

Bakır(II) ve Vanadyum(II) Katkılı Beta Potasyum Sülfat Kompleksinin Tek Kristal ve Polikristal Formlarının Elektron Spin Rezonans Tekniği ile İncelenmesi

Murat Kurt*, Fahri Çelik

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

*E-mail: krtmrt@windowslive.com

Makale gönderme tarihi:29.05.2017, Makale kabul tarihi:13.09.2017

Öz

Bu çalışmada Cu^{2+} ve V^{2+} katkılı beta potasyum sülfat kompleksinin tek kristal ve toz formlarının elektron spin rezonans (ESR) tekniği ile analizi yapıldı. Cu^{2+} katkılı kompleks için dört ayrı paramanyetik merkezin varlığı tespit edildi. Her bir paramanyetik merkez için, g ve A değerleri bulundu. Toz için yapılan incelemede bulunan g ve A değerlerinin, tek kristal ölçümleri ile elde edilen sonuçlar ile uyum içinde olduğu görüldü. Seçilen deneysel eksen takımları ile gerçek eksenler arasındaki açılar tespit edildi. Her bir paramanyetik merkez ve toz form için moleküler bağ kat sayıları hesaplandı. Sonuç olarak bakır iyonunun yerleştiği bölgede ligandlar ile komşuluğunun (düşük simetrik) rombik simetriye uyduğu sonucuna varıldı. Benzer ölçümler V^{2+} katkılı beta-potasyum sülfat kompleksinin toz formu içinde yapıldı. Toz spektrumdan elde edilen verilere göre iyonun yerleştiği bölgede komşuları ile eksensel simetriye uyumlu bir şekilde konumlandığı tespit edildi. Bu yapı için g ve A değerleri tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Cu^{2+} ve V^{2+} katkılama, ESR analizi, tek kristal

Investigation of Single Crystal and Polycrystalline Forms of Copper(II) and Vanadium(II) Doped Beta Potassium Sulfate Complex by Electron Spin Resonance Technique

Abstract

In this study, single crystal and powder of Cu^{2+} and V^{2+} transition metal ions doped potassium sulphate complex were evaluated by electron spin resonance (ESR) technique. For Cu^{2+} doped complex were determined four paramagnetic centers and g and A values were found for each of the paramagnetic centers. g and A values obtained for the single crystal were found to be in agreement with the g and A values obtained for the powder form of this complex. The angles between the experimental axis set and the actual axes were determined. Molecular binding coefficients for each paramagnetic centers and powder form calculated. The values obtained from the spectras, in the regions where the Cu^{2+} ions are located, it is concluded that the neighbors of the paramagnetic centers are the rhombic symmetry (low symmetry). Similar measurements were made for the powder form of the V^{2+} transition metal ion doped potassium sulphate complex. According to the datas obtained from the powder spectrum, it is concluded that the neighbors in the region where the ion is placed are compatible with the axial symmetry. Also g and A values were obtained for this structure.

Keywords: Cu^{2+} and V^{2+} doping, ESR analysis, single crystal

GİRİŞ

Elektronspin rezonans spektroskopisi, yapı içindeki eşlenmemiş elektronun çevresi ve çevresi ile girdiği etkileşimler hakkında değerli bilgiler verir. Eğer yapı paramanyetik değilse, ışınlama veya geçiş metal iyonu katkılama yöntemi ile yapı paramanyetik hale getirilip ESR analizi yapılır (Yerli, 2002). Bu çalışmada bakır ve vanadyum geçiş metalleri kullanılarak yapı paramanyetik hale

getirilmiştir. Bu güne kadar yapılmış çalışmalarda V^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronunun $3d^1$ Cu^{2+} iyonunun eşlenmemiş elektronunun ise $3d^9$ taban durumunda olduğunu biliyoruz (Weckhuysen ve ark., 2004). Ajan olarak gönderilen geçiş metal iyonları, yapıda iyonik yarıçapı kendisine yakın olan atomun yerine geçerek yapıya yerleşir. Bunu yaparken örgüdeki yük dengesini de sağlaması gerekir (Yıldırım, 2013). Yaptığımız bu çalışmada

bu geçiş metallerin K^{2+} iyonunun yerine geçtiği düşünülmektedir.

Bu çalışmada potasyum sülfat bileşiği bakır ve vanadyum katkılandırılması ile paramanyetik hale getirildi. Potasyum yerine yerleşen bu geçiş metal iyonlarındaki eşlenmemiş elektronların spin Hamilton yen parametreleri olan g ve A değerleri belirlendi. Elde edilen bu değerler ile bakır katkılı durumun çevresi ile rombik simetriye sahip komşulukta, vanadyum katkılı durumun ise eksensel simetriye sahip komşulukta olduğu belirlendi.

MATERYAL VE METOT

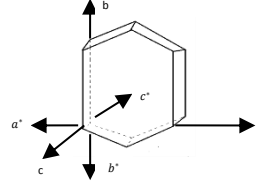
Materyal

Potasyum sülfat kristali 25 °C (oda sıcaklığı) altında birim hücrede 4 molekül bulunan orto rombik bir yapıya sahiptir. Kristal sınıflandırmasında $D_{2h}^{16}=Pnma$ grubundadır ve kristal örgü parametreleri $a_0=7.476 \text{ \AA}$, $b_0=10.071 \text{ \AA}$ ve $c_0=5.763 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Bu yapıya beta potasyum sülfat adı verilmiştir (Goeder, 1927; Robinson, 1958; Liu ve ark. 1991; Onodera ve ark. 1998; Andriyevsky ve ark., 2009; Dhair ve Saadi, 2015). Eğer bu yapının sıcaklığını 590 °C-610 °C'ye kadar çıkartılırsa hegzagonal kristal yapıya dönüşecektir. Bu tür yapıya da alfa potasyum sülfat adı verilmiştir (Anooz ve ark., 2006).

Oda sıcaklığındaki potasyum sülfat kristalinin birim hücrede dört adet molekül vardır. Bu durum, birim hücrede dört adet kimyasal olarak aynı ancak manyetik olarak farklı özellikte paramanyetik merkezin oluşacağını söyler.

Metot

Bakır ve vanadyum katkılı potasyum sülfat kristali, oda sıcaklığında yavaş buharlaşma tekniği ile elde edildi. Potasyum sülfat kimyasalına ayrı ayrı ese miktarda vanadyum sülfat ve bakır sülfat tozları eklenerek destile suda çözümleri sağlandı. Yaklaşık bir hafta sonar oluşan kristaller arasından düzgün yapılı olanlar seçilerek ESR ölçümleri alındı. Elde edilen kristallerin fiziksel modelleri Şekil 1'de görülmektedir. Her iki kompleks için X band (9.5 GHz) ESR cihazı kullanıldı. Tek kristal ölçümleri seçilen a, b ve c deneysel eksenleri etrafında 10° 'lik adımlarla döndürülerek yapıldı.

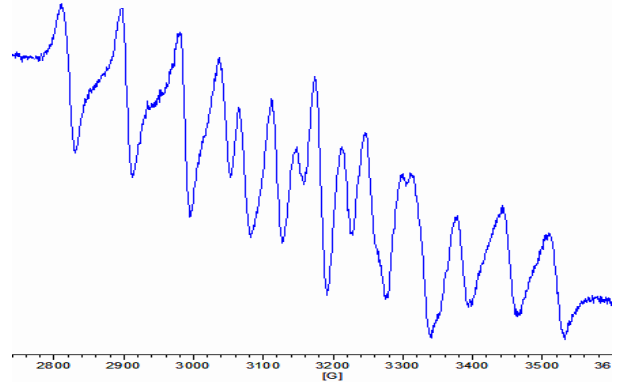


Şekil 1. Cu^{2+} ve V^{2+} iyonu katkılı Potasyum Sülfat tek kristalinin fiziki görünümü ve seçilen deneysel eksen takımları

Bakır katkılı yapının moleküler bağ katsayılarının hesaplanmasında ise Freeman ve ark. (1974) tarafından gerçekleştirilen UV spektrum değerleri kullanıldı.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bakır katkılı potasyum sülfat kompleksi için Freeman ve ark. (1974) bir adet paramanyetik merkez tespit etmişlerdir. Bu merkezin komşuları ile rombik simetride olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Yaptığımız bu çalışmada tek kristalin seçilen deneysel eksenler etrafında döndürülmesi ile elde edilen spektrumlardan, dört adet paramanyetik merkezin varlığı tespit edilmiştir. Eksenlerdeki bazı açılar için elde edilen spektrumlar aşağıdaki Şekil 2 ve Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 2. Cu^{2+} katkılı potasyum sülfat tek kristalinin a ekseni ile 40° 'lik açı yaptığındaki EPR spektrumu

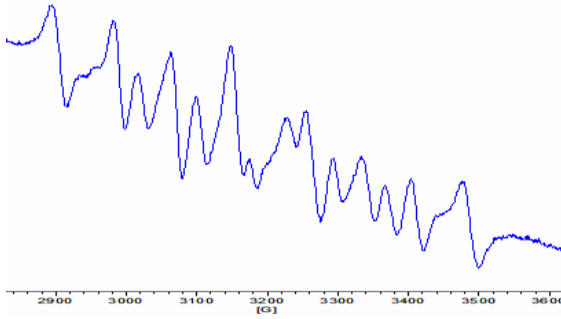
ESR spektroskopisinde spin Hamilton yen ifadesi

$$\hat{H} = \beta_e [g_{xx} S_x H_x + g_{yy} S_y H_y + g_{zz} S_z H_z] + A_{xx} S_x I_x + A_{yy} S_y I_y + A_{zz} S_z I_z \quad (1)$$

eşitliği ile ifade edilir (Wertz ve Bolton, 1972).

Çizelge 1 ve Çizelge 2'de tespit edilen dört adet paramanyetik merkez için g değerleri, A değerleri ve

deneysel eksenler ile gerçek eksenler arasındaki yön kosinüsleri görülmektedir.



Şekil 3. Cu²⁺ katkılı K₂SO₄ tek kristalinin c eksenine 70°'lik açı yaptığında EPR spektrumu

Çizelge 1. Cu²⁺ katkılı β-K₂SO₄ tek kristali için elde edilen g ve A değerleri

Site	g-çarpanı	A Değeri (Gauss)
1	g _x =2.188	A _X =35
	g _y =2.027	A _Y =72
	g _z =2.392	A _Z =91
	g _{ort} =2.202	A _{ort} =66
2	g _x =2.189	A _X =36
	g _y =2.023	A _Y =68
	g _z =2.394	A _Z =91
	g _{ort} =2.202	A _{ort} =65
3	g _x =2.184	A _X =35
	g _y =2.024	A _Y =67
	g _z =2.396	A _Z =88
	g _{ort} =2.201	A _{ort} =63
4	g _x =2.192	A _X =54
	g _y =2.040	A _Y =78
	g _z =2.420	A _Z =102
	g _{ort} =2.217	A _{ort} =78

Cu²⁺ katkılı K₂SO₄ kompleksinin polikristal (toz) incelemesi yapıldığında bulunan g ve A değerlerinin, tek kristal analizi sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil 8'de toz halin ESR spektrumu ve Çizelge 3'te ise bu spektrumdan elde edilen g ve A değerleri görülmektedir. ESR spektrumundan ve elde edilen g ve A değerlerine bakıldığında bulunan paramanyetik merkezlerin rombik (düşük simetri) simetriye sahip olduğu görülmektedir.

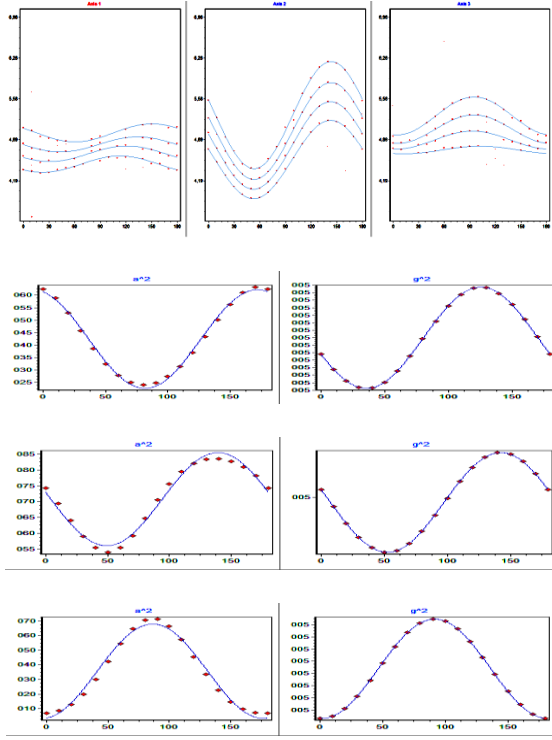
Çizelge 2. Cu²⁺ katkılı β-K₂SO₄ tek kristali için seçilen deneysel ve gerçek eksen takımları arasındaki yön kosinüsleri

Site	Yön kosinüsleri		
1	0.793	-0.088	-0.302
	0.163	0.983	0.071
	0.586	-0.155	0.794
	0.760	0.095	-0.642
	-0.042	0.994	0.097
	0.647	-0.046	0.760
2	0.7907	0.6118	-0.0205
	-0.5537	0.7292	0.4019
	0.2609	-0.3064	0.9154
	0.7261	-0.6820	0.0868
	0.6157	0.7013	0.3591
	-0.3059	-0.2073	0.9292
3	0.1568	-0.7403	-0.6537
	-0.9493	0.2955	0.1069
	-0.2724	0.6038	0.7491
	0.7943	0.3548	0.4930
	-0.2653	0.9328	-0.2437
	-0.5464	-0.0628	0.8351
4	0.7425	-0.6583	-0.1233
	0.6142	0.5958	0.5173
	-0.2671	-0.4599	0.8468
	0.6953	0.3848	-0.6069
	-0.6192	0.7494	-0.2341
	0.3648	0.5386	0.7594

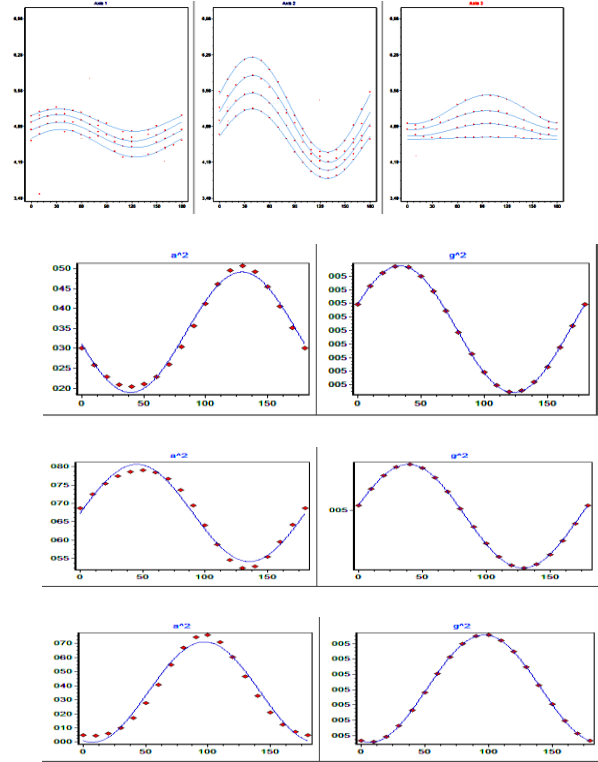
Bu sonuçlar tespit edilen dört adet paramanyetik merkezin kimyasal olarak aynı ama yönelim olarak farklı olduğunu göstermektedir. Kabul edilebilir deneysel hatalarla birlikte her bir merkez için elde edilen g ve A değerleri uyum içindedir.

Her bir paramanyetik merkez için g² ve A² değerlerinin açısal bağımlılığı Şekil 4, Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de görülmektedir. Bu eğriler EPRES adlı program ile elde edilmiştir.

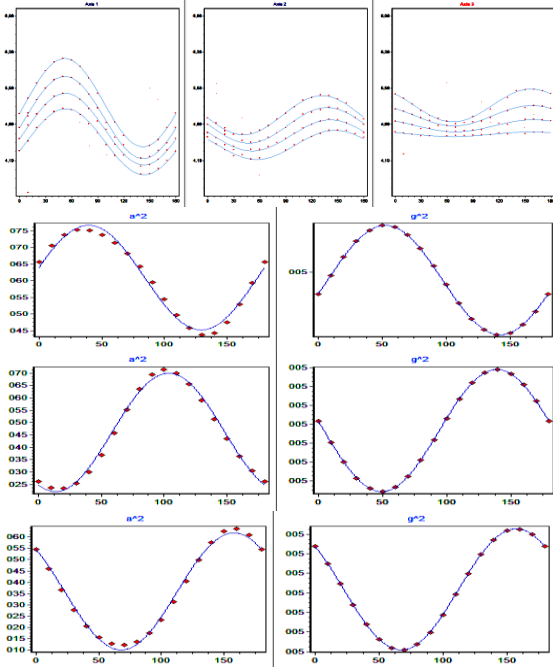
Araştırma makalesi/Research article



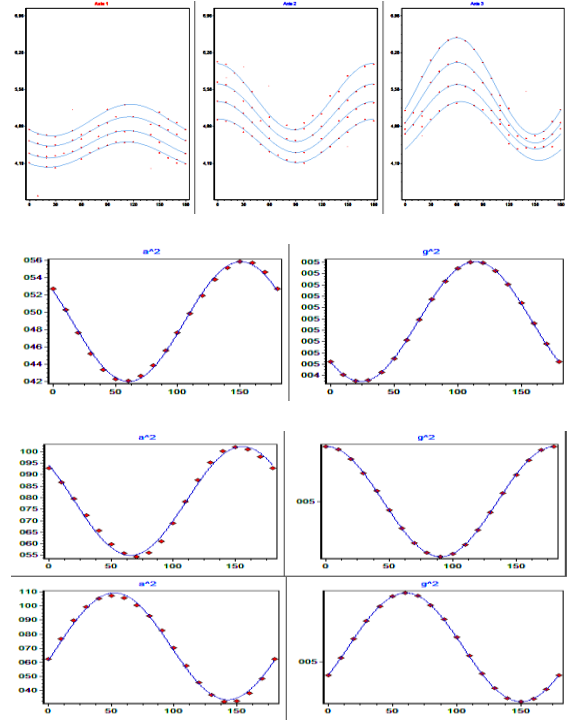
Şekil 4. Cu^{2+} katkılı $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ tek kristalinde site-1 için g ve A değerlerinin açılal bağımlılığı



Şekil 6. Cu^{2+} katkılı $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ tek kristalinde site-3 için g ve A değerlerinin açılal bağımlılığı

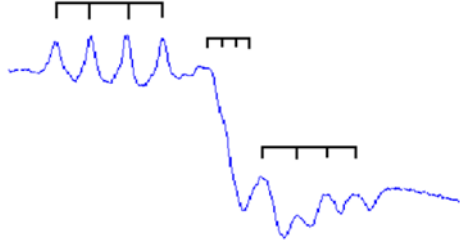


Şekil 5. Cu^{2+} katkılı $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ tek kristalinde site-2 için g ve A değerlerinin açılal bağımlılığı



Şekil 7. Cu^{2+} katkılı $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ tek kristalinde site-4 için g ve A değerlerinin açılal bağımlılığı

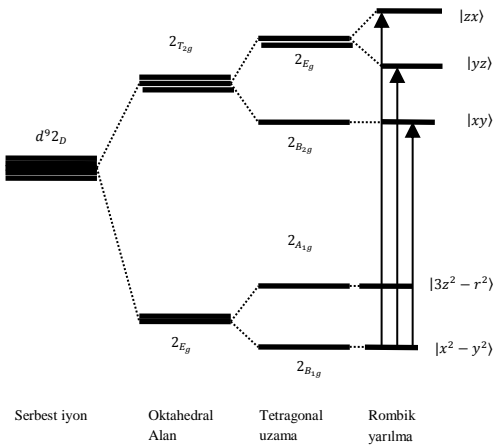
Toz spektum için elde edilen değerler aşağıdaki Çizelge 3'te görülmektedir. Ayrıca Şekil 9 ve Şekil 10'da sırasıyla d^9 ve d^1 taban durumuna sahip iyonların enerji diyagramları görülmektedir.



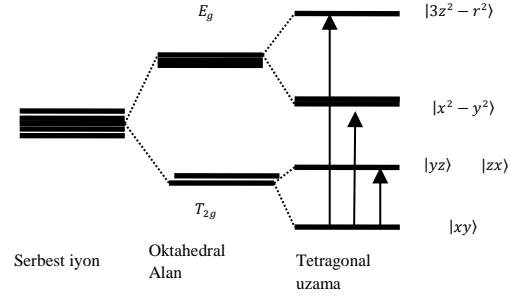
Şekil 8. Cu^{2+} katkılı $\beta-K_2SO_4$ kompleksinin tozu ESR spektrumu

Çizelge 3. Bakır katkılı potasyum sülfat kompleksinin tozu formu için elde edilen g ve A değerleri

g değerleri	A değerleri
$g_x=2.188$	$A_x=35$ G
$g_y=2.055$	$A_y=71$ G
$g_z=2.387$	$A_z=85$ G
$g_{ort}=2.210$	$A_{ort}=36$ G



Şekil 9. d^9 iyonunun enerji diyagramı



Şekil 10. d^1 iyonunun enerji diyagramları

Freeman ve Pilbrow'un (1974), bakır katkılı potasyum sülfat kompleksi için UV soğurma spektrumu parametreleri, $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden d_{xy} orbitaline geçiş 8708 cm^{-1} , $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden d_{yz} orbitaline geçiş 8947 cm^{-1} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalinden d_{zx} orbitaline geçiş 12621 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak aşağıdaki çizelgede yer alan moleküler bağ katsayıları hesaplanmıştır.

$$\alpha_0^2 = 7/12[(A_x + A_y - 2A_z/P_0) + 2\Delta g_z - 5/14[\Delta g_y + \Delta g_x]] \quad (2)$$

$$K = 1/\alpha_0^2 [-(A_z/P_0) - (4/7)\alpha_0^2 + \Delta g_z + 3/14[\Delta g_y + \Delta g_x]] \quad (3)$$

$$g_z = g_e - (8\lambda_0 \alpha_0^2 \beta_1^2) / (\Delta_{xy}) \quad (4)$$

$$g_y = g_e - (2\lambda_0 \alpha_0^2 \beta_0^2) / (\Delta_{xz}) \quad (5)$$

$$g_x = g_e - (2\lambda_0 \alpha_0^2 \beta_0^2) / (\Delta_{yz}) \quad (6)$$

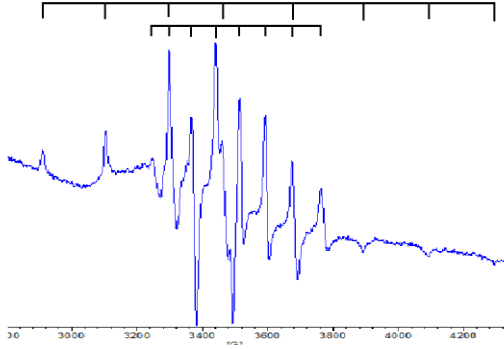
Çizelge 4'e bakıldığında α_0^2 değerlerinin 1 e yakın olduğu görülmektedir. Bu bağın baskın bir biçimde iyonik olduğunu ama nispeten de kovalentlik özellik gösterdiğini söyler. β_1^2 değerlerini α_0^2 değerlerinden küçük olması düzlem içi π bağının, düzlem içi sigma bağından daha kovalent olduğunu gösterir.

Bu çalışmada vanadyum katkılı potasyum sülfat kompleksinin tozu incelemesi de gerçekleştirildi. Yapıya yerleşen vanadyum iyonu çevresi ile eksensel simetriye sahip bir yerleşimde bulundu. Oda sıcaklığında elde edilen ESR spektrumu aşağıdaki Şekil 11'de görülmektedir.

Çizelge 4. Bakır katkılı potasyum sülfat kompleksinin tek kristal ve toz formu için hesaplanan moleküler bağ katsayıları

Site	α_0^2	K	β_1	β_0	β'
1	0.878	0.209	0.762	0.456	1.066
2	0.876	0.213	0.765	0.415	1.070
3	0.866	0.214	0.771	0.428	1.061
4	0.984	0.189	0.745	0.534	1.017
Toz	0.845	0.222	0.772	0.684	1.086

Spektrumdan elde edilen g ve A değerleri Çizelge 5'te görülmektedir.



Şekil 11. V^{2+} katkılı K_2SO_4 kompleksinin toz ESR spektrumu

Çizelge 5. Vanadyum katkılı potasyum sülfat kompleksinin toz formu için elde edilen g ve A değerleri

g değerleri	A değerleri	Tetra gonal bozulmanın ölçüsü
$g_{ }=1.936$ $g_{\perp}=1.990$ $g_{ort}=1.972$	$A_{ }=198$ $A_{\perp}=73$ $A_{ort}=115$	$\Delta g_{ }/\Delta g_{\perp}=5.5$

Bununla birlikte aşağıdaki eşitlikler kullanılarak, fermi temas etkileşme sabiti ve dipolar etkileşme sabitleri hesaplanmıştır.

$$-A_{||}/P = K + (4/7) - \Delta g_{||} - (3/7)\Delta g_{\perp} \quad (7)$$

$$-A_{\perp}/P = K - (2/7) - (11/4)\Delta g_{\perp} \quad (8)$$

Burada fermi temas etkileşme sabiti 0.76 ve dipolar etkileşim sabiti -15.003 olarak bulunmuştur.

SONUÇ

Bakır ve vanadyum geçiş metal iyonları potasyum sülfat kompleksinde, potasyum iyonunun yerine geçerek yük denkliliğini sağladığı düşünülmektedir.

Bakır katkılı tek kristal incelemesinde 4 adet kimyasal olarak aynı ama manyetik olarak farklı site tespit edilmiştir. Her bir site için elde edilen g ve A değerleri ile yön kosinüsleri tablolarında verilmiştir.

Aynı yapının toz incelemesi için elde edilen g ve A değerleri tek kristal değerleri ile uyum içindedir. Ayrıca bu değerlerden bakırın çevresinin rombik simetriye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Moleküler bağ katsayılarına bakıldığında α_0^2 değerlerinin 1'e yakın olduğu görülmektedir. Bu bağın baskın bir biçimde iyonik olduğunu ama nispeten de kovalentlik özellik gösterdiğini söyler. β_1^2 değerlerinin α_0^2 değerlerinden küçük olması düzlem içi π bağının, düzlem içi sigma bağından daha kovalent olduğunu gösterir.

Vanadyum katkılı kompleksin toz incelemesi sonucu g ve A değerleri elde edilmiştir. Spektrumdan ve elde edilen bu g değerlerinden vanadyumun eksensel simetriye sahip bir komşulukta olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yapı için $\Delta g_{||}/\Delta g_{\perp}=5.5$ sonucu okta hedral bir alanda tetragonal bir bozulmanın varlığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Andriyevsky, B., Romanyuk, M., Stadnyk, V.,** 2009. Simulation of elasto optical properties of K_2SO_4 crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70:1109-1112.
- Anooz, S.B., Bertram, R., Klimm, D.,** 2006. The solid state phase transformation of potassium sulphate. *Solid State Communications*, 1:1-11.
- Dhair, T.A., Saadi, T.M.,** 2015. Effect of thermal neutron irradiation on the growth and structure of K_2SO_4 crystal. *Advances in Physics Theories and Applications*, 39:48-54.
- Freeman, T.E., Pilbrow, J.R.,** 1974. The low-symmetry EPR spectrum of divalent copper ions in potassium and rubidium sulphate. *IOP Science, Journal of Physics C: Solid State Physics*, 7:2933-2939.
- Goeder, F.P.,** 1927. The space group of potassium, rubidium and caesium sulphates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 13:793-797.

- Liu, D., Lu, M., Ullman, F.G., Hardy, J.R.,** 1991. First-principles study of the lattice dynamics of K_2SO_4 . *APS Physics Physical Review B*, 43(7):6202-6203.
- Onodera, A., Sawada, T., Kawamura, Y., Takama, T., Fujita, M., Yamashita, H.,** 1998. X-ray and thermal study of β - K_2SO_4 -type K_2BeF_4 . *Journal of Korean Physical Society*, 32:73-76.
- Robinson, M. T.,** 1958. The crystal structure of β - K_2SO_4 and of K_2PO_3F . *Solid State Division*, 62:925-928.
- Weckhuysen, B.M., Heidler, R., Schoonheydt, R.A.** 2004. Electron spin resonance spectroscopy. *Molecular Sieves*, Part of the Molecular Sieves – Science and Technology book series (SIEVES), 4:295-335.
- Wertz, J.E., Bolton, J.R.,** 1972. Electron spin resonance elementary theory and practical application. McGraw-Hill, Newyork.
- Yıldırım, P.,** 2013. Pridin-2,6 dikarboksilik asit, orotik asit, metabüsilfit, sakkarin, imidazol ve metil imidazol geçiş metal komplekslerinin X ışını, EPR ve optik soğurma teknikleri ile incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Yerli, Y.,** 2002. Bazı inorganik yapılarda katkılanma ve ışınlama ile oluşturulan bozuklukların EPR ile incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.