

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

**FARKLI LİGANDLAR İÇEREN EU(III) KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK
ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa TANRIVERDİ

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRİ

TEMMUZ 2020

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

**FARKLI LİGANDLAR İÇEREN EU(III) KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK
ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mustafa TANRIVERDİ
(36183612048)**

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali BAYRİ

TEMMUZ 2020

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali BAYRİ'ye,

Çalışmalarında ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini eşime ve kızıma,

teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Farklı Liganlar İçeren Eu(III) Komplekslerinin Manyetik Analizi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mustafa TANRIVERDİ



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLolar DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Lantanitler.....	3
1.1.1. Nadir Toprak Elementleri'nin Kullanım Alanları.....	5
1.2. Europiyum.....	6
1.2.1. Europiyum'un Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri.....	6
1.2.2. Europiyum Uygulama Alanları.....	7
2.MANYETİZMA.....	8
2.1 Magnetik Özellikler.....	8
2.1.1 Magnetizmanın Temeli.....	8
2.2 Manyetik Domenler ve Domen Duvarları	9
2.3 Histerisiz Çevrimi.....	10
2.4 Magnetizma Türleri.....	11
2.4.1 Paramanyetizma.....	12
2.4.1.1 Ferromanyetizma.....	12
2.4.1.2 Antiferromanyetizma.....	12
2.4.1.3 Ferrimanyetizma.....	13
2.4.2 Diyamanyetizma.....	13
2.5. Magnetik Malzemeler.....	14
2.5.1 Yumuşak Magnetik Maddeler.....	14
2.5.2 Sert Magnetik Maddeler.....	15
3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ (KOMPLEKSLER)	16
3.1 Kristal Alan Kuramı.....	16
3.2 Uzaydaki Yönelim Ve Dejenere Hal.....	16
3.3.Ligand Alan Kuramı.....	17
3.4. Yüksek Spin Ve Alçak Spin.....	18
3.4.1. Geçiş Metalleri İçeren Kompleks İyonlarda Rengin Kökeni.....	19
3.5.Ligandlar.....	21
3.6.Aufbau İlkesi.....	22
3.7.Hund Kuralı.....	23
3.8. Moleküler Orbital Teorisi.....	23
3.8.1. AX _n Tipi Moleküllerde Molekül Orbital Enerji Diyagramları.....	24
4. EU İÇEREN KOMPLEKSLERİN MANYETİK ANALİZİ.....	26
4.1. Eu ⁺³ Kompleksleri İçin Manyetik Etkileşim Denklemlerinin Elde Edilmesi.....	30
4.2. Eu ⁺³ Merkezli Komplekslerin Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi.....	32
4.3. Manyetik Duygunluk Analizi.....	34
SONUÇ.....	41
KAYNAKLAR.....	42
ÖZGEÇMİŞ.....	44

TABLolar DİZİNİ

Tablo 4.1	DFT hesaplamaları sonucu komplekste oluşan bağ açıları ve bağ uzunlukları....	28
Tablo 4.2	Kompleksin hesaplanan HOMO, LUMO ve E_g değerleri.....	29
Tablo 4.3	Eu^{+3} merkezli moleküler yapıların arasındaki $\mu_{\text{eff}}-\lambda_J$ ilişkisini gösteren tablo..	33
Tablo 4.4	Eu^{+3} ait teorik ve komplekslere ait deneysel μ_{eff} değerleri ve hesaplanan spin-orbit coupling parametreleri (λ_{LS}).....	36



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Periyodik Tablo.....	3
Şekil 1.2 Lantanitlerin Kullanılma Oranları.....	5
Şekil 1.3 Europiyum	6
Şekil 2.1 Elektron spinlerinin ve yörünge hareketleri	8
Şekil 2.2 Domen Duvarı.....	10
Şekil 2.3 Histerisiz.....	11
Şekil 2.4 Manyetik alınganlık ve manyetik alan grafiği	11
Şekil 2.5 Ferromanyetik malzemede spinlerin yönelimi.....	12
Şekil 2.6 Antiferromanyetik malzemede spinlerin yönelimi	13
Şekil 2.7 Ferrimanyetik malzemelerde spinlerin yönelimi	13
Şekil 2.8 Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerisiz eğrileri	14
Şekil 3.1 d orbitallerinin eksenleri doğrultusunda uzaysal yönelimleri	17
Şekil 3.2 Oktohedral birleşiklerin ligand alan kuramına göre $10Dq$ 'ya etkisi	17
Şekil 3.3 Merkez atomu d^1 , d^2 , d^3 iyonları için elektron dizilişleri	18
Şekil 3.4 Merkezi atomu d^4 konfigürasyonuna sahip bir oktahedral için olası kristal alan konfigürasyonları: (a)Alçak spinli, (b)Yüksek spinli	19
Şekil 3.5 Oktahedral alanda t_{2g} ve e_g orbitallerinin enerji değişimi	20
Şekil 3.6 Spin tranfseri için gerekli enerji emilim rengi	20
Şekil 3.7 Elementlerin elektron dizilişlerinde izlenen orbitallerin enerji sırası	22
Şekil 3.7 Aseton'un MO Diyagramı	25
Şekil 4.1 Eu kompleksimizin geometrik yapısı	26
Şekil 4.2 $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3COCH_3$ moleküller yapısı	27
Şekil 4.3 $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3COCH_3$ kompleksinin geometrik optimizasyon yapılmış hali	27
Şekil 4.4 Kompleksin HOMO ve LUMO'su.....	29
Şekil 4.5 Labview programının çalışmasını gösteren ekran görüntüsü	34
Şekil 4.6 $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3COCH_3$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	37
Şekil 4.7 $[Eu]^{+3}$ iyonunun manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	37
Şekil 4.8 $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CH_2OH$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği	38
Şekil 4.9 $[Eu(NO_3)_3(2pb)_2]CH_3CN$ kompleksinin manyetik duyarlılık-sıcaklık grafiği...38	
Şekil 4.10 Tüm komplekslerin sahip olduğu μ_{eff} değerlerinin birlikte gösterimi	39
Şekil 4.11 Eu^{+3} komplekslerinin Spin orbit etkileşme değerlerinin manyetik duyarlılığa bağlı değişim grafiği.....	40

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

H	: Alan Şiddeti
M	: Magnetizasyon
μ_r	: Magnetik Geçirgenlik Katsayısı
χ	: Magnetik Alınganlık
μ_{eff}	: Efektif Manyetik Moment
λ_{LS}	: Spin-Orbit Etkileşim Değerleri



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FARKLI LİGANDLAR İÇEREN EU(III) KOMPLEKSLERİNİN MANYETİK ANALİZİ

MUSTAFA TANRIVERDİ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

44+VIII sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRİ

Evropiyum içeren $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ kompleksi ile bu komplekse iki farklı ligand daha eklenerek oluşturulan komplekslerinin magnetik davranışı nümerik olarak incelendi. Burada, magnetik özellikler, bağ uzunlukları, bağ açıları ve HUMO-LUMO enerji farkı DFT yaklaşımı ile hesaplanmıştır. HUMO-LUMO enerjilerine karşılık gelen elektron yük yoğunlukları üç boyutlu olarak ortaya konulmuştur. Ayrıca teorik olarak Eu^{+3} lantaniti içeren saf bileşikler için magnetik alınganlık değerleri teorik olarak ortaya konulmuştur. Labwiev 2017 programı kullanılarak spin orbit etkileşim değerleri hesaplanmış ve farklı spin orbit etkileşme değerleri için üç farklı komplekste magnetizasyon nümerik olarak literatüre sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Eu(III), DFT, Spin-Orbit

ABSTRACT

Master Thesis

MAGNETIC ANALYSIS OF EU (III) COMPLEXES WITH DIFFERENT LIGANDS

Mustafa TANRIVERDİ

Inonu University Natural Science Institute Physics Department

44+VIII page

2020

Supervisor: Prof. Dr. Ali BAYRİ

The magnetization of $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ together with two more different ligands is numerically calculated. For these three different complex the magnetization, bond lengths, bond angles and the HUMO-LUMO energy gap is theoretically estimated. The electronic charge density for HUMO-LUMO energy differences is displayed in three dimension. In addition to these calculations, the magnetization of Eu complex in a simple complex is also investigated. By using the Labwiev 2017 programe, the spin orbit coupling constant for three different complexes is calculated. Using these spin orbit coupling constants the magnetizations of these complexes are investigated theoretically too.

Keywords: Eu(III), DFT, Spin-Orbit

1. GİRİŞ

Periyodik tabloda lantan elementi ile başlayan ve evropiyum (Eu) elementini de içine alan, atom numaraları 57 ile başlayıp 71 ile biten 14 elementin bulunduğu gruba lantanitler grubu olarak adlandırılır. Geçiş metallerinin bir alt serisini oluşturarak toprakta ise çok az miktarda bulunurlar. Lantanitler yüksek teknoloji ürünlerindedir az miktarda kullanıldığında bile, performans etkisi çok yüksek düzeydedir (Şahiner, Arslan, Ergin, Akgök, 2017).

Lantanitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri 4f elektronlarıyla ilişkilidir. Lantanitlerde soldan sağa doğru ilerlerledikçe metallerin yarıçapları arasındaki fark küçülür. Bundan ötürü birbirine benzer özellikler gösterirler. Bu grupta bulunan elementlerin $(X)^{+3}$ değerlikli iyonlarının ligandlarla çevrilmiş kompleksleri fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine yakındır (Halefoğlu, Işık, 2018).

Lantanitlerin görünür bölge uv spektrumu oldukça komplekstir. Bunlar belirli bant yapısına sahiptirler. Lantanitler birçok optik ve manyetik uygulamaların odağındadırlar. Lantanitler dış çevreden çok az etkilenirler, magnetik momentleri yaklaşık olarak spin açısai momentum ve orbital açısai momentumların yaklaşık vektörel toplamından oluşur. Dolayısı ile manyetik açıdan bakıldığında geçiş elementlerine göre daha yüksek bir magnetizasyona sahip olacaktırlar. Bir kısmı yüksek sıcaklıklarda dahi manyetik momentlerini korurlar. Bundan dolayı teknolojik gelişmelerde ve bilimsel çalışmalarda birçok kullanım alanına sahiptirler (Özarslan, 2012). Europiyum lantanitler grubu içerisinde düşük erime seviyesi ve düşük yoğunluğu olan lantanittir. Reaktif bir metaldir. Genellikle $(X)^{+3}$ yükselgenme (oksidasyon) durumundadır, $(X)^{+3} + 3$ değerliğe sahip, yükseltgenme durumunda olan bileşikler oluşturur (İnan, 2017).

Evropiyumun en yaygın kullanımı da fosforesans özelliğiyle bağlantılıdır. Fosforesans özelliği olan maddeler, bünyelerine katılan enerjiyi anında geri veremezler. Flüoresans, enerji iletimindeki elektron spininde bir farklılık oluşturmamasından fosforesanstan ayrılır. Sonuç olarak, flüoresans hemen kaybolan ($< 10^{-5}$ sn) kısa süreli lüminesanstır(Clerc, Jewsbury, Mortimer,, Zeng, 1997). Buna istinaden fosforesans emilimleri ile alakalı elektron spinlerindeki bir değişme, ışımanın bitmesinden hemen sonra tespit edilir, ve belli bir zamana kadar devam eder. Bu zaman çoğunlukla saniyeler sürsede uzun ışımalara sebebiyet verir(Dönmez, Erkarlan, Karadeniz, 2017).

f-f geçişlerinde lantanit iyonları güçlü lüminans etkisi gösterir. Uygun şekilde tasarlanmış organik ligand kompleksi ile bu etki geliştirilebilir. Özellikle bilim adamları Eu^{+3} kompleksleri ile dar bant aralığı gösteren emisyon spektrumları, geniş stokes yönelimleri ve uzun ışıma bozunum sürelerinden ötürü bu elementlerin ilgi çekici optik özellikleri olduğunu söylemektedirler. (Bünzli, Jean Claude, 2005). Bu Özelliğinden dolayı Eu,; lazerler, flüoresan camı kuantum bellek yongası, , boyalar, oksit kaplama, optik monitörler, pullar, ince süper iletken alaşımlar, optoelektronik cihazlar, ince film uygulaması v.s. birçok alanda tercih edilmektedir (Mohamadau , Nonat, Hildebrandt, Charbonnière, 2016).

Moleküler manyetik sistemler teorik bilgilerin kuantum mekaniği ışığında gerçek sistemlere uygulanması ile son elli yılda iyi sonuçlar ortaya çıkarmıştır. Bu sistemlerin spintronik ve kuantum cihazlarında umut vaat ettikleri bilimsel çalışmalarda gün yüzüne çıkmaktadır (F L Gu, Liu, Mei, Jia, Zhang, Xue, 2019). Uygun metallere bağlanan ligantlar ve geometrik parametreler seçilerek tasarlanan moleküllerle yapılan teorik çalışmalar kısa sürede sonuç verdiği için tercih edilmektedir. Eu metallerin oluşturdukları komplekslerde sahip oldukları özellikler ligandlara göre değişiklikler gösterebilmektedir. Eu^{+3} değerlikli iyonlarının özellikleri son yıllarda bir hayli çalışılmıştır. Biz bu çalışmada Eu^{+3} iyonu ile oluşturulan $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2[\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Eu(III)Nitratt-2-(2-pyridyl)benzimidazole.Acetone) kompleksi Gaussian programı ile teorik olarak incelendi. Ayrıca kompleksin ve Eu^{+3} iyonunun spin orbit coupling değerleri teorik olarak hesaplanarak manyetik duygunluk analizi yapıldı.

1.1. Lantanitler

Periyodik tablo üzerinde skandiyumdan 3B grubu itriyuma, lantan, lütesyum arası aktinyum lavrensiyum dahil, elementleri içerir. Lantan ve beraberindeki 14 element lantanitler yada nadir toprak elementleri olarak bilinmektedirler.

Periodic Table of the Elements

The periodic table is organized into groups (columns) and periods (rows). The groups are labeled at the top: 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8A, 9A, 10A, 11A, 12A, 13A, 14A, 15A, 16A, 17A, 18A. The elements are color-coded by category: Alkali Metal (pink), Alkaline Earth (orange), Transition Metal (yellow), Semimetal (light green), Nonmetal (green), Basic Metal (blue), Halogen (light blue), Noble Gas (purple), Lanthanide (dark blue), and Actinide (dark purple).

Lanthanide Series

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lanthanum	Cerium	Praseodymium	Niodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium
138.905	140.115	140.908	144.24	144.913	150.36	151.966	157.25	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.967

Actinide Series

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lawrencium
227.028	232.038	231.036	238.029	237.048	244.064	243.061	247.070	247.070	251.080	254	257.095	258.1	259.101	262

Legend:

- Alkali Metal
- Alkaline Earth
- Transition Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- Basic Metal
- Halogen
- Noble Gas
- Lanthanide
- Actinide

© 2013 Todd Helmenstine
chemistry.about.com
toddmh.com

Şekil 1.1 Periyodik Tablo

Lantan grubu elementlerini Japonya teknolojinin ana yapısı, Amerika'daki bilim insanları ise teknolojinin metali şeklinde isimlendirilir. Lantan grubu elementleri dünyayı yüksek teknolojinin zirvesine taşımada önemli rol oynayacaktır, her şey elektronun minyatür hale gelmesinden geçmektedir. Yeşil enerjiden, ilaç endüstrisi, iletişim alanı ve ülkelerin güvenlik teknolojilerindeki teknolojilerde çığır açmaya imkan sağlayacaktır. Kimyasal element olarak on yedi element vardır, bunların on beş tanesi lantanit grubudur, bunlara ilaveten skandiyum ile itriyum bu gruba dahil edilmiştir. Bunun sebebi ise, bu iki element lantanit grubu ile aynı cevherleşim içinde bulunuyor olması ve kimyasal özelliklerinin benzer olmasıdır. Yeryüzünde bulunabilir elementler olmasına rağmen, bu sebeplerden dolayı nadir toprak elementleri olarak anılırlar. Nadir toprak elementleri minimum oranda kullanıldığı halde, kullanıldığı yapıda, üst düzey performans ve kalite imkanı sağlamaktadır. Güçlü kimyasal özellikleri ve 4f orbitallerindeki spin orbital etkileşimleri bu elementleri ayrıcalıklı kılmıştır. Mobil cihazlarda, uydularda, kısacası iletişim

alanında anten etkilerinden yararlanılmıştır, Ayrıca üretilecek cihazların ergonomik olarak tasarlanmasında önemli rol oynamaktadır.

Lantanitler, periyodik tablo daki sırası ile

- Lantan
- Seryum
- Prasedmiyum
- Neodimyum
- Prometyum
- Samaryum
- Evropiyum
- Gadolinyum
- Terbiyum
- Disprosyum
- Holmiyum
- Erbiyum
- Tulyum,
- İterbiyum
- Lütesyum elementleridir.

Kayaç yapıdaki lantanitler ise;

Karbonat, Oksit, Fosfat, Silikatlardır.

Nadir toprak elementleri iki gruba ayrılır ;

1. Hafif nadir toprak elementleri;

Lantan, praseodim, prometyum, samaryum, seryum hafif nadir elementleridir.

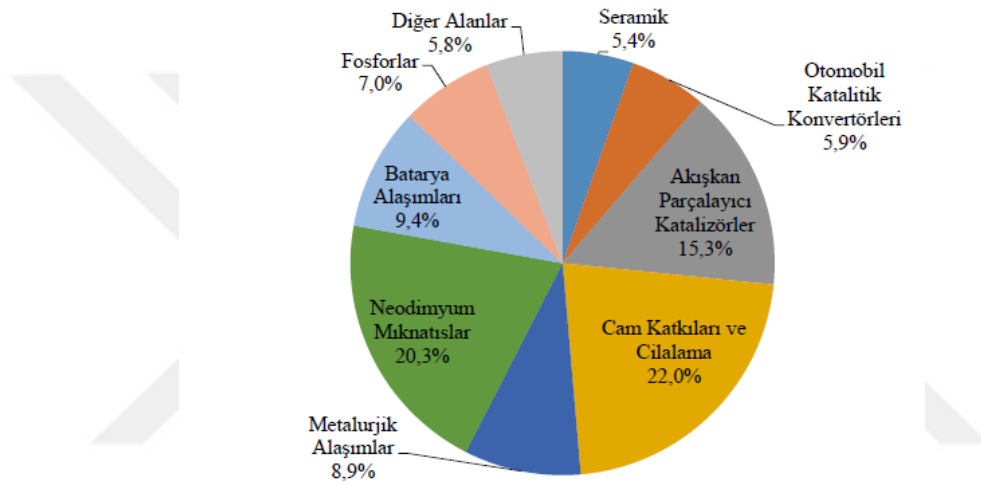
2. Ağır nadir toprak elementleri;

İtriyum, evropiyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lütesyum ağır nadir toprak elementleridir.

1.1.1. Nadir Toprak Elementleri'nin Kullanım Alanları

Nadir toprak elementleri orbitalleri tam dolu olmayan 4f elektronik konfigürasyonlarından, magnetik özellikleri sayesinde led yapımı, güçlü mıknatısların yapımı, anten etkileri sayesinde uydularda kullanımı dahi birçok alanda kullanımları vardır.

Nadir toprak elementleri, demirin ve çeliğin içindeki oksijen gibi sülfür gibi bazı elementleri uzaklaştırabilirler. Döküm demirde kullanıldığında ise, daha sağlam bir yapıya dönüşmektedir. Sc-Al, Nd-Mn, nadir toprak elementleri ile oluşan alaşımlar, oksitlenmeye, korozyona karşı daha dirençli hale gelmektedirler.



Şekil 1.2. Lantanitlerin Kullanılma Oranları

Nadir toprak elementler ;

- Yüksek sıcaklığa duyarlı olduğundan metal alaşımında yüksek kalite sağlar.
- Nadir toprak elementi ile, üretilen kompleks yapılar daha kararlıdır.
- Yüksek sıcaklık ve korozyona daha dayanıklıdır.
- Hafif malzemeler olup, teknolojik cihazlarda kullanımları oldukça yaygındır.

(Şahiner, Arslan, Ergin, Akgök, 2017)

Nadir toprak elementlerinin tıp alanında kullanımına da değinecek olursak eğer, görüntüleme cihazlarında güçlü magnetik özellikleri kullanılarak, emar cihazlarında kullanılırlar. Bu durum ise, hasta insanların tedavisini erken çözmede ve doğru tedavi uygulamada önemli rol oynar. Diş tedavi alanında implantlarda, yine kanser tedavisinde

kullanılan medikal ilaçlarda, lazer cihazlarda, insanların sağığına kavuşması için modern tıpta vazgeçilmezdirler.

1.2. Europiyum

1800 yıllarında saf hale getirilemeyen europiyum, adını Avrupa'dan almıştır. 1901 yılında Demarcay sayesinde keşfi yapılmıştır. Kırmızın ışığın kaynağı olan europiyum, birçok nadir toprak elementi bulunan minerallerde bulunuyordu. Fakat ayrıştırılamıyordu.

1960 yılında keşfi yapılan renkli televizyonların tüplerinde kullanılan kırmızı fosfor, içeriğinde bulunan evropiyum içerikli itriyum-ortavanadat o yıllarda büyük merak ve heyecan uyandırdı. Parlak kırmızı fosfor sayesinde televizyonlarda renkler daha canlı hale gelirken, artık europiyum televizyonlar için vazgeçilmez olmuştur. Fikir kaynağı ise Crookes'tir. İcat etmiş olduğu deşarj tüpü sayesinde televizyonların ve ekranların öncüsü olarak anılır.(www.makaleler.com)



Şekil 1.3. Europiyum

1.2.1. Europiyum'un Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

- Evropiyumun kimyasal sembolü “Eu”dur.
- Atom numarası 63'tür.

- Atom ağırlığı 151,96'dır.
- Atom yoğunluğu 5,24 gcm³'tür.
- Erime noktası 822° derecedir.
- Kaynama noktası 1529° derecedir.
- Nadir toprak elementleri arasında olan bir metaldir.
- Soğutulup ve sıkıştırıldığında süper iletken yapıya kavuşur.
- Şekil 1.3'de görüldüğü üzere gümüş beyaz bir görünümü vardır.
- Kristal yapısı ise vücut merkezli kübik kafes yapısıdır
- Orta derece sertliktedir. Sertliği kurşuna yakındır.
- Sünek metaldir.
- Lantanitler arasında düşük erime ve yoğunluğu sahiptir.
- Reaktif bir metaldir.
- Oksitlenmesi hava ve su ortamında oldukça kolaydır.
- Su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen gazı, hidroksit gazı açığa çıkar.
- Çözünmeleri ise; su, klorür, sülfat, nitrat, ve organik çözücülerdir.
- Metal halleri iki değerliklidir.
- Trivalent oluşları fosforesans özelliklerini etkin kılar
- Doğada saf halde bulunmazlar. Minerallerle bileşik haldedir.
- Minarel içeriğindeki evropiyum seviyesi binde iki seviyesindedir.
- Bazı radyoaktif izotoplarının yarılanma süreleri sırası ile Eu(150)'nin otuz yedi yıl, Eu(152)'nin on üç buçuk yıl, Eu(154)'ün ise yarılanma ömürleri sekiz buçuk yıldır.

1.2.2. Europiyum Uygulama Alanları

- Europiyum bileşikleri, katot ışınlı televizyonlara ait fosforlarda kullanılırlar.
- Nükleer reaktörlerde, ısı nötronları soğurması çok rahat olduğundan denetim çubuklarında kullanılırlar.
- Çeşitli magnetik ve elektronik aygıtların devrelerinde ve yapılarında bulunurlar.
- Europiyum ışık kaynağı olarak düşük enerjili ampül yapısına katıldığında, mavi ve kırmızı ışığı dengeleyerek daha doğal bir ışık verir.

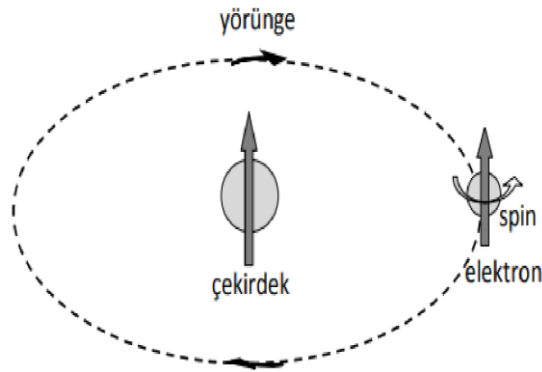
- Daha çok fosforesans özelliği kullanıldığından uygulamaları bu özelliğiyle ilişkilidir.

2.MANYETİZMA

2.1 Magnetik Özellikler

2.1.1 Magnetizmanın Temeli

Magnetizmanın kaynağını atomik düzeydeki yüklü parçacıkların hareketi oluşturur. Atomun yapı içeriği gereği, çekirdeğin etrafında yörüngesel daire hareketi yapan elektronlar ve spinlerden kaynaklı oluşan açısal momentumu ve magnetik momentlerden dolayı magnetik alan meydana gelir. Atomlarda elektron sayısı arttıkça herbir spin ve yörüngesel hareketten kaynaklı oluşan bütün momentlerin toplanması ile magnetik moment bulunur. Alt yörüngelerde çiftlenmiş spinler olduğundan magnetik momentleri sıfır olur, magnetik etki üst yörüngelerdeki çiftlenmemiş elektronlardan gelir. (Cullity, 2009).



Şekil 2.1 Elektron spinlerinin ve yörünge hareketleri.

Magnetik moment miktarı birim hacimde, magnetizasyon vektörü (M) olarak ifade edilir. İfadeye göre (H) alan şiddeti, (M) magnetizasyonuna sahip toplam magnetik akı yoğunluğu (B), eşitliği;

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (2.1)$$

Yapı içerisindeki magnetik özellikleri öğrenmek için, magnetik akı yoğunluğu ile yapıya uygulanan, alan şiddeti değişimi bize bu özellikleri verir. Birime etki eden magnetik alan şiddettinin, magnetik geçirgenlik özelliği μ , eşitlik 2.2’de verilir.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (2.2)$$

μ_r bağıl magnetik geçirgenlik katsayısı, manyetik geçirgenliğin, boşluktaki manyetik geçirgenliğe oranı ile bulunur.

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (2.3)$$

Magnetik alınganlık ifadesini de belirtirsek, magnetizasyonun (M), dışa alan şiddetine (H),

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.4)$$

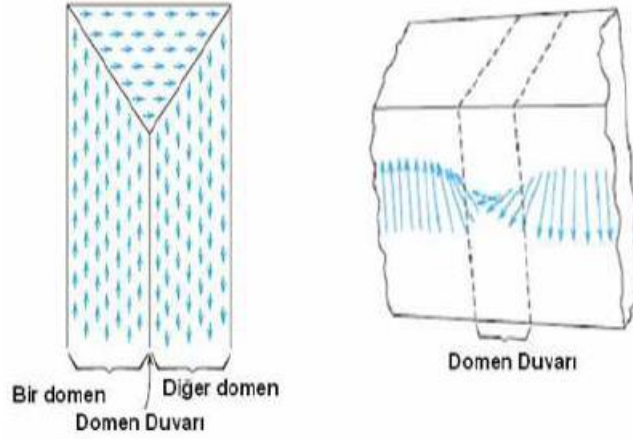
Burada manyetik alınganlık ifadesi ile magnetik geçirgenlik arasındaki bağlantıyı yazalım ;

$$\mu_r = 1 + 4\pi\chi \quad (2.5)$$

Görüyoruz ki, magnetik alan içindeki davranışlar bir yapının bize magnetik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu eşitliklere dayanarak magnetik alınganlığın $\chi \gg 1$ olması durumu bize malzemenin ferromanyetik olduğunu χ negatif olması ise; diamanyetik maddeler olduğunu göstermektedir.

2.2 Manyetik Domenler ve Domen Duvarları

Maddelerin, manyetik bölgeler olarak bilinen kısımları domenlerden oluşur. Ferromanyetik maddeler manyetik özelliklerini atomlarının taşıdığı elektronlarından kaynaklı oluşan manyetik momentten değil de, bu domen dediğimiz kısımlardan özelliklerini alırlar. Kısımlar tercihli bir yönde eşlenirken bu işlem eriyikten katıya geçiş sırasında meydana gelen katılaşma sürecinde oluşmaktadır. Bir domen içerisinde atom momentleri $10^{12} - 10^{18}$ civarında dizilidir. Kristal bir sistemde ortalama 106 domen bulunmaktadır. Dış bir manyetik alan uygulandığında ise, domenler kademeli olarak dönerler ve yönelimleri aynı yönde olur. Yönelen kısım sayısı arttıkça, manyetik alanda artar, manyetik doygunlağa ulaşım ise tüm domenler dizildiğinde gerçekleşir. Manyetik doygunluk gerçekleştiğinde ise, dış manyetik alan etkisi artık sıfırdır. (Vural, 2010)



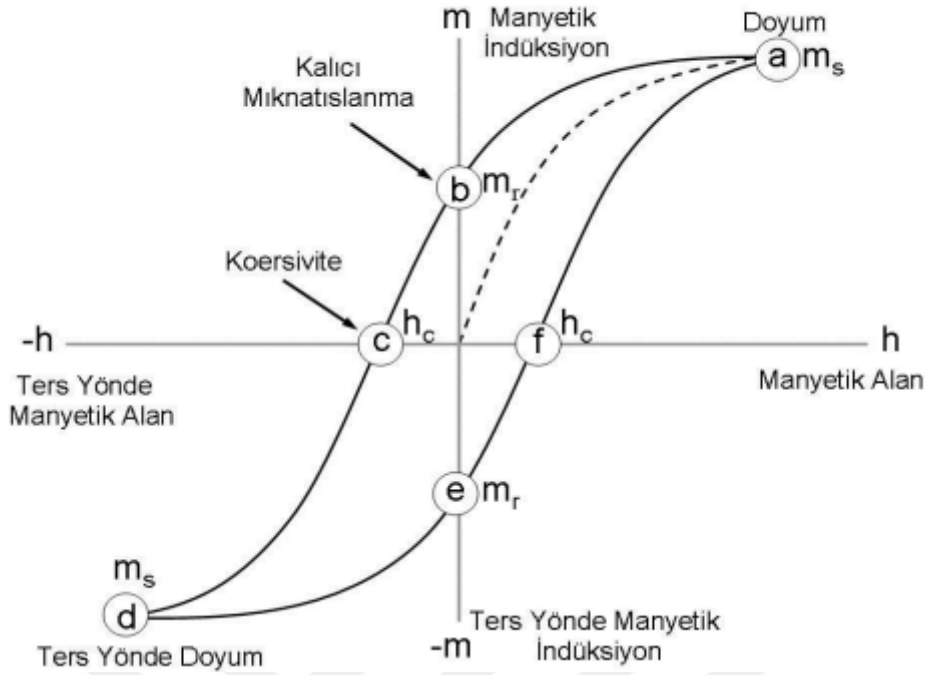
Şekil 2.2. Domen Duvarı

Domenler birbirinden domen duvarları ile ayrılır. Domen duvar enerjisi, kendi domenlerinden daha fazladır. Her maddeye özgü domen duvar enerjisi söz konusudur (Çöktüren, 2008 – Vural, 2010).

2.3 Histerisiz Çevrimi

Karakterizasyonu yapılacak ferromanyetik maddeler için histerisiz çevrimi kullanılır. Histerisiz çevrimi, maddeye özgü manyetik alan şiddeti (H) ve manyetik akı yoğunluğu (B) arasındaki ilişkiyi gösterir (Tacer, 2004).

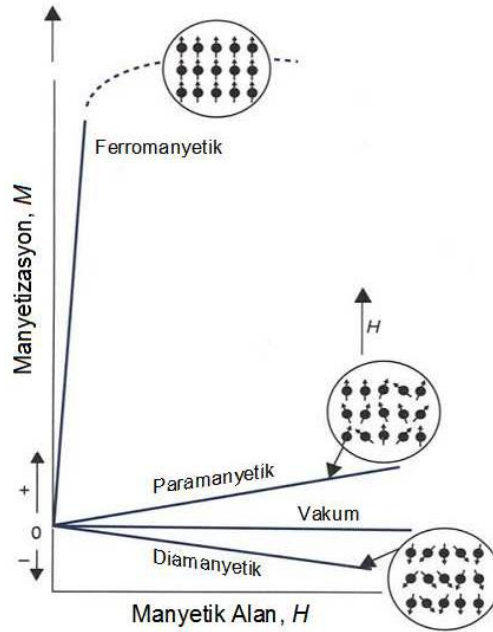
Magnetizmanın teknik açıdan başlangıç noktatası histerisiz döngüsüdür. Domenlerde kendiliğinden oluşan magnetizasyon, yapısal manyetik özellikler, yüzey yapıları, şekilleri gibi ferromanyetik maddelerin iç ve dış manyetik özelliklerini bir araya getirmektedir (Coey, 2010).



Şekil 2.3: Histerisiz çevrimi (Demirer, 2015)

2.4 Magnetizma Türleri

Magnetizma türleri maddelerin özelliklerine göre ikiye ayrılabilir. Bunlar, paramanyetizma ve diyamanyetizmadır.



Şekil 2.4 Manyetik alınganlık ve manyetik alan grafiği (Ohring, 1995)

2.4.1 Paramanyetizma

Magnetik alan içerisine konuldukları zaman magnetizasyonun en büyük olduğu bölgeye yönelimleri olan maddeler paramanyetik özellik gösterirler. Magnetik momentler, manyetik alan yönünde yönelirler (Bayri, 2020). Atom yapısındaki eşleşmemiş bu elektronların varlığı paramanyetik özellik ve yarı dolu orbitallere sahip atomlar içeren maddeler paramanyetiktir.

Paramanyetik maddelerde, spinlerin oluşturduğu manyetik moment yönleri dağınıktır. Bir dış manyetik alan uygulandığında ise tamamen bu magnetik momentler tam olarak magnetik alana yönelemezler ve mıknatıslar tarafından çekime uğrarlar (Çakır, 2006).

2.4.1.1 Ferromanyetizma

Kalıcı manyetik özellikleri olan maddelere ferromanyetik maddeler denir. Kalıcı manyetik özelliklerinin var olma sebebi atomik yapıda büyük magnetik momente sahip olmaları ve magnetik moment vektörlerinin birbirlerine paralel olmasıdır. Ferromanyetik madde Şekil 2.5’de görüldüğü üzere magnetik moment vektörleri birbirine paralel yapıda ve aynı yönlüdür. (Çakır, 2006)



Şekil 2.5 : Ferromanyetik malzemede spinlerin yönelimi

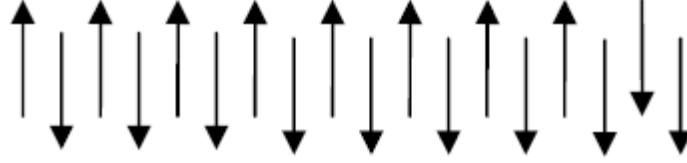
Dış bir magnetik alana sokulan, ferromanyetik maddeler magnetik momentleri yönelimleri düzenli hale gelir, kuvvetli magnetik alan oluştururlar (Vural, 2010).

2.4.1.2 Antiferromanyetizma

Atomların manyetik momentleri komşu elektronların spinleri ile zıt yönde dizilirse bu madde antiferromanyetik maddedir. Atomlar net bir magnetik momente sahiptirler. Bu magnetik momentler ise paraleldir fakat birbirlerini yok edecek şekilde zıt yönlüdür.

Neél sıcaklığına ulaştığında ise malzeme antiferromanyetikliğini kaybeder, ve paramanyetik yapıya dönüşür. Şekil 2.6’ da görüleceği üzere manyetik moment vektörleri yönlerinden dolayı birbirlerini yok ettiği görülmektedir.

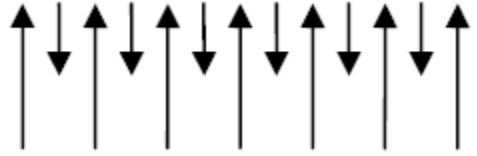
(Coey, 2010 – Çakır,2006)



Şekil 2.6. Antiferromanyetik malzemede spinlerin yönelimi

2.4.1.3 Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik bir özellik gösteren malzelerde, manyetik momentler Şekil 2.7 ‘deki gibi zıt yönlü fakat aynı yönde olan magnetik momentler ile zıt yönde olan magnetik momentler birbirlerine eşit değildir. Birleşke magnetik moment ise, birbirlerine zıt olan bu magnetik vektörlerin arasındaki farka eşittir. (Coey, 2010 – Çakır,2006)



Şekil 2.7 Ferrimanyetik malzemelerde spinlerin yönelimi

2.4.2 Diyamanyetizma

Diyamanyetik maddeler bir magnetik alana konulduklarında magnetizasyonun en küçük olduğu alana doğru yönelimleri söz konusudur (Bayri, 2020). Diyamanyetik malzemelerin, açısal momentumları sıfır olacak şekilde tam dolu çiftlenmiş orbitallere sahip atom yapılarında görülür.

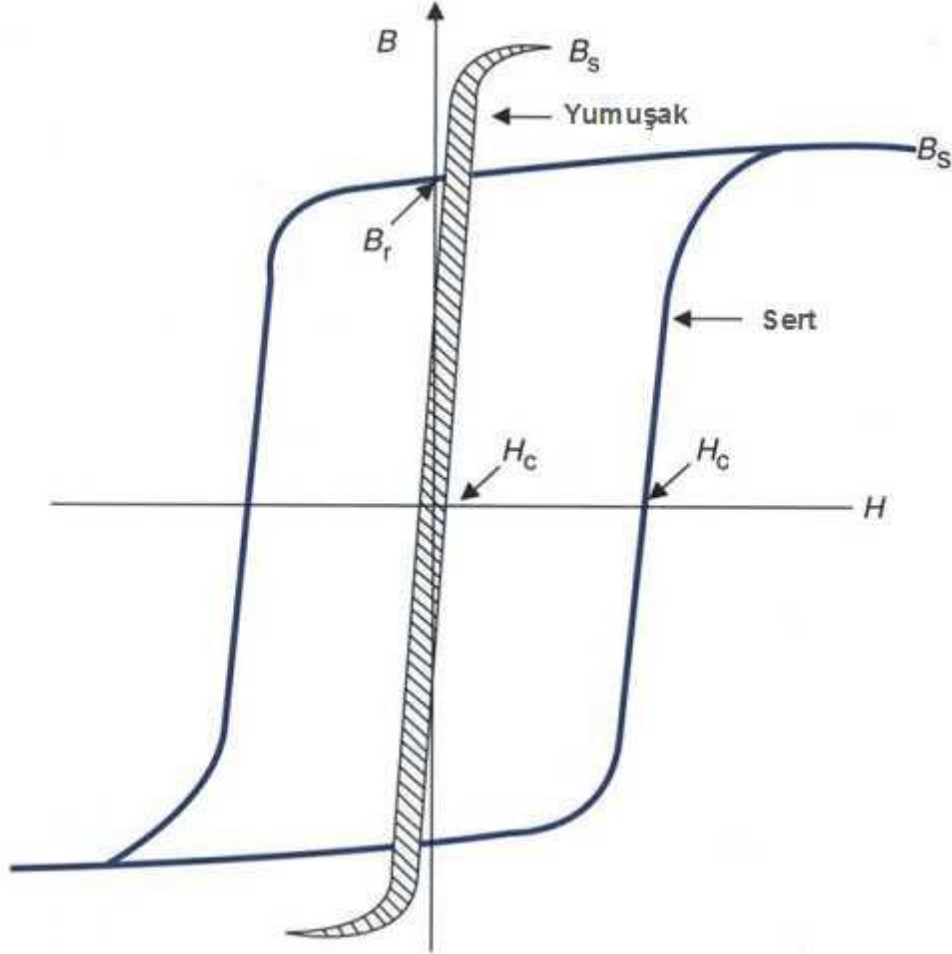
Manyetik alınganlıkları negetiftir, Hidrojen, Helyum, Soygazlar diyamanyetikdir. Hidrojendeki durum bir tane çiftlenmemiş elektronu olmasına rağmen diyamanyetik olmasının sebebi elektronun spin açısal momentumunun olmasıdır (Çakır, 2006).

2.5. Magnetik Malzemeler

Magnetik malzemeler ikiye ayrılır;

- Yumuşak magnetik malzemeler
- Sert magnetik malzemeler.

Şekil 2.8' de görülen histerisiz eğrilerinde sert ve yumuşak malzemeler gösterilmiştir. (Ohring, 1995 - Soshin, 2009)



Şekil 2.8. Sert ve yumuşak manyetik malzemelerin histerisiz eğrileri

2.5.1 Yumuşak Magnetik Maddeler

- Demanyetizasyonu ve manyetizasyonu kolaydır.
- Koersiviteleri düşüktür,
- Geçirgenlik değeri yüksektir.
- Histerisiz eğrisi dar ve B (magnetik akı yoğunluğu) değeri yüksektir.
- Malzeme boyutları küçültülebilirdir.

- Örnek olarak; demir ve ferromanyetik alaşımlar, demir nikel, demir silisyum alaşımları.

2.5.2 Sert Magnetik Maddeler

- Magnetizasyonu zordur.
- Magnetiklikleri kaybolmaz.
- Histerisiz eğrileri, uzun ve geniştir.
- Koersivite yüksek, geçirgenlik düşüktür.
- Curie sıcaklık değerleri düşüktür.
- Küçültme zordur. Neodmiyum, Bor, demir mıknatıslar örnek verilebilir. (Ünal, 2011)



3. KOORDİNASYON BİLEŞİKLERİ (KOMPLEKSLER)

3.1 Kristal Alan Kuramı

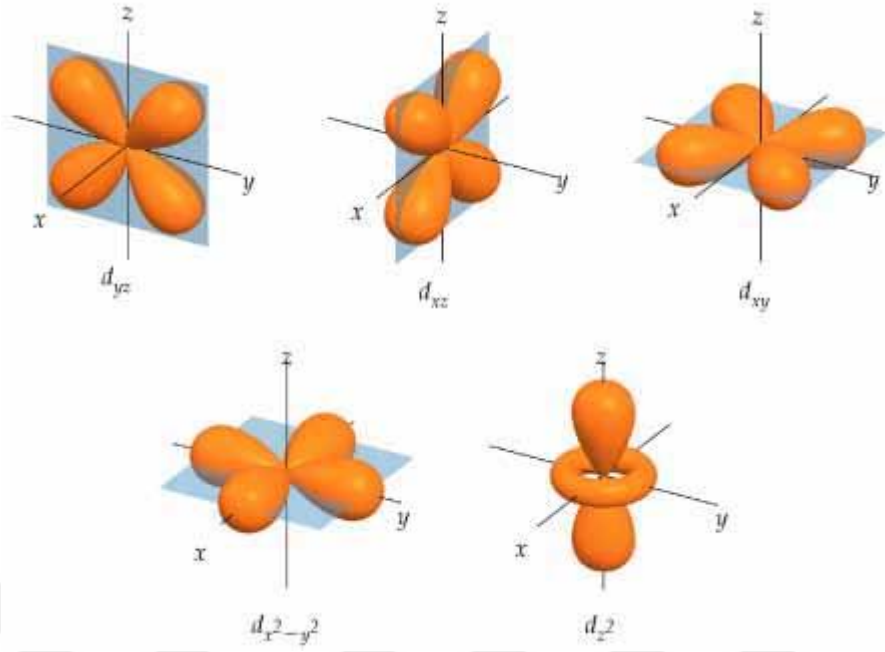
Pauling'in değerlik bağ kuramı oluşturduğu dönemde H.Bethe ise 1929'da Kristal alan kuramını öne sürmüştür. Bu kuramda ligandlar, eksi yüklü nokta şeklinde olarak düşünülmektedir. Ligandlar ile merkez atom arasında etkileşim olayı sadece elektrostatik bir etkileşimdir. Bu nedenle bazı bilim insanları kurama elektrostatik alan kuramı demişlerdir. Kristal alan kuramını geliştiren bilim insanlardan biri ise J.H.Van Vleck'tir (1932). Elektrostatik etkileşim yanında kovalent etkileşimde yer verilerek geliştirilen kuram ise Ligand Alan Kuramıdır. Van Vleck 1935 yılında, Değerlik Bağı Kuramı ve Kristal Alan kuramını ise daha kapsamlı bir kuramın birer parçası olarak değerlendirmiştir.

Kristal alan kuramı 1950 yılına kadar gerekli önemi görmemiştir. Bu süre içinde, kimyacıların o zaman ilgilendikleri sorulanları açıklayan, Değerlik Bağı kuramı geçerliğini yitirmemiştir. Koordinasyon bileşiklerinin incelenen yapısal ve spektroskopik özelliklerini açıklamak için bilim adamları kristal alan kuramı kullanılmaya başlanmıştır. Dayandığı fiziksel temellerin temeli olmadığı halde, kristal alan kuramı birçok deneysel veriyi açıklayabilmiştir. Bu gün ise kristal alan kuramı koordinasyon birleşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamak için kullanılmaktadır. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için, daha gelişmiş molekül orbital kuramına gerek duyulmaktadır.

Kristal alan kuramında ligand yapısından gelen etki dikkate alınmaz. Negatif nokta yük olarak değerlendirilirler. Merkez atomun, d orbitallerindeki elektronların, ligandı yani negatif noktasal yükü itmesi bize d orbitallerinin bağıl enerji değerini verir.(Tunalı, Özkar, 1999)

3.2 Uzaydaki Yönelim Ve Dejenere Hal

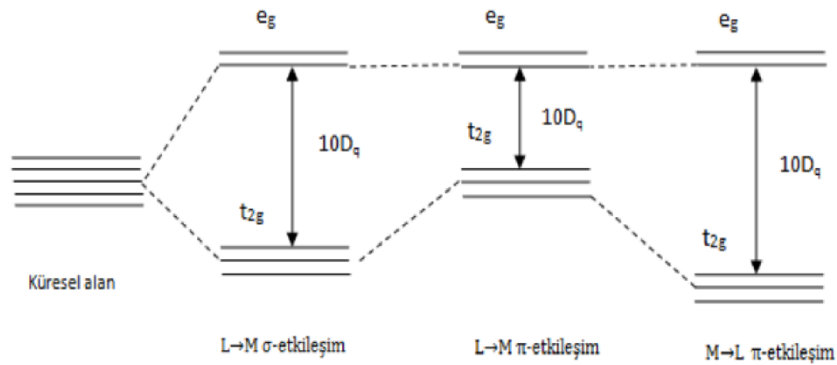
Geçiş metal kompleks merkezlerindeki metal atomun d yörüngesinin orbitallerini doğrudan etkilemektedir. Çünkü, bir kompleks oluşumda 4f deki elektronlar tüm sistem tarafından paylaşılabileceğinden d yörüngesi orbitalleri doğrudan çevre ile etkileşim durumundadır. Dolayısıyla d yörüngelerinin değişik geometrileri ne kadar etkilenebileceği ortaya konulmalıdır. O halde öncelikle d yörüngelerinin orbitallerinin uzaysal yönelimleri göz önüne alındığında, geometrilerinin bunlar üzerine etkisi tam olarak ortaya konulması gerekmektedir. Aşağıdaki Şekil 3.1'de d yörünge orbitallerinin uzaysal dağılımı gösterilmiştir. Kristal alan kuramında ise göz önüne alınan en önemli ayrıntı d orbitallerinin uzaydaki yönelimleridir.



Şekil 3.1 d orbitallerinin eksenleri doğrultusunda uzaysal yönelimleri

3.3. Ligand Alan Kuramı

Ligand alanı kuramı, kristal alan kuramından merkez atomun d orbital etkileşimlerini alırken, molekül orbital teorisinden metal ligand etkileşimleri ile kovalent karakter hesaba katılarak d orbitallerinin dejeneresinden kaynaklı $e_g - t_{2g}$ farkı olan, $10Dq$ büyüklüğü öngörülür.

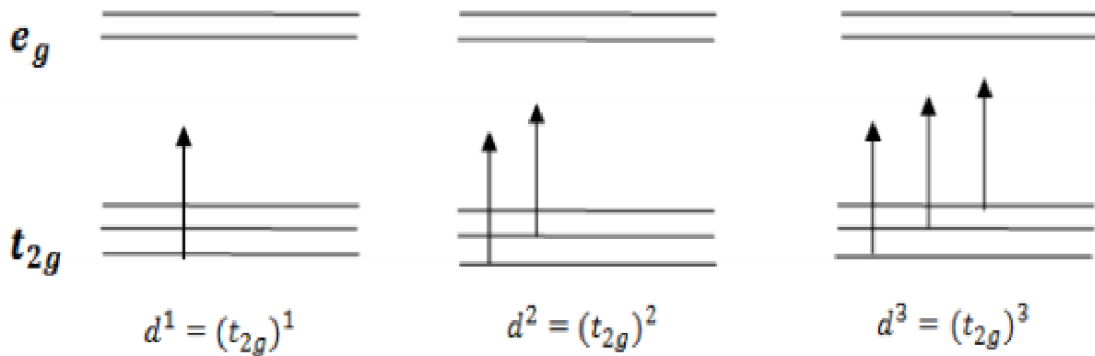


Şekil 3.2. Oktohedral birleşiklerin ligand alan kuramına göre $10Dq$ 'ya etkisi

Şekil (3,2)' de görüldüğü üzere oktahedral olan birleşikte kristal alan, dejenere enerjisi π verici ligandlarda en alçak, π alıcı ligandlardaysa en yüksek değeri alır. e_g orbitallerinde ligand türü enerji düzeyi için bağımsızken, t_{2g} orbitalleride enerji seviyesi önemli ölçüde farklılaşır. Ligand alan, kristal alan kuramından ayrı olarak metal ligand etkileşmesinde kısmi olarak kovalent karakterde olduğu öne sürülür. Kovalent karakterdeki, merkez atomdaki d yörünge orbital ve ligand orbitallerin örtüşmesi nedeninden kaynaklanır. Örtüşmenin elbetteki tek sonucu olarak, birleşikteki d yörünge orbitali serbest merkez atomundan büyük hacimlidir.(Erboz, 2016)

3.4. Yüksek Spin Ve Alçak Spin

d yörünge orbitallerindeki yarıılma sonucu oluşan enerji düzeylerine elektron yerleştirildiğinde elde edilen konfigürasyonlara ise kristal alan konfigürasyonu denir. Merkezi atomları d^1 , d^2 ve d^3 konfigürasyona sahip oktahedral kompleksin kristal alan konfigürasyonu, sırasıyla, $(t_{2g})^1$, $(t_{2g})^2$ ve $(t_{2g})^3$ tür.

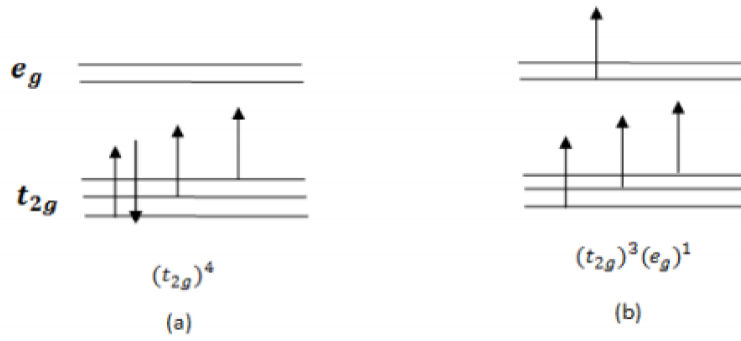


Şekil 3.3. Merkez atomu d^1 , d^2 , d^3 iyonları için elektron dizilişleri

Merkezi atomu d^4 konfigürasyonuna ait bir oktahedral birleşik için kristal alan için iki konfigürasyon vardır. İlk üç elektron Hund kuralı gereğince t_{2g} orbitallerinin birine yerleşir. Dördüncü elektron içinde iki olasılık vardır. Bu elektron t_{2g} orbitallerinden birine ters spinli ikinci elektron olarak yerleşebilir veya e_g düzeyinde boş olan orbitallerden birine yerleşebilir. İlki için $(t_{2g})^4$, ikincisi için ise $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ konfigürasyonuna gidilir. Atomdan, en düşük enerjili elektron dizilişine sahip olması kararlı olması beklenir. Bir orbitalde ikinci elektron yerleşmiş ise bu olay enerji gerektiren bir olaydır. Bu durumdaki enerjiye elektronların çiftlenme enerjisi denir. P ile gösterimi yapılır. Oktahedral iyonunda bir elektron, e_g orbitalleri arasından biri yerine t_{2g} orbitalleri içerisinde birine yerleşmekle birlikte iyonun

enerjisini $10Dq$ kadar azaltmış olur. Kazanılan bu enerji elektronun çiftlenimi için gereken P enerjisinden daha fazla ise, dördüncü elektron ise daha düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birisine, ikinci elektron olarak girer, aksi durumda yüksek enerjili e_g orbitalleri içerisinde kalır. Dolayısı ile elektron iki durumdada hangisine yerleşeceği dejenere enerjisinin çiftlenim enerjisi bağlı enerji değerini belirler.

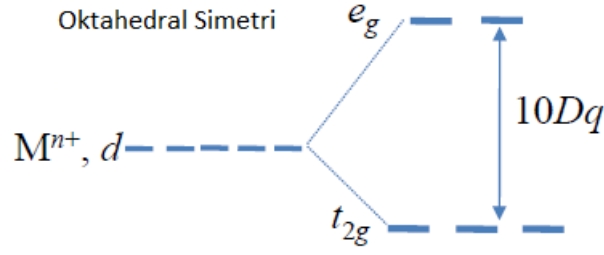
$10Dq > P$ olması durumunda dördüncü elektron daha düşük enerjili t_{2g} orbitallerinin birisine yerleşmesine kuvvetli alan denir. Elektronların çiftlenimi nedeni ile, çiftlenmemiş tek elektronlarında sayısı az olacağından bu durum ise alçak spin olarak da adlandırılır. (Atkins, 1996)



Şekil 3.4. Merkezi atomu $d4$ konfigürasyonuna sahip bir oktahedral için olası kristal alan konfigürasyonları: (a)Alçak spinli, (b)Yüksek spinli.

3.4.1. Geçiş Metalleri İçeren Kompleks İyonlarda Rengin Kökeni

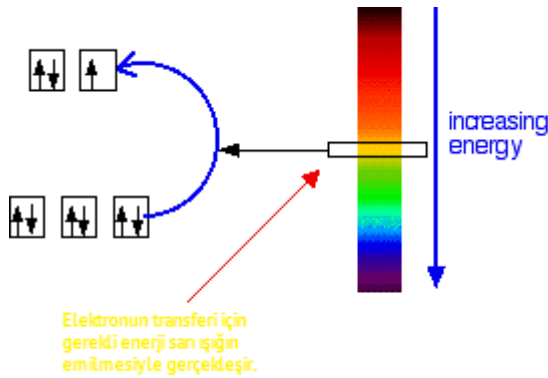
Eğer d orbitalleri tam dolu değilse, daha düşük enerjide olan hareketli bir elektron uygun bir foton soğurduğunda daha yüksek enerjili bir duruma geçebilir. Bu geçiş birtek d orbitallerinde değil, ligandan metale, metalden liganda olabilir. Tüm bu geçişler de genellikle görünür bölge de olduğundan çoğu kompleksin renklerinin meydana gelmesi bu geçişlerdir. Dejenereleşimin bozulmasının asıl nedeni tamamen elektrostatik etkileşimlerdir. Oktahedral bir ortamda d yörüngelerini inceleyelim;



Şekil 3.5. Oktahedral alanda t_{2g} ve e_g orbitallerinin enerji değişimi

Elektronlar yarı dolu d yörüngesindeki orbitallere yerleşirken serbest iyonla göre farklılık gösterebilecektir. Biraz önce bahsettiğimiz gibi iki enerji seviyesindeki farka göre Hund kuralı işlemeycek sapmalar gözlemlenecektir. Bu durum en fazla d^4 - d^7 elektronu içeren metalaller için karşılaşılan bir olaydır. Bu olaydan önce biraz da birleşiklerin renk durumlarını inceleyelim. Bilindiği üzere Ti^{+3} iyonu d orbitalinde d^1 elektronuna sahiptir. Oktahedral bir alan için bu tek elektron t_{2g} orbitaline yerleşecektir. Burada t_{2g} ve e_g enerji aralığına uyan elektromanyetik ışık, sistem tarafından soğrulursa t_{2g} 'deki elektron e_g orbitallerine hareket etmeye başlayacaktır. Böyle bir yapı üzerine beyaz ışık gönderildiğinde genellikle ışık prizmasındaki bu bölgeye denk gelen frekans soğrulacağı için beyaz ışık artık yansıtılamayacaktır. Bundan dolayı böyle bir bileşiğin rengi soğrulan kısmın dışındakilerinin bileşimi olan yeni bir renk ile gözlenecektir. Renkli gözükmesinin ana nedeni ligand-metal yada metal-ligand yük transferinden kaynaklıdır. Bu enerji farkından kaynaklı görünür bölgeye karşılık gelen ve gözümüzün bu bileşikler başka renkte görmemizin nedeni budur.

Kompleks yapıda d yörüngelerindeki enerji boşluğunun sarı ışığın enerji değerine denk geldiğini varsayalım



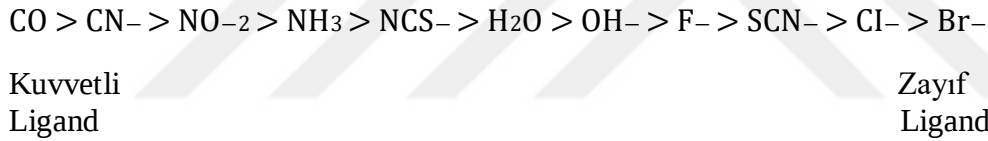
Şekil 3.6. Spin transferi için gerekli enerji emilim rengi

Sarı ışık emilecektir çünkü enerjisi elektronun transferinde kullanılacaktır. Gözümüz kompleksi mor olarak görecektir.

3.5. Ligandlar

Kompleksteki ligand çeşitleri ve sayısı bu ligandların merkez atoma geliş açısı Δ_o enerjisini farklılaştırır. Ligandlarda, kristal alan dejenere katkıları yönünden karşılaştırılmaları büyük oranda spektroskopik verilere dayanmaktadır. Kristal alan dejenere enerjisini kompleksin soğurma spektrumları ile ölçülebilir. Ligandların kuvveti, sebep olunan kristal alan dejenere enerjisinin kuvveti ile söylenebilir. Ligandlar kristal alan dejenereye katkıları yönünden karşılaştırıldıkları seriye spektrokimyasal seri olarak adlandırılır (<http://euniversity.nku.edu.tr>).

Kompleksin geometrisi, metal sabit olur ise yapıda oluşan ligand alan sıralaması aşağıdaki gibidir.



Ligandlar, t_{2g} ve e_g düzeyleri arasındaki $10Dq$ enerji farkının değerine göre kuvvetli alan veya zayıf alan ligand olarak ikiye ayrılır. Ligandlardaki bu durum t_{2g} ve e_g arasındaki $10Dq$ enerji farkı büyükse kuvvetli ligand alan, küçük ise zayıf alan ligandları denir (Bıyık, 2006).

Kristal alan dejenere enerjisi artıyor ise kompleksin karedüzlem geometrilili bir yapı olma yatkınlığını artırır. Artmakta olan kristal alan yarıma dejenere değerlerine göre kompleks geometrisi sıralaması şöyledir:

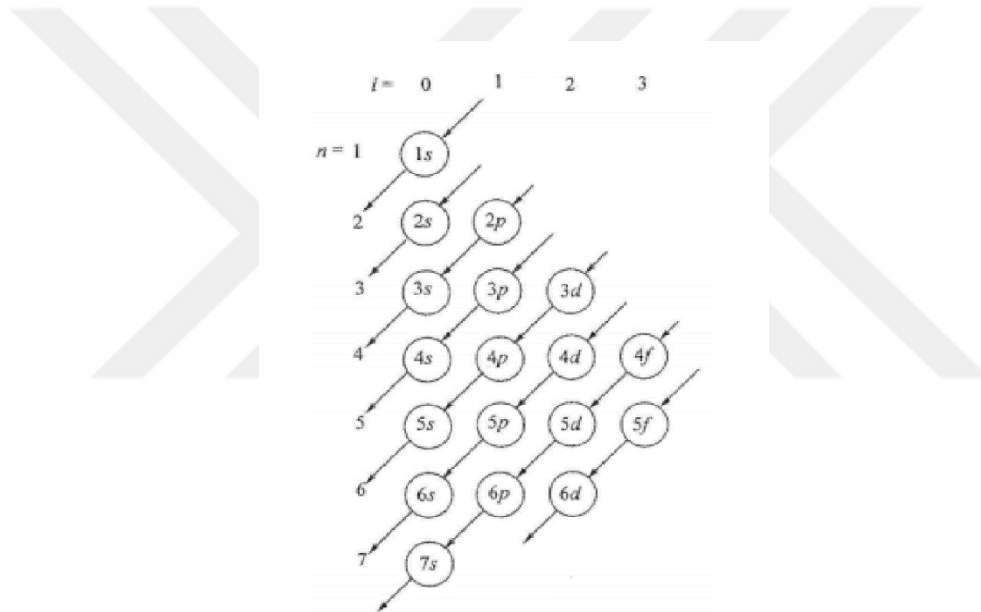


“Yükseltgenme basamağı büyük merkez atomları, ikinci ve üçüncü sıra geçiş elementleri (3d orbitalinden daha büyük hacimli olan 4d ve 5d orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve daha büyük kristal alan yarıma enerjisi değerleri ele geçer) ve kuvvetli alan ligandları karedüzlem kompleksler vermeye daha yatkın hale gelir”.

(<http://euniverte.nku.edu.tr>).

3.6. Aufbau İlkesi

Temel halde bulunan atomların elektron dizilimi yazılırken, elektronlar ilgili atomun orbitallerine en düşük enerji seviyesindeki orbitale yerleşerek başlar. Bu durumda atom en kararlı hale gelir. Elektronik konfigürasyon dizilimi yapılırken orbitallerin Aufbau sırasına göre enerji sıralaması yapılır. Bu sıralama yapılırken kuantum sayı değerleri kullanılır.



Şekil 3.7. Elementlerin elektron dizilişlerinde izlenen orbitallerin enerji sırası

Elementlerin elektron yerleştirilmeleri yapılırken orbitallerin Şekil 3.7’de verilen sıralama uygulanır. Temel halde bulunan bir atomdaki elektron, en düşük enerjiye sahip orbitale yerleşir. Bu orbitalin ise spin orbital kuantum sayısı, $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ olabilir. Bu iki spin orbitallere yaklaşık olarak eşit olarak dağıldığı söylenebilir. Hidrojen atomunun elektron dizilişi $1s^1$ ’dir. Görüleceği üzere bir alt kabuk içerisindeki elektron sayısı alt kabuk sembolü üstüne yazılan rakamla belirtilir. Helyum atomunda ise ikinci elektron 1s orbitaline karşıt spinli olarak girer ve Helyum atomu için elektron dizilişi $1s^2$ ’dir. Pauli dışarlama ilkesine göre zıt spinli olarak yerleşir. Pauli dışarlama ilkesine göre, bir atomdaki her elektron için, tek bir kuantum seti mümkündür. Lityum ve Berilyum atomlarında ise benzer olarak 2s

orbitaline yerleşir. Berilyumdan sonra gelen Bor atomu ise beşinci elektron 2p orbitallerinden boş olana yerleşir. 2p alt kabuğunda olan 2px, 2py, 2pz üç tane eş enerjili orbital vardır, bu elektron bu eşenerjili orbitallerden hangisinde olduğu bilinemez. Bor'un elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Karbon içinse Bor elementindeki dizilime bir elektron daha eklenir. Eklenen bu elektron için iki durum söz konusudur. Birincisi, 2p orbitallerindeki tek elektronla çift olur veya boş 2p orbitallerinden birine paralel spinli olarak yerleşir. Bu iki durum ancak Hund kuralı ile belirlenir.

3.7 Hund Kuralı

Elektronlar, bir alt kabukta yer alan eşenerjili orbitallere girerken paralel spinli olacak şekilde ve elektron sayısının maksimum olması gerekmektedir. Paralel spinli derken, tek elektronların spinlerinin yönlüdür, hepsinin spin kuantum sayıları aynı işaretli olduğunu belirtmek için kullanılır. Hund kuralının temeli; elektronlar yüklü tanecikler olduğundan birbirlerini iterler ve aynı yerde bulunmak istemezler. Çünkü elektronların aynı orbital içerisinde bir arada bulunması bir çiftlenme enerjisini gerektirir. Bu enerji de yapıyı kararsızlaştırır. Gelecek olan elektron, sistemi kararlı hale getirecek alternatife yerleşir. Bundan dolayı Karbon atomunun altıncı elektronu, beşinci elektronun girdiği bir p orbitalindeki elektronu çiftlemektense, yerine başka bir p orbitaline girer paralel spinli olarak yerleşir. Ek olarak bir elektron daha eklenirse, yarı dolu olan orbitallerden birine karşıt spinli olarak yerleşir. Bütün bu elementler için elektron dağılımları burada ifade edildiği gibi Aufbau sırasına göre yapılır, ve bu sıralama deneysel verilere uygunluk gösterir. Ancak deney verilerine aykırı bazı durumlar da söz konusudur.

3.8. Moleküler Orbital Teorisi

Kimyasal bağlanma ve bu bağlanma neticesinde oluşan kimyasal türlerin, gözlenen özellikleri sunmada kuantum mekaniğine dayalı yaklaşımlardan bir tanesinde Molekül Orbital yaklaşımıdır. Moleküler orbital teorisi, yalnız atomlar arasındaki bağları değil yapıdaki moleküllerin çekirdeklerdeki hareketlerini inceler (Daintith, 2004).

Moleküler orbital teorisine göre, molekül içindeki atom orbitalleri etkileşerek özelliklerini yitirir ve moleküle özgü yeni orbital yapısı oluşturur. Moleküler orbitaller olarak isimlendirilen bu orbitaller, atomik orbitallerin doğrusal birleşiminden oluşurlar.

Molekölün elektronları bu orbitallerde yer alır ve molekülün tamamına ait olduğu kabul edilir (Ölmez ve Yılmaz, 2004, Kaya, 2008).

Molekül orbital teoreminde, atom çekirdekleri denge konumdayken atom orbitalleri oluşumu varsayılır. Molekül orbitalleri, dalga fonksiyonları ile tanımlanabilir, enerji değerleri ve şekilleri farklılaşabilir. Molekül orbitallerinin sayısı, kendilerini oluşturan atom orbitallerinin sayısına eşittir. Atom orbitallerinin elektron dizilişi için Pauli ilkesi ve Hund kuralı, elektronların molekül orbitallerine dağılımı için de uygulanır.

Elektronlar ilk olarak en düşük enerjiye sahip molekül orbitaline yerleşir. Eş enerjili molekül orbitalleri var ise önce elektronlar bunlara paralel spinli olarak teker teker dolar. Atom orbitallerinin s, p, d ve f ile adlandırılırlar benzer şekilde, molekül orbitalleri de σ , π , δ ,... ile gösterilir (Özkar, Tunalı, 1999).

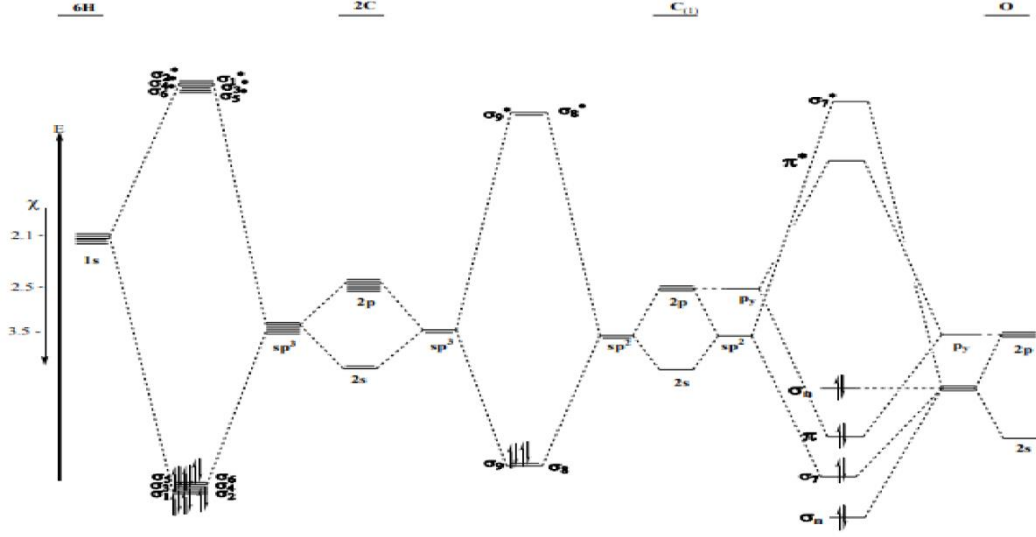
3.8.1. AX_n Tipi Moleküllerde Molekül Orbital Enerji Diyagramları

AX_n tipi moleküllerde, önce X atom orbitallerinden simetri uyumlu grup orbitalleri oluşturulur. Merkezi atomun değerlik orbitallerinin simetri türleri, karakter tablolarından bulunur. Aynı simetriden ve enerjileri birbirine yakın grup orbitali ile merkezi atomun orbitali etkileşerek bağ ve karşıbağ molekül orbitalleri elde edilir. Simetri uyumlu doğrusal birleşimlerin elde edilmesinde şu aşamalar takip edilir;

1. Molekülün simetri nokta grubu elde edilir.
2. AX_n tipi moleküllerde X atom orbitalleri için gereken indirgenebilir gösterim elde edilir. Bu gösterimler gerekli bağıntılarla yerine konularak indirgenemez gösterimlere indirgenir. Burada elde edilen simetri türleri, grup orbitallerinin simetrileridir.
3. X atomlarının orbitalleri için orbitaldeki değişim çizelgesi oluşturulur. Simetri işlemi ile hangi orbitale dönüştüğü belirtilir.
4. İndirgenemez gösterimlerin her biri orbital için değişim çizelgesinin her satırı ile çarpılır, satırdaki çarpımlar ile toplanır. Bu toplam durum simetri uyumlu doğrusal bileşimdir.

5. Simetri uyumlu doğrusal bileşimlerine normalizasyon ve ortagonallik koşulu uygulanır.

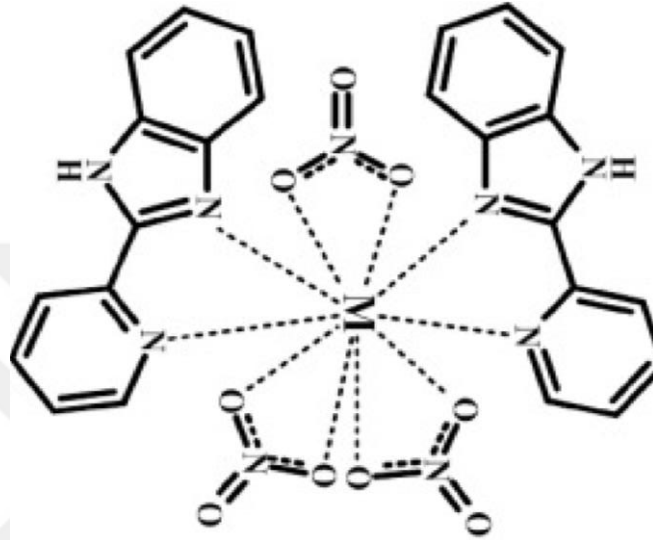
Bu maddelerin hepsi sırayla uygulandıktan sonra AX_n tipi ve çok atomlu karmaşık yapıların MO diyagramları çizilebilir (Ölmez, Yılmaz, 2004, Kaya, 2008).



Şekil 3.7. Aseton'un MO Diyagramı

4. EU İÇEREN KOMPLEKSLERİN MANYETİK ANALİZİ

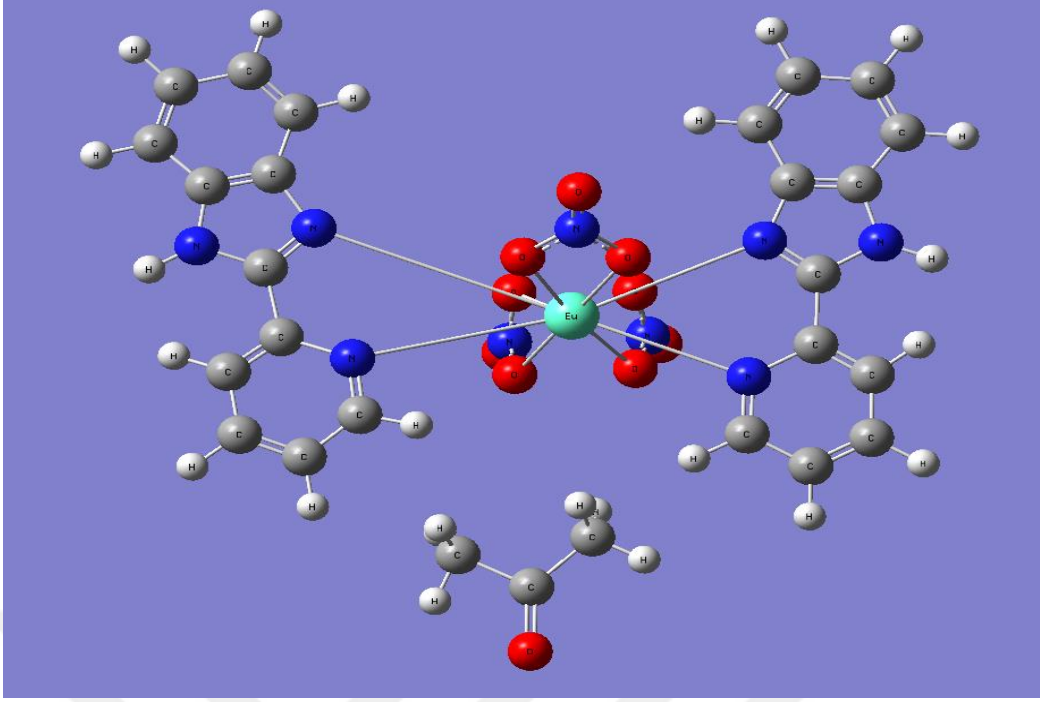
[Eu(NO₃)₃ (2 pb)₂],CH₃CN , [Eu(NO₃)₃ (2 pb)₂],CH₃COCH₃, [Eu(NO₃)₃ (2 pb)₂],CH₃CH₂OH İnönü Üniversitesi, Piri Reis Teorik Laboratuarında, sıfırdan molekül çizimini Gauswiev 05 programında gerçekleştirdik. Daha sonra uygun bir baz seti belirlerleyek geometrik optimizasyonu Gaussian 09'da gerçekleştirdik. Ve üç boyutlu optimize edilmiş kararlı yapıyı gözlemlemiş olduk.



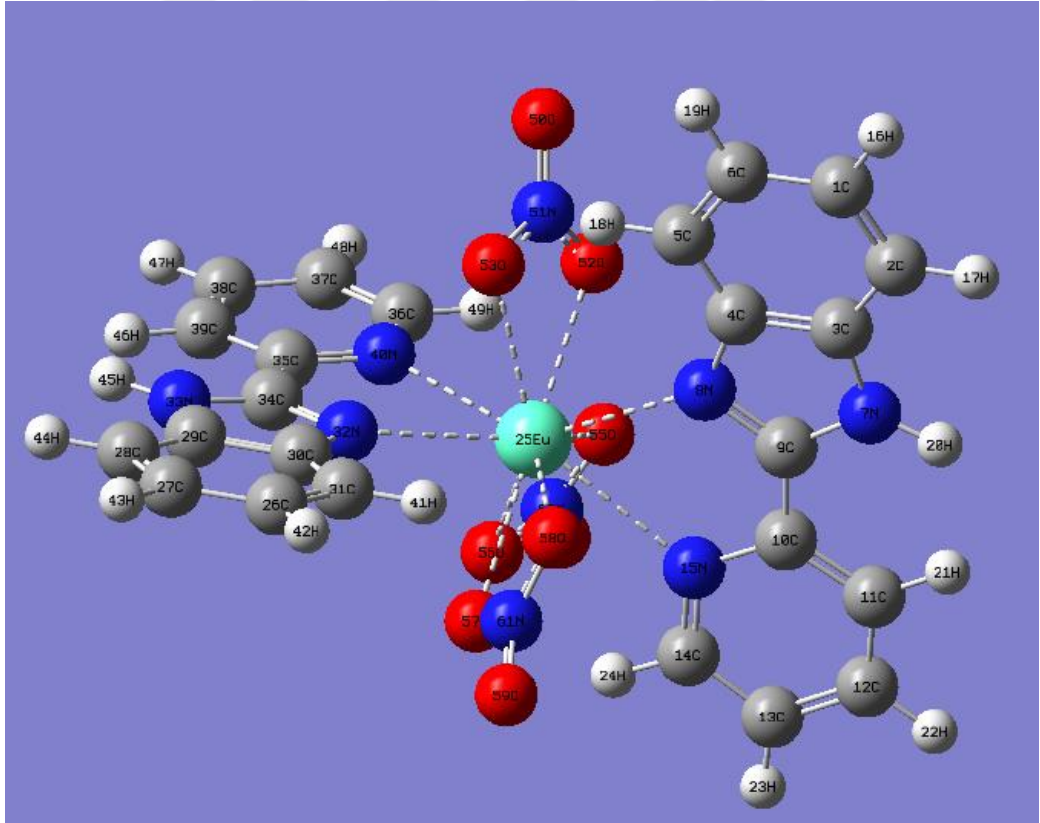
Şekil 4.1. Eu kompleksimizin geometrik yapısı

Teorik olarak verdiğimiz manyetik etkileşim denklemleriyle manyetik duygunluk değerlerini elde edip Labview 2017 programında μ_{eff} değerlerini girerek bize sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılık grafiğini Origin 08 de hazırlamamızı sunmuştur.

Uygun baz seti ile optimize edilmemiş ve optimize edilmiş yapının üç boyutlu görsellerini inceleyim, ardından HOMO-LUMO yapısına bakalım.



Şekil 4.2. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ moleküller yapısı



Şekil 4.3. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ kompleksinin geometrik optimizasyon yapılmış hali

Kompleks	Bağ Uzunluğu (Å)
Eu25 – O52	2.58098
Eu25 – O53	2.53393
Eu25 – O55	2.56550
Eu25 – O56	2.56705
Eu25 – O57	2.58076
Eu25 – O58	2.53446
Eu25 – N8	2.66951
Eu25 – N15	2.71617
Eu25 – N32	2.66943
Eu25 – N40	2.71682
N8 – C4	1.39307
N8 – C9	1.32965
N15 – C10	1.35233
N15 – C14	1.34163
N32 – C30	1.39305
N32 – C34	1.32964
N40 – O35	1.35232
N40 – C36	1.34116

Açı	
O55 - Eu25 – O56	43.88831
O57 - Eu25 – O58	50.10718
O52 - Eu25 – O55	65.23787
O52 - Eu25 – O53	50.10933
O53 - Eu25 – N32	68.22163
O58 - Eu25 – N8	68.23902
O56 - Eu25 – N40	69.43725
O58 - Eu25 – N15	71.45698
O57 - Eu25 – N15	70.78786
O58 - Eu25 – N32	77.04215
N40 - Eu25 – N32	62.78696
N8 - Eu25 – N15	62.80187
O57 – 61N – O58	115.76625
O55 – 60N – O56	115.56429
C35 – 40N – C36	118.18395
C30 – 32N – C34	105.69978
C10 – N15 – C14	118.18627
C4 - N8 – C9	105.69968

Tablo 4.1. DFT hesaplamaları sonucu komplekste oluşan bağ açıları ve bağ uzunlukları

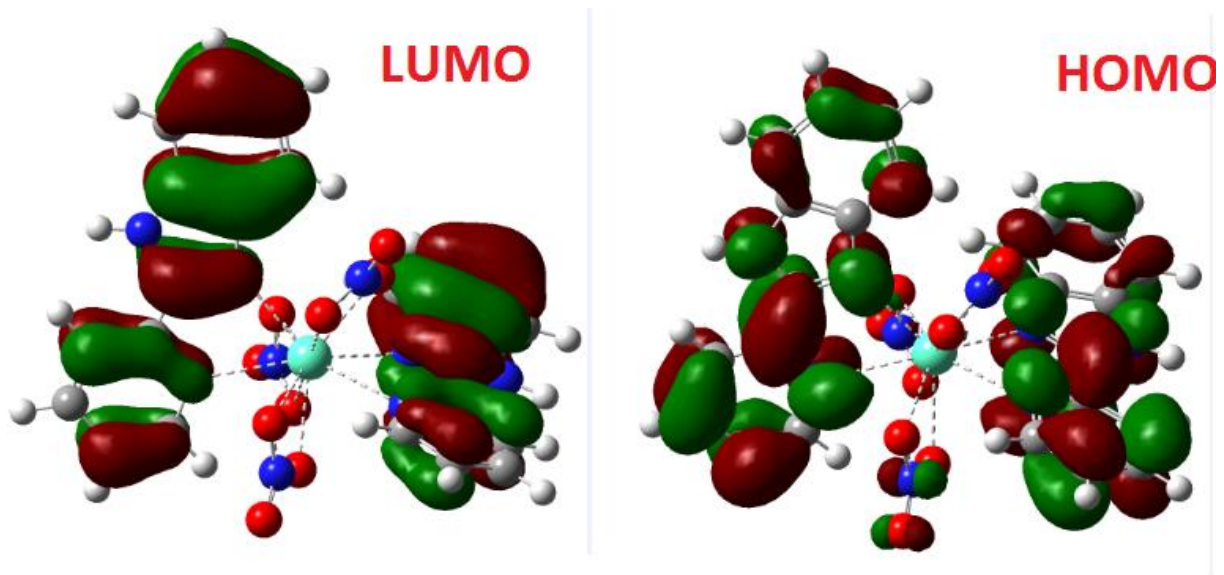
Tablo 4.1’ de verilen değerler geometrik optimizasyon sonrası elde edilen değerlerdir. Gaussian programı optimizasyon sonrası kompleksteki koordinasyon durumları ve ligand büyük ölçüde moleküller yapının simetrisini değiştirdi. Optimizasyon sonrası bağ

uzunluklarını analiz edersek; Eu merkez atom ve O d6n6r atomu arasındaki baēlar arasındaki deēer ortalama bir aralıktadır olup 2.5604 (Å) civarındadır iken Eu merkez atom ile N d6n6r atomu arasındaki baēların arasındaki deēer aralığı ise 2.6930 (Å) civarındadır. C-N atomları arasındaki baē uzunlukları da belirli bir deēer aralığındadır. Bu baēlar daha hafif baēlar olduklarından ortalama olarak 1.3544 (Å) civarında bir deēere sahiptirler (Altın ve diē, 2019).

Kompleks	HOMO, Ev	LUMO,Ev	E _g , Ev
Eu(NO ₃) ₃ (2pb) ₂] CH ₃ COCH ₃	-6.43931	- 2.13746	4.30185

Tablo 4.2 Kompleksin hesaplanan HOMO, LUMO ve E_g değerleri

Komplekse ait HOMO ve LUMO enerji seviyeleri değerleri ve aralarındaki fark olan e_g değeri tabloda verilmiştir. Bu değerlerin kompleksin elektronik yapısı ile ilgili önemli bilgiler içermektedir. HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı ne kadar küçükse reaktant etkileşimi ve reaksiyon kolaylaşacaktır. HOMO ve LUMO sınır orbital enerjilerinden faydalanarak elektron ilgisi, iyonlaşma potansiyeli, elektronegatiflik, kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklık gibi birçok fiziksel ve kimyasal nicelik hesaplanabilir (Kamuran, 2018) Kompleksin HOMO ve LUMO enerji orbitalleri aşağıda şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Kompleksin HOMO ve LUMO'su

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

Eu^{+3} iyonları için manyetik etkileşimleri açıklayan yaklaşım serbest iyon yaklaşımıdır.. $\chi_{\text{MT-T}}$ grafiği oluşturulduğunda Eu^{+3} ve iyonları Curie yasasıyla örtüşmemektedir. Bundan dolayı uyarılmış durumların termal popülasyonu farklılar gösterebilir. Eu^{+3} iyonunun terim sembolü ${}^7\text{F}_J$ ile verilir. LS çiftlenim, nedeniyle J değerleri. Sıfır ve altı arasında olmak üzere yedi dejenere durum ihtiva eder. Dolayısıyla Hamiltonyen, LS çiftlenim ile hesaba dahil edilerek yazılmalıdır. Böylece; manyetik etkileşmeyi ifade eden Hamiltonyenin denklemi;

$$\vec{H}_{\text{LS}} = \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (4.10)$$

Eşitliği ile yazılır. İfadede ki λ , LS çiftlenim değeridir. Vektörsel işlemler ifade yeniden yazılırsa;

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \quad J^2 = L^2 + 2\vec{L} \vec{S} + S^2 \quad \text{ve} \quad \vec{L} \vec{S} = (J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (4.11)$$

bulunur. (4.11) ifadesi, (4.10) ifadesinde kullanılırsa;

$$H_{\text{LS}} = \lambda_{\text{LS}} (J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (4.12)$$

eşitliği yazılır.

LS çiftlenim hamiltonyeninde pertürbe enerji düzeyleri $2S+1$ ya da $2L+1$ düzeye ayırır.

Eu^{+3} için L ve S değerleri üçe eşit olduğundan pertürbeli enerji özdeğeri yalnızca j kuantum sayıları ile bağlantılı olarak;

$$E(J) = \lambda_{\text{LS}} J(J+1)/2 \quad (4.13)$$

yazılır. ${}^7\text{F}_0$ burada orjin taban durum enerjisidir.

Termal durumda işgal edilen ilk uyarılmış hal için λ_{LS} değeri yaklaşık 300 cm^{-1} civarındadır.

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

$$\chi = \frac{N g_j^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) \hat{J} e^{\left[\frac{-\lambda_{\text{LS}} J(J+1)}{2kT} \right]}}{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) (J) e^{\left[\frac{-\lambda_{\text{LS}} J(J+1)}{2kT} \right]}} \quad \text{olmak üzere} \quad (4.13)$$

Şeklinde verilir. (4.10) eşitliği, $\chi(J)$ terimi; (4.4) ve (4.5) birlikte kullanılarak;

$$\hat{J} = g_j^2 J(J+1) + 2(g_j - 1)(g_j - 2) \frac{kT}{\lambda_{\text{LS}}} \quad (4.14)$$

Şeklinde türetilir. Burada her λ_j değerini ayrı ayrı hesaplayarak denklemde 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 (4.15) eşitliğine ulaşılır. Sade bir şekilde seriyi yazarsak;

$$\chi = \frac{\sum_{J=0}^6 (2J+1) \lambda_j e^{\left[\frac{-\lambda_j(J+1)}{2kT} \right]}}{\sum_{J=0}^6 (2J+1)(J) e^{\left[\frac{-\lambda_j(J+1)}{2kT} \right]}} \quad (4.15)$$

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;

$$\chi_{MT} = \frac{\left(\frac{N\mu_B^2}{3k} \right) \left[24 + \left(\frac{27x}{2} - \frac{3}{2} \right) e^{-x} + \left(135x - \frac{5}{2} \right) e^{-3x} + \left(189x - \frac{7}{2} \right) e^{-6x} + \left(405x - \frac{9}{2} \right) e^{-10x} + \left(\frac{1485x}{2} - \frac{11}{2} \right) e^{-15x} + \left(\frac{2457x}{2} - \frac{13}{2} \right) e^{-21x} \right]}{[1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x} + 13e^{-21x}]} \quad (4.16)$$

Denklemini elde edilir. 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 lisanlı labview 2017 programını kullanarak tamamladık.

Yukarıdaki eşitlik kulanılarak 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.

4.2. Eu^{+3} Merkezli Komplekslerin Magnetik Özelliklerinin İncelenmesi

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 geometrilerde ve ligandlarda magnetik özelliklerini inceledik. Kuantum mekaniksel metotları kullanan DFT (yoğunluk foksion teori) yaklaşımını kullanarak magnetizasyonu değişik geometrilerdeki 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 bileşiğini 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 kullanıldı.

Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi n parçacıklı bir sistemin kuantum mekanik analitik çözümü imkansızdır. Atomların elektron konfigürasyonlarının tahmin edebilmek için kullanılan hamiltonyen bir çok 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 dahil ederek bu dejenereliğin bir kısmından kurtulmak mümkündür. Lantanit +3 komplekslerinin çoğunda Grand hal konfigürasyonu ile ilk uyartılmış elektron konfigürasyonun enerjisi arasındaki fark çok büyüktür. Oda sıcaklığında dahi sadece garnd terim termal olarak popüle edilmiştir. Dolayısıyla magnetik hesaplamalar göz öüne alındığında sadece taban durum elektron konfigürasyonunu kullanmak ve buna karşılık gelen magnetik momneti hesaplamak yeterli olacaktır. Fakat bazı istisnai durumlarda mevcuttur. Eu^{+3} iyonu bu istisnai iyonların başında gelmektedir. Bu istisnai durumdan dolayı Eu^{+3} ün magnetik momneti hesaplanırken garnd state konfigürasyonu yanında ilk uyartılmış konfigürasyonda hesaplamalara dahil edilir (Çakır, 2006).

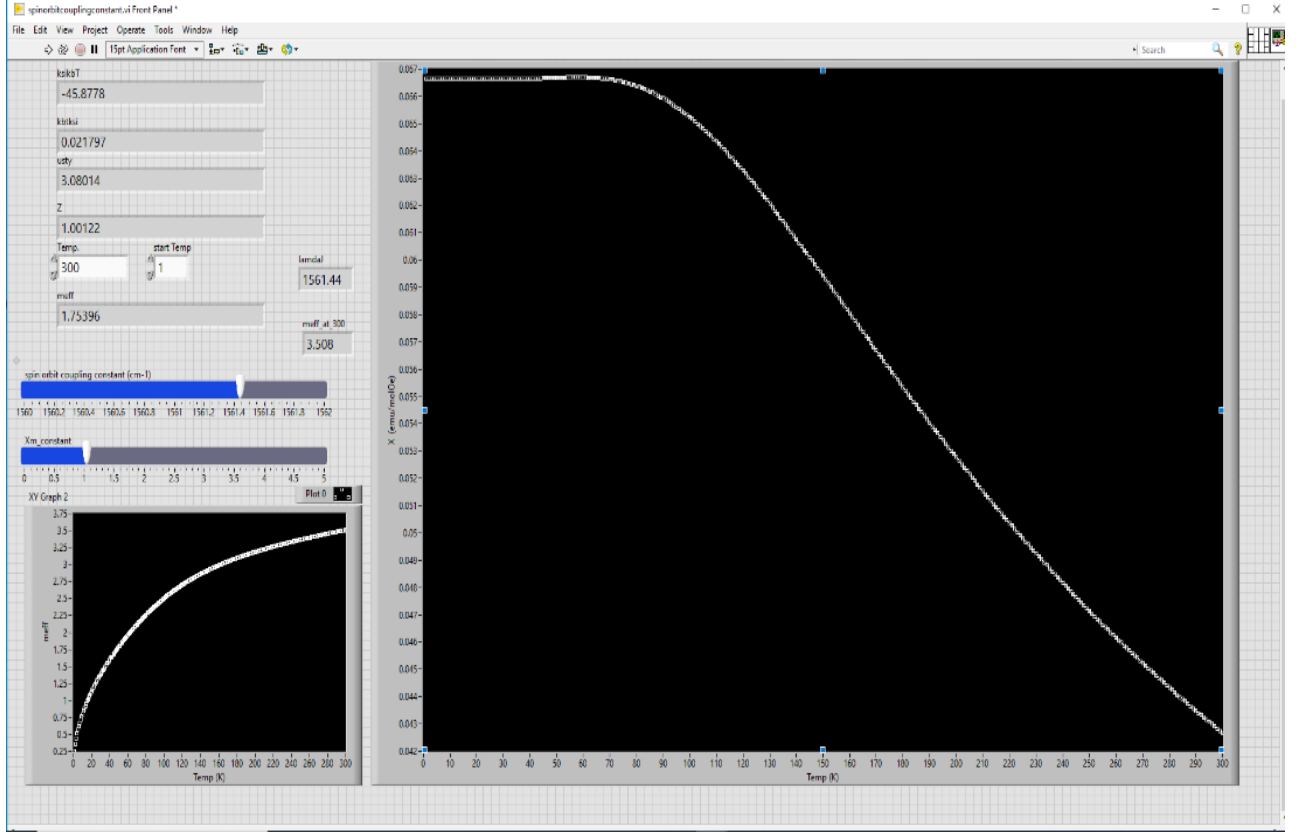
Hesaplamalarımızda bu iki elektron konfigürasyonunda hesaplamalarımıza dahil ederek farklı ligandlar altında beş farklı mononükleer Eu^{+3} kompleksleri üzerine yoğunlaştık. Elde edilen sonuçların dikkatli analizinde de açıkça görüleceği gibi geometri

değiştikçe spin orbit sabitide değişmektedir. beş farklı geometri için spin orbit sabiti ve deneysel magnetik moment değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Eu⁺³ Merkezli Moleküler yapılar	μ_{eff}	λ_J
[Eu(NO ₃) ₃ (2 pb) ₂],CH ₃ COCH ₃	3.48	1618, 79
EuIII	3.508	1517, 77
[Eu(NO ₃) ₃ (2 pb) ₂],CH ₃ CH ₂ OH	3.53	1561, 44
Eu(NO ₃) ₃ (2 pb) ₂],CH ₃ CN	3.55	1479, 17

Tablo 4.3.. Eu⁺³ merkezli moleküler yapıların arasındaki μ_{eff} - λ_J ilişkisini gösteren tablo

Bir önceki bölümde de bahsettiğimiz gibi tabloda verilen Eu⁺³ merkezli moleküler yapıların arasındaki μ_{eff} - λ_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 duygunluk 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 duygunluk değişiminin nasıl olacağının ekran görüntülerinden bir tanesi aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.5. Labview programının çalışmasını gösteren ekran görüntüsü

4.3. Manyetik Duygunluk Analizi

Yukarıda da bahsettiğimiz gibi EuIII kompleksleri içeren bileşiklerde $e_{u_{11}}$ ün Grand terimi ile birinci uyartılmış elektron konfigürasyonunun enerjisi arasındaki fark 1000 cm^{-1} civarındadır. Dolayısıyla oda sıcaklığında taban durum konfigürasyonun popülasyonun yanında birinci uyartılmış durumda termal olarak popülasyonu hiç te azımsanmayacak kadar çoktur. Bundan dolayı magnetik moment ve dolayısıyla magnetik duygunluk hesaplamalarında her iki durum da hesaplamalara dahil edilmiştir. Hesaplamalarımızda kullandığımız magnetik duygunluk yaklaşık olarak aşağıda forma indirgenebilir.

$$\chi = \frac{N g_j^2 \beta^2}{3kT} \frac{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) \lambda_j e^{\left[\frac{-\lambda_{LS} J(J+1)}{2kT} \right]}}{\sum_{J=L-S}^{J=L+S} (2J+1) (J) e^{\left[\frac{-\lambda_{LS} J(J+1)}{2kT} \right]}} \quad (4.17)$$

$$\lambda_j = g_j^2 J(J+1) + 2(g_j - 1)(g_j - 2) \frac{kT}{\lambda_{LS}} \quad (4.18)$$

$$\lambda_{LS} = \zeta/2S \quad (4.19)$$

$$g_j = 1 + \left(\frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \quad (4.20)$$

Garnd terim elektron konfigürasyonu göz önüne alındığında Eu(III) için j değeri sıfır olur. Bundan dolayı hesaplamalarda g_j değeri L+2 değerine eşitmiş gibi hesaplamalara dahil 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 ait manyetik moment ve manyetik duyarlılık analizi yaptık. Bu amaçla $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (Europium(III)nitrate 2-(2-pyridyl) benzimidazole, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CN}$, kompleksleri Eu^{+3} iyonuna ait olan manyetik data ve ayrıntılı sayısal veriler tablo 4.4'te verilmiştir.

Duyarlılığın sıcaklığa bağımlılığı, 1 eşitliği kullanılarak hesaplanarak farklı geometriler için şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10'da 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.

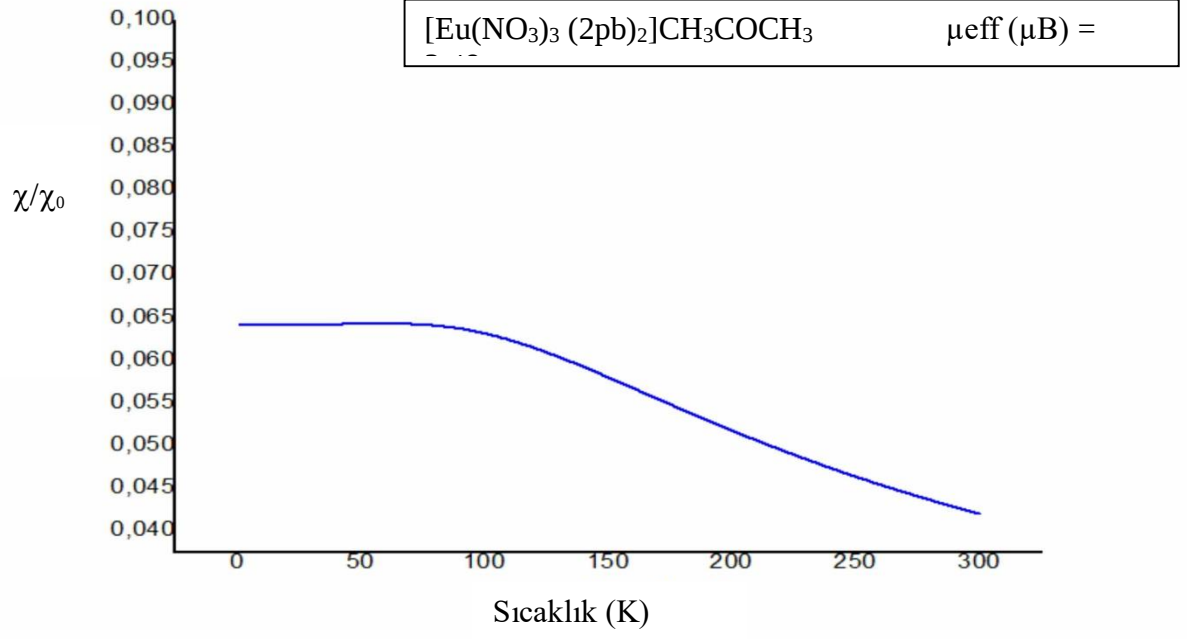
Farklı spin orbit etkileşmesi için yapılan manyetik davranış analizi ve farklı komplekslerde elde edilen değerler şekil 4.11'de gösterilmiştir. Hesaplamalarımızdan da anlaşılacağı gibi nümerik olarak bulduğumuz değerler deneysel veriler ile uyum içerisindedir. Bu durum şekillerde verilen $\mu_{\text{eff}} - T$ grafiklerinde açıkça görülmektedir.

Kompleks	$\mu_{\text{eff}} (\mu\text{B})$	Referans	$\lambda_{\text{LS}} (\text{cm}^{-1})$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ 1771,20	3,55	25	
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 1618,79	3,48	25	
$[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 1517,77	3,53	25	
Eu^{+3} 1561,44	3,508	24	

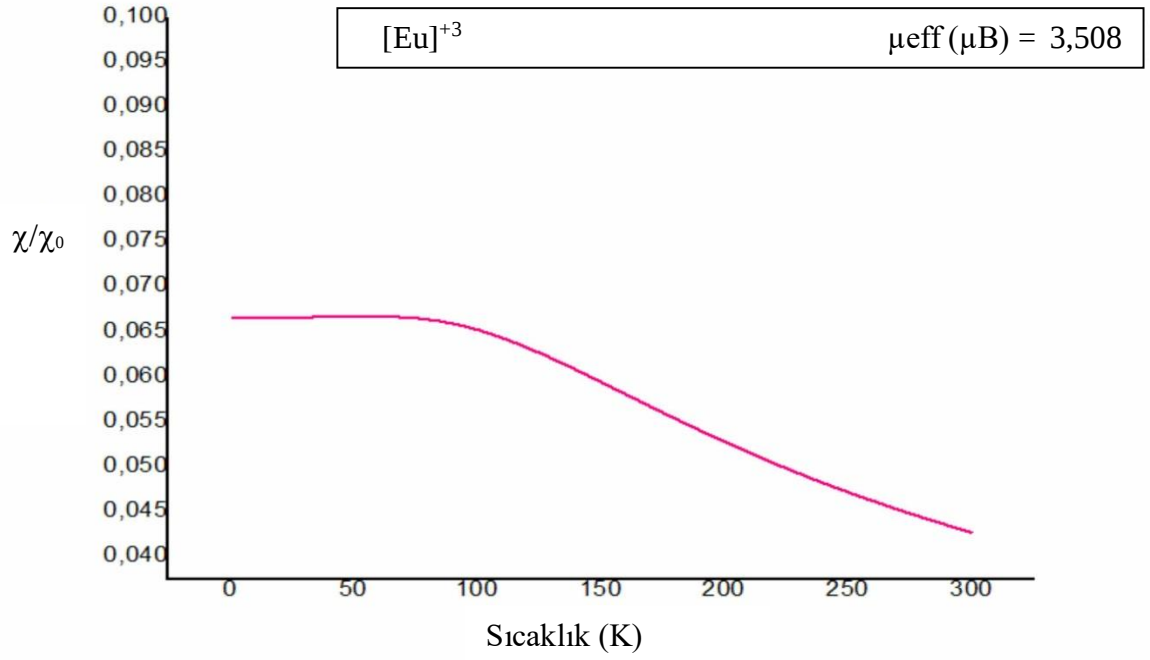
Tablo. 4.4. Eu^{+3} ait teorik ve komplekslere ait deneysel μ_{eff} değerleri ve hesaplanan spin- orbit coupling parametreleri (λ_{LS})

Teorik tahminlerde, ligand alan etkisi arttığında spin-orbit etkileşme değerinin azaldığı açıkça görülmektedir. 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 uyarılmış durumlarda popüle deildiği için hesaplamalara dahil edilmelidir. Sonuç olarak spin-orbit etkileşme değeri kullanılarak manyetik duyarlılık sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilebilir.

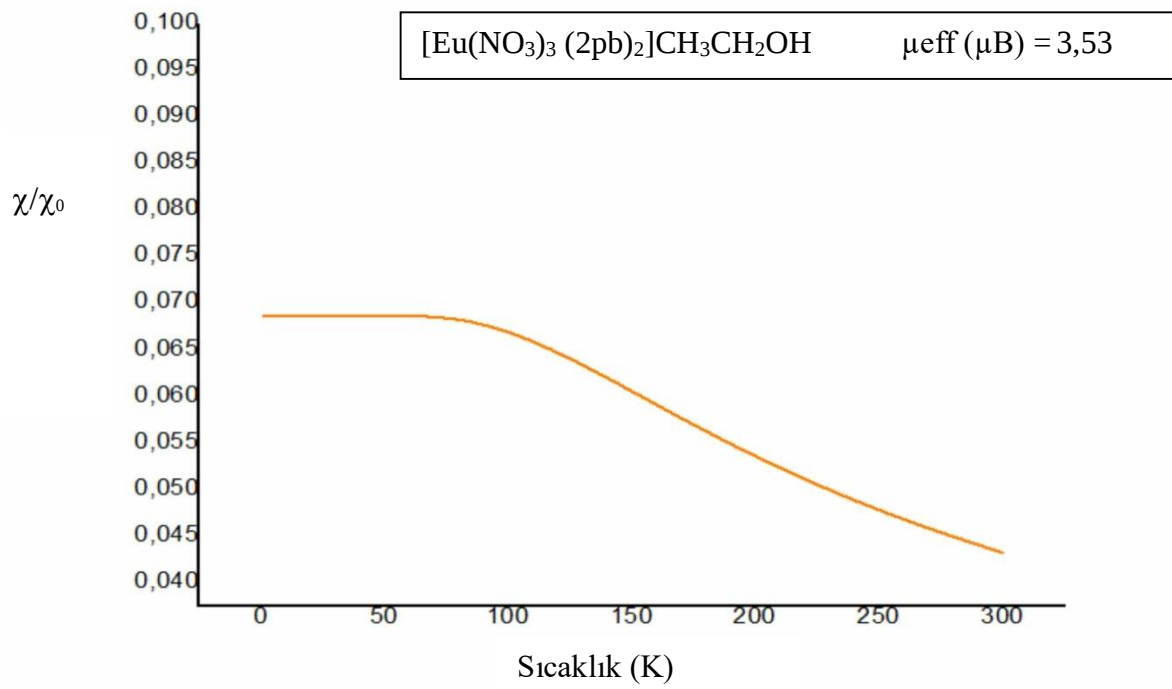
Tablo 4.4'den alınan değerlerde spin-orbit etkileşme sabitinin minimum ve maximum değerlerinin, duyarlılığa bağlı değişimi sırasıyla şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10'da gösterilmiştir. Burada ayrıntılı bir sıcaklık bağımlılığı gözlenirse bazı teorik tahminler kolayca karşılaştırabilir.



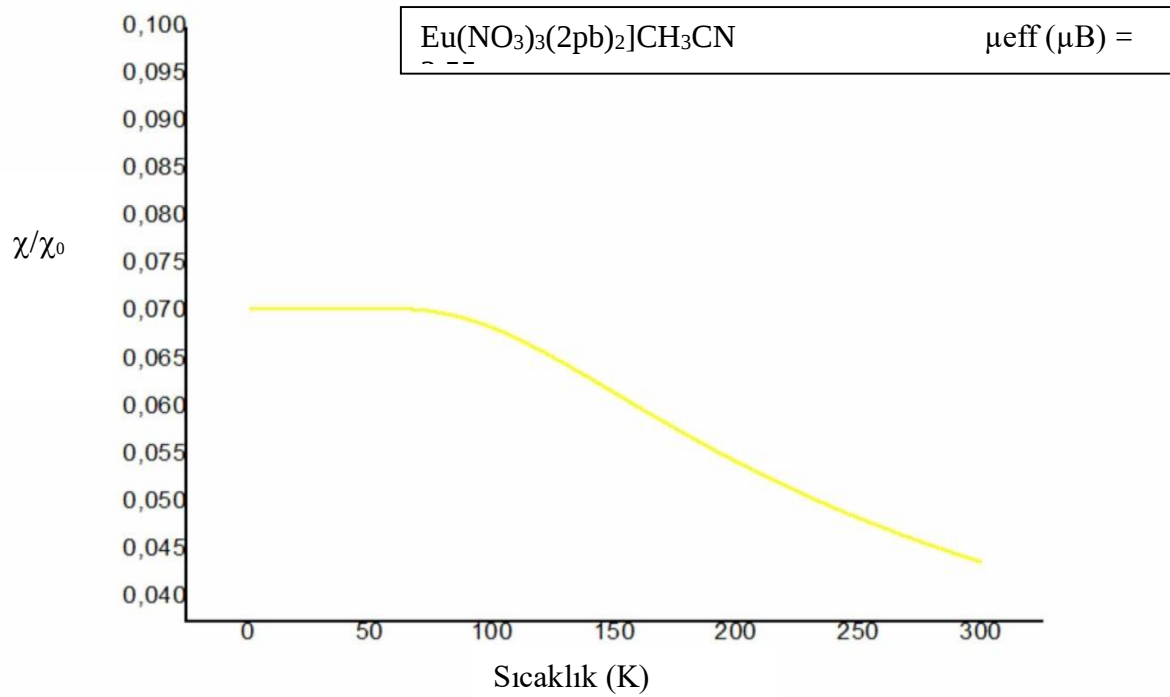
Şekil 4.6. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 (2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{COCH}_3$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



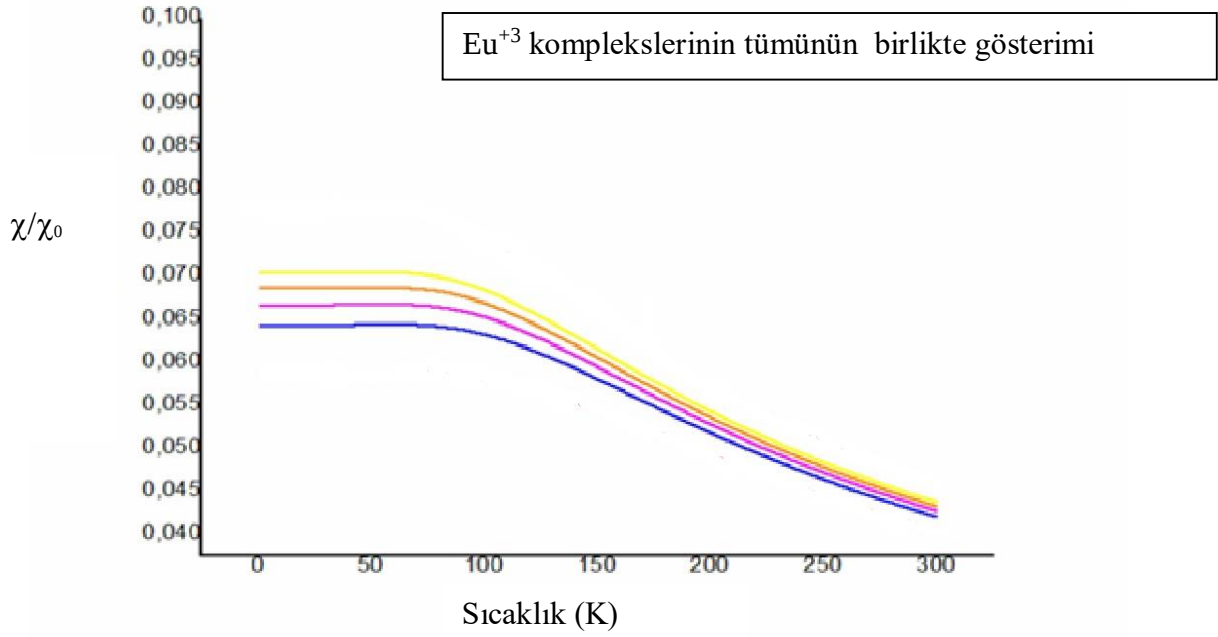
Şekil 4.7. $[\text{Eu}]^{+3}$ iyonunun manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



Şekil 4.8. $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği

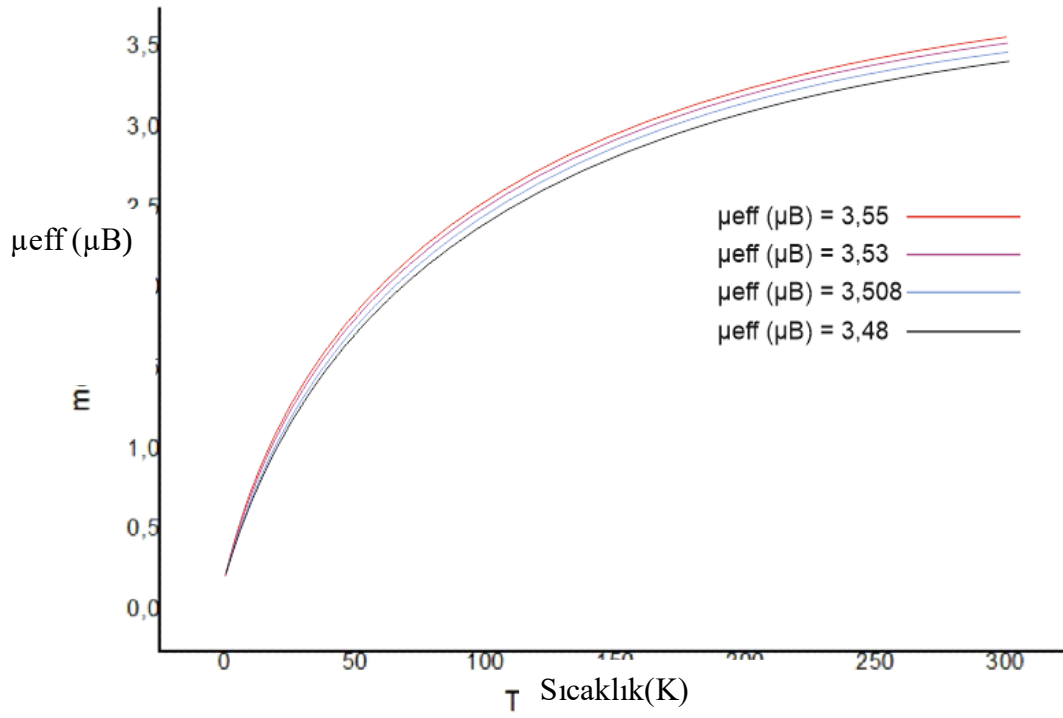


Şekil 4.9. $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ kompleksinin manyetik duyarlılık – sıcaklık grafiği



Şekil 4.10. Tüm komplekslerin sahip olduğu μ_{eff} değerlerinin birlikte gösterimi

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) 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 hemde açısal momentumdan kaynaklı olacaktır. Bu minimal etki doğrudan spin orbit coupling etkileşmesine etki edecek ve bu etkiden dolayı da magnetizasyonda ciddi bir değişime neden olacaktır.



Şekil 4.11. Eu^{+3} komplekslerinin Spin orbit etkileşme değerlerinin manyetik duyarlılığa bağlı değişim grafiği

Şekil 4.11’de de 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.

SONUÇ

Yapılan çalışmada $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(2\text{pb})_2[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$ kompleksin kuantum kimyasal hesaplamaları (geometrik yapısı, moleküler geometrisi, optimize geometrik parametreler, bağ uzunluğu bağ açısı SDD temel baz seti ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT / B3LYP) metoduyla yapıldı. HOMO-LUMO orbital enerjileri DFT yöntemi kullanılarak hesaplandı. Buna ek olarak kompleksin ve Eu^{+3} iyonunun spin orbit coupling değerleri karşılaştırılmıştır. Spin- orbit etkileşmesinin merkez atomunun çevresindeki liganda bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Eu^{+3} iyonunun μ_{eff} değeri, kompleksteki ligandın varlığı ile spin orbit etkileşme sabitinin değiştiği bilgisini vermektedir. Teorik hesaplamalar ile deneysel verilerin uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Buna ek olarak kompleksinin geometrik optimizasyonu sonucu hesaplan O donor atomu bağ uzunluklarının değer aralığı ve ortalama değeri N Donor atomunun bağ uzunluklarının değer aralığı ve ortalama değerinden daha küçük çıkmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü zayıf alan ligandları daha az elektrostatik alana sahiptirler.

KAYNAKLAR

- Altın S, Öz E, Altundağ S, Bayri A, Roisnel T, Dorcet V, Bruneau C, Özdemir İ, Yaşar S.** (2019), Investigation of hybrid-capacitor properties of ruthenium complexes. *Internayional journal of Energy Research*. 2019; 43: 6840–6851.
- Bıyık, R.** (2006), Değişik Fiziksel Şartlar Altında Yapılan Geçiş Metal İyon Katkılandırımlarının EPR İncelemesi, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Bilim etiği. (t.y.).** Erişim: 14 Mart 2020, (<https://www.makaleler.com/fosforesans-lantanit-evropiyum-nedir>)
- Bilim etiği. (t.y.).** Erişim: 22 Nisan 2020, <http://eunivsite.nku.edu.tr>
- Bünzli P, Jean Claude G, Claude P.** (2005), Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *From The Journal Chemical Society Reviewes* 34. 1048–1077.
- C.D. Shriver, P.W. Atkins,** (1996). *C.H. Langford, Inorganic Chemistry*, Oxford University Press.
- Clerc, S D, Jewsbury R, Mortimer, A and Zeng J.** (1997), Indirect bioluminescent determination of Europium(III) Using Flow injection analysis and on-line reduction, *Anal. Chim. Acta* 339. 225–259.
- Coey J. M. D.** (2010), *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press. Sayfa 8,9,11,12,24
- Cullity, B. D. and Graham, C. D.** (2009), *Introduction to Magnetic Materials*; Wiley&Sons Inc. Publication.
- Çoban, M.** (2017), Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Fizik Anablim Dalı.
- Çöktüren E.** (2008), Ferromanyetik filmlerde oluşan yüzey manyetik anizotropisinin nümerik çözülmesi, Yüksek Lisans Tezi, T.Ü. Edirne.
- Çakır Ö.** (2006), HfFe₆Ge₆ tipi intermetalik bileşiklerin magnetik özelliklerinin incelenmesi, doktora tezi, A.Ü., Ankara
- Demirer, N.** (2015), Tek-Domenli Bir Nanoparçacığın Kuadrupol Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Daintith, J.** (2004), *Oxford Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press, NewYork.
- Dönmez A, Erkarıslan A, Karadeniz U.** (2017), Evropiyum İçeren Lüminesans Özelliği Gösteren Metalorganik Malzemelerin Üretimi ve Yapılarının Araştırılması, *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü. Dergisi*. 19(3): 64-69.
- Damien G., Michel S.** (2005), *Magnetism Materials and Applications*, pp:3-27
- Erboz D.** (2016), Oktahedral Fe(II) Ve Fe(III) İyonu İçeren Bileşiklerde Spin Geçişlerinin Teorik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

- F L Gu, J. Liu, F Mei, S Jia, D W Zhang, Z Y Xue.** (2019), Synthetic spin–orbit coupling and topological polaritons in Janey–Cummings lattices npj. Quantum Information volume 5. 36: 1- 10
- Halefoğlu Y, IŞIK S.** (2018), Yanma Yöntemi ile Lantanit Katkılı Borat Nano Taneciklerin Sentezi ve Lüminesans Özelliklerinin İncelenmesi. Bor Dergisi 3 (2). 79- 86.
- Heine J and Müller-Buschbaum K.** (2013), Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. From The Journal Chemical Society Reviews 42. 9232–9242.
- İnan Orçun, O.** (2017), Eu İçeren Malzemenin Elde Edilmesi ve Tek Kristal Yapısının İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü. 2-7.
- Kahn, O.** (1993), Molecular Magnetism, Newyork: VCH.
- Mohamadau S, Nonat A, Hildebrandt N. and Charbonnière L J.** (2005), Lanthanide-based luminescence biolabelling, Chem Commun 52. 5080–5095.
- Ohring M.** (1995), Magnetic properties of materials in Engineering Materials Science, San Diego: Academic Press, , pp. 711-746.
- Ölmez, H., Yılmaz, V.T.** (2004), Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Samsun.
- Özarslan S.** (2012), Ağır Atomlarda Atomik Yapı Hesaplamaları Yüksek Lisans Tezi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı. 9–17.
- Özkar, S., Tunalı, N. K.** (1999), Anorganik Kimya. Ankara.
- Soshin C.** (2009), Physics of Ferromagnetism, Oxford Science Publication, pp:28
- Şahiner M, Arslan M, Ergin H, Akgök Y.** (2017), Dünyada ve Türkiyede Nadir Toprak Elementleri, Maden ve Teknik Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı. Maden Serisi- 5 Kitabı.
- Tacer E.** (2004), Elektromekanik enerji dönüşümü ders notları, İstanbul Teknik Üniversitesi,,
- Ünal M. S.** (2011), Doğal Kaynaklardan Ve Atık Malzemelerden Stronsiyum Ferrit Mıknatıs Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.
- Vural L.** (2010), Sert ferrit ve NdFeB tipi mıknatısların karakterizasyonu ve tersinir olmayan kayıpların yapı üzerine etkisi, yüksek lisans tezi, İTÜ, İstanbul.

Ad-Soyad : Mustafa TANRIVERDİ
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.12.1989, MALATYA
E-posta : mustitan444@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

