

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



**BAZI LANTANİT İÇEREN METAL ORGANİK
ÇERÇEVELERİN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

MUSTAFA BURAK ÇOBAN

BALIKESİR, EYLÜL - 2016

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



**BAZI LANTANİT İÇEREN METAL ORGANİK
ÇERÇEVELERİN SENTEZLENMESİ VE
KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

MUSTAFA BURAK ÇOBAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Figen KURTULUŞ

Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN

BALIKESİR, EYLÜL – 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

MUSTAFA BURAK ÇOBAN tarafından hazırlanan “BAZI LANTANİT İÇEREN METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.09.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Üye
Doç. Dr. Figen KURTULUŞ

Üye
Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Üye
Yrd. Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU

Üye
Yrd. Doç. Dr. Uğur ERKARSLAN

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2015/128 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

BAZI LANTANİT İÇEREN METAL ORGANİK ÇERÇEVELERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

MUSTAFA BURAK ÇOBAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, EYLÜL-2016

Bu doktora tez çalışmasında; 6 adet yeni Lantanit Metal Organik Çerçevler içeren koordinasyon polimerleri, $\{[Ln(2-stp)(4,4'-bipy)(H_2O)].(H_2O)\}$, $[Ln = Gd (BC1) , Ho (BC2), Dy (BC3), Eu (BC4), Sm (BC5), ve \{[Ln(2-stp)_2(H_2O)_2].2(4,4'-bipy)_{1/2}.5(H_2O)\}_n, [Ln= Ho (BC6), 2-stp=2-sülfoterefitalat ve 4,4'-bipy=4,4'-bipiridin] hidrotermal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Malzemelerin yapısal analizi, katı hal UV ve IR spektroskopisi, toz ve tek kristal x-ışını kırınımı ile yapılmıştır. Malzemelerin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin karakterini (antiferromanyetik ya da ferromanyetik) belirlemek için 2-300 K aralığında sıcaklığa bağlı standart DC manyetik alınganlık ölçümleri ve 2-10 K aralığında ise uygulanan alana karşı mıknatıslanma (M~H) ölçümleri yapılmıştır. Son olarak malzemelerin katı hal fotoluminesans özellikleri oda sıcaklığında görünür bölge ve yakın kızıl ötesi (NIR) bölgede ölçülmüş ve “anten” görevi yapan 2-stp ve 4,4'-bipy ligandlarından Ln^{III} [$Ln= Ho, Dy, Eu ve Sm$] iyonlarına enerji transfer mekanizması detaylı olarak tartışılmıştır.$

Bu doktora tez çalışmasında; manyetik ve lüminesans özelliklere sahip malzemelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonları ile halen aktif araştırma konusu olan Lantanit Metal Organik Çerçevler içeren malzemelere alternatif malzemeler geliştirilmiş olup bilim dünyasına ve mümkün teknolojik uygulamalara katkıda bulunulmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Lantanit, metal organik çerçeve (MOÇ), anten etkisi, fotoluminesans ve manyetik özellikler.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS CONTAINING SOME LANTHANIDE METALS

PH.D THESIS

MUSTAFA BURAK ÇOBAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, SEPTEMBER-2016

In this thesis, the new six coordination polymers containing Lanthanide Metal Organic Framework $\{[Ln(2\text{-stp})(4,4'\text{-bipy})(H_2O)].(H_2O)\}_n$, $[Ln = Gd$ (BC1), Ho (BC2), Dy (BC3), Eu (BC4), Sm (BC5), and $\{[Ln(2\text{-stp})_2(H_2O)_2].2(4,4'\text{-bipy})_{1/2}.5(H_2O)\}_n$, $[Ln = Ho$ (BC6), 2-stp=2-sulfoterephthalate and 4,4'-bipy=4,4'-bipyridine] have been synthesized by hydrothermal method. The structural analysis of the materials have been characterized by solid state UV and FTIR spectra, powder and single crystal X-ray diffraction. With the aim of determining the magnetic super exchange interaction properties (ferromagnetic or antiferromagnetic) of materials, temperature dependent standard DC magnetic susceptibility over the range of 2-300 K, magnetization curves versus applied field (M-H) over the range of 2-10 K have been measured. Finally, the solid state photoluminescence properties of these materials have been measured at room temperature in visible and NIR region. The energy transfer mechanism from 2-stp and 4,4'-bipy ligands, which act as an antenna, to Ln^{III} [Ho, Dy, Sm and Eu] have been discussed in detail.

In this thesis, with the synthesis and characterization of Ln-MOF materials which show magnetic and luminescence properties, which is still an active research topic will give new insights into the subject of materials and contribute technological applications.

KEYWORDS: Lanthanide, metal organic framework (MOF), antenna effect, photoluminescence and magnetic properties.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Hidrotermal Sentez	4
2.2 Metal Organik Çerçeveler.....	6
2.3 Lantanitler	9
2.4 X-Işını Kristalografisi	13
2.4.1 X-Işınları ve Özellikleri	13
2.4.2 X-Işını Kırınım Tekniği	15
2.4.3 Xcalibur Eos Kırınımometresi	16
2.4.4 Kristal Yapı Faktörü	18
2.4.5 Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	19
2.4.6 Kristal Yapının Çözümlemesi.....	19
2.4.6.1 Patterson Yöntemi	20
2.4.7 Kristal Yapının Arıtılması	21
2.4.7.1 Fark Fourier Sentezi	21
2.4.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi.....	22
2.5 Katıların Manyetik Özellikleri.....	24
2.5.1 Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması.....	24
2.5.2 Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi.....	28
2.5.3 Heisenberg Spin Hamiltonyeni	29
2.5.4 Hund Kuralları	32
2.5.5 Serbest Lantanit İyonlarında Manyetizma	33
2.5.5.1 Serbest Lantanit İyonlarında Spin-Yörünge Çiftlenimi ve Anizotropi Etkisi.....	37
2.5.6 Serbest İyon Yaklaşımı	39
2.5.7 BC1 (Gd) Kompleksi İçin Manyetik Etkileşim Denkleminin Elde Edilmesi	42
2.5.8 BC2 (Ho) ve BC3 (Dy) Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi	43
2.5.9 BC4 (Eu) ve BC5 (Sm) Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi	44
2.6 Lüminesans Kavramı	46
2.6.1 Floresans Kavramı	47
2.6.2 Fosforesans Kavramı	48
2.6.3 Elektrik Dipol Seçim Kuralları	49
2.6.4 Manyetik Dipol Seçim Kuralları.....	50
2.6.5 Lüminesans Oluşum Mekanizmaları	50
2.6.5.1 Ligand-Tabanlı Lüminesans.....	52

2.6.5.2	Metal-Tabanlı Lüminesans.....	52
2.6.6	Lantanit Katyonlarının Lüminesans Özellikleri	52
2.6.7	Anten Etkisi	54
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	56
3.1	Komplekslerin Sentezlenmesi.....	56
3.1.1	BC1 (Gd) Kompleksinin Sentezlenmesi.....	57
3.1.2	BC2 (Ho) Kompleksinin Sentezlenmesi.....	58
3.1.3	BC3 (Dy) Kompleksinin Sentezlenmesi.....	59
3.1.4	BC4 (Eu) Kompleksinin Sentezlenmesi	60
3.1.5	BC5 (Sm) Kompleksinin Sentezlenmesi	61
3.1.6	BC6 (Ho) Kompleksinin Sentezlenmesi.....	62
3.2	Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	63
3.3	Toz Kırınım Ölçümleri	64
3.4	Infrared (IR) Spektrumu Ölçümleri	65
3.5	UV Spektrumu Ölçümleri.....	66
3.6	Sıcaklığa Bağlı Manyetik Alınganlık ve Alana Karşı Mıknatıslanma Ölçümleri	67
3.6.1	SQUID (Super Quantum Interference Device) Manyetometre	68
3.6.2	Komplekslerin Manyetik Parametrelerinin Belirlenmesi	69
3.7	Fotolüminesans Spektrumu Ölçümleri	69
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	73
4.1	Komplekslerin Tek Kristal Ölçümleri	73
4.1.1	BC1 (Gd) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	73
4.1.2	BC2 (Ho) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	78
4.1.3	BC3 (Dy) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	82
4.1.4	BC4 (Eu) Kompleksinin Kristal Yapısı	86
4.1.5	BC5 (Sm) Kompleksinin Kristal Yapısı	90
4.1.6	BC6 (Ho) Kompleksinin Kristal Yapısı.....	94
4.2	Komplekslerin Toz Kristal Ölçümleri	98
4.3	Komplekslerin IR Spektrumları.....	101
4.4	Komplekslerin UV Spektrumu Ölçümleri	105
4.5	Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....	109
4.5.1	BC1 (Gd) Kompleksinin Manyetik Özellikleri	109
4.5.2	BC2 (Ho) Kompleksinin Manyetik Özellikleri	112
4.5.3	BC3 (Dy) Kompleksinin Manyetik Özellikleri	115
4.5.4	BC4 (Eu) Kompleksinin Manyetik Özellikleri.....	118
4.5.5	BC5 (Sm) Kompleksinin Manyetik Özellikleri	120
4.6	Komplekslerin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	123
4.6.1	2-stp ve 4,4'-bipy Ligandlarının Fotolüminesans Özellikleri	123
4.6.2	BC1 (Gd) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri	124
4.6.3	BC2 (Ho) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri	126
4.6.4	BC3 (Dy) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri	129
4.6.5	BC4 (Eu) Kompleksinin Lüminesans Özellikleri.....	133
4.6.6	BC5 (Sm) Kompleksinin Lüminesans Özellikleri	137
4.6.7	BC6 (Ho) Kompleksinin Lüminesans Özellikleri	139
4.6.8	Komplekslerde Gözlenen “Anten” Etkisi	143
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	148
6.	KAYNAKLAR.....	150

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	Metal Organik Çerçevde organik ligandların “Anten” etkisinin gösterimi.....	3
Şekil 2.1:	Deneysel aşamaların gösterimi.....	5
Şekil 2.2:	Parr asit sindirme reaktörü ve parçaları.....	5
Şekil 2.3:	Sıcaklık kontrolü için kullanılan ATMO Control programının görüntüsü.....	6
Şekil 2.4:	(a) MOÇ’ lerin bileşenleri ve (b) 2-boyutlu ve 3-boyutlu MOÇ’ lerin oluşumu.	7
Şekil 2.5:	MOÇ’ ler için organik ligand bağlayıcı örnekleri.	8
Şekil 2.6:	Periyodik cetvel ve sentezlenen lantanit tek kristallerinin gösterimi.	9
Şekil 2.7:	Lantanitlerde 4f, 5d ve 6s yörüngeleri için hidrojen benzeri dalga fonksiyonunun radyal kısımları.....	10
Şekil 2.8:	Lantanit atomlarının iki farklı taban durum elektron dağılımları için yaklaşık görelî enerjileri.	11
Şekil 2.9:	Lantanit iyonları çevresinde oluşturulmuş ideal görünüm.	12
Şekil 2.10:	Farklı voltajlar için elde edilen sürekli spektrumlar.....	13
Şekil 2.11:	Sürekli ve $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β} karakteristik ışınımalarının gösterimi.	14
Şekil 2.12:	Bragg yasasının geometrisi.	15
Şekil 2.13:	Xcalibur tek kristal kırınım metresinin bileşenleri.....	16
Şekil 2.14:	Dört-eksenli kappâ geometrisinin şematik gösterimi.	17
Şekil 2.15:	Diyamanyetik bir maddenin (a) $\chi \sim T$ ve (b) M~H grafikleri.	25
Şekil 2.16:	Paramanyetik bir maddenin (a) $\chi \sim T$ ve (b) M~H grafikleri.	26
Şekil 2.17:	Ferromanyetik bir maddede mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi.....	27
Şekil 2.18:	Antiferromanyetik bir maddenin M~H grafiği.....	27
Şekil 2.19:	Antiferromanyetik bir maddenin $\chi \sim T$ grafiği.	28
Şekil 2.20:	Süper değiş-tokuş etkileşmesinin şematik gösterimi.	29
Şekil 2.21:	Kristal yapıda oksijen ve karboksilat köprüsü ile süper değiş-tokuş etkileşmesinin gösterimi.	29
Şekil 2.22:	Lantanit atomlarının 4f, 5s, 5p, 5d, 6s ve 6p elektronlarının radyal dağılım fonksiyonları.	33
Şekil 2.23:	Dy ^{III} iyonu için Russel-Saunders şeması.....	34
Şekil 2.24:	4f-kabuklarında meydana gelen anizotropi etkisinin gösterimi.	38
Şekil 2.25:	Manyetik momentum M ve toplam açısal momentum J vektörleri.	40
Şekil 2.26:	Moleküler tabanlı uyarma-yayma mekanizması.	47
Şekil 2.27:	Lüminesans olayının Jablonski Diyagramı ile gösterimi.	47
Şekil 2.28:	(a) Floresans ve (b) fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçişin şematik gösterimi.....	49

Şekil 2.29:	Ln ^{III} iyonları için terim sembolleri ve enerji diyagramı.	53
Şekil 2.30:	Anten etkisinin (a) şematik ve (b) temsili gösterimi.	55
Şekil 3.1:	Komplekslerin şematik olarak gösterilmesi.	56
Şekil 3.2:	BC1 kompleksinin şematik gösterimi.	57
Şekil 3.3:	BC2 kompleksinin şematik gösterimi.	58
Şekil 3.4:	BC3 kompleksinin şematik gösterimi.	59
Şekil 3.5:	BC4 kompleksinin şematik gösterimi.	60
Şekil 3.6:	BC5 kompleksinin şematik gösterimi.	61
Şekil 3.7:	BC6 kompleksinin şematik gösterimi.	62
Şekil 3.8:	SHELXTL Programının görünümü.	63
Şekil 3.9:	Philips X'Pert Pro toz kırınım cihazı.	64
Şekil 3.10:	Mercury 3.7 programının ara yüzü.	65
Şekil 3.11:	IR spektrometre.	66
Şekil 3.12:	UV spektrometre.	66
Şekil 3.13:	SQUID manyetometre.	67
Şekil 3.14:	Perkin Elmer LS55 florometre cihazı.	70
Şekil 3.15:	Fotolüminesans sistemi.	70
Şekil 3.16:	Fotolüminesans spektrometrenin iç görünümü.	71
Şekil 3.17:	Fotolüminesans sisteminde ışık yolunun şeması.	71
Şekil 3.18:	Andor-Solis yazılımının ekran görüntüsü.	72
Şekil 4.1:	BC1 kompleksinin ORTEP görünümü.	74
Şekil 4.2:	BC1 kompleksinin polihedron görünümü.	75
Şekil 4.3:	BC1 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.	75
Şekil 4.4:	4,4' bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimlerinin gösterimi.	76
Şekil 4.5:	BC2 kompleksinin ORTEP görünümü.	79
Şekil 4.6:	BC2 kompleksinin polihedron görünümü.	79
Şekil 4.7:	BC2 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.	80
Şekil 4.8:	BC3 kompleksinin ORTEP görünümü.	83
Şekil 4.9:	BC3 kompleksinin polihedron görünümü.	83
Şekil 4.10:	BC3 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.	84
Şekil 4.11:	BC4 kompleksinin ORTEP görünümü.	87
Şekil 4.12:	BC4 kompleksinin polihedron görünümü.	87
Şekil 4.13:	BC4 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.	88
Şekil 4.14:	BC5 kompleksinin ORTEP görünümü.	91
Şekil 4.15:	BC5 kompleksinin polihedron görünümü.	91
Şekil 4.16:	BC5 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.	92
Şekil 4.17:	BC6 kompleksinin ORTEP görünümü.	95
Şekil 4.18:	BC6 kompleksinin polihedron görünümü.	95
Şekil 4.19:	BC6 kompleksinin paketlenmiş yapısı.	96
Şekil 4.20:	BC1 kompleksinin 2 θ açısına bağlı şiddet grafiği.	98
Şekil 4.21:	BC2 kompleksinin 2 θ açısına bağlı şiddet grafiği.	98
Şekil 4.22:	BC3 kompleksinin 2 θ açısına bağlı şiddet grafiği.	99
Şekil 4.23:	BC4 kompleksinin 2 θ açısına bağlı şiddet grafiği.	99
Şekil 4.24:	BC5 kompleksinin 2 θ açısına bağlı şiddet grafiği.	100

Şekil 4.25:	BC6 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.....	100
Şekil 4.26:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC1 kompleksinin IR spektrumları.	102
Şekil 4.27:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC2 kompleksinin IR spektrumları.	102
Şekil 4.28:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC3 kompleksinin IR spektrumları.	103
Şekil 4.29:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC4 kompleksinin IR spektrumları.	103
Şekil 4.30:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC5 kompleksinin IR spektrumları.	104
Şekil 4.31:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC6 kompleksinin IR spektrumları.	104
Şekil 4.32:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC1 kompleksinin UV spektrumları.	106
Şekil 4.33:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC2 kompleksinin UV spektrumları.	106
Şekil 4.34:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC3 kompleksinin UV spektrumları.	107
Şekil 4.35:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC4 kompleksinin UV spektrumları.	107
Şekil 4.36:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC5 kompleksinin UV spektrumları.	108
Şekil 4.37:	2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC6 kompleksinin UV spektrumları.	108
Şekil 4.38	BC1 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_{MT} ve $1/\chi_M$ grafiği.....	110
Şekil 4.39:	BC1 kompleksinin 2 K' de manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.	110
Şekil 4.40:	BC2 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_{MT} ve $1/\chi_M$ grafiği.....	113
Şekil 4.41:	BC2 kompleksinin 2 K' de manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.	113
Şekil 4.42:	BC3 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_{MT} ve $1/\chi_M$ grafiği.....	116
Şekil 4.43:	BC3 kompleksinin 2 K' de manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.	116
Şekil 4.44:	BC4 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_{MT} grafiği.	118
Şekil 4.45:	BC4 kompleksinin sıcaklığa bağlı $1/\chi_M$ grafiği.....	119
Şekil 4.46:	BC5 kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_{MT} grafiği.	121
Şekil 4.47:	BC5 kompleksinin sıcaklığa bağlı $1/\chi_M$ grafiği.....	121
Şekil 4.48:	2-stp ligandına ait yayma spektrumu.....	123
Şekil 4.49:	4,4'-bipy ligandına ait yayma spektrumu.	124
Şekil 4.50:	BC1 kompleksine ait yayma spektrumu.....	125
Şekil 4.51:	BC1 kompleksine ait enerji diyagramı.....	125
Şekil 4.52:	BC2 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumları.	127
Şekil 4.53:	BC2 kompleksinin NIR bölge yayma spektrumu.	128
Şekil 4.54:	BC2 kompleksine ait enerji diyagramı.....	128
Şekil 4.55:	BC3 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumları.	130
Şekil 4.56:	BC3 kompleksinin NIR yayma spektrumu.	130

Şekil 4.57:	BC3 kompleksine ait enerji diyagramı.....	131
Şekil 4.58:	BC4 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumları.	134
Şekil 4.59:	BC4 kompleksinin NIR bölge yayma spektrumu.	134
Şekil 4.60:	BC4 kompleksine ait enerji diyagramı.....	135
Şekil 4.61:	BC5 kompleksinin lüminesans yayma spektrumu.	137
Şekil 4.62:	BC5 kompleksine ait enerji diyagramı.....	138
Şekil 4.63:	BC6 kompleksinin lüminesans yayma spektrumu.	140
Şekil 4.64:	BC6 kompleksinin NIR bölge yayma spektrumu.	140
Şekil 4.65:	BC6 kompleksine ait enerji diyagramı.....	141
Şekil 4.66:	Anten etkisi ile Ln^{III} iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi.	143
Şekil 4.67:	BC2 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.	144
Şekil 4.68:	BC3 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.	144
Şekil 4.69:	BC4 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.	145
Şekil 4.70:	BC5 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.	145
Şekil 4.71:	BC6 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.	146

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1:	Lantanitler, taban durumu elektron dağılımları ve oksidasyon durumları.....	11
Tablo 2.2:	Ln^{III} iyonları için elektronik f konfüğürasyonu, g değerleri, enerji farkları, taban durum simgeleri ve ilk uyarılmış durum simgeleri.....	35
Tablo 2.3:	Kristal alan yarılmalarının elektronik itme enerjilerine ve spin – yörünge (LS) çiftlenimlerine bağıllığı.....	37
Tablo 2.4:	Bazı lüminesans duyarlılaştırıcılar ve lüminesans mekanizmaları.....	51
Tablo 4.1:	BC1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	76
Tablo 4.2:	BC1 kompleksi için Gd atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	77
Tablo 4.3:	BC1 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.....	77
Tablo 4.4:	BC2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	80
Tablo 4.5:	BC2 kompleksi için Ho atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	81
Tablo 4.6:	BC2 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.....	81
Tablo 4.7:	BC3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	84
Tablo 4.8:	BC3 kompleksi için Dy atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	85
Tablo 4.9:	BC3 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.....	85
Tablo 4.10:	BC4 kompleksine ait kristalografik bilgiler.....	88
Tablo 4.11:	BC4 kompleksi için Eu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	89
Tablo 4.12:	BC4 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.....	89
Tablo 4.13:	BC5 kompleksine ait kristalografik veriler.....	92
Tablo 4.14:	BC5 kompleksi için Sm atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	93
Tablo 4.15:	BC5 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.....	93
Tablo 4.16:	BC6 kompleksine ait kristalografik veriler.....	96
Tablo 4.17:	BC6 kompleksi için Ho atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).....	97
Tablo 4.18:	BC6 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.....	97

Tablo 4.19: 2-stp, 4,4-bipy ve komplekslere ait IR ölçüm verileri.	101
Tablo 4.20: 2-stp, 4,4'-bipy ve komplekslere ait UV ölçüm verileri.....	105
Tablo 4.21: BC1 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.	111
Tablo 4.22: BC2 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.	114
Tablo 4.23: BC3 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.	117
Tablo 4.24: BC4 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.	120
Tablo 4.25: BC5 ve literatürde yer alan benzer komplekslerin manyetik verileri.	122
Tablo 4.26: BC1 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.	126
Tablo 4.27: BC2 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.	127
Tablo 4.28: BC3 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.	132
Tablo 4.29: BC4 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.	136
Tablo 4.30: BC5 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.	138
Tablo 4.31: BC6 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.	142

SEMBOL LİSTESİ

d	: Düzlemler arası mesafe
F_{hkl}	: Yapı faktörü
f_j	: Atomik saçılma faktörü
N	: Birim hücredeki atom sayısı
μ	: Soğurma katsayısı
d'	: Kristal yoğunluğu
ρ(x,y,z)	: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
φ	: Faz farkı
wR	: Ağırlıklı güvenilirlik faktörü
GOF	: Yerleştirme faktörü
χ	: Manyetik alınganlık
C	: Curie sabiti
T_C	: Curie sıcaklığı
μ_B	: Bohr manyetonu
k_B	: Boltzmann sabiti
T_N	: Neel sıcaklığı
H_{HDDV}	: Heisenberg – Dirac – Van Vleck Hamiltonyeni
g	: Lange g faktörü
M	: Miknatıslanma
J	: Değiş – tokuş sabiti
μ₀	: Serbest uzayın geçirgenliği
B_j(y)	: Brillouin fonksiyonu
λ	: Spin – yörünge çiftlenim parametresi
CP	: Koordinasyon polimeri
PCP	: Gözenekli koordinasyon polimeri
MOF	: Metal organik çerçeve
K	: Skala faktörü
L	: Lorentz faktörü
P	: Kutuplanma faktörü
T	: Debye – Waller sıcaklık faktörü
A	: Soğurma faktörü
TIP	: Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma
S₀	: Taban singlet seviye
S₁	: Uyarılmış singlet seviye
T₁	: Uyarılmış triplet seviye
ML	: Metal tabanlı lüminesans
LL	: Ligand tabanlı lüminesans
LLYT	: Ligandan liganda yük transferi
MLYT	: Metalden liganda yük transferi
LMYT	: Ligandan liganda yük transferi
B_j(y)	: Brillouin fonksiyonu

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, sıcak ve samimi ilgisiyle bana çalışma azmi kazandıran, karşılaştığım sorunların üstesinde gelmemde büyük bir sabırla bana yardımcı olan, nanomanyetik malzeme grubunun bir üyesi olmamı sağlayan ve ileriye yönelik spesifik kararları almam için beni hep destekleyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a,

Bilgi, tecrübe ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman bilimsel yaklaşımları ve hayat tecrübeleri ile bana yardımcı olan değerli hocalarım Prof. Dr. Ali TEKE, Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU, Doç. Dr. Figen KURTULUŞ, Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR ve Dr. Elif GÜNGÖR' e,

Malzemelerin X-ışını şiddet verilerinin ölçümünde yardımcı olan Yrd. Doç Dr. Muhittin AYGÜN' e, manyetik ölçümlerin alınmasında yardımcı olan sayın Prof. Dr. Andrea CANESCHI ve Dr. Asma AMJAT'a,

Laboratuvar ortamında birçok hatıramızın olduğu hem iyi hem de zor zamanlarda yanımda bulunan değerli çalışma arkadaşlarım Melek ÖZDAŞ BÜTÜN, Orhan Orçun İNAN, Burcu BAŞTEPE ve Nesibe DEMİR'e,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, benim bugünlere gelmemde büyük emeği olan, iyi ve kötü zamanlarımda hep yanımda olan sevgili babam İlyas ÇOBAN, annem Filiz ÇOBAN ve ablam Ahu ÇOBAN'a

Teşekkürü bir borç bilirim.

Balıkesir, 2016

Mustafa Burak ÇOBAN

1. GİRİŞ

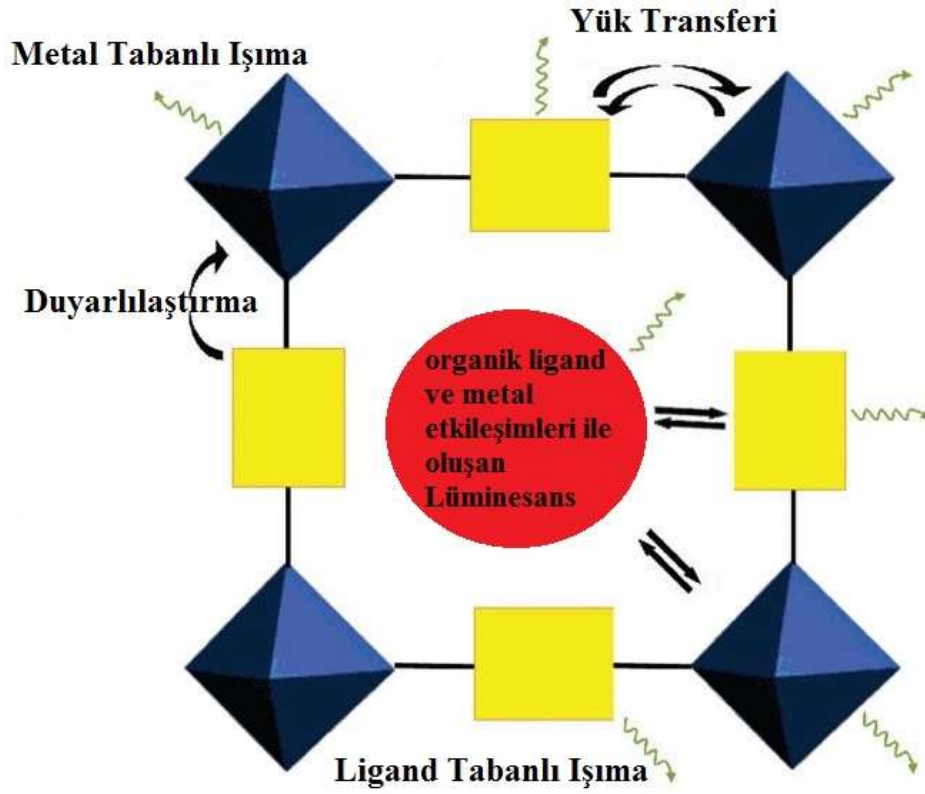
Bu doktora tez çalışmasında; Lantanit Metal Organik Çerçevesel içeren 3 boyutlu polimer özgün malzemelerin hidrotermal yöntem ile sentezlenmesi, fotoluminesans ve manyetik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Metal Organik Çerçevesel (veya gözenekli koordinasyon polimerleri) kristal yapıya sahip, süngerimsi malzemeler olup, metal iyonları ve organik köprü ligandları içeren moleküllerden oluşur [1]. Son yıllarda lantanit içeren koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ile oluşturulan kompleksler çeşitli mimari ve topolojilere sahip olmaları nedeniyle bilimsel çevrede büyük ilgi odağı olmuştur [2–5]. Aromatik asitlerle birlikte kullanılan lantanit kompleksleri yüksek afiniteye sahip karboksil grupları ile çok yönlü koordinasyon modlarına sahip olmaktadır [6–10]. Lantanit komplekslerinin değişken koordinasyon sayılarına sahip olmaları bir lantanit kompleksinden diğerine yapısal, manyetik ve optik özelliklerinin büyük değişiklikler göstermesini sağlamaktadır. Literatürde lantanit tabanlı koordinasyon polimerlerinin üretilmesinde oldukça fazla sayıda çok yönlü polikarboksilik asit ligandları kullanılmıştır [11–21]. Koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesine diğer bir etkin yaklaşım ise 2,2'-bipiridin, 4,4'-bipiridin ve 1,10'-fenantrolin gibi ikincil organik ligandların yapıya dahil edilmeleridir [21–25].

Lantanit tabanlı kompleksler ile üretilen çok fonksiyonlu malzemeler geçen yirmi yıl boyunca sensör olabilme, bilgi depolama, gaz depolama, gaz ayırma, katalizleme, biyo-isimlendirme, luminesans problemleri, katı-hal lazerleri, moleküler manyetizma ve fotoluminesans gibi birçok teknolojik alanda kendine yer edinmiştir [25–38]. Lantanit iyonları, bir yandan uzun ömürlü ve kararlı yayma bantları ile güçlü luminesans özellik gösterirken [39], diğer taraftan yüksek spin ve güçlü manyetik anizotropi özelliği ile TMM [40] (tek molekül magnet), TİM [41] (tek iyon magnet) gibi çeşitli manyetik malzemelerin tasarımı için caziptirler.

En az iki farklı fiziksel özellik içeren çok fonksiyonlu moleküler malzemeler, sadece temel bilimsel motivasyonla değil, aynı zamanda potansiyel teknolojik uygulamaları nedeniyle de son yıllarda yoğun araştırma konularından birisi olmuştur. Manyeto-optik sensörlerden lazer endüstrisine, optoelektronik aygıtlardan biyolojik ve medikal teknolojilere kadar çeşitli uygulamalar için kullanılacak moleküler malzemelerin hem manyetik hem de lüminesans özellik göstermeleri konu ile ilgili araştırmaların yoğunlaşmasına ve belirli bir sinerji oluşumuna yol açmıştır [42–44]. Lantanit iyonları içeren metal organik çerçeveler, lantanit iyonlarının sahip oldukları özgün fiziksel özelliklerden dolayı çok fonksiyonlu malzemeler arasında en umut verici malzeme gruplarından birini oluşturmaktadır [45–47]. Hem lüminesans hem de manyetik (paramanyetik veya ferromanyetik) özelliklere sahip lantanit içeren malzemeler [48,49], biyo-görüntüleme, manyetik rezonans görüntüleme (MRG), teşhis ve tedavi gibi biyolojik sistemlerin geniş bir uygulama yelpazesinde kullanılabilir.

Lantanitler, eşsiz optik özellikleri, geniş STOKES değişimleri [50], yüksek renklikte duyarlılık saflık ve uzun dalga boylu ışığa, "Anten" etkisinden doğan f-f geçişleri nedeniyle uzun lüminesans ömrüne sahiptirler [51] (Şekil 1.1). Uzun dalga boylu ışığa, insan dokusuna görünür ışıktan daha fazla süre temas etme özelliğine sahiptir [52]. İnsanlarda meme kanseri hücrelerinin *In Vitro* yüksek çözünürlükte görüntülenmesi için şiddetli lüminesans yapan paramanyetik malzemeler tek bir malzemede istenilen iki özelliği birlikte barındırdığı için ilgi çekicidir [53]. Bu malzemeler aynı zamanda bir dış manyetik alan tarafından kontrol edilirken lüminesans işaretleyici olarak hizmet verebilirler. Lantanitler ayrıca keskin yayma bantları [54], düşük toksin olmaları ve yaydıkları dalga boylarındaki yüksek seçicilik, nispeten yüksek kuantum verimlilikleri (% 61 den fazla), ve uzun lüminesans ömürleri (birkaç mikrosaniye kadar) ile renk merkezi elementlerinin uygun seçilmesiyle alternatif biyolojik floresans etiketleme için idealdirler [55]. Örneğin, Eu tabanlı malzemeler çeşitli optik görüntüleme uygulamalarında kırmızı fosfor renkte ışık yaymaması nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır. Böylece, bu yaklaşım, düşük toksin etkisi, manyetik izleme yeteneği ve yüksek hassasiyet ile yüksek çözünürlüklü hücre ve doku görüntüleme olanağı sağlar [56].



Şekil 1.1: Metal Organik Çerçeve de organik ligandların “Anten” etkisinin gösterimi.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında; altı adet Lantanit Metal Organik Çerçeveler içeren 3 boyutlu koordinasyon polimerleri, $\{[Ln(2-stp)(4,4'-bipy)(H_2O)] \cdot (H_2O)\}$, $[Ln = Gd (BC1), Ho (BC2), Dy (BC3), Eu (BC4), Sm (BC5), ve \{[Ln(2-stp)_2(H_2O)_2] \cdot 2(4,4'-bipy)_{1/2} \cdot 5(H_2O)\}_n, [Ln= Ho (BC6), 2-stp=2-sülfoterefitalat ve 4,4'-bipy=4,4'-bipiridin]$ kolay, ucuz ve çevreci bir yöntem olan hidrotermal teknik kullanılarak elde edilmiştir.

İkinci kısımda; malzemelerin yapısal analizi, katı hal UV ve IR spektroskopisi, toz ve tek kristal x-ışını kırınımı ölçümleri ile yapılmıştır.

Üçüncü kısımda; malzemelerin manyetik özelliklerini belirlemek için 2-300 K aralığında manyetik alınganlık ölçümleri ve 2-10 K aralığında ise uygulanan alana karşı mıknatıslanma ölçümleri yapılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir.

Son kısımda ise, malzemelerin fotoluminesans özellikleri oda sıcaklığında görünür bölge ve NIR bölgede incelenmiş, 2-stp ve 4,4'-bipy ligandlarının “anten” etkisi ve bazı Ln^{III} [$Ln= Ho, Dy, Eu$ ve Sm] iyonlarına enerji aktarımı detaylı olarak tartışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

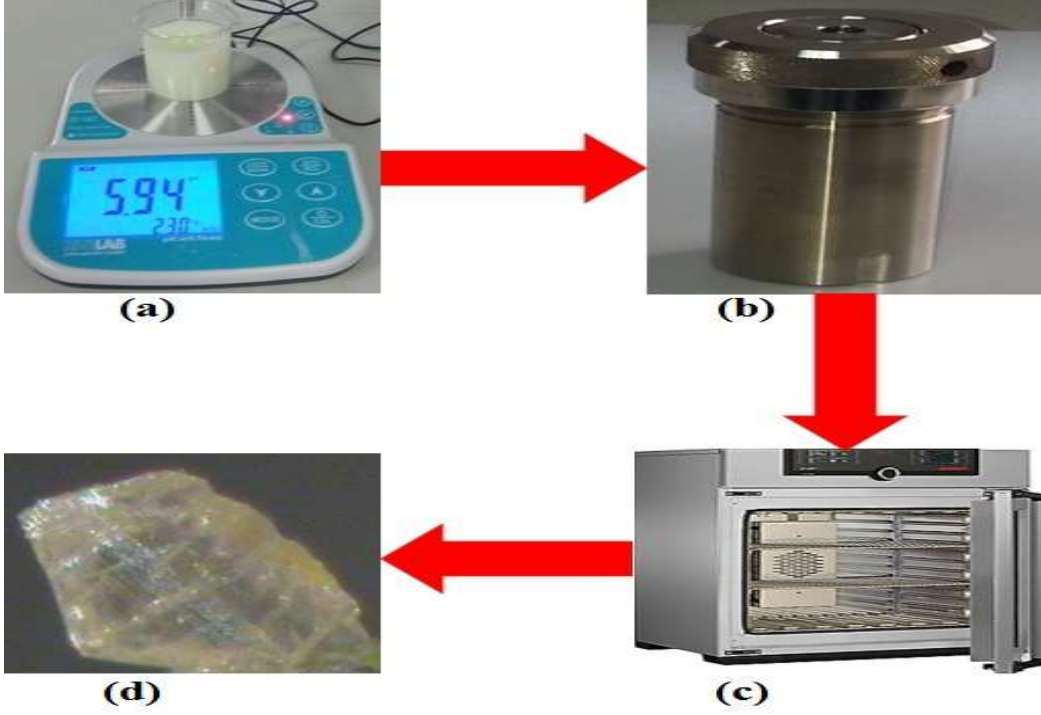
2.1 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal terimi genel anlamıyla sulu çözelti içinde herhangi bir heterojen reaksiyonun yüksek basınç ve sıcaklık altında çözünmesi ve kristal malzemelerin elde edilmesi işlemidir [57].

Hidrotermal yöntem ile tek kristal elde etmek için deneysel aşamalar Şekil 2.1' de, deneylerin gerçekleştiği parr asit sindirme reaktörü ve parçaları Şekil 2.2' de ve sıcaklık kontrolünün yapıldığı programın görüntüsü ise Şekil 2.3' de verilmiştir.

Hidrotermal yöntem ile tek kristal elde etmenin en önemli koşullardan biri pH ayarının yapılmasıdır. Uygun pH değerinde ligand ile metal arasında gerçekleşecek olan bağlanma eğilimi artacak ve ligand-metal koordinasyonunun oluşumu kolaylaşacaktır. Bu çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ayarlanması için NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

Tek kristal elde etmek için önemli koşullardan bir diğeri ise reaksiyon sıcaklığı ve süresidir. Kristallenme işlemi belirlenen uygun bir sıcaklığa kadar yavaş ısınma, bu sıcaklıkta bir süre bekleme ve oda sıcaklığına kadar yavaş soğuma şeklinde gerçekleşmektedir. Bu sürenin uzun olması kristallenme işleminin olmasını sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin programlanması için Şekil 2.3' de gösterilen ATMO Control programı kullanılarak fırın belirlenen koşullara uygun olarak ayarlanır.



Şekil 2.1: Deneysel aşamaların gösterimi. (a) pH ayarı yapılan pH metre, (b) parr asit sindirme reaktörü, (c) reaksiyonun gerçekleştiği fırın, (d) elde edilen tek kristalin görünümü.



Şekil 2.2: Parr asit sindirme reaktörü ve parçaları. (1) paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün dış kabı, (2) korozyon disk, (3) patlama disk, (4) düşük basınç plakası, (5) düşük ve yüksek basınç plakalarını dengeleyici yay, (6) yüksek basınç plakası, (7) reaktörün dış kapağı, (8) Çözeltilerin konulduğu teflon kap ve (9) teflon kabın kapağı.

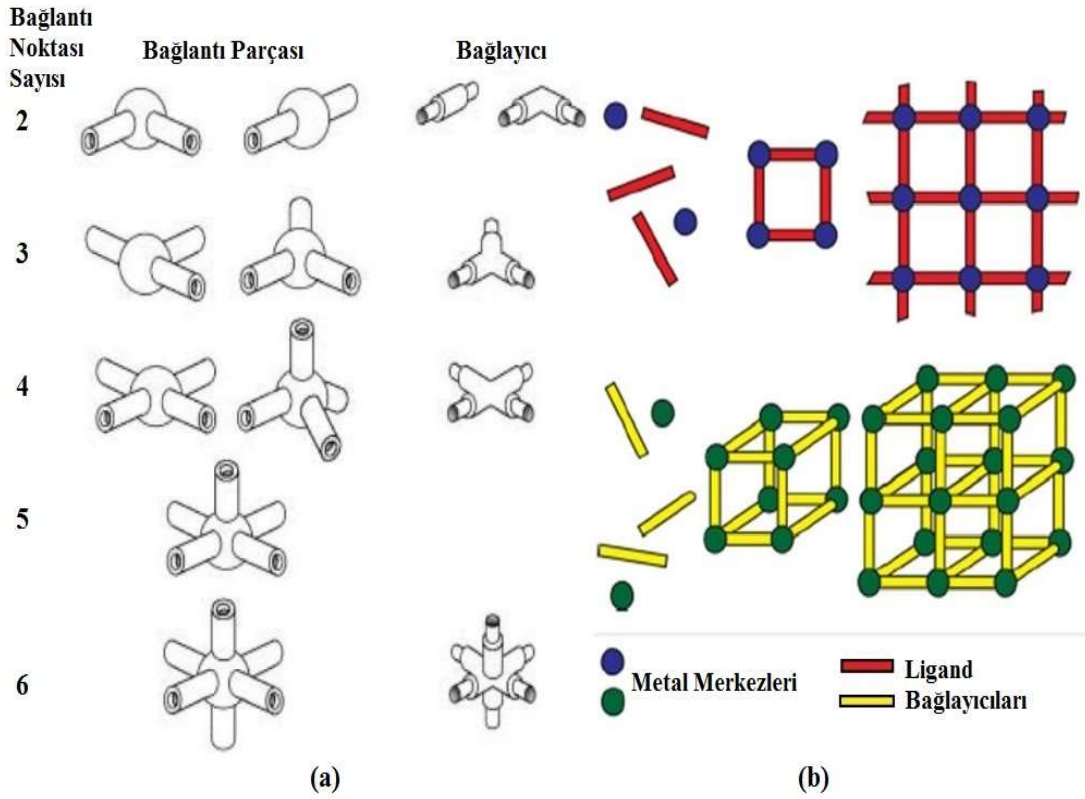


Şekil 2.3: Sıcaklık kontrolü için kullanılan ATMO Control programının görüntüsü.

2.2 Metal Organik Çerçevesler

1990' ların sonlarına doğru ortaya çıkan yeni gözenekli bileşenler ile organik-inorganik hibrit çerçeveler gözenekli malzeme alanını etkisi altına almıştır. Yeni oluşan bu aileye gözenekli koordinasyon polimerleri veya metal organik çerçeve (MOÇ) ismi verilmiştir. MOÇ' ler mikro gözeneklerden makro gözenek seviyelerine kadar düzenli bir gözenek dizilimine sahiptirler. Değişen gözenek boyutları, gözenek yüzey alanı ve tasarlanabilir çerçeveler, gözenek şekillerini ve yüzeyini işlevsel duruma getirir [58].

MOÇ' ler bağlantı ve bağlayıcı parçaları olmak üzere iki merkez içerir (Şekil 2.4a). Merkezler, MOÇ' lerin yapısının temel çerçevesini oluşturur. MOÇ' lerde bloklayıcı ligandlar, karşıt-anyonlar ve bağ kurmayan konuk moleküller diğer yardımcı bileşenlerdir. Kristal yapı, metal merkezleri ve organik ligandlar boyunca oluşan inorganik tabakaların birbirine bağlanmasıyla oluşur. Koordinasyon polimerlerinin yapısı ve özellikleri uygun metal merkezleri ve organik ligand bağlayıcılar ile iyi bir şekilde tanımlanabilir.

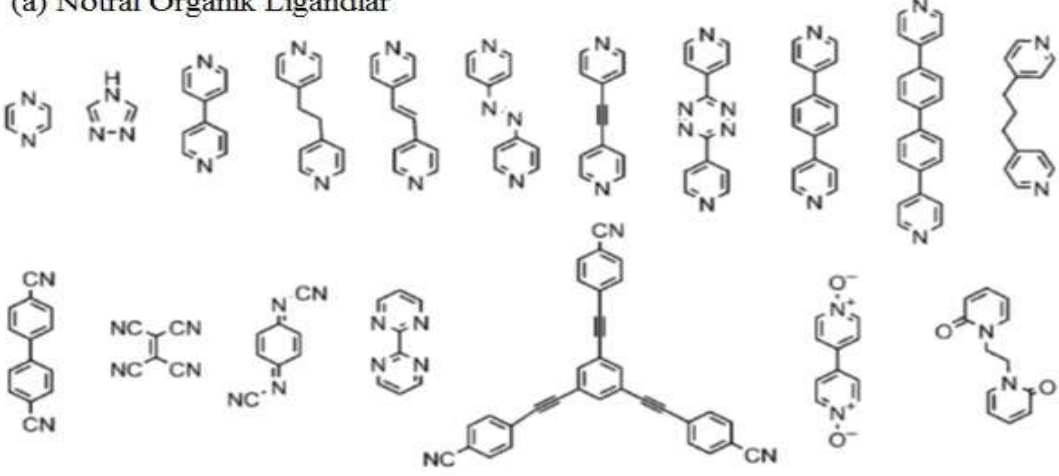


Şekil 2.4: (a) MOÇ' lerin bileşenleri ve (b) 2-boyutlu ve 3-boyutlu MOÇ' lerin oluşumu.

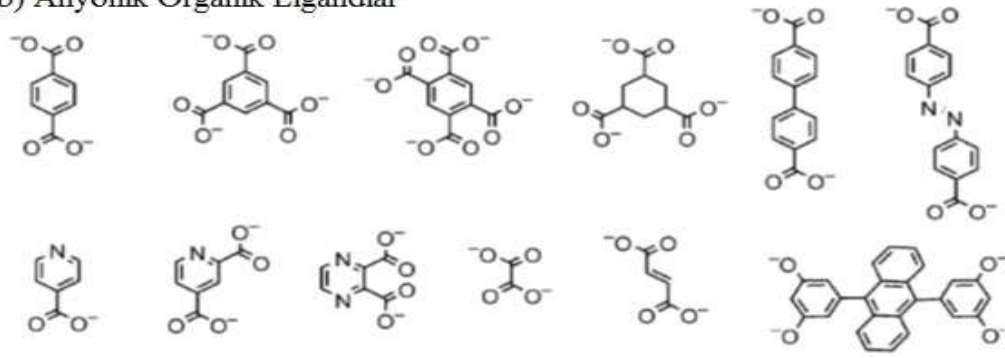
MOÇ' ler gözenek yapılarına göre 1-boyutlu, 2-boyutlu ve 3-boyutlu olmak üzere çeşitli yapısal motiflere sahiptirler. 1-boyutlu olanlar en basit topolojiye sahip MOÇ' leri temsil eder. Bir boyutlu yapılar sonsuz zincir motife sahip olabilir ve yapı moleküller arası zayıf hidrojen bağları ve aromatik π - π etkileşimleri ile 3-boyutlu olarak paketlenir [59].

MOÇ üretiminde organik bağlayıcı seçimi oldukça geniş bir yelpazeye sahiptir. Genellikle rijit yapıları tercih edilir. Rijit yapıların iki önemli özelliği vardır. Bunlardan birincisi, beklenen bağlantı geometrisini sentez işleminden önce tahmin etme olanağı sağlar. Diğeri ise mevcut çözücü ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra yapının açık-biçimli gözenekli olarak sürdürülebilmesine yardımcı olur. Organik bağlayıcılar elektriksel olarak nötr, anyonik ve katyonik olabilirler (Şekil 2.5).

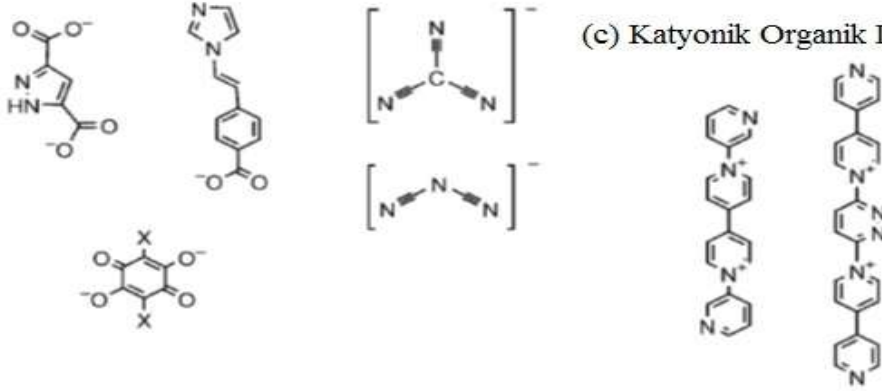
(a) Nötral Organik Ligandlar



(b) Anyonik Organik Ligandlar



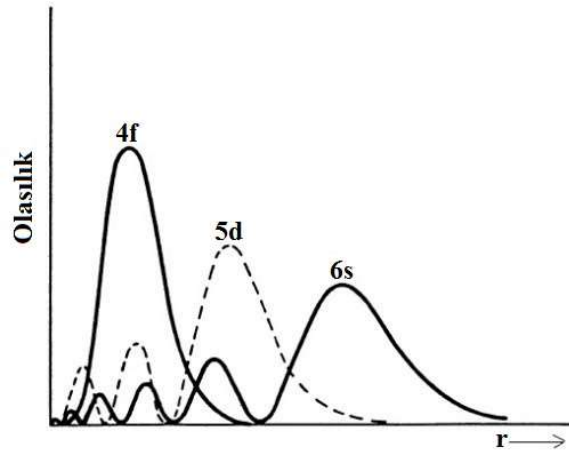
(c) Katyonik Organik Ligandlar



Şekil 2.5: MOÇ' ler için organik ligand bağlayıcı örnekleri.

Çoğunlukla nötral organik bağlayıcılardan *pirazin* ve *4,4'-bipiridin (4,4'-bipy)* kullanılır. Bu bağlayıcılar 3-boyutlu yapıdaki destek noktaları olarak düşünülebilir. Anyonik bağlayıcılardan ise çoğunlukla karboksilat grupları kullanılır. Bu bağlayıcılar ise daha kararlı çerçeveler oluşturmak için yapıdaki metal iyonlarını bir arada tutma yeteneğine sahiptirler. Katyonik organik ligandlar, katyonik metal iyonlarına ilgilerinin düşük olması sebebiyle nadiren kullanılırlar [60].

Lantanitler lantan ($Z=57$) ile başlayıp lütesyum ($Z=71$) ile biten element grubudur (Şekil 2.6). Atomik ve iyonik yarıçapları lantandan lütesyuma doğru gidildikçe azalmaktadır. 4f elektronları, $5s^25p^6$ en dış elektronlarının alt tabakasında yük yoğunluğunun maksimum olduğu iç elektronlardır. Şekil 2.7' de lantanitlerde 4f, 5d ve 6s yörüngeleri için hidrojen benzeri dalga fonksiyonunun radyal kısımları verilmiştir. En dışta bulunan 5s ve 5p yörüngeleri lantanit iyonunun çevresini sardığı için 4f elektronları lantanit iyonunun çevresine göre yalıtılmış durumda bulunur. 4f kabuğu, 5s ve 5p kabuklarının altında yer almaktadır. 4f iç kabuğundaki yük miktarının artması iyon yarıçapının küçülmesine neden olacaktır. Bu duruma *lantan küçülmesi* denilmektedir. Lantanitler de bir elementten diğer elemente kimyasal özellikler çok değişiklik göstermez. Kimyasal özelliğin değişmesine neden olan en dış katmandaki elektronlardır [64].



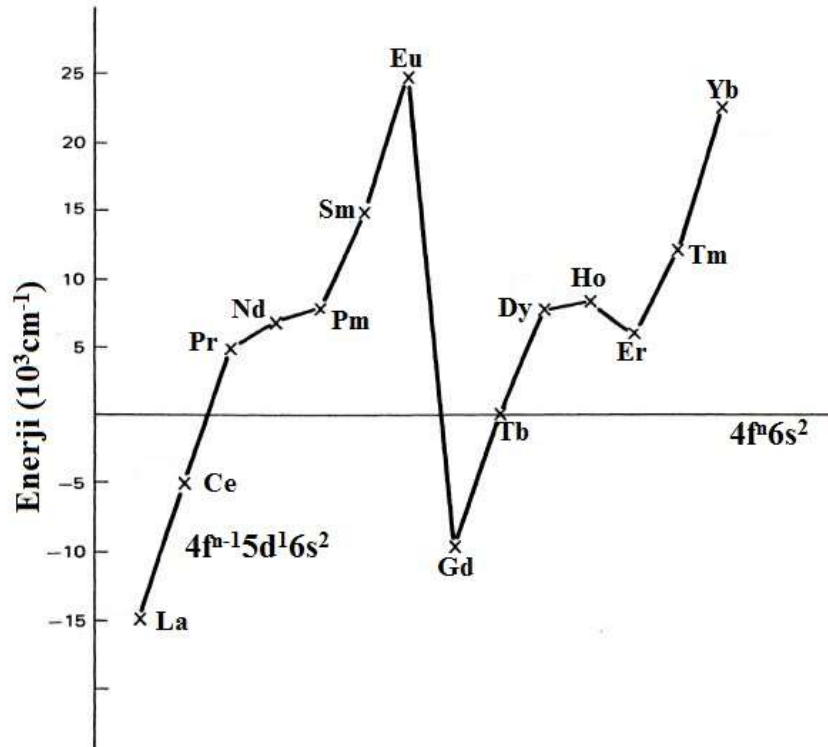
Şekil 2.7: Lantanitlerde 4f, 5d ve 6s yörüngeleri için hidrojen benzeri dalga fonksiyonunun radyal kısımları.

Lantanitlerde 5d alt kabuğunun enerjisi 4f alt kabuğunun enerjisinden daha düşüktür. Lantan elementinden başlayarak lantanitlerin taban durum elektronik konfüğürasyonları La $[Xe]4f^05d^16s^2$, Ce taban durum elektronik konfüğürasyonu için iki farklı durum söz konusudur. Ce $[Xe]4f^15d^16s^2$ veya $[Xe]4f^26s^2$ şeklinde olabilir. Lantanitlerde elektronik konfüğürasyon *Aufbau* metoduna göre elektronlar önce düşük enerji seviyesinden daha yüksek enerji seviyelerine doğru yörüngelere yerleşirler. Eğer başkuantum sayısı (n) ve yörünge kuantum sayısı (l) toplamı ($n+l$) aynı ise elektron, baş kuantum sayısı küçük olan yörüngeye yerleşir. *Aufbau* kuralına göre elektronik konfüğürasyon Ce için $[Xe]4f^26s^2$ olmalıdır. Tablo 2.1' de lantanitler için elektron dağılımları ve oksidasyon durumları verilmiştir [65].

Tablo 2.1: Lantanitler, taban durumu elektron dağılımları ve oksidasyon durumları.

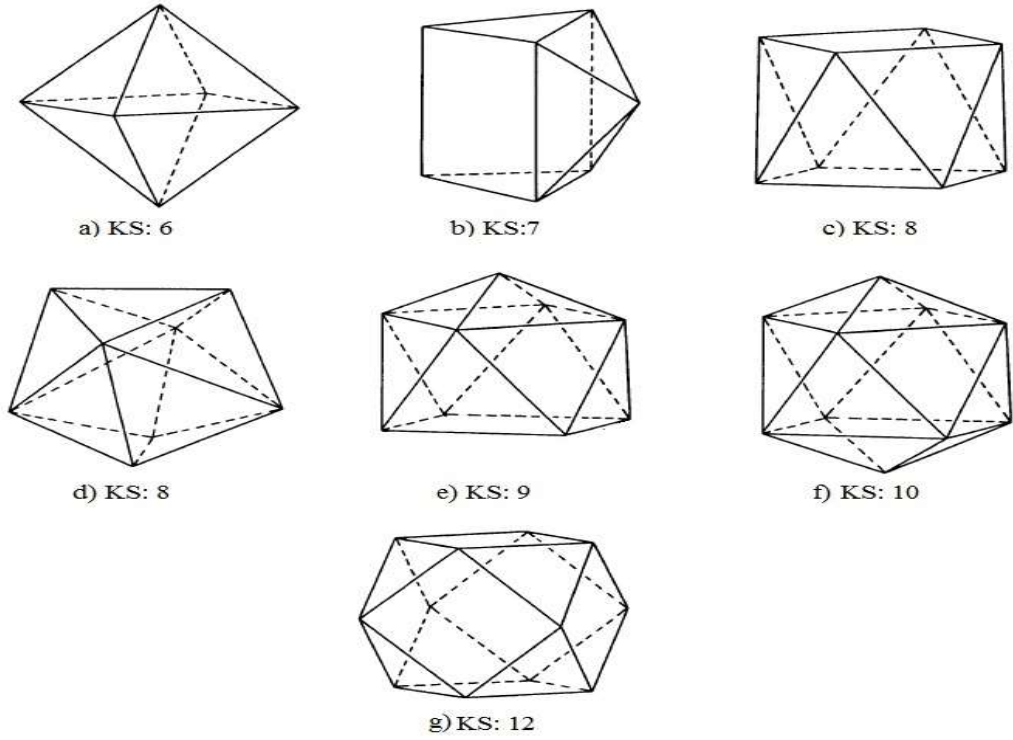
Element	Sembol	Atom No (Z)	Elektron Dağılımı			
			0	+2	+3	+4
Lantan	La	57	$5d^16s^2$		$4f^0$	
Seryum	Ce	58	$4f^26s^2$	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$
Prasedyum	Pr	59	$4f^36s^2$		$4f^2$	$4f^1$
Neodyyum	Nd	60	$4f^46s^2$	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$
Prometyum	Pm	61	$4f^56s^2$		$4f^4$	
Samaryum	Sm	62	$4f^66s^2$	$4f^6$	$4f^5$	
Yuropyum	Eu	63	$4f^76s^2$	$4f^7$	$4f^6$	
Gadolinyum	Gd	64	$4f^75d^16s^2$		$4f^7$	
Terbiyum	Tb	65	$4f^96s^2$		$4f^8$	$4f^7$
Disprosyum	Dy	66	$4f^{10}6s^2$		$4f^9$	$4f^8$
Holmiyum	Ho	67	$4f^{11}6s^2$		$4f^{10}$	
Erbiyum	Er	68	$4f^{12}6s^2$		$4f^{11}$	
Tulyum	Tm	69	$4f^{13}6s^2$	$4f^{13}$	$4f^{12}$	
İterbiyum	Yb	70	$4f^{14}6s^2$	$4f^{14}$	$4f^{13}$	
Lütesyum	Lu	71	$4f^{14}5d^16s^2$		$4f^{14}$	

Lantanitler için $4f^{n-1}5d^16s^2$ ve $4f^n6s^2$ elektronik konfigürasyonları için göreceli enerjiler karşılaştırılabilir. Şekil 2.8’ de eksenin altında kalanlar $4f^{n-1}5d^16s^2$ ve eksen ve üstünde olanlar ise $4f^n6s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahiptirler.



Şekil 2.8: Lantanit atomlarının iki farklı taban durum elektron dağılımları için yaklaşık göreceli enerjileri.

Lantanit iyonlarının koordinasyon sayıları genellikle 6-9 arasındadır. Ancak nitratlar gibi küçük iki-dişli ligandlarda sıklıkla daha yüksek olabilir. Tek-dişli ligandlarda (F^- , H_2O , Cl^- , ...vb.) oluşturulan koordinasyonda lantanitler 9 koordinasyona sahip olurlar. İki-dişli şelatlar ile oluşturulan koordinasyon genellikle 6, 7 ve 8 olabilir. Lantanit iyonunu tek-dişli ligandlar tarafından çevrelendiği durumlarda koordinasyon polihedrası ya üç-köşeli bir prizma ya da sekiz-yüzlü üzerine kurulu olur. Her iki polihedra yapısı da lantanit iyonu ile 6-koordinasyona sahiptir. Fakat koordinasyon sayısı sekiz-yüzlünün kapak kısmı veya üç-köşeli prizmanın kare olan yüzüne ligandların eklenmesiyle koordinasyon sayısı 7, 8 ve 9 olarak genişleyebilir. Şekil 2.9' da bazı polihedra görünümleri verilmektedir [66].



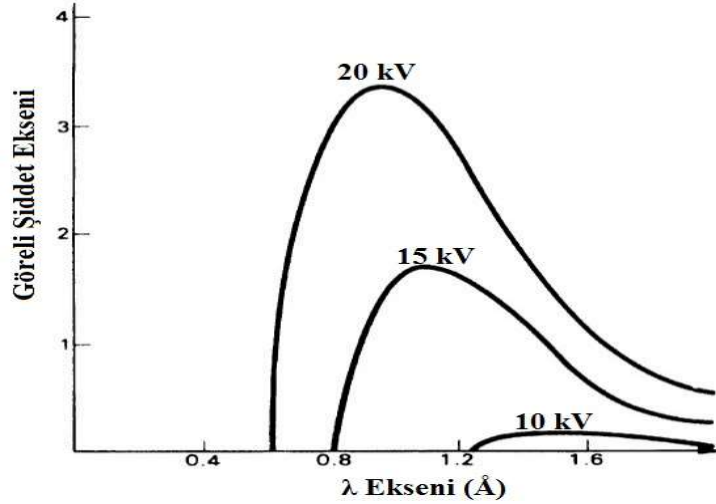
Şekil 2.9: Lantanit iyonları çevresinde oluşturulmuş ideal görünümler.

2.4 X-Işını Kristalografisi

2.4.1 X-Işınları ve Özellikleri

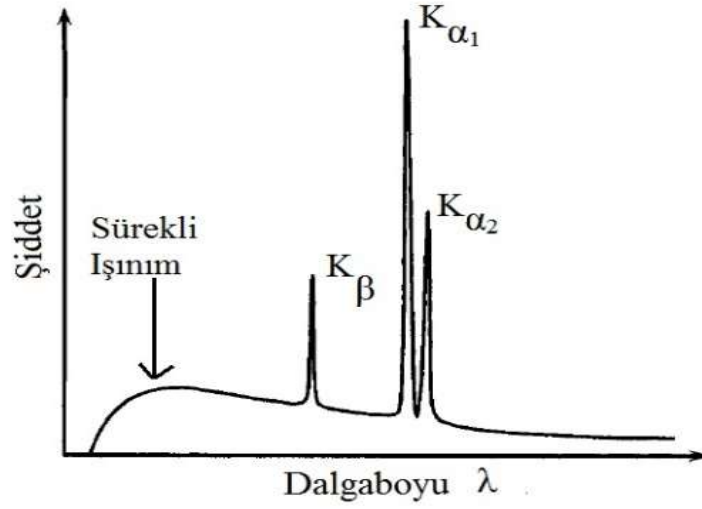
X-ışınları enerjileri 100 eV ile 10 MeV arasında olan elektromanyetik dalgalarıdır. Sahip olduğu dalga özelliği nedeniyle x-ışınlarının dalgaboyu 10^{-3} nm arasında değişmektedir. X-ışınları kristalografisinde yaklaşık 0.7-1.5 Å dalgaboyuna sahip ışınlar kullanılır.

X-ışınları, yüksek hızlı elektronların anot olarak bilinen metal bir hedefe çarpmasıyla oluşur. Genellikle kristalografi laboratuvarlarında x-ışını kaynağı olarak sıcak katot tüpü kullanılır. Bu cihaz, katot görevi gören sıcak tungsten filamentte 40 kV ve daha yüksek voltajlarla hızlandırılan elektronları genellikle molibden ya da bakır hedefe gönderir. Meydana gelen çarpışmaların sonucunda oluşan ışınların sadece %10' u kristalografik amaç için uygundur. Yeterince yüksek enerji elde edilemezse, x-ışınlarının dalgaboylarında beyaz ışınım olarak bilinen sürekli bir dağılım oluşacaktır. Hızlandırıcı voltaj (V) arttığında ise ışınım şiddeti artacak ve Şekil 2.10' da görüldüğü gibi eğri daha kısa dalgaboylarına kayacaktır [67].



Şekil 2.10: Farklı voltajlar için elde edilen sürekli spektrumlar.

Hedef atom üzerine gönderilen elektronların hedef atomun yörüngesindeki elektronlarla etkileşimi sonrasında, aldıkları enerji ile üst seviyelere çıkarlar. Kararsız durumda bulunan elektronlar geri bozunduğunda dışarıya foton salarlar. Serbest bırakılan enerji atomun çeşitli karakteristik enerji seviyelerine eşittir. Şekil 2.11’ de üç karakteristik geçiş verilmiştir.



Şekil 2.11: Sürekli ve $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_{β} karakteristik ışınımının gösterimi.

L ve M kabuklarından K kabuğuna geçişlerde sırasıyla K_{α} ve K_{β} ışınimleri oluşur. K_{α} geçişi iki karakteristik dalgaboyunu içeren iki ayrı bileşen $K_{\alpha 1}$ ve $K_{\alpha 2}$ geçişlerini içerir. K_{β} ise bir kaç spektral çizgiden oluşur. K_{β} çizgileri birbirine çok yakın olduğu için çoğu anot metali bu çizgileri pratik olarak birbirinden ayıramaz. Güçlü spektral çizgileri farklı şiddetlere sahiptirler. $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ çizgisinin yaklaşık iki katı kadar şiddetli iken K_{β} çizgisinden ise neredeyse beş katı kadar daha şiddetlidir. İkinci oran atom sayısı ile önemli ölçüde değişiklik gösterir. Spektral saflık çoğu kırınım uygulamalarında kritik öneme sahiptir. Bu nedenle çoklu dalgaboylarını yok etmek için çeşitli monokromatik metodlar kullanılır. Sonuçta özdeş kristal düzlem setlerinden çoklu *Bragg* pikleri elde edilir.

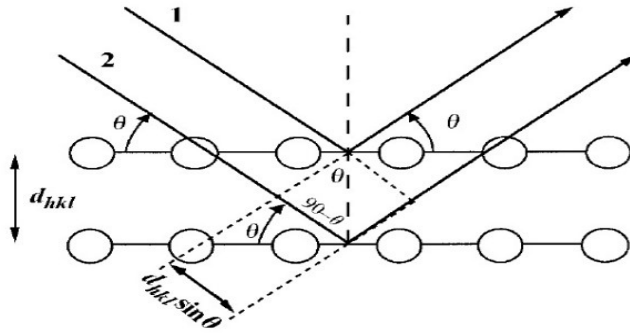
2.4.2 X-Işını Kırınım Tekniği

X-ışınlarının yüksek enerjili ve küçük dalgaboylu özellikleri katı yapıdaki atomlar arası mesafelerle karşılaştırılabilir bir değerde olması, kristal yapı analizlerinde en uygun yöntem olarak x-ışınlarının seçilmesine olanak sağlamıştır. Kristal yapı analizlerinde uygulanacak yönteme göre, x-ışını üretebilecek uygun anot metalini seçmek gerekir. Genellikle bakır ve molibden hedefler kullanılır. Bakır hedefler toz kırınım için ideal iken molibden hedefler tek-kristal kırınım ölçümlerine uygundur [68].

Tek-renkli bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde, o kristalin paralel atomik düzlemleri tarafından yansıtılır. Her düzlem, x-ışınının demetinin küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler, x-ışınının dalga boyuna ve örgü sabitine bağlıdır. Tek bir düzlemden eş fazlı saçılma kırınım elde etmek için yeterli değildir. Kırınım oluşabilmesi için ardışık düzlem takımlarından eş fazlı saçılmaların olması gerekir. Böylece ardışık düzlemlerden saçılan ışınların yol farkı dalga boylarının tam katları olabilir. Şekil 2.12' de ardışık düzlemlere belli açı değerleriyle gelen x-ışınları eş fazlı saçılmalar gösterirler. Saçılma için gerekli geometrik koşul *Bragg ifadesi*' dir ve

$$m \lambda = 2 d \sin \theta \quad (m=1,2,\dots) \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada m kırınımın mertebesini gösteren bir tamsayı, λ gelen X-ışınlarının dalgaboyu ve θ ise gelen ve yansıyan ışınlar arasındaki açıdır. Eşitlik (2.1)' de m=1 alınır. Çünkü kırınımın derecesi arttıkça, kırınıma uğrayan ışının şiddeti azalır.

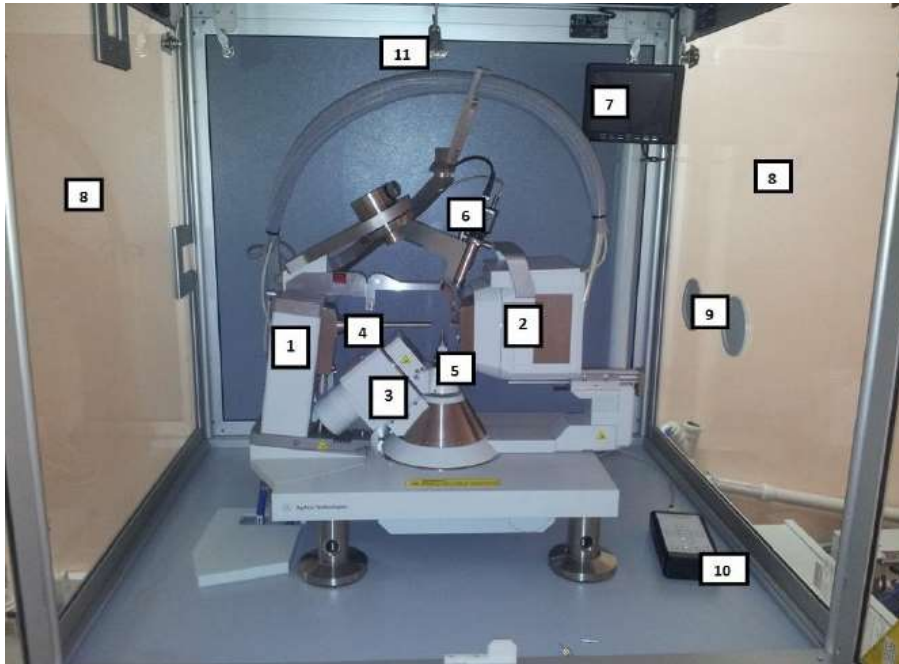


Şekil 2.12: Bragg yasasının geometrisi.

Eğer kristal döndürülürse, yeni paralel düzlemler yansıtıcı duruma gelecektir. Farklı kristal dönmeleri için yeni açılar ölçülür ve Eşitlik (2.1) şartını sağlayan başka d değerleri hesaplanabilir. Değişik kristal yönelimleri için, açılar ve şiddetler kırınım deseninden hesaplanarak birim hücredeki atomların yerleri ve cinsleri ile birim hücrenin şekli ve örgü parametreleri hakkında bilgiler edilebilir [69].

2.4.3 Xcalibur Eos Kırınım Metresi

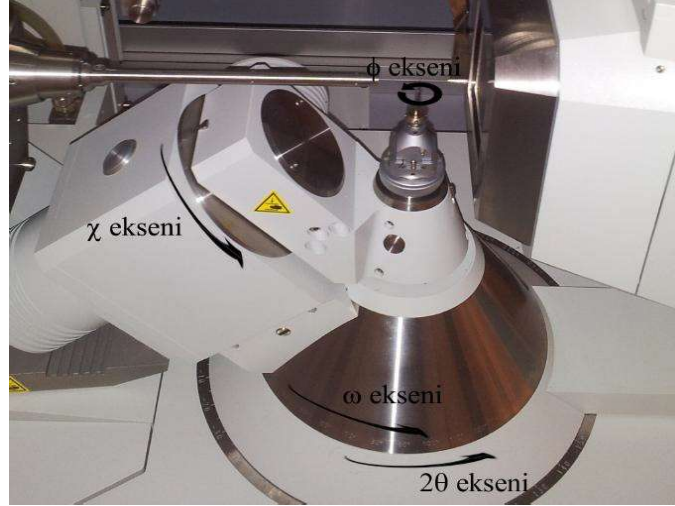
Bu tez çalışmasında x-ışınları kırınım verileri İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Agilent Xcalibur Eos kırınım metresi kullanılarak elde edildi. Bu tek kristal kırınım metresi, tek dalga boylu x-ışını üreten x-ışını kaynağı, yükek duyarlıklı Eos CCD dedektör, kristalin yönlenmesini sağlayan 4 eksenli kapp gonyometre ve CrysAlis^{Pro} yazılımını içeren bilgisayardan oluşur.



Şekil 2.13: Xcalibur tek kristal kırınım metresinin bileşenleri.

Şekil 2.13 ile verilen tek kristal kırınım metresinin bileşenleri; (1) Molibden x-ışını kaynağı, (2) Eos CCD dedektör, (3) 4-eksenli kapp gonyometre, (4) Kolimatör, (5) Gonyometre başlığı, (6) Video kamera, (7) Kamera bağlantılı monitör, (8) Kurşun eşdeğerliğine sahip ışınım geçirmeyen cam, (9) Demet tutucu, (10) Gonyometre hareket kumandası ve (11) Kabin aydınlatma lambası.

Sistemle bütünleşik olarak mevcut olan AutoChem yazılımı mevcut verilerden yola çıkılarak deney aşamasında kısmi veriler ile kristal yapının çözümüne olanak sağlanan CrysAlis^{Pro} yazılımı kullanılmaktadır. CrysAlis^{Pro} yazılımı OLEX2 [70], SHELX [71], JANA2006 [72] gibi kristal yapı çözüm programlarında ve MOSFLM [73], XDS [74] gibi veri indirgeyici programlarında kullanılacak şekilde HKLF' nin farklı biçimlerinde elde edilebilir.



Şekil 2.14: Dört-eksenli kapa geometrisinin şematik gösterimi.

Kristal sistemi hakkında herhangi bir bilgiye sahip olmaksızın örnek kırınım metreye yerleştirilir. Bilgiler yüksek duyarlılıkla kesin olarak elde edilir. Dört-eksenli kırınım metrede orjin yönelim matrisi ve birim hücre belirlenmesinde ilk önce 2θ , ω ve χ eksenleri rastgele değerler alır ve ϕ ekseni ise 180° veya 360° döndürülerek kırınım gözlenen değerler kaydedilir. Yansıma arama işlemi hem sistematik olarak hem de rastgele konumlara gelecek şekilde de yapılabilir (Şekil 2.14).

Elde edilen yansımalar 2θ , ω , χ , ve ϕ açıları arıtımı yapılır ve yansımaların birim hücre parametreleri standart sapmaları ile birlikte hesaplanır. Sonuçta kristal sistemi belirlenmiş olur. Seçilen bir eksene göre birim hücrenin dönüşümü yapılarak elde edilen yansımalar tekrar indislenir. Bu yansımalar ω taraması yapılarak yansıma piklerinin merkezlenmesi ve yansıma şiddetlerinin iyi olup olmadığı incelenir. Bu işlemlerden sonra veri toplama işlemine geçilir. Birim hücre yönelim matrisi ters örgü uzayında elde edilen yansımalar en küçük kareler yöntemine göre arıtılır. Veri toplama aşamasında ölçülen yansıma indisleri tanımlanan birim hücre kullanılarak belirlenir.

2.4.4 Kristal Yapı Faktörü

Kristal tarafından saçılan x-ışınları *Bragg* yasasına uygun şekilde kırınıma uğrarlar. Herbir dönme işleminde x-ışınları kristalin yeni bir (hkl) düzlem takımına gelir ve kırınıma uğrar. Kristalin herbir yönelimi için elde edilen kırınım noktalarından saçılan x-ışınlarının şiddetleri (I_{hkl}) ölçülerek kaydedilir ve kristale ait şiddet verileri oluşturulur. Elde edilen şiddet verilerinin değerlendirilmesi ile kristal yapı çözümlenebilmektedir. Kristal yapının çözümlenmesinin anlamı atomların birim hücre içindeki konumlarının ve her bir atomun yapmış olduğu ısısal titreşimlerinin belirlenmesi demektir.

Bir tek kristalden kırınıma uğramış x-ışınları demetinin şiddeti atomların elektron sayısına ve birim hücre içinde yer aldığı konumlarına bağlıdır. X-ışınları kristalde kırınıma uğrarken çeşitli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapılır. Düzeltmelerin uygulanması sonucunda yapı faktörleri (F_{hkl}) elde edilir.

$$F_{hkl} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + kz_j)} \quad (2.2)$$

burada;

f_j : j. atomun atomik saçılma faktörü

hkl: Miller indisleri

(x_j, y_j ve z_j): j. atomun koordinatları

N: Birim hücredeki atom sayısıdır.

Kristalden *Bragg* şartına uyan saçılmış x-ışınları şiddeti kristalin yapı faktörünün karesiyle orantılıdır ($I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$)

Ölçümü alınan tek kristallerde yapının çözümü toplam dört adımdan oluşur.

- 1) Birim hücre geometrisi, birim hücre parametreleri ve şiddet verileri toplanır.
- 2) Elde edilen şiddet verilerine gerekli geometrik ve fiziksel düzeltmeleri uygulanır.
- 3) Uygun yöntemle tek kristal içindeki atomların yaklaşık konumları belirlenir.
- 4) Atomal parametreler en küçük kareler yöntemine göre arıtılır.

2.4.5 Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Tek kristalden *Bragg* kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddetleri; kristalin boyutuna, fiziksel ve kimyasal özelliklerine, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlere bağlı olarak geometrik ve fiziksel faktörlerle ilgili birçok parametre içerir. Bu nedenle uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Kristalden herhangi bir hkl düzlem takımından kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddeti,

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A. |F_{hkl}|^2 \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitlikte,

K: Hesaplanan ve ölçülen kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L: Lorentz faktörü

P: Polarizasyon (kutuplanma) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

$|F_{hkl}|$: Yapı faktörünün genliğidir.

Yapı faktörlerinin belirlenmesi için kırınım metrede ölçümü alınmış kristale ait saçılma genliklerine uygun düzeltmeler yapılarak saçılma şiddetlerinin gerçek değerlerinin belirlenmesi gerekir. Düzeltmeler uygulandıktan sonra hesaplanan şiddet verilerinden yapı faktörleri belirlenir. Polarizasyon faktörü (P) ve Lorentz faktörü (L) kırınım metodlarına bağlı geometrik düzeltme faktörleridir. Soğurma faktörü (A) ve Sıcaklık faktörü (T) ise fiziksel düzeltme faktörleridir.

2.4.6 Kristal Yapının Çözülmesi

X-ışınları kristale gönderilince çeşitli hkl düzlemlerinden *Bragg* yansımaları ile dedektöre ulaşan ışınların şiddetleri toplanır ve gerekli düzeltmeler yapılarak kristal yapının çözülmesi aşamasına geçilir. Buradaki amaç birim hücre içerisinde yer alan atomların konumlarının bulunmasıdır. Atomlar elektron yoğunluğunun maksimum olduğu konumlarda bulunacağı için öncelikle elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun bulunması gerekir.

Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddetleri ile yapı faktörleri arasında $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ ilişkisi vardır. Yapı faktörleri de elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonlarının *Fourier* dönüşümleri olduğu için buradan yoğunluk dağılım fonksiyonuna geçebiliriz. Birim hücre içerisindeki atomların $\rho(x,y,z)$ elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu üç-boyutta;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i \phi_{hkl}} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (2.4)$$

burada; F_{hkl} : Yapı faktörü genliği, ϕ : Kırınımına uğrayan x-ışınları arasındaki faz farkıdır.

Eşitlik (2.4) ile verilen ifadelerden F_{hkl} deneysel olarak hesaplanabilirken ϕ_{hkl} faz farkı ifadesi deneysel olarak yansımalarından bulunamaz. Kristalografide buna *faz problemi* denilir. Faz değerleri bulunmadan kristal yapı tam olarak çözülemez. Faz problemini çözmek için çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bunlar direkt yöntemler, patterson yöntemi ve ağır atom yöntemidir. Bu tez çalışması kapsamında lantanit içeren kompleksler ile çalışılmıştır. Patterson yönteminin komplekslere en uygun yapı arıtım metodu olduğu belirlenmiştir.

2.4.6.1 Patterson Yöntemi

1934 yılında Patterson faz bilgisi içermeyen fourier serilerinin direkt olarak deneysel şiddet verilerinden hesaplanabileceğini göstermiştir. Metot faz bilgisi içermediğinden, faz problemi ile ilgili ortaya çıkabilecek problemler de içermemektedir.

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 e^{-2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}} \quad (2.5)$$

Patterson fonksiyonu birim hücre içerisinde atom çiftleri tarafından oluşturulan piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Fonksiyon, üst üste binen pik bulamazsa birim hücre içerisindeki atomlar arası vektörleri gösterir. Birim hücrede N tane atom varsa diğer herbir atomla toplam N-1 tane vektör elde edilir. Böylece Patterson fonksiyonu N^2-N tane pik gösterecektir. Bu pikler patterson fonksiyonunun merkezi

simetrik durumundan kaynaklanır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücre içerisindeki konumlarına bağlı iken patterson fonksiyonu atomların birbirlerine olan uzaklıklarına bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun ya da olmasın patterson fonksiyonu merkezi simetrik doğası nedeniyle sürekli simetrik bir dağılım gösterecektir. Elde edilen pikler ortak olan orjine göre uzaklığı temsil eder [67].

2.4.7 Kristal Yapının Arıtılması

Kristal yapının çözülmesi ile yapıdaki atomların yaklaşık konumları elde edilir. Ancak yapı tam olarak çözülemez. Yapıdaki eksik atomların bulunması ve arıtılması ile atomların konum parametreleri ve ısısal titreşim parametrelerini bulmak için fark fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemi kullanılmalıdır.

2.4.7.1 Fark Fourier Sentezi

Kristal yapıdaki eksik atomları tamamlama ve arıtım için kullanılan yöntemlerden biri, Fark Fourier yöntemidir. Fark fourier sentezi ile üç-boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Ölçümü alınan gerçek yapı ile hesaplanan yapıların elektron yoğunluğu haritaları incelenerek arıtım aşamasında eksik kalan atomların bulunması veya yanlış konumda bulunan bir atom varsa doğru konumuna getirilmesi sağlanır. Bir kristal yapı için elektron yoğunluğu (2.6) eşitliği ile verilir.

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| \quad (2.6)$$

Eğer yanlış bir konumda atom yok ise veya yapı arıtımında eksik bir atom kalmamış ise yapıda hiçbir pik gözlenmeyecektir. Aksi durumda şiddetli pik veya pikler ortaya çıkacaktır. Böyle bir durumda yapı arıtımı kontrol edilmeli ve atomlar uygun konumlarına yerleştirilmelidir. Fark fourier sentezi sadece yapıdaki eksik atomları değil aynı zamanda hidrojen atomlarının konumlarının kolayca bulunmasını sağlar. Bununla birlikte atomik parametrelerde arıtılarak yapının daha duyarlı bir hale gelmesi sağlanır [75].

2.4.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Çok sayıda ölçümü yapılmış fiziksel bir büyüklüğün hesaplanan ve gözlenen değerleri arasındaki farkların kareleri toplamını minimum yapmaya çalışan yöntem en küçük kareler yöntemidir. Bu şekilde ölçüm hataları minimum düzeye indirilmeye çalışılarak birim hücre içerisindeki atomların yaklaşık konumları en az hatayla bulunabilir. En küçük kareler yöntemi atomik koordinatların yaklaşık olarak bulunmasında, üç-boyutlu anizotropik sıcaklık faktörlerinin ve saçılma faktörü eğrilerinin fit edilme çalışmalarında da uyumlu bir yöntemdir [76].

En küçük kareler yöntemi Taylor serisi yardımıyla;

$$D_{hkl} = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{ölç}| - |kF_{hes}|)^2 \quad (2.7)$$

eşitliği ile verilir. Ağırlık çarpanı olan w tüm yansımalar üzerinden hesaplanır. İstatistik bir düşünceyle ağırlık çarpanı, gözlemlerin standart sapmalarının karesinin tersine eşit olduğu söylenebilir.

Yapının iyi bir şekilde çözümlendiğini gösteren çeşitli faktörler vardır. Bunlardan birisi gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösteren R değeridir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.8)$$

diğer bir faktör ise standart sapmalara bağlı ağırlıklı güvenilirlik faktörü olarak bilinen wR faktörüdür.

$$wR = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.9)$$

Doğru ve tam olarak çözülmüş iyi ölçümler için R faktörü tipik olarak 0.01-0.07 civarında çıkar. Eğer yapıda düzensizlikler mevcutsa ya da veri kalitesi iyi değilse bu değer daha yüksek çıkabilir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ise R faktöründen büyük çıkabilir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü, R faktörünün birkaç katı büyüklükte de olabilir. Yapının doğru çözüldüğünü belirten diğer bir faktör ise *yerleştirme faktörü* (S)'dür. Bu faktör ağırlık faktörünün standart sapması olarak ifade edilir.

$$GOF(S) = \frac{\sum_{hkl} w \left(\left| F_{göz}(hkl) \right| - \left| F_{hes}(hkl) \right| \right)}{(n-m)} \quad (2.10)$$

burada;

n: arıtım işleminde kullanılan toplam parametre sayısı

m: arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır.

Yerleştirme faktörü 1.0 değerine ne kadar yakınsa yapı o kadar iyi arıtılmış demektir [77].

2.5 Katıların Manyetik Özellikleri

Katı maddeler içerisinde bulunan elektronlar ve atom çekirdekleri sahip oldukları manyetik dipol momentler nedeniyle çevrelerinde bir manyetik alan meydana getirirler. Ancak çekirdek tarafından meydana gelen manyetik momentler elektron tarafından meydana gelen manyetik momentlerin 10^{-3} katı kadardır. Elektronlarla karşılaştırıldığında oldukça zayıf olan manyetik momentleri nedeniyle, maddenin manyetik momentleri incelendiğinde çekirdek katkısı ihmal edilir. Serbest bir atomda manyetik moment üç farklı şekilde oluşabilir.

- i. Elektronların sahip oldukları spin,
- ii. Yörünge açısal momentumları,
- iii. Uygulanan manyetik alanın etkisi sonucu ortaya çıkan yörünge açısal momentumundaki değişim,

Manyetik maddelerin momentleri ile mıknatıslanmaları arasında yakın bir ilişki vardır. Birim hacim başına manyetik momente *mıknatıslanma* denilir. Mıknatıslanma M ile gösterilir.

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (2.11)$$

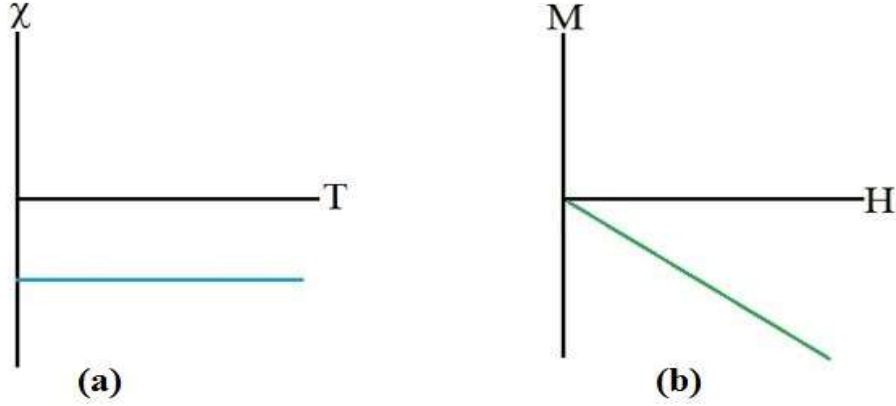
Manyetik maddelerin manyetik alana gösterdikleri tepkiye ise *maddenin duygunluğu* veya *alınanlığı* denir ve χ ile gösterilir.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.12)$$

2.5.1 Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması

Manyetik maddeler alınanlıklarına göre dört farklı grupta incelenebilir. Bunlar diyamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik ve antiferromanyetik maddelerdir. Diyamanyetik maddeler sürekli manyetik momente sahip olmayan maddelerdir ve uygulanan alana zıt yönlü bileşke manyetik momente sahip olacağı için manyetik alan tarafından itilirler. Diyamanyetik maddelerin alınanlığı -10^{-5} ile -10^{-6} arasındadır. Diyamanyetik özellik sıcaklıkla değişmez bunun nedeni ise sıcaklığın, yörünge

büyükliğini ve şeklini değiştirmemesidir. Şekil 2.15’ de diyamanyetik bir maddenin $\chi \sim T$ ve $M \sim H$ grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.15: Diyamanyetik bir maddenin (a) $\chi \sim T$ ve (b) $M \sim H$ grafikleri.

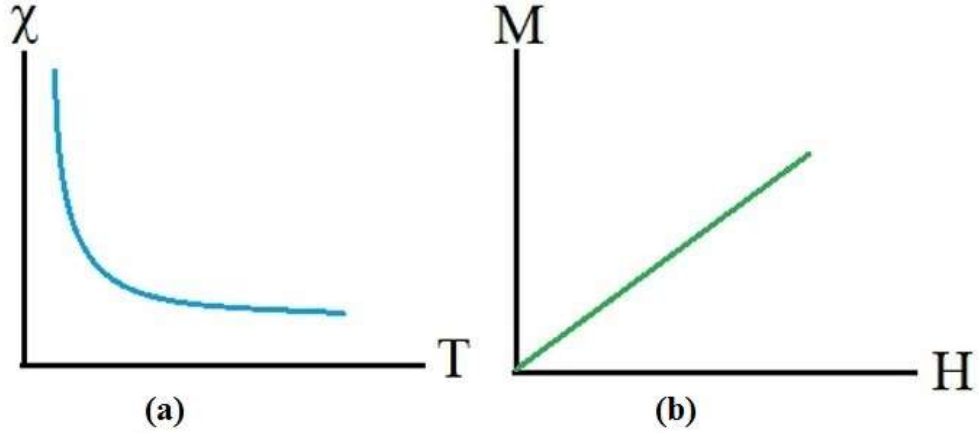
Paramanyetik bir madde üzerine uygulanan alan şiddetiyle orantılı olarak çekilir. Maddenin manyetik özelliği sahip olduğu çiftlenmemiş elektronlarından ileri geldiği için her bir atom net bir manyetik momente sahiptir. Manyetik momentlerin farklı yönlenmesinden dolayı alan yokken bileşke manyetik momenti de yoktur. Madde manyetik alana konulunca manyetik momentlerin bir kısmı alan yönünde yönelirken bir kısmı ise alana zıt olarak yönelir. Ancak alan yönü daha düşük enerjili olduğu için manyetik momentlerin yarısından fazlası alan yönünde yönelir ve madde alan tarafından çekilir. Paramanyetik maddeler küçük ve pozitif manyetik alınganlık değerlerine sahiptirler. Paramanyetik maddelerin manyetik alınganlıkları 10^{-3} ile 10^{-5} arasındadır. Paramanyetik malzemelerin alınganlıkları sıcaklığa ve maddenin özelliğine bağlıdır ve sıcaklıkla manyetik alınganlık ilişkisi *Curie yasası* ile açıklanır. Eğer bir komplekste yalıtılmış atomlar sözkonusu ise Curie yasası yeterlidir.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilir. Burada C; Curie sabiti ve T; sıcaklıktır. Curie sabiti;

$$C = \frac{N\mu_B^2}{k} \quad (2.14)$$

burada N; Avogadro sayısı, μ_B ; Bohr manyetonu ve k; Boltzmann sabitidir. Paramanyetik bir maddenin $\chi \sim T$ ve $M \sim H$ grafikleri Şekil 2.16’ da verilmiştir.



Şekil 2.16: Paramanyetik bir maddenin (a) $\chi \sim T$ ve (b) $M \sim H$ grafikleri.

Ancak manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşimi oluşuyorsa bu sefer devreye Curie-Weiss yasası girer.

$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)} \quad (2.15)$$

burada θ ; Weiss sabitidir. [78].

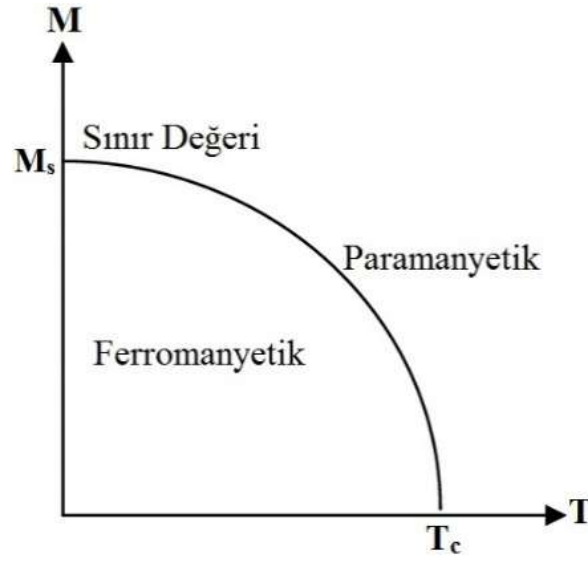
Ferromanyetik maddeler, pozitif ve büyük manyetik alınganlık değerlerine sahiptirler. Manyetik alınganlık değerleri 50-10000 arasındadır. Geçirgenlikleri ve alınganlıkları manyetik alana güçlü bir şekilde bağlıdır. Bu yüzden manyetik alan değişirse, geçirgenlik ve alınganlık değerleri de etkin olarak değişecektir [79]. Bu maddelerin manyetik alınganlıkları Curie-Weiss yasası ile verilir.

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.16)$$

burada T_C , Curie sıcaklığıdır, T sıcaklık ve C ise Curie sabitidir.

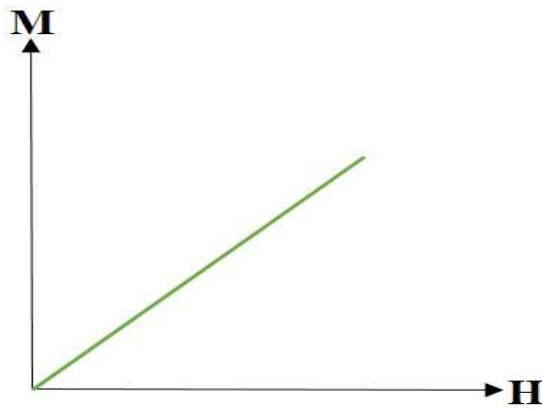
Ferromanyetik maddelerin atomik manyetik dipolleri zayıf bir alan varlığında bile birbirine paralel yönlenmeye çalışırlar. Ferromanyetik maddeler bir kere mıknatıslık özelliği kazandıktan sonra manyetik alan ortadan kaldırılrsa bile madde mıknatıslık özelliğini sürdürmeye devam eder. Bu özelliği ile madde *kalıcı mıknatıslık* (M_r) özelliğine sahip olur. Madde T_C Curie sıcaklığına ulaştığında kalıcı mıknatıslanma kaybolur. Bu sıcaklık düzenli ferromanyetik dizilim ile düzensiz

paramanyetik dizilimi birbirinden ayırır. Şekil 2.17’ de mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.



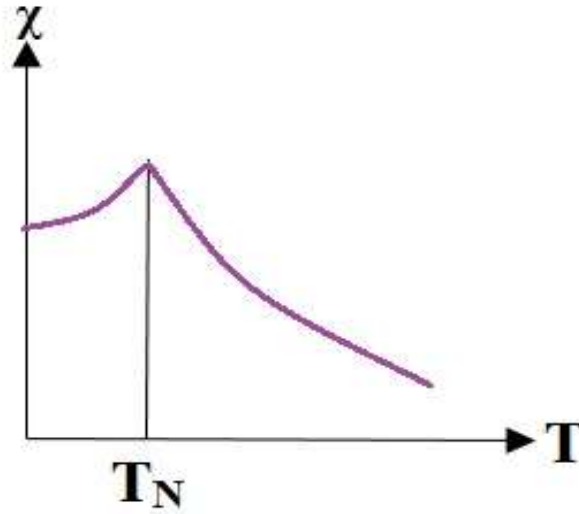
Şekil 2.17: Ferromanyetik bir maddede mıknatıslanmanın sıcaklıkla değişimi.

Antiferromanyetik maddelerde atomik manyetik momentler birbirlerine göre anti-paralel düzene sahiptirler. Antiferromanyetik yapıda spinler değiş-tokuş etkileşmesi nedeniyle anti-paralel olarak dizilirler. Bu malzemelere dış alan uygulanmaya başladığında alana zıt olarak yerleşmiş manyetik momentler alan yönünde dönmeye başlarlar. Şekil 2.18’ de görüldüğü gibi alan yönüne dönen manyetik momentler ile antiferromanyetik maddenin mıknatıslık özelliği artar.



Şekil 2.18: Antiferromanyetik bir maddenin M~H grafiği.

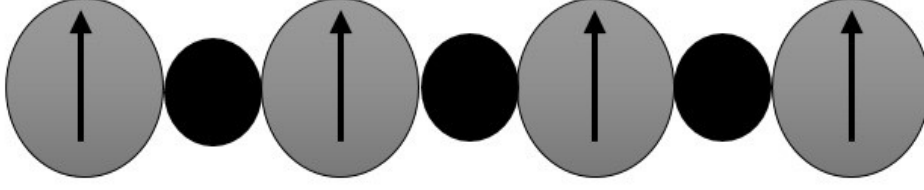
Antiferromanyetik maddelerde alınganlık küçük ve pozitiftir. Sıcaklık azaldıkça alınganlık artmaya başlar ve T_N Neel sıcaklığında malzeme en yüksek alınganlık değerine ulaşır. Sıcaklık T_N geçiş sıcaklığının altına düştüğünde manyetik momentler anti-paralel olarak dizilmeye başlayacağından alınganlık azalmaya başlar. T_N sıcaklığının üstünde malzeme paramanyetik olurken altında ise antiferromanyetik olur. Şekil 2.19' da T_N geçiş sıcaklığına kadar artan alınganlık değeri ile T_N sıcaklığının altına gidildikçe alınganlığın düşmesi nedeniyle $\chi \sim T$ grafiğinde bir çıkıntı oluşur.



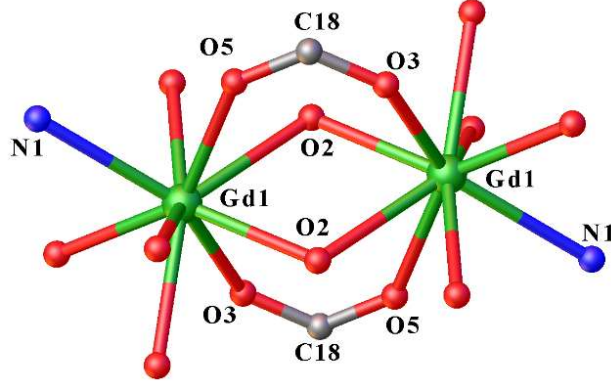
Şekil 2.19: Antiferromanyetik bir maddenin $\chi \sim T$ grafiği.

2.5.2 Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi

Süper değiş-tokuş etkileşmesi yapıda bulunan manyetik iyonların spin bilgisinin yapıda bulunan C, O, N gibi diyamanyetik köprü atomları üzerinden aktarılması ve yük dağılımlarının yine yapıda bulunan köprü atomları üzerinden diğer manyetik iyonla örtüşmesi ile oluşan etkileşmedir (Şekil 2.20 ve 2.21). Süper değiş-tokuş etkileşmesi manyetik iyonların aralarındaki uzaklığa, koordinasyon düzlemleri arasındaki açılara bağlıdır [80].



Şekil 2.20: Süper değiş-tokuş etkileşmesinin şematik gösterimi.



Şekil 2.21: Kristal yapıda oksijen ve karboksilat köprüsü ile süper değiş-tokuş etkileşmesinin gösterimi.

2.5.3 Heisenberg Spin Hamiltonyeni

S_i ve S_j spinlerine sahip bir sistemde değiş-tokuş etkileşmesini gösteren en genel formülasyon spin Hamiltonyeni ile verilir.

$$\hat{H}_{Değiş-Tokuş} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j + D_{ij}[\vec{S}_i \times \vec{S}_j] + \vec{S}_i \Gamma_{ij} \vec{S}_j + j_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j)^2 \quad (2.17)$$

$\hat{H}_{Değiş-Tokuş} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j$: Heisenberg Dirac – Van Vleck spin hamiltonyenidir. Burada J_{ij} , S_i ve S_j spinlerine sahip iki manyetik iyonun değiş-tokuş integralinin büyüklüğünü verir. Etkileşme ne kadar büyük ise bu terim o kadar büyük olur. Eğer değiş-tokuş sabiti pozitif ise malzeme ferromanyetik, negatif ise antiferromanyetik olur. Heisenberg spin hamiltonyeni izotropik bir hamiltonyendir. Bu nedenle manyetik alana karşı doğrultudan bağımsız özellik gösteren malzemelerin manyetik özelliklerinin incelenmesinde kullanılır. Toz örneklerin incelenmesi bu malzemelere örnek olarak verilebilir.

$\hat{H}_{D-M} = D_{ij}[\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$: Dzyalonshinsky-Moriya hamiltonyenidir. Bu terim iki komşu paramanyetik merkez simetriden bağımsız olduğunda gereklidir. Komşu manyetik iyonlar simetri merkezi içeriyorsa bu terim ortadan kalkar. Çoğunlukla bu terim için antisimetrik değiş-tokuş terimi de denilmektedir. Komşu paramanyetik merkezlerin özel bir eksen yönünde oluşturdukları farklı momentler ile üretilir.

$\hat{H}_A = \vec{S}_i \Gamma_{ij} \vec{S}_j$: Anizotropik değiş-tokuş hamiltonyenidir. Bu terim iki manyetik merkezin çiftleniminden meydana gelen anizotropi etkisini gösterir. Γ_{ij} terimi simetrik çiftlenim sabiti tensörüdür. Anizotropik değiş-tokuş büyüklüğü, serbest spinin g değerinin sapması kadardır [$\Gamma_{ij} \sim (1 - 2/g)^2 J$]. Eğer toz örneklerle ilgileniyorsak, malzeme izotropik olacağı için bu terim ortadan kalkar.

$\hat{H}_{bq} = j_{ij}(\vec{S}_i \vec{S}_j)^2$: Bikuadratik değiş-tokuş hamiltonyenidir. Spinler 1/2 den büyük olduğunda ve paramanyetik merkezler simetri noktası içermediğinde bu terim hamiltonyene eklenir. j_{ij} , bikuadratik spin çiftlenim terimidir ve taban çokluklarındaki sıfır alan yarılmasını gösterir. Taban durumu değiş-tokuş çiftlenimi singlet durumda ise bikuadratik yarılmalar sadece uyarılmış terimleri etkiler. Çünkü genellikle $J_{ij} < j_{ij}$ olur.

Değiş-tokuş etkileşmesini içeren bir sistemi tanımlamak için (2.17) eşitliğinin ilk terimini almak yeterlidir. Çünkü Heisenberg değiş-tokuş hamiltonyeninin ilk terimi, diğer terimlere göre baskındır ve diğer terimler ihmal edilebilir. Böyle bir durum göz önüne alındığında manyetik değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sistemi tanımlamak için gerekli olan en genel hamiltonyen Heisenberg-Dirac-Van Vleck spin Hamiltonyeni (H_{HDDV}) ile tanımlanır [81].

$$\hat{H}_{Değiş-Tokuş} = \hat{H}_{HDDV} = -2 \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.18)$$

burada, J_{ij} S_i ve S_j spinlerine sahip i . ve j . manyetik iyonlar arasındaki değiş-tokuş sabitidir.

Spinleri S_i ve S_j olan n tane manyetik iyon için (2.18) eşitliği düzenlenirse;

$$\hat{H} = -2 \left(\sum_{j>i}^{n-1} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \sum_{i=2}^{n-1} J_{in} \vec{S}_i \vec{S}_n + J_{1n} \vec{S}_1 \vec{S}_n \right) \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir.

$$2\vec{S}_i\vec{S}_j = \vec{S}_{ij}(\vec{S}_{ij} + 1) - \vec{S}_i(\vec{S}_i + 1) - \vec{S}_j(\vec{S}_j + 1) \quad (2.20)$$

vektör modeli kullanılırsa;

$$2\vec{S}_i\vec{S}_n = \vec{S}_T(\vec{S}_T + 1) - \sum_{i=1}^{n-1} \vec{S}_i(\vec{S}_i + 1) - 2 \sum_{j>i=1}^{n-1} \vec{S}_i\vec{S}_j - 2 \sum_{i=2}^{n-1} \vec{S}_i\vec{S}_n \quad (2.21)$$

elde edilir. (2.19), (2.20) ve (2.21) eşitlikleri birlikte düzenlenirse, (2.22) eşitliğinde elde edilen Hamiltonyenin en genel durumu için enerji özdeğer eşitliği elde edilir.

$$E(S_T) = - \sum_{j>i=1}^{n-1} (J_{ij} - J_{ln}) [S_j(S_j + 1) - S_i(S_i + 1) - S_j(S_j + 1)] - \sum_{j>i=2}^{n-1} (J_{in} - J_{ln}) [S_n(S_n + 1) - S_i(S_i + 1) - S_n(S_n + 1)] - J_{ln} S_T(S_T + 1) + J_{ln} \sum_{i=1}^n S_i(S_i + 1) \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir. (2.22) eşitliğine *Genelleştirilmiş Kambe Eşitliği* ismi verilir.

Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sisteme dışarıdan z-doğrultusunda bir H manyetik alan uygulandığında sistemi tanımlayan Hamiltonyen;

$$\hat{H} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j + g\mu_B\vec{H}\vec{S} \quad (2.23)$$

eşitliği ile verilir. Burada g spektroskopik yarıлма faktörü ve μ_B Bohr manyetonudur. Sonuç olarak değiş-tokuş sisteminin enerji özdeğerleri;

$$E_i = E(S_T) + g\mu_B H M_{S_T} \quad (2.24)$$

eşitliği ile verilir. Sisteme manyetik alan uygulanmadan önce tek bir enerji özdeğeri olurken, sistem manyetik alan içine girdiğinde $2S_T + 1$ tane enerji özdeğerine sahip olur. M mıknatıslanması, Boltzmann dağılımına göre;

$$M = \frac{N \sum \mu_i e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (2.25)$$

olarak yazılır. Burada μ_i manyetik moment, N avogadro sayısı, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Manyetik momentlerin uygulanan alan doğrultusundaki beklenen değeri;

$$\mu_i = -\frac{dE_i}{dH} \quad (2.26)$$

ile verilir. Eşitlik (2.25) de kullanılırsa molar alınganlık için;

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_{S_T} S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-E(S_T)/kT}}{\sum_{S_T} (2S_T+1)e^{-E(S_T)/kT}} \quad (2.27)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (2.27)' ye göre molar alınganlık değeri toplam spine ve hamiltonyenin enerji özdeğerlerine bağlıdır. Molar alınganlık denkleminde değış-tokuş etkileşmesinin olmadığı tek spin değeri ele alınırsa $E(S_T)=0$ olur. Böylece molar alınganlık denkleminde Curie yasasına indirgenir.

$$\chi_M \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} S_T(S_T+1) = \frac{C}{T} \quad (2.28)$$

şeklinde elde edilir. Burada C, Curie sabitidir.

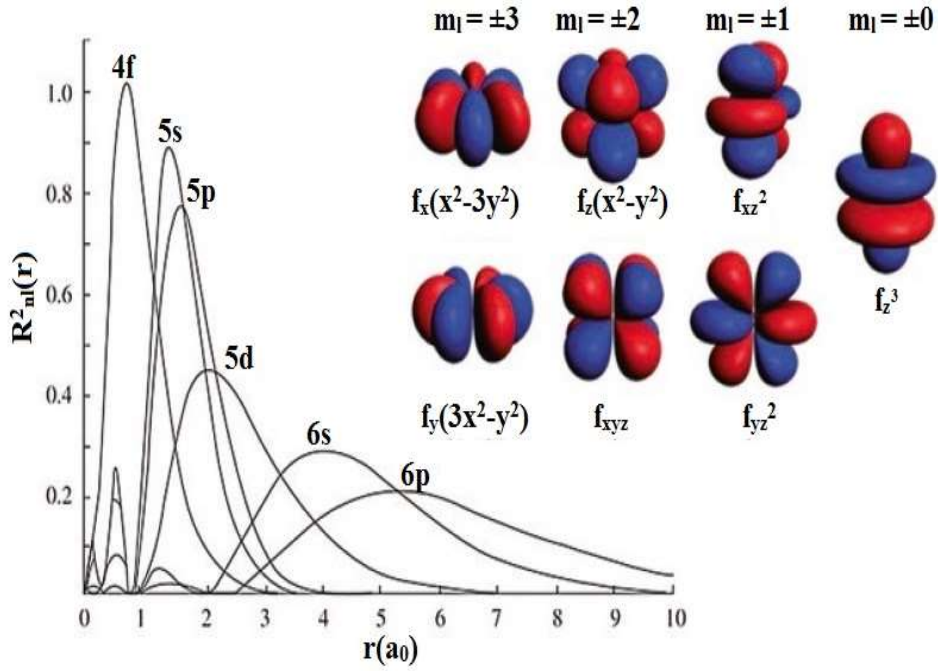
2.5.4 Hund Kuralları

Birden fazla sayıda elektrona sahip atomların yapılarını belirlemede iki temel ilke önemlidir. Bir parçacık sisteminin toplam enerjisi en düşük değerine sahip olduğunda kararlıdır. Bir atomdaki herhangi bir kuantum durumunda sadece bir elektron bulunabilir. Bu iki özellik Hund kuralları ile birlikte kullanılarak atomların kararlı durumu olan terim simgelerinin belirlenmesini sağlamaktadır. Verilen bir atomik kabuktaki elektronlar için geçerli olan Hund kurallarına göre elektronların yörüngelere yerleşmesi şu üç koşulu sağlayacak şekilde olur:

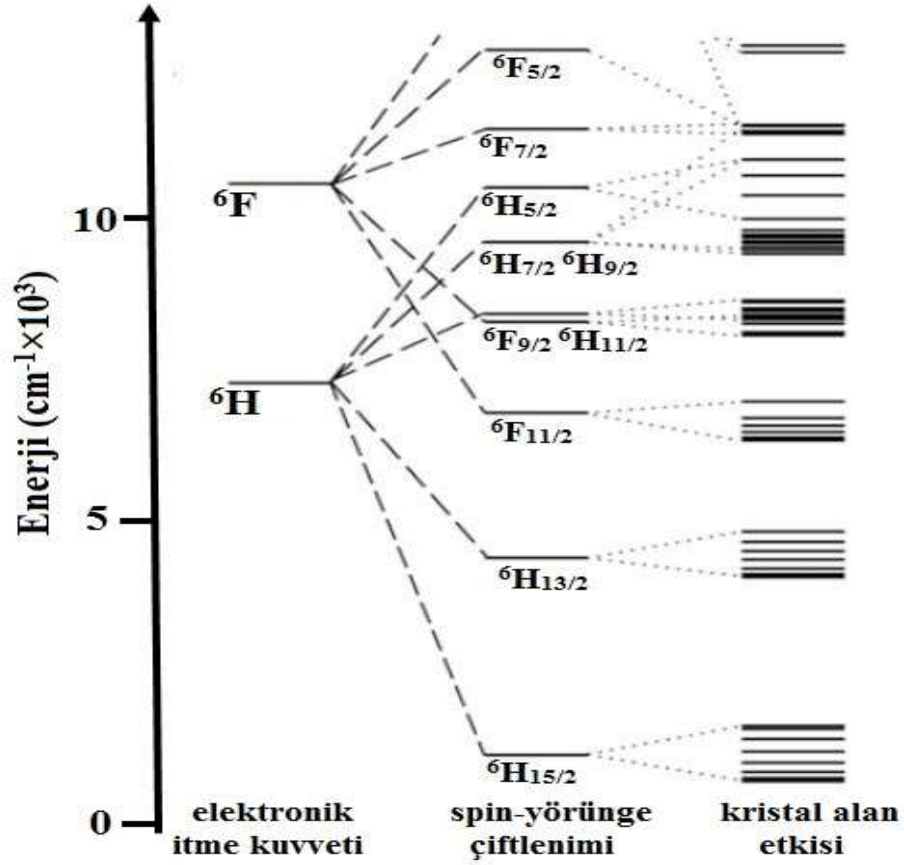
1. Pauli ilkesinin izin verdiği spin değeri S maksimum olmalıdır. ($s=\sum s_i$ ile belirlenir.)
2. Bu S değeriyle tutarlı yörünge açısal momentum L maksimum olmalıdır. ($l=\sum(m_l)_i$ ile belirlenir.)
3. Toplam açısal momentum değeri J, eğer kabuk yarıdan az dolu ise $|L - S|$, kabuk yarıdan fazla dolu ise $|L + S|$ ye eşit olur. Kabuk tam yarı dolu ise birinci kurala göre $L = 0$ olmalıdır ve $J = S$ olur.

2.5.5 Serbest Lantanit İyonlarında Manyetizma

Serbest lantanit iyonlarında meydana gelen manyetik özellikleri anlamak için öncelikle 4f elektronlarının elektronik doğasını bilmemiz gerekir. Şekil 2.22’ de 4f elektronları dalga fonksiyonlarının radyal kısımları gösterilmiştir. Şekil 2.22’ de görülen 4f elektronları, 5s ve 5p tabakaları tarafından çevrelenmektedir. 4f elektronlarının m_l manyetik kuantum sayılarındaki açısal değişimler güçlü spin-yörünge etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. İyi bir yaklaşımla lantanit iyonlarının elektronik yapısı L-S veya Russel- Saunders çiftlenim şeması ile verilebilir. Şekil 2.23’ de disprosyum iyonu için coulomb itmeleri, spin-yörünge çiftlenimleri ve kristal alan etkisi gösterilmiştir.



Şekil 2.22: Lantanit atomlarının 4f, 5s, 5p, 5d, 6s ve 6p elektronlarının radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 2.23: Dy^{III} iyonu için Russel-Saunders şeması.

Şekil 2.23' de terim sembolleri $^{2S+1}L_J$ biçiminde ifade edilmiştir. Burada $2S+1$ dejenere seviyeleri ifade eden spin çokluğunu ifade eder. J ise toplam açısal momentumdur ve değeri $|L-S| < J < |L+S|$ aralığında tamsayı değerleri alır. L yörünge açısal momentum aldığı sayı değerlerine göre terim simgeleri belirlenir. Bunlar $L=0, 1, 2, 3, \dots$ için sırasıyla S, P, D, F, ... şeklindedir. $^{2S+1}L_J$ seviyelerinin enerjileri;

$$E(L_J^{2S+1}) = \left(\frac{\lambda}{2}\right)[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] \quad (2.29)$$

burada λ spin-yörünge çiftlenim sabitidir. J toplam açısal momentumunun aldığı en küçük değere *temel hal* veya *taban durum seviyesi* denilmektedir. Toplam açısal momentum değeri J genellikle taban durum çokluğu ile ifade edilir. Çünkü Eu^{III} ve Sm^{III} iyonları dışında spin-yörünge çiftlenimleri oldukça yüksektir. Bu nedenle toplam açısal momentum değeri, J değerlerinin taban durumları için düşünülebilir. Tablo 2.2' de lantanit iyonları için g spektroskopik yarılma faktörleri, uyarılmış durumlar ve taban durumu terim simgeleri özetlenmiştir.

Tablo 2.2: Ln^{III} iyonları için elektronik f konfigürasyonu, g değerleri, enerji farkları, taban durum simgeleri ve ilk uyarılmış durum simgeleri.

Ln ^{III}	4f ⁿ	Taban Durumu	g _i	İlk Uyarılmış Durum	Enerji Farkı (cm ⁻¹)
Ce	f ¹	² F _{5/2}	6/7	² F _{7/2}	2200
Pr	f ²	³ H ₄	4/5	³ H ₅	2100
Nd	f ³	⁴ I _{9/2}	8/11	⁴ I _{11/2}	1900
Pm	f ⁴	⁵ I ₄	3/5	⁵ I ₅	1600
Sm	f ⁵	⁶ H _{5/2}	2/7	⁶ H _{7/2}	1000
Eu	f ⁶	⁷ F ₀	0	⁷ F ₁	300
Gd	f ⁷	⁸ S _{7/2}	2	⁶ P _{7/2}	30000
Tb	f ⁸	⁷ F ₆	3/2	⁷ F ₅	2000
Dy	f ⁹	⁶ H _{15/2}	4/3	⁶ H _{13/2}	-
Ho	f ¹⁰	⁵ I ₈	5/4	⁵ I ₇	-
Er	f ¹¹	⁴ I _{15/2}	6/5	⁴ I _{13/2}	6500
Tm	f ¹²	³ H ₆	7/6	³ H ₅	-
Yb	f ¹³	² F _{7/2}	8/7	² F _{5/2}	10000

Manyetik iyonlara, H manyetik alanı uygulandığında yörünge ve spin momentleri;

$$\mu_L = -\mu_B \vec{L} \text{ ve } \mu_S = -g_e \mu_B \vec{S} = -2\mu_B \vec{S} \quad (2.30)$$

eşitliği ile verilir. Toplam manyetik moment;

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (2.31)$$

eşitlik (2.30) ve (2.31) birlikte kullanılırsa;

$$\vec{\mu}_J = -\mu_B g_J \vec{J} = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} = -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.32)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik (2.32) düzenlenirse;

$$|\vec{\mu}_J| = \mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (2.33)$$

ve g_J Lande faktörü;

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.34)$$

eşitliği ile verilir.

Serbest lantanit iyonları için taban durum çoklukları $^{2S+1}L_J$, sıfır alan uygulandığında manyetik kuantum sayıları m_j ile $(2J+1)$ dejenere duruma ayrılırlar. Dy^{III} iyonunun taban durumu $^6H_{15/2}$, toplam $(2 \times 15/2 + 1)$ olmak üzere 16 dejenere seviyeye ayrılır. Her bir seviyenin enerjisi (2.35) eşitliği ile hesaplanabilir.

$$E_H = -\mu_0 \mu H = -\mu_0 \mu_z H = -g_J m_J \mu_0 \mu_B H \quad (2.35)$$

burada μ_z manyetik alanın uygulanma doğrultusundaki atomik manyetik momenti ve μ_0 ise serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir. Ardışık m_J seviyeleri için ΔE enerji farkı;

$$\Delta E = g_J \mu_0 \mu_B H \quad (2.36)$$

eşitliği ile verilir. N atomlu bir sistemi düşündüğümüzde, manyetik atomlar yalnızca en düşük seviyeyi işgal etmeye çalışırlarsa sistem doyum değerine ulaşır. Sistemin doyum manyetizasyonu;

$$M_S = -N \mu_J = N g_J J \mu_B \quad (2.37)$$

eşitliği ile verilir. Genelde uyarılmış seviyeler sonlu durumlardır. Bağlı seviyeler uygulanan alan H ve sıcaklık T ile ilişkili olarak *Boltzmann dağılımı* ile verilir. Böylece sistemin toplam mıknatıslanma;

$$M = N \bar{\mu} = N \frac{\sum_i \mu_i e^{(E_i/kT)}}{\sum_i e^{(E_i/kT)}} = N \frac{\sum_{m=-J}^J (-g_J m \mu_B) e^{(-g_J m \mu_0 \mu_B H/kT)}}{\sum_{m=-J}^J e^{(-g_J m \mu_0 \mu_B H/kT)}} \quad (2.38)$$

eşitlik (2.38) düzenlendiğinde (2.39) eşitliği ile verilen *Brillouin fonksiyonuna* ulaşılır.

$$M = N g_J \mu_B J B_J(y) \quad (2.39)$$

burada $B_J(y)$ fonksiyonu;

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)y}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad \text{ve} \quad y = \frac{g_J J \mu_0 \mu_B H}{kT} \quad (2.40)$$

ile verilir. Yüksek sıcaklık ve küçük alan uygulandığında y değeri 1 den daha küçük olacağı için manyetik alınganlık Curie yasası ile sonuçlanacaktır.

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (2.41)$$

burada C , Curie sabitidir. Bu denklemler temel durumun $(2J+1)$ dejenerasyonunda düşünülebilir. Eu^{III} ve Sm^{III} dışındaki lantanit iyonları bu denklemlere uymaktadır. Bu iki iyonun, taban durum ve uyarılmış durumları arasındaki enerji farklarının küçük olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda uyarılmış durumların alt seviyelerine bağlı olarak yerleşirler ve sonuçta Curie davranışından sapmalar meydana gelir [82].

2.5.5.1 Serbest Lantanit İyonlarında Spin-Yörünge Çiftlenimi ve Anizotropi Etkisi

Manyetik bir sistemin spin bileşenleri izotropik olmasına rağmen yörünge bileşenleri sistemin simetrisini yansıtır ve anizotropik olabilir. Manyetik anizotropinin büyüklüğü, elektrostatik kristal alan yarılmasına bağlı yörünge momentumunun sönüm derecesine bağlı olarak tanımlanır. Böylece, katılarda manyetik anizotropi temel olarak hem spin-yörünge çiftlenimi hem de elektrostatik kristal alan yarılmalarından etkilenir. Tablo 2.3 ile çeşitli metal grupları için kristal alan yarılmalarının elektronik itme enerjilerine ve spin-yörünge (LS) çiftlenimlerine bağlılığı verilmiştir. 3d grubu demir serisi için, güçlü kristal alan yarılmaları nedeniyle yörünge momentleri büyük oranda sönümlenir. Lantanit grubu elementleri için ise yüksek LS çiftlenim enerjileri ile kristal alan yarılmaları sönümlenmemiş yörünge momentlerine ve büyük manyetik anizotropiye neden olur.

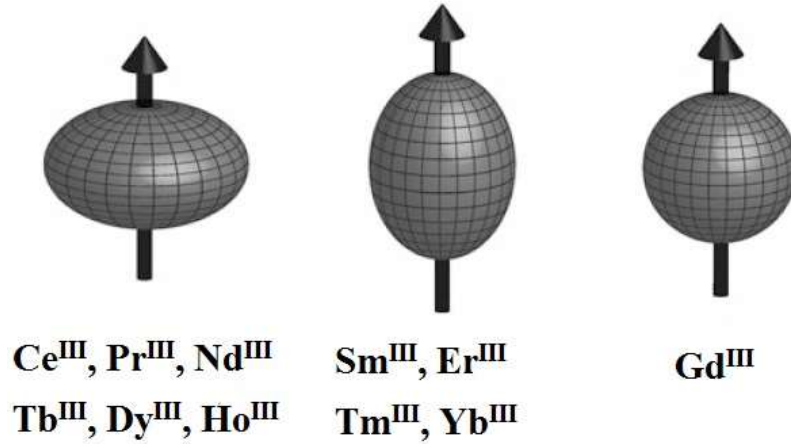
Tablo 2.3: Kristal alan yarılmalarının elektronik itme enerjilerine ve spin – yörünge (LS) çiftlenimlerine bağlılığı.

Grup	Kabuk	Elektronik İtme	LS çiftlenimi	Kristal Alan yarılmaları
Fe	3d	10^5	10	10^3
Pd, Pt	4d, 5d	10^4	10^2	10^4
Ln	4f	10^5	10^3	10^2

LS çiftlenimi elektron hareketlerinin relativistik doğasından kaynaklanır. LS çiftlenim terimi λ ile gösterilmektedir. Hidrojen benzeri atomlar için;

$$\lambda = \frac{m_e}{2} Z^4 \alpha^4 c^2 \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (2.42)$$

burada Z etkin çekirdek yükü ve α Sommerfeld' in ince yapı sabiti olan $1/137$ dir. Eşitlik (2.42)' ye göre ağır elementler ve çekirdeğe yakın elektronlar yüksek Z ve λ değerlerine sahip olacağından güçlü LS çiftlenimi gösterirler. Lantanit iyonlarından özellikle 4f kabuğunun yarısından fazla dolu olan elementleri ($4f^n$, $f > 7$), 5d ve 6s dış kabuklarının perdeleme etkisi ve yüksek etkin çekirdek yükü ile güçlü LS çiftlenimi gösterirler. 4f elektronlarındaki hem güçlü LS etkileşimleri hem de kristal alan yarımla etkileri yörünge momentumlarının sönümlenmemesini sağlar ve toplam açılal momentum J kuantum sayısı ile tanımlanır. Lantanit iyonlarının iç doğasından türetilen tek-iyon modeli, lantanitlerin manyetik anizotropi davranışını açıklayabilen en iyi modeldir. Kristal alan yarımlarının bir sonucu olarak küçük bir pertürbasyon meydana gelir. 4f kabuklarında meydana gelen anizotropi etkisi Şekil 2.24' de gösterilmiştir [82].



Şekil 2.24: 4f-kabuklarında meydana gelen anizotropi etkisinin gösterimi.

2.5.6 Serbest İyon Yaklaşımı

Lantanit elementlerinin taban durumu elektronik konfüğürasyonu $4f^n 5s^2 5p^6$ şeklindedir. 4f yörüngeleri, 5s ve 5p yörüngeleri tarafından çevrenmiş ve manyetik olarak aktif elektronlarca kısmen işgal edilmişlerdir. Bu nedenle çevresi ile manyetik etkileşimleri, 3d grubu iyonlarına göre büyük farklılıklar gösterir. 5s ve 5p yörüngeleri tarafından çevrili olmaları, çevresine göre yalıtılmış gibi düşünülebilir. Dolu dış kabuklar 4f kabuğu elektronlarının çevresiyle olan etkileşimlerini azaltmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı lantanit elementlerinin serbest iyon gibi davrandığını göz önüne almalıyız. Ayrıca LS çiftlenimi periyodik tabloda soldan sağa doğru gidildikçe artar. LS çiftlenimi taban terimi $^{2S+1}\Gamma$ dejenereliğini kısmen ortadan kaldırır. Herhangi bir $^{2S+1}\Gamma_j$ durumunda, J tam sayı değerleri $|L-S|$ ile $L+S$ aralığında değerler alır.

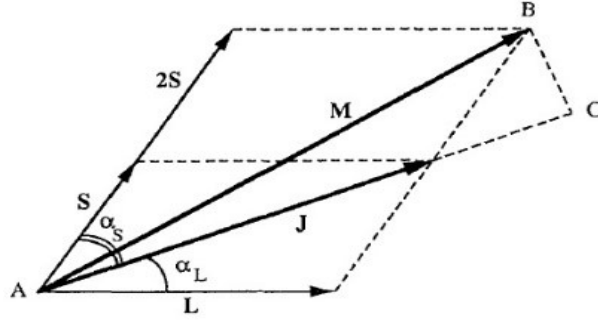
Serbest iyon durumunda farklı $^{2S+1}\Gamma$ terimlerinden aynı J durumları oluşabilir. LS çiftlenimleri ile bu öz durumlar iç içe geçmiş olabilirler. Ligand alan etkisinde dahil olduğunda iç içe geçmiş durumlar yarılmalara uğrayarak daha fazla öz durumun iç içe geçmesi meydana gelir. Düşük enerjili öz durumların spektrumları manyetik özellikleri ile birlikte daha karmaşık bir duruma dönüşür. Serbest iyon yaklaşımında LS çiftlenimi boyunca serbest iyon durumunda meydana gelen iç içe geçmiş öz durumları ve ligand alan etkisi ihmal edilir. Taban durum ve ilk uyarılmış durum arasındaki enerji farkı çok küçük olursa 4f elektronları termal olarak ilk uyarılmış duruma yerleşirler. Enerji farkının çok büyük olduğu durumlarda ise taban durumuna yerleşebilirler.

Yalıtılmış bir sistem için taban durumu $^{2S+1}\Gamma_J$ ile verilir. J, L ve S kuantum sayıları ve H manyetik alan olmak üzere, $^{2S+1}\Gamma_J$ öz durumu $2S+1$ bileşene ayrılır. Bileşenlerin dalga fonksiyonları $|J, M_J\rangle$ ile verilir. M_J değerleri $-J$ ile J aralığındaki tam sayı değerlerini alır. Oluşan bileşenlerin $E(J, M_J)$ enerjileri hesaplanabilir.

Manyetik momentum **M**, **L** ve **S** momentumları ile tanımlanabilir.

$$\vec{M} = \vec{L} + 2\vec{S} \quad (2.43)$$

M ile **J**, jromanyetik oran faktörü nedeniyle $g_e \sim 2$ aynı yönde değildirler. Şekil 2.25' de vektörlerin yönleri gösterilmiştir.



Şekil 2.25: Manyetik momentum M ve toplam açısal momentum J vektörleri.

buradan vektörel denklemler türetilir.

$$S^2 = J^2 + L^2 - 2\vec{L}\vec{J} \cos \alpha_L \text{ ve } L^2 = J^2 + S^2 - 2\vec{S}\vec{J} \cos \alpha_S \quad (2.44)$$

burada α_L , \mathbf{J} ile \mathbf{L} arasındaki açı ve α_S , \mathbf{J} ile \mathbf{S} arasındaki açıdır.

$$\vec{L} \cos \alpha_L = (J^2 + L^2 - S^2) / 2J \text{ ve } \vec{S} \cos \alpha_S = (J^2 + S^2 - L^2) / 2J \quad (2.45)$$

eşitlik (2.44) ve (2.45) kullanılarak Zeeman pertürbasyon denklemi yazılabilir.

$$\vec{H}_{ZE} = \beta (\vec{L} \cos \alpha_L \vec{S} \cos \alpha_S)$$

$$\vec{H}_{ZE} = \beta \left[(J^2 + L^2 - S^2) / \vec{J} + (J^2 + S^2 - L^2) / \vec{J} \right] H$$

$$\vec{H}_{ZE} = \beta \left[\frac{3}{2} + (S^2 - L^2) / 2J^2 \right] \vec{J} H \quad (2.46)$$

L^2 ve S^2 özdeğerleri $L(L+1)$ ve $S(S+1)$ alınır; \mathbf{H}_{ZE} eşitliği;

$$\vec{H}_{ZE} = \beta \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \vec{J} H \quad (2.47)$$

Zeeman bileşenlerinin $|J, M_J\rangle$ enerjisi $E(J, M_J)$;

$$E(J, M_J) = \langle J, M_J | \vec{H}_{ZE} | J, M_J \rangle = \beta g_J M_J H \quad (2.48)$$

eşitliği ile verilir. Burada g_J ;

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.49)$$

eşitliği ile verilir. Saf spin için $L = 0$ ve $g_J = g_S = 2$ ve saf yörünge hareketi için $S = 0$ ve $g_J = g_L = 1$ olur. $^{2S+1}\Gamma_0$ terimi birinci düzen Zeeman pertürbasyonuna göre pertürbe olmamıştır. Bu çiftlenim durumu için $M_J = 0$ alınır. $^{2S+1}\Gamma_1$ durumu Zeeman pertürbasyonu ile g_0' in matriks elemanı $\langle 0,0|\mathbf{H}_{ZE}|1,0\rangle$ a bağlıdır.

Manyetik alınganlık ise Curie yasasına uygun şekilde lantanitlerde J ve g_J ile ifade edilir [83].

$$\chi = \frac{Ng_J^2\beta^2}{3kT} J(J+1) \quad (2.50)$$

Uyarılmış durumların enerji seviyelerinin, taban durum enerji seviyesinden çok büyük olmadığı durumu göz önüne aldığımızda manyetik alınganlık ifadesine zamandan-bağımsız bir katkı eklenebilir. Bu katkı χ' ile ifade edilir.

$$\chi' = -2N \sum_{M_J=-J}^J \sum_{J' \neq J} \sum_{M_J'=-J'}^{J'} \frac{\langle J, M_J | \beta(\vec{L} + 2\vec{S}) | J', M_J' \rangle^2}{[E(J, M_J) - E(J', M_J')]} \quad (2.51)$$

buradan;

$$\chi' = \frac{2N\mu_B^2 (g_J - 1)(g_J - 2)}{3\lambda} \quad (2.52)$$

eşitliğine ulaşılır.

2.5.7 BC1 (Gd) Kompleksi İçin Manyetik Etkileşim Denkleminin Elde Edilmesi

Gd^{III} iyonunun elektronik konfigürasyonu 4f⁷ ve toplam yörünge açılmal momentumu sıfırdır, bu nedenle Gd^{III} iyonunun manyetik özellikleri saf spin manyetizması ile açıklanır ve eşitlik (2.18) ile verilen ifadenin uygun şekli kullanılır. Böylece Heisenberg Dirac Van Vleck Spin Hamiltonyeni;

$$\hat{H}_{HDDV} = -J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.53)$$

Simetrik iki Gd^{III} iyonlarının köprüdeki diyamanyetik atomlar ile bağlandığı sistemi düşünelim. (2.22) eşitliği daha basit denkleme dönüşür. İki çekirdekli bir sistem için;

$$E(S_T) = -\frac{J_{12}}{4} [S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (2.54)$$

şeklini alır. S_T' nin izinli değerleri;

$$S_T = S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1, \dots, |S_1 - S_2| \quad (2.55)$$

ile verilir. S₁ = S₂ = 7/2 olduğundan S_T' nin izinli değerleri S_T = 0-7 aralığında değerler alır ve enerji özdeğerleri;

$$S_T = 0 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 0) = -63J_{12}/4 \quad S_T = 4 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 4) = -23J_{12}/4$$

$$S_T = 1 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 1) = -59J_{12}/4 \quad S_T = 5 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 5) = -3J_{12}/4$$

$$S_T = 2 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 2) = -51J_{12}/4 \quad S_T = 6 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 6) = 21J_{12}/4$$

$$S_T = 3 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 3) = -39J_{12}/4 \quad S_T = 7 \text{ için } \rightarrow E(S_T = 7) = 49J_{12}/4$$

elde edilir. S₁ = S₂ = 7/2 durumu için molar manyetik alınganlık ifadesi için (2.27) eşitliği kullanılarak;

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \left[\frac{6e^{\frac{59J_{12}}{4kT}} + 30e^{\frac{51J_{12}}{4kT}} + 84e^{\frac{39J_{12}}{4kT}} + 180e^{\frac{23J_{12}}{4kT}} + 330e^{\frac{3J_{12}}{4kT}} + 546e^{\frac{21J_{12}}{4kT}} + 840e^{\frac{49J_{12}}{4kT}}}{e^{\frac{63J_{12}}{4kT}} + 3e^{\frac{59J_{12}}{4kT}} + 5e^{\frac{51J_{12}}{4kT}} + 7e^{\frac{39J_{12}}{4kT}} + 9e^{\frac{23J_{12}}{4kT}} + 11e^{\frac{3J_{12}}{4kT}} + 13e^{\frac{21J_{12}}{4kT}} + 15e^{\frac{49J_{12}}{4kT}}} \right] \quad (2.56)$$

elde edilir. (2.56) eşitliği düzenlenirse;

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT} \left[\frac{e^{\frac{59J_{12}}{4KT}} + 5e^{\frac{51J_{12}}{4KT}} + 14e^{\frac{39J_{12}}{4KT}} + 30e^{\frac{23J_{12}}{4KT}} + 55e^{\frac{3J_{12}}{4KT}} + 91e^{\frac{21J_{12}}{4KT}} + 140e^{\frac{49J_{12}}{4KT}}}{e^{\frac{63J_{12}}{4KT}} + 3e^{\frac{59J_{12}}{4KT}} + 5e^{\frac{51J_{12}}{4KT}} + 7e^{\frac{39J_{12}}{4KT}} + 9e^{\frac{23J_{12}}{4KT}} + 11e^{\frac{3J_{12}}{4KT}} + 13e^{\frac{21J_{12}}{4KT}} + 15e^{\frac{49J_{12}}{4KT}}} \right] \quad (2.57)$$

burada $x=J_{12}/kT$ dönüşümü yapılır ve eşitlik (2.57) de pay ve payda için $e^{63x/4}$ parantezine alınıp denklem tekrar düzenlenirse;

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k} \left[\frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \right] \quad (2.58)$$

Gd^{III} iyonları için değiş-tokuş etkileşmesini gösteren manyetik alınganlık eşitliği elde edilir.

2.5.8 BC2 (Ho) ve BC3 (Dy) Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi

BC2 ve BC3 kompleksleri yüksek spin-yörünge çiftlenimlerine sahiptirler. Komplekslerin $4f^{10}$ (Ho) ve $4f^9$ (Dy) elektronik konfigürasyonları spin-yörünge çiftlenimleri ve kristal alan etkisiyle 5I_8 (Ho) ve $^6H_{15/2}$ (Dy) stark alt seviyelerine yarırlırlar. Bu yarılmalar ile her bir stark alt seviyesinin katkıları ve kristal alan parametrelerinin hesaba katılması gerekir. Bu iki kompleks için deneysel ve teorik hesapların örtüştüğü en uygun durum (2.15) eşitliğinin düzenlenmesi ile elde edilmiştir.

$$\chi_M = \frac{C}{(T - \theta)} = \frac{C}{(T - \{zJ_{ex}J(J+1)/3k\})} \quad (2.59)$$

burada J_{ex} , değiş-tokuş parametresi ve z en yakın komşu sayısıdır. Bu denklemde Dy^{III} ve Ho^{III} iyonları yalıtılmış olarak düşünöldüğü için z değeri 1 olarak alınmıştır.

2.5.9 BC4 (Eu) ve BC5 (Sm) Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi

Eu^{III} ve Sm^{III} iyonları için manyetik etkileşimler serbest iyon yaklaşımı ile açıklanabilmektedir. Ancak $\chi_{MT} \sim T$ grafiği çizildiğinde Eu^{III} ve Sm^{III} iyonları Curie yasasına tam olarak uymamaktadır. Bu nedenle uyarılmış seviyelere termal yerleşimleri farklı olmaktadır.

Eu^{III} iyonunun terim simgesi 7F_J ile verilir. LS çiftlenimi nedeniyle J değerleri 0 – 6 arasında olmak üzere 7 alt duruma ayrılır. Hamiltonyen, LS çiftlenimi de hesaba katılarak yazılmalıdır. Böylece; manyetik etkileşmeyi gösteren Hamiltonyen;

$$\vec{H}_{LS} = \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (2.60)$$

eşitliği ile verilir. Burada λ , LS çiftlenim parametresidir. Vektör cebri kullanılarak gerekli düzenlemeler yapılırsa;

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad J^2 = L^2 + 2\vec{L}\vec{S} + S^2 \quad \text{ve} \quad \vec{L}\vec{S} = (J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (2.61)$$

elde edilir. (2.61) eşitliği, (2.60) eşitliğinde kullanılırsa;

$$\vec{H}_{LS} = \lambda(J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (2.62)$$

eşitliği elde edilir. LS çiftlenimi hamiltonyeninde pertürbasyon enerji seviyelerini küçük olan $2S+1$ veya $2L+1$ seviyeye ayırır. Eu^{III} için $L = S = 3$ olduğu için burada pertürbasyonlu enerji özdeğerleri sadece J kuantum sayılarına bağlı olarak;

$$E(J) = \lambda J(J+1)/2 \quad (2.63)$$

ifade edilir. Burada 7F_0 taban durum enerjisi orjin olarak alınır. Termal olarak yerleşilen ilk uyarılmış durum için λ oldukça küçük, yaklaşık 300 cm^{-1} civarındadır. (2.63) eşitliği ile verilen enerji özdeğer denkleminde yola çıkarak Eu^{III} manyetik iyonu için serbest iyon yaklaşımına göre manyetik alınganlık ifadesi;

$$\chi = \frac{\sum_{J=0}^6 (2J+1)\chi(J)e^{\left[\frac{-\lambda J(J+1)}{2kT}\right]}}{\sum_{J=0}^6 (2J+1)e^{\left[\frac{-\lambda J(J+1)}{2kT}\right]}} \quad (2.64)$$

elde edilir. (2.64) eşitliğinde $\chi(J)$ terimi; (2.50) ve (2.52) birlikte kullanılarak;

$$\chi(J) = \frac{Ng_J^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} + \frac{N\mu_B^2(g_J-1)(g_J-2)}{3\lambda} \quad (2.65)$$

(2.65) eşitliğine ulaşılır. Burada $g_J = 3/2$ ve $x = \lambda/kT$ olarak alınıp yukarıdaki eşitlikler düzenlenir ise;

$$\chi_M T = \frac{\left(\frac{N\mu_B^2}{3k}\right) \left[\begin{aligned} &24 + \left(\frac{27x}{2} - \frac{3}{2}\right)e^{-x} + \left(135x - \frac{5}{2}\right)e^{-3x} + \left(189x - \frac{7}{2}\right)e^{-6x} \\ &+ \left(405x - \frac{9}{2}\right)e^{-10x} + \left(\frac{1485x}{2} - \frac{11}{2}\right)e^{-15x} + \left(\frac{2457x}{2} - \frac{13}{2}\right)e^{-21x} \end{aligned} \right]}{\left[1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}\right]} \quad (2.66)$$

Eu^{III} manyetik iyonları için serbest iyon yaklaşımına göre manyetik alınganlık ifadesi elde edilir.

Sm^{III} manyetik iyonunun davranışı Eu^{III} manyetik iyonuna göre farklıdır. Bu farklılık samaryum için taban durumu teriminin farklı yarılmalara uğramasından kaynaklanır. Sm^{III} iyonu için taban durumu terimi ${}^6\text{H}$ ile ifade edilir. Bu durum ${}^6\text{H}_j$ altı alt duruma yarılr. J değerleri $5/2$ den $15/2$ ye kadar olmak üzere $5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ ve $15/2$ değerlerini almaktadır. LS çiftlenimine bağlı Hamiltonyen ifadesi (2.62) eşitliği ile verilir. Böylece enerji özdeğerleri;

$$E(J) = \lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]/2 \quad (2.67)$$

eşitliği ile verilir. Sm^{III} iyonu için pertürbe olmuş enerji seviyeleri $L = 5$ ve $S = 5/2$ olduğu için küçük olan kuantum sayısı $2S+1$ e göre yarılr ve (2.67) eşitliği;

$$E(J) = \lambda \left[J(J+1) - \frac{35}{4} \right] / 2 \quad (2.68)$$

ile verilen eşitliğe dönüşür. Taban durumu enerji seviyesi orjin olarak alınır. LS çiftlenim parametresi λ , 200 cm^{-1} civarındadır. Manyetik elektronlar uyarılmış ilk seviye olan ${}^6\text{H}_{7/2}$ ye oda sıcaklığı ve üstünde termal olarak yerleşebilir. ${}^6\text{H}$ teriminin altı enerji özdeşliği için manyetik alınganlık ifadesi;

$$\chi = \frac{\sum_{J=5/2}^{15/2} (2J+1) \chi(J) e^{\left[\frac{-E(J)}{kT}\right]}}{\sum_{J=5/2}^{15/2} (2J+1) e^{\left[\frac{-E(J)}{kT}\right]}} \quad (2.69)$$

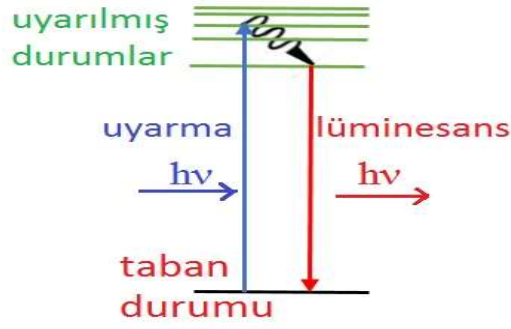
eşitliği ile verilir. (2.65) ve (2.68) eşitlikleri, (2.69) eşitliğinde kullanılırsa;

$$\chi_M T = \frac{\left(\frac{N\mu_B^2}{3kx}\right) \left[\begin{array}{l} 2,143x + 7,347 + (42,92x + 1,641)e^{\frac{7x}{2}} + (283,7x - 0,6571)e^{-8x} + \\ (620,6x - 1,94)e^{\frac{27x}{2}} + (1121x - 2,835)e^{-20} + (1833x - 3,556)e^{\frac{55x}{2}} \end{array} \right]}{\left[3 + 4e^{\frac{7x}{2}} + 5e^{-8} + 6e^{\frac{27x}{2}} + 7e^{-20x} + 8e^{\frac{55x}{2}} \right]} \quad (2.70)$$

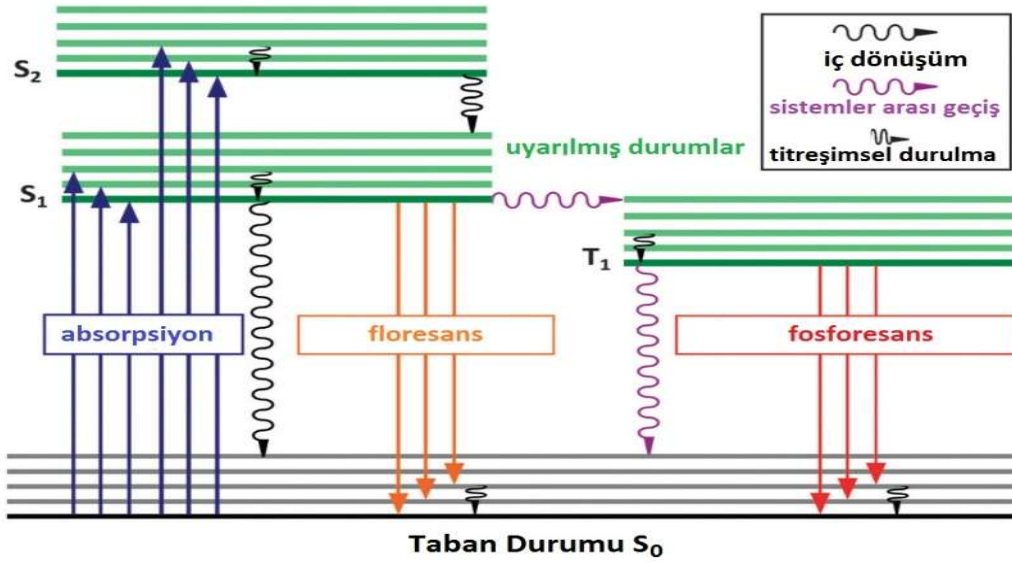
Sm^{III} manyetik iyonları için serbest iyon yaklaşımına göre manyetik alınganlık ifadesi elde edilir [83]. Eşitlik (2.70) de $x = \lambda/kT$ olarak alınmıştır.

2.6 Lüminesans Kavramı

Lüminesans kelime anlamı olarak ışık ile uyarılan bir malzemenin soğurduğu enerjiyi tekrar ışık fotonu olarak yaymasıdır. Uyarma enerjisi tipik olarak fotonlardan kaynaklanmasına rağmen, genellikle elektrik alan veya iyonize radyasyon tarafından üretilir. Şekil 2.26' da temel lüminesans oluşum mekanizması gösterilmiştir. Lüminesans iki temel tip olarak ortaya çıkar. Birinci tip olan floresans ömür süresi nano saniyelerde olan ve spin-izinli olan ışımadır. İkinci tip olan fosforesans ise ömür süresi birkaç saniyeden daha uzun olabilen ve spin-yasaklı ışımalardır. Floresans ve fosforesans mekanizmaları Şekil 2.27' de *Jablonski Diyagramı* ile gösterilmiştir.



Şekil 2.26: Moleküler tabanlı uyarma-yayma mekanizması.



Şekil 2.27: Lüminesans olayının Jablonski Diyagramı ile gösterimi.

2.6.1 Floresans Kavramı

Molekül uygun frekanslı ışık ile uyarıldığında, taban durumundan ilk uyarılmış duruma çıkar. Bütün bu uyarılmış durumlar kararsızdır. Molekül titreşimsel durulma ile birinci uyarılmış elektronik durumun (S_2) taban titreşimsel seviyesine gelir. İç dönüşümle spin çokluğu aynı olan diğer singlet enerji düzeyine (S_1) ve titreşimsel durulmalar ile bu enerji düzeyinin taban durumuna iner. Buradan da (S_0) taban elektronik duruma geçmesiyle floresans spektrumu elde edilir. Bu nedenle floresans aynı spin çokluğuna sahip durumlar arasında gerçekleşen ışımali geçişlerdir. Bu geçiş iznilidir. $\Delta S=0$ şartına uygundur. Moleküllerde elektronik dipol etkileşiminde $\Delta S=0$ şartı aranır. Singlet-singlet veya triplet-triplet geçişleri iznilidir. Süresi fosforesans ile kıyaslandığında oldukça kısadır (10^{-6} - 10^{-9} s). Floresans olayını soğurma olayının tersi

gibi düşünmek mümkündür. Aynı bileşiğin soğurma ve floresans spektrumları karşılaştırıldığında, beklendiği gibi birbirinin üstüne binmiş spektrumlar gözlenmez. Bu iki spektrum birbirinin ayna görüntüleri gibidirler. Floresans spektrumu daha uzun dalgaboyuna ve dolayısı ile daha düşük bir enerji seviyesine sahiptir. Çünkü titreşim yapabilmek için gereken zaman (10^{-12} - 10^{-13} s); bozunma veya ortalama ömür sürelerinden (10^{-8} - 10^{-9} s) daha kısadır. Artan titreşimsel enerjinin çoğu etrafa dağılacak ve uyarılmış molekül taban durumuna inecektir (Şekil 2.28a).

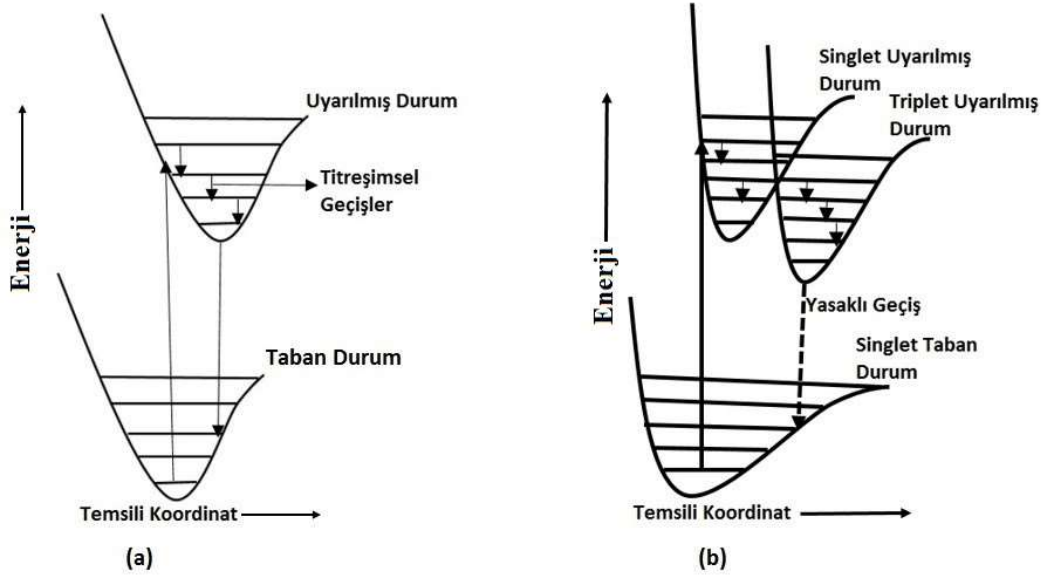
2.6.2 Fosforesans Kavramı

Farklı spin çokluklarına sahip durumlara sahip titreşimsel seviyeler arasında meydana gelen ışıklı geçiş tipidir. Foton salınımı olduğu için bu geçişte de ışımaya söz konusudur. Bu geçiş temsili olarak $T_1 \rightarrow S_0$ veya $T_n \rightarrow S_0$ geçişidir. Geçiş yasak olduğu için molekül uzun süre uyarılmış durumda kalır. Bu nedenle floresans olayının ömrü yaklaşık olarak 10^{-6} - 10^{-9} s olmasına karşın fosforesans ömrü 10^{-3} saniyeden birkaç saate kadar sürelerde gerçekleşebilir.

Elektriksel dipol geçişlerinde belirli kurallar vardır. Bu kurallar açısal momentumun korunumundan ortaya çıkar. Elektrik dipol fotonunun açısal momentumu \hbar kadardır. Bir foton çıktığında iki titreşimsel düzeyin açısal momentumu arasındaki fark ± 1 birim kadar olmalıdır. Pratikte daima spin-yörünge etkileşimleri söz konusudur. Böylece triplet-singlet geçişler singlet-singlet geçişlerden daha zayıf olarak beklenmelerine karşın izinli olabilirler.

Ayrıca elektrik dipol geçişi yasaksa, manyetik dipol veya kuodropol geçişi de oluşabilir. Manyetik dipol fotonunun da açısal momentumu $+\hbar$ ama çok kutuplu fotonların açısal momentumu $+2\hbar$ veya daha fazla olarak verilir. Bu nedenle geçiş yasaksa, geçişin hiçbir zaman gerçekleşmeyeceği anlamı beklenmemelidir. Geçişin uzun bir sürede gerçekleşeceği beklenmelidir. En olası geçiş elektrik dipol geçişidir. Daha sonra manyetik dipol geçişi ve sonrasında ise kuodropol geçişleri gelir.

Fosforesans yarı kararlı düzeyden taban düzeye geçişte oluşur. Fosforesans özelliği gösteren maddelerin çoğunun taban durumu singlettir. Uyarılmış düzeyler S ve T olsun. Işımalı geçişte S-S geçişi izinlidir. Eğer S ve T nin potansiyel enerjileri kesişiyorsa, S ve T' nin kesim noktası civarında molekül ışımasız geçiş yapabilir (Şekil 2.28b).



Şekil 2.28: (a) Floresans ve (b) fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçişin şematik gösterimi.

2.6.3 Elektrik Dipol Seçim Kuralları

Dipol geçişlerde parite çok önemli yer tutar. Parite, bir dalga fonksiyonunun başlangıç noktasına göre yansıması olarak ifade edilir. Parite kuantum mekaniksel bir ifadedir. Klasik fizikte böyle bir ifade yer almamaktadır. Bir dalga fonksiyonu tek veya çift pariteli olabilir;

$$\Psi(-x) = -\Psi(x) \quad , \text{ parite tek;}$$

$$\Psi(-x) = \Psi(x) \quad , \text{ parite çift.}$$

Elektrik dipol geçişler ancak farklı pariteli seviyeler arasında gerçekleşebilir. Bir atomda farklı pariteli durumlar olması için, ilgili iki seviyenin yörünge açısall momentum kuantum sayıları arasındaki fark $\Delta l = \pm 1$ olmalıdır. Elektrik dipol geçişinin yasak olduğu yerlerde, diğer geçişler olan manyetik dipol, elektrik kuadropol,

manyetik oktopol vb. geçişler olabilir. Elektrik dipol geçişler 10^{-8} saniye gibi bir zamanda oluşurken diğer geçişler daha uzun zamanda oluşurlar. Bu geçişlerde kuantum sistemi dışarıya bir ışınım salar veya dışarıdan ışınım soğurur. O nedenle bunlara ışımali geçişler denir. Bir de kuantum sisteminin ilgili seviyeleri hiçbir ışımali geçişe uygun olmayabilir. Böyle geçişlerde ise ışımasız geçişler meydana gelir.

2.6.4 Manyetik Dipol Seçim Kuralları

Manyetik dipol geçişler, daha çok elektrik dipol geçişlerin izinli olmadığı enerji seviyeleri arasında ve daha uzun sürede (milisaniyeler) gerçekleşirler. Genellikle; enerji seviyeleri arasındaki fark diğerine göre çok düşüktür (örneğin Zeemann yarılmaları gibi). Herhangi bir l seviyesi sabit dış manyetik alanla $(2l+1)$ defa Zeemann yarılmalarına uğrar. Geçişler Zeemann seviyeleri arasında olduğundan tüm seviyelerin l değeri aynı olup, herhangi bir manyetik dipol-Zeemann geçişinde hep $\Delta l = 0$ olmak durumundadır. Elektrik ve manyetik dipol geçişlere ait seçim kurallarında uyarıcı alanın sırası ile elektrik ve manyetik alan olduğuna dikkat edilmelidir.

2.6.5 Lüminesans Oluşum Mekanizmaları

Çoğu kompleks yük transfer mekanizmasıyla duyarlı ve etkin lüminesans özellik gösterir. Yük-transfer mekanizmalarında lüminesans duyarlılaştırıcıları veya diğer ismiyle organik ligandlar özellikle Lantanit içeren MOÇ' ler için büyük bir öneme sahiptir. Lantanit tabanlı lüminesans tipik olarak zayıftır ve enerji transferi için genellikle anten görevi yapan organik moleküller gerekir. Lüminesans işlemi için çeşitli mekanizmalar oluşturulmuştur.

1. **Lüminesans duyarlılaştırıcılar;** Organik bileşenler UV ve görünür bölgede ışığı güçlü bir şekilde soğururlar. Işıma, organik ligandlardan direkt olarak veya yük transferi ile metal iyonlarına veya metal tabakalarına aktarılır.

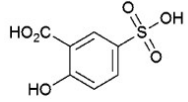
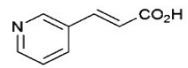
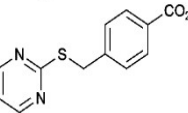
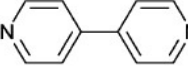
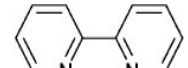
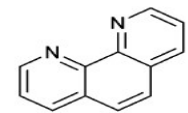
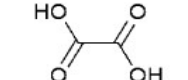
2. **Metal iyon çerçeveleri;** geçiş metal iyonları çiflenmemiş elektronlar ile etkin birer sönümleyicidirler. Ancak Ln^{III} iyonları, elektrik dipol geçişlerin seçim

kurallarına göre yasak olmasından dolayı ancak etkin enerji tranferi ile keskin ışıma pikleri verirler. Bunun için uygun ligand seçilir ve ligand tarafından soğurulan enerji “anten” etkisi ile metale aktarılarak etkin bir lüminesans şiddeti elde edilir.

Organik ligandlar, sistemin π -konjügasyon iskeletidir ve hem tanımlı seçim kuralları hem de uyarılmış durumların ve singlet taban durumun simetrisinden dolayı spin-yörünge etkileşiminden çok az etkilenirler. Güçlü olarak ışıma yaymaları genellikle uyarılmış en düşük singlet durumdan taban singlet duruma geçişte meydana gelen $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin doğasından kaynaklanır.

Metal-organik malzemeler çeşitli etkiler ile lüminesans özelliği kazanabilirler. Bunlar ligand tabanlı veya metal tabanlı lüminesans, metalden liganda yük transferi (MLYT) veya ligandan metale yük transferi (LMYT) ile gerçekleşen lüminesans olarak isimlendirilir. Bazı ligand türleri ve lüminesans mekanizmaları Tablo 2.4’ de verilmiştir [84].

Tablo 2.4: Bazı lüminesans duyarlılaştırıcılar ve lüminesans mekanizmaları.

Duyarlılaştırıcı (genel ismi)	Kullanılan kısaltma	Yapısal Şekli	Mekanizma
5-sülfosalisilik asit	H ₃ SSA		Ligand-Tabanlı
3-(3-piridil)akrilik asit	-----		MLYT
4-(2-pirimidiltiyometil) benzoik asit	-----		LMYT, MLYT
4,4'-bipiridin	4,4'-bipy		LMYT, MLYT, Ln-anten
2,2'-bipiridin	2,2'-bipy		LMYT, MLYT
1,10-fenantrolin	phen		LMYT
Oksalik asit	-----		Ln-anten

2.6.5.1 Ligand-Tabanlı Lüminesans

Ligand tabanlı lüminesans işleminde, duyarlılaştırıcı görevi gören ligand UV ve görünür bölgede soğurduğu enerjiyi metal iyonuna aktarır. Ancak metal iyonunun uyarılmış enerji seviyesi ligand tarafından aktarılan enerji ile karşılaştırılmayacak kadar büyükse geri transfer mekanizması oluşacak ve MLYT işlemi gerçekleşecektir. Geri transfer işlemi sonrasında ligand tarafından ışımalı bir geçiş elde edilecek ve geniş bant spektrumu gözlenecektir. Böyle bir durum Ln^{III} iyonlarından genellikle Gd^{III} komplekslerinde görülmektedir. Ligand tabanlı lüminesansda sadece ligand tarafından elde edilen ışıma gözlenir.

2.6.5.2 Metal-Tabanlı Lüminesans

Metal tabanlı lüminesans genellikle lantanit içeren MOÇ' lerde görülebilir. Lüminesans işlemi yük transfer mekanizmaları ile oluşur. Metal tabanlı lüminesans işlemi için mümkün mekanizma ligandan-metale yük transfer (LMYT) işlemi ile meydana gelir. Metal-tabanlı lüminesans için uygun organik ligand gerekir. Sistemde organik ligandlar anten görevi görürler. Ligand tarafından soğurulan uyarma enerjisi ligandan metale yük transferi ile merkez metal iyonu etkin bir lüminesans özelliği kazanır. Özellikle lantanit grubu ile oluşturulmuş kompleksler için gözlenen Metal-merkezli lüminesans işleminde eğer etkin bir ligand etkisi gözlenmiyorsa şiddetli ve dar pikler gözlenir. Ancak ligand etkisi gözleniyorsa spektrumda geniş bantlarda gözlemlenebilir [85].

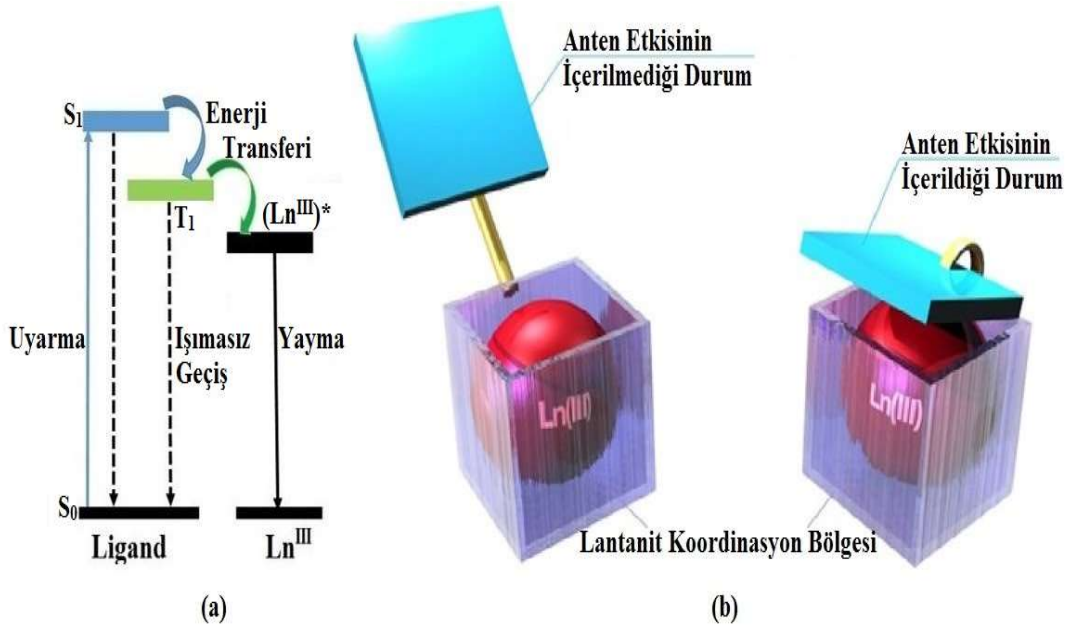
2.6.6 Lantanit Katyonlarının Lüminesans Özellikleri

Lantanit katyonlarının hepsi sulu çözeltilerde +III oksidasyon durumunda kararlıdır. 4f yörüngelerin radyal uzanımları, Ln^{III} iyonlarının dolu olan 5s ve 5p kabuklarının radyal uzanımlarından küçüktür. Elektron içerikli tabakalı geçişlerde ortamda bulunan çözücü molekülleri, anyonlar ve ligandların etkisinde zayıf bir pertürbasyon meydana gelebilir. Böylece ligand etkisi altında meydana gelen bu küçük pertürbasyonlar Ln^{III} iyonlarının lüminesans spektrumlarında küçük etkiler oluşturarak karakteristik Ln spektrumlarının oluşmasını sağlarlar.

2.6.7 Anten Etkisi

Lantanit iyonları düşük soğurma katsayılarına sahip olmaları, Laporte seçim kuralları ve parite doğası nedeniyle $f - f$ geçişleri yasaktır. Bu nedenle lantanit iyonlarının genellikle direkt uyarılma ile etkin bir lüminesans özelliği kazanmaları neredeyse imkânsızdır. Etkin bir lüminesans özelliği kazanmaları için güçlü bir ışık soğurucu olan ligandlar kullanılmalıdır. Yüksek soğurma katsayılarına sahip ligandlar UV ve görünür bölgede ışığı güçlü bir şekilde soğurabilmektedirler. Ligand tarafından soğurulan enerji metal iyonuna “*anten etkisi*” ile aktarılarak lantanit iyonunun görünür bölge ve NIR bölgede etkin bir lüminesans özelliği göstermesini sağlamaktadır [86]. “Anten etkisi” üç temel adımda oluşmaktadır. İlk adım; gelen ışık Ln^{III} iyonları çevresindeki organik köprü ligandları tarafından soğurulur. İkinci adımda soğurulan enerji uyarılmış durumda olan metal iyonuna transfer olur. Son adımda ise metal iyonu karakteristik lüminesans işlemini gerçekleştirir.

Anten etkisini göstermek için basit bir modelleme yapılabilir (Şekil 2.30a). Enerji akışı Ligand (S_1)-Ligand (T_1)- (Ln^{III})* şeklindedir. Enerji aralığı, en düşük triplet durumdaki ligandlar ile Ln^{III} iyonu yayma seviyesi arasındadır. Singlet ve triplet durumlarda enerji metal iyonuna aktarılabilir. Bu enerji aktarımı fonon yardımıyla olmaktadır. Ancak singlet durumlarda ışınlanma kısa ömürlü ve etkisizdir. Klasik bakış açısı ile ligandan metale enerji aktarımı sadece triplet durumlar için düşünülebilir. Liganda ait triplet enerji seviyesi ile lantanit iyonunun triplet enerji seviyesi arasındaki en uygun fark $2500-3500\text{ cm}^{-1}$ civarında olmalıdır. Daha büyük farklar etkin enerji transferinin verimini azaltacaktır. Daha küçük farklar ise geri transfer mekanizmasının devreye girmesini sağlayacaktır [85,87].



Şekil 2.30: Anten etkisinin (a) şematik ve (b) temsili gösterimi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında iki farklı organik ligand (2-stp=2-sülfoterefitalat ve 4,4'-bipy=4,4'-bipiridin) ve çeşitli lantanit grubu elementleri (Gd, Ho, Dy, Sm, Eu) kullanılarak 6 adet; $\{[Ln(2-stp)(4,4'-bipy)(H_2O)].(H_2O)\}$, $[Ln = Gd (BC1), Ho (BC2), Dy (BC3), Eu (BC4), Sm (BC5), ve \{[Ln(2-stp)_2(H_2O)_2].2(4,4'-bipy)_{1/2}.5(H_2O)\}_n, [Ln= Ho (BC6),$ Lantanit Metal Organik Çerçeveler içeren 3 boyutlu koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen komplekslerin gruplandırılması Şekil 3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1: Komplekslerin şematik olarak gösterilmesi.

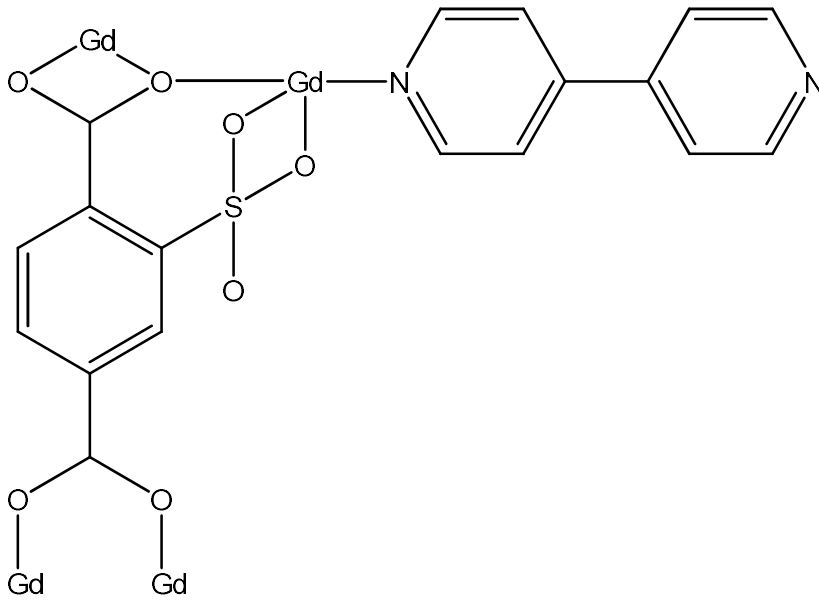
3.1 Komplekslerin Sentezlenmesi

Komplekslerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal malzemeler Sigma & Aldrich ve TCI America firmasından % 99 saflıkta, çözücü olarak ise ultra safsu kullanılmıştır.

Deneylerde Şekil 2.1' de gösterilen masa üstü pH metre, Parr asit reaktör ve mikro sıcaklık kontrollü fırın kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem ile tek kristal elde edebilmek için farklı pH, sıcaklık ve süre ile çok sayıda deney yapılmış ve tek kristaller üretilmeye çalışılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda en uygun pH değerinin 4.0 civarında, en uygun sıcaklık 140° ve süre ise 5 gün olarak belirlenmiştir.

3.1.1 BC1 (Gd) Kompleksinin Sentezlenmesi

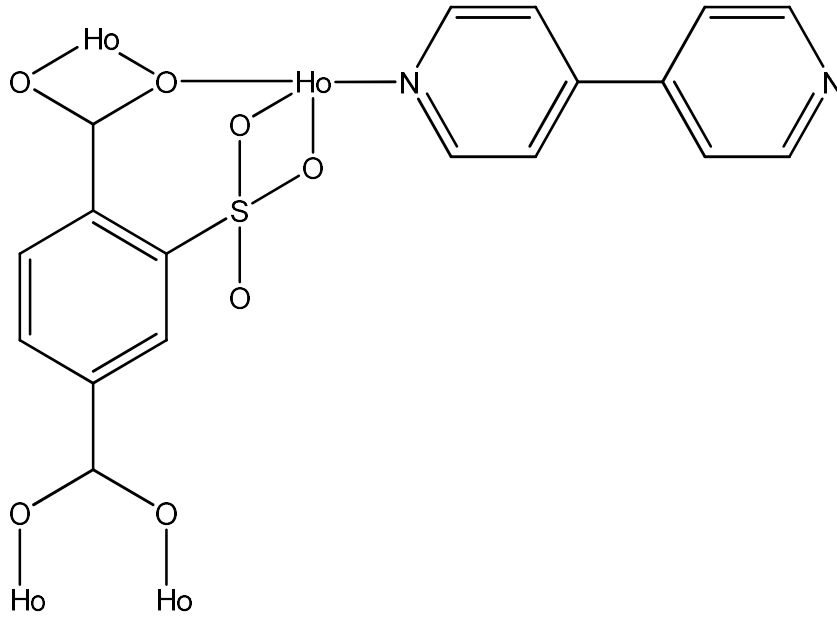
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0.0268 g), 4,4'-bipiridin (0.1 mmol, 0.0156 g) ve $Gd(NO_3)_3 \cdot 6(H_2O)$ (0.1 mmol 0.0451 g) 10 ml saf su içinde çözüldü ve karışımın pH değeri 4.0 olarak NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit sindirme reaktörüne konuldu ve reaksiyon işlemi için $140\text{ }^\circ\text{C}$ daki fırında 5 gün bekletildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen portakal renkli tek kristaller toplandıktan sonra soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmuşlardır. BC1 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2: BC1 kompleksinin şematik gösterimi.

3.1.2 BC2 (Ho) Kompleksinin Sentezlenmesi

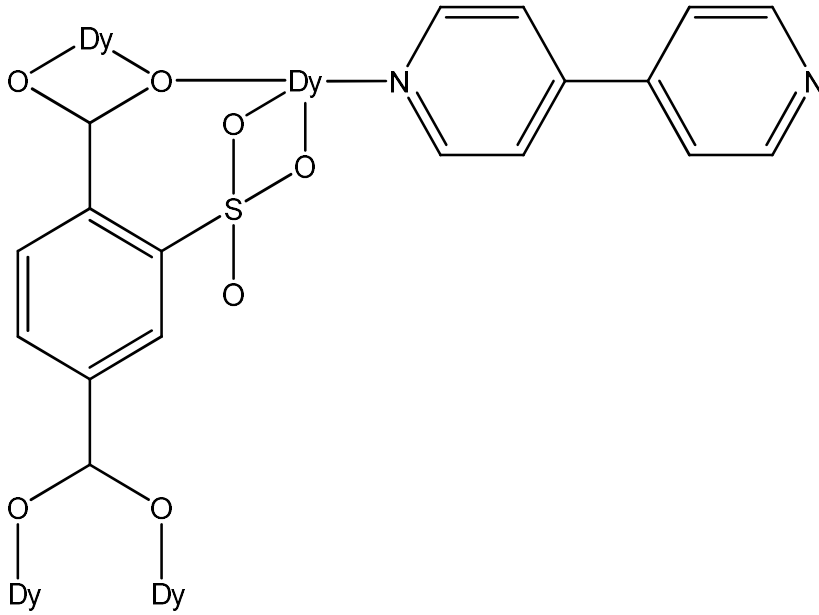
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0,0268 g), 4,4'-bipiridin (0.1 mmol, 0.0156 g) ve $\text{HoCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.1 mmol 0.0379 g) 10 ml saf su içinde çözüldü ve karışımın pH değeri 4.0 olarak NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit sindirme reaktörüne konuldu ve reaksiyon işlemi için 140°C daki fırında 5 gün bekletildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen pembe renkli tek kristaller toplandıktan sonra soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmuşlardır. BC2 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3: BC2 kompleksinin şematik gösterimi.

3.1.3 BC3 (Dy) Kompleksinin Sentezlenmesi

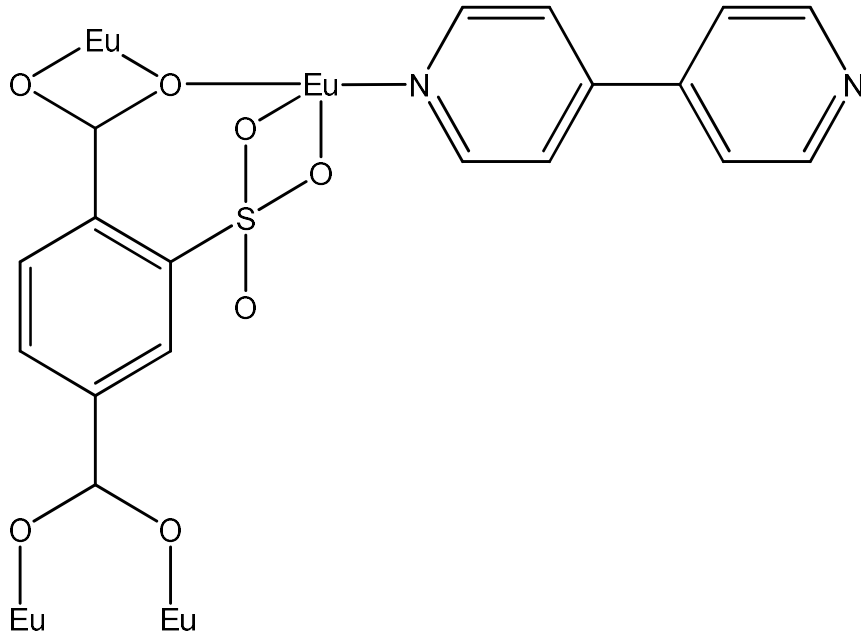
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0,0268 g), 4,4'-bipiridin (0.1 mmol, 0.0156 g) ve $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (0.1 mmol 0.0348 g) 10 ml saf su içinde çözüldü ve karışımın pH değeri 4.0 olarak NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit sindirme reaktörüne konuldu ve reaksiyon işlemi için 140°C daki fırında 5 gün bekletildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen portakal renkli tek kristaller toplandıktan sonra soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmuşlardır. BC3 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.4' de verilmiştir.



Şekil 3.4: BC3 kompleksinin şematik gösterimi.

3.1.4 BC4 (Eu) Kompleksinin Sentezlenmesi

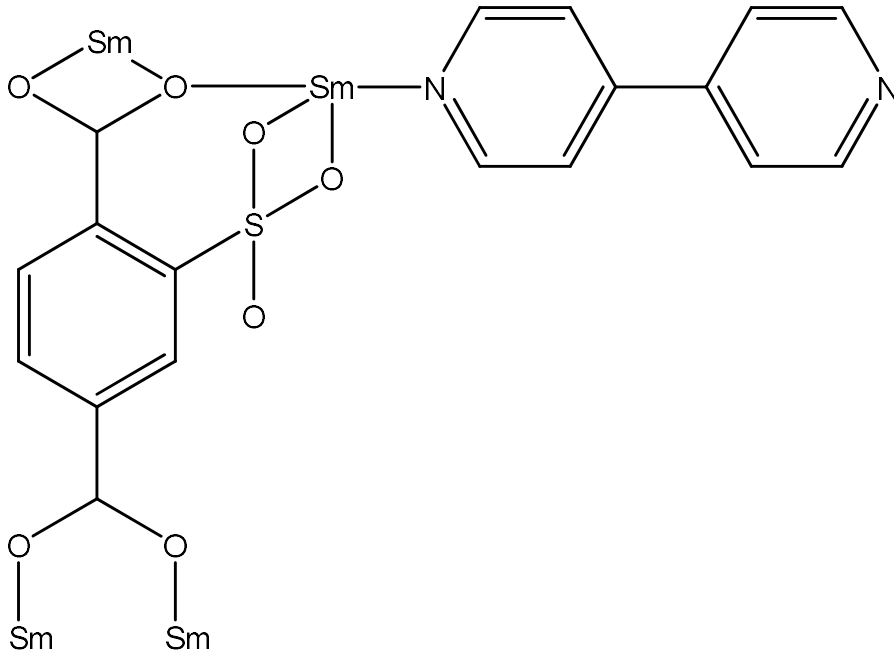
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0,0268 g), 4,4'-bipiridin (0.1 mmol, 0.0156 g) ve $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (0.1 mmol 0.0428 g) 10 ml saf su içinde çözüldü ve karışımın pH değeri 4.0 olarak NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit sindirme reaktörüne konuldu ve reaksiyon işlemi için 140 °C daki fırında 5 gün bekletildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen portakal renkli tek kristaller toplandıktan sonra soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmuşlardır. BC4 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.5' de verilmiştir.



Şekil 3.5: BC4 kompleksinin şematik gösterimi.

3.1.5 BC5 (Sm) Kompleksinin Sentezlenmesi

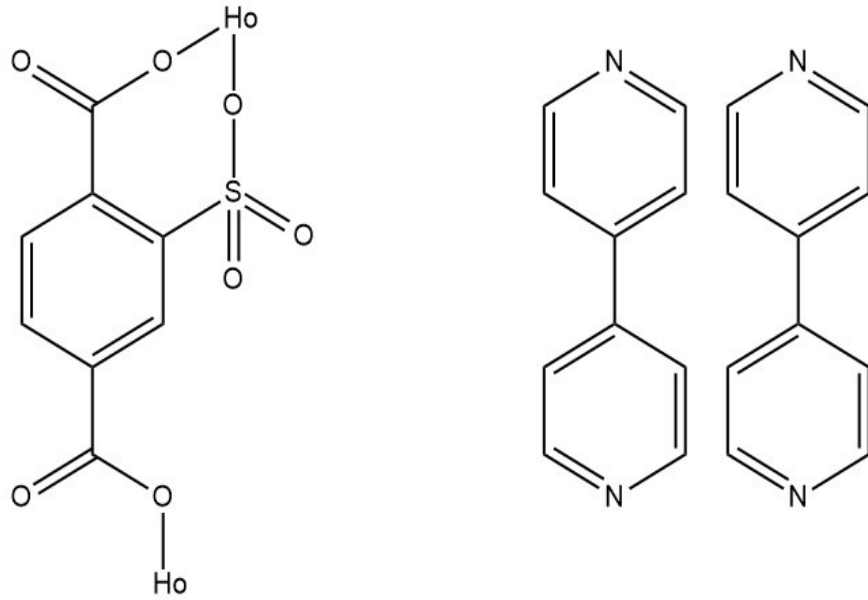
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0,0268 g), 4,4'-bipiridin (0.1 mmol, 0.0156 g) ve $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.1 mmol 0.0444 g) 10 ml saf su içinde çözüldü ve karışımın pH değeri 4.0 olarak NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit sindirme reaktörüne konuldu ve reaksiyon işlemi için $140\text{ }^\circ\text{C}$ daki fırında 5 gün bekletildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen portakal renkli tek kristaller toplandıktan sonra soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmuşlardır. BC5 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6: BC5 kompleksinin şematik gösterimi.

3.1.6 BC6 (Ho) Kompleksinin Sentezlenmesi

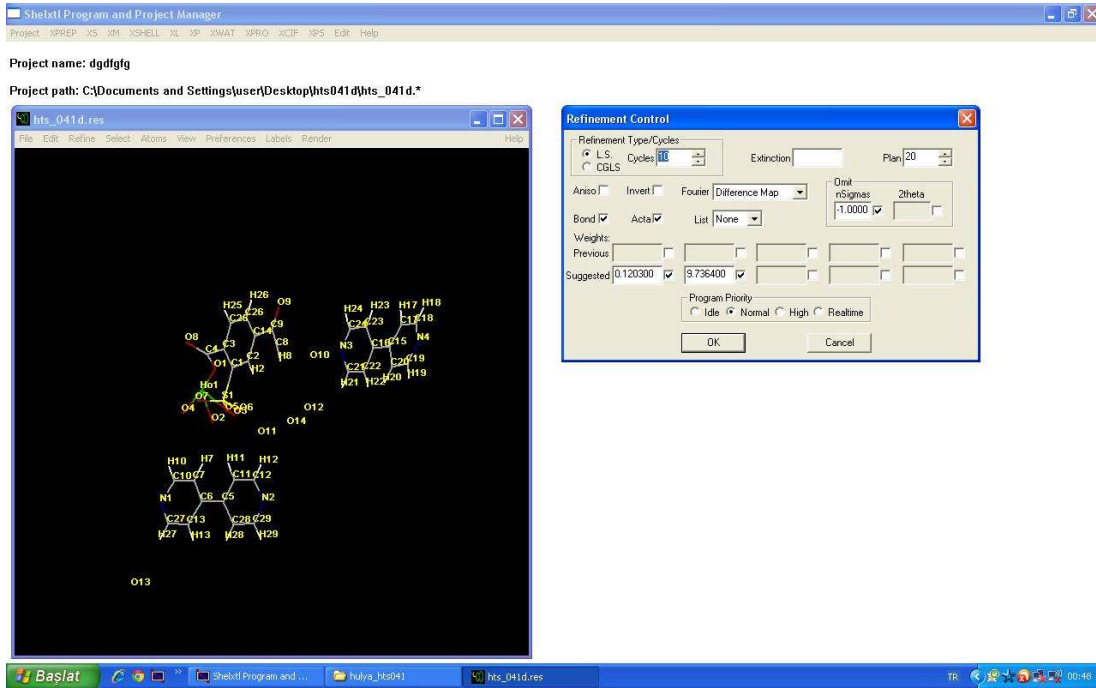
2-sülfotereftalik asit 1-sodyum tuzu (0.1 mmol, 0,0268 g), 4,4'-bipiridin (0.1 mmol, 0.0156 g) ve $\text{HoCl}_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.1 mmol 0.0379 g) 10 ml saf su içinde çözüldü ve karışımın pH değeri 4.0 olarak NaOH çözeltisi ile ayarlandı. Daha sonra bu çözelti 23 ml' lik parr asit sindirme reaktörüne konuldu ve reaksiyon işlemi için 140°C daki fırında 5 gün bekletildi. Reaksiyon sonucunda elde edilen portakal renkli tek kristaller toplandıktan sonra soğuk saf su ile yıkanarak kurutulmuşlardır. BC6 kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.7' de verilmiştir.



Şekil 3.7: BC6 kompleksinin şematik gösterimi.

3.2 Kristal Yapı Çözümü ve Arıtımı

Bu tez çalışmasında elde edilen altı adet tek kristalin X-Işını Kırınımı şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi' nde bulunan Agilent Xcalibur Oes kırınım metresi ile toplanmıştır. Kristallerin yapıları SHELXTL [71] ve OLEX2 [70] bilgisayar programı kullanılarak, Patterson yöntemi kullanılarak çözülmüştür. SHELXTL programı (Şekil 3.8), SHELXS programında elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemine göre arıtılması için yazılmış bir paket programdır. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait miller indislerini, yapı faktörlerini ve standart sapmaları içeren .hkl uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren .ins uzantılı bir dosya gerekir. SHELXS.ins dosyası kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içerir.



Şekil 3.8: SHELXTL Programının görünümü.

Kristal yapının Patterson yöntemi ile çözülmesi ile atomların yaklaşık konumları elde edilir. Verilerin daha duyarlı hale getirilmesi amacıyla SHELXTL programı kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtılıp, atomların konumsal koordinatları, bağ uzunlukları, bağ açıları ve termal titreşim parametreleri elde edilmiştir.

3.3 Toz Kırınım Ölçümleri

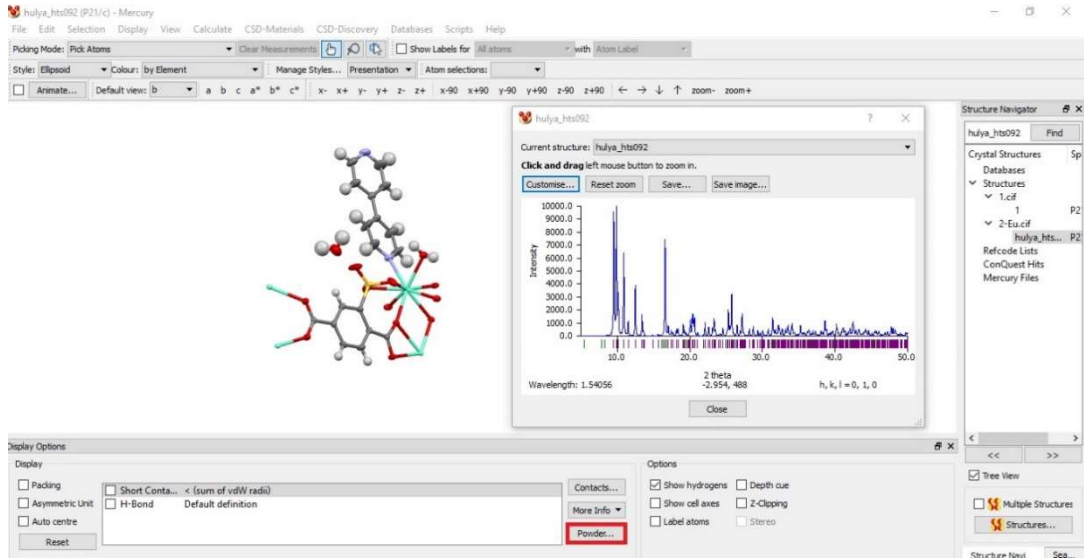
Yapısı aydınlatılan tek kristallerin manyetizma, lüminesans, UV ve IR ölçümleri alınmadan önce örneklerin saf olup olmadıklarını anlamak amacı ile toz kristal x-ışınları kırınımı ölçümleri alınır ve tek kristal ölçümü ile karşılaştırılır. Hidrotermal deneylerde elde edilen tek kristal sayısı oldukça azdır. Deneylerin çoğunda malzemeler tek kristal ve toz kristal karışımı olarak elde edilir. Elde edilen örnekler kuartz havanda ince toz olarak öğütülür ve temiz karışım elde edildikten sonra toz kırınım ölçümleri alınır.

Bu tez çalışmasında sentezlenen altı adet kompleksin toz kristal x-ışını kırınımı ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan Philips X'Pert Pro kırınım metre ile yapılmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Philips X'Pert Pro toz kırınım cihazı.

Toz örneklerin şiddet verileri toplandıktan sonra tek ve toz kristal örneklerin uyumunu kontrol etmek amacı ile Mercury 3.7 paket programı [88] kullanılmaktadır. Mercury 3.7 programında tek kristal yapıları aydınlatılmış olan yapıların şekilleri görüntülenir. Daha sonra programın üst menüsünden Calculate/Powder Pattern sekmesi ile seçilen yapının simülasyonu ile elde edilen toz kırınım şiddetleri grafiği elde edilir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: Mercury 3.7 programının ara yüzü.

Mercury 3.7 programı ile teorik olarak simüle edilen toz kırınım şiddetleri ve deneysel olarak elde edilen toz kırınım şiddet verileri Orijin Pro 7.0 [89] programı kullanılarak birlikte çizdirilir ve şiddet piklerinin uyumu kontrol edilir.

3.4 Infrared (IR) Spektrumu Ölçümleri

Infrared (IR) veya titreşim spektroskopisi komplekste yer alan moleküllerin birbirleri ile oluşturdukları bağların titreşim frekansını ölçer. Böylece molekülde bulunan fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. IR ışınım dalgaboyu aralığı 2.5-25 μm ' dir ve elektromanyetik spektrumun görünür ile mikrodalga bölgeleri arasında yer alır.

IR spektrumunda bant pozisyonları yaygın olarak dalga sayısı (ν) olarak verilir ve birimi cm^{-1} ' dir. IR ışınımı 10000-100 cm^{-1} aralığında soğurular ve organik molekül soğurulan bu ışınımı moleküler titreşim enerjisine çevirir. Titreşim bantları spektrumun 4000-400 cm^{-1} lik kısmında görülebilir. Komplekslerin IR spektrumları ile yapısındaki bağların durumu ve yapının aromatik grupları içerip içermediği hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Bu tez çalışmasındaki IR spektrumu ölçümleri için Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü bünyesinde bulunan Perkin-Elmer Spectrum 65 FT-IR spektrometresi (Şekil 3.11) kullanılmıştır.



Şekil 3.11: IR spektrometre.

3.5 UV Spektrumu Ölçümleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen komplekslerin UV ve görünür bölge soğurma ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan Ocean Optics Maya 2000Pro spektrometre cihazı kullanılarak oda sıcaklığında ve katı örnekler kullanılarak 240-550 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Şekil 3.12’ de soğurma ölçümlerinin yapıldığı spektrometre görülmektedir.



Şekil 3.12: UV spektrometre.

3.6 Sıcaklığa Bağlı Manyetik Alınganlık ve Alana Karşı Mıknatıslanma Ölçümleri

Bu tez çalışmasında kristal yapısı aydınlatılan ve toz kırınım ölçümleri alınarak saflığı kontrol edilen toz örneklerin manyetik ölçümleri İtalya Floransa Üniversitesi Moleküler Manyetizma Laboratuvarında bulunan Cryogenic S-600 SQUID manyetometre (Şekil 3.13) ile alınmıştır. Manyetik alınganlık ölçümleri 2-40 K aralığında 1 KOe ve 40-300K aralığında 10 KOe DC manyetik alan uygulanarak, manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri ise 2K de 0-50 KOe manyetik alan uygulanarak yapılmıştır. Molar manyetik alınganlık verileri üzerine diyamanyetik düzeltmeler Pascal sabitleri kullanılarak yapılmıştır [90]. Manyetik momentler $\mu_{\text{eff}} = 2,828(\chi T)^{1/2}$ bağıntısı kullanılarak bulunmuştur.



Şekil 3.13: SQUID manyetometre.

3.6.1 SQUID (Super Quantum Interference Device) Manyetometre

SQUID zayıf manyetik alan uygulanarak maddelerin makroskopik ölçekte manyetik özelliklerini açıklayabilen çok hassas cihazlardan biridir [91]. Az miktarda örneklerin, geniş bir sıcaklık aralığında hassas bir şekilde ölçüme kullanılır. Sistem bütünüyle elektronik ve hareket etmeyen kısımlardan oluştuğu için, ölçüm zamanı, diğer manyetik alınganlık ölçüm sistemlerine oranla oldukça kısadır. Sistemin sıcaklığı düzeneğe sürekli olarak verilen helyum gazı ile kontrol edilir [92].

SQUID sisteminde bir örnek, sıvı helyum ile soğutulan süper iletken algılama bobini içerisinde hareket ettirilir. Örnek bobin içerisinde hareket ettiği için, örneğin manyetik momenti, algılama bobininde bir elektrik alan oluşturur. SQUID, oldukça yüksek çizgisel akım-voltaj dönüştürücüsü olarak düzendiği için, akımda meydana gelen değişimler örneğin manyetik momenti ile orantılı olan, SQUID çıkış gerilimindeki değişime neden olur. Sistem için öncelikle kütlesi ve manyetik momenti bilinen bir örnek ile kalibrasyon yapıldığı için, kalibrasyonu yapılan sistemde hareket eden bir örnek için SQUID sayacında meydana getirdiği gerilim değişimleri, örneğin manyetik momentinin oldukça hassas bir şekilde ölçülmesini sağlar.

SQUID cihazında ilk olarak, sabit manyetik alanda sıcaklık değişimine bağlı manyetik moment değerleri ölçülür. Elde edilen manyetik moment değerleri ile mol başına mıknatıslanma hesaplanır.

$$M = \frac{\mu M_A}{m} \quad (3.1)$$

daha sonra manyetik alınganlık değerleri bulunur.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.2)$$

burada; M: mıknatıslanma, μ : manyetik moment, M_A : örneğin molekül ağırlığı, m: örnek kütlesi H:manyetik alandır.

3.6.2 Komplekslerin Manyetik Parametrelerinin Belirlenmesi

Komplekslere ait manyetik parametreler Origin 7.0 bilgisayar programı [89] kullanılarak belirlenir. Deneysel olarak elde edilen manyetik alınganlık ölçümlerinden eşitlik (3.2) ile elde edilen molar manyetik alınganlık değerleri ile Gd^{III} kompleksi için eşitlik (2.58), Ho^{III} ve Dy^{III} kompleksleri için eşitlik (2.59), Eu^{III} kompleksi için eşitlik (2.66) ve Sm^{III} kompleksi için ise (2.70) eşitlikleri kullanılarak teorik olarak hesaplanan manyetik alınganlık değerleri alınır ve istenen parametreler (g, J, C, λ vb.) teorik eşitliklerde değiştirilerek en uygun değerler bulunana kadar en küçük kareler yöntemi ile artım işlemi yapılır.

3.7 Fotolüminesans Spektrumu Ölçümleri

Bu tez çalışmasındaki komplekslerin fotolüminesans ölçümleri Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (BÜBTAM) bünyesinde bulunan Perkin Elmer LS 55 moleküler florometre ve Andor Solis SR 500i-BL model spektrometre ile alınmıştır (Şekil 3.14 ve 3.15). Fotolüminesans spektrometrenin iç görünümü şematik olarak Şekil 3.16' da ve fotolüminesans sisteminde ışık yolunun şeması ise Şekil 3.17' de gösterilmiştir. Komplekslerin yayma spektrumları için uyarma kaynağı olarak Spectra Physics model Nd-YLF lazer kullanılmıştır. Herbir lazer atımı 5 ns puls genişliğinde ve 1.33 mJ enerjiye sahiptir.

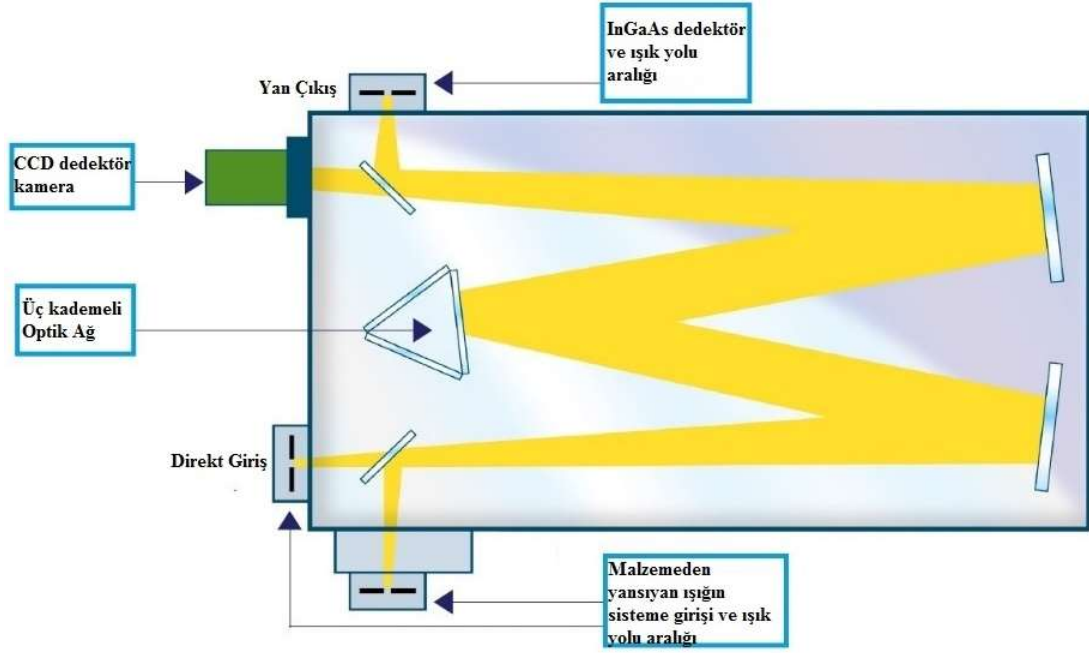
Komplekslerin fotolüminesans ölçümleri görünür ve NIR bölgede olmak üzere iki ayrı sistemde oda sıcaklığında alınmıştır. Görünür bölge çalışmaları için hava soğutmalı CCD dedektör kamera $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ kadar soğutulmuş ve 349 nm dalgaboyuna sahip lazer uyarmasına tabii tutulmuştur. NIR bölge fotolüminesans ölçümleri için InGaAs dedektör aktive edilerek soğuması sağlanmıştır. Komplekslerin NIR bölge yayma spektrumları için yine 349 nm uyarma dalgaboyuna sahip lazer kullanılmıştır. Elde edilen Görünür ve NIR bölge spektrumlarının verileri toplanarak Origin pro 7.0 bilgisayar programı yardımıyla yayma spektrumları çizdirilmiştir.



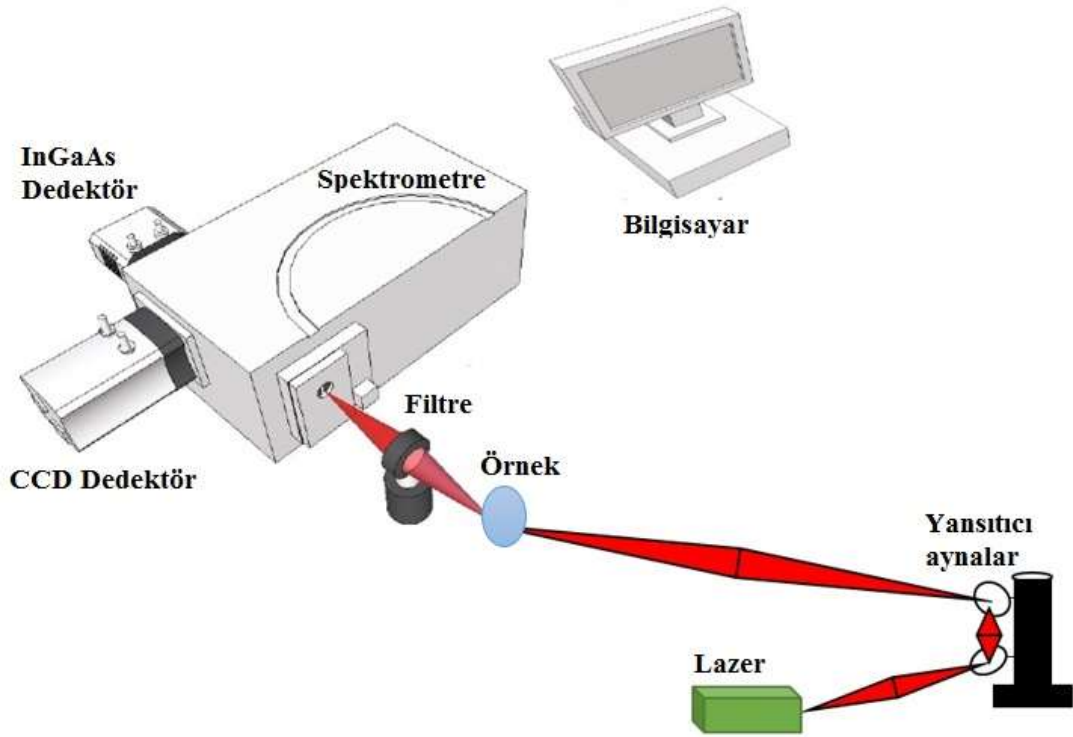
Şekil 3.14: Perkin Elmer LS55 florometre cihazı.



Şekil 3.15: Fotolüminesans sistemi.

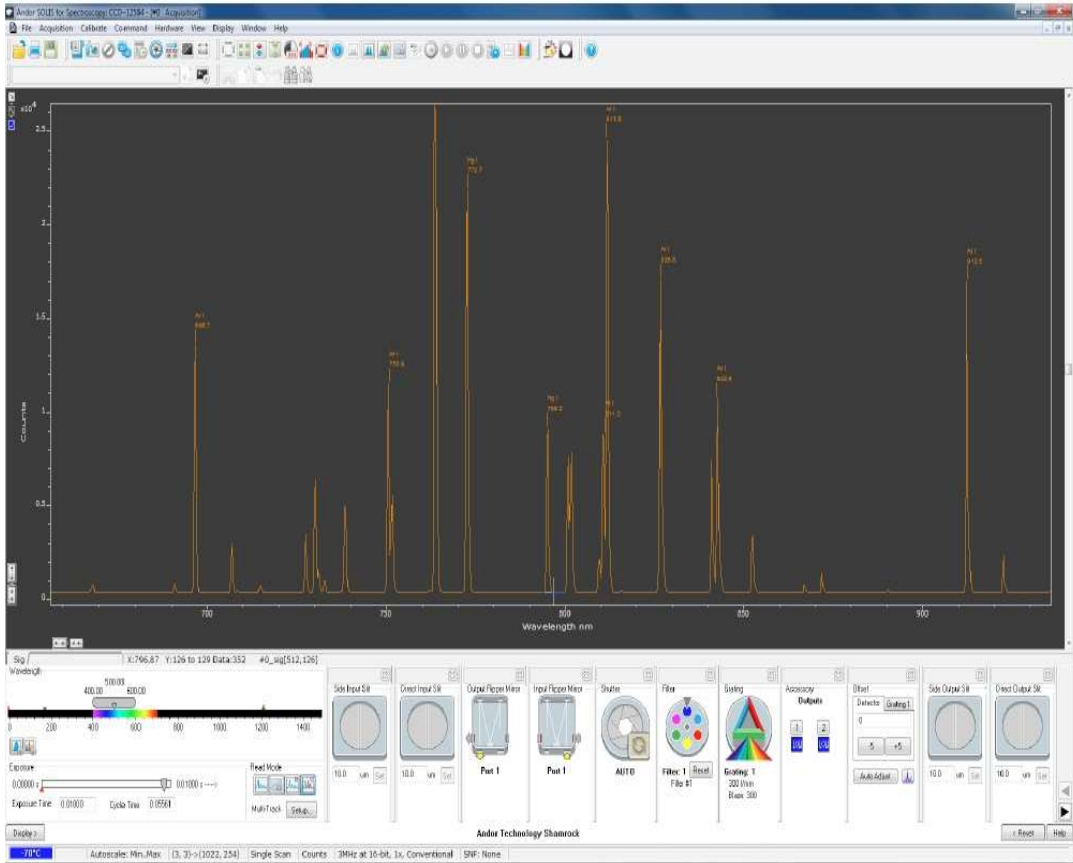


Şekil 3.16: Fotolüminesans spektrometrenin iç görünümü.



Şekil 3.17: Fotolüminesans sisteminde ışık yolunun şeması.

Uyarma kaynağından çıkan 349 nm dalgaboyuna sahip lazer ışığının enerjisi oldukça yüksektir. Direkt malzeme üzerine gönderilmesi durumunda malzemeyi yakma riski vardır, bu nedenle ışık yolu öncelikle aynalar üzerinden yansıtılarak yansıyan ışınların örnek üzerine düşmesi sağlanır. Örnek üzerinden yansıyan ışınlar spektrometreye uygun açıyla girmesi için odak uzaklıkları farklı iki adet mercek kullanılır. Lazer ışımının pikleri oldukça yüksektir, bu piklerin spektrumda görülmemesi için spektrometrenin önüne filtre yerleştirilir. Böylece lazer ışınımı ve diğer harmoniklerin spektrumda görülmemesi sağlanmış olur. Spektrometrenin ışık yolu aralığından giren ışın içeride aynalardan yansıtılarak seçili optik ağa ulaşır, bu işlemin ardından aynalar da tekrar yansır ve en son CCD kameraya sinyal olarak ulaşır. CCD kameranın bilgisayara direkt bağlantısı olduğu için yakalanan sinyaller eş zamanlı olarak spektrumda görülür (Şekil 3.18).



Şekil 3.18: Andor-Solis yazılımının ekran görüntüsü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Komplekslerin Tek Kristal Ölçümleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen altı adet polimerik kompleksin şiddet verileri X-Işını Kırınım Tekniği kullanılarak toplanmıştır. SHELXTL ve OLEX2 bilgisayar programları ile komplekslerin yapı çözümleri yapılmıştır. Komplekslerin yapı çözümü sonucunda elde edilen bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

4.1.1 BC1 (Gd) Kompleksinin Kristal Yapısı

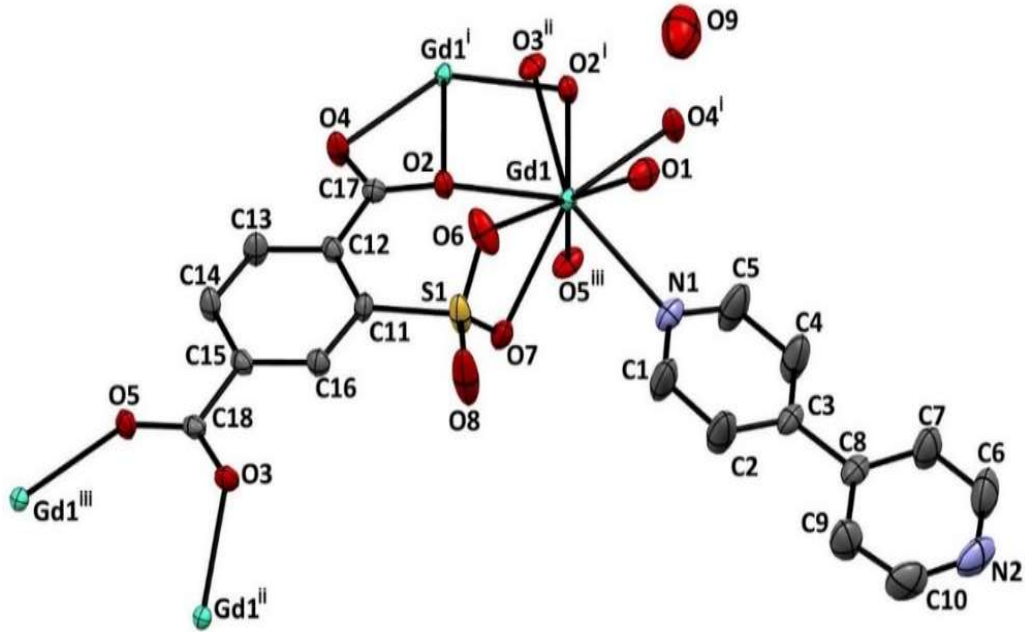
BC1 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.1' de, atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.2' de, H-bağları için bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°) ve π - π etkileşimleri ise Tablo 4.3' de verilmiştir. BC1 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.1' de, polihedron görünümü Şekil 4.2' de, paketlenmiş yapısı Şekil 4.3' de ve π – π etkileşimleri ise Şekil 4.4' de verilmiştir.

BC1 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetric birimi bir adet Gd^{III} iyonu birer adet 2-stp ligandı, 4,4'-bipy ligandı, koordine su molekülü ve örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.1' den görüldüğü gibi her bir Gd^{III} iyonu için O2, O2ⁱ, O3, O4 ve O5 atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O6 ve O7 atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan, O1 atomu koordine olmuş su molekülünden ve N1 atomu ise 4,4'-bipy ligandından gelmek üzere toplam dokuz koordinasyona sahiptir. Gd^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi Şekil 4.2' den görüldüğü gibi bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare düzlemdir.

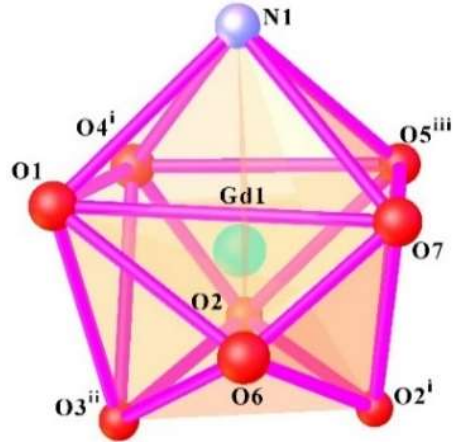
Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, dört farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için Gd-O bağ uzunlukları 2.340(2)-2.590(3) Å, bağ açıları 50.91(8)-151.55(10)°, koordine olmuş su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunluğu 2.378(3) Å, bağ açıları 73.64(10)-142.72(11)° ve 4,4'-bipy ligandından gelen azot atomu için Gd-N bağ uzunluğu 2.610(4) Å, bağ açıları ise 71.61(11)-144.13(10)° olarak hesaplanmıştır. Gd – Gdⁱ iyonları dört farklı yönelimde 2-stp ligandı ile köprü oluşturarak merkezi simetrik şekilde dimerik bir yapı

oluşturmaktadır. En yakın Gd-Gdⁱ molekül içi bağ uzunluğu 3.9444(4) Å ve moleküller arası bağ uzunlukları ise 10.091-11.463 Å aralığında değişmektedir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür [43,93].

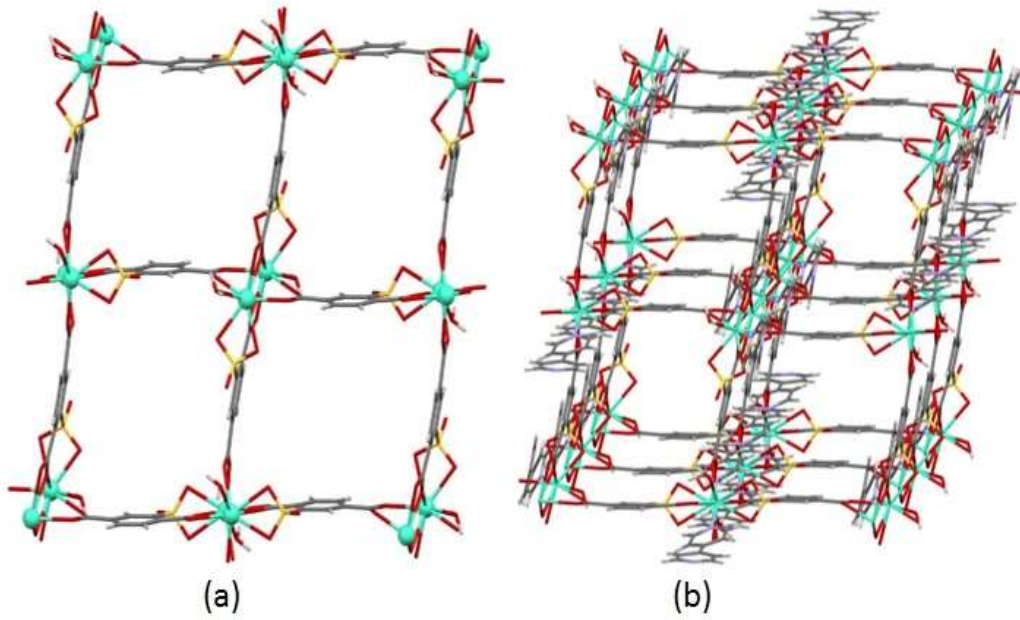
Dört Gd^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır. Komplekste komşu moleküller O1... O9 = 2.712 Å, O1... N2ⁱⁱ = 2.738 Å, O9 ... O4ⁱⁱⁱ = 2.971 Å ve O9...O8^{iv} = 2.782 Å [ii = 1-x,-y,-z, iii = -x,-y,1-z, iv = x,1/2-y,1/2+z], hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. İki boyutlu tabakaların O – H ... O ve O – H ... N hidrojen bağları ile paketlenmesi sonucu üç boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.3). 4,4' bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur (Şekil 4.4).



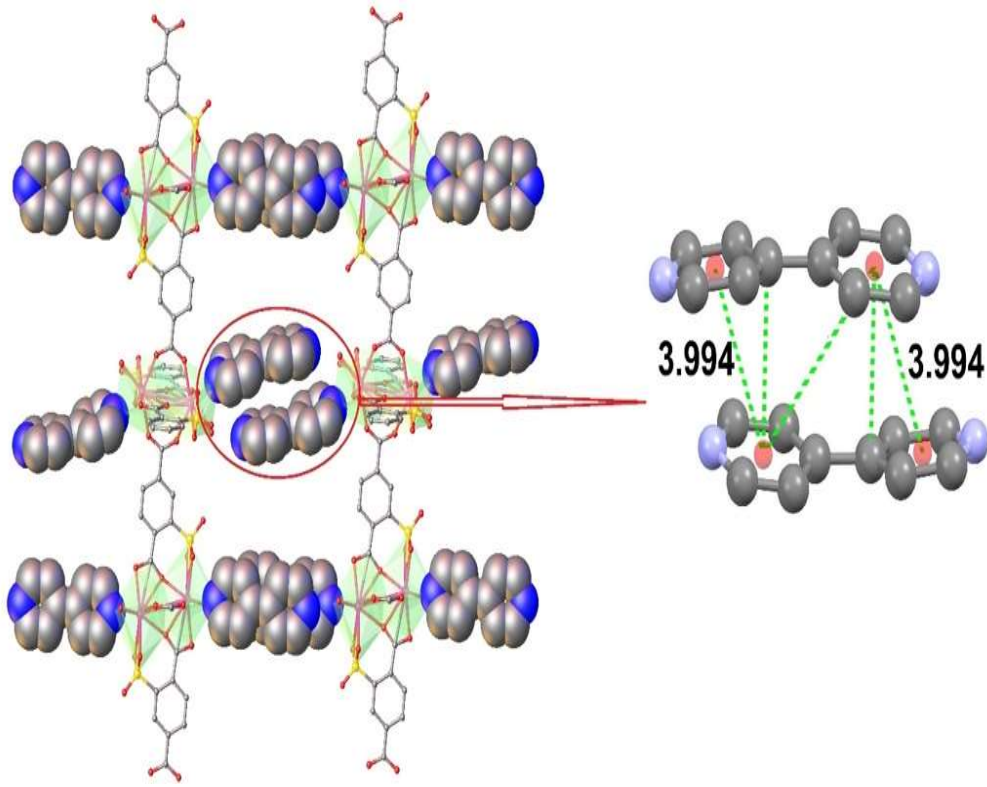
Şekil 4.1: BC1 kompleksinin ORTEP görünümü. [Simetri kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) x, 1/2-y, -1/2+z; (iii) 1-x, -1/2+y, 1/2-z]



Şekil 4.2: BC1 kompleksinin polihedron görünümü.



Şekil 4.3: BC1 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.



Şekil 4.4: 4,4' bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimlerinin gösterimi.

Tablo 4.1: BC1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları	0.35×0.28×0.15	
Kristalin rengi	Turuncu	
Molekülün kapalı formülü	C ₁₈ H ₁₅ GdN ₂ O ₉ S	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	592.63	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre parametreleri	a= 10.9235(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 16.1840(4) Å	$\beta = 127.087(2)^\circ$
	c= 14.1843(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi (Å ³)	2000.35(10)	
Birim hücredeki molekül sayısı	4	
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.968	
μ (mm ⁻¹)	3.475	
θ_{\min} - θ_{\max}	3.9°-26.37°	
h, k, l aralığı	-13≤h≤13, -20≤k≤13, -17≤l≤17	
Ölçülen yansıma sayısı	8869	
Bağımsız yansıma sayısı	4086 [R _{int} =0.024]	
Gözlenen yansıma sayısı	3529 [I>2 σ (I)]	
İncelenen parametre sayısı	280	
S	1.038	
R ₁	0.0281	
wR ₂	0.0636	

Tablo 4.2: BC1 kompleksi için Gd atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları			
Gd(1)-O(1)	2.378(3)	Gd(1)-O(5)	2.343(3)
Gd(1)-O(2) ⁱ	2.340(2)	Gd(1)-O(6)	2.532(3)
Gd(1)-O(2)	2.590(3)	Gd(1)-O(7)	2.491(3)
Gd(1)-O(3) ⁱ	2.372(3)	Gd(1)-N(1)	2.610(4)
Gd(1)-O(4)	2.458(3)		
Bağ Açılı			
O(1)-Gd(1)-O(2)	118.37(10)	O(2) ⁱ -Gd(1)-O(6)	71.00(10)
O(1)-Gd(1)-O(2) ⁱ	139.21(11)	O(2) ⁱ -Gd(1)-O(7)	70.75(9)
O(1)-Gd(1)-O(3) ⁱ	73.64(10)	O(2) ⁱ -Gd(1)-N(1)	138.88(10)
O(1)-Gd(1)-O(4)	78.96(10)	O(3) ⁱ -Gd(1)-O(4)	85.52(10)
O(1)-Gd(1)-O(5)	142.72(11)	O(3) ⁱ -Gd(1)-O(5)	135.21(9)
O(1)-Gd(1)-O(6)	75.60(11)	O(3) ⁱ -Gd(1)-O(6)	75.33(11)
O(1)-Gd(1)-O(7)	108.66(11)	O(3) ⁱ -Gd(1)-O(7)	127.52(10)
O(1)-Gd(1)-N(1)	71.61(11)	O(3) ⁱ -Gd(1)-N(1)	144.13(10)
O(2)-Gd(1)-O(2) ⁱ	73.84(10)	O(4)-Gd(1)-O(5)	80.70(11)
O(2)-Gd(1)-O(3) ⁱ	69.65(9)	O(4)-Gd(1)-O(6)	151.55(10)
O(2)-Gd(1)-O(4)	50.91(8)	O(4)-Gd(1)-O(7)	146.94(10)
O(2)-Gd(1)-O(5)	68.61(9)	O(4)-Gd(1)-N(1)	79.45(11)
O(2)-Gd(1)-O(6)	135.12(10)	O(5)-Gd(1)-O(6)	127.64(10)
O(2)-Gd(1)-O(7)	132.97(9)	O(5)-Gd(1)-O(7)	74.38(11)
O(2)-Gd(1)-N(1)	120.84(11)	O(5)-Gd(1)-N(1)	74.17(10)
O(2) ⁱ -Gd(1)-O(3) ⁱ	75.78(9)	O(6)-Gd(1)-O(7)	56.23(11)
O(2) ⁱ -Gd(1)-O(4)	124.73(9)	O(6)-Gd(1)-N(1)	104.00(12)
O(2) ⁱ -Gd(1)-O(5)	77.74(10)	O(7)-Gd(1)-N(1)	73.14(11)

Tablo 4.3: BC1 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1)-H(1A)...O(9)	0.87	2.03	2.712(7)	135
O(1)-H(1B)...N(2) ⁱⁱ	0.87	2.08	2.738(6)	132
O(9)-H(9A)...O(4) ⁱⁱⁱ	0.85	2.15	2.971(8)	161
O(9)-H(9B)...O(8) ^{iv}	0.85	1.98	2.782(6)	158
Cg(I)...Cg(J)		Cg(I)...Cg(J)		
Cg(1)...Cg(2) ^v		4.028(4)		
Cg(2)...Cg(3) ^{vi}		3.698(3)		

Simetri Kodları: (i) [1-x, -y, 1-z]; (ii) [1-x, -y, -z]; (iii) [-x, -y, 1-z]; (iv) [x, 1/2-y, 1/2+z], (v) [-1-x, -y, -z]; (vi) [-x, -y, -z]; Cg(1) [N(1)-C(1)- C(2)- C(3)- C(4)- C(5)]; Cg(2) [N(2)-C(6)- C(7)- C(8)- C(9)- C(10)]; Cg(2) [C(11)-C(12)- C(13)- C(14)- C(15)- C(16)]

4.1.2 BC2 (Ho) Kompleksinin Kristal Yapısı

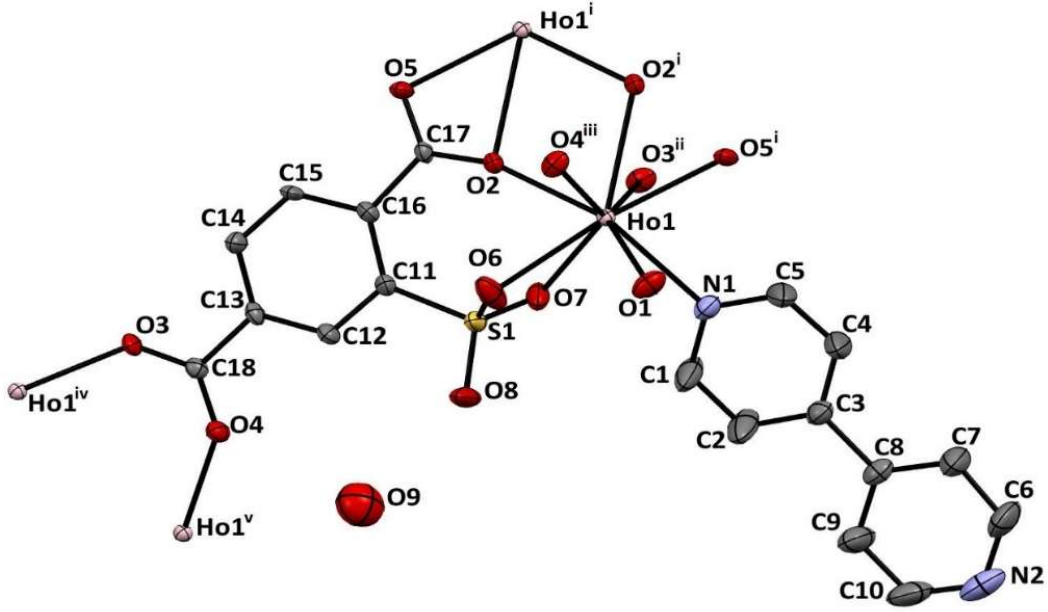
BC2 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.4’ de verilmiştir. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.5’ de ve komplekse ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri ise Tablo 4.6’ da verilmiştir. BC2 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.5’ de, polihedron görünümü Şekil 4.6’ da ve paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.7’ de verilmiştir.

BC2 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetric birimi bir adet Ho^{III} iyonu birer adet 2-stp ligandı, 4,4'-bipy ligandı, koordine su molekülü ve örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.5’ den görüldüğü gibi her bir Ho^{III} iyonu için O2, O2ⁱ, O3, O4 ve O5 atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O6 ve O7 atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan, O1 atomu koordine olmuş su molekülünden ve N1 atomu ise 4,4'-bipy ligandından gelmek üzere toplam dokuz koordinasyona sahiptir. Ho^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi Şekil 4.6’ dan görüldüğü gibi bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare düzlemdir.

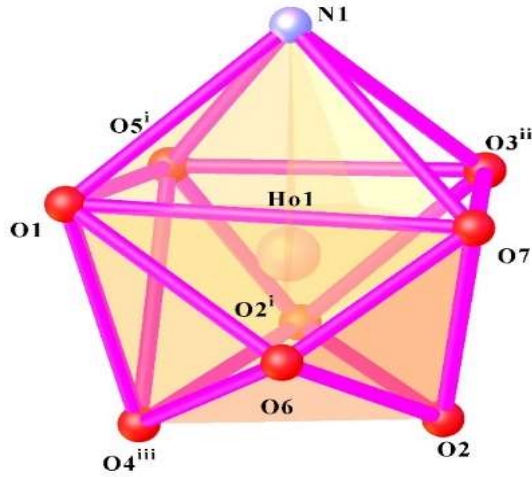
Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, dört farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için en yakın Ho-O bağ uzunlukları 2.296(3)-2.562(3) Å, bağ açıları 51.49(11)-151-11(13)°, koordine olmuş su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunluğu 2.334(3) Å, bağ açıları 73.25(12)-142.81(13)° ve 4,4'-bipy ligandından gelen azot atomu için Ho-N bağ uzunluğu 2.568(4) Å, bağ açıları ise 71.55(14)-143.68(13)° olarak hesaplanmıştır. Ho – Hoⁱ iyonları dört farklı yönelimde 2-stp ligandı ile köprü oluşturarak merkezi simetrik şekilde dimerik bir yapı oluşturmaktadır. En yakın Ho-Hoⁱ molekül içi bağ uzunluğu 3.8989(4) Å ve moleküller arası bağ uzunlukları ise 10.044-11.380 Å aralığında değişmektedir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür[43,94].

Dört Ho^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır. Komplekste komşu moleküller O1... O9 = 2.732 Å, O1... N2ⁱⁱ = 2.732 Å, O9 ... O1 = 2.732 Å ve O9...O8ⁱⁱⁱ = 2.770 Å [ii= 1-x,-y,-z, iii= x,1/2-y,1/2+z], hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. İki boyutlu tabakaların O – H ... O ve O – H ... N hidrojen bağları ile paketlenmesi sonucu üç

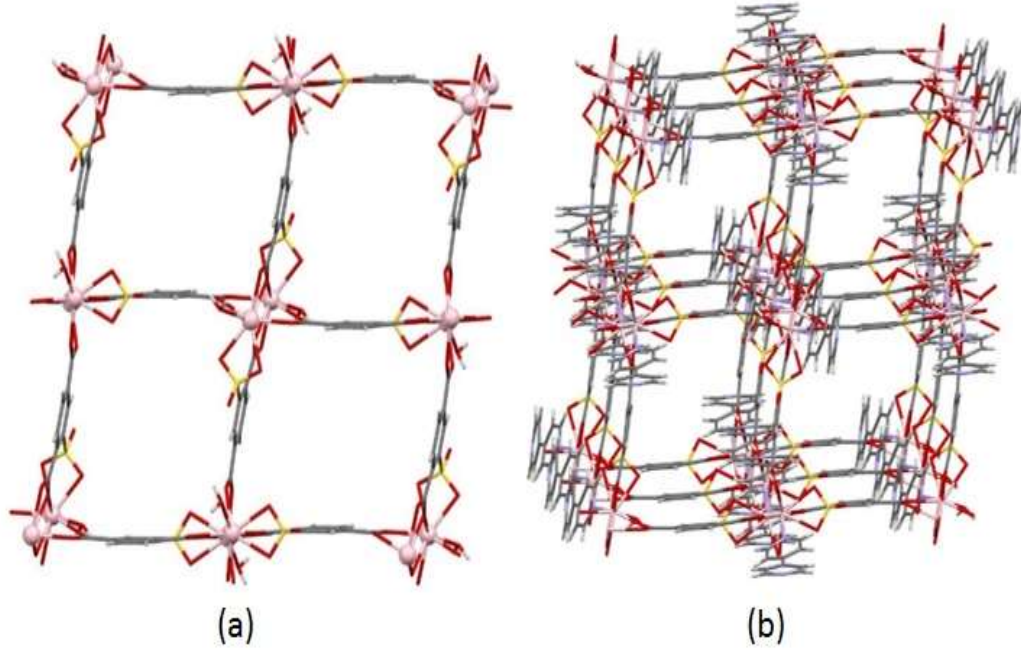
boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.7). 4,4' bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur (Şekil 4.4).



Şekil 4.5: BC2 kompleksinin ORTEP görünümü. [Simetri kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (iii) x, 1/2-y, 1/2+z; (iv) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (v) x, 1/2-y, -1/2+z]



Şekil 4.6: BC2 kompleksinin polihedron görünümü.



Şekil 4.7: BC2 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.

Tablo 4.4: BC2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları	0.59×0.46×0.32	
Kristalin rengi	Pembe	
Molekülün kapalı formülü	C ₁₈ H ₁₅ HoN ₂ O ₉ S	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	600.31	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre parametreleri	a= 10.8365(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 16.0845(5) Å	$\beta = 127.059(2)^\circ$
	c= 14.1021(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi (Å ³)	1961.51(11)	
Birim hücredeki molekül sayısı	4	
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	2.033	
μ (mm ⁻¹)	4.197	
θ_{\min} - θ_{\max}	3.11°-26.37°	
h, k, l aralığı	-13≤h≤13, -20≤k≤18, -17≤l≤17	
Ölçülen yansıma sayısı	8445	
Bağımsız yansıma sayısı	4009 [R _{int} =0.029]	
Gözlenen yansıma sayısı	3545 [I>2 σ (I)]	
İncelenen parametre sayısı	280	
S	1.046	
R ₁	0.0319	
wR ₂	0.0744	

Tablo 4.5: BC2 kompleksi için Ho atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları			
Ho(1)-O(1)	2.334(3)	Ho(1)-O(5)	2.411(3)
Ho(1)-O(2) ⁱ	2.562(3)	Ho(1)-O(6)	2.514(4)
Ho(1)-O(2)	2.296(3)	Ho(1)-O(7)	2.454(4)
Ho(1)-O(3) ⁱ	2.305(3)	Ho(1)-N(1)	2.568(4)
Ho(1)-O(4)	2.336(3)		
Bağ Açılı			
O(1)-Ho(1)-O(2)	138.62(13)	O(2) ⁱ -Ho(1)-O(6)	135.12(13)
O(1)-Ho(1)-O(2) ⁱ	118.93(12)	O(2) ⁱ -Ho(1)-O(7)	132.61(13)
O(1)-Ho(1)-O(3) ⁱ	142.81(13)	O(2) ⁱ -Ho(1)-N(1)	121.12(13)
O(1)-Ho(1)-O(4)	73.25(12)	O(3) ⁱ -Ho(1)-O(4)	135.74(12)
O(1)-Ho(1)-O(5)	79.20(13)	O(3) ⁱ -Ho(1)-O(5)	80.69(13)
O(1)-Ho(1)-O(6)	74.73(13)	O(3) ⁱ -Ho(1)-O(6)	128.02(13)
O(1)-Ho(1)-O(7)	108.46(14)	O(3) ⁱ -Ho(1)-O(7)	74.16(14)
O(1)-Ho(1)-N(1)	71.55(14)	O(3) ⁱ -Ho(1)-N(1)	74.15(13)
O(2)-Ho(1)-O(2) ⁱ	73.37(12)	O(4)-Ho(1)-O(5)	85.80(13)
O(2)-Ho(1)-O(3) ⁱ	78.21(12)	O(4)-Ho(1)-O(6)	75.03(14)
O(2)-Ho(1)-O(4)	75.60(11)	O(4)-Ho(1)-O(7)	127.59(14)
O(2)-Ho(1)-O(5)	124.85(11)	O(4)-Ho(1)-N(1)	143.68(13)
O(2)-Ho(1)-O(6)	71.39(12)	O(5)-Ho(1)-O(6)	151.11(13)
O(2)-Ho(1)-O(7)	71.10(12)	O(5)-Ho(1)-O(7)	146.61(13)
O(2)-Ho(1)-N(1)	139.43(13)	O(5)-Ho(1)-N(1)	79.15(13)
O(2) ⁱ -Ho(1)-O(3) ⁱ	68.67(11)	O(6)-Ho(1)-O(7)	56.65(14)
O(2) ⁱ -Ho(1)-O(4)	69.96(12)	O(6)-Ho(1)-N(1)	103.73(15)
O(2) ⁱ -Ho(1)-O(5)	51.49(11)	O(7)-Ho(1)-N(1)	73.14(14)

Tablo 4.6: BC2 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1)-H(1A)...O(9)	0.85	1.98	2.732(8)	147
O(1)-H(1B)...N(2) ⁱⁱ	0.85	2.30	2.732(8)	111
O(9)-H(9A)...O(1)	0.85	2.01	2.732(8)	143
O(9)-H(9B)...O(8) ⁱⁱⁱ	0.85	1.99	2.770(8)	153
Cg(I)...Cg(J)		Cg(I)...Cg(J)		
Cg(1)...Cg(2) ^{iv}		3.994(5)		
Cg(2)...Cg(3) ^v		3.672(4)		

Simetri Kodları: (i) [1-x, -y, 1-z]; (ii) [1-x, -y, -z]; (iii) [x, 1/2-y, 1/2+z]; (iv) [-1-x, -y, -z]; (v) [-x, -y, -z]; Cg(1) [N(1)-C(1)- C(2)- C(3)- C(4)- C(5)]; Cg(2) [N(2)-C(6)- C(7)- C(8)- C(9)- C(10)]; Cg(2) [C(11)-C(12)- C(13)- C(14)- C(15)- C(16)]

4.1.3 BC3 (Dy) Kompleksinin Kristal Yapısı

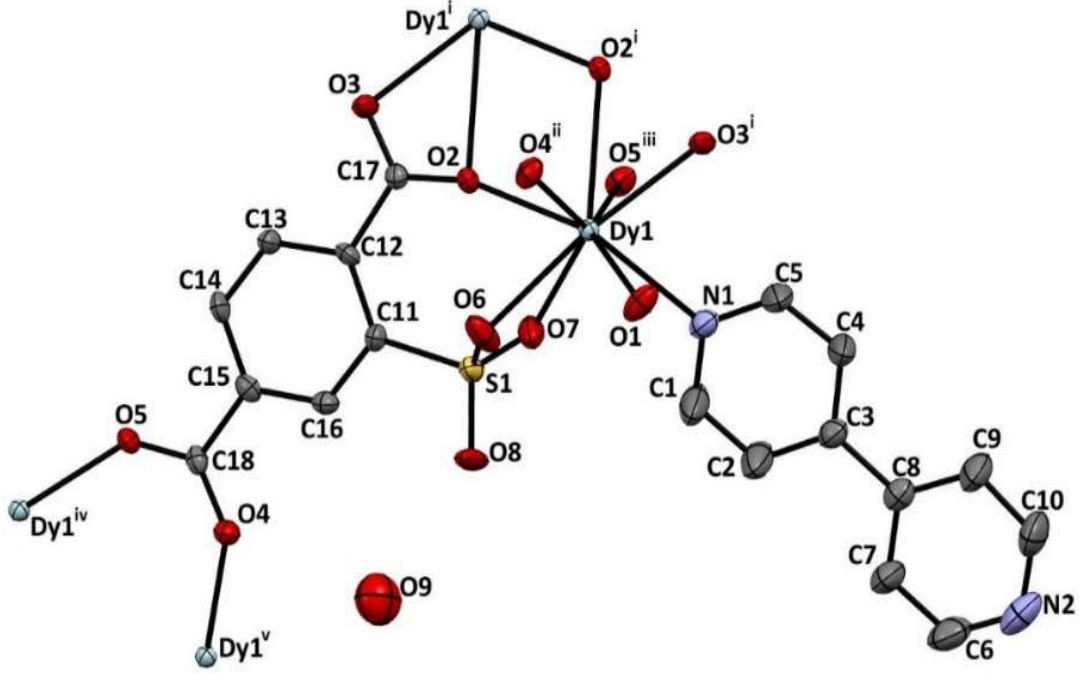
BC3 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.7' de verilmiştir. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.8' de ve komplekse ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri ise Tablo 4.9' da verilmiştir. BC3 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.8' de, polihedron görünümü Şekil 4.9' da ve paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.10' da verilmiştir.

BC3 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetric birimi bir adet Dy^{III} iyonu birer adet 2-stp ligandı, 4,4'-bipy ligandı, koordine su molekülü ve örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.8' den görüldüğü gibi her bir Dy^{III} iyonu için O2, O2ⁱ, O3, O4 ve O5 atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O6 ve O7 atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan, O1 koordinasyon su molekülü olarak ve N1 atomu ise 4,4'-bipy ligandından gelmek üzere toplam dokuz koordinasyona sahiptir. Dy^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi Şekil 4.9' dan görüldüğü gibi bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare düzlemdir.

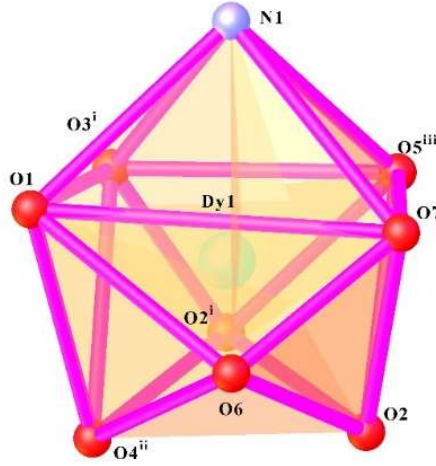
Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, dört farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için en yakın Dy-O bağ uzunlukları 2.304(3)-2.573(3) Å, bağ açıları 51.37(9)-151-20(12)°, koordine olmuş su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunluğu 2.344(3) Å, bağ açıları 73.11(11)-142.81(12)° ve 4,4'-bipy ligandından gelen azot atomu için Dy-N bağ uzunluğu 2.578(4) Å, bağ açıları ise 71.64(12)-143.70(12)° olarak hesaplanmıştır. Dy – Dyⁱ iyonları dört farklı yönelimde 2-stp ligandı ile köprü oluşturarak merkezi simetrik şekilde dimerik bir yapı oluşturmaktadır. En yakın Dy-Dyⁱ molekül içi bağ uzunluğu 3.9107(4) Å ve moleküller arası bağ uzunlukları ise 10.052-11.392 Å aralığında değişmektedir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür[19,95].

Dört Dy^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır. Komplekste komşu moleküller O1... O9 = 2.733 Å, O1... N2ⁱⁱ = 2.731 Å, O9 ... O1 = 2.733 Å ve O9...O8ⁱⁱⁱ = 2.783 Å [ii= -1-x,-y,-z, iii= x,1/2-y,1/2+z], hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. İki boyutlu tabakaların O – H ... O ve O – H ... N hidrojen bağları ile paketlenmesi sonucu üç

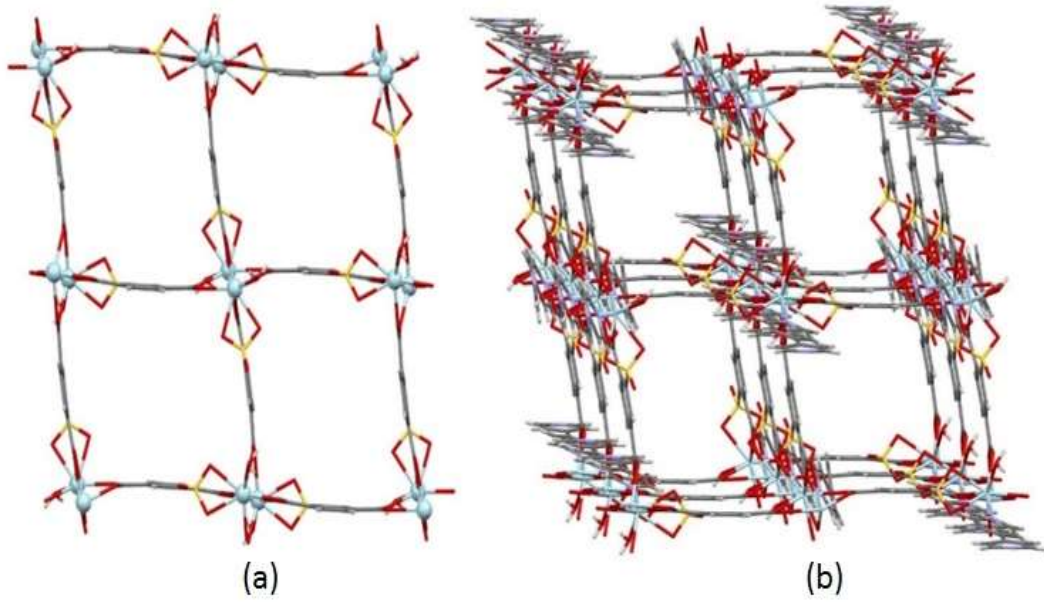
boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.10). 4,4' bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur (Şekil 4.4).



Şekil 4.8: BC3 kompleksinin ORTEP görünümü. [Simetri kodları: (i) 1-x, -y, 1-z; (ii) x, 1/2-y, 1/2+z; (iii) 1-x, -1/2+y, 1/2-z; (iv) 1-x, 1/2+y, 1/2-z; (v) x, 1/2-y, -1/2+z]



Şekil 4.9: BC3 kompleksinin polihedron görünümü.



Şekil 4.10: BC3 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.

Tablo 4.7: BC3 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları	0.41×0.29×0.20	
Kristalin rengi	Turuncu	
Molekülün kapalı formülü	C ₁₈ H ₁₅ DyN ₂ O ₉ S	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	597.88	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre parametreleri	a= 10.8665(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 16.0849(4) Å	$\beta = 127.159(2)^\circ$
	c= 14.1332(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi (Å ³)	1968.73(8)	
Birim hücredeki molekül sayısı	4	
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	2.017	
μ (mm ⁻¹)	3.958	
θ_{\min} - θ_{\max}	3.11°-26.37°	
h, k, l aralığı	-12≤h≤13, -20≤k≤16, -17≤l≤13	
Ölçülen yansıma sayısı	8823	
Bağımsız yansıma sayısı	4028 [R _{int} =0.030]	
Gözlenen yansıma sayısı	3461 [I>2 σ (I)]	
İncelenen parametre sayısı	280	
S	1.021	
R ₁	0.0304	
wR ₂	0.0711	

Tablo 4.8: BC3 kompleksi için Dy atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları			
Dy(1)-O(1)	2.344(3)	Dy(1)-O(5)	2.312(3)
Dy(1)-O(2) ⁱ	2.573(3)	Dy(1)-O(6)	2.508(4)
Dy(1)-O(2)	2.304(3)	Dy(1)-O(7)	2.476(3)
Dy(1)-O(3) ⁱ	2.426(3)	Dy(1)-N(1)	2.578(4)
Dy(1)-O(4)	2.340(3)		
Bağ Açılı			
O(1)-Dy(1)-O(2)	139.00(12)	O(2) ⁱ -Dy(1)-O(6)	135.18(12)
O(1)-Dy(1)-O(2) ⁱ	118.32(11)	O(2) ⁱ -Dy(1)-O(7)	132.68(11)
O(1)-Dy(1)-O(3) ⁱ	78.84(12)	O(2) ⁱ -Dy(1)-N(1)	121.52(11)
O(1)-Dy(1)-O(4)	73.11(11)	O(3) ⁱ -Dy(1)-O(4)	85.50(12)
O(1)-Dy(1)-O(5)	142.81(12)	O(3) ⁱ -Dy(1)-O(5)	80.79(12)
O(1)-Dy(1)-O(6)	75.10(12)	O(3) ⁱ -Dy(1)-O(6)	151.20(12)
O(1)-Dy(1)-O(7)	109.01(13)	O(3) ⁱ -Dy(1)-O(7)	146.61(12)
O(1)-Dy(1)-N(1)	71.64(12)	O(3) ⁱ -Dy(1)-N(1)	79.53(12)
O(2)-Dy(1)-O(2) ⁱ	73.52(11)	O(4)-Dy(1)-O(5)	135.61(11)
O(2)-Dy(1)-O(3) ⁱ	124.86(10)	O(4)-Dy(1)-O(6)	75.46(13)
O(2)-Dy(1)-O(4)	76.01(10)	O(4)-Dy(1)-O(7)	127.87(12)
O(2)-Dy(1)-O(5)	77.88(11)	O(4)-Dy(1)-N(1)	143.70(12)
O(2)-Dy(1)-O(6)	71.52(11)	O(5)-Dy(1)-O(6)	127.82(12)
O(2)-Dy(1)-O(7)	70.80(11)	O(5)-Dy(1)-O(7)	73.97(13)
O(2)-Dy(1)-N(1)	138.96(12)	O(5)-Dy(1)-N(1)	74.28(12)
O(2) ⁱ -Dy(1)-O(3) ⁱ	51.37(9)	O(6)-Dy(1)-O(7)	56.59(13)
O(2) ⁱ -Dy(1)-O(4)	69.55(10)	O(6)-Dy(1)-N(1)	103.27(13)
O(2) ⁱ -Dy(1)-O(5)	68.94(10)	O(7)-Dy(1)-N(1)	72.90(12)

Tablo 4.9: BC3 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1)-H(1A)...O(9)	0.85	1.98	2.733(7)	147
O(1)-H(1B)...N(2) ⁱⁱ	0.85	2.28	2.731(7)	114
O(9)-H(9A)...O(1)	0.85	2.08	2.733(7)	133
O(9)-H(9B)...O(8) ⁱⁱⁱ	0.85	2.05	2.783(7)	144
Cg(I)...Cg(J)		Cg(I)...Cg(J)		
Cg(1)...Cg(2) ^{iv}		4.011(5)		
Cg(2)...Cg(3) ^v		3.669(4)		

Simetri Kodları: (i) [1-x, -y, 1-z]; (ii) [-1-x, -y, -z]; (iii) [x, 1/2-y, 1/2+z]; (iv) [-1-x, -y, -z]; (v) [-x, -y, -z]; Cg(1) [N(1)-C(1)- C(2)- C(3)- C(4)- C(5)]; Cg(2) [N(2)-C(6)- C(7)- C(8)- C(9)- C(10)]; Cg(2) [C(11)-C(12)- C(13)- C(14)- C(15)- C(16)]

4.1.4 BC4 (Eu) Kompleksinin Kristal Yapısı

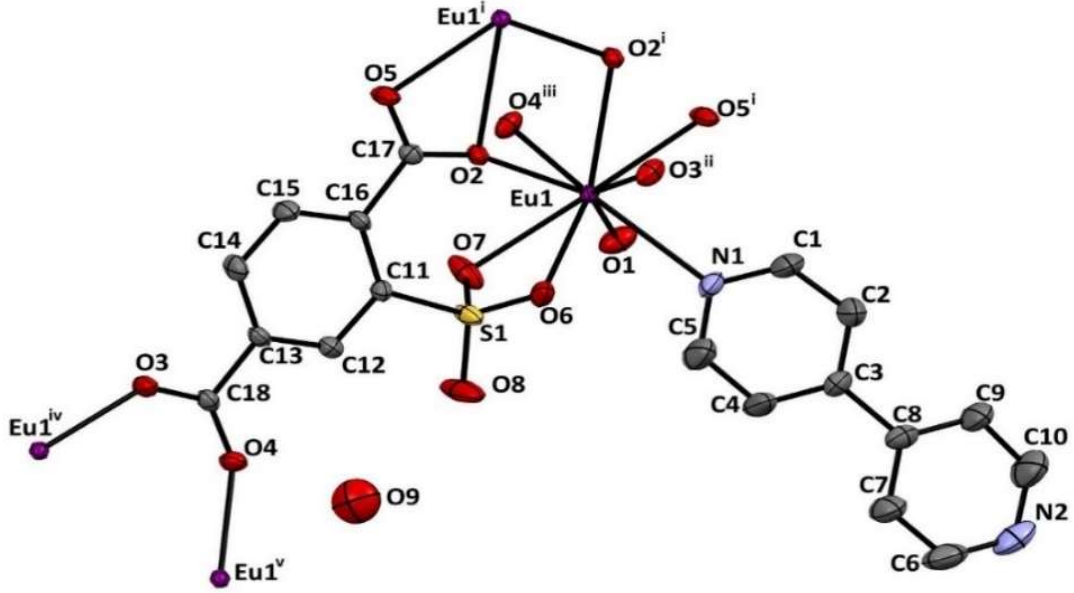
BC4 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.10' da verilmiştir. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.11' de ve komplekse ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri ise Tablo 4.12' de verilmiştir. BC4 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.11' de, polihedron görünümü Şekil 4.12' de ve paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.13' de verilmiştir.

BC4 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetrik birimi bir adet Eu^{III} iyonu birer adet 2-stp ligandı, 4,4'-bipy ligandı, koordine su molekülü ve örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.11' den görüldüğü üzere her bir Eu^{III} iyonu için O2, O2ⁱ, O3, O4 ve O5 atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O6 ve O7 atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan, O1 atomu koordine olmuş su molekülünden ve N1 atomu ise 4,4'-bipy ligandından gelmek üzere toplam dokuz koordinasyona sahiptir. Eu^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi Şekil 4.12' den görüldüğü üzere bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare düzlemdir.

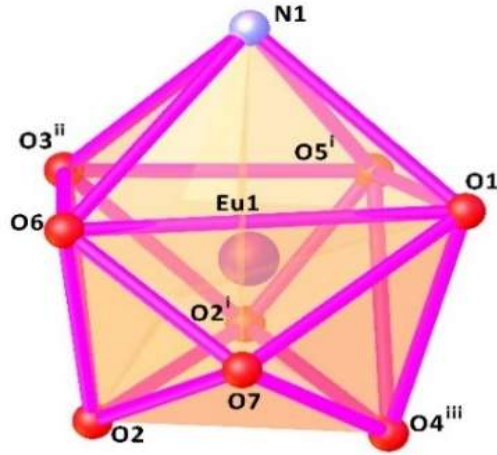
Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, dört farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için en yakın Eu-O bağ uzunlukları 2.348(2)-2.600(2) Å, bağ açıları 50.63(8)-151.96(9)°, koordine su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunluğu 2.385(3) Å, bağ açıları 74.06(9)-142.18(10)° ve 4,4'-bipy ligandından gelen azot atomu için Eu-N bağ uzunluğu 2.619(3) Å, bağ açıları ise 71.54(10)-144.61(10)° olarak hesaplanmıştır. Eu – Euⁱ iyonları dört farklı yönelimde 2-stp ligandı ile köprü oluşturarak merkezi simetrik şekilde dimerik bir yapı oluşturmaktadır. En yakın Eu-Euⁱ molekül içi bağ uzunluğu 3.9562(4) Å ve moleküller arası bağ uzunlukları ise 10.106-11.592Å aralığında değişmektedir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür [22,96].

Dört Eu^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır. Komplekste komşu moleküller O1... O9ⁱⁱ = 2.739 Å, O1... N2ⁱⁱⁱ = 2.738 Å, O9 ... O1^{iv} = 2.739 Å ve O9...O5^v = 2.976 Å [ii= x,3/2-y,1/2-z, iii= -x,2-y,1-z, iv= x,3/2-y,1/2+z, v= 1-x,1/2+y,3/2-z], hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. İki boyutlu tabakaların O – H ... O ve O – H ... N hidrojen

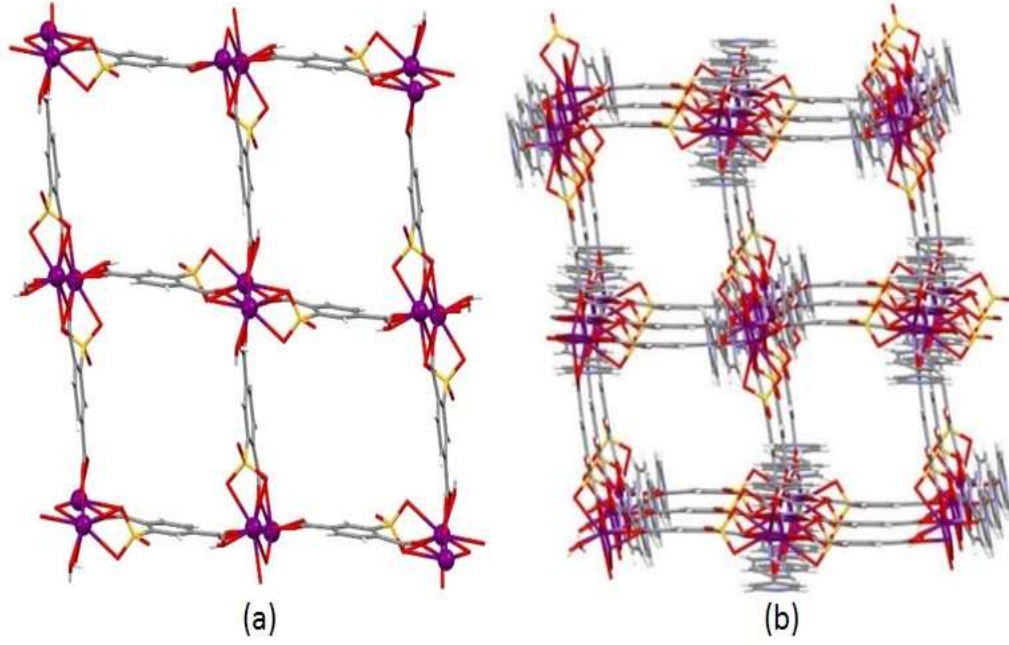
bağları ile paketlenmesi sonucu üç boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.13). 4,4'-bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur (Şekil 4.4).



Şekil 4.11: BC4 kompleksinin ORTEP görünümü. [Simetri kodları: (i) $2-x, 2-y, 2-z$; (ii) $2-x, 1/2+y, 3/2+z$; (iii) $x, 3/2-y, 1/2+z$; (iv) $2-x, -1/2+y, 3/2-z$; (v) $x, 3/2-y, -1/2+z$]



Şekil 4.12: BC4 kompleksinin polihedron görünümü.



Şekil 4.13: BC4 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.

Tablo 4.10: BC4 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları	0.36×0.29×0.13	
Kristalin rengi	Turuncu	
Molekülün kapalı formülü	C ₁₈ H ₁₅ EuN ₂ O ₉ S	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	587.34	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre parametreleri	a= 10.9426(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 16.2243(4) Å	$\beta = 127.103(2)^\circ$
	c= 14.1961(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi (Å ³)	2010.09(8)	
Birim hücredeki molekül sayısı	4	
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.941	
μ (mm ⁻¹)	3.279	
θ_{\min} - θ_{\max}	3.09°-26.37°	
h, k, l aralığı	-18≤h≤13, -13≤k≤20, -17≤l≤14	
Ölçülen yansıma sayısı	9332	
Bağımsız yansıma sayısı	4111 [R _{int} =0.025]	
Gözlenen yansıma sayısı	3593 [I>2 σ (I)]	
İncelenen parametre sayısı	280	
S	1.051	
R ₁	0.0270	
wR ₂	0.0590	

Tablo 4.11: BC4 kompleksi için Eu atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları			
Eu(1)-O(1)	2.385(3)	Eu(1)-O(5)	2.473(3)
Eu(1)-O(2) ⁱ	2.600(2)	Eu(1)-O(6)	2.499(3)
Eu(1)-O(2)	2.351(2)	Eu(1)-O(7)	2.542(3)
Eu(1)-O(3) ⁱ	2.348(2)	Eu(1)-N(1)	2.619(3)
Eu(1)-O(4)	2.377(2)		
Bağ Açılı			
O(1)-Eu(1)-O(2)	139.84(10)	O(2) ⁱ -Eu(1)-O(6)	132.91(9)
O(1)-Eu(1)-O(2) ⁱ	117.81(9)	O(2) ⁱ -Eu(1)-O(7)	135.17(9)
O(1)-Eu(1)-O(3) ⁱ	142.18(10)	O(2) ⁱ -Eu(1)-N(1)	120.62(9)
O(1)-Eu(1)-O(4)	74.06(9)	O(3) ⁱ -Eu(1)-O(4)	134.98(9)
O(1)-Eu(1)-O(5)	78.40(10)	O(3) ⁱ -Eu(1)-O(5)	80.49(10)
O(1)-Eu(1)-O(6)	109.28(10)	O(3) ⁱ -Eu(1)-O(6)	74.41(10)
O(1)-Eu(1)-O(7)	76.63(10)	O(3) ⁱ -Eu(1)-O(7)	127.46(9)
O(1)-Eu(1)-N(1)	71.54(10)	O(3) ⁱ -Eu(1)-N(1)	74.00(10)
O(2)-Eu(1)-O(2) ⁱ	74.01(9)	O(4)-Eu(1)-O(5)	85.74(9)
O(2)-Eu(1)-O(3) ⁱ	77.74(9)	O(4)-Eu(1)-O(6)	127.30(9)
O(2)-Eu(1)-O(4)	75.52(8)	O(4)-Eu(1)-O(7)	75.34(10)
O(2)-Eu(1)-O(5)	124.62(9)	O(4)-Eu(1)-N(1)	144.61(10)
O(2)-Eu(1)-O(6)	70.59(8)	O(5)-Eu(1)-O(6)	146.93(9)
O(2)-Eu(1)-O(7)	70.74(9)	O(5)-Eu(1)-O(7)	151.96(9)
O(2)-Eu(1)-N(1)	138.68(9)	O(5)-Eu(1)-N(1)	79.53(10)
O(2) ⁱ -Eu(1)-O(3) ⁱ	68.49(8)	O(6)-Eu(1)-O(7)	56.06(10)
O(2) ⁱ -Eu(1)-O(4)	69.68(8)	O(6)-Eu(1)-N(1)	73.15(10)
O(2) ⁱ -Eu(1)-O(5)	50.63(8)	O(7)-Eu(1)-N(1)	104.16(11)

Tablo 4.12: BC4 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1)-H(1A)...O(9) ⁱⁱ	0.86	2.07	2.739(5)	133
O(1)-H(1B)...N(2) ⁱⁱⁱ	0.86	2.13	2.738(6)	127
O(9)-H(9A)...O(1) ^{iv}	0.85	1.95	2.739(5)	154
O(9)-H(9B)...O(5) ^v	0.85	2.14	2.976(6)	168
Cg(I)...Cg(J)		Cg(I)...Cg(J)		
Cg(1)...Cg(2) ⁱⁱⁱ		4.040(4)		
Cg(2)...Cg(3) ^{vi}		3.076(3)		

Simetri Kodları: (i) [2-x, 2-y, 2-z]; (ii) [x, 3/2-y, 1/2+z]; (iii) [-x, 2-y, 1-z]; (iv) [x, 3/2-y, 1/2+z]; (v) [1-x, 1/2+y, 3/2-z]; (vi) [1-x, 2-y, 1-z]; Cg(1) [N(1)-C(1)- C(2)- C(3)- C(4)- C(5)]; Cg(2) [N(2)-C(6)- C(7)- C(8)- C(9)- C(10)]; Cg(2) [C(11)-C(12)- C(13)- C(14)- C(15)- C(16)]

4.1.5 BC5 (Sm) Kompleksinin Kristal Yapısı

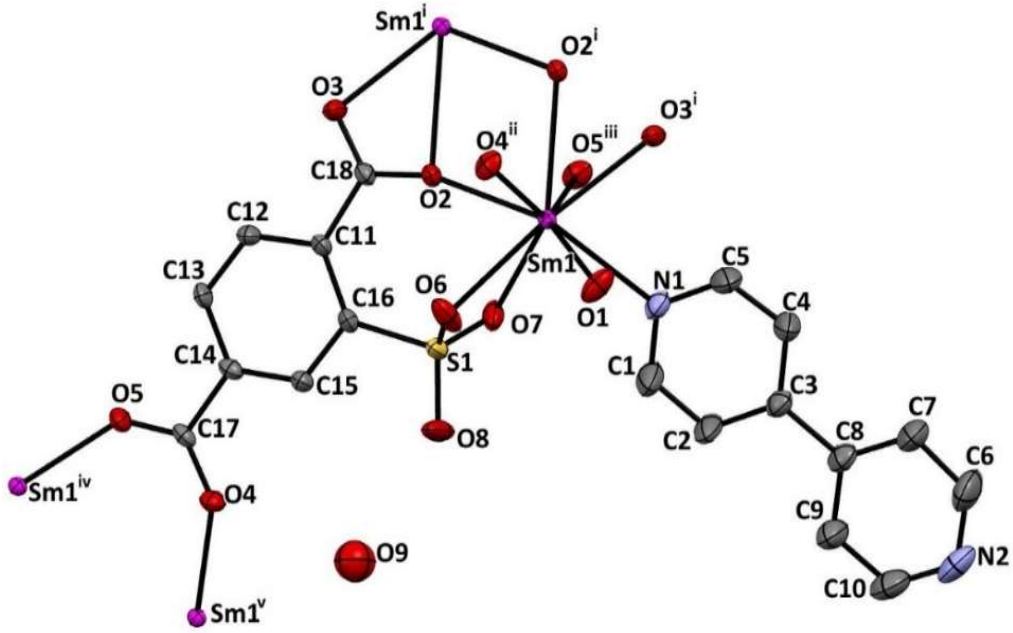
BC5 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.13' de verilmiştir. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.14' de ve komplekse ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri ise Tablo 4.15' de verilmiştir. BC5 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.14' de, polihedron görünümü Şekil 4.15' de ve paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.16' da verilmiştir.

BC5 kompleksi $P2_1/c$ monoklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetric birimi bir adet Sm^{III} iyonu birer adet 2-stp ligandı, 4,4'-bipy ligandı, koordine su molekülü ve örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.14' den görüldüğü üzere her bir Sm^{III} iyonu için O2, O2ⁱ, O3, O4 ve O5 atomları 2-stp ligandının CO₂ grubundan, O6 ve O7 atomları 2-stp ligandının SO₃ grubundan, O1 atomu koordine olmuş su molekülünden ve N1 atomu ise 4,4'-bipy ligandından gelmek üzere toplam dokuz koordinasyona sahiptir. Sm^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi Şekil 4.15' den görüldüğü üzere bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare düzlemdir.

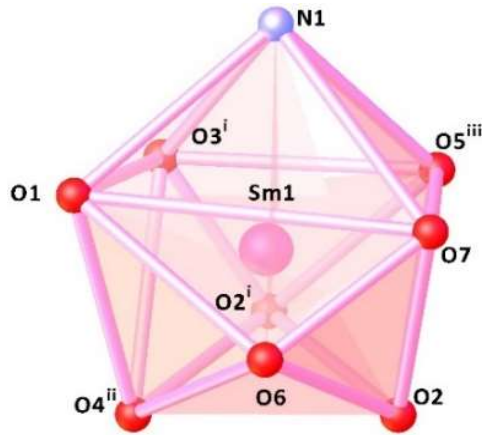
Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, dört farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için en yakın Sm-O bağ uzunlukları 2.361(2)-2.612(2) Å, bağ açıları 50.46(7)-152.20(9)°, koordine su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunluğu 2.401(2) Å, bağ açıları 74.05(8)-142.52(9)° ve 4,4'-bipy ligandından gelen azot atomu için Sm-N bağ uzunluğu 2.628(3) Å, bağ açıları ise 71.53(9)-144.52(9)° olarak hesaplanmıştır. Sm – Smⁱ iyonları dört farklı yönelimde 2-stp ligandı ile köprü oluşturarak merkezi simetrik şekilde dimerik bir yapı oluşturmaktadır. En yakın Sm-Smⁱ molekül içi bağ uzunluğu 3.9596(3) Å ve moleküller arası bağ uzunlukları ise 10.110-11.601 Å aralığında değişmektedir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür [22,95].

Dört Sm^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır. Komplekste komşu moleküller O1... O9ⁱⁱ = 2.725 Å, O1... N2ⁱⁱⁱ = 2.731 Å, O9 ... O1^{iv} = 2.725 Å ve O9...O8 = 2.790 Å [ii= x,1/2-y,1/2+z, iii= -1-x,-y,-z, iv=x,1/2-y,-1/2+z], hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. İki boyutlu tabakaların O – H ... O ve O – H ... N hidrojen bağları ile

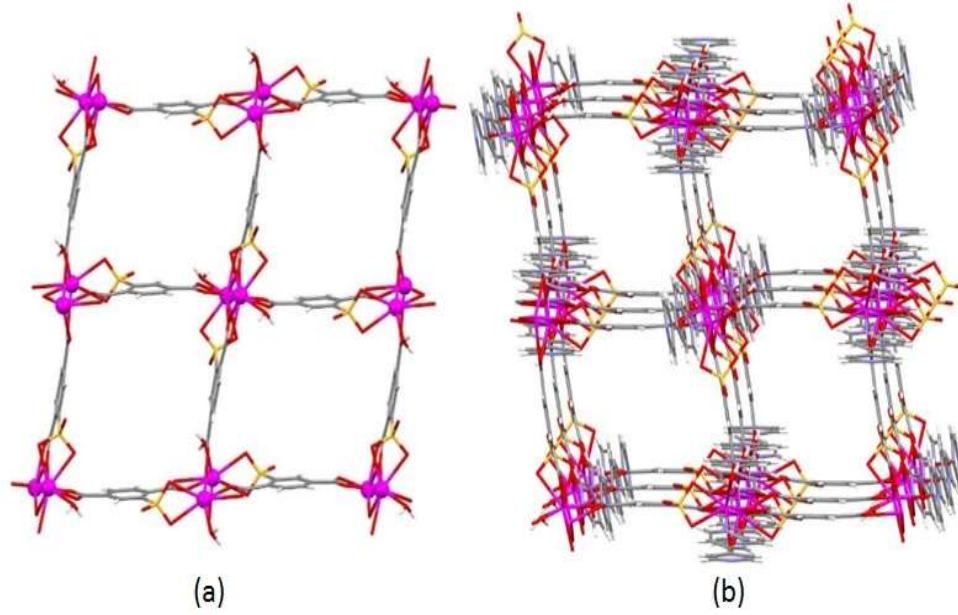
paketlenmesi sonucu üç boyutlu yapı elde edilmektedir (Şekil 4.16). 4,4'-bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur (Şekil 4.4).



Şekil 4.14: BC5 kompleksinin ORTEP görünümü. [Simetri kodları: (i) $1-x, -y, 1-z$; (ii) $x, 1/2-y, 1/2+z$; (iii) $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; (iv) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$; (v) $x, 1/2-y, -1/2+z$]



Şekil 4.15: BC5 kompleksinin polihedron görünümü.



Şekil 4.16: BC5 kompleksinin (a) 2-boyutlu çerçeve ve (b) 3-boyutlu çerçeve yapısı.

Tablo 4.13: BC5 kompleksine ait kristalografik veriler.

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları	0.47×0.43×0.21	
Kristalin rengi	Turuncu	
Molekülün kapalı formülü	C ₁₈ H ₁₅ SmN ₂ O ₉ S	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	585.73	
Kristal sistemi	Monoklinik	
Uzay grubu	P2 ₁ /c	
Birim hücre parametreleri	a= 10.9625(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b= 16.2332(4) Å	$\beta = 127.138(2)^\circ$
	c= 14.2096(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Birim hücre hacmi (Å ³)	2015.83(8)	
Birim hücredeki molekül sayısı	4	
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.930	
μ (mm ⁻¹)	3.072	
θ_{\min} - θ_{\max}	3.09°-26.37°	
h, k, l aralığı	-8≤h≤13, -20≤k≤16, -17≤l≤13	
Ölçülen yansıma sayısı	8818	
Bağımsız yansıma sayısı	4122 [R _{int} =0.022]	
Gözlenen yansıma sayısı	3658 [I>2 σ (I)]	
İncelenen parametre sayısı	280	
S	1.014	
R ₁	0.0251	
wR ₂	0.0627	

Tablo 4.14: BC5 kompleksi için Sm atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları			
Sm(1)-O(1)	2.401(2)	Sm(1)-O(5)	2.361(2)
Sm(1)-O(2) ⁱ	2.612(2)	Sm(1)-O(6)	2.545(2)
Sm(1)-O(2)	2.362(2)	Sm(1)-O(7)	2.509(2)
Sm(1)-O(3) ⁱ	2.484(2)	Sm(1)-N(1)	2.628(3)
Sm(1)-O(4)	2.388(2)		
Bağ Açılı			
O(1)-Sm(1)-O(2)	139.43(9)	O(2) ⁱ -Sm(1)-O(6)	135.35(8)
O(1)-Sm(1)-O(2) ⁱ	118.20(8)	O(2) ⁱ -Sm(1)-O(7)	132.88(8)
O(1)-Sm(1)-O(3) ⁱ	79.03(9)	O(2) ⁱ -Sm(1)-N(1)	120.65(8)
O(1)-Sm(1)-O(4)	74.05(8)	O(3) ⁱ -Sm(1)-O(4)	85.74(9)
O(1)-Sm(1)-O(5)	142.52(9)	O(3) ⁱ -Sm(1)-O(5)	80.39(9)
O(1)-Sm(1)-O(6)	76.19(9)	O(3) ⁱ -Sm(1)-O(6)	152.20(9)
O(1)-Sm(1)-O(7)	108.92(9)	O(3) ⁱ -Sm(1)-O(7)	147.10(9)
O(1)-Sm(1)-N(1)	71.53(9)	O(3) ⁱ -Sm(1)-N(1)	79.64(9)
O(2)-Sm(1)-O(2) ⁱ	74.21(8)	O(4)-Sm(1)-O(5)	134.91(8)
O(2)-Sm(1)-O(3) ⁱ	124.65(8)	O(4)-Sm(1)-O(6)	75.54(9)
O(2)-Sm(1)-O(4)	75.59(8)	O(4)-Sm(1)-O(7)	127.12(8)
O(2)-Sm(1)-O(5)	77.73(8)	O(4)-Sm(1)-N(1)	144.52(9)
O(2)-Sm(1)-O(6)	70.63(8)	O(5)-Sm(1)-O(6)	127.32(9)
O(2)-Sm(1)-O(7)	70.28(8)	O(5)-Sm(1)-O(7)	74.53(9)
O(2)-Sm(1)-N(1)	138.65(9)	O(5)-Sm(1)-N(1)	74.19(9)
O(2) ⁱ -Sm(1)-O(3) ⁱ	50.46(7)	O(6)-Sm(1)-O(7)	55.74(9)
O(2) ⁱ -Sm(1)-O(4)	69.70(7)	O(6)-Sm(1)-N(1)	103.93(10)
O(2) ⁱ -Sm(1)-O(5)	68.40(8)	O(7)-Sm(1)-N(1)	73.34(9)

Tablo 4.15: BC5 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(1)-H(1A)...O(9) ⁱⁱ	0.85	1.97	2.725(5)	147
O(1)-H(1B)...N(2) ⁱⁱⁱ	0.85	2.23	2.731(5)	118
O(9)-H(9A)...O(1) ^{iv}	0.85	2.36	2.725(5)	107
O(9)-H(9B)...O(8)	0.85	1.96	2.790(5)	165
Cg(I)...Cg(J)		Cg(I)...Cg(J)		
Cg(1)...Cg(2) ⁱⁱⁱ		4.047(3)		
Cg(2)...Cg(3) ^v		3.708(3)		

Simetri Kodları: (i) [1-x, -y, 1-z]; (ii) [x, 1/2-y, 1/2+z]; (iii) [-1-x, -y, -z]; (iv) [x, 1/2-y, -1/2+z]; (v) [-x, -y, -z]; Cg(1) [N(1)-C(1)- C(2)- C(3)- C(4)- C(5)]; Cg(2) [N(2)-C(6)- C(7)- C(8)- C(9)- C(10)]; Cg(2) [C(11)-C(12)- C(13)- C(14)- C(15)- C(16)]

4.1.6 BC6 (Ho) Kompleksinin Kristal Yapısı

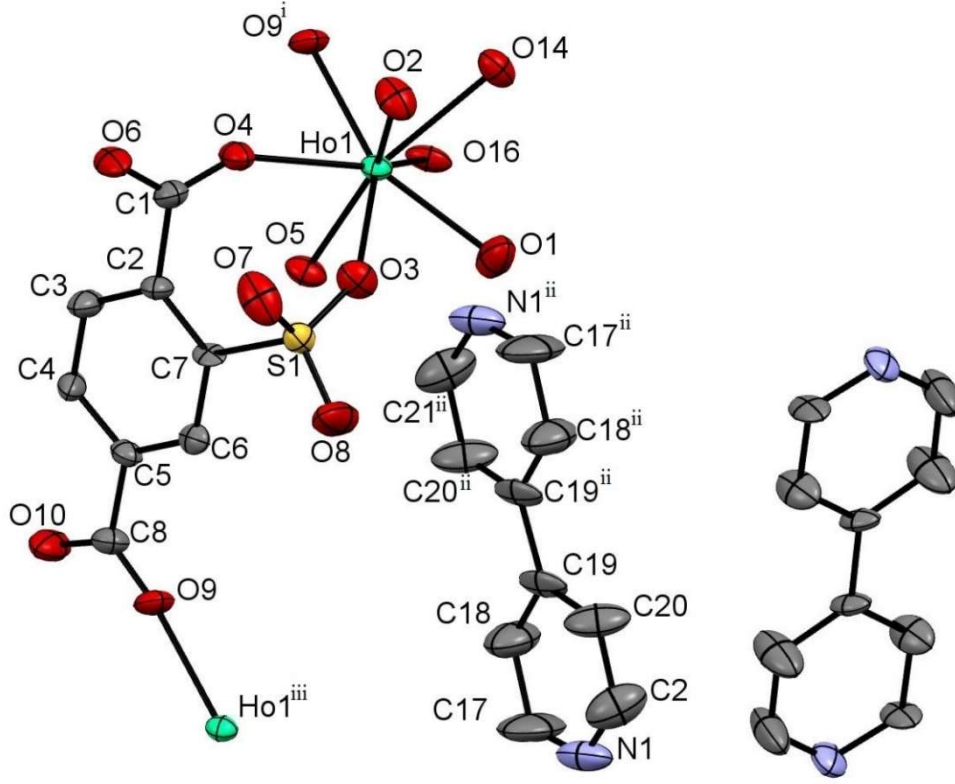
BC6 kompleksine ait kristalografik veriler Tablo 4.16' da verilmiştir. Atomlar arası bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.17' de ve komplekse ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å) , bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri ise Tablo 4.18' de verilmiştir. BC6 kompleksinin ORTEP görünümü Şekil 4.17' de, polihedron görünümü Şekil 4.18' de ve paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.19' da verilmiştir.

BC6 kompleksi P-1 triklinik uzay grubuna sahiptir. Kompleksin asimetric birimi bir adet Ho^{III} iyonu, iki adet 2-stp ligandı, iki adet yarım 4,4'-bipy ligandı, iki adet koordine su molekülü ve beş adet örgü su molekülünden oluşmaktadır. Şekil 4.17' den görüldüğü gibi her bir Ho^{III} iyonu için O3 ve O14ⁱ atomları 2-stp ligandının SO_3 grubundan, O4, O5, O9ⁱ ve O16ⁱ atomları 2-stp ligandının CO_2 grubundan, O1 ve O2 atomları ise koordinasyon su molekülü toplam sekiz koordinasyona sahiptir. Ho^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi Şekil 4.18' den görüldüğü gibi bozulmuş anti-prizmatik kare düzlemdir. Yapıdaki tüm bağ uzunlukları ve bağ açıları değerlendirildiğinde, üç farklı 2-stp ligandından gelen oksijen atomları için en yakın Ho-O bağ uzunlukları 2.269(7)-2.433(7) Å, bağ açıları 69.8(3)-140-1(3)° ve koordinasyon su molekülünden gelen oksijen atomu için bağ uzunlukları 2.317(8)-2.345(7) Å, bağ açıları 66.9(3)-151.5(3)° olarak hesaplanmıştır. En yakın Ho-Hoⁱ moleküller arası bağ uzunlukları ise 9.040 Å aralığında değişmektedir. Bütün bağ uzunlukları ve bağ açıları göz önüne alındığında literatürde yer alan benzer yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür [43,94].

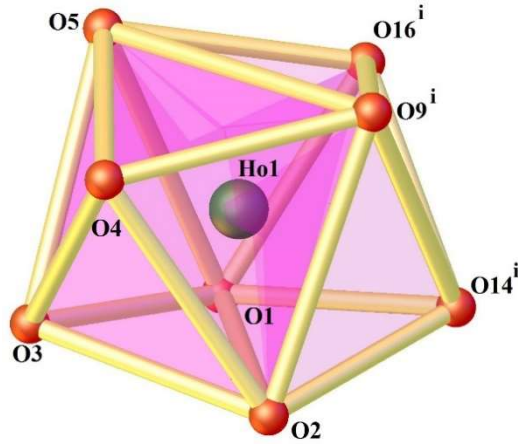
Yapıda 2-stp ligandı üç dişli koordinasyon moduna sahiptir. İki Ho^{III} iyonu, 2-stp ligandının iki tane iki dişli karboksilat grubu ve bir tane tek dişli sülfonat grubu ile bağlanmıştır. Ho^{III} iyonu karboksilat grubundan gelen O3 atomu ve sülfonat grubundan gelen O4 atomu ile bağlanarak yedi üyeli halka formuna sahip olur. Her bir Ho^{III} atomu dört adet 2-stp ligandı ile bağlanmıştır.

Kristal yapıda, Ho^{III} atomları iki adet 2-stp ligandı bağlanarak sonsuz zincirler oluşturmaktadır. Bu zincirler O-H...O hidrojen bağları ile paketlenerek *a*-eksenine dik *bc*-düzleminde uzanan üç boyutlu yapıyı oluşturular. Kristal yapıdaki serbest 4,4'-bipy ligandı üç boyutlu yapıdaki kanallar arasında yer alır (Şekil 4.19). 4,4'-bipy ve 2-stp

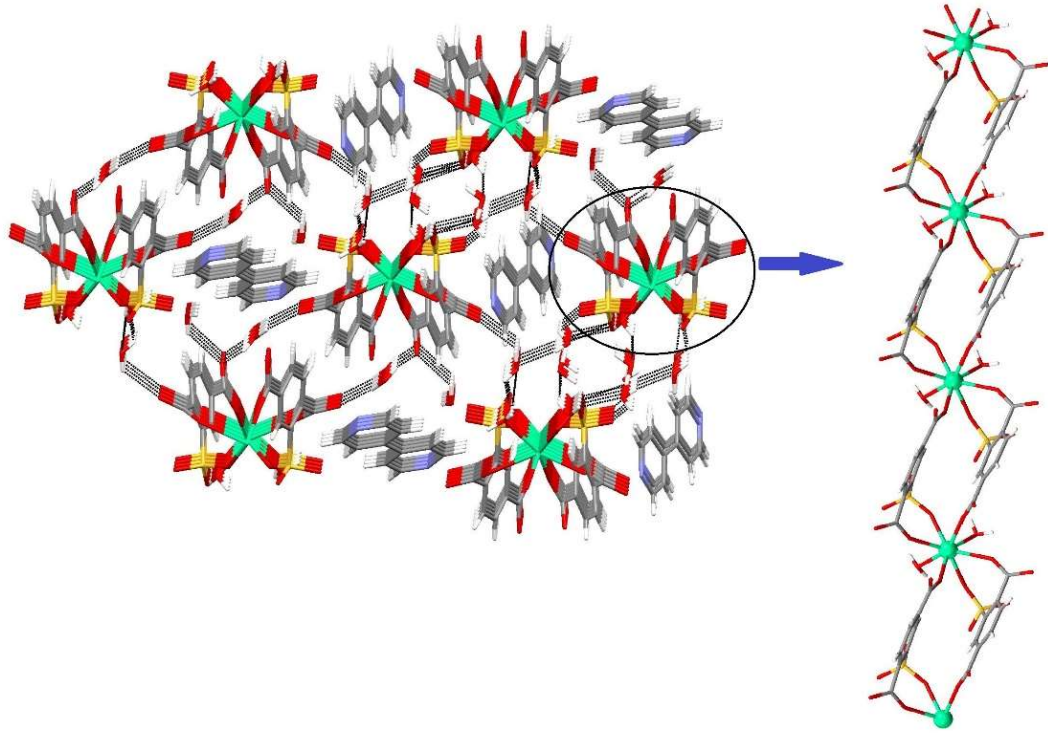
ligandlarının halkaları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur.



Şekil 4.17: BC6 kompleksinin ORTEP görünümü. [Simetri kodları: (i) 1+x, y, z; (ii) 1-x, 1-y, 1-z, (iii) -1+x,y,z]



Şekil 4.18: BC6 kompleksinin polihedron görünümü.



Şekil 4.19: BC6 kompleksinin paketlenmiş yapısı.

Tablo 4.16: BC6 kompleksine ait kristalografik veriler.

Kırınım metre	Xcalibur Eos	
X-ışını ve dalgaboyu (MoK α), (Å)	0.71073	
Kristalin şekli	Blok	
Kristalin boyutları	0.18×0.37×0.69	
Kristalin rengi	Turuncu	
Molekülün kapalı formülü	C ₂₆ H ₂₈ HoN ₂ O ₂₁ S ₂	
Molekülün kütlesi (g.mol ⁻¹)	933.55	
Kristal sistemi	Triklinik	
Uzay grubu	P-1	
Birim hücre parametreleri	a= 9.0401(8) Å	α = 78.971(8)°
	b= 10.2829(10) Å	β = 77.869(7)°
	c= 18.8303(17) Å	γ = 80.301(8)°
Birim hücre hacmi (Å ³)	1664.7(3)	
Birim hücredeki molekül sayısı	2	
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.862	
μ (mm ⁻¹)	2.595	
θ_{\min} - θ_{\max}	3.15°-26.38°	
h, k, l aralığı	-10≤h≤11, -11≤k≤12, -20≤l≤23	
Ölçülen yansıma sayısı	11640	
Bağımsız yansıma sayısı	6400 [R _{int} =0.070]	
Gözlenen yansıma sayısı	4919 [I>2 σ (I)]	
İncelenen parametre sayısı	462	
S	1.006	
R ₁	0.0595	
wR ₂	0.1984	

Tablo 4.17: BC6 kompleksi için Ho atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasında seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

Bağ Uzunlukları			
Ho(1)-O(1)	2.317(8)	Ho(1)-O(5)	2.269(7)
Ho(1)-O(2)	2.345(7)	Ho(1)-O(9) ⁱ	2.350(7)
Ho(1)-O(3)	2.433(7)	Ho(1)-O(14) ⁱ	2.415(7)
Ho(1)-O(4)	2.387(7)	Ho(1)-O(16) ⁱ	2.328(7)
Bağ Açılımları			
O(1)-Ho(1)-O(2)	95.8(3)	O(5)-Ho(1)-O(3)	77.8(3)
O(1)-Ho(1)-O(3)	67.5(3)	O(5)-Ho(1)-O(4)	80.2(3)
O(1)-Ho(1)-O(4)	137.3(3)	O(5)-Ho(1)-O(9) ⁱ	101.7(3)
O(1)-Ho(1)-O(9) ⁱ	151.5(3)	O(5)-Ho(1)-O(14) ⁱ	145.6(3)
O(1)-Ho(1)-O(14) ⁱ	76.4(3)	O(5)-Ho(1)-O(16) ⁱ	74.2(2)
O(1)-Ho(1)-O(16) ⁱ	80.3(3)	O(9)-Ho(1)-O(3)	140.1(3)
O(2)-Ho(1)-O(3)	74.5(3)	O(9)-Ho(1)-O(4)	70.8(3)
O(2)-Ho(1)-O(4)	73.5(3)	O(9)-Ho(1)-O(14) ⁱ	79.5(3)
O(2)-Ho(1)-O(5)	146.9(3)	O(14)-Ho(1)-O(3)	123.1(2)
O(2)-Ho(1)-O(9) ⁱ	88.5(3)	O(16)-Ho(1)-O(2)	138.9(3)
O(2)-Ho(1)-O(14) ⁱ	66.9(3)	O(16)-Ho(1)-O(3)	136.9(3)
O(4)-Ho(1)-O(3)	69.8(3)	O(16)-Ho(1)-O(4)	134.4(3)
O(4)-Ho(1)-O(14) ⁱ	130.5(3)	O(16)-Ho(1)-O(9) ⁱ	78.2(3)
O(5)-Ho(1)-O(1)	90.0(3)	O(16)-Ho(1)-O(14) ⁱ	75.5(2)

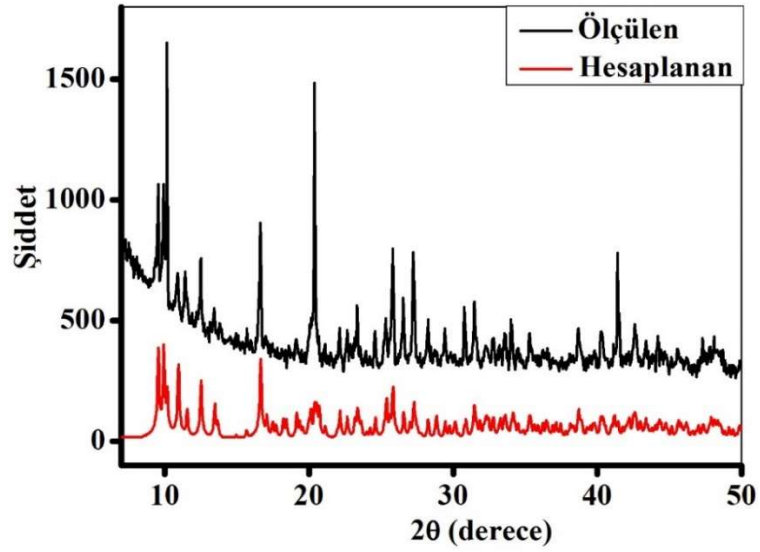
Tablo 4.18: BC6 kompleksine ait H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°), atomların konumları ve π - π etkileşimleri.

D-H\cdotsA	D-H	H\cdotsA	D\cdotsA	D-H\cdotsA
O(1)-H(1A) \cdots O(19) ⁱⁱ	0.85	2.03	2.753(10)	143
O(1)-H(1B) \cdots O(18) ⁱⁱⁱ	0.85	2.04	2.643(9)	127
O(2)-H(2A) \cdots O(20) ^{iv}	0.85	2.23	2.701(11)	115
O(2)-H(2B) \cdots O(17) ^v	0.85	2.03	2.724(9)	138
O(17)-H(17A) \cdots O(8) ^{vi}	0.85	2.08	2.730(10)	133
O(17)-H(17B) \cdots O(15)	0.85	2.17	2.724(8)	122
O(18)-H(18A) \cdots O(17)	0.85	1.99	2.782(7)	155
O(18)-H(18B) \cdots O(12) ^{vii}	0.85	2.13	2.680(10)	122
O(19)-H(19A) \cdots O(13) ⁱⁱⁱ	0.85	2.29	2.849(9)	124
O(19)-H(19B) \cdots O(1) ^{vi}	0.85	2.37	2.753(10)	108
O(19)-H(19B) \cdots O(13) ^{vi}	0.85	2.49	2.812(10)	104
O(20)-H(20A) \cdots O(11) ⁱⁱⁱ	0.85	2.13	2.731(11)	128
O(20)-H(20B) \cdots O(7) ^{iv}	0.85	2.21	2.728(13)	119
O(21)-H(21A) \cdots O(11) ^{viii}	0.85	1.77	2.288(11)	161
O(21)-H(21B) \cdots O(6) ^{ix}	0.85	1.91	2.754(10)	169
Cg(I)\cdotsCg(J)		Cg(I)\cdotsCg(J)		
Cg(2) \cdots Cg(3) ⁱⁱⁱ		3.847(8)		
Cg(2) \cdots Cg(3)		3.847(8)		
Y-X\cdotsCg(I)	Y-X	X\cdotsCg	Y\cdotsCg(I)	Y-X\cdotsCg(I)
C8-O10 \cdots Cg(2)	1.293(15)	3.998(10)	3.500(12)	58.5(6)
C8-O10 \cdots Cg(4)	1.293(15)	3.802(11)	4.805(12)	135.1(7)
S2-O12 \cdots Cg(3) ^x	1.430(9)	3.589(11)	4.772(7)	139.9(5)

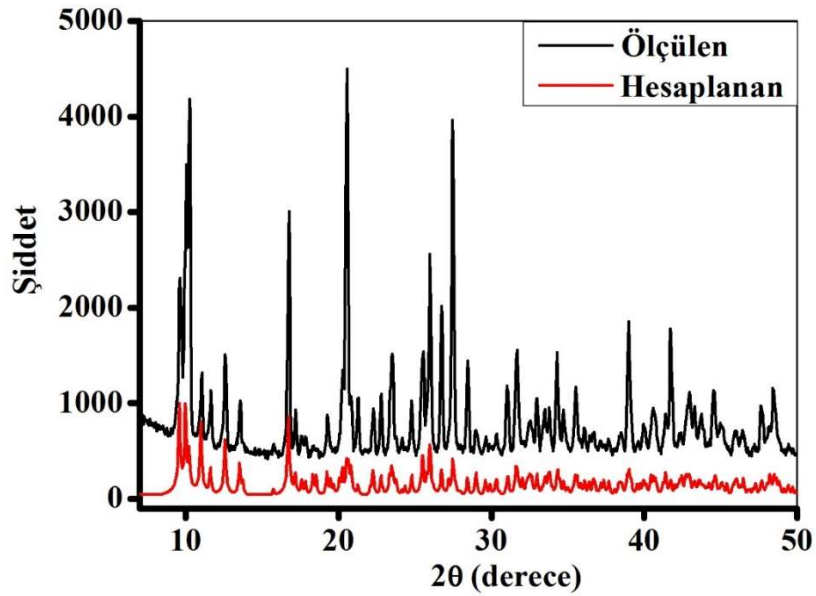
Simetri Kodları: (i) [1+x, y, z]; (ii) [x, 1+y, z]; (iii) [1-x, 1-y, 1-z]; (iv) [1-x, 2-y, 1-z]; (v) [1+x, 1+y, z]; (vi) [x, -1+y, z]; (vii) [-x, 1-y, 1-z]; (viii) [-1+x, y, z]; (ix) [-1+x, y, z]; (x) [x, y, -1+z]; Cg(2) [C(10)-C(11)-C(12)-C(13)-C(14)-C(15)]; Cg(3) [N(1)-C(17)-C(18)-C(19)-C(20)-C(21)]; Cg(4) [N(2)-C(22)-C(23)-C(24)-C(25)-C(26)]

4.2 Komplekslerin Toz Kristal Ölçümleri

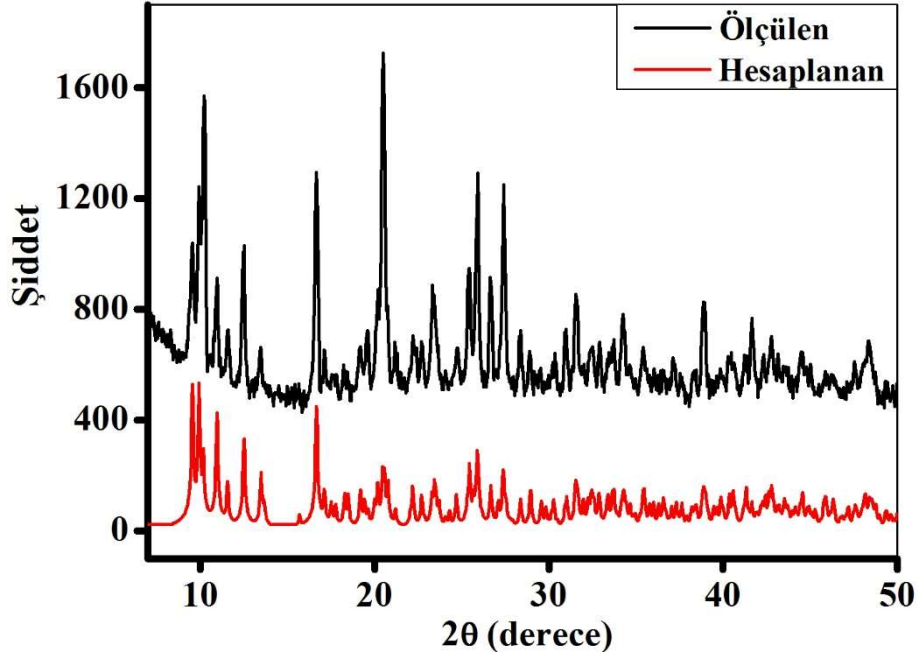
Toz kristal x-ışınları kırınımı ölçümleri sentezlenen malzemelerin saf olup olmadığını kontrol etmek amacıyla yapılmıştır. Toz kristal ölçümünden elde edilen grafikler, “ölçülen” olarak ve Mercury bilgisayar programı kullanılarak tek kristal yapı çözümünden elde edilen grafikler, “hesaplanan” olarak isimlendirilmiştir. Grafikler karşılaştırmalı olarak aşağıda verilmiştir (Şekil 4.20-4.25).



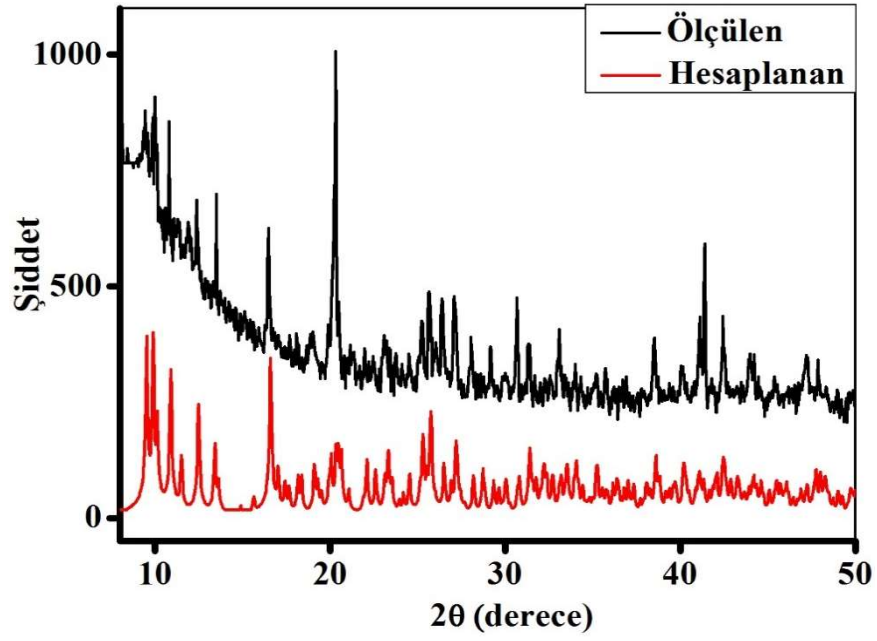
Şekil 4.20: BC1 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.



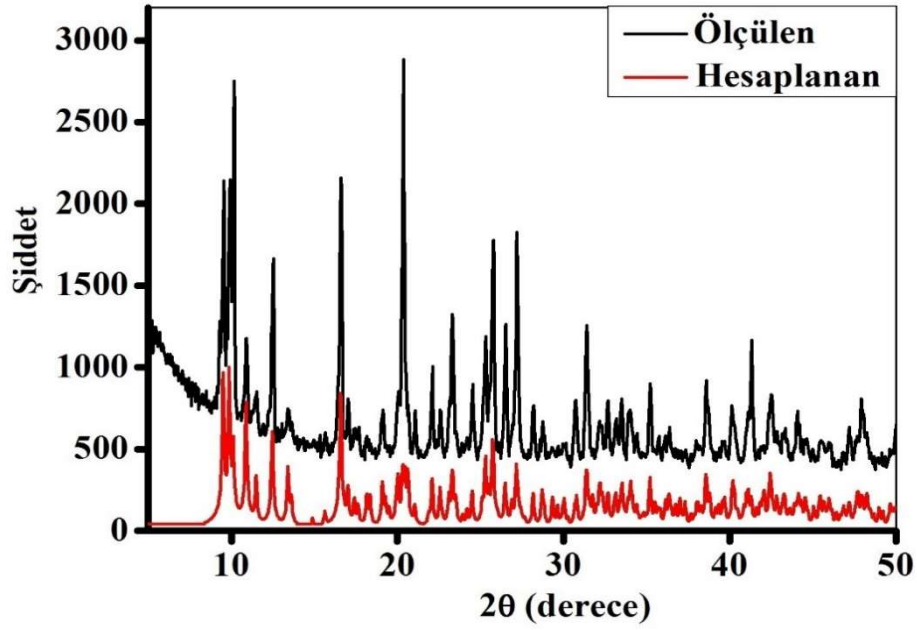
Şekil 4.21: BC2 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.



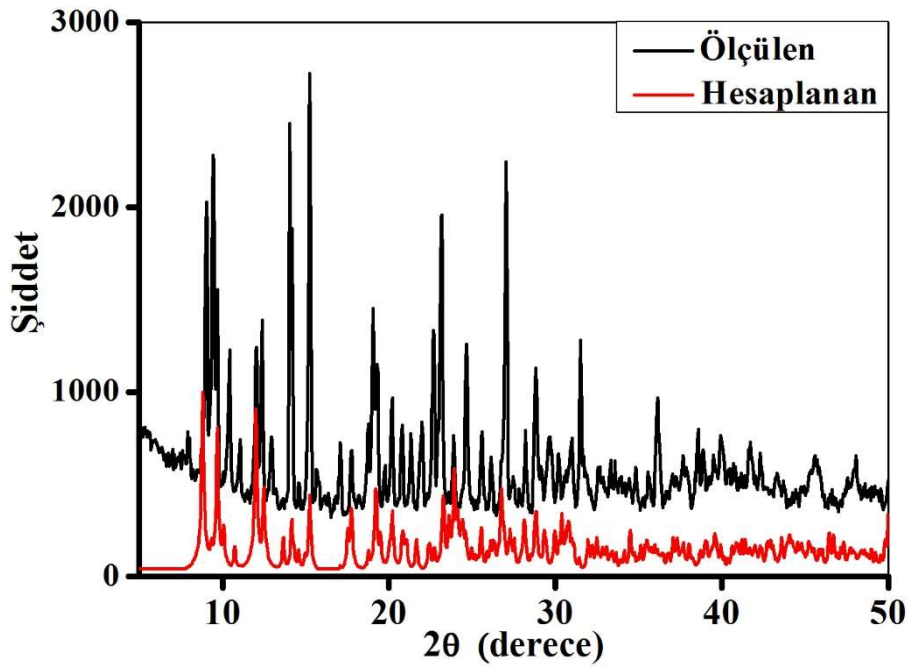
Şekil 4.22: BC3 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.



Şekil 4.23: BC4 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.



Şekil 4.24: BC5 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.



Şekil 4.25: BC6 kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.

Grafikler incelendiğinde; tüm komplekslerde ölçülen ve hesaplanan piklerin uyumlu olduğu görülmektedir. Gözlenen piklerin uyumlu olması incelenen komplekslerin saf olduğunu göstermektedir.

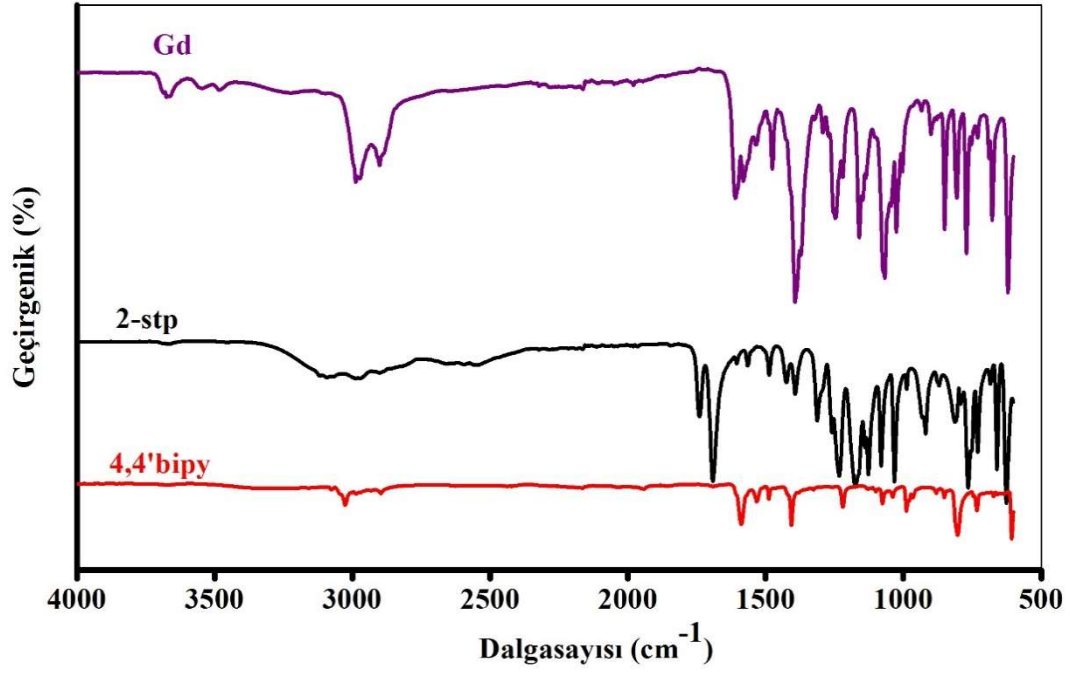
4.3 Komplekslerin IR Spektrumları

IR Spektrumlarındaki kaymaları görmek amacı ile sırasıyla 2-stp, 4,4-bipy ve lantanit içeren komplekslerin spektrumları ayrı ayrı alınmıştır. Tüm örneklerin IR titreşimleri Tablo 4.19’ da ayrıntılı olarak yazılmış ve karşılaştırılmıştır. Komplekslere ait IR spektrumlarının karşılaştırmalı grafikleri ise sırasıyla Şekil 4.26-4.31’ de verilmiştir.

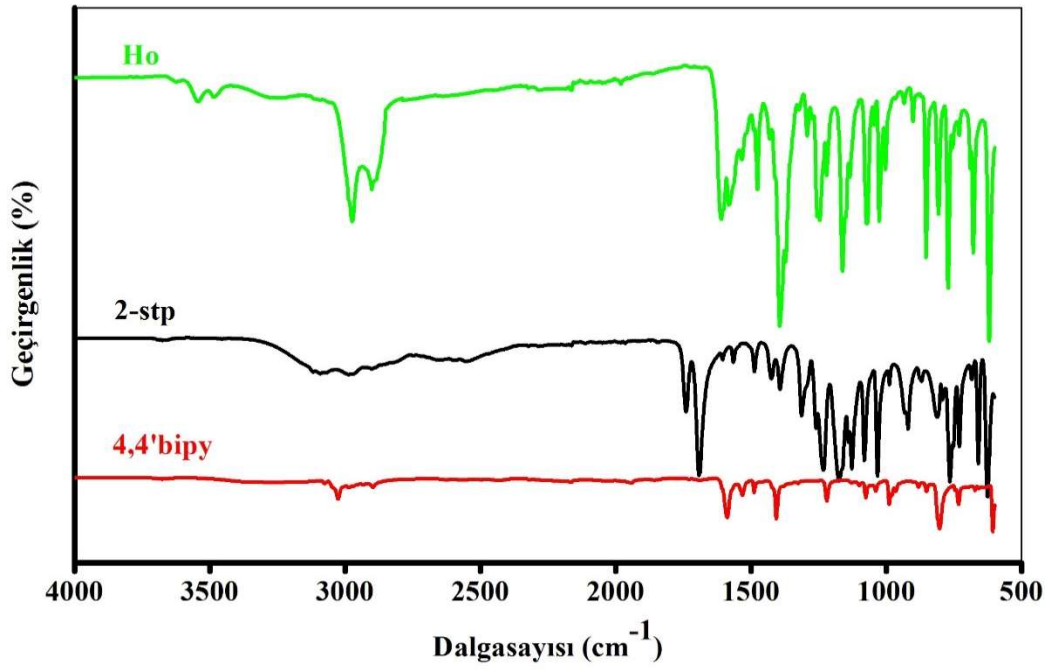
Serbest ligandların ve komplekslerin IR spektrumu incelendiğinde, 2-stp ve 4,4'-bipy ligandı ile komplekslerin titreşim pikleri arasında karşılaştırıldığında tek kristal yapı analizi ile uyumludur. 3282-3543 cm^{-1} ’ de gözlenen geniş pikler koordine su molekülünden gelen $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1740-2987 cm^{-1} bölgesinde meydana gelen güçlü titreşim pikleri 2-stp ligandının COOH ve SO₃H protonlaşmamış gruplarının titreşim pikleridir [97]. 1575-1581 cm^{-1} de oluşan şiddetli pikler $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ve 1385-1396 cm^{-1} de oluşan şiddetli pikler $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ karboksilat gruplarının titreşimlerinden kaynaklanır. ν_{as} ve ν_{s} titreşim pikleri arasında meydana gelen 179-194 cm^{-1} lik farklar karboksilat gruplarının şelat modunda metal ile koordine olduğunu göstermektedir [26]. SO₃ gruplarının gerilme titreşimleri 1292-1025 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir [37]. Koordine olmamış 4,4'-bipy moleküllerinden kaynaklanan titreşim pikleri 619-621 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir [25,98].

Tablo 4.19: 2-stp, 4,4-bipy ve komplekslere ait IR ölçüm verileri.

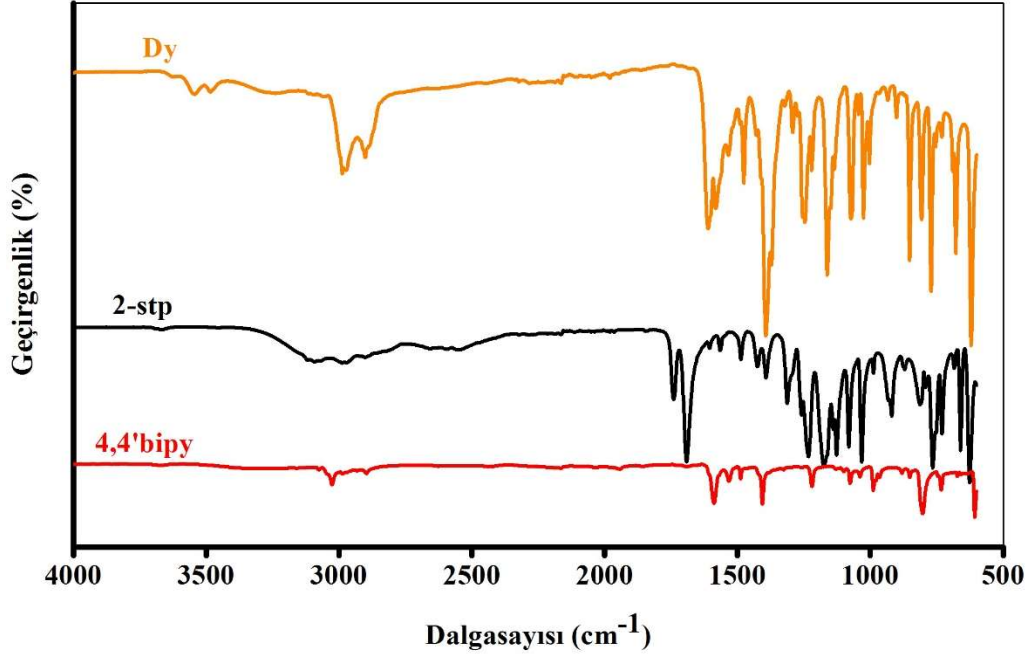
	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{COOH}, \text{SO}_3\text{H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{C-H})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $-\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
2-stp		2988-1691	1565	1392	1312-1032		
4,4-bipy						615	
BC1	3460	2987-2901	1581	1393	1291-1026	621	188
BC2	3542	2980-2892	1581	1394	1292-1025	620	187
BC3	3543	2985-2887	1582	1393	1292-1025	620	189
BC4	3488	2987-2901	1577	1393	1292-1027	619	184
BC5	3282	2973-2900	1579	1385	1291-1025	619	194
BC6	3460	1740-1690	1575	1396	1290-1026	621	179



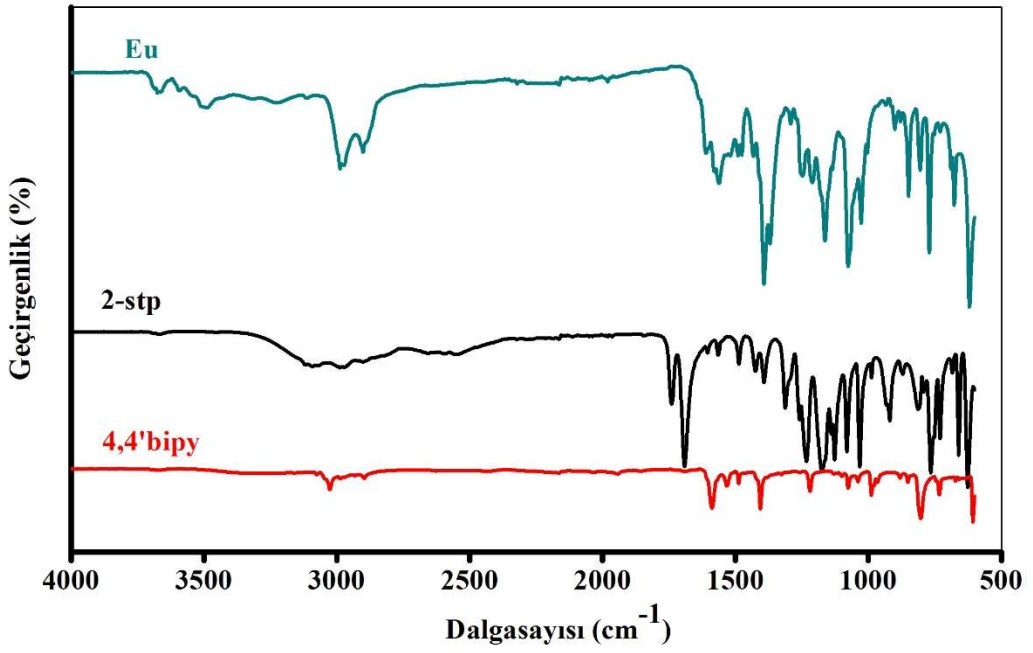
Şekil 4.26: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC1 kompleksinin IR spektrumları.



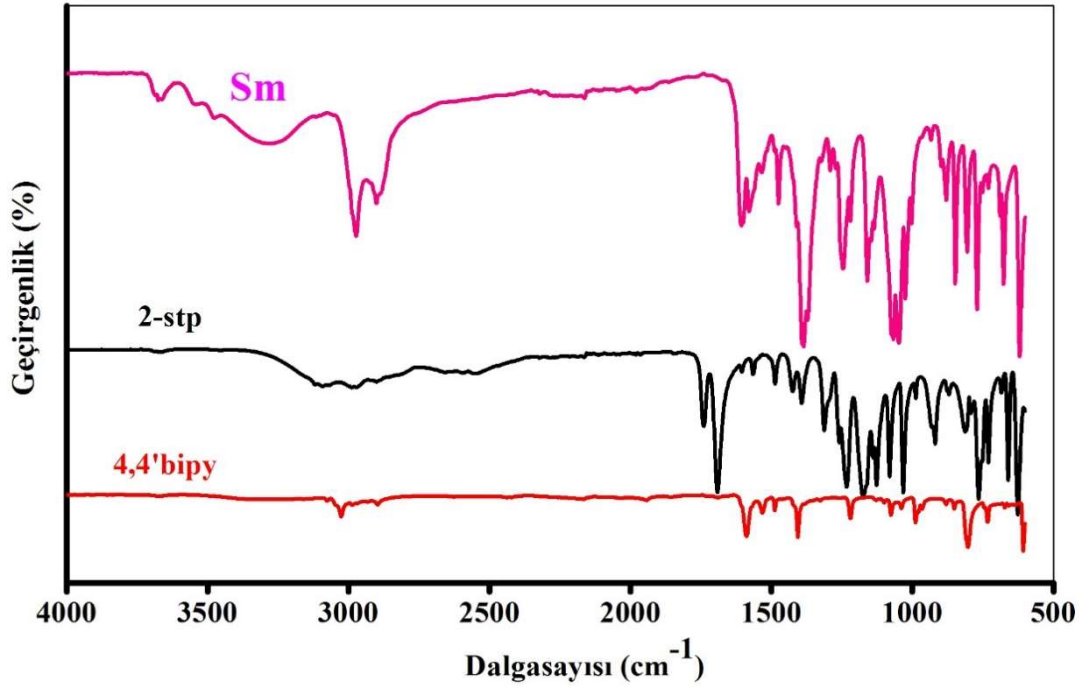
Şekil 4.27: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC2 kompleksinin IR spektrumları.



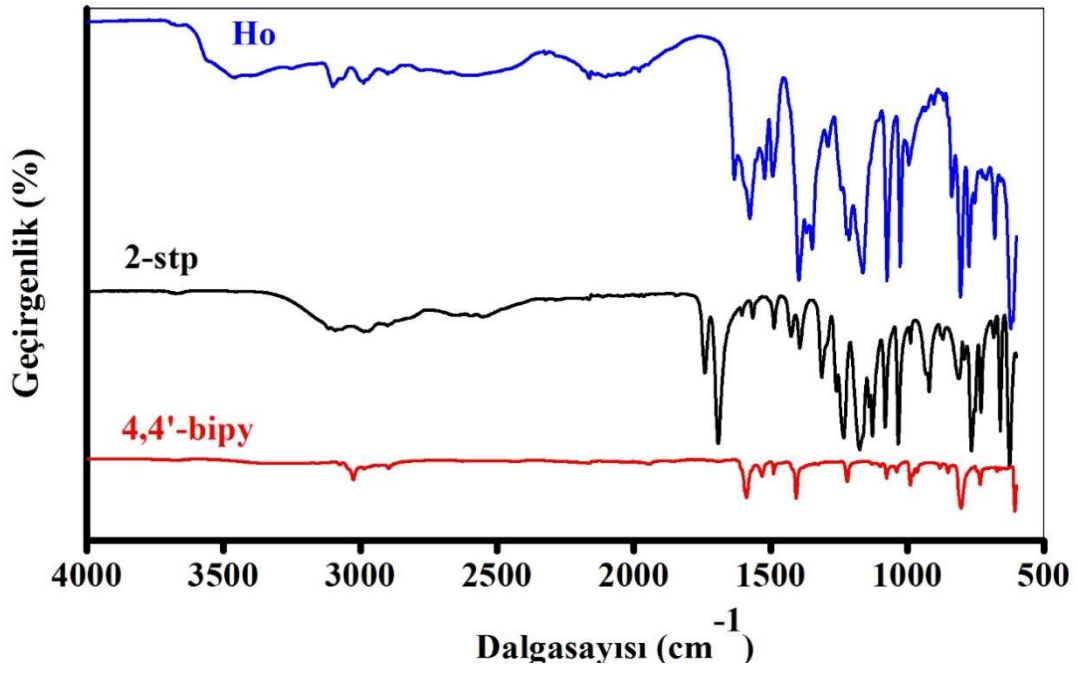
Şekil 4.28: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC3 kompleksinin IR spektrumları.



Şekil 4.29: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC4 kompleksinin IR spektrumları.



Şekil 4.30: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC5 kompleksinin IR spektrumları.



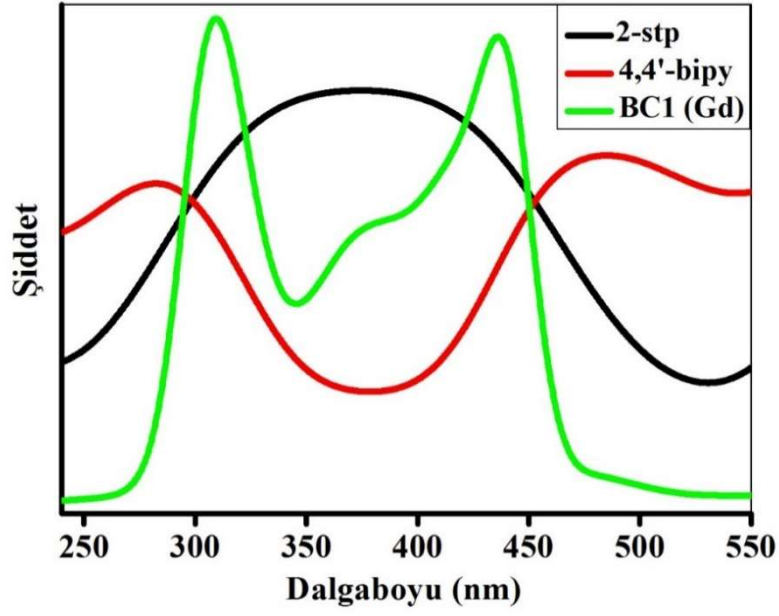
Şekil 4.31: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC6 kompleksinin IR spektrumları.

4.4 Komplekslerin UV Spektrumu Ölçümleri

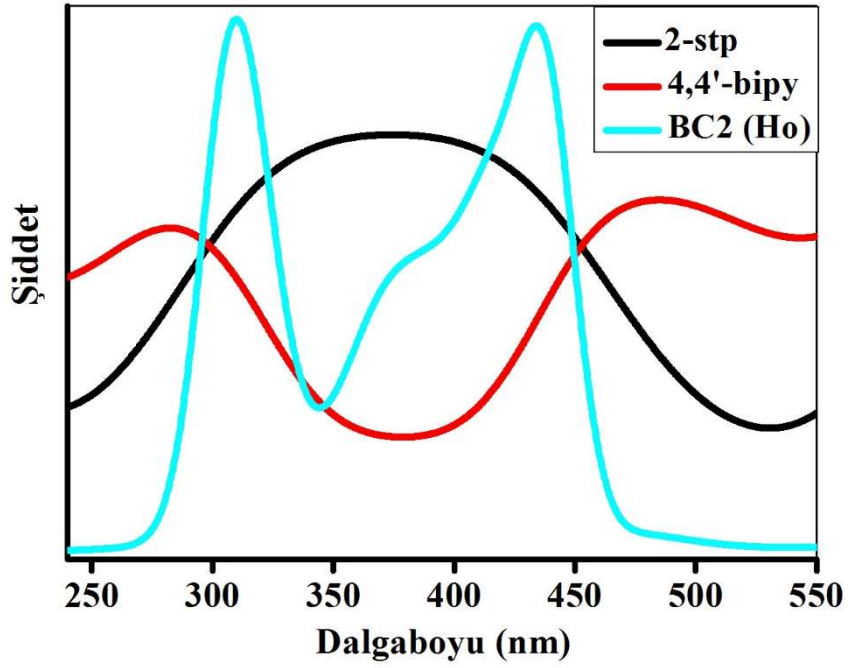
2-stp 4,4'-bipy serbest ligandlarının ve BC1-BC6 komplekslerinin ve UV-görünür bölge soğurma spektrumları katı halde 240-550 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüştür. Elde edilen veriler serbest ligandlar ile karşılaştırılarak Şekil 4.32-4.37' de ve Tablo 4.20' de analiz edilmiştir. 2-stp ligandı için tek bir soğurma bandı gözlenmiş ve bant maksimumu 375nm dalgaboyu değerinde elde edilmiştir. 4,4'-bipy ligandı için 280 ve 483 nm dalgaboylarında iki soğurma bandı gözlenmiştir. 280 nm dalgaboyunda meydana gelen soğurma bandı muhtemelen piridin halkalarının singlet-singlet $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır. 375 ve 483 nm dalgaboylarında gözlenen soğurma bandları ise muhtemelen serbest ligandlardan $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır [99,100]. Komplekslerin soğurma spektrumları incelendiğinde ligandların maksimum piklerine göre hafif kaymalar gözlenmiştir.

Tablo 4.20: 2-stp, 4,4'-bipy ve komplekslere ait UV ölçüm verileri.

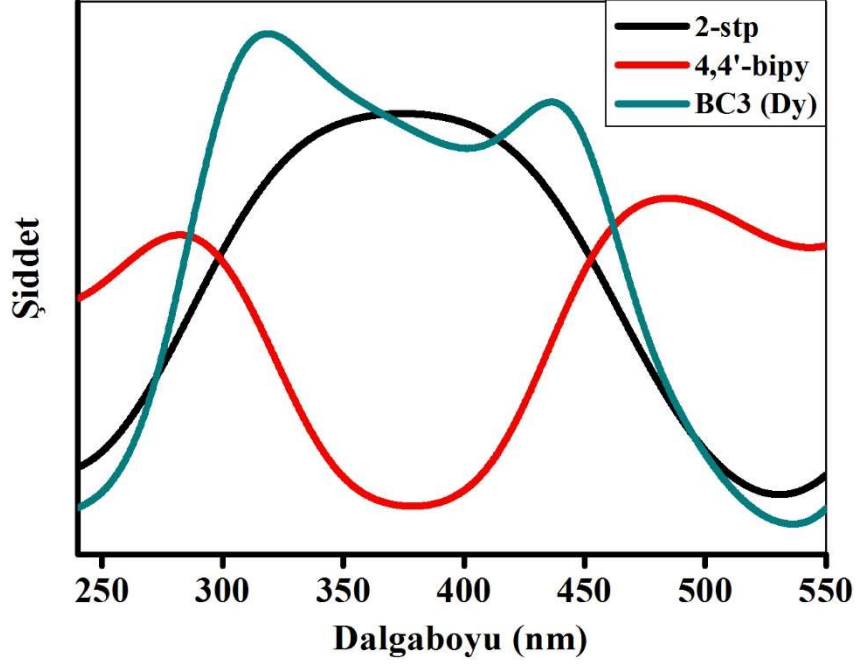
	λ_{maks}	λ_{maks}
2-stp	375	
4,4'-bipy	280	483
BC1	308	435
BC2	309	434
BC3	318	436
BC4	311	430
BC5	301	449
BC6	308	435



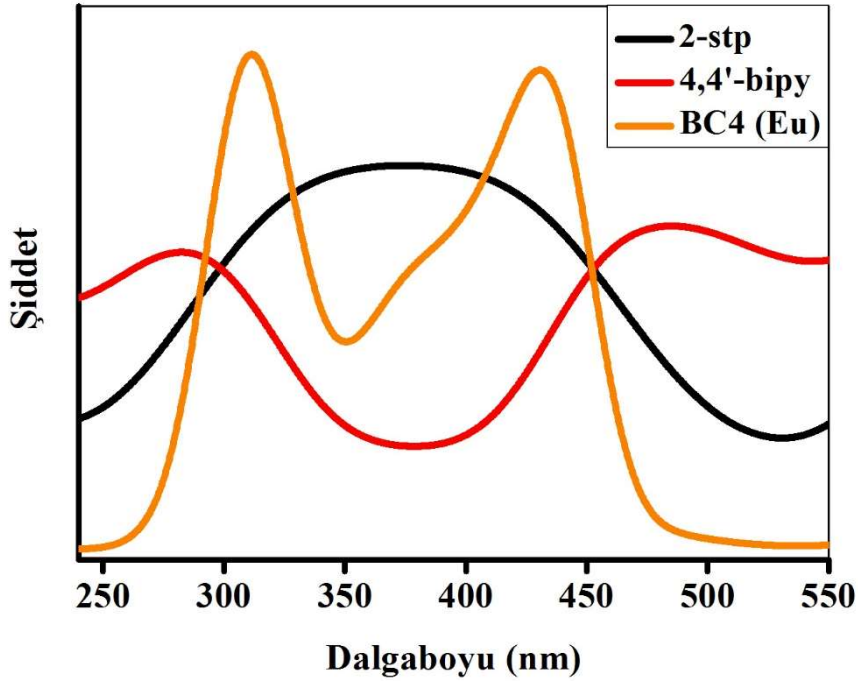
Şekil 4.32: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC1 kompleksinin UV spektrumları.



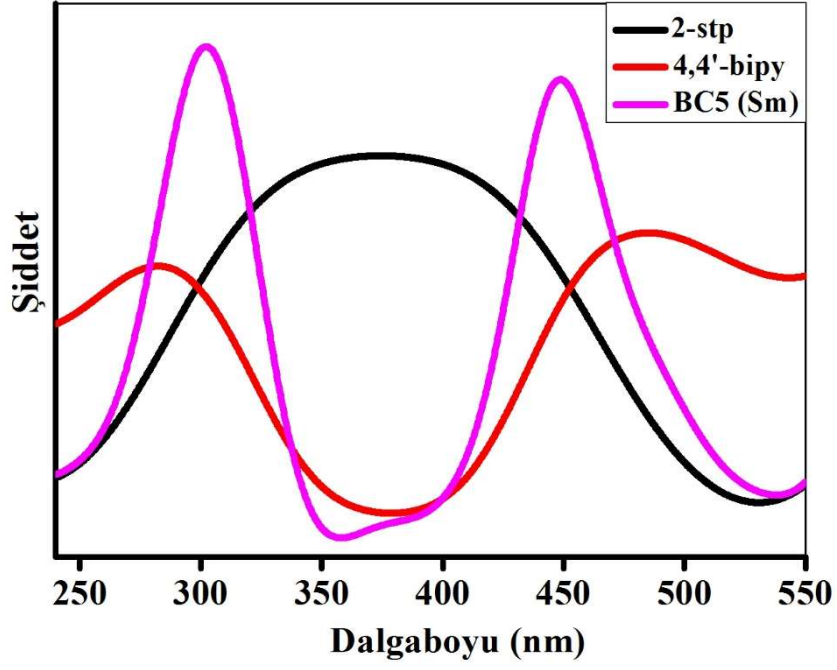
Şekil 4.33: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC2 kompleksinin UV spektrumları.



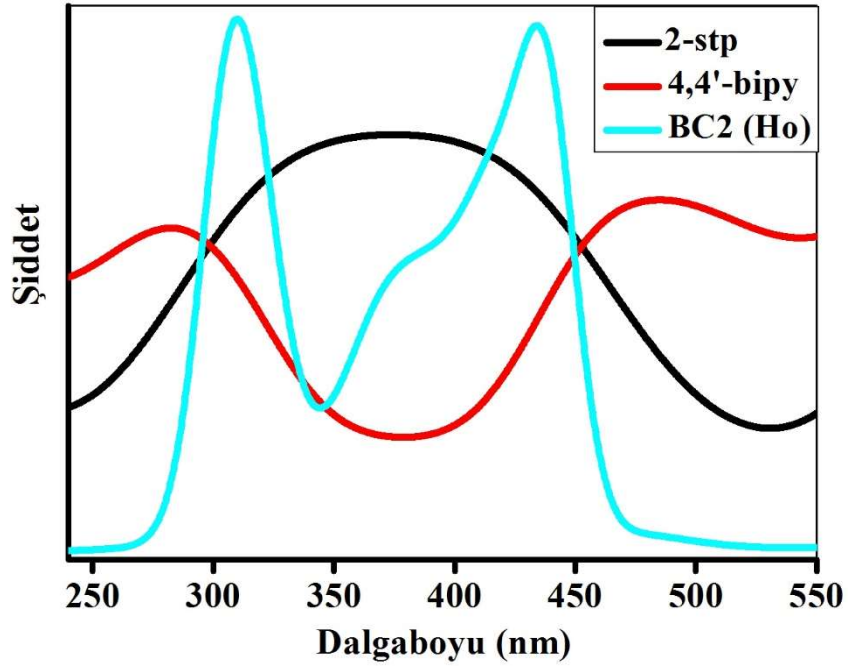
Şekil 4.34: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC3 kompleksinin UV spektrumları.



Şekil 4.35: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC4 kompleksinin UV spektrumları.



Şekil 4.36: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC5 kompleksinin UV spektrumları.



Şekil 4.37: 2-stp ve 4,4'-bipy ligandları ile BC6 kompleksinin UV spektrumları.

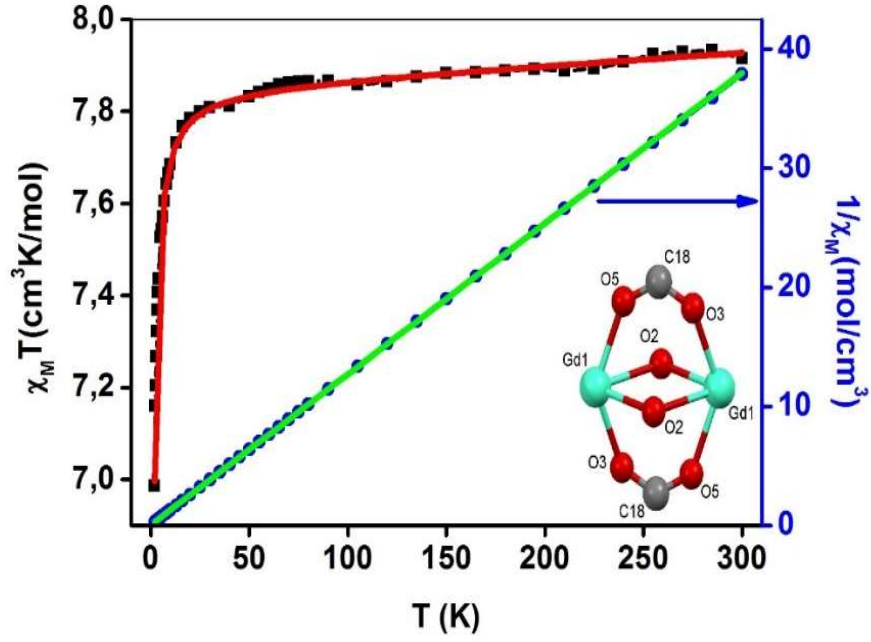
4.5 Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi

4.5.1 BC1 (Gd) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

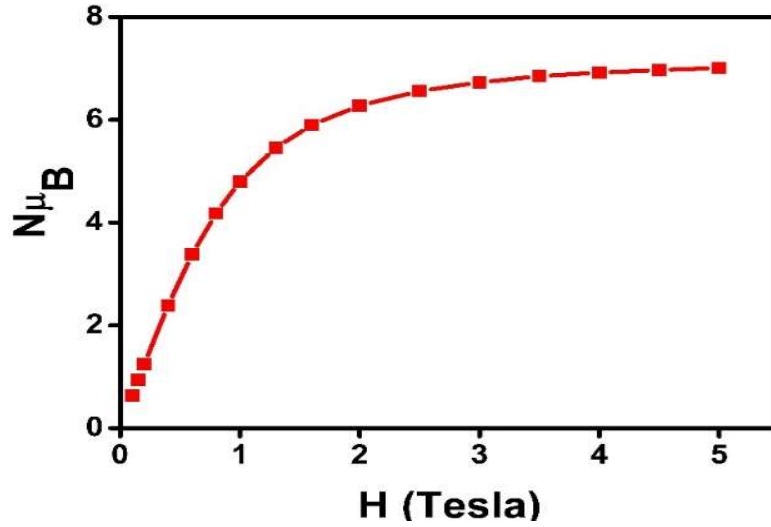
BC1 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.9-300 K aralığında yapılmıştır ve sıcaklığa karşı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafikleri Şekil 4.38’ de verilmiştir. 2K sıcaklığında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri ise Şekil 4.39’ da görülmektedir.

BC1 kompleksi için 300 K de $\chi_M T$ değeri $7.91 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer oda sıcaklığında tek bir yalıtılmış Gd^{III} iyonu için $S=7/2$, $L=0$, $^8S_{7/2}$, $g=2$) beklenen değer olan $7.88 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ değerine oldukça yakındır. Sıcaklık 300 K’ den soğutuldukça $\chi_M T$ aşamalı olarak azalmaktadır. 20 K’ e ulaşıldığında $7.78 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ olmaktadır. 20 K den daha aşağı sıcaklık değerlerine doğru inildiğinde $\chi_M T$ eğrisinde keskin bir düşme görülmektedir ve 1.9 K sıcaklığında $6.98 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ değerini almaktadır (Şekil 4.38). Grafikte gözlenen bu özellik Gd^{III} iyonları arasındaki zayıf antiferromanyetik etkileşimden kaynaklanmaktadır.

Tamamlayıcı karakterizasyon olarak 2 K sıcaklığında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçülmüştür (Şekil 4.39). Dış alan artırıldığında, mıknatıslanma düzenli olarak artmaktadır ve 5 Tesla dış manyetik alan değerinde $7 N_{\mu_B}$ doyum değerine ulaşır. Bu sonuç Gd^{III} iyonu için yörünge katkısının olmadığını, saf spin etkisinde olduğunu ve taban durumu için terim simgesinin $S_{7/2}$ olduğunu gösterir.



Şekil 4.38 BC1 kompleksinin sıcaklığa bağlı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafiği. [Kırmızı düz çizgi eşitlik (4.1) ile elde edilen fit grafiğini ve yeşil düz çizgi eşitlik (4.2) ile elde edilen fit grafiğini gösterir.]



Şekil 4.39: BC1 kompleksinin 2 K' de manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.

BC1 kompleksi için manyetik alınganlığın ifadesi iki farklı eşitlikten elde edilebilir. Gd^{III} için yörünge katkısının olmaması nedeniyle manyetik alınganlık ifadesi izotropik spin hamiltonyeni ile ifade edilir ve $H = -J_{EX} \hat{S}_{Gd1}$. \hat{S}_{Gd2} ($S_{Gd1} = S_{Gd2} = 7/2$) kullanılarak eşitlik 4.1 [15,101,102] türetilir.

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k} \left[\frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \right] + TIP \quad (4.1)$$

burada; g: Spektroskopik yarıma faktörü, μ_B : Bohr manyetonu, TIP: Sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma parametrelerini ifade eder.

Ayrıca Curie – Weiss eşitliği kullanılarak komplekse ait manyetik alınganlık ifadesi eşitlik 4.2 gibi ifade edilebilir.

$$\chi_M = \frac{C}{(T-\theta)}, \quad \theta = \frac{2zS_{12}S(S+1)}{3k} \quad (4.2)$$

burada, z: En yakın komşu sayısı, S_{12} : En yakın komşular arası değiş-tokuş etkileşim sabiti ve S: Spin kuantum sayısını ifade eder.

BC1 kompleksi için Eşitlik 4.1 ile verilen Heisenberg spin hamiltonyenine göre (kırmızı çizgi) ve Eşitlik 4.2 ile verilen Curie-Weiss yasasına göre (yeşil çizgi) hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur. Tablo 4.21 ile verilen manyetik parametrelerden negatif θ ve küçük-negatif J değerleri Gd iyonları arasındaki etkileşimin antiferromanyetik olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.21: BC1 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.

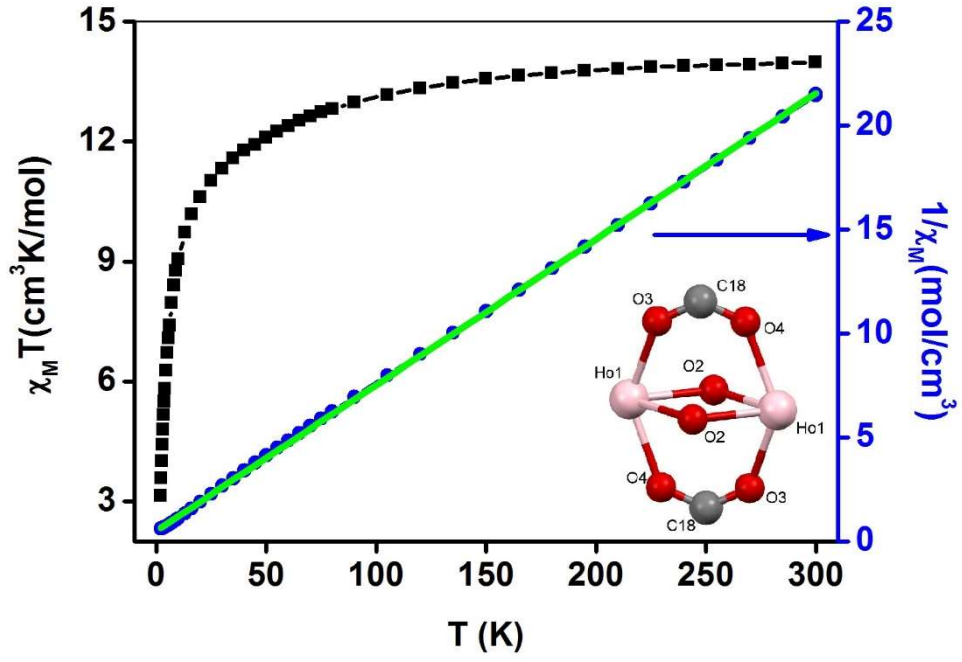
Heisenberg Modeli					
Kompleks	Ln...Ln	J	g	Kaynak	
{[Gd(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)].(H ₂ O)} _n	3.994	-0.02	1.99	Tez çalışması	
{[Gd ₂ (BTC) _{1.5} (H ₂ O)].(DMSO)}	3.976	-0.028	1.968	[20]	
{[Gd(bptcH) _{1.5} (H ₂ O) ₂].(H ₂ O)} _n	3.933	-0.04	2.003	[16]	
{[Gd ₂ (ClH ₂ CCOO) ₆ (bipy) ₂]}	3.990	-0.020	2.00	[93]	
Curie – Weiss Modeli					
Kompleks	Ln...Ln	C (cm³Kmol⁻¹)	θ (K)	S₁₂	Kaynak
{[Gd(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)].(H ₂ O)} _n	3.994	7.87	-0.23	-0.237	Tez çalışması
{[Gd ₂ (valdien) ₂ (NO ₃) ₂]}	3.811	7.88			[103]
{[Gd ₆ (L) ₂ (LH) ₂ (μ ₃ OH) ₄][MeOH] ₄ [H ₂ O] ₄ [Cl] ₄ ·8H ₂ O·2CH ₃ OH}	3.674	7.90	-1.5		[104]
{[Gd ₆ (OH) ₈ (suc) ₅ ·(H ₂ O) ₂] _n ·4nH ₂ O}	3.655	7.91	-2.15		[105]

4.5.2 BC2 (Ho) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

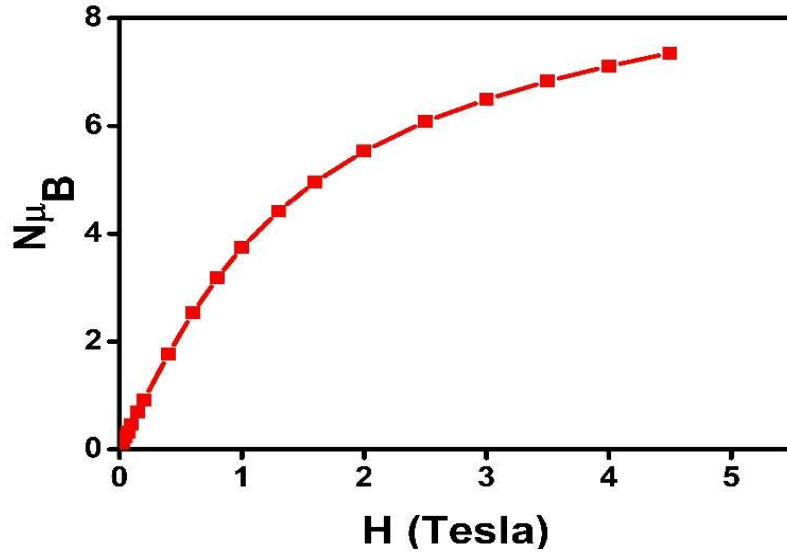
BC2 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.9-300 K aralığında yapılmıştır ve sıcaklığa karşı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafikleri Şekil 4.40' da verilmiştir. 2K sıcaklığında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri ise Şekil 4.41' de görülmektedir.

BC2 kompleksi için 300K de $\chi_M T$ değeri $13.94 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer oda sıcaklığında yalıtılmış tek bir Ho^{III} iyonu için ($S=2, L=6, ^5I_8, g_J=5/4$) beklenen değer olan $14.07 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ değerine oldukça yakındır. Sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık değeri $\chi_M T$ 300 K den soğutuldukça $3.14 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ minimum değerine ulaşmaktadır. Düşük sıcaklıklara inildikçe manyetik alınganlık değerlerinde meydana gelen bu düşüş üç temel sebepten oluşabilir; (i) Ln^{III} iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşme, (ii) kristal alan etkisi ile birlikte stark alt seviyelerinin termal olarak azalması (iii) Ln^{III} iyonlarındaki büyük manyetik anizotropi etkisi [106,107]. BC2 kompleksinde tüm bu katkılar birleşmiş olduğundan, nicel olarak her birinden gelen katkıyı birbirinden ayırmak oldukça zordur.

Tamamlayıcı karakterizasyon olarak manyetik alana bağlı mıknatıslanma 2 K sıcaklık değerinde ölçülmüştür (Şekil 4.41). Dış alan artırıldığında, mıknatıslanma yavaşça ve lineer olarak artmaktadır. 4.5 Tesla dış alan değerinde mıknatıslanma $7.35 N_{\mu_B}$ değerine ulaşır. Bu değer her bir Ho^{III} iyonu için doyum mıknatıslanmasının beklenen değeri olan $10 N_{\mu_B}$ ($g_J \times J = 5/4 \times 8 = 10 N_{\mu_B}$) den küçüktür. Bu durum BC2 (Ho) kompleksi için mıknatıslanmanın, büyük manyetik anizotropi ve/veya düşük enerjili uyarılmış durumlardan dolayı doyuma ulaşamadığını gösterir.



Şekil 4.40: BC2 kompleksinin sıcaklığa bağlı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafiği. [Yeşil düz çizgi eşitlik (4.3) ile elde edilen fit grafiğini gösterir.]



Şekil 4.41: BC2 kompleksinin 2 K' de manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.

Ho^{III} kompleksinin sıcaklığa bağlı $\chi_M T$ davranışı kristal alanından oldukça fazla etkilenmektedir. Düşük simetriye sahip olmasından dolayı Ho^{III} için 27 kristal alan parametresi tanımlanır. Aşırı parametre kullanımından kaçınmak için bu analizde tek kristal alan yarıлма parametresi olan D kullanılır. Ho^{III} için $J=8$ taban durumunun ikinci dereceden kristal alan etkisinden dolayı eksene bağlı $2J+1$ seviyeye ayrılmasına neden olur. Kristal alan etkisine ek olarak BC2 kompleksi içinde, BC1 kompleksi gibi değiş-tokuş etkileşimide dahil edilebilir. Ancak bu durumda aşırı parametreden dolayı uygun fit değerlerine ulaşılamamıştır.

En uygun fit değerlerine Curie-Weiss yasası ile ulaşılmıştır.

$$\chi_M = \frac{C}{(T-\theta)}, \quad \theta = \frac{2zJ_{12}J(J+1)}{3k} \quad (4.3)$$

burada, z : En yakın komşu sayısı, J_{12} : En yakın komşular arası değiş-tokuş etkileşim sabiti ve J : Spin-yörünge etkileşimini ifade eder.

Eşitlik (4.3) kullanılarak, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur (Tablo 4.22). Negatif θ ve J değerleri Ho iyonları arasındaki etkileşimin antiferromanyetik olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.22: BC2 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.

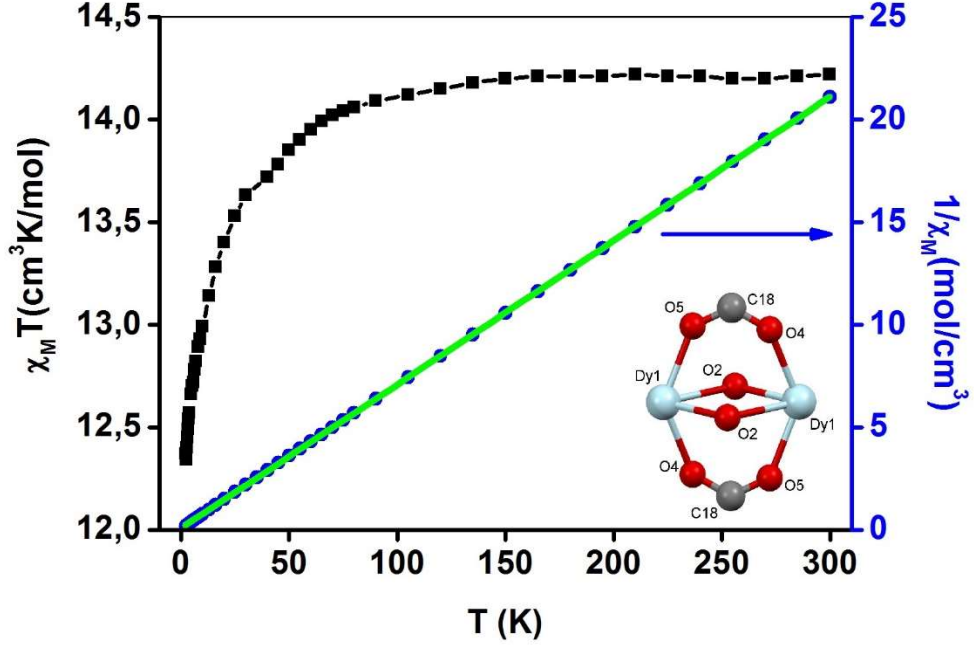
Kompleks	Curie – Weiss Modeli				Kaynak
	Ln...Ln	C (cm ³ Kmol ⁻¹)	θ (K)	J_{12}	
{[Ho(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)].(H ₂ O)} _n	3.889	13.92	-5.80	-0.168	Tez Çalışması
{[Ho(Hcpna)(cpna)(phen)](H ₂ O)} _n	3.914	15.4	-15.9		[2]
{[Ho ₂ (valdien) ₂ (NO ₃) ₂]}	3.754	14.08	-		[103]

4.5.3 BC3 (Dy) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

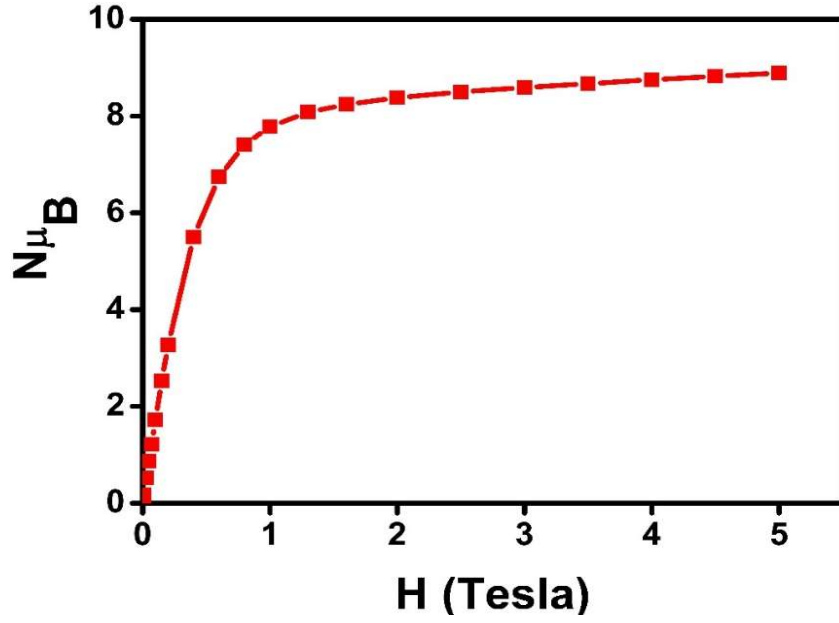
BC3 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.9-300 K aralığında yapılmıştır ve sıcaklığa karşı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafikleri Şekil 4.42' de verilmiştir. 2K sıcaklığında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri ise Şekil 4.43' de görülmektedir.

BC3 kompleksi için 300 K de $\chi_M T$ değeri $14.22 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ elde edilmiştir. Bu değer oda sıcaklığında yalıtılmış tek bir Dy^{III} iyonu için ($S=5/2$, $L=5$, ${}^6\text{H}_{15/2}$, $g_J=4/3$) beklenen değer olan $14.17 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ değerine oldukça yakındır. 300 K den soğutuldukça $\chi_M T$ değeri yavaşça azalır ve 2 K de $12.37 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ minimum değerine ulaşır. Düşük sıcaklıklara inildikçe manyetik alınganlık değerlerinde meydana gelen bu düşüş üç temel sebepten oluşabilir; (i) Ln^{III} iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşme, (ii) kristal alan etkisi ile birlikte stark alt seviyelerinin termal olarak azalması (iii) Ln^{III} iyonlarındaki büyük manyetik anizotropi etkisi [106,107]. Dy^{III} kompleksinde tüm bu katkılar birleşmiş olduğundan, nicel olarak her birinden gelen katkıyı birbirinden ayırmak oldukça zordur.

Tamamlayıcı karakterizasyon olarak manyetik alana bağlı mıknatıslanma 2 K sıcaklık değerinde ölçülmüştür (Şekil 4.43). Dış alan artırıldığında, mıknatıslanma yavaşça ve lineer olarak artmaktadır. 5 Tesla dış alan değerinde mıknatıslanma $8.89 N\mu_B$ değerine ulaşır. Bu değer her bir Dy^{III} iyonu için doyum mıknatıslanmasının beklenen değeri olan $10 N\mu_B$ ($g_J \times J = 4/3 \times 15/2 = 10 N\mu_B$) den küçüktür. Bu durum BC3 kompleksi için mıknatıslanmanın, büyük manyetik anizotropi ve/veya düşük enerjili uyarılmış durumlardan dolayı doyuma ulaşamadığını gösterir.



Şekil 4.42: BC3 kompleksinin sıcaklığa bağlı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafiği. [Yeşil düz çizgi eşitlik (4.3) ile elde edilen fit grafiğini gösterir.]



Şekil 4.43: BC3 kompleksinin 2 K' de manyetik alana bağlı mıknatıslanma grafiği.

Dy^{III} kompleksinin sıcaklığa bağlı χ_{MT} davranışı kristal alanından oldukça fazla etkilenmektedir. Düşük simetriye sahip olmasından dolayı Dy^{III} için 27 kristal alan parametresi tanımlanır. Aşırı parametrelerden kaçınmak için bu analizde tek kristal alan yarıma parametresi olan D kullanılır. Bu Dy^{III} için $J=15/2$ taban durumunun ikinci dereceden kristal alan etkisinden dolayı eksene bağlı $2J+1$ seviyeye ayrılır. Kristal alan etkisine ek olarak BC3 kompleksi içinde, BC1 kompleksi gibi değiş-tokuş etkileşimide dahil edilebilir. Ancak bu durumda aşırı parametreden dolayı uygun fit değerlerine ulaşılamamıştır.

En uygun fit değerlerine Curie-Weiss yasası (Eşitlik 4.3) ile ulaşılmıştır. Curie - Weiss eşitliği kullanılarak, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur (Tablo 4.23). Negatif θ ve J değerleri Dy^{III} iyonları arasındaki etkileşimin antiferromanyetik olduğunu göstermektedir.

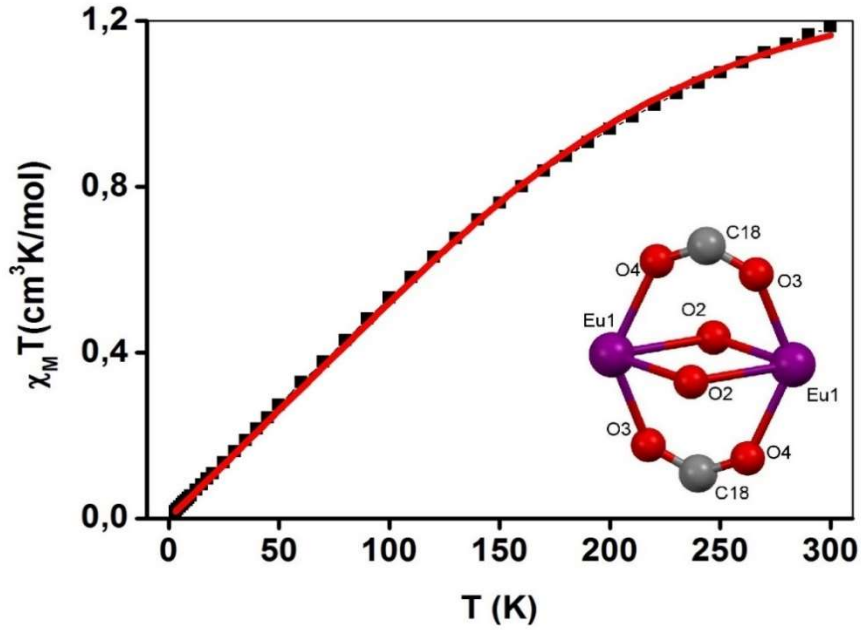
Tablo 4.23: BC3 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.

Kompleks	Curie – Weiss Modeli				Kaynak
	Ln...Ln	C (cm ³ Kmol ⁻¹)	θ (K)	J _{ex}	
{[Dy(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)].(H ₂ O)} _n	3.911	13.053	-0.14	-0.005	Tez Çalışması
{[Dy ₂ (valdien) ₂ (NO ₃) ₂]}	3.768	14.14			[103]
{[Dy(L) ₃ (EtOH)] _n }	3.912	13.48	-2.24		[108]
{[Dy(BCPBA)(H ₂ O)](H ₂ O)} _n	4.182	14.30			[42]
{[Dy ₂ L ₂ (OAc) ₄ (MeOH) ₀ (H ₂ O) ₂ ·4MeOH·2H ₂ O]}	4.125	14.17			[109]

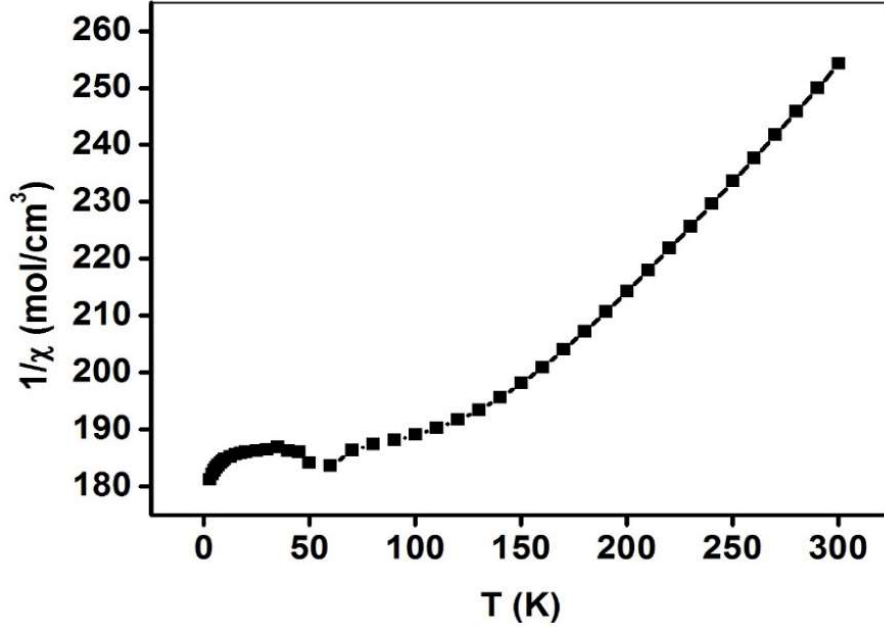
4.5.4 BC4 (Eu) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

BC4 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.9-300 K aralığında yapılmıştır ve sıcaklığa karşı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafikleri Şekil 4.44 ve 4.45’ de verilmiştir.

BC4 kompleksi için 300 K de $\chi_M T$ değeri $1.18 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer oda sıcaklığında yalıtılmış tek bir Eu^{III} iyonu için ($S=3, L=3, {}^7F_0, g_J=5$) beklenen değer olan $0.0 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ değerinden daha büyüktür. Eu^{III} iyonu oda sıcaklığında yalnızca taban duruma (7F_0) değil, ilk uyarılmış seviyeye (7F_1) ve daha yüksek uyarılmış seviyelere de yerleşebilir bu durum Eu^{III} iyonunun manyetik davranışının Curie-weiss yasasından sapmasına neden olur. $\chi_M T$ değeri sıcaklığın düşmesi ile birlikte düzenli olarak azalır ve 3 K de $0.017 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ minimum değerine iner. $\chi_M T$ değerinde meydana gelen bu düşüş, uyarılmış seviyelerin azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.44: BC4 kompleksinin sıcaklığa bağlı $\chi_M T$ grafiği. [Kırmızı düz çizgi eşitlik (4.4) ile elde edilen fit grafiğini gösterir.]



Şekil 4.45: BC4 kompleksinin sıcaklığa bağlı $1/\chi_M$ grafiği.

Eu^{III} tipi iyonlar termal olarak uyarılmış çoklu durumlarda olacağından dolayı BC4 kompleksinin manyetik özellikleri farklı bir yaklaşım ile analiz edilir. Sistemdeki spin – yörünge (LS) çiftlenimi Eu^{III} iyonu için ${}^7\text{F}_0$ taban durum teriminin yarılmasına neden olur ve oda sıcaklığında taban durumdan $k_{\text{B}}T$ kadar enerjide ayrılma ile sonuçlanır.

Eu^{III} iyonunun taban durumu manyetik olmadığı için kristal alan etkisi ihmal edilir ve manyetik alınganlık sadece spin-yörünge (LS) çiftleniminin hesaba katıldığı ($\mathbf{H}=\lambda\text{LS}$) tek-iyon modeli kullanılarak bulunur (Eşitlik 4.4) [110–112].

$$\chi_M T = \left(\frac{N\mu_B^2}{3kx} \right) \frac{\left[24 + \left(\frac{27x}{2} - \frac{3}{2} \right) e^{-x} + \left(\frac{135x}{2} - \frac{5}{2} \right) e^{-3x} + \left(189x - \frac{7}{2} \right) e^{-6x} + \left(405x - \frac{9}{2} \right) e^{-10x} + \left(\frac{1485x}{2} - \frac{11}{2} \right) e^{-15x} + \left(\frac{2457x}{2} - \frac{13}{2} \right) e^{-21x} \right]}{\left[1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x} \right]} \quad (4.4)$$

burada $x=\lambda/kT$ ' dir.

BC4 kompleksi için eşitlik (4.4) kullanılarak elde edilen ve literatürde benzer kompleksler için manyetik fit verileri Tablo 4.24’ de verilmiştir. Eu^{III} için $g_0 = 5$ dışındaki tüm g_j değerleri $3/2$ olarak alınmıştır [16].

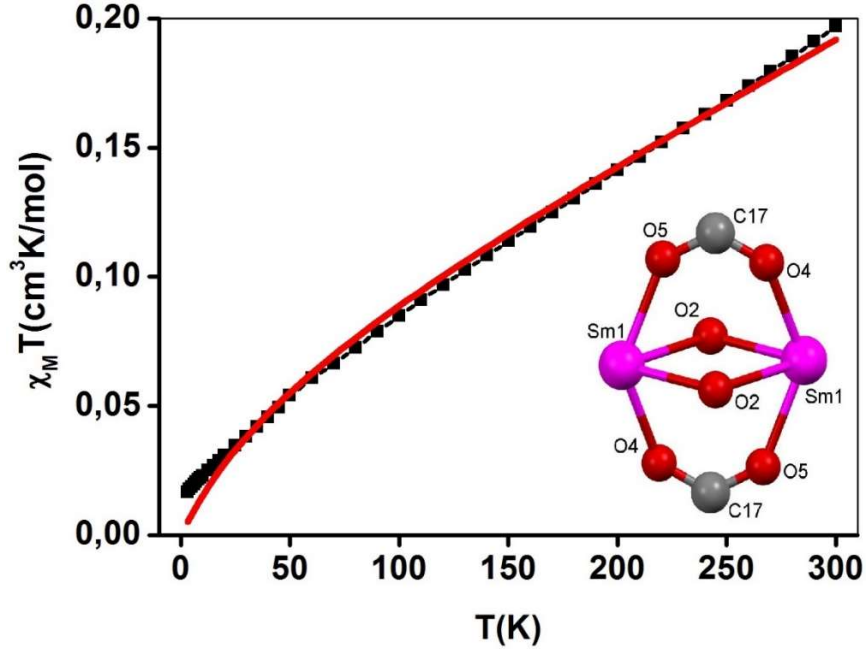
Tablo 4.24: BC4 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin manyetik verileri.

Serbest – İyon Modeli				
Kompleks	$\text{Ln} \dots \text{Ln}$	λ (cm ⁻¹)	θ (K)	Kaynak
$\{\text{Eu}(2\text{-stp})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	3.956	416		Tez Çalışması
$\{\text{Eu}(\text{bptcH})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	3.949	349	-1.14	[16]
$\{\text{Eu}_2(4\text{-cba})_6(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$	4.421	404	1.21	[22]
$\{\text{Eu}(\text{Hnica})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4\}_n$	4.274	336		[110]
$\{\text{Eu}_2(\text{ispc})_3(\text{H}_2\text{O})_3\}_n$	4.503	488		[111]

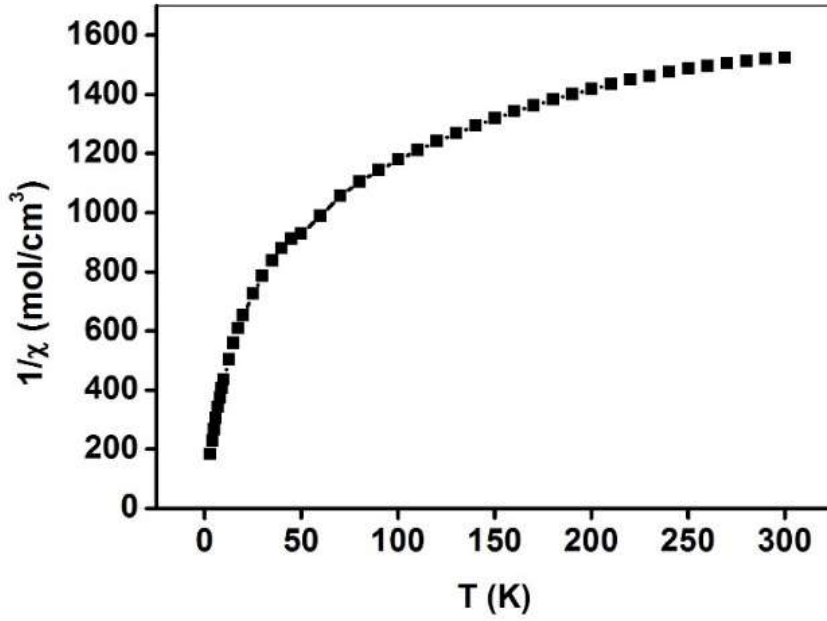
4.5.5 BC5 (Sm) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

BC5 kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçümleri 1.9-300 K aralığında yapılmıştır ve sıcaklığa karşı $\chi_M T$ ve $1/\chi_M$ grafikleri Şekil 4.46 ve 4.47’ de verilmiştir.

BC5 kompleksi için $\chi_M T$ grafiği incelendiğinde tüm sıcaklık bölgesinde neredeyse doğrusaldır. 300 K de $\chi_M T$ değeri $0.1969 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Bu değer oda sıcaklığında yalıtılmış tek bir Sm^{III} iyonu için ($S=5/2$, $L=5$, ${}^6\text{H}_{5/2}$, $g_J=2/7$) beklenen değer olan $0.088 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ değerinden biraz büyüktür. $\chi_M T$ değeri sıcaklığın düşmesi ile birlikte sürekli azalarak 3 K de $0.016 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ minimum değerine iner. Sm^{III} iyonları yalnızca taban durumda (${}^6\text{H}_{5/2}$), değil aynı zamanda oda sıcaklığında ilk uyarılmış seviyeye (${}^6\text{H}_{7/2}$) ve daha yüksek uyarılmış seviyelere de yerleşebilir, bu durum Sm^{III} iyonunun manyetik davranışında Curie-Weiss yasasından sapmasına neden olur. $\chi_M T$ grafiğinde gözlenen düşüş, uyarılmış seviyelerin azalmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.46: BC5 kompleksinin sıcaklığa bağlı $\chi_M T$ grafiği. [Kırmızı düz çizgi eşitlik (4.5) ile elde edilen fit grafiğini gösterir.]



Şekil 4.47: BC5 kompleksinin sıcaklığa bağlı $1/\chi_M$ grafiği.

Sm^{III} tipi iyonlar termal olarak uyarılmış çoklu durumlarda bulunacağından dolayı BC5 kompleksinin manyetik özellikleri farklı bir yaklaşım ile analiz edilir. Sistemdeki spin – yörünge (LS) çiftlenimi Sm^{III} iyonu için ${}^6H_{5/2}$ taban durum teriminin yarılmasına neden olur ve oda sıcaklığında temel durumdan $k_B T$ kadar enerjide ayrılma ile sonuçlanır.

BC5 kompleksi için manyetik alınganlıklar spin-yörünge (LS) çiftleniminin hesaba katıldığı ($\mathbf{H}=\lambda\mathbf{LS}$) tek-iyon modeli kullanılarak bulunur (Eşitlik 4.5) [110,112,113].

$$\chi_M T = \left(\frac{N \mu_B^2 T}{3k(T-\theta)x} \right) \frac{\left[(2,143x+7,347) + (42,92x+1,641)e^{\frac{7x}{2}} + (283,7x-0,6571)e^{-8x} + (620,6x-1,94)e^{\frac{27x}{2}} + (1122x-2,835)e^{-20x} + (1813x-3,556)e^{\frac{55x}{2}} \right]}{\left[3+4e^{\frac{7x}{2}} + 5e^{-8x} + 6e^{\frac{27x}{2}} + 7e^{-20x} + 8e^{\frac{55x}{2}} \right]} \quad (4.5)$$

burada $x=\lambda/kT$ ' dir.

BC5 kompleksi için eşitlik (4.5) kullanılarak elde edilen ve literatürde benzer kompleksler için manyetik veriler Tablo 4.25' de verilmiştir. Negatif θ değerleri Sm iyonları arasındaki etkileşimin antiferromanyetik olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.25: BC5 ve literatürde yer alan benzer komplekslerin manyetik verileri.

Serbest – İyon Modeli				
Kompleks	Ln...Ln	λ (cm ⁻¹)	θ (K)	Kaynak
{[Sm(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)].(H ₂ O)} _n	3.970	473	-51	Tez Çalışması
{[Sm ₂ (4-cba) ₆ (phen) ₂ (H ₂ O) ₂]}	4.415	216	-11.32	[22]
{[Sm(2.5-PyDC)(3-PyC)(H ₂ O)]}	4.516	214.5	-9.7	[17]
{[Sm ₃ (Hnica) ₆ (H ₂ O) ₆ (OH)]·3H ₂ OSO ₄ } _n	4.277	268		[110]
{[Sm(L ₁) ₃ (HOCH ₂ CH ₂ OH)]}	4.720	347		[113]
{[Sm ₂ (PDA) ₃ (H ₂ O)]·2H ₂ O}	3.880	192		[114]
{[Sm ₂ (BPDA) ₂ ·2(H ₂ O)][Zn ₂ (BPDA) ₂ (Cl) ₂]}	4.189	314.5	-19.5	[115]

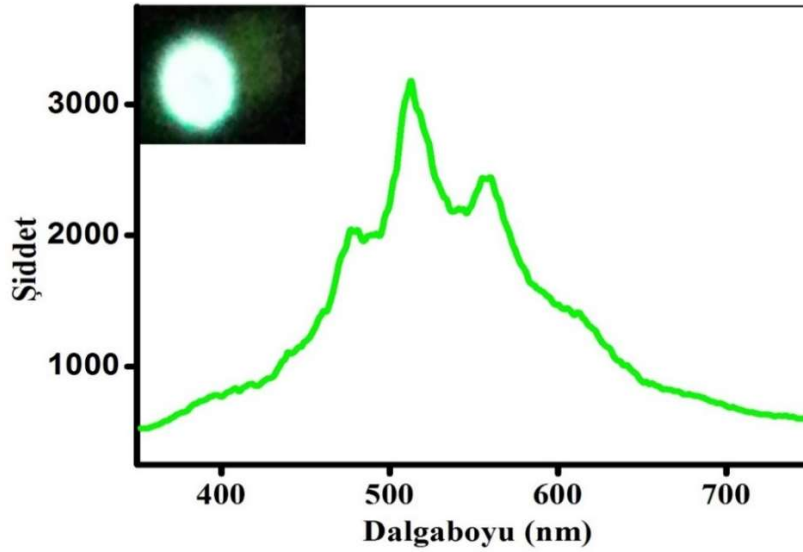
4.6 Komplekslerin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

Komplekslerin ve serbest ligandların fotolüminesans ölçümleri toz fazda, görünür ve NIR bölgede, oda sıcaklığında $\lambda=349$ nm lazer uyarması ile yapılmıştır.

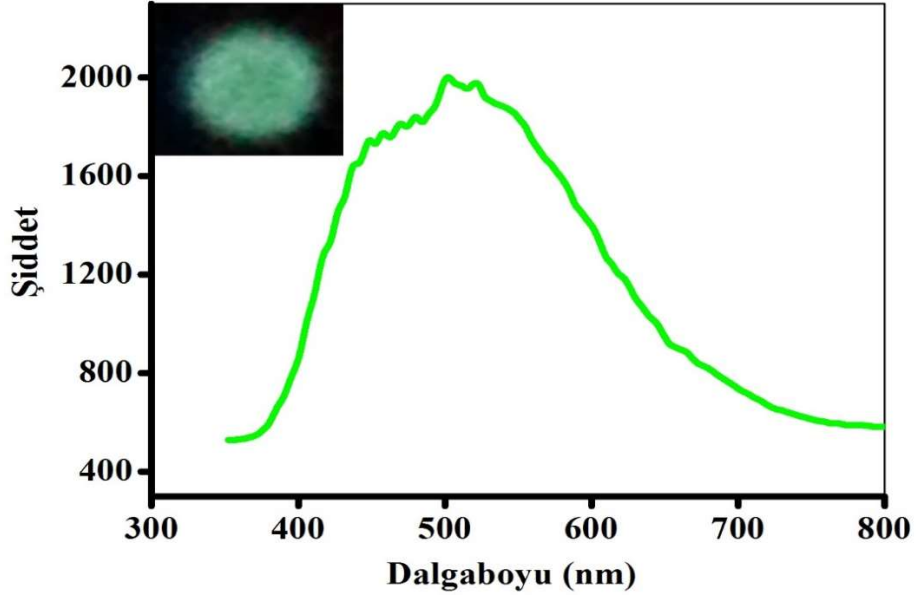
4.6.1 2-stp ve 4,4'-bipy Ligandlarının Fotolüminesans Özellikleri

2-stp ve 4,4'-bipy ligandları için yayma spektrumları sırasıyla Şekil 4.48 ve 4.49' da verilmiştir. Serbest 2-stp ligandının yayma spektrumu incelendiğinde 480, 510 ve 558 nm dalgalıboylarında merkezlendiği maksimumlar ile geniş bant spektrumu görülmektedir. Serbest 4,4'-bipy ligandı için ise geniş bant spektrumunun maksimum olduğu ve merkezlendiği dalgalıboyu ise 500 nm olarak elde edilmiştir. Her iki ligand için maksimum dalgalıboyunun elde edildiği bölge yeşil renge ait dalgalıboyu aralığına denk gelmektedir. Serbest ligandlar için maksimum dalgalıboylarına karşılık gelen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ ligand içi yük transfer elektronik geçişleri olabilir.

Lantanit tabanlı malzemeler genellikle Ln^{III} iyonlarının oluşturduğu f-f geçişleri nedeniyle dar ve güçlü yayma bantları verirler. Bu durumun tersine, yapıyı oluşturan organik kromoforlar olarak isimlendirilen ligandlarda geniş bant spektrumları gözlenir.



Şekil 4.48: 2-stp ligandına ait yayma spektrumu.

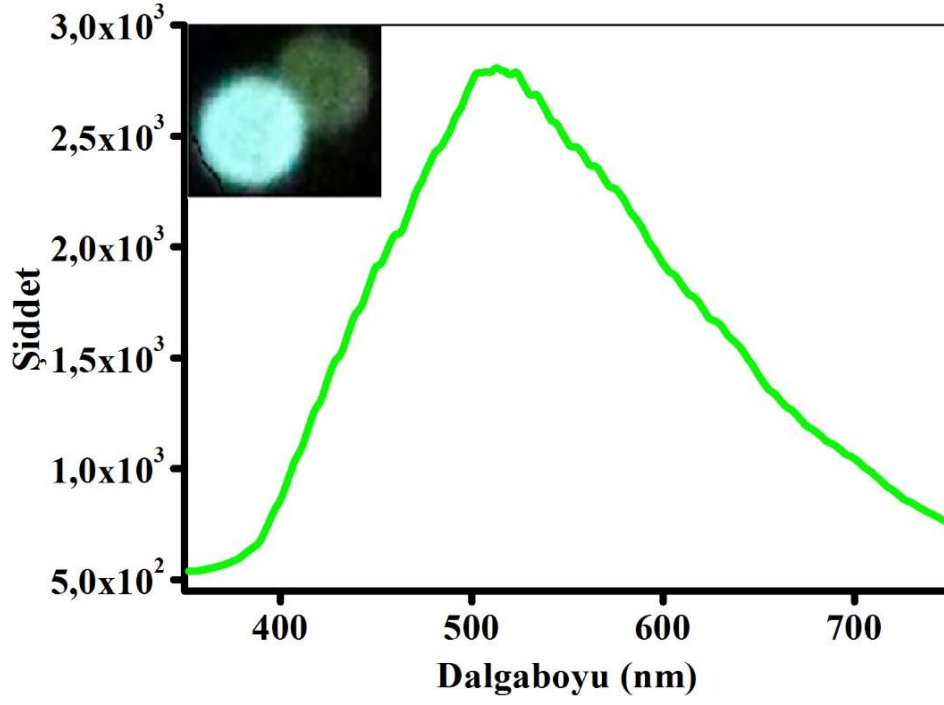


Şekil 4.49: 4,4'-bipy ligandına ait yayma spektrumu.

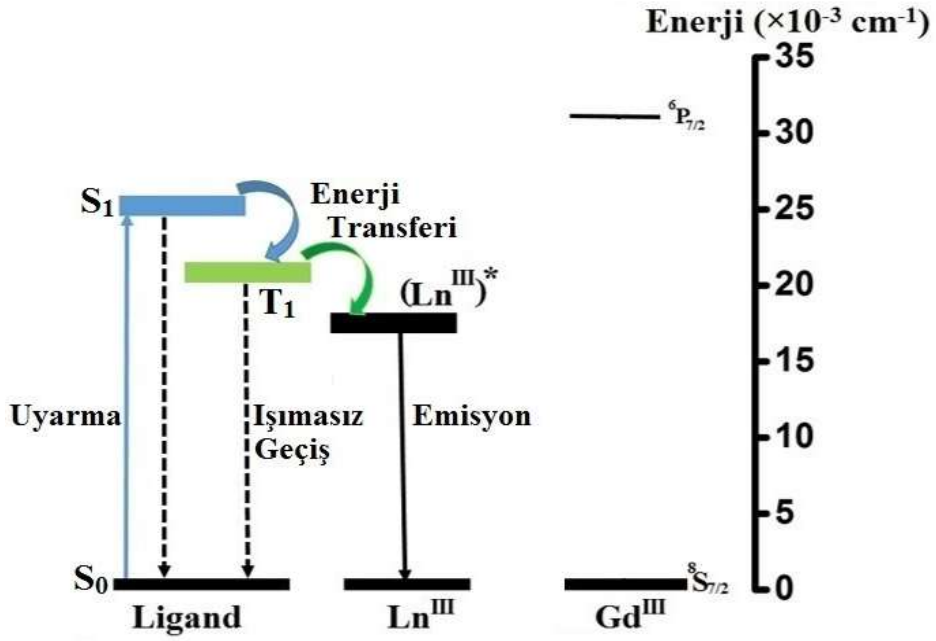
4.6.2 BC1 (Gd) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri

BC1 kompleksine ait yayma spektrumu oda sıcaklığında ve görünür bölgede elde edilmiştir (Şekil 4.50). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.51' de verilmiştir.

BC1 kompleksine ait yayma spektrumundan görüldüğü gibi 500 nm civarında maksimumu olan geniş bant gözlenmiştir. Kompleksi oluşturan ligandlarda da aynı dalgaboyu bölgesinde geniş bant olduğu için metalden liganda veya liganddan metale herhangi bir yük geçişi sağlanamamıştır. Böyle bir spektrumda elde edilen bant ligand merkezli yayma bandı olarak ifade edilir.



Şekil 4.50: BC1 kompleksine ait yayma spektrumu.



Şekil 4.51: BC1 kompleksine ait enerji diyagramı.

Gd^{III} iyonuna ait enerji mekanizmasından görüldüğü gibi, Gd^{III} iyonun taban enerji düzeyi için terim simgesi ⁸S_{7/2} ve ilk uyarılmış enerji seviyesi için ise ⁶P_{7/2} dir. ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} geçişinin gerçekleşebilmesi için 31.000 cm⁻¹ kadar bir enerjiye ihtiyaç vardır. Kompleksi oluşturan serbest ligandlar 2-stp ve 4,4'-bipy' nin triplet seviyelerindeki enerjileri sırasıyla 20.900 cm⁻¹ ve 20.000 cm⁻¹' dir. Serbest ligandlar Gd^{III} iyonunun uyarılması için gerekli enerjiyi sağlayamadığı için metal merkezli lüminesans gözlenememiştir. Tipik olarak Gd^{III} iyonu için 500 nm dalgaboyuna denk gelen yeşil bölgede ligandlar arası enerji transferi nedeniyle ligand merkezli lüminesans elde edilmiştir. BC1 kompleksi ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri Tablo 4.26' da verilmiştir.

Tablo 4.26: BC1 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.

Kompleks	λ_{max}	Kaynak
{[Gd(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)].(H ₂ O)} _n	500 nm	Tez Çalışması
{[Gd ₂ (L) ₃ (NO ₃) ₃]CH ₃ OH}	581 nm	[116]
{[Gd(TPAC) ₃]3.5(H ₂ O)}	550 nm	[96]
{[Gd(LH ₂)(H ₂ O) ₃ Cl].(ClO ₄) ₂ }	465 nm	[117]

4.6.3 BC2 (Ho) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri

BC2 kompleksine ait yayma spektrumu oda sıcaklığında hem görünür bölge hem de NIR bölgede elde edilmiştir (Şekil 4.52 ve 4.53). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.54' de verilmiştir.

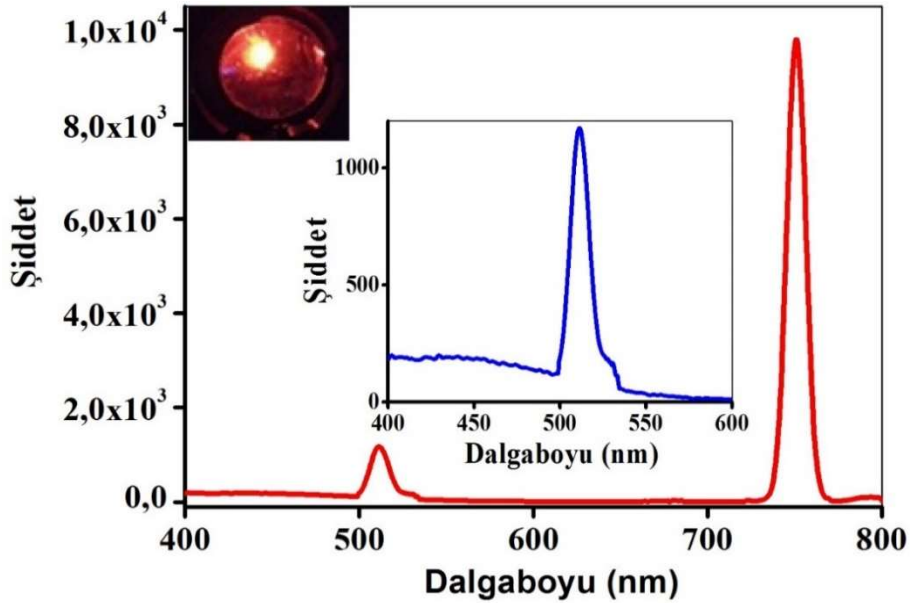
Ho^{III} kompleksi için 512, 751, 940 and 1130 nm dalgaboylarında dar ve güçlü yayma pikleri elde edilmiştir. Elde edilen dört karakteristik yayma piki için uygun elektronik geçişler sırasıyla ⁵S₂,⁷F₄ → ⁵I₈ (512 nm), ⁵S₂,⁷F₄ → ⁵I₇ (751 nm), ⁵F₅ → ⁵I₇ (940 nm) ve ⁵I₆ → ⁵I₈ (1130 nm)' dir. ⁵S₂,⁷F₄ → ⁵I₇ (751 nm) elektronik geçişinin oluşturduğu kırmızı yayma bandının şiddeti, ⁵S₂,⁷F₄ → ⁵I₈ (512 nm) elektronik geçişinin oluşturduğu mavi yayma bandından daha şiddetli olduğu için BC2 kompleksi şiddetli kırmızı ışınım yaymaktadır.

BC2 kompleksinin yayma spektrumunda serbest ligandlara ait geniş yayma bantları gözlenmemiştir, bunun anlamı serbest ligandlar uyarma enerjilerini etkin olarak lantanit iyonuna aktarmışlardır. Böylece bu ligandlar komplekste, Ho^{III} iyonuna güçlü lüminesans özellik kazandırıcı olarak görev almışlardır.

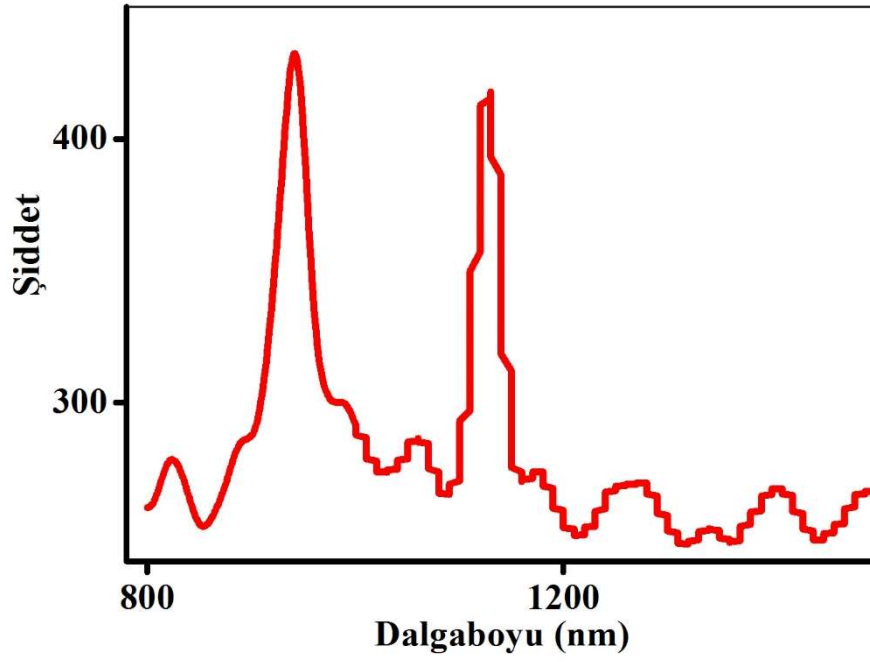
Genellikle koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak BC2 kompleksi şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönmüleme etkisi gözlenmemiştir. BC2 kompleksi ve literatürde yer alan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri Tablo 4.27’ de verilmiştir.

Tablo 4.27: BC2 ve literatürde yer alan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.

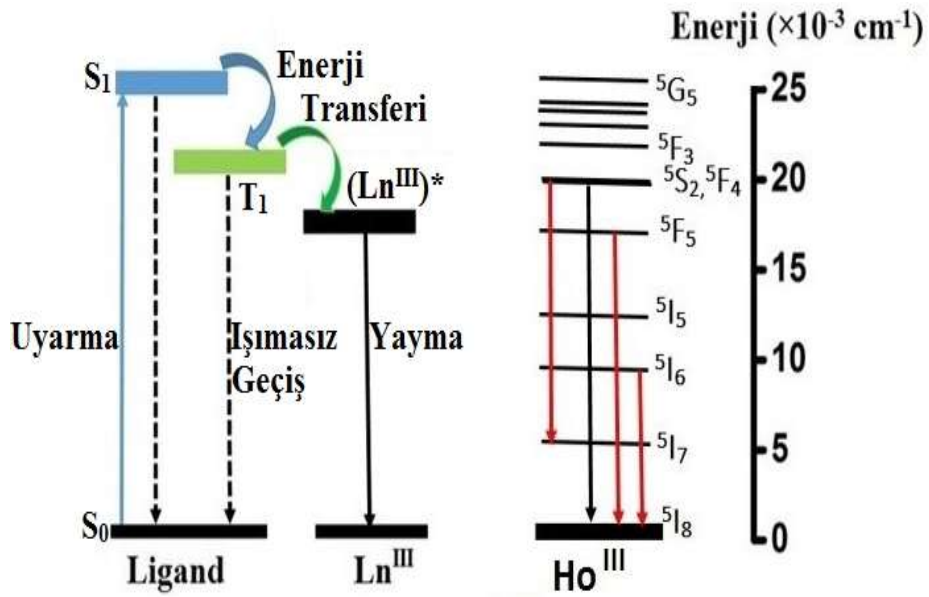
Kompleks	λ_{max}	λ_{max}	λ_{max}	λ_{max}	Kaynak
$\{[\text{Ho}(2\text{-stp})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})\}_n$	$^5\text{S}_2, ^7\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (512 nm)	$^5\text{S}_2, ^7\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (750 nm)	$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (940 nm)	$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (1130 nm)	Tez Çalışması [43]
$\{[\text{Ho}(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})\}$	$^5\text{S}_2, ^7\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (544 nm)	$^5\text{S}_2, ^7\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (751 nm)			[94]
$\{[\text{Ho}_2\text{pdc}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{H}_2\text{O})\}$	$^5\text{S}_2, ^7\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (554 nm)				[94]
$\{[\text{Ho}(\text{hfth})_3\text{dafone}]\}$, $\{[\text{Ho}(\text{pfnd})_3\text{dafone}]\}$			$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (989 nm)	$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (1196 nm)	[118]
$\{[\text{Ho}(\text{tfnd})_3\text{dione}]\}$, $\{[\text{Ho}(\text{tfnd})_3\text{dafone}]\}$			$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (978 nm)	$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (1185 nm)	[24]
$\{[\text{Ho}(\text{tta})_3\text{L}]\}$			$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (978 nm)	$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (1185 nm)	[23]



Şekil 4.52: BC2 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumları.



Şekil 4.53: BC2 kompleksinin NIR bölge yayma spektrumu.



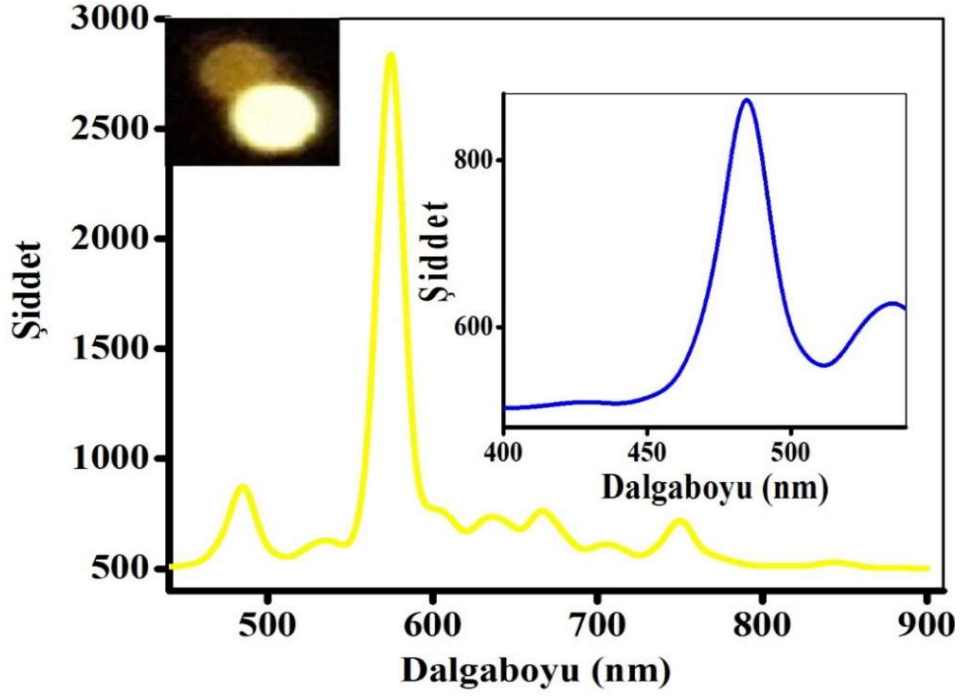
Şekil 4.54: BC2 kompleksine ait enerji diyagramı.

4.6.4 BC3 (Dy) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri

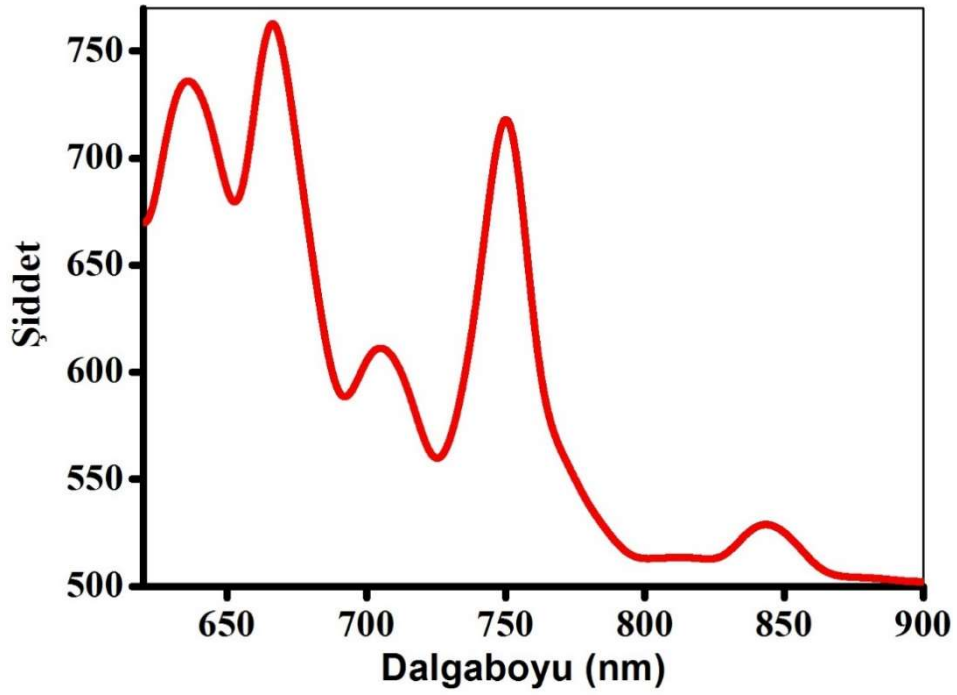
BC3 kompleksine ait yayma spektrumu oda sıcaklığında hem görünür bölge hem de NIR bölgede elde edilmiştir (Şekil 4.55 ve 4.56). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.57' de verilmiştir.

BC3 kompleksi şiddetli sarı lüminesans göstermektedir. Dy^{III} kompleksine ait beş karakteristik yayma piki elde edilmiştir. Bu piklere uygun geçişler ise $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (484 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (573 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (667nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^6F_{11/2}$ (750 nm) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ (840 nm) olarak belirlenmiştir. Karakteristik sarı yayma bandı $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (573 nm), mavi yayma bandından $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (484 nm) daha şiddetli olduğu için Dy^{III} kompleksi baskın olarak sarı renkte ışığa yaymaktadır.

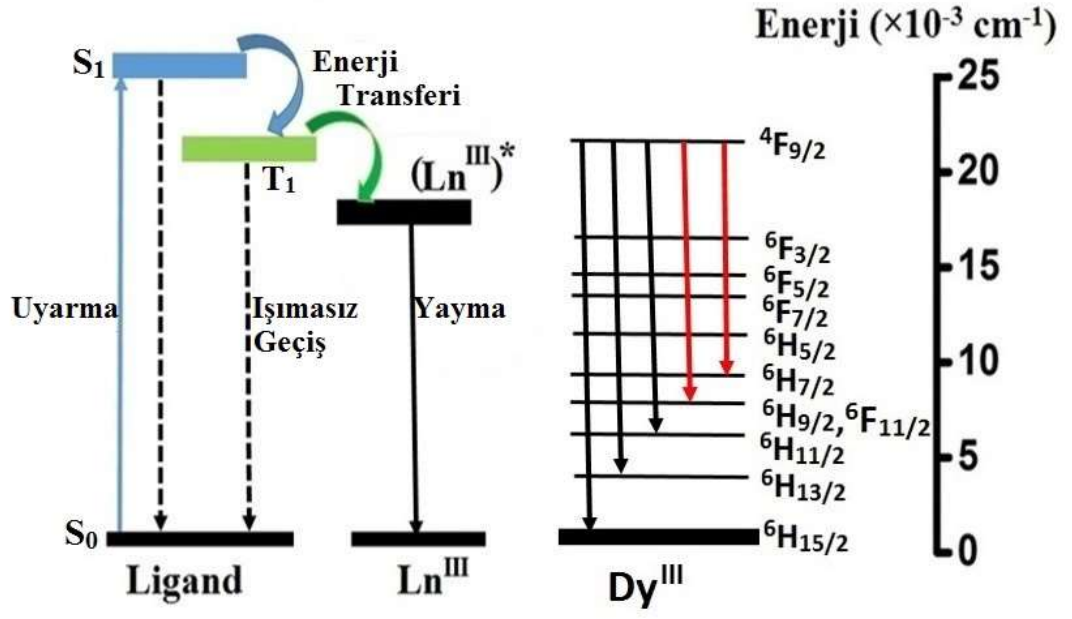
BC3 kompleksinin yayma spektrumunda serbest ligandlara ait geniş yayma bantları gözlenmemiştir, bunun anlamı serbest ligandlar uyarma enerjilerini etkin olarak lantanit iyonuna aktarmışlardır. Böylece bu ligandlar komplekste, Dy^{III} iyonuna güçlü lüminesans özellik kazandırıcı olarak görev almışlardır. Genellikle koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak BC3 kompleksi şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönmüleme etkisi gözlenmemiştir. BC3 kompleksi ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri Tablo 4.28' de verilmiştir.



Şekil 4.55: BC3 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumları.



Şekil 4.56: BC3 kompleksinin NIR yayma spektrumu.



Şekil 4.57: BC3 kompleksine ait enerji diyagramı.

Tablo 4.28: BC3 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.

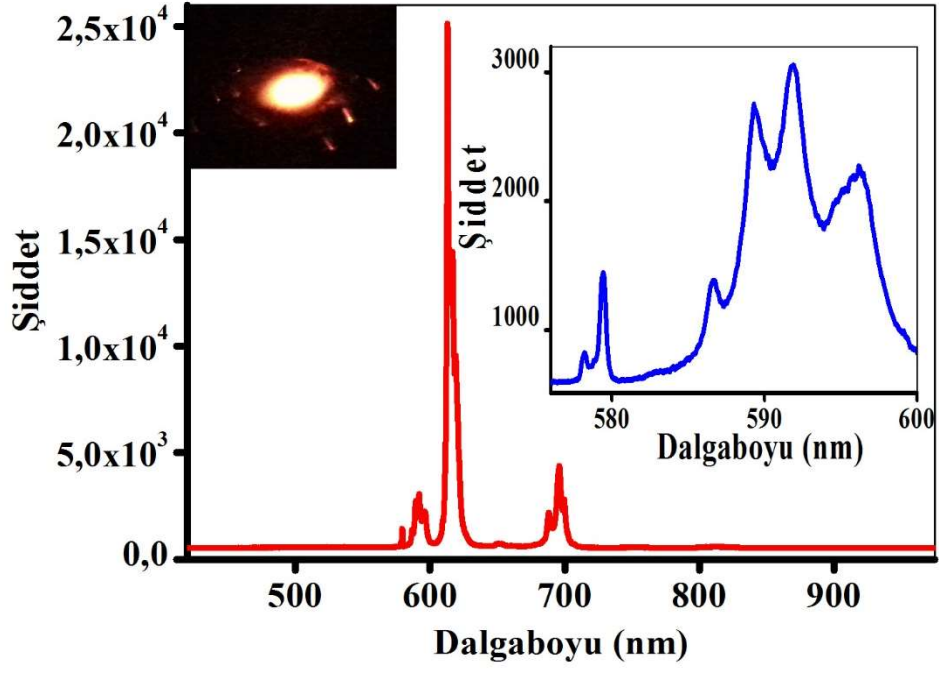
Kompleks	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	Kaynak
{[Dy(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)](H ₂ O)} _n	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (484 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (573 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2} (667nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{9/2} , ⁶ F _{11/2} (750 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{7/2} (840 nm)	Tez Çalışması [3]
{K ₂₀ Li ₂ [Dy ₃ (μ ₃ -OH)(H ₂ O) ₈ (AsW ₉ O ₃₃)(AsW ₁₀ O ₃₅ (mal))] ₂ (H ₂ O) ₁₇ }	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (479 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (573 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2} (662nm)			
{[Dy ₂ (dpdc) ₃ (H ₂ O) ₂]} _n	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (482 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (573 nm)				[95]
{[Dy(pta)(H ₂ O) ₃]·H ₂ O} _n	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (481 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (573 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2} (661 nm)			[19]
{[Dy(L) ₃ (H ₂ O) ₂]·8(H ₂ O)}	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (482 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (574 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2} (665 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{9/2} , ⁶ F _{11/2} (754 nm)		[43]
{[Dy(cptpy) ₃]} _n	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (481 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (572 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2} (615 nm)			[119]
{[Dy(H ₂ BIDC)(HBIDC)(H ₂ O) ₃]·3(H ₂ O)} _n	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2} (480 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2} (575 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{11/2} (664 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{9/2} , ⁶ F _{11/2} (750 nm)	⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{7/2} (835 nm)	[120]

4.6.5 BC4 (Eu) Kompleksinin Lüminesans Özellikleri

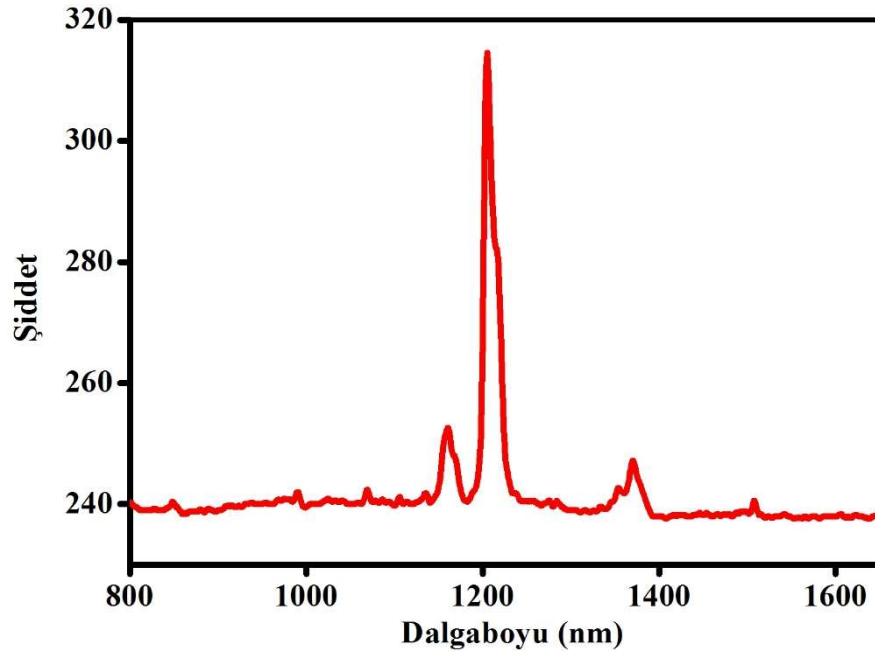
BC4 kompleksine ait yayma spektrumu oda sıcaklığında hem görünür bölge hem de NIR bölgede elde edilmiştir (Şekil 4.58 ve 4.59). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.60' da verilmiştir.

BC4 kompleksi şiddetli kırmızı ışığa yaymaktadır. Eu^{III} iyonu görünür bölgede beş ve NIR bölgede üç yayma bandı olmak üzere toplam sekiz karakteristik yayma bandı gözlenmiştir. Gözlenen yayma bantlarına uygun elektronik geçişler; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (579 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (613 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (652 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (695 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (1160 nm), $^7\text{F}_5 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (1205 nm) ve $^7\text{F}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (1370 nm) olarak belirlenmiştir. Eu^{III} kompleksi için elde edilen yayma bantlarından $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ elektrik dipol geçişi, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ manyetik dipol geçişinden daha şiddetlidir. Kompleks bu nedenle kırmızı ışınım yaymaktadır. $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ şiddet oranı yaklaşık olarak sekizdir. Eu^{III} kompleksleri için gözlenen bu oran kompleksin inversiyon merkezine sahip olmadığını gösterir, bu durum kristal yapı analizi ile uyum içindedir.

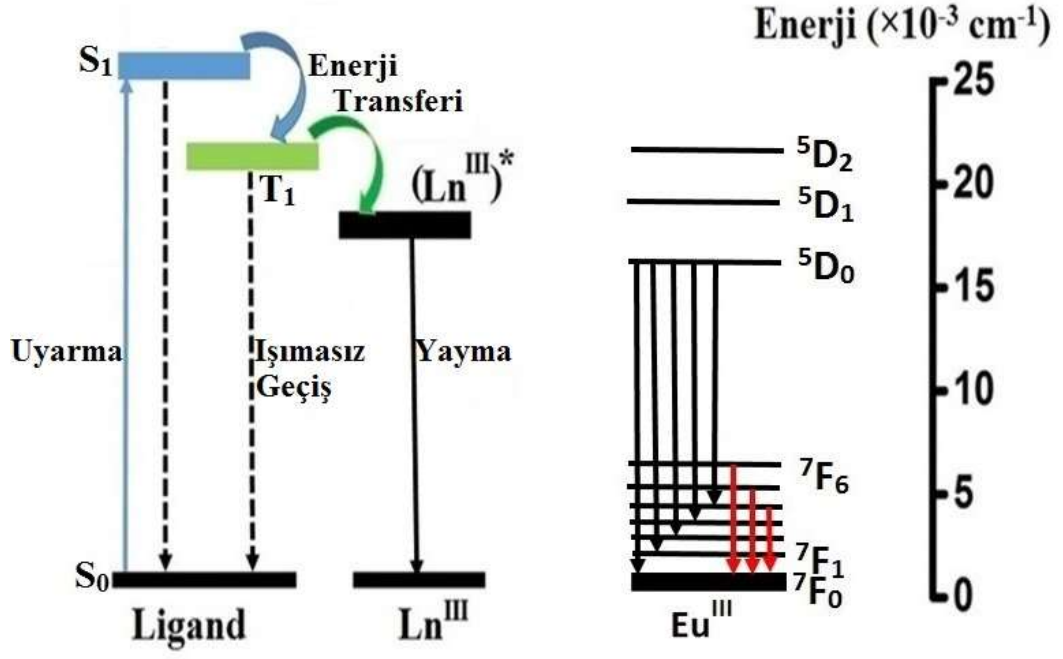
Eu^{III} kompleksinin yayma spektrumunda serbest ligandlara ait geniş yayma bantları gözlenmemiştir, bunun anlamı serbest ligandlar uyarma enerjilerini etkin olarak lantanit iyonuna aktarmışlardır. Böylece bu ligandlar komplekste, Eu^{III} iyonuna güçlü lüminesans özellik kazandırıcı olarak görev almışlardır. Genellikle koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak BC4 kompleksi şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönmüleme etkisi gözlenmemiştir. BC4 kompleksi ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri Tablo 4.29' da verilmiştir.



Şekil 4.58: BC4 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumları.



Şekil 4.59: BC4 kompleksinin NIR bölge yayma spektrumu.



Şekil 4.60: BC4 kompleksine ait enerji diyagramı.

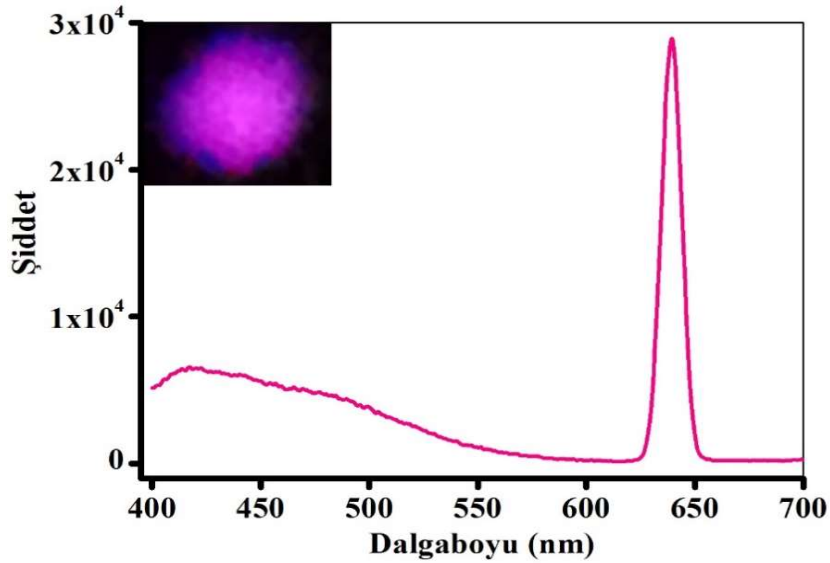
Tablo 4.29: BC4 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.

Kompleks	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	Kaynak
{[Eu(2-stp)(4,4'-bipy)(H ₂ O)](H ₂ O)} _n	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (579 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (591 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (613 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (652 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ (695 nm)	Tez Çalışması
{[Eu(2,3-gldc)(3-glc)(phen)]} _n	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (580 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (593 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (616 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (650 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ (697 nm)	[5]
{(NH ₄)[Eu ₂ (L) ₂ (H ₂ O) ₉ (H ₂ W ₁₂ O ₄₉)] n(H ₂ O)}	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (581 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (593 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (618 nm)			[121]
{K ₂₀ Li ₂ [Eu ₃ (μ ₃ -OH)(H ₂ O) ₈ (AsW ₉ O ₃₃)(AsW ₁₀ O ₃₅ (mal))] ₂ (H ₂ O) ₁₇ }	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ (580 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (593 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (614 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (652 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ (701 nm)	[3]
{[Eu(SIP)(H ₂ O) ₄]} _n		⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (593 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (617 nm)			[122]
{[Eu(H ₂ L)(C ₂ O ₄)(H ₂ O)]·2(H ₂ O)} _n		⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ (595 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (620 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ (654 nm)	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ (702 nm)	[123]

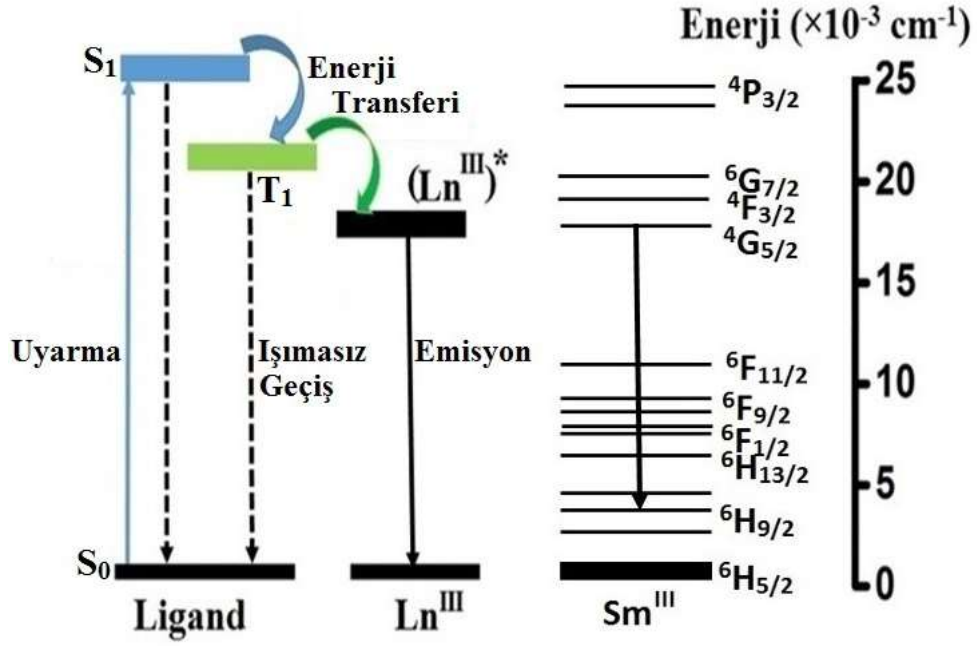
4.6.6 BC5 (Sm) Kompleksinin Lüminesans Özellikleri

BC5 kompleksine ait yayma spektrumu oda sıcaklığında görünür bölgede elde edilmiştir (Şekil 4.61). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.62' de verilmiştir.

BC5 kompleksinin görünür bölge yayma spektrumunda pembe bölgede tek bir karakteristik yayma piki gözlenmiştir. 640 nm de gözlenen dar ve şiddetli yayma bandı $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ elektrik dipol geçişine karşılık gelmektedir. Sm^{III} iyonunun $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ geçişi aşırı duyarlı elektronik geçiş olarak bilinir [43,124]. Sm^{III} kompleksinde ayrıca 400 – 500 nm dalgaboyu aralığında geniş yayma bandı gözlenmiştir. Kompleksi oluşturan ligandlarda da aynı dalgaboyu bölgesinde geniş yayma bandı olduğu için görülen geniş bant $n \rightarrow \pi^*$ veya $\pi \rightarrow \pi^*$ ligand içi yük transfer elektronik geçişleri olabilir. Sm^{III} kompleksinde görülen geniş yayma bandının şiddeti düşük olduğu için ligand merkezli lüminesans sönümlenmesi etkin olamamıştır. Bu nedenle Sm^{III} kompleksi için ligandan metale enerji transferi orta şiddetde verimlidir. Genellikle koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönümleyebilirler ancak BC5 kompleksi şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönümleme etkisi gözlenmemiştir. BC5 kompleksi ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri Tablo 4.30' da verilmiştir.



Şekil 4.61: BC5 kompleksinin lüminesans yayma spektrumu.



Şekil 4.62: BC5 kompleksine ait enerji diyagramı.

Tablo 4.30: BC5 ve literatürde yer alan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.

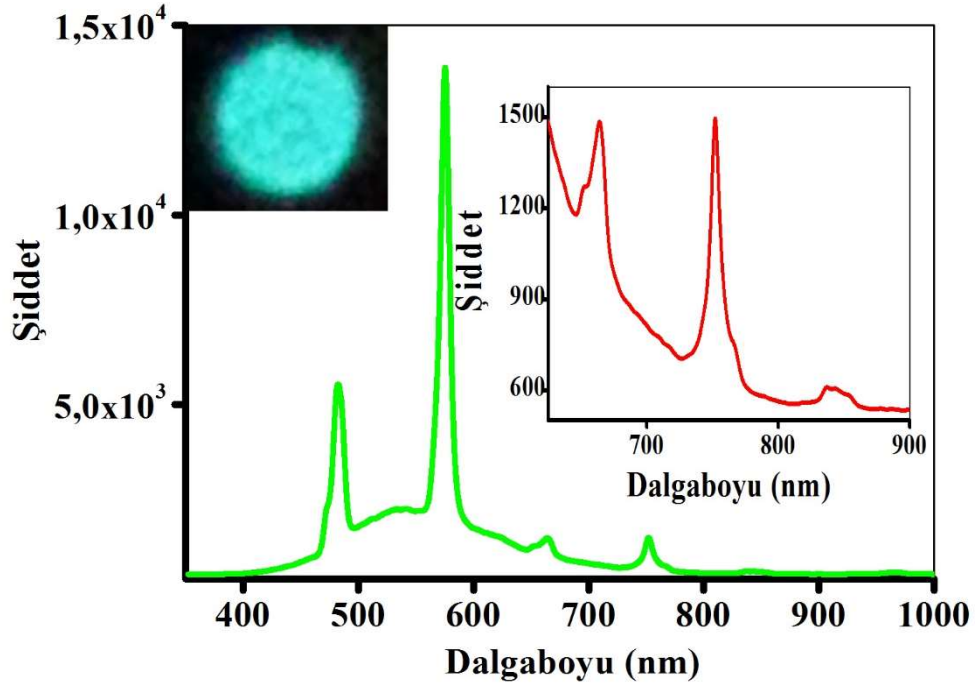
Kompleks	λ_{max}	Kaynak
$\{[Sm(2-stp)(4,4'-bipy)(H_2O)] \cdot (H_2O)\}_n$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (640 nm)	Tez Çalışması
$\{[Sm(cptpy)_3]\}_n$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (646 nm)	[119]
$\{[Sm(S_2CNEt_2)_3(phen)]\}$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (646 nm)	[125]
$\{[Sm(H_2L)(C_2O_4)(H_2O)] \cdot 2(H_2O)\}_n$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (646 nm)	[123]
$\{[Sm(BCPBA)(H_2O)]\}_n$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (644 nm)	[42]
$\{[Sm_2(dpdc)_3(H_2O)_2]\}_n$	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ (642 nm)	[95]

4.6.7 BC6 (Ho) Kompleksinin Lüminesans Özellikleri

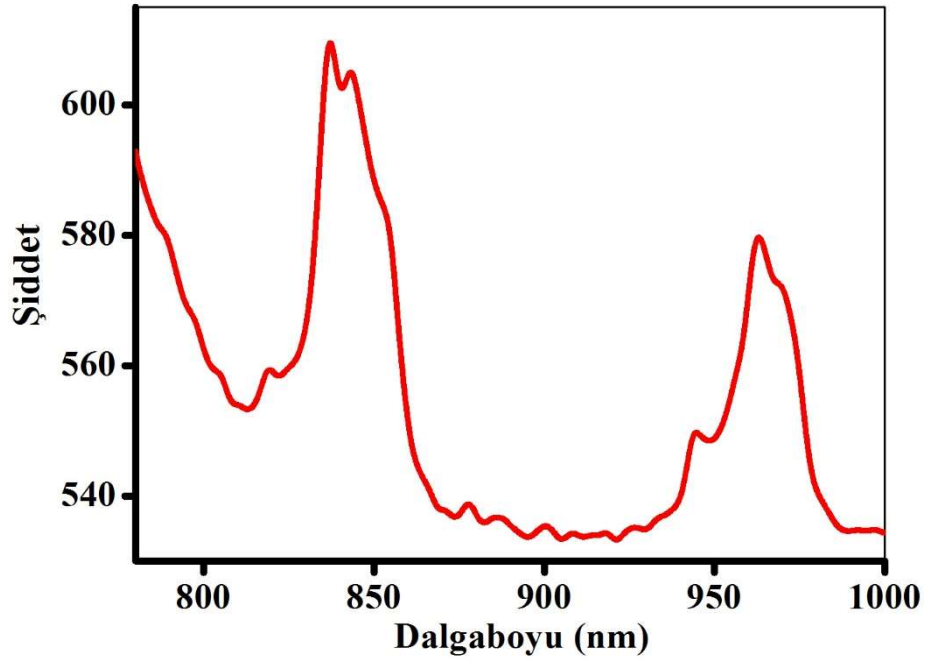
BC6 kompleksine ait yayma spektrumu oda sıcaklığında görünür ve NIR bölgede elde edilmiştir (Şekil 4.63 ve 4.64). Elde edilen yayma spektrumuna ait enerji diyagramı Şekil 4.65’ de verilmiştir.

BC6 kompleksinin hem görünür bölge hemde NIR bölge yayma spektrumu incelendiğinde altı karakteristik yayma piki elde edilmiştir. Bu elektronik geçişler sırasıyla; $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ (485 nm), $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ (575 nm), $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ (660 nm), $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_7$ (752 nm), $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ (820-860 nm) ve $^5F_5 \rightarrow ^5I_7$ (940-980 nm) olarak hesaplanmıştır. $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ elektronik geçişi $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ elektronik geçişinden daha şiddetlidir. BC6 kompleksi için gözlenen bu özellik kompleksin inversiyon merkezine sahip olmadığını gösterir, bu durum kristal yapı analizi ile uyum içindedir. $^5F_3, ^5F_4$ ve 5S_2 seviyeleri Ho^{III} iyonu için temel alıcı seviyelerdir. Bu seviyeler ligandların triplet durumlarından enerji aldıktan sonra hızlı bir şekilde 5F_5 ve 5I_5 yayma seviyelerine aldıkları enerjiyi aktarırlar ve Ho^{III} kompleksi için NIR bölgede yayma gözlenir.

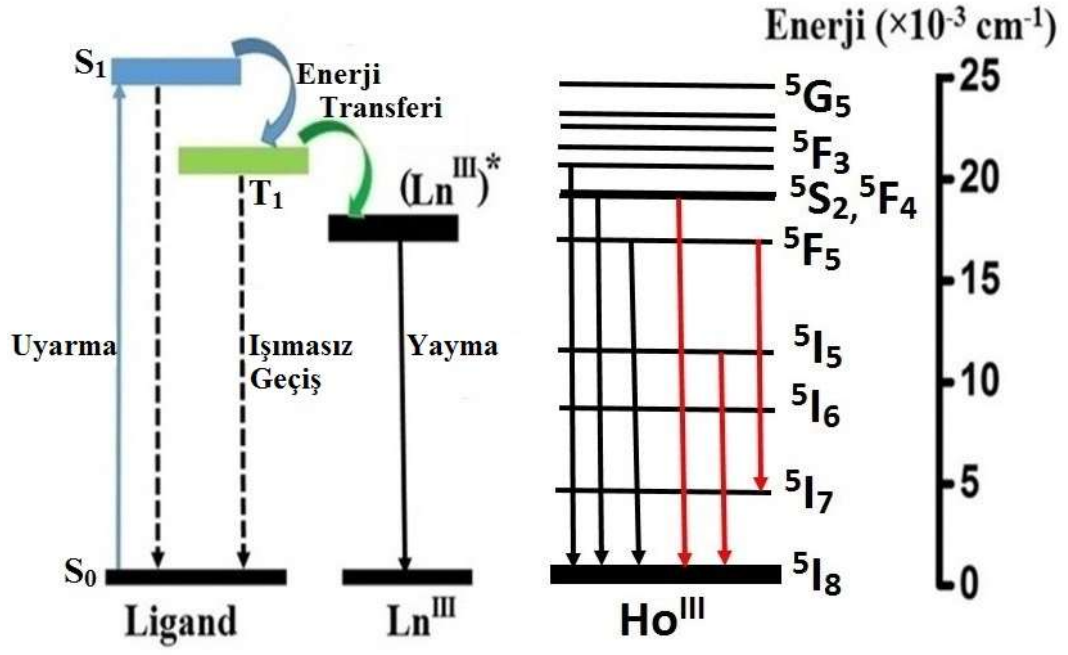
Ho^{III} kompleksinin yayma spektrumunda serbest ligandlara ait yayma bantları gözlenmemiştir ve serbest ligandlar uyarma enerjilerini etkin olarak lantanit iyonuna aktarmışlardır. Böylece bu ligandlar komplekste, Ho^{III} iyonuna güçlü lüminesans özellik kazandırıcı olarak görev almışlardır. Genellikle koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının lüminesanslarını sönmüleyebilirler ancak BC6 kompleksi şiddetli lüminesans özellik göstermiştir, sönmüleme etkisi gözlenmemiştir. BC6 kompleksi ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri Tablo 4.31’ de verilmiştir.



Şekil 4.63: BC6 kompleksinin lüminesans yayma spektrumu.



Şekil 4.64: BC6 kompleksinin NIR bölge yayma spektrumu.



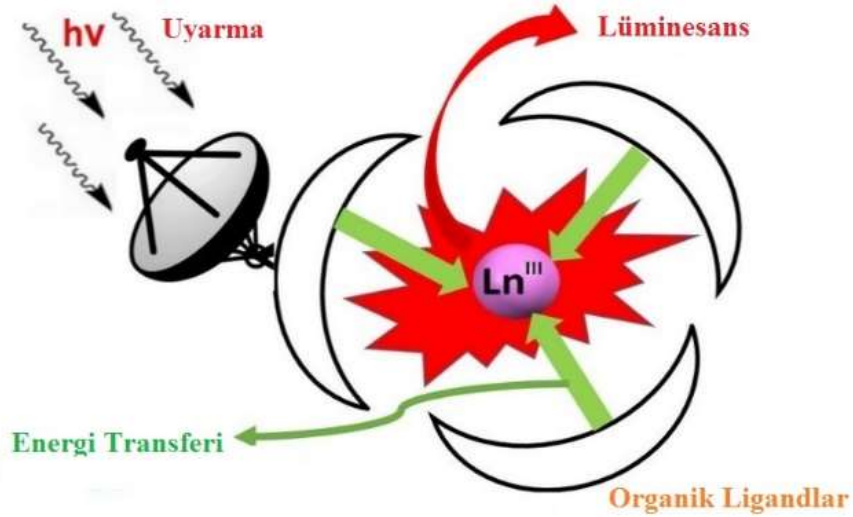
Şekil 4.65: BC6 kompleksine ait enerji diyagramı.

Tablo 4.31: BC6 ve literatürde yeralan benzer komplekslerin lüminesans geçişleri.

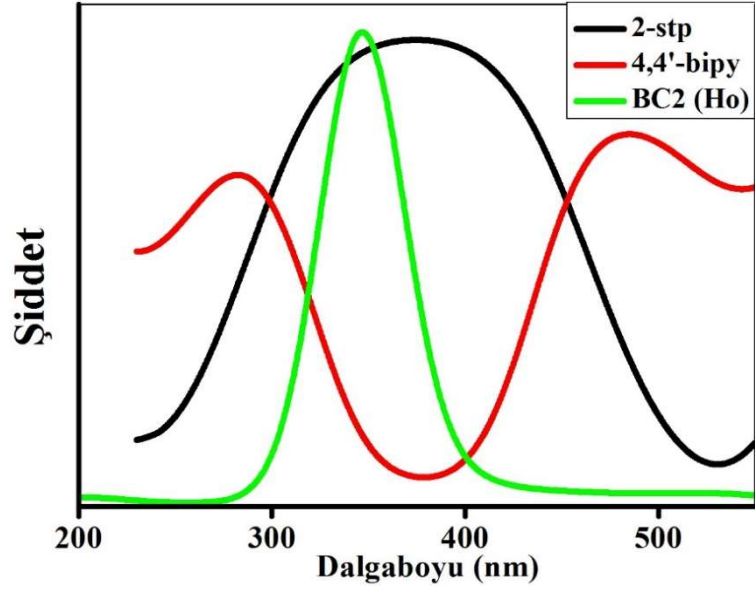
Kompleks	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}	Kaynak
{[Ho(2-stp) ₂ (H ₂ O)] 2(4,4'-bipy) _{0.5} (H ₂ O) ₅ } _n	⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (485 nm)	⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₈ (575 nm)	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (660 nm)	⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₇ (752 nm),	⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ (820-860 nm)	⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (940-980 nm)	Tez Çalışması
{[Ho(L) ₃ (H ₂ O) ₂] 8(H ₂ O)}		⁵ S ₂ , ⁷ F ₄ → ⁵ I ₈ (544 nm)		⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₇ (751 nm)			[43]
{[CaF ₂ :Ho]}	⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (485 nm)	⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₈ (550 nm)	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (650 nm)	⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₇ (750 nm)	⁵ I ₅ → ⁵ I ₈ (906 nm)	⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (965nm)	[126]
{[Ho(hfth) ₃ (phen)]}; {[Ho(hfth) ₃ (bipy)]}	⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (488 nm)					⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (990nm)	[127]
{[Ho(fod) ₃ (bpy)]}	⁵ F ₃ → ⁵ I ₈ (480-495 nm)	⁵ S ₂ , ⁵ F ₄ → ⁵ I ₈ (558-530 nm)	⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (630-670 nm)				[128]
{[HoL]}			⁵ F ₅ → ⁵ I ₈ (645 nm)			⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (990-1010 nm)	[129]
{[Ho(tta) ₃ L]}						⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (978 nm)	[23]
{[Ho(hfth) ₃ dafone]}; {[Ho(pfnd) ₃ dafone]}						⁵ F ₅ → ⁵ I ₇ (989 nm)	[118]

4.6.8 Komplekslerde Gözlenen “Anten” Etkisi

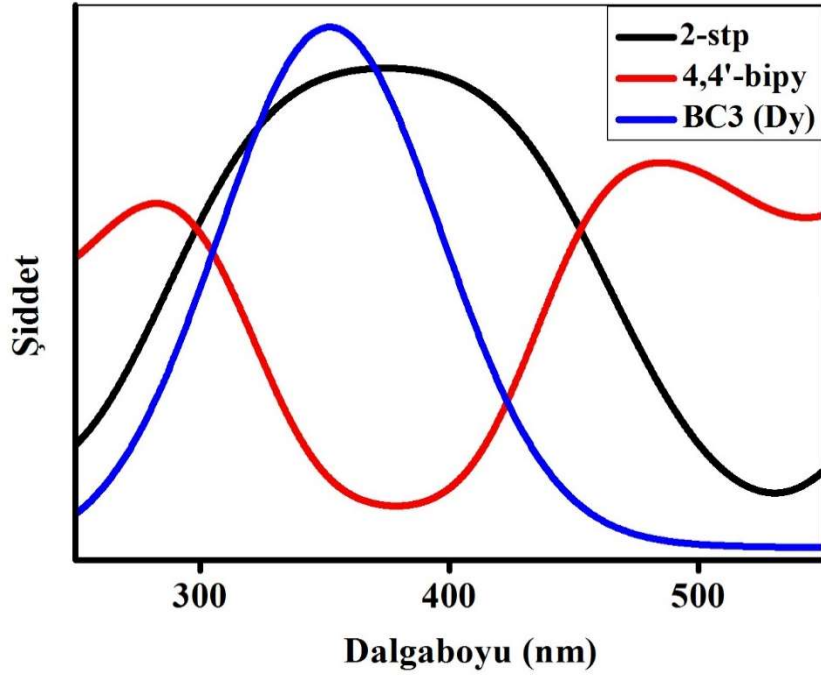
Ln^{III} iyonlarının direk uyarılması Laporte parite seçim kurallarından gelen sınırlama ile $f - f$ geçişlerinin yasak olması nedeniyle neredeyse imkansızdır. Bu nedenle Ln^{III} iyonlarından şiddetli lüminesans elde edebilmek için araştırmacılar lantanit komplekslerinde güçlü birer ışık soğurucu olan organik ligand kullanmayı önermişlerdir. Anten etkisi; organik ligandların UV bölgede ışığı soğurup ligandan lantanit iyonunun $4f$ rezonans seviyelerine uyarma enerjisini aktarması ile gözlenir (Şekil 4.66). Anten etkisi ligandın soğurma ve kompleksin uyarma spektrumları birlikte çizildiğinde, spektrumdaki örtüşmelerden gözlenebilir (Şekil 4.67-4.71) [23,130,131].



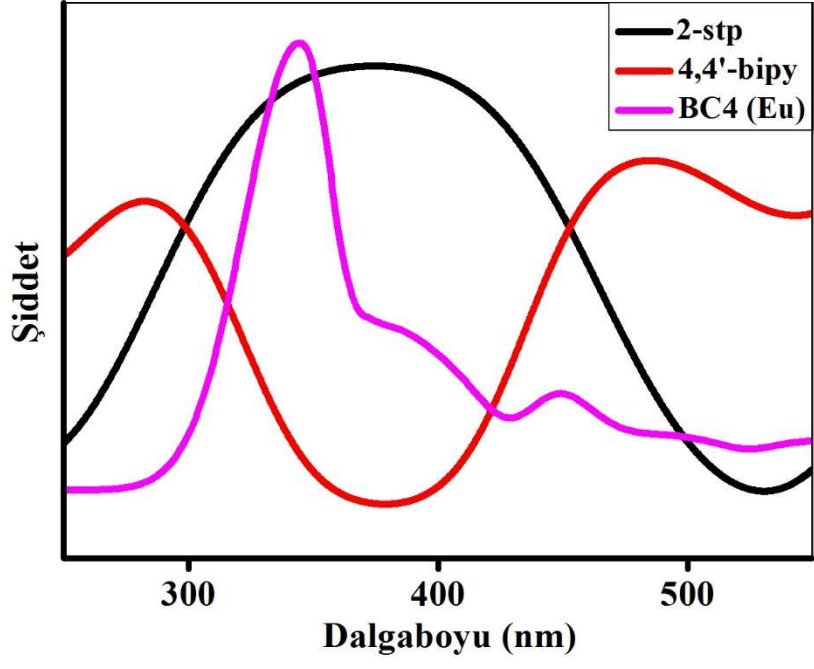
Şekil 4.66: Anten etkisi ile Ln^{III} iyonlarının lüminesans özelliği kazanmalarının şematik gösterimi.



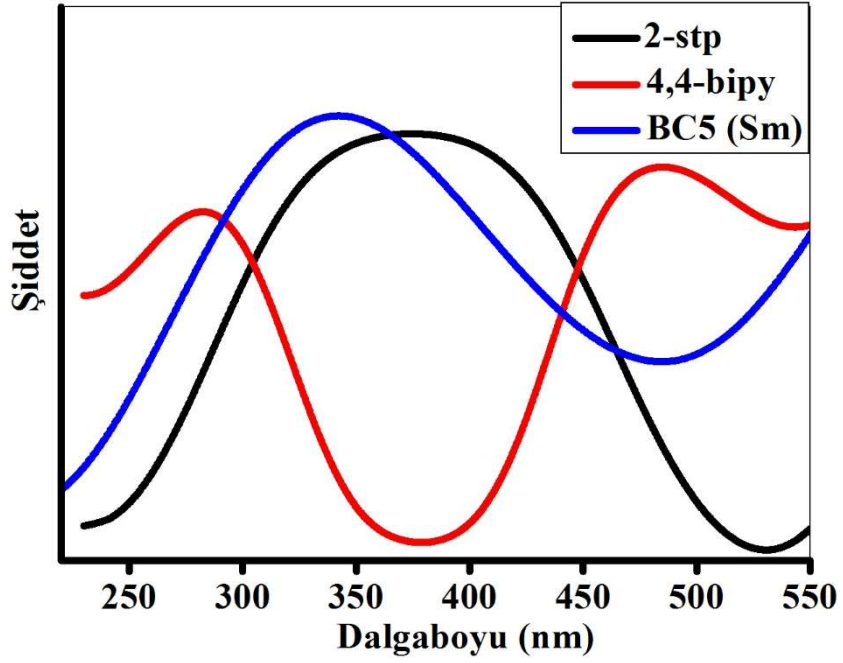
Şekil 4.67: BC2 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.



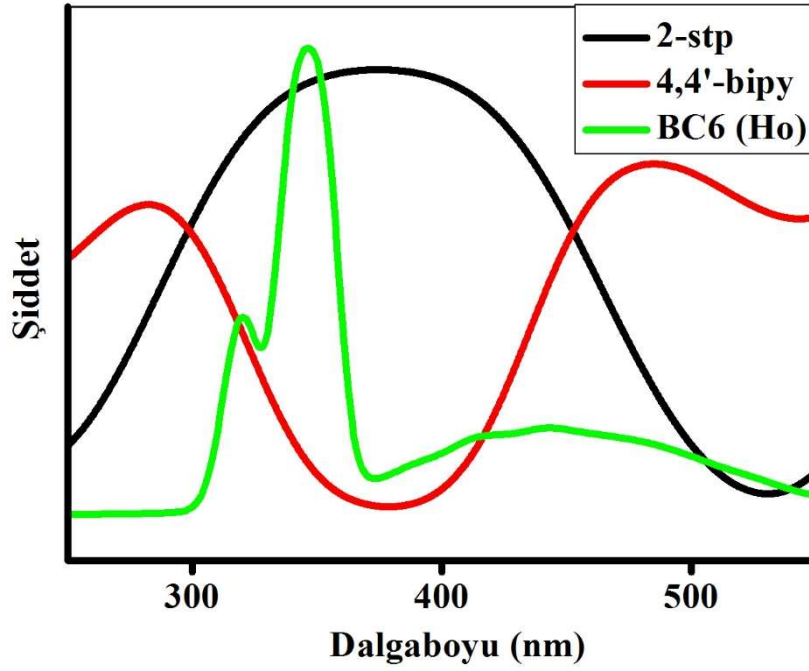
Şekil 4.68: BC3 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.



Şekil 4.69: BC4 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.



Şekil 4.70: BC5 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.



Şekil 4.71: BC6 kompleksi için anten etkisi ile enerji aktarımı.

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi 2-stp ve 4,4'-bipy serbest ligandlarının soğurma spektrumları ile Ln^{III} komplekslerinin uyarma spektrumları örtüşmektedir, böylece BC2-BC6 komplekslerinde ligandan metale enerji aktarımı “anten” etkisi ile gerçekleşmiştir ve Ln^{III} iyonları şiddetli lüminesans özellik göstermişlerdir.

4,4'-bipy ligandı ile karşılaştırıldığında, 2-stp ligandının soğurma spektrumunun Ln^{III} iyonlarının uyarma spektrumu ile daha geniş dalgaboyu bölgesinde örtüşmelerin olduğu görülmektedir. Bu nedenle 2-stp ligandı, 4,4'-bipy ligandına göre daha etkin enerji aktarıcı yani daha güçlü “anten etkisi” ne sahip olmuştur.

Enerji aktarım mekanizması ile Ln^{III} iyonlarının etkin lüminesans özellik kazanmaları üç adımda gerçekleşir. (i) güçlü ışık soğurucu olan organik ligandlar uyarma enerjisini soğurarak S_0 taban enerji seviyesinden S_1 uyarılmış singlet titreşim seviyesine çıkarlar, (ii) S_1 titreşim seviyesinden sistemler arası enerji aktarımı ile T_1 triplet titreşim seviyesine geçerler, (iii) T_1 titreşim seviyesinden Ln^{III} iyonunun 4f seviyelerine enerji aktarırlar.

Dexter teorisine göre [24,132]; ligand ve Ln^{III} iyonunun uyarılmış enerji seviyelerinin triplet durumu arasındaki enerji farkı etkin enerji aktarımında anahtar rolü oynamaktadır. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı çok büyük olursa ligand ve Ln^{III} iyonunun triplet seviyelerinin üst üste çakışması azalacak ve enerji aktarımı keskin bir şekilde düşecektir. Triplet seviyeler arasındaki fark çok küçük olursa, bu durumda da lantanit iyonundan liganda enerjinin geri transfer süreci başlayacaktır. 2-stp ve 4,4'-bipy ligandlarının triplet enerji seviyeleri, Ho^{III} , Dy^{III} , Eu^{III} ve Sm^{III} iyonlarının 4f seviyelerine enerji aktarımı için karşılaştırılabilir değerlerdedir. Sonuç olarak liganddan – metale etkin olarak enerji aktarımı gerçekleşmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışmasında; altı adet Lantanit Metal Organik Çerçevesel içeren 3 boyutlu polimer malzemeler hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş, kristal yapısı, fotoluminesans ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

BC1-BC5 kompleksleri $P2_1/c$ monoklinik uzay grubunda ve benzer kristal yapılara sahiptirler. Herbir yapı için Ln^{III} [$Ln = Gd$ (BC1), Ho (BC2), Dy (BC3), Eu (BC4), Sm (BC5)] iyonu dokuz koordinasyonlu bozulmuş tek şapkalı anti-prizmatik kare geometriye sahiptir. Beş Ln^{III} iyonu altı koordinasyon moduna sahip 2-stp ligandı ile bağlanarak iki boyutlu metal organik çerçeve şekillenimine sahip olmaktadır. İki boyutlu tabakaların $O - H \cdots O$ ve $O - H \cdots N$ hidrojen bağları ile paketlenmesi sonucu üç boyutlu yapı elde edilmektedir. 4,4' bipy ligandları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur. BC6 kompleksi ise P-1 triklinik uzay grubuna sahiptir. BC6 kompleksinde Ho^{III} iyonu sekiz koordinasyonlu bozulmuş anti-prizmatik kare düzlem geometriye sahiptir. Kristal yapıda, Ho^{III} atomları iki adet 2-stp ligandı ile bağlanarak sonsuz zincirler oluşturmaktadır. Bu zincirler $O-H\cdots O$ hidrojen bağları ile üç boyutlu yapı oluşturular. Kristal yapıdaki serbest 4,4'-bipy ligandı üç boyutlu yapıdaki kanallar arasında yer alır. 4,4'-bipy ve 2-stp ligandlarının halkaları arasında oluşan $\pi - \pi$ etkileşimleri ile yapı daha kararlı bir duruma sahip olur.

BC1-BC5 kompleksleri simetri merkezi ile dimerik yapılar oluşturmaktadırlar. Bu kompleksler için sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ölçüm sonuçları incelendiğinde, BC1 kompleksinde Gd^{III} iyonu için yörünge katkısının olmaması nedeniyle saf spin etkisinde olduğu ve Gd^{III} iyonları arasında antiferromanyetik etkileşme olduğu bulunmuştur. BC2-BC5 kompleksleri için ise kristal alan etkisi ile birlikte stark alt seviyelerinin termal olarak azalması ve Ln^{III} iyonları arasında zayıf antiferromanyetik etkileşme olduğu görülmektedir. Tamamlayıcı manyetik karakterizasyon olarak BC1-BC3 kompleksleri için 2 K sıcaklığında manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri yapılmıştır. BC1 kompleksinin 5 Tesla dış manyetik alan değerinde doyum mıknatıslanma değerine ulaştığı, BC2 ve BC3 komplekslerinin ise Ho^{III}

ve Dy^{III} iyonlarında gözlenen manyetik anizotropi etkisi nedeni ile doyum miktatsızlanma değerine ulaşmadığı gözlenmiştir.

Katı hal fotoluminesans ölçümleri sonucu, BC1 kompleksinde ligand tabanlı yeşil ışığa gözlenmiştir. BC2-BC6 kompleksleri ise UV ışık ile uyarılarak hem görünür hem de NIR bölgede ligandan metal iyonuna “anten etkisi” ile enerji aktarımı sonucu Ln^{III} iyonlarındaki f-f elektronik geçişlerinden dolayı BC2 ve BC4 kırmızı, BC3 sarı, BC5 pembe ve BC6 yeşil renkte karakteristik luminesans ışığa göstermişlerdir. BC2-BC6 kompleksleri için özellikle 2-stp ligandı güçlü “anten” etkisi ile uyarma enerjisini büyük bir verimlilikle metale aktarmıştır. Genellikle kristal yapıdaki koordine su molekülleri Ln^{III} iyonlarının luminesanslarını sönmüleyebilirler ancak BC2-BC6 komplekslerinde sönmüleme etkisi gözlenmemiştir. Bu kompleksler şiddetli ve karakteristik luminesans ışığa yaptıkları için etkin luminesans malzemeler olarak teknolojik uygulamalarda iyi birer aday olmaktadır. BC2, BC3, BC4 ve BC6 kompleksleri NIR bölgede de karakteristik şiddetli luminesans özelliğe sahip oldukları için optik haberleşme, medikal teşhis ve birçok teknolojik alanda potansiyel uygulamalara sahiptirler.

Bu tez çalışmasında sentezlenen, yapısal, manyetik ve fotoluminesans özellikleri incenen malzemelerden BC1, BC2 ve BC5 kompleksleri *Inorganica Chimia Acta* dergisinde, BC3 ve BC4 kompleksleri *Molecular Crystal & Liquid Crystal* dergisinde ve BC6 kompleksi *Inorganica Chimia Acta* dergisinde yayınlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Choi, J. R., Tachikawa, T., Fujitsuka, M. and Majima, T., “Europium-based metal-organic framework as a photocatalyst for the one-electron oxidation of organic compounds”, *Langmuir*, 26 (13), 10437–10443, (2010).
- [2] Gu, J-Z., Wu, J., Lv, D-Y., Tang, Y., Zhu, K. and Wu, J., “Lanthanide coordination polymers based on 5-(2'-carboxylphenyl) nicotinate: syntheses, structure diversity, dehydration/hydration, luminescence and magnetic properties”, *Dalton Trans.*, 42, 4822-4830, (2013).
- [3] Ma, P., Wan, R., Si, Y., Hu, F., Wang, Y., Niu, J., et al., “Double-malate bridging tri-lanthanoid cluster encapsulated arsenotungstates: syntheses, structures, luminescence and magnetic properties”, *Dalton Trans.*, 44, 11514–11523, (2015).
- [4] Zhao, J., Zhu, G-H., Xie, L-Q., Wu, Y-S., Wu, H-L., Zhou, A-J., et al., “Magnetic and luminescent properties of lanthanide coordination polymers with asymmetric biphenyl-3,2',5'-tricarboxylate”, *Dalton Trans.*, 44,14424–14435, (2015).
- [5] Liu, C-B-B., Li, Q., Wang, X., Che, G-B-B. and Zhang, X-JJ., “A series of lanthanide (III) coordination polymers derived via in situ hydrothermal decarboxylation of quinoline-2,3-dicarboxylic acid”, *Inorg. Chem. Commun.*, 39, 56–60, (2014).
- [6] Hu, M., Wang, Q-l., Xu, G-F., Deng, G-R., Yang, G-M., Yu, M., et al., “First examples of ternary lanthanide 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate coordination polymers with zigzag chains structures assembled from lanthanide ions, 2,2'-bipyridine-3,3'-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline”, *Inorg. Chim. Acta*, 360, 1684–1690, (2007).
- [7] Reineke, T-M., Eddaoudi, M., Fehr, M., Kelley, D., Yaghi, O-M., Reineke, T-M., et al., “From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites From Condensed Lanthanide Coordination Solids to Microporous Frameworks Having Accessible Metal Sites”, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 1651–1657, (1999).

- [8] Haitao, X., Nengwu, Z., Xianglin, J., Ruyi, Y., Yonggang, W., Enyi, Y., et al., “Assembly of lanthanide coordination polymers with one dimensional channels”, *J. Mol. Struct.*, 655, 339–342, (2003).
- [9] Xiao, H-P., Zheng, Y-X., Liang, X-Q., Zuo, J-L. and You, X-Z., “Hydrothermal synthesis, crystal structures, and luminescent properties of two lanthanide (III) complexes containing 2-sulfoterephthalate”, *J. Mol. Struct.*, 888, 55–61, (2008).
- [10] Reineke, T-M., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. and Yaghi, O-M., “A Microporous Lanthanide - Organic Framework”, *Angew. Chem.-Int. Ed.*, 38, 2590–2594, (1999).
- [11] Li, H-N., Li, H-Y., Li, L-K., Xu, L., Hou, K., Zang, S-Q., et al., “Syntheses, Structures, and Photoluminescent Properties of Lanthanide Coordination Polymers Based on a Zwitterionic Aromatic Polycarboxylate Ligand”, *Cryst. Growth & Design*, 15, 4331–4340, (2015).
- [12] Ghosh, S-K. and Bharadwaj, P-K., “Coexistence of Water Dimer and Hexamer Clusters in 3D Metal – Organic Framework Structures of Ce (III) and Pr (III) with Pyridine-2 , 6-dicarboxylic Acid”, *Inorg. Chem.*, 42, 8250–8254, (2003).
- [13] Qin, C., Wang, X-L., Wang, E-B. and Su, Z-M., “A series of three-dimensional lanthanide coordination polymers with rutile and unprecedented rutile-related topologies”, *Inorg. Chem.*, 44, 7122–7129, (2005).
- [14] Xia, J., Zhao, B., Wang, H-S., Shi, W., Ma, Y., Song, H-B., et al., “Two- and three-dimensional lanthanide complexes: Synthesis, crystal structures, and properties”, *Inorg. Chem.*, 46, 3450–3458, (2007).
- [15] Black, C-A., Costa, J-S., Fu, W-T., Massera, C., Roubeau, O., Teat, S-J., et al., “3-D lanthanide metal-organic frameworks: Structure, photoluminescence, and magnetism”, *Inorg. Chem.*, 48, 1062–1068, (2009).
- [16] Ji, B., Deng, D., He, X., Liu, B., Miao, S., Ma, N., et al., “Syntheses, Structures, Luminescence, and Magnetic Properties of One-dimensional Lanthanide Coordination Polymers with a Rigid 2,2'-Bipyridine-3,3',6,6'-tetracarboxylic Acid Ligand”, *Inorg. Chem.*, 51, 2170–2177, (2012).

- [17] Liu, C., Zhang, D. and Zhu, D., “In situ hydrothermal decarboxylation for unprecedented three-dimensional lanthanide–organic frameworks”, *Inorg. Chem. Commun.*, 11, 903–906, (2008).
- [18] Sharif, S., Şahin, O., Khan, B. and Khan, I-U., “Hydrothermal synthesis, structural investigation, and magnetic properties of 2-D layered lanthanide (Ln = Pr, Eu, Gd, Tb, and Er) coordination polymers possessing infinite 1-D nanosized cavities”, *J. Coord. Chem.*, 68, 2725–2738, (2015).
- [19] Wang, H-S., Li, G-C., Chen, Y., Zhang, Z-J. and Liu, M-L., “Structures and luminescent properties of Sm(III) and Dy(III) coordination polymers with 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid”, *J. Coord. Chem.*, 63, 4068–4076, (2010).
- [20] Zhang, H-B., Tian, C-B., Wu, S-T., Lin, J-D., Li, Z-H. and Du, S-W., “Synthesis, structures and physical properties of new 3D lanthanide coordination polymers constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid”, *J. Mol. Struct.*, 985, 355–360, (2011).
- [21] Wu, J-Y., Yeh, T-T., Wen, Y-S., Twu, J. and Lu, K-L., “Unusual Robust Luminescent Porous Frameworks Self-Assembled from Lanthanide Ions and 2,2'-Bipyridine-4,4'-dicarboxylate”, *Cryst. Growth & Design*, 6, 467–473, (2006).
- [22] Li, Y., Zheng, F-K., Liu, X., Zou, W-Q., Guo, C-G., Lu C-Z, et al., “Crystal Structures and Magnetic and Luminescent Properties of a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes with 4-Cyanobenzoic Ligand”, *Inorg. Chem.*, 45, 6308–6316, (2006).
- [23] Dang S, Sun L, Zhang H, Guo X-M, Li Z, Feng J, et al. Near-Infrared Luminescence from Sol–Gel Materials Doped with Holmium(III) and Thulium(III) Complexes. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008;112:13240–7. doi:10.1021/jp8041632.
- [24] Dang, S., Sun, L., Zhang, H., Guo, X-M., Li, Z., Feng, J., et al., “Near-Infrared Luminescence from Sol–Gel Materials Doped with Holmium(III) and Thulium(III) Complexes”, *J. Phys. Chem. C*, 112, 13240–13247, (2008).
- [25] Coban, M. B., Erkarlan, U., Oylumluoglu, G., Aygun, M. and Kara, H., “Hydrothermal synthesis, crystal structure and Photoluminescent properties; 3D Holmium(III) coordination polymer”, *Inorg. Chim. Acta*, 447, 87–91, (2016).

- [26] Li, X., Lu, Y., Bing, Y. and Zha, M., "Synthesis, Photoluminescent, and Magnetic Properties of Two Lanthanide Sulfosalicylate Complexes", *Synth. React. Inorg. Me.*, 42, 698–704, (2012).
- [27] Li, Y., Zhang, S. and Song, D., "A luminescent metal-organic framework as a turn-on sensor for DMF vapor", *Angew. Chem.- Int. Ed.*, 52, 710–713, (2013).
- [28] Yang, Q-F., Yu, Y., Song, T-Y., Yu, J-H., Zhang, X., Xu, J-Q., et al., "2D and 3D networks of lanthanide with mixed dicarboxylate ligands: syntheses, crystal structures and photoluminescent properties", *Cryst. Eng. Commun.*, 11, 1642-1649, (2009).
- [29] Xiao, S-S., Zheng, X-J., Yan, S-H., Deng, X-B. and Jin, L-P., "Architecture of europium complexes with sulfobenzenedicarboxylates", *Cryst. Eng. Commun.*, 12, 3145–3151, (2010).
- [30] Hou, K-L., Bai, F-Y., Xing, Y-H., Wang, J-L. and Shi, Z., "A novel family of 3D photoluminescent lanthanide–bta–flexible MOFs constructed from 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and different spanning of dicarboxylate acid ligands", *Cryst. Eng. Commun.*, 13, 3884–3894, (2011).
- [31] Du, Y-P., Zhang, Y-W., Yan, Z-G., Sun, L-D. and Yan, C-H., "Highly luminescent self-organized sub-2-nm EuOF nanowires", *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 16364–16365, (2009).
- [32] Song, J-L., Lei, C. and Mao, J-G., "Syntheses, crystal structures, and luminescent properties of novel layered lanthanide sulfonate-phosphonates", *Inorg. Chem.*, 43, 5630–5634, (2004).
- [33] Sun, H., Wu, L., Yuan, W., Zhao, J. and Liu, Y., "Phenoxo-O bridged dinuclear lanthanide complexes based on a multitooth Schiff base ligand: Structures, fluorescence properties and single-molecule magnet behavior", *Inorg. Chem. Commun.*, 70, 164–167, (2016).
- [34] Ahmed, Z. and Iftikhar, K., "Solution studies of lanthanide (III) complexes based on 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione and 1,10-phenanthroline Part-I: Synthesis, ¹H NMR, 4f-4f absorption and photoluminescence", *Inorg. Chim. Acta*, 363, 2606–2615, (2010).

- [35] Sava, D. F., Rohwer, L. E. S., Rodriguez, M. A. and Nenoff, T. M., “Intrinsic Broad-Band White-Light Emission by a Tuned, Corrugated Metal–Organic Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 3983–3986, (2012).
- [36] Miranda, P., Zukerman-Schpector, J., Isolani, P., Vicentini, G. and Zinner, L., “Hydrated lanthanides picrate complexes with cis-1,3-dithiane-1,3-dioxide (cis-DTSO₂). Structure of the Ho compound”, *J. Alloy. Compd.*, 323-324, 13–17, (2001).
- [37] Li, X., Xie, Z., Lin, J. and Cao, R., “Lanthanide-organic frameworks constructed from multi-functional ligands: Syntheses, structures, near-infrared and visible photoluminescence properties”, *J. Solid State Chem.*, 182, 2290–2297, (2009).
- [38] Wu, G., Yin, F-J., Wei, H., Liu, Z-F. and Yin, G., “Synthesis, structure, luminescent and thermal properties of ytterbium(III) and dysprosium(III) complexes with 5-sulfoisophthalic acid sodium salt”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 637, 602–607, (2011).
- [39] Li, Z-Y., Zhang, C., Zhang, F-F., Zhang, F-F., Zhang, X., Li, S., et al., “Two novel 2D lanthanide sulfate frameworks: Syntheses, structures, and luminescence properties”, *J. Mol. Struct.*, 1108, 516–520, (2016).
- [40] Peng, Y., Mereacre, V., Baniodeh, A., Lan, Y., Schlageter, M., Kostakis, G. E., et al., “Effect of Ligand Field Tuning on the SMM Behavior for Three Related Alkoxide-Bridged Dysprosium Dimers”, *Inorg. Chem.*, 55, 68–74, (2016).
- [41] Baldoví, J. J., Coronado, E., Gaita-Arino, A., Gamer, C., Gimenez-Marques, M. and Mínguez, G., “A SIM-MOF: Three-Dimensional Organisation of Single-Ion Magnets with Anion-Exchange Capabilities**”, *Chem, Eur. J.*, 10695–10702, (2014).
- [42] Wei, X-H., Yang, L-Y., Liao, S-Y., Zhang, M., Tian, J-L., Du, P-Y., et al., “A series of rare earth complexes with novel non-interpenetrating 3D networks: synthesis, structures, magnetic and optical properties”, *Dalton Trans.*, 43, 5793-5800, (2014).

- [43] Maxim, C., Branzea, D-G., Tiseanu, C., Rouzières, M., Clérac, R., Andruh, M., et al., “Cyanomethylene-bis(phosphonate)-Based Lanthanide Complexes: Structural, Photophysical, and Magnetic Investigations”, *Inorg. Chem.*, 53, 2708–2717, (2014).
- [44] Calderone, P. J., Plonka, A. M., Banerjee, D., Nizami, Q. A. and Parise, J.B., “Lanthanide metal-organic frameworks based on a thiophenedicarboxylate linker: Characterization and luminescence”, *Solid State Sci.*, 15, 36–41, (2013).
- [45] Fernández, B., Oyarzabal, I., Seco, J., Sebastián, E., Fairen-Jiménez, D., Gómez-Ruiz, S., et al., “Luminescence and Magnetic Properties of Two Three-Dimensional Terbium and Dysprosium MOFs Based on Azobenzene-4,4'-Dicarboxylic Linker”, *Polymers*, 8, 39-48, (2016).
- [46] Wang, G-T., Zhang, J-C., Tang, Z-Y., Zhou, H-T., Zhang, L., Yang, R-W., et al., “Synthesis, structures, luminescence and magnetism of nine lanthanide complexes with three-dimensional frameworks constructed from 2-(pyridyl-N-oxide)methylphosphonic acid and oxalic acid”, *CrystEngComm*, 18, 2437–2445, (2016).
- [47] Ren, Y-L., Wang, F., Hu, H-M., Chang, Z., Yang, M-L. and Xue, G., “Lanthanide coordination compounds with 2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylate: Synthesis, crystal structure, luminescence and magnetic property”, *Inorg. Chim. Acta*, 434, 104–112, (2015).
- [48] Li, Y., Xue, M., Guo, L., Huang, L., Chen, S. and Qiu, S., “A unique (4,12)-connected lanthanide metal-organic framework based on tetranuclear building blocks: Topological analysis, fluorescence and magnetism properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, 28, 25–30, (2013).
- [49] Wu, Z., Huang, Z., Yin, G., Wang, L. and Gao, F., “Fabrication of Gd/Eu-codoped SmPO₄ nanorods for dual-modal magnetic resonance and bio-optical imaging”, *J. Colloid Interf. Sci.*, 466, 1–11, (2016).
- [50] Auzel, F., “Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids”, *Chem. Rev.*, 104, 139–173, (2004).

- [51] Dannenbauer, N., Kuzmanoski, A., Feldmann, C. and Müller-Buschbaum, K., “1,3-thiazole as suitable antenna ligand for lanthanide photoluminescence in $[\text{LnCl}_3(\text{thz})_4] \cdot 0.5\text{thz}$, Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy”, *Z. Naturforsch. Pt B*, 69, 255–262, (2014).
- [52] Matthes, P. R., Hoeller, C. J., Mai, M., Heck, J., Sedlmaier, S. J., Schmiechen, S., et al., “Luminescence tuning of MOFs via ligand to metal and metal to metal energy transfer by co-doping of $[\text{Gd}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2\text{bipy}$ with europium and terbium”, *J. Mater. Chem.*, 22, 10179–10187, (2012).
- [53] Li, M., Ganea, G. M., Lu, C., De Rooy, S. L., El-Zahab, B., Fernand, V. E., et al., “Lipophilic phosphonium-lanthanide compounds with magnetic, luminescent, and tumor targeting properties”, *J. Inorg. Biochem.*, 107, 40–46, (2012).
- [54] Eriksson, O., Brooks, M. S. S. and Johansson, B., “Orbital polarization in narrow-band systems: Application to volume collapses in light lanthanides”, *Phys. Rev. B*, 41, 7311–7314, (1990).
- [55] Ilmi, R. and Iftikhar, K., “Optical emission studies of new europium and terbium dinuclear complexes with trifluoroacetylacetone and bridging bipyrimidine. Fast radiation and high emission quantum yield”, *Polyhedron*, 102, 16–26, (2015).
- [56] Clerc, S. D., Jewsbury, R. A., Mortimer, M. G. and Zeng, J., “Indirect bioluminescent determination of europium(III) using flow injection analysis and on-line reduction”, *Anal. Chim. Acta*, 339, 225–259, (1997).
- [57] Byrappa K and Yoshimura M., *Handbook of Hydrothermal Technology, Technology for Crystal Growth and Materials Processing*, United States: William Andrew Publishing, LLC, (2001).
- [58] Farrusseng, D., *Metal-Organic Frameworks Applications from Catalysis to Gas Storage*, Villaurbanne: WILEY-VCH, (2010).
- [59] Li, J-J., Fan, T-T., Qu, X-L., Han, H-L. and Li, X., “Temperature-induced 1D lanthanide polymeric frameworks based on Ln_n ($n = 2, 2, 4, 6$) cores: synthesis, crystal structures and luminescence properties”, *Dalton Trans.*, 45, 2924–2935, (2016).

- [60] Shen, L., “Synthesis, Characterization and Application of Metal-Organic Frameworks”, Ph. D Thesis, *University of Illinois, Urbana-Champaign*, (2012).
- [61] Zhao, S-N., Song, X-Z., Zhu, M., Meng, X., Wu, L-L., Feng, J., et al., “Encapsulation of Ln^{III} Ions/Dyes within a Microporous Anionic MOF by Post-synthetic Ionic Exchange Severe as Ln^{III} Ions Probe and Two-Color Luminescent Sensors”, *Chem. - A Eur. J.*, 21, 9748–9752, (2015).
- [62] Zhai, L., Zhang, W-W., Ren, X-M. and Zuo, J-L., “Observation of divergent La³⁺ ion dilute effect in two series of 3-D fluorescent lanthanide-MOFs-based molecular alloys RE_xLa_{1-x}-EBTC (RE³⁺=Eu³⁺ or Tb³⁺; EBTC₄=1,1'-ethynebenzene-3,3',5,5'-etracarboxylate)”, *J. Solid State Chem.*, 230, 14–18, (2015).
- [63] Bulun, G., “3d-Geçiş Metali Ni Katkili Zn_{1-x}Ni_xO ve 4f-Lântanit Gd Katkili Zn_{1-x}Gd_xO Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri”, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Adana*, (2010).
- [64] Cotton, S., *Lanthanides and actinides*, London: Macmillan Education Ltd., (1991).
- [65] Moeller, T., “The Chemistry of The Lanthanides”, (eds: J. C. Bailar, H. J. Emeleus, S. R. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, New York: Pergamon Press, (1975).
- [66] Karraker, D. G., “Coordination of trivalent lanthanide ions”, *J. Chem. Edu.*, 47, 424-430, (1970).
- [67] Ladd, M. and Palmer, R., *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Fourth Ed., London: Springer US, (2003).
- [68] Pecharsky, V. K. and Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York: Springer, (2005).
- [69] Dikici, M. *Katıl Fiziği*, Ankara: Seçkin yayıncılık, (2012).
- [70] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. and Puschmann H., “OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program”, *J. Appl. Crystallogr.*, 42, 339–341, (2009).
- [71] Sheldrick, G. M., “A short history of SHELX”, *Acta Cryst. A*, 64, 112–122, (2008).

- [72] Petricek, V., Dusek, M. and Palatinus L., *Jana 2006: The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, (2006).
- [73] Leslie, A. and Powell, H., *Evolving methods for macromolecular crystallography*. (eds: R. J. Read and J. L. Sussman), Dordrecht: Springer, (2007).
- [74] Kabsch, W., “XDS”, *Acta Cryst. D*, 66, 125–132, (2010).
- [75] Yahşi, Y., “ONNO ve ONO Tipi SCHIFF Baz Ligandları Kullanılarak Elde Edilen Bazı Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapılarının ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2010).
- [76] Azaroff, L. V., *Elements of X-Ray crystallography*. Newyork: M. C. Graw-Hill Company, 595 p., (1968).
- [77] Stout, G. and Jensen L., *X-ray structure determination*, England: John Wiley & Sons, (1989).
- [78] Gündüz, T. *Koordinasyon Kimyası*, Ankara: Gazi Kitabevi, (2005).
- [79] Jiles, D., *Introduction to magnetism and magnetic materials*, London: Chapman & Hall, (1996).
- [80] Blundell, S., *Magnetism in Condensed Matter Physics*, Newyork: Oxford University Press, (2001).
- [81] O’Conor, C. J., “Magnetochemistry - Advances in Theory and Experimentation”, *Prog. Inorg. Chem.*, 29, 203–226, (1982).
- [82] Tang, J. and Zhang, P., *Lanthanide single molecule magnets*, Berlin: Springer-Verlag, (2015).
- [83] Kahn, O., *Molecular Magnetism*, Newyork: VCH, (1993).
- [84] Allendorf, M. D., Bauer, C. A., Bhakta, R. K. and Houk, R. J. T., “Luminescent metal–organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1330-1352, (2009).
- [85] Heine, J. and Müller-Buschbaum, K., “Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks”, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 9232–9242, (2013).

- [86] Sy, M., Nonat, A., Hildebrandt, N. and Charbonnière, L. J., “Lanthanide-based luminescence biolabelling”, *Chem. Commun.*, 52, 5080–5095, (2016).
- [87] Bünzli, J-C. G. and Piguet, C., “Taking advantage of luminescent lanthanide ions”, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 1048–1077, (2005).
- [88] Mercury 3.7 Program Copyright © 2015 -The Cambridge Data Centre (CCDC).
- [89] Origin 7.0 Program Copyright © 2002- Origin Lab Corporation.
- [90] Kara, H., “Çok Çekirdekli Geçiş Metali Komplekslerinin Kristal Yapılarının ve Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2001).
- [91] Ziğba, A., “Image and sample geometry effects in SQUID magnetometers”, *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 3357–3375, (1993).
- [92] Swithenby, S. J., “Magnetometry at Liquid Helium Temperatures”, *J. Contemp. Phys.*, 15, 249–267, (1974).
- [93] John, D. and Umland, W., “Crystal Structure and Magnetic Behaviour of the New Gadolinium Complex Compound $Gd_2(ClH_2CCOO)_6(bipy)_2$ ”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4486–4489, (2005).
- [94] Łyszczek, R. and Mazur, L., “Polynuclear complexes constructed by lanthanides and pyridine-3,5- dicarboxylate ligand: Structures, thermal and luminescent properties”, *Polyhedron*, 41, 7–19, (2012).
- [95] Li, X. and Wu, X-S., “Two lanthanide coordination polymers with one-dimensional chain structure constructed from 2,2'-diphenyldicarboxylate”, *J. Coord. Chem.*, 61, 3973–3980, (2008).
- [96] Teotonio, E. E. S., Brito, H. F., Felinto, M. C. F. C., Thompson, L. C., Young, V. G. and Malta. O. L., “Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($RE^{3+}=Sm, Eu, Gd$ and Tb) with 2-thiopheneacetate anion”, *J. Mol. Struct.*, 751, 85–94, (2005).
- [97] Liu, Q-Y. and Xu, L., “Novel Structure Evolution of Lanthanide-SIP Coordination Polymers ($NaH_2SIP = 5$ -Sulfoisophthalic Acid Monosodium Salt) from a 1D Chain to a 3D Network as a Consequence of the Lanthanide Contraction Effect”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005,3458–3466, (2005).

- [98] Zhang, L-P. and Zhu, L-G., “Influence of neutral amine ligands on the network assembly of lead(II) 4-sulfobenzoate complexes”, *J. Mol. Struct.*, 873, 61–68, (2008).
- [99] Zhou, X., Zhao, X., Wang, Y., Wu, B., Shen, J., Li, L., et al., “Eu(III) and Tb(III) Complexes with the Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drug Carprofen: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties”, *Inorg. Chem.*, 53, 12275–12282, (2014).
- [100] Shen, H-Y., Wang, W-M., Gao, H-L. and Cui, J-Z., “Near-infrared luminescence and SMM behaviors of a family of dinuclear lanthanide 8-quinolinolate complexes”, *RSC. Adv.*, 6, 34165-34174, (2016).
- [101] Puchalska, M., Mroziński, J. and Legendziewicz, J., “Magnetic studies of lanthanide complexes with amino acids”, *J. Alloy. Compd.*, 451, 270–275, (2008).
- [102] Zhang, A-J., Wang, Y-W., Dou, W., Dong, M., Zhang, Y-L., Tang Y, et al., “Synthesis, crystal structures, luminescent and magnetic properties of homodinuclear lanthanide complexes with a flexible tripodal carboxylate ligand”, *Dalton Trans.*, 40, 2844–2851, (2011).
- [103] Long, J., Habib, F., Lin, P. H., Korobkov, I., Enright, G., Ungur, L., et al., “Single-molecule magnet behavior for an antiferromagnetically superexchange-coupled dinuclear dysprosium(III) complex”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5319–5328, (2011).
- [104] Das, S., Hossain, S., Dey, A., Biswas, S., Sutter, J-P. and Chandrasekhar, V., “Molecular magnets based on homometallic hexanuclear lanthanide(III) complexes”, *Inorg. Chem.*, 53, 5020–5028, (2014).
- [105] Chen, Y-C., Guo, F-S., Zheng, Y-Z., Liu, J-L., Leng, J-D., Tarasenko, R., et al., “Gadolinium(III)-hydroxy ladders trapped in succinate frameworks with optimized magnetocaloric effect”, *Chem. - A Eur. J.*, 19, 13504–13510, (2013).
- [106] Feng, X., Shi, X-G., Sun, Q., Wang, L-Y., Zhao, J-S. and Liu, Y-Y., “Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Properties of A 3D Holmium(III) Coordination Framework Based on the Pyridine 2,6-dicarboxylate and Oxalate Ligands”, *Synth. React. Inorg. Me.*, 40, 479–484, (2010).

- [107] Savard, D., Lin, P-H., Burchell, T. J., Korobkov, I., Wernsdorfer, W., Clérac, R., et al., “Two-dimensional networks of lanthanide cubane-shaped dumbbells”, *Inorg. Chem.*, 48, 11748–11754, (2009).
- [108] Tan, X., Che, Y. and Zheng, J., “Syntheses, structures and characterizations of two Ln(III)-3,5-dichlorobenzoate coordination polymers”, *Inorg. Chem. Commun.*, 35, 231–234, (2013).
- [109] Zhang, H., Lin, S-Y., Xue, S., Wang, C. and Tang, J., “Acetato-bridged dinuclear lanthanide complexes with single molecule magnet behaviour for the Dy₂ species”, *Dalton Trans.*, 43, 6262–6268, (2014).
- [110] Xu, N., Wang, C., Shi, W., Yan, S-P., Cheng, P. and Liao, D-Z., “Magnetic and luminescent properties of Sm, Eu, Tb, and Dy coordination polymers with 2-hydroxynicotinic acid”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2387–2893, (2011).
- [111] Hou, Y-L., Xiong, G., Shen, B., Zhao, B., Chen, Z. and Cui, J-Z., “Structures, luminescent and magnetic properties of six lanthanide-organic frameworks: observation of slow magnetic relaxation behavior in the Dy^{III} compound”, *Dalton Trans.*, 42, 3587–3596, (2013).
- [112] Liu, Q-Y., Wang, W-F., Wang, Y-L., Shan, Z-M., Wang, M-S. and Tang, J., “Diversity of lanthanide(III)-organic extended frameworks with a 4,8-disulfonyl-2,6-naphthalenedicarboxylic acid ligand: Syntheses, structures, and magnetic and luminescent properties”, *Inorg. Chem.*, 51, 2381–2392, (2012).
- [113] Ying, W., Li, X-L., Wang, T-W., Song, Y. and You, X-Z., “Slow relaxation processes and single-ion magnetic behaviors in dysprosium-Containing complexes”, *Inorg. Chem.*, 49, 969–976, (2010).
- [114] Chen, Z., Xiong, W., Zhang, Z. and Liang, F., “Structure and magnetic properties of two lanthanide 1,4-phenylenediacetate compounds”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636, 1392-1396, (2010).
- [115] Feng, X., Ling, X. L., Liu, B., Shi, Z-Q., Shang, J-J. and Wang, L-Y., “A novel two-dimensional 3d-4f heterometallic coordination polymer with (4,4)-connected topology: Crystal structure, luminescence and magnetic properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, 20, 1-6, (2012).

- [116] Zhang, L., Ji, Y., Xu, X., Liu, Z. and Tang, J., “Synthesis, structure and luminescence properties of a series of dinuclear Ln^{III} complexes (Ln=Gd, Tb, Dy, Ho, Er)”, *J. Lumin.*, 132, 1906–1909, (2012).
- [117] Bag, P., Dutta, S., Biswas, P., Maji, S-K., Flörke, U. and Nag, K., “Fixation of carbon dioxide by macrocyclic lanthanide(III) complexes under neutral conditions producing self-assembled trimeric carbonato-bridged compounds with $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ bonding”, *Dalton Trans.*, 41, 3414–3423, (2012).
- [118] Dang, S., Yu, J., Yu, J., Wang, X., Sun, L., Feng, J., et al., “Novel Holmium (Ho) and Praseodymium (Pr) ternary complexes with fluorinated-ligand and 4,5-diazafluoren-9-one”, *Mater. Lett.*, 65, 1642–1644, (2011).
- [119] Wu, Q-R., Wang, J-J., Hu, H-M., Shangguan, Y-Q., Fu, F., Yang, M-L., et al., “A series of lanthanide coordination polymers with 4'-(4- carboxyphenyl)-2,2':6',2"-terpyridine: Syntheses, crystal structures and luminescence properties”, *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 484–488, (2011).
- [120] Wang, P., Fan, R-Q., Yang, Y-L., Liu, X-R., Xiao, P., Li, X-Y., et al., “1-D helical chain, 2-D layered network and 3-D porous lanthanide-organic frameworks based on multiple coordination sites of benzimidazole-5,6-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal stability”, *Cryst. Eng. Commun.*, 15, 4489–4506, (2013).
- [121] Liu, D-D., Chen, Y-G., Zhang, C-J., Meng, H-X., Zhang, Z-C. and Zhang, C-X., “Effect of ring coordination of pyridine-3,5-dicarboxylate and metatungstate to Ln ions on metatungstate structure: Synthesis, structure and optical property of four new compounds”, *J. Solid State Chem.*, 184, 1355–1360, (2011).
- [122] Wang, Z., Ströbele, M., Zhang, K-L., Meyer, H-J., You, X-Z. and Yu, Z., “A new family of two-dimensional lanthanide (III) coordination polymers: synthesis , structures and properties of $[\text{Ln}(\text{SIP})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ (Ln=Eu, Gd, Ce and $\text{NaH}_2\text{SIP=5-sulfoisophthalic acid monosodium salt}$)”, *Inorg. Chem. Commun.*, 5, 230–234, (2002).
- [123] Jiao, C-Q., Zhang, J-C., Zhao, Y., Sun, Z-G., Zhu, Y-Y., Dai, L-L., et al., “Lanthanide(III) oxalatophosphonates: syntheses, crystal structures and luminescence properties”, *Dalton Trans.*, 43, 1542–1549, (2014).

- [124] Jin, X., Shi, L., Li, X., Liu, M., Lu, J. and Sun, Z., “Synthesis and luminescent properties of novel polyimide-bound tris(2-thenoyltrifluoroacetato) lanthanide(III) complexes. ”, *Mater. Lett.*, 145, 59-62, (2015).
- [125] Regulacio, M. D., Pablico, M. H., Vasquez, J. A., Myers, P. N., Gentry, S., Prushan, M., et al., “Luminescence of Ln (III) Dithiocarbamate Complexes (Ln = La , Pr , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy)”, *Inorg. Chem.*, 47, 1512–1523, (2008).
- [126] Lyapin, A. A., Ryabochkina, P. A., Chabushkin, A. N., Ushakov, S. N., Fedorov, P. P. and Lyapin, A. A., “Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level”, *J. Lumin.*, 167, 120–125, (2015).
- [127] Sun, L-N., Yu, J-B., Zheng, G-L., Zhang, H-J., Meng, Q-G., Peng, C-Y., et al., “Syntheses, structures and near-IR luminescent studies on ternary lanthanide (Er^{III}, Ho^{III}, Yb^{III}, Nd^{III}) complexes containing 4,4,5,5,6,6,6-heptafluoro-1-(2-thienyl)hexane-1,3-dionate”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3962–3973, (2006).
- [128] Irfanullah, M. and Iftikhar, K., “Photoluminescence, optical absorption and hypersensitivity in mono- and dinuclear lanthanide (Tb^{III} and Ho^{III}) β-diketonate complexes with diimines and bis-diimine bridging ligand”, *J. Lumin.*, 130, 1983–1993, (2010).
- [129] Law, G-L., Pham, T-A., Xu, J. and Raymond, K-N., “A single sensitizer for the excitation of visible and NIR lanthanide emitters in water with high quantum yields”, *Angew. Chem. - Int. Ed.*, 51, 2371–2374, (2012).
- [130] Bekiari, V. and Lianos, P., “Strongly Luminescent Poly(ethylene glycol)-2,2'-bipyridine Lanthanide Ion Complexes”, *Adv. Mater.*, 10, 1455–1458, (1998).
- [131] Sabbatini, N., Mecati, A., Guardigli, M., Balzani, V., Lehn, J-M., Zeissel, R., et al., “Lanthanide luminescence in supramolecular species”, *J. Lumin.*, 48–49, 463–468, (1991).
- [132] Dexter, D. L. “A Theory of Sensitized Luminescence in Solids”, *J. Chem. Phys.*, 21, 836–850, (1953).