

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

**DÖRT DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK ELDE
EDİLEN CN KÖPRÜLÜ ÇOK ÇEKİRDEKLİ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ KRİSTAL YAPI VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe KARAOĞLU

Balıkesir, Temmuz-2010

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

DÖRT DİŞLİ SCHİFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK ELDE
EDİLEN CN KÖPRÜLÜ ÇOK ÇEKİRDEKLİ METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ KRİSTAL YAPI VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe KARAOĞLU

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Sınav Tarihi : 13/08/2010

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Yrd. Doç. Dr. Cahit KARANFİL

Yrd. Doç. Dr. Görkem OYLUMLUOĞLU



Enstitü Yönetim Kurulunun tarih sayılı oturumunun.....
nolu kararı ile Mezun olmuştur.

Balıkesir, Temmuz-2010

“Bu alışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2010/21 Kodlu Proje İle desteklenmiştir. Teşekkür ederiz.”

ÖZET

DÖRT DİŞLİ SCHIFF BAZI LİGANDLARI KULLANILARAK ELDE EDİLEN CN KÖPRÜLÜ ÇOK ÇEKİRDEKLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZLENMESİ, KRİSTAL YAPI VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe KARAOĞLU

**Balikesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı
(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT)
Balikesir, 2010**

Bu tez çalışmasında, CN köprülü $Fe(L)_2Fe(CN)_6](NEt_4)(MeOH)_2$, XX(1) ve $[Mn(L)_2Fe(CN)_6](NEt_4)(MeOH)_2$, XX(2) kompleksleri hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Komplekslerin kristal yapısı ve manyetik özellikleri sırasıyla X-ışını kırınımı ve SQUID metoduyla belirlenmiştir. XX(1) ve XX(2) kompleksleri sırasıyla Trigonal kristal sisteminde, $P3(1)21$ ve $P3(2)21$ uzay grubunda, $a=16.3482 \text{ \AA}$, $b=16.3482 \text{ \AA}$, $c=19.5011 \text{ \AA}$, $\gamma=120.00^\circ$ ve $a=16.2948 \text{ \AA}$, $b=16.2948 \text{ \AA}$, $c=19.3671 \text{ \AA}$, $\gamma=120.00^\circ$ birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

Tek kristal X-ışını çözümlenmesi, komplekslerin CN köprülü M_4Fe birimine sahip olduğunu göstermiştir ($M = Fe$ ya da Mn). $[Fe(CN)_6]^{-3}$ ekvatorial düzlemde dört CN köprüsü ile her biri cis pozisyonda olmak üzere dört M iyonunu köprülendirmiştir ve bu durum 3 boyutlu (3D), $[-M-NC-Fe-CN-M-]$ şeklinde nötral yapı ile sonuçlanmıştır.

Manyetik ölçümler, komplekslerin antiferromanyetik süper değiş-tokuş etkileşimine sahip olduklarını göstermiştir. XX(1) ve XX(2) komplekslerinin antiferromanyetik süper değiş-tokuş sabitleri sırasıyla $J = -1.50 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.26 \text{ cm}^{-1}$ ve $J = -0.84 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.184 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

ANAHTAR SÖZCÜKLER : Schiff bazı / CN köprülü kompleks / Kristal Yapı / Manyetik özellikler

ABSTRACT

SYNTHESES, THE INVESTIGATION OF CRYSTAL STRUCTURE AND THE MAGNETIC PROPERTIES OF CYANIDE-BRIDGED POLYNUCLEAR METAL COMPLEXES DERIVED FROM QUADRODENTATE SCHIFF-BASE LIGAND

Ayşe KARAOĞLU

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics
(M. Sc Thesis / Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT)
Balıkesir, 2010

In this thesis, the cyano-bridged complexes $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(1) and $[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) (L=N,N'-bis(5-chloro salicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-diaminopropane) have been prepared and characterized. The crystal structures and magnetic properties of these complexes are determined by the X-ray diffraction method and SQUID method, respectively. XX(1) ve XX(2) complexes crystallize in Trigonal space group P3(1)21 and P3(2)21 with $a=16.3482 \text{ \AA}$, $b=16.3482 \text{ \AA}$, $c=19.5011 \text{ \AA}$, $\gamma=120.00^\circ$ and $a=16.2948 \text{ \AA}$, $b = 16.2948 \text{ \AA}$, $c = 19.3671 \text{ \AA}$, $\gamma = 120.00^\circ$, respectively.

Single crystal X-ray analysis reveals that the complexes assume the cyano-bridged M_4Fe unit (M=Fe or Mn). The four CN in the equatorial plane of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ moiety bridge four M ions, each in the *cis* position for XX(1) and XX(2), which results in a 3D neutral layered structure giving a $[-\text{M}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN}-\text{M}-]$ linkage.

The magnetic measurements show these complexes to exhibit antiferromagnetic super-exchange interaction. Antiferromagnetic exchange constants of XX(1) and XX(2) complexes are found to be $J = -1.50 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.26 \text{ cm}^{-1}$ and $J = -0.84 \text{ cm}^{-1}$, $J' = -0.184 \text{ cm}^{-1}$, respectively.

KEY WORDS : Schiff base / Cyano bridge complex / Crystal structure / Magnetic properties

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
SEMBOL LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1 Kristal Yapı Analizi	4
2.1.1 Kristalde Kırınıma Uğrayan X-ışını Şiddetlerinin Ölçülmesi	6
2.1.1.1 Şiddet Ölçme Yöntemleri	10
2.1.1.2 Birim Hücre Parametrelerinin ve Yönelim Matrisinin Belirlenmesi	10
2.1.2. Bragg Yansıma Şiddet Verilerine Uygulanan Düzeltme Faktörleri	11
2.1.2.1 Geometrik Düzeltme Faktörleri	11
2.1.2.2 Fiziksel Düzeltme Faktörleri	13
2.3.3 Doğrudan Yöntemler	17
2.3.4 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması	18
2.3.4.1 Fark Fourier Yöntemi	18
2.3.4.2 En Küçük Kareler Yöntemi	20
2.4. Manyetik Etkileşmeler	22
2.4.1 Değiş-Tokuş Etkileşmeleri	22
2.4.1.1 Doğrudan Değiş-Tokuş Etkileşmesi	22
2.4.1.2 Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi	22
2.4.2 Heisenberg Spin Hamiltonyeni	23

2.4.3 Kambe Yaklaşımı	24
2.4.4 Üç çekirdekli XX(1) ve XX(2) Komplekslerinin Manyetik Süper Değiş-Tokuş Etkileşmeleri	29
3. MATERYAL ve YÖNTEM	35
3.1 İncelenen Metal Komplekslerinin Kristallendirilmesi	35
3.1.1 $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) Kompleksinin Eldesi (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan)	35
3.1.2 $[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) Kompleksinin Eldesi (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan)	37
3.2 X-Işını Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi	39
3.3 Sıcaklığa Karşı Manyetik Alınganlık ve Alana Karşı Miknatıslanma Ölçümleri	39
3.3.1 SQUID Yöntemi	39
3.3.2 Süper Değiş-Tokuş Sabitinin Belirlenmesi	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	42
4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri	42
4.1.1 $[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) Kompleksinin Kristal Yapısı	42
4.1.2 $[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) Kompleksinin Kristal Yapısı	51
4.2 Komplekslerin Manyetik Alınganlık Ölçüm ve Değerlendirme Sonuçları	61
4.2.1 $[\text{Fe}(\text{L}1)_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) Kompleksinin Manyetik Özellikleri	61
4.2.2 $[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) Kompleksinin Manyetik Özellikleri	64
4.2.3 XX(1) ve XX(2) Komplekslerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri Arasındaki İlişki	67
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	70
KAYNAKÇA	72

SEMBOL LİSTESİ

<u>Simge adı</u>	<u>Tanımı</u>
A	Soğurma katsayısı
a, b, c	Birim hücre parametreleri
α, β, γ	Birim hücre parametreleri
d	Yoğunluk
f	Atomik saçılma faktörü
g	Lande g faktörü
J, J'	Süper değiş-tokuş sabiti
J_{ij}	Coloumb integrali
k	Boltzmann sabiti
N	Avagadro sayısı
S	Spin kuantum sayısı
S_{ij}	Örtüşme integrali
T	Debye-Waller sıcaklık faktörü
V	Birim hücre hacmi
$\rho(x, y, z)$	Elektron yoğunluğu fonksiyonu
μ_l	Çizgisel soğurma katsayısı
θ	Saçılma açısı
λ	X-ışınının dalga boyu
μ_B	Bohr magnetonu
μ_{eff}	Etkin magnetik moment
χ	Magnetik alınganlık
XX(1)	$[\text{Fe}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$
XX(2)	$[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1	Difraktometrenin X,Y, Z- koordinat sistemi ve dönme eksenleri	8
Şekil 2.2	Xcalibur 3 difraktometresi	9
Şekil 2.3	Bruker SMART CCD difraktometresi	9
Şekil 2.4	Birbirine paralel kristal düzlemlerinden yansımalar	14
Şekil 2.5	K skala faktörünün bulunması	16
Şekil 2.6	Doğrudan değiş-tokuş etkileşmesi	22
Şekil 2.7	Süper değiş-tokuş etkileşmesi	23
Şekil 2.8	Üç çekirdekli modelde süper değiş-tokuş etkileşmesi	28
Şekil 2.9	XX(1) kompleksinin spin-spin çiftlenim sistemi enerji düzeyleri	30
Şekil 2.10	XX(2) kompleksinin spin-spin çiftlenim sistemi enerji düzeyleri	32
Şekil 3.1	L ligandı	35
Şekil 3.2	Tek çekirdekli demir monomer	36
Şekil 3.3	XX(1) Kompleksinin sentez şeması	37
Şekil 3.4	Tek çekirdekli mangan monomer	38
Şekil 3.5	XX(2) Kompleksinin sentez şeması	38
Şekil 3.6	SQUID magnetometre	41
Şekil 4.1	XX(1) Kompleksinin kimyasal gösterimi	50
Şekil 4.2	XX(1) Kompleksinin moleküler yapısı	50
Şekil 4.3	XX(1) Kompleksinin paketlenmiş hali	51
Şekil 4.4	XX(2) Kompleksinin kimyasal gösterimi	60
Şekil 4.5	XX(2) Kompleksinin moleküler yapısı	60
Şekil 4.6	XX(2) Kompleksinin paketlenmiş hali	61
Şekil 4.7	XX(1) Kompleksi için (χ -T) ve (μ_{eff} -T) grafiği	63
Şekil 4.8	XX(1) Kompleksi için sırasıyla 1.8 K, 2.5 K ve 4.5 K 'de (M-H) grafiği	64
Şekil 4.9	XX(2) Kompleksi için (χ -T) ve (μ_{eff} -T) grafiği	66
Şekil 4.10	XX(2) Kompleksi için 1.9 K, 2.5 K ve 4.5 K 'de (M-H) grafiği	67

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1	XX(1) Kompleksine ait yapı analizi sonuçları	44
Çizelge 4.2	XX(1) Kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$)	45
Çizelge 4.3	XX(1) Kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$)	47
Çizelge 4.4	XX(1) Kompleksindeki bazı atomların bağ açıları ($^\circ$) ve bağ uzunlukları (Å)	49
Çizelge 4.5	XX(2) Kompleksine ait yapı analizi sonuçları	54
Çizelge 4.6	XX(2) Kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{Å}^2 \times 10^3$)	55
Çizelge 4.7	XX(2) Kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{Å}^2 \times 10^3$)	57
Çizelge 4.8	XX(2) Kompleksindeki bazı atomların bağ açıları ($^\circ$) ve bağ uzunlukları (Å)	59
Çizelge 4.9	XX(1) Kompleksine ait magnetik parametreler	63
Çizelge 4.10	XX(2) Kompleksine ait magnetik parametreler	66
Çizelge 4.11	Benzer üç çekirdekli Fe-Fe-Fe komplekslerine ait yapısal ve manyetik bulgular	68
Çizelge 4.12	Benzer üç çekirdekli Mn-Fe-Mn komplekslerine ait yapısal ve manyetik bulgular	69

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle beni destekleyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a saygılarımı sunarım.

Bu çalışmayı 2010/21 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. Bu çalışmanın ortaya çıkmasında, 108T431 numaralı proje ile maddi destekte bulunan TÜBİTAK' a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini eksik etmeyen aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Balıkesir, 2010 Ayşe KARAOĞLU

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, manyetik özellik gösteren yeni CN köprülü çok çekirdekli Schiff bazı geçiş metali komplekslerinin sentezlenmesi, kristal yapılarının belirlenmesi, manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bildiğimiz kadarı ile incelenen XX(1) kompleksine benzer yapıda literatürde $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ şeklinde iki adet kompleks vardır. XX(1) kompleksi $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$ yapısındadır ve yapısal özellik bakımından literatürdeki ilk örnek olacaktır. XX(2) kompleksi ise literatürde var olan üç çekirdekli Mn-Fe-Mn komplekslerinden farklı manyetik özellik göstermektedir, bu bakımından XX(2) kompleksi de literatürdeki ilk örnek olacaktır.

Schiff bazı ligandları kullanılarak elde edilen metal komplekslerinin özelliklerinden dolayı bu malzemeler, birçok bilim adamı için ilginç bir araştırma sahası oluşturmaktadır.

Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri, renkli maddelerdir. Bu nedenle boya endüstrisinde özellikle tekstil sektöründe boyar madde olarak kullanılmaktadır [1]. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [2]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde, polimerler için antistatik madde olarak ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak sanayinde, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayi dalında kullanılmaktadır.

Ayrıca çok çekirdekli Schiff bazı geçiş metali komplekslerinin yapısal ve manyetik özellikleri, son yıllarda yoğun bir şekilde araştırılmaktadır [3-8]. İki veya

daha fazla geçiş metali iyonu bulunduran komplekslerde, metal iyonlarının yapıdaki diyamanyetik köprü atomları üzerinden manyetik etkileşmesi, süper değiş-tokuş etkileşmesi olarak adlandırılır. Bu tür komplekslerdeki süper değiş-tokuş etkileşmesinin, hangi parametrelere bağlı olduğu daha tam olarak anlaşılamamıştır. Bu etkileşme manyetik iyonların koordinasyonuna, metal-diamanyetik atom bağ uzunluğuna, bağ açısına ve koordinasyon düzlemleri arasındaki açığa bağlı olabilmektedir [9-11]. Metal merkezleri arasındaki manyetik etkileşmelerin doğasını anlamak moleköl tabanlı manyetik malzemeleri anlama konusunda çok önemlidir [12]. Bu tip malzemelerin manyetik özellikleri ve yapısı arasındaki ilişkinin incelenmesi moleköl manyetizma alanının gelişmesi açısından da oldukça önemlidir [13]. 1990 lı yılların başlarından beri, CN-köprülü manyetik malzemelerin sentezi ve tasarımı moleköl tabanlı manyetizma alanında pek çok araştırmacı için ilgi odağı olmuştur [14,15]. Özellikle yüksek spin özelliği gösteren komplekslerin dizaynına yönelik çalışılmıştır. Bu komplekslerin araştırılma nedeni; moleköl ve nano-ölçek seviyesinde bilgi depolanabilmesi ve moleköl elektronikte kullanılabilir olmalarıdır. Komplekslerin merkezinde bulunan metal atomu diğerlerine oksijen, CN vb köprü üzerinden bağlıdır ve bu komplekslerde yüksek spin durumu gözlenir. Genellikle bu yapıları oluşturmak için yüksek spin özelliği gösteren geçiş metal iyonları Fe(III) ve Mn(III) kullanılır. Bu yapılar, az sayıdaki paramanyetik merkezlere rağmen yüksek spin değerleri gösterirler [16-19].

Bu tez çalışmasında, O-N-N-O tipi Schiff bazı kompleksleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dışındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir [20].

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, $[Fe(L)]_2Fe(CN)_6](NEt_4)(MeOH)(H_2O)$, üç çekirdekli XX(1), $L=N,N'$ -bis(5-klorosalisaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan) ve $[Mn(L)]_2Fe(CN)_6](NEt_4)(MeOH)_2$, üç çekirdekli XX(2) kompleksi, $(L=N,N'$ -bis(5-klorosalisaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan) şeklinde CN köprülü dört dişli Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır.

Tez çalışmasının ikinci kısmında, komplekslerin tek kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile çözümlenmiştir. Böylece atomların konum ve sıcaklık

parametreleri arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunmuş, kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

Çalışmanın nc kısmında , komplekslerin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerini belirlemek amacı ile sıcaklığa karşı standart DC manyetik alınganlık lmleri 2–300 K aralığında yapılmıştır. Komplekslerin, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kristal Yapı Analizi

Kristalden Bragg yasasına uygun bir şekilde kırınıma uğrayan X-ışınlarının kırınım verilerinin değerlendirilmesi ile kristalin iç yapısı hakkında atomik düzeyde bilgiler (atomların konumları, atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları, ısısal titreşim hareketleri) elde edilebilmektedir. Kristalden kırınıma uğrayan X-ışınları demetinin şiddeti, atomların elektron sayısına ve atomların birim hücre içindeki konumlarına bağlıdır. Şiddet verilerini kullanarak, gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapıldıktan sonra yapı faktörleri elde edilmektedir. Yapı faktörü birim hücre içerisindeki bütün atomlardan yansıyan ışınların genliklerinin bir elektrondan yansıyan ışının genliğine oranı olarak tanımlanır. Yansıma konumundaki bir hkl düzlem seti için yapı faktörü,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.1)$$

ile ifade edilir.

f_j : j. Atomun saçılma faktörü

(hkl) : Miller indisleri

(x_j, y_j, z_j) : j. Atomun koordinatları

N : Birim hücredeki toplam atom sayısı

Yapı faktörü, f_j atomik saçılma faktörüne ve yansıma konumundaki atomların yansıma merkezine göre faz farkına bağlı olarak değişmektedir. Faz farkı,

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Faz farkı yansıma konumundaki atomların konumlarıyla ve yansıma düzleminin indisleriyle belirlenmektedir.

Atomlar, elektron yoğunluğunun maximum olduğu konumlarda bulunurlar. O halde, yapı çözümünün esas amacı, birim hücre içindeki elektron yoğunluğu dağılımını bulmaktır. Bu eşitlikler elektronların atomların merkezlerinde bulunduğu düşünülerek geliştirilmiştir. Aslında yapı faktörünü bulmak için birim hücre içerisindeki elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu yazılarak hacim üzerinden toplam alınır.

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV \quad (2.3)$$

Burada $\rho(x, y, z)$, x,y,z noktasında elektron bulunma olasılığıdır.

Kristaller birbirlerini tekrar eden periyodik bir yapıda oldukları için elektron yoğunluk fonksiyonu Fourier serileri türünden yazılabilir. Elektron yoğunluğu,

$$\rho(x, y, z) = \sum_{h'} \sum_{k'} \sum_{l'} e_{h'k'l'} e^{2\pi i(h'x+k'y+l'z)} \quad (2.4)$$

Fourier serisi şeklinde tanımlanabilir. Elektron yoğunluğu için bu eşitlik (2.3) denkleminde yerine konulup bir periyot üzerinden integral alınırsa $h' = -h, k' = -k, l' = -l$ dışındaki bütün durumlarda integral sonucu sıfırdır. Bunun sonucu olarak elektron yoğunluğu fonksiyonu,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.5)$$

ile verilir. Eşitlikte,

x,y,z : Atomlara ait kesirsel koordinatlar

V : Birim hücre hacmidir.

Elde edilen yapı faktörlerinden, kristalin elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu elde edilmektedir. Eşitliklerden görüldüğü gibi yapı faktörü ile elektron yoğunluğunu birbirinin Fourier dönüşümleridir [21].

Kırınımına uğrayan X-ışınları şiddetleri, tek kristal difraktometrelerinde oldukça duyarlı bir şekilde elde edilmektedir. Dört aşamadan oluşan kristal yapı analizi, toplanan şiddet verilerinden faydalanılarak yapılmaktadır.

i- Kristalden saçılan X-ışınları şiddet verilerinin toplanması ve birim hücre parametrelerinin belirlenmesi.

ii- Toplanan şiddet verilerine çeşitli geometrik ve fiziksel düzeltme faktörlerinin uygulanması.

iii- Çeşitli yöntemler kullanılarak kristal içindeki atomların yaklaşık konumlarının belirlenmesi.

iv- Atomik parametrelerin en küçük kareler yöntemine göre arıtılması.

2.1.1 Kristalden Kırınımına Uğrayan X-ışını Şiddetlerinin Ölçülmesi

Son yıllarda kullanılan X-ışını kırınımı şiddet ölçeri olan difraktometreler, bilgisayar ile kontrol edilen son derece duyarlı aletlerdir. Tüm difraktometrelerde temel ilke olarak gelen ve yansıyan X-ışınları yatay düzlemindedir. X-ışını kırınım kaynağı sabit ve bir doğrultuda ışın verir. Sayaç ise sadece yatay düzlemde, bu düzleme dik bir θ eksenini etrafında dönebilir. Böylece bir (hkl) düzlemi Bragg yansıma konumuna gelirse X-ışını kırınımına uğrar. Bu koşul sağlanır ve sayaç 2θ konumuna hareket ederse, kırınımına uğrayan X-ışını şiddeti ölçülebilir. Bu tez çalışmasında, X-ışını kırınım şiddet verileri, kappa geometrisine sahip Xcalibur 3 ve Bruker SMART CCD difraktometreleri kullanılarak ölçüm alınmıştır.

Kappa geometrisinde, doğrultuları difraktometre merkezinde kesişen üç dönme eksenini vardır. Tek kristalin yerleştirildiği gonyometre başlığı, kappa bloğu ile desteklenen ϕ eksenini üzerindedir. Kappa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kappa eksenini etrafında döndürülebilmektedir. Omega eksenini ile kappa eksenini arasındaki α açısı yaklaşık 50° dir. Kappa ve ϕ eksenleri arasındaki açı da yaklaşık 50° dir.

Bundan dolayı, gonyometre 0° den başlayarak 100° lik bölge içerisindeki tüm yönler hareket edebilmektedir.

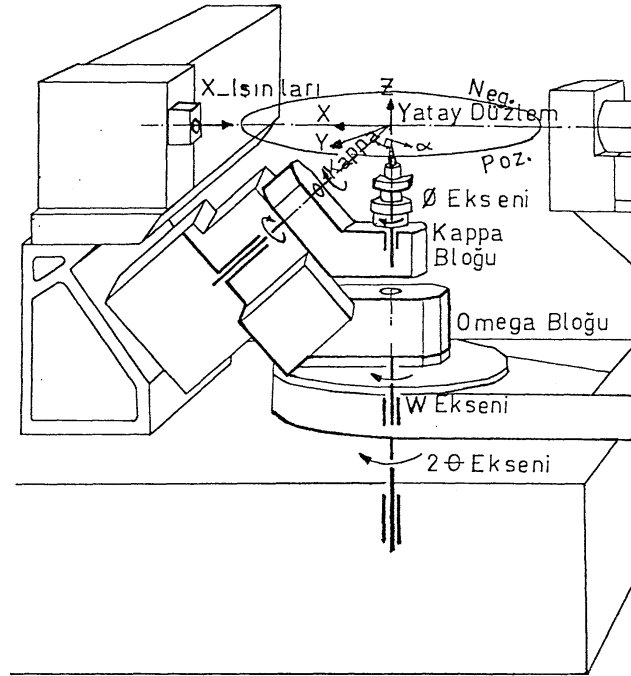
Gonyometre başlığının merkezinden X-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör X-ekseni olarak tanımlanmıştır. Z- eksenini, ω eksenini boyunca yukarı doğru yönelmiştir. Y-ekseni ise sağ el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar (Şekil 2.6). Difraktometre, gonyometre başlığına ek olarak sayacın yatay düzlemde hareket etmesini sağlayan 2θ eksenini de içermekte olup, 2θ eksenini ω eksenini ile çakışmaktadır.

Bir tek kristal X-ışını difraktometresi dört temel parçadan oluşmaktadır. Bunlar, gonyometre, monokromatör, X-ışını kaynağı ve dedektördür. Gonyometre kristalin değişik açılarda dönebilmesi için difraktometrelerde bulunan bir sistemdir.

X-ışını kırınım deneyi mümkün olduğu kadar tek dalga boylu ışınlar ile yapılmalıdır. Belirli bir voltajın üzerinde çalıştırılan X-ışınları tüpü, tek dalga boylu ışınlar içermez. Bu istenmeyen bir durumdur. Bir kırınım deneyinde kullanılacak en saf ışın, kendisi kırınımına uğramış ışındır. Çünkü tamamen tek dalga boyludur. Eğer bir monokristal, bir X-ışını tüpünün verdiği genel ışınmayı tek dalga boylu hale getirecek şekilde yansıtır ve bu yansıyan demet difraktometrede kristal üzerine gönderilirse tek dalga boylu X-ışınları kullanılmış olur. Bu düzeneğin bulunduğu bölüm monokromatördür. Monokromatörden çıkan X-ışınları kolimatör olarak tanımlanan toplayıcılar aracılığı ile belirli çaplarda inceltirilerek toplanır. Kolimatörün görevi monokromatörden çıkan X-ışınlarını paralel bir demet haline getirmektir. Kristalin fiziksel yapısına uygun olarak kolimatör seçimi yapılır. Gelen X-ışını demetinin noktasal olarak kristalin her yüzeyine eşit olarak düşmesi gerekmektedir. Bu nedenle örnek kristalin boyutları ile orantılı kolimatör kullanılır.

X-ışını tüpü havası boşaltılmış ve bir ucundaki anodu, diğer ucundaki katotdan izole eden cam ampul şeklindedir. Soğutma işlemi kapalı devre su sistemi ile yapılmaktadır.

Uygun Bragg koşulunu sağlayan X-ışınlarının şiddetleri dedektör yardımıyla ölçülür. Bragg koşulunu sağlamak için dönen kristal dönen sayaç yöntemi kullanılır. Ayrıca bu yöntem kristalin tüm yüzeylerinden yansıyan ışınların şiddetlerini elde etmek için de kullanılır. Böylece kristalin tüm yüzeyleri taranmış olur. Dedektörün kristalden uzaklığı önemlidir. Bilindiği gibi yansıyan X-ışınları hava içerisinde geçerek dedektöre ulaşmaktadır. Bu süreçte X-ışınları hava tarafından soğurulur. Bu da ölçülen X-ışını şiddetlerini etkiler. Bu durumu önlemek için dedektör, kristalin hareketini engellemeyecek minimum uzaklıkta seçilmelidir.



Şekil 2.1 Difraktometrenin X, Y, Z- koordinat sistemi ve dönme eksenleri



Şekil 2.2 Xcalibur 3 difraktometresi



Şekil 2.3 Bruker SMART CCD difraktometresi

2.1.1.1 Şiddet Ölçme Yöntemleri

Tek kristal difraktometresinde üç farklı şiddet ölçme yöntemi kullanılır. Bu yöntemler aşağıda belirtildiği gibidir.

i- Duran kristal duran sayaç yöntemi: (hkl) yansıma konumu ayarlanarak yansıyan X-ışını şiddeti 2θ konumundaki sayaç ile belirli bir süre sayılır. Böylece ilk yansımalarından birim hücre parametreleri elde edilir.

ii- Dönen kristal duran sayaç yöntemi (ω taraması): Kristal difraktometrenin ω eksenini etrafında yansıma konumundan geçerken yansıyan demetler 2θ konumundaki duran sayaçlarla sayılır.

iii- Dönen kristal dönen sayaç yöntemi (ω - 2θ taraması): Kristal ω eksenini etrafında belirli miktarda dönerek yansıma konumundan geçerken kristalin bu hareketini 2:1 oranında dönen sayaç 2θ konumundaki yansımaları sayar.

Bu tez çalışmasında dönen kristal dönen sayaç yöntemi ile şiddet verileri toplanmıştır.

2.1.1.2 Birim Hücre Parametrelerinin ve Yönelim Matrisinin Belirlenmesi

Yansıma konumundaki düzlemlerin (hkl) Miller indislerinden ve yönelim matrisi elemanlarından, kristalin konumunu difraktometreye tam olarak tanımlayan θ - ϕ - ω - χ açıları belirlenebilmektedir. a, b, c, α , β , γ örgü parametrelerinin belirlenmesi için yeterli sayıda yansımanın açılarının duyarlı olarak ölçülmesi gerekir. Gonyometredeki kristalin yönelimini gösteren yönelim matrisinin 9 elemanının bulunması için aşağıdaki yol izlenir.

- i- θ , ϕ ve χ ' nin değişik değerleri için yeterli sayıda şiddetli yansıma ölçülür.
- ii- Bulunan yansımalar merkezlendirilir.
- iii- Bu yansımaların miller indisleri belirlenerek, birim hücre parametreleri bulunur.
- iv- Yönelim matrisi belirlendikten sonra, (hkl) indisleri verilerek, başka yansımalar elde edilir.
- v- Tüm bu yansımalar kullanılarak yönelim matrisi yeniden belirlenir.

2.1.2 Bragg Yansıma Şiddet Verilerine Uygulanan Düzeltme Faktörleri

Kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir (hkl) indisli düzleminde kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.P.T.A.|F_{(hkl)}|^2 \quad (2.6)$$

ile verilir. Eşitlikte,

K : Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L : Lorentz faktörü

P : Kutuplanma faktörü

T : Debye- Waller sıcaklık faktörü

A : Soğurma katsayısı

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

Şiddeti etkileyen bu faktörlerden her biri için şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir. Denklem (2.6) 'den görüldüğü gibi, ölçülen şiddet verilerinin kristal yapı analizinde kullanılabilmesi için, ölçülen şiddet verilerine düzeltmeler yapılması gerekir. Bu düzeltmeler, geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri olarak iki gruba ayrılır.

2.1.2.1 Geometrik Düzeltme Faktörleri

Lorentz Faktörü Düzeltmesi

Kırınım deneyleri sırasında kristal bir eksen etrafında dönerken, düzlemler yansıma konumuna gelir ve düzlemlerden saçılan X-ışınlarının şiddetleri ölçülür. Her bir düzlemin yansıma konumunda kalma süresi, yansıma açısına bağlı olarak değişmektedir. Her düzlemin yansıma konumunda farklı sürelerde kalması, X-ışını kırınım şiddetlerinin gerçek değerlerinden farklı şekilde ölçülmesine neden

olmaktadır. Bu durumda, ölçülen X-ışını kırınım şiddetlerine ölçüm tekniğine bağlı olarak Lorentz düzeltmesi uygulanır. Difraktometre tekniği ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.7)$$

denklemlerle ifade edilir [22].

Kutuplanma Faktörü

Kristalden yansıyan X-ışınları 2θ saçılma açısına bağlı olarak kutuplanmıştır. Bu kutuplanma, şiddette bir azalmaya neden olur. J. J. Thomson' a göre bir elektrondan saçılan X-ışını şiddetinin elektrondan r uzaklığındaki bir noktadaki değeri,

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.8)$$

eşitliğinden bulunur. Eşitlikte şiddet, saçılma açısına bağlı olarak değişmektedir. Burada,

I_0 : Gelen X-ışının şiddeti

I : Kristalden yansıyan X-ışınının şiddeti

e : elektronun yükü

m : elektronun kütlesi

$$P = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \text{ kutuplanma faktörüdür.}$$

Kutuplanma faktörü, sadece θ saçılma açısına bağlı olup, şiddet ölçüm tekniğinden bağımsızdır. Şiddet üzerinde Lorentz ve kutuplanma faktörü düzeltmeleri, hesaplama tekniklerinde $(LP)^{-1}$ düzeltmesi adı altında birlikte uygulanır.

2.1.2.2 Fiziksel Düzeltme Faktörleri

Soğurma Faktörü Düzeltmesi

I_0 şiddetindeki bir X-ışını demeti, x kalınlığındaki bir kristali geçtiğinde şiddetinde bir azalma olur. Şiddetin azalmasının nedeni, kristale gelen X-ışınlarının, kristal içindeki atomlarla etkileşerek enerjilerinin bir kısmını kaybetmeleri ve böylece kristal tarafından soğurulmalarıdır. Soğurma durumunda elektromanyetik enerji termal enerjiye dönüşür. Kristalden geçen X-ışınları şiddeti, X-ışının kristali geçtikten sonraki şiddeti $I = I_0 e^{-\mu x}$ şeklinde ifade edilir. Burada,

- I_0 : Kristale gelen X-ışınları şiddeti
- I : Kristali geçen X-ışınları şiddeti
- μ : Çizgisel soğurma katsayısı
- x : Kristal içinde alınan yoldur.

Çizgisel soğurma katsayısı, tek kristalin en uygun kalınlığı ve soğurma düzeltmesinin uygulanıp uygulanmayacağı hakkında bilgi verir. Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan ve kristaldeki molekülleri oluşturan atomların kütle soğurma katsayılarından hesaplanır. Çizgisel soğurma katsayısının hesaplanmasında X-ışınlarının dalga boyu da önemlidir. Kristalin çizgisel soğurma katsayısı,

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i (\mu / \rho)_i \quad (2.9)$$

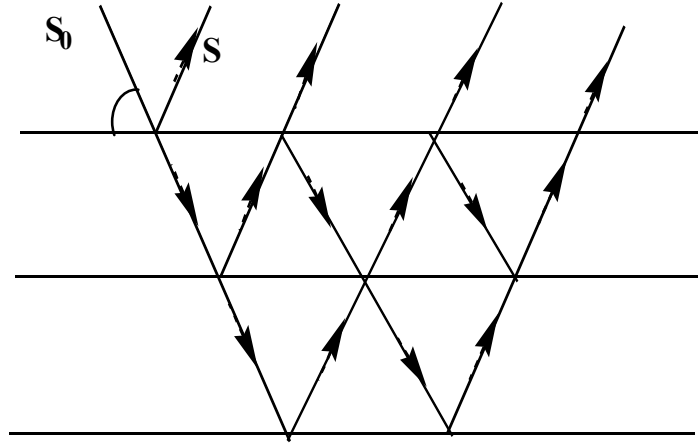
ile verilir. Burada,

- ρ_k : Kristalin yoğunluğu
- P : Her bir atomun kristaldeki ağırlık yüzdesi
- $(\mu/\rho)_i$: Kristaldeki atomların kütle soğurma katsayısıdır.

X-ışınının kristal içinde aldığı yol, yansıdığı düzleme göre farklı olduğu için, her düzlemde saçılan X-ışını farklı miktarda soğurulur. Bu nedenle, ölçülen şiddetlere soğurma düzeltmesi uygulanır.

Sönüm Faktörü Düzeltmesi

Çok düzgün ve pürüzsüz yüzeylere sahip bir kristalin yapısının çözümlenmesinde sönüm faktörü de göz önüne alınmalıdır. Çünkü bu tip kristallerde X-ışını demeti kristalin birbirine paralel birkaç düzleminden yansımaya uğrayabilir (Şekil 2.4). İç düzlemlerde yansıyan X-ışınları ile birinci düzlemde yansıyan X-ışınlarının şiddetinde bir değişime neden olur. Ayrıca daha iç düzlemlerden gelen X-ışınlarının şiddeti yapıdaki atomların X-ışınlarını soğurmalarından dolayı da değişmektedir. Bunun sonucunda ölçülen şiddetlerin yanında ihmal edilecek kadar küçük olduğundan dolayı sadece çok duyarlılık gerektiren araştırmalarda göz önüne alınmaktadır. Kristal yapıda sönüm etkisini azaltabilmek için, kristaldeki bu mükemmel yapı, ısıl şok gibi yöntemlerle ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır.



Şekil 2.4 Birbirine paralel kristal düzlemlerinden yansımalar

Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

Sıcaklığa bağlı olarak ısısal titreşim hareketi yapan, kristal yapıdaki her bir atomun genel olarak, üç boyutlu bir elipsoit içinde anizotropik ısısal titreşim hareketi yaptığı kabul edilir. Aynı zamanda atomların yaptıkları bağ türü ve sayısına bağlı olarak ısısal titreşim hareketleri, atomların konumlarını değiştirdikleri için, düzlemlerden saçılan X-ışını şiddetlerini etkiler. Debye-Waller, tek bir atom içeren kübik bir kristal için T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak,

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.10)$$

şeklinde bulmuştur. Denklemden,

f_0 : 0 K' deki atomik saçılma faktörü

λ : X-ışınının dalga boyu

θ : Saçılma açısı

B : $8 \pi \overline{U_{\perp}^2}$, atomik saçılma faktörü

$\overline{U_{\perp}^2}$: Atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalamasıdır.

Ayrıca deneysel olarak ölçülen bağıl şiddetlerle, hesaplanan mutlak şiddetlerin aynı skalaya getirilmesi gereklidir. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri birbirleri ile orantılıdır. Skala faktörünü K ile gösterirsek, hesaplanan yapı faktörü ile ölçülen yapı faktörü arasında,

$$\overline{|F_0|^2} = K \overline{|F_c|^2} \quad (2.11)$$

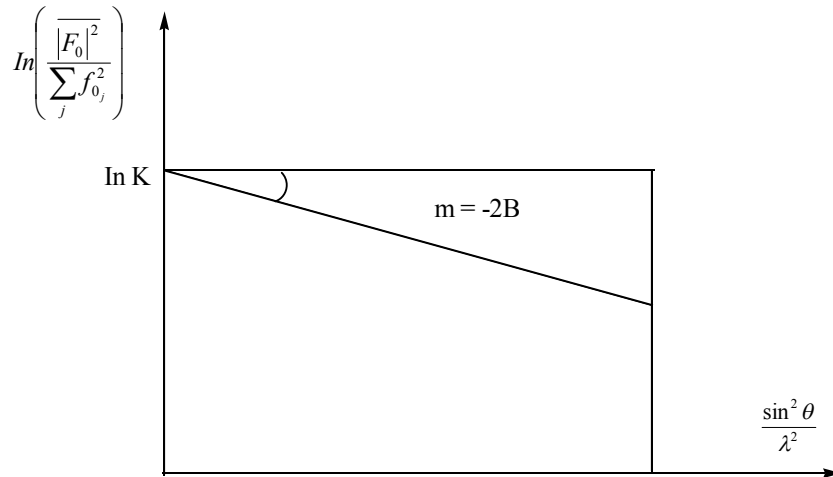
bağıntısı vardır. Burada F_0 ve F_c , sırasıyla ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleridir. K'nın değeri,

$$K = \frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2 e^{\frac{-2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}} \quad (2.12)$$

olup,

$$\ln \left(\frac{\overline{|F_0|^2}}{\sum_j f_{0j}^2} \right) = \ln K - 2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. Bu özdeşliğin sağ tarafı $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, ye göre ifade edilirse, Şekil (2.5) 'deki gibi bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden sıcaklık faktörü B, doğrunun y eksenini kestiği noktadan ise, K skala faktörü bulunarak sıcaklık düzeltmeleri yapılır. Bu çalışmada kullanılan deneysel verilere sıcaklık faktörü düzeltmesi uygulanmıştır.



Şekil 2.5 K skala faktörünün bulunması

2.3.3 Doğrudan Yöntemler

Kristalden kırınımına uğrayan X-ışın şiddet verileri toplandıktan ve şiddet verilerine gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra, kristal yapının çözülmesi işlemine geçilir. Yapı analizinin esas amacı, birim hücre içerisindeki elektron yoğunluğu dağılımını bulmaktır. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, yapı faktörüne bağlı olarak,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilir.

(2.5) ifadesinden görüldüğü gibi, elektron yoğunluğu $\rho(x,y,z)$, yapı faktörü F_{hkl} ' nin Fourier dönüşümüdür. Deneysel olarak ölçülen şiddet değerleri ile yapı faktörleri arasında $I_{(hkl)} \sim |F_{(hkl)}|^2$ bağıntısı vardır. Bu bağıntıdan, kırınımına uğrayan X-ışınları arasında faz farkı bilgisinin olmadığı görülebilir.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi} \quad (2.14)$$

şeklinde yazılırsa (ϕ – faz farkı) kristalde kırınımına uğrayan X-ışınları arasındaki faz farkları da yapı faktörüne eklenmiş olur. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, faz farkları da dikkate alınarak tekrar yazılırsa,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+i\phi} \quad (2.15)$$

ifadesi elde edilir.

Deneysel olarak sadece yapı faktörlerinin genliği olan $|F_{hkl}|$ değerleri bulunup, ϕ_{hkl} fazları bulunamadığı için, bu fonksiyon yardımı ile doğrudan atomların koordinatlarını bulamayız. Kristolografide buna faz problemi denir. Faz problemini

çözebilmek için, çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Doğrudan Yöntemler de bu yöntemlerden birisidir [23]. Bu yöntemde ilk olarak uzay grubunun özelliklerinden yararlanarak güçlü yansımaların yapı faktörleri arasında bazı eşitsizlikler oluşturulur.

Böylece faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar çok olursa sonuca o kadar kolay ulaşılır. Daha sonra birkaç yansıma seçilerek bunların fazları ve başlangıç noktaları sabit tutulur. Başlangıç noktasını belirleyen bu yansımalar ve faz bağıntıları kullanılarak yeni fazlar hesaplanabilir. Hesaplanan fazlar başlangıç kümesini oluştururlar. Yapıdaki bilinmeyen diğer fazlar, başlangıç kümesindeki fazların olasılık yönteminden hesaplanan faz bağıntılarında kullanılmasıyla hesaplanırlar.

2.3.4 Kristal Yapının Belirlenmesi ve Arıtılması

Faz probleminin çözümlenmesi ile yapıdaki atomların yaklaşık konumları elde edilir. Kristal yapıdaki eksik atomların tamamlanması ve arıtılması ile atomların konumsal ve sıcaklık parametreleri daha duyarlı olarak bulunur. Bunun için Fark Fourier ve en küçük kareler yöntemleri kullanılarak kristal yapı tam olarak çözümlenebilir.

2.3.4.1 Fark Fourier Yöntemi

Kristal yapıdaki eksik atomları tamamlama ve arıtım için kullanılan yöntemlerden biridir. Fark Fourier yöntemi ile konumu belirlenemeyen ya da yanlış konumda bulunan atomlar belirlenir. Fark Fourier yöntemi, bir kristal yapıya şu şekilde uygulanır. Bulunan atomların koordinatlarından hesaplanan,

$$F_h^{hes} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (2.16)$$

yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho_{hes}(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^{hes} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu, atomların koordinatlarında en büyük değere sahiptir. Gerçek yapıyı gösteren, X-ışını kırınım verilerinden elde edilen,

$$F_h^{göz} = |F_h^{göz}| e^{i\phi_h^{göz}} \quad (2.18)$$

yapı faktörlerinden elde edilen elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu,

$$\rho_{göz}(r) = \frac{1}{V} \sum_h F_h^{göz} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir.

Bulunan kristal yapının, gerçek yapıdan ne kadar farklı olduğunu görmek için, deneysel verilerden elde edilen elektron yoğunluğu ile hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki farka bakılır.

$$\Delta\rho(r) = \rho_{göz}(r) - \rho_{hes}(r) = \frac{1}{V} \sum_h (F_h^{göz} - F_h^{hes}) e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (2.20)$$

$\phi_h^{göz}$ faz değerleri elde edilemediğinden,

$$\phi_h^{göz} \approx \phi_h^{hes} \quad (2.21)$$

yaklaşımı yapılır. Bu yaklaşımla, eşitlik (2.20),

$$\Delta\rho(r) = \frac{1}{V} (|F_h^{göz}| - |F_h^{hes}|) e^{-2\pi i h \cdot r + i\phi_h^{hes}} \quad (2.22)$$

şeklini alır. Eğer yapıda bir atom eksik ise, o konumda, $\rho_{hes}(r) = 0$, $\rho_{göz}(r)$ en büyük değere sahip olur ve Fark Fourier sentezi aynı konumda bir pik verir. Bu tüm kristal yapılara uygulanarak, eksik atomlar belirlenmiş olur [24]. Buna ek olarak, atomların konumları daha duyarlı olarak belirlenip, ısısal titreşim genliklerinin hesaplanmasındaki hataların azaltılması sağlanır.

2.3.4.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapıldıysa ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir [22]. Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine en küçük kareler yöntemi denir. Doğrudan yöntemlerle elde edilen verilerin daha duyarlı hale getirilmesi için, deneysel olarak elde edilen verilerle, hesaplanan verilerin karşılaştırılması gerekir. Hesaplanan ve gözlenen yapı faktörleri arasındaki farka bakılarak, bu karşılaştırma en küçük kareler yöntemi kullanılarak yapılabilir. Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır. En küçük kareler yöntemiyle yapılan arıtım ile kristal yapı tam olarak çözümlenebilir.

Kristal yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra yapının doğruluk derecesinin artırılması için, arıtım işlemi yapılır. Deneysel ve teorik yapı faktörleri arasındaki farkı minimum yapmak için, arıtım işlemi yapılır. Deneysel olarak elde edilen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki farkın karesinin en küçük olması sağlanır. Ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark azaldıkça oluşturulan model yapının doğruluk derecesi artar. Bunun için en küçük kareler yöntemi kullanılmaktadır [25].

Bu yöntemde,

$$Q = \sum_{hkl} \left(|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right)^2 \quad (2.23)$$

ifadesi en küçük yapılmaya çalışılmalıdır.

İstenilen sonuca ne ölçüde yaklaşıldığı, geçerlilik faktörü R'den anlaşılır. R faktörü bize gözlenen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki uyumu gösterir. En küçük kareler yönteminde geçerlilik faktörünün değeri,

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left(|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right)^2}{\sum_{hkl} \left(|F_{göz}(hkl)| \right)^2} \quad (2.24)$$

Ağırlıklı geçerlilik faktörü ise,

$$wR = \frac{\sum_{hkl} w \left(|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right)^2}{\sum_{hkl} w \left(|F_{hes}(hkl)| \right)^2} \quad (2.25)$$

şeklinde tanımlanır. Yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise,

$$S = GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left[w \left(F_{göz}^2 - F_{hes}^2 \right)^2 \right]}{(n-p)}} \quad (2.26)$$

şeklinde tanımlanan ifade "Yerleştirme Faktörü" olarak tanımlanır. Bu ifadede, n arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p ise arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Yerleştirme faktörünün değerinin 1 olması beklenir.

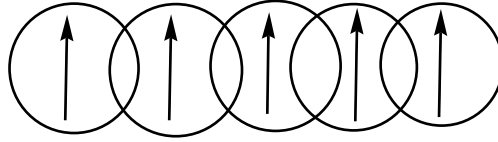
2.4 Manyetik Etkileşmeler

2.4.1 Değiş-Tokuş Etkileşmeleri

Manyetik iyonların spinlerinin, yük dağılımlarının doğrudan örtüşmesi ile ya da diamanyetik köprü atomları üzerinden dolaylı olarak örtüşmesi ile gerçekleşen etkileşmeye değiş tokuş etkileşmesi denir.

2.4.1.1 Doğrudan Değiş-Tokuş Etkileşmesi

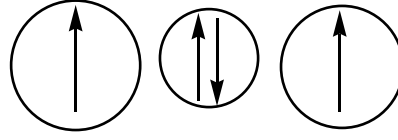
Manyetik iyonların yük dağılımlarının doğrudan örtüşmesi sonucu, manyetik iyonların spinleri arasında gerçekleşen bir manyetik etkileşmedir. Bu tür etkileşme, genellikle 4f kabuklarında çiftlenmemiş elektronları bulunan nadir yer elementlerinde (örneğin Ce, Sm, Gd v.b gibi) gözlenir. Çünkü f kabuklarının yarıçapı, d kabuklarının yarıçapına göre daha büyüktür. Böylece manyetik iyonların yük dağılımlarının doğrudan örtüşmesi daha kolay olmaktadır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Doğrudan değiş-tokuş etkileşmesi

2.4.1.2 Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi

Süper değiş tokuş etkileşmesi, manyetik iyonların yük dağılımlarının yapıdaki diamanyetik köprü atomları üzerinden örtüşmesi ile oluşan değiş-tokuş etkileşmesine denir. Yük dağılımları örtüşmeyen manyetik iyonların her ikisi de aynı diamanyetik iyonla örtüştükleri için birbirleri ile etkileşirler (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Süper değiş-tokuş etkileşmesi

2.4.2 Heisenberg Spin Hamiltonyeni

Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren S_i ve S_j spinlerine sahip bir sistemi tanımlayan en genel spin Hamiltonyeni,

$$H_{\text{değiş-tokus}} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j + D_{ij}[\vec{S}_i \times \vec{S}_j] + \vec{S}_i\Gamma_{ij}\vec{S}_j + j_{ij}(\vec{S}_i\vec{S}_j)^2 \quad (2.27)$$

denklemleri ile verilir [23]. Burada,

$-2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j$: Heisenberg-Dirac-Van Vleck spin hamiltoniyeni

J_{ij} : Değiş-tokuş integrali ya da değiş tokuş sabitidir. Değiş-tokuş etkileşmesinin gücünü ve karakterini gösterir. Etkileşme ne kadar büyükse, bu terim o kadar büyük olur. J_{ij} 'nin işareti eksi ise, etkileşme antiferromanyetik, artı ise, etkileşme ferromanyetiktir.

\vec{S}_i ve \vec{S}_j : i. ve j. Manyetik iyonların spinleri

$D_{ij}[\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$: Dzyaloshinsky-Moriya hamiltoniyeni

$\vec{S}_i\Gamma_{ij}\vec{S}_j$: Anizotropik değiş-tokuş hamiltoniyeni

$j_{ij}(\vec{S}_i\vec{S}_j)^2$: Bikuadratik değiş-tokuş hamiltoniyenidir.

Heisenberg hamiltoniyeni, izotropik bir hamiltonyendir. Bu yüzden manyetik alana karşı doğrultudan bağımsız özellik gösteren malzemelerin incelenmesinde kullanılır. Bu malzemelere örnek olarak toz kristal verilebilir.

Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sistemi tanımlamak için (2.27) denkleminin ilk terimini almak yeterlidir. Çünkü Heisenberg hamiltoniyeni diğer terimlere göre çok baskındır. Bu durumda Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sistemi tanımlayan en genel hamiltoniyen Heisenberg-Dirac-Van Vleck spin Hamiltoniyeni (H_{HDVV}) ile tanımlanır.

$$H_{\text{değiş-tokus}} = H_{HDVV} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.28)$$

Burada,

J_{ij} =değiş-tokuş sabiti,

\vec{S}_i ve \vec{S}_j = i. ve j. manyetik iyonların spinleridir.

Bu denklem, yörüngesel açısal momentumun kısıtlandığı çok çekirdekli geçiş metali kompleksleri için spin-spin etkileşmesini göz önüne alan hamiltonyendir.

2.4.3 Kambe Yaklaşımı

Kambe, n tane manyetik iyonun süper değiş-tokuş etkileşmesini gösteren hamiltoniyeni yazmak ve enerji özdeğerlerini bulmak için bazı yaklaşımlar yapmıştır.

Bu yaklaşımlara göre;

i- Moleküldeki metalik atomlar, iyon halindedir. Örnek olarak Kambe bileşiklerinde, Fe ve Cr atomları Fe^{+3} ve Cr^{+3} iyonları şeklindedir.

ii- Tüm iyonlar S durumundadır. Serbest durumdaki Cr^{+3} iyonlarının temel düzeyi $^4Fe_{3/2}$ dir, ancak yörüngesel açısal momentumun kısıtlanması nedeni ile, temel düzey $S_{3/2}$ alınmaktadır.

iii- Metalik iyonlar, paramanyetik olup, diğer atomlar ve organik gruplar diamanyetiktir.

iv- Moleküller arası etkileşmeler ihmal edilmektedir. Moleküldeki metal iyonları arasındaki etkileşmenin yalnızca değiş-tokuş etkileşmesi olduğu düşünülür.

v- Moleküldeki iyonların geometrik şekillenimi bilinmemesine rağmen, teori ile deneysel sonuçlar en iyi uyumu, metal iyonları bir üçgenin köşelerinde düşünüldüğünde gösterirler.

Kambe' nin üç manyetik iyon için yaptığı enerji özdeğeri hesaplamaları, n manyetik iyon için yapılırsa, genel bir $E(S_T)$ enerji özdeğer denklemi elde edilir. Buna genelleştirilmiş Kambe yaklaşımı denir. n manyetik iyonu için Heisenberg hamiltonyeni,

$$H_{\text{deg iş-tokus}} = -2 \sum_{j>i}^n J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.29)$$

eşitliği ile verilir. Bu hamiltonyen düzenlenirse,

$$H_{\text{deg iş-tokus}} = -2 \left(\sum_{j>i}^{n-1} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{i=2}^{n-1} J_{in} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_n + J_{1n} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_n \right) \quad (2.30)$$

şeklinde yazılabilir.

$$2\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \vec{S}_j (\vec{S}_j + 1) - \vec{S}_i (\vec{S}_i + 1) - \vec{S}_j (\vec{S}_j + 1) \quad (2.31)$$

eşitliği ile verilen vektör modeli kullanılarak,

$$2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_n = S_T (S_T + 1) - \sum_{i=1}^n S_i (S_i + 1) - 2 \sum_{j>i=1}^{n-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 2 \sum_{i=2}^{n-1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_n \quad (2.32)$$

eşitliği elde edilir. Bu sonuç ve (2.31) vektör modeli, (2.30) hamiltonyeninde kullanılırsa en genel durum için enerji özdeğerlerini veren eşitlik,

$$\begin{aligned} E(S_T) = & - \sum_{j>i=1}^{n-1} (J_{ij} - J_{in}) [S_j (S_j + 1) - S_i (S_i + 1) - S_j (S_j + 1)] \\ & - \sum_{i=2}^{n-1} (J_{in} - J_{1n}) [S_{in} (S_{in} + 1) - S_i (S_i + 1) - S_n (S_n + 1)] \\ & - J_{1n} S_T (S_T + 1) + J_{1n} \sum_{i=1}^n S_i (S_i + 1) \end{aligned} \quad (2.33)$$

şeklinde elde edilir. (2.33) denkleme, Genelleştirilmiş Kambe Denklemi denir.

Değiş-tokuş etkileşmesi gösteren bir sisteme, dışarıdan z doğrultusunda bir $H_z = H$ manyetik alanı uygulandığında hamiltonyene,

$$g\mu_B H S_z \quad (2.34)$$

terimi eklenir. Böylece (2.29) hamiltonyeninin enerji özdeğerlerine, (2.34) ek teriminden dolayı bir katkı gelecektir. Böylece sistemin enerji özdeğerleri,

$$E_i = E(S_T) + g\mu_B H M_{S_T} \quad (2.35)$$

eşitliği ile verilir. Manyetik alan uygulanmadan önce tek bir enerji özdeğeri olduğu halde, manyetik alan uygulanması ile bu enerji düzeyi $2S_T+1$ düzeye yarılr.

Boltzmann dağılımına göre mol başına mıknatıslanma,

$$M = - \frac{N \sum \mu_i e^{-E_i/kT}}{\sum e^{-E_i/kT}} \quad (2.36)$$

eşitliği ile verilir. Burada,

μ_i : manyetik moment

N : avagadro sayısı

k : Boltzmann sabiti

T : sıcaklıktır.

Manyetik momentin alan doğrultusundaki beklenen değeri,

$$\mu_i = - \frac{dE_i}{dH} \quad (2.37)$$

ve manyetik alınganlığı,

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilir. (2.35), (2.36) ve (2.37) denklemleri kullanılarak, (2.38) denklemini tekrar düzenlenirse, molar manyetik alınganlık,

$$\chi_m = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_{S_T} S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-E_{S_T}/kT}}{\sum_{S_T} (2S_T+1)e^{-E_{S_T}/kT}} \quad (2.39)$$

şeklinde bulunur. Burada,

N : avagadro sayısı

k : Boltzmann sabiti

T : Sıcaklık

μ_B : Bohr manyetonu

g : Lande g faktörüdür.

(2.39) eşitliğine göre, manyetik alınganlık, toplam spine ve sistemi tanımlayan hamiltonyenin enerji özdeğerlerine bağlıdır.

Üç çekirdekli model için türetilen (2.39) eşitliğinde merkez metal iyonu ile ona komşu iki metal iyonu arasındaki etkileşmeler kabul edilir, diğer terminal iyonlarla olan etkileşmeler ihmal edilir.

Terminal iyonlarla olan etkileşmeleri de göz önünde bulundurarak moleküler alan yaklaşımı yapılır (Şekil 2.8). Bu durumda,

$$\chi = \frac{\chi_m}{1 - \chi_m (2zJ'/Ng^2 \mu_B^2)} \quad \text{burada } z=2 \quad (2.40)$$

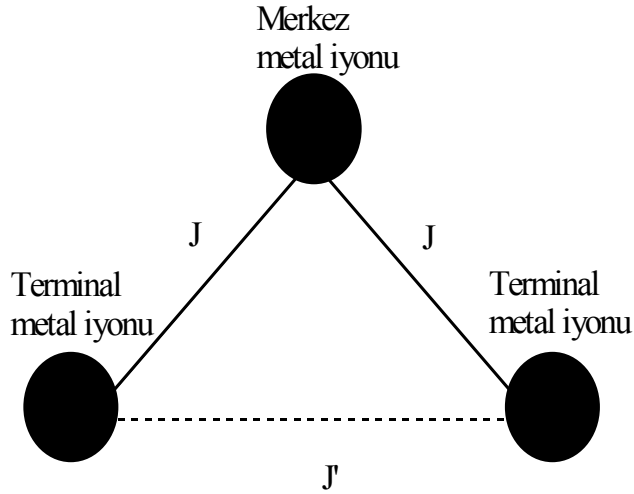
eşitliği ile verilir. Burada z üç çekirdekli modelde merkez metal iyonuna komşu olan terminal metal iyonu sayısını verir. (2.39) denklemi, (2.40) denkleminde yerine yazılarak,

$$\chi = \frac{\frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \sum_{S_T} S_T (S_T + 1) (2S_T + 1) e^{-E_{S_T} / kT}}{1 - \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_{S_T} S_T (S_T + 1) (2S_T + 1) e^{-E_{S_T} / kT}}{\sum_{S_T} (2S_T + 1) e^{-E_{S_T} / kT}} \frac{2zJ'}{Ng^2 \mu_B^2}} \quad (2.41)$$

elde edilir. (2.41) denkleminde gerekli sadeleştirmeler yapılarak,

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2 \sum_{S_T} S_T (S_T + 1) (2S_T + 1) e^{-E_{S_T} / kT}}{3kT \sum_{S_T} (2S_T + 1) e^{-E_{S_T} / kT} - 2zJ' \sum_{S_T} S_T (S_T + 1) (2S_T + 1) e^{-E_{S_T} / kT}} \quad (2.42)$$

ifadesi elde edilir.



Şekil 2.8 Üç çekirdekli modelde süper değiş-tokuş etkileşmesi

2.4.4 Üç Çekirdekli XX(1) ve XX(2) Komplekslerinin Manyetik Süper Değiş-Tokuş Etkileşmeleri

Üç çekirdekli kompleksler için (2.29) hamiltonyen denklemi,

$$\hat{H}_{\text{değiş-tokuş}} = -2J\hat{S}_2(\hat{S}_1 + \hat{S}_3) \quad (2.43)$$

şeklinde türetilir. Burada S_1 ve S_3 XX(1) kompleksi için terminal Fe(III) iyonlarının, S_2 ise merkez Fe(III) iyonunun spinini göstermektedir. XX(2) kompleksi için, S_1 ve S_3 terminal Mn(III) iyonlarının, S_2 ise merkez Fe(III) iyonunun spinini ifade etmektedir. (2.82) hamiltonyeni kullanılarak elde edilen üç çekirdekli sistem için enerji özdeğer denklemi,

$$E(S_T) = -J[S_T(S_T+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) - S_3(S_3+1)] \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir. S_T izinli değerleri,

$$S_T = S_1 + S_3 \pm \frac{1}{2}, S_1 + S_3 - 1 \pm \frac{1}{2}, \dots, |S_1 - S_3| \quad (2.45)$$

ile verilir.

XX(1) kompleksi için üç Fe(III) İyonunun köprüdeki diamanyetik atomlar ile birbirine bağlı olduğunu ele alalım. $S_1 = S_3 = 5/2$ ve $S_2 = 1/2$ olduğundan, S_T 'nin izinli değerleri, $S_T = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ için (2.38) denklemi ile hesaplanan enerji özdeğerleri,

$$S_T = \frac{11}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{11}{2}\right) = -\frac{23J}{4} \quad (2.46)$$

$$S_T = \frac{9}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{9}{2}\right) = \frac{21J}{4}, -\frac{19J}{4} \quad (2.47)$$

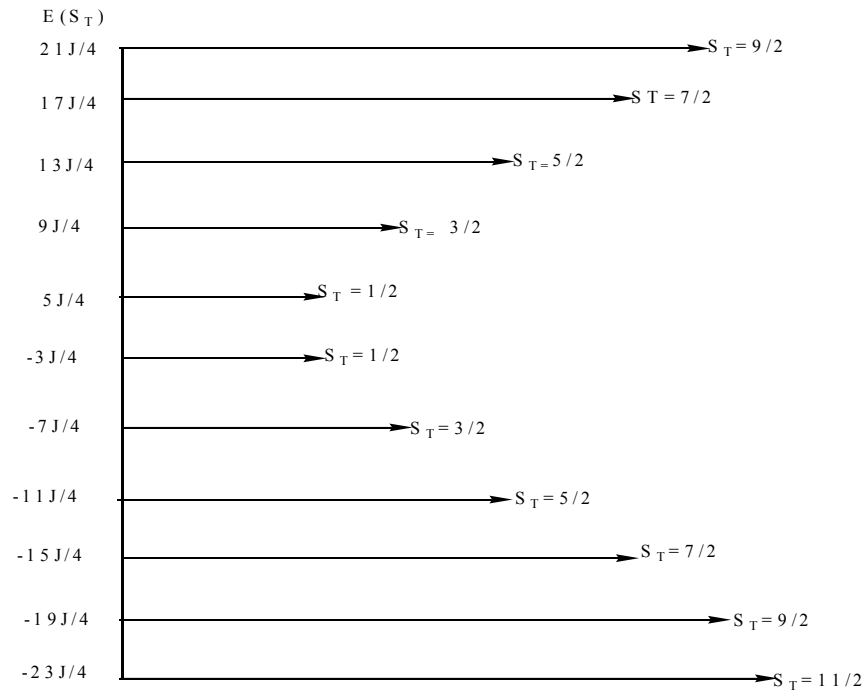
$$S_T = \frac{7}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{7}{2}\right) = \frac{17J}{4}, -\frac{15J}{4} \quad (2.48)$$

$$S_T = \frac{5}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{5}{2}\right) = \frac{13J}{4}, -\frac{11J}{4} \quad (2.49)$$

$$S_T = \frac{3}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{3}{2}\right) = \frac{9J}{4}, -\frac{7J}{4} \quad (2.50)$$

$$S_T = \frac{1}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{1}{2}\right) = \frac{5J}{4}, -\frac{3J}{4} \quad (2.51)$$

elde edilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 XX(1) kompleksinin spin-spin çiftlenim sistemi enerji düzeyleri

Bu enerji özdeğerleri (2.39) molar manyetik alınganlık denkleminde yerinde yerine yazılırlarsa, değiş-tokuş etkileşmesi gösteren üç çekirdekli XX(1) sistemi için manyetik alınganlık denklemi,

$$\chi_m = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \frac{429e^{\frac{5J}{kT}} + 247.5e^{\frac{-6J}{kT}} + 247.5e^{\frac{4J}{kT}} + 126e^{\frac{-5J}{kT}} + 126e^{\frac{3J}{kT}} + 52.5e^{\frac{-4J}{kT}} + 52.5e^{\frac{2J}{kT}} + 15e^{\frac{-3J}{kT}} + 15e^{\frac{J}{kT}} + 1.5e^{\frac{-2J}{kT}} + 1.5}{12e^{\frac{5J}{kT}} + 10e^{\frac{-6J}{kT}} + 10e^{\frac{4J}{kT}} + 8e^{\frac{-5J}{kT}} + 8e^{\frac{3J}{kT}} + 6e^{\frac{-4J}{kT}} + 6e^{\frac{2J}{kT}} + 4e^{\frac{-3J}{kT}} + 4e^{\frac{J}{kT}} + 2e^{\frac{-2J}{kT}} + 2}$$

(2.52) elde edilir.

Üç çekirdekli XX(1) kompleksi için türetilen (2.52) eşitliğiyle merkez metal iyonu ile ona komşu iki metal iyonu arasındaki etkileşmeler bulunur, diğer terminal iyonlarla olan etkileşmeler ihmal edilir. Terminal iyonlarla olan etkileşmeleri de göz önünde bulundurarak moleküler alan yaklaşımı yapılır ve (2.52) denklemi, (2.40) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned}
\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{(36kT - 258zJ')e^{\frac{5J}{kT}} + (30kT - 495zJ')e^{-\frac{6J}{kT}}} & \\
& \frac{429e^{\frac{5J}{kT}} + 247.5e^{-\frac{6J}{kT}}}{+ 247.5e^{\frac{4J}{kT}} + 126e^{-\frac{5J}{kT}}} \\
& \frac{+ (30kT - 495zJ')e^{\frac{4J}{kT}} + (24kT - 252zJ')e^{-\frac{5J}{kT}}}{+ 126e^{\frac{3J}{kT}} + 52.5e^{-\frac{4J}{kT}}} \\
& \frac{+ (24kT - 252zJ')e^{\frac{3J}{kT}} + (18kT - 105zJ')e^{-\frac{4J}{kT}}}{+ 52.5e^{\frac{2J}{kT}} + 15e^{-\frac{3J}{kT}}} \\
& \frac{+ (18kT - 105zJ')e^{\frac{2J}{kT}} + (12kT - 30zJ')e^{-\frac{3J}{kT}}}{+ 15e^{\frac{J}{kT}} + 1.5e^{-\frac{2J}{kT}} + 1.5} \\
& \frac{+ (12kT - 30zJ')e^{\frac{J}{kT}} + (6kT - 3zJ')e^{-\frac{2J}{kT}} + (6kT - 3zJ')}{+ (12kT - 30zJ')e^{\frac{J}{kT}} + (6kT - 3zJ')e^{-\frac{2J}{kT}} + (6kT - 3zJ')} \quad (2.53)
\end{aligned}$$

denklemini elde edilir. Böylece terminal iyonların etkisi, manyetik alınganlık denkleminde hesaba katılır.

XX(2) kompleksi için, üç çekirdekli XX(2) iyonlarının köprüdeki diamanyetik atomlar ile birbirine bağlı olduğunu ele alalım. $S_1=S_3=2$ ve $S_2 = 1/2$ olduğundan S_T 'nin izinli değerleri, $S_T = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ için (2.38) denklemi ile hesaplanan enerji özdeğerleri,

$$S_T = \frac{9}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{9}{2}\right) = -\frac{19J}{4} \quad (2.54)$$

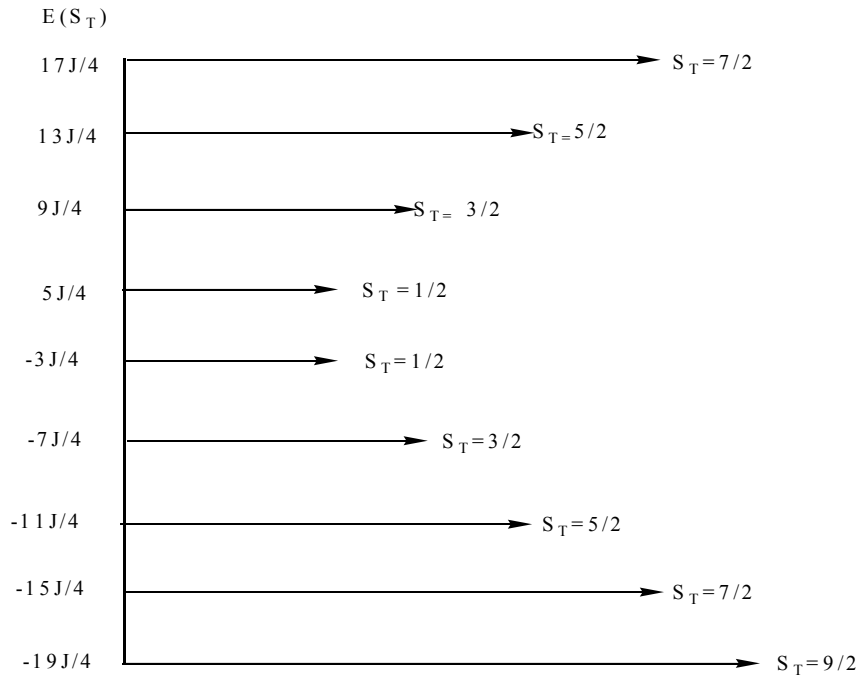
$$S_T = \frac{7}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{7}{2}\right) = \frac{17J}{4}, -\frac{15J}{4} \quad (2.55)$$

$$S_T = \frac{5}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{5}{2}\right) = \frac{13J}{4}, -\frac{11J}{4} \quad (2.56)$$

$$S_T = \frac{3}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{3}{2}\right) = \frac{9J}{4}, -\frac{7J}{4} \quad (2.57)$$

$$S_T = \frac{1}{2} \quad \text{için} \quad E\left(S_T = \frac{1}{2}\right) = \frac{5J}{4}, -\frac{3J}{4} \quad (2.58)$$

şeklinde elde edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 XX(2) kompleksinin spin-spin çiftlenim sistemi enerji düzeyleri

Bu enerji özdeğerleri (2.39) manyetik alınganlık denkleminde yerine yazılırlarsa, değiş-tokuş etkileşmesi gösteren üç çekirdekli XX(2) sistemi için manyetik alınganlık denklemi,

$$\chi_m = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{84e^{\frac{-9J}{kT}} + 84e^{\frac{-J}{kT}} + 35e^{\frac{-8J}{kT}} + 35e^{\frac{-2J}{kT}} + 10e^{\frac{-7J}{kT}} + 10e^{\frac{-3J}{kT}} + e^{\frac{-6J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}} + 165}{16e^{\frac{-9J}{kT}} + 16e^{\frac{-J}{kT}} + 12e^{\frac{-8J}{kT}} + 12e^{\frac{-2J}{kT}} + 8e^{\frac{-7J}{kT}} + 8e^{\frac{-3J}{kT}} + 4e^{\frac{-6J}{kT}} + 4e^{\frac{-4J}{kT}} + 20}$$

(2.59) elde edilir.

Üç çekirdekli XX(2) kompleksi için türetilen (2.59) eşitliğiyle merkez metal iyonu ile ona komşu iki metal iyonu arasındaki etkileşmeler bulunur, diğer terminal iyonlarla olan etkileşmeler ihmal edilir. Terminal iyonlarla olan etkileşmeleri de göz önünde bulundurarak moleküler alan yaklaşımı yapılır ve (2.59) denklemi, (2.40) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{84e^{\frac{-9J}{kT}} + 84e^{\frac{-J}{kT}}}{(16kT - 168zJ')e^{\frac{-9J}{kT}} + (16kT - 168zJ')e^{\frac{-J}{kT}}} \frac{+ 35e^{\frac{-8J}{kT}} + 35e^{\frac{-2J}{kT}}}{+ (12kT - 70zJ')e^{\frac{-8J}{kT}} + (12kT - 70zJ')e^{\frac{-2J}{kT}}} \frac{+ 10e^{\frac{-7J}{kT}} + 10e^{\frac{-3J}{kT}}}{+ (8kT - 20zJ')e^{\frac{-7J}{kT}} + (8kT - 20zJ')e^{\frac{-3J}{kT}}} \frac{+ e^{\frac{-6J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}} + 165}{+ (4kT - 12zJ')e^{\frac{-6J}{kT}} + (4kT - 12zJ')e^{\frac{-4J}{kT}} + (20kT - 330zJ')} \quad (2.60)$$

denklemini elde edilir. Böylece terminal iyonların etkisi de, manyetik alınganlık denkleminde hesaba katılır.

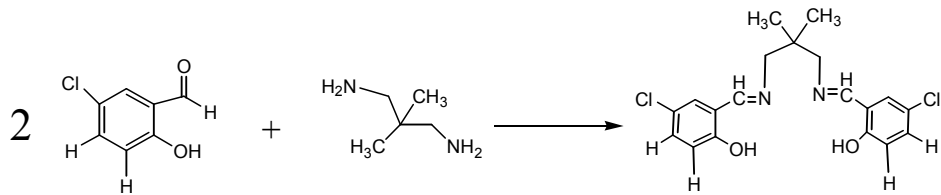
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu tez çalışmasında, çok çekirdekli metal kompleksleri olarak üç çekirdekli XX(1) ve XX(2) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu komplekslerin tek kristalleri elde edilmiştir.

3.1 İncelenen Metal Komplekslerinin Kristallendirilmesi

3.1.1 $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) Kompleksinin Eldesi (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehyt)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan)

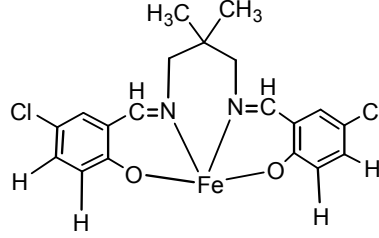
Başlangıç olarak, dört dişli Schiff bazı L ligandı sentezlenmiştir. 2 mmol 5-klorosalisaldehyt 50 mL etil alkolde ısıtılarak çözülmüştür daha sonra kaynama sıcaklığında çözeltiye 1 mmol 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken sarı renkli dört dişli Schiff bazı ligandı süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece malzemenin sentezi için ilk aşama gerçekleştirilmiştir. L ligandı Şekil 3.1 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 L ligandı (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehyt)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan)

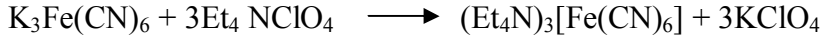
İkinci aşama olarak, tek çekirdekli demir kompleksi sentezlenmiştir. 1 mmol L ligandı 50 mL sıcak metil alkolde çözülmüş ve 1 mmol demir(III)klorür de 20 mL sıcak metil alkolde çözülüp ilk çözeltiye eklenmiştir. Oluşan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra kristalimsi-toz madde çökmeye başlamıştır. Çöken madde süzülüp

açık havada kurutulmuştur. Sentezlenen tek çekirdekli demir kompleksi Şekil 3.2 'de gösterilmektedir.

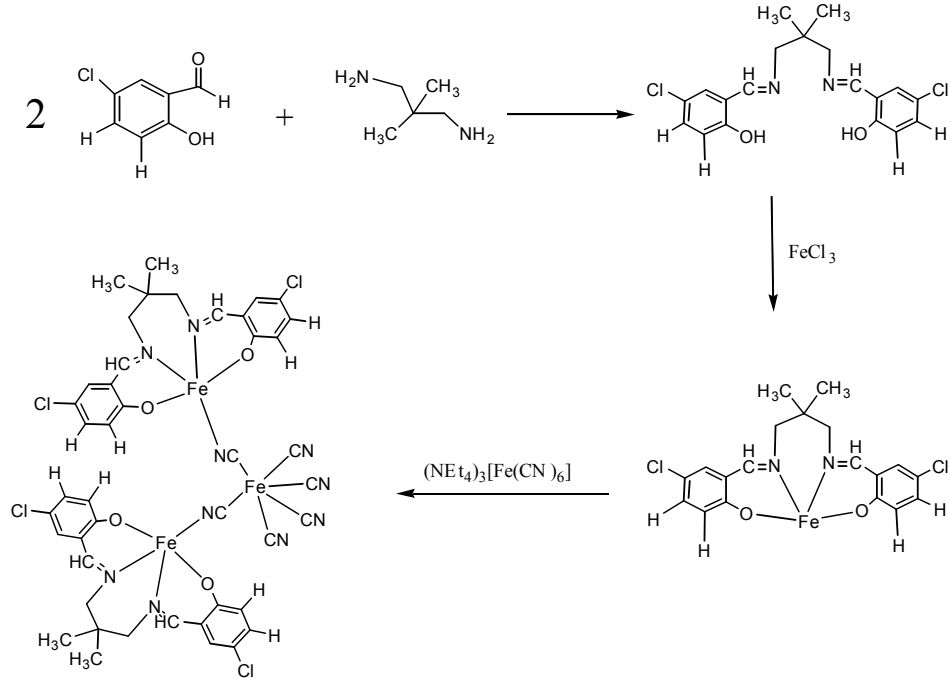


Şekil 3.2. Tek çekirdekli demir monomer

Üçüncü aşamada, üç çekirdekli metal kompleksi sentezi gerçekleştirilmiştir. Deneyin bu son aşamasını yapmak için öncelikle $(\text{NEt}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sentezlenmiştir.



(10 mmol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 200 mL metil alkolde çözülmüş, (30 mmol) tetraetilamonyumperklorat 100 mL metil alkolde çözüldükten sonra ilk çözeltiliye eklenmiştir. 24 saat azot atmosferinde karıştırıldıktan sonra çözelti süzülmüş ve kalan portakal rengine sahip yağimsı madde 100 mL dietil eter ile çalkalanmış ve sarı toz olarak madde elde edilmiştir. Daha sonra metal kompleksini sentezlemek için 1 mmol tek çekirdekli demir monomer 50 mL metil alkolde çözülmüştür, 1 mmol $(\text{NEt}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 50 mL metil alkolde çözülmüş, oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sonuç çözelti süzülüp oda sıcaklığında karanlıkta beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra kahverengi prizmatik kristaller elde edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur. Elde edilen XX(1) metal kompleksinin 3 aşamalı sentez şeması Şekil 3.3 'de gösterilmektedir.

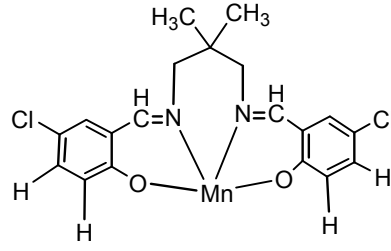


Şekil 3.3 XX(1) kompleksinin sentez şeması

3.1.2 [Mn(L)₂Fe(CN)₆](NEt₄)(MeOH)₂, XX(2) Kompleksinin Eldesi (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehyt)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan)

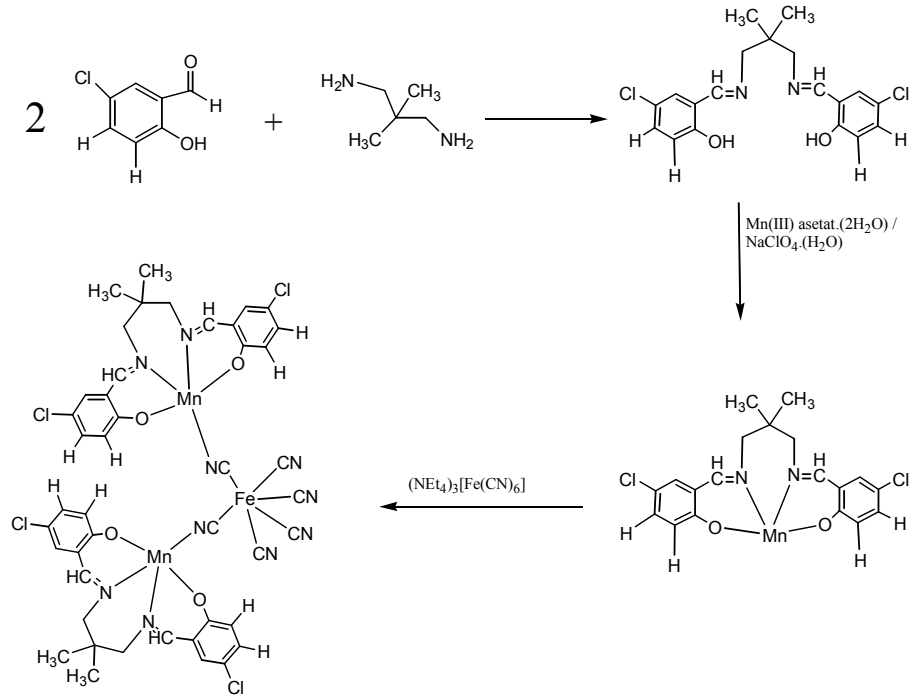
İlk aşamada L ligandı, XX(1) kompleksinin sentezindeki gibi elde edilmiştir.

İkinci aşamada, tek çekirdekli mangan kompleksinin sentezi yapılmıştır. 1 mmol ligand 50 mL sıcak metil alkolde çözülmüştür, 1 mmol Mangan(III)asetat.(2H₂O) 20 mL sıcak etil alkolde çözülüp kaynama sıcaklığında ilk çözeltiye eklenmiştir, daha sonra 1,5 mmol Sodyum perklorat.(H₂O) 20 mL sıcak suda çözülüp çözeltiye eklenmiştir. Daha sonra oluşan çözelti 30 dakika manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra kristalimsi-toz madde çökmeye başlamıştır. Çöken madde süzülüp açık havada kurutulmuştur. Sentezlenen tek çekirdekli mangan kompleksi Şekil 3.4 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.4 Tek çekirdekli mangan monomer

Üçüncü aşamada metal kompleksi sentezlenmiştir. Bu aşamada gerekli olan $(\text{NEt}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'nın sentezi XX(1) kompleksindeki gibi sentezlenmiştir. 1 mmol tek çekirdekli mangan monomer 50 mL metil alkolde çözülmüştür, 1 mmol $(\text{NEt}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 50 mL metil alkolde çözümlenip oda sıcaklığında ilk çözeltiliye eklenmiş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 saat karıştırılmıştır. Sonuç çözelti süzülmüş, karanlıkta ve oda sıcaklığında beklemeye bırakılmıştır. Birkaç gün sonra koyu kırmızı prizmatik kristaller elde edilmiştir. Kristaller süzülüp açık havada kurutulmuştur. Elde edilen XX(2) metal kompleksinin 3 aşamalı sentez şeması Şekil 3.5 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.5 XX(2) kompleksinin sentez şeması

3.2 X-ışını Kırınımı Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında sentezlenen XX(1) ve XX(2) kodlu iki adet üç çekirdekli metal kompleksinin tek kristalleri başarı ile elde edilmiştir. XX(1) kristallerinin X-ışını kırınımı şiddet verileri İtalya, Floransa Üniversitesinde Xcalibur 3 tek kristal difraktometresinde ve XX(2) kristallerinin X-ışını kırınımı şiddet verileri ise İngiltere, Bristol Üniversitesinde Bruker SMART CCD tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Bu iki kristalin kristal yapıları SHELXTL yapı çözümlene programı kullanılarak, Doğrudan yöntemlerle çözümlenmiştir. Kristal yapı çözümlenmesinden elde edilen atomsal parametreler; atomların konum ve sıcaklık parametreleri en küçük kareler yöntemine göre arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunup ve kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

Kristal yapıların gösteriminde, MERCURY 2.2 çizim programı kullanılmıştır. Moleküller arası en yakın bağ uzunlukları SHELXTL programı ile hesaplanmıştır.

3.3 Sıcaklığa Karşı Manyetik Alınganlık ve Alana Karşı Mıknatıslanma Ölçümleri

İncelenen komplekslerin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin karakterini belirlemek amacı ile toz örnekler kullanılarak sıcaklığa karşı standart DC manyetik alınganlık ölçümleri XX(1) için 1.79–300 K, XX(2) için 1.9–300 K aralığında ve uygulanan alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri, 1.8–4.5 K aralığında SQUID manyetometre ile İtalya, Floransa Üniversitesindeki Moleküler Manyetizma laboratuvarında yapılmıştır. Molar manyetik alınganlık verileri üzerine diamanyetik düzeltmeler, Pascal sabitleri kullanılarak yapılmıştır [23]. Manyetik momentler, $\mu_{\text{eff}} = (8\chi T)^{1/2}$ bağıntısından bulunmuştur.

3.3.1 SQUID Yöntemi

Manyetik alınganlık ölçümü için kullanılan en duyarlı aygıtlardan biri olan SQUID az miktardaki örneklerin, geniş bir sıcaklık aralığında manyetik alınganlığını

çok duyarlı olarak ölçmek için kullanılır. Sistem tümü ile elektronik olup hareketli kısımlar içermediğinden, ölçüm süresi, diğer manyetik alınganlık ölçüm sistemlerine kıyasla çok kısadır. Düzeneğe sürekli olarak verilen He gazı sistemin sıcaklığının denetlenmesini mümkün kılar.

SQUID sisteminde örnek, sıvı helyum ile soğutulan süperiletken algılama bobini içinde hareket ettirilir. Örnek bobin içinde hareket ettiği için, örneğin manyetik momenti, algılama bobinlerinde elektrik alan oluşturur. SQUID, oldukça yüksek çizgisel akım gerilim dönüştürücüsü olarak düzenlendiği için, algılama bobinlerindeki akımdaki değişim, örneğin manyetik momenti ile orantılı olan, SQUID çıkış gerilimindeki değişime neden olur. Sistem kütlesi ve manyetik alınganlığı bilinen küçük bir parça örnek kullanılarak doğru şekilde ayarlanır. Tam olarak ayarı yapılmış sistemde, algılama bobinleri içinde hareket eden bir örnek için, SQUID sayacından gerilim değişimlerinin ölçülmesi, örneğin manyetik momentinin oldukça doğru bir şekilde ölçülmesini sağlar.

Örneğin, SQUID manyetometrede; sabit manyetik alanda sıcaklığa karşı manyetik moment değerleri (μ) ölçülür. İlk olarak,

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

bağıntısından mol başına mıknatıslanma bulunur, sonra

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

bağıntısından molar manyetik alınganlık bulunur. Denklemlerde,

M : Mıknatıslanma,

H : manyetik alan,

M_a : örneğin mol kütlesi

m : Örneğin kütlesidir.



Şekil 3.6 SQUID manyetometre

3.3.2 Süper Değiş-Tokuş Sabitinin Belirlenmesi

Süper değiş-tokuş sabiti J bulunurken, manyetik alınganlık ölçümlerinden (3.2) denklemi ile elde edilen molar manyetik alınganlık değerleri $XX(1)$ ve $XX(2)$ kompleksleri için sırasıyla (2.52), (2.59) denklemlerine göre kuramsal olarak hesaplanan manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en az yapan parametreleri bulmak için alınganlık denklemi en küçük kareler yöntemine göre arıtılır.

Arıtma işlemi, en küçük kareler yöntemi ile Origin 7.0 bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri

Bu tez çalışmasında elde edilen XX(1) ve XX(2) komplekslerinin kristal yapı çözümleri aşağıda özetlenmiştir.

4.1.1 $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) Kompleksinin Kristal Yapısı

CN köprülü $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) kompleksi (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan) sentezlenmiş ve kompleksin X-ışınları tek kristal analizleri yapılmıştır. Kompleks XX(1) Trigonal kristal sisteminde, P3(1)21 uzay grubunda, a= 16.3482, b= 16.3482, c= 19.5011 Å, $\gamma= 120.00^\circ$ birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

Şekil 4.1 'de kompleksin kimyasal gösterimi, Şekil 4.2 'de moleküler yapısı ve Şekil 4.3 'de paketlenmiş hali görülmektedir. Kompleksin yapısına bakıldığında yapıda çözücü olarak su, metil alkol ve tetraetilamonyum molekülü bulunmaktadır.

Şekil 4.3 'deki paketlenmiş yapı incelendiğinde, kompleksin CN köprülü Fe_4Fe birimine sahip olduğu gözlenmiştir. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ekvator düzlemde dört CN köprüsü ile her biri cis pozisyonda olmak üzere dört Fe iyonunu köprülendirmiştir ve bu 3 boyutlu, (3D) $[-\text{Fe}-\text{NC}-\text{Fe}-\text{CN}-\text{Fe}-]$ şeklinde nötral yapı ile sonuçlanmıştır.

Kompleksdeki $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ nın CN grubunun, terminal Fe(III) iyonuyla olan koordinasyonunun bağ uzunlukları ve bağ açıları Fe(1)-C(20)=1.978(18) Å, N(3)-C(20)=1.137(6) Å, Fe(2)-N(3)=2.361(5) Å, C(20)-N(3)-Fe(2)=165.6(4)°, O(1)-Fe(2)-N(3)=94.89(14)° şeklindedir. Fe(2) iyonları O(1)O(2)N(1)N(2) ekvatorial düzleminden 0.055 Å uzaklıktadır. Fe(2) iyonları düzlemde çok az da olsa

kaymıştır. Tek çekirdekli demir monomerin O(1)N(1)C(1)C(2)C(7) ve O(2)N(2)C(19)C(14)C(13) düzlemleri arasındaki açı 63.70° dir.

Kompleksde $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ nin Fe(III) iyonları, bükülmüş oktahedral geometriye sahip iken, tek çekirdekli demir kompleksinin Fe(III) iyonları, uzamış oktahedral geometriye sahip olduğu görülmektedir. Tek çekirdekli demir monomerin Fe(III) iyonu için ekvatorial düzlemde dört dişli Schiff bazı ligandının (N_2O_2) atomları bulunurken, aksiyal konumda, Fe(III) 'e terminal olarak bağlı olan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ nin CN iyonları bulunmaktadır.

CN köprülü XX(1) kompleksi, simetrik olarak üç boyutta zincir şeklinde büyümektedir. Kompleksin Fe(2)...Fe(2) ve Fe(1)...Fe(2) iyonları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 5.418 Å and 9.208 Å dur. Bu uzaklıklar [5,6] referanslarındaki komplekslerin metal iyonları arasındaki uzaklıklarla karşılaştırılabilir büyüklüktedir.

Komplekse ait yapı analizi sonuçları Çizelge 4.1 'de verilmiştir. Kristal yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge 4.2' de, atomların anizotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.3 'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları Çizelge 4.4 'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 XX(1) kompleksine ait yapı analizi sonuçları

Difraktometre	Xcalibur 3
Molekül Formülü	$C_{54} H_{68} Cl_4 Fe_3 N_{11} O_8$
Molekül Ağırlığı ($g \cdot mol^{-1}$)	1308.54
Sıcaklık (K)	293(2)
X-ışını ve dalga boyu (MoK α), (Å)	0.71073
Kristalin şekli	prizmatik
Kristal Sistemi	Trigonal
Uzay grubu	P3(1)21
Birim hücre parametreleri	a= 16.3482(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b= 16.3482(3) Å $\beta = 90^\circ$ c= 19.5011(6) Å $\gamma = 120^\circ$
Birim hücre hacmi [Å^3]	4513.7(5)
Birim hücredeki molekül sayısı	3
Kristalin yoğunluğu ($g \cdot cm^{-3}$)	1.444
Soğurma katsayısı [mm^{-1}]	0.952
$\theta_{min}-\theta_{mak}$ ($^\circ$)	4.0 – 32.5
h,k,l aralığı	$-24 \leq h \leq 22, -19 \leq k \leq 12, -28 \leq l \leq 13$
Ölçülen yansıma sayısı	14656
Bağımsız yansıma sayısı	7988 [$R_{int} = 0.078$]
Gözlenen yansıma sayısı	4881 [$I > 2\sigma(I)$]
Arıtım Metodu	En küçük kareler yöntemi
S	0.94
R_1	0.0587
WR_2	0.1585

Çizelge 4.2 XX(1) kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
C(1)	8285(3)	1911(3)	-549(2)	35(1)
C(2)	7979(3)	974(3)	-306(2)	34(1)
C(3)	8198(3)	388(3)	-705(2)	41(1)
C(4)	7985(3)	-471(3)	-473(2)	40(1)
C(5)	7534(3)	-805(3)	145(2)	43(1)
C(6)	7317(3)	-247(3)	549(2)	36(1)
C(7)	7550(3)	657(3)	338(2)	30(1)
C(8)	8583(3)	3477(3)	-580(2)	37(1)
C(9)	7929(3)	3861(3)	-765(2)	37(1)
C(10)	7472(3)	3999(3)	-129(2)	38(1)
C(11)	5938(3)	2945(3)	289(2)	36(1)
C(12)	5224(3)	2194(3)	681(2)	31(1)
C(13)	4309(3)	2052(3)	646(2)	39(1)
C(14)	3611(3)	1399(3)	1063(2)	43(1)
C(15)	3805(3)	889(4)	1532(2)	49(1)
C(16)	4702(3)	1024(3)	1585(2)	44(1)
C(17)	5429(3)	1677(3)	1156(2)	32(1)
C(18)	7188(3)	3224(3)	-1277(2)	47(1)
C(19)	8563(4)	4837(3)	-1070(3)	53(1)
C(20)	9034(3)	4076(3)	1329(2)	26(1)
C(21)	9132(3)	5734(3)	1361(2)	33(1)
C(22)	10644(2)	5697(3)	776(2)	27(1)
C(23)	10195(5)	884(5)	751(4)	81(2)
C(24)	9560(4)	1148(4)	1121(3)	61(2)
C(25)	9219(4)	2012(5)	1965(3)	63(1)
C(26)	9488(6)	2655(5)	2571(3)	93(2)
C(27)	3875(5)	3462(6)	9088(3)	79(2)
Cl(1)	2461(1)	1190(1)	991(1)	66(1)
Cl(2)	8264(1)	-1187(1)	-968(1)	64(1)
Fe(1)	10000	5330(1)	1667	22(1)
Fe(2)	7173(1)	2169(1)	500(1)	33(1)
N(1)	8095(2)	2515(2)	-290(2)	29(1)

"Çizelge 4.2 'nin devamı"

N(2)	6792(2)	3111(2)	203(2)	32(1)
N(3)	8425(2)	3378(2)	1133(2)	35(1)
N(4)	8600(3)	5954(3)	1205(2)	52(1)
N(5)	10000	1884(3)	1667	39(1)
N(6)	11056(2)	5989(3)	275(2)	35(1)
O(1)	7412(2)	1208(2)	762(1)	35(1)
O(2)	6287(2)	1794(2)	1225(1)	34(1)
O(3)	4585(4)	3258(5)	9172(2)	92(2)
O(6)	3179(6)	8941(5)	2450(5)	193(4)

Çizelge 4.3 XX(1) kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

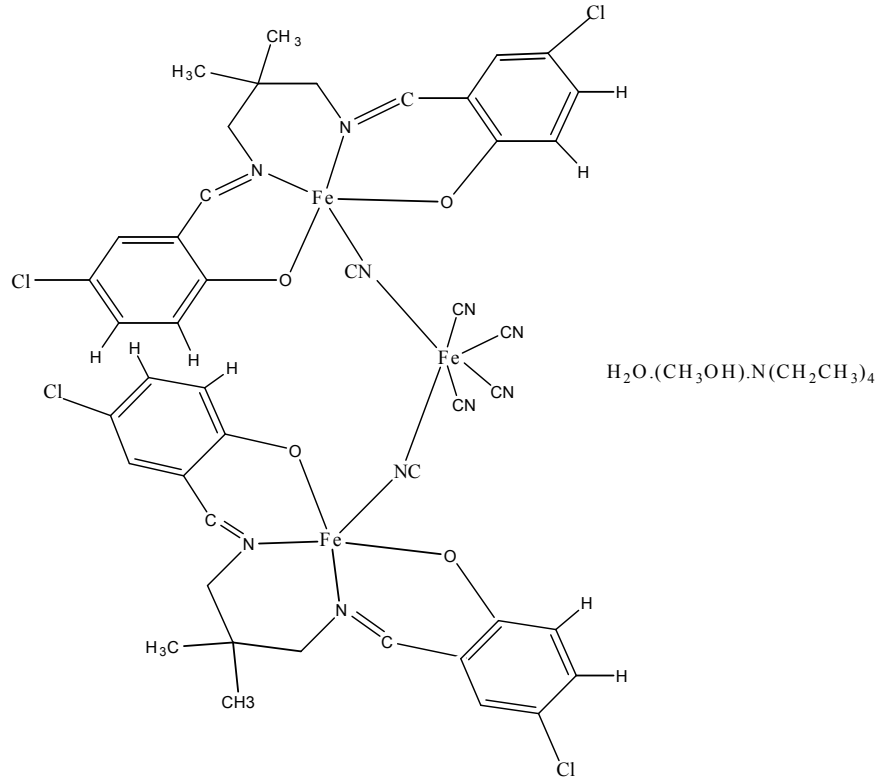
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe1	24.6(3)	24.6(3)	18.9(3)	0.1(2)	-0.1(2)	13.1(3)
Fe2	37.3(4)	33.0(4)	25.9(3)	2.1(3)	3.1(3)	16.9(3)
Cl1	33.7(7)	68.5(10)	65.0(9)	-9.0(8)	-1.6(7)	6.7(7)
Cl2	71.6(10)	86.6(12)	69.7(10)	-1.6(9)	-3.9(9)	61.4(10)
O1	37.6(18)	37.5(17)	24.2(12)	5.1(13)	4.2(14)	18.4(15)
O2	40.3(18)	37.8(18)	24.6(13)	3.5(13)	7.4(14)	16.7(16)
N1	39(2)	28.3(19)	27.5(16)	0.8(15)	5.5(17)	14.6(17)
N2	39(2)	27.3(18)	23(15)	1.8(15)	6.5(16)	17.4(17)
N3	38(2)	35(2)	34.6(18)	-0.1(18)	3.3(18)	20.5(19)
N4	39(3)	59(3)	58(3)	17(3)	15(2)	23(2)
N5	50(2)	44(2)	22.4(15)	2.7(17)	7.3(17)	30(2)
C1	38(3)	37(3)	33(2)	3(2)	8(2)	17(2)
C2	39(3)	30(2)	23.3(18)	-1.1(18)	1.5(19)	16(2)
C3	40(3)	46(3)	37(2)	-3(2)	1(2)	25(2)
C4	47(3)	49(3)	39(2)	-6(2)	-4(2)	31(3)
C5	65(4)	49(3)	44(3)	4(3)	-4(3)	38(3)
C6	46(3)	44(3)	35(2)	5(2)	-2(2)	20(3)
C7	36(2)	31(2)	27.2(19)	-2.7(19)	-4.6(19)	16(2)
C8	35(3)	33(2)	44(2)	5(2)	5(2)	17(2)
C9	45(3)	31(2)	36(2)	11(2)	9(2)	18(2)
C10	66(4)	47(3)	33(2)	6(2)	12(2)	29(3)
C11	52(3)	40(3)	57(3)	12(3)	3(3)	19(3)
C12	43(3)	34(3)	34(2)	5(2)	3(2)	19(2)
C13	36(3)	40(3)	27.7(19)	1(2)	3(2)	18(2)
C14	30(2)	37(2)	31(2)	-4(2)	0.9(19)	15(2)
C15	33(3)	52(3)	34(2)	-8(2)	1(2)	18(2)
C16	28(2)	46(3)	47(3)	-9(2)	4(2)	19(2)

"Çizelge 4.3 'ün devamı"

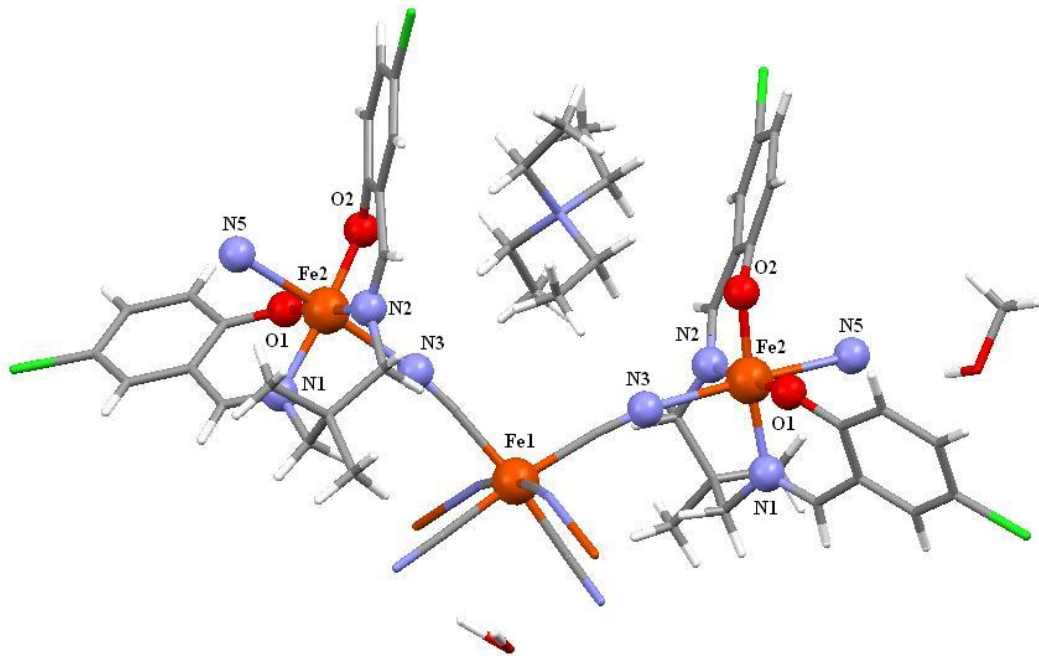
C17	36(3)	34(3)	56(3)	2(2)	12(3)	14(2)
C18	35(3)	29(2)	43(2)	3(2)	9(2)	16(2)
C19	28(2)	31(2)	316(19)	-1.8(19)	4.1(19)	16.5(19)
C20	26(2)	30(2)	23.6(17)	0.6(17)	1.0(17)	5.5(18)
C21	26(2)	26(2)	29.8(19)	0.8(19)	3.6(19)	13.5(17)
C22	32(2)	34(2)	31.1(19)	5(19)	0.5(19)	16(2)
N6	40(2)	40(2)	39(3)	-1.2(13)	1.2(13)	24(3)
C23	94(6)	70(5)	83(5)	23(5)	-37(5)	14(5)
C24	51(4)	76(5)	54(3)	12(3)	-4(3)	30(4)
C25	75(4)	65(4)	64(4)	-20(3)	-1(4)	52(4)
C26	87(6)	83(5)	82(5)	-26(4)	-29(5)	48(5)
O3	120(5)	81(4)	42(2)	-5(3)	14(3)	27(4)
C27	103(6)	79(6)	52(4)	3(4)	3(4)	37(5)

Çizelge 4.4 XX(1) kompleksindeki bazı atomların bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å)

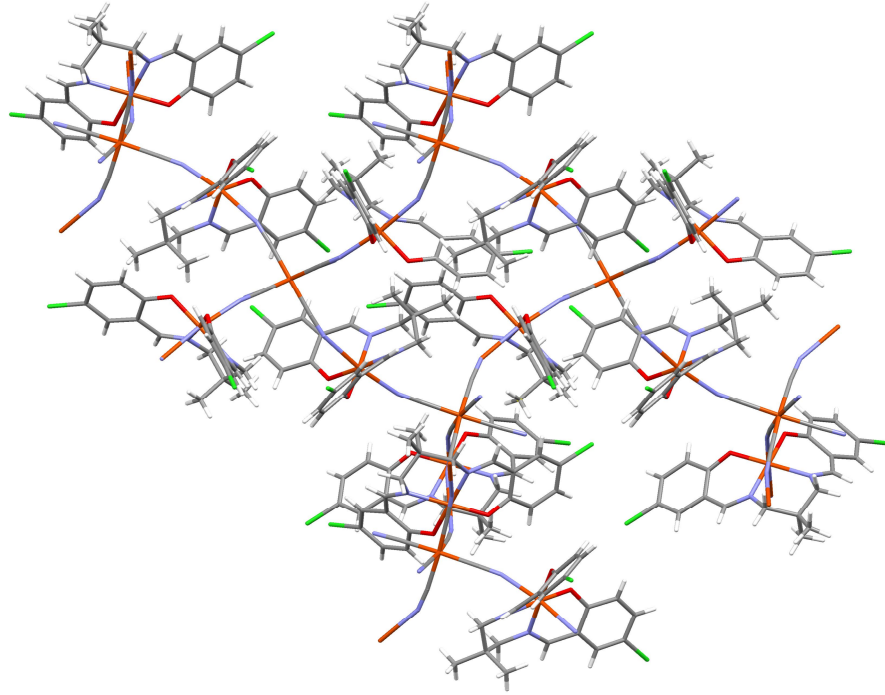
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
Fe(2)-O(1)	1.871(3)	N(1)-Fe(2)-N(3)	87.20(12)
Fe(2)-O(2)	1.894(3)	N(1)-Fe(2)-N(6)2	86.50(12)
Fe(2)-N(2)	2.013(3)	N(2)-Fe(2)-N(6)2	87.62(12)
Fe(2)-N(1)	2.027(3)	N(2)-Fe(2)-N(1)	92.23(13)
Fe(2)-N(3)	2.361(3)	N(2)-Fe(2)-N(3)	88.86(12)
		N(3)-Fe(2)-N(6)2	172.66(12)
N(6)-Fe(2)3	2.412(3)	O(2)-Fe(2)-N(2)	89.03(13)
Fe(1)-C(20)	1.978(4)	O(2)-Fe(2)-N(1)	177.68(13)
Fe(1)-C21	1.963(4)	O(2)-Fe(2)-N(3)	94.78(12)
Fe(1)-C22	1.939(5)	O(1)-Fe(2)-O(2)	88.33(12)
Fe(1)-Fe(2)	5.418	O(1)-Fe(2)-N(3)	95.85(12)
Fe(2)-Fe(2)	9.208	O(1)-Fe(2)-N(6)2	87.95(12)
		O(1)-Fe(2)-N(2)	174.78(13)
		O(2)-Fe(2)-N(6)2	91.61(12)



Şekil 4.1 XX(1) kompleksinin kimyasal gösterimi



Şekil 4.2. XX(1) kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.3 XX(1) kompleksinin paketlenmiş hali

4.1.2. $[\text{Mn}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) Kompleksinin Kristal Yapısı

CN köprülü $[\text{Mn}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) kompleksi (L=N,N'-bis(5-klorosalisaldehit)-2,2-dimetil-1,3-diaminopropan) sentezlenmiş ve kompleksin X-ışınları tek kristal analizleri yapılmıştır. Kompleks Trigonal kristal sisteminde, $P3(2)21$ uzay grubunda, $a= 16.2948$, $b= 16.2948$, $c= 19.3671 \text{ \AA}$, $\gamma= 120.00^\circ$ birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

Şekil 4.4 'de kompleksin kimyasal gösterimi, Şekil 4.5 'de moleküler yapısı ve Şekil 4.6 'de paketlenmiş hali görülmektedir. Kompleksin kristal yapısına bakıldığında yapıda çözücü olarak iki molekül metil alkol ve tetraetilamonyum molekülü bulunmaktadır.

Şekil 4.6 'daki paketlenmiş yapı incelendiğinde, kompleksin CN köprülü Mn_4Fe birimine sahip olduğu gözlenmiştir. $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ekvator düzlemde dört CN köprüsü ile her biri cis pozisyonda olmak üzere dört Mn iyonunu köprülendirmiştir ve bu 3 boyutlu, (3D) $[-Mn-NC-Fe-CN-Mn-]$ şeklinde nötral yapı ile sonuçlanmıştır.

Kompleksdeki $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nın CN grubunun terminal Mn(III) iyonuyla olan koordinasyonunun bağ uzunlukları ve bağ açıları $Fe(1)-C(20)=1.9769(18)$ Å, $N(4)-C(20)=1.154(2)$ Å, $Mn(1)-N(4)=2.3286(16)$ Å, $C(20)-N(4)-Mn(1)=166.75(14)$ °, $O(1)-Mn(1)-N(4)=95.05(5)$ ° şeklindedir.

Mn(1) iyonları $O(1)O(2)N(1)N(2)$ ekvatorial düzleminden 0.055 Å uzaklıktadır. Mn(1) iyonları düzlemden çok az da olsa kaymıştır. Tek çekirdekli mangan monomerin $O(1)N(1)C(1)C(6)C(7)$ ve $O(2)N(2)C(11)C(12)C(17)$ düzlemleri arasındaki açı 63.96 ° dir.

Kompleksde $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nın Fe(III) iyonları bükülmüş oktahedral geometriye sahip iken, tek çekirdekli mangan kompleksinin Mn(III) iyonları uzamış oktahedral geometriye sahip olduğu görülmüştür.

Tek çekirdekli mangan monomerin Mn(III) iyonu için ekvatorial düzlemde dört dişli Schiff bazı ligandının (N_2O_2) atomları bulunurken, aksiyal konumda, Mn(III) 'e terminal olarak bağlı olan $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nın CN iyonları bulunmaktadır.

CN köprülü XX(2) kompleksi, simetrik olarak üç boyutta zincir şeklinde büyümektedir. Kompleksin Mn(1)...Fe(1) ve Mn(1)...Mn(1) iyonları arasındaki uzaklıklar sırasıyla 5.402 Å ve 9.166 Å'dur. Bu uzaklıklar [3] referansındaki komplekslerin metal iyonları arasındaki uzaklıklarla karşılaştırılabilir büyüklüktedir.

Komplekse ait yapı analizi sonuçları Çizelge 4.5 'de verilmiştir. Kristal yapıdaki atomların koordinatları ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri Çizelge

4.6' de, atomların anizotropik titreşim parametreleri Çizelge 4.7 'de, atomlar arası bağ uzunlukları bağ açıları Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.5 XX(2) kompleksine ait yapı analizi sonuçları

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	$C_{56} H_{72} Cl_4 Fe Mn_2 N_{11} O_8$
Molekül Ağırlığı (g.mol ⁻¹)	1334.78
Sıcaklık (K)	100
X-ışını ve dalga boyu (MoK α)	0.71073 (Å)
Kristalin şekli	prizmatik
Kristal Sistemi	Trigonal
Uzay grubu	P3(2)21
Birim hücre parametreleri	a = 16.2948(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16.2948(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 19.3671(6) Å $\gamma = 120^\circ$
Birim hücre hacmi [Å ³]	4453.41(18)
Birim hücredeki molekül sayısı	3
Kristalin yoğunluğu (g.cm ⁻³)	1.493
Soğurma katsayısı [mm ⁻¹]	0.903
θ_{min} - θ_{mak} (°)	2.50-30.81
h,k,l aralığı	-23 ≤ h ≤ 21, -23 ≤ k ≤ 23, -27 ≤ l ≤ 27
Ölçülen yansıma sayısı	86150
Bağımsız yansıma sayısı	9173 [$R_{int} = 0.1203$]
Gözlenen yansıma sayısı	7640 [$I > 2\sigma(I)$]
Arıtım Metodu	En küçük kareler yöntemi
S	0.994
R ₁	0.046
WR ₂	0.071

Çizelge 4.6 XX(2) kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve izotropik yerdeğiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Atom	x	y	z	$U_{(eq)}$
Fe(1)	5332(1)	10000	1667	14(1)
Mn(1)	2160(1)	7166(1)	511(1)	18(1)
O(1)	1784(1)	6275(1)	1242(1)	21(1)
O(2)	1191(1)	7411(1)	772(1)	23(1)
O(3)	1324(1)	6729(2)	2529(1)	50(1)
N(1)	3112(1)	6788(1)	217(1)	21(1)
N(2)	2507(1)	8092(1)	-286(1)	19(1)
N(3)	1054(1)	5984(1)	-257(1)	21(1)
N(4)	3360(1)	8409(1)	1134(1)	20(1)
N(5)	5957(1)	8581(1)	1211(1)	29(1)
N(8)	1882(1)	10000	1667	23(1)
C(1)	1660(1)	5408(1)	1172(1)	21(1)
C(2)	1002(1)	4675(1)	1599(1)	26(1)
C(3)	864(2)	3772(2)	1546(1)	30(1)
C(4)	1383(2)	3579(1)	1070(1)	27(1)
C(5)	2047(2)	4278(1)	657(1)	26(1)
C(6)	2187(1)	5203(1)	699(1)	23(1)
C(7)	2948(1)	5935(1)	297(1)	25(1)
C(8)	4006(1)	7469(1)	-125(1)	22(1)
C(9)	3860(1)	7929(1)	-769(1)	22(1)
C(10)	3477(1)	8590(1)	-578(1)	22(1)
C(11)	1904(1)	8288(1)	-557(1)	20(1)
C(12)	957(1)	7975(1)	-309(1)	21(1)
C(13)	373(1)	8197(1)	-709(1)	25(1)
C(14)	-509(1)	7965(1)	-479(1)	26(1)
C(15)	-850(2)	7501(1)	149(1)	29(1)
C(16)	-282(1)	7293(1)	556(1)	25(1)
C(17)	640(1)	7544(1)	341(1)	20(1)
C(18)	3215(1)	7167(2)	-1279(1)	28(1)
C(19)	4843(1)	8570(2)	-1084(1)	29(1)
C(20)	4064(1)	9025(1)	1340(1)	16(1)
C(21)	5737(1)	9123(1)	1371(1)	20(1)
C(22)	5693(1)	10633(1)	765(1)	17(1)

"Çizelge 4.6 'nın devamı"

C(23)	2016(2)	9224(2)	1984(1)	41(1)
C(24)	2669(2)	9511(3)	2599(2)	63(1)
C(25)	1597(2)	10473(2)	2207(1)	33(1)
C(26)	687(2)	9837(2)	2582(1)	47(1)
C(27)	397(2)	6548(2)	2428(1)	49(1)
O(4A)	5613(6)	6763(5)	930(4)	59(2)
C(28A)	5839(4)	6695(4)	251(3)	54(2)
O(4B)	6041(5)	6938(7)	903(6)	54(2)
C(28B)	5206(5)	6370(6)	522(4)	50(2)
CI(1)	1177(1)	2420(1)	992(1)	37(1)
CI(2)	-1227(1)	8247(1)	-980(1)	37(1)

Çizelge 4.7 XX(2) kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

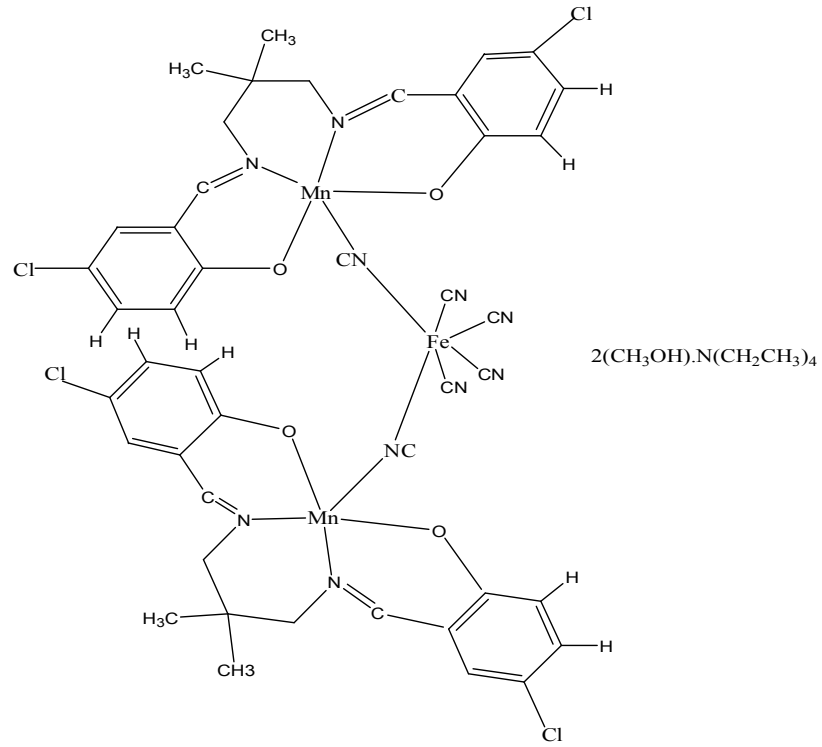
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe(1)	14(1)	13(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	7(1)
Mn(1)	16(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	5(1)
O(1)	21(1)	20(1)	17(1)	0(1)	3(1)	6(1)
O(2)	22(1)	25(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	10(1)
O(3)	44(1)	79(1)	24(1)	-19(1)	-4(1)	29(1)
N(1)	17(1)	20(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	4(1)
N(2)	16(1)	19(1)	17(1)	-4(1)	2(1)	5(1)
N(3)	18(1)	21(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	6(1)
N(4)	20(1)	20(1)	19(1)	-3(1)	-2(1)	9(1)
N(5)	27(1)	31(1)	33(1)	0(1)	6(1)	18(1)
N(8)	22(1)	18(1)	27(1)	2(1)	1(1)	9(1)
C(1)	19(1)	22(1)	17(1)	-2(1)	-5(1)	6(1)
C(2)	21(1)	29(1)	22(1)	3(1)	0(1)	8(1)
C(3)	24(1)	27(1)	27(1)	7(1)	-3(1)	4(1)
C(4)	28(1)	17(1)	27(1)	-2(1)	-8(1)	5(1)
C(5)	28(1)	22(1)	23(1)	-2(1)	-2(1)	8(1)
C(6)	23(1)	21(1)	17(1)	-2(1)	-1(1)	6(1)
C(7)	25(1)	23(1)	23(1)	-4(1)	5(1)	9(1)
C(8)	16(1)	20(1)	27(1)	1(1)	4(1)	6(1)
C(9)	16(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	6(1)
C(10)	17(1)	21(1)	22(1)	1(1)	3(1)	6(1)
C(11)	20(1)	19(1)	17(1)	-4(1)	1(1)	6(1)
C(12)	19(1)	18(1)	24(1)	-7(1)	1(1)	8(1)
C(13)	28(1)	25(1)	26(1)	-6(1)	-1(1)	15(1)
C(14)	24(1)	23(1)	37(1)	-10(1)	-3(1)	16(1)
C(15)	21(1)	20(1)	44(1)	-7(1)	8(1)	10(1)
C(16)	21(1)	17(1)	33(1)	-3(1)	9(1)	7(1)
C(17)	18(1)	15(1)	24(1)	-7(1)	1(1)	5(1)
C(18)	21(1)	31(1)	25(1)	-6(1)	6(1)	7(1)
C(19)	19(1)	29(1)	34(1)	3(1)	9(1)	8(1)
C(20)	19(1)	18(1)	13(1)	0(1)	2(1)	12(1)
C(21)	19(1)	21(1)	20(1)	0(1)	2(1)	10(1)
C(22)	15(1)	17(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	7(1)

"Çizelge 4.7 'nin devamı"

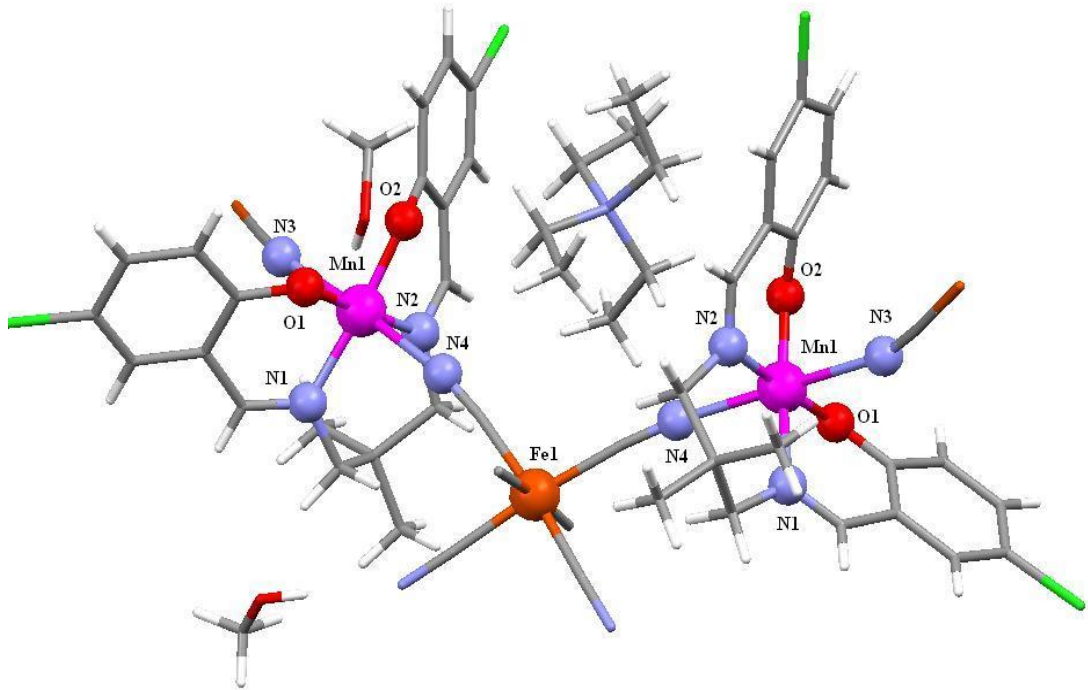
C(23)	55(2)	46(1)	42(1)	23(1)	24(1)	39(1)
C(24)	38(1)	101(3)	59(2)	55(2)	20(1)	40(2)
C(25)	48(1)	20(1)	31(1)	-10(1)	-5(1)	17(1)
C(26)	57(2)	47(2)	44(1)	3(1)	17(1)	31(1)
C(27)	36(1)	71(2)	29(1)	-4(1)	3(1)	18(1)
O(4A)	94(6)	45(3)	49(3)	8(2)	15(4)	43(5)
C(28A)	44(4)	67(4)	49(3)	-8(3)	2(3)	27(3)
O(4B)	51(4)	50(4)	78(5)	-16(3)	-22(4)	39(4)
C(28B)	48(4)	75(5)	46(4)	-6(3)	-5(3)	44(4)
CI(1)	45(1)	20(1)	36(1)	2(1)	-6(1)	10(1)
CI(2)	32(1)	41(1)	50(1)	-7(1)	-3(1)	27(1)

Çizelge 4.8 XX(2) kompleksindeki bazı atomların bağ açıları (°) ve bağ uzunlukları (Å)

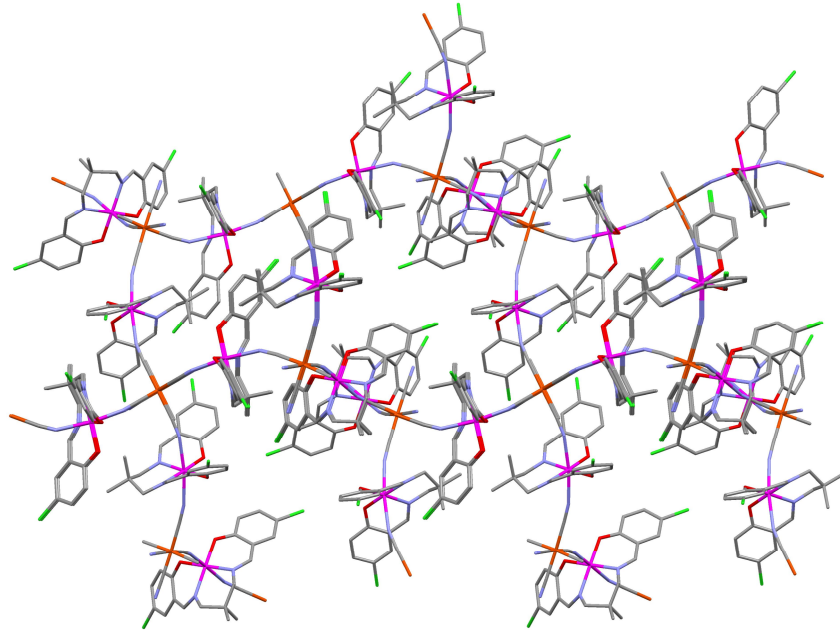
Bağ uzunlukları (Å)		Bağ açıları (°)	
Mn(1)-O(2)	1.8800(13)	O(2)-Mn(1)-O(1)	88.70(6)
Mn(1)-O(1)	1.8982(12)	O(2)-Mn(1)-N(1)	175.13(6)
Mn(1)-N(1)	2.0174(16)	O(1)-Mn(1)-N(1)	88.86(6)
Mn(1)-N(2)	2.0314(16)	O(2)-Mn(1)-N(2)	89.93(6)
Mn(1)-N(4)	2.3286(16)	O(1)-Mn(1)-N(2)	177.69(6)
Mn(1)-N(3)	2.3861(16)	N(1)-Mn(1)-N(2)	92.36(6)
Fe(1)-C(21)	1.9359(19)	O(2)-Mn(1)-N(4)	96.02(6)
Fe(1)-C(22)	1.9621(17)	O(1)-Mn(1)-N(4)	95.05(5)
Fe(1)-C(20)	1.9769(18)	N(1)-Mn(1)-N(4)	88.39(6)
Mn(1)-Fe(1)	5.402	N(2)-Mn(1)-N(4)	86.95(6)
Mn(1)-Mn(1)	9.166	O(2)-Mn(1)-N(3)	87.96(6)
		O(1)-Mn(1)-N(3)	91.29(5)
		N(1)-Mn(1)-N(3)	87.88(6)
		N(2)-Mn(1)-N(3)	86.80(6)
		N(4)-Mn(1)-N(3)	172.58(5)



Şekil 4.4. XX(2) kompleksinin kimyasal gösterimi



Şekil 4.5. XX(2) kompleksinin moleküler yapısı



Şekil 4.6 XX(2) kompleksinin paketlenmiş hali

4.2 Komplekslerin Manyetik Alınganlık Ölçüm ve Değerlendirme Sonuçları

4.2.1 $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})$, XX(1) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

XX(1) kompleksinin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin karakterini belirlemek amacı ile toz örnekler kullanılarak sıcaklığa karşı standart DC manyetik alınganlık ölçümleri 1.79–300 K aralığında ve uygulanan alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri, 1.8–4.5 K aralığında SQUID manyetometre ile İtalya, Floransa Üniversitesindeki Moleküler Manyetizma laboratuvarında yapılmıştır.

Kompleksin etkin manyetik momentinin sıcaklığa bağlı değişim ($\mu_{\text{eff}}-T$) ve manyetik alınganlığının sıcaklığa bağlı değişim ($\chi-T$) grafikleri Şekil 4.7 'de gösterilmiştir. 1.8 K, 2.5 K ve 4.5 K sıcaklıklarında manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) grafiği ise Şekil 4.8 'de gösterilmiştir.

Şekil 4.7 'ye bakıldığında manyetik alınganlık değerleri oda sıcaklığında XX(1) için $\chi = 1.97 \times 10^{-2}$ emu/mol değerini almıştır ve sıcaklığın azalmasıyla 1.79K

de 0.9599 emu/mol maksimum değerine ulaşmıştır. Kompleksin etkin manyetik moment değerleri ise oda sıcaklığında $6.87\mu_B$ değerini almıştır. Bu değer, çiftlenmemiş yüksek-düşük-yüksek spinli ($S_{Fe2} = 5/2$, $S_{Fe1} = 1/2$, $S_{Fe2} = 5/2$) üç metal merkezi içeren sistemler için beklenen etkin manyetik moment değerinden $(\mu_{eff} = \sqrt{(\mu_{Fe2})^2 + (\mu_{Fe1})^2 + (\mu_{Fe2})^2} = \sqrt{2[g_{Fe2}\mu_B(S_{Fe2}(S_{Fe2}+1))^{1/2}]^2 + [g_{Fe1}\mu_B(S_{Fe1}(S_{Fe1}+1))^{1/2}]^2} = 2[2\mu_B(\frac{5}{2}(\frac{5}{2}+1))^{1/2}]^2 + [2\mu_B(\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1))^{1/2}]^2 = 8.54\mu_B)$ küçüktür. Azalan sıcaklıkla μ_{eff} değeri yavaş yavaş azalmaktadır ve sonra keskin bir şekilde 1.79 K sıcaklıkta $3.71\mu_B$ değerini almaktadır. Bu davranış, XX(1) kompleksinin zayıf antiferromanyetik etkileşim özelliği gösterdiğini belirtmektedir [26,27].

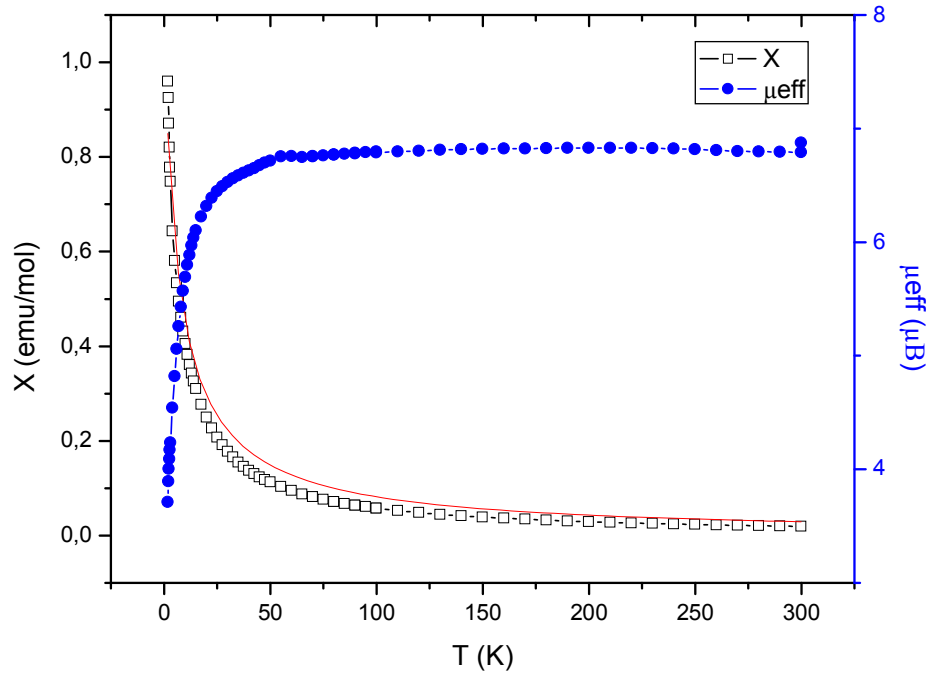
Üç-çekirdekli modelde,

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{(36kT - 258zJ')e^{\frac{5J}{kT}} + (30kT - 495zJ')e^{-\frac{6J}{kT}} + \frac{247.5e^{\frac{5J}{kT}} + 126e^{-\frac{5J}{kT}}}{(30kT - 495zJ')e^{\frac{4J}{kT}} + (24kT - 252zJ')e^{-\frac{5J}{kT}} + \frac{247.5e^{\frac{4J}{kT}} + 126e^{-\frac{5J}{kT}}}{(24kT - 252zJ')e^{\frac{3J}{kT}} + (18kT - 105zJ')e^{-\frac{4J}{kT}} + \frac{126e^{\frac{3J}{kT}} + 52.5e^{-\frac{4J}{kT}}}{(18kT - 105zJ')e^{\frac{2J}{kT}} + (12kT - 30zJ')e^{-\frac{3J}{kT}} + \frac{52.5e^{\frac{2J}{kT}} + 15e^{-\frac{3J}{kT}}}{(12kT - 30zJ')e^{\frac{J}{kT}} + (6kT - 3zJ')e^{-\frac{2J}{kT}} + 1.5} + (6kT - 3zJ')$$

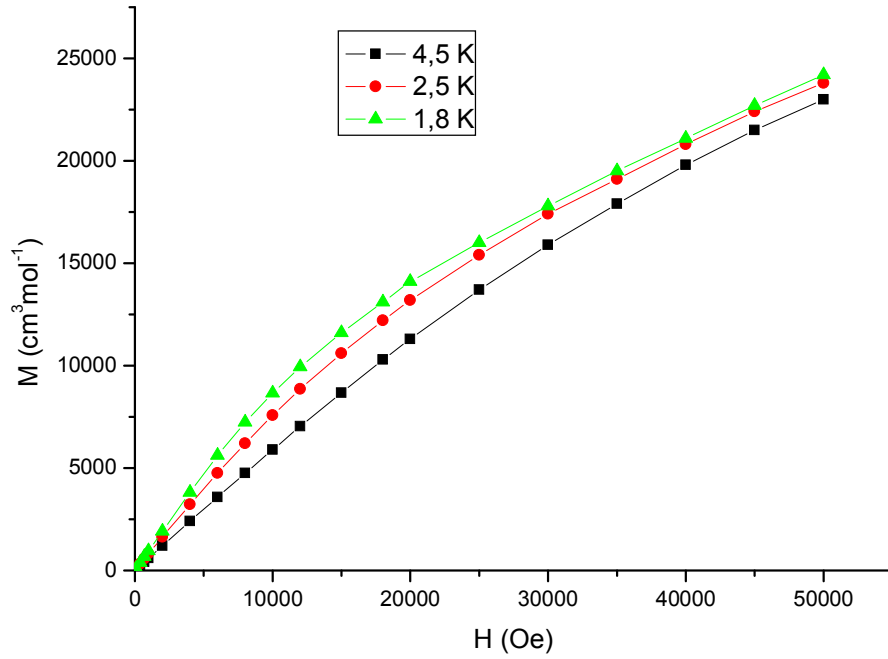
(2.53) eşitliği kullanılarak hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur. XX(1) kompleksine ait manyetik parametreler Çizelge 4.9 'da verilmiştir. Sonuçlar, kompleksin sadece merkez Fe(III) iyonu ile terminal Fe(III) iyonları arasında değil, aynı zamanda terminal Fe(III) iyonları arasında da zayıf antiferromanyetik etkileşme olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.9 XX(1) kompleksine ait manyetik parametreler

	$J(\text{cm}^{-1})$	$J'(\text{cm}^{-1})$	g
XX(1)	-1.50	-0.26	2.00



Şekil 4.7 XX(1) kompleksi için manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi χ -T ($\square\square\square$) ve etkin manyetik momentin sıcaklığa bağlı değişimi $\mu_{\text{eff}}\sim T$ ($\bullet\bullet\bullet$). Düz kırmızı çizgi fit dasetasını gösterir.



Şekil 4.8 XX(1) kompleksi için sırasıyla 1.8 K, 2.5 K ve 4.5 K sıcaklıklarında manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği

4.2.2 $[\text{Mn}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$, XX(2) Kompleksinin Manyetik Özellikleri

XX(2) kompleksinin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin karakterini belirlemek amacı ile toz örnekler kullanılarak sıcaklığa karşı standart DC manyetik alınganlık ölçümleri 1.9–300 K aralığında ve uygulanan alana karşı mıknatıslanma (M-H) ölçümleri, 1.8–4.5 K aralığında SQUID manyetometre ile İtalya, Floransa Üniversitesindeki Moleküler Manyetizma laboratuvarında yapılmıştır.

XX(2) kompleksi için etkin manyetik momentin sıcaklığa bağlı değişimi $\mu_{\text{eff}}-T$ ve manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi ($\chi-T$) grafikleri Şekil 4.9’da ve 1.9 K, 2.5 K ve 4.5 K sıcaklıklarında manyetik alana karşı mıknatıslanma (M-H) grafiği ise Şekil 4.10’da gösterilmiştir.

Kompleksin manyetik alınganlığı, oda sıcaklığında $\chi = 2.26 \times 10^{-2}$ emu/mol değerini almıştır ve sıcaklığın azalmasıyla 1.9 K de 1.0669 emu/mol maksimum

değerine ulaşmıştır. Etkin manyetik moment değeri ise oda sıcaklığında $7.36\mu_B$ değerini almıştır. Bu değer, çiftlenmemiş yüksek-düşük-yüksek spinli ($S_{Mn1}=2$, $S_{Fe1}=1/2, S_{Mn1}=2$) üç metal merkezi içeren sistemler için beklenen etkin manyetik moment değeri ile

$$(\mu_{eff} = \sqrt{(\mu_{Mn1})^2 + (\mu_{Fe1})^2 + (\mu_{Mn1})^2} = \sqrt{2[g_{Mn1}\mu_B(S_{Mn1}(S_{Mn1}+1))^{1/2}]^2 + [g_{Fe1}\mu_B(S_{Fe1}(S_{Fe1}+1))^{1/2}]^2} \\ = 2[2\mu_B(2(2+1))^{1/2}]^2 + [2\mu_B(\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1))^{1/2}]^2 = 7.14\mu_B) \text{ kıyaslanabilir [4]. Azalan}$$

sıcaklıkla μ_{eff} değeri yavaş yavaş azalmıştır, sonra keskin bir şekilde 1.9 K sıcaklıkta $4.03\mu_B$ değerini almıştır. Bu davranış, XX(2) kompleksinin zayıf antiferromanyetik etkileşim özelliği gösterdiğini belirtmektedir.

Üç-çekirdekli XX(2) kompleksi için,

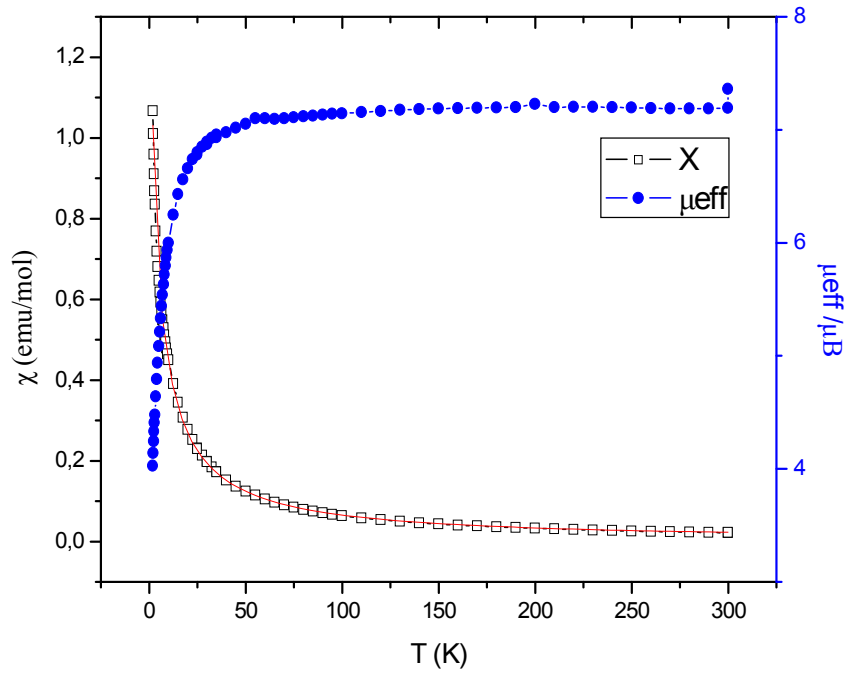
$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \frac{84e^{\frac{-9J}{kT}} + 84e^{\frac{-J}{kT}}}{(16kT - 168zJ')e^{\frac{-9J}{kT}} + (16kT - 168zJ')e^{\frac{-J}{kT}}} \\ \frac{+ 35e^{\frac{-8J}{kT}} + 35e^{\frac{-2J}{kT}}}{+ (12kT - 70zJ')e^{\frac{-8J}{kT}} + (12kT - 70zJ')e^{\frac{-2J}{kT}}} \\ \frac{+ 10e^{\frac{-7J}{kT}} + 10e^{\frac{-3J}{kT}}}{+ (8kT - 20zJ')e^{\frac{-7J}{kT}} + (8kT - 20zJ')e^{\frac{-3J}{kT}}} \\ \frac{+ e^{\frac{-6J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}} + 165}{+ (4kT - 12zJ')e^{\frac{-6J}{kT}} + (4kT - 12zJ')e^{\frac{-4J}{kT}} + (20kT - 330zJ')} \quad (2.60)$$

(2.60) kullanılarak, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur. XX(2) kompleksine ait manyetik parametreler Çizelge 4.10'da verilmiştir. Sonuçlar, kompleksin sadece merkez Fe(III) iyonu ile komşu terminal

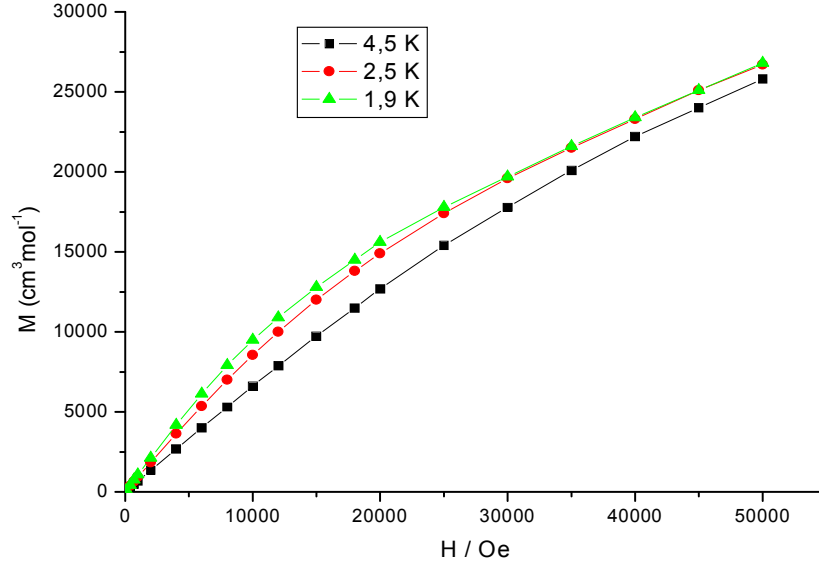
Mn(III) iyonları arasında değil, aynı zamanda terminal Mn(III) iyonları arasında da zayıf antiferromanyetik etkileşme olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.10 XX(2) kompleksine ait manyetik parametreler

	$J(\text{cm}^{-1})$	$J'(\text{cm}^{-1})$	g
XX(2)	-0.84cm^{-1}	-0.184 cm^{-1}	2.04



Şekil 4.9 XX(2) Kompleksi için manyetik alınganlığın sıcaklığa bağlı değişimi χ -T ($\square\square$) ve etkin manyetik momentin sıcaklığa bağlı değişimi μ_{eff} -T ($\bullet\bullet\bullet$). Düz kırmızı çizgi fit dadasını gösterir.



Şekil 4.10 XX(2) Kompleksi için sırasıyla 1.9 K, 2.5 K ve 4.5 K sıcaklıklarında manyetik alana karşı mıknatıslanma grafiği

4.2.3 XX(1) ve XX(2) Komplekslerinin Yapısal ve Manyetik Özellikleri Arasındaki ilişki

Bu tez çalışmasında incelenen XX(1) ve XX(2) komplekslerinin yapılarına bakıldığında her iki kompleksin de benzer geometriye sahip olduğu görülmektedir. Benzer geometriye sahip bu komplekslerin yapısal özelliklerinin, süper değiş-tokuş etkileşmeleriyle olan ilişkisini anlayabilmek için benzer yapıdaki kompleksler karşılaştırılmıştır. Genel olarak süper değiş-tokuş etkileşmesinin büyüklüğü, köprü bağ uzunluğuna ve bağ açısına bağlı olarak değişmektedir. Komplekslerin yapısal ve manyetik özellikleri ile ilgili bulgular Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12 'de görülmektedir.

Çizelge 4.11 Benzer üç çekirdekli Fe-Fe-Fe komplekslerine ait yapısal ve manyetik bulgular

Kompleks	Fe-N _{cyano} (Å)	C≡N-Fe(°)	Fe...Fe(Å)	J(cm ⁻¹)	g	zJ'
XX1	2.361(5)	165.6(4)	5.418	-1.50	2.00	-0.520
a	2.175(5)	164.5(6)	5.188	-0.017	2.02	-0.034
b	2.173(6)	163.4(6)	5.194	-0.033	2.03	-0.066

^{XX1}[Fe(L)]₂Fe(CN)₆(NEt₄)(MeOH)₂;

^a[Fe(salpn)]₂[Fe(CN)₅NO][5];

^b[Fe(salen)]₂[Fe(CN)₅NO] [6]

Fe-N_{cyano} : Terminal metal-diamanyetik bağ uzunluğu

C≡N-Fe : Terminal Metal-diamanyetik bağ açısı

Fe...Fe : Terminal ve merkez metal iyonları arası uzaklık

J : Terminal ve merkez metal iyonları arasındaki süper değiş-tokuş sabiti

J' : Terminal metal iyonu arasındaki süper değiş-tokuş sabiti

g : Lande g faktörüdür.

Çizelge 4.11 incelendiğinde, metal-diamanyetik atom bağ açıları arttıkça, komplekslerdeki terminal ve merkez metal iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşme (J) artarken, zJ' aynı şekilde artış göstermemektedir. Çizelge 4.11 'e bakıldığında komplekslerin Fe-N_{cyano} bağ uzunlukları birbirine çok yakın olmasına rağmen J ve zJ' değerleri kendi aralarında birbirinden farklıdır. Sonuç olarak, üç çekirdekli Fe-Fe-Fe komplekslerinin yapısal özellikleri, süper değiş-tokuş etkileşmelerinin büyüklüğünü açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu durum moleküler orbital hesaplamaları ile açıklanabilmektedir.

Çizelge 4.12 Benzer üç çekirdekli Mn-Fe-Mn komplekslerine ait yapısal ve manyetik bulgular

Kompleks	Mn-N _{cyano} (Å)	C≡N-Mn(°)	Mn...Fe(Å)	J(cm ⁻¹)	g	zJ'
XX2	2.3286(16)	166.75(14)	5.402	-0.84	2.04	-0.368
a	2.219(9)	164.7(9)		3.6	2.01(1)	-0.1
b	2.236(6)	160.0(5)	5.250(5)	4.75(6)	2.00(1)	-0.36(1)
c	2.311(3)	159.7(3)	5.307	4.51(6)	1.99(1)	-0.19(1)
d	2.323(3)	159.4(2)	5.325	4.68(5)	2.00(1)	-0.18(1)

^{XX2} [Mn(L)]₂Fe(CN)₆](NEt₄)(MeOH)₂; ^a *rac*-[NEt₄][Mn(salmen)(MeOH)]₂[Fe(CN)₆]
[4]; ^b [Mn₂(5-Brsalen)₂Fe(CN)₅(1-CH₃im)].H₂O [3]; ^c [Mn₂(5-
Clsaltmen)₂(H₂O)₂Fe(CN)₅(1-CH₃im)].H₂O [3]; ^d [Mn₂(5-Brsaltmen)₂
(H₂O)₂Fe(CN)₅(1-CH₃im)].CH₃OH [3]

Mn-N_{cyano} : Metal-diamanyetik bağ uzunluğu,

C≡N-Mn : Metal-diamanyetik bağ açısı,

Mn...Fe : Terminal ve merkez metal iyonları arası uzaklık,

J : Terminal ve merkez metal iyonları arasındaki süper değiş-tokuş sabiti,

J' : İki terminal metal iyonu arasındaki süper değiş-tokuş sabiti,

g : Lande g faktörüdür.

Çizelge 4.12 incelendiğinde, metal-diamanyetik atom bağ açıları arttıkça, dört kompleksin terminal metal iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşme (zJ') artmaktadır. Komplekslere bakıldığında, XX(2) kompleksi dışındaki komplekslerde terminal ve merkez metal iyonları arasında ferromanyetik etkileşme olduğu görülmektedir. Çizelge 4.12 'de görülen komplekslerin Mn-N_{cyano} bağ uzunlukları birbirine çok yakın olmasına rağmen J ve zJ' değerleri kendi aralarında birbirinden farklıdır. Sonuç olarak, üç çekirdekli Mn-Fe-Mn komplekslerinin süper değiş-tokuş etkileşmelerini incelemek için sadece yapısal özellikler yeterli olmamaktadır. Moleküler orbital hesaplamaları yapılarak bu durum açıklanabilmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, yeni CN köprülü üç çekirdekli XX(1) ve XX(2) metal komplekslerinin tek kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile çözümlenmiştir. Böylece atomların konum ve sıcaklık parametreleri artırılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları, düzlem oluşturan atom grupları, bu düzlemler arası dihedral açılar bulunmuş, kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır. Komplekslerin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmeleri incelenmiştir. Komplekslerin, hesaplanan manyetik alınganlık değerleri ile deneysel manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur.

X-ışını kırınım yöntemi kullanılarak komplekslerin kristal yapısı çözümlenmiştir. Tek kristal X-ışını çözümlenmesi, komplekslerin CN köprülü $M_4Fe(III)$ birimine sahip olduğunu göstermiştir [M=XX(1) için Fe(III) ve XX(2) için Mn(III)]. $[Fe(CN)_6]^{-3}$, ekvatorial düzlemde dört CN köprüsü ile her biri cis pozisyonda olmak üzere dört M iyonunu köprülendirmiştir ve bu durum 3 boyutlu, (3D) $[-M-NC-Fe-CN-M-]$ şeklinde nötral yapı ile sonuçlanmıştır. Her M iyonu uzamış oktahedral geometriye sahiptir. Bu durumda, ekvatorial düzlem Schiff baz ligandının N_2O_2 verici atomları ile iki aksiyal düzlem ise $[Fe(CN)_6]^{-3}$ nın CN iyonları ile koordine edilmiştir.

İncelenen komplekslerin manyetik süper değiş-tokuş etkileşmelerinin karakterini belirlemek amacı ile toz örnekler kullanılarak sıcaklığa karşı standart DC manyetik alınganlık ölçümleri XX(1) kompleksi için 1.79–300 K, XX(2) kompleksi için 1.9–300 K aralığında SQUID yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deneysel olarak elde edilen manyetik alınganlık değerleri ile XX(1) kompleksi için (2.84) denklemi, (2.37) denklemi, XX(2) kompleksi için (2.85) denklemi kullanılarak hesaplanan manyetik alınganlık değerleri arasındaki farkı en küçük yapan manyetik parametreler bulunmuştur. Bu parametreler, XX(1) kompleksi için $J = -1.50 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$, $J' = -$

0.26 cm⁻¹ ve XX(2) kompleksi için $J = -0.84\text{cm}^{-1}$, $g = 2.04$, $J' = -0.184\text{ cm}^{-1}$ şeklinde bulunmuştur. Sonuçlar, komplekslerdeki Fe-M ve terminal M iyonları arasında zayıf antiferromanyetik etkileşme olduğunu göstermiştir.

XX(1) ve XX(2) komplekslerinin yapısal özelliklerinin, süper değiş-tokuş etkileşmeleriyle olan ilişkisini anlayabilmek için benzer yapıdaki kompleksler karşılaştırılmıştır. Genel olarak süper değiş-tokuş etkileşmesinin büyüklüğü, köprü bağ uzunluğu ve bağ açısına bağlı olarak değişmektedir. İncelenen komplekslerdeki Metal-diamanyetik atom bağ açıları arttıkça, XX(1) kompleksindeki terminal ve merkez metal iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşimin büyüklüğü (J) artarken, XX(2) kompleksinin terminal metal iyonları arasındaki antiferromanyetik etkileşimin büyüklüğünün de (zJ') arttığı gözlenmiştir. Komplekslerdeki Metal-N_{cyano} bağ uzunlukları birbirine çok yakın olmasına rağmen J ve zJ' değerleri kendi aralarında birbirinden farklı çıkmıştır. Sonuç olarak, üç çekirdekli komplekslerin süper değiş-tokuş etkileşmelerini incelemek için sadece yapısal özellikler yeterli olmamaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için moleküler orbital hesaplamaları yapılmaktadır.

Bildiğimiz kadarı ile incelenen XX(1) kompleksine benzer yapıda literatürde $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ şeklinde iki adet kompleks vardır [5,6]. XX(1) kompleksi $[\text{Fe}(\text{L})]_2\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NEt}_4)(\text{MeOH})_2$ yapısındadır ve yapısal özellik bakımından literatürdeki ilk örnek olacaktır. XX(2) kompleksi ise literatürde var olan üç çekirdekli Mn-Fe-Mn kompleksleri ile karşılaştırıldığında [3,4], literatürdeki kompleksler için J süper değiş-tokuş etkileşme sabiti pozitif değerler almıştır. Bu durum komplekslerin ferromanyetik özellikte olduğunu göstermektedir. XX(2) kompleksi için J değeri negatif çıkmıştır, yani XX(2) kompleksi antiferromanyetik özellik göstermektedir. Bu bakımdan XX(2) kompleksi de literatürdeki ilk örnek olacaktır.

KAYNAKÇA

[1] Serin, S., "1,3-Difenil-2-tio-4,5-bis(hidroksiimino)-1,2,4,5-tetrahidroimidazol eldesi, geometrik izomerleri, geçis metalleri ile kompleks formasyonları", Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1980).

[2] Scovill, J. P., Klayman, D. L., Franchino, C. F., "2-Acetylpyridine Thiosemicarbazones 4. Complexes with Transition-Metals as Antimalarial and Antileukemic Agents", *J. Med. Chem.*, 25(10), (1982), 1261-1264.

[3] Ni, W., Ni, Z., Cui, A., Liang, X., Kou, H., "Cyanide-Bridged Mn(III) –Fe(III) Bimetallic Complexes Based on the Pentacyano (1-methylimidazole)ferrate(III) Building Block: Structure and Manyetic Characterizations", *Inorg. Chem.* 46, (2007), 22-33.

[4] Miyasaka, H., Ieda, H., Matsumoto, N., Re, N., Crescenzi, R., Floriani, C., "Assembling Bi-, Tri- and Pentanuclear Complexes into Extended Structures Using a Desolvation Reaction: Synthesis, Structure, and Manyetic Properties of Manganese(III)-Schiff-Base-Hexacyanoferrate Polymeric Compounds and Their Derived Extended Structures", *Inorg. Chem.* 37, (1998), 255-263.

[5] Shen, X., Xu, Z., Yuan, A., Huang, Z., "Syntheses, crystal structures and manyetic properties of two cyano-bridged two-dimensional assemblies [Fe(salpn)]₂[Fe(CN)₅NO] and [Fe(salpn)]₂[Ni(CN)₄]", *Transition Metal Chemistry* 29, (2004) 100–106.

[6] Yuan, A., Lu, L., Shen, X., Chen, L., Yu, K., "Synthesis, crystal structure and manyetic properties of a two-dimensional mixed-valence assembly [Fe(salen)]₂[Fe(CN)₅NO]", *Transition Metal Chemistry* 28, (2003) 163–167.

[7] Si, S., Tang, J., Liu, Z., Liao, D., Jiang, Z., Yan, Z., Cheng, P., "A pentanuclear complex derived from manganese(III) Schiff-based complex and hexacyanoferrate(III): synthesis, structure and manyetic properties", *Inor. Chem. Com.* 6, (2003) 1109–1112.

[8] Kou, H., Bu, W., Liao, D., Jiang, Z., Yan, S., Fan, Y., Wang, G., "Manyetic characteristics of two two-dimensional bimetallic assemblies, [Ni(diamine)₂]₂[Fe(CN)₆]NO₃.nH₂O (daimine= 1,3-diaminopropane, n=2; ethylenediamine, n=3), with a square molecular structure", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 4161–4164.

[9] Elerman, Y., Kara, H., Elmali, A. "Relation between Manyetic, Spectroscopic and structural properties of Binuclear Copper(II) complexes of pentadentate Schiff-base ligand. Semi-emprical and ab initio calculations", *Z.Naturforsch.*, 55b, (2000) 796-802.

[10] Elerman, Y., Kara, H., Elmali, A. "Importance of orbital complementarity in spin coupling through two different bridging groups. Synthesis, crystal structure, manyetic properties and manyeto-Structural correlations in Dicopper(II) Complex of Endogenous Alkoxo Bridging Ligand with Exogenous Pyrazolate", *Z.Naturforsch.*, 56b, (2001) 1129-1137.

[11] Kara, H., Elerman, Y., Prout, K., "Synthesis, Crystal Structure and Manyetic Properties of a (μ -Hydroxo)(μ -Pyrazolato) Dicopper(II) Complex", *Z.Naturforsch.*, 55b, (2000) 796-802.

[12] Kahn, O., *Molecular Manyetism*, VCH, Weinheim, Germany, (1993).

[13] Ferbinteanu, M., Miyasaka, H., Wernsdorfer, W., Nakata, K., Sugiura, K., Yamashita, M., Coulon, C., Clerac, R., "Single-Chain Manyet (NEt_4)[$\text{Mn}_2(5\text{-MeOsalen})_2\text{Fe}(\text{CN})_6$] Made of Mn^{III} - Fe^{III} - Mn^{III} Trinuclear Single-Molecule Manyet with an $S_T = 9/2$ Spin Ground State", *J. Am. Chem. Soc.* 127, (2005), 3090-3099.

[14] Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., Palacio, F., in *Manyetic molecular materials*, NATO ASI Series G198, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, (1991).

[15] Beltran, L.M.C., Long, J. R., "Directed Assembly of Metal-Cyanide Cluster Manyets", *Acc. Chem. Res.* 38, (2005), 325-334

[16] Miyasaka, H., Matsumoto, N., Okawa, H., Re, N., Gallo, E., Floriani, C., "The Two-Dimensional Network Structure and Metamanyetic Properties of the 2:1 Complex of [$\text{Mn}(3\text{-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})$] ClO_4 and $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ", *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 34, (1995), 1446-1448.

[17] Choi, H. J., Sokol, J. J., Long, J. R., "Raising the Spin-Reversal Barrier in Cyano-Bridged Single-Molecule Manyets: Linear $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) Species Incorporating [(5-Brsalen) Mn] † Units", *Inorg. Chem.* 43, (2004), 1606-1608.

[18] Miyasaka, H., Ieda, H., Matsumoto, N., Sugiura, K., Yamashita, M., "Structure and Manyetic Properties of the Two-Dimensional Ferrimanyet (NEt_4)[$\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$]: Investigation of Manyetic Anisotropy on a Single Crystal", *Inorg. Chem.* 42, (2003), 3509-3515.

[19] Miyasaka, H., Takahashi, H., Madanbashi, T., Sugiura, K., Clerac, R., Nojiri, H., "Cyano-Bridged $Mn^{III}_3M^{III}$ ($M^{III} = Fe, Cr$) Complexes: Synthesis, Structure, and Manyetic Properties", Inorg. Chem. 44, (2005), 5969-5971.

[20] Dede, B., "Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu", Doktora tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta (2007).

[21] Stout, H. G., Jensen, L. H., X-ray Structure Determination, John Willey and Sons, New York (1989).

[22] Azarof L. V., Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill Book company Inc., Newyork (1968).

[23] Kara, H., "Çok çekirdekli geçiş metali komplekslerinin kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara (2001).

[24] Clegg, W., Crystal Structure Determination, Oxford University Press, New York (1998).

[25] Giacovazzo, C., Symmetry in Crytals, Oxford University Pres, Oxford (1992).

[26] Elmalı, A., "Bazı Schiff bazlarının, nikel ve demir ile vermiş olduğu bileşiklerinin kristal yapılarının çözümlenmesi ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (1993).

[27] Yahşi, Y., "Organometalik komplekslerin sentezlenmesi kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin incelenmesi", Doktora tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).