

ND İÇEREN MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yazar Nesibe Akbaş

DOSYA	ND_I_EREN_MALZEMELERIN_FIZIKSEL_ZELLIKLERININ_INCELENMESI. DOCX (4.4M)		
GÖNDERİLDİĞİ ZAMAN	10-MAY-2017 10:02AM	KELİME SAYISI	8358
GÖNDERİM NUMARASI	812300620	KARAKTER SAYISI	59471

2

T.C.

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



ND İÇEREN MALZEMELERİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NESİBE AKBAŞ

BALIKESİR, MAYIS - 2017

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



ND İÇEREN MALZEMELERİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NESİBE AKBAŞ

Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI

BALIKESİR, MAYIS - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

NESİBE AKBAS tarafından hazırlanan “Nd İÇEREN MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 25.05.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR

.....

Üye

Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

.....

Üye

Doç. Dr. Nimet YILMAZ CANLI

.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından BAP-2016/133 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

ND İÇEREN MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NESİBE AKBAŞ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. YASEMİN ACAR)

BALIKESİR, MAYIS - 2017

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Neodmiyum (Nd) tabanlı 5-sülfosalisilik asit dihidrat (5-SSA) ligandı içeren bir koordinasyon polimeri, hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen Nd(III) kompleksinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle analiz edilmiştir. Kristaldeki atomların konum ve sıcaklık parametrelerinin en küçük kareler yöntemiyle arıtılmasıyla atomlar arasındaki bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar bulunmuştur. Böylelikle kompleksin kristal yapısı duyarlı bir biçimde tanımlanmıştır. Bunun yanı sıra Nd(III) kompleksinin katı hal UV spektroskopisi, IR spektroskopisi, fotoluminesans özelliği yakın kızılötesi (NIR) ve görünür bölgede oda sıcaklığında ölçülmüştür.

ANAHTAR KELİMELER: Hidrotermal sentez, Neodmiyum, Metal organik çerçeve (MOÇ), Lantanit.

ABSTRACT

**THE INVESTIGATION OF THE PHYSICAL PROPERTIES OF ND
COMPLEXES
MSC THESIS
NESİBE AKBAŞ
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. YASEMİN ACAR)

BALIKESİR, MAY - 2017

In this master degree thesis, coordination polymer containing 5-sulfosalicylic acid dihydrate (5-SSA) and Nd elements have been synthesized by hydrothermal method. The structure of the obtained Nd (III) complex was analyzed by single crystal X-ray diffraction method. The inter-atomic bond distances, bond angles and dihedral angles between the planes have been found by refining the positions and temperature parameters of the atoms which forming crystal by using least square method. Thus, crystal structure have been defined sensitively. Also solid state of UV spectroscopy, IR spectroscopy, photoluminescence properties of these materials measured at NIR region and room temperature in visible.

KEYWORDS: Hydrothermal synthesis, Neodymium, Metal organic framework, Lanthanide.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1 Hidrotermal Sentez.....	2
2.1.1 Hidrotermal Sentezde Suyun Önemi	3
2.1.2 Hidrotermal Sentez ile Kristal Büyümesi	4
2.2 Metal Organik Çerçevesel	6
2.3 Lantanitler.....	7
2.4 X-Işım Kristalografisi.....	9
2.4.1 X-Işımın Keşfi ve Özellikleri	9
2.4.2 X-Işınlarının Oluşumu	10
2.5 Kristal Yapı	13
2.5.1 Örgü ve Kristal Sistemleri	14
2.5.2 Tek Kristal Difraktometresi	17
2.5.3 X-Işım Kırınım Tekniği	18
2.5.4 Bragg Yansıması	18
2.5.5 Kristal Yapı Analizi	19
2.5.5.1 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler	20
2.5.6 Kristal Yapının Çözülmesi	21
2.5.7 Kristal Yapının Arıtılması	21
2.5.7.1 Fark Fourier Sentezi	22
2.5.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi	22
2.6 Lüminesans Kavramı	24
2.6.1 Floresans	25
2.6.2 Fosforesans	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1 Nd(III) Kompleksinin Sentezlenmesi	28
3.2 Kristal Yapısının Çözülmesi ve Arıtma İşlemi	28
3.3 Toz Kırınım Ölçümleri	29
3.4 IR (Kızılötesi) Spektrumu Ölçüm İşlemi	31
3.5 Ultraviyole (UV) Spektrumu Ölçüm İşlemi	32
3.6 Fotolüminesans Spektrum Ölçümü	32
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR	34
4.1 Nd(III) Kompleksinin Yapısı	34
4.2 Kompleksin Toz Kristal Ölçümü.....	39
4.3 Kompleksin IR Spektrumu	40

4.4	Komplekslerin UV Spektrumu Ölçümleri.....	41
4.5	Kompleksin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi.....	41
4.5.1	5-SSA Ligandının Fotolüminesans Özellikleri.....	41
4.6	Nd(III) Kompleksinin Fotolüminesans Özellikleri	42
4.6.1	Nd(III) Kompleksinde Görülen “Anten Etkisi”.....	43
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	45
6.	KAYNAKLAR.....	46
7.	EKLER.....	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Farklı doluluktakisuyun basınç - sıcaklık davranışı.....	4
Şekil 2.2: Hidrotermal kristal büyümesi için otoklav cihazı.....	5
Şekil 2.3: Kristalleşmenin gerçekleştiği programlanabilen fırın.....	6
Şekil 2.4: Metal organik çerçevenin yapısı.....	6
Şekil 2.5: Periyodik tablo ve Nd lantanidi.....	8
Şekil 2.6: X-ışınlarının da içerisinde bulunduğu elektromanyetik spektrum.....	10
Şekil 2.7: Bakır hedefli x-ışını tüpü ile x-ışını oluşumu.....	11
Şekil 2.8: Karakteristik x-ışını elde edilmesi.....	12
Şekil 2.9: Molibden' in karakteristik spektrumu.....	12
Şekil 2.10: Farklı voltajlarda elde edilen sürekli spektrumların gösterimi.....	13
Şekil 2.11: Orjin üzerinden geçen birim hücre parametreleri.....	14
Şekil 2.12: Agilent Xcalibur Eos tek kristal difraktometresi.....	17
Şekil 2.13: Bragg yansımasının gösterimi.....	18
Şekil 2.14: Lüminesansın Jablonski Diyagramı ile gösterimi.....	24
Şekil 2.15: Floresans için uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş.....	25
Şekil 2.16: Floresans ve fosforesans geçişlerin şematik gösterimi.....	26
Şekil 2.17: Fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçiş.....	27
Şekil 3.1: Nd(III) kompleksine ait şematik gösterim.....	28
Şekil 3.2: SHELXTL programının ara yüzü.....	29
Şekil 3.3: Philips X'Pert Pro toz kırınımı ölçüm cihazı.....	30
Şekil 3.4: Mercury programına ait ara yüz.....	30
Şekil 3.5: IR spektrometre.....	31
Şekil 3.6: UV spektrometre.....	32
Şekil 3.7: Perkin Elmer LS55 florometre cihazı.....	33
Şekil 3.8: Fotolüminesans sistemi.....	33
Şekil 3.9: Floresans spektrometrenin iç yapısı.....	33
Şekil 4.1: Nd(III) kompleksinin moleküler yapısı.....	36
Şekil 4.2: Nd ^{III} iyonunun polihedron görünümü.....	36
Şekil 4.3: SSA ligandlarının komşu fenil halkaları arasındaki mesafe.....	37
Şekil 4.4: Nd(III) kompleksinin a) 1-boyutlu zincir b) 2-boyutlu tabaka yapıları.....	37
Şekil 4.5: Nd(III) kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutlu paketlenmiş yapısı (Açıklık için serbest haldeki H ₂ O molekülleri ihmal edilmiştir).....	38
Şekil 4.6: Nd(III) kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.....	39
Şekil 4.7: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksinin IR spektrumları.....	40
Şekil 4.8: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksine ait UV spektrumu.....	41
Şekil 4.9: SSA ligandına ait yayma spektrumu.....	42
Şekil 4.10: Nd(III) kompleksinin Görünür Bölge spektrumu.....	43
Şekil 4.11: Nd(III) kompleksinin yakın infrared (NIR) bölge yayma spektrumu.....	43
Şekil 4.12: Nd(III) kompleksinin enerji aktarım grafiği.....	44

Tablo 2.1: Kristal sistemleri ile birim hücre parametreleri.....	15
Tablo 2.2: Kristal sistemleri ve Bravais kafesleri gösterimi.....	16
Tablo 2.3: Kristal yapı analizinde izlenen adımların şematik gösterimi.....	20
Tablo 4.1: Nd(III) kompleksinin kristalografik bilgileri.....	34

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	: Sembol Adı / Açıklaması
A	: Soğurma faktörü
a,b,c	: Birim hücrelere ait parametreler
d	: Düzlemler arası mesafe
F_{hkl}	: Yapı faktörü
F_j	: Atomik saçılma faktörü
I_{hkl}	: Kristalden saçılan x-ışını demetinin şiddeti
i	: Birim hücredeki atom sayısı
L	: Lorentz faktörü
P	: Polarizasyon (kutuplanma) faktörü
T	: Debye-Waller sıcaklık faktörü
V	: Birim hücre hacmi
S	: Ağırlık faktörünün standart sapması
K	: Skala faktörü
MOÇ	: Metal Organik Çerçeve
$\rho(x,y,z)$: Elektron yoğunluğu fonksiyonu
R	: Güvenilirlik faktörü
W	: Ağırlık çarpanı
GOF	: Yerleştirme faktörü
θ	: Gelen ve yansıyan x-ışını demetleri arasındaki açı
λ	: Gelen x-ışınlarının dalgaboyu

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, karşılaştığım sorunlarda yanımda bulunup bana destek olan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Yasemin ACAR' a,

Bilgi, tecrübe ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, nanomanyetik malzeme grubu üyesi olmamı sağlayan saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a,

Malzemelerin ölçümlerinin alınmasında bana yardımcı olan sayın Dr. Mustafa Burak ÇOBAN ve Melek ÖZDAŞ BÜTÜN' e,

Maddi ve Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zorlukta yanımda olup bugünlere gelmemde emeği olan Ailem'e

Teşekkürü bir borç bilirim.

1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; organik ligand olarak 5-sülfosalisilik asit dihidrat ile Nd^{III} lantanit tuzu kullanılarak Neodmiyum Metal Organik Çerçevesinin (Nd-MOÇ) hidrotermal yöntemle elde edilmesi, kristal yapısının belirlenmesi ve UV, IR gibi spektroskopik ölçümlerinin yapılması ve optik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Metal Organik Çerçeveler, yapıtaşlarında metal iyonları ve organik köprü ligandları bulduran süngerimsi malzemeler olup, özgün bir uzaysal mimariye sahip makromoleküler malzemelerdir. Kristal yapıya sahip, lantanit tabanlı koordinasyon polimerlerinin sentezlenmesi ile meydana gelen Metal Organik Çerçeveler (MOÇ), son dönemlerde bilim dünyasının ilgi odağı haline gelmiştir. Lantanitlerin, doğada az bulunmasından dolayı ortaya çıkan yüksek maliyet ve gerekli olan tek kristal yapının elde edilmesinde yaşanan güçlükler her ne kadar çalışmaları güçlendirse de, sahip oldukları geniş yüzey alanı, mimari yapısı ve topolojik çeşitliliği ile pek çok alanda kullanılır hale gelmiştir.

Lantanitler, sahip oldukları yüksek ve değişken koordinasyon sayıları nedeniyle bir kompleksten diğerine optik, manyetik ve yapısal özellikleri ile değişiklik göstermesini sağlar. Lantanit iyonları, manyetik anizotropi ve yüksek spin özelliği sayesinde Tek Moleküler Magnet, Tek İyon Magnet gibi çeşitli manyetik malzemelerin tasarımı için cazip hale gelmişlerdir.

Lantanit grubundan olan Neodmiyum doğada çokça bulunur ve günümüzde, seramik, fosfor, katalizörler, metal alaşımlar ve yaygın olarak mıknatıslarda kullanılırlar. Neodmiyum mıknatısları, dayanıklılığının artırılması için bakır, çinko, gümüş gibi çeşitli elementlerle kaplanarak otomotiv ve sağlık sektörü, elektrik motorları gibi alanlarda kullanılırlar. Kullanılan elementlerin oranlarına göre özellikleri de değişir. Manyetik alanları diğer mıknatıslara oranla yüksek olan bu mıknatısların ülkemizde üretimi bulunmamasına rağmen kolaylıkla temin edilebilmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Hidrotermal Sentez

Hidrotermal tekniğinin son yıllarda yaygın olarak kullanılmasına rağmen kesin bir tanımı bulunmamaktadır [1]. Literatürde hidrotermal sentez ile ilgili pek çok tanım bulunmaktadır. Örneğin; Rabenau hidrotermal sentezi 1 bar basınç ve 100 °C sıcaklık üzerinde sulu ortamda gerçekleştirilen heterojen reaksiyonlar olarak tanımlamıştır [2]. Roy hidrotermal sentezi 1 atm' den daha büyük basınçta oda sıcaklığının üzerinde sulu bir ortamda gerçekleştirilen herhangi bir heterojen reaksiyon olarak tanımlamaktadır [3]. Yoshimura ise kapalı bir sistemde sulu çözeltilerde yüksek sıcaklık-yüksek basınç (>100 °C, >1atm) şartları altında meydana gelen reaksiyonlar olarak tanımlamaktadır [4]. Metal kompleksler için bu yapılan tanımların hepsi geçerlidir fakar basınç ve sıcaklık ile ilgili kesin bir alt sınır bulunmamaktadır [5].

Hidrotermal sentez günümüzde pek çok bilim dalına hitap etmeye başlamıştır. Nanoteknoloji, biyoteknoloji gibi çeşitli dallara olan ilgiyi çoğaltarak yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Hidrotermal sentez yöntemi ile pek çok inorganik bileşik hızlı bir şekilde sentezlenerek, malzeme kristalizasyonu ve kristal büyümesi için kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra nano-kompozit ile nano-hibrit malzemelerin işlenmesinde, manyetik veri depolama, biomedikal, elektronik, kataliz gibi farklı alanlarda kullanılan bir yöntem olmuştur. Zamanla yaygın olan bu teknik fizik, kimya, biyoloji, mühendislik, jeoloji gibi alanlarda sık sık kullanılmaya başlamıştır. Bu teknolojiye gösterilen ilgi mikrodalga, mekanik, ultrasonik ve elektrokimyasal reaksiyonlar kullanılarak daha da çoğalmaya başlayacaktır.

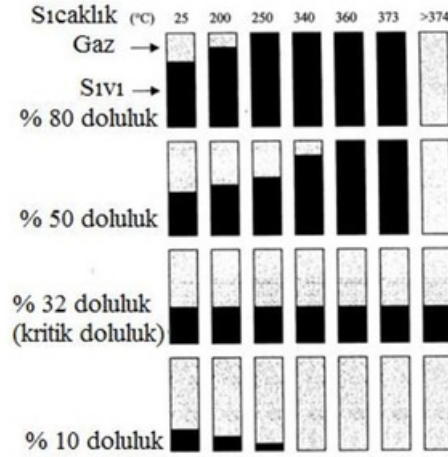
Günümüzde atık maddelerinin zararının anlaşılması, çevreye verilen bilinçli veya bilinçsiz zararlar, küresel iklim değişikliğine duyulan hassasiyet gibi nedenlerden dolayı bilim insanlarının çalışma koşullarını gözden geçirmesine yöneltmiş ve doğaya en az zarar verebilecek malzemeler ve yöntemler kullanma arayışına itmiştir. Bu nedenle hidrotermal yöntem sonucunda atık oluşmaması da bu

tekniki daha cazip hale getirmiştir. Günümüz teknolojisindeki gelişmeler ile nanomateryal üretimi üzerinde yapılan çalışmalar için modern tekniklerin kullanılması ve çevreye en az zarar verebilecek yöntemlerin tercih edilmesi ile modern tekniklerin başında gelen hidrotermal yöntem hızla önem kazanmaktadır.

2.1.1 Hidrotermal Sentezde Suyun Önemi

İyonik bileşikler için en önemli çözücü sudur. Fakat hidrotermal şartlarda suyun özellikleri, normal şartlara göre farklılık gösterir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında çözünmeyen oksitleri çözebilir. Suyun olmaması reaksiyon verimini düşürür ve çok daha yüksek sıcaklıklar gerektirir. Uçucu olması nedeniyle ürünlerden kolaylıkla ayrılabilirler. Suyun bir diğer avantajı ise çevresel yararlıdır. Yanmaz ve ucuzdur. Ayrıca toksik ve kanserojenik özelliği bulunmaz.

Hidrotermal reaksiyonlar kapalı sistemlerde yapıldığından dolayı sabit hacimdeki basınç-sıcaklık ilişkisi önemlidir. Suyun basınç-sıcaklık davranışlarını incelemek üzere Laudise ayrıntılı bir çalışma yapmıştır. Reaktör hacmi başlangıcından % 32 doluyorsa sıvı seviyesi kritik sıcaklığa kadar kalır (Şekil 2.1). Suyun kritik noktasında hem sıvı hem de gaz yoğunluğu 0.32 g/cm³ tür. Reaktör % 32' den fazla su ile doldurulduğunda kritik sıcaklıktan önceki sıcaklıklarda kalır. % 32' den az doldurulduğu zaman sıcaklık arttıkça sıvı seviyesi düşer ve gaz kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda otoklavı doldurur ve sıvı kaybedilir. Daha yüksek oranlarda doldurulduğunda daha düşük sıcaklıkta otoklav sıvı ile dolar [5, 6].



Şekil 2.1: Farklı dolulukta suyun basınç - sıcaklık davranışı.

2.1.2 Hidrotermal Sentez ile Kristal Büyümesi

Kristal büyümesi X-ışını kırınımı ölçümlerine uygun olan tek kristallerin üretilmesi için önemlidir. X-ışını kırınım verisi alabilmek için sentezlenen kristalin iç yapısının düzgün olması ve uygun şekil ve büyüklükte olması gerekmektedir [7]. Hidrotermal teknik ile uygun koşullar sağlandığında daha saf, büyük ve kusursuz tek kristaller elde etmek mümkündür. Sentezlerde ortamın pH değeri, kullanılan malzemelerin oranları, reaksiyon sıcaklığı önemli parametrelerin başında gelir.

Sıcaklık ve basıncın yüksek olmasından dolayı hidrotermal kristal büyümesi için özel reaksiyon kaplarına ihtiyaç vardır. Bunlar otoklav veya reaktör olarak adlandırılmıştır. Otoklav, silindir şeklinde çelikten oluşmaktadır. Artan sıcaklıkla dipteki madde çözünür ve daha soğuk olan kristalleşme bölgesine transfer olur. Daha düşük sıcaklıktan dolayı, çözücü aşırı doygun hale gelir ve tek kristaller oluşur [8].



Şekil 2.2: Hidrotermal kristal büyümesi için otoklav cihazı.

Şekil 2.2' de görülen otoklav cihazının parçaları sırası ile;

- 1) Paslanmaz reaktör kabı
- 2) Korozyon plaka
- 3) Patlama plakası
- 4) Düşük basınç diskisi
- 5) Dengeleyici yay
- 6) Yüksek basınç diskisi
- 7) Reaktöre ait kapak
- 8) Çözelti konulan teflon silindir
- 9) Teflon silindire ait kapak

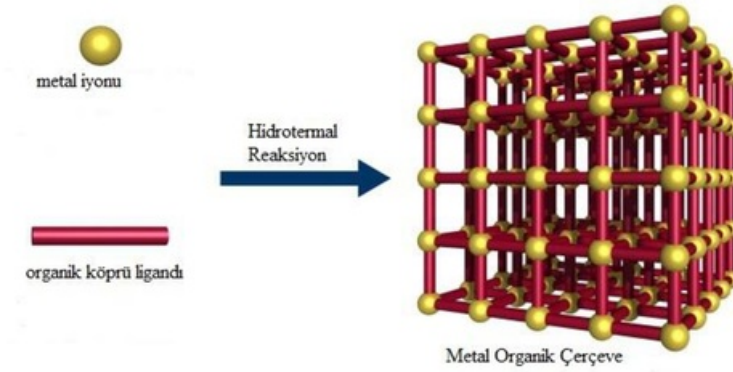
Otoklav cihazı sürekli ve basitçe programlanabilen fırınlara yerleştirilerek reaksiyona sokulur ve kristalleşme beklenir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Kristalleşmenin gerçekleştiği programlanabilen fırın.

2.2 Metal Organik Çerçevler

Metal iyonu ile organik köprü ligandından oluşan, kendine özgü bir yapıya sahip makromoleküler malzemeler, “gözenekli koordinasyon polimerleri” veya “Metal-Organik Çerçevler (MOF)” olarak adlandırılır [9].



Şekil 2.4: Metal organik çerçevenin yapısı.

Metal organik çerçeveler düzenli kristal mimariye ve geniş iç yüzey alanına sahip, gözenekli işlevsel malzemelerdir. Yapılarının geometrisi, kullanılan metal iyonu ve organik ligandların tür ve sayılarına göre çeşitlilik gösterirler. Metal organik çerçevede kullanılan köprü ligand ve metal iyon seçimi önemlidir. Seçilen

metal koordinasyon değeri metal organik çerçevelerin uzaysal yapılarını belirler iken organik köprü ligandı ise esneklik, uzunluk, bağlanma noktaları gibi özellikleri, oluşacak gözeneklerin büyüklüklerini, kimyasal davranışını ve tabakalar arasındaki uzaklığın oluşumunu etkiler.

Lantanit ve çok fonksiyonlu karboksilik asit ligandı içeren metal organik çerçeveler topolojik çeşitlilik ve kataliz gibi özellikleri nedeniyle potansiyel uygulamalarda kullanılmasının yanı sıra bir çok kullanım alanında tercih edilmektedir. Hidrojen depolama, gaz adsorpsiyon ve ayırma, kataliz, lüminesans, iyon değişimi, optoelektronik aygıtlar, sensör, manyetizma ve malzeme bilimi gibi uygulamalarda ilgi odağı haline gelmiştir.

2.3 Lantanitler

Geçiş metallerinin bir alt serisini oluşturan lantanitler atom numaraları 57 ile 71 olan elementleri kapsarlar (Şekil 2.5). Periyodik tablonun “f blok” üyeleridirler. Kararlı bileşiklerinde +3 değerlik alırlar ve birbirlerine benzer özellik sergilerler. Yerkabuğunda diğer minerallere oranla eser miktarda bulduklarından “*nadir toprak elementi*” olarak da adlandırılırlar. Havada hızlı kararma ve yüksek erime noktalarına sahiptirler [11]. Küçük miktarlarda kullanılır olmalarına rağmen, enerji verimliliğinin artırılmasında ve dijital teknolojilerde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Lantanitlerin atom numaraları büyüdükçe, atomik ve iyonik yarıçapları küçülür. Başlıca ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitalin elektron katılımıyla gerçekleşmesidir. Lantanit elementler arasındaki kimyasal özellikler çok fazla çeşitlilik göstermezler. Kimyasal özelliklerin çeşitliliğini sağlayan etken en dış katmanda bulunan elektronlardır. Çoğu lantanitin iyon halleri karakteristik renklere sahiptir ve kuvvetli elektropozitif olmaları nedeniyle üretilmeleri zordur.

144,24
60 Nd

1	H	2	He																																
3	Li	4	Be																																
5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																								
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89-103	Ac	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu						
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						

Şekil 2.5: Periyodik tablo ve Nd lantanidi.

Lantanit elementlerinde 4f alt kabuğun enerjisi 5d alt kabuğun enerjisinden daha yüksektir. Lantanitlerden yalnızca Ce, Tb ve Pr 4^+ oksidasyon durumuna sahip olabilirler. Lantanitlerin ortak özellikleri, elektron değişimlerinin sadece 4f orbitabiline elektron gelmesiyle gerçekleşmesidir. Diğer yandan 3^+ değerlikli durumlarında birbirlerine benzer özellikler sergilerler. Elektronik konfigürasyonlarında elektronlar yörüngelere düşük enerji seviyelerinden yüksek enerji seviyelerine doğru yerleştirilirler.

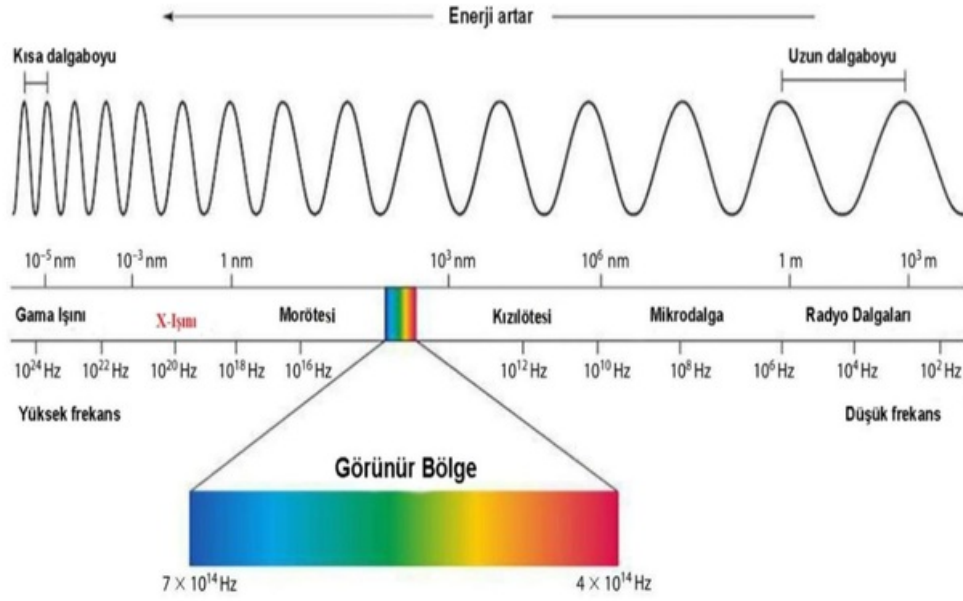
2.4 X-Işını Kristalografisi

2.4.1 X-Işınının Keşfi ve Özellikleri

19. yüzyılın bitimine doğru Wilhelm Conrad Röntgen bir ateşleme tüpü ile deney yaparken bir ışın keşfetmişti. O ana kadar hiç rastlanılmayan bir ışın olduğundan ve doğası henüz bilinmediğinden dolayı bu ışınlar "X-ışınları" adını vermiştir. Daha sonra bu ışının özelliklerini incelemiş, ışıktan fazla girciliğinin bulunduğunu, insan vücudu da dahil olmak üzere opak cisimler içinden kolaylıkla geçebildiğini keşfetmiştir.

X-ışınları görünür ışık gibi elektromanyetik dalga çeşididir. X ışınları, dalga boyu $0.1 - 100 \text{ \AA}$ arasında ve ortalama 100 keV enerjiye sahip elektromanyetik radyasyonlardır. Kısa dalgalı olduklarından, katot ışınları ve pozitif ışınlar göre gircilikleri yüksektir.

Elektrik ve manyetik alanlarda sapmaya uğramaz, içinden geçtikleri gazları iyonlaştırarak iletken hale getirebilir, sürekli spektrum oluşturabilirler [12]. Yansıma, kırılma, fotoelektrik, gibi çeşitli fiziksel olaylarda bulunabilirler. Ayrıca X-ışını gözle görülemez ve hissedilemezler. 1912 yılında M. V. Laue X-ışınlarının kristallerden kırılarak dağılacığını ve 3 boyutlu bir kırınım ağı yaratacağını söylemiş, daha sonra ise yaptığı deneylerle bu öngörüsünü kanıtlamıştır. Bundan kısa bir zaman sonra ise W. L. Bragg, kırınım açısı ile düzlemler arası ilişkiye basit bir geometrik yorum getirmiştir. Bu da cisimlerin iç yapısını araştırmak isteyen bilim insanlarına kolaylık sağlamıştır. X-ışınlarının da içerisinde bulunduğu elektromanyetik spektrum Şekil 2.6' da görülmektedir.



Şekil 2.6: X-ışınlarının da içerisinde bulunduğu elektromanyetik spektrum.

X-ışınları, dalgaboyları ve girginlik derecelerine göre iki gruba ayrılır:

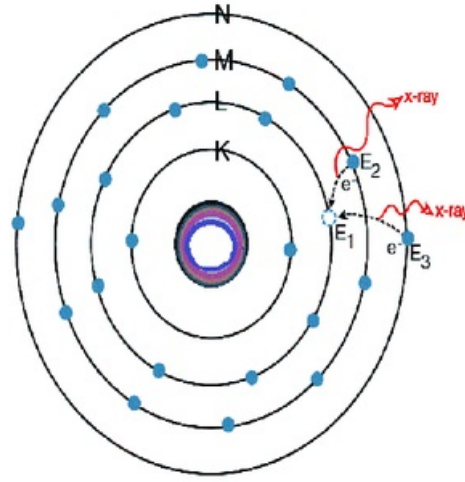
Sert X-ışınları; küçük dalga boylarına sahip, girginlik dereceleri yüksek ve enerjileri 8 keV ve yukarısında olan ışınlardır. Kalın malzemelerin içerisinde kolaylıkla geçebildikleri için tıbbi ve güvenlik uygulamalarında sıkça kullanılırlar.

Yumuşak X-ışınları; büyük dalga boylarına sahip, girginlik dereceleri düşük ve enerjileri 100 ile 2000 eV arasında olan ışınlardır.

Kristalografide ise; 0.5 ile 2.5 Å (yumuşak) dalga boylarındaki x-ışınları kullanılmaktadır.

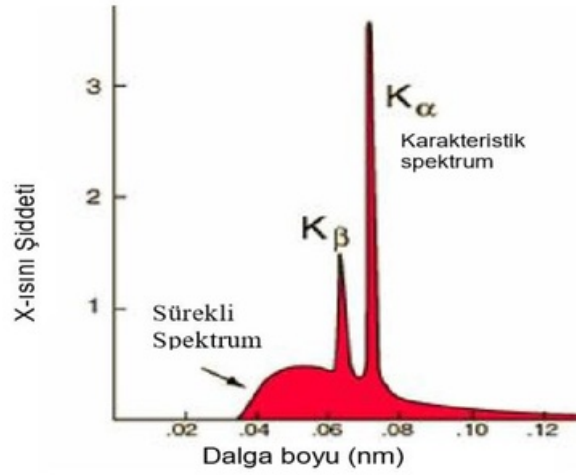
2.4.2 X-ışınlarının Oluşumu

X-ışınları, madde ile elektron, proton gibi hızlandırılmış parçacıkların etkileşmesinden, X-ışını tüpünden ve radyoaktif bir kaynaktan çıkan fotonlarla etkileşmesinden meydana gelebilirler.



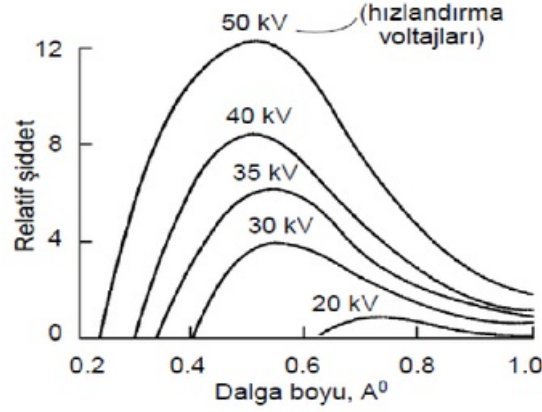
Şekil 2.8: Karakteristik x-ışını elde edilmesi.

K_{α} 'nın K_{β} 'dan daha uzun dalga boylarında olmasının sebebi enerji düzeyleri arasındaki farklara bakıldığında L ve K arasındaki farkın, M ve K arasındaki farktan daha az olmasıdır [13].



Şekil 2.9: Molibden' in karakteristik spektrumu.

Spektrum üzerinde oluşan piklerin sayı ve yerleri, kullanılan hedef metalin karakteristik özelliğine bağlıdır. Yani bunlar, metali oluşturan atom cinsinin parmak izi sayılabilirler. X-ışını kırınımı olayında K_{α} çizgisi dışındakiler gibi x-ışınlarının istenmeyen kısmı için bir monokromatör ya da bir filtre kullanılır [14].



Şekil 2.10: Farklı voltajlarda elde edilen sürekli spektrumların gösterimi.

2.5 Kristal Yapı

Kristaller, özdeş yapıtaşların birbirine eklenip kararlı bir ortamda büyümesiyle oluşur. Kristalleri oluşturan bu yapıtaşlarını, atom veya atom grupları oluşturabilirler. Atom, molekül veya atom ve molekül gruplarının 3-boyutta periyodik olarak düzenlenmiş hallerine '*kristal*' denir [15].

Kristal yapılar örgü ile tanımlanabilirler. Örgünün düğüm noktasında bulunan atom gruplarına baz denir. Baz gruplarının uzayda tekrarlanması ile kristal yapılar meydana gelir.

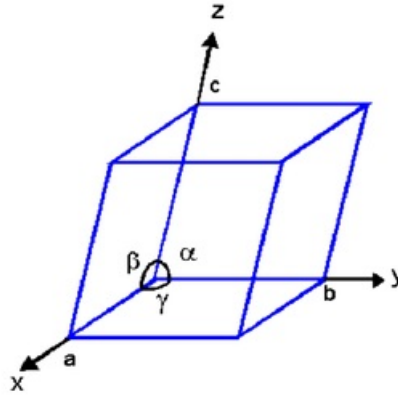
Laue' nun 1912 senesinde x-ışınları ile yaptığı çalışmada, kristal üzerine düşen ışınların optik ağ gibi davrandığını göstererek, kristal yapılar hem teorik hem de deneysel olarak çözülmüştür. Katı maddelerdeki atom dizilimleri kendini tekrar eden bir yapıdan meydana geldiğinden, oluşan yapı kristal kafesi olarak isimlendirilir.

Kristal yapılar, simetri özelliklerine göre sistemlere, sistemler de sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflar, nokta grupları olarak da adlandırılırlar. Kristalografide 7 sistem, 32 nokta grubu bulunur. Ayrıca nokta grupları da uzay gruplarına ayrılarak 230 tane uzay grubu oluştururlar.

2.5.1 Örgü ve Kristal Sistemleri

Örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisi olarak ifade edilir. Kristal yapılar da, bu örgünün her bir noktasına, birer hücre bazı eklenerek oluşturulur. Kristali tanımlayan, kristalin tüm simetri elemanlarını içeren en küçük parçaya birim hücre adı verilir ve üç boyutta tekrarlanması ile kristal yapıyı meydana getirirler.

Birim hücre parametreleri Şekil 2.11' de gösterildiği gibi; 3 öteleme (a,b,c) vektörleri ve vektörler arasındaki 3 açı (α, β, γ) ile tanımlanır (Şekil 2.12).



Şekil 2.11: Orjin üzerinden geçen birim hücre parametreleri.

Birim hücrenin boyut ve şeklini ifade etmek için kafes parametreleri kullanılır. Karmaşık bir yapıya sahip olan birim hücrenin, boyutunu ve şeklini tanımlayabilmek için çeşitli kafes parametreleri gereklidir. 19. yüzyılda Bravais, parametrelerin kombinasyonları ile 7 kristal sistemi ve bu sistemlere ait 14 farklı nokta kafesi olduğunu bulmuştur. Bunlar çoğu zaman Bravais Kafesi olarak da anılmaktadır.

Tablo 2.1: Kristal sistemleri ile birim hücre parametreleri.

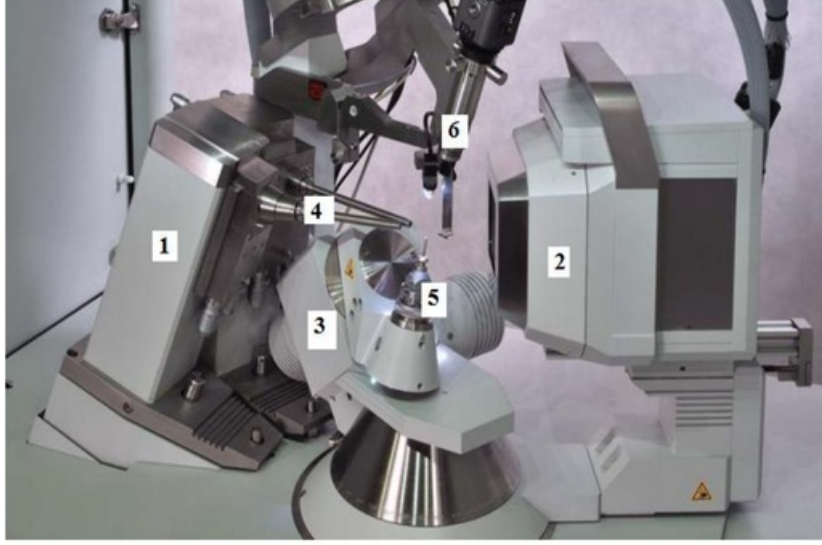
Kristal Yapı	Eksen / Açı (Birim Hücre Parametreleri)	Kafes Türü (Sembolü)
Kübik	$a = b = c / \alpha = \beta = \gamma = 90$	Basit (P) Hacim merkezli (I) Yüzey merkezli (F)
Tetragonal	$a = b \neq c / \alpha = \beta = \gamma = 90$	Basit (P) Hacim merkezli (I)
Ortorombik	$a \neq b \neq c / \alpha = \beta = \gamma = 90$	Basit (P) Hacim merkezli (I) Yüzey merkezli (F) Taban merkezli (C)
Rombohedral	$a = b = c / \alpha = \beta = \gamma \neq 90$	Basit (P)
Hekzagonal	$a = b \neq c / \alpha = \beta = 90, \gamma = 120$	Basit (P)
Monoklinik	$a \neq b \neq c / \alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90$	Basit (P) Taban merkezli (C)
Triklinik	$a \neq b \neq c / \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	Basit (P)

Tablo 2.2: Kristal sistemleri ve Bravais kafesleri gösterimi.

Kristal Sistemleri	Bravais Kafesleri		
Kübik	(P)	(I)	(F)
Tetragonal	$a \neq c$ (P)	$a \neq c$ (I)	
Ortorombik	$a \neq b \neq c$ (P)	$a \neq b \neq c$ (C)	$a \neq b \neq c$ (I)
Rombohedral	$\alpha \neq 90^\circ$ (P)		
Hekzagonal	(P)		
Monoklinik	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ (P)	$\beta \neq 90^\circ$ $a \neq c$ (C)	
Triklinik	(P)		

2.5.2 Tek Kristal Difraktometresi

Tek kristal X-ışını kırınımı, tek dalgaboylu x-ışınları kullanılarak birim hücre boyutlarının belirlenmesi, bağ uzunluğu, bağ açısı ve atomların kristal içerisindeki konumlarını bulmak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu tez çalışmasında, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesi'nde bulunan Agilent Xcalibur Eos difraktometresi ile X-ışınları kırınım verileri toplanmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12: Agilent Xcalibur Eos tek kristal difraktometresi.

Şekil 2.12' de gösterilen tek kristal difraktometresinin bileşenleri sırası ile;

- 1- X-ışını kaynağı
- 2- CCD dedektör
- 3- Dört eksenli kappa gonyometresi
- 4- Işın sınırlayıcı (yön verici)
- 5- Gonyometre başlık
- 6- Kayıt cihazı

Kristal sistemi hakkında bilgiye sahip olmak için, elde bulunan kristal örneği 4-eksenli difraktometreye yerleştirilir ve yansıma değerleri bulunur. 2θ , ω , κ , ve φ açıları ile artım yapılarak kristal sistemi belirlenmiş olur.

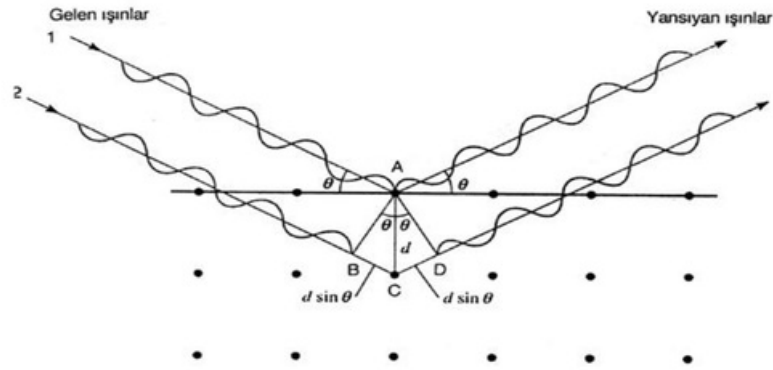
2.5.3 X-Işını Kırınım Tekniği

X-ışını kırınım tekniği, kristal yapı analizlerinde kullanılan yöntemlerden biridir. X-ışınının dalga boyu, katı maddelerdeki atomlar arası mesafelere oranla çok daha büyük olduğundan bu teknik, kristal yapısının açıklanmasında ve maddelerin yapısını anlamada önemli tekniklerden biridir. Günümüzde yaygın olarak materyal ve biyolojik çalışmalarda kullanılmaktadır. Büyük biyolojik mekanizma yapıları da (protein kompleksleri veya DNA kompleksleri) bu teknik kullanılarak çözülmüştür.

Kristal yapı analizinde uygulanacağı öngörülen yönteme göre, üretilecek x-ışınına uygun bir anot metalinin seçilmesi gerekir. Kullanılan hedefler genellikle bakır ve molibden hedeflerdir. Toz kırınım ölçümleri için bakır hedefler uygunken, tek kristal kırınım ölçümleri için molibden hedefler uygundur [16].

2.5.4 Bragg Yansıması

Kristallerdeki kırınım olayı, 1912' de W. L. Bragg tarafından açıklanmıştır. Kırınımın oluşumu Şekil 2.13' te görüldüğü gibi, kristal üzerine düşen x-ışını demeti, kristaldeki paralel atomik düzlemler tarafından yansıtılır. Her düzlemden küçük bir oranda x-ışını yansır ve bu yansıma uygun değerlere sahip gelme açısı varolduğunda gerçekleşir. Bu değerler; X-ışını dalga boyu ile örgü sabitine bağlıdır.



Şekil 2.13: Bragg yansımasının gösterimi.

Şekil 2.13' teki gibi düzlemlerden biri ile θ açısı yapacak şekilde gelen bir x-ışını demeti geldiğini varsayarsak, hem alt hem de üstteki atomların düzlemlerinden

yansıma olacaktır. Fakat alttaki atomların düzleminden yansıyan X-ışını demetleri daha fazla yol almaktadır.

θ , gelen ve yansıyan x-ışınları demetleri arasındaki açı, d ise düzlemler arasındaki mesafe olmak üzere, A ve C noktalarından yansıyan ışınların arasındaki yol farkı;

$$BC + CD = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Düzlemlerden yansıyan ışınların yol farkı, dalga boylarının tam katları olduğunda yapıcı girişim oluşur ve böylelikle yapıcı kırınım meydana gelir. Bu durum Bragg Yasası olarak tanımlanır ve;

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1,2,3, \dots) \quad (2.2)$$

eşitliği ile gösterilir. Burada n , kırınımın mertebesini gösteren tamsayı, λ ise gelen x-ışınlarının dalgaboyunu ifade eder. $\sin\theta$, 1den büyük bir değer alamayacağından;

$$\lambda \leq 2d \quad (2.3)$$

eşitsizliği bulunur. Bu Bragg yasasının geçerli olma sınırıdır.

2.5.5 Kristal Yapı Analizi

Kristallerden saçılan ışınların şiddet verileri ile kristal yapılar çözümlenebilmektedir. Kristal yapının çözümlenmesi demek, atomların kristal içindeki konumlarının ve her atomun yapmış olduğu ısıl titreşim hareketlerinin belirlenmesi anlamına gelir. Kristal üzerine gelen ışınların atomlar tarafından saçılma şiddeti, atomların elektron sayılarına ve birim hücre içindeki konumlarına bağlıdır. Kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddet verilerinden yararlanılarak bir takım geometrik ve fiziksel düzeltmeler uygulandıktan sonra yapı faktörü (F_{hkl}) elde edilmektedir.

$$F_{(hkl)} = \sum_j^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.4)$$

f_j : j. atoma ait atomik saçılma faktörünü

hkl : Miller indislerini

(x_j, y_j, z_j) : j. atoma ait koordinatlar

N: Birim hücrede bulunan her bir atom sayısını ifade eder.

Atomik saçılma faktörü, atomdan saçılan dalgaya ait genliğin, noktasal elektrondan saçılan dalgaya ait genliğe oranı şeklinde ifade edilir [17]. Bragg şartına uyarak kristalden saçılan x-ışını demetinin şiddeti, yapı faktörünün karesi ile orantılıdır ($I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$).

Kristal yapı analizinde izlenen yol genel olarak dört adımdan oluşmaktadır ve Tablo 2.3'te gösterilmektedir.

Tablo 2.3: Kristal yapı analizinde izlenen adımların şematik gösterimi.

İZLENEN ADIMLAR	
1)	Uygun tek kristal seçilerek yansıma bilgilerinden birim hücre geometrisi, simetri bilgisi ve şiddet verileri elde edilir.
↓	
2)	Şiddet verileri ölçülür ve elde edilen verilere göre bir takım fiziksel ve geometrik düzeltmeler uygulanır.
↓	
3)	Yapı çözümlenmesi ile atomların yaklaşık konumları belirlenir.
↓	
4)	Yapının en küçük kareler yöntemine göre arıtılmasıyla, atomların yer değiştirme parametreleri ve konumları tam olarak bulunmuş olur.

2.5.5.1 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Tek kristalden kırınımına uğrayan x-ışınlarının şiddetleri geometrik ve fiziksel faktörlerle ilgili bazı parametreler içermektedir. Bu parametreler kristal boyutlarına, sahip oldukları fiziksel ve kimyasal özelliklere, şiddet verilerinin toplandığı deneysel yöntemlere bağlıdır [18]. Herhangi bir hkl düzleminden saçılan x-ışınlarının şiddeti;

$$I_{hkl} = K \cdot L \cdot P \cdot T \cdot A \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (2.5)$$

eşitliği ile bulunur. Bu eşitlikteki;

K: Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı

L: Lorentz faktörü

P: Polarizasyon (kutuplanma) faktörü

T: Debye-Waller sıcaklık faktörü

A: Soğurma faktörü

$|F_{hkl}|$: Yapı faktörü genliğinin mutlak değer ifadesidir.

Şiddeti etkileyen faktörlerin kristal yapı analizinde kullanımı için gerçek değerlerinin bilinmesi gerekir. Ölçülen saçılma şiddetlerine geometrik ve fiziksel düzeltme faktörleri uygulanarak yapı faktörü belirlenir.

2.5.6 Kristal Yapının Çözümlemesi

Kristalden yansıyan x-ışını kırınım verileri toplandıktan sonra gerekli olan düzeltmeler yapılır ve kristal yapının çözümlemesi aşamasına geçilir. Bu yapı analizinin amacı, birim hücre içerisindeki atomların konumlarını bulmaktır. Atomların konumları, elektron dağılımlarına bağlı olarak değişir ve elektron yoğunluğunun maksimum olduğu bölgelerde bulunurlar. Bu nedenle elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonunun elde edilmesi gerekir.

Yapı faktörü ile kırınıma uğramış x-ışınlarının şiddetleri arasında $I_{hkl} \sim |F_{hkl}|^2$ bağlantısı vardır. V, birim hücre hacmine sahip bir kristal içindeki elektron yoğunluğu dağılım fonksiyonu yapı faktörüne bağlı olarak;

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| e^{-2\pi i \phi_{hkl}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Bu ifadede F_{hkl} , yapı faktörü genliğini, ϕ ise kırınıma uğramış x-ışınları arasındaki faz farkını gösterir.

2.5.7 Kristal Yapının Artırılması

Kristal yapının çözümlemesi ile yapı tam olarak çözülmüş sayılmaz. Yapı çözümlemesi ile sadece atomların konumları yaklaşık olarak belirlenmiş olur. Kristalin yapısındaki eksik olan atomların tamamlanması ve artırılması ile birim hücredeki atomların konum ve ısısal titreşim parametrelerini belirlemek için *Fast Fourier Sentezi ve En Küçük Kareler Yöntemi* kullanılarak yapı artımına geçilir.

2.5.7.1 Fark Fourier Sentezi

Fark Fourier yöntemi, kristalin yapısında eksik olan atomları tamamlama ve artımı için kullanılan yöntemlerden biridir. Yapı artımı işleminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası çıkarılarak, ölçülen ve hesaplanan yapıların elektron yoğunluklarının farkı hesaplanır. Böylelikle yapı çözümünde belirlenemeyen atomların konumları belirlenir veya konumu yanlış olan atom varsa doğru konuma getirilmesi sağlanabilir. Kristal yapıdaki elektron yoğunluğu:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho_{ölç}(\vec{r}) - \rho_{hes}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl) - |F_{hes}(hkl)| \quad (2.9)$$

ile hesaplanır. Bu işlemler sonucunda, konumu yanlış olan bir atom veya yapıda bulunmayan bir atom var ise, Fourier haritasında pikler gözlenir. Yapıda eksik bir atom var ise $\rho_{hes}(r) = 0$, $\rho_{göz}(r)$ ise en büyük değere sahip olur. Bu yöntemin kullanılması, yapıda bulunmayan atomlarla beraber atomik parametrelerin de artılmasını, dolayısıyla çözüm işleminin daha duyarlı olmasını sağlayacaktır [19].

2.5.7.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Çok sayıda ölçümleri yapılmış olan fiziksel bir büyüklüğün olası değerleri, hataların hesaplanan ve gözlenen değerlerin farklarının kareleri toplamını en küçük yapan değerdir. Yapı ölçümlerindeki hataları bu şekilde minimum seviyeye indirmeye çalışılarak yapılan bu artım işlemine “En Küçük Kareler” yöntemi denir. Bu yöntem atom koordinatlarının yaklaşık olarak bulunması gibi üç-boyutlu anizotropik sıcaklık faktörlerinin ve saçılma faktörü eğrilerinin fit edilmesi gibi çalışmalarda da oldukça uyumludur [20].

Taylor serisi yardımı ile en küçük kareler yöntemi:

$$D_{hkl} = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{ölç}| - |kF_{hes}|)^2 \quad (2.10)$$

eşitliği ile ifade edilir. Ağırlık çarpanı olan w , her yansıma için bulunur.

Yapı çözümlenmesindeki önemli noktalardan bir tanesi, hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü arasındaki uyumu ifade eden “R” güvenilirlik faktörüdür.

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.11)$$

R güvenilirlik faktörü kadar küçükse, ideal yapıya o kadar yakın bir yapı çözümlenmesi yapılmış demektir. Yapılan arıtım sonucunda çıkan değerin 0.07' den küçük olması gerekmektedir. Bunun için zayıf yansımaları arıtım işlemine katılımlarını azaltmak için w ağırlıklı güvenilirlik faktörü kullanılır.

$$wR = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)|)^2} \quad (2.12)$$

şeklinde tanımlanır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü olan w değeri, yapı çözümüne bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Yapının doğru çözüldüğünü belirlemede kullanılan bir diğer kriter ise “S” yerleştirme faktörüdür ve ağırlık faktörünün standart sapması olarak ifade edilmektedir.

$$GOF(S) = \frac{\sum_{hkl} w (|F_{göz}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)|)}{(n - m)} \quad (2.13)$$

Bu ifadede;

n ; arıtımda kullanılan parametrelerin toplam sayısı

m ; arıtılan parametrelerin toplam sayısıdır.

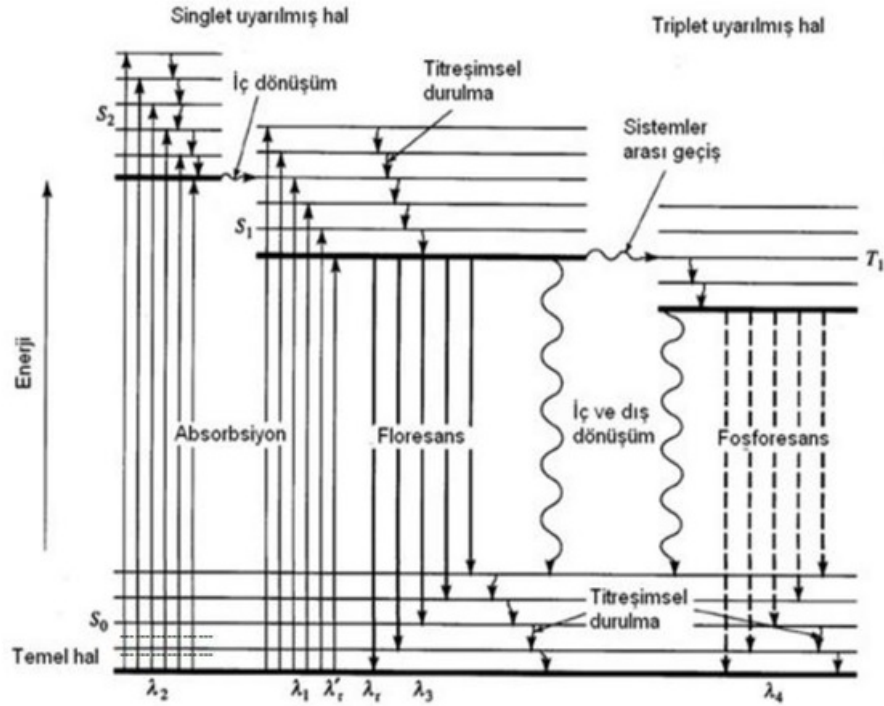
Bu faktör 1' e ne derece yakın ise, yapı da o denli iyi arıtılmış anlamına gelir.

2.6 Lüminesans Kavramı

Kelime anlamı olarak lüminesans; ışık kaynağı ile uyarılan bir maddenin absorbe ettiği enerjiyi yeniden ışık fotonu şeklinde yaymasıdır. Işıldamada kalıcı olma özelliği, uyarılma süresi boyunca tuzaklanan elektronlar veya meydana gelen boşluklardan kaynaklanır. Uyarma enerjisi elektrik alan veya iyonize radyasyonlar sayesinde meydana gelir.

Lüminesans olayı iki tip olarak karşımıza çıkar. Birincisi floresans süresi nano saniye ile ifade edilen, spin-izinli ışımalarıdır. İkincisi ise fosforesans süresi birkaç saniyeden uzun olan, spin-yasaklı ışımalarıdır. Işıldama süresi uzun olan fosforlar, yaygın uygulama alanına sahip, fosforesans özelliği olan malzemelerdir.

Günümüzde Eu^{+2} ve Dy^{+3} ile elde edilen ışımalar, nükleer reaktörler, lazerler, havaalanları, binalar ve seramik ürünlerinde kullanılan ışıklı boyalar gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

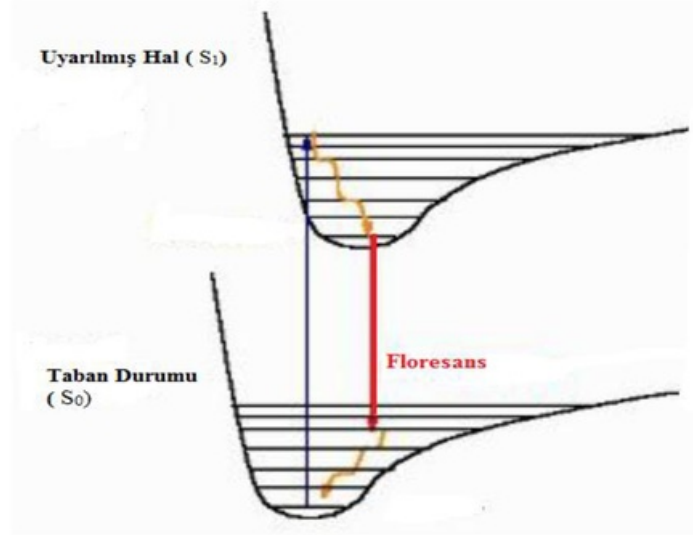


Şekil 2.14: Lüminesansın Jablonski Diyagramı ile gösterimi.

2.6.1 Floresans

Molekül uygun frekansa sahip bir ışık ile uyarıldığında, uyarılmış singlet düzeyden ışımaya yaparak temel singlet düzeye geçiş yapar ve floresans spektrumu oluştururlar. Üst enerji düzeylerine yerleşen elektronlar sayesinde atom veya moleküllerin uyarılmış hali (eksitasyon) meydana gelir. Uyarılan atom veya moleküller kararsızdır.

Floresans oluşumunda molekül, diğer moleküller ile çarpışmalar sırasında enerjisinin bir kısmını yitirir ve ışınımlı geçiş, üst elektronik durumun daha düşük düzeyinden başlar (Şekil 2.15). Dolayısıyla meydana gelen floresans ışınları, soğurulan ışınımlardan daha düşük frekansa sahip olur.

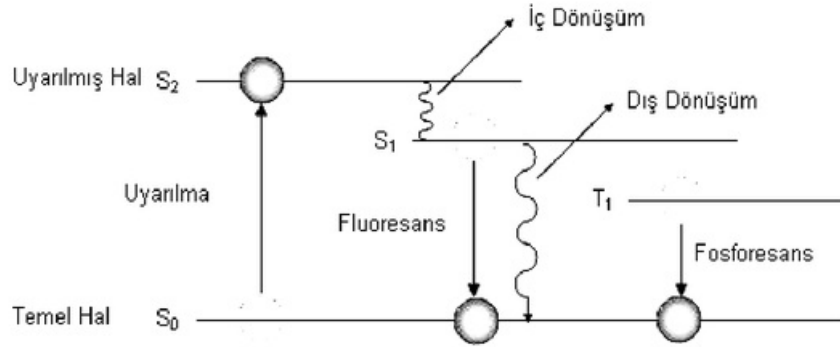


Şekil 2.15: Floresans için uyarılmış durumdan taban durumuna geçiş.

Floresans ışınmayı, soğurma olayının tersi gibi kabul etmek mümkündür. Bir bileşiğe ait soğurma spektrumu ile floresans spektrumu karşılaştırıldığında, beklenilenin aksine spektrumlar üst üste binmez. Yalnızca ayna görüntüsü verirler. Floresans ışımaya, absorblanan ışımdan daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalgaboyuna sahiptir. Işınlama olayı kesildikten itibaren maddenin yayımladığı ışının ortalama ömür süresi $10^{-9} - 10^{-8}$ saniye kadar kısadır.

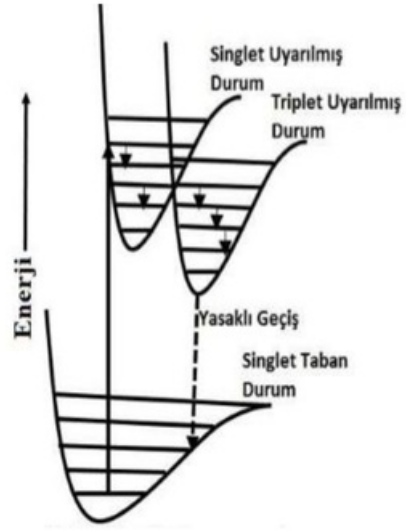
2.6.2 Fosforesans

Molekül uygun frekansa sahip bir ışık ile uyarıldığında, uyarılmış triplet düzeyden ışımaya yaparak temel singlet düzeye geçiş yapar ve fosforesans spektrumu oluştururlar. Bu geçiş $T_1 \rightarrow S_0$ geçişi olarak da gösterilebilir. Fosforesans geçişleri yasak geçişler olduğundan dolayı molekül uzun süre uyarılmış halde kalır. Bu nedenle uzun ömürlü olan fosforesans ışınlarının ömür süreleri 10^{-4} saniyeden birkaç saate kadar çıkabilir.



Şekil 2.16: Floresans ve fosforesans geçişlerin şematik gösterimi.

Tekli taban durumunda ($S=0$, $2S+1=1$) bulunan bir molekül uyarılarak tekli uyarılmış duruma çıkar. Bu geçişler sırasında oluşan çarpışmalarda molekül, ışımsız geçiş yaparak üçlü ($S=1$) uyarılmış durumda bulunan düzeylerden herhangi birine yakın enerjideki titreşim durumuna geçiş yapabilir. Buradaki üçlü durumda oluşan diğer çarpışmalar sonucunda molekülün enerjisini düşürerek $t=0$ düzeyine indirir. Üçlü durumdan tekli bir duruma geçiş, gerçekleşme olasılığının düşük olmasından dolayı "yasaklıdır". Bu nedenle fosforesans ışınlarının yarı ömürleri uzun olup, ilk soğurmadan dakikalar sonra bile gerçekleşebilir.



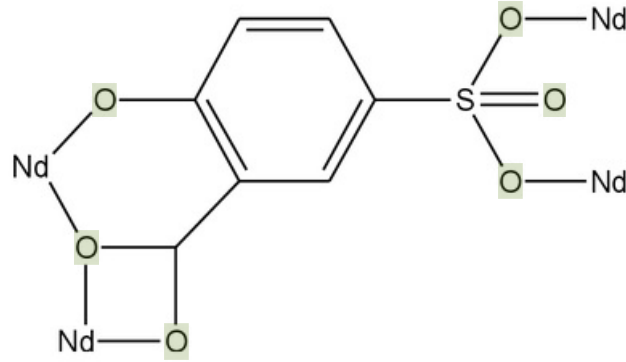
Şekil 2.17: Fosforesans için uyarılmış durumdan taban duruma geçiş.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Nd(III) Kompleksinin Sentezlenmesi

Kompleksin sentezlenmesi işleminde Sigma & Aldrich ve TCI firmalarından temin edilen %99 saflıktaki kimyasal malzemeler ile çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

5-sülfosalisilik asit dihidrat (0.5 mmol, 0.127 g) 15 ml saf su içerisinde 2 saat boyunca karıştırılarak çözüldü. Daha sonra $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol, 0.179 g) eklenerek homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmaya devam edildi. Çözeltinin pH değeri NaOH çözeltisi ile 7.0 olarak ayarlandı ve 23 ml' lik parr asid reaktöre konularak $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' deki fırın içinde 5 gün kristallenmeye bırakıldı. Sonuçta parlak mor renkli tek kristaller elde edildi. Nd(III) kompleksinin şematik diyagramı Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

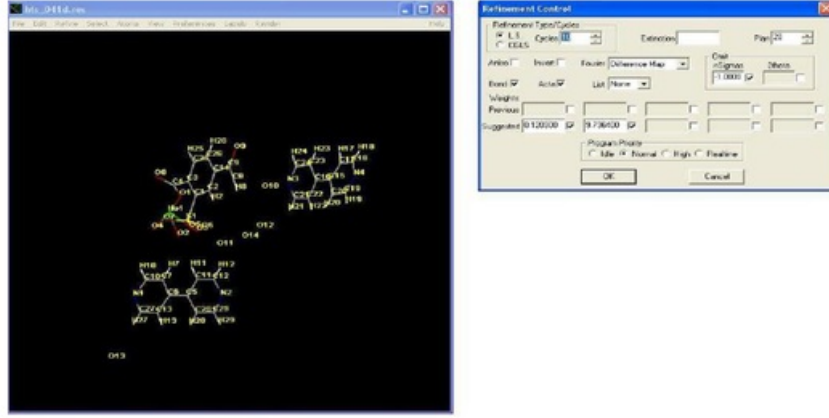


Şekil 3.1: Nd(III) kompleksine ait şematik gösterim.

3.2 Kristal Yapısının Çözülmesi ve Arıtma İşlemi

Elde edilen Nd(III) tek kristalinin α -ışını kırınımı şiddet verileri, İzmir Dokuz Eylül Üniversitesinde bulunan Agilent Xcalibur Oes difraktometresi ile toplanmıştır.

Kristalin yapısı SHELXTL (Şekil 3.2) bilgisayar programı kullanılarak artırılmış ve tayin edilmiştir.



Şekil 3.2: SHELXTL programının ara yüzü.

X-Işını Kırınımı ile elde edilen krisal yapısı SHELXTL programında direk yöntemler kullanılarak çözülmüştür. Daha sonra bu verilerin daha duyarlı hale getirilebilmesi için SHELXTL programıyla en küçük kareler yöntemi ile artırılarak atomlara ait koordinatlar, bağ uzunluğu ve açıları gibi parametreler elde edilir.

3.3 Toz Kırınımı Ölçümleri

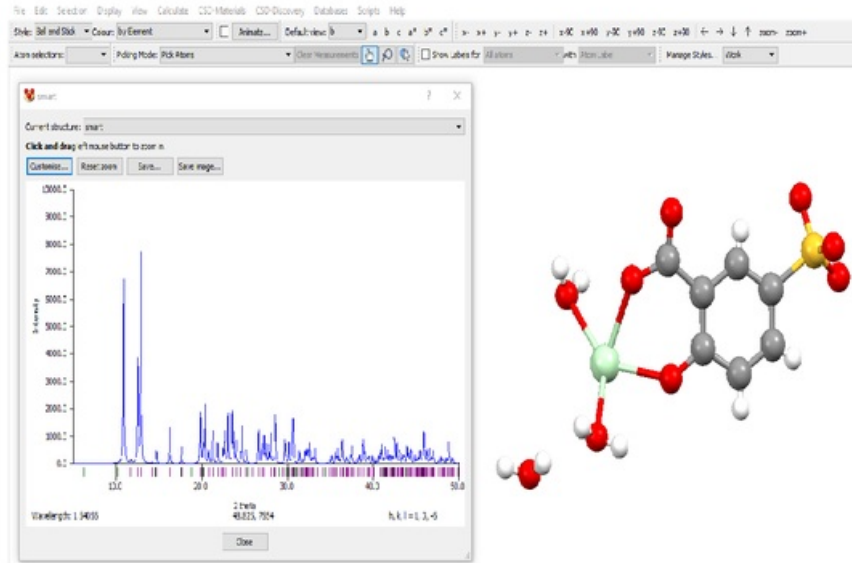
Yapısı çözülen tek kristalin lüminesans, manyetizma, IR ve UV ölçümleri yapılmadan önce, örneğin saflığını kontrol etmek amacı ile toz ve tek kristal x-ışını kırınım ölçümleri karşılaştırılır. Toz kırınım ölçümü için örnekler kuartz havan içerisinde öğütülür.

Bu çalışmada elde edilen ⁶ kompleksin toz kristal x-ışını kırınım datası İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi' ndeki ⁶ Philips X' Pert Pro kırınım metre cihazı kullanılarak toplanmıştır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Philips X'Pert Pro toz kırınımı ölçüm cihazı.

Toz örneğinin şiddet verileri elde edildikten sonra tek kristal örneği ile uyumunu kontrol etmek için Mercury programından (Şekil 3.4) yapının simülasyonu seçilerek toz kırınımına ait şiddet grafiği çıkartılır.



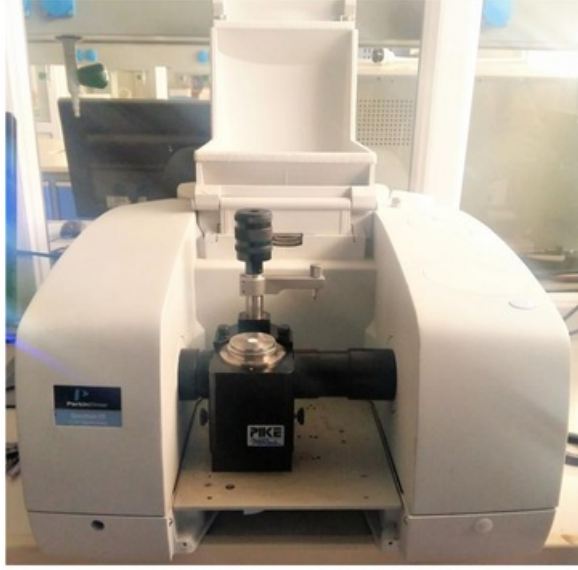
Şekil 3.4: Mercury programına ait ara yüz.

3.4 IR (Kızılötesi) Spektrumu Ölçüm İşlemi

IR (Kızılötesi) spektroskopisi titreşim frekanslarını ölçerek molekül yapısındaki fonksiyonel gruplara ait önemli bilgiler vermektedir. IR ışınımı 2.5-25 µm dalgaboyu aralığına sahiptir.

IR spektroskopisi ile katı, sıvı ve gazın dışında çözelti halindeki maddelerin de spektrumları alınabilir. Her kimyasal bağ, kendine özgü bir frekans ile titreşir ve titreşim bantları spektrumun sadece 4000-600 cm⁻¹ aralığında görülebilir. IR spektroskopisi ile oluşturulan kompleksin bağ durumları ve kompleks yapısındaki değişiklikleri inceleyebiliriz. Fakat moleküler yapıyı aydınlatmada tek başına yeterli olamayacağından, diğer spektroskopik yöntemlere desteklemek için kullanılabilir.

Nd(III) kompleksinin IR spektrumuna ait ölçümleri ¹Perkin-Elmer Spectrum 65 FT-IR Spektrometresi (Şekil 3.5) ile alınmıştır.



Şekil 3.5: IR spektrometre.

3.5 Ultraviyole (UV) Spektrumu Ölçüm İşlemi

Bu tez çalışmasında elde edilen Nd(III) kompleksinin UV ile görünür bölge soğurma ölçümleri, toz örnek kullanılarak oda sıcaklığında ve 240-550 nm dalga boyu aralığında Ocean Optics Maya 2000 Pro spektrometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Soğurma ölçümünün yapıldığı spektrometre cihazı Şekil 3.6' da gösterilmektedir.



Şekil 3.6: UV spektrometre

3.6 Fotolüminesans Spektrum Ölçümü

1 Bu tez çalışmasında sentezlenmiş kompleksin fotolüminesans ölçümü Balıkesir Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi' ndeki Andor Solis SR 500i-BL spektrometre ve Perkin Elmer LS 55 moleküler florometre ile alınmıştır (Şekil 3.7 ve 3.8). Şekil 3.9'da fotolüminesans spektrometrenin şematik iç yapısı verilmiştir.

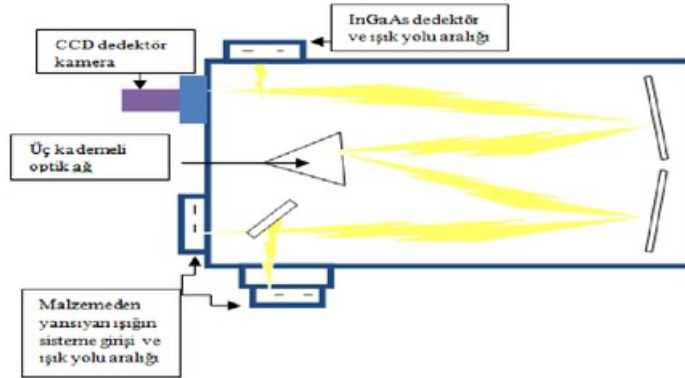
Kompleksin fotolüminesans ölçümü oda sıcaklığında NIR ve görünür bölge olmak üzere iki ayrı sistem ile alınmıştır. Görünür bölge çalışması için 349 nm dalgaboylu lazer ile uyarılıp, hava soğutmalı CCD dedektör kamera -25 °C' ye kadar soğutmaya tabii tutulmuştur. NIR bölgesi fotolüminesans ölçümü için ise, InGaAs dedektörün soğuması sağlanmıştır. Bu bölgenin yayma spektrumu için tekrardan 349 nm dalgaboyuna sahip lazer ile uyarılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler toplanarak Origin pro 7.0 bilgisayar programı ile yayma spektrumları çizilmiştir [21].



Şekil 3.7: Perkin Elmer LS55 florometre cihazı.



Şekil 3.8: Fotolüminesans sistemi.



Şekil 3.9: Floresans spektrometrenin iç yapısı.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

4.1 Nd(III) Kompleksinin Yapısı

Bu tez çalışmasında sentezlenen kompleksin X-Işını Kırınımı yöntemi kullanılarak şiddet verileri toplanmış olup, SHELXTL bilgisayar programı ile kristalin moleküler yapısı analiz edilmiştir. Nd(III) kompleksinin yapı analizi sonucunda elde edilen kristalografik bilgileri Tablo 4.1’de, kompleksin moleküler yapısı ise Şekil 4.1’de verilmektedir. Atomlar arası bağ uzunluk (Å) ve açıları (°) Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Nd(III) kompleksinin kristalografik bilgileri.

Kırınım metre	Xcalibur Eos
Molekülün Formülü	C ₇ H ₇ NdO ₈ S·H ₂ O
Molekülün Kütlesi (g.mol ⁻¹)	413.44
X-ışını (MoKα), Dalgaboyu (Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Sıcaklık (K)	292
Birim Hücre Parametreleri	$a = 8.8733 (4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 8.9365 (5) \text{ \AA}$ $\beta = 100.784 (4)^\circ$ $c = 14.3844 (6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Birim Hücresinin Hacmi (Å ³)	1120.48 (9)
Birim Hücrede Bulunan Molekül Miktarı	4
Yoğunluk (mg.m ⁻³)	2.451
Soğurma Katsayısı (mm ⁻¹)	4.86
Θ_{\min} - Θ_{\max} (°)	3.4–28.2
h,k,l Aralıkları	-11:10; -11:8; -9:17
Ölçülen, Bağımsız, Gözlenen Yansıma Sayıları	3738, 2260 [Rint=0.033], 1815 [$I > 2\sigma(I)$]
Yerleştirme Faktörü (S)	1.01
Güvenilirlik Faktörü (R)	0.039
Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü (wR)	0.087

Nd(III) kompleksi P2₁/n monoklinik uzay grubunda kristallenmiş olup, asimetrik biriminde, bir tane Nd^{III} iyonu, bir tane SSA ligandı, iki tane koordine olmuş su molekülü ve bir tane örgü su molekülü bulunmaktadır. O4, O4ⁱ ve O6

atomları SSA ligandının CO₂ grubundan, O9 ve O7 atomları SO₃ grubundan, O5 atomu C-O grubundan, O3 ve O2 atomları ise koordine olmuş su molekülünden gelmek üzere toplam sekiz koordinasyona sahiptir.

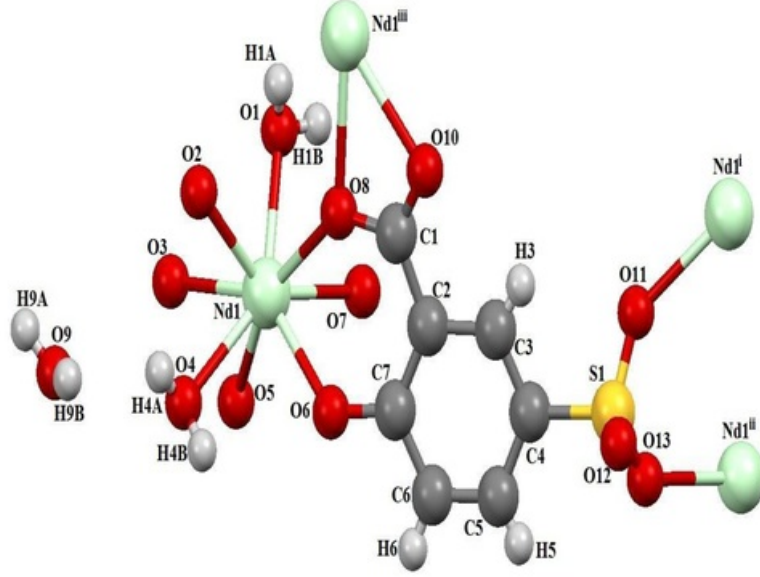
Şekil 4.2' de görüldüğü gibi Nd^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi bozulmuş anti-prizmatik kare düzlemdir. O3, O4ⁱ, O6ⁱ ve O7ⁱⁱ atomlarının oluşturduğu kare düzlemin burulma açısı 175.97 Å, O4ⁱⁱ, O5, O9ⁱⁱⁱ ve O2 atomlarının oluşturduğu kare düzlemin burulma açısı olan 177.92 Å' dan daha küçük olduğundan dolayı üst kare düzlem, alt kare düzleme göre daha çok bozulmaya uğramıştır.

Bağ uzunlukları ile bağ açıları incelenen yapı değerlendirildiğinde, SSA ligandına bağlı oksijen atomlarının Nd-O bağ uzunlukları 2.427(5)-2.573(5) Å, sülfonat grubuna bağlı oksijen atomlarının bağ uzunlukları 2.435(4)-2.409(5) Å, karboksil grubundan gelen oksijen atomu için ise bağ uzunluğu 2.34(5) Å aralıklarında değişmektedir. En kısa Nd-O mesafesi 2.34 Å' a sahip Nd1-O5 bağından kaynaklanır.

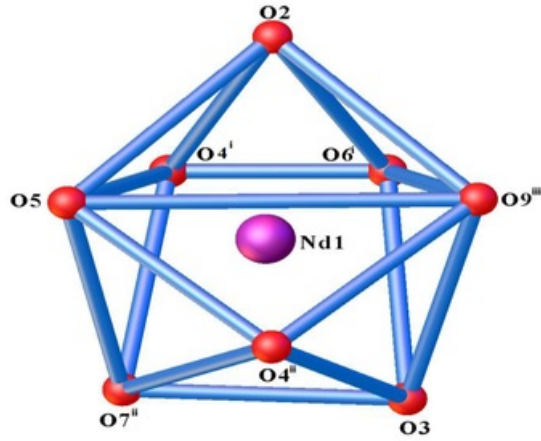
Nd(III) yapısında, iki adet bağımsız SSA ligandı bulunur ve bu ligandlar tam merkezde inversiyon merkezine sahiptir. Nd(III) kompleksi, karboksilat grupları ile 2-boyutlu yapı oluştururken, H-bağları ile 3-boyutlu ağ meydana getirirler. En yakın Nd-Ndⁱ molekül için bağ uzunluğu 4.568 Å, moleküller arası bağ uzunlukları ise 7.128-10.072 Å aralığında değişmektedir.

Nd atomu 4 farklı SSA ligandı ile koordine olmuştur. SSA ligandı, karboksilat ve sülfonat gruplarına 4 farklı Nd^{III} iyonu ile bağlanarak protosuzlaşmış yapı oluşturmuştur. O4 ve O5 atomları aynı Nd1 atomu ile O4-Nd1 ve O5-Nd1 olarak şelat oluşturmuşlardır. Aynı zamanda O4 atomu başka bir Nd atomuyla da koordine olmuştur. Şekil 4.2' de Nd(III) iyonunun koordinasyonunu oluşturan polihedron yapı verilmektedir. Yapı, SO₃⁻ ve COO₂⁻ grupları ile köprülenerek 1-boyutlu sonsuz zinciri meydana getirir. Oluşan zincirdeki SSA ligandlarının komşu fenil halkaları, 3.707 Å^o luk dikey mesafe ile birbirlerine paraleldir (Şekil 4.3). Bu da 1D zincirlerinde güçlü π-π etkileşimlerinin varlığını göstermektedir. Yapıdaki sülfonat grubu μ₂ köprü moduna sahiptir. SSA ligandı ise dört ayrı Nd atomuna bağlanarak μ₄ köprü ligandı oluşturur ve 2-boyutlu tabakalı bir yapı meydana getirir

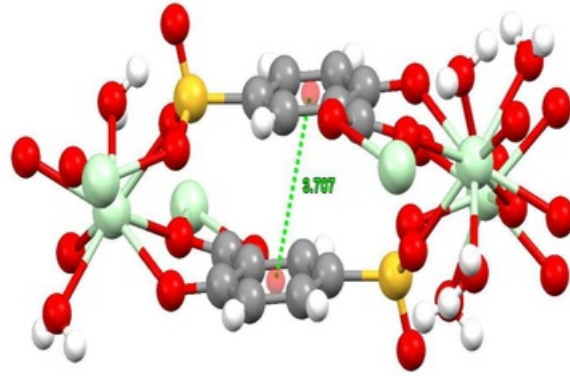
(Şekil 4.4). Oluşan iki boyutlu tabakalar O—H \cdots O hidrojen bağlarıyla paketlenerek 3-boyutlu yapı elde edilir (Şekil 4.5).



Şekil 4.1: Nd(III) kompleksinin moleküler yapısı.



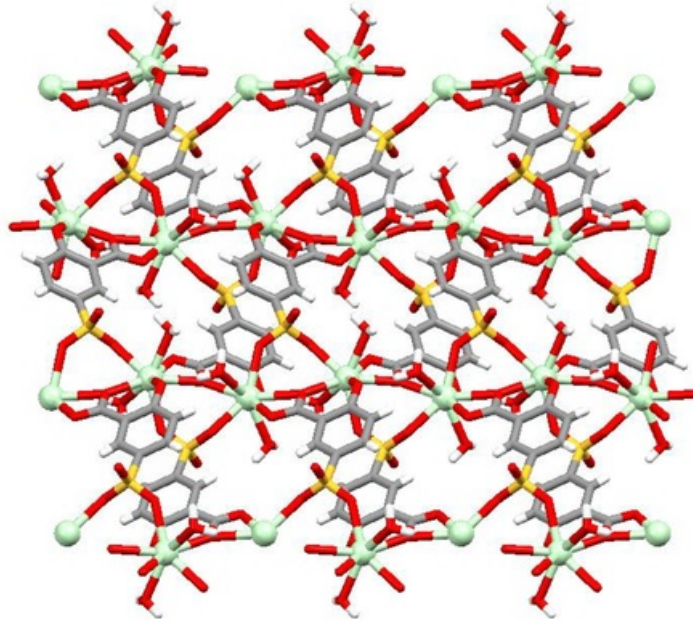
Şekil 4.2: Nd^{III} iyonunun polihedron görünümü.



Şekil 4.3: SSA ligandlarının komşu fenil halkaları arasındaki mesafe.

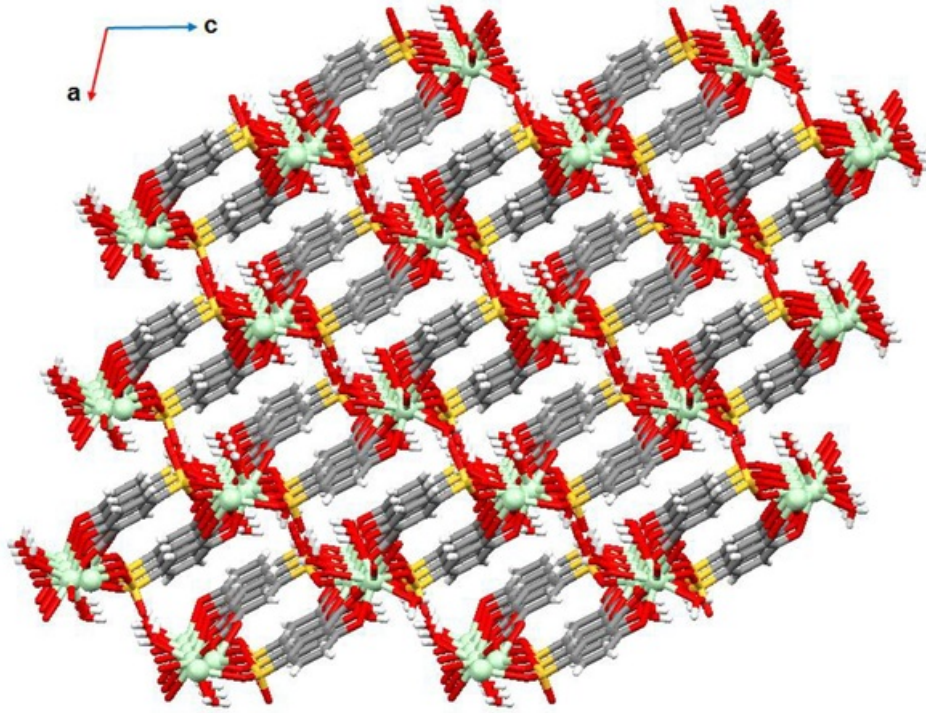


(a)



(b)

Şekil 4.4: Nd(III) kompleksinin a) 1-boyutlu zincir b) 2-boyutlu tabaka yapıları.



Şekil 4.5: Nd(III) kompleksinin b-ekseni boyunca 3-boyutlu paketlenmiş yapısı
(Açıklık için serbest haldeki H₂O molekülleri ihmal edilmiştir).

Tablo 4.2: Nd(III) kompleksinin atomları arasındaki bağ uzunluk (Å) ve açıları (°).

Bağ Uzunlukları

Nd1—O2	2.448 (4)	Nd1—O5	2.349 (5)
Nd1—O3	2.463 (4)	Nd1—O6 ⁱ	2.495 (5)
Nd1—O4	2.427 (5)	Nd1—O7 ⁱⁱ	2.435 (4)
Nd1—O4 ⁱ	2.573 (5)	Nd1—O9 ⁱⁱⁱ	2.409 (5)

Bağ Açıları

O2—Nd1—O3	141.61 (18)	O5—Nd1—O6 ⁱ	139.52 (16)
O2—Nd1—O4 ⁱ	76.29 (15)	O5—Nd1—O7 ⁱⁱ	79.16 (16)
O2—Nd1—O6 ⁱ	73.88 (18)	O5—Nd1—O9 ⁱⁱⁱ	118.15 (16)
O3—Nd1—O4 ⁱ	104.50 (15)	O6 ⁱ —Nd1—O4 ⁱ	50.98 (15)
O3—Nd1—O6 ⁱ	77.50 (16)	O7 ⁱⁱ —Nd1—O2	141.82 (16)
O4—Nd1—O2	117.88 (16)	O7 ⁱⁱ —Nd1—O3	70.80 (16)
O4—Nd1—O3	76.73 (16)	O7 ⁱⁱ —Nd1—O4 ⁱ	75.07 (14)
O4—Nd1—O4 ⁱ	156.15 (6)	O7 ⁱⁱ —Nd1—O6 ⁱ	105.75 (16)
O4—Nd1—O6 ⁱ	148.01 (16)	O9 ⁱⁱⁱ —Nd1—O2	75.06 (16)
O4—Nd1—O7 ⁱⁱ	83.17 (15)	O9 ⁱⁱⁱ —Nd1—O3	76.25 (15)
O5—Nd1—O2	78.36 (17)	O9 ⁱⁱⁱ —Nd1—O4	73.41 (16)
O5—Nd1—O3	138.54 (16)	O9 ⁱⁱⁱ —Nd1—O6 ⁱ	82.32 (17)
O5—Nd1—O4 ⁱ	94.27 (15)	O9 ⁱⁱⁱ —Nd1—O7 ⁱⁱ	143.11 (15)
O5—Nd1—O4	1.82 (16)		

Simetri Kodları: (i) $3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$, (ii) $1-x, 1-y, 1-z$, (iii) $1/2+x, 3/2-y, -1/2+z$.

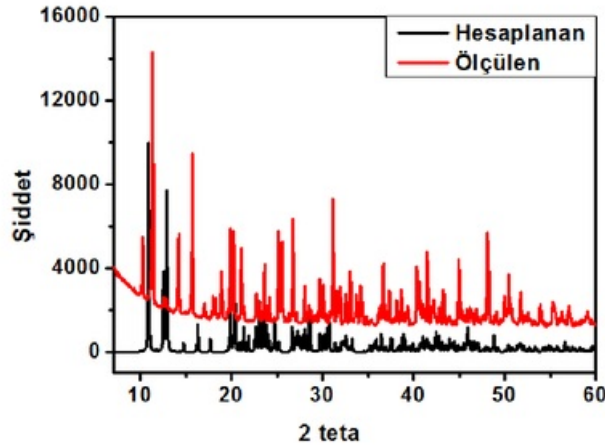
Tablo 4.3: Nd(III) kompleksine ait hidrojen bağ geometrisi ve π - π etkileşimleri.

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	7	Simetri
O1-H1A...O6	0.85	2.09	2.918(8)	165		$x+1/2, -y+3/2, z-1/2$
O1-H1B...O5	0.85	2.25	2.913(7)	135		$-x+1, -y+1, -z$
O2-H2A...O1	0.85	2.17	2.685(7)	118		x, y, z
O2-H2B...O8	0.85	2.25	2.820(7)	124		$1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$
O3-H3A...O8	0.89	2.05	2.929(6)	168		$1+x, y, z$
Cg(I)...Cg(J)		Cg(I)...Cg(J)				$1-x, 1-y, 1-z$
Cg(1)...Cg(1)		3.708(4)				

(D: Donör/Verici, A: Akseptör/Alıcı, Cg(1): C2-C7 halkasının sentroidi; Cg(1): C2-C3-C4-C5-C6-C7)

4.2 Kompleksin Toz Kristal Ölçümü

Sentezlenen malzemenin saflığını kontrol etmek amacıyla toz kristal x-ışını kırınımı yapılmıştır. Toz kristal x-ışını ölçümü ile elde edilen grafikler 'ölçülen' ve Mercury 3.7 bilgisayar proramı [22] ile elde edilen tek kristal yapı çözümünden hazırlanan grafikler 'hesaplanan' olarak isimlendirilmiş ve aşağıdaki grafiklerde karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Şekil 4.6).



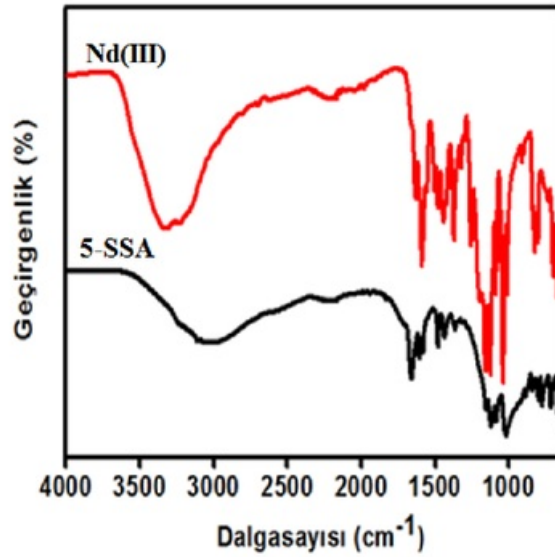
Şekil 4.6: Nd(III) kompleksinin 2θ açısına bağlı şiddet grafiği.

Şekil 4.6 daki grafiğe bakıldığında, hesaplanan ile ölçülen pikler arasında uyum olduğu görülmekte ve böylelikle incelenen kompleksin saf olduğu anlaşılmaktadır.

4.3 Kompleksin IR Spektrumu

IR spektrumundaki kaymaları gözlemek amacıyla 5-SSA ve Nd lantaniti içeren komplekslerin IR spektrumlarının karşılaştırılmalı grafiği Şekil 4.7' de verilmiştir.

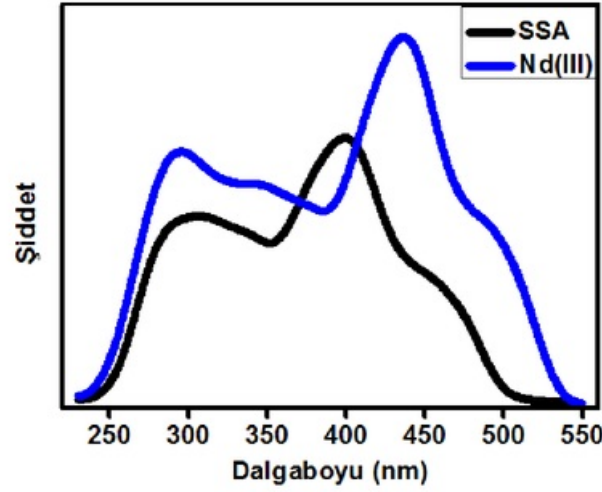
Kompleks ve ligandın IR spektrumu alınıp titreşim pikleri karşılaştırıldığında, tek kristal yapı analizi ile uyumlu olduğu görülür. 3045-3323 cm^{-1} lik spektral bölgede geniş bant gözlenmesi, kompleks içerisindeki koordine su moleküllerinden oluşan $\nu(\text{O-H})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanır. 1659-3070 cm^{-1} lik bölgede oluşan şiddetli titreşim pikleri SSA ligandının $\nu(\text{COOH})$ ve karboksil gruplarının protonlaşmış gruplara ait titreşim pikleridir [23]. 1120-1021 cm^{-1} bölgesinde SO_3 gruplarına ait titreşimler görülmektedir. 1629 cm^{-1} de görülen güçlü pikler karboksil gruplarının $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 1479 cm^{-1} de görülen titreşim pikleri $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ gerilme titreşimlerinden kaynaklanır [24]. ν_{as} ile ν_{s} gerilme titreşim pikleri arasındaki fark 150 cm^{-1} dir. 200 cm^{-1} den ufak olan bu değer, karboksilat gruplarının şelat modunda olduğunu gösterir.



Şekil 4.7: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksinin IR spektrumları.

4.4 Komplekslerin UV Spektrumu Ölçümleri

SSA serbest ligandı ile Nd(III) kompleksinin UV-görünür bölge soğurma spektrumları 240-550 nm dalgaboyu aralığında katı halde ölçülmüştür. Elde edilen veriler Şekil 4.8' de verilmiştir. SSA ligandında 302 nm ile 400 nm dalgaboyu değerinde iki soğurma bandı gözlenmiştir. Kompleksin soğurma spektrumunda da 294 nm ile 436 nm dalgaboylarında iki adet maksimum pikler bulunmaktadır ve ligandın maksimum piklerine oranla hafif kaymalar görülmektedir.



Şekil 4.8: SSA ligandı ile Nd(III) kompleksine ait UV spektrumu.

4.5 Kompleksin Fotolüminesans Özelliklerinin İncelenmesi

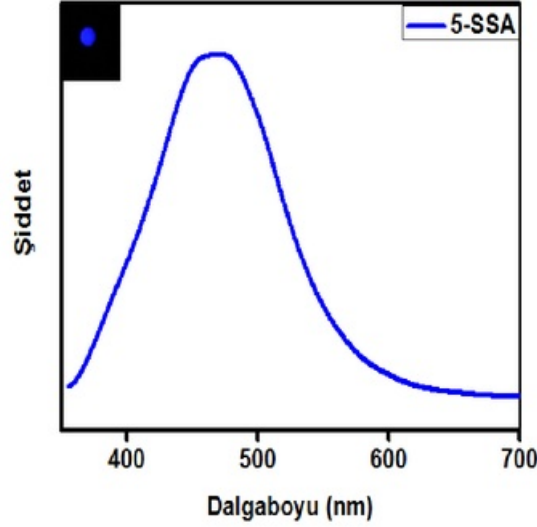
Serbest ligand ve kompleksin fotolüminesans bilgileri, NIR ve görünür bölge aralıklarında, oda sıcaklığında toz fazda, $\lambda=349$ nm lazer uyarımı ile alınmıştır.

4.5.1 5-SSA Ligandının Fotolüminesans Özellikleri

5-SSA ligandının spektrumu incelendiğinde 467 nm dalgaboyunda maksimum geniş bant spektrumu verdiği görülmektedir. Nd lantaniti için geniş bant spektrumunun merkezlendiği ve maksimum olduğu nokta 418 nm olarak elde

edilmiştir. İki spektrum için de maksimum dalgaboyunun gözleendiği noktalar koyu mavi renge ait dalgaboyu aralığına denk gelmektedir.

Lantanit içeren malzemeler, Ln^{III} iyonlarının sebep olduğu f-f geçişleri nedeni ile güçlü ve dar yayma bantları gösterirler. Bu durumun aksine, malzemeyi oluşturan ligandlarda geniş bant spektrumları görülür.



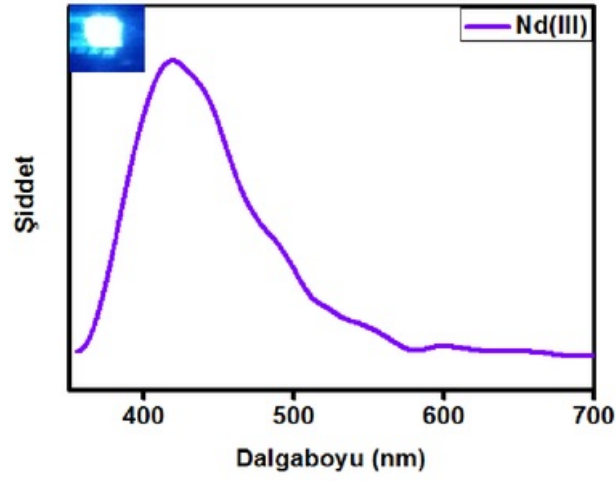
Şekil 4.9: SSA ligandına ait yayma spektrumu.

4.6 Nd(III) Kompleksinin Fotoluminesans Özellikleri

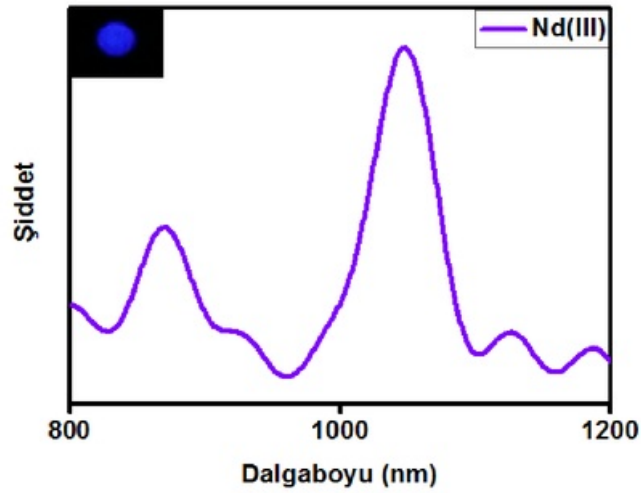
Nd(III) kompleksinin sahip olduğu yayma spektrumu görünür bölgede ve oda sıcaklığında elde edilmiştir (Şekil 4.10).

Nd(III) kompleksinin yayma spektrumunda, 870 nm ile 1048 nm merkezli güçlü yayma pikleri gözlenmiştir. 870 nm' de gözlenen emisyon bandı Nd^{+3} iyonunun ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, 1048 nm' de gözlenen emisyon bandı Nd^{+3} iyonunun ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ geçişlerinden kaynaklanır.

Koordine su molekülleri, genellikle Ln^{III} iyonlarının sahip oldukları luminesansları sönmüleyebilirler fakat Nd(III) kompleksinde şiddetli pikler sayesinde sönmüleme etkisi gözlenmemiştir.



6
Şekil 4.10: Nd(III) kompleksinin Görünür Bölge spektrumu.

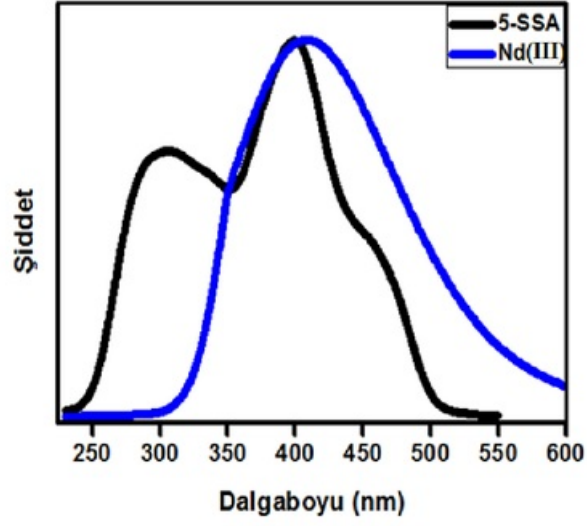


Şekil 4.11: Nd(III) kompleksinin yakın infrared (NIR) bölge yayma spektrumu.

4.6.1 Nd(III) Kompleksinde Görülen “Anten Etkisi”

Ln^{3+} iyonlarının doğrudan uyarılması, f-f geçişlerinin yasaklı olması nedeniyle yasaktır ve soğurma katsayısı düşüktür [25]. Bu nedenle araştırmacılar daha düşük enerjide etkili bir uyarma için Ln^{3+} iyonlarının, güçlü emici ligantlar ile koordine edilmesini önermişlerdir. Anten etkisi, UV bölgesindeki ışığı absorbe edebilen, intramoleküler enerji transferi yoluyla merkezi lantanit iyonlarını duyarlı

hale getirebilen organik ligandların kullanılmasıyla gözlenir. Bu nedenle ligandın seçimi, anten etkisiyle lantanid iyonlarına verimli şekilde enerji transferi açısından önem taşır.



Şekil 4.12: Nd(III) kompleksinin enerji aktarım grafiği.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında Ln-MOÇ içeren 3-boyutlu polimerik malzeme (Nd-MOÇ) hidrotermal sentez metoduyla elde edilmiş, kristal yapısı ve fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

X-ışınları yapı analizi Nd(III) kompleksinin $P2_1/n$ monoklinik uzay grubunda kristallendiğini göstermiştir. Kompleksin yapısı incelendiğinde, bir tane Nd^{III} iyonuna, bir tane SSA ligandına, iki tane koordine olmuş su molekülüne ve bir tane örgü su molekülüne sahiptir. Nd^{III} iyonunun koordinasyon geometrisi bozulmuş anti-prizmatik kare düzlemdir. Nd atomu 4 farklı SSA ligandı ile koordine olmuştur. SSA ligandı, karboksilat ve sülfonat gruplarına 4 farklı Nd^{III} iyonu ile bağlanarak protonuzlaşmış yapı oluşturmuştur. Yapıdaki sülfonat grubu μ_2 köprü moduna sahiptir. SSA ligandı ise dört ayrı Nd atomuna bağlanarak μ_4 köprü ligandı oluşturur ve 2-boyutlu tabakalı bir yapı meydana getirir. Oluşan iki boyutlu tabakalar O—H...O hidrojen bağlarıyla paketlenerek 3-boyutlu yapı elde edilir.

Yapının koordinasyonunu belirleyen oksijen atomları ile yapıda oluşan moleküller arası hidrojen bağ etkileşimleri sayesinde yapı katı halde kararlı bir form kazanır ve böylece Nd(III) kompleksi b-ekseni boyunca 3-boyutlu topolojiye sahip olur.

Fotoluminesans ölçümü sonucunda SSA ligandını içeren Nd(III) kompleksinde mor ışığa gözlenmiştir. UV uyarılması altında görünür bölge ve NIR bölgelerinde Nd^{III} iyonundaki f-f geçişleri nedeniyle mavi renkte karakteristik luminesans ışığa göstermiştir. Nd(III) kompleksi NIR bölgede karakteristik ışığa sahip olduğu için ısıtma, iletişim, spektroskopi, meteoroloji, astronomi ve sağlık gibi pek çok potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Byrappa, K. and Adschiri, T., “*Progress in Crystal Growth and Characterization Materials*”, 117-166, (2007).
- [2] Rabenau, A., “The Role Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry”, *Angew. Chem., Int. Eng. Ed.*, 24: 1026-1040, (1985).
- [3] Roy Roy, R., “Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses”, *J. Solid State Chem.*, 111: 11-17, (1994).
- [4] Yoshimura, M., Suda, Hx., “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials*”, P. W. Brown and B. Constanz, eds., *CRC Press*, 45-72, (1994).
- [5] Ay, B., “Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2011).
- [6] Laudise, A., *Chemical & Engineering News*, 65 (39), 1-72, (1987).
- [7] Dunitz, J.D., “The Interpretation of Pseudo-Orthorhombic Diffraction Patterns”, *Acta Cryst.* Vol. 17: 1299-1304, (1964).
- [8] (a) Schubert, U. and Hüsing, N., “*Synthesis of Inorganic Materials*”, (2000).; (b) Yağ, G., “On ve Ono Tipi Pincer Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi ve UV Etkileşimlerinin İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, (2011).
- [9] James, S.L., “Metal-organic frameworks”, *Chemical Society Reviews*, 32, 276-288, (2003).
- [10] (a) S.-F. Weng, Y.-H. Wang, C.-S. Lee, *J. Solid State Chem.* 188 (2012) 77–83] , [B. Ay, E. Yildiz, J.D. Protasiewicz, A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* 399, 208–213, (2013).; (b) B. Ay, E. Yildiz, J.D. Protasiewicz, A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* 399, 208–213, (2013).

- [11] Wall, F. (2014). *Critical Metals Handbook*. First Edition.
- [12] Taşpolat, A., “Lantanit Grubu Bileşiklerde Kimyasal Etkinin Dalga Boyu Ayırımı X-Işını Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Erzincan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Erzincan, (2015).
- [13] Alakuş, F. Ç., “Üç Dişli Schiff Bazı Ligandları Kullanılarak Sentezlenen Nikel Komplekslerinin Kristal Yapılarının İncelenmesi” , Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, Ocak, (2014).
- [14] Cullity, B. D., New Printing, “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley, *Pub. Com.*, USA, (1956), (1978).
- [15] Kabak, M., *X-Işınları Kristalografisi*, Ankara, 14-17, (2004).
- [16] Pecharsky, V. K. and Zavalij, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, New York: Springer, (2005).
- [17] Kittel, C., “*Introduction To Solid State Physics*”, John Wiley & Sons, Inc., (1986).
- [18] Çoban, M. B., “Bazı Lantanit İçeren Metal Organik Çerçevelerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2016).
- [19] Yahşi, Y., “ONNO ve ONO Tipi SCHIFF Baz Ligandları Kullanılarak Elde Edilen Bazı Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapılarının ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2010).
- [20] Azaroff, L. V. (1968). *Elements of X-Ray crystallography*. Newyorl: M. C. Graw-Hill Company, 595.
- [21] Origin 7.0 Program Copyright © 2002- Origin Lab Corporation.

- [22] Mercury 3.7 Program Copyright © 2015 -The Cambridge Data Centre (CCDC).
- [23] Wu, Q-R., Wang, J-J., Hu, H-M., Shangguan, Y-Q., Fu, F., Yang, M-L., et al., "A series of lanthanide coordination polymers with 4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2"-terpyridine: Syntheses, crystal structures and luminescence properties", *Inorg. Chem. Commun.*, 14, 484–488, (2011).
- [24] Li, X., Xie, Z., Lin, J. and Cao, R., "Lanthanide-organic frameworks constructed from multi-functional ligands: Syntheses, structures, near-infrared and visible photoluminescence properties", *J. Solid State Chem.*, 182, 2290–2297, (2009).
- [25] Ahmed, Z. and Iftikhar, K., "Solution studies of lanthanide (III) complexes based on 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione and 1,10-phenanthroline Part-I: Synthesis, ¹H NMR, 4f-4f absorption and photoluminescence", *Inorg. Chim. Acta*, 363, 2606–2615, (2010).

EKLER

7. EKLER

EK A: Komplekse ait atomların koordinatları ile ısısal titreşim değerleri

Tablo A.1: Nd(III) kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim değerleri ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$).

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Nd1	0.76149 (4)	0.54030 (4)	0.21901 (2)	0.01272 (13)
S1	0.20177 (19)	0.64790 (18)	0.55312 (11)	0.0135 (4)
O1	0.7560 (7)	0.4433 (7)	-0.0976 (4)	0.0405 (16)
O2	0.6484 (6)	0.4344 (5)	0.0648 (3)	0.0285 (13)
O3	0.9852 (5)	0.6842 (5)	0.2991 (3)	0.0229 (12)
O4	0.6477 (5)	0.7664 (5)	0.2691 (3)	0.0176 (11)
O5	0.5120 (5)	0.4829 (5)	0.2405 (3)	0.0163 (10)
O6	0.5228 (6)	0.9224 (5)	0.3435 (4)	0.0241 (12)
O7	0.1919 (6)	0.5165 (5)	0.6125 (3)	0.0198 (11)
O8	0.0528 (6)	0.6995 (5)	0.5061 (3)	0.0233 (12)
O9	0.2920 (6)	0.7683 (5)	0.6061 (3)	0.0213 (11)
C1	0.5451 (8)	0.7901 (7)	0.3206 (4)	0.0146 (14)
C2	0.4613 (7)	0.6654 (7)	0.3537 (4)	0.0130 (14)
C3	0.3880 (8)	0.6970 (8)	0.4299 (4)	0.0143 (14)
C4	0.3021 (7)	0.5932 (8)	0.4643 (4)	0.0130 (14)
C5	0.2818 (9)	0.4522 (8)	0.4234 (5)	0.0199 (16)
C6	0.3527 (9)	0.4174 (8)	0.3495 (5)	0.0201 (16)
C7	0.4448 (8)	0.5221 (8)	0.3126 (4)	0.0154 (15)

Tablo A.2: Nd(III) kompleksinde bulunan atomların koordinatları ($\times 10^4$) ve yer değiştirme parametreleri ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	0.0164 (2)	0.0109 (2)	0.01248 (19)	0.00104 (16)	0.00686 (14)	0.00063 (15)
S1	0.0184 (9)	0.0127 (8)	0.0110 (7)	0.0005 (7)	0.0069 (6)	0.0008 (6)
8	0.036 (4)	0.049 (4)	0.038 (3)	-0.006 (3)	0.009 (3)	0.008 (3)
O2	0.039 (3)	0.027 (3)	0.018 (2)	-0.016 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)
O3	0.027 (3)	0.016 (3)	0.024 (3)	-0.002 (2)	-0.001 (2)	0.002 (2)
O4	0.018 (3)	0.017 (3)	0.022 (2)	-0.001 (2)	0.014 (2)	-0.002 (2)
O5	0.018 (3)	0.016 (3)	0.016 (2)	-0.002 (2)	0.008 (2)	-0.0052 (19)
O6	0.025 (3)	0.014 (3)	0.039 (3)	-0.002 (2)	0.021 (2)	-0.001 (2)
O7	0.032 (3)	0.016 (3)	0.013 (2)	0.001 (2)	0.009 (2)	0.0029 (19)
O8	0.018 (3)	0.027 (3)	0.025 (3)	0.009 (2)	0.004 (2)	0.002 (2)
O9	0.032 (3)	0.018 (3)	0.016 (2)	-0.006 (2)	0.010 (2)	-0.005 (2)
C1	0.021 (4)	0.013 (4)	0.012 (3)	0.003 (3)	0.008 (3)	0.004 (3)
C2	0.013 (3)	0.013 (3)	0.014 (3)	0.002 (3)	0.005 (3)	-0.001 (3)
C3	0.020 (4)	0.011 (4)	0.015 (3)	-0.002 (3)	0.012 (3)	-0.001 (3)
C4	0.010 (3)	0.021 (4)	0.009 (3)	0.001 (3)	0.006 (2)	-0.002 (3)
C5	0.027 (4)	0.014 (4)	0.022 (4)	-0.008 (3)	0.013 (3)	-0.001 (3)
C6	0.029 (4)	0.010 (4)	0.024 (4)	-0.006 (3)	0.010 (3)	-0.008 (3)
C7	0.012 (3)	0.022 (4)	0.013 (3)	0.004 (3)	0.005 (3)	0.000 (3)

ND İÇEREN MALZEMELERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ORJİNALLİK RAPORU

% **10**

BENZERLİK ENDEKSİ

% **6**

İNTERNET
KAYNAKLARI

% **1**

YAYINLAR

% **9**

ÖĞRENCİ ÖDEVLERİ

BİRİNCİL KAYNAKLAR

1	Submitted to Balıkesir Üniversitesi Öğrenci Ödevi	%3
2	Submitted to Istanbul Medipol Üniversitesi Öğrenci Ödevi	%2
3	library.cu.edu.tr İnternet Kaynağı	%1
4	Submitted to Ondokuz Mayıs Üniversitesi Öğrenci Ödevi	%1
5	Submitted to Kafkas Üniversitesi Öğrenci Ödevi	%1
6	Submitted to Mugla University Öğrenci Ödevi	%1
7	journals.iucr.org İnternet Kaynağı	<%1
8	Submitted to Ajou University Graduate School Öğrenci Ödevi	<%1
9	dspace.nwu.ac.za İnternet Kaynağı	<%1

ALINTILARI ÇIKART ÜZERİNDE
BİBLİYOGRAFYAYI ÜZERİNDE
ÇIKART

EŞLEŞMELERİ ÇIKAR < 15 WORDS