

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Eu⁺³ KOMPLEKSLERİNİN DEĞİŞİK GEOMETRİLERDE
MAGNETİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Murat AYHAN**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRİ

TEMMUZ 2020

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Eu⁺³ KOMPLEKSLERİNİN DEĞİŞİK GEOMETRİLERDE
MAGNETİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Murat AYHAN**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRİ

D3615120002

TEMMUZ 2020

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Doktora çalıőmasının ders aőamasından itibaren tez aőamasının bitimine kadar deneysel çalıőmalarım boyunca bana yol gösteren ve bilgilerini benimle paylaőan tez danıőmanım Sayın Prof. Dr.Ali BAYRİ'ye;

Doktora ders eğitiminde bana her zaman yardımcı olan ve bilgi birikimleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. Serdar ALTIN ve Sayın Prof. Dr. Sedat YAŞAR'a;

Tez çalıőmalarımın bana her zaman destek olan Dr. Hıncal Gőkhan BAKIR, Dr Erdinç Öz ve Yüksek Lisans eğitimi alan Mustafa TANRIVERDİ'ye;

Tüm eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman moral kaynağım olan ve bu aőamaya gelmemde en çok etkisi olan AYHAN ailesinin tüm üyelerine ve hayat arkadaőım olan Eőime, en içten dileklerle teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “ Eu^{+3} komplekslerinin değişik geometrilere magnetik davranışlarının incelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Murat AYHAN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLolar DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SEMBOLLER	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ	1
2. LANTANİTLER	5
2.1. Lantanitlerin Kullanım Alanları ve Önemli Özellikleri	7
2.2. Lantanitler ve Kalıcı Manyetiklik	10
2.3. Lantanitlerde magnetizasyon	12
2.4. Magnetizasyon.....	12
2.5. Manyetizma Türleri	17
2.5.1. Paramanyetizma.....	17
2.5.1.1. Ferromanyetizma.....	19
2.5.1.2. Antiferromanyetizma.....	20
2.5.1.3. Ferrimanyetizma.....	21
2.5.2. Diyamanyetizma.....	22
3. EUROPIYUM (Eu) ELEMENTİ	24
3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
3.2. Europiyumun Kullanım Alanları	29
3.3. Eu Elementinin Tercih Nedenleri ve Manyetik Özelliği	33
4. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ(KOMPLEKSLER)	37
4.1. Kristal alan kuramı	39
4.2. Uzaydaki yönelim ve dejenere hal.....	39
4.3. Manyetik özellik ve elektronik konfigürasyon(şekillenim).....	43
4.4. Ligant alan teoremi	44
4.4.1. Ligand alanın oluşum koşulları	46
4.5. Kristal Alanın Sınırlılıkları	47
4.6. 4f ⁿ Elektron konfigürasyonları	49

5.	MOLEKÜLER SİSTEM ANALİZ YÖNTEMLERİ	58
5.1.	Hartree-Fock Metodu	59
5.2.	Yarı Deneysel Yöntemler	60
5.3.	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory (DFT)).....	60
5.3.1.	Gaussian 09	62
5.3.2.	GaussView 5.0.....	62
5.4.	Eu^{+3} için Gaussian ile farklı geometriler oluşturmak için izlenen yöntem.....	64
5.5.	Spin orbit coupling sabitin 4f üzerine etkisi.....	67
5.6.	Eu^{+3} Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi....	70
6.	Eu^{+3} KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	73
6.1.	Manyetik Duygunluk Analizi	75
7.	SONUÇ	83
	KAYNAKLAR	85
	EKLER	93
	ÖZGEÇMİŞ	100

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1.	Lantanitlerin kullanım alanlarına gösterim	9
Tablo 3.1.	Europiyum elementine ait özelliklerin gösterimi	32
Tablo 4.1.	Kristal Alan Teorisi, Ligand Alan Teorisi, Molekül Orbital Teorisi.....	48
Tablo 4.2.	$4f^2$ konfigürasyonu için olası tüm durumların gösterimi.....	53
Tablo 4.3.	$4f^2$ konfigürasyonu için olası tüm mikro durum sayılarının gösterimi.....	54
Tablo 4.4.	f^n orbitallerinin taban durumu elektron konfigürasyonlarına bağlı terim sembollerini göstermektedir.....	55
Tablo 5.1.	Gaussian 09 programına ait bazı temel setler.....	64
Tablo 6.1.	Eu^{+3} merkezli moleküler yapıların arasındaki $\mu_{\text{eff}} - \lambda_J$ ilişkisini gösteren tablo	74
Tablo 6.2.	Eu^{+3} ait teorik ve komplekslere ait deneysel μ_{eff} değerleri ve hesaplanan spin orbit coupling parametreleri (λ_{LS})	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	4f Elektronlarının 6s ve 5p orbitallerini perdelemesinin gösterimi	6
Şekil 2.2.	Lantanitlerin kullanım alanlarına göre dağılım yüzdeleri	8
Şekil 2.3.	Manyetik histeresis eğrisinin gösterimi	14
Şekil 2.4.	Manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi ($T_2 > T_1$).....	15
Şekil 2.5.	Yumuşak ve sert manyetik yapı türleri	16
Şekil 2.6.	Magnetizasyonun Curie sıcaklığına bağlı değişim grafiği.....	17
Şekil 2.7.	a) Paramanyetik bir maddenin manyetik alansız paramanyetik faz. b) Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında oluşan paramanyetik faz.....	18
Şekil 2.8.	a) Ferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri b)Dış manyetik alan altında Ferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi.....	20
Şekil 2.9.	a) Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri b)harici magnetik alanda maruz bırakılan antiferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri.....	21
Şekil 2.10.	Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği.....	21
Şekil 2.11.	a)Ferrimanyetik bir yapının magnetik momentlerinin yönelimleri.....	22
Şekil 2.12.	Ferrimanyetik yapının M-H grafiği.....	22
Şekil 2.13	a) Diyamanyetiklerin manyetik momentlerinin kalıcı manyetik moment ilişkisi b) Diamanyetik malzemenin atomlarının gösterimi	23
Şekil 3.1.	Periyodik tabloda lantanitlerin ve Eu elementinin yerinin gösterimi.....	25
Şekil 3.2.	Sünek metal Europiyum kırılmadan önce enerji depolama özelliği gösterir ..	26
Şekil 3.3.	Eu elementinin valans elektonlarının dağılımı ve kristal yapısının gösterimi	27
Şekil 3.4.	Eu elementinin temel haldeki farklı elektron durumlarının gösterimi	29
Şekil 3.5.	Fosforesans malzemenin eletron düzeyinde taşımayla olan ışımanın gösterimi	30
Şekil 3.6.	Fosforesans maddenin ışınması şematik gösterimi	31
Şekil 3.7.	Bir fotoluminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramıdır	34
Şekil 4.1.	Metal ve ligandan oluşan Komplekslerin genel gösterimi.....	37
Şekil 4.2.	$d_x^2 - y^2$ ve d_z^2 Orbitallerinin ligand eksenleri doğrultusundaki uzaysal dağılımları	40
Şekil 4.3.	d_{xy} , d_{zz} , d_{yz} Orbitallerinin ligand eksenleri arasındaki dağılımları	40
Şekil 4.4.	Küresel Elektrik Alanda Orbitalerin eş enerjili (dejenere) olduğunun gösterimi	41
Şekil 4.5.	Oktehdral(sekizyüzlü) komplekslerde Kristal alan yarılması	42
Şekil 4.6.	Kristal alanda Δ_o yarılmaları	43
Şekil 4.7.	Kristal alanda renk oluşumu ($Ti(OH_2)_6^{3+}$)	44

Şekil 4.8.	Farklı ligantlar için zayıf ve kuvvetli alan gösterimi	46
Şekil 4.9.	Spin yönelimlerinin gösterimi Sz doğrultusunda.....	50
Şekil 4.10.	Terim sembolünün $2S+1 L$ şeklindeki genel gösterimi	51
Şekil 4.11.	f orbitallerinin eksenler üzerindeki konumlarının gösterimi.....	56
Şekil 5.1.	$Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CN$ moleküller yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.....	65
Şekil 5.2.	$[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3COCH_3$ moleküller yapısının GaussView programında 3 boyutlu çizimi.....	65
Şekil 5.3.	$[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CH_2OH$ moleküller yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.....	66
Şekil 5.4.	$[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3COCH_3$ molekül yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.....	66
Şekil 5.5.	$[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3CH_2OHH_2O$ moleküller yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.....	67
Şekil 5.6.	Orbital manyetik momenti ve spin manyetik moment gösterimi.....	68
Şekil 5.7.	Manyetik momentum M ve toplam açısal momentum J vektörleri.....	70
Şekil 6.1.	Labview programının çalışmasını gösteren ekran görüntüsü.....	75
Şekil 6.2.	$[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3COCH_3$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	78
Şekil 6.3.	$[Eu(NO_3)_3(pb)_2]CH_3COCH_3$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	78
Şekil 6.4.	$[Eu]^{+3}$ iyonunun manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	79
Şekil 6.5.	$[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CH_2O$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	79
Şekil 6.6.	$Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CN$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	80
Şekil 6.7.	$[Eu(NO_3)_3(4tb)_2]CH_3CH_2OHH_2O$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	80
Şekil 6.8.	Eu^{+3} komplekslerinin Spin orbit etkileşme değerlerinin manyetik duyarlılığa bağlı değişim grafiği.....	81
Şekil 6.9.	Tüm komplekslerin sahip olduğu μ_{eff} değerlerinin birlikte gösterimi	82

SEMBOLLER

λ_{LS}	Spin Orbit Coupling terimi
S	Spin açısai Momentum
M_S	Toplam manyetik spin kuantum sayısı
M_L	Toplam manyetik orbital kuantum sayısı.
H	Hamiltonyen operatörü.
L	Toplam orbital açısai momentumu.
E^{XC}	Elektron- electron etkileşim Enerjisi.
E	Enerji
k_B	Boltzman Sabiti.
J	Toplam açısai Momentum
T	Sıcaklık (K).
μ_L	Yörünge manyetik momenti.
μ_S	Spin manyetik momenti
m	Kütle.
χ	Manyetik Alınganlık.
χ_0	Kalıcı Manyetik Alınganlık.
H	Manyetik Alan.
C	Curie-Weiss Sabiti
θ	Weiss Sıcaklığı
μ_{eff}	Efektif Manyetik Moment.

ÖZET

Doktora Tezi

Eu⁺³ KOMPLEKSLERİNİN DEĞİŞİK GEOMETRİLERDE MAGNETİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Murat AYHAN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

100 + x sayfa
2020

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRİ

Bu çalışmada lantanitlerden Eu metali içeren beş farklı bileşiğin farklı geometrilere manyetik davranışının ligand alan altında nasıl değiştiği incelenmiştir. Gaussian programı kullanılarak beş farklı Eu kompleksi yapısal olarak optimize edilmiştir. Komplekslerin geometrik yapısı, moleküler geometrisi, optimize edilmiş geometrik parametreleri, enerji farklılıkları, bağ uzunluğu ve bağ açısı DFT yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Komplekslerin spin-orbit coupling parametresi teorik olarak hesaplanmıştır. Manyetik duyarlılık analizi bu değer kullanılarak yapıldı.

Çalışmalar süresince, Gaussian Programı yardımıyla Eu+3 kompleksinin farklı geometrilerdeki manyetik davranışının ligand alanı altında nasıl değişebileceğini açıkça belirttik. Bunu yaparken, farklı ligandlarda kaç farklı moleküler yapının davrandığını, çeşitli konfigürasyonlarda neler olduğunu ve atomların etkileşiminden kaynaklanan elektrik alanı ve elektrik dipol momenti gibi birçok fiziksel özelliği hesaplayabildik

Uygun metallere bağlanan ligantlar ve geometrik parametreler seçilerek tasarlanan moleküllerle yapılan teorik çalışmalar günümüzde bilgisayar modelleme programlarının da etkin kullanılması ve istenilen sonuçların elde edilme zamanını azalttığı için daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Çalışmaların istenilen sonuçlara ulaşması için gözlemlenen manyetik etkileşmelerin altında yatan fiziksel nedenleri iyi anlamak ve farklı parametrelerden elde edilecek olan sonuçları iyi değerlendirmek gerekmektedir. Çünkü moleküler manyetizma konusunda yapılacak olan teorik çalışmalar ileride bu konu hakkında yapılacak olan deneysel çalışmalara kapı aralayacaktır “Eu+3 kompleksinin değişik geometrilere magnetik davranışı” molekülerin manyetik davranış hesaplama yöntemlerini kullanarak teorik olarak incelememiz yapılacak olan birçok çalışmaya da öncül olabilecek bir nitelik arz ettiği için farklı bir öneme sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Lantanitler, Eu kompleksleri, Gaussian program, Spin orbit Coupling

ABSTRACT

Doctoral Thesis

INVESTIGATION MAGNETIC BEHAVIOR of Eu^{+3} COMPLEX in DIFFIRENT GEOMETRIES

Murat AYHAN

Inonu University
Natural Science Institute
Physics Department

100+ x pages

2020

Supervisor: Prof.Dr. Ali BAYRI

In this study, How magnetic behavior of five different compounds containing Eu metal from lanthanides in different geometries changed under the ligand field was investigated. Five different copmplexes was structurally optimized by using the Gaussian program. Geometric structure, molecular geometry, optimized geometric parameters, energy differences, bond length and bond angle of the complexes were calculated using the DFT method. The spin-orbit coupling parameter of the complexes was theoretically calculated. Magnetic susceptibility analysis was performed using this value.

During the study, with the help of the Gaussian Program, we have clearly stated how the Eu^{+3} complex's magnetic behavior in different geometries can change under the ligand field. While doing this, we have been able to calculate how many different molecular structures behave in different ligands, what happens in various configurations, and many physical properties such as the electric field and electrical dipole moment that result from the interaction of atoms.

Theoretical studies with molecules designed by selecting ligands and geometrical parameters that bind to the appropriate metals are nowadays being preferred due to the effective use of computer modeling programs and reducing the time to obtain the desired results. In order for the studies to reach the desired results, it is necessary to understand the physical causes underlying magnetic interactions and evaluate the results obtained from different parameters. Because theoretical studies on molecular magnetism will open the door to experimental studies on this subject and will also contribute to the interpretation and understanding of experimental data. In this context, our “theoretical analysis of the Eu^{+3} complex in different geometries” using the magnetic behavior calculation methods of the molecules has an extra importance since will be a pioneer in many future studies

Key Words: Lanthanit, Eu Complexs, Gaussian Program, Spin Orbit Coupling

1. GİRİŞ

Bilimsel gelişmeler farklı disiplinlerin birbirine katkı sunması ile insan hayatını etkilemektedir. Bu etkinin olumlu yönde çıktılar vermesi için bilim insanları azami gayret göstermektedirler. Bundan dolayı bilim insanları birbirinden farklı faaliyet alanlardaki gelişmeleri takip etmektedir. Birçok faaliyet alanı birbiriyle eş güdümlü olarak gelişmektedir. Endüstri, sağlık, eğitim ve teknolojik gelişmeler baş döndürücü şekilde ilerlemeler kaydettiği günümüzde, bilimsel çalışmalar eskisinden daha fazla ön plana çıkmaktadır. Bilimsel gelişmelerin merkezinde yer alan fizik ise birçok faaliyet alanına doğrudan ve dolaylı olarak destek sunmaktadır. Fizik ile uğraşan bilim insanlarının geçmişte yaptıkları çalışmalar kuşkusuz insanlığın geleceğine yön vermiş ve bundan sonra ise yapılacak çalışmalara da yön vermeye devam edecektir.

Kuantum mekaniksel davranış gösteren atom ve molekül fiziği, günümüzde tüm pozitif bilimlerin ana kaynağıdır. Atom ve molekül fiziğini açıklayabilmemiz için bunları oluşturan tüm parçacıkların davranışlarını ortaya koymamız gerekir. Atom ve molekülü oluşturan parçacıkların davranışları klasik mekaniksel kavramlarla açıklanamaz. Bunları açıklayabilmemiz için kuantum dünyasını birazcıkta olsa bilmemiz gerekir. Atom ve molekül fiziğini oluşturan parçacıklardan biri olan elektronu dahi tam anlamı ile ortaya koymak oldukça zordur. Kuantum dünyasında özellikle birden fazla parçacıktan oluşan sistemlerin hareket denklemlerini ortaya koyabilmemiz için belirli yaklaşımlar yapmak zorundayız. Çünkü; iki parçacık değişik kuvvetlerle birbirleriyle korelasyon halindedir. Bu yaklaşık metotlar teknoloji geliştikçe daha net ve deneyle uyumlu sonuçlar vermektedir [1-3].

Elementleri sınıflandırma çizelgesinde, lantan elementi ile başlayan ve europiyum(Eu) elementini de içine alan, atom numaraları 57 ile başlayıp 71 ile biten 14 elementin genel adına lantanitler denir. Bunların ortak özellikleri tümünün 4f elektron dağılımına sahip olmalarıdır. Lantanitlerin +3 yükseltgenme basamağına sahip olan halleri birbirine oldukça benzer özellikler göstermektedir. Bunların elektropozitiflikleri yüksek olmakla birlikte, çoğunun iyon hallerinin karakteristik renkleri vardır [4-5]. Lantanitler oldukça yaygın kullanım alanlarına sahiptirler. Lantanit bazlı bileşikler nükleer santraller ve

hibrit ile çalışan araçların motor aksamlarında katalizör görevi görmektedirler. Fosfor içeren boyalarda, mikro çiplerde, opto-çiftlerde, çakmakların kıvılcım sistemlerinde, magnetik özelliği yüksek olan mıknatısların üretilmesinde, diş malzemesi olarak kullanılan seramiklerin parlak görünüme sahip olması için ve bunlarla birlikte farklı çalışma alanlarında kullanılmaktadırlar [1-3].

Lantanitlerin 6s orbitalleri 2 elektron içermektedir. Bu periyotta artan atom numaralarına bağlı olarak; baş kuantum sayısı sabit kalırken f kabuğundaki elektron sayıları artış gösterir. Bu kabuktaki elektronlar zayıf perdeleme etkisine sahip oldukları için, atom numaralarının artmasına bağlı etkin çekirdek yükleri de artış gösterir. Etkin çekirdek yükündeki artış ise yarıçapta azalma meydana getirmektedir. Lantanit ailesine mensup elementlerin atom numaraları artış gösterirken bu gruba mensup atomların yarıçaplarındaki azalma oranı çok küçük değişiklikler gösterdiklerinden ötürü bu elementlerin birbirlerine benzerlik oranları oldukça yüksektir [4].

f-f geçişlerinde lantanit iyonları güçlü lüminans etkisi gösterir[5]. Son zamanlarda Eu^{+3} komplekslerinde lüminans özellikleri bir hayli çekici araştırma konuları içerindedir. Eu^{+3} komplekslerinde taban durum ile uyarılmış durumlar arasındaki enerji farkının dar olması bu kompleksleri popüler kılmaktadır. Lüminans etkileri yanında bu komplekslerin magnetik özellikleri de son zamanlar da bir hayli araştırma konuları içerisindedir. Magnetik özellikleri açıklayan net bir teori ortaya konulmadığı için özellikle Eu^{+3} kompleksinin magnetik özellikleri tezimizin başat konusudur. Tezimizde bu komplekslerin değişik geometrilere magnetik davranışı üzerinde yoğunlaşacağız. Burada beş farklı Eu^{+3} kompleksin deneysel olarak ölçülen magnetik özelliğini kullanarak bu magnetik davranışın ana kaynağının ne olabileceğini kestirebilmek için yeni bir yaklaşım geliştirdik. Diğer parametreleride göz önünde bulundurduğumuzda bu yaklaşımın deneysel verilerle örtüşebilmesi için hangi parametrenin baskın olduğu ortaya koymaya çalıştık. Bu baskın parametre spin orbit etkileşme sabiti olduğundan değişik geometrilerin bu parametreye etkisi ortaya koyduk. Tüm bunları yaparken kullanmamız gereken değişik paket programları içerisinde gaussian paket programını kullandık. Gaussian paket programıyla birçok fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya koymak mümkündür [6-7].

Elektronik modelleme yapılırken temel değişmez değerler ve kuantum mekaniği baz alınır. Kuantum kimyası ve kuantum fiziği bu süreçte baş aktördür. Temelde Gaussian paket programı, bir molekül sistemi için kuantum dalga mekaniği inşa etmede kullanılan matematik fonksiyonların toplamıdır denilebilir. Gaussian programı ile ele alınan sistemin

hamiltonyeni iterasyon metodu ile yaklaşık olarak en düşük enerjiye karşılık gelen şekillenimin dalga fonksiyonunu da kestirebiliriz [6-7].

Gaussian Programı yardımıyla “Eu⁺³ kompleksinin değişik geometrilere magnetik davranışlarının ligand alan altında nasıl değişebileceğini net olarak ortaya koyduk. Bunu yaparken farklı ligandlarda molekül yapılarının nasıl davrandığını çeşitli konfigürasyonlarda neler olduğunu, atomların etkileşimi sonucu meydana gelen elektrik alan ve elektriksiz dipol moment gibi bir çok fiziksel özelliği de hesaplama imkânımız oldu. Gaussian paket programı geliştirilmiş olan DFT (Density Functional Theory) üzerine kurulmuştur. DFT teoride Kohn ve Sham hamiltonyenini kullanır. Dolayısıyla bulduğumuz nümerik değerler Kohn-Sham hamiltonyeninin bir öz değerine karşılık gelir. Bu fiziksel özellikleri atomların enerji seviyeleri arasındaki enerji farkları, elektron-elektron etkileşimleri, geometrik optimizasyon, enerji seviyeleri arasındaki termokimyasal ilişki, uyarılmış enerji durumları gibi spesifik haller de DFT ile hesaplanılabilmektedir. Tüm bu bilgilerden faydalanarak beş farklı “Eu⁺³ kompleksi için magnetik davranışlar detaylı olarak irdelenmiştir.

Uygun metallere bağlanan ligantlar ve geometrik parametreler seçilerek tasarlanan moleküllerle yapılan teorik çalışmalar günümüzde bilgisayar modelleme programlarının da etkin kullanılması ve istenilen sonuçların elde edilme zamanını azalttığı için daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Çalışmaların istenilen sonuçlara ulaşması için gözlemlenen manyetik etkileşmelerin altında yatan fiziksel nedenleri iyi anlamak ve farklı parametrelerden elde edilecek olan sonuçları iyi değerlendirmek gerekmektedir. Çünkü moleküler manyetizma konusunda yapılacak olan teorik çalışmalar ileride bu konu hakkında yapılacak olan deneysel çalışmalara kapı aralayacak ve ayrıca deneysel verilerin yorumlanıp anlaşılmasına da katkı sağlayacaktır. Bu bağlamda “Eu⁺³ kompleksinin değişik geometrilere magnetik davranışı” moleküllerin manyetik davranış hesaplama yöntemlerini kullanarak teorik olarak incelememiz aslında gelecekte yapılacak olan birçok çalışmaya da öncül olabilecek bir nitelik arz ettiği için farklı bir öneme sahiptir.

Bir kompleksteki manyetizma için elektronların konfigürasyonlarını önemli bir yere sahiptir. Bu ise bir kompleksi oluşturan atom ve iyonlardaki elektronların manyetizmaya katkısını ele almakla daha çok anlam kazanır. Elektron ise manyetik bir momente ve spine sahip olduğundan elektronun hangi durumda nasıl davrandığı bize yol gösterecektir. Manyetik bir cisimde manyetizmanın kaynağı elektronların yörüngesel hareketleri ve spinlerdir. Çekirdekte manyetik momente sahiptir ancak bu değer çok küçük olduğundan düşük sıcaklıkların söz konusu olmadığı durumların dışında bu değer ihmal edilebilir.

Dolayısıyla manyetik davranış büyük oranda elektronik konfigürasyondan ve özellikle spinlerin eşlenip ya da eşlenmemesinden kaynaklı olduğu söylenebilir. Burada karşımıza bazı sorunlar çıkabilir. Çünkü kompleks sistemler üzerinde çalışıyoruz ve bu kompleks yapıların manyetik özelliğini etkileyen bir çok faktör bulunmaktadır. Ancak bir kompleksin manyetik özelliğini belirlemede manyetik moment büyük önem arz etmektedir. Manyetik moment spin ve orbital katkılarının toplamı niteliğinde olduğundan işe manyetik momentleri incelemekle başlamak yapılacak en mantıklı adım olsa gerek. Manyetik momentleri incelediğimizde ise; spin- orbit coupling parametresinin Eu^{+3} komplekslerinin manyetik davranışlarında çok önemli bir rol üstlendiğini tespit ettik. Tezimiz de teorik olarak elde ettiğimiz verileri kullanarak spin- orbit coupling sabitinin manyetik merkezlerin etrafının değişmesiyle nasıl değişeceğini ortaya koyduk. Elde edilen sonuçlar ise deneysel verilerle karşılaştırılarak nümerik modellemenin etkinliğini kapsamlı olarak anlatmaya çalıştık.

2. LANTANİTLER

Periyodik tabloda lantan elementi ile başlayan ve europiyum elementini de içine alan, atom numaraları 57 ile başlayıp 71 ile biten 14 elementin genel adına Lantanitler denir. Periyodik tabloda geçiş metallerinin hemen altında yer alan bu metaller toprakta çok az bulduklarından dolayı nadir toprak elementleri olarak ta adlandırılırlar[8]. Fiziksel ve kimyasal özellikleri 4f elektronlarından kaynaklanır. Lantanitlerin +3 değerlikli iyonlarının ligantlarla çevrili kompleksleri fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine yakındır. Lantanitlerin tüm iyon komplekslerinin farklı karakteristik renkleri vardır. Lantanitlerin tümünü 6s ve 5p elektronları tarafından perdelenmiştir, aralarındaki farksa 4f dizilimlerinin farklı olmasından kaynaklanır [9].

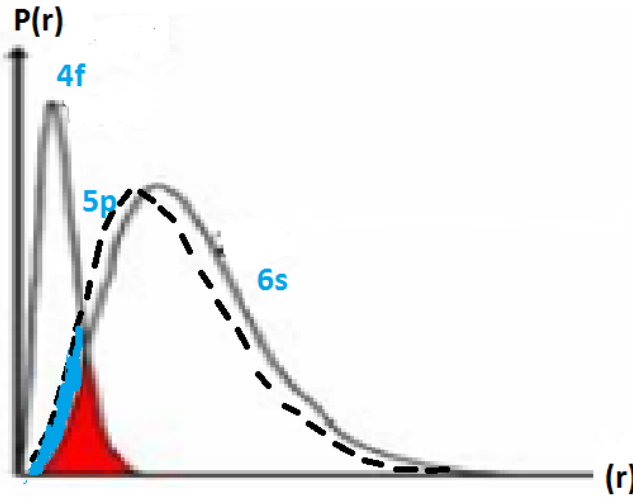
Metalleri kötü iletkenler ve orta derecede mekanik özellikleri vardır (lantan ve gadolinyum telleşebilir). Hafif lantanitlerin kimyasal özellikleri kalsiyum(Ca) ile benzerlik gösterir. Diğer taraftan ise ağır lantanitler Alüminyum(Al) ile benzerlik gösterir. Tüm lantanitler +3 yükseltgenme derecesinde bulunabilirler. Bununla beraber aralarından bazıları ayrıca +2 ve (ya da) +4 yükseltgenme basamaklarına sahip olabilirler [10].

Lantanit serisinde yarıçaptaki azalmaya lantanit büzülmesi denilmektedir. Lantanitlerde 6s ve 5p yörüngeleri lantanit iyonun çevresini sardığından 4f elektronlarının bulunduğu kısım bunlara göre yalıtılmış durumda bulunur. 4f elektronları 6s ve 5p ye göre daha içte kaldığından lantanitlerde 4f elektronları perdeleme etkisi (çekirdeğin değerlik elektronlarını çekme gücünün iç elektronlar tarafından engellenmesi) meydana getirmektedir(Yalamaç, 2016). Çekirdeğe daha yakın orbitallerde bulunan elektronlar, daha uzakta bulunan elektronlar ile çekirdek arasında bir perde ve kalkan işlevi görmektedir. Perdeleme işlevi gören elektronlar çekirdekten daha uzakta bulunan elektronlar üzerindeki çekim etkisini azaltır. Perdeleyici elektronların varlığı çekirdekteki pozitif yüklü protonla dış elektronlar arasındaki elektrostatik çekimi zayıflatır. Bu nedenle; lantanit iyonlarında da iç kısımda bulunan 4f orbitallerinin daha dış kısımları engellemesi nedeniyle perdeleme etkisi gözlenir(Öztürk, 2006). Bu durum şekil 2.1 de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere kırmızı ve mavi boyalı bölgeler perdelenmenin olduğu bölgelerdir. 4f orbital elektronları 6s ve 5p orbitallerini perdelenmiş olup kırmızı bölge 6s orbitallerinin maruz kaldığı

perdelenmeyi temsil ederken kırmızı ve mavi bölgelerinin toplamı ise 5p orbitallerinin maruz kaldığı perdelemeyi temsil etmektedir. Perdeleme etkisinden dolayı iç kabuklarda yük miktarında artış meydana gelmektedir. Böylelikle etkin çekirdek yükü(bir elektron tarafından hissedilen yük) miktarında artmaktadır. Etkin çekirdek yük miktarındaki artış iyon yarıçapında daralmaya neden olur. Perdeleme etkisinin, etkin çekirdek yükü ve çekirdeğin gerçek yükü ile ilişkili olduğu görülmektedir. Bu ise şu şekilde formüle edilir:

$$\sigma = Z - Z^*$$

Burada σ ifadesi perdeleme sabiti, Z ifadesi atom numarası, Z^* ifadesi ise etkin çekirdek yükü (perdeleme sonucu değerlik elektronlarının hissettiği yük) olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.1. 4f Elektronlarının 6s ve 5p orbitallerini perdelemesinin gösterimi

Lantanit atomlarında birbiri peşi sıra gelen iki metalin yarıçapları arasındaki fark yaklaşık olarak 0.01\AA civarındadır. Bu değer periyodik tablodaki diğer periyotlar da bulunan metallerin arasındaki farktan oldukça küçük bir değerdir. Bu kabuktaki elektronlar zayıf perdeleme etkisine sahip oldukları için, atom numaralarının artmasına bağlı etkin çekirdek yükleri de artış gösterir. Etkin çekirdek yükündeki artış ise yarıçapta azalma meydana getirmektedir. Lantanit ailesine mensup elementlerin atom numaraları artış gösterirken bu gruba mensup atomların yarıçaplarındaki azalma oranı çok küçük değişiklikler gösterdiklerinden ötürü bu elementlerin birbirlerine benzerlik oranları oldukça yüksektir [11-12].

Lantanit kompleksleri ile yapılan araştırmalar incelendiğinde, lantanit elementlerinin en fazla metallere ile alaşım yapıları oluşturdukları görülmektedir.(Chin ve ark. 2005). Bu yapılar katı faz çözeltilerde ya da başka bir faz özelliğine sahip olan ara metal bileşikleri içerisinde bulunabilirler. Lantanitlerin farklı elementlerle oluşturduğu alaşım yapıları bu elementleri daha kullanışlı hale getirmekte ve bununla birlikte bu yapıların oksitlenmeye karşı daha dirençli olmalarını sağlamaktadır. Lantanitlerin görünür bölge spektrumu oldukça komplekstir. Bunlar belirli bant yapısına sahiptirler. Lantanit etrafının oluşturduğu kristal alan dejeneriliğın bir kısmını bozabilir ve dolayısıyla yedili dejenere kısmen üç farklı enerji seviyesine yarılr. f elektronları kristal alandan çok az etkilendiklerinden dolayı bu yarılmalar taban durum enerji seviyesine çok yakındır. Ufak bir enerji değışiminde uyarılmış durumlar hemen işgal edilir.

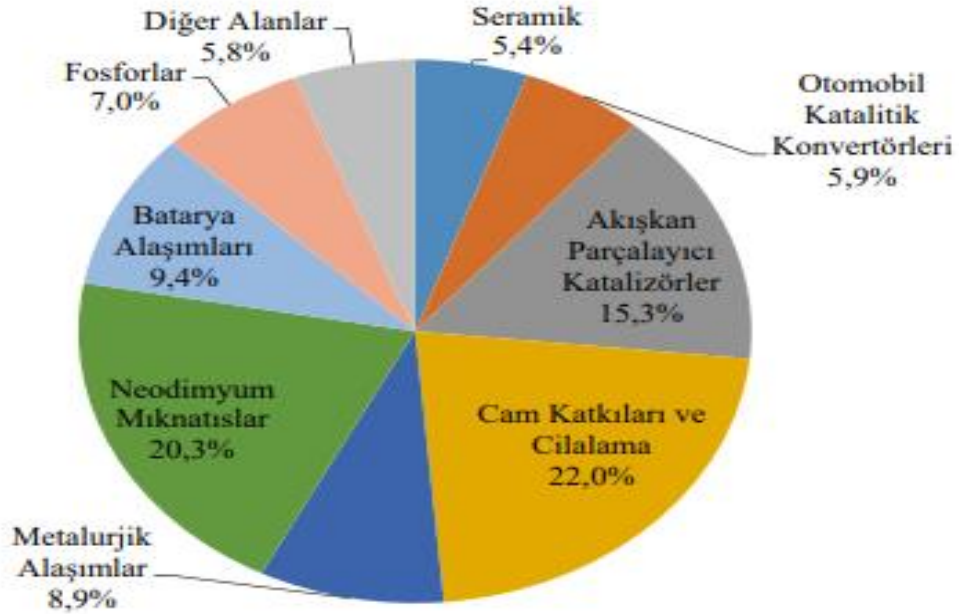
Lantanit içeren kompleks yapıların teknolojiye kullanım oranları giderek fazlalaşmaktadır. Bu kompleks yapılar nükleer enerji santrallerinde ve hidrojen kullanılarak çalışan araçların motor aksamlarında performans etkisini arttırdığından katalizör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca parlaklık verdiğinden fosfor içerikli boya malzemelerinde, çakmakların tetikleme sistemlerinde, kalıcı manyetik özelliklerinden ötürü mıknatıs üretiminde, seramik yapılarda ve LED yapılar birçok alanda kullanılmaktadırlar [13-15].

2.1. Lantanitlerin Kullanım Alanları ve Önemli Özellikleri

Lantanitler birçok teknolojik alanda kullanıldığından Japonya da teknoloji tohumu, Amerika Birleşik devletlerinde ise teknolojik metallere olarak adlandırılır. (MTA.2019) Lantanitler yüksek teknolojik ürünlerde az miktarda kullanılmasına rağmen, birim performans etkisi çok üst düzeydedir. Renkli ekranlarda, mikrofonlarda, cep telefonu devrelerinde ve cep telefonu ünitelerinin küçük ve fonksiyonel olmasında lantanitler büyük rol oynamaktadır [16].

Lantanitler birçok alanda oksit, metal ve değışik kompleksler şeklinde kullanılmaktadır. Katkı maddesi olarak lantanit içeren malzemeler kararlı, yüksek sıcaklık ve korozyona dayanıklı hafif malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı bilgisayarlarda, hibrit araçlarda, yeni nesil motorlarda, şarj edilebilir pillerde, cep telefonlarında, düz televizyon ekranlarında, rüzgâr tirübünlerinde, tıbbi görüntüleme cihazlarında, radar sistemlerinde, dayanıklı metal alaşımlarda, havacılık sektöründe, cam ve seramik yapımında, petrol arıtma endüstrüsü gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır (TMS-Minerals, Metals & Materials

Society ve Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME). Lantanitlerin kullanım alanlarına göre dağılımları şekil 2.2. de verilmiştir.



Şekil 2.2. Lantanitlerin kullanım alanlarına göre dağılım yüzdeleri

Düşük atom numaralı (yani, en hafif) lantanitler, monazit elementinden elde edilir. En ağır olanları ise özellikle gadolinitten elde edilir. Yalnızca radyoaktif izotopları bulunan prometyum, uranyum 235'in fisyon ürünlerinden ayrılmıştır. Bunların kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirine çok yakın olduğundan ayrılmaları oldukça güçtür [17].

Bu ayırma işlemi özellikle ayırmsal billurlaşma, reçinede iyon değişimi ve çözücüyle özütleme aracılığıyla yapılır. Metaller, gerek ergimiş klorürlerin elektrolizinden, gerek ise anhidrit flüorürlerin ya da klorürlerin, sırasıyla sodyum (hafif lantanitler için) veya magnezyum (ağır lantanitler için) aracılığıyla indirgenmelerinden elde edilirler. Daha sonra da damıtma yoluyla arıtılırlar. Lantanitlerin kullanım alanları ve önemli özellikleri Tablo 1.1 de verilmiştir.

Tablo 1.1. Lantanitlerin kullanım alanlarına gösterimi

SEMBOL	İsim	Kullanım alanları	Atom no	Atom Ağırlığı	Formülü	Yoğunluğu gr/cm ³	Ergime	Noktası °C
Sc	Skandiyum	Havacılık bileşenlerini, Mercury-buhar lambaları	21	44,96	Sc ₂ O ₃	3.0	1541	
Y	İtriyum	Lazerler, mikrodalga filtreleri	39	88,91	Y ₂ O ₃	6.9	1522	
La	Lantan	Kamera lensleri, pil elektrotları	57	138,91	La ₂ O ₃	6.1	918	
Ce	Seryum	Petrol rafinerileri için akışkan katalitik çatlama katalizörü	58	140,12	Sc ₂ O ₃	6.8 CeO ₂	789	
Pr	Prasedmiyum	Mıknatıslar, lazerler, karbon ark aydınlatma	59	140,91	Pr ₆ O ₁₁	6.8	931	
Nd	Neodimyum	Mıknatıslar, lazerler, seramik kapasitörler	60	144,24	Nd ₂ O ₃	7.1	1021	
Pm	Prometyum	Nükleer piller	61	147	Yok	7.3	1042	
Sm	Samaryum	Mıknatıslar, lazerler, nötron yakalama,	62	150,35	Sm ₂ O ₃	7.5	1074	
Eu	Evropiyum	Fosfor, lazerler, NMR rahatlatma üniteleri	63	152	Eu ₂ O ₃	5.3	822	
Gd	Gadolinyum	Bilgisayar hafızaları, mıknatıslar, lazerler	64	157,25	Gd ₂ O ₃	7.9	1313	
Tb	Terbiyum	Fosfor, lazerler, floresan lambalar	65	158,92	Tb ₄ O ₇	8.2	1356	
Dy	Disprosyum	Mıknatıslar, lazerler	66	162,50	Dy ₂ O ₃	8.5	1412	
Ho	Holmiyum	Lazerler	67	164,93	Ho ₂ O ₃	8.8	1474	
Er	Erbiyum	Lazerler, vanadyum çelik	68	167,26	Er ₂ O ₃	9.1	1529	
Tm	Tulyum	Portatif X-ray makina	69	168,93	Tm ₂ O ₃	9.3	1545	
Yb	İterbiyum	Kızılötesi lazer, kimyasal indirgenler	70	173,04	Yb ₂ O ₃	6.9	819	
Lu	Lütesyum	PET tarama	71	174,47	Lu ₂ O ₃	9.8	1663	

Lantanitler birçok optik ve manyetik uygulamaların vazgeçilmezidir. Lantanitler dış çevreden çok az etkilendikleri için manyetik momentleri yaklaşık olarak spin açısız momentum ve orbital açısız momentumların yaklaşık vektörel toplamından oluşur. Dolayısı ile manyetik açıdan bakıldığında geçiş elementlerine göre daha yüksek bir magnetizasyona sahip olacaklardır. Bir kısmı yüksek sıcaklıklarda dahi manyetik momentlerini korurlar. Bundan dolayı teknolojik gelişmelerde ve bilimsel çalışmalarda bir hayli kullanım alanına sahiptirler. Lantanit metallere bazılarının manyetik yapısı sıcaklık değişimlerine karşı yüksek duyarlılığa sahip, bir şekilde reaksiyon göstermektedir. Oda sıcaklık seviyesinin üzerindeki sıcaklık değerlerinde diyamanyetik özellik gösteren lantanyum ve lütesyum

elementleri ayrı tutulmakla birlikte; üç değerliğe sahip lantan iyonları paramanyetik özellik göstermektedir. Dört değerliğe sahip seryum iyonu ile iki değerliğe sahip iterbiyum iyonları da diyamanyetik özellik sergilemektedirler(Greenwood ve Earnshaw, 1984). Lantanitlerin manyetik momentleri düşük sıcaklıklarda yaklaşık spin ve orbital açısal momentum büyüklüklerinin toplamına doğru yaklaşır. Lantanitler genel olarak antiferromanyetik özellik gösterirken; gadolinyum, terbiyum, disporisyum gibi ferromanyetik özellik gösterenlerde bulunmaktadır. Çoğu lantanitler manyetik momentleri açısından genel olarak belli bir değere sahip gibi gözlemlenirler yani lantanitlerin çoğu kalıcı manyetik özellik gösterir (Uldrich ve Newberry, 2005).

2.2. Lantanitler ve Kalıcı Manyetiklik

Günümüzde çokça kullandığımız teknolojik ürünlerin başında gelen kitle iletişim araçlarının neredeyse tamamında örneğin; radyo, mobil cihazlar, megafonlar, televizyonlar, bilgisayarlar gibi birçok üründe kalıcı manyetik momente sahip malzemeler kullanılmaktadır(Statista Data Platform). 1900'lü yılların başında üreilmeye başlanan kobalt-tungsten ile krom-demir yapı alaşımları kalıcı manyetiklerin ilk örnekleridir. 1930'lu yılların ortalarında ise Al-Ni-Co yapı alaşımlarından oluşan kalıcı magnetiklerde üretilir hale geldi. 1968 yılında ise lantanit ailesinin bir üyesi olan Samaryum içeren Sm-Co içerikli alaşımlar üretildi. 1980 yılların hemen başında ise Nd-Fe-B içeriğine sahip manyetik malzemeler üreilmeye başlanmasıyla kalıcı manyetik özellik gösteren teknolojik aletlerin kullanımını ivme kazanmaya başlamıştır(Ekineker, 2011). Lantanitler manyetik özellikleri yönünden tek eksenli manyetokristal anizotropi sergilerler. Çünkü; manyetik eksenle karşılık gelen mükemmel eksen kristal yapılara sahiptirler (Stanford Magnets Industry).

Manyetik anizotropi manyetik özelliklerin ölçülen yöne bağımlılığını ifade eder. M-H eğrisinin şeklini belirleyen önemli faktörlerden biride manyetik anizotropidir. Manyetik anizotropi miknatıslanmanın kolay yönü hakkında bilgi vermektedir. Bu bilgiden hareketle domenler hakkında bilgilere ulaşırız. Kristal anizotropide kristal içerisinde manyetizasyonu belirli yönlerde tutmatyaçalışan kuvvet olarak çalışabiliriz. Kristallerde İki domeni ayıran domen duvarı uygulanan çok küçük alanla hareket ettirilebilir. Böylelikle domenin hacmi domen duvarının hareketiyle büyür. Hacmin büyümesine bağlı olarak ise kristalin manyetik potansiyel enerjisi küçülür. Domen duvarının hareketi aynı potansiyel enerjiye sahip iki domen kalıncaya kadar devam eder. Buna domen dönmesi denmektedir. Aslında burada dönen domen değil domeni oluşturan her bir atomun manyetik momentidir (Akdoğan, 2018).

Kristal anizotropinin kaynağı spin- orbit etkileşmesi olarak görülebilir. Çünkü spin-spin etkileşmesi izotropik olduğundan kristal anizotropiye katkıda bulunmaz. Yörünge örgü bağlanmasında çok güçlü olduğundan ötürü çok yüksek değere sahip alanlarda bile yörünge yöneliminde değişim olmayabilmektedir. Bu sebepten kristal anizotropide değişim meydana gelmemektedir. Spin- orbit arasındaki etkileşimde ise dış alan elektronun döndürmek istediğinde, elektronun yörüngesinde dönme eğiliminde olur. Fakat yörünge örgü ile çok güçlü bağlı olduğundan, manyetik alan spin eksenini döndürmek istediğinde dirençle karşılaşır. Bu direnç anizotropiye neden olmakla birlikte görece olarak zayıftır (Nanomagnetism and Spintronic Research Center -NASAM).

Kalıcı manyetik özellik sergileyen malzemeler genel olarak lantanit elementi bulundurmeyen kalıcı manyetik malzemeler ve lantanit elementi bulunan kalıcı manyetik malzemeler olarak isimlendirilir(Stanford Magnets Industry). Lantanit elementi bulundurmeyen kalıcı manyetik malzemeler Al-Ni-Co ve seramik (stronsiyum ve baryum ferrit) malzemelerdir. Lantanit elementi bulunduran kalıcı manyetik malzemeler ise Sm-Co ve Nd-Fe-B içerir. Son zamanlarda lantanit ailesinin üyesi olan element içeren birçok manyetik malzeme üzerinde çalışılmaktadır. Lantanit elementi içeren manyetik malzemeler, kalıcı manyetik özellikleri bakımından lantanit elementi içermeyenlere göre yaklaşık 5 kat daha fazla etkiye sahip olduğundan çokça tercih edilmektedir(Özgenel 2013). Lantanit elementi içeren manyetik malzemeler, Manyetik Malzeme Üreticiler Birliğine ait standart olan “ MMPA-Standart No: 0100-00 Standard Specification for Permanent Magnet” kuruluşuna göre üç farklı gruba ayrılmıştır.

- 1- Lantanit- kobalt 5 alaşımları
- 2- Lantanit 2 Geçiş metalleri alaşımları
- 3- Lantanit demir- bor alaşımları şeklinde gruplandırılır (magneticgroup.com).

Lantanit demir- bor alaşımlarını ele alındığında bu alaşımlar iki lantanit atomuna karşılık olarak on dört adet demir ile bir adet bor atomu içerecek şekilde alaşımlar hazırlanır. Bunların genelde RE₂TM₁₄B şeklinde formüle edilirler. Nadir toprak metalleri birbirlerini yerine alaşım içersinde kullanılabilir veya oransal olarak az bir miktarda diğer metalin yanına ilave edilerek istenilen yapılar elde edilebilir. Bu alaşımlardaki lantanit metallerinin oranı yaklaşık olarak % 30-35 düzeyindedir. Bu tarz alaşımlarında yaygın şekilde kullanılan ise lantanit ailesi elementi Nd'dir. Bununla birlikte praseodim (Pr) ve disprosyum (Dy) lantanitlerini de kullanmak mümkündür. Ek olarak alaşımlara Dy, Tb ve Eu lantanitlerinin

yanında Gd, Al ve Ga ilave edilerek yapılardaki magnetik özelliklerinin değişiminin sıcaklığa bağlılığında çalışılmıştır. Bu çalışmalarda kolayca anlaşılacağı gibi eser miktarda bu elementler ilave edildiğinde yapılar yüksek sıcaklıklarda dahi kalıcı mıknatıslanma özelliği gösterebilmektedir [18-21].

2.3. Lantanitlerde magnetizasyon

Lantanit iyonları ve bunların kompleksleindeki anizotropik manyetik moment, magnetik momentlerinin büyük olmalarından kaynaklıdır. Büyük magnetik moment değerlerinde ve buna bağlı olarakta orbital açısal momentlerden gelen katkı nedeniyle Eu^{+3} iyonunu yorumlamak zor bir iştir. Buna ek olarak lantanit iyonları aracılığıyla oluşturulan paramanyetik merkez içeren komplekslerin incelenmesi çokta kolay değildir. Çünkü lantanit iyonlarının kompleksleri hem çok yüksek bir spin magnetik momentine hem de büyük bir orbital açısal momentumuna sahiptir. Bu yüksek açısal momentumdan kaynaklı olarak bu elementlerin kompleksleri kullanılan ligandın cinsine göre oluşan geometrik yapıların anizotropik yönelimleri değişik yönlerde olabilir(Biblesh vd. 2009). Eu metallerin oluşturdukları komplekslerde sahip oldukları magnetik moment ligandlara göre değişiklikler gösterebilmektedir. Bağlanan ligandın zayıf ya da güçlü olmasına göre manyetik davranışlar çok az da olsa etkilenebilmektedir. Eu^{+3} değerlikli iyonlarının magnetik özellikleri bir hayli çalışılmıştır(Sharma, 2011). Orbital açısal momentum katkısından dolayı magnetik moment değerleri genellikle spin orbit etkileşmelerinin bir sonucudur. Değişik ortamlarda orbital açısal momentum katkısı değişeceğinden ligandın cinsine göre magnetik moment değerleri farklılıklar gösterebilmektedir(Sharma, 2011).

2.4. Magnetizasyon

Fizik bilminde manyetizma önemli bir yere sahiptir. Maddelerin manyetik özelliklerinin belirlenmesi madde hakkında geniş bir bilgi elde etmemizi sağlar. Elde edilen bu bilgiler birçok yeniliğe kapı aralamaktadır. Serbest haldeki elektronun manyetik momentinin kaynağı üç sebebe bağlı olarak açıklanırsa:

- 1- Atomlardaki elektron spinlerinden
- 2- Atomlardaki elektronların yörüngesel açısal momentumu
- 3- Harici manyetik alandan ötürü meydana gelen yörünge momentumundan şeklindedir.

Bilindiği üzere manyetik bir sistemde manyetizmanın kaynağı elektronların yörüngesel hareketi ve spin açışal momentumdan kaynaklanmaktadır. Elektronun magnetik momentinden çok küçük de olsa çekirdeğinde bir magnetik momenti vardır. Paramanyetik bir sistemde magnetizasyona çekirdek katkısı genellikle ihmal edilir [23].

Manyetizasyon bir maddenin manyetik durumunu belirtir. Bu ise birim hacimdeki magnetik momente eşittir. Kaynağı bilinsin ya da bilinmesin maddenin manyetik durumunu ifade eden aynı zamanda birim hacimde magnetik dipol momentine denk gelen bir magnetizasyon değeri tanımlanabilir. Elektronların yörünge hareketi dolayısıyla yapı içerisinde magnetizasyon meydana gelmektedir. Manyetizma vektörü \vec{M} şeklinde gösterilir (Taylor and Zafaritos, 1996).

Birçok maddede için manyetik alan çok büyük değilse magnetizasyon uygulanan alanla (H) ile orantılı olarak belirtilir ve aşağıdaki formülle ifade edilir.

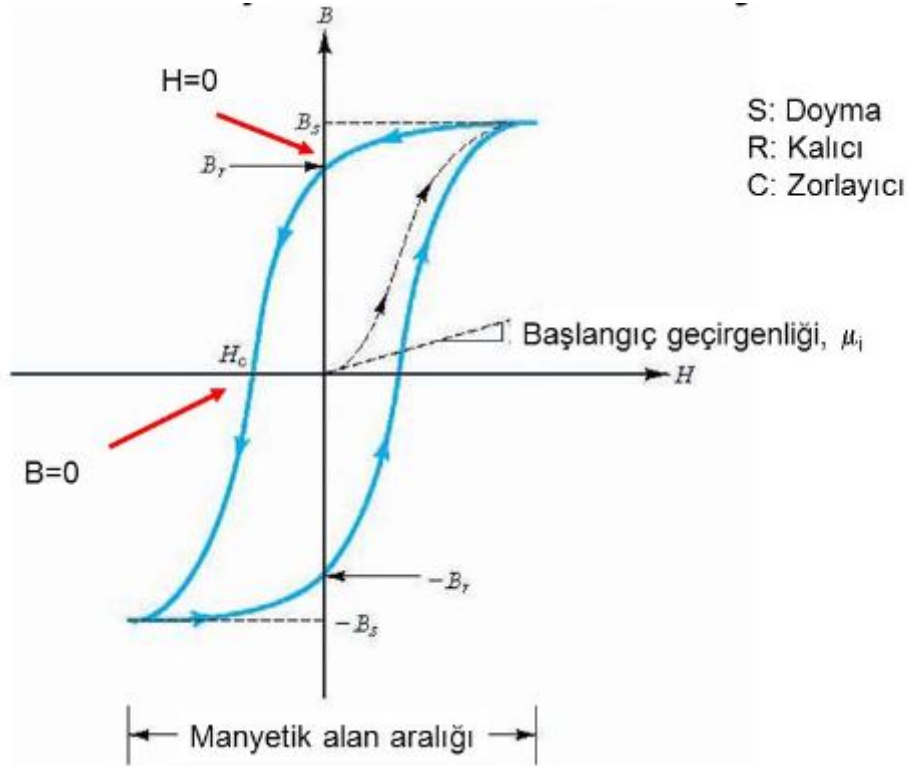
$$\vec{M} = \chi \vec{H}$$

Manyetik duyunluk olarak isimlendirilen χ boyutsuzdur. Duyunluk değeri negatif olan yapılar diyamanyetik olarak ve değeri pozitif olan yapılar ise paramanyetikdir. Bu bağlamda bu yapılar için magnetik duyunluk $\chi \ll 1$ değer aralığındadır. Ferromanyetik maddeler ise $\chi \gg 1$ olarak ifade edilir. Bu özelliğinden dolayı ferromanyetik maddeler diğer iki yapıdan kolayca ayırt edilip tanımlanabilir [24].

Maddenin manyetik değişimlerini ifade etmek için χ sabitinin değerinin magnetik alan değerinin etkisi göz önüne alınarak yapının sıcaklık ile değişimi irdelenebilir. Ferromanyetik maddelerin farklı birer karakteristik özelliği mevcuttur. Ferromanyetik malzemelerin sahip olduğu manyetik alan şiddeti \vec{H} ile magnetizasyon olarak tanımlanan \vec{M} arasındaki ilişki lineer değildir. Ferromanyetik malzemeler için manyetik alan değerinin küçülmesine bağlı olarak \vec{M} değerindeki değişim alan şiddeti ile lineer olarak değişirken; \vec{M} doyma noktası değerine ulaşması ile bu yönelim lineer olmaktan uzaklaşır. Bu tür yapılarda, manyetik alanın yokluğunda dahi daima magnetik moment vardır ve manyetik momentin değeri sıfırdan farklıdır. Bu durum manyetik histeresis olarak tanımlanmaktadır [25].

Manyetik histeresis; Manyetik alana yerleştirildiğinde, hem içinde bulunduğu alandan hem de daha önceki manyetik hallerden kaynaklanan bir manyetik özellik gösteren ferromanyetik cisimleri ilgilendirir. Böylelikle kalıcı bir manyetiklik elde edilir. Ferromanyetik maddelerde histeresis eğrisi iki nedene bağlı olarak gerçekleşir.

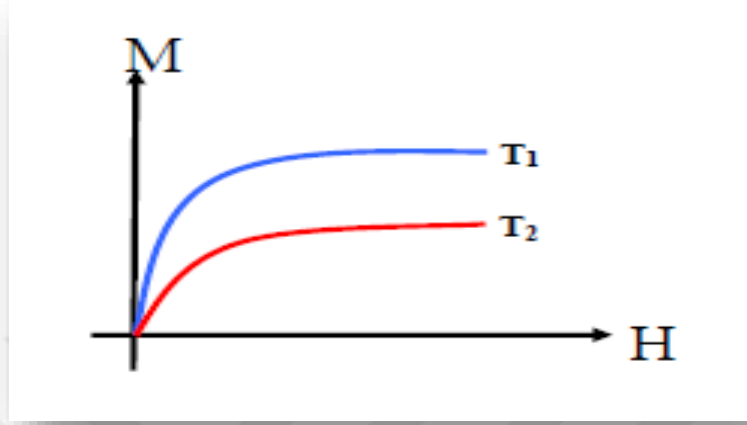
- Manyetik alan yönünün değişmesi
- Manyetik bölgelerdeki boyut veya sayı değerlerinin artması



Şekil 2.3. Manyetik histeresis eğrisinin gösterimi

Manyetik histeresis eğrisi başlangıçta yüksek eğilim gösterir fakat sonrasında malzemenin manyetik doygunluk değerine yaklaşması ile bu eğrinin eğimi azalmaktadır. Malzeme doygunluğa noktasına ulaşıldığında manyetik alanın şiddetini artmaya devam etse bile malzemeye daha fazla manyetiklik kazandırmamaktadır. Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi, bir doyma noktası vardır ve bu değer yapı içindeki manyetik bölgelerin tümünün birbirine paralel olacak şekilde yönlenmesine bağlı olarak elde edilir. Bu değerden sonra magnetiklik neredeyse artış göstermez. Çünkü; yapıdaki magnetik momentler birbirine paralel şekilde yönelim göstermiştir. Doyma noktası değeri sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu değişim Şekil 2.4'te gösterilmiştir. Sıcaklık değerini arttırdığımız zaman doyma noktası değeri düşerken, sıcaklık değerini azaltığımızda ise doyma noktası değeri artış göstermektedir. Sıcaklık değerine bağlı olarak meydana gelen değişimlerin kaynağı, ısısal titreşimlere bağlı olarak atomların manyetik momentlerinin farklı yönelimler sergilemesinden ötürüdür böylelikle toplam manyetizasyonun değeride azalmaktadır Doyma noktası değeri yalnızca ferromanyetik ya da ferrimanyetik malzemelerde görülmektedir.

Bunun dışındaki manyetik malzemelerde magnetik doyumun görülmemesinin nedeni ısısal titreşimler ve değiş tokuş etkileşimleri gibi özelliklerdir. Bu etkileşimler örgünün içindeki atomların manyetik momentlerinin aynı yönelimde bulunmaları yapısal olarak izinli değildir [26-28].



Şekil 2.4. Manyetizasyonun sıcaklıkla değişimi ($T_2 > T_1$)

H_c ise kalıcı magnetikliği ortadan kaldırmak için ters yönde uygulanan alanı ifade etmektedir. Magnetik malzemelerin özellikleri magnetik histeresis eğrisinden belirlenir. Hem ferromanyetik malzemeler hem de ferrimanyetik malzemeler histeresis eğrilerinin şekline göre sert yapılı magnetik malzemeler veya yumuşak yapılı magnetik malzemeler olarak tanımlanır. Şekil 2.5'te sert yapılı ve yumuşak yapılı malzemelerin manyetik histeresis eğrileri gösterilmiştir.

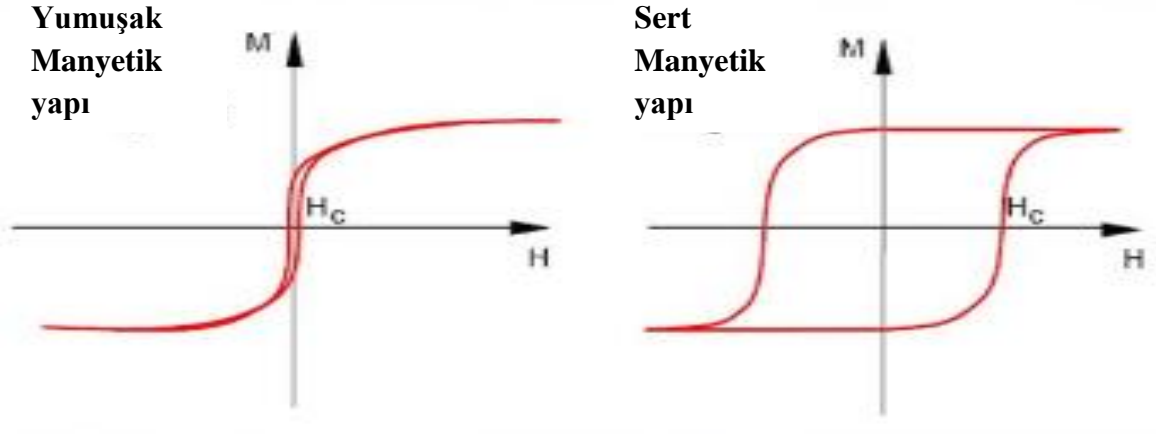
Malzemeler manyetik özelliklerine göre iki genelde iki grupta ele alınır

Sert yapıdaki magnetik malzemeler:

- Kalıcı magnetiklikleri yüksektir.
- Yok edici manyetik alan kuvvetleri büyüktür.
- Histeresis eğrileri geniş ve ayrıca yüksektir.

Yumuşak yapıdaki magnetik malzemeler:

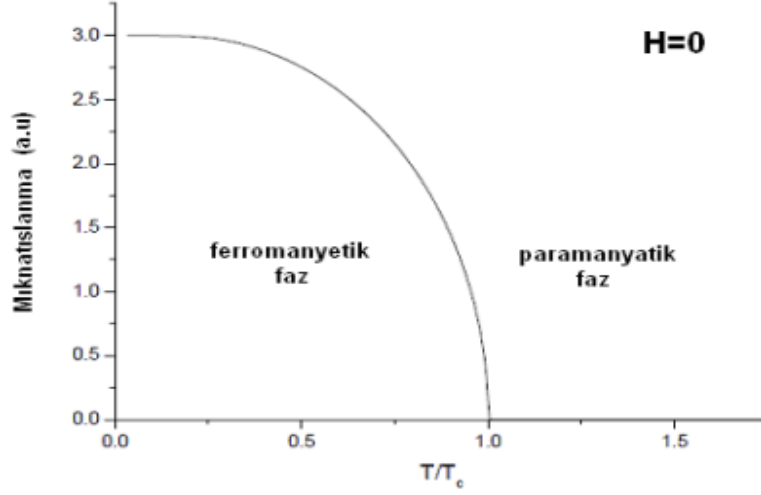
- Kalıcı magnetiklikleri çok düşüktür,
- Magnetik geçirgenlikleri yüksek olup histeresis eğrileri dar niteliktedir
- Yok edici manyetik alan kuvvetleri küçüktür.



Şekil 2.5. Yumuşak ve sert manyetik yapı türleri

Histerisis enerji kayıpları; Yumuşak manyetik özelliğe sahip olan zorlayıcı alan değerinin oldukça küçük olması istenir. Fakat; histerisi eğrisi genişleyip birbirinden farklı bölgelerin oluşması durumunda harcanan enerji histerisis enerji kayıplarını oluşturur. Histerisis eğrileri içinde bulunan alan M–H döngüsündeki malzemenin birim hacminde meydana gelen enerji kaybı olarak ifade edilir. Bu enerji kaybı yapı içerisinde ısınma olarak gerçekleşir buna bağlı olarak ta malzemede sıcaklığı artışına neden olur [29].

Ferromanyetik bir malzeme dış bir manyetik alan içerisine konulduğunda o malzemenin magnetik kutupları aynı yönde olacak şekilde dizilir. Bu ise malzemenin magnetiklik kazanmasına neden olur. Dış manyetik alan ortadan kaldırılrsa bile atomların bir kısmının dizilimi bozulmaz ve yapı magnetik özellik göstermeye devam eder. Bu magnetiklik durumu bazı elementlerde ve moleküllerde kalıcı nitelikte olabilir. Bazılarında ise dış manyetik alan ortamdan çıkarıldıktan sonra zaman içinde manyetik etki kaybolur. Manyetik alan altında kalıcı magnetik özellik sergileyen maddeler Curie sıcaklığına kadar ısıtılarak ya da ilk konumlarına ters yönde bir manyetik alan ile müdahale edilerek tekrar eski hallerine döndürülebilirler. Bu durum şekil 2.6’de belirtilmiştir. [30-31].



Şekil 2.6. Magnetizasyonun Curie sıcaklığına bağlı değişim grafiği

Biz tez çalışmamızda ise tam bu konu üzerine odaklanarak Eu^{+3} komplekslerinin farklı geometrik yapılarındaki magnetik değişikliği irdelleyeceğiz. Bunu ise merkez atom olarak ele aldığımız Eu^{+3} elementine farklı ligantlar bağlayarak manyetikliğin hangi yöne doğru evrildiğini ve manyetik bölgelerde ya da sayılarında ne gibi değişiklikler meydana geldiğini tespit etmekle olacaktır.

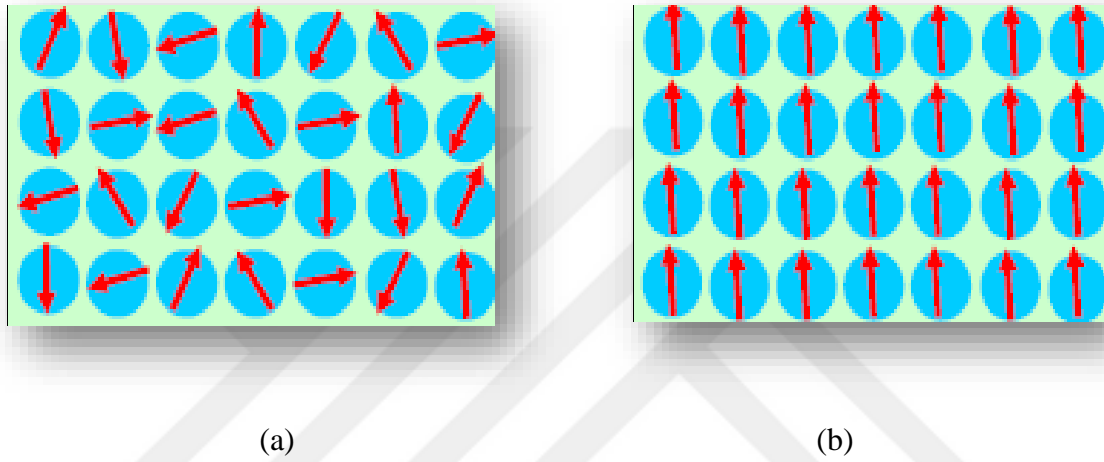
2.5. Manyetizma Türleri

Manyetizma maddenin manyetik özelliklerine göre ikiye ayrılabilir. Bunlar Paramanyetizma ve diyamanyetizma olarak adlandırılır. Paramanyetizma ise ferromanyetizma, antiferromanyetizma ve ferrimanyetizma olarak üç alt başlık altında ele alınıp incelendi

2.5.1. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemeler homojen olmayan bir magnetik alan içerisine konulduğunda magnetizasyonun en büyük olduğu bölgeye gitme eğilimi gösterir. Paramanyetik malzemelerde magnetik momentler genellikle manyetik alan yönünde yönelir (Bayri, 2020). Paramanyetizma materyalin içindeki eşleşmemiş elektron varlığın bağlıdır. Bu yüzden tamamlanmamış atomik orbitallere sahip atomlar paramanyetikdir. Bunların spin nedeniyle eşleşmemiş elektronlar manyetik bir dipol momentine sahiptir ve minik bir miknatis gibi davranırlar (Halliday ve Pesnick, 1989). Ancak magnetik momentlerin örgü içerisindeki rastgele yönelim gösterirler. Yönelimin rastgele olması

dolayısıyla yapı üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yok iken Şekil 2.7a da olduğu gibi yapıda magnetik alana katkısının varlığından bahsedilmeyebilir. Fakat dışarıdan bir magnetik alan uygulandığında ise Şekil 2.7b de belirtildiği gibi bu rastgele yönelim sergileyen manyetik momentler uygulanan dış alan ile aynı doğrultuda yönelerek hepsi birlikte toplam bir manyetik alan oluştururlar. Paramanyetik atom veya moleküllerin daimi çift kutup momentleri vardır. Dışarıdan Manyetik alan uygulanırsa, bu alan çift kutuplu momentleri alana yöndeş olmaya zorlar ve bir tork meydana gelir. Isısal çalkantılar bunu etkilese dahi manyetik alana katkı sağlanmış olur.



Şekil 2.7. a) Paramanyetik bir maddenin manyetik alansız paramanyetik faz. **b)** Dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında oluşan paramanyetik faz.

Paramanyetiklik, bir molekülün spin ve yörünge fonksiyonlarından türetilir. Spinler doğal olarak sisteme girmeseler dahi dış bir magnetik alanın varlığında spinler belirli bir düzen içerisinde olacaklardır.

Birim hacimdeki μ manyetik momentine sahip N atomlu bir sistem ele alalım. Dış bir magnetik alan (\vec{B}) uygulandığında, $\vec{\mu}$ magnetik momentleri ile (\vec{B}) magnetik alanın etkileşimleri dolayısıyla bir etkileşme enerjisi meydana gelmektedir.

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} = - g \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_j \quad (1.1)$$

Bu şekilde ifade edilen sistemlerde manyetizma Langevin denkleminde tanımlanabilmektedir.

$$M = N\mu L(x) \quad (1.2)$$

$L(x)$, Langevin fonksiyonu olan $x = \mu B / k_B T$ dir.

$$L(x) = \coth(x) - 1/x \text{ olmakla birlikte} \quad (1.3)$$

$X \ll 1$ için, zayıf alan ve yüksek sıcaklıklarda;

$$\text{Coth}(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (1.4)$$

Olur.

İlk iki terimden yola çıkarak işlem yaparsak,

$$\text{Coth}(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{1}{x} \dots \approx \frac{x}{3} \text{ şeklinde olur} \quad (1.5)$$

Manyetizasyon değeri ise;

$$M = N\mu^2 B / 3k_B T = \frac{C}{T} B \quad (1.6)$$

Olarak yazılır.

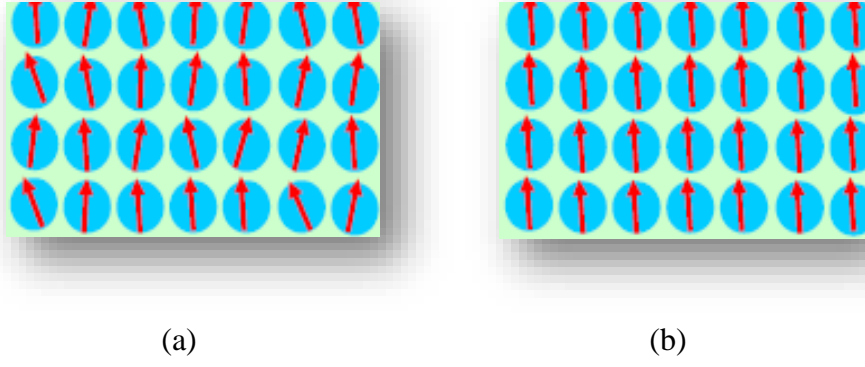
$$C = N\mu^2 / k_B T$$

Curie sabitidir. Curie yasası olarak bilinmekte olup, $x \ll 1$ olduğunda geçerli olmaktadır.

2.5.1.1. Ferromanyetizma

Ferromanyetik malzemeler büyük atomik manyetik alana sahip malzemelerdir. Bu elektronların spin manyetik momentinden kaynaklanmaktadır. Bu malzemelerde eşleşmemiş elektronların spinlerinin her biri birer manyetik momente sahiptirler. Bundan ötürü her atomun manyetik momentleri birbirleriyle etkileşir. Buna bağlı olarak ise tüm manyetik momentler Şekil 2.8 de gösterildiği gibi birbirlerine paralel tarzda olup aynı yönlü bir yapı sergilerler. Bu yüzden Ferromanyetik malzemeler çok güçlü manyetik moment etki alanına sahiptirler(Kraus J. D, 1970). Bu durum ilk olarak Weiss tarafından ortaya atılarak moleküler alan teorisi bilim dünyasına kazandırılmıştır.

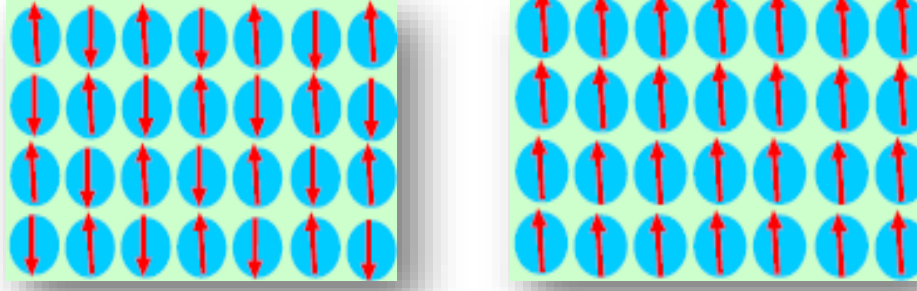
Bu teori de yukarıda belirttiğimiz doyma noktası değerini ortaya koyar. Tüm manyetik momentlerin yönünün aynı ve paralel olması magnetizmaya ciddi anlamda bir katkı sağlamaz. Kuantum mekaniğinde ferromanyetizmayı ele alan Heisenberg modelinde manyetik momentlerin paralel yönelim arz etmeleri komşu manyetik momentler arasında meydana gelen değiş tokuş etkileri ile ifade edilmektedir.



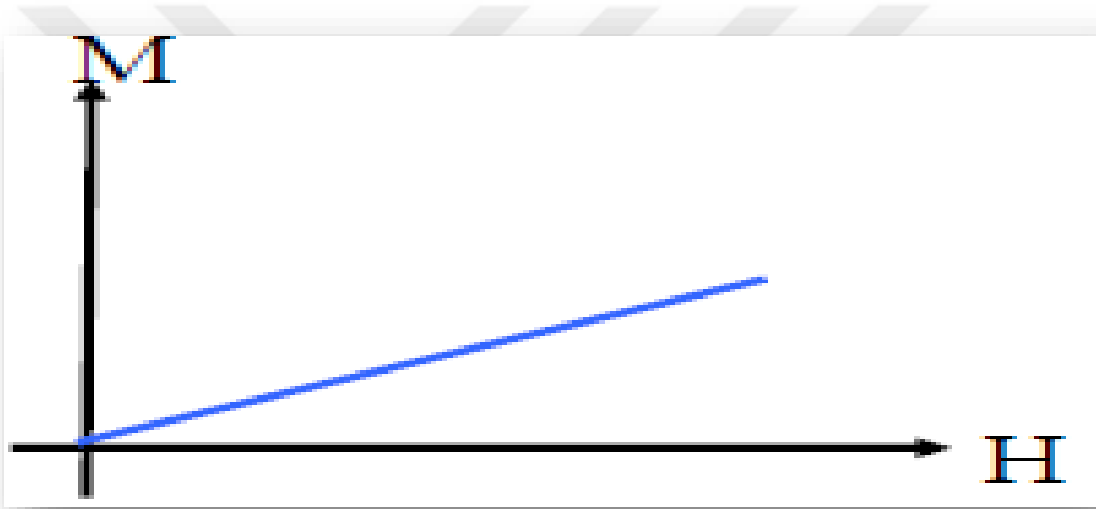
Şekil 2.8. a) Ferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri **b)** Dış manyetik alan altında Ferromanyetik bir malzemenin manyetik düzenlenimi

2.5.1.2. Antiferromanyetizma

Moleküllerin veya atomların manyetik momentleri komşu elektronun spini ile ters yönde hizalanırsa buna Antiferromanyetizma denir (Halliday ve Resnick, 1989). Bu özellik sergileyen yapılar belirli bir sıcaklığın üzerinde manyetikliğini kaybeder. Bu yapılar belirli bir sıcaklığın üzerinde paramanyetik olurlar. Antiferromanyetik yapıya sahip olan malzemelerin belirgin magnetik momentleri vardır. Bu magnetik momentler birbirlerine paralel olacak şekilde dizilim gösterirler. Fakat birbirlerini söndürcek tarzda ters yönelimler gösterirler. Yönelimlerin ters nitelikte olmalarının nedeni değiş tokuş etkileşimleridir. Böylece malzemede net bir magnetik moment olmadığından malzeme paramanyetik gibi davranmış olur. Bundan ötürü atomların magnetik momentleri birbirlerinin etkilerini yok ederler. Şekil 2.9’da antiferromanyetik bir malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin nasıl dizildikleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 2.10 da ise antiferromanyetik özelliğe sahip yapıların M-H grafiği belirtilmiştir. Şekil 2.9 göz önüne alınır ve vektörler birbirine eşit değere sahip oldukları varsayılırsa oluşan yapıdaki kuvvetlerin birbirlerini nasıl yok ettikleri görülebilir.



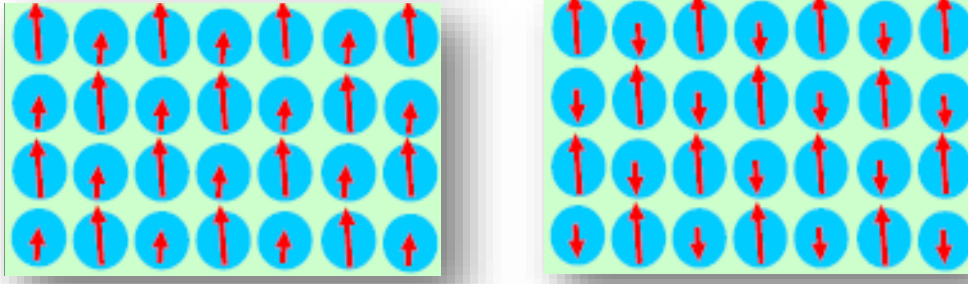
Şekil 2.9. a) Antiferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri
b) harici magnetik alanda maruz bırakılan antiferromanyetik bir malzemenin manyetik momentlerinin yönelimleri



Şekil 2.10. Antiferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği

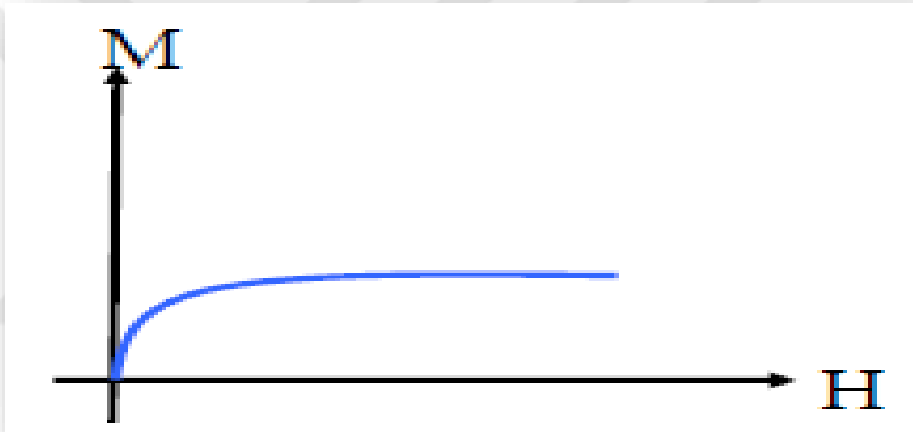
2.5.1.3. Ferrimanyetizma.

Ferrimanyetizma kompleks yapıdaki kristallerde görülür. Böyle özellik segileyen yapılarda değiş tokuş etkileşmeleri magnetik momentleri paralel hale getirir. Ancak kristal yapıdaki bazı bölgelerde meydana gelen magnetik yönelimler ise kristalin genel yönelimine ters niteliktedir. Bu durum şekil 2.11 de gösterilmiştir. Ters yönelimler bölgelerdeki toplam magnetik momentin azalmasına neden olur(Ağıl,2008). Bu yapılar ferromanyetik malzemelere benzerlik göstermekle birlikte doyum noktasında sahip oldukları değerler ferromanyetik özellik gösteren malzemelerdeki değeri daha küçüktür. Ferrimanyetik malzemelerin doyum noktalarının nasıl olduğu şekil 2.12 de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. a) Ferrimanyetik bir yapının magnetik momentlerinin yönelimleri

b) Harici magnetik alanda ferrimanyetik yapının magnetik moment yönelimleri

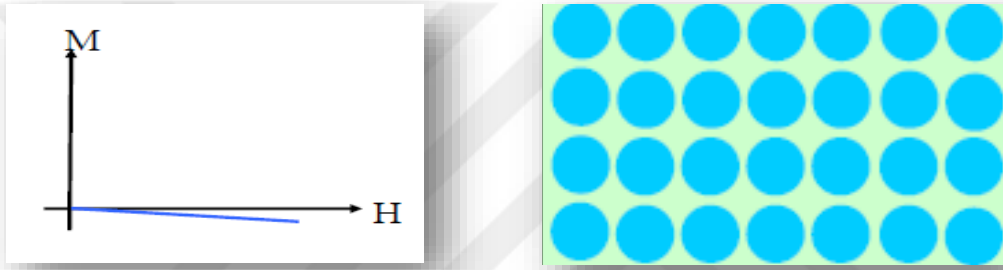


Şekil 2.12. Ferrimanyetik yapının M-H grafiği

2.5.2. Diyamanyetizma

Diyamanyetik malzemeler homojen olmayan bir magnetik alana konulduğunda magnetizasyonun en küçük olduğu bölgeye gitme eğilimi gösterirler(Bayrı,2020). Birçok molekülün elektronik kabuğu kalıcı manyetik momente sahip değildir. Bu moleküllerin açısal momentumları sıfır olacak şekilde çift sayıda elektronları vardır. Diyamanyetler, manyetik alanın etkisine girdiklerinde elektronlarının yörüngeleri tekrardan sıralanır. Bundan dolayı bütün maddeler diyamanyetik özellik gösterebilir. Dolayısıyla neredeyse tüm malzemelerde diyamanyetik bileşen mevcuttur, az ya da çok her malzeme belli oranda diyamanyetiktir [32].

Diyamanyetizma da elektronun manyetizmaya katkısı elektronun kendi eksenini etrafında değil de yörünge eksenini etrafında dönmesinden kaynaklanır. Yörüngelerinde bulunan tüm elektronların toplam magnetik momentleri sıfır olacak biçimde çiftlenmiş olan soygazlar bunlara en iyi örnektir. Bu tür yapıların elektron konfigürasyonunda alt kabuklar tamamen elektron dolu ise manyetik alanlar birbirini etkisiz hale getirir(Özkar, 2008). Diyamanyetik moleküller için manyetik kutuplanabilirlik negatif olup sıcaklıkla değişen bir seyir izlemektedir. Etki ile meydana gelen manyetik moment değerleri her zaman atomik manyetiklenmenin birimi olan μ_B Bohr magnetonundan küçük ve bu yüzden atom veya moleküllerin kalıcı manyetik momentlerinden değerce aşağıdadır. Bu aşağıda şekil 2.13 te gösterilmiştir [33].



Şekil 2.13. a) Diyamanyetiklerin manyetik momentlerinin kalıcı manyetik moment ilişkisi
b) Diamanyetik malzemenin atomlarının gösterimi

3. EUROPIYUM (Eu) ELEMENTİ

Lantanit ailesindeki elementlerin arasında yer alan europiyum, ismini Avrupa kıtasından alan bir lantanittir. Teknolojik aletlerin ekranlarında gördüğümüz sürekli yanan kırmızı renk; Eu elementin fosforesans özelliğine sahip bir element olmasından dolayıdır [34].

Europiyum fosforları, parlak bir kırmızı renk verir. Avrupa ülkeleri tarafından kullanılan Euro bankonalarında kullanılır. Çünkü bu element UV ışık altına tutulduğunda görünür bir ışık vermekte ve bankonat sahteciliğine karşı Avrupa merkez bankası tarafından kullanılmaktadır. Doğada az bulunması son zamanlarda birçok teknolojik alet için gözde olması ayrıca sıradışı özellikleri bulunması sebebiyle pahalı bir elementtir. Lantanitler içerisinde erime noktasının düşük olması ve en düşük yoğunluğa sahip lantanit ailesi üyesidir. Europiyum, bunula birlikte lantanitler arasında reaktivitesi en yüksek olan elementtir.

Europiyum, 1900'lü yılların hemen başında kimyacı E.A Demarcay'i tarafından bulunmuştur. Europiyum, lantanit ailesindeki diğer elementlerinde dahil olduğu uzun süren araştırmalar sonucu oluşan keşfedilme sürecinin bir parçasıdır. Lantanit elementlerinin çoğu minarelerin içerisinde yer almasına rağmen izole edilmesi kolay olmadığından ötürü 1800'lü yılların son dönemine kadar ayrıştıramamıştır [35].

Fizikçi ve aynı zamanda kimyacı olan S.W Crookes yaptığı çalışmalar sonucunda 1888 yılında bünyesinde iterbiyum ile samaryum bulunduran mineralin yapısal analizinde spektroskopide daha önceleri gözlemediğinde farklı bir çizgi olduğunu fark etti. Crookes, bu gözleminde yeni bir madde olan Europiyum elementinin varlığını tespit etti. Fakat tespit ettiği bu yeni maddeyi tam olarak ayrıştıramadı. 1890'lı yıllarda Paul Emile Lecog de Boisbaudran tarafından bir çalışma esansında Sm(samaryum) ve Gd(gadolinyum) içeren yapıların bazik gruplarının elde edilmeye çalışılması esnasında europiyuma ait spektral çizgiler net olarak ortaya çıkarılarak izole işlemi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Böylelikle ilk defa europiyum net bir şekilde ortaya çıkarılmış oldu [36].

Europiyumu net olarak ayrıştıran kişi Demarcay'dır. Bu işlemi samaryum magnezyum nitrat kristalleri üzerine yaptığı uzun ve sabır gerektiren çalışmalar ile

başarmıştır. Bu başarısından ötürü bu elemente uygun ismi verme görevi de Demarcay bırakıldı. O ise keşfettiği yeni elemente “eurofium” ismini verdi.

1960’lı yıllara gelindiğinde ise yeni bir gelişme yaşandı. Europiyum içerikli itriyum ortovanadat kırmızı fosfor maddesi renkli televizyonlarda kullanılmaya başlandı. Bu europiyum için adeta bir dönüm noktası oldu. Kırmızı renge sahip olan europiyum fosforun televizyon monitörlerinde parlak ve canlı renkler vermesi europinyumu daha çekici hale getirdi. Sonraki on yılda televizyon ekranları için vazgeçilmez bir unsur olarak kullanılmaya başlandı. Televizyon ekranlarında sağladığı parlaklık europiyumun bilgisayar monitörlerinde de kullanılmasına neden oldu. Bunu keşf eden kişi ise İngiliz bilim adamı Sir William Crookes’dır. Crookes, deşarj tüpleri ile ilgili yaptığı çalışmalar esnasında bu keşfi gerçekleştirmiştir. Crookes tarafından geliştirilen katot ışını tüpüleri televizyon ekranları ile bilgisayar monitörlerinin atası olarak kabul edilebilir [37].

Grup →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Periyot ↓	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

LANTANİTLER	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
	■ Aktinidler														
	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

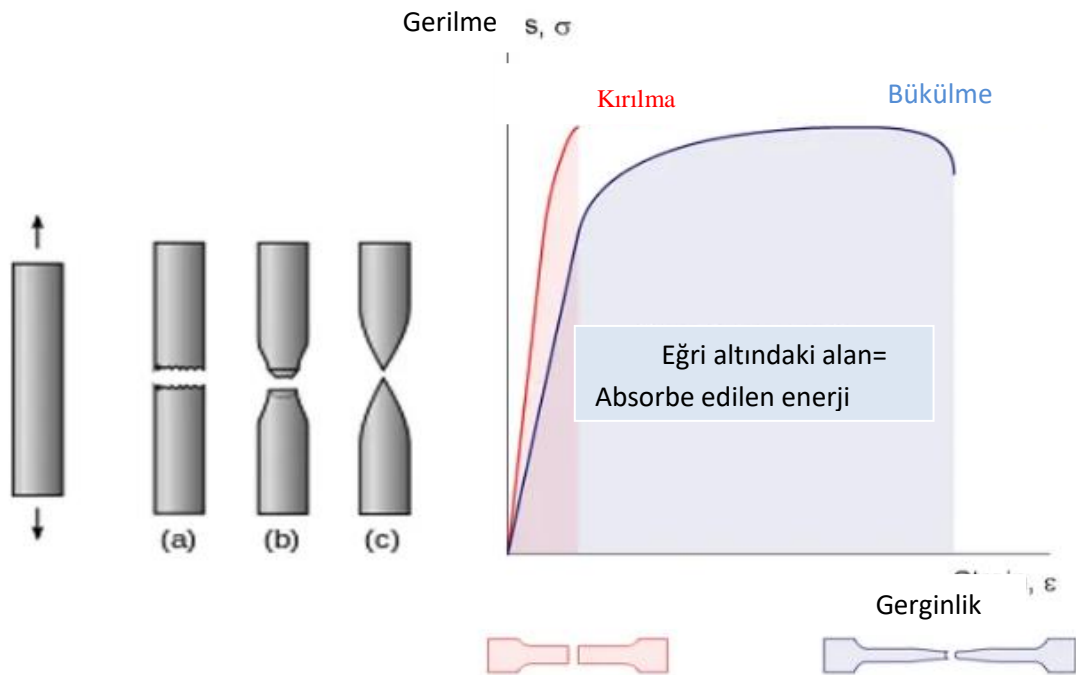
Alkali Metaller	Toprak Alkali Metaller	Halojenler	Soygazlar
Metaller	Yarı metaller	Geçiş metalleri	Ametaller

Şekil 3.1. Periyodik tabloda lantanitlerin ve Eu elementinin yerinin gösterimi

3.1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Europiyumun “Eu” sembolü ile gösterilir. Periyodik tablonun altmış üçüncü elementidir. Atom numarası 63 olup atom ağırlığının 151,96 ayrıca yoğunluğu 5,24 g/cm³tür. Lantanit ailesinin endüşük erime noktasına sahip olmakla birlikte bu değer 822

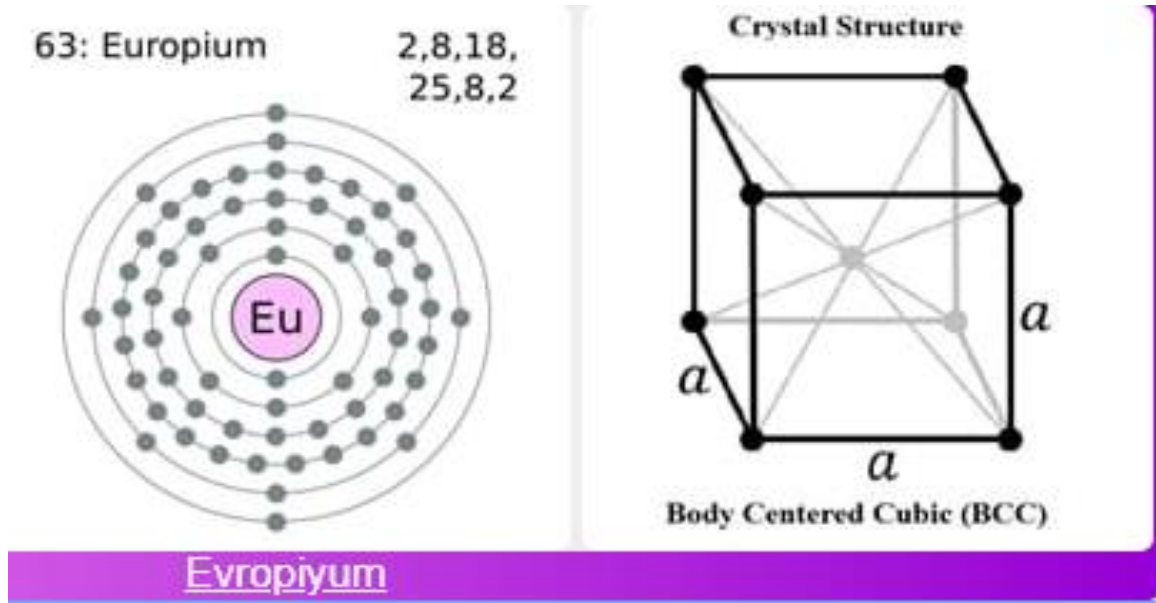
derecedir. Kaynama noktası ise 1529 derecedir. Europiyum elementinin gümüşî beyaz görünümü vardır. Sertlik olarak Pb(kurşun) elementine benzer nitelikte olup orta derecede sertliğe sahiptir. Eu elementinin periyodik taboldaki yeri Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Europiyum elementi sünek metalik bir yapıya sahiptir(Shaman, 2015). Europiyum sünek yapısından dolayı kırılmadan önce belirgin bir oranda elastik bozulma geçirerek uzayabilen bir malzemelerdir. Kırılma öncesi sahip oldukları şekilsel uzama özelliği bu elementin daha fazla enerji depolama potansiyeline sahip olması demektir. Bu durum Şekil 3.2’de gösterilmiştir [6,38].



Şekil 3.2.Sünek metal Europiyum kırılmadan önce enerji depolama özelliği gösterir

Europiyum, hava ve suda kolayca okside olur. Bu sebeple çok az miktardaki örneklerinin tamamen oksidasyonu birkaç gün gibi uzun bir zamanda gerçekleşir. Su ile tepkimesi kalsiyum elementi ile benzer şekilde seyredir. Su ile reaksiyonunda hidroksit ve hidrojen gazları açığa çıkar. Katı fazda bulunan europiyum örnekleri tamamen mineral yağ koruyucular ile kaplansa dahi su ile reaksiyonundaki yüksek orana sahip reaktifliği nedeniyle parlak görünümünü devam ettirir. Europiyum oksitleri ortalama 150 ile 180 derece aralığında havada tutuşur (Burkut, 2018).

Europiyum, lantanitler arasında düşük erime noktası ve düşük yoğunluğu olan elementtir. Kristal yapı özelliği cisim merkezli kübik kafestir. Süper iletken hale gelebilir. Uygun koşullar hazırlanıp soğutulur ve sıkıştırılırsa süper iletken hale gelebilir. Ayrıca lantanitler arasındaki reaktiflik özelliği en fazla olan metaldir. Reaktiflik genel olarak bir maddenin kimyasal değişmelere ya da kimyasal tepkimelere girme eğilimidir. Elementlerin atomik yapısı ve elektronların dizilişi elementlerin ve oluşturdukları moleküllerin reaktifliğinde önemli rol oynamaktadır. Örneğin, soygazların reaktifliğinin az olmasından dolayı bileşik oluşturmalarının zor olduğu bilinmektedir. Bu durum soygazların tam dolu en dış elektron kabuğu (valans kabuğundan) dolaydır. Eu atom ve iyonları ise 4f düzeyinde tam dolu elektronlara sahip olmadığından reaktifliği yüksektir. Hatta 14 tam dolu elektron alabilen f orbitalleri içerisinde $4f^6$ ve $4f^7$ elektron dizilimlerine sahip olduğundan bağ yapma gücü yüksektir. Buna ilaveten; elektron kabuğunun yarı dolu olması europiyum elementinin kendine has özellikler sergilemesine neden olur (İşgör, 2017). Europiyumun valans elektronlarının dağılımı ve kristal yapısı Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



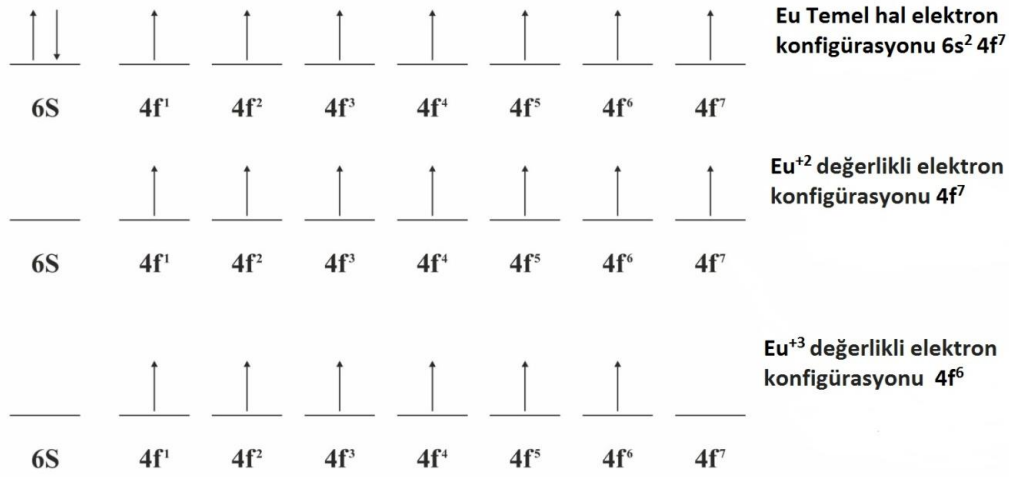
Şekil 3.3. Eu elementinin valans elektronlarının dağılımı ve kristal yapısının gösterimi

Europiyum elementi genelde +3 değerlikli iyon halinde bulunur. Europiyum kullanılarak oluşturulan kompleks bileşiklerde de bu duruma çokça rastlanır. Europiyum bazlı komplekslerde genellikle bu elementin Eu^{+3} iyonu hali gözlenmektedir. Bununla birlikte metalik halde +2 yükseltgenme basamağına sahip olup, halojenlerin tamamı ile

reaksiyona girebilir. Eu elementi çoğunlukla +3 yüklü hallerde +2 yüklü hallerde de bulunmaktadır. Değişken değerlikli hallerde bulunması çoğu lantanitlerden farklı bir özelliğe sahip olması anlamına gelebilmektedir. Bu özelliği değişken değerliğe sahip olan geçiş metali Cu(Bakır) iel benzerlik göstermektedir. Ayrıca europinyumun +2 değerlikli iyonun farklı bir özelliğide havada okside olarak basit bir şekilde +3 değerlikli iyon halini alıp bileşik oluşturmasıdır. Bu özelliği ile lantanitlerin çoğundan farklı bir niteliktedir. İyon değişiminin hızlı bir şekilde olması lantanitler arasında europiyumun marjinal bir yapısının olduğunun göstergesidir [39- 40].

Europiyumun %100 saf haline rastlamak mümkün değildir. Bu elemente diğer lantanitler ile çok sayıda minarelin içeriğinde rastlamak mümkündür. Birçok lantan doğada saf olarak bulunmaz. Europinyumun mineraller içerisinde rastlanma oranı yaklaşık olarak binde iki civarındadır. Europinyum çoğu mineralin içeriğinde rastlanıldığından, bu minerallerin yapısal olarak ayrıştırılması ile elde edilmektedir. Bu ayrıştırma işlemlerinin başında ekstraksiyon teknolojisi(su, alkol ve organik çözücüler kullanarak sentetik yapılardan ham madde eldesi) ile iyon değişimi yöntemidir. Ekstraksiyon teknolojisinde sıcaklık ve basınç altında maddeler bileşenlerine ayrıştırılmaktadır. Bu yöntem son yıllarda europiyum elementinin saflaştırılmasında çokça tercih edilmektedir(Türe, 2017).

Eu elektron konfigürasyonu olarak nötr hali, Eu^{+2} ve Eu^{+3} iyonik halleri ifade eder. Nötr olan, temel hal elektron konfigürasyonu $6s^2 4f^7$ şeklinde gösterilirken, Eu^{+2} değerlikli elektron konfigürasyonu $4f^7$ şeklinde ve Eu^{+3} değerlikli elektron konfigürasyonu ise $4f^6$ şeklinde elektron dizimine sahiptir. Bu durum şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Eu elementinin temel haldeki farklı elektron durumlarının gösterimi

Europiyum iki doğada iki izotopun karışımından oluşur. Bu izotoplar; Eu-151 (% 47,8) ve Eu-153 şeklindedir. Kararlı doğal izotopu Eu-153'ün evropiyum içeriği yüzde 52,2 oranındadır. Eu-151, doğal radyoaktif izotopudur. Bunun haricinde 35 yapay radyoaktif izotopu daha karakterize edilmiştir. En kararlı izotopu Eu-150'nin yarılanma ömrü 37 yıldır. Eu-152'nin yarılanma ömrü 13,5 yıl, Eu-154'ün yarılanma ömrü 8,5 yıldır. Diğer radyoaktif izotoplarının yarılanma ömürleri 4,7 yıldan kısadır. Bazıları da 12,2 saniyeden daha kısa yarılanma ömrüne sahiptir. Evropiyumun ayrıca 8 adet meta durumu vardır. Bunlardan en kararlısı Eu-150m'nin yarılanma ömrü 12,8 saattir. Diğer meta izomerleri şunlardır; Eu-152m1 (9,3 saat), Eu-152m2 (96 dakika). Eu-153'ten daha hafif olan izotoplarının birincil bozunma modu elektron yakalama; daha ağır olan izotopları ise ters beta bozunumdur. Eu-153'ten önceki izotoplarının birincil bozunma ürünleri samaryum izotoplarıdır; sonraki izotoplarının birincil bozunma ürünleri de gadolinyum izotoplarıdır(Holden, 2004)

3.2. Europiyumun Kullanım Alanları

Europiyumun uygulama alanları geniş bir yelpaze oluşturmasına rağmen diğer lantanitlere kıyasla pahalı olmasından dolayı daha sınırlı bir şekilde tercih edilmektedir. Europiyum en çok fosforerans özelliği göstermesinden dolayı tercih edilmektedir. Europiyum hem +2 iyon durumunda hem de +3 iyon durumunda fosforesans özelliği sergilemektedir. Fosforeans yapısına sahip elementler parlak ve beilrgin bir ışılda

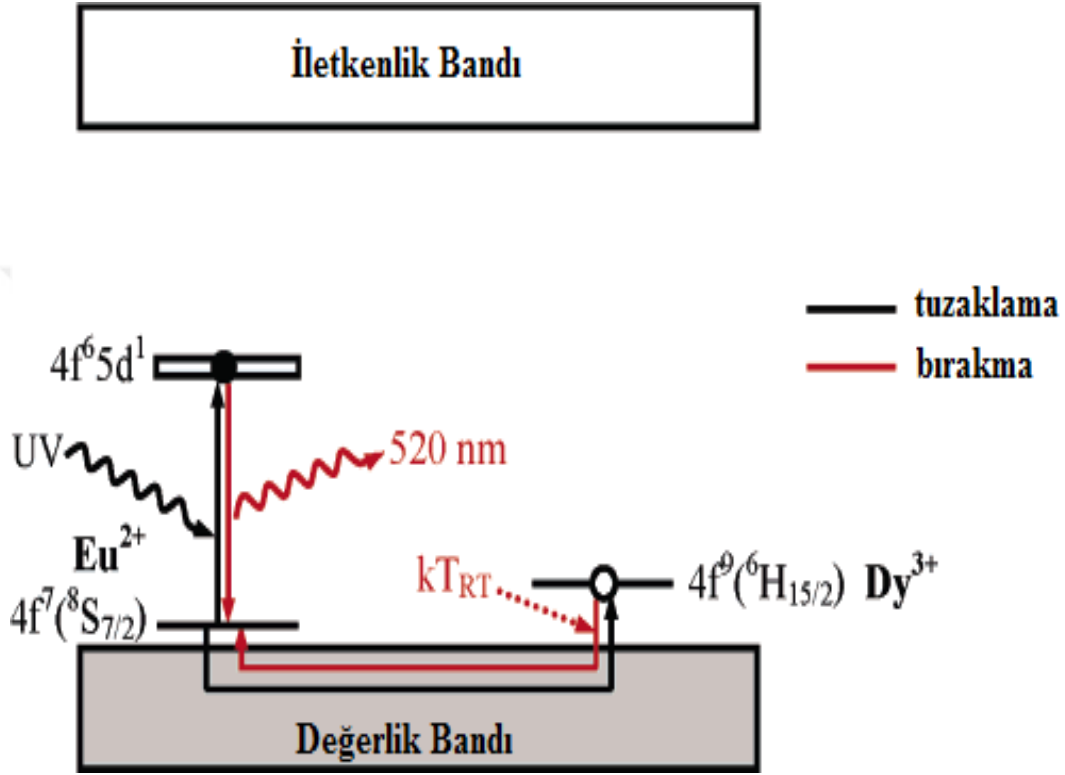
meydana getirdiklerinden teknolojik ürünlerde geniş bir yelpazede kullanılmaktadırlar. Bu özelliğe sahip maddeler uzun ışıldama süreleri ile göze çarpmaktadırlar. Bu maddeler absorbe ettikleri ışığı depolamakta ve diğer maddelerden farklı olarak bu ışığı belirli bir süre hapsedikten sonra geri vermektedirler. Bundan ötürü daha uzun süre ışıldama yapmaktadırlar. Dışarıdan bir ışık kaynağı tarafından uyarıldıklarında, uyarılma sonucunda bünyelerine hapsedtikleri enerjiyi belirgin bir süre bekletirler. Kaynak ortadan kaldırılsa dahi fosferesans özelliğine sahip maddeler ışıldama yapmaya devam ederler. Işıldama sürelerinin uzunluğu sayesinde fosferesans özelliği sergileyen maddeler çokca kullanım alanına sahiptirler(Gökçe, 2015). Genellikle yol kenarlarındaki trafik tabelalarında ve fabrika çalışanlarının kıyafetlerinin kol ve bacak kısımlarında bulunan, karanlıkta daha rahat gözükmesi için çeşitli pigmentler kullanılır. Bu pigmentler aldığı ışık enerjisini içindeki elektron hareketleriyle tekrar geri verir. Bu geri verme şekli süre bakımından incelendiğinde ikiye ayrılabilir. Işık kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra, eğer ışımaya duruyorsa ortaya çıkan ışıldama flüoresans, ışımaya devam ediyorsa fosforesans olarak adlandırılır(Van den Eeckhout and Poelman, 2010). Fosforesans özellikli yapılarda elektron geçişi şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Fosforesans malzemenin eletron düzeyinde taşımayla olan ışımının gösterimi

Europiyum fosferesans özellikte bir maddedir. Şekil 3.6'da Europiyumun fosferesans özelliğinden dolayı yaptığı ışımaya gösterilmiştir. Europiyum bu özelliğinden dolayı birçok teknolojik aletin ekranlarında fosforun performansını arttırmak için kullanılmaktadır. İtiryum fosfor bazlı europiyum oksit maddesi kırmızı renkli fosfor özelliği sergilediğinden LED monitörler ile flüoresan lambalarda etkinlik artırıcı yönünden dolayı aktif şekilde görev

almaktadırlar. Europiyum enerjisi düşük olan lambalarda zayıf ışık süzmesine sahip mavi ışığı, kuvvetli ışık süzmesi sağlayan kırmızı ışıkla dengeleme görevini yerine getirerek lambanın naturel ışık ortaya çıkarmasına yardımcı olur. Ayrıca europiyum önemli ölçüde nötron nabsorbe etme gücüne sahip olduğundan nükleer santrallerde kullanılan reaktörlerin kontrol çubuklarının vaz geçilmez bir parçasıdır. Flüoresan lambalarda europiyumun +2 yüklü iyonu ile +3 yüklü iyonu birleştirildiğinde lamba beyaz ışık meydana gelmektedir [41].



Şekil 3.6. fosforesans maddenin ışınması şematik gösterimi

Europiyum yukarıda bahsettiğimiz özelliklerinden ötürü birçok teknolojik üründe kullanılmaktadır. Bu ürünler: LED ışık kaynakları, ince filmler, kuantum bellek yongaları, süper iletken alaşımlar, ince disk lazerler, fosfor içeren boyalarda, flüoresan camlarda, optoelektronik cihazlarda, spintronik aygıtlarda, optik monitörlerde, opto-çift aygıtlar gibi birçok alanda tercih edilmektedir. Tablo 3.1'de Europinyuma ait özellikler belirtilmiş olup Şekil 3.6 da ise europiyumun fosforesans özelliğinin ne kadar baskın olduğu görülmektedir.

Tablo 3.1. Europiyum elementine ait özelliklerin gösterimi

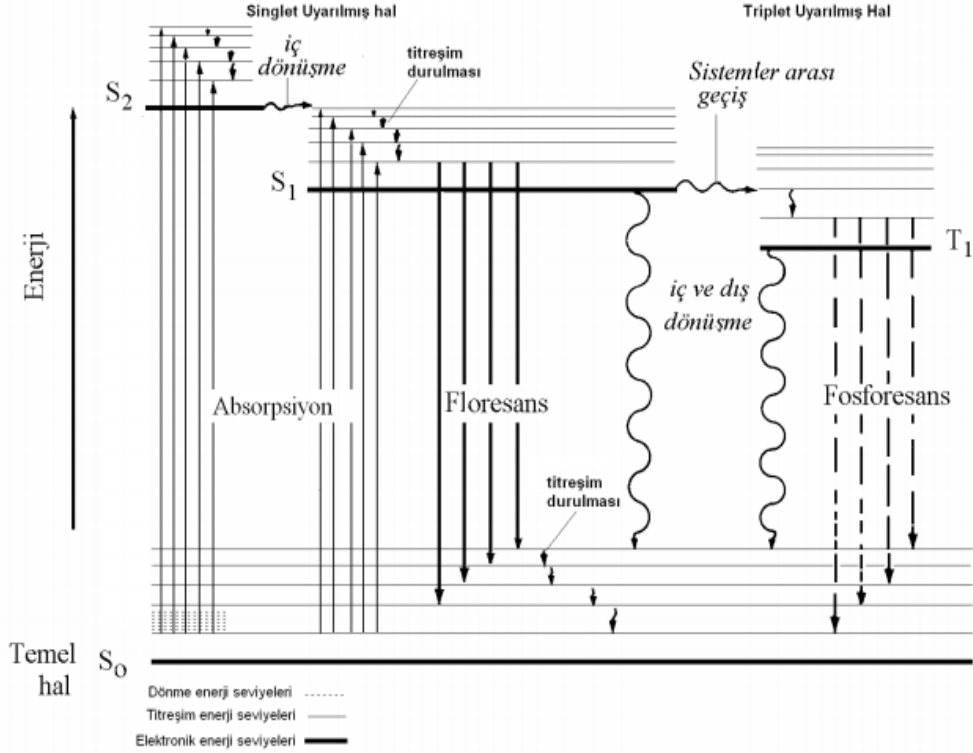
Elementin simgesi	Europiyum (Eu)	Bilinen izotopları	¹³⁰ Eu, ¹³¹ Eu ... ¹⁶⁷ Eu	Manyetik özelliği	Paramanyetik
Atom numarası	63	Kararlı izotopları	¹⁵¹ Eu, ¹⁵³ Eu	Kristal yapısı	Kübik merkezli
Atom ağırlığı	151,96	Radyoaktiflik	Yok	Elektro negatiflik	1,2
Yoğunluğu 293 Kelvin	5.259 g/cm ³	Bozunma şekli	Yok	Elektron ilgisi	50 (kJ/mol)
Erime Noktası	822 °C	Oksidasyon durumu	(3), (2)	İyonlaşma enerjisi	547 (kJ/mol)
Kaynama Noktası	1527 °C	Elektriksel iletkenlik	0.0112×10 ⁶ /cm ohm	İyonizasyon potansiyeli	1.) 5.6704V 2.) 11.245 V 3.) 24.926 V
Elektron konfigürasyonu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	Termal iletkenlik	0.139 W/cmK	Özgül ısısı	0.18 J/gK
Değerlik (valans) sayısı	2 ve 3	Elastisite modülü	15×10 ³ MPa	Buharlaşma ısısı	143.50 kJ/mol
Kovalent yarıçapı	1.85 Å	Isıl genleşme katsayısı	41×10 ⁻⁶ K ⁻¹	Füzyon ısısı	9.210 kJ/mol
İyonik yarıçapı	1.07 (+3) Å	Yer kabuğu bulunma %	0.00018%	Nötron sayısı	89
Atomik yarıçapı	2.56 Å	Deniz suyu bulunma %	1.3×10 ⁻¹¹ %	Kafes değeri	4.5822 Å
Atomik Hacim	28.9 cm ³ /mol	İnsan Vücudunda	YOK	Sertlik değeri	Mohs: 3,07

Kaynak: (<https://metals.compnature.com/tr/europiyum>)

3.3. Eu Elementinin Tercih Nedenleri ve Manyetik Özelliği

Lantanitlerden Eu^{+3} iyonun emisyon bandlarının sıklığı, duyarlılıklarının fazla olması ile birlikte ışımlarının uzun dalga boyuna sahip olamsından ötürü f-f geçişlerindeki gösterdikleri ışıldama sürelerinin fazlalığından ötürü Europiyum bazlı kompleksler birçok optik cihaz için aranan bir malzemedir. Europiyum, lüminesans özelliğinin baskın şekilde hissettirmesinden dolayı kırmızı ışık açığa çıkaran elektro-lüminesans aygıtlarda ve foto-lüminesans işaretleme işlemleri yapan mekanik aygıtlarda etkin olarak kullanılmaktadır [42]. Organik ligandlarla ile oluşturulan kompleksler de europiyum yoğun lüminesans özelliği sergilediğinden yeni işlevsel malzeme üretilmesine ön ayak olacağı düşünöldüğünden son yıllarda üzerinde yapılan çalışmalarda ciddi artışlar gözlenilmektedir

Floresans ve fosforesans birbirlerine uyartılmış fotonların absorpsiyonu sonucunda oluşmasıyla benzerlik gösterirler. Bu iki kavram literatürde genellikle birlikte anılmaktadır. Bu iki kavram çoğunlukla genel bir ifade olan fotolüminesans olarak tanımlanmaktadırlar. Bu kavramlar birbirinden bandlar arasındaki enerji değişiminde elektronun spin durumunda meydana gelen değişiklik yönünden ayrılır. Floresansta enerji değişimi esnasında spin durumunda bir değişiklik olmazken fosforesansta ise spin durumu değişmektedir. Sonuç olarak floresans yaklaşık olarak 10^{-6} saniye gibi bir zamanda hemen yok olan bir lüminesans etkisi gösterirken; fosforesans emisyonları ise spin durumundaki değişime bağılı olarak yaklaşık olarak bir ya da iki saniyeye kadar sürebilmektedir. Göröldüğü üzere fosforesans neredeyse 10^6 ile $2 \cdot 10^{-6}$ kat daha fazla süre ışınlamaya olanak sağlamaktadır. Buna ilaveten floresans ve fosforesansa ait lüminesans değerleri onu uyaran ışığın dalga boyundan daha büyük değer almaktadır. [42-43].



Şekil 3.7. Bir fotoluminesans molekülünün kısmi bir enerji seviyesi diyagramıdır

En altta yer alan kalın yatay çizgi normalde singlet haldeki yapının temel durum enerji düzeyini göstermek için kullanılmakta olup (S_0) terimi ile belirtilmiştir. Bu hal oda sıcaklığındaki bir çözelti içerisindeki moleküllerin neredeyse tümünün sahip olduğu enerjiyi belirtir. Üst kısımda yer alan koyu çizgi ise üç uyarılmış elektronik durumun titreşimlerinin enerji düzeylerini göstermektedir. Sol tarafta yer alan iki çizgiden birincisi (S_1) ile ikincisi (S_2) elektronik singlet durumları belirtir. Sağ tarafta bulunan tek çizgi olan (T_1) birinci elektronik triplet durumunun enerjisini belirtmektedir. Sayıca fazla olan İnce yatay çizgiler ise titreşim seviyelerini belirtmektedir. Şekil 3.7' de gösterilen yapının uyarılmış durumunda ise (S_0) \rightarrow (S_1) geçişinin sahip olduğu uzun dalga boyu ile (S_0) \rightarrow (S_2) geçişinin sahip olduğu kısa dalga boyu elektronik geçişlerini sağlayan ışınların absorbe edilmesi sonucu meydana gelebilir. Çoklu hallerin uyarılmış durumları gösterilmemiştir. Çünkü multiplisitede bir değişmeyi gerektirir bu geçişin olma olasılığı düşüktür bu tip düşük olasılıkla bir geçişe yasaklanmış denir. Bir yapıda luminesans durumunun vuku bulması için yapının moleküler içyapısı ve aynı zamanda yapının etrafındaki ligandların özellikleri önemlidir. Çünkü bu faktörler luminesans esnasında oluşacak olan emisyon şiddetini doğrudan etki etmektedir.

Han ve ark; Eu^{+3} iyonun mikarının uygun sıcaklıklarda lüminesasn üzerine etkisinin nasıl olduğu üzerine yaptıkları çalışmada şunu fark etmişlerdir. Lüminesasn bantlarında meydana gelen değişikliğin Eu^{+3} iyonun miktarıyla doğru orantılı olduğunu tespit etmişlerdir. Bu iki araştırmacı komplekslerde Eu^{+3} miktarını artırdıklarında lüminesansın artış gösterdiğini fakat kompleks yapılarda Eu^{+3} iyonun mikarını azalttıklarında ise lüminesansın azaldığını yaptıkları deneysel çalışmada ortaya koymuşlardır [44]. Diğer taraftan başka bir çalışmada Tang ve Zhang; Beyaz LED için yanma destekli sentez ile değişik miktarlarda Eu^{+2} iyonunun sentezi üzerine çalışmışlardır [45]. Çalışmanın bitmesiyle mavi ışmanın sırasıyla beyaza akabinde ise hızlı bir şekilde yeşil renge evrildiğini gözlemlemişlerdir.. Bir başka çalışmada ise Yan ve ark; hidrotermal sentez yöntemi ile Eu^{+3} iyonu içeren FAp mikroçubukları sentezlemeyi başarmışlardır. Elde edilen Eu^{+3} iyon katkılı mikroçubukların ölçümlerini yaptıklarında ise UV değerinin 242 nm altında olduğunu tespit etmişlerdir. Buna ilaveten emisyon değerlerindeki 300 ile 550 nm arasında bir değer aldığını fark etmişlerdir. Gözlemlerinde geniş bir mavi bandın varlığına tanıklık etmişler ve ayrıca kırmızı bandın ise değerinin 620 nm olduğunu bulmuşlardır [46].

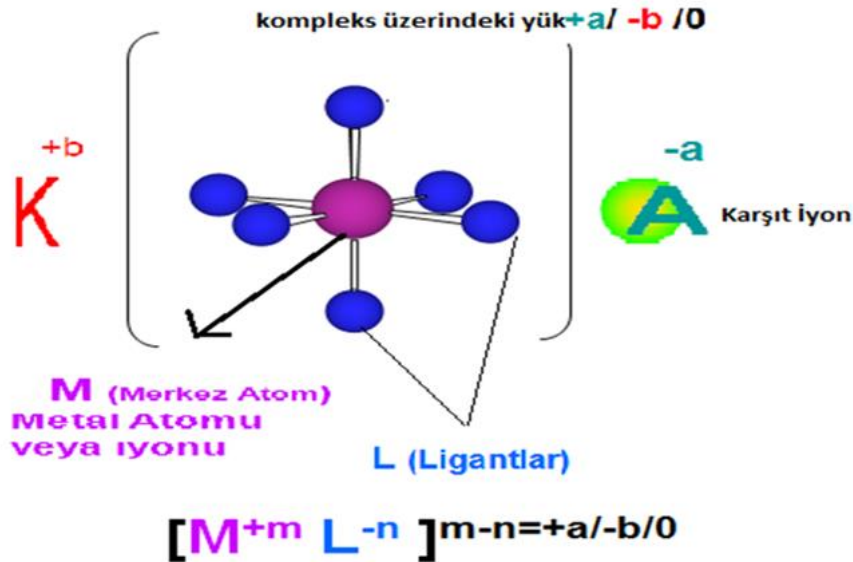
Birçok deneysel ve teorik çalışma göstermiştir ki; Eu^{+3} katkılı kompleksler IR bölgesinde kendilerine has yoğun lüminesans özeliği sergilediklerinden ötürü; opto-elektronik alanında, uzay çalışmalarında haberleşmeyi sağlaması için, medikal teşhis ve benzeri farklı uygulama alanlarında teknolojiye ilerleyen zaman dilimlerinde katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Eu^{+3} iyonu ile yapılan çalışmalarda farklı ligandların bağlanması sonucu renk değişimlerinin gözlemlendiği ve Eu^{+3} iyonuna bağlanan ligandların anten etkisi gösterdiği gözlenmiştir, Bunlara ek olarak Eu^{+3} iyonu bazı bileşiklerde lüminesansı şiddetlendirdiği gözlenmiştir [47]. Örneğin Eu^{+3} oda sıcaklığında kırmızı renk iken bağlanan ligandın cinsine göre renk değiştirip mor, mavi ya da başka bir renk almaktadır. Bu da Eu^{+3} iyonunun lüminans etkisinden kaynaklıdır. Ayrıca, Eu^{+3} iyonuna bağlanan farklı geometrilerdeki liganlar birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu iyonun Fotolüminesans analizleri ayrıntılı olarak yapılmış olup katı faz UV ölçümleri, IR ölçümleri aynı zamanda görünür ve yakın kızılötesi bölgede farklı geometrilerdeki ligandlarının çoğunda “Anten Etkisi” gözlenmiştir. Ayrıca Eu^{+3} iyonu tarafından yapılan lüminesansı şiddetinin çok yüksek değerlerde olduğu birçok çalışmada ortaya konmuştur [48].

Koordinasyon bileşiklerinin manyetik özellikleri genel olarak çiftlenmemiş elektron sayısı ile ilintili olduğu kabul edilir. Paramanyetik bir koordinasyon bileşiminde en az bir tane çiftleşmemiş elektron vardır. Paramanyetik bir malzeme homojen olmayan bir manyetik

alan içerisinde konulduğunda magnetizasyonun en büyük olduğu yere gitme eğilimi gösterir. Bir kompleksin içerdiği çiftlenmemiş elektronların sayısının bilinmesi karakterizasyona önemlidir. Farz edelim ki bir komplekste europiyumun sahip olduğu çiftlenmemiş elektron sayısı 6 iken diğer komplekste bu 7 olabilir. Bundan dolayı europiyum +2 veya +3 gibi değişken iyon durumlarında olabilir. Şekil 3.4 'te Eu elementine ait çiftlenmemiş elektron durumları gösterilmiştir. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi Eu^{+3} metal iyonu bünyesinde çiftlenmemiş 6 elektron içerdiği için bu özelliği kendisi ile yapılacak olan bileşiklerin karakteri hakkında ön bilgi verir. Fakat bu sadece Eu^{+3} metal iyonun çiftlenmemiş elektron durumları ile alakalı değildir. Ayrıca Eu^{+3} iyonuna bağlanacak olan farklı geometrik yapıların özellikleri ile de ilgilidir. Yaptığımız çalışmada Eu^{+3} içeren değişik koordinasyon bileşiklerinde orbital açısal momentum katkısı teorik olarak incelenmiştir. Bilindiği gibi lantanitlerde ligand alan etkisi zayıf olacağından magnetizasyona katkı hem orbital hemde spinden gelecektir. Dolayısıyla spin orbit etkileşmesindeki orbital katkı büyüklüğü değişik geometrilere de az da olsa eklenecektir. Burada spin orbit sabitinin nümerik tahmini doğrudan dneysel olarak ölçülen magnetizasyonla birebir örtüşme gösterecektir. Çalışmamızda beş farklı geometride Eu^{+3} iyonun spin orbit etkileşme sabiti dördüncü bölümde ayrıntılı olarak tespit edilecektir.

4. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ(KOMPLEKSLER)

Kompleksler, bir metal atom ya da iyonun ligand veya ligandlar (atom, iyon veya molekül olup ve metale elektron verme eğilimindedirler) ile etkileşimi sonucu meydana gelen yapılar olarak adlandırılırlar (Karacan ve Gürkan, 2002). Komplekslerin oluşumu merkez atom ve ligandların etkileşimleriyle açıklanmaktadır. Komplekslerin merkezlerinde bir metal atomu ihtiva eden sistemler olup bu metal veya iyonu etrafında ligandlar ile elektrostatik etkileşimler sonucu kararlı bir yapı oluştururlar (Tabbassum, 2008). Merkezdeki metal atomu veya iyonu etrafındaki ligandlar ya negatif yüklüdürler veya bir elektriksel dipol momente sahiptirler. Öyle ki; eğer ligandlar bir elektriksel dipol momente sahip iseler bu elektriksel dipol momentin negatif yönü metale doğru olunca en kararlı hal ya da en kararlı sistem oluşur. Komplekslerin çoğu renkli ve paramanyetik olup katalitik (Bir kimyasal tepkiyi hızlandırıcı yönde olma eğilimi) özellik gösterirler. Kompleksler genel olarak şekil 4.1’de de gösterildiği gibi $[M^{+m} L^{-n}]^{m-n}$ sembolü ile gösterilir. Ligand, vereceği elektron çiftini boş orbital bulunduran merkezdeki metale vermesi ile koordinasyon bağları oluşmakta ve böylelikle kompleksler meydana gelmektedir [49].



Şekil 4.1. Metal ve ligandan oluşan Komplekslerin genel gösterimi (Sönmez, 2001).

Merkez metal iyonu Ligandlarla çevrelenmiştir. Eğer Kompleks Katyon ise zıt yüklü Anyon, Anyon ise zıt yüklü katyonla bileşik oluşturur. Dışarıya karşı nötr olan iç kompleksler serbest bileşikler olarak hareket edebilirler. Ligandlar kendi içinde de bağ içeriyorsa halkalı olan şelat (Chelat)'ları oluştururlar [50].

Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin ve bağ kuramlarının Alfred Werner (1866-1919) ile başladığı kabul edilmesine rağmen, bu tür bileşiklerin varlığı daha eskiye dayandığı bilinmektedir. Bu tür bileşiklerin dikkat çekici özellikleri ise renkleri ve tepkimelerdeki renk değişimleri eski literatürde belirtilmiş olup, sonraki çalışmaların temelini oluşturmuştur[37]. Werner kuramına göre bileşikte iki tip bağlanma mevcuttur: ilk tip bağlanmada, merkez metal katyonunun artı yükü bileşikte bulunan eksi yüklü iyonlar ile dengelenir, ikinci tip bağlanmada ise ligand adı verilen molekül veya iyonlar metal iyonuna doğrudan bağlanması şeklindedir(Aşçı, 2004).

Göz önüne aldığımız bileşiklerde daha çok İkinci tür bağlanma etkindir. Bu tip bağlanmalarda kullanılan ligandın cinsi, yaptığı bağ tipi, bağ uzunluğu ile metalin değerlik elektronlarının sayısı ve dizilişi elde edilen bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Buna ek olarak, metalin çevresindeki ligandların geometrik yapıları metalin değerlik elektronlarının dizilişini direk etkileyen birebir faktör olarak göze çarpmaktadır.. Kompleksler genel olarak farklı geometrik yapılara sahiptirler. Sıkça karşılaşılan geometrik yapılar oktahedral, tetragonal ve karedüzlem yapılarıdır. Metal etrafındaki ligand sayısı dokuza kadar olan geometrik yapılar rapor edilmiştir[Bayri,2020). Değişik geometrilere elektron konfigürasyonu farklılıklar gösterir. Bunun temel nedeni özellikle geçiş metallerin d yörüngelerinin dejeneriliğinin bozulmasından kaynaklanır. f elektronu içeren lantanit ve aktinidlerde ise dejenerelik bozulması hemen hemen yok gibidir. Bunun temel nedeni ise f elektronlarının beş ve altıncı kabuk ile perdelenmesinden kaynaklanmaktadır(Dede, 2007).

Kompleks yapıların kararlılığını metal ile ligandın yapısı belirlemektedir. Kompleks yapıların kararlılığına etki eden faktörler ise aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

1. Metal iyonunun büyüklüğü
2. İyona ait yük
3. İyonlaşma gerilimi
4. Kristal alan kararlılık enerjisi
5. Bu faktörler geniş olarak aşağıda açıklanacaktır.

4.1. Kristal alan kuramı

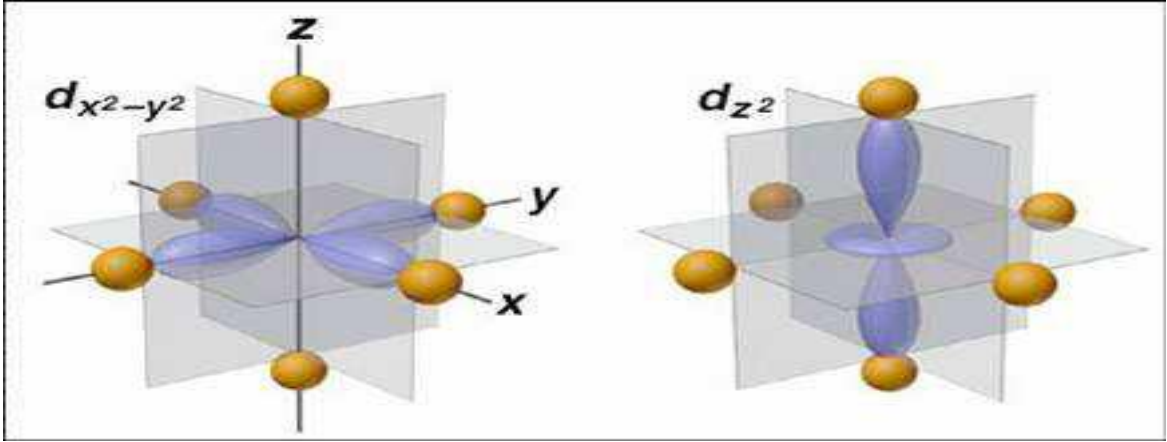
Kristal alan kuramı özellikle geçiş metal komplekslerinin elektronik spektrumunu açıklamada bir hayli başarılı olmuştur. Kristal alan kuramı daha çok bir örgü noktasındaki metal atom ve iyonunun komşuluklarından kaynaklı elektrostatik etkileşmenin d yörüngesi üzerine etkisinin araştırılmasıyla başlamıştır. Özellikle geçiş metallerinin tüm fiziksel özellikleri kristal alan kuramı ile kabaca anlaşılabilir (Us,2016). Moleküler orbital teori hesaplamalara dâhil edilmesiyle geliştirilmiş olup kristal alan kuramı, ligand alan teorisi ile adlandırılmaktadır (Tonde,2006). Ligand alan teorisi gözlenen fiziksel ve kimyasal özellikleri daha iyi açıklamaktadır. Kristal alan kuramı Bethe tarafından 1929 yılında ortaya atılmıştır. Kristal alan teorisi; bileşiklerin manyetik özelliklerini, geometrik yapılarını, kararlılıklarını en önemlisi ise elektronik spektrumlarını açıklamada kullanılır. Bu yüzden elektrostatik alan kuramı olarak ta isimlendirilir [51].

Bethe tarafından ortaya atılan teori yirmi yıl kadar pek fazla ilgi görmemiştir. Fakat 1950 yıllardan itibaren bilim dünyasında yankı bulmaya başlamıştır. Bilim adamları bu tarihten sonra koordinasyon bileşiklerinin gözlenen yapısal ve spektroskopik özelliklerini açıklayabilmek için kristal alan kuramını kullanmaya başlamışlardır. Bu kuram çoğu fizikçi ve kimyacının araştırmalarının merkezinde yer almıştır. Bu kuramda negatif yüke sahip noktalardan kaynaklı meydana gelen elektiriksel alan ile merkezdeki atomun sahip olduğu d orbitalleri arasında gerçekleşen itmenin sonucu açığa çıkan etkileşimle ilgilenir. Bu etkileşim d orbitallerinin bağıl enerji değerlerini belirleyen yegâne süreci ifade etmektedir. Bu süreçten kaynaklı etkinin daha iyi anlaşılabilmesi için d orbitallerine ait şekillenimlerin irdelenmesi gerekmektedir [52]. Bu uzaydaki yönelimler ise bir sonraki konuda bu durum geniş olarak anlatılmıştır.

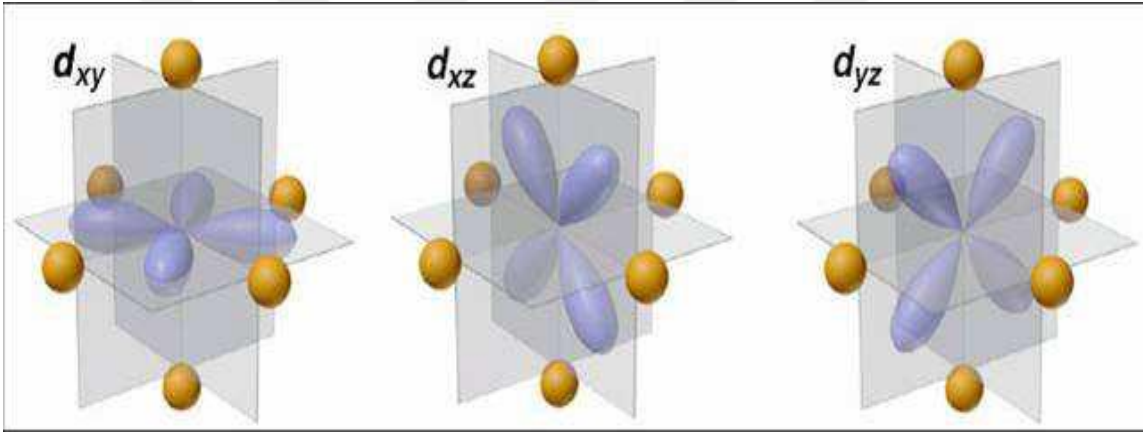
4.2. Uzaydaki yönelim ve dejenere hal

Geçiş metal komplekslerinde merkezdeki metal atomunun d yörüngesi doğrudan etkilenmektedir. Çünkü, bir kompleks oluşumunda 4f deki elektronlar tüm sistem tarafından paylaşılacağından d yörüngesi doğrudan çevre ile etkileşme durumundadır. Dolayısıyla d yörüngelerinin değişik geometrilere ne kadar etkilenebileceği ortaya konulmalıdır. O halde öncelikle d yörüngelerinin uzaysal yönelimlerin göz önüne alınarak, geometrilerin bunlar üzerine etkisi net olarak ortaya konulmalıdır. Aşağıdaki şekil 4.2'de d yörüngelerinin

uzaysal dağılımları gösterilmiştir. Kristal alan kuramında göz önüne alınması gereken önemli ayrıntı d orbitallerinin uzayda yönelimleridir.

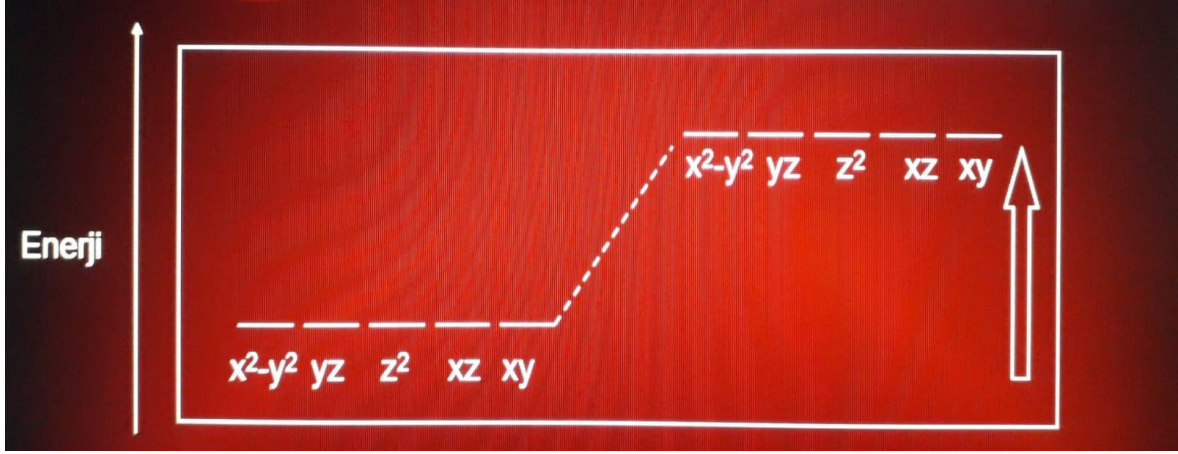


Şekil 4.2. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} Orbitallerinin ligand eksenleri doğrultusundaki uzaysal dağılımları



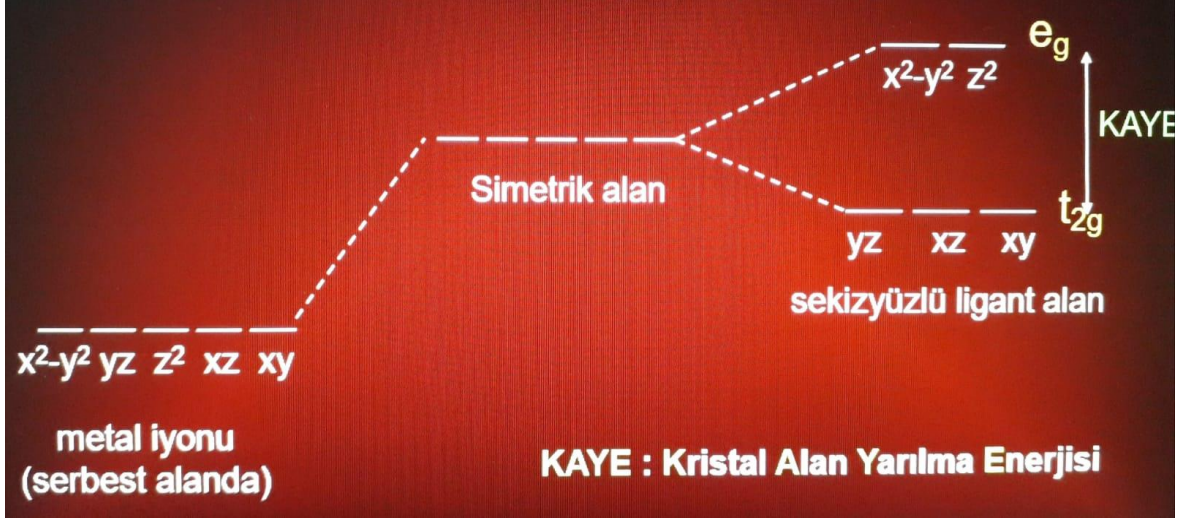
Şekil 4.3. d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} Orbitallerinin ligand eksenleri arasındaki dağılımları

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görüldüğü gibi beş d orbitalinin iki tanesi koordinat eksenleri yönünde diğer üç tane ise eksenlerin açıortayları üzerinde yerleşmiştir. Eksenler yönünde yerleşen iki orbital $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} olup açıortaylar arasında yerleşen üç orbital ise d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleridir. Bir metal küresel simetrik elektriksel alan içerisine konduğunda tüm orbitalleri bu elektriksel alandan etkilenir. Negatif yüklerden oluşan bir küresel alanda tüm orbitallerin enerjisi artar. d yörüngeleri de böyle bir alanda daha yüksek bir enerjiye sahip olacaktır. Küresel alan dejeneriliği bozmadıkça bu demektir ki, beşli dejener d orbitali dejeneriliğini bozmadan küresel alan içerisinde daha yüksek bir enerjiye sahip olacaktır. Bu durum şekil 4.4'te gösterilmiştir [53].



Şekil 4.4. Küresel Elektrik Alanda Orbitalerin eş enerjili (dejenere) olduğunun gösterimi

Küresel simetrik alanın sahip olduğu değerden küçük elektrik alanda yer alan atomların d orbitallerinde meydana gelen etkileşim farklılık gösterir ve enerji değerlerinde meydana gelen artışta farklılık arz eder. Mesela Merkezdeki atoma koordinat eksenleri boyunca eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligand barındıran oktehdral(sekizyüzlü) simetriye sahip yapıyı ele aldığımızda olayı daha iyi açıklayabiliriz. Toplam elektrik alan şiddeti bakımından, Okteheral alanın küresel alana eşit olduğunu farz edelim. Bu kabule göre d orbitallerinin toplam enerjisi küresel simetrik alanınki ile aynıdır. Fakat uzayda farklı yönelimlere sahip olan orbitaller ligandlardan farklı etkileneneğinden, d orbitallerinin bir birine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligandlar koordinat eksenleri üzerinde olduğundan, eksenler üzerinde yönelen iki orbital $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} elektrik alandan en fazla oranda etkilenir. Bu orbitallerin enerjileri bundan dolayı ortalamaya nazaran daha fazla artar. Koordinat ekseninin açışortayları üzerinde yönelmiş olan d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ise oktehdral alandan daha az etkilenir. Bundan ötürü bu üç orbitalin enerjileri ortalama enerjiden daha az olur. Küresel simetrik elektrik alanda dejenere olan beş tane d orbitali oktehdral alanda yüksek enerjili ve düşük enerjili olmak üzere iki gruba ayrılır. Yüksek enerjili grup, koordinat eksenleri üzerinde olan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} iki orbital “ e_g ” adıyla isimlendirilir. Düşük enerjili olan grup ise açışortaylar üzerinde olan üç orbital d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} olup “ t_{2g} ” adıyla isimlendirilir[54]. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıma enerji denir ve Δ_o ile gösterilir. Beş tane d orbitlerinde ise en fazla on elektron bulunacağından yarıma enerjisi ise $\Delta_o = 10Dq$ ile ifade edilir. Beş tane d orbitalinin toplam enerjisi değişmediğinden iki tane $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitaldeki enerji artışının, d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} üç orbitaldeki enerji azalışına eşit olması gerekir Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [53-54].



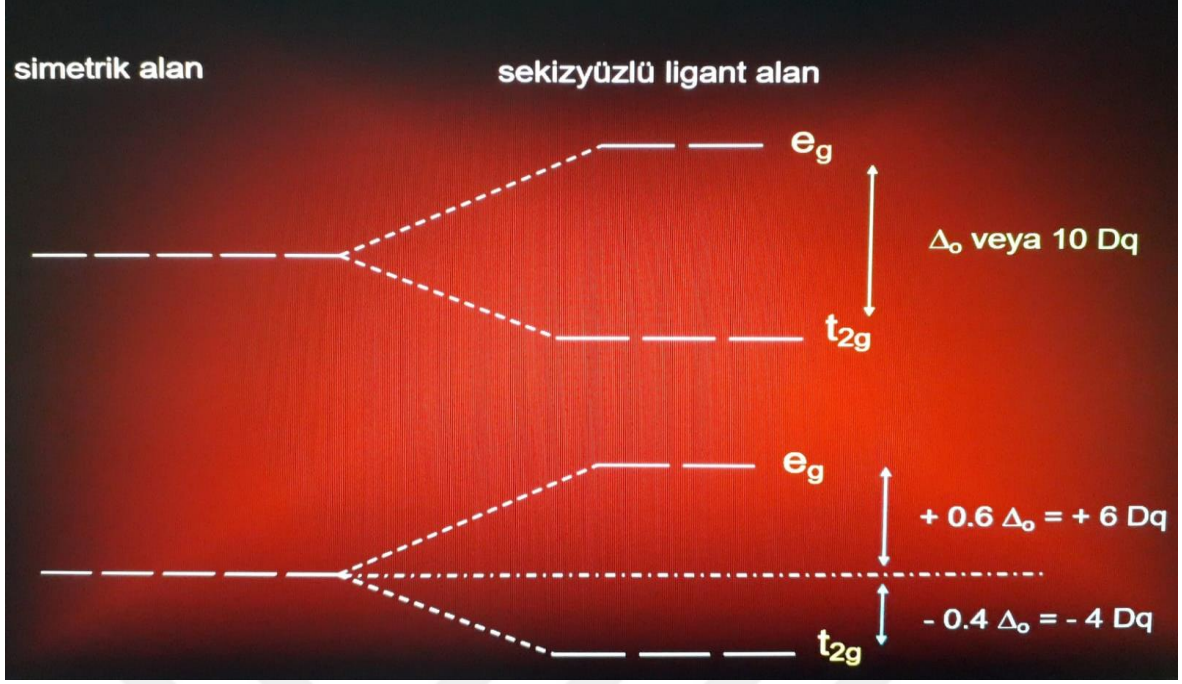
Şekil 4.5. Oktehdral(sekizyüzlü) komplekslerde Kristal alan yarılması

Oktehdral alanda ikiye yarılmış d orbitallerinde meydana gelen enerji yarılması “ t_{2g} ” üç eş enerjili simetrik durumda meydana gelen enerji düşmesi $-0.4\Delta_o$ iken ; “ e_g ” ikili eş enerjili simetrik durumda meydana gelen enerji yükselmesi ise $+0.6\Delta_o$ kadardır. Bu durum şekil 4.5’te gösterilmiştir.

Δ_o büyüklüğüne etki eden faktörlerde: Metal iyonunun Yükseltgenme Basamağına, metalin cinsine ve ligandın cinsine bağlıdır(Lee, 2007).

Tezimizde Eu^{+3} komplekslerinin manyetik özelliği inceleyeceğinden f elektronlarının da değişik geometrilere nasıl etkileneceğini kısaca değinmek gerekir. Merkez atom olarak seçtiğimiz Eu^{+3} iyonunun farklı ligandlarda oluşan değişik geometrilere durumu ele alıp çıkarımlarda bulunacağız ve bunu deneysel sonuçlarla karşılaştıracacağız.

Yukarıda da bahsettiğimiz üzere belirli geometrilere ligandların konumuna göre d orbitallerinin eş enerjili olma özelliği bozulur ve d orbitalleri enerjileri farklı seviyelere yarılar. Ligantların geometrik yapılarının farklı olması yarılmaların farklılaşmasına neden olmaktadır. Biz tez çalışmamızda bu durumu göz önüne alarak farklı geometrik yapılarda meydana gelebilecek değişimleri göz nünde bulunduracağız [53]. Şekil 4.6’da kristal alanda meydana gelen Δ_o yarılmaları gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Kristal alanda Δ_o yarılmaları

4.3. Manyetik özellik ve elektronik konfigürasyon(şekillenim)

Δ_o değerinin değişken olduğunu ve bu değer metalin cinsi, metal iyonun yükseltgenme basamağı ve ligandın cinsine bağlı olduğundan farklı bileşik türlerinde Δ_o değeri de farklılık göstermekte olup aşağıdaki formül ile bu gösterilmektedir

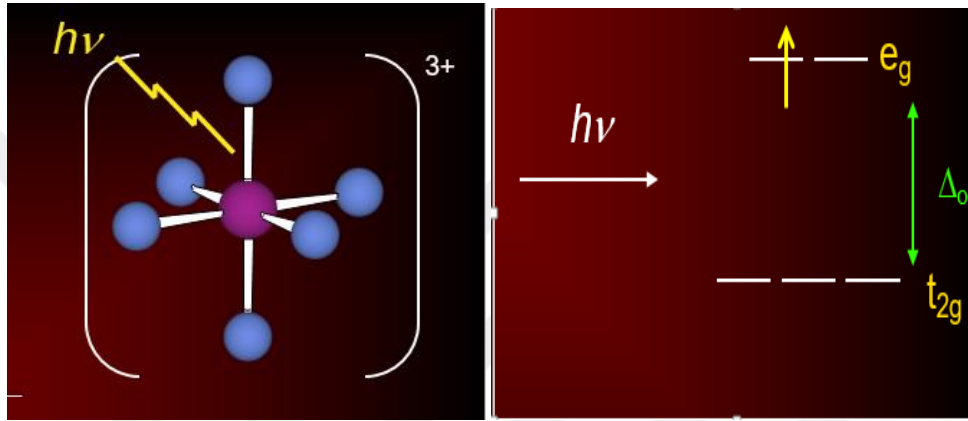
$$\Delta_o = \frac{Ze^2(r)^4}{6(d)^5} \quad (3.1)$$

Denklem 3.1’de belirtilen Z sembolü metal iyonuna ait olan yükseltgenme basamağının değerini, e sembolü elektron yükünü ve r ise orbitale ait olan ortalama yarıçap değerini ifade etmektedir. Denklemin payda kısmında yer alan d değeri ise merkezdeki metal ile onun etrafında bulunan ligand arasındaki uzaklığın değeridir. Bu denkelem elektrostatik etkileşme denklemi olarak ele alınabilir [55].

Metal- ligand uzaklığı kısaldığında ve metal iyonun yükü arttığında Δ_o değeri artış göstermektedir. Δ_o parametresinin deneysel değeri, bileşiklerin elektronik spektrumlarından faydalanılarak elde edilir. Kristal alan kuramında orbitallerde meydana gelen yarılmalar ile oluşan enerji düzeyleri arasında elektronik geçişler nedeniyle bileşikler soğurma yapabilir. Bir bileşiğin ışık tarafından uyarılması nedeniyle, t_{2g} ’den $\leftrightarrow \leftrightarrow$ “ e_g ” ye elektronik geçiş olur. Uyarılma sonucu düşük enerjili t_{2g} durumundan bir elektron yüksek enerjili e_g durumuna çıkacak bu arada meydana gelen elektronik geçiş esnasında oluşan enerji farkı renk

oluşumuna neden olur. Şu sebepten ki, elektron bir enerji seviyesinde belirli bir frekansta hareket ediyor uyarılma sonucu enerji değeri ve buna bağlı olarak ta frekans değeri değişim göstermektedir. Soğurulan miktar hangi frekans aralığına denk geliyorsa o renkte görünüm meydana gelmektedir. Bu geçiş ışınım enerjisinin ($h\nu$) değerinin Δ_o değerine eşit olduğu anda meydana gelmektedir. Renk oluşumu ise bu olayla sırasında gözlemlenir(KAYA,2008). Bu durum aşağıda formüle edilmiş olup meydana gelen olay renk oluşumu ise Şekil 4.7’de örnek olarak $Ti(OH_2)_6^{3+}$ yapısı gösterilmiştir

$$\Delta_o = h\nu = h(c/\lambda)$$



Şekil 4.7. Kristal alanda renk oluşumu $(Ti(OH_2)_6)^{3+}$

Kristal alan kuramında merkezdeki geçiş metal iyonunun 5 tane d-orbitali farklı enerjili iki veya daha fazla enerji seviyesine yarılr. Bu yarılmaları arasındaki enerji farkı genellikle görünür ışık bölgesine düşer. Eğer metal üzerine görünür bölgede bir ışık gönderildiğinde, gönderilen ışığın enerjisi bu yarılmalar arasındaki enerjiye yakın ise gönderilen ışık kompleks tarafından soğrulabilir. Eğer bu bileşik üzerine beyaz ışık gönderilirse soğrulan ışığın dışında kalan diğer renkleri toplamı bir renk oluşur. Örneğin bileşikteki enerji farkı mavi ışığa denk gelir ise bileşikimiz sarı renkte gözükür [56].

4.4. Ligant alan teoremi

Kristal alan kuramı metal- ligand etkileşmelerini tamamen elektrostatik olarak ele almaktadır. Fakat metal-ligand bağı azda olsa kovalent karakter içermektedir. Kovalent etkileşim orbital örtüşmeleri ile ilişkilidir ve bu etkileşim örtüşme miktarının artması ile artma eğilimi göstermektedir. Periyodik tabloda bir grupta yukarıdan aşağıya inildikçe orbital hacmi arttığından dolayı ligandın orbitalleri ile örtüşmeler artmaktadır. Büyük

hacimli orbitallerin örtüşme miktarı fazla olduğundan daha kuvvetli kovelant bağ oluşmaktadır. Bu ise Δo değerinin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca Δo değeri ligand türüne bağlı olarak da değişmektedir. Bir bileşiğin ligandları değiştikçe Δo değeri otomatik olarak değişim göstermektedir. Ligandların artan Δo değerine göre sıralanması işlemine ise spektroskopik seri denilmektedir. [57]

Zayıf alan ligantları $H_2O > ONO^- > ox_2^- > OH^- > F^- > \underline{SCN}^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Zayıf alan ligantları, zayıf bir elektrostatik alana sahip olduklarından dolayı, bunlar zayıf yarılmalara sebep olurlar. Kompleks zayıf alan ligandına sahipse, ışık yüksek dalga boyunda yani düşük enerji de soğurur..

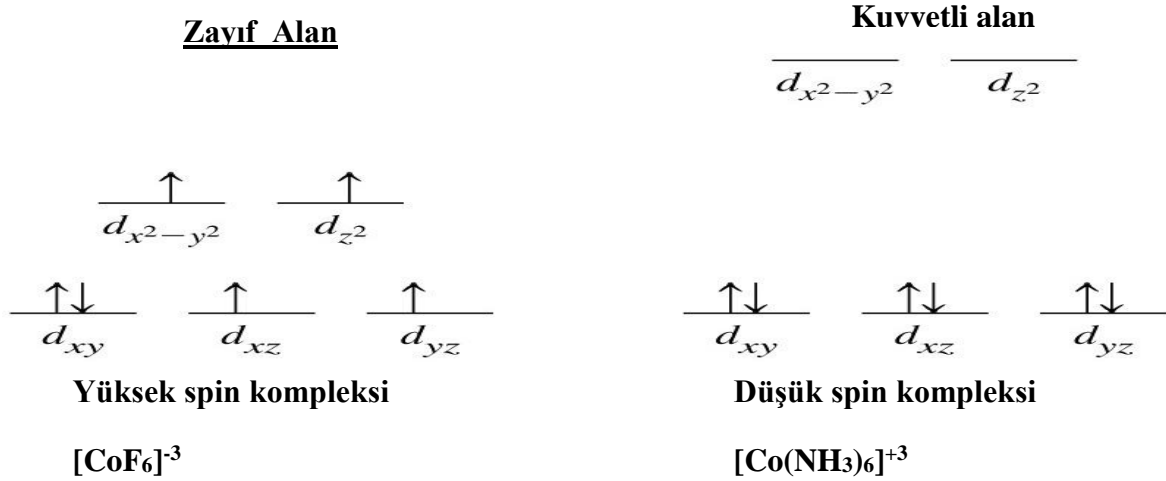
Kuvvetli alan ligantları $CN^- > \underline{NO_2}^- > en > py > NH_3 > EDTA^{4-} > \underline{SCN}^-$

Kuvvetli alan ligantları, kuvvetli bir elektrostatik alana sahip olduklarından dolayı, bunlarda yüksek oranda yarılmalara sebep olurlar. Kompleks kuvvetli alan ligandına sahipse, ışık düşük dalga boyunda yani yüksek enerji de soğurur.

Ligandlar merkez atom veya iyonla bağlı olan nötr molekül veya anyonlardır. Merkez atomuna bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand bulunmaktadır. Ligand molekülünde merkez atom veya iyonuna bağlanan atoma donör atom denir. Yukarıda zayıf alan ve kuvvetli alan ligandları olarak belirtilen atomlar içerisinde altı çizili olanlar donör atomlarını belirtmektedir. Bu atomlar komplekslerin oluşumunda etkili bir yere sahiptirler. Çünkü komplekslerin meydana gelişlerinde elektrik yük yoğunluğu büyük olan bir molekül bir kısım yükünü karşısında bulunan bir molekül veya grupla ortaklaşır. Bu suretle elektron yoğunluğundan bir kısmını karşısındaki bileşiğe veren donör atomları işlev görmektedir (kimyaevi.org).

Komplekslerin meydana gelişlerinde elektrik yük yoğunluğu büyük olan bir molekül bir kısım yükünü karşısında bulunan bir molekül veya grupla ortaklaşır ve böylece genellikle daha zayıf olan bağlar teşekkül eder. Bu suretle elektron yoğunluğundan bir kısmını karşısındaki bileşiğe veren moleküle donör atom denir.

Ligantların spektrokimyasal serideki yerleri, kristal alan yarılma diyagramında enerji aralığının değişmesine neden olur. Enerji aralığının değişmesi komplekslerin renklerinde değişimlere yol açar. Aşağıda şekil 4.8'de kuvvetli alan ligandları veya zayıf alan ligandlarının varlığında komplekslerin d yörüngelerinin enerjilerinin ne şekilde enerji seviyelerine ayrıldığı gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Farklı ligantlar için zayıf ve kuvvetli alan gösterimi

4.4.1. Ligand alanın oluşum koşulları

Ligand üzerindeki bir veya daha fazla orbital metal üzerindeki bir veya daha fazla atomun orbitalleriyle çakışır. Liganddaki döner atom veya atomların elektronu ile metalin orbitallerinin örtüşmesiyle ligand alan meydana gelir. Örtüşme sonucu artık döner atomun elektronu ile metal atom orbitalleri arasında net bir etkileşim meydana gelmesi için bazı koşulların sağlanması gereklidir. Bu koşullar şunlardır.

- 1) Döner atom ile metal atom veya iyonunun orbitalleri aynı uzay bölgesini kullanmalıdır.
- 2) Döner atom ile metal atom veya iyonunun orbitallerinin simetrilerinin birbiri ile uyumlu olması gerekmektedir.
- 3) Döner atom ile metal atom veya iyonunun orbitallerinin enerjilerinin birbirine yakın olması gerekmektedir.

Bu üç şart sağlandığında net bir etkileşim görülebilir. Net etkileşim şartları sağlandığında yeni bir yapı oluşur bu ise molekül orbital teorisi olarak adlandırılır.

Molekül orbital teorisinde, elektronların atomik orbitaller yerine, onların lineer birleşiminden oluşan moleküler orbitallerde yer aldığı kabul edilir. Bu orbitallerde her biri bir enerji seviyesine denk gelen ψ dalga fonksiyonu ile temsil edilir. Bir moleküler orbitalin dalga fonksiyonu, kendisini oluşturan atomik orbitallerin dalga fonksiyonunun, belli katsayılarla çarpımının toplamı şeklinde yazılır ve buna “lineer combination of atomic orbitals – LCAO” yöntemi denilir. Buna göre moleküler orbitaller, toplam 2 elektronlu H_2 molekülü için şu şekilde yazılır:

$$\Psi_1 = k_1 \phi_1 + k_2 \phi_2 \text{ (bağ yapıcı - bonding)}$$

$$\Psi_2 = k_1 \phi_1 - k_2 \phi_2 \text{ (karşıt bağ yapıcı – anti bonding veya Rydberg)}$$

Eşitlikteki ϕ_1 ve ϕ_2 tekil hidrojen atomlarındaki 1S orbitalinin dalga fonksiyonlarını simgelemektedir. k_1 ve k_2 değerleri ise, yeni oluşan moleküler orbitale katkı sunan atom orbitallerinin katkı oranlarıdır ve bir katsayı ile gösterilir.. Hidrojen molekülü için bunlardan bir tanesi bağ yapıcı moleküler orbital, diğeri ise karşıt bağlayıcı (anti-bonding veya Rydberg) moleküler orbitaldir(Cramer 2004).

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \text{ bağ yapıcı moleküler orbital (2 elektron da bu orbitale yerleşir)}$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 - \phi_2) \text{ karşıt bağlayıcı moleküler orbital (elektron içermez)}$$

Bu dalga fonksiyonların çok elektronlu sistemlerde çözümü için birçok yaklaşım geliştirilmiştir Bu yaklaşımlar bölüm 4'te ayrıntılı ele alınacaktır. Bu yaklaşımlar da kendi içinde farklı yöntemler sunmakta ve hem teknoloji hem de bilimsel bakış açıları geliştikçe, mutlak çözüme daha çok yaklaştığını iddia eden çalışmalar günümüzde sıklıkla yayınlanmaktadır. Biz ise tezimizde bu yaklaşımları bünyesinde bulunduran Gaussian programı moleküler yapıları analiz edeceğiz [58-60].

4.5. Kristal Alanın Sınırlılıkları

Bu teoriye göre, bir geçiş metali ve ligandlar arasındaki etkileşim, ligandın bağ oluşturmeyen elektron çifti ile pozitif yük arasındaki çekimden kaynaklı elektrostatik etkileşimdir. Tablo 4.1'de Kristal Alan Teorisi(KAT), Ligand Alan Teorisi (LAT) ve Molekül Orbital Teorisi (MOT) hakkında bilgiler verilmiştir. Kristal alan teorisinin sınırlılıkları ve bunu aşmak için kristal alan teorisinin genişletilmiş hali olarak kabul edilen ligand alan teorisi açıklandı. Son olarak ise; kristal ve ligand alan teorilerindeki eksiklikleri belirten ve bu iki teorinin gelişmiş hali olarak bilinen daha kararlı bir sistemden bahseden molekül orbital teorisi açıklanmıştır.

Tablo 4.1. Kristal Alan Teorisi, Ligand Alan Teorisi, Molekül Orbital Teorisi

Kristal Alan Teorisi (KAT)	<p>**Kristal kafeslerindeki geçiş metallerinin elektronik yapısına hakkında bilgiler verir. Kristal alan teorisi, geçiş metali komplekslerinde bulunan yörünge dejenerasyonunun ligandların varlığı ile dejenarasyonun nasıl bozulacağı hakkında bilgi verir aynı zamanda, metal ligand bağlarının kuvvetini tanımlar. Sistemin enerjisi, metal-ligand bağlarının gücüne bağlı olarak değişir ve bu da manyetik özelliklerin ve renklerin değişikliklere neden olabilir.</p> <p>**Kristal alan teorisinin bazı sınırlamaları vardır. Sadece merkezi atomun d-orbitallerini hesaba katar; s ve p orbitalleri dikkate alınmaz. Buna ek olarak, bu teori, büyük bölünmenin nedenlerini ve bazı ligandların küçük yarılmalarını açıklamıyor.</p>
Ligand Alan Teorisi (LAT)	<p>**Bu teori, bu bileşiklerin manyetik, optik ve kimyasal özelliklerini aydınlatmak için metal-ligand etkileşimlerinin karakteri ve sonuçları ile ilgilenir.</p> <p>** Ligand alanı teorisinin kristal alan teorisinde olduğu gibi sınırlamaları yoktur. Kristal alan teorisinin genişletilmiş hali olarak kabul edilebilir</p>
Molekül Orbital Teorisi (MOT)	<p>** Metal ve ligandların örtüşmesinden oluşabilecek moleküler orbitaller hakkında bilgi verir. Kristal alan teorisinde bahsedildiği gibi ligandların nokta yük olmadığı gerçektir. Kısmi elektronegatiflik ve polarize olma durumu elektrostatik modelin uygulanmasını güçleştirir. Molekül orbital teoremi buna genel bir yaklaşım sunarak kovalent bağlardaki uygulamalarda kendini ortaya koyar ve sigma ile pi bağlarının oluşumu ve enerji seviyelerini daha iyi açıklar. Prensipte olarak metal ve ligand orbitallerinin etkileştiği ve yeni moleküler orbitallerin oluştuğu kabul edilir. Elektronların bu moleküler orbitallere yerleşmesi sonucu daha kararlı bir sistem oluşur.</p>

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi kristal alan teoremi bazı ligantların küçük yarılmalarını açıklamada yetersiz kalıyor. Tezimizde Eu^{+3} iyonunun kompleksleri inceleneceğinden bu iyonun kristal alanda nasıl etkilendiğini bilmemiz gerekir. Eu elementinin elektron konfigürasyonu $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ şeklinde olduğundan ve 4f kabuğu 6s ve 5p alt kabukları tarafından perdelendiğinden ötürü 4f kabuğu çekirdeğe daha yakındır. Yakın olmasından kaynaklı olarak kristal alan tarafından çok etkilenmeyecektir.

4.6. 4ⁿ Elektron konfigürasyonları

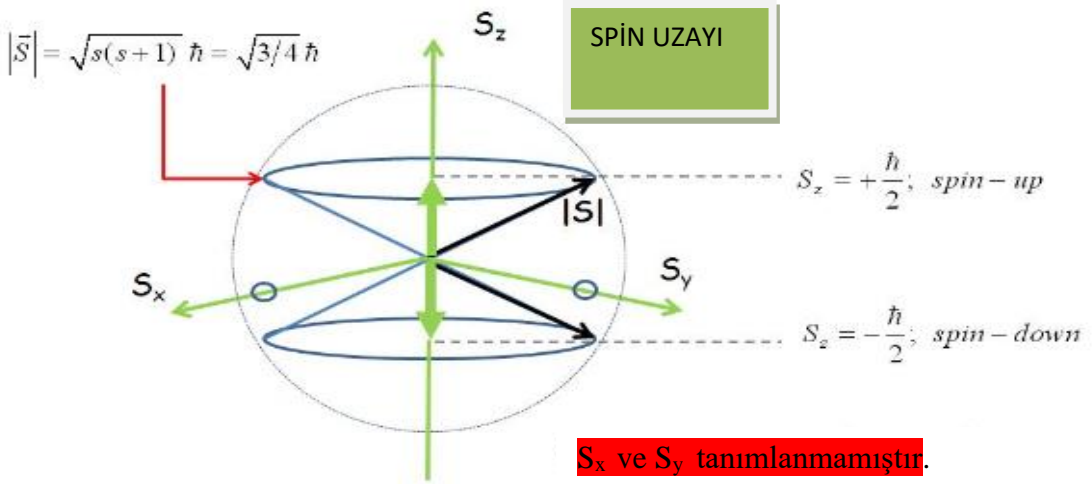
4ⁿ sistemlerinin elektronik taban durumu, [Xe]4ⁿ6S² şeklinde olacaktır. 4f orbitallerini doldurmasıyla karakterize edilir. 4f orbitallerini bünyesinde barındıran lantanitler gibi, Çok elektrona sahip atomların elektronları arasındaki etkileşimlerden sonucunda belirlenen elektron dizilimi çokça enerji seviyesine sahip olabilir. Bu enerji seviyelerinin gruplandırılması elektronun orbital momenti ile elektronun spin açısai momentumunun birbirine olan etkisi göz önüne alınarak yapılmaktadır. Bu iki terimin toplamı alınarak toplam açısai momentum değerine ulaşılır. Ulaşılan bu değer iki yolla belirnebilir.

- i- Russel Saunder eşleştirilmesinde; spin açısai moment vektörüne ait bileşenlerin tümü ayrı ayrı toplanarak spin açısai moment vektörü değerini elde edilir. Buna ilaveten orbital açısai momentum vektörüne ait bileşenlerin tümüde ayrı ayrı toplanarak orbital momentum vektörü değerini elde edilir. Sonuçta elde edilen bu iki farklı vektör de toplanıp, vektörel toplam şeklinde yazılır.
- ii- j-j eşleşmesi, önce her elektronun orbital ve spin açısai momentum vektörleri birleştirilerek bu elektron için toplam açısai momentum vektörü bulunur ve sonra bütün elektronlar için bulunan bu vektörler toplanır.

Russel-Saunders eşleşmesi elektronlar arası etkileşimin kuvvetli olduğu küçük atomlarda, j-j eşleşmesi ise elektronları birbirinden çok daha bağımsız olan büyük atomlarda daha doğru sonuç verir [61,62]. Bizim çalışmamız teorik bir çalışma olduğundan Eu atomu gibi büyük bir atomun merkez atom olarak kullanılarak oluşturulan kompleksler olmasından ötürü ikinci yöntemi ele alacağız. Bundan ötürü j olarak belirttiğimiz toplam açısai momentum kuantum sayısı olarak adlandırılan j terimini fiziksel olarak tanımlamamız gerekmektedir. Bir parçacığın toplam açısai momentumu $J = L + S$ ile belirlenir. Parçacığın yörünge açısai momentumu ($l = 0, 1, 2, \dots$) gibi $l\hbar$ değerini alabildiği halde, spin açısai momentumu için sabit bir değere sahiptir. Örneğin elektron, proton, nötron..... gibi parçacıklarda $S = \frac{1}{2}\hbar$ değerini alırken, π , K gibi mezon parçacıklarında ise $S = 0$ olmaktadır. Spin açısai momentumun z bileşeni S_z 'nin öz değerlerine m_j dersek m_s değeri ise $-s$ + s arasında değişken değerler alırlar. Örneğin elektron için $S = \frac{1}{2}$ olduğunda $m_s = -\frac{1}{2}$ ve $m_s = +\frac{1}{2}$ olmak üzere iki değer alır. Spin yönelimlerinin Z ekseni doğrultusundaki durumları Şekil 4.9'da gösterilmiştir [63].

ELEKTRONUN İÇ MANYETİK MOMENTİ (SPİN)

Electron must possess INTERNAL magnetic moment!
Leads to invention of "electron spin"

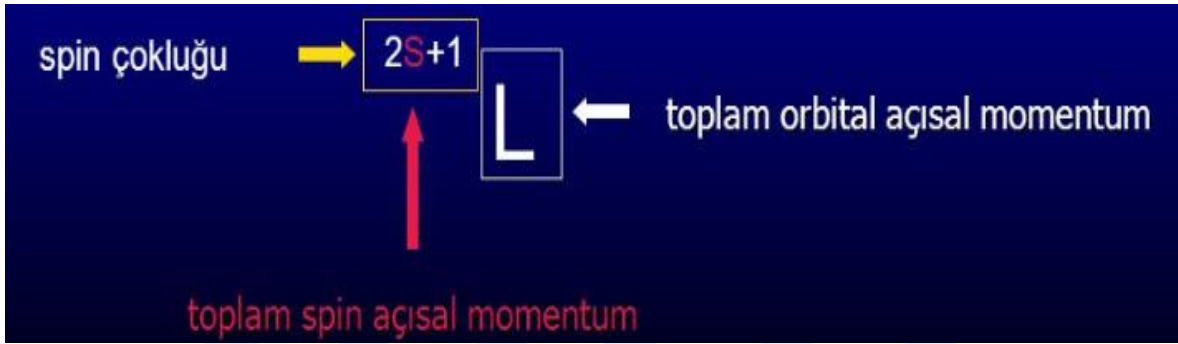


11

Şekil 4.9. Spin yönelimlerinin gösterimi Sz doğrultusunda

Bir sistem için toplam açısal momentum kuantum sayısı, $L = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-2, l-1, l$ aralığında tanımlanır. Magnetik orbitallere ait toplam kuantum sayısı M_L ile ifade edilmekte olup; bu değer z eksenine izdüşümüne denk gelen orbital açısal momentum toplamıdır. $M_L = \sum m_l$ Eşitlikteki m_l değeri her elektrona ait z akseline izdüşümünü ifade etmekte kullanılan magnetik orbital kuantum değerini veren bir sayıdır. M_L ifadesi ise $-L$ ile $+L$ aralığında değişen değerler alır. Dolayısıyla M_L ifadesinin alacağı değer, en baştaki değeri L_i ve en sondaki değeri de L_s şeklinde isimlendirsek; M_L değerimizde: $|L_i - L_s| < M_L$ Aralığında değişir. Örneğin $L=3$ için tanımlanan aralık yani $-3, \dots, +3$ aralığındaki tam sayılardır ve bu sayılar ise $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ değerleridir. İfadeye yerine koyarsak $|-3 - 3| < M_L$ ifadesine ulaşırız buda bize $L=3$ değeri için M_L değerinin en küçük -6 ve en büyük 6 olacağını belirtir. Dolayısıyla $L=3$ için bu aralıktaki tam sayı değerleri elektron konfigürasyonunda rol oynar. Magnetik spinlere ait toplam kuantum sayısı M_S ile ifade edilmekte olup; bu değer z eksenine izdüşümüne denk gelen spin açısal momentum toplamıdır. Bu ise; $M_S = \sum m_s$ ile ifade edilir. Eşitlikteki m_s değeri her elektrona ait z akseline izdüşümünü ifade etmekte kullanılan magnetik spin kuantum değerini

veren bir sayıdır. M_S ifadesi ise $-S$ ile $+S$ aralığında değişen değerler alır. Toplam açısal momentumun kuantum sayısı değeri ise J ile sembolize edilmektedir. J değeri L ve S değerlerinin toplamıdır. Bu değer $|L - S| \leq J \leq L + S$ aralığındaki tam sayı değerlerini almaktadır. Eşleştirme sonucunda elde edilen toplam momentum değerleri elektronların dağılımındaki atomik enerji seviyelerini belirtir. Enerji seviyelerinin belirtilmesinde kullanılan semboller genel olarak terim sembolleri olarak isimlendirilir. Enerji seviyelerini belirten terim sembolleri L ile S değerlerine bağlı olarak şu şekildedir: L, S eşlenmesi ile meydana gelen mikro durumların aynı enerjide bulunanları bir terim içinde toplanır. Daha sonra terimler ise terim sembolleri ile formüle edilir. Kuantum sayıları kullanılarak terim sembolleri ifade edilir. Bu ifade şekil 4.10 da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Terim sembolünün ^{2S+1}L şeklindeki genel gösterimi

Terim sembolleri ifade etmek için toplam orbital açısal momentumun sayısal değerleri kullanılır. Her sayısal değere bir terim sembolü olarak bir harf karşılık gelmektedir. $L=0$ orbital açısal momentum değerine karşılık S iken, $L=1$ orbital açısal momentum değerinin karşılığı ise P olmaktadır. $L=2$ değeri ise D ile gösterilmektedir. Tezimizde kullandığımız Eu^{+3} iyonunun sahip olduğu $L=3$ değeri ise F ile gösterilmektedir. Bu harflerin küçük şekilde yazılması ile de atomik orbitaller ifade edilmektedir. Bu atomik orbitaller ise sırasıyla s, p, d, f şeklindedir. Terim sembollerinin formülasyonu yukarıdaki şekilde gösterilmiştir. Görüldüğü üzere solt üstte yer alan $2S + 1$ ifadesi spin çokluğu denilmektedir. Spin çokluğu şu açıdan önemlidir. $L > S$ olan değerler için spin çokluğu eş enerjiye sahip olan seviyelerin sayısı $2S + 1$ kadar iken; $S > L$ olduğunda ise eş enerjiye sahip olan seviyelerin sayısı $2L + 1$ kadar olur. Terim sembolleriyle ve atomların elektron konfigürasyonları açıklanırken aslında üç ilke göz önüne alınarak bulunur[64-66].

1-) Pauli dışarlama ilkesi: Her bir orbitale elektron spinleri eşleşmemiş en fazla 2 elektron yerleşebilir

2-) **Aufbau Prensipli:** Orbitaler en düşük enerjilerden başlayarak doldurulurlar.

3-) **Hund Kuralı:** Elektronlar yüksek ml değerinden başlayarak orbitallere yerleştirilir.

- Elde edilen dizilişte eşlenmemiş elektronların ml değerleri toplanarak ML ve L bulunur.
- Eşlenmemiş elektronların toplam sayısı $\frac{1}{2}$ ile çarpılarak S değeri bulunur ve spin çokluğu $(2S + 1)$ ile hesaplanır.
- Alt kabuk yarıdan fazla dolu ise $J = L + S$, yarı doludan az ise $J = L - S$ bağıntısı ile temel halin toplam açısal momentum kuantum sayısı bulunur. Alt kabuk yarı dolu olması durumunda $L = 0$ olduğundan, $J = S$ 'dir.

Bir elektronik dizilime ait terim sembolünü yazabilmemiz için ilk yapmamız gereken Pauli ilkesine göre oluşabilecek bütün olası durumları tek elektron dalga fonksiyonunu için hesaplamaktır. Farz edelim ki; $4f^2$ konfigürasyonunu göz önüne alalım. $4f^2$ de bulunan iki elektron içinde baş kuantum sayısı $n=4$ tür. Bununla birlikte orbital açısal kuantum sayısı ise $l= 3$ 'tür. Burada dikkat edilmesi gereken husus m_l ve m_s değerlerinin en az birinin farklı olması gerekmektedir. f orbitalleri 7 tane dejenere duruma sahip olduklarından ve Pauli ilkesi gereği elektron spinlerinin aşağı ve yukarı olarak 2 farklı şekilde orbitallere yerleşeceği göz önüne alırsak bu 7 dejenere durumda en fazla 14 elektron bulunacağından ötürü $4f^2$ elektron konfigürasyonlarında toplam makro boyutunu dikkate alırsak elektronların bulunacağı tüm mikro durumlar hesaplamalara dahil edilmelidir. Örneğin $4f^2$ için 14 konuma 2 elektron yerleştirileceği için $(14/2)$ kombinasyonundan 91 farklı mikro durum ortaya çıkar. Tablo 4.2 de bu 91 durum açıkça belirtmiştir.

Tablo 4.2. $4f^2$ konfigürasyonu için olası tüm durumların gösterimi

$\rightarrow M_s$ $\downarrow M_L$	1	0	-1
6		$(3^Y, 3^A)$	
5	$(3^Y, 2^Y)$	$(3^Y, 2^A), (3^A, 2^Y),$	$(3^A, 2^A)$
4	$(3^Y, 1^Y)$	$(3^Y, 1^A), (3^A, 1^Y), (2^Y, 2^A)$	$(3^A, 1^A)$
3	$(3^Y, 0^Y),$ $(2^Y, 1^Y)$	$(3^Y, 0^A), (3^A, 0^Y), (2^Y, 1^A), (2^A, 1^Y)$	$(3^A, 0^A),$ $(2^A, 1^A)$
2	$(3^Y, -1^Y),$ $(2^Y, 0^Y)$	$(3^Y, -1^A), (3^A, -1^Y), (2^Y, 0^A), (2^A, 0^Y), (1^Y, -1^A)$	$(3^A, -1^A), (2^A, 0^A)$
1	$(3^Y, -2^Y),$ $(2^Y, -1^Y)$ $(1^Y, 0^Y)$	$(3^Y, -2^A), (3^A, -2^Y), (2^Y, -1^A), (2^A, -1^Y), (1^Y, 0^A), (1^A, 0^Y)$	$(3^A, -2^A),$ $(2^A, -1^A)$ $(1^A, 0^A)$
0	$(3^Y, -3^Y),$ $(2^Y, -2^Y)$ $(1^Y, -1^Y)$	$(3^Y, -3^A), (3^A, -3^Y), (2^Y, -2^A), (2^A, -2^Y), (1^Y, -1^A), (1^A, -1^Y),$ $(0^Y, 0^A)$	$(3^A, -3^A),$ $(2^A, -2^A)$ $(1^A, -1^A)$
-1	$(-3^Y, 2^Y),$ $(-2^Y, 1^Y)$ $(-1^Y, 0^Y)$	$(-3^Y, 2^A), (-3^A, 2^Y), (-2^Y, 1^A), (-2^A, 1^Y), (-1^Y, 0^A), (-1^A, 0^Y)$	$(-3^A, 2^A),$ $(-2^A, 1^A)$ $(-1^A, 0^A)$
-2	$(-3^Y, 1^Y),$ $(-2, 0^Y)$	$(-3^Y, 1^A), (-3^A, 1^Y), (-2^Y, 0^A), (-2^A, 0^Y), (-1^Y, -1^A)$	$(-3^A, 1^A)$ $(-2^A, 0^A)$
-3	$(-3^Y, 0^Y),$ $(-2^Y, -1^Y)$	$(-3^Y, 0^A), (-3^A, 0^Y), (-2^Y, -1^A), (-2^A, -1^Y)$	$(-3^A, 0^A),$ $(-2^A, -1^A)$
-4	$(-3^Y, -1^Y)$	$(-3^Y, -1^A), (-3^A, -1^Y), (-2^Y, -2^A)$	$(-3^A, -1^A)$
-5	$(-3^Y, -2^Y)$	$(-3^Y, -2^A), (-3^A, -2^Y),$	$(-3^A, -2^A)$
-6		$(-3^Y, -3^A)$	

Tablo 4.2.'de konfigürasyon gösteriminde, kolaylık sağlamsından ötürü spin yukarı gösterimini belirtmesi için $m_{s=1/2}$ yerine terimin üzerine "Y" harfi kullanılırken; spin aşağı gösterimini belirtmesi için ise $m_{s=-1/2}$ yerine terimin üzerine "A" işareti konulmuştur. Örnek olarak $(3^Y, 2^A)$ hali için birinci elektronun sahip olduğu m_l değeri 3 ve m_s değeri ise $\frac{1}{2}$ olurken; ikinci elektronun sahip olduğu m_l değeri 2 ve m_s değeri ise $-\frac{1}{2}$ 'dir. Diğer bir

hal olan $(-1^Y, 2^A)$ için ise birinci elektronun sahip olduğu m_l değeri -1 ve m_s değeri ise $\frac{1}{2}$ olurken; ikinci elektronun sahip olduğu m_l değeri 2 ve m_s değeri ise $-\frac{1}{2}$ olmaktadır. Tabloda da belirtildiği gibi iki elektron 14 konuma yerleşirken 91 olası mikro durum meydana gelmektedir. Matematiksel olarak ifade edersek tüm olası mikro durum sayısı $(14 \cdot 2)$ 'li kaombinasyonu kadardır. Her manyetik orbital kuantum durumunda oluşacak mikro durum sayısı Tablo 4.3.'te belirtilmiştir.

Tablo 4.3. $4f^2$ konfigürasyonu için olası tüm mikro durum sayılarının gösterimi

$\downarrow M_L$	$\rightarrow M_S$	-1	0	1	TOPLAM
6			1		1
5		1	2	1	4
4		1	3	1	5
3		2	4	2	8
2		2	5	2	9
1		3	6	3	12
0		3	7	3	13
-1		3	6	3	12
-2		2	5	2	9
-3		2	4	2	8
-4		1	3	1	5
-5		1	2	1	4
-6			1		1
TOPLAM OLASI MİKRO DURUMLARIN SAYISI					91

$4f^3$ için 14 konuma 3 elektron yerleştirileceği için $(14/3)$ kombinasyonundan 364 farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^4$ için 14 konuma 4 elektron yerleştirileceği için $(14/4)$ kombinasyonundan 1001 farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^5$ için 14 konuma 5 elektron yerleştirileceği için $(14/5)$ kombinasyonundan 2002 farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^6$ için 14 konuma 6 elektron yerleştirileceği için $(14/6)$ kombinasyonundan farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^7$ için 14 konuma 7 elektron yerleştirileceği için $(14/7)$ kombinasyonundan 3432 farklı mikro durum ortaya çıkar.

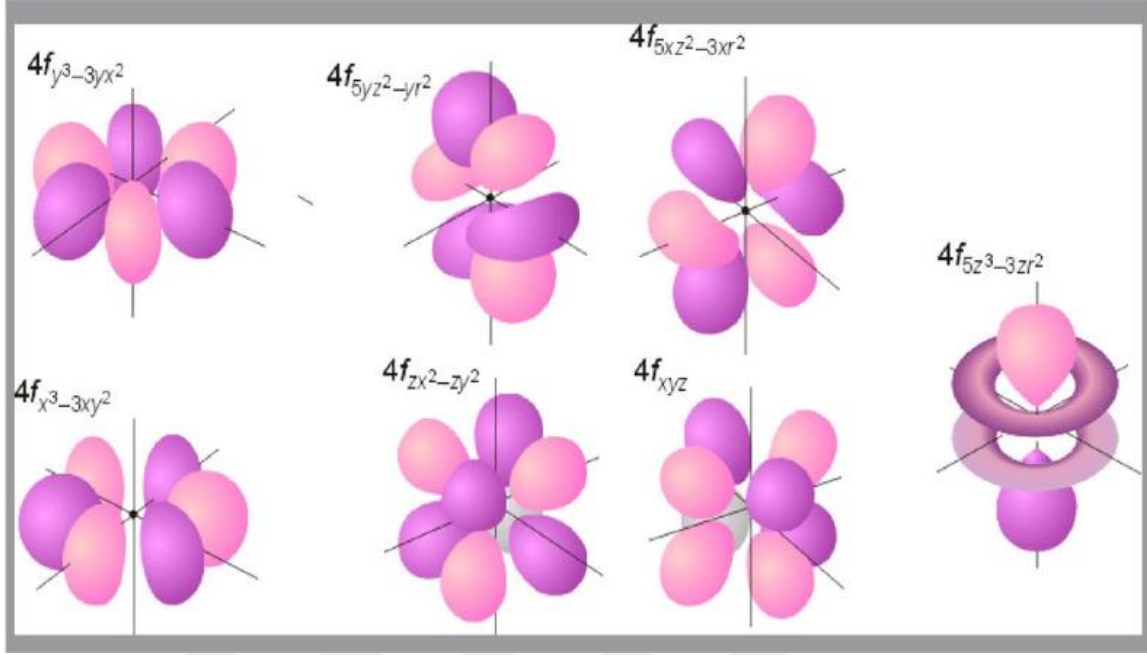
Tablo 4.4. f^n orbitallerinin taban durumu elektron konfigürasyonlarına bağlı terim sembollerini göstermektedir.

ORBİTAL	$m_l=3$	$m_l=2$	$m_l=1$	$m_l=0$	$m_l=1$	$m_l=2$	$m_l=3$	M_L	M_S	TERİM
f^1	↑							3	$\frac{1}{2}$	2F
f^2	↑	↑						5	1	3H
f^3	↑	↑	↑					6	$\frac{3}{2}$	4I
f^4	↑	↑	↑	↑				6	2	5I
f^5	↑	↑	↑	↑	↑			5	$\frac{5}{2}$	6H
f^6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	7F
f^7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	$\frac{7}{2}$	8S
f^8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	7F
f^9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	$\frac{5}{2}$	6H
f^{10}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	5I
f^{11}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	$\frac{3}{2}$	4I
f^{12}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	1H
f^{13}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	$\frac{1}{2}$	3F

Tablo 4.4.'te görüldüğü üzere bu f^7 dizilimine ait olan 8S terim sembolü en büyük spin dejenereliğine sahiptir. Tabloda da görüldüğü gibi elektronlar genelde paralel spinli durumları tercih etme eğiliminde olup olabildiğince de bir elektron orbitaline ayrılmıştır. Bu elektronların negatif değişim enerjisinin maksimum olacağını ve toplam enerjinin ise azalma eğiliminde olacağı sonucunu bize verir. Ayrıca buna ilaveten en büyük L değerini de seçersek elektronların yük dağılı maksimum hacme dağılır ve dolayısıyla elektronlar arası etkileşimin minimum olması anlamına gelir. Elektron dağılımları incelendiğinde iki durum göze çarpmaktadır

- 1- Dizilimler esnasında terimlerde spin sayısı büyük olanların düşük enerjili durumlar sergilemesidir
- 2- Spin değeri büyük dejenerelik belirten terimlerde ise L değeri büyük olanların ise küçük enerjili olduklarıdır.

f-orbitalleri



Şekil 4.11. f orbitallerinin eksenler üzerindeki konumlarının gösterimi

Şekil 4.11.'de gösterilen 7 adet f orbitali için Pauli prensibi gereği bu orbitaller maksimum 14 elektron içerebilirler. Örneğin; $4f^3$ için 14 konuma 3 elektron yerleştirileceği için $(14/3)$ kombinasyonundan 364 farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^4$ için 14 konuma 4 elektron yerleştirileceği için $(14/4)$ kombinasyonundan 1001 farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^5$ için 14 konuma 5 elektron yerleştirileceği için $(14/5)$ kombinasyonundan 2002 farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^6$ için 14 konuma 6 elektron yerleştirileceği için $(14/6)$ kombinasyonundan farklı mikro durum ortaya çıkar. $4f^7$ için 14 konuma 7 elektron yerleştirileceği için $(14/7)$ kombinasyonundan 3432 farklı mikro durum ortaya çıkar.

Yukarıda olası mikro durumların hesaplamalarında da görüldüğü üzere elektronların konfigürasyonunda birçok olasılık ortaya çıkmaktadır. Özellikle bizim çalışacağımız Eu atomu nötr halde ve Eu^{+2} iyon halinde $4f^7$ şeklinde iken, Eu^{+3} İyon halinde ise $4f^6$ şeklinde bir elektron konfigürasyonuna sahip olacaktır. Bu durumlarda olan Eu merkez atomunun oluşturacağı elektron konfigürasyon sayılarını yukarıda kabaca verdik. Bunları teker teker ele almak uzun zaman gerektireceğinden, bilgisayarlı modelleme teknikleri kullanılarak hesaplamak daha kolay ve hatasız sonuçlar vereceğinden dolayı Gaussian paket programı kullanılarak elektron konfigürasyon hesapları daha kolay ve daha hızlı şekilde yapılmaktadır. Özellikle son yıllarda moleküller manyetizma teorik çalışmaları yürüten

bilim insanlarının tercih ettiği bu program, moleküler modelleme programlarının başında gelmektedir. Bizlere tez çalışmamızda bu programı kullanarak elde ettiğimiz sonuçları yorumlayacağız.



5. MOLEKÜLER SİSTEM ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bir molekülün veya moleküler sistemin incelenmesinde iki tane temel yaklaşım vardır. Bunlardan birisi deneysel diğeri ise nümerik metottur. Deneysel metot ile yapıyı incelemek için X-ışını kırınımı, IR spektroskopisi, NMR. gibi teknikler kullanılır. Bunun yanında nümerik yöntemlerlede moleküler yapı aydınlatılır [67].

Nümerik yöntem, bir problem için Schrödinger denkleminin yaklaşık matematiksel çözümünü elde etmeye çalışır. Moleküler modellemelerin fizikte, kimyada, biyolojide, ilaç sanayisinde, malzeme biliminde ve birçok yerde geniş bir uygulama alanı vardır. Moleküler modelleme bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareket ederek bilgisayar yardımıyla aydınlatılmasıdır. Moleküler modelleme de amaç molekülün fiziksel özelliklerini ortaya koymaktır. Genel olarak moleküllerin aydınlatılmasında enerjinin korunumu prensibine dayalı tüm etkileşimleri içeren bir hamiltonyenin yazılması ile moleküler yapılar aydınlatılır. Problemi çözecek yöntemler çoğunlukla bilgisayar programında kodlanmış olarak kullanılır. Bu programlarda molekül hakkında bilmek istediğimiz tüm fiziksel özellikler mevcuttur. Bu fiziksel özellikler yapısal büyüklükler (bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı), enerjisi, dipol moment, iyonizasyon potansiyeli, elektrostatik potansiyel gibi büyüklükler olabilir. Bir molekülün toplam enerjisini yaklaşık olarak molekülde bulunan elektronların kinetik enerjisi, moleküldeki atomların titreşimi ve molekülün dönmesinden kaynaklı kinetik enerji toplamından oluşur [68].

Fizikçiler çoğunlukla tüm molekülün elektron konfigürasyonunu ortaya koymaya çalışır. Molekülün toplam enerjisi kuantum mekaniksel olarak, elektronlarla çekirdekler arasındaki etkileşimleri hesaba katan bir Schrödinger denklemi ile ifade edilir. Bu denklemin tam çözümü tek elektronlu sistemler dışında imkânsızdır. Fizikçiler genellikle bazı yaklaşımlar kullanarak nümerik çözümler elde etmeye çalışırlar. Günümüze kadar birçok yaklaşık metotlar kullanılmıştır. Bunlardan sıkça kullanılan birkaç modeli geniş olarak ele almakta fayda vardı.

5.1. Hartree-Fock Metodu

Kuantum mekaniği elektronlarla çekirdek arasındaki etkileri göz önünde bulundurarak bir moleküle ait Schrödinger eşitliğini ortaya koyar. Schrödinger denkleminin nümerikde olsa çözmek oldukça önemlidir. Bundan dolayı Schrödinger eşitliğini ele alıp çözümlenmek için geçmişten günümüze birçok yaklaşım kullanılmıştır. Bunlardan ilki Hartree Fock tarafından geliştirilen bir yaklaşımdır.

Hartree- Fock yaklaşımında asıl amaç elektron hareketlerinin tek elektronlu sistem yaklaşımına benzeterek toplam hamiltonyen sanki birbirinden bağımsız N parçacığın enerjilerinin toplamı şeklinde ifade edilmesidir. Bu metotta dalga fonksiyonları sanki bir Slater determinantıdır. Bu determinatta satırlar bir elektronun farklı orbitallerde bulunma olasılığını gösterir. Sütunlar bir orbitalde farklı elektronların bulunma olasılığını gösterir. Determinatta iki satırın yer değiştirmesi durumunda determinantın işareti değişir. Bu durum dalga fonksiyonunun anti simetrikliğine karşılık gelir. İki tane özdeş sütun varsa determinantın değeri sıfır olur. Bu durum Pauli dışlama ilkesine karşılık gelir. HF metodu çok elektronlu sistemlerin çözümünü tek bir dalga fonksiyonuna indirgemektedir. Sistemdeki herhangi bir elektronun, sistem içerisinde yer alan diğer elektronların sahip olduğu ortalama potansiyel enerjisi altındaki etkileşimin çözümünü aramaktadır. Her elektron için bu durum ayrı ayrı ele alınır. Birinci elektron kendisi dışındaki diğer tüm elektronların ortalama potansiyeli ile etkileşmektedir. İkinci elektron da kendisi dışında sistem içerisindeki diğer elektronların ortalama potansiyelinde etkileşim sergilemektedir. Bu N tane elektron için ayrı ayrı ele alınır. Her elektron bağımsız olarak ele alınıp çözümlere ulaşılmaya çalışılır. Böylelikle elektronların birbirleriyle ilişkileri net bir şekilde ortaya konmaktadır. Bu ise H-F yönteminin eksikliği olup, hesaplanan enerji değerlerinin istenilenden değerden yüksek bir değerde olması ile sonuçlanmaktadır [69]. H-F yöntemi hesapladığı yapının temel durum enerjileri ile yapının dalga fonksiyonlarını iyi şekilde açıklamaktadır. Fakat elektronların belirli andaki konumlarının küresel simetrik alan içerisindeki durumu sadece belirlenmektedir. Bu gerçekte farklıdır. Çünkü elektronlar sürekli birbirleriyle etkileşim içerisinde. Zamanı durdurarak yapılan H-F hesaplaması eksik kalmaktadır. Elektron etkileşimlerine hesaba katmamak moleküler yapı hakkında net bilgileri elde etmemize engel olabilmektedir. Elektron etkileşimleri moleküler yapı içerisindeki total enerji değerine göre küçük değerlere karşılık gelse de bize yapı hakkında bilgiler vermektedir.

5.2. Yarı Deneysel Yöntemler

HF metodunun yetersiz kalması zamanla yeni metotların araştırılmasına neden olmuştur. Kompleks yapıların hesaplanması yüksek niteliklere sahip bilgisayar aksamaları gerektirmektedir. Bundan dolayı hızlı ve daha hassas hesapların elde edilmesi için yarı deneysel metotlar ortaya çıkarılmıştır. Bu metotta temel dayanak noktası kuantum mekanik ilkeleridir. Ama iki elektronlu sistemler için bile schrödinger eşitliğini çözmek zor bir işlemdir. Bu işlem esnasında fazlasıyla yaklaşım kullanmak gerekebilir. Bundan ötürü HF hesaplamalarını kolaylaştırmak adına deneysel hesaplamalardan elde edilen parametreler kullanılmaya başlandı. Kolaylaştırma işlemi birden fazla şekilde yapılabilir. Bu işlemlerin ana dayanak noktası ise hamiltonyen basitleştirmesidir. Bunun için bir kısım integrallere ait sayısal veriler analiz edilerek dalga fonksiyonu daha kolay bir hale indirgenir. Öyleki hesaplaması zor olan integrallerin bazılarının yaklaşık değerleri ele alınırken bazılarıda ihmal edilebilmektedir. Bu yaklaşımlarda kor orbitallere ait integrallerin yerine farklı parametreler kullanılır. Bu parametreleri belirlemek için ise atomik spektrum, iyonlaşma enerjisi gibi farklı deneysel datalar kullanılır(Bayri, 2020).

5.3. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory (DFT))

Yoğunluk fonksiyon teorisi(DFT) elektron korelasyonuna farklı bir tarzda yaklaşmaktadır. Bu yaklaşım ile HF yönteminin çok elektronlu yapılara bakışından ayrılmaktadır. Çok elektronlu sistemlerde yoğunluk fonksiyon teorisi, HF yönteminde olduğu gibi her bir elektronun ayrı ayrı durumlarını ele almaz. Fonksiyon teorisi uzayın herhangi bir yerinde kümelenmiş elektronlarla ilgilenir. Kümelenmiş olan elektronlara ait yoğunluk fonksiyonunu ele almaktadır. Bu teoriyi ilk olarak 1964 tarihinde ortaya atan bilim insanları Hohenberg ile Kohn'dur. Bu teori iki temel üzerine kurulmuştur [71,72].

Bunlardan birincisi; durağan bir kuantum mekaniksel sistemin her gözlenebilirliği, örneğin enerjisi, prensipte tam olarak sadece temel hal yoğunluğundan hareketle hesaplanabilir. Yani her gözlenebilir temel hal hamiltonyeninin bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.

Bunlardan ikincisi ise; temel hal yoğunluğu, varyasyonel metod kullanarak tam olarak hesaplanabilir.

DFT metodu ile elektronik enerji şu şekilde tanımlanır: $E = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$

Burada E^T elektronların hareketinden ortaya çıkan kinetik enerjiye ait terim, E^V çekirdek-elektron arasındaki columbik potansiyel enerjiyi, E^J Elektron-elektron itmesine ait terimi ve E^{XC} de geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini kapsar.

E^{XC} terimi genellikle “değişim” ve “korelasyon” olarak şu şekilde yazılabilir: $E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho)$

DFT'nin temelindeki Kohn-Sham teoremine göre sistemin enerji fonksiyoneli elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Elektronların toplam enerjisi ayrı ayrı hesaplanabilen terimlerin toplamı ile bulunabilir. Birbirleriyle etkileşmeyen N sayıda elektrona sahip bir sistemin Hamiltoniyeni biliniyorsa Schrödinger denklemi N sayıda tek elektron denklemine indirgenir ve taban durum enerjisi (E), aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$E = \min \frac{(\Psi|H|\Psi)}{(\Psi|\Psi)}$$

Hohenberg-Kohn teoreminde dalga fonksiyonu yerine $\rho(r)$ yoğunluk fonksiyoneli kullanılmış olup ve gerçek taban durumunda $\rho(r)$ minimum değere sahiptir. Toplam enerji ise aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanır.

$$E_v[p] = T[p] + \int p(r)V(r).dr$$

$$F[p] = \langle \Psi[p]|T+U|\Psi[p] \rangle$$

Bu denklemlerle kinetik enerji, dış potansiyel ve elektronlar arası etkileşimleri elektronların yoğunluk fonksiyoneli ile ilişkilendirilmiştir. Kohn ve Sham elektronların etkileşim halinde olduğu bir sistemin kinetik enerjisinin etkileşmeyen aynı sayıda elektrona sahip bir sistemle temsil edilebileceğini göstermiştir. Genel olarak; Kohn-Sham fonksiyoneli şu şekilde ifade edilebilir,

$$EKS(p) = T[p] + \int p(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint p(r)p(r') |r-r'|^{-1} dr dr' + EXC[p]$$

Biz tez çalışmamızda elektronlar arası korelasyonu da ihtiva eden DFT yöntemini kullanacağız. Bir moleküler yapıdaki elektronlar birbiriyle etkileşim halinde olmakla birlikte aynı yüklü olduklarından birbirlerinden uzak durma durumları bilinen bir gerçektir buna elektronların korelasyonu denilmektedir. Bu metotta elektron averaj bir elektron yoğunluğunu görür ve sanki küresel simetrik bir potansiyelle etkileşiyormuş gibi hesaplamalara dahil edilir. Bu metod HF metodu olarak bilinir. DFT yöntemi elektronlar arası korelasyonunda içerdiğinden HF yönteminden daha iyi sonuç verir. Bundan dolayı E_{u+3} kompleksinin değişik geometrilerde magnetik davranışını incelemeye DFT yönteminden

faaydalanacağız. Bunu hesaplamalar daha 6ncede belirttiğimiz gibi Gaussian paket programı ile yapılmaktadır [73].

5.3.1. Gaussian 09

Gaussian molek6l modellemede kullanılan 6ok grift bir programdır. Yukarıda bahsettiğimiz t6m hesaplama y6ntemlerini b6nyesinde barındırmaktadır. Kuantum kimyası odaklı 6alışan program molek6ler yapıların enerjilerini, dipol momentumlarını, titreşim frekans değerlerini hesaplamaktadır. Molek6ler yapının geometrik optimizasyonunu iterasyon d6ng6s6 kullanarak hesap ederek yapının en ideal formunu ortaya 6ıkarmaktadır. Bu program ile molek6l dalga fonksiyonun karalı olup olmadığıda tespit edilebilmektedir. Program y6zeylere ait potansiyel enerji değerlerini kullanarak olası ge6iç hallerini ve oluşabilecek tepkimelere ait yolları tahmin edebilmektedir. Ayrıca molek6ler yapıya ait olan HOMO(işgal edilmiş en y6ksel molek6l orbital enerji değer) ile LUMO(işgal edilmemiş en d6ř6k enerji değer) bilgilerini bize sunarak molek6ller yapı hakkında iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi ve yapının sahip olacağı yapısal sertlik ile yumuşaklık miktarlarını bize bildirerek yapı hakkında detaylı bilgi elde etmemize olanak sağlar. T6m bu 6zellikler gaz fazında, 66zeltide veya kristal fazda bulunabilir. Hesaplamalarda atom veya molek6l6n temel hali ya da uyarılmış hali kullanılabilir(gaussian.com).

5.3.2. GaussView 5.0

GaussView 5.0 kullanmış olduğumuz Gaussian programı i6in giriş dosyası d6zenlemek ve 6ıkış dosyalarını ise g6rsel hale getirmek i6in geliştirilmiş aray6z programıdır. Bu ara donanım birimi kullanıcı ile program arasındaki etkileşimi sağlamaktadır. Molek6ler yapıların g6rselleştirmemize, yapıları istediğimiz y6n ve a6ıllarda d6ndermemize, yapıları istediğimiz gibi 6telememize, molek6ler yapıya herhangi bir atom ya da solvent ekleyip 6ıkarmamıza, yapının bir kısmını ya da tamamını silmemize ve bunun gibi bir6ok işlem yapmamıza yardımcı olmaktadır. Buna ek olarak kompleks hesaplamaları yapmamız i6in input dosyaları oluşturmamıza olanak sağlamaktadır. Ayrıca gaussian aracılığıyla elde ettiğimiz sonu6ları grafik olarak bize sunarak detaylı inceleme yapmamızı sağlamaktadır. Elde edilen sonu6lar optimizasyonu sağlanmış kompleks yapılar, molek6llerin orbitalleri, atomlara ait y6kler, İnfared spektroskopisi, n6kleer magnetik rezonans spektroskopisi, polarize halleri ve titreşim frekansları gibi bir hayli fiziksel nicelik olabilmektedir. Bunları elde edilmesi i6in izlenen basamaklar aşağıda sıralanmıştır

- 1- Araştırılacak moleküler yapının gerometrik üç boyutlu şekli GaussView programına data girerek oluşturulur.
- 2- Yapının optimize edilmesi için hesaplanacak metod ile kullanılacak temel baz seti tercihi yapılır. Optimizasyon tercih edilen modele uygun olarak enerjinin 1. analitik türevi alınarak hesap edilir. Bu bize gradyent vektörünü verir. Bu vektörün değerinin sifira eşit olması moleküler yapının dengede olması anlamına gelmektedir. Böylelikle dengede olan molekül sistemi hesabı yapılır
- 3- Geometrik optimizasyon yapılırken sistem iterasyon yöntemini kullanarak moleküler yapıyı sürekli check eder ve en sonunda yapının en ideal formu elde edilir. Bundan sonra moleküler yapıya ait fiziksel nicelikler hesaplanabilir.
- 4- Molekül için titreşim frekansı hesaplanmasında ise geometri optimizasyonu ile oluşan sonuçlar geometrik veri olarak girilerek hesaplama yapılacak model belirlenir. Belirlenen model enerjiye ait 2. analitik türevi hesaplar. Bu türev ile kuvvet sabitlerinin bilgisi elde edilir. Bu sabitlerden yola çıkarak titreşim frekansları harmonik yaklaşım ile hesap edilir.
- 5- Titreşim frekanslarına ait ölçekleme dataları ile veriler ölçeklenir.

Gaussian programında kullanılan temel setler ve bu setlerle elde edilebilecek fiziksel ve kimyasal nicelikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Son yıllarda çokça tercih edilen teorik hesaplama metotları ile moleküler yapılara ait birçok özellik deney yapılmasına gerek kalmadan hesap edilebilmektedir. Öyleki; bazı teorik hesaplama yöntemleriyle elde edilen sonuçlar daha güvenilir ve hassas olabilmektedir. Gaussian paket programı bize bu imkânı sağladığından tez çalışmamızda başat bir rol oynayacaktır. Gaussian programında bulunan bazı baz setleri tablo 4.1 gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Gaussian 09 programına ait bazı temel setler

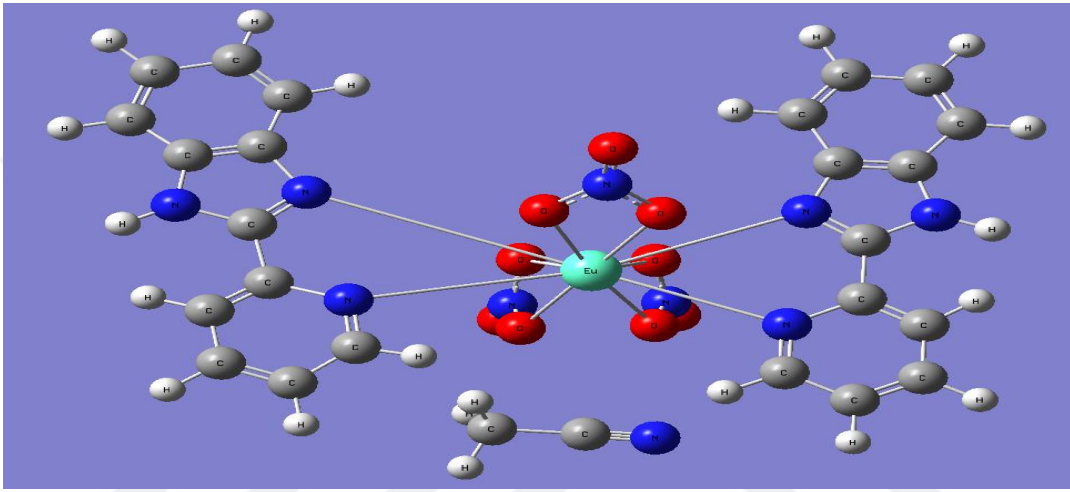
Temel Set	Tanımı
STO-3G	Minimal yapıda temel set olup, büyük molekülerde nicel sonuç eldesini sağlamak için kullanılmaktadır.
6-31G(d)	Polarize bir temel settir. Ağır atomlara d fonksiyon verisinin sisteme ekli olduğunu belirtir
6-31G (d,p)	Polarize temel setlerden biridir. Ağır atomlardaki d fonksiyon datalarının sisteme ekli olmasının yanında moleküler yapıdaki H atomlarının p fonksiyonlarında datalarının ekli olduğunu belirtir
6-31+G(d)	6-31G(d) temel sete ait diffuse fonksiyonların varlığını belirtmektedir
6-31++G(d)	Ağır atomlara diffuse fonksiyon varlığının yanında H atomlarınınada diffuse fonksiyon ilave edildiğini söyler..
6-311+G(d,p)	6-31+G(d) temel sete s ve p valans fonksiyonu ilavesi olduğunu belirtmekte olup, H atomlarına ait diffuse fonksiyon eklemek içinde kullanılır
6-311+G (2d,p)	6-311+G (2d,p) Diffuse fonksiyonlarının yanında ağır atomların 2 adet d fonksiyon varlığı ile H atomlarına ait bir adet p fonksiyonu ilave olduğunu söyler.
6-311+G (2df,2p)	Diffuse fonksiyonların yanında ağır atomlarında iki adet d fonksiyonu ile bir adet başka fonksiyonun ilave olduğunu H atomlarının iki adet p fonksiyonunda eklendiğini söyler.

5.4. Eu^{+3} için Gaussian ile farklı geometriler oluşturmak için izlenen yöntem

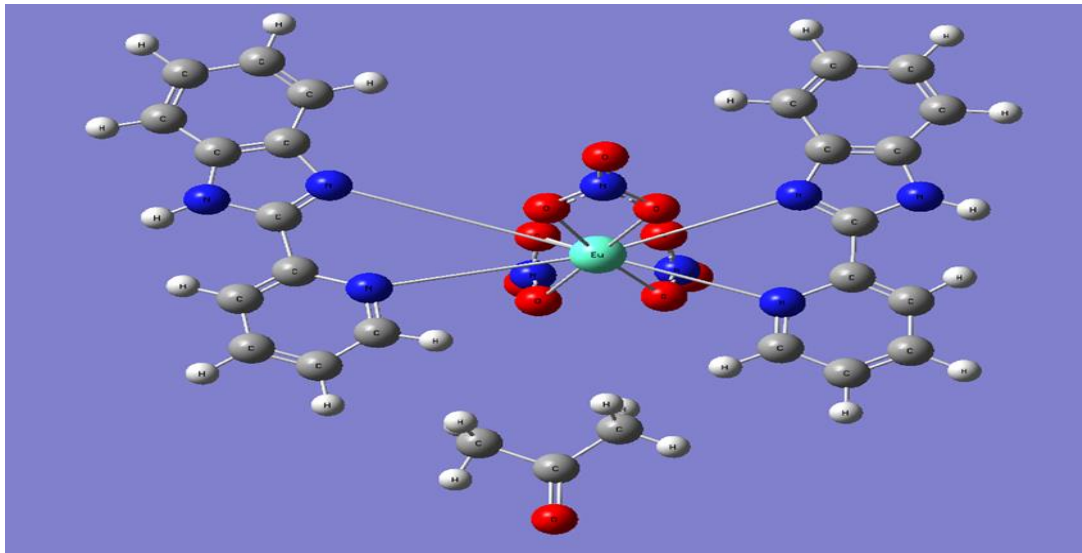
Gaussian paket programında molekül oluşturma işlemleri üzerinde duruldu. Sıfırdan merkeze Eu^{+3} iyonu konumlandırılarak etrafında ise farklı ligandların yerleştirildiği beş kompleks molekül inşa edilip yapılarına bakıldı. Bu beş farklı moleküller yapının İnşa işlemi sırasında gaussian paket programının menüsündeki tüm araçlar enine boyuna nasıl kullanılacağı tek tek irdelenip tüm detaylar gözönünde bulunduruldu. Değişik bağ açıları ve değişik bağ uzunluklarında komplekslerde meydana gelen değişimler irdelendi. Moleküllere DFT yöntemi kullanılarak geometrik optimizasyon yapıp kompleksin en ideal formları elde edildi. Geometrik optimizasyonu tamalanmış kompleksin UV spektrumları ele alınıp enerji değişimleri hakkında yorumlar yapılarak kompleksin magnetik özellikleri hakkında bilgilere ulaşılmaya çalışıldı. Ayrıca komplekslerin HOMO ve LUMO seviyeleri elde edildi. Böylelikle elektronların işgal edeceği en yüksek seviyeler ve işgal edemeyeceği en düşük seviyeler elde edilerek elektron konfigürasyonları hakkında bilgilere ulaşılmaya çalışıldı.

Geometrik optimizasyon yapıldıktan sonra gaussina paket programı üç farklı dosya oluşturur. Bu dosyalar CİF, Chekpoint ve LOG dosyalarıdır. CİF dosyası bizim oluşturduğumuz dosyadır. Bu dosyada molekülün bilgileri mevcuttur. Chekpoint dosyası ise tüm görsel sonuçları bünyesinde barındıran dosyadır. Örneğin check dosyasında result menüsünden gidip molekülün total enerji değerine bakarız. Bu total enerji kullanılan baz

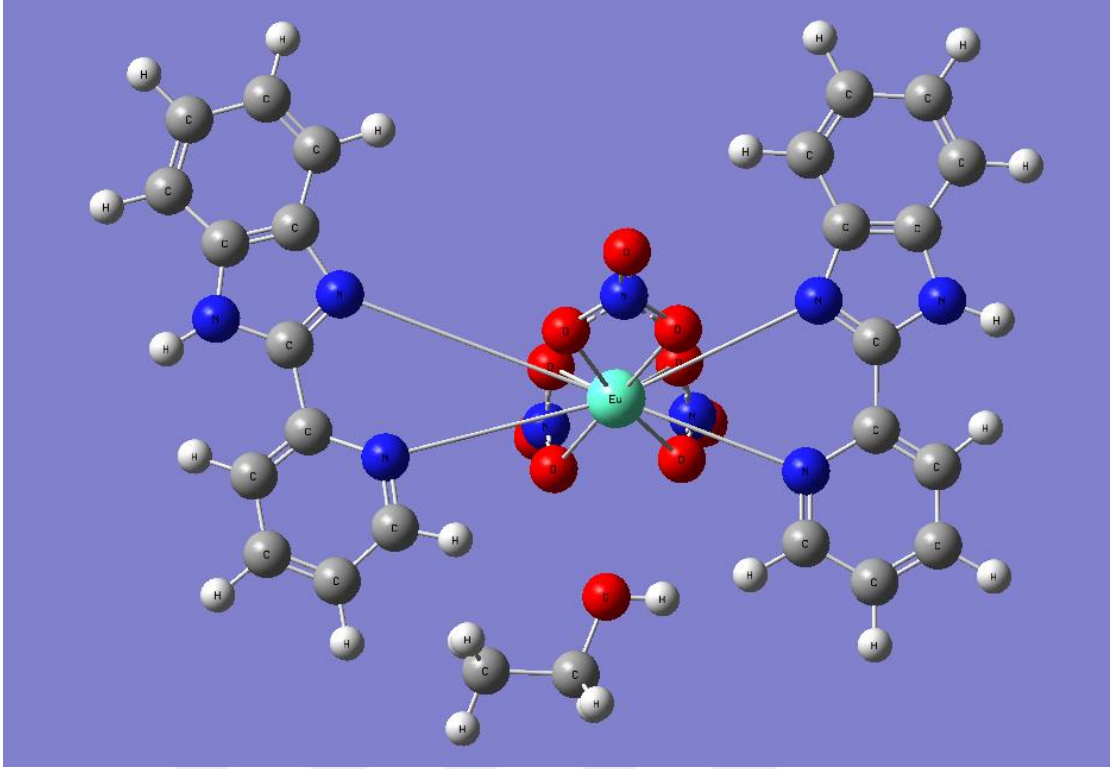
setine göre değişir. Ele aldığımız kompleks için kullandığımız baz setlerinden hangisi daha az total enerjiye sahipse bu baz seti kullanılır. LOG dosyası ise hesaplamayla ilgili tüm notların tutulduğu dosyadır. Kompleksi optimize ettikten sonra bilgilerin bulunduğu LOG dosyasından yararlanıp çalıştığımız kompleksin ya da yapının UV spektrumunu elde ederek enerji değişimlerine bakarak yapının magnetik özellikleri hakkında yorum yapabiliriz. Yine LOG dosyasından çekeceğimiz bilgilerle yapının detaylı bir analizini de yapabiliriz. Aşağıda Gaussian paket program yardımıyla oluşturduğumuz ve tez boyunca ele alacağımız beş farklı moleküler yapının 3 boyutlu gösterimleri ve bu yapıların neler olduğu belirtilmiştir.



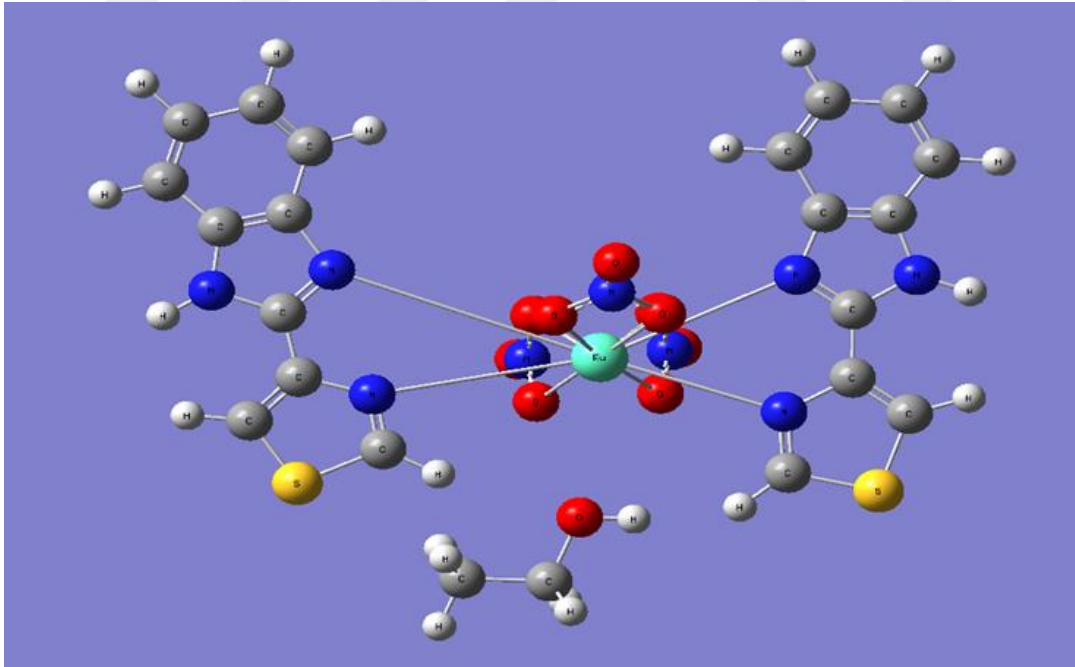
şekil 5.1. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2[\text{CH}_3\text{CN}]$ moleküller yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.



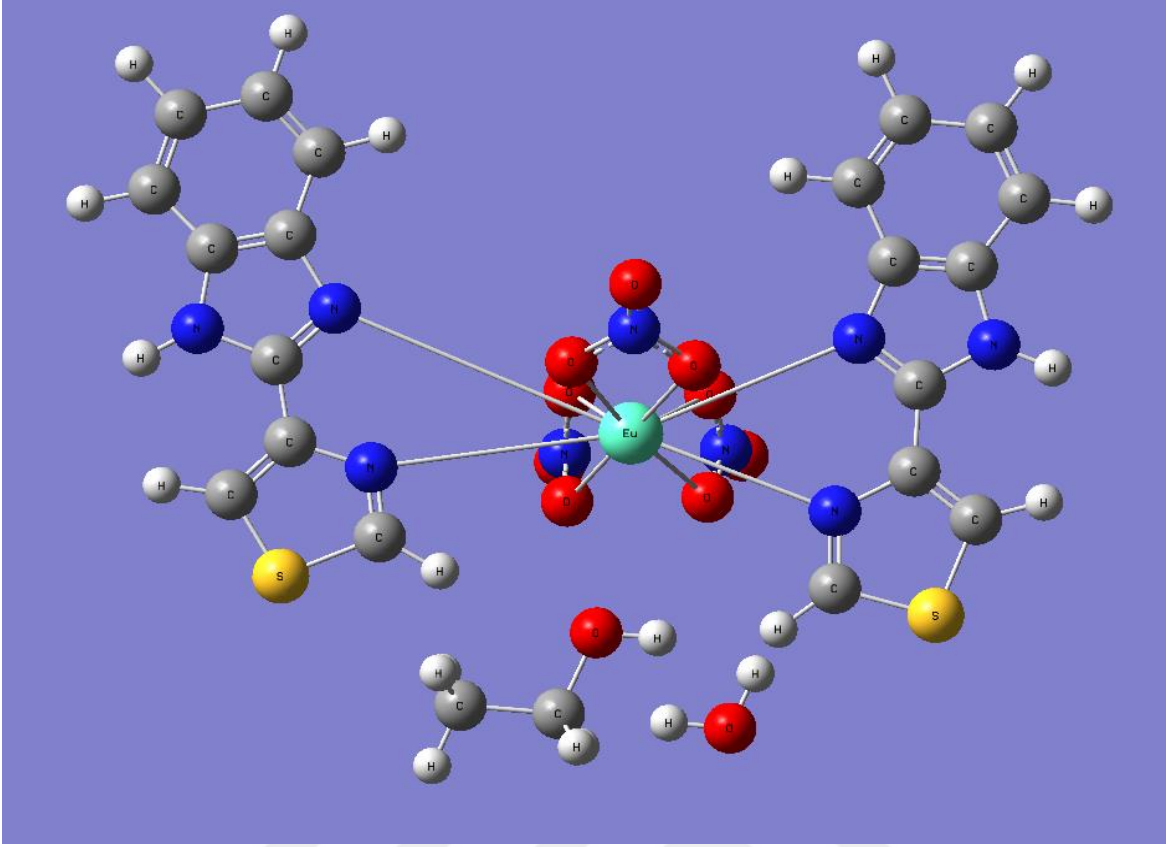
şekil 5.2. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2][\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ moleküller yapısının GaussView programında 3 boyutlu çizimi.



Şekil 5.3. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2 \text{ pb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ moleküller yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.



Şekil 5.4. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ molekül yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.



Şekil 5.5. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ moleküller yapısının GaussView programındaki 3 boyutlu çizimi.

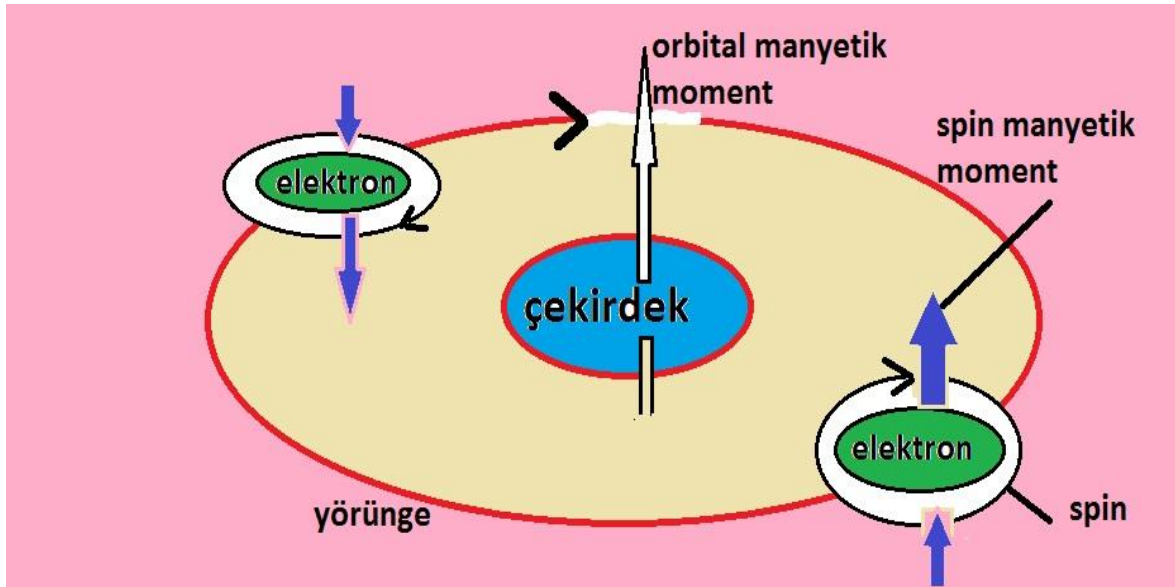
5.5. Spin orbit coupling sabitin 4f üzerine etkisi

4f orbital sistemlerinin farklı geometrilere kompleksler oluşturulup incelenmesi son yıllarda önemli bir hale gelmiştir. Çünkü bu yapılar birkaç manyetik merkeze sahip tek bir molekül gibi davranmaktadır. Elektronların kuantum özellikleri kullanılarak spin ve yük durumlarından yararlanılarak yeni teknolojik ürünler geliştirilmiştir. Özellikle lantanitlerde manyetik elektronların 4f kabukları 6s ve 5p elektronları tarafından perdelenir. Bundan dolayı 4f elektronları ile komşu atomlar arasında doğrudan bir etkileşim görülmesi neredeyse imkânsızdır. Doğrudan bir etkileşim görülmediğinden meydana gelen etkileşimin dolaylı yoldan serbest elektronlar aracılığıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla lantanit içeren komplekslerde manyetik moment sanki sadece lantanit iyonlardan kaynaklı gibi davranır. Bundan dolayı lantanit içeren komplekslerde 4f orbitalleri 6s ve 5p elektronları tarafından perdeleneyeceği için kristal alan hemen hemen bu orbitallere çok az etki eder. Fiziksel özellikler hesaplanırken kristal alandan kaynaklı etkileşmeyi sıfır olarak hesaplamalara dâhil ettiğimizde çok büyük hata yapmamış oluruz. Tüm bu etkilerden dolayı

toplam magnetik moment hesaplanırken magnetik momentin kaynağının spin ve açısai momentumdan kaynaklanacağı farz edilebilir.

Klasik Fizikte, parçacıklar noktasal bir yük gibi kabul edilir. Bundan dolayı parçacığın konumunu veren dalga fonksiyonu sadece r konum fonksiyonu ile ifade edilir. Ancak parçacıklar kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde bunların kendilerine ait klasik fizikte karşılığı olmayan belli iç özelliklere de sahip olabilecekleri bilinmektedir. Bu iç özelliklerden bir tanesi de özellikle elektronlar için, spin açısai momentumudur. Atomlar herhangi bir dış manyetik alan olmazsa dahi, spin ve orbital magnetik momentleri kendi arasında etkileşir. Bu etkileşme Spin-orbit etkileşmesi olarak adlandırılır [74].

Non rölativistik durumda hidrojen atomunun enerjisi sadece n kuantum sayısına bağlıdır. Özellikle hidrojen benzeri iyonlarda bu enerji genellikle n,l,m kuantum sayıları ile verilir. Göreli durumda spin açısai momentumda hesaplamalara dâhil edilmelidir. Tüm bunlar göz önüne alındığında bir elektronun magnetik momentini hem yörünge açısai momentumundan hem de spinden oluşur. Bu durum şekil 4.6 da gösterilmiştir. Burada yörünge magnetik Momenti $\mu_L = -\frac{eh}{2mec} L = -\mu_B L$ ve spin manyetik momentini de $\mu_S = -\frac{eh}{mec} S = -2\mu_B S$ ile verilir. Dolayısıyla magnetik moment $\mu = \mu_S + \mu_L = -\mu_B (L + 2S) = -\mu_B (J + S)$ şeklinde ifade edilir [75].



Şekil 5.6. Orbital manyetik momentini ve spin manyetik moment gösterimi

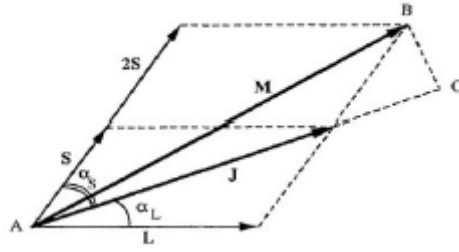
Spin ve orbital açısal momentumlara sahip olan parçacıklar için hamiltonyen $H = H_0 + f(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$ şeklinde yazılır. Burada H_0 : Açısal momentumdan bağımsız hamiltonyen iken; H değeri açısal ve spin momentuma bağlı olma durumunu içermektedir.

Spin ve açısal momentuma bağlı hamiltonyen ifadesinde; $f(r)\vec{L}\cdot\vec{S}$ terimine spin orbit coupling adı verilir. Açısal momentumun toplam kuralına göre L yörüngesel momentum bileşeni ile S spin açısal momentumu birleşerek J toplam açısal momentumunu verir. Böylece spin yörünge etkileşmesinde $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ toplam açısal momentumunu belirtmek uygundur [76].

Yukarıda belirttiğimiz gibi $4f$ yörüngeleri, $6s$ ve $5p$ yörüngeleri tarafından çevrelenmiş ve manyetik olarak aktif elektronlarca kısmen işgal olup bu iyonlar çevresinden bağımsızmış gibi düşünülebilir. Dolu dış kabuklar $4f$ kabuğu elektronlarının çevresiyle olan etkileşimlerini azaltmaktadır [74]. Bu özelliklerinden dolayı lantanit elementlerinin serbest iyon gibi davrandığını göz önüne almalıyız. Ayrıca $\vec{L}\cdot\vec{S}$ çiftlenimi periyodik tabloda soldan sağa doğru gidildikçe artar. $\vec{L}\cdot\vec{S}$ çiftlenimi taban terimi $2S+1^\Gamma$ dejenereliğini kısmen ortadan kaldırır. Herhangi bir $2S+1^\Gamma$ 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. Serbest iyon durumunda dejenere seviyelerin analizinde ligand alan etkisi ihmal edilir. Taban durum ve ilk uyarılmış durum arasındaki enerji farkı çok küçük olursa $4f$ elektronları termal olarak ilk uyarılmış durum da yerleşebilirler. Ancak enerji farkının çok büyük olduğu durumlarda sadece taban durumu konfigürasyonu işgal edilmiştir.

Yalıtılmış bir sistem için taban durumu $2S+1^\Gamma$ ile verilir. J , L ve S kuantum sayıları ve H manyetik alan olmak üzere, $2S+1^\Gamma$ öz durumu $2S+1$ bileşene ayrılır. Bileşenlerin dalga fonksiyonları $|J, MJ|$ ile verilir. MJ değerleri $-J$ ile J aralığındaki tamsayı değerlerini alır. Oluşan bileşenlerin $E(J, MJ)$ enerjilerini hesaplamak mümkündür.

Genel olarak Manyetik momentum M , L ve S momentumlarının toplamı $\vec{M} = \vec{L} + 2\vec{S}$ şeklinde verilir. M ile J , jiromanyetik oran faktörü nedeniyle aynı yönde değildirler. Şekil 5.7'de vektörlerin yönleri gösterilmiştir.



Şekil 5.7. Manyetik momentum M ve toplam açısal momentum J vektörleri.

Sadece spin ihtiva eden durum için toplam açısal momentum sıfırdır. Manyetik merkezler arasında etkileşme sıfır olacağından manyetik alınganlık curie yasasına uygun olarak şeklinde verilir [77].

$$\chi = \frac{Ng_j^2 \beta^2}{3kT} J(J+1) \quad (4.1)$$

Uyartılmış durumların enerji seviyelerinin, taban durum enerji seviyesinden çok büyük olmadığı durum da göz önüne alındığında manyetik alınganlığa bir pertürbe terim eklenir. Bu etki χ' ile ifade edilir.

$$\chi' = -2N \sum_{M_j \rightarrow j}^J \sum_{j \rightarrow J}^J \sum_{M_j \rightarrow J}^J \frac{\langle J, M_j | \beta(L + 2S) | J, M_j \rangle}{[E(J, M_j) - E(J, M_j)]} \quad (4.2)$$

Buradan;

$$\chi' = \frac{2N\mu_B^2 (g_j - 1)(g_j - 2)}{3\lambda} \quad (4.3)$$

Eşitliği halinde yazılır.

5.6. Eu^{+3} Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi

Eu^{+3} iyonları için manyetik etkileşmeler serbest iyon yaklaşımı ile açıklanabilmektedir. Ancak $\chi_{MT} \sim T$ grafiği çizildiğinde Eu^{+3} ve iyonları Curie yasasına tam olarak uymamaktadır. Bu nedenle uyartılmış durumların termal popülasyonu farklılar gösterebilir. Eu^{+3} iyonunun terim simgesi 7F_J ile verilir. LS çiftlenimi nedeniyle J değerleri. 0 – 6 arasında olmak üzere 7 dejenere durum ihtiva ederr. Dolayısıyla Hamiltonyen, LS çiftlenimi de hesaba katılarak yazılmalıdır. Böylece; manyetik etkileşmeyi gösteren Hamiltonyen;

$$\vec{H}_{LS} = \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (4.4)$$

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad J^2 = L^2 + 2\vec{L}\vec{S} + S^2 \quad \text{ve} \quad \vec{L}\vec{S} = (J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (4.5)$$

Elde edilir. (4.4) eşitliği, (4.5) eşitliğinde kullanılırsa;

$$H_{LS} = \lambda_{LS} (J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (4.6)$$

Eşitliği elde edilir.

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

$$E(J) = \lambda_{LS} J(J+1)/2 \quad (4.7)$$

İfade edilir. Burada 7F_0 taban durum enerjisi orjin olarak alınır.

Termal olarak işgal edilen ilk uyarılmış durum için λ_{LS} oldukça küçük olup yaklaşık 300 cm^{-1} civarındadır.

(4.7) eşitliği ile verilen enerji öz değer denkleminde yola çıkarak Eu^{+3} manyetik iyonu için serbest iyon yaklaşımına göre manyetik alınganlık ifadesi;

$$\chi = \frac{Ng_j^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) \lambda_j e^{\left[\frac{-\lambda_{LS} J(J+1)}{2kT}\right]}}{\sum_{J=L-S}^{L+S} (2J+1) e^{\left[\frac{-\lambda_{LS} J(J+1)}{2kT}\right]}} \quad \text{olmak üzere} \quad (4.8)$$

Şeklinde verilir. $\chi(J)$ terimi; (4.7) ve (4.8) birlikte kullanılarak;

$$\lambda_j = g_j^2 J(J+1) + 2(g_j - 1)(g_j - 2) \frac{kT}{\lambda_{LS}} \quad (4.9)$$

Şeklinde türetilir. Burada her λ_j değerini ayrı ayrı hesaplayarak denkleme yerine yazarak sonuca ulaşabiliriz. Eu^{+3} için $L=3$ ve $S=3$ değerlerine sahip olduğundan ve j değeri de $L-S$ ile $L+S$ aralığında seriye açılacağından ele alınacak λ_j değerleri λ_0 ibaresinden başlayarak λ_6 ibaresine kadar seride yerine yazılır ve (4.10) eşitliğine ulaşılır. Sade bir şekilde seriyi yazarsak;

$$\chi = \frac{\sum_{J=0}^6 (2J+1) \lambda_j e^{\left[\frac{-\lambda J(J+1)}{2kT}\right]}}{\sum_{J=0}^6 (2J+1) J e^{\left[\frac{-\lambda J(J+1)}{2kT}\right]}} \quad (4.10)$$

Olur. Burada $\lambda_{LS} = \zeta/2S$ ve $x = \lambda_{LS} / kT$ olarak alındı ve yukarıdaki eşitlikler için; $J = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ değerleri aldığında kullanılacak $g_j = 3/2$ değerini alırken; $J = 0$, olduğunda istisnai bir durum oluşur ve g_j değeri $g_j = L + 2$ olarak alınır.

Yani Eu^{+3} iyonu için $L=3$ ve $S=3$ değerlerine sahip olduğundan: $J=0$ olduğundan dolayı $g_j = L + 2 = 3+2 = 5$ şeklinde alınıp denklemde yerine yazılıp, seriye açılırsa;

$$\chi_{MT} = \frac{\left(\frac{N\mu_B^2}{3k}\right) \left[\begin{aligned} &24 + \left(\frac{27x}{2} - \frac{3}{2}\right)e^{-x} + \left(135x - \frac{5}{2}\right)e^{-3x} + \left(189x - \frac{7}{2}\right)e^{-6x} \\ &+ \left(405x - \frac{9}{2}\right)e^{-10x} + \left(\frac{1485x}{2} - \frac{11}{2}\right)e^{-15x} + \left(\frac{2457x}{2} - \frac{13}{2}\right)e^{-21x} \end{aligned} \right]}{[1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}]} \quad (4.11)$$

Denklemleri elde edilir [77,78]. Denklemde belirtilen ifadeler yerine yazılarak Eu^{+3} için μ_{eff} değeri bulunmuş olur. Bulunan bu değerlerden yola çıkarak her değere karşılık gelen spin orbit etkileşim sabiti λ_{LS} değerleri teorik olarak hesaplanabilir. Biz bu hesaplamayı İnönü Üniversitesi Fen Fakültesi Piri Reis Toerik Araştırma Merkezinde bulunan lisanslı labview 2017 programını kullanarak tamamladık.

Yukarıdaki eşitlik kullanılarak Eu^{+3} manyetik iyonlarına bağlanan beş farklı geometriye ek olarak hiçbir ligand bağlanmadan sadece Eu^{+3} iyonuna ait spin orbit etkileşim sabiti değeri nümerik olarak hesaplandı. Bu değerler kullanılarak manyetik duygunluğun sıcaklık ile değişim bir sonraki bölümde geniş olarak irdelendi.

6. Eu^{+3} KOMPLEKSLERİNİN MANGETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Lantanitlerin en önemli ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitaline elektron katılımıyla gerçekleşmesidir. Çoğu +3 değerlikli lantanitlerin fiziksel özellikleri birbirlerine benzerlik gösterir. Europiyumda diğer lantanitlerde olduğu gibi genellikle +3 oksidasyon(yükseltgenme) basamağındadır. Daha öncede belirttiğimiz gibi bu çalışmada Eu^{+3} kompleksinin değişik geometrilere magnetik özelliklerini inceledik. Kuantum mekaniksel metotları kullanan DFT(yoğunluk foksiyon teori) yaklaşımını kullanılarak magnetizasyonu değişik geometrilereki değişimini ortaya koymaya çalıştık. Gaussian Paket programı yardımıyla teorik olarak Eu^{+3} elementini merkeze alıp koordinasyon bileşiklerinin üçboyutlu çizimlerini oluşturup farklı ligandlar içeren komplekslerin davranışlarını gözlemledik. Eu^{+3} elementinin beş farklı koordinasyon bileşimini optimize edip deneysel veriler ile karşılaştırdık. Özellikle magnetik davranışları bulduğumuz nümerik değerler ile değişimlerini irdeleyip deneysel uyumuna baktık. Bu hesaplamalarda İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Piri Reis Toerik Araştırma Merkezinde bulunan lisanlı labview 2017 programı kullanılarak nümerik analizler elde edildi.

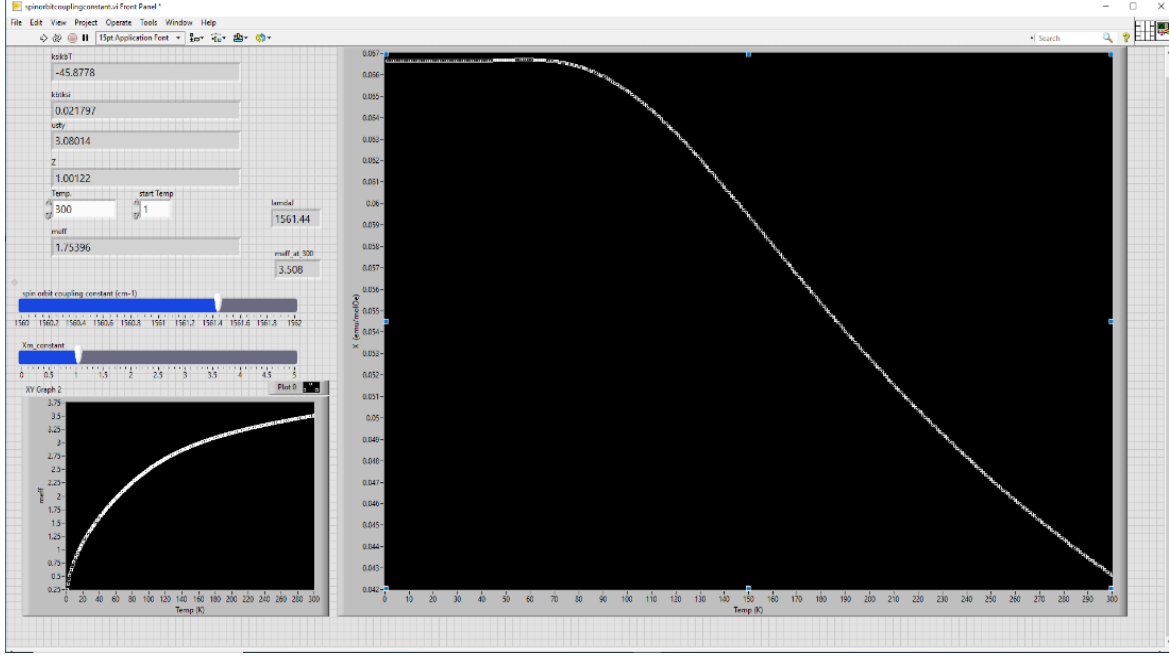
Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi n parçacıklı bir sistemin kuantum mekanik analitik çözümü imkânsızdır. Atomların elektron konfigürasyonlarının tahmin edebilmek için kullanılan hamiltonyen birçok yaklaşımlar içermektedir. Bu yaklaşımların dahi çözümü yarı deneysel metotlar ile mümkündür. Çoğu hesaplamalarda tahmin edilen çözümler bir çok dejenere durum içerir. Spin orbit etkileşmesini hesaplamalara dâhil ederek bu dejenereliğin bir kısmından kurtulmak mümkündür. Lantanit +3 komplekslerinin çoğunda temel hal konfigürasyonu ile ilk uyarılmış elektron konfigürasyonunun enerjisi arasındaki fark çok büyüktür. Oda sıcaklığında dahi sadece temel haldeki terim termal olarak popüle edilmiştir. Dolayısıyla magnetik hesaplamalar göz önüne alındığında sadece taban durum elektron konfigürasyonunu kullanmak ve buna karşılık gelen magnetik momenti hesaplamak yeterli olacaktır. Fakat bazı istisnai durumlarda mevcuttur. Eu^{+3} iyonu bu istisnai iyonların başında gelmektedir. Bu istisnai durumdan dolayı Eu^{+3} iyonuna ait magnetik moment hesaplanırken temel durum konfigürasyonu yanında ilk uyarılmış konfigürasyonda hesaplamalara dâhil edilir [23].

Hesaplamalarımızda bu iki elektron konfigürasyonunda dahil ederek farklı ligandlar altında beş farklı mononükleer Eu^{+3} kompleksleri üzerine yoğunlaştık. Elde edilen sonuçların dikkatli analizinde de açıkça görüleceği gibi geometri değiştikçe spin orbit sabitide değişmektedir. Beş farklı geometri için spin orbit sabiti ve deneysel magnetik moment değerleri aşağıda tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1. Eu^{+3} merkezli moleküler yapıların arasındaki $\mu_{\text{eff}} - \lambda_J$ ilişkisini gösteren tablo

Eu^{+3} Merkezli Moleküler yapılar	μ_{eff}	λ_J
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2], \text{CH}_3\text{COCH}_3$	3.41	1771, 20
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2], \text{CH}_3\text{COCH}_3$	3.48	1618, 79
Eu^{+3}	3.508	1517, 77
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2], \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3.53	1561, 44
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2, \text{CH}_3\text{CN}$	3.55	1479, 17
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2], \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.63	1334, 94

Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi tablo 6.1’de verilen Eu^{+3} merkezli moleküler yapıların arasındaki $\mu_{\text{eff}} - \lambda_J$ ilişkisini hesaplamak için labview 2017 programı kullanıldı. Elde edilen nümerik değerlerin tümü orjin programına aktarılarak tüm moleküller yapılar için magnetizasyon ve dolayısıyla de magnetik duyunluk grafikleri ayrı ayrı elde edildi. Kolay bir karşılaştırma yapılması için beş farklı magnetizasyon değeri tek bir grafikte gösterildi. Aşağıda bu ifade ettiklerimizi özetleyen programın ekran görüntüsü mevcuttur. Farklı değer verildiğinde magnetizasyon ve duyunluk değişiminin nasıl olacağını ekran görüntülerinden bir tanesi aşağıda şekil 6.1 de verilmiştir.



Şekil 6.1. Labview programının çalışmasını gösteren ekran görüntüsü

6.1. Manyetik Duygunluk Analizi

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi Eu^{+3} kompleksleri içeren bileşiklerde Eu^{+3} ün temel durum terimi ile birinci uyarılmış elektron konfigürasyonunun enerjisi arasındaki fark 1000 cm^{-1} civarındadır. Dolayısıyla oda sıcaklığında taban durum konfigürasyonun popülasyonun yanında birinci uyarılmış durumda termal olarak popülasyonu hiç te azımsanmayacak kadar çoktur. Bundan dolayı magnetik moment ve dolayısıyla magnetik duygunluk hesaplamalarında her iki durum da hesaplamalara dâhil edilmiştir. Hesaplamamızda kullandığımız magnetik duygunluk yaklaşık olarak aşağıda forma indirgenebilir..

$$\chi = \frac{Ng_j^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) \lambda_j e^{\left[\frac{-\lambda_{LS} J(J+1)}{2kT}\right]}}{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) e^{\left[\frac{-\lambda_{LS} J(J+1)}{2kT}\right]}} \quad (5.1)$$

$$\lambda_j = g_j^2 J(J+1) + 2(g_j - 1)(g_j - 2) \frac{kT}{\lambda_{LS}} \quad (5.2)$$

$$\lambda_{LS} = \zeta/2S \quad (5.3)$$

$$g_j = 1 + \left(\frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \quad (5.4)$$

Taban durum elektron konfigürasyonu göz önüne alındığında Eu^{+3} için j değeri sıfır olur. Bundan dolayı hesaplamalarda g_j değeri L+2 değerine eşitmiş gibi hesaplamalara dâhil edilir. Litaretürde Eu komplekslerinin manyetik özellikleri ile ilgili sınırlı sayıda çalışma olsa da son zamanlarda bu komplekslerin manyetik özellikleri hakkında çalışmaların sayısı artmıştır. Biz çalışmamızda Eu^{+3} iyonunun manyetik özelliklerini belirlemek için bu iyonun manyetik moment ve manyetik duyarlılık analizi yaptık. Analizi yapılan 5 farklı yapı;

[Eu(NO₃)₃ (4tb)₂]CH₃COCH₃(Trinitratdi-2-(4-thiazolyl)benzimidazoleEu(III).Aseton,
[Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃COCH₃ (Trinitratdi-(2- pyridilbenzimidazol)Eu(III).Aseton)
[Eu(NO₃)₃(2 pb)₂]CH₃CH₂OH (Trinitratdi-(2- pyridilbenzimidazol)Eu(III).Ethanol)
Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CN (Trinitratdi-(2- pyridilbenzimidazol)Eu(III).Acetonitrile)
[Eu(NO₃)₃(4tb)₂]CH₃CH₂OHH₂O (Trinitratdi-2-(4-thiazolyl)benzimidazoleEu(III).metanol
kompleksleri Eu^{+3} iyonuna ait olan manyetik data ve ayrıntılı sayısal veriler tablo 5.2 de verilmiştir.

Duyarlılığın sıcaklığa bağımlılığı, 5.1 eşitliği kullanılarak hesaplandı ve farklı geometriler için şekil 5.2 ile Şekil 5.8 arasındaki grafiklerde verildi. Bu şekillerde de görüleceği gibi magnetizasyon paramanyetik bir davranış gösterir. Dolayısıyla χ düşük sıcaklıklarda belli bir doymuş bir değerine gitme eğilimi gösterir. Hesapladığımız spin orbit değerleri magnetizasyonun sıcaklıkla değişimi göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama işlemi İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Piri Reis Toerik Araştırma Merkezinde bulunan lisanlı labview 2017 programını kullanılarak yapıldı. Hesaplamalarda da açıkça görüleceği gibi spin-orbit etkileşme sabiti manyetik merkezlerin çevresinin değiştirilmesi ile değişim göstermektedir.

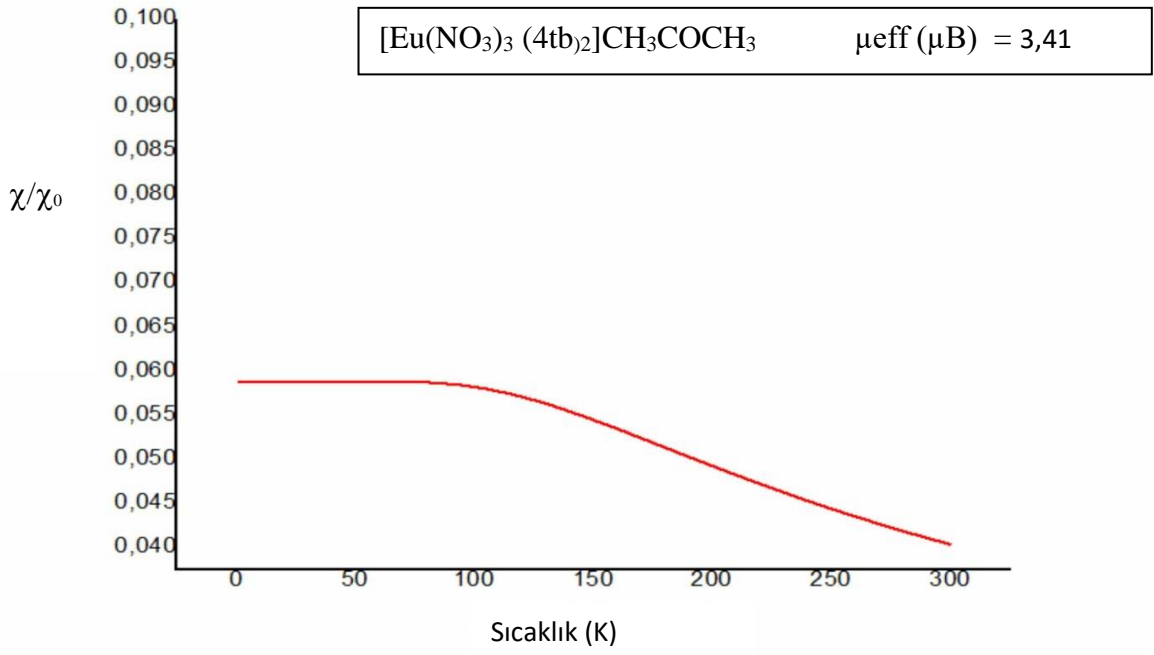
Farklı spin orbit etkileşmesi için yapılan manyetik davranış analizi ve farklı komplekslerde elde edilen değerler tablo 5.2 de gösterilmiştir. Hesaplamalarımızdan da anlaşılacağı gibi nümerik olarak bulduğumuz değerler deneysel veriler ile uyum içerisindedir. Bu durum şekillerde verilen $\mu_{\text{eff}} - T$ grafiklerinde açıkça görülmektedir.

Tablo 6.2. Eu^{+3} ait teorik ve komplekslere ait deneysel μ_{eff} değerleri ve hesaplanan spin orbit coupling parametreleri (λ_{LS})

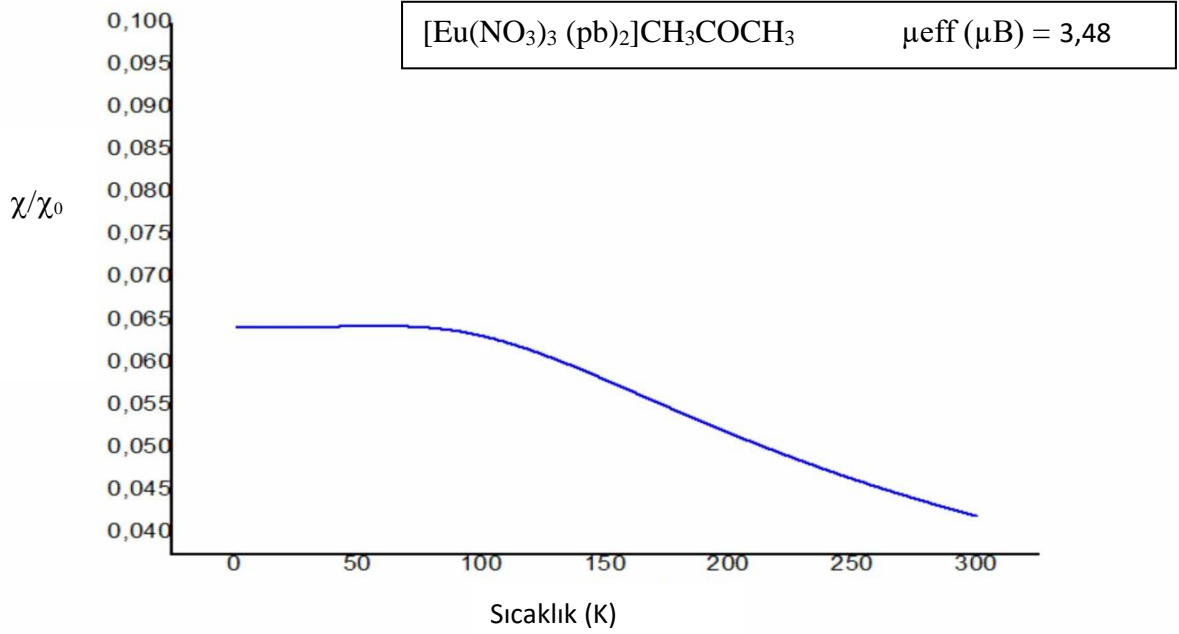
Kompleks	μ_{eff} (μB)	Referans	λ_{LS} (cm^{-1})
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CN}$	3,55	43	1771,20
Eu^{+3}	3,508	77	1561,44
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$	3,48	43	1618,79
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	3,53	43	1517,77
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$	3,41	43	1479,17
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHH}_2\text{O}$	3,63	43	1334,94

Teorik tahminlerde, ligand alan etkisi arttığında spin-orbit etkileşme değerinin azaldığı açıkça görölmektedir. Bu da düşük taban durum enerji seviyesindeki komplekslerde enerji yarılmaları küçük olacağından spin orbit etkileşme sabitide düşük değerlere gitme eğiliminde olduğunun işaretidir. Spin- orbit etkileşme değeri büyük olduğunda yalnızca temel durumdaki terimin termal olarak popüle olacağı açıktır. Dolayısıyla magnetik ölçüm alındığında bu durum göz önünde bulundurulmalıdır. Ancak magnetik ölçümler genel olarak oda sıcaklığında alındığında birinci uyratılmış durumlarda popüle edildiği için hesaplamalara dahil edilmelidir. Sonuç olarak spin-orbit etkileşme değeri kullanılarak manyetik duyarlılık sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilebilir

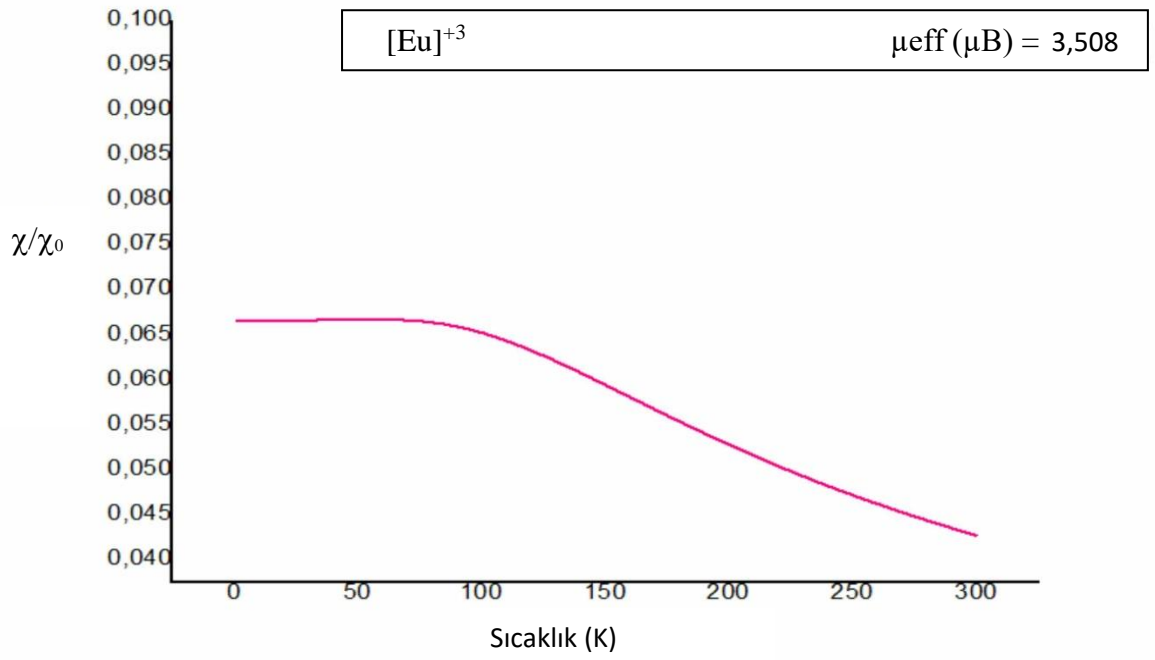
Tablo 6.2.'den alınan değerlerde spin-orbit etkileşme sabitinin minimum ve maximum değerlerinin, duyarlılığa bağlı değişimi sırasıyla şekil 6.2. - şekil 6.8. aralığındaki grafiklerde gösterilmiştir. Burada ayrıntılı bir sıcaklık bağımlılığı gözlenirse bazı teorik tahminler kolayca karşılaştırabilir [78].



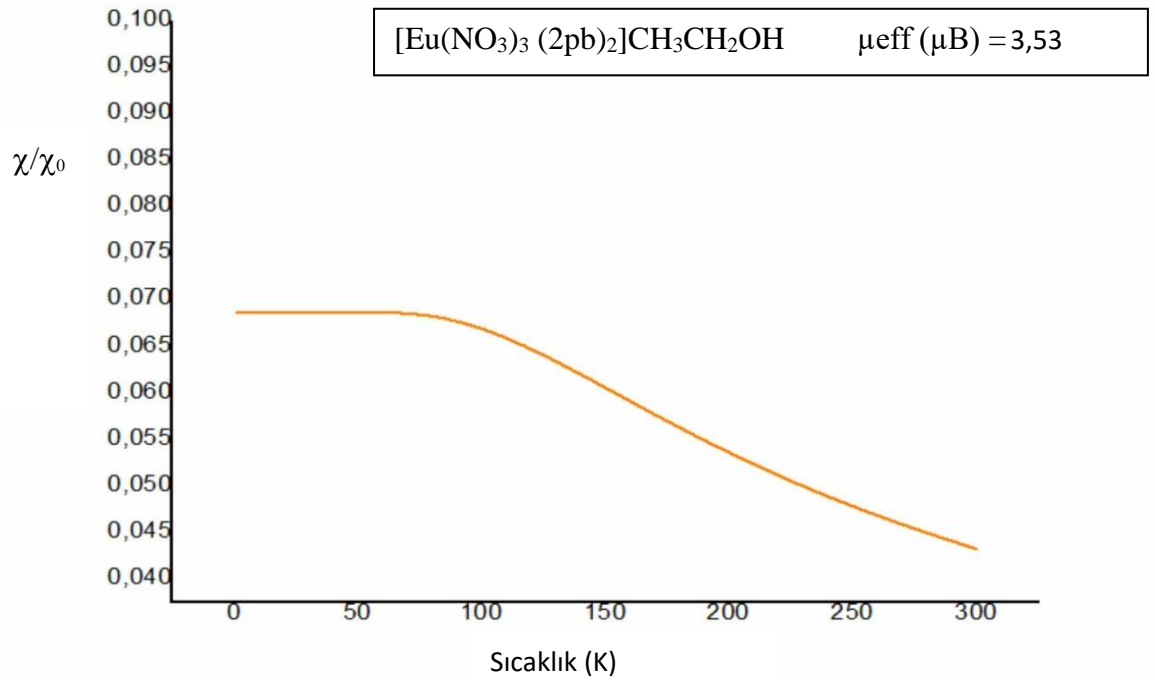
Şekil 6.2. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(4\text{tb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



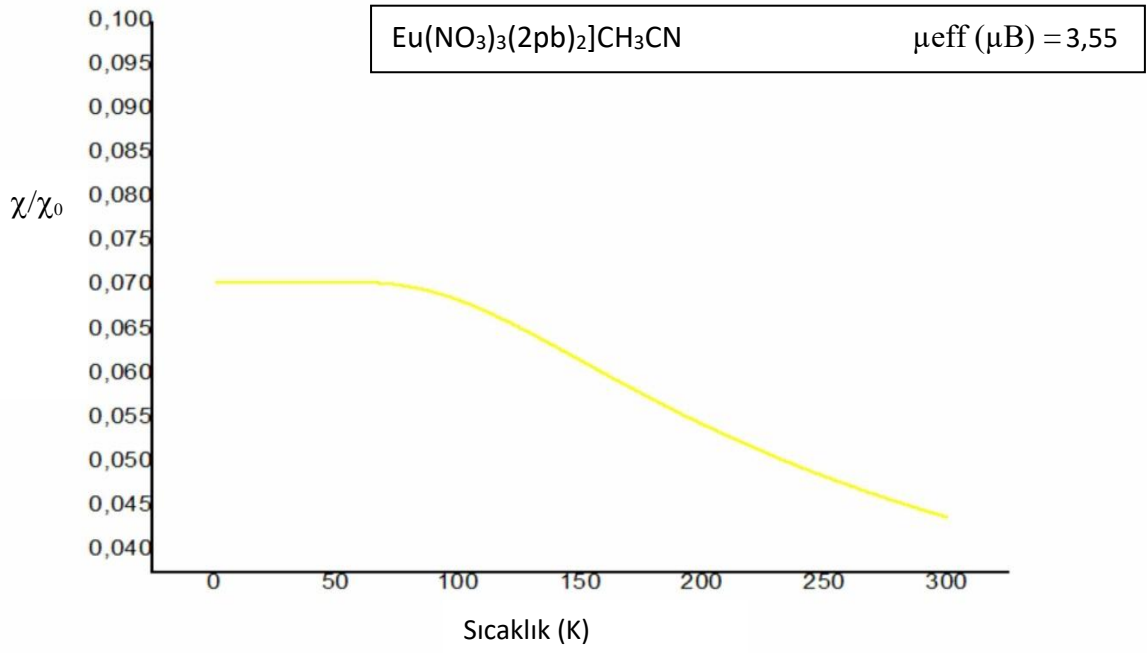
Şekil 6.3. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



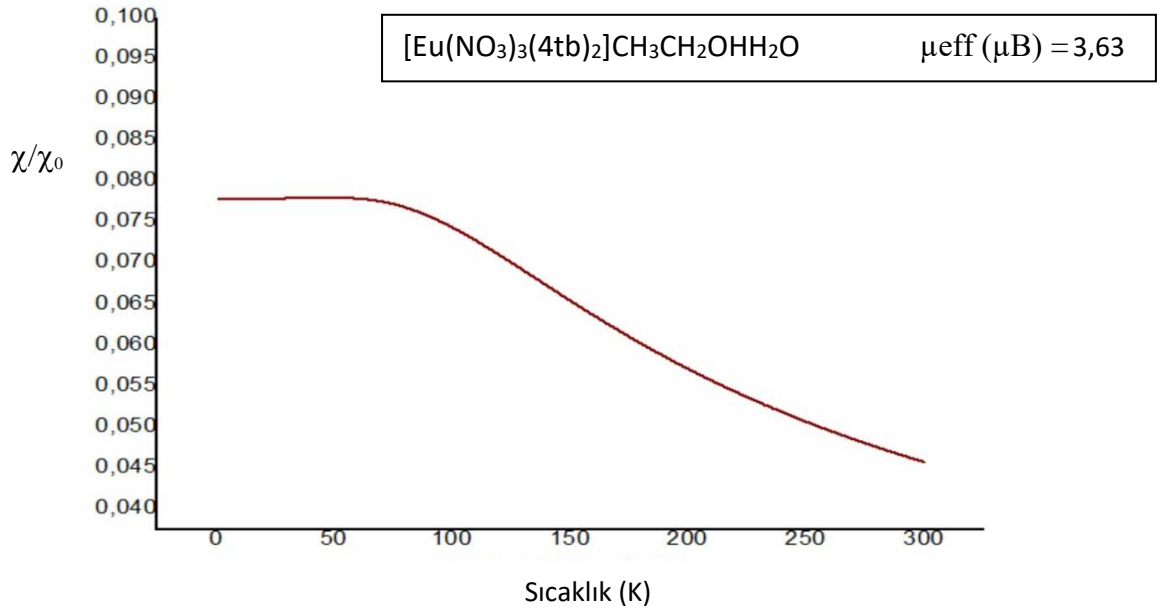
Şekil 6.4. [Eu]³⁺ iyonunun manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



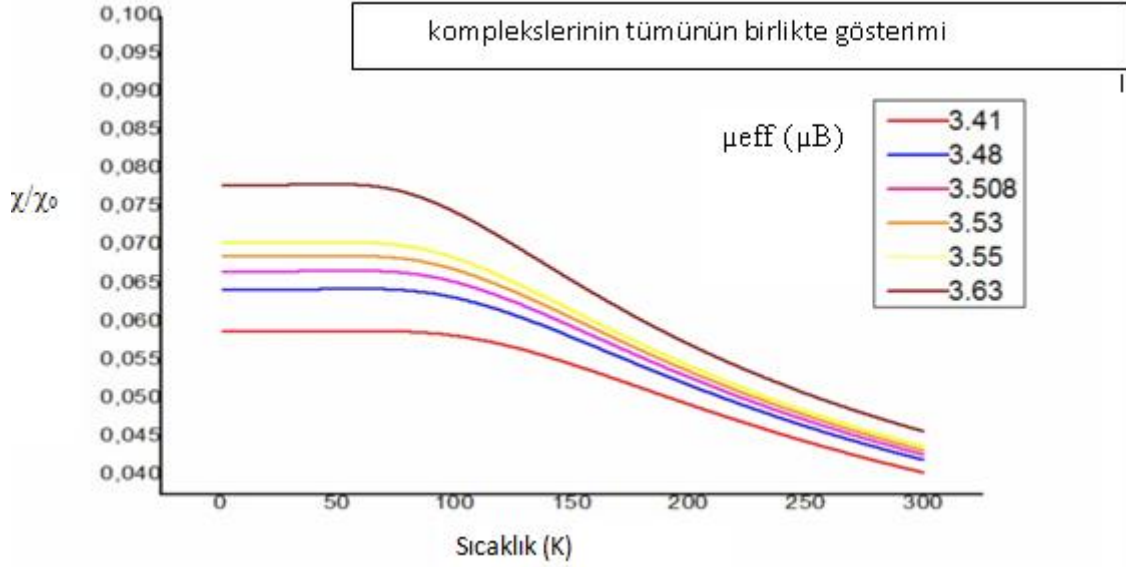
Şekil 6.5. [Eu(NO₃)₃ (2pb)₂]CH₃CH₂O kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



Şekil 6.6. Eu(NO₃)₃(2pb)₂]CH₃CN kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği

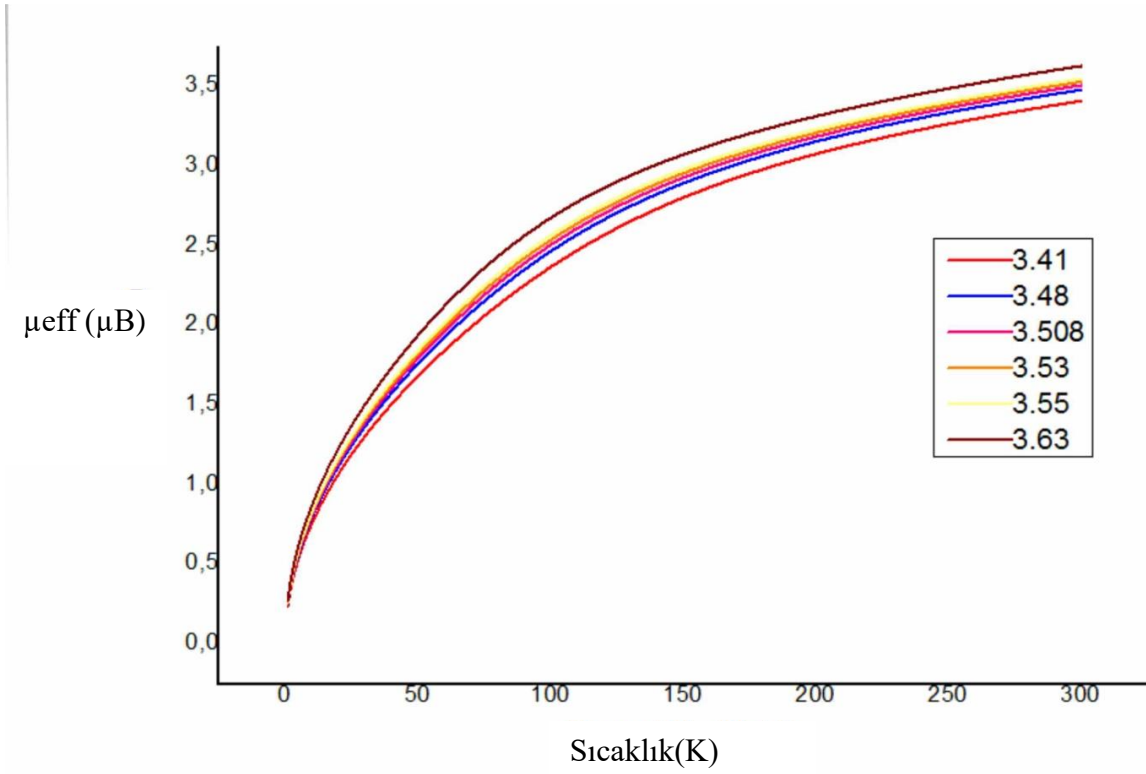


Şekil 6.7. [Eu(NO₃)₃(4tb)₂]CH₃CH₂OH·H₂O kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



Şekil 6.8. Eu⁺³ komplekslerinin Spin orbit etkileşme değerlerinin manyetik duyarlılığa bağlı değişim grafiği

Şekillerde belirtilen değerler incelendiğinde merkez atomun etrafındaki ligandların farklılaşması ile μ_{eff} değerinin değiştiği görülmektedir. Eu⁺³ iyonun kendisinin sahip olduğu μ_{eff} değeri yaklaşık olarak 3.508 olarak hesaplanmıştır. Bu iyonun etrafına ligandlar bağlandığında ise bu değer bağlanan ligandın cinsine değişim göstermektedir. Yani Eu⁺³ ün liganda bağlanmadan kendisinin sahip olduğu değer nümerik olarak ortalama bir değere karşılık gelmektedir. Merkez etrafındaki ligandlar zayıf alan yaratan ligandlar ise hesapladığımız μ_{eff} değerinin ortalama değerden yüksek, kuvvetli alan yaratan ligandlar olması durumunda ise ortalama değerden daha düşük bir değere sahip olacağı aşikârdır. Bilindiği gibi Eu iyonunda magnetik elektronlar(4f orbitalindeki elektronlar) daha içte kaldığından ötürü dışarıdaki 6s ve 5p elektronları tarafından perdelenmiştir. Dolayısıyla ligandların etkisi daha çok dış katmanlarda hissedileceğinden içte bulunan f elektronları bu etkiyi çok fazla hissetmeyeceklerdir. Bunun sonucu da dejenerelik bozulmayacağı için magnetik moment hem spin hem de açısal momentumdan kaynaklı olacaktır. Bu minimal etkileşim doğrudan spin orbit coupling etkisi neden olacak ve bu etkiden dolayıda magnetizasyonda ciddi bir değişime meydana gelecektir..



Şekil 6.9. Tüm komplekslerin sahip olduğu μ_{eff} değerlerinin birlikte gösterimi

Şekil 6.9.'da görüldüğü üzere Eu^{+3} iyonun hiçbir ligand bağlanmadan elde edilen değeri farklı kompleksler bağlanarak elde edilen değerlerin ortasında yer almaktadır. Pembe renkle gösterilen bu değer bağlanan ligandın cinsine göre artmakta ve azalmaktadır. Bu ise ligandın cinsine göre μ_{eff} değerlerinin farklılaştığını göstermektedir. Değişen bu değer Spin orbit coupling değerinin de değişmesine neden olmaktadır. Bu değişimlerinin hepsinin spin orbit korelasyonu şeklinde de düşünülebilir.

7. SONUÇ

Spin- orbit etkileşmesi için manyetik moment Şekil 6.9 da verilmiştir. Spin- orbit etkileşmesinin merkez atomunun çevresindeki ligandların farklılaşması ile değiştiği görülmektedir. Eu^{+3} iyonunun μ_{eff} değeri, ligandların farklılaşması ile spin orbit etkileşme sabitinin değiştiği bilgisini vermektedir. Bu değer, kullanılan ligandların varlığında elde edilen değerlerle karşılaştırmasında açıkça anlaşılacağı gibi ancak spin orbit etkileşmesinin değişimi ile değişim göstereceği açıktır. Spin orbit etkileşme değerini artırmak için manyetik momentin azaltılması gerektiği açık şekilde görülmektedir. Bunun temel nedeni ise spin orbit etkileşmesi arttığında temel durum ile uyarılmış durum arasındaki enerji farkı artmaktadır. Bu artış yeterince büyük ise uyarılmış durumun termal popülasyon olasılığı ihmal azalacaktır. Diğer taraftan spin orbit etkisi azaldığında termal olarak ilk uyarılmış hali popüle edilecektir. Bunun doğrulanması manyetik data analiz edildiğinde gözlenir. Her komplekse ait 0- 300(K) sıcaklık aralığındaki tüm değerlere karşılık gelen μ_{eff} değerlerine ait dataları orjin programı aracılığıyla hesaplanmış olup örnek olarak bir komplekse ait 0- 300(K) aralığındaki her bir değere karşılık gelen $\mu_{eff} - T$ dataları ekte verilmiştir.

Yukarıda elde ettiğimiz tüm şekiller göz önüne alınırsa merkez atomun etrafındaki ligandların farklılaşması ile μ_{eff} değerinin değiştiği görülmektedir. Eu^{+3} iyonun kendisinin sahip olduğu μ_{eff} değeri yaklaşık olarak 3.508 olarak hesaplanmıştır. Bu iyonun etrafına ligandlar bağlandığında ise bu değer bağlanan ligandın cinsine değişim göstermektedir. Yani Eu^{+3} ün liganda bağlanmadan kendisinin sahip olduğu değer nümerik olarak ortalama bir değere karşılık gelmektedir. Merkez etrafındaki ligandlar zayıf alan yaratan ligandlar ise hesapladığımız μ_{eff} değerinin ortalama değerden yüksek, kuvvetli alan yaratan ligandlar olması durumunda ise ortalama değerden daha düşük bir değere sahip olacağı aşikârdır. Bilindiği gibi Eu iyonunda magnetik elektronlar(4f orbitalindeki elektronlar) 6s ve 5p elektronları tarafından perdelenmiştir. Dolayısıyla ligandların etkisi f elektronları için çok fazla hissedilmemektedir. Bunun sonucu da dejenerelik bozulmayacağı için magnetik moment hem spin hem de açısal momentumdan kaynaklı olacaktır. Bu minimal etki

doğrudan spin orbit coupling etkileşmesine etki edecek ve bu etkiden dolayı magnetizasyonda ciddi bir değişime neden olacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] Bayri A, Altin S, Öz E, Altundağ S, Roisnel T, Dorcet V, Bruneau C, Özdemir İ, Yaşar S. Investigation of hybrid-capacitor properties of ruthenium complexes. *Internayional journal of Energy Research*. 2019; 43: 6840–6851.
- [2] Bayri A, Altin S, Öz E, Altundağ S, Roisnel T, Dorcet V, Bruneau C, Özdemir İ, Yaşar S, Akkoç M, Karaca E Ö, Gürbüz N, Çelik Ö. Ring-expanded iridium and rhodium N-heterocyclic carbene complexes: a comparative DFT study of heterocycle ring size and metal center diversity. *Journal of Coordination Chemistry*. 2017; 70: 1270–1284.
- [3] Bayri A, Bruneau C, Özdemir İ, Yaşar S, Akkoç M, Öz E, Demirel S, Dorcet V, Altin S. Cationic versus anionic Pt-N-heterocyclic Carbene complex: The performance analysis of a hybrid-capacitor, DFT calculation and electrochemical properties. *Polyhedron The International Journal for Research in Inorganic Chemistry*. 2019; 157: 434.
- [4] Hayvalı Z, Ankara Üniversitesi Açık Ders Kimya Bölümü Temel Kimya Dersleri Periyodik Sistemler Elementlerin Elektron Dizilişleri f Orbitallerinin Dolulukları ve Manyetik Özellikleri. *Anakara Üniversitesi Temel Kimya Dersleri Pdf*. 2010; 117: 1-29.
- [5] Dönmez A, Erkarıslan A, Karadeniz U. Evropiyum İçeren Lüminesans Özelliği Gösteren Metalorganik Malzemelerin Üretimi ve Yapılarının Araştırılması, BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü. *Dergisi*. 2017; 19(3): 64-69
- [6] Gürses S. Oktahedral Mononükleer Cobalt(II) Komplekslerde Manyetik Momente Hacımsal Etkinin Katkısı. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Doktora Tezi. 2015; 1-8.
- [7] Bakır H G. Çok merkezli Fe²⁺ İyonu İçeren Komplekslerde Manyetik Etkileşmelerin Teorik İncelenmesi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Doktora Tezi. 2015; 2-7.

- [8] Şahiner M, Arslan M, Ergin H, Akgök Y. Dünyada ve Türkiyede Nadir Toprak Elementleri, Maden ve Teknik Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı. Maden Serisi- 5 Kitabı. 2017; 5-8.
- [9] Koçak B S. Inorganic Chemistry 1 Periodic Properties of Atoms. Ankara Üniversitesi Açık Erişim Yayınları E Kütüphanesi İnorganik Kimya CHM0307 Pdf. 2018; 1-8.
- [10] Bulgar K. $Zn_{1-(y+x)}Mn_yGd_xO$ ($y = 0.01; x = 0.02, 0.03, 0.04$) Bileşiklerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin Araştırılması Yüksek Lisans Tezi, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü. 2014; 17-18.
- [11] Akyol M, Kıymaç K. Ekicibil A. Geçiş Metali dy katkılı $zn_{0.80-4}dy_{yy}ox$ bileşiklerinin yapısal ve manyetik özelliklerinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 2011; 26-2.
- [12] Ünver E. Kolloidal Yöntemle Gadolinyum Oksit (Gd_2O_3) Nano Parçacıklarının Sentezi ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2014; 14-18.
- [13] Halefoğlu Y, Işık S. Yanma Yöntemi ile Lantanit Katkılı Borat Nano Taneciklerin Sentezi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Bor Dergisi 3 (2). 2018; 79- 86.
- [14] Özarslan S. Ağır Atomlarda Atomik Yapı Hesaplamaları Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2012;
- [15] Kahvecioğlu Ö. Kartal G, Güven A, Timur S. Metallerin Çevresel Etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü Araştırma Bildirisi. 2017.
- [16] Aybinal F. IVB Grubu Metal Borürlerdn ve Lantan Hekzaborürün Mekanokdmyasal Reaksiyon Ortamında Sentezlenmesi Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. 2017. 5-24.
- [17] Taylor D M, Carter P C. Preparation of Anhydrous lanthanide halides especially iodides. Journal of inorganic and Nuclear Chemistry. 1962. 387-391.
- [18] Aras R. Yerli Hammaddelerle Stronsiyum Hekzaferrit ($sro.6fe_2o_3$) Miknatis Üretiminde Parametrelerin Nihai Ürüne Etkileri Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilimdalı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Program. 2013. 5-19.

- [19] Kazan A F. Kalıcı Mıknatıslı Senkron Motorun Kontrolü Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik - Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı.2009; 14-19.
- [20] Ünal H. Manyetik Malzemelerin Mıknatıslanma Mekanizmalarının İki Boyutlu Ising Modeliyle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2012; 3-15.
- [21] Vural I. Sert Ferrit ve NdFeB Tipi Mıknatısların Karakterizasyonu ve Tersinir Olmayan Kayıpların Yapı Üzerine Etkisi Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Malzeme Mühendisliği Program. 2010. 19- 31.
- [22] Demir M. Ferromagnetik İnce Filmlerin Mıknatıslanma Eğrilerinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2007; 4-11.
- [23] Çakır Ö. HfFe₆Ge₆ Tipi İntermetalik Bileşiklerin Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı. 2006; 12-35.
- [24] Bağatırlar G A. Manyetik alan kullanılarak Isı Elde Edilmesi Yüksek Lisans Tezi. Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı. 2016; 4-16.
- [25] Kulakoğlu Y. Fe-%16Mn-%4Si Alaşımında Martensitik Dönüşümlere Bağlı Olarak Manyetik Özelliklerin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2013; 42-48.
- [26] Çoşkun İ. Dc Manyetik Alan Sıçratma Tekniği İle Üretilen Co₉₀Fe₁₀ Nano Filmlerinin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Kilis Yedi Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı.2011.
- [27] Katada H, Shimatsu T, Watanabe I, Muraoka H, Nakamura Y. Soft Magnetic Properties and Microstructure of NiFe(Cr)/FeCo/NiFe(Cr) Films with Large Saturation Magnetization. *Magnetics, IEEE Transactions on* 38.2002; 2225-2227.
- [28] Çöktüren E. Ferromanyetik Filmlerde Oluşan Yüzey Manyetik Anizotropisinin Numerik Çözümlemesi Yüksek Lisans Tezi. Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2008; 5-21.
- [29] Civan E, Şarlar K, Küçük İ. Fe-Tabanlı FeCoNiBSiNb ile Co-Tabanlı CoFeNiBSiNb Camsı Şeritlerde Cu İlavesinin Manyetokalorik Ölçümlere ve Manyetik Dirence Etkileri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*. 24: 2. 2019; 429-444.

- [30] Durak G. CoMnGe_{1-x}Gax Sistemlerinin $0 \leq x \leq 0.1$ Bileşikleri İçin Yapısal- Isısal Manyetik ve Manyetokalorik Özelliklerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı. 2010; 3-11.
- [31] Kaya B. Püskürtme Metoduyla Üretilen Fecr Alaşım İnce Filmlerin Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Biriktirme Oranı ve Döner Alt Tabaka Hızının Etkilerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı. 2017; 6-16
- [32] Karabekiroğulları M. İstatistiksel Mekanik ile Miknatislanma Modellerinin İncelenmesi Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2017; 3-8.
- [33] Erdoğan M. Amorf Ferromanyetik Tellerde Miknatislanma Süreçleri Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Ana Bilim Dalı. 2010; 2-17.
- [34] Bünzli P, Jean Claude G, Claude P. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. From The Journal Chemical Society Reviews 34. 2005; 1048–1077.
- [35] İnan O O. Eu İçeren Malzemenin Elde Edilmesi ve Tek Kristal Yapısının İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 2017; 3-5.
- [36] Sergi A. Nd Katkılı ybco Süperiletken Bileşiğin Kristal Yapısının X-ışını Kırınım Yöntemiyle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2012.
- [37] Clerc S D, Jewsbury R, Mortimer A and Zeng J. Indirect bioluminescent determination of Europium(III) Using Flow injection analysis and on-line reduction, Anal. Chim. Acta 339. 1997; 225–259.
- [38] Çoban M. Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 2017; 46-54.
- [39] Housecroft C E, Sharpe A G. Inorganic Chemistry. 1st Ed. PrenticeHall, 2001.
- [40] Ayar A. Fonskisonel Gruplara Bağlanmış Sporopollenin ligand adsorbsiyonunun incelenmesi Doktora Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Bölümü. 1997.
- [41] Heine J and Müller-Buschbaum K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. From The Journal Chemical Society Reviews 42. 2013; 9232–9242.

- [42] Mohamadau S, Nonat A, Hildebrandt N. and Charbonnière L J. Lanthanide-based luminescence biolabelling, *Chem Commun* 29. 2016; 52. 5080–5095.
- [43] Roman D O, Peralta S, Pistolis G, Petrou A L, Chantzea A K, Escofet N E, Hernandez J D, Martha E. Torres, Silvia E, Castillo B, Lanthanide coordination compounds with benzimidazole-based ligands. luminescence and EPR. *Journal of Molecular Structure*. 2018; 1163: 252-261.
- [44] Han Y, Li S, Cao X, Yuan L, Wang Y, Yin Y, et al. Different inhibitory effect and mechanism of hydroxyapatite nanoparticles on normal cells and cancer cells in vitro and in vivo. *Sci Rep*. 2014;4:7134.
- [45] Zhang X, Wang X, Luo Y, Lü W, Hao Z, Zang J. Tunable Full-Color Emitting BaMg₂Al₆Si₉O₃₀:Eu²⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ Phosphors Based on Energy Transfer. *Journal of American Chemical Society*. 2011; 50: 16. 7846–7851.
- [46] Cláudia C, Pereira L, Joana T, Coutinho Laura C, Pereira J, João P L, César A, Lala T Bernardo M. Dy, Tb, Gd and Eu complexes with low melting point and magnetic behavior. *Polyhedron* 91. 2015; 42-46.
- [47] Akyol M. Effect of Eu Doping on the Structural, Magnetic and Magnetocaloric Properties in La_{0.85}Ag_{0.15}MnO₃. *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*. 2018; 33: 143-150,
- [48] [48] Masashi K, Sunao M, Nakashima S. Bonding Study on the Chemical Separation of Am(III) from Eu(III) by S-, N-, and O-Donor Ligands by Means of All-Electron ZORA-DFT Calculation. *Inorganic Chemistry ACS Publications*. 2015;54: 7103-7109
- [49] YAVAŞ Ş M. Bazı Schiff Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin ESR ile İncelenmesi yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bili Dalı. 2015.
- [50] Orman E B. Tiyosemikarbazon ve Semikarbazon Türevlerinin Bazı Metal İyonları ile Kompleksleşmelerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fiziko Kimya Programı. 2010.
- [51] Sarıoğlu O A. 4-nitroanilin ile dibenzoilasetikasit-n-karboksietilamid reaksiyonundan türeyen n-karboksamid yapıli ligand ve metal komplekslerinin sentezi yüksek lisans tezi, Gaziantep Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü. 2011.
- [52] C Tannous, J Gieraltowski. *Magnetic Properties: From Traditional to Spintronic*, Springer International Publishing. 2017; 99- 107.

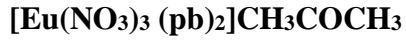
- [53] Kallies B and Meier R. Electronic Structure of 3d $[M(H_2O)_6]^{3+}$ Ions from ScIII to FeIII: A Quantum Mechanical Study Based on DFT Computations and Natural Bond Orbital Analyses. *Inorg Chem* 2001; 40: 3101–3112.
- [54] Bayri A, Altın S, Demirel S. Bazı koordinasyon bileşiklerinde Ligand Alan yarılmaması ve Spin Geçişlerinin incelenmesi. *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 2019; 31(1): 17-22.
- [55] Altun Y. Investigation of Proton-Ligand Complex Equilibria of LHistidine By Potentiometric Method, *Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 21, Sayı 3 (2001)*; 109-120.
- [56] Akan T A . Dinükleer Cu(II) bileşiklerinde açığa bağlı değiş tokuş çiftlenim sabiti J nin tayini: Ligant alan üzerindeki etkisi yüksek lisans tezi, Edirne Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, 2010.
- [57] Erdem R, Erdem Ö . Elektrik Alan ile Lif Çekimi Yöntemi ile Elde Edilen Ligand Katkılı Poliüretan Nanoliflerin Morfolojik ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi, *Tekstil Mühendis*. 2017; 24:105, 18-24.
- [58] Akan T A . Dinükleer Cu(II) bileşiklerinde açığa bağlı değiş tokuş çiftlenim sabiti J nin tayini: Ligant alan üzerindeki etkisi yüksek lisans tezi, Edirne Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, 2010.
- [59] Ayar A. Fonskisonel Gruplara Bağlanmış Sporopollenin ligand adsorbsiyonunun incelenmesi doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Kimya Bölümü, Konya, 1997.
- [60] Kaya N. Manyetik boya-ligand afinite nanoyapılarını kullanarak *saccharomyces cerevisiae*'den alkol dehidrogenaz enziminin saflaştırılması yüksek lisan tezi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [61] Karaman N. $Ca_3Co_4O_9$ Bileşiğinin Spin durum Geçerliliğinin Sıcaklığa Bağlı Değişimlerinin İncelenmesi doktora tezi. İnönü Üniversitesi fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Doktora Tezi. 2015; 22-38.
- [62] Dirlik O. 3-Bromofenil Boronik Asit Molekülünün Moleküler Yapı Parametreleri ve Titreşim Frekanslarına Çözücü Etkisinin Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Ahi Erivan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalı, 2013.
- [63] F L Gu, J. Liu, F Mei, S Jia, D W Zhang, Z Y Xue. Synthetic spin–orbit coupling and topological polaritons in Janey–Cummings lattices *npj. Quantum Information* volume 5. 2019; 36: 1- 10

- [64] Küçükdeniz O. Theoretical Investigation of The Structure and Spectroscopic Properties of n-trans-cinnamylidene-m-toluidine Schiff Base Molecule with DFT and HF methods Master Thesis, Ankara University Institute of Science Chemistry Department. 2020; 67 – 73.
- [65] Boybay M. Anorganik Kimya Laboratuvar Uygulamaları Kitabı. Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat fakültesi Kimya Bölümü. 2010; 7-18.
- [66] Serdaroğlu, G. Elik, M. Dopamin ve Amfetamin Moleküllerinin Elektron Yük Dağılımları ve Elektrostatik Özelliklerinin Moleküler Orbital Yöntem ile İncelenmesi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi. Cilt 28 Sayı 2, 2007.
- [67] Günay N, Pir H, Atalay Y. L-asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi, SAÜ Fen Edebiyat Dergisi. 2011; 1: 15- 32.
- [68] [68] S Kamuran 4-Klorometil-6,8-dimetilkumarin Bileşiğinin Sentezi ve Teorik Kimyasal Hesaplamaları araştırma makalesi, BEÜ Fen Bilimleri Dergisi. 2018; 2: 311-319.
- [69] Tezer A D. Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin Vcd ve Nmr Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2011.
- [70] Türkay M. Optimizasyon Modelleri ve Çözüm Metodları Doç.Dr. Metin Türkay bildirisi, Koç Üniversitesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü. 2018.
- [71] Gürler S. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Metoduyla İdeal Oktahedral Co(II) Bileşiklerinde Kovalensi Faktör Analizi Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, 2011.
- [72] Uysal D Ü. Biyojenik Aminler Üzerine DFT Çalışması, Afyon Kocatepe üniversitesi fen Bilimleri dergisi. 2014;12: 11-24.
- [73] Atmaca B. Bazı Dinükleer Fe³⁺ Komplekslerinin Elektronik yapılarının DFT ile incelenmesi yüksek lisans Tezi. İnönü Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü fizik bölümü, 2019; 5-7.
- [74] Altın E, Bayrı A. Magnetic Properties of Eu³⁺ ions for different surroundings: An investigation of the spin-orbit coupling in the structures. Chemistry Research Journal. 2019; 4(5):18-22.
- [75] Taylor J, Zafaritos C D, Dubson M A, Modern Fizik Kitabı çevirisi Atom ve moleküllerin yapısının İncelenmesi bölümü Okutman yayıncılık, 2008.

- [76] Özemre Y A. Teorik fizik Kitapları Çağdaş fiziğe Giriş kitabı. İstanbul üniversitesi yayınları 3. baskı. 1983; 101- 135.
- [77] H, Lueken. Course of lectures on magnetism of lanthanide ions under varying ligand and magnetic fields RWTH Aachen University. 2008; 18-21
- [78] F L Gu, J. Liu, F Mei, S Jia, D W Zhang, Z Y Xue. Synthetic spin–orbit coupling and topological polaritons in Janey’s–Cummings lattices npj. Quantum Information volume 5. 2019; 36: 1- 10
- [79] Dmitrii V. Semenov, Alexander G. Kvashnin, Ivan A. Kruglov, Artem R. Oganov, Actinium Hydrides AcH₁₀, AcH₁₂, and AcH₁₆ as High-Temperature Conventional Superconductors, American Chemical Society, Publication Date: March 28, 2018



EKLER



Sıcaklık (K)- μ eff (μ B)

1	0.237635
2	0.351531
3	0.430536
4	0.49714
5	0.55582
6	0.60887
7	0.657655
8	0.703063
9	0.745711
10	0.786048
11	0.824414
12	0.861072
13	0.896233
14	0.930064
15	0.962708
16	0.994281
17	1.02488
18	1.05459
19	1.08349
20	1.11164
21	1.13909
22	1.1659
23	1.1921
24	1.21774
25	1.24285
26	1.26747
27	1.29161
28	1.31531
29	1.3386
30	1.36148
31	1.38399
32	1.40614
33	1.42795
34	1.44943
35	1.4706
36	1.49147
37	1.51205

38	1.53236
39	1.55241
40	1.57221
41	1.59176
42	1.61108
43	1.63018
44	1.64906
45	1.66773
46	1.68619
47	1.70446
48	1.72254
49	1.74043
50	1.75814
51	1.77568
52	1.79305
53	1.81025
54	1.82728
55	1.84416
56	1.86089
57	1.87745
58	1.89387
59	1.91015
60	1.92627
61	1.94226
62	1.9581
63	1.9738
64	1.98936
65	2.00479
66	2.02008
67	2.03524
68	2.05027
69	2.06516
70	2.07992
71	2.09456
72	2.10906
73	2.12343
74	2.13768
75	2.15179
76	2.16578
77	2.17965
78	2.19338
79	2.20699
80	2.22048
81	2.23384
82	2.24708
83	2.26019
84	2.27318
85	2.28604
86	2.29878
87	2.3114

88	2.3239
89	2.33628
90	2.34853
91	2.36067
92	2.37268
93	2.38458
94	2.39635
95	2.40801
96	2.41955
97	2.43097
98	2.44228
99	2.45347
100	2.46455
101	2.47551
102	2.48636
103	2.49709
104	2.50772
105	2.51823
106	2.52863
107	2.53892
108	2.54911
109	2.55918
110	2.56915
111	2.57902
112	2.58878
113	2.59843
114	2.60798
115	2.61743
116	2.62678
117	2.63603
118	2.64518
119	2.65424
120	2.66319
121	2.67205
122	2.68082
123	2.68949
124	2.69807
125	2.70656
126	2.71496
127	2.72327
128	2.73149
129	2.73962
130	2.74767
131	2.75563
132	2.76351
133	2.77131
134	2.77902
135	2.78666
136	2.79421
137	2.80169

138 2.80909
139 2.81641
140 2.82365
141 2.83083
142 2.83793
143 2.84495
144 2.85191
145 2.85879
146 2.86561
147 2.87236
148 2.87904
149 2.88565
150 2.8922
151 2.89869
152 2.90511
153 2.91147
154 2.91777
155 2.924
156 2.93018
157 2.9363
158 2.94236
159 2.94836
160 2.95431
161 2.9602
162 2.96604
163 2.97182
164 2.97755
165 2.98323
166 2.98886
167 2.99443
168 2.99996
169 3.00544
170 3.01087
171 3.01625
172 3.02158
173 3.02687
174 3.03211
175 3.03731
176 3.04247
177 3.04758
178 3.05265
179 3.05767
180 3.06266
181 3.0676
182 3.0725
183 3.07737
184 3.08219
185 3.08698
186 3.09173
187 3.09644

188 3.10112
189 3.10576
190 3.11036
191 3.11493
192 3.11946
193 3.12396
194 3.12843
195 3.13286
196 3.13726
197 3.14163
198 3.14597
199 3.15028
200 3.15455
201 3.1588
202 3.16301
203 3.1672
204 3.17136
205 3.17549
206 3.17959
207 3.18366
208 3.18771
209 3.19172
210 3.19572
211 3.19968
212 3.20362
213 3.20754
214 3.21143
215 3.21529
216 3.21914
217 3.22295
218 3.22675
219 3.23052
220 3.23426
221 3.23799
222 3.24169
223 3.24537
224 3.24903
225 3.25266
226 3.25628
227 3.25987
228 3.26345
229 3.267
230 3.27053
231 3.27405
232 3.27754
233 3.28101
234 3.28447
235 3.28791
236 3.29132
237 3.29472

238 3.29811
239 3.30147
240 3.30482
241 3.30814
242 3.31146
243 3.31475
244 3.31803
245 3.32129
246 3.32453
247 3.32776
248 3.33097
249 3.33417
250 3.33735
251 3.34052
252 3.34367
253 3.3468
254 3.34992
255 3.35303
256 3.35612
257 3.3592
258 3.36226
259 3.36531
260 3.36835
261 3.37137
262 3.37438
263 3.37737
264 3.38035
265 3.38332
266 3.38628
267 3.38922
268 3.39215
269 3.39507
270 3.39797
271 3.40087
272 3.40375
273 3.40662
274 3.40948
275 3.41232
276 3.41516
277 3.41798
278 3.42079
279 3.42359
280 3.42638
281 3.42916
282 3.43193
283 3.43468
284 3.43743
285 3.44017
286 3.44289
287 3.44561

288	3.44831
289	3.45101
290	3.45369
291	3.45637
292	3.45903
293	3.46169
294	3.46434
295	3.46697
296	3.4696
297	3.47222
298	3.47483
299	3.47743
300	3.48002



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat AYHAN
Doğum tarihi ve Yeri : 15.08.1984 -- Malatya
E- posta : muayhan44@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : 2008, İstanbul Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik bölümü
Lisans : 2017, Adıyaman Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Rehberlik ve psikolojik danışmanlık bölümü.
Yüksek Lisans : 2009, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik öğretmenliği bölümü
Yüksek Lisans : 2012, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik bölümü