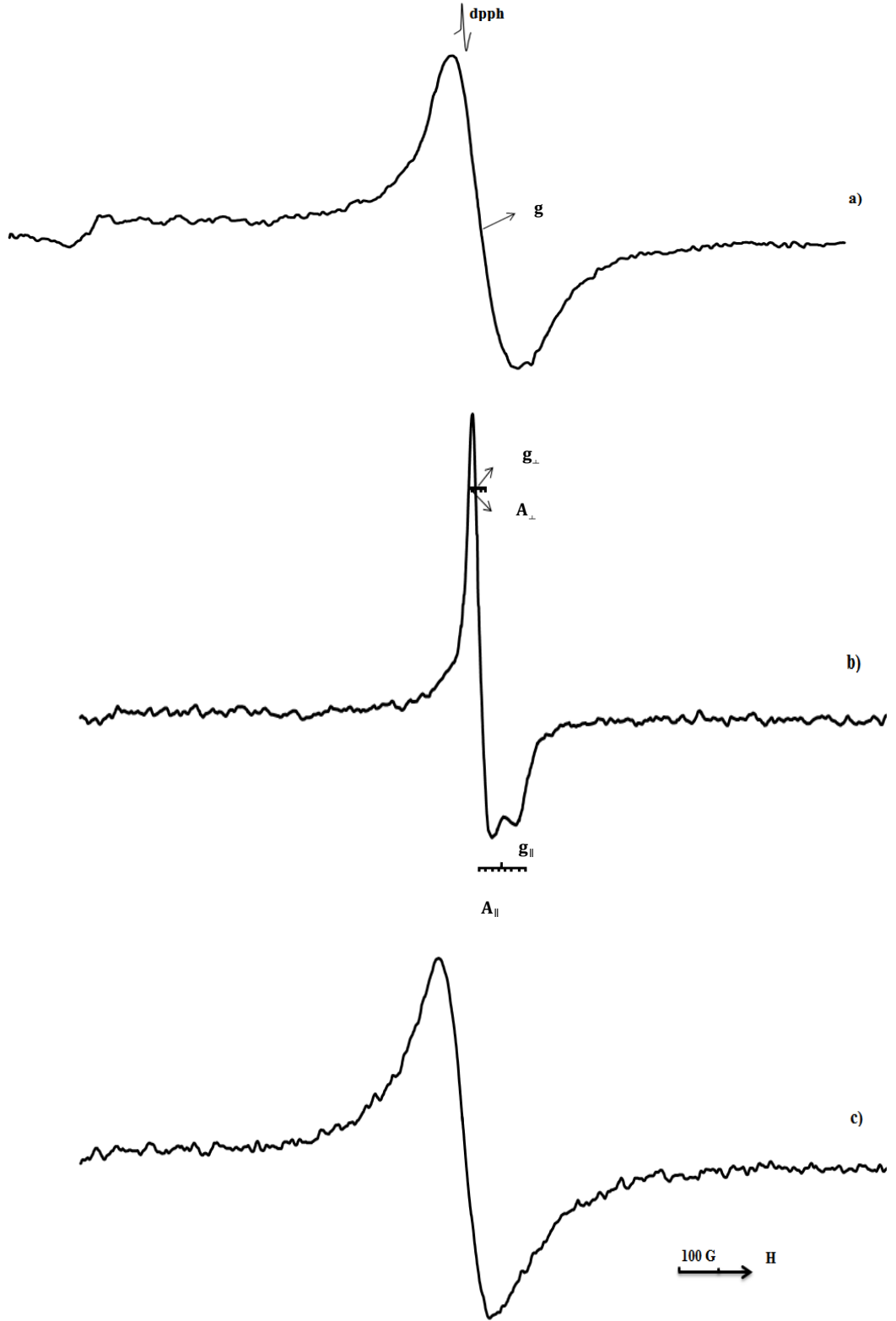
benzer olduğu söylenebilir. Mn^{2+} ile ligand bağ uzunlukları normalin üzerinde uzun ve simetrisi hafif bozulmuş kare düzlemdir.

4.2.19. VO^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfonun $[(CH_3)_2SO_2]$ spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

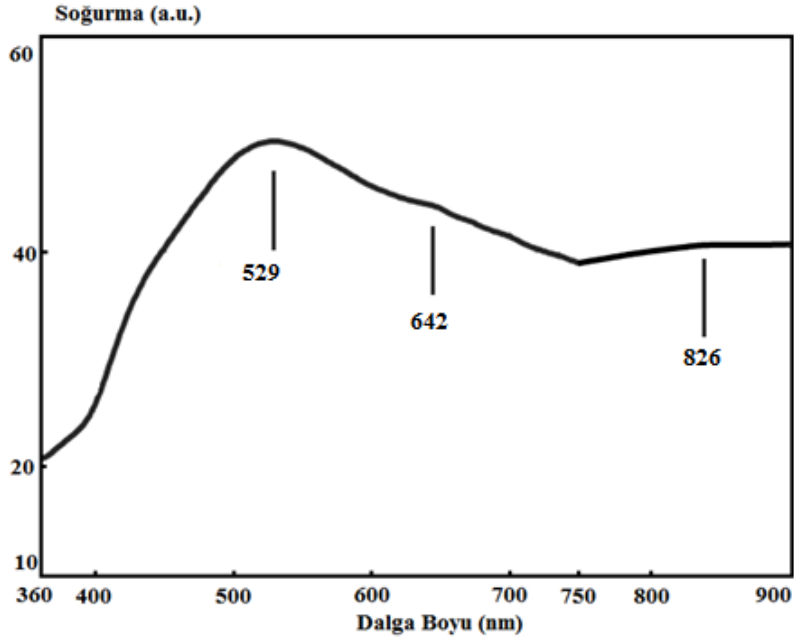
Kesim 4.1.15' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 50 bar basınç ve 50 $^{\circ}C$ sıcaklık altında elde edilmiş olan VO^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.69' da, VO^{2+} iyonu katkılanmış dimetil sülfon toz kristal EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +90 $^{\circ}C$ ' de, -160 $^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.70' de verilen optik soğurma spektrumuna ise 529 nm, 642 nm ve 826 nm dalgaboylarında üç geçiş gözlemlendi.

Vanadyum atomunun aşırı ince yapı yarılmamasının alışılmışın dışında çok küçük olduğu bu yapı için hesaplamaların çok uzun zaman gerektirmesi nedeniyle sonuç elde edilememiştir. Ancak, Kesim 4.2.6' da VO^{2+} iyonu katkılı hidrazinum sülfat için yapılan hesaplamalar ile bu tür uzun bağ yapının koordinasyon bileşikleri üzerine olan az sayıdaki çalışmalar (Hoffmann ve Goslar, 1982; Hoffmann ve diğ., 1985; Hoffmann ve diğ., 1985; Hoffmann ve Hilczer, 1991; Hoffmann ve diğ., 1992; Hoffmann ve diğ., 1997) dikkate alınarak bir değerlendirmeye gidilebilir. Aşırı ince yapı yarıma ve g değerlerinin yaklaşık izotropik olması yapının kübik simetride olduğunu, ayrıca aşırı ince yapı yarılmaması değerinin alışılmışın dışında küçük olması da VO^{2+} üzerindeki elektron yoğunluğunun ligandlara doğru kaydığını göstermektedir. Hazırlanan örneğin, tek kristalinin yapılamamasını ligandlardan kaynaklanabilecek süper-aşırı ince yapı yarılmamasının gözlenmesini engellediği düşünülmektedir.

Bulunan parametreler ve farklı sıcaklıklarda kaydedilen EPR spektrumu, Kesim 4.2.8' deki VO^{2+} iyon katkılı hidrazinum sülfat ile karşılaştırıldığında oluşan yapının benzer olduğu söylenebilir.



Şekil 4.69: VO^{2+} iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+90^\circ\text{C}$ ' de, c) -160°C ' de kaydedilen EPR spektrumları.



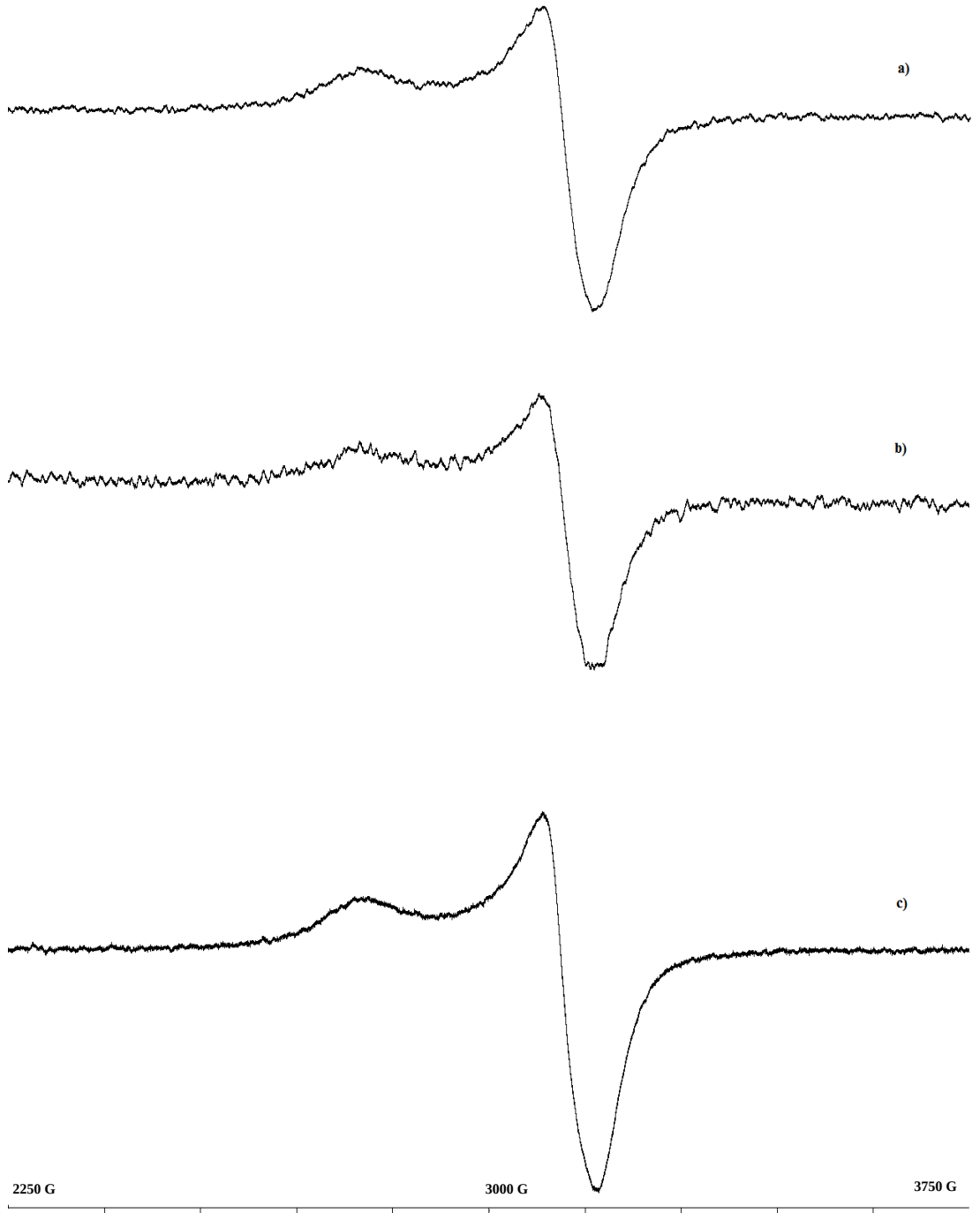
Şekil 4.70: VO²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.24: VO²⁺ iyonu katkılı dimetil sülfon tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

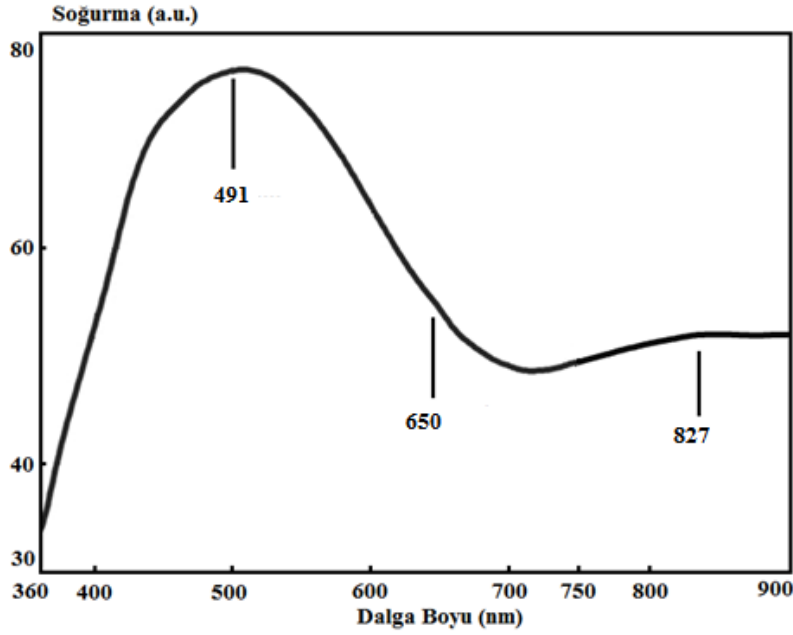
T (°C)	A _⊥	A _∥	A _{izo}	g _⊥	g _∥	g _{izo}
+90	6	16	9,3	1,968	1,934	1,957
Oda Sıcaklığı	150					1,977
-160	120					1,994

4.2.20. Cu²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.16’ da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 80 bar basınç ve 50 °C sıcaklık altında elde edilmiş olan Cu²⁺ iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.71’ de sırasıyla, Cu²⁺ iyonu katkılanmış sodyum potasyum tartrat toz EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +30 °C’ de, -140 °C’ de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.72’ de verilen optik soğurma spektrumunda 491 nm, 650 nm ve 827 nm dalga boylarında üç geçiş gözlemlendi.



Şekil 4.71: Cu^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, b) $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumları.



Şekil 4.72: Cu^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.25: Cu^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T (°C)	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}
+30	22	105,5	49,8	2,091	2,335	2,172
Oda Sıcaklığı	20	94,5	44,8	2,085	2,348	2,173
-140	18	105	47	2,086	2,337	2,170

Sodyum potasyum tartrat' ın Cu^{2+} iyonu ile kompleks oluşturması literatürde rapor edilmemiştir. Argon atmosferinde, yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan işlem sonunda oluşan yapının toz EPR spektrumları Şekil 4.71' de verildi. Spektrumdan ölçülen g ve aşırı ince yapı yarılmaya değerleri çok az bozulmuş aksinel bir yapıya aittir, Çizelge 4.25. Bulunan parametreler ve spektrum, Kesim 4.2.4' deki Cu^{2+} iyon katkılı hidrazinum sülfat ile karşılaştırıldığında oluşan yapının benzer olduğu söylenebilir.

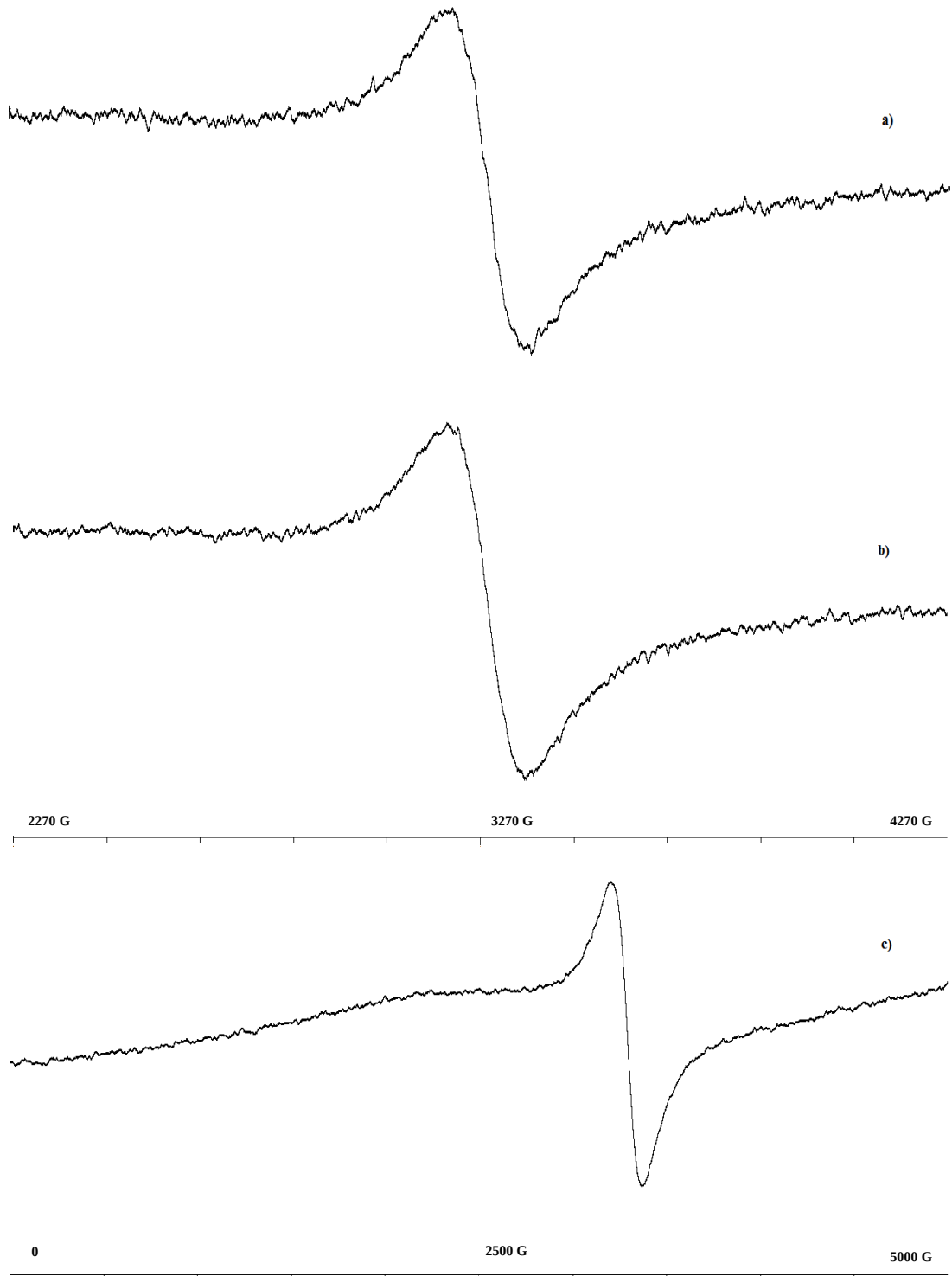
Düşük sıcaklıklarda, sıcaklık değişimlerinde hareketliliğin durması dışında önemli bir fark gözlenemedi. Spektrum, sıcaklıkla ciddi bir değişim göstermemekte, spektrum, alınabildiği +30 °C ile -140 °C arası sıcaklıklarda kaydedilen spektrumlarında EPR parametreleri değişmemektedir.

4.2.21. Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

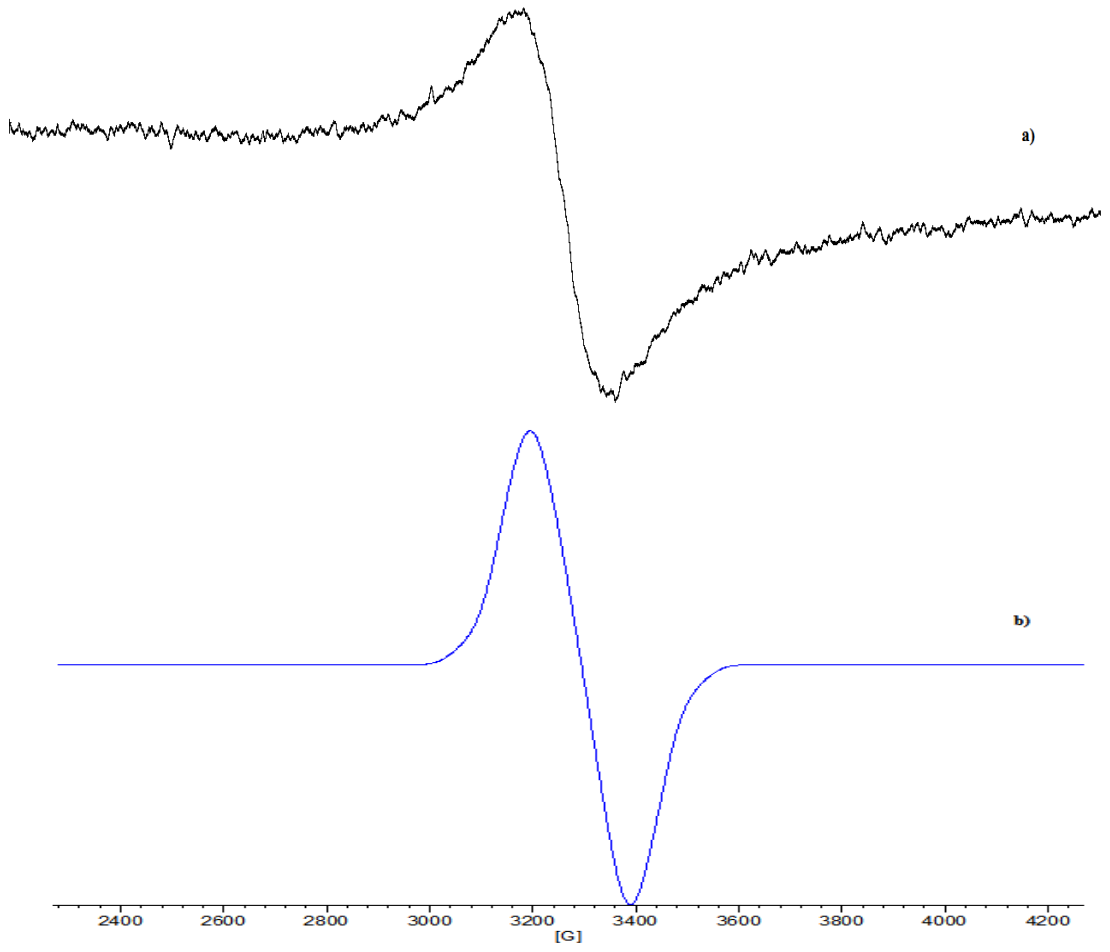
Kesim 4.1.17' de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve 42 $^{\circ}C$ sıcaklık altında elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.73' de, Mn^{2+} iyonu katkılanmış sodyum potasyum tartrat toz kristal EPR spektrumunun oda sıcaklığında, +50 $^{\circ}C$ ' de, -140 $^{\circ}C$ ' de kaydedilen EPR spektrumu verildi. Şekil 4.74' de oda sıcaklığında kaydedilen spektrumu ve simülasyonu verildi. Şekil 4.75' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 466 nm, 699 nm ve 839 nm dalga boylarında üç geçiş gözlemlendi.

Şekil 4.73.c' de verilen spektrumun sol tarafında görülen geniş sinyalin ferromanyetik rezonanstan (FMR) dolayı oluştuğu düşünülüyor. Bu durum ferromanyetik alanın taban durumundaki geçişten kaynaklanmaktadır. Son zamanlarda FMR sinyali, düşük sıcaklık katıhal reaksiyonuyla hazırlanan % 2 $Mn^{2+}:ZnO$, tutkalsı $Mn^{2+}:ZnO$ kuantum nokta örneği ve eş çökeltmesi yoluyla hazırlanan Mn katkılı ZnO nanoparçacıklarında oda sıcaklığında gözlemlenmiştir (Ledoux ve diğ., 2002; Jayakumar ve diğ., 2007; Gtjens ve diğ., 2009).

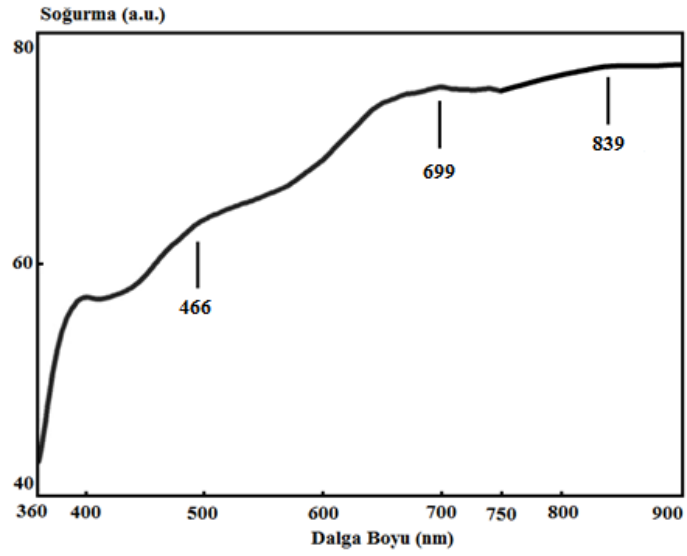
Mn^{2+} iyonunun aşırı ince yapı yarılmaları çok küçük olduğundan bir zarf oluşturmuştur ve çözömlenememiştir. Bunun yerine çizgi genişliği ve g değerleri değerlendirme için verilmiştir. Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında $g=2,021$ olarak hesaplandı. Sıfır alan yarıлма değerleri ise simülasyon programı yardımıyla, $D= 37,50$ Gauss ve $E= 19,50$ Gauss olarak belirlendi.



Şekil 4.73: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de, c) $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kaydedilen EPR spektrumlar.



Şekil 4.74: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu (b) ve simülasyonu.



Şekil 4.75: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun optik soğurma spektrumu.

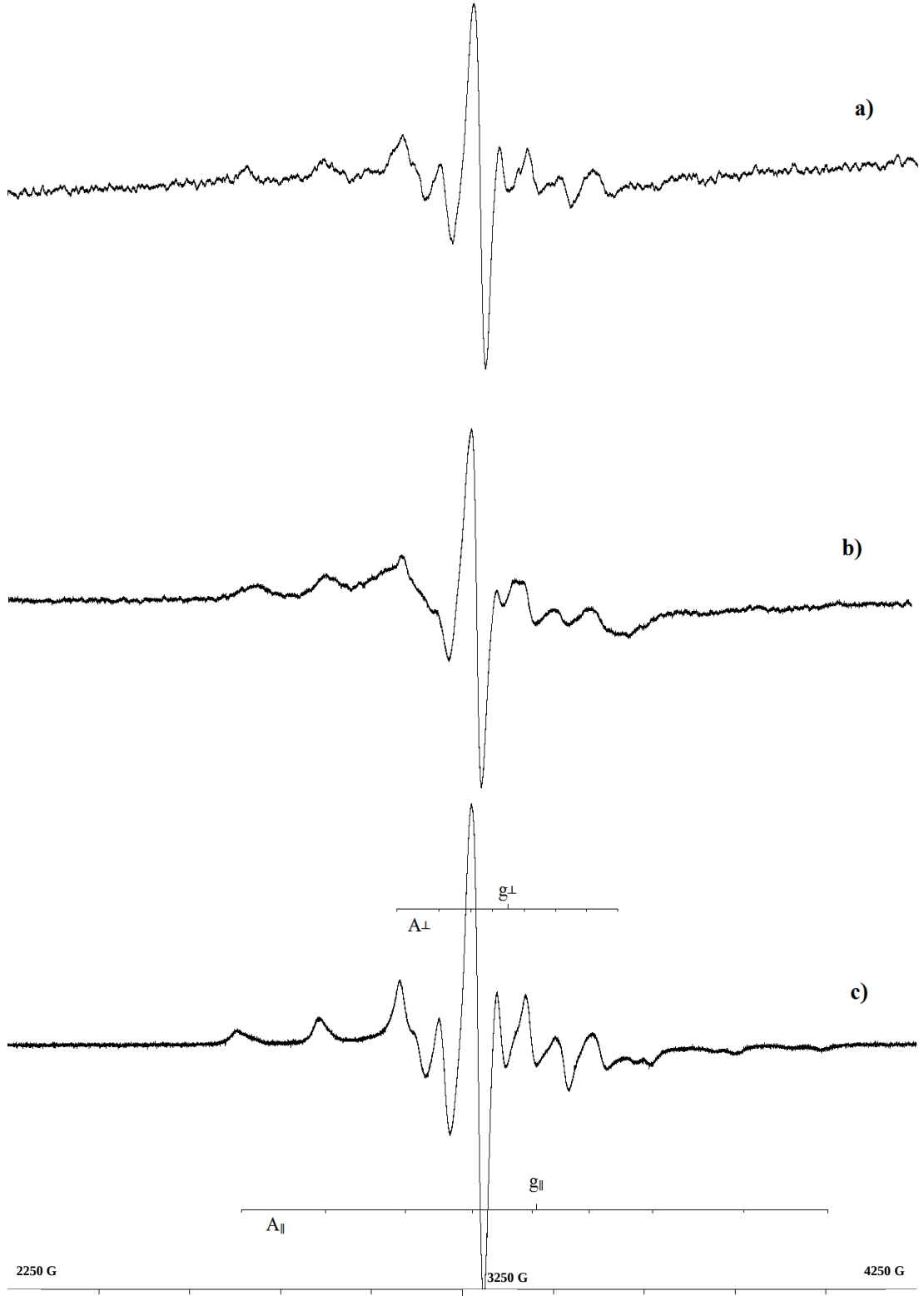
Çizelge 4.26: Mn^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri, sıfır alan yarılma değerleri D ve E.

T ($^{\circ}C$)	A	$A_{simülasyon}$	g	$g_{simülasyon}$	D	E
+50	190		2,013			
Oda Sıcaklığı	160	32	2,021	2,020	37,5	19,5
-140	153		2,002			

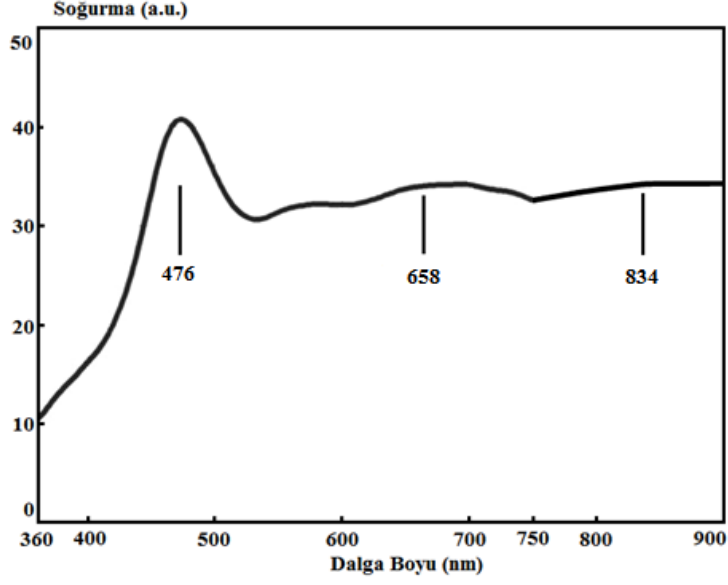
4.2.22. VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.18’ de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında atmosfer basıncındaki argon gazı altında ve $42^{\circ}C$ sıcaklık altında elde edilmiş olan VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat toz kristali EPR spektrumları oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.76’ da, VO^{2+} iyonu katkılanmış sodyum potasyum tartrat toz kristal EPR spektrumunun oda sıcaklığında, $+50^{\circ}C$ ’ de, $-140^{\circ}C$ ’ de kaydedilen EPR spektrumları verildi. Şekil 4.77’ de verilen optik soğurma spektrumunda ise 476 nm, 658 nm ve 834 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Burada elde edilen g ve aşırı ince yapı yarılma değerleri yapının eksensel simetriye sahip olduğunu gösterir. Bu durum, rapor edilen VO^{2+} komplekslerinin çoğu için genel bir durumdur (Venkateshwarlu ve diğ., 1992; Liu ve diğ., 1994; Tapramaz ve diğ., 2000; Murav’ ev, 2004). g ve aşırı ince yapı yarılmasının paralel bileşenleri, kararlı olduğu çevrelerde $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ oktahedronunun bozulmasından dolayı aynı doğrultuda değildir. Bozulma genellikle V = O yönünde gerçekleşir ve vanadyum atomunda $3d^1$ yerleşiminin taban durumu katmerliliği $d_{x^2-y^2}$ ve ikili katmerli d_{xz}, d_{yz} durumlarına ayrılır. Şekil 4.76 ve çizelge 4.29’ daverilen geçişlerin enerji cinsinden değerleriyle Tapramaz (2009) ve Fidan (2010)’ da bulunan değerler karşılaştırıldığında iyonun yapıya bağlanma biçiminin oldukça benzer olduğu söylenebilir.



Şekil 4.76: VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun, a) oda sıcaklığında, b) $+50^{\circ}\text{C}$ ' de, c) -140°C ' de kaydedilen EPR spektrumlar.



Şekil 4.77: VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.27: VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}
+50	72	179,5	107,8	1,959	1,925	1,948
Oda Sıcaklığı	73	167	104,3	1,954	1,962	1,957
-140	72	183,5	109,2	1,962	1,938	1,954

Çizelge 4.28: Oda sıcaklığındaki VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}	Referans
73	167	104,3	1,954	1,962	1,957	Bu çalışma.
61,05	183,08	101,8	1,989	1,912	1,963	Tapramaz ve diğ., 2000.
70,5	189	110	1,985	1,940	1,970	Fidan ve diğ., 2010.

Çizelge 4.29: VO^{2+} iyonu katkılı sodyum potasyum tartrat toz kristalinin d-d geçişleri (10^{-4}cm^{-1}).

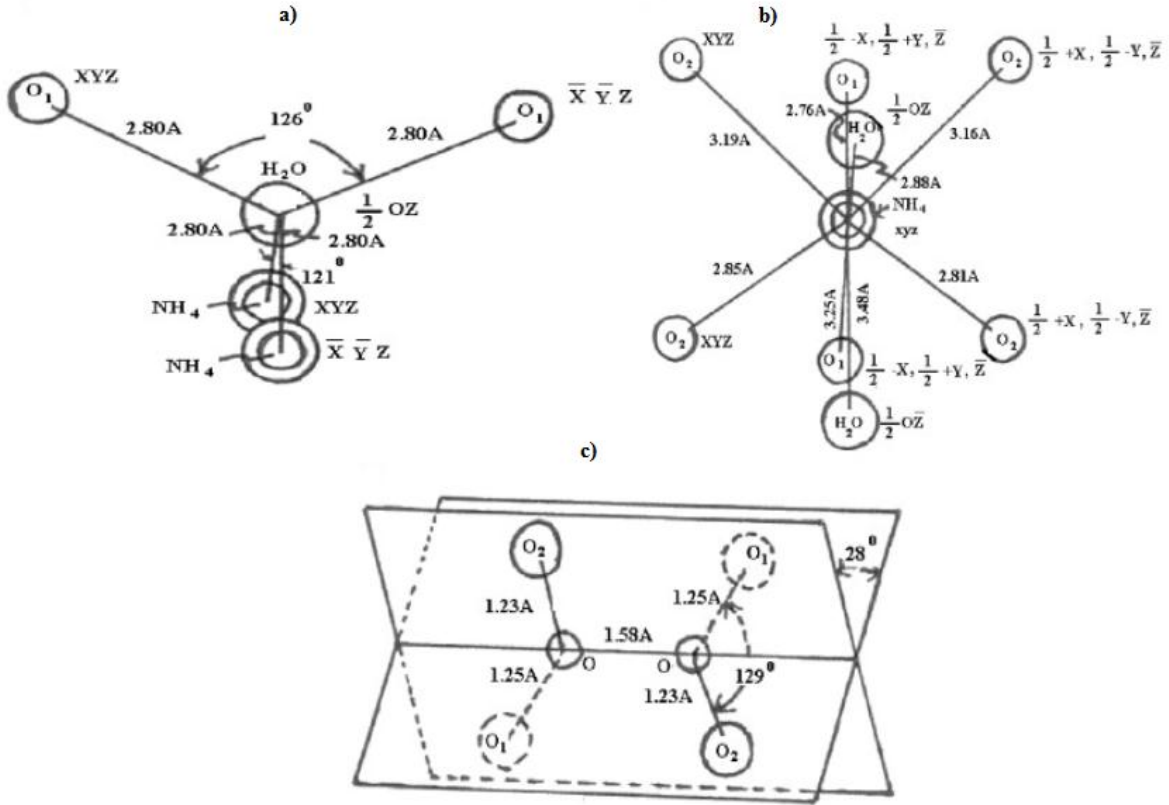
11990	15197	21008	Bu çalışma.
10746	16620	19650	Fidan ve diğ., 2010

4.2.23. Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

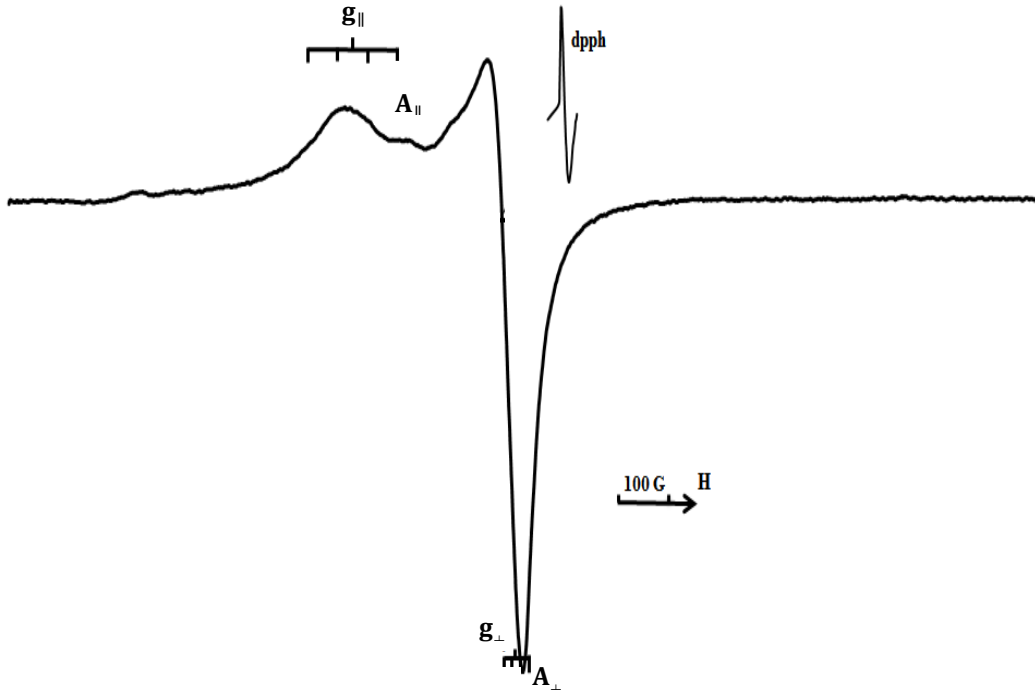
Kesim 4.1.19' da bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 110 bar basınç ve 20 $^{\circ}\text{C}$ elde edilmiş olan Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat toz kristal EPR spektrumları oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.79, Cu^{2+} iyonu katkılanmış amonyum okzalat monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumudur ve spektrum +60 $^{\circ}\text{C}$ ile -140 $^{\circ}\text{C}$ arasında kaydedilen spektrumun değişimini göstermektedir. Şekil 4.80' de verilen optik soğurma spektrumunda ise 438 nm, 647 nm ve 830 nm dalga boylarında üç geçiş gözlemlendi.

Şekil 4.79' de verilen spektrumlarda gözleneceği üzere Cu^{2+} iyonunun aşırı ince yapı yarımla ve g değerleri yukarıda verilen çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça farklıdır. Eksensel simetrik bir yapı oluşturan Cu^{2+} merkezli yapının paralel bileşenleri 100 Gauss ve üzerinde aşırı ince yapı yarımla ve 2,3 civarında g değeri verirken, bu çalışmada bulunan değerler oldukça küçüktür, Çizelge 4.30. Kesim 4.2.4' de Cu^{2+} katkılı hidrazinum sülfat için yapılan tartışma bu yapı için de geçerlidir. Ancak, $g_{\parallel}$ değerinin daha küçük olması yapının kare düzleme değil tetrahedrale daha yakın olduğunu, fakat bağ uzunluklarının 2 Å üzerinde olduğunu göstermektedir. Çünkü, aşırı ince yapı yarımla değerleri Kesim 4.2.4' de verilen değerlerle örtüşmektedir.

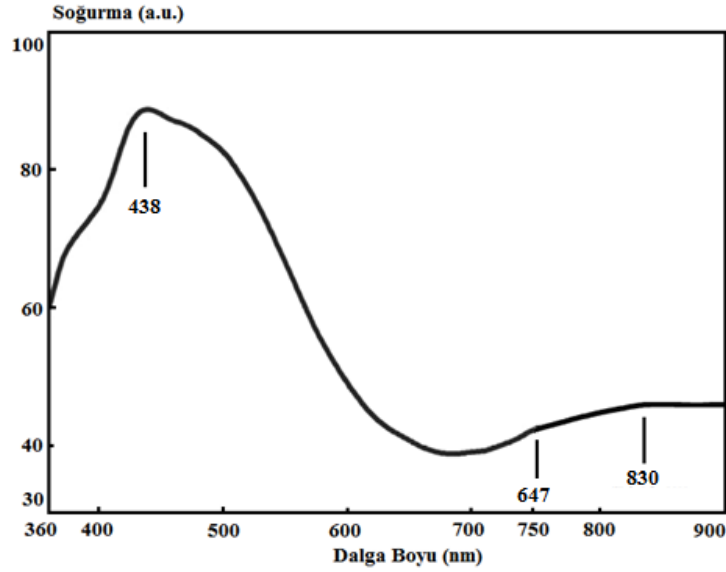
Düşük sıcaklıklarda, sıcaklık değişimlerinde hareketliliğin durması dışında önemli bir fark gözlenemedi. Spektrum, sıcaklıkla ciddi bir değişim göstermemekte, spektrum, alınabildiği +60 $^{\circ}\text{C}$ ile -140 $^{\circ}\text{C}$ arası sıcaklıklarda değerler yaklaşık aynı çıkmaktadır. Su molekülünün ve amonyum okzalat monohidrat' da NH_4^{+} ün çevresi ve $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ da amonyum gösterimi Şekil 4.78' de verilmiştir (Kripal ve Mishra, 2005).



Şekil 4.78: Su molekülünün çevresi (a), Amonyum okzalat monohidrat' da NH_4^+ ün çevresi (b) ve $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ da amonyum gösterimi.



Şekil 4.79: Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum $+60^\circ\text{C}$ ile -140°C sıcaklık aralığında değişmemektedir.



Şekil 4.80: Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.30: Cu^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$A_{\perp}$	$A_{\parallel}$	A_{izo}	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	g_{izo}
+60	20	67	35,6	2,088	2,287	2,154
Oda Sıcaklığı	15	73	34,3	2,070	2,307	2,149
-140	18	64	33,3	2,048	2,297	2,131

4.2.24. Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.20’ de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 110 bar basınç ve 50 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık altında elde edilmiş olan Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.81.a, Cu^{2+} iyonu katkılanmış amonyum okzalat monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum +60 $^{\circ}\text{C}$ ’ den -140 $^{\circ}\text{C}$ ’ ye kadar sıcaklık aralığında kaydedilen spektrumlarda herhangi bir değişim gözlenemedi ve Şekil 4.81.b’ de simülasyonu verildi. Şekil 4. 82’ de verilen optik soğurma spektrumunda 435 nm, 645 nm ve 837 nm değerlerinde üç geçiş gözlemlendi.

Amonyum okzalat monohidrat tek kristalinde paramanyetik safsızlıkların EPR çalışmaları rapor edilmiştir (Kripal ve Mishra, 2005; Kripal ve Pandey, 2010). Argon atmosferinde, yüksek basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan işlem sonunda sulu çözeltide tek kristal elde edilememiştir. Fakat, benzer şartlarda örneğimizin toz

çalışması yapılmıştır ve oluşan yapı Şekil 4.81.a' da gösterilen spektrumu vermektedir. Spektrumun çözümlenmesi bu durumda tam mümkün olmamakla birlikte simülasyon yöntemiyle yaklaşık aşırı ince yapı ile sıfır alan yarıлма değerleri belirlenebilmiştir, Şekil 4.81.b ve Çizelge 4.31 ve 4.32. Bulunan parametreler ve spektrum, Kesim 4.2.5' de Mn^{2+} iyon katkılı hidrazinum sülfat ile karşılaştırıldığında oluşan yapının benzer olduğu söylenebilir. Çizelge 4.31 ve 4.32' de verilen aşırı ince yarıлма, g ve sıfır alan yarıлма değerleri Çizelge 4.6 da verilen değerlerle karşılaştırıldığında aşırı ince yarıлма ve sıfır alan yarıлма değerleri büyüktür ve g değerleri ise yaklaşık aynıdır.

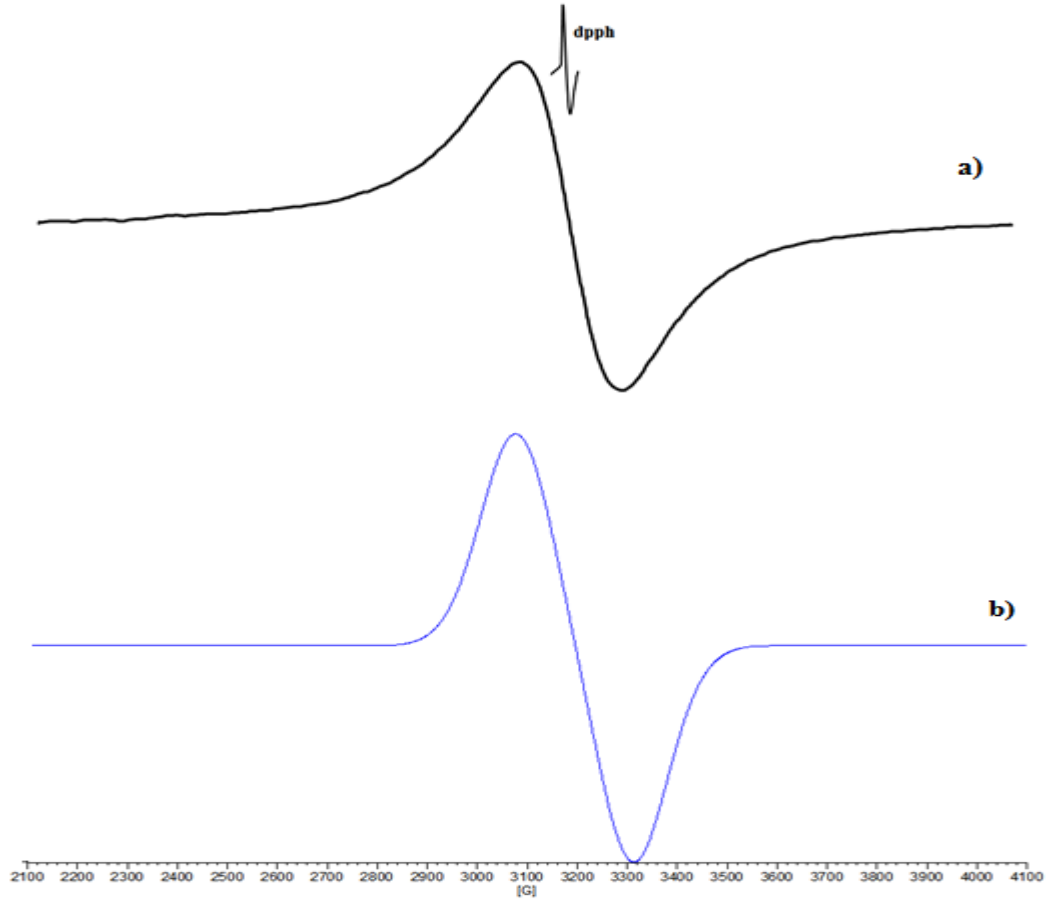
Spektrum, sıcaklıkla ciddi bir değişim göstermemekte, spektrum, alınabildiği $+60^{\circ}C$ ile $-140^{\circ}C$ arası sıcaklıklarda değerler aynı çıkmaktadır.

Çizelge 4.31: Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalат monohidrat tozuna ait A(Gauss) ve g değerleri.

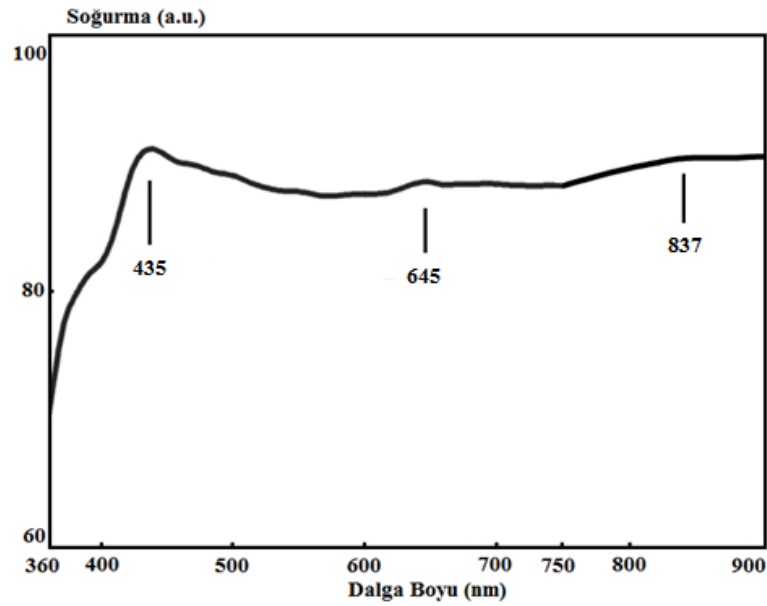
T ($^{\circ}C$)	A	g
+60	200	2,004
Oda Sıcaklığı	195	2,004
-140	196	1,999

Çizelge 4.32: Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalат monohidrat toz kristalinin sıfır alan yarıлма değerleri D ve E.

D	E	Referanslar
36,5	19,5	Bu çalışma.
264	68	Kripal ve Pandey, 2010.



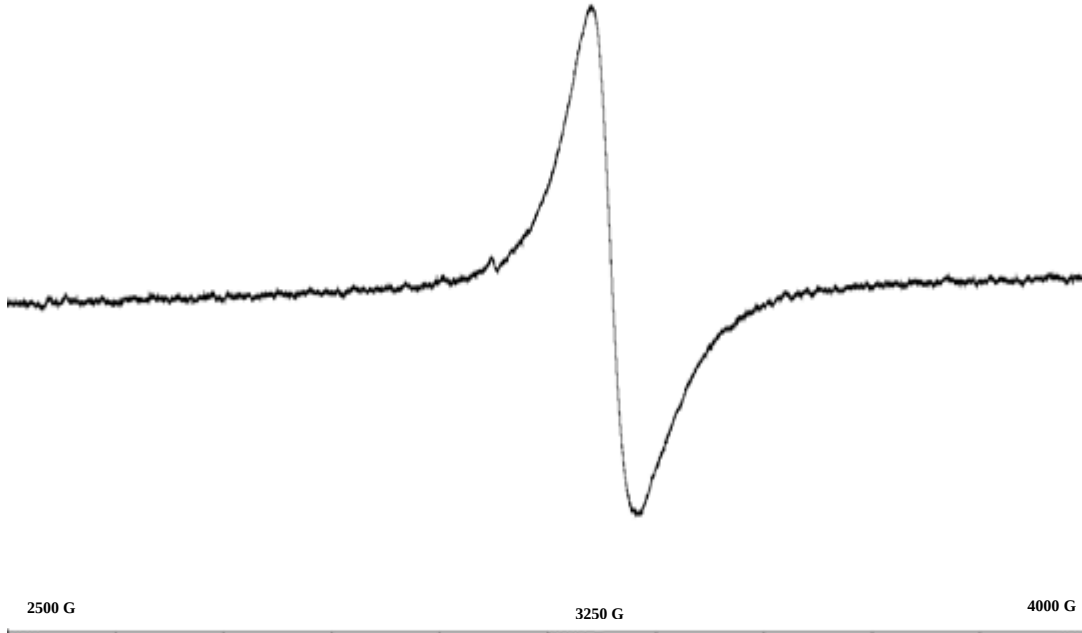
Şekil 4.81: Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okalat monohidrat tozunun, (a) oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum $+60^{\circ}C$ ' den $-140^{\circ}C$ ' ye sıcaklık aralığında değişmemektedir. (b) simülasyonu.



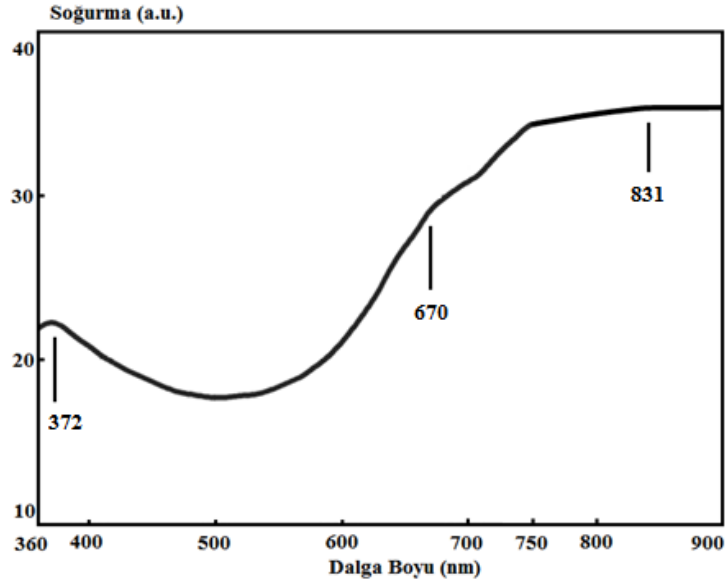
Şekil 4.82: Mn^{2+} iyonu katkılı amonyum okalat monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

4.2.25. VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidratın spektrumlarının alınması, ölçümler ve hesaplamalar

Kesim 4.1.21’ de bahsedildiği gibi yüksek basınç otoklavında 20 bar basınç ve 40 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık altında elde edilmiş olan VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat toz kristal EPR spektrumu oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta ve düşük sıcaklıkta kaydedildi. Şekil 4.83, VO^{2+} iyonu katkılanmış amonyum okzalit monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu, spektrum +50 $^{\circ}\text{C}$ ’ den -140 $^{\circ}\text{C}$ ’ ye kadar sıcaklık aralığında değişimini göstermektedir. Şekil 4. 84’ de verilen optik soğurma spektrumunda 372 nm, 670 nm ve 831 nm dalgaboylarında üç geçiş gözlemlendi (Radhakrishna ve salagram, 1980).



Şekil 4.83: VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalit monohidrat tozunun, oda sıcaklığında kaydedilen EPR spektrumu.



Şekil 4.84: VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozunun optik soğurma spektrumu.

Çizelge 4.33: VO^{2+} iyonu katkılı amonyum okzalat monohidrat tozuna ait A (Gauss) ve g değerleri.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Çizgi Genişliği	g
+50	33	1,998
Oda Sıcaklığı	33	2,000
-140	33	1,999

Kesim 4.2.8’ de olduğu gibi vanadyum atomunun aşırı ince yapı yarılması çok küçüktür ve bu kesimde yapılan hesaplamalar ile bu tür uzun bağ yapısının koordinasyon bileşikleri üzerine az sayıdaki çalışmalar (Sun ve diğ., 2011; Castellano ve diğ., 2011) dikate alınarak değerlendirmeye gidilebilir. Aşırı ince yapı yarılması ve g değerlerinin yaklaşık izotropik olması yapının kübik simetride olduğunu gösterir. Spektrum, sıcaklıkla ciddi bir değişim göstermemekte, spektrum, alınabildiği $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ arası sıcaklıklarda değerler aynı çıkmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Cu^{2+} , Mn^{2+} ve VO^{2+} iyonları, geçiş metal iyonları arasında en kararlı kompleks oluşturan iyonlardır. Bu iyonlar, safsızlık olarak çeşitli maddeler içine katkılandırıldığı zaman, değişik ligandlarla bağ yaparak kompleksler oluştururlar. Oluşan kompleksler bulundukları çevrenin yapısı, simetrisi, elektronik yapısı, yapı bozuklukları ve dinamiği hakkında bilgiler verir.

Cu^{2+} nin sırasıyla % 69,2 ve % 30,8 bollukta ^{63}Cu ve ^{65}Cu olmak üzere iki izotopu vardır. Her iki izotopun da çekirdek spini $I=3/2$ ’ dir ve EPR parametreleri de (g ve A) birbirine yakındır. Aşırı ince yapı yarılmasındaki küçük farklılık bazı yönelimlerde $m_I = 3/2$ ve $m_I = -3/2$ çizgilerini ikiye yarar. Cu^{2+} için çekirdek spini $I=3/2$ olduğundan EPR’ de eşit şiddette dört çizgi gözlenir. Cu^{2+} , $3d^9$ elektron yerleşimine sahiptir ve bir tane eşlenmemiş elektron bulundurur. Bu nedenle katkılandırıldığı kristallerde oktahedral çevrede tetrahedral ya da ortorombik simetrilere birinde bulunabilir.

Mn^{2+} iyonunun spektrumu oldukça karmaşık olmasına rağmen g anizotropisi, elektronik kuadropol, yüksek spin etkileşmesi ve aşırı ince yapı yarılması sayısal olarak hesaplanabilir. Doğal bolluğu % 100 olan ^{55}Mn iyonunun çekirdek spini $I = 5/2$ olduğundan dolayı manyetik spin kuantum sayıları $\pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ olmak üzere EPR spektrumlarında altı çizgi verir. Genelde $g = 4$ ve 3 civarındaki spektrumlar Kramer çiftlerindeki geçiş iyonlarından kaynaklanan bozulmuş kristal alanları temsil eder. $g = 2$ civarındaki rezonansın diğerlerinden daha şiddetli olması oktahedral çevredeki Mn^{2+} iyonlarının rombik çevredekinden fazla olması demektir.

VO^{2+} nin ^{50}V ve ^{51}V olmak üzere iki izotopu vardır. Bu izotopların doğal bollukları sırasıyla % 0,25 ve % 99,75 olarak bilinmektedir ve çekirdek spinleri ise sırasıyla $I = 6$ ve $I = 7/2$ ’ dir. Spektrumda gözlenen çizgiler % 99,75 bolluk oranına sahip olan ^{51}V ’ den kaynaklanmaktadır. ^{51}V için çekirdek spini $I = 7/2$ olduğundan EPR’ de eşit şiddette sekiz çizgi gözlenir. Kristal yapı içerisindeki VO^{2+} iyonundaki vanadyum atomu $3d^1$ durumundadır ve eşlenmemiş bir elektrona sahiptir. Bu nedenle EPR için gerekli olan paramanyetiklik özelliğini taşır. Vanadyum katkılandırılmış

yapılarda kristal alan yarılmalarının etkisi ile oktahedral çevrede bozulmalar oluşur (Chakradhar ve diğ., 2005).

Bu çalışma esas olarak iki kısımdan oluşmuştur. Birinci kısımda yüksek basınç otoklavı içinde azot, argon, hava ve oksijen ortamlarında DADT, KBr ve KDP bileşiklerinin doygun sulu çözeltileri içine Cu^{2+} , Mn^{2+} ve VO^{2+} iyonları katkılanarak sırasıyla 50 - 100 °C sıcaklık ve 70 - 100 Bar basınç altında yavaş soğumaya bırakılmış ve oluşan katkılanmış kristaller EPR ve UV-Vis spektrumları ile incelenmiştir.

Bu yapılar,

- N_2 atmosferinde, Mn^{2+} iyonu katkılı *di* amonyum *d* tartrat, DADT, $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]$ tek kristali,
- Ar atmosferinde, Mn^{2+} iyonu katkılı potasyum bromür (KBr) tek kristali,
- O_2 atmosferinde, VO^{2+} iyonu katkılı potasyum *di* hidrojen fosfat, KDP, $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ tek kristali.

Bu çalışmanın ikinci kısmında ise, yine yüksek basınç otoklavı içinde, sadece argon ortamında, katı reaksiyonla paramanyetik Cu^{2+} , Mn^{2+} ve VO^{2+} iyonu katkılanırılan hidrazinum sülfat, kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat, *L*-alanin, dimetil sülfon, sodyum potasyum tartrat ve amonyum okzalot monohidrat bileşikleri EPR ve UV-VIS spektroskopileri ile incelenmiştir.

Reaksiyon yapmak için önce adı geçen bileşiklerin içine yaklaşık % 0,2-0,3 oranında CuSO_4 , MnSO_4 ve VOSO_4 katkılanırılarak birlikte cam havan içerisinde iyice ezilerek ince toz haline getirilmiş ve otoklav içine konulmuştur. Otoklav kapatıldıktan sonra birkaç defa argon doldurulup boşaltılması ve içinde hava kalmaması sağlanmıştır. Daha sonra, ilgili kesimlerde bahsedildiği gibi çeşitli basınçlarda ve sıcaklıklarda numune ısıtılarak yavaş soğumaya bırakılmış ve oluşan toz haldeki numuneler incelemeye alınmıştır.

Buradaki amaç, katı reaksiyonla ve oksijenle teması kesilerek geçiş metallerine bağlanmayı incelemektir. İncelenen maddelerden *L*-alanin, sodyum potasyum tartrat ve amonyum okzalot monohidrat açık havada ve çözelti ortamında paramanyetik Cu^{2+} , Mn^{2+} ve VO^{2+} iyonları ile kompleks oluşturmaktadır. Ancak, hidrazinum sülfat, kalsiyum bis(dihidrojen fosfat) monohidrat, dimetil sülfon hiçbir metal ile kompleks oluşturmamıştır. Diğerleri içinde; alanin gibi birkaç maddede Cu^{2+} ve

VO^{2+} iyonları ile kompleks yaparken, Mn^{2+} iyonu ile kompleks oluşturmamıştır. Otoklav ortamında *L*-alanin, sodyum potasyum tartrat ve amonyum okzalat monohidrat ile Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonlarının oluşturduğu kompleks yapılar literatürde bulunur ve açık hava ve çözelti ortamında oluşturulan komplekslerde aynı iken bu şartlarda kompleks oluşturmayan bileşikler yüksek basınç otoklavı içinde argon atmosferinde literatürde rapor edilmeyen yada fazla rastlanılmayan türde yapılar oluşturmuştur.

Yeni gözlenen yapıların ortak özellikleri, Cu^{2+} ve VO^{2+} iyonlarının aşırı ince yapı yarılma değerlerinin beklenenden oldukça düşük olması, Mn^{2+} iyonları için sıfır alan yarılma değerlerinin çok küçük çıkmasıdır.

Bilinen türdeki yapılar için ayrıntılı hesap yapılmamışken yeni gözlenen yapıların belirlenmesi için örnek olarak seçilen hidrazinum sülfat ile kompleks modelleri oluşturularak Gaussian 03 yazılımında DFT B3LYP/6-31G Metot/Baz seti kombinasyonu ile her bir iyon için 20 farklı model ile başlanmıştır. Her bir model için yapılan optimizasyon sonunda bulunan değerler deneysel değerlerle karşılaştırılmış ve değerlere uyan ve kararlılık gösteren yapılar belirlenmiştir. Bu aşamada, hesaplamaların uzun sürmesi ve modellerin çok olması nedeniyle işlem sadece hidrazinum sülfat üzerinde yapılabilmektedir.

Elde edilen sonuçlarda, bağ uzunluklarının 2 Å üzerinde olduğu görülmektedir. Sadece Cu^{2+} iyonunda, deneysel değerlere yaklaşılmamasına rağmen, bağ uzunluğunun daha uzun olması gerekmiş, fakat işlem yapılan bilgisayar bu durumda kapasite yetersizliği nedeniyle sonuç verememiştir. Bağ uzunluğunun artması sonucu, metal iyonlarının $3d^n$ elektronları metalden uzaklara dağılmakta ve sonuçta aşırı ince yapı yarılması küçülmektedir.

Öneri olarak, bu yapıların belirlenmesinde bir başlangıç yapılmıştır; ancak daha hassas ve ayrıntılı hesaplama için Gaussian 03 yazılımını çalıştıran bilgisayarın RAM ve işlemci hızı açısından bir hayli güçlü olması gereği ortaya çıkmıştır. Bu hesaplamada B3LYP baz seti, DFT yönleriyle kullanılmıştır. Merkez atomun d yörüngeleri ile ligandların ilgili yörüngeleri hesaplamaya katılınca (Tek ve iki merkezli integrallerin sayısının çok olması) işlemin boyutu çok fazla artmaktadır. Bu durum zaman zaman bilgisayarın sonuç vermemesine neden olmaktadır. Bunun için, farklı metot/baz setleri kombinasyonunda hesaplamalar yapılması, sonuçların verimli

olması bakımından yerinde olacaktır. Dolayısıyla işlem yapılan bilgisayarın kapasitesi daha fazla olmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- Abragam, A., Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press-Oxford, 456p, 1970.
- Apaydın, F., Magnetik Rezonans. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ders Kitapları, No:3, 2. Baskı, Ankara, 1996.
- Atherton, N. M., Electron Spin Resonance Theory and Applications, John-Wiley and Sons- New York, 1973.
- Becker D., Swarts S., Champagne M., Sevilla M.D., An ESR investigation of the reactions of Glutathione-Cysteine and Penicillamine Thiyl Radicals. Comparative Formations of $RS\dot{O}$, $\dot{R}$, $RSSR^{\cdot-}$ and $RS\dot{S}$, Int. J. Rad. Biol. 53(4), 767, 1988.
- Benial A., Ramakrishnan, Murugesan R., Single Crystal EPR Study of Mn(II) Doped $Zn(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$: Probe Into Site Symmetry, Spectrochimica Acta Part A 55, 2573-2577, 1999.
- Beermann P. A. G., McGarvey B. R., Skadtchenko B. O., Muralidharan S., Sung R. C. W., Cationic substitution sites in Mn^{2+} -doped ZnS nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, 8, 235-241, 2006.
- Bıyık R., Değişik Fiziksel Şartlar Altında Yapılan Geçiş Metal İyon Katkılandırmalarının EPR İncelemesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2006.
- Bıyık R., Tapramaz R., Karabulut B., EPR Study of Cu^{2+} and VO^{2+} Ions in $[NH_4H_3(C_2O_4)_2].2H_2O$ Single Crystals, Z. Naturforsch, 58a, 499-502, 2003.
- Bıyık R., Tapramaz R., EPR and Optical Absorbtion Studies of VO^{2+} Doped Potassium di-Hydrogen Phospate (KH_2PO_4) and Potassium Tetraoxalate di-Hydrate ($KH_3C_4O_8.2H_2O$) Single Crystals, Z. fur Naturforsch 61a, 171-179, 2006.
- Bıyık R., Tapramaz R., EPR spectra of Cu^{2+} in KH_2PO_4 single crystals, Spectrochimica Acta Part A 69, 174-177, 2008.
- Bıyık R., EPR and optical absorption studies of VO^{2+} doped L-alanine ($C_3H_7NO_2$) single crystals. Physica B 404, 3483-3486, 2009.
- Bonumo R. P., Riggi F., Di Bilio A. J., EPR Reinvestigation of the Copper(II)-Imidazole system, Inorganic Chemistry, 27, 2510-2512, 1988.
- Boobalan S., Sambasiva P. R., Structural elucidation of Cu(II) ion doped in hexaaquozincdiaquobis(malonato) zincate host by EPR spectroscopy, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 1527-1533, 2010.
- Caliani E., Cavalcanti M., Lona L. M. F., Fernandes F. A. N., Modelling and Simulation of high-pressure industrial autoclave polyethylene reactor, eXPRESS Polymer Letters Vol. 2, No.1, 57-64, 2008.
- Calvo R., Oseroff S. B., Abache H. C. EPR and Ligand-ENDOR Measurements of Cu (II) IN L-Alanine Single Crystals, J. Chem. Phys. 72, 760, 1980.
- Castellano M., Fortea-Pérez F. R., Stiriba S., Julve M., Lloret F., Armentano D., De Munno G., Garcia R. R., Cano J., Very Long-Distance Magnetic Coupling in a Dicopper(II) Metallacyclopheane with Extended π -Conjugated Diphenylethyne Bridges, Inorg. Chem., 50, 11279-11281, 2011.

- Chakradhar R. P. S., Murali A., Rao J. L., A study of electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of VO^{2+} ions in alkali calcium borate glasses, *Physica B*, 293, 108-117, 2000.
- Chakradhar R. P. S., Sivaramaiah G., Rao J. L., Gopal N. O., EPR and optical investigations of manganese ions in alkali lead tetraborate glasses, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 761-768, 2005.
- Chan W., Gloor P. E., Hamielec A. E., A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure autoclave reactors, *AIChE Journal*, 39, 1, 111-126, 1993.
- Chidambaram R., Proton Magnetic resonance study of the structure of ammonium oxalate monohydrate., *Acta cryst.*, 15, 619, 1962.
- Chien, I-L., Kan, D. W., Chen B-S., Dynamic simulation and operation of a high pressure ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymerization autoclave reactor, *Comp. Chem. Eng.* 31, 233-245, 2007.
- Clark A. F, Wait D. F., EPR Spectrometer for Studying Crystals under High Hydrostatic Pressure, *The Review of scientific Instruments*, 35, 7, 863-866, 1964.
- Çemberci M., Kompleks EPR Spektrumlarının Çözümlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 57 sayfa, 2005,
- Dalibar, M. and Rakvin, B., Displacive and Order-Disorder Behavior of KDP-type Ferroelectrics on the Local Scale, *Solid State Com.* Nov. 4, 2003.
- Devi S. P., Devi S. M., Devi N. S., Singh R. K. H., Mohapatra M., Kadam R. M., Synthesis and spectroscopic studies on novel Cu(II)-Cu(II) binuclear adducts. EPR evidence for ferromagnetic interactions, *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 1441-1444, 2008.
- Dickens B., Bowen J. S., Refinement of Crystal Structure of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$., *Acta Cryst.*, B27, 2247, 1971.
- Donald E. S., The crystal structure of dimethyl sulfone, *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd. 119, 245-251, 1963.
- Durlu T. N., Katıhal Fiziğine Giriş, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1996.
- Ferrando-Soria J., castellano M., Yuste C., Lloret F., Julve M., Fabelo O., Ruiz-Pérez C., Stiriba S., Ruiz-Garcia R., Cano J., Long-distance magnetic coupling in dinuclear copper(II) complexes with oligo-para-phenylenediamine bridging ligands, *Inorganica Chimica Acta*, 363, 1666-1678, 2010.
- Fidan M., Tapramaz R., Şahin Y., EPR and optical absorption studies of Cu^{2+} and VO^{2+} impurities in diammonium d-tartrate single crystal grown in ammonium dihydrogen phosphate buffer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 818-823, 2010.
- Fidan M., Icbudak H., Tapramaz R., Sahin Y., Thermal and EPR Spectroscopic Studies of Novel Coordination Compound Trans-bis(acesulfamato)tetraaquazinc(II) with Mn(II) Impurity, *Spectrochimica Acta Part A* 79, 17-20, 2011.
- Fowler W. B., *Physics of Color Centers*, Academic Press inc., Newyork and London, 655s, 1968.
- Fujimoto M., Tomkiewicz Y., EPR studies of copper-doped L-Alanine crystals: ultraviolet-induced conversion in Cu^{2+} complexes, *journal of chemical physics*, 56, 749, 1972.
- Fujimoto M., Janecka J., Paramgnetic resonance of Cu(II) complexes in deuterated amino acid crystals: dimethylalanine, α -glycine and l-alanine, *the journal of chemical physics*, 55(3), 1152-1156, 1971.
- Garces, N. Y., Stevens, K. T. and Halliburton L. E., Identification of electron and hole Traps in KH_2PO_4 Crystals, *J. App. Phys.*, 89(11), 46-52, 2001.

- Görbitz C. H., Sagstuen E., Potassium sodium (2R,3R)-tartrate tetrahydrate: the paraelectric phase of Rochelle salt at 105 K., *Acta Cryst.*, E64, m507–m508, 2008.
- Graham S. O., White R. L., EPR study of the Jahn-Teller effect on Cu^{2+} in CsCdCl_3 , *Physical Review B*, 10, 4505–4509, 1974.
- Griesel, L., Bartley, J. K., Wells, R. P. K., Hutchings, G. J., Preparation of vanadium phosphate catalyst precursors using a high pressure method, *Catalysis Today* 99 131–136, 2005.
- Gtjens J., Sjdin M., Pecoraro V. L., Un S., The Relationship between the Manganese(II) Zero-Field Interaction and Mn(II)/Mn(III) Redox Potential of Mn(4'-X-terpy)Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(45), 13825–13827, 2007.
- Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 607s, 1988.
- Hoffmann S. K., Goslar J., Hilczer W., Goher M. A. S., Luo B., Mak T. C. W., Crystal Structure, Dynamic and Dipolar Effects in EPR Spectra of $\text{Cu}(\text{2-Benzoylpyridine})_2(\text{ClO}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO})_2(\text{ClO}_4)_2]$ Crystals with Negligible Exchange Interaction, *J. Phys. Chem Solids*, 58, 1351–1358, 1997.
- Hoffmann S. K., Zimpel Z., Augustyniak M., Hilczer W., EPR Anisotropy in Single Crystals of Diacetato Bis(2,6-dimethylpyridine) Copper(II) with a Single Molecule per Unit Cell and a Weak Exchange Coupling, *Journal of Magnetic Resonance*, 98, 1–13, 1992.
- Hoffman S. K., Hilczer W., High-Pressure EPR Studies and an Explanation of the Atypical Temperature Dependence of the Weak Interdimer Exchange Coupling in $[\text{Co}(\text{en})_3]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystals, *Inorg. Chem.*, 30, 2210–2213, 1991.
- Hoffmann S. K., Hodgson D. J., Hatfield W. E., Crystal Structures and Magnetic and EPR Studies of Intradimer and Interdimer Exchange Coupling in $[\text{M}(\text{en})_3]_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Co, Rh, Ir) Crystals, *Inorg. Chem.*, 1194–1201, 1985.
- Hoffmann S. K., Towle D. K., Hatfield W. E., Chaudhuri P., Wieghardt, Study of Intradimer and Interdimer Exchange Interactions in $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2$ by Electron Paramagnetic Resonance and Magnetic Susceptibility Measurements, *Inorg. Chem.*, 1307–1312, 1985.
- Hoffmann S. K., Goslar J., Crystal Field Theory and EPR Parameters in D_{2d} and C_{2v} Distorted Tetrahedral Copper(II) Complexes, *Journal of Solid State Chemistry*, 44, 343–353, 1982.
- Ikeya M., *New Applications of EPR(Dating, Dosimetry ve Microscopy)*, World Scientific, Singapore, 1993.
- Jacob, S.W., Herschler, R. Pharmacology of DMSO. *Cryobiology*, 23, 14–27, 1986.
- Jacob, S.W.; Wood, D.C. Dimethyl sulfoxide (DMSO) toxicology, pharmacology, and clinical experience. *Am. J. Surg.*, 114, 414–426, 1967.
- Jain, A K, Model for Defect Formation in Mn super(2+) Doped Ammonium Oxalate Monohydrate Single Crystal by EPR, *Cryst. Lattice Defects*. 9, 1, 37–38. 1980.
- Jayakumar O. D., Gopalakrishnan I. K., Kadam R. M., Vinu A., Asthana A., Tyagi A. K., Magnetization and structural studies of Mn doped ZnO nanoparticles: Prepared by reverse micelle method. *Journal of Crystal Growth*, 300, 358–363, 2007.
- Jayakumar O. D., Salunke H. G., Kadam R. M., Mohapatra M., Yaswant G., Kulshreshtha S. K., Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method, *Nanotechnology*, 17, 1278–1285, 2006.
- Jönsson P., Hamilton W. C., Neutron and X-ray Diffraction Studies of Hydrazinium Sulfate, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, *Acta Cryst.* B26,536, 1970.

- Jurado J.F., Garcia A., Vargas R.A., High-temperature phase transition in $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, *Solid State Ionics*, 136-137, 985-989, 2000.
- Kalfaoğlu E., Karabulut B., Theoretical investigation of the optical and EPR parameters for VO^{2+} ion in some complexes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324, 1593-1595, 2012.
- Karabulut B., Tapramaz R., EPR Spectra of VO^{2+} Doped Ammonium Oxalate Monohydrate Single Crystals. *Zeitschrift für Naturforschung*, 54a, 370-374, 1999.
- Karacan N., Gürkan P., *İnorganik Kimya*, 2. Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- Kartal, İ., Karabulut, B., Köksal, F., İçbudak, H., EPR Studies of Cu^{2+} Doped Zinc Saccharin, $[Zn(sac)_2 \cdot (H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ Single Crystal, *Z. Naturforsch.* 55a, 887-890, 2000.
- Kaya, C., *İnorganik Kimya1*, Palme Yayıncılık, 404 s, Ankara, 2008.
- Kaya, C., *İnorganik Kimya2*, Palme Yayıncılık, 554 s, Ankara, 2008.
- Khlood S. A., Nashwa M., E., Spectral and thermal studies for some transition metal complexes of bis(benzylthiocarbohydrazone) focusing on EPR study for $Cu(II)$ and VO^{2+} , *Spectrochimica Acta Part A*, 70, 277-283, 2008.
- Kondratiev, J. N., Ivanchev, S.S. Possibilities for optimization of technological modes for ethylene polymerization in autoclave and tubular reactors, *Chem. Eng. J.*, 107, 221-226, 2005.
- Korkmaz M., Korkmaz Ö., Kospançali S., EPR of Copper-Doped $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ Single Crystals, *physica status solidi (b)*, 423-427, 1982.
- Kripal R., Mishra V., EPR and Optical Study of Mn^{2+} Doped Ammonium Oxalate Monohydrate, *Solid State Communications* 134, 699-704, 2005.
- Kripal R., Pandey S., A Theoretical Analysis of Zero Field Splitting of Mn^{+2} in Ammonium Oxalate Monohydrate., *Acta Physica Polonica A*, 118, 629-632, 2010.
- Kripal R., Govind H., Bajpai M., Maurya M., EPR and Optical Study of Mn^{2+} Doped Ammonium Tartrate Single Crystals, *Spectrochimica Acta Part A* 71, 1302-1306, 2008.
- Kushwaha S. K., Rathee S. P., Maurya K. K., Bhagannarayana, Enhancement in second harmonic generation efficiency, laser damage threshold and optical transparency of Mn^{2+} doped L-alanine crystals: A correlation with crystalline perfection, *Journal of Crystal Growth*, 328, 81-88, 2011.
- Langs D. A., Silverton J. V, Bright W. M., Chemical analysis by X-ray crystallography structure of dimethyl sulphone., *J. Chem. Soc. D*, 1653-1654, 1970.
- Ledoux F., Zhilinskaya E., Bouhsina S., Courcot L., Bertho M., Aboukais A., Puskaric E., EPR investigations of Mn^{2+} , Fe^{3+} ions and carbonaceous radicals in atmospheric particulate aerosols during their transport over the eastern coast of the English hannel. *Atmospheric Environment*, 36, 939-947, 2007.
- Lehman M.S., Koetzle T.F., Hamilton W.C., Precision neutron diffraction structure determination of protein and nucleic acid components. VIII: the crystal and molecular structure of the β - form of the amino acid L-glutamic acid., *J. Cryst. Mol. Struct.*, 2, 225-233, 1972.
- Lemos S. S., Collins M. L. P., Eaton S. S., Eaton G. R., Antholine W. E., Comparison of EPR- Visible Cu^{2+} Sites in pMMO from *Methylococcus capsulatus* (Bath) and *Methylomicrobium album* BG8, *Biophysical Journal*, 79, 1085-1094, 2000.

- Liu K., Yu J., Lou S., Lee C., Huang Y., Lii K., Electron Paramagnetic Resonance study of V^{4+} -doped $KTiOPO_4$ single crystals, *Journal of Physics and chemistry of Solids*, 55, 11, 1221-1226, 1994.
- Lystrup, A., Andersen, T. L., Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix, *J. Materials Proc. Tech.* 77, 80–85, 1998.
- MacLennan G., Beevers C. A., The Crystal structure of Monocalcium Phosphate Monohydrate, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, *Acta Cryst.*, 9, 187, 1956.
- Malatesta V., McGarvey B. R., Single Crystal Electron Spin Resonance of Low Spin Co(II) and of Cu(II) Schiff Base Complexes, *Can. J. Chem.*, 53, 3791-3800, 1975.
- Meisalo V., Inkinen O., An X-ray Diffraction Analysis of Potassium Bromide., *Acta Cryst.*, 22, 58, 1967.
- Misra S. K., Han S., Wang C., Korczak S. Z., EPR of Mn^{2+} -doped ammonium oxalate monohydrate, *Solid State Communications*, 59, 6, 409-413, 1986.
- Mithira S., Natarajan B., Deepa S., Ravikumar R. V. S. S. N., Sambasiva Rao P., Molecular structural identification of Cu(II) ion in Diaquamalonatozinc(II): Anisotropic behavior with low hyperfine coupling constant, *Journal of Molecular Structure*, 839, 2-9, 2007.
- Morton J.R., Preston K.F. EPR Spectroscopy of Single Crystals Using a Two-Circle Goniometer, *Journal of Magnetic Resonance*. 52, 457-474, 1983.
- Murav'ev V. I., Interpretation of the Parameters of the EPR Spectra of Transition Metal Complexes, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31, 12, 837-848, 2005.
- Nassrallah-Aboukais N., Boughriet A., Fischer J. C., Wartel M., Langelin H. R. and Aboukais A., Electron paramagnetic resonance (EPR) study of Cu^{2+} and Mn^{2+} ions interacting as probes with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 3211-3216, 1996.
- Natarajan B., Mithira S., Sambasiva Rao P., Identification of Symmetry, Structure and Defects of Dopant Mn(II) Ions in $Zn(C_3H_3O_4)_2(H_2O)_2$ by Single Crystal EPR Technique, *Solid State Sciences* 10, 1916-1923, 2008.
- Natarajan B., Mithira S., Deepa S., Sambasiva Rao P., Single-Crystal EPR Identification of a Low Hyperfine Value and Interstitial Position of Copper Impurity in Diaquabis[malonato(-1)- κ^2O,O']Zinc(II), *Appl. Magn., Reson.*, 35, 57-71, 2008.
- Nitta I., Sakurai K., Tomite Y., The Crystal Structure of Orthorhombic Hydrazonium Sulphate., *Acta Cryst.*, 4, 289, 1951.
- Ortiz E., Vargas R.A., Mellander B.E., On the high-temperature phase transitions of some KDP-family compounds: a structural phase transition? A transition to a bulk-high proton conducting phase?, *Solid State Ionics*, 125, 177-185, 1999.
- Otani, A., and Makhisima, S., Electron Spin Resonance of Cu^{2+} Ion in Ferroelectric KDP Crystals, *Journal of the Physical Society of Japan*, 26 (1), 85–90, 1969.
- Ölmez H., Yılmaz V.T., *Anorganik Kimya, Temel Kavramlar*, 4. Baskı, Marmara Kitap Merkezi Yayın ve Dağıtım Ltd. Şti., Bursa, 2008.
- Padiyan D. P., Muthukrishnan C., Murugesan R., Single Crystal EPR Studies On Mn(II)-doped Sarcosine Cadmium Chloride and Sarcosine Cadmium Bromide; Study of Zero-field Splitting Tensor in Iso-structural Complexes, *Spectrochimica Acta Part A* 58, 509-517, 2002.
- Podder J., The study of impurities effect on the growth and nucleation kinetics of potassium dihydrogen phosphate, *Journal of Crystal Growth* 237-239, 2002.

- Pommies M., Damiani D., Le Borgne X., Dujardin C., Surmin A., Birolleau J. C., Pilon F., Bertussi B., Piombini H., Impurities detection by optical techniques in KH_2PO_4 crystals, *Optics Communications*, 275, 372-378, 2007.
- Poole, C.P., *Electron Spin Resonance A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, Wiley and Sons Interscience Publishers, 922 p., 1967.
- Radhakrishna S., Salagram M., Electronic absorption spectra of VO^{2+} in ammonium oxalate monohydrate crystals, *physica status solidi (a)*, 62, 2, 441–447, 1980.
- Rao, K.V.S.; Sastry, M.D.; Venkateswarlu, P., Electron Paramagnetic Resonance Studies of VO^{2+} Doped in $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Single Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 49, 4984-4988, 1968.
- Ravikumar R. V. S. S. N., Jamalaiah B. C., Chandrasekhar A. V., Reddy B. J., Reddy Y. P., Rao P. S., *Journal of Alloys and Compounds*, 287, 84-86, 1999.
- Ravikumar R. V. S. S. N., Ikeda K., Chandrasekhar A. V., Reddy Y. P., Rao P. S., Yamauchi, Site symmetry of Mn(II) and Co(II) in zinc phosphate glass, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 2433-2436, 2003.
- Robertson J. H., Enantimorphism of the Oxalate Ion in Ammonium Oxalate Monohydrate., *Acta Cryst.*, 18, 417, 1965.
- Reddy S. L., Maheswaramma K. S., Reddy G. S., Reddy B. J., Frost R. L., Endo, *Spectrochimica Acta Part A*, 77, 11-15, 2010.
- Reedy R. R. S., Reedy S. L., Rao P. S., Frost R. L., Optical absorption and EPR studies on tenorite mineral, *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 28-31, 2010.
- Sands D. E., The Crystal structure of Dimethyl Sulfone., *Zeitschrift für Kristallographie*, Bd., 119, 245-251, 1963.
- Satyanaravana, N., EPR and Electronic Absorption Studies of Vanadyl Ions in the $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single Crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 47, 55-58, 1986.
- Schulman J. H., Compton W. D., *Color Centers in Solids*, New York, 368s, 1962.
- Sen Gupta S., Kar T., Sen Gupta S.P., Measurements of lattice parameters and ferroelectric phase transitions in some solution-grown $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ (KDP-ADP) mixed crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 58, 227-230, 1999.
- Shiyamala C., Venkatesan R. Sambasiva Rao P., single crystal EPR studies of Cu(II) doped in cadmium sodium sulphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant, *Solis State Communications*, 128, 137-142, 2003.
- Simpson H.J., Marsh R.E., The Crystal Structure of L-Alanine, *Acta Cryst.*, 20, 550-555, 1966.
- Sougandi I., Venkatesan R., Rao S. P., Single crystal EPR study of Cu^{2+} in cobalt ammonium phosphate hexahydrate: a case of low hyperfine coupling constant and measurement of spin-lattice relaxation times, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 2653-2660, 2004.
- Sun Y., Wang L., Ma Y., Liu C., Cui Z., Magnetic exchange behavior of a long-range Cu^{II} system through the diamagnetic Cu_2^{I} unit bridge: A DFT study, *Polyhedron*, 30, 3224-3227, 2011.
- Swarts S. G., Becker D., Debolt S., Sevilla M. D., An Electron Spin Resonance Investigation of the structure and Formation of Sulfinyl Radicals. Reaction of Peroxy Radicals with Thiols, *J. Phys. Chem.* 93, 155, 1989.
- Takasu, H., The Ferroelectric Memory and its Applications, *J. Electroceramics*, 4(2-3), 2327-338, 2000.

- Tamba M., Simone G., Quintiliani M., Interaction of Thiyl Free Radicals with Oxygen. A Pulse Radiolysis Study, *Int. J. Rad. Biol.* 50 (4), 595, 1986.
- Tapramaz R., Kükürt-Oksi, Metil Sulfinil ve Arsenat Radikallerinin Elektron Spin Rezonans Spektroskopisi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 1991.
- Tapramaz, R., Köksal, F., Electron Spin Resonance of Gamma Irradiated $K_2S_2O_5$ Single Crystals, *Radiat. Phys. and Chem.* 40(1), 55, 1992.
- Tapramaz, R., Karabulut, B. and Köksal, F., EPR Spectra of VO^{2+} and Cu^{2+} Ions in di-Ammonium D-Tartrate Single Crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 61, 1367-1372. 2000.
- URL – 1: <http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi/hidrazin>.
- URL – 2: http://tr.wikipedia.org/wiki/Kalsiyum_fosfat.
- URL – 3: http://www.gemologyproject.com/wiki/index.php?title=Causes_of_color.
- URL – 4: http://mrsec.wisc.edu/Edetc/background/F_center/index.htm.
- URL – 5: <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/12.html>.
- URL – 6: [http://euniversity.nku.edu.tr/kullanici dosyaları/file/KOORDINASYONBİLİŞİKLERİNDEKİMYASALBAG\(SON\).pdf](http://euniversity.nku.edu.tr/kullanici dosyaları/file/KOORDINASYONBİLİŞİKLERİNDEKİMYASALBAG(SON).pdf).
- Vasanta, K.; Angeli Mary, P.A.; Dhanuskodi, S., EPR and optical absorption studies of VO(II)-doped zinc Tris Thiourea sulfate, *Spectrochimica Acta Part A* 58, 311-316, 2002.
- Venkataraman, B., Five Decades of India, *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 34, 273-305, 1996.
- Venkateshwarlu M. Rao T. B., ESR study of vanadyl ion in tripotassium citrate, *Solid State Communications*, 82, 10, 837-839, 1992.
- Vij D.R., *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Springer Science-Business Media, LLC, 2006.
- Viswanath, A.K., and Radhakrishna, S., EPR and Optical Properties of Impurity Centers in Low-Symmetry Crystals, *J. Phys: Chem. Solids*, 52, 227-248, 1991.
- Weil, J.A., Bolton, J.R. and Wertz, J.E., *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons Inc., New York, 495p, 1994.
- Wertz, J.E., Bolton, J.R., *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. New York: McGraw-Hill, 1972.
- William T. S., *Laser Fundamentals*, Cambridge University Press, U.K, 2004.
- Wojciechowska A., Pietraszko A., Bronowska W., Staszak Z., Jezierska J., Golonka M. C., Geometric distortions of octahedral cations and tetrahedral anions in disordered $[Cu(bpy)_3]CrO_4 \cdot 7.5H_2O$ crystal- A comparative study, *Polyhedron*, 29, 2574-2581, 2010.
- Zekic, A. A., Mitrovic, M. M., Dependence of growth rate on initial crystal size, *Journal of Crystal Growth* 258, 204-210, 2003.
- Zheng W., Zhang D., Su P., Liu H., Investigations of EPR g Factors and Rhombic Distortion for the Rhombic Cu^{2+} Centers in $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ Crystals at Low Temperature, *Appl. Magn. Reson.*, 43, 397-403, 2012.

7. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ümit Ceylan

Doğum Yeri ve Tarihi: Gümüşhacıköy-26/08/1977

Adres: Hacıyahya Mah. Gümüşkent Koop. C Blok No: 2/7, Gümüşhacıköy/Amasya

E-Posta: uceylan@omu.edu.tr

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik, 1996-2001

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik, 2002-2005.

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi, 2007- halen devam etmekte.