T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKTAHEDRAL Fe(II) ve Fe(III) İYONU İÇEREN BİLEŞİKLERDE SPİN GEÇİŞLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

DUYGU ERBOZ

YÜKSEK LİSANS

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fikret İŞIK

EDİRNE-2016

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof.Dr. Serap Şentürk DALGIÇ

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Fikret İŞIK

Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir yüksek lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Prof.Dr.Mustafa ÖZCAN

Prof.Dr.Ali BAYRİ

Doç. Dr. Fikret İŞIK

Tarih: 26/02/2016

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Yüksek Lisans PROGRAMI

DOĞRULUKBEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

01/01/2016

Duygu ERBOZ

YÜKSEK LİSANS

Oktahedral Fe(II) Ve Fe(III) İyonu İçeren Bileşiklerde Spin Geçişlerinin Teorik İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada, bazı oktahedral Fe(II) ve Fe(III) iyonu içeren bileşiklerde alçak spin(LS)- yüksek spin(HS) geçişleri yoğunluk fonksiyonel teori yöntemiyle incelendi. Katyonik oktahedral Fe(III) bileşiği $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ ve oktahedral Fe(II) bileşiği $[FeC_{17}H_{26}N_6O_2]^{2+}$ 'nin sıcaklığa bağlı spin geçişini incelemek için geometrik optimizasyonları ve titreşim frekansları Gaussian-09 programı kullanılarak hesaplandı. Hesaplamada bileşiklerin alçak-spin ve yüksek-spin durumlarını göz önüne alındı. Çeşitli sıcaklıklarda bileşiklerin alçak-spin(LS) ve yüksek-spin(HS) durumları için IR titreşim frekanslarını, termokimyasal büyüklükleri ve geometrik parametrelerinin sonuçları değerlendirildi. Bileşikler için LS ve HS durumları arasındaki spin geçişi için, elde edilen IR spektrumlarından frekansta beklenen kaymalar hesaplandı. $[FeC_{17}H_{26}N_6O_2]^{2+}$ bileşiğinin termokimyasal enerji hesaplamalarında, 340 K sıcaklığında hesaplanan yüksek spin mol kesri değerinin literatürle uyumlu olduğu bulundu.

.

Yıl : 2016

Sayfa Sayısı : 90

Anahtar Kelimeler : Spin Crossover (Spin Geçişleri), Yoğunluk Fonksiyonel Teori, Geçiş Metal Bileşikleri, Manyetizma, HOMO-LUMO.

Master's Thesis

Theoretical Investigations of the Spin Trasnsitions in Containing the Fe(II) and Fe(III) Ions Compounds.

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis , we have studied theoretically low spin-high-spin transition in some octahedral compounds that contain Fe(II) and Fe(III) ions by density functional theory method. We calculated geometrical optimization and IR vibration frequencies of cationic iron(III) complexes of the type $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ and octahedral $[FeC_{17}H_{26}N_6O_2]^{2+}$ compound in order to investigate temperature-dependent spin transition by using Gaussian-09 package program. We considered low spin(LS) and high spin(HS) states of the compounds in the calculation. We analyzed results of IR vibration frequencies, thermochemistry quantities and geometrical parameters for LS and HS states of the compound at various temperature.We have calculated the expected frequency shift obtained IR spectrums for transition between LS and HS states of the compound. In thermochemical energy calculations of octahedral $[FeC_{17}H_{26}N_6O_2]^{2+}$ compound we have found that calculated high-spin mole fraction value to be consistent with the literature at 340K.

Year : 2016

Number of Pages :90

Keywords : Spin Crossover, Density Functional Theory, Transition Metal Complexes, Magnetism, HOMO-LUMO.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Fikret İŞIK'a sonsuz saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. M. Akif SABANER ve doktora öğrencisi Taylan ŞAHİNBAŞ katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bütün hayatımda olduğu gibi çalışmalarım sırasında da yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen anneme, babama,kardeşime ve eşim A. Emre MUT'a teşekkür ederim.

DUYGU ERBOZ

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vi
TABLOLAR LİSTESİ x
ŞEKİLLER LİSTESİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR xiv
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 4
GENEL BİLGİLER 4
2.1. KRİSTAL ALAN VE LİGAND ALAN KURAMI 4
2.1.1. Kristal Alan Kuramı 4
2.1.2. Oktahedral Alanda Yarılma 5
2.1.3. Tetrahedral Alanda Yarılma 7
2.1.4 Ligand Alan Kuramı 9
2.1.5 Çiftlenme Enerjisi 10
2.2. Yüksek Spin Ve Alçak Spin Bileşikler 11
2.3. HOMO-LUMO Enerjileri 13
2.4. Mulliken Yük Dağılımı 14
2.5. Molekül Titreşim Spektrokopisi 14
2.5.1.Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri 15
2.5.2. İnfrared (Titreşim) Spektroskopisi 16
2.5.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri 17
2.5.4.Grup Frekansları 18
2.5.5. Moleküllerde Titreşim Türleri 19
2.5.5.1. Gerilme Titreşimi 20
2.5.5.2. Açı Bükülme Titreşimleri 20
2.5.5.3. Düzlem dışı açı bükülme 22
2.6. Spin Crossover Sistemler 22
2.6.1. Yüksek Spin Mol Kesri 23

2.6.2. Spin Geçişi İçin Termokimyasal Büyüklükler 30
BÖLÜM 3 34
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ 34
3.1.Molekül Modelleme Yöntemleri 34
3.2. Ab-initio Yöntemleri 35
3.2.1. Hartree-Fock Metodu 35
3.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori 36
3.3. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi 39
3.3.1.B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi 39
3.4. Baz Setler 40
3.4.1. Split Valans Baz Setleri 41
3.4.2. Polarize Baz Setleri 41
3.4.3. Difüz Baz Setleri 42
3.4.4.Yüksek Açısal Momentum Baz Setleri 42
3.5. Yarı Deneysel Yöntemler 43
BÖLÜM 4 44
HESAPLAMALAR 44
4.1. $[Fe(IMMe)(pyN_4)](OTf)_2$ Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi 44
4.1.1.Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi 45
4.1.1.1. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Termokimyasal Hesaplamaları 48
4.1.1.2. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Titreşim Özellikleri 49
4.1.1.3. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin IR Spektrumları 54
4.1.1.4. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin HOMO-LUMO Enerjileri 56
4.1.1.5. Model K2($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Mulliken Yük Değerleri 59
4.1.2.Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi 61
4.1.2.1.Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Termokimyasal Hesaplamaları 62
4.1.2.2. Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Titreşim Özellikleri 63
4.1.2.4. Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin HOMO-LUMO Enerjileri 68
4.1.2.5.Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Mulliken Yük Değerleri 71
4.2. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi 73
4.2.1. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Termokimyasal Hesaplamalar 75
4.2.2.$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Titreşim Özellikleri 76
4.2.3.$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin IR Spektrumları 80

4.2.4.[FE(L^2)(H_2O)$_2$]$^+$ Bileşiğinin HOMO-LUMO Enerjileri 81
4.2.5. [Fe(L^2)(H_2O)$_2$]$^+$ Bileşiğinin Mulliken Yük Değerleri 85
SONUÇLAR 87
KAYNAKÇA 88

TABLOLAR LİSTESİ

TABLO 2.1:OKTAHEDRAL VE TETRAHEDRAL ALANDA ELEKTRON DİZİLİŞİ VE LİGAND ALAN TABAN TERİMİ 10
TABLO 2.2: ELEKTROMANYETİK SPEKTRUM BÖLGELERİ 15
TABLO 2.3: İNFRARED SPEKTROSKOPİSİNİN KISIMLARI 17
TABLO 2.4: BAZI GRUP FREKANSLARI 19
TABLO 2.5: SPİN CROSSOVER'I ETKİLEYEN BAZI FAKTÖRLER 23
TABLO 2.6: GÖZLENEN SPİN CROSSOVER'IN DENEYSEL YÖNTEMLERİ 23
TABLO 3.1: MOLEKÜL MODELLEME TEKNİKLERİ 34
TABLO 3.1: MOLEKÜL MODELLEME TEKNİKLERİ (DEVAMI) 35
TABLO 4.1: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=1 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN BAĞ UZUNLUKLARI [Å] VE BAĞ AÇILARI [°] 46
TABLO 4.2: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K İÇİN FARKLI YÖNTEMLERLE HESAPLANAN BAĞ UZUNLUKLARI [Å] 46
TABLO 4.3: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K İÇİN FARKLI YÖNTEMLERLE HESAPLANAN BAĞ AÇILARI [°].. 47
TABLO 4.4: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K VE T=200K İÇİN BAĞ UZUNLUKLARI [Å] 47
TABLO 4.5: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K VE T=200K İÇİN BAĞ AÇILARI [°] 48
TABLO 4.6: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA TERMOKİMYASAL ENERJİLERİ (EV) 48
TABLO 4.7**:** MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA TERMOKİMYASAL ENERJİLERİ 49
TABLO 4.8:MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN BAZI GRUP FREKANSLARI (CM^{-1})..... 50
TABLO 4.9: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=298K SICAKLIĞI İÇİN TİTREŞİM FREKANS TABLOSU (CM^{-1})..... 51
TABLO 4.10: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=1 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN TİTREŞİM FREKANS TABLOSU (CM^{-1}) 52
TABLO 4.11: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K İÇİN S=1 VE S=3 SPİN ÇOKLUĞUNUN TİTREŞİM FREKANSININ KARŞILAŞTIRILMASI (CM^{-1})..... 53
TABLO 4.12: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN HESAPLANAN ELEKTRONİK YAPI PARAMETRELERİ 58
TABLO 4.13: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K, T=200K VE T=298K İÇİN ATOMLAR ÜZERİNDEKİ KISMİ YÜKLER 60
TABLO 4.14: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA HESAPLANAN BAĞ UZUNLUKLARI [Å]..... 61
TABLO 4.15: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN FARKLI SICAKLIKLARDA HESAPLANAN BAĞ AÇILARI [°]..... 61
TABLO 4.16: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN TERMOKİMYASAL ENERJİLERİ (EV)..... **HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.**
TABLO 4.17: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN TERMOKİMYASAL ENERJİLERİ (T=340K)..... **HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.**
TABLO 4.18:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN BAZI GRUP FRAKANSLARI (CM^{-1})..... 64
TABLO 4.19: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN TİTREŞİM FREKANS TABLOSU (CM^{-1})..... 65
TABLO 4.20: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN T=340K SICAKLIĞI İÇİN TİTREŞİM FREKANS TABLOSU (CM^{-1})..... 66
TABLO 4.21: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN HESAPLANAN ELEKTRONİK YAPI PARAMETRELERİ..... **HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.**
TABLO 4.22: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN T=250K VE S=2 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN MULLİKEN YÜK DEĞERLERİ..... 72
TABLO 4.23: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=2 VE S=4 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN BAĞ UZUNLUKLARI [Å] VE BAĞ AÇILARI [°]..... 74
TABLO 4.24: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN T=298K, 200K VE 100K SICAKLIKLARINDA BAĞ UZUNLUKLARININ KARŞILAŞTIRILMASI [Å] 74
TABLO 4.25: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN T=298K VE 200K SICAKLIKLARINDA BAĞ AÇILARININ KARŞILAŞTIRILMASI [°] 75
TABLO 4.26: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN FARKLI SPİN ÇOKLUKLARI İÇİN TERMOKİMYASAL ENERJİLER ... 75

TABLO 4.27: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN T=298K SICAKLIĞI İÇİN HESAPLANAN TERMOKİMYASAL ENERJİLERİ 76
TABLO 4.28: [FE(L2)(H2O)2]+ BİLEŞİĞİNİN BAZI GRUP FRAKANSLARI (CM^{-1}) 77
TABLO 4.29: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN T=298K SICAKLIĞINDA S=2 VE S=4 SPİN ÇOKLUKLARI İÇİN TİTREŞİM FREKANSLARININ KARŞILAŞTIRILMASI 78
TABLO 4.30: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞUNDA T=298K VE T=200K DE TİTREŞİM FREKANSLARININ KARŞILAŞTIRILMASI (CM^{-1}) 79
TABLO 4.32: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİ İÇİN HESAPLANAN ELEKTRONİK YAPI PARAMETRELERİ. 85
TABLO 4.33: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=2 VE S=4 SPİN ÇOKLUKLARI İÇİN ATOMLAR ÜZERİNDEKİ KISMİ YÜKLER 86

ŞEKİLLER LİSTESİ

ŞEKİL 2.1:OKTAHEDRAL ALAN İÇİNDE D ORBİTALLERİ 6
ŞEKİL 2.2: MERKEZ ATOMUN D ORBİTALLERİNİN KRİSTAL ALANDAN ETKİLENMESİ: (A)YALITILMIŞ ATOMDA, (B)KÜRESEL ALANDA, (C)OKTAHEDRAL ALANDA 7
ŞEKİL 2.3: MERKEZ ATOMUN D ORBİTALLERİNİN KRİSTAL ALANDAN ETKİLENMESİ: (A)YALITILMIŞ ATOMDA, (B) KÜRESEL ALANDA, (C) TETRAHEDRAL ALANDA. 8
ŞEKİL 2.4: LİGAND ALAN KURAMINA GÖRE OKTAHEDRAL BİLEŞİKLERDE LİGAND TÜRÜNÜN $10D_Q$'YA ETKİSİ. 9
ŞEKİL 2.5: MERKEZ ATOMU D^1,D^2,D^3 İYONLARI İÇİN ELEKTRON DİZİLİŞLERİ 12
ŞEKİL 2.6: MERKEZİ ATOMU D^4 KONFİGÜRASYONUNA SAHİP BİR OKTAHEDRAL İÇİN OLASI KRİSTAL ALAN KONFİGÜRASYONLARI: (A)ALÇAK SPİNLİ, (B)YÜKSEK SPİNLİ. 13
ŞEKİL 2.7: IR SPEKTRUM İLİŞKİ ÇİZELGESİ 19
ŞEKİL 2.8: GERİLME TİTREŞİMLERİ 20
ŞEKİL 2.9: AÇI BÜKÜLME TİTREŞİMLERİ 21
ŞEKİL 2.10: SPİN GEÇİŞLERİNİN FARKLI ÇEŞİTLERİ: (A) ANİ VEYA DERECELİ; (B) ALÇAK VEYA YÜKSEK SICAKLIKTA TAMAMLANMAMIŞ; (C) ISINMA/SOĞUMADA HİSTERESİS İLE (D) İKİ BASAMAKLI SPİN GEÇİŞİ 25
ŞEKİL 2.11: MANYETİK ALINGANLIK VERİLERİNİN TEMELİNDE Γ_{HS} MOL KESRİNİN YAPISI 26
ŞEKİL 2.12: BİR SPİN CROSSOVER SİSTEMLERİNİN MÖSSBAUER SPEKTRUMUNUN TİPİK SICAKLIK DEĞİŞİMİ 26
ŞEKİL 2.13: BİR SC SİSTEMİ İÇİN KIZILÖTESİ SPEKTRUMUNUN TİPİK SICAKLIK DEĞİŞİMİ 27
ŞEKİL 2.14: HS VE LS DURUMLARI İÇİN İKİ ADİYABATİK POTANSİYEL EĞRİLERİNİN ŞEMATİK GÖSTE RİMİ 31
ŞEKİL 2.15: SPİN CROSSOVER SİSTEM İÇİN GİBBS ENERJİSİ VE ONUN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ. 32
ŞEKİL 4.1:(A) MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN VE (B) ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN GEOMETRİK YAPISI 45
ŞEKİL 4.2: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=298K SICAKLIĞINDA S=1 VE S=3 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN IR SPEKTRUMU 46
ŞEKİL 4.3: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=1 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN T=100K VE T=298K SICAKLIĞINDA IR SPEKTRUMU 47
ŞEKİL 4.4: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=100K SICAKLIĞINDA S=1 VE S=3 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN IR SPEKTRUMU 47
ŞEKİL 4.5: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=1 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 56
ŞEKİL 4.6: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=3 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 57
ŞEKİL 4.7: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=1 SPİN ÇOKLUĞU VE T=100K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 57
ŞEKİL 4.8: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN S=3 SPİN ÇOKLUĞU VE T=100K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 58
ŞEKİL 4.9: MODEL K2 BİLEŞİĞİNİN T=298K SICAKLIĞINDA S=1 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN ATOMLAR ÜZERİNDEKİ KISMİ YÜKLER 60
ŞEKİL 4.10:K2 BİLEŞİĞİNİN DENEYSEL VE TEORİK B3LYP*/A İLE B3LYP**/B BAZ SETİYLE HESAPLANAN HS MOL KESRİ GRAFİĞİ 63
ŞEKİL 4.11:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN T=340K SICAKLIĞINDA S=2 VE S=4 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN IR SPEKTRUMU 53
ŞEKİL 4.12:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞUNDA T=340K VE T=250K SICAKLIKLARININ IR SPEKTRUMU 58

ŞEKİL 4.13:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞU VE T=340K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 68
ŞEKİL 4.14:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞU VE T=340K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 69
ŞEKİL 4.15:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞU VE T=250K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 70
ŞEKİL 4.16:ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞU VE T=250K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 70
ŞEKİL 4.17: ASIL K2 BİLEŞİĞİNİN T=250K VE S=2 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN MULLİKEN YÜK DEĞERLERİ 72
ŞEKİL 4.18: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN UB3LYP/6-311+G(D,P) METODUYLA HESAPLANAN GEOMETRIK YAPISI 73
ŞEKİL 4.19: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN T=298K SICAKLIĞINDA S=2 VE S=4 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN HESAPLANAN IR SPEKTRUMU 80
ŞEKİL 4.20: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN T=200K SICAKLIĞINDA S=4 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN HESAPLANAN IR SPEKTRUMU 81
ŞEKİL 4.21: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞU İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 82
ŞEKİL 4.22: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=4 İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 82
ŞEKİL 4.23: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞU VE T=200K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 83
ŞEKİL 4.24: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞU VE T=200K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 83
ŞEKİL 4.25: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞU VE T=100K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 84
ŞEKİL 4.26: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=4 SPİN ÇOKLUĞU VE T=100K SICAKLIĞI İÇİN HOMO-LUMO GÖSTERİMLERİ 84
ŞEKİL 4.27: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ BİLEŞİĞİNİN S=2 SPİN ÇOKLUĞUNDA MULLIKEN YÜKLERI 86

SİMGELER VE KISALTMALAR

KISALTMALAR

HS	Yüksek spin
LS	Alçak spin
HOMO	En yüksek moleküler orbital
LUMO	En Alçak moleküler orbital
IR	İnfrared spektrumu
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
HF	Hatree-Fock metodu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
IM	Serbest ligand-metil imidazol(C3N2H4)
pyN'4	2,6-Bis(10,30-diamino-prop-20yl)piridin

SİMGELER

P	Çiftlenme Enerjisi
L	Ligand
γ_{HS}	Yüksek Spin Mol Kesri
γ_{LS}	Alçak Spin Mol Kesri
T	Sıcaklık
$T_{1/2}$	Kritik Sıcaklık
S	Spin Çokluğu

ΔG	Gibbs Enerji Farkı
ΔH	Entalpi Farkı
ΔS	Entropi Farkı
E_{HOMO}	En Yüksek Moleküler Orbital Enerjisi
E_{LUMO}	En Alçak Moleküler Orbital Enerjisi
I	İyonizasyon Enerjisi
A	Elektron İlgisi
χ	Elektronegatiflik
η	Kimyasal Sertlik
S	Kimyasal Yumuşaklık
ν	Bağ gerilme titreşimi
ν_s	Simetrik gerilme
ν_{as}	Asimetrik gerilme
δ	Açı bükülme
δ_s	Makaslama
ρ_r	Sallanma
W	Dalgalanma
t	Kıvrılma
τ	Burulma
γ	Düzlem dışı açı bükülme

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Termal spin geçişi(spin crossover) koordinasyon kimyasında en kapsamlı şekilde çalışılan elektronik yapı olaylarından biridir. Yaklaşık 80 yıl önce Cambi ve arkadaşlarının demir(III) dithiocarbomates bileşiklerinin alışılmamış manyetik davranışı üzerine yapmış oldukları çalışma ile başlamıştır[1]. 1950' lerde F.E. Ilse ve H. Hartmann tarafından verilen ligand alan teori, koordinasyon kimyası açık-kabuk koordinasyon bileşiklerinin optik ve manyetik özelliklerinin nicel anlaşılmasında yardımcı olmuştur[2]. Cambi' nin demir(III) bileşiklerindeki termal spin crossover keşfinden sonra, sıcaklığın fonksiyonu olarak manyetik momentlerinde belirgin değişiklikler gösteren ilk demir(II) ve kobalt(II) örnekler E.K. Barefield, L. Sacconi, E. K¨onig ve R.L. Martin tarafından yapılan çalışmalarla verilmiştir[3]. Özellikle demir(II) spin crossover sistemleri sınıfının araştırılması Mössbauer spektroskopinin gelişimi ile hızla artmıştır. Spin durumunun sıcaklıkla değişimi, Mössbauer spektrumdaki tipik yüksek spin(HS) ve alçak spin(LS) rezonans sinyalleri ile açıkça belirtilir.

Son otuz yılda yapılan spin crossover araştırmaları, başlıca ligand değişimi, anyonlar ve çözücü moleküllerin değişimi gibi kimyasal değişiklikler etkisi altında spin

geçişi, ışık uyarılmalı (LIESST) etki, basınç ve manyetik alan gibi fiziksel pertürbasyonlar etkisinde spin geçişine odaklanmıştır[4].

Spin crossover sistemlerin özellikleri; oda sıcaklığında çalışma aralığı, kimyasal kararlılık, Alçak adresleme gücü, kısa adresleme zamanı ve tam tersinirlik özellikleridir. Bu özellikleri nedeniyle gelecekte bilgi teknolojisinin gelişiminde, hafıza bileşenlerin sürekli küçülmesi sonucunda bu sistemler hızla büyüyen çalışma alanı olmaktadır. Spin crossover sistemlerin uygulama alanları; moleküller elektronik, veri depolama (yüksek çözünürlük alanı), görüntüleme aygıtları olarak verilebilir.

Bu çalışmada Fe(II) ve Fe(III) iyonu içeren iki bileşiğin termal spin geçişini inceledik. Bunlardan ilki, Fe(II) iyonu içeren yeni spin crossover $[Fe(IMMe)(pyN_4)](OTf)_2$ bileşiğinin Alçak spin ve yüksek spin durumlarında geometrik yapısı ve titreşim frekansları, deneysel ve model yapıda Inga Respondek ve arkadaşları tarafından incelenmiştir[5]. İkinci olarak, Tetradentate Schiff baz ligandlı katyonik Fe(III) bileşiklerinden $[FeL^2(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin manyetik özellikleri Chira R. Bhattacharjee ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır[6]. Özellikle Metal-Schiff baz bileşikler, yapısal çeşitlilikleri ve farmakoloji ve katalizdeki potansiyel uygulamalarıyla geniş araştırma konusudur. Schiff baz ligandlı demir bileşikleri manyetik açıdan, moleküler malzemelerde sıcaklık, basınç veya ışık uyarmalı spin crossover davranışı gösterirler[7].

Bu çalışmada Bölüm-2' de gerekli olan temel bilgiler verilmiştir. Bunlar, kristal alan ve ligand alan kavramı, oktahedral ve tetrahedral alanda yarılmalar, terim sembolleri ve d orbitallerinin yarılması sonucu oluşan enerji düzeylerine elektron yerleşimiyle oluşan alçak-spin ve yüksek spin durumları, molekül titreşim spektroskopisi, spin crossover sistemler için hesaplamalarda da kullandığımız termodinamik büyüklükler hakkında genel bilgilerdir.

Bölüm-3'te, hesaplamada kullandığımız molekül modelleme yöntemlerinden yoğunluk fonksiyonel teori hakkında bilgiler verilmiştir. Yöntemin ana iskeletini oluşturan Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri ve denklemleri verilmiştir. Baz setlerinin sınıflandırılması ve kullanım alanları açıklamalarla verilmiştir.

Bölüm-4'te, Gaussian-09W paket programı kullanarak yoğunluk fonksiyonel teori yöntemiyle $[Fe(IMMe)(pyN_4)](OTf)_2$ ve $[FeL^2(H_2O)_2]^+$ bileşiklerinin, farklı sıcaklıklar ve farklı spin çoklulukları için geometrik optimizasyonları ve IR titreşim frekans-

ları, HOMO-LUMO enerjileri, Mulliken yük dağılımları ve termokimyasal enerjileri hesaplanmıştır. Bileşiklerin IR titreşim spektrumları verilmiştir.

Sonuç bölümünde, her iki bileşiğin farklı sıcaklıklar ve farklı spin çoklulukları için elde edilen geometrik yapı parametreleri, titreşim spektrumundan bulunan frekans kaymaları ve termokimyasal enerjilerinden olası spin geçişleri yorumlanmaya çalışılmıştır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. KRİSTAL ALAN VE LİGAND ALAN KURAMI

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyonlara *merkez atomu* veya *merkez iyonu* denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlardır. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz. Merkez atoma bağlı olan yüksüz molekül veya anyonlara *ligand* denir. Ligandlara örnek olarak NH_3, H_2O, CO gibi yüksüz moleküller, Cl^-, OH^-, CN^- gibi anyonlar verilebilir. Merkez atoma bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur. Ligandlar en az bir bağ yapmamış elektron çiftine sahiptirler.

2.1.1. Kristal Alan Kuramı

Kristal alan kuramı 1929 yılında Bethe tarafından ortaya atılmıştır [8]. Bethe, bir kristal örgü içine konulan iyonun d orbitallerinin kristal örgünün yapısına bağlı olarak çeşitli enerji düzeylerine yarıldığını önermiş ve grup kuramından yararlanarak yarılma şemasını çizmeyi başarmıştır. Yarılma büyüklüğünün hesaplanmasında iyon ile çevresi

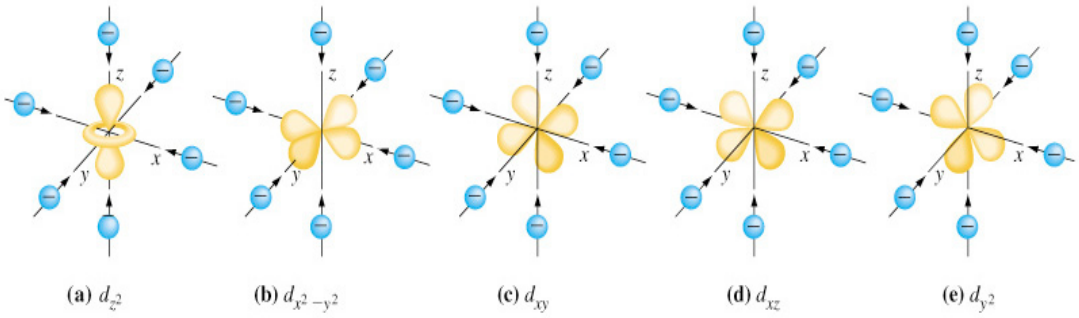
arasındaki etkileşimin tamamen elektrostatik olduğu varsaymıştır. Kristal alan kuramı 1935 yılında Van Vleck tarafından bileşiklere uygulanmıştır[8]. Van Vleck merkezi atom ile liganlar arasındaki etkileşimin tamamen elektrostatik olmadığını, kısmen kovalent bir bağlanmanın olduğunu ileri sürmüştür. Bu kabul üzerine kurulan yaklaşım ligand alan kuramı olarak bilinir.

Kristal alan kuramında ligandların iç yapıları dikkate alınmaz. Ligandlar sadece noktasal eksi yüklerdir. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomun d orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin bağıl etkileşimlerini belirler. Bu itmenin merkez atomunun d orbitallerine etkisini anlayabilmek için d orbitallerinin uzaydaki yönelimlerini bilmeliyiz. Beş d orbitali, dilimleri koordinat ekseni boyunca yönelmiş olanlar (d_x^2-d_y^2, d_z^2), ve dilimleri koordinat eksenlerinin açıortayları boyunca yönelmiş olanlar (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) olmak üzere iki grupta toplanabilir.

2.1.2. Oktahedral Alanda Yarılma

Yalıtılmış bir geçiş atomunda beş d orbitali eşenerjilidir. Bu metal atomu merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, d orbitalleri elektrik alanın itmesinden etkilenir. d orbitallerindeki elektronlarla eksi elektrik alanı arasındaki elektrostatik itmeden dolayı d orbitallerinin enerjisi yükselir. Ancak sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik alan beş d orbitalinin enerjisini eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisinde beş d orbitalinin eşenerjili olma özelliği bozulmaz.

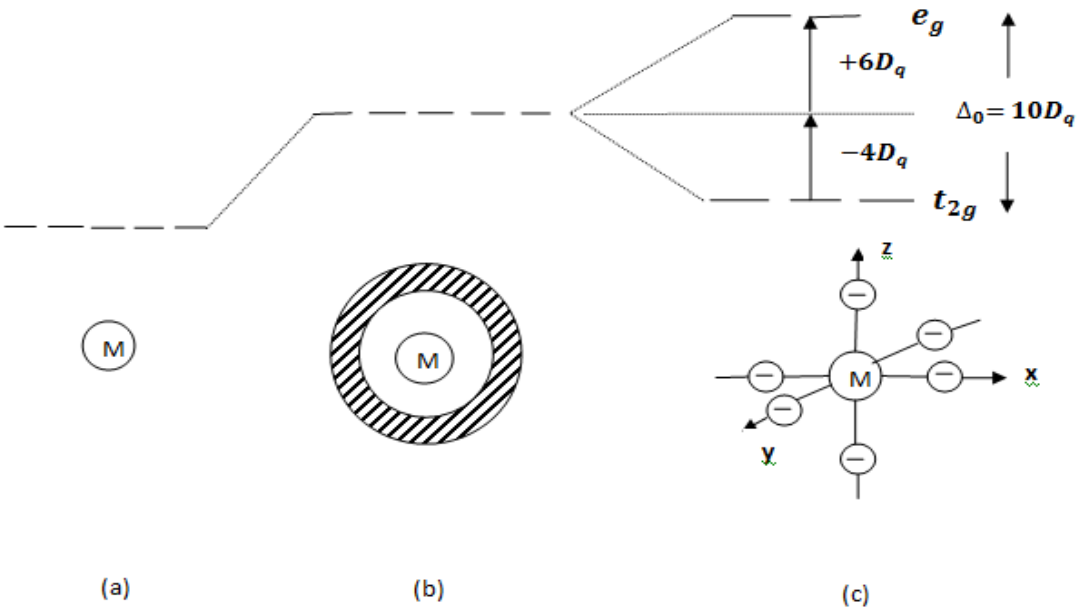
Küreselden daha düşük simetrili bir alanda bulunan bir atomun d orbitallerinin elektrik alandan farklı etkileneceği ve enerjilerindeki yükselmenin farklı olması beklenir. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu oktahedral elektrik alanını ele alalım (Şekil2.1).



Şekil 2.1: Oktahedral alan içinde d orbitalleri

Toplam elektrik alan şiddeti yönünden, oktahedral alanın küresel alana eşit olduğunu varsayalım. Bu varsayıma göre, d orbitallerinin toplam enerjisi küresel simetridekinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan d orbitalleri ligandlardan farklı etkileneceğinden, d orbitallerinin birbirlerine göre, eksenler doğrultusunda dilimleri bulunan d_z^2 ve d_x^2-d_y^2 orbitalleri elektrik alandan en fazla etkilenir. Bu orbitallerin enerjileri ortalamaya oranla yükselir(Şekil2.2). Dilimleri koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de ortalama enerjiden düşük olur (Şekil2.2). Böylece simetrik elektrik alanda eş enerjili olan beş d orbital, oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan *yarılma enerjisi* (Δ_0) denir[9]. Beş d orbitalinde en çok on elektron bulunacağından yarılma enerjisi $\Delta_0=10D_q$ ile gösterilir. d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden, d_z^2 ve d_x^2-d_y^2 orbitallerinin enerjisindeki artışın, d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi -4Dq, enerji yükselmesi de +6Dq kadar olur (Şekil2.2) [9].

Oktahedral alanda ikiye yarılmış d orbitalleri O_h nokta grubuna göre incelendiğinde, yüksek enerjili d_z^2ve d_x^2-d_y^2 orbitallerinin e_g (ikili eşenerjili) ve düşük enerjili d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin de t_{2g} (üçlü eşenerjili) simetrisinde oldukları görülür.



Şekil 2.2: Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: (a)yalıtılmış atomda, (b)küresel alanda, (c)oktahedral alanda

2.1.3. Tetrahedral Alanda Yarılma

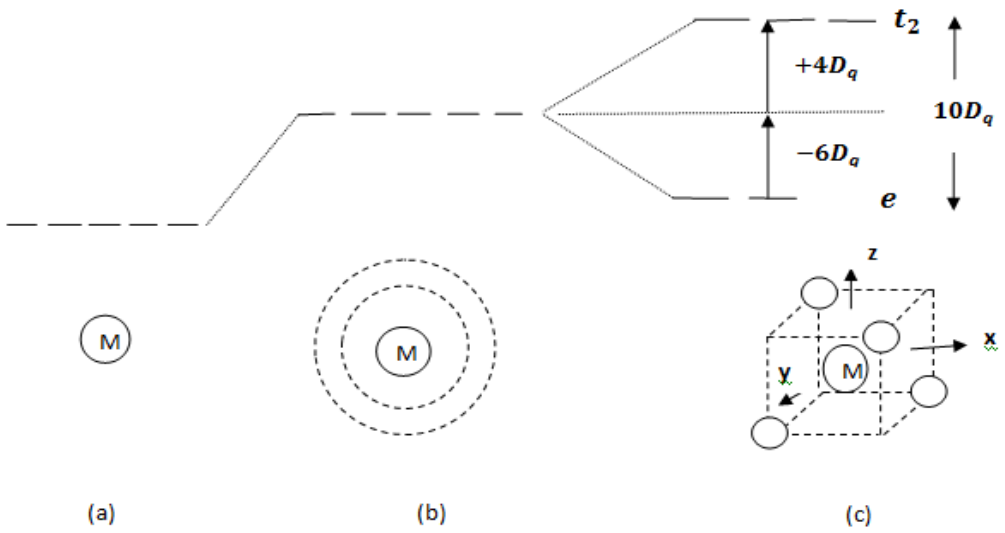
Tetrahedral bileşiklerde koordinasyon sayısı dörttür. Sadece bu fark dikkate alındığında tetrahedral kristal alan oktahedral kristal alandan zayıf olduğu söylenebilir. Ayrıca geometri d orbitallerinin ligandlardan fazla etkilenmesine olanak vermez. Tetrahedral geometri küpten türetilebilir. Küpün ardışık dört köşesine dört ligand yerleştirilerek düzgün dört yüzlü elde edilir.

Koordinat eksenlerinin küpün yüzey merkezlerinden geçtiği düşünülürse, d orbitallerinin hiç birinin ligandlar ile doğrudan etkileşmediği görülür. Ancak koordinat eksenlerinin açıortayları doğrultusunda yerleşmiş olan d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligandlara, dilimleri koordinat eksenlerinde bulunan d_z^2ve d_x^2-d_y^2 orbitallerinden daha yakındır. Bu nedenle d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligandlardan daha fazla etkilenir ve enerjileri yükselir. d_z^2ve d_x^2-d_y^2 orbitalleri ligandlardan daha az etkilendiğinden enerjileri daha düşüktür[9].

Oktahedral bileşikler için kullanılan yaklaşım tetrahedral bileşiklere de uygulanabilir. Küresel simetrik alanda, beşli eş enerjili orbitallerin enerjisi yükselir. Enerji yükselmesi oktahedral sistemdekinden küçüktür. Merkez atomu tetrahedral alana girdiğinde d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisi $4D_q$ kadar yükselir. d_z^2ve d_x^2-d_y^2 orbitallerinin enerjisi de $6D_q$ kadar azalır. Şekil (2.3)'te tetrahedral alanda bulunan bir geçiş metal atomunun d orbitallerinin enerjisindeki yarılma görülmektedir. Oktahedral yapı ile karşılaştırıldığında tetrahedral yapıda altı yerine dört ligandın olduğu, ayrıca ligandların koordinat eksenleri doğrultusunda olmadığı görülür. Bu nedenle tetrahedral kristal alan yarılması oktahedral kristal alan yarılmasından çok daha küçüktür. Bu iki faktör dikkate alındığında, tetrahedral kristal alan yarılma enerjisi $(10D_q)_t$ ile oktahedral kristal alan yarılma enerjisi $(10D_q)_o$ arasında

$$(10D_q)_t = \frac{4}{9}(10D_q)_o \tag{2.7}$$

bağıntısı bulunur.

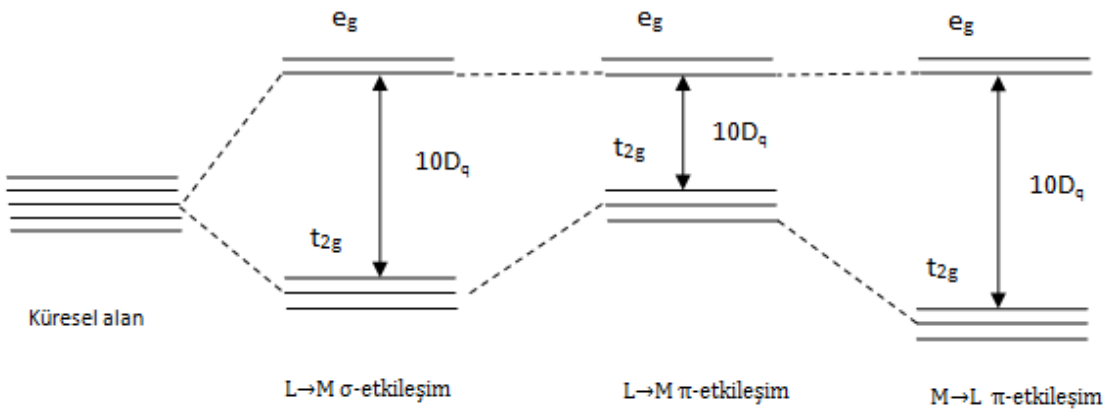


Şekil 2.3: Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: (a)yalıtılmış atomda, (b) küresel alanda, (c) tetrahedral alanda.

Tablo 2.1' de Oktahedral ve Tetrahedral alanda elektron dizilişi ve Ligand alan taban terimleri verilmiştir.

2.1.4 Ligand Alan Kuramı

Ligand alan kuramı, kristal alan kuramı ile moleküler orbital kuramını birleştiren bir kuramdır. Bu kuramda, kristal alan kuramında olduğu gibi merkezi atomun d orbitalleri göz önüne alınır. Moleküler orbital kuramında öngörülen metal-ligand etkileşimindeki kovalent karakter göz önüne alınarak d orbitallerinin yarılma büyüklüğü öngörülür. Bu kuram sadece σ bağı oluşturan ligandların etkileşimin L→M'e σ-etkileşim, π -verici ligandların etkileşimini L→M π-etkileşim ve π-alıcı ligandlarınkini ise M→L π-etkileşim olarak tanımlar.



Şekil 2.4: Ligand alan kuramına göre oktahedral bileşiklerde ligand türünün $10D_q$'ya etkisi.

Şekil (2,6)' de görüleceği gibi oktahedral bir bileşikte kristal alan yarılma enerjisi π-verici ligandlar için en Alçak, π-alıcı ligandlar için ise en yüksek değerdedir. e_g orbitallerinin enerji düzeyi ligand türünden bağımsız iken, t_{2g} orbitallerinin enerji düzeyi dikkate değer ölçüde değişmektedir.

Ligand alan kuramı kristal alan kuramından farklı olarak metal-ligand etkileşiminde kısmen kovalent karakterin olduğunu ileri sürer. Kovalent karakter, merkezi atomun d orbitalleri ile ligand orbitallerinin örtüşmesinden kaynaklanır. Bu örtüşmenin bir sonucu olarak, bileşikteki d orbitalleri serbest merkezi atomunkinden daha büyük ha-

cimlidir[10]. Daha büyük hacimde elektron-elektron itmeleri serbest iyon durumundan daha düşüktür. Bu etkinin azalmasına *nefeloksetik etki* denir ve nicel ölçüsü *nefeloksetik orandır*, β ile gösterilir. β ne kadar küçük ise metal-ligand etkileşimi o denli kovalenttir. Ligandların ve metal iyonlarının nefeloksetik serisi sırasıyla aşağıdaki gibidir.

Ligantların Nefeloksetik Serisi

$$F^- < H_2O < NH_3 < en < [ox]^{2-} < [NCS]^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

Metal iyonlarının Nefeloksetik Serisi

$$Mn(II) < Ni(II)\ \ Co(II) < Mo(II) > Re(IV) < Fe(III) < Ir(III) < Co(III) < Mn(IV)$$

Tablo 2.1: Oktahedral ve tetrahedral alanda elektron dizilişi ve Ligand alan taban terimi

d^n	Serbest iyon taban durumu	OKTAHEDRAL		TETRAHEDRAL	
		Elektron dizilişi	Ligand alan taban terimi	Elektron dizilişi	Ligand alan taban terimi
d^1	^2D	t_{2g}^1	$^2T_{2g}$	e^1	^2E
d^2	^3F	t_{2g}^2	$^3T_{1g}$	e^2	$^3A_2$
d^3	^4F	t_{2g}^3	$^4A_{2g}$	$e^2\ t_2^1$	$^4T_1$
d^4	^5D	$t_{2g}^3\ e_g^1$ t_{2g}^4	^5E_g $^3T_{1g}$	$e^2\ t_2^2$ -	$^5T_2$ -
d^5	^6S	$t_{2g}^3\ e_g^2$ t_{2g}^5	$^6A_{1g}$ $^2T_{2g}$	$e^2\ t_2^3$ -	$^6A_1$ -
d^6	^5D	$t_{2g}^4\ e_g^2$ t_{2g}^6	$^5T_{2g}$ $^1A_{1g}$	$e^3\ t_2^3$ -	^5E
d^7	^4F	$t_{2g}^5\ e_g^2$ $t_{2g}^6\ e_g^1$	$^4T_{1g}$ ^2E_g	$e^4\ t_2^3$ -	$^4A_2$ -
d^8	^3F	$t_{2g}^6\ e_g^2$	$^3A_{2g}$	$e^4\ t_2^4$	$^3T_1$
d^9	^2D	$t_{2g}^6\ e_g^3$	^2E_g	$e^4\ t_2^5$	$^2T_2$
d^{10}	^1S	$t_{2g}^6\ e_g^4$	$^1A_{1g}$	$e^4\ t_2^6$	$^1A_1$

2.1.5 Çiftlenme Enerjisi

Bir elektronun karşıt spinli ikinci elektron olarak bir orbitale girebilmesi için gereken enerjiye *çiftlenme enerjisi* denir. Çiftlenme enerjisinin iki bileşeni vardır: Coulomb bileşeni ve spin bileşeni. Coulomb bileşeni P_c, orbitaldeki elektronun yeni gelen

elektronu itmesinden ileri gelir. Orbitalin büyük olması halinde elektronlar arası itme kuvvetinin daha küçük olması beklenir. Bu nedenle, periyotlar çizelgesinin aynı grup elementleri için Coulomb bileşeni 3d' den 5d'ye gidildikçe küçülür. Çiftlenme enerjisinin spin bileşeni P_s, olası çiftlenmelerin sayısı ile doğru orantılıdır.

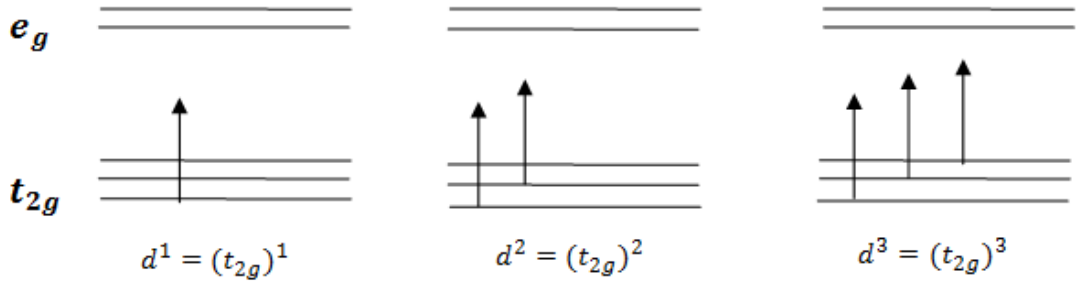
$$P_s = \frac{n(n-1)}{2} K \qquad (2.8)$$

Burada K, merkez iyonuna özgü bir sabit, n çiftlenmemiş elektronların sayısıdır ve

n(n-1)/2 olası çiftlenmelerin sayısını göstermektedir. İyon yükü arttıkça çiftlenme enerjisi büyür.[11]

2.2. Yüksek Spin Ve Alçak Spin Bileşikler

d orbitallerinin yarılması sonucu oluşan enerji düzeylerine elektron yerleştirilmesi ile elde edilen konfigürasyonlara *kristal alan konfigürasyonu* denir. Merkezi atomları d^1, d^2 ve d^3 konfigürasyonuna sahip oktahedral komplekslerin kristal alan konfigürasyonları, sırasıyla, $(t_{2g})^1$,$(t_{2g})^2$ ve $(t_{3g})^3$ tür.

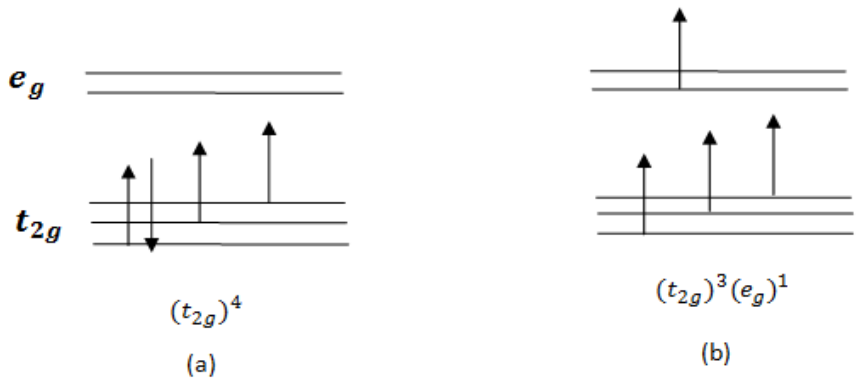


Şekil 2.5: Merkez atomu d^1,d^2,d^3 iyonları için elektron dizilişleri

Merkez atomu d^4 konfigürasyonuna sahip bir oktahedral bileşik için kristal alanda iki konfigürasyon söz konusudur. İlk üç elektron Hund kuralına göre t_{2g} orbitallerin-

den birine girer. Dördüncü elektron için iki seçenek vardır. Bu elektron t_{2g} orbitallerinden birine karşıt spinli ikinci elektron olarak girebilir ya da e_g düzeyindeki boş orbitallerden birine yerleşir. İlkinde $(t_{2g})^4$, ikincisine ise $(t_{2g})^3(e_g)^1$ konfigürasyonuna varılır. Atomun en düşük enerjili elektron dizilişine sahip olması beklenir. Bir orbitale ikinci elektronun yerleşmesi enerji gerektiren bir olaydır. Bu enerjiye elektronların *çiftlenme enerjisi* denir ve P ile gösterilir. Oktahedral iyonda bir elektron, e_g orbitallerinden biri yerine t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmekle iyonun enerjisini $10D_q$ kadar düşürmüş olur. Eğer kazanılan bu enerji elektronun çiftlenmesi için gerekli olan P enerjisinden daha büyük ise, dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak yerleşir, aksi halde yüksek enerjili e_g orbitallerinde kalır. Dolayısıyla elektronun iki durumdan hangisine yerleşeceği yarılma enerjisinin çiftlenme enerjisine göre bağıl değeri belirler.

$10D_q > P$ olması halinde dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine yerleşeceğinden bu duruma kuvvetli alan denir. Elektronların çiftlenmesi nedeniyle, çiftlenmemiş tek elektronların sayısı azalacağından bu duruma alçak spin durumu da denir. $10D_q < P$ olması halinde ise yüksek enerjili e_g orbitallerinden birine yerleşeceğinden bu duruma zayıf alan denir. Çiftlenmemiş elektron sayısı büyük olduğundan bu duruma aynı zamanda yüksek spin durumu da denir.[11]



Şekil 2.6: Merkezi atomu d^4 konfigürasyonuna sahip bir oktahedral için olası kristal alan konfigürasyonları: (a)Alçak spinli, (b)Yüksek spinli.

Benzer şekilde yarılma enerjisinin elektronların çiftlenme enerjilerine göre bağıl değeri dikkate alınarak d^8 e kadar olan iyonların kristal alan kararlılık enerjileri hesapla-

nır. d^8 den sonra elektron dizilişi yönünden kuvvetli alan ve zayıf alan farkı ortadan kalkmaktadır. Her iki hal içinde de kristal alan kararlılık enerjisi ifadesi aynıdır.

Bir bileşikteki iyonun kuvvetli ya da zayıf alanda bulunduğu, d orbitallerinin yarılma enerjisi ile elektronların çiftlenme enerjisinin karşılaştırılması ile anlaşılır. Çiftlenme enerjisi P merkez atomuna ve değerliğine göre değiştiğinden zayıf alanı kuvvetli alandan ayıran belirli bir $10D_q$ değerinden söz edilemez.

2.3. HOMO-LUMO Enerjileri

Moleküler orbital (MO) teorisi, fizik ve kimyada moleküler özellikleri açıklamak için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. Moleküler orbital teorisine göre; moleküller meydana gelirken farklı atomik orbitaller gerekli bağ mesafesinde birbirleriyle örtüşerek önceki orbitallerden farklı, moleküle has orbitaller oluştururlar. Bu orbitaller moleküldeki elektronların bulunma olasılığının büyük olduğu yerler olarak düşünülebilir. En yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (E_{HOMO}) ve en düşük boş moleküler orbital enerjisi (E_{LUMO}) kimyasal reaksiyonlara katılan temel orbitallerdir.

E_{HOMO} enerji değerinin yüksek olması bir molekülün elektron verme yeteneğini gösterir ve muhtemelen daha düşük enerjili moleküler orbitallere sahip uygun alıcılı moleküllere elektron verme eğilimini belirtir. Bu nedenle, E_{LUMO} enerjisi elektronları kabul eden moleküllerin yeteneğini belirtir. E_{LUMO}'nun düşük değeri, en yüksek elektron kabul eden moleküldedir [12].

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığı olarak tanımlanır. Etkileşen moleküler orbitallerin enerji seviyeleri ne kadar birbirine yakınsa etkileşim o kadar kolay olacaktır. Bir molekül için HOMO ve LUMO enerji değerlerini kullanarak aşağıdaki parametreleri hesaplayabiliriz:

- İyonizasyon potansiyeli ($I=-E_{HOMO}$), gaz fazında molekülden bir elektronu uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir.
- Elektron ilgisi ($A=-E_{LUMO}$), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiği zaman yükselen enerji miktarı olarak tanımlanır.

- Elektronegatiflik ($\chi = \frac{I+A}{2}$), moleküldeki bir atomun elektronları çekme gücünü ifade etmektedir.
- Kimyasal sertlik ($\eta = \frac{I-A}{2}$) ise, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi azdır veya hiç gerçekleşememektedir [13].
- Kimyasal yumuşaklık ($S = \frac{1}{2\eta}$) [14].

2.4. Mulliken Yük Dağılımı

Tüm kimyasal etkileşimler ya elektrostatik (polar) ya da orbital (kovalent) türündedir. Moleküldeki elektrik yükleri elektrostatik etkileşimlere neden olmaktadır. Bileşiklerin fizikokimyasal özelliklerinde ve pek çok kimyasal reaksiyonda bölgesel (lokal) elektron yüklerinin veya yoğunluklarının önemli olduğu kanıtlanmıştır [12].

Elektron yoğunluğundan farklı olarak atomik yükler kuantum mekaniksel olarak kesin bir şekilde hesaplanamaz. Bu durumda bu niceliği hesaplamak için geliştirilen bütün metotlar belli ölçülerde rastgelelik içerir. Bu çalışmada atomik yükleri hesaplamak için Gaussian09W programında bileşiğin optimizasyonu sonucunda programın hesapladığı Mulliken yük değerleri değerlendirilmiştir. Mulliken yük dağılım metodu bazı eksikliklerine rağmen çok yaygın olarak kullanılır. Mulliken yük dağılımı metodunun esası, dalga fonksiyonlarının atomlara dağılımını yaparken iki orbitalin çakışmasının söz konusu olduğu yerleri eşit olarak dağıtılması üzerine dayanır. Fakat bu dağılım her bir elementin elektronegativitesini tam olarak yansıtmaz. Bazı aşırı durumlarda bir orbitalde negatif elektron nüfusu verebilir veya bir orbitalde ikiden fazla elektron hesaplayabilir. Bunlar, güçlü bir şekilde kullanılan baz sete bağlıdır. Sonuç olarak Mulliken yükleri deneysel sonuçları nicel olarak tahmin etmekten ziyade nitel bir takım tahminler yapmak için kullanılır[15].

2.5. Molekül Titreşim Spektrokopisi

Elektromanyetik dalga madde ile etkileştiğinde, molekül atomlarına enerji aktarılır ve moleküller uyarılır. Uyarılmış moleküllerin titreşimlerindeki değişim İnfrared veya Raman spektroskopisi ile incelenir. Elektromanyetik dalga ile madde arasındaki etkileşmeler titreşim spektroskopisinin temelidir. Etkileşmeler sonucu meydana gelen değişimler ve bunların incelendiği elektromanyetik spektrum bölgeleri Tablo2.2 de verilmiştir. Bu incelemeler molekülün fiziksel (bağ kuvvetleri, elektronik dağılım, enerji düzeyleri arasındaki geçişler) ve kimyasal (simetri, bağ uzunluğu, bağlanma açısı) özellikleri ile ilgili bilgiler sağlar. [16]

Tablo 2.2: Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge	Dalga boyu	Frekans(Hz)	Spektroskopi türü
Radyodalgaları	10m-1m	10^{6} -10^{8}	NMR ve NQR
Mikrodalga	30m-0,3m	10^{10} -10^{12}	ESR ve moleküler dönme
İnfrared	300μm-1μm	10^{12} -3.10^{14}	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür-morötesi	1 μm-300Aº	3.10^{14} -10^{16}	Elektronik geçişler (dış)
X-ışınları	100Aº-0,3Aº	3.10^{16} -10^{19}	Elektronik geçişler (iç)
Gama ışınları	100pm-	10^{19} -10^{22}	Nükleer geçişler

2.5.1.Elektromanyetik Spektrum Bölgeleri

Radyo dalgaları bölgesi: Elektron veya çekirdeğinin spininin işaret değiştirmesinden kaynaklanan enerji değişimlerinin spektrumu radyo dalgaları bölgesindedir.

Mikro dalga bölgesi: Molekülün dönmesinin incelendiği bölgedir. Dönme enerjileri arasında geçişlerin spektrumu mikrodalga bölgesinde meydana gelir. ESR tekniği molekülü bu bölgede inceler. Sistem çiftlenmemiş elektrona sahipse sistemin manyetik özelliklerindeki değişimler bu bölgede incelenir.

İnfrared bölgesi: Bir moleküldeki titreşim ve dönme enerji seviyeleri arasındaki geçişler bu bölgede incelenir. Yani molekülün titreşim frekansları bu bölgede spektrum verir.

Serbest bir molekülün enerjisi, titreşim, dönme, elektronik, öteleme ve nükleer dönme enerjileri olmak üzere beş kısımda incelenebilir. Bunlardan öteleme enerjisi sü-

rekli bir enerji olmasından dolayı dikkate alınmaz. Nükleer dönme enerjisi ise diğerlerinin yanında çok küçük olmasında dolayı ihmal edilebilir.

2.5.2. İnfrared (Titreşim) Spektroskopisi

Bu yöntemde incelenen örnek frekansları infrared bölgede olan elektromanyetik dalga ile ışınlanır ve soğurulan dalga incelenir [17]. İnfrared ışının absorblanması için moleküldeki titreşim veya dönme hareketlerinin molekülün dipol momentini artırıcı yönde bir değişiklik yaratması gerekir. Işının değişen elektrik alanı, sadece bu koşullar altında moleküle etki eder ve molekül hareketlerinden birini daha da kuvvetlendirir. Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı simetrik değildir, klorür hidrojene göre daha yüksek bir elektron yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle hidrojen klorürün önemli derecede bir dipol momenti vardır, yani molekül polardır. Dipol momentini, yükler arasındaki farkın büyüklüğü ve iki yük merkezi arasındaki uzaklık belirler. Bir hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde düzgün bir dalgalanma olur ve bunun sonucunda bir alan oluşur. Bu alan ile ışımanın elektrik alanı birbirini etkiler. Eğer ışımanın frekansı molekülün doğal titreşim frekansı ile aynı seviyelerde ise moleküle ışımadan enerji geçişi olur ve moleküler titreşimin "genliği" değişir. Sonuç ışımanın absorblanmasıdır. Benzer şekilde asimetrik moleküllerin kültle merkezleri etrafında dönmesiyle periyodik bir dipol dalgalanması olur; meydana gelen alan, ışımanın elektrik alanı ile etkileşime girer. O_2, N_2 veya Cl_2 gibi tek cins atomlu (homonükleer) moleküllerin titreşimleri veya dönmelerinde molekülün dipol momentini artırıcı bir değişiklik olmaz; bu nedenle böyle maddeler infrared ışıma absorblamazlar.

İnfrared spektroskopisi, yakın, orta ve uzak bölge olmak üzere üç kısma ayrılır ve Tablo 2.3'te verilmiştir:

- *Yakın İnfrared Bölge*: Molekül titreşimlerinin üst ton ve harmoniklerin gözlendiği bölgedir. Dalga sayısı olarak 12800 ile 4000 cm^{-1} arasındadır.
- *Orta İnfrared Bölge:* Moleküllerin hemen hemen bütün titreşimlerin gözlendiği bölgedir. Dalga sayısı cinsinden 4000-200cm^{-1} arasıdır.

- *Uzak İnfrared Bölge:* Ağır atomların titreşimleri ile örgü titreşimlerinin incelendiği bölgedir. Mikrodalga bölgesine yakın olduğu için moleküllerin dönü hareketleri de incelenebilir. Dalga sayısı ise 200-10 cm^{-1} arasındadır. Bahsedilen infrared bölgedeki titreşimlerle ilgili soğurma, klasik kuram ve kuantum kuramı olmak üzere iki kısımda incelenebilir.

Tablo 2.3: İnfrared spektroskopisinin kısımları

	Dalga boyu, μm	Dalga sayısı, cm^{-1}	Frekans, Hz
Yakın IR	0,78–2,5	12500–4000	3,8 x 1014–1,2 x 1014
Orta IR	2,5–50	4000–200	1,2 x 1014–6,0 x 1012
Uzak IR	50–1000	200–10	6,0 x 1012–3,0 x 1011

2.5.3. Çok Atomlu Moleküllerin Titreşimleri

Basit iki ve üç atomlu moleküllerdeki titreşimlerin sayısını ve çeşidini ve bu titreşimlerin absorpsiyona neden olup olmayacağı önceden belirlemek çoğunlukla mümkündür. Atom sayısı daha fazla olan karmaşık moleküllerde, çeşitli tipte bağlar ve atomlar bulunabilir; bu moleküllerde çok sayıda titreşim söz konusudur. Çok atomlu moleküllerin titreşim hareketi genel olarak karmaşıktır. Böyle bir molekülün bütün atomlarının aynı frekans ve aynı fazda basit harmonik hareket yaptıkları titreşimlere *temel titreşimler* veya *normal kipler* denir.

Çok atomlu moleküllerde titreşimlerin sayısı şu şekilde belirlenebilir. Üç boyutlu uzayda bir nokta, her biri koordinat eksenleri üzerindeki izdüşümlere karşı gelen üç sayı ile verilen koordinat takımı ile belirlenir. İki noktanın belirlenmesi için iki koordinat takımı, benzer şekilde N noktanın belirlenmesi için de 3N tane sayıdan oluşan N tane koordinat takımı gereklidir. Uzayda bir noktanın üç serbestlik derecesi olduğundan N noktanın 3N serbestlik derecesi vardır. Her bir nokta N atomlu moleküldeki bir atoma karşı gelirse, molekülün toplam serbestlik derecesi sayısı 3N dir.

Uzayda bir noktanın en genel hareketi öteleme ve dönme hareketinin birleşimidir. Bir molekülün uzaydaki hareketi ise, kütle merkezinin ötelenmesi ve kütle merkezi etrafında dönme hareketi ile tanımlanabilir. Bunun yanısıra moleküldeki atomların bir-

birlerine göre göreli hareketleri ve denge konumu civarındaki titreşimleri de göz önüne alınabilir.

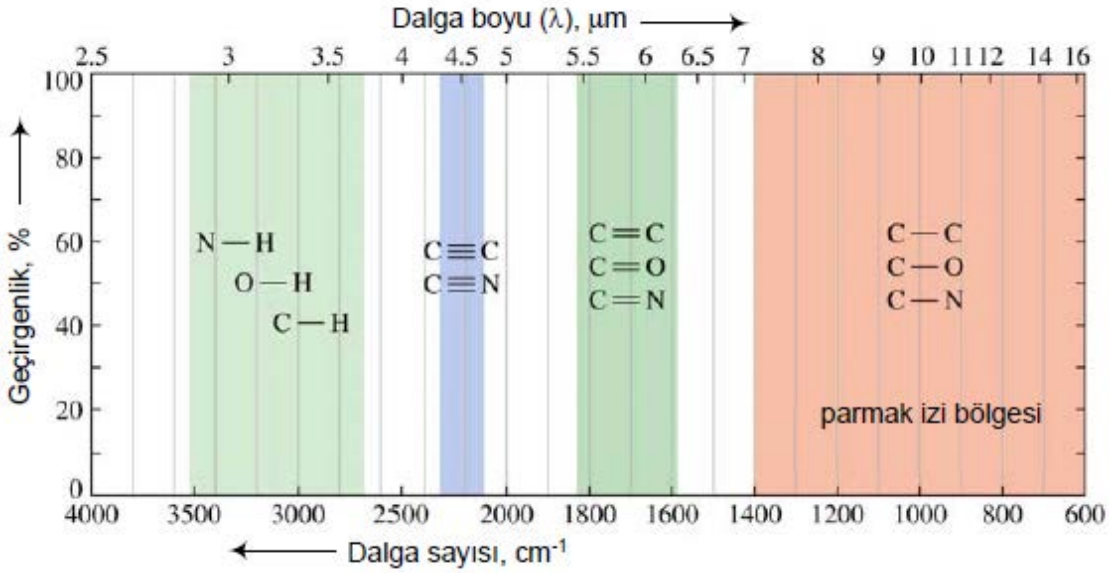
Bir molekülün 3N serbestlik derecesinden üç tanesi kütle merkezinin ötelenmesi ve diğer üç tanesi de kütle merkezi etrafındaki dönmeyi belirler. Geri kalan 3N – 6 tanesi molekülün diğer hareketlerine karşı gelen serbestlik derecesidir. Molekül lineer ise serbestlik derecesi 3N-5 tir[17].

2.5.4.Grup Frekansları

Grup frekansı yöntemi, çok atomlu moleküllerin titreşim spektrumlarının yorumlanmasında en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Moleküllerin bütün atomlarının aynı faz ve aynı frekanstaki titreşimleri temel titreşim olarak bilinir. Titreşim frekansı kütle ile ters orantılıdır.

Molekül içindeki atom ya da atom grupları, aynı molekül içerisinde bulunan diğer atomlara göre daha ağır veya daha hafif olabilir. Böyle durumlarda büyük kütleli grubun titreşimini küçük grubun titreşiminden azda olsa bağımsız düşünebiliriz. Çünkü grupların titreşim genlikleri veya frekansları birbirlerinden oldukça farklıdır.

Bir molekülün normal titreşimlerini iskelet ve grup titreşimi olarak iki gruba ayırabiliriz.1400-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok farklı frekanslarda bandların gözlendiği iskelet titreşim bölgesine *parmak izi bölgesi* denir. Grup frekanslarını etkileyen faktörler, molekül içi etkiler ve molekül dışı etkiler olarak iki kısıma ayrılır[17].



Şekil 2.7: IR spektrum ilişki çizelgesi

Tablo 2.4: Bazı grup frekansları

Grup	Gösterim	Titreşim Dalga Sayısı Aralığı(cm^{-1})
-O-H gerilme	ν (OH)	3640-3600
-N-H gerilme	ν (NH)	3500-3380
-C-H gerilme(aromatik)	ν (CH)	3100-3000
-C-H gerilme	ν (CH)	3000-2900
$-CH_3$ gerilme	ν (CH_3)	2962-2872
$-CH_2$ gerilme	ν (CH_2)	2926-2853
-C≡C gerilme	ν (CC)	2260-2100
-C≡N gerilme	ν(CN)	2200-2000
$-NH_2$ bükülme	δ(NH_2)	1600-1540
$-CH_2$ bükülme	δ (CH_2)	1465-1450
$-CH_3$ bükülme	δ (CH3)	1450-1375
-C=S gerilme	ν (CS)	1200-1050
-C-H düzlem dışı açı bükülme	γ(CH)	800-650

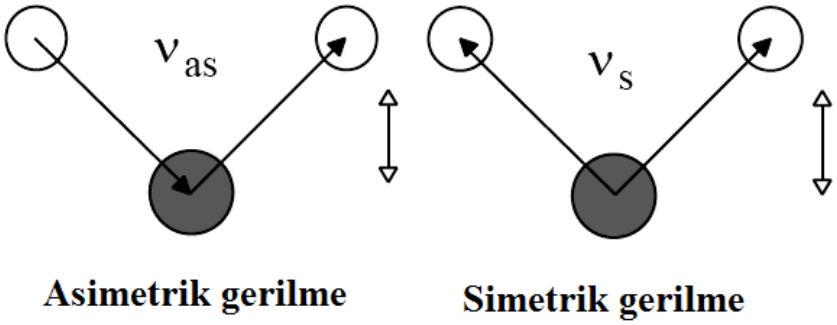
2.5.5. Moleküllerde Titreşim Türleri

Daha önce bahsedildiği gibi N atomlu bir molekül kapalı bir halka oluşturuyorsa, N-1 bağı oluşacağından 3N-6 titreşimden 2N-5 tanesi açı bükülme titreşimi geri ka-

lan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. 3N-5 titreşime sahip olan moleküllerde ise 2N-4 tanesi açı bükülme geri kalan N-1 tanesi de bağ gerilme titreşimidir. Çok atomlu moleküllerin titreşimi üçe ayrılır [18,19].

2.5.5.1. Gerilme Titreşimi

Bağ ekseni doğrultusunda bulunan atom, molekül veya molekül guruplarının bağ doğrultusunda yer değiştirmesidir. Bu yer değiştirme vektörleri bağ uzunluğundaki değişmeyi verir. Bir molekülde bulunan bütün bağların aynı anda uzaması veya kısalması *simetrik gerilme titreşimi* olarak tanımlanır ve ν_s ile gösterilir. Bağların bir kısmı uzarken diğer kısımları kısalması ise *asimetrik titreşimi* olarak tanımlanır ve ν_{as} ile gösterilir. Asimetrik titreşimin frekansı simetrik titreşimin frekansından daha büyük olduğundan enerjisi de büyüktür.



Şekil 2.8: Gerilme titreşimleri

2.5.5.2. Açı Bükülme Titreşimleri

İki bağ arasındaki açının periyodik olarak değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağ doğrultusuna diktir. Atomların hareketi ile bir düzlemin (simetri düzleminin) yok edilmesi hareketi olarak tanımlanır ve δ ile gösterilir. Açı bükülmenin özel biçimleri ise:

a) Makaslama

İki bağ arasındaki açının bağlar tarafından kesilmesi ile periyodik olarak oluşan değişim hareketidir. Yer değiştirme vektörleri bağa dik doğrultuda ve zıt yöndedir. δ_s ile gösterilir.

b) Sallanma:

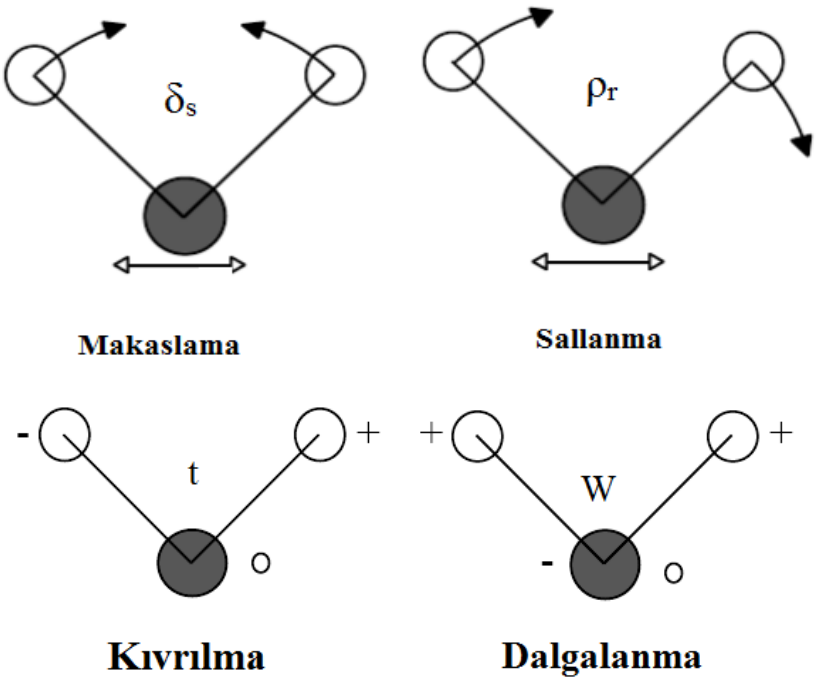
Yer değiştirme vektörleri birbirini takip edecek yöndedir. İki bağ arasındaki veya bir bağ ile bir grup atom arasındaki açının yer değiştirmesidir. Bağ uzunluğu ve bağ açısının değeri değişmez. ρ_r ile gösterilir.

c) Dalgalanma

Bir bağ ile iki bağ tarafından tanımlanan bir düzlem arasındaki açının değişim hareketidir. Molekülün tüm atomları denge durumunda düzlemsel ise, bir atomun bu düzleme dik hareket etmesidir. W ile gösterilir.

d) Kıvrılma

Doğrusal ve düzlemsel olmayan moleküllerde bağların atomlar tarafından bükülmesidir. Yer değiştirme vektörleri, bağ doğrultusuna diktir. Burada bağın deformasyonu söz konusu değildir. t ile gösterilir.



Şekil 2.9: Açı bükülme titreşimleri

e) Burulma

İki düzlem arasındaki açının bir bağ veya açıyı deforme ederek, periyodik olarak değişim hareketidir ve τ ile gösterilir

2.5.5.3. Düzlem dışı açı bükülme

Atomların hareketi ile bir düzlemin (genellikle bir simetri düzlemi) yok edilmesi hareketidir. Genelde kapalı bir halka oluşturan moleküllerde görülür ve hareketin biçimi şemsiye biçimindedir ve γ ile gösterilir.

2.6. Spin Crossover Sistemler

Çeşitli geçiş metal bileşikleri, özellikle d^4 den d^7 ye kadar olan metal iyon konfigürasyonları, ya alçak spin (LS) ya da yüksek spin (HS) durumlarında var olabilirler. Nadiren de ara spin (IS) durumu görülebilir. Taban durum yüksek spin durumunda ise sıcaklık değişiminden etkilenmez. Bununla birlikte, taban durum alçak spin ise yüksek spine bir geçiş meydana gelebilir. Erişilebilir sıcaklık aralıklarında spin geçişi gözlenip gözlemlenmediği maddenin kendisine ve elektronik yapı, tireşim frekansı gibi mikroskobik özelliklerine bağlıdır [20].

Alçak spin ve yüksek spin durumlarında maddeler birtakım fiziksel özelliklerde farklılık gösterirler. Bu nedenle spin geçişleri birkaç teknikle gözlenebilir (Tablo2.5).

Spin crossover ilk kez Cambi ve Cagnasso tarafından gözlenmiştir[21]**.** Spin crossover oluşumunun genel nedeni sıcaklık değişimine dayalıdır, fakat basınç ve yoğunluk değişimleri de aynı etkiye neden olur[22,23]. Olası teknolojik kullanımı nedeniyle spin crossover günümüzde halen yoğun şekilde çalışılmaktadır[24,25].Son zamanlarda optik indüklenme incelemeye dahil edilmiştir ve bu tür deneyler LIESST (ışık indükleyen uyarıcı spin) kısaltması ve LIESST ters etkileşimi ile adlandırılmıştır[4]. Gözlenen spin crossover deneysel yöntemleri Tablo 2.6 da verilmiştir[20]

Tablo 2.5: Spin crossover'ı etkileyen bazı faktörler

ETKİ	TEPKİ
Sıcaklık artışı	T_c' de LS HS arasında geçiş meydana gelir.
Basınç artışı	Artan basınç LS durumu lehine olur ve spin geçişi

	daha yüksek T_c de meydana gelir.
Seyreltme artışı	Spin crossover sistemlerinin seyrelmesi negatif görüntülü basınç oluşturur ve HS durumu daha kararlı olur. Dolayısıyla T_c azalır.
Manyetik alan artışı	T_c yavaşça azalır
İzomerlik	Farklı Hidrojen bağı ağlarının oluşumu bu izomerlerin varlığı ile önceden belirlenmesi ile spin crossover değişir.
Ligand değişimi	Kristal alan yarılma enerjisi ve spin çiftlenme enerjisi değişir. T_c değişir.

Tablo 2.6: Gözlenen spin crossover'ın deneysel yöntemleri

Deneysel yöntemler	Gözlenen özellikler	LS	HS
Manyetik ölçümler	Manyetik duyarlılık, etkin manyetik moment	Alçak	Yüksek
Kalorimetrik ölçümler	Isı kapasitesi	Alçak	Yüksek
Mössbauer spektrumu	kuatropol yarılmalar	Alçak	Yüksek
X-ışını kırınımı	Hücre parametreleri, atomlar arası mesafeler	Alçak	Yüksek
Nükleer manyetik rezonans	paramanyetik kayma, etkin manyetik moment	Alçak	Yüksek
Hacimsel ölçümler	Kısmi molar hacim	Alçak	Yüksek
Titreşimsel spektrumu	M-L gerilme dalga sayısı	Yüksek	Alçak
Elektron spin rezonansı	Soğurma, g-faktörü	Yok	Var
Optik spektroskopi	Uyarılma enerjisi	Alçak	Yüksek

2.6.1. Yüksek Spin Mol Kesri

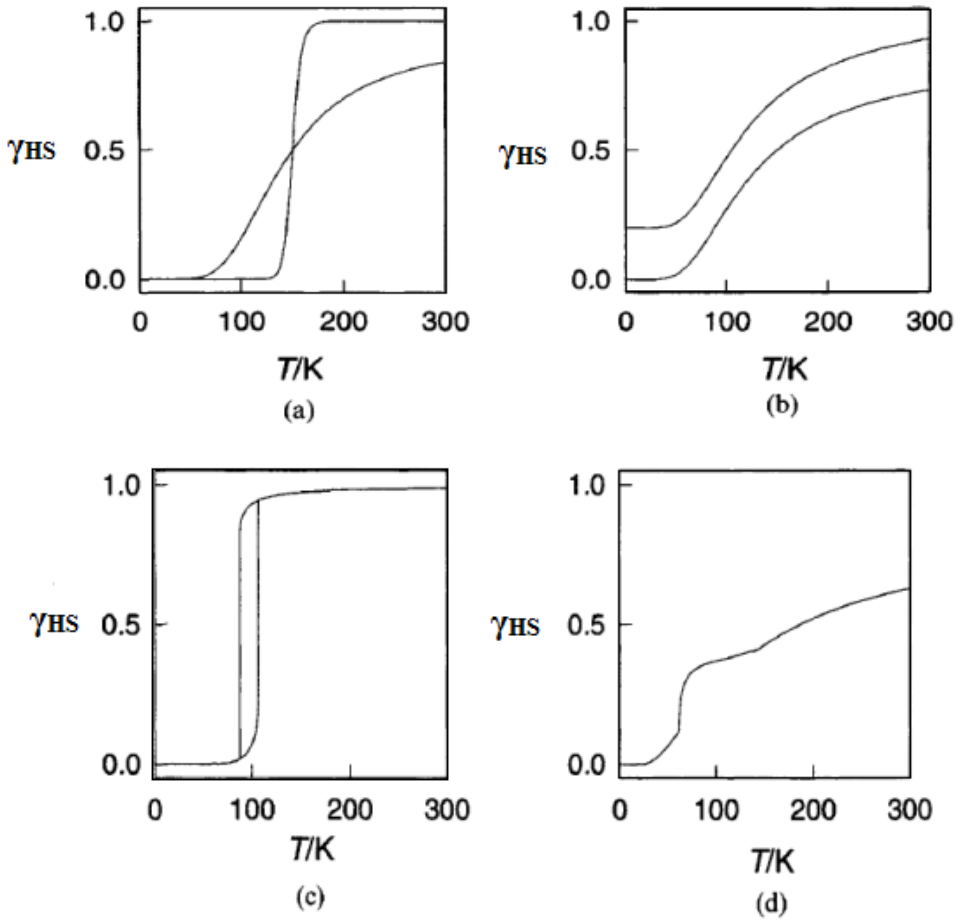
Termal olarak uyarılmış spin geçişleri $\gamma_{HS}=f(T)$ eğrisi ile karakterize edilebilirler. Yüksek spin(HS) moleküllerinin mol kesrini gösteren ifade

$$\gamma_{HS} = \frac{n_{HS}}{n_{HS}-n_{LS}} \qquad (2.9)$$

ile verilir.

Buna göre Alçak spin (LS) moleküllerinin mol kesri $\gamma_{LS}=(1-\gamma_{HS})$ olur. Kritik veya geçiş sıcaklığı (T_c veya $T_{1/2}$), $\gamma_{HS}=\gamma_{LS}=1/2$ olduğu durumdaki bir sıcaklıkla tanımlanır. γ_{HS}'nin sıcaklık ile değişimine göre spin geçişleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir(Şekil 2.10)[20]:

1. Birkaç K içinde meydana gelen ani geçiş veya geniş sıcaklık aralığında meydana gelen aşamalı geçiş;
2. Hem alçak ($\gamma_{HS}=0$) hem de yüksek ($\gamma_{HS}=1$) bir sıcaklıkta tam geçiş veya alçak bir sıcaklıkta ($\gamma_{HS}>0$) tam olmayan geçiş ya da yüksek sıcaklıkta ($\gamma_{HS}<1$) tam olmayan geçiş;
3. Tek basamaklı veya iki basamaklı geçiş;
4. Histeresis etkisi olmayan geçiş veya histeresis etkili geçiş (Burada, $T_c^{\uparrow}$ ısınma durumundaki kritik sıcaklık $T_c^{\downarrow}$ soğuma durumundaki sıcaklıktan daha yüksektir.)



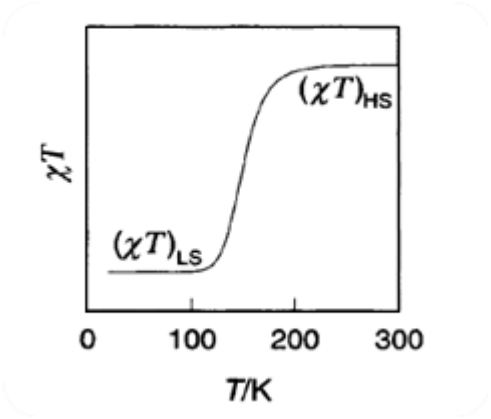
Şekil 2.10: Spin geçişlerinin farklı çeşitleri: (a) ani veya dereceli; (b) Alçak veya yüksek sıcaklıkta tamamlanmamış; (c) ısınma/soğumada histeresis ile (d) iki basamaklı spin geçişi

Bir geçiş eğrisi ısınma/soğuma' nın başlangıç noktasına, ısınma/soğuma hızına ve ısınma/soğuma çevrimlerinin sayısına bağlıdır.

γ_{HS} 'nin T eğrisine karşı manyetik alınganlık ölçümlerine dayalı çizimi oldukça basittir. Curie yasasına uyulduğunda saf LS veya HS durumunda χT çarpımı sabittir. HS durumunun mol kesri

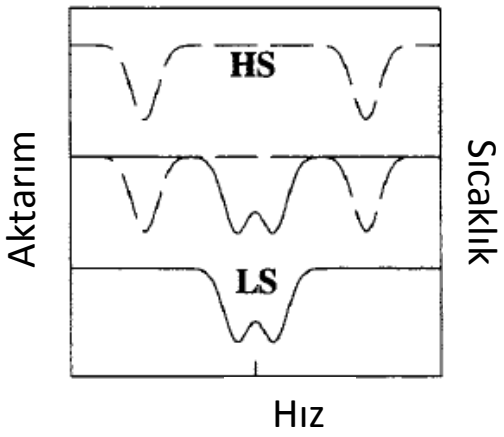
$$\gamma_{HS} = \frac{\chi T - (\chi T)_{LS}}{(\chi T)_{HS} - (\chi T)_{LS}} \qquad (2.10)$$

şeklinde ifade edilebilir.(Şekil2.11)



Şekil 2.11: Manyetik alınganlık verilerinin temelinde γ_{HS} mol kesrinin yapısı

Özellikle demir bileşiklerinde kullanışlı olan Mössbauer spektrumundan, γ_{HS}'nin T' ye karşı eğrisinin çizimi için yararlanılır. Bu spektrum, LS durumu ile karşılaştırıldığında farklı şekilde konumlanmış ve farklı bir genişliğe (daha yüksek quadropol yarılma) sahip olan HS durumu için karakteristik bir quadropol dublet gösterir.(Şekil2.12)[20]



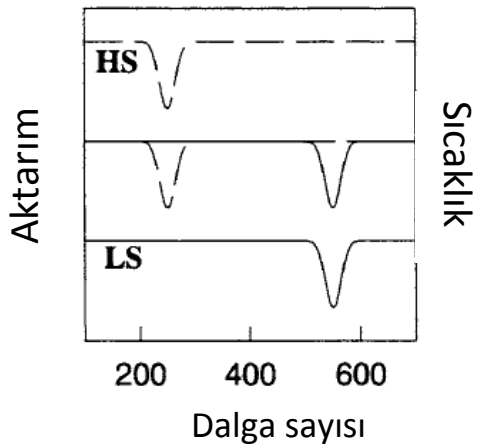
Şekil 2.12: Bir spin crossover sistemlerinin Mössbauer spektrumunun tipik sıcaklık değişimi

Böylece HS bileşiklerinin quadropol yarılmalarının kesir alanı

$$\gamma_{HS}=\frac{A(HS)}{A(HS)+A(LS)} \qquad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir.

T eğrisine karşı gelen γ_{HS}'nin benzer bir çizimi, kızılötesi spektrum verilerine dayalı olarak çizmek mümkündür. Metal-ligand gerilme dalga sayısının özelliği farklı bölgelerde görülür ve tekrar kesir alanın hızı γ_{HS}' yi sağlar.(Şekil2.13)[20]



Şekil 2.13: Bir SC sistemi için kızılötesi spektrumunun tipik sıcaklık değişimi

Bir örnek olarak spin geçişini incelersek;
Fe(II) 'nin oktahedral alanda yarılmasını ele alalım. Oktahedral alanın simetrisi O_h'tır. Yapılacak işlemleri azaltmak için O_h yerine O nokta grubunu kullanalım.

Fe(II) iyonu HS durumundayken;

- Toplam orbital açısal momentum L=2
- Toplam spin açısal momentum S=2
- Terim sembolü: ^5D

O nokta grubunda D terimi için elde edilen indirgenebilir gösterim:

O	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2''$
Γ^F	+5	-1	+1	-1	+1

İndirgenebilir gösterim $r^F = {}^5T_{2g} + {}^5E_g$ şeklinde indirgenir. ${}^5T_{2g}$ taban durumundadır.

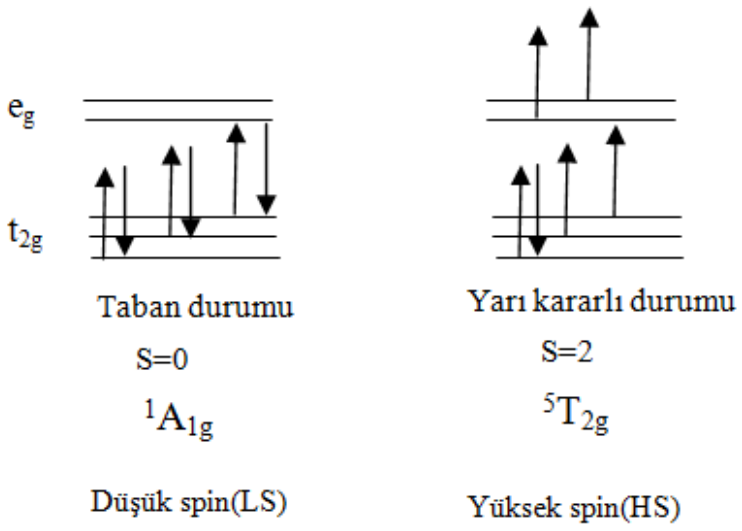
Fe(II) iyonu LS durumundayken;

- Toplam orbital açısal momentum L=6
- Toplam spin açısal momentum S=0
- Terim sembolü: ${}^1I$

O nokta grubunda I terimi için elde edilen indirgenebilir gösterim:

O	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2''$
Γ^F	+13	+1	+1	-1	+1

İndirgenebilir gösterim $r^F = {}^1A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$ şeklinde indirgenir. ${}^1A_{1g}$ taban durumundadır.



Sıcaklık artışıyla HS den LS ye geçiş(${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$) meydana gelebilir.!

Fe(III) iyonu HS durumundayken;

- Toplam orbital açısal momentum L=0
- Toplam spin açısal momentum S=5/2
- Terim sembolü: ^{6}S

O nokta grubunda S terimi için elde edilen indirgenebilir gösterim:

O	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2''$
Γ^F	+1	+1	+1	+1	+1

İndirgenebilir gösterim $r^F = {}^6A_{1g}$ şeklinde indirgenir. $^6A_{1g}$ taban durumundadır.

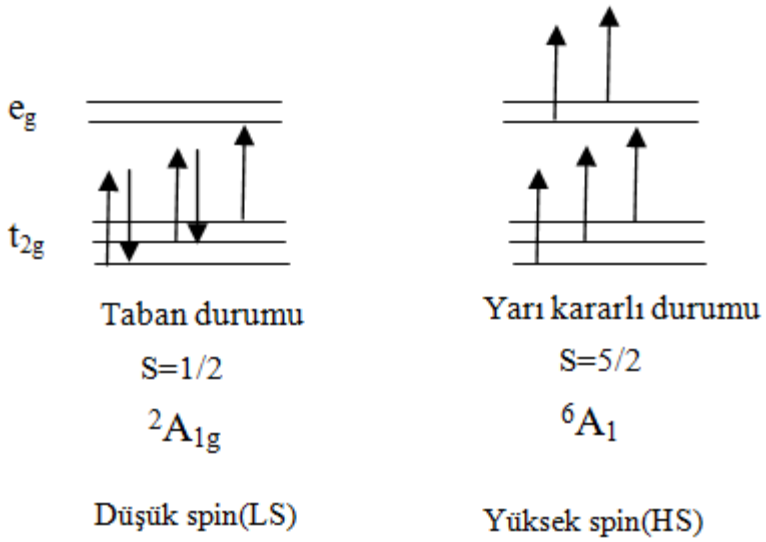
Fe(III) iyonu LS durumundayken;

- Toplam orbital açısal momentum L=6
- Toplam spin açısal momentum S=1/2
- Terim sembolü: ^{2}I

O nokta grubunda I terimi için elde edilen indirgenebilir gösterim:

O	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2 \equiv 3C_2''$
Γ^F	+13	+1	+1	-1	+1

İndirgenebilir gösterim $r^F = {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$ şeklinde indirgenir. $^2A_{1g}$ taban durumundadır.



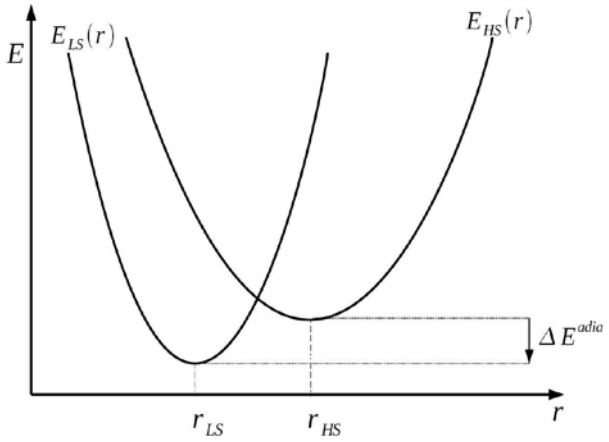
Sıcaklık artışıyla HS den LS ye geçiş($^6A_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) meydana gelebilir.!

2.6.2. Spin Geçişi İçin Termokimyasal Büyüklükler

Nükleer koordinatların bir fonksiyonu olarak sistemin toplam moleküler enerjisi LS ve HS durumları için farklı özellikler gösterir. (Adiyabatik potansiyel veya Born-Oppenheimer yaklaşımı)[20]

LS durumu, eğriliği (ikinci türevi temsil eden bir f_{LS} kuvvet sabiti) belli olan bir geometride (r_{LS} metal-ligand mesafeleri) adiyabatik potansiyel yüzey $E_{LS}(r)$'nin sahip olduğu minimum $E_{o,LS}$ enerjisi ile belirlenir. Bu yaklaşık parabolik fonksiyon içinde bir takım titreşim basamakları $e_{i,LS}$ oluşur, en Alçak basamak sıfır noktası titreşimine ($e_{o,LS}$) karşı gelir. HS durumu aşağıdaki bağlantıları sağlayacak şekilde bu karakterlerde farklılık gösterir[20]:

$$E_{o,LS} < E_{o,HS}$$
$$r_{LS} < r_{HS} \qquad (2.12)$$
$$f_{LS} > f_{HS}$$



Şekil 2.14: HS ve LS durumları için iki adiyabatik potansiyel eğrilerinin şematik gösterimi

Böylece LS den HS ye geçiş için entalpi değişimi:

$$\Delta H^{o}_{LH}=\left(E_{o,HS}+e_{o,HS}\right)-\left(E_{o,LS}+e_{o,LS}\right)>0 \qquad (2.13)$$

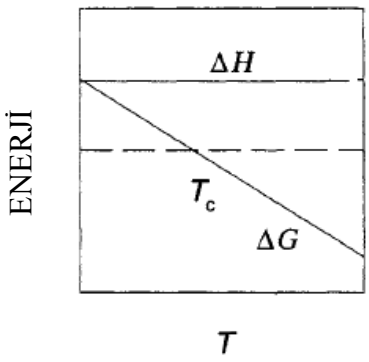
Entropi değişimi termodinamik olasılık ile ifade edilir:

$$\Delta S^{o}_{LH}=k\ln g_{HS}-k\ln g_{LS}=k\ln\left(\frac{g_{HS}}{g_{LS}}\right)>0 \qquad (2.14)$$

Burada g_{LS} ve g_{HS}, sırasıyla LS ve HS durum dejenereliğini gösterir; böylece $\Delta S_{LH}{}^{o}$ her zaman pozitiftir. Gibbs enerji değişimi

$$\Delta G_{LH}=\Delta H_{LH}-T\Delta S_{LH} \qquad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir ve bu değer T_c kritik sıcaklığın altında pozitif ve üzerinde negatiftir.



Şekil 2.15: Spin crossover sistem için Gibbs enerjisi ve onun sıcaklıkla değişimi.

Tam geçiş sıcaklığında,

$$\Delta H_{LH}=T_c\Delta S_{LH} \tag{2.16}$$

eşitliği geçerlidir. LS' den HS değişimine neden olan sürücü kuvvet Gibbs enerjisinin T_c sıcaklığı üzerinde negatif bir değere düşmesidir. Spin geçişinin gözlemlenebilir olup olmadığı entalpi ve entropinin gerçek değerlerine bağlıdır. Kendimizi sadece spin katkılı (yörünge dejenereliği olmayan) dejenere durumlara kısıtladığımızda

$$\Delta S^{o}_{LH}=k\ln\left(\frac{2S_{HS}+1}{2S_{LS}+1}\right) \tag{2.17}$$

ifadesini buluruz. Bir örnek olarak $S_{LS}=0$' in $S_{HS}=2$' ye geçişi

$$\frac{\Delta S^{o}_{LH}}{k}=\ln 5=1.609 \tag{2.18}$$

elde edilir. Orbital dejenereliğinin de hesaba katıldığı durumda,

$$\Delta S^{o}_{LH}=k\ln\left[\frac{(2S_{HS}+1)(2L_{HS}+1)}{(2S_{LS}+1)(2L_{LS}+1)}\right] \tag{2.19}$$

ifadesi bulunur ve $^1A_{1g}$' den $^5T_{2g}$ geçişi için bu değer artar.

$$\frac{\Delta S^{0}_{LH}}{k} = \ln 15 = 2.708 \qquad (2.20)$$

$\Delta S_{LH}{}^{0}/k$ için mevcut deneysel veriler 4.2 ile 9.6 aralığındadır. Bu sonuçlar, kesinlikle saf elektronik (spin ve orbital) dejenerelerinden biraz daha fazla katkıların olduğunu söyler. Bu katkılar ilgili HS ve LS durumlarının farklı titreşim spektrumlarından kaynaklanabilir. HS durum için adiyabatik potansiyel daha düzdür, kuvvet sabiti daha yüksek, titreşim enerjisi (dalga sayıları) HS durumu için daha yüksek titreşim bölüşüm fonksiyonu (Z) sonucunda daha düşüktür.

Entropi değişimlerinin kabaca ortalama değerleri hesaplandığında, fiziksel olarak erişilebilir bölgede ($4K < T_c < 400$ K) geçiş sıcaklığını elde etmek için gerekli entalpi değişimlerini tahmin edebiliriz.[20]

Basit kristal alan teorisi cinsinden entalpi değişimleri kristal alan yarılma enerjisi Δ ve spin çiftlenme enerjisi P arasındaki dengeden dolayı baskındır.

$$\Delta H_{LS} \approx (\Delta\text{-}P)_{HS} - (\Delta\text{-}P)_{LS} \qquad (2.21)$$

Kristal alan yarılmaları spektroskobik serilerden bulunulabilmesine rağmen yukarıdaki bağıntı çok kullanışlı değildir çünkü spin eşleşme enerjisinin hesaplanmasının açık bir yöntemi yoktur[20].

Bununla birlikte ab inito hesaplamaları kullanılarak uygun bölüşüm fonksiyonları üretilebilir. Sonuç olarak, izole olmuş bir HS ve LS molekül çifti için tüm termodinamik fonksiyonlar hesaplanabilir. Ancak katı fazdaki kooperatif etkilerin termodinamik fonksiyonlara yaptığı katkılar ve böyle katkıların tam bir tahmini oldukça zordur[20].

BÖLÜM 3

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ

3.1.Molekül Modelleme Yöntemleri

Molekül modelleme teknikleri üç temel kategoriye ayrılabilir: ab initio elektronik yapı yöntemleri, yarı deneysel yöntemler ve moleküler mekanik yöntemleri.
Her bir yöntemin genel özellikleri Tablo3.1'de özetlenmiştir[26].

Tablo 3.1: Molekül modelleme teknikleri

Yöntem	*Avantajları*	*Dezavantajları*	*Kullanım yerleri*
Ab initio -Kuantum fiziğini kullanır. -Matematiksel açıdan ayrıntılıdır: denel parametreler yoktur.	-Geniş çaplı sistemler için kullanışlıdır. - Deneysel verilere dayalı değildir. - Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar.	Hesaplama süresi uzun ve hesaplama açısından pahalıdır.	-Küçük sistemler -Elektronik geçişler -Deneysel verileri olmayan sistemler -Yüksek doğruluk gerektiren sistemler
Yarı deneysel - Kuantum fiziğini kullanır. -Deneysel parametreleri kullanır. -Yaygın olarak yaklaştırmalar kullanır.	-Hesaplama açısından ab initio yöntemlerine kıyasla daha kısa süre gerektirir. - Geçiş hallerini ve uyarılmış halleri hesaplar.	-Parametreler için ab initio ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar. -Ab initio yöntemlerine kıyasla daha az doğrudur.	- Orta büyüklükteki sistemler - Elektronik geçisler

Tablo 3.1: Molekül modelleme teknikleri (devamı)

Yöntem	*Avantajları*	*Dezavantajları*	*Kullanım yerleri*
Moleküler Mekanik - Klasik fiziği kullanır. - Denel parametreleri içeren kuvvet alanlarına dayalıdır.	-Hesaplama açısından zahmetsizdir ve sınırlı bilgisayar kaynaklarıyla bile hızlı ve ucuzdur. -Enzimler gibi büyük moleküller için kullanılabilir.	- Elektronik özellikleri hesaplamazlar. - Parametreler için ab initio ya da deneysel verilere ihtiyaç duyarlar.	- Büyük sistemler - Bağ kırılması içermeyen sistemler ya da süreçler

3.2. Ab-initio Yöntemleri

Ab initio Latince bir kelimedir. 'Başlangıçtan beri' anlamına gelmektedir. Kuantum mekanik hesaplama yaklaşımıdır. Deneysel veriler olmadan teorik ilkeler doğrultusunda hesaplama metodudur. Yaklaşımlar genellikle daha basit bir fonksiyonel form kullanılarak veya diferansiyel denklemin yaklaşık çözümünü elde etmek için matematiksel yaklaşımlar gerektirir. Bu yöntemlerde Schrödinger denklemleri kullanılır[26].

3.2.1. Hartree-Fock Metodu

Çok elektronlu atomların hal fonksiyonlarını belirlemek ve bununla da atomun yapısını incelemek için kullanılan en yaygın ab-initio hesabı, Hartree-Fock metodudur. Bu metot toplam dalga fonksiyonunu yaklaşık olarak belirlemede kullanılan tekrarlı bir değişim yöntemidir. Merkezi alan yaklaşıklığının temel alındığı Hartree-Fock yönteminde elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiği varsayılır. Herhangi bir elektronun çekirdeğin ve diğer elektronların oluşturacağı ortalama küresel potansiyel alanı içinde hareket edeceği düşünülüp, Coloumb elektron-elektron itme potansiyeli başlangıçta hesaba katılmaz. Daha sonra elektron korelasyonu olarak hesaba alınır [26].

Bu metotda çok elektronlu atomların dalga fonksiyonu tek tek elektronların fonksiyonlarının toplamı şeklinde yazılır. Bu şekilde oluşturulan fonksiyonların yardı-

mıyla sıfırıncı yaklaşımda her elektrona etkiyen potansiyel hesaplanır. Birinci yaklaşımda bulunan bu potansiyel, bilinen sayılıp, her elektron için Schrödinger denklemi çözülerek bunlar için dalga fonksiyonları bulunur. Sonraki yaklaşımda bu hal fonksiyonlarının yardımı ile düzeltilmiş potansiyel bulunur. Bundan sonraki yaklaşımda bulunan bu potansiyel bilinen kabul edilip, her elektron için yeniden Schrödinger denklemi çözülür ve uygun dalga fonksiyonları bulunur. Bu işlemler art arda devam ettirilir ve her basamakta düzelme meydana gelir. Hassas çözüme yaklaştıkça art arda yaklaşımlardan bulunan hal fonksiyonları arasındaki fark giderek azalır. Hassas çözüm bulunduğunda sonuncu hal fonksiyonları bundan önceki hal fonksiyonları ile sırasıyla üst üste gelir ve bundan sonra yapılan tüm çalışmalar aynı olan fonksiyonları verir. Yaklaşım basamaklarının birbirini karşılıklı olarak düzeltmesi sebebiyle bu metot Öz uyumlu Alan Metodu olarak da adlandırılır.

3.2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

DFT modeli, HF modelinin aksine çok büyük moleküllerin enerji değerlerinin ve moleküllerin geometrik parametrelerinin hesaplanmasında daha kullanışlıdır. HF modelinde hesaplama tam Hamiltonyen ile başlar ve yaklaşım dalga fonksiyonu bir elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılır. Çözüm, bir-elektron fonksiyonlarının tayini ve tam dalga fonksiyonları temsillerinin esnekliğinin artması ile geliştirilir. Yani, HF modelinde enerji dalga fonksiyonlarına bağlıdır. DFT modelinde ise tam dalga fonksiyonunun bilinmesi "ideal" çok elektronlu sisteme uyan bir Hamiltonyen ile başlar. Çözüm, sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilerek bulunur.[27]

HF modelinde hesaplamalar elektron-elektron etkileşimlerini (elektron korelasyonunu) içermez. Elektronların belirli bir bölgede bulunma olasılıkları sadece çekirdeğe olan uzaklıklarının bir fonksiyonu olarak tanımlanır, oysa bu fiziksel açıdan doğru değildir. Korelasyon hesabı, elektron-elektron etkileşimlerinin de hesaba katılmasıdır ve hesaplanan enerjilerin ve moleküler geometrilerin kesinliğinin artmasını sağlar.

DFT modelinde elektronların birbirlerini itme ve birbirlerinden uzak durma eğilimleri sistemin elektron yoğunluk dağılımını etkiler. Elektron etkileşiminin (korelas-

yon) oluşturduğu bu enerji, elektronların korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir dağlım fonksiyonunun integrali ile hesaplanır. Bu yoğunluğa bağlı *E(n)* enerjisi tanımlanarak toplam enerji ifadesine katılır. İlk kez Hohenberg ve Kohn tarafından taban durumda (dejenere) olmamış bir molekül için, taban durum molekül enerjisi, dalga fonksiyonu ve sistemin taban durumdaki bütün özellikleri elektron olasılık yoğunluğuna *n(x,y,z)* bağlı olarak hesaplanmıştır [28,29].

DFT modelinde önce N elektronlu sistem için yazılan

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{etken}(\vec{r})\right]\emptyset_i(\vec{r}) = \varepsilon\emptyset_i(\vec{r}) \qquad (3.1)$$

Schrödinger denklemi, N tane tek elektron Schrödinger denklemine indirgenir. Buradaki $\emptyset_i(r)$ tek elektron dalga fonksiyonlarını ve $V_{etken}(r)$ tek elektronun tüm etkileşimlerini içeren potansiyel terimidir. Yani,

$$V_{etken}(\vec{r}) = V_s(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \qquad (3.2)$$

dir. Potansiyeldeki ilk terim iyonlarla olan etkileşimi, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşimi ve üçüncü terim ise korelasyon etkileşimini anlatır. Hohenberg ve Kohn'un geliştirdikleri teoriye göre, homojen olmayan elektron gazının taban durumu enerjisini bulmak için sistemin parçacık yoğunluğu önemli olup,

$$n(\vec{r}) = N\int \psi_0^*(r_1, r_2, \ldots . r_N)\psi_0(r_1, r_2, \ldots . r_N)(dr_2, \ldots . dr_N) \qquad (3.3)$$

ile verilir. Burada ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Sistemin taban durumu enerjisini ifade ederken HF ' deki değiş-tokuş enerjisi DFT modelinde elektron yoğunluğu matrisi n(r)' ın bir fonksiyonu olarak açıklanan korelasyon enerjisi E_{XC}[n] ile değiştirilir. Yani,

$$E^{DFT} = E^{iç} + E^{Çekirdek} + E^{coulomb} + E_{XC}[n] \qquad (3.4)$$

dir. E_{XC}[n] ise yerel yoğunluk yaklaşımı ile tayin edilip sadece fonksiyonun değerlendirildiği koordinattaki yük yoğunluğuna bağlıdır.

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n) n(\vec{r}) d^3r \qquad (3.5)$$

ifadesinde n(r) elektron yük yoğunluğu, $\varepsilon_{XC}[n(r)]$ sabit yoğunluklu homojen bir elektron gazı için her elektronun değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Buradan Kohn-Sham denklemleri olarak bilinen, enerji fonksiyonelini minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği denkleme

$$E[n(r)] = T[n(r)] + \int d(r) d(r') \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + E_{XC}[n(r)] \qquad (3.6)$$

ulaşılır. Yoğunluk fonksiyoneli ;

$$V_{etkin} = \int d\vec{r} \frac{n(r')}{|r-r'|} + V_{XC}[n(\vec{r})] + V_s[(\vec{r})] \qquad (3.7)$$

tanımlanmasıyla,

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\emptyset_i(\vec{r})|^2 \qquad (3.8)$$

ile verilen yoğunluğa göre minimize edilirse;

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{etken}(\vec{r})\right]\emptyset_i(\vec{r}) = \varepsilon\emptyset_i(\vec{r}) \qquad (3.9)$$

denklemi elde edilir. Denklem(3.8) de elektron yoğunluğu matrisi n(r), Kohn-Sham yörüngelerinden ($\emptyset_i$)tayin edilir. Denklem Öz Uyumlu çözülmelidir. Yani,

1. Verilen başlangıç yoğunluğundan yoğunluk fonksiyoneli ile V_{etken} hesaplanır.
2. V_{etken} yazılarak $\emptyset_i(r)$, Kohn-Sham yörüngeleri elde edilir.
3. Bulunan $\emptyset_i(r)$ ler ile Denk.(3.8)' den yeni yoğunluk elde edilir ve daha iyi bir yoğunluk hesaplamak için bu işlem Khon-Sham yörüngeler seti oluşturmak üzere tekrar tekrar çözülür.

Hesap bittiğinde elde edilen yoğunluk Kohn-Sham eşitliğinde yazılarak sistemin taban durumu enerjisi elde edilmiş olacaktır. Kohn-Sham dalga fonksiyonları ise Kohn-Sham eşitliğinden elde edilir. N elektronlu bir sistemin Kohn-Sham eşitliği

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla_i^2 \sum_A^{\text{çekirdek}} \frac{Z_A}{r_{A,1}} + \int \frac{n(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1)\right\}\emptyset_1(r_1) = \varepsilon_i \emptyset_1(r_1) \qquad (3.10)$$

olarak verilmiştir [33-34]. Denklem (3.10) ' da ε_i terimleri Kohn-Sham orbital enerjileri, $\emptyset_i$ Kohn-Sham yörüngeleri, V_{XC} ise değiş tokuş korelasyonu potansiyel enerjisidir. Korelasyon değiş tokuş potansiyeli ise, değiş-tokuş korelasyon enerjisinin türevi olup

$$V_{XC}(n) = \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial_n} \qquad (3,11)$$

şeklinde ifade edilir.

3.3. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [30-33].

3.3.1.B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Bir karma model yukarda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E^{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{KARMA}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^{X} + c_{DFT} E_{DFT}^{X} \quad (3.12)$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT}'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^{T} + E^{V} + E^{J} + E_{B3LYP}^{XC} \quad (3.13)$$

olarak elde edilmiştir [34]. Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir.

3.4. Baz Setler

Genelde bir baz seti kısmi türevli bir denklemi çözmek için kullanılan bir matematiksel fonksiyonlar çeşididir. Kuantum kimyasal hesaplamalarda, "baz seti" terimi bir sistemin istenilen kimyasal özelliklerini oluşturmak için optimize edilen atomik orbitalleri temsil eden bir "kısalmış" gaussian toplamı olarak anlaşılır. Standart ab-initio yazılım paketleri genelde hem farklı atomik orbitallerdeki elektronların tanımlanmasında hem de büyüklüklerinde çeşitlilik gösteren baz setleri seçeneği sunar. Bu yüzden, setler en iyi "doğru" molekül dalga fonksiyonuna yaklaştırmayı sağlarlar ancak bununla birlikte daha güçlü bilgisayar kaynağına gereksinim duyulur. Alternatif olarak, doğru dalga fonksiyonları atomlardaki elektronların farklı analizlerinden de elde edilebilirler. Örneğin, büyük atomlar ($Z > 20$) içeren moleküller rölativistik olayları içeren iç kabuk elektronlarının yaklaşık çözümlerini sağlayan baz setleri kullanılarak modellenirler. "En düşük" baz setleri her bir atomu tanımlamak için gereken (örneğin, H ve He için 1s; Li'den Ne'ye kadar olanlar için 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz) en az sayıdaki atomik orbital baz fonksiyonlarını içerirler. Slater türü atomik orbitallere yaklaştırmak için baz fonksiyonu başına üç gaussian türü orbital (3G) kullanan STO-3G, en düşük baz setine bir örnektir. Molekül enerjilerinin tutarlı ve doğru tahminleri için en düşük baz setleri önerilmemek-

teyse de, basitlikleri kimyasal bağlanmanın nitel görünüşlerini göstermek için iyi bir araçtır. En düşük baz setleri üzerinde yapılan iyileştirmeler aşağıda açıklanmıştır[8,26].

3.4.1. Split Valans Baz Setleri

Bu baz setlerinde, her bir valans atomik orbitale fazladan baz fonksiyonları (bir kısalmış gaussian ile birkaç primitif gaussian) eklenmiştir. Son lineer kombinasyon verilen bir moleküler ortam için atomik orbitallerin bağımsız olarak ayarlanmasına imkan tanır. Split valans baz setleri valans orbitallere ayrılan fonksiyonların sayısıyla karakterize edilirler. "Çift zeta" baz setleri valans elektronları tanımlamak için iki baz fonksiyonu, "üçlü zeta" baz setleri ise üç baz fonksiyonu kullanırlar. Pople ve arkadaşları tarafından geliştirilen baz setleri iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gaussian fonksiyonlarının sayısıyla gösterilirler. Bundan dolayı "6-21G", altı primitif gaussiandan oluşan bir kısalmış gaussianlı bir iç kabuk atomik orbitali, iki primitiften oluşan bir kısalmış gaussianlı iç valans kabuğu ve bir primitifli bir dış valans kabuğunu tanımlar. Diğer split valans setleri 3-21G, 4-31G ve 6-311G setlerini içerir[26].

3.4.2. Polarize Baz Setleri

Baz setlerine, atom çekirdeğinden düzensiz yük değişmelerinin uzaklaşmasına ve böylece kimyasal bağın türünün düzeltmesine imkân tanıyan polarizasyon fonksiyonları eklenebilir. Polarizasyon fonksiyonları izole atom için gerekenlerden (örneğin, H ve He için p-tipi fonksiyonlar ve $Z > 2$ olan atomlar için d-tipi fonksiyonlar) başka yüksek açısal momentum kuantum sayılı orbitalleri tanımlarlar ve valans elektron kabuklarına eklenirler. Örneğin, 6-31G(d) baz seti her bir hidrojen harici atomun 6-31G tanımına altı d-tipi gaussian pirimitifi ekleyerek oluşturulur. Ağır atomlar için 6-31G(d,p), 6-31G(d) ye benzerdir ancak hidrojen ve helyum atomlarına bir p-tipi gaussian fonksiyon kümesi ekler. Hidrojenin köprü görevi gördüğü sistemlerde hidrojene p-orbitallerinin eklenmesi özellikle önemlidir[26].

3.4.3. Difüz Baz Setleri

Çekirdek merkezlerinden uzaklaştırılmış önemli elektron yoğunluğuna sahip türler (örneğin, anyonlar, ortaklanmamış elektron çiftleri ve uyarılmış haller) merkezden en uzaktaki zayıf bağlı elektronları hesaba katan difüz fonksiyonlarına ihtiyaç duyarlar. Difüz baz setleri elektron ilgileri, proton ilgileri, inversiyon bariyerleri ve anyonlardaki bağ açılarının hesaplamaları için önerilirler. Hidrojen harici atomlara ve p-tipi gaussian fonksiyonların eklenmesi bir artı işareti ile örneğin "3-21+G" seklinde gösterilir. Hem hidrojene hem de büyük atomlara difüz fonksiyonlarının eklenmesi ise bir çift artı ile gösterilir[26].

3.4.4.Yüksek Açısal Momentum Baz Setleri

Çoklu polarizasyon fonksiyonlarına sahip baz setleri artık pek çok sistem için pratiktir ve Hartree-Fock hesaplamaları için genelde gerekmemesine rağmen, elektron korelasyonu yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için kullanışlıdır. Yüksek açısal momentum baz setleri örnekleri olarak şunlar verilebilir:

- 6-31G(2d) – ağır atomlara 2 d-fonksiyonu eklenmektedir.
- 6-311G(2df, pd) – (311) valans fonksiyonları yanında, ağır atomlara iki d fonksiyonu ile bir f fonksiyonu ve hidrojene p ve d fonksiyonları eklenmektedir.
- 6-311G(3df, 2df, p) - Z > 11 olan atomlara üç d fonksiyonu ile bir f fonksiyonu, birinci sıra atomlarına (Li'den Ne'ye) iki d fonksiyonu ile bir f fonksiyonu ve hidrojenlere bir p fonksiyonu eklenmektedir.

Difüz fonksiyonlarına eklenen yüksek açısal momentum baz setleri mevcut en ayrıntılı baz setleridir. Enerjik moleküller karmaşık bir elektronik yapıya sahiptir. Bu nedenle, enerjik maddelerin en doğru ab-initio çalışmaları yüksek açısal momentum ve difüz atomik orbitalleriyle artırılmış uygun split valans baz setleriyle yapılmalıdır. Ancak, sonuçta baz setinin en uygun büyüklüğü, özellikle elektron korelasyonu yöntemleriyle kullanıldığında, molekülün büyüklüğüne, mevcut hesaplama kaynaklarının miktarına ve çalışmalar için ayrılan zamana bağlı olarak belirlenecektir[26].

3.5. Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, deneysel verilere (örneğin organik moleküllerin oluşum enerjileri ile yapılarına) uygun hale getirilmiş (örneğin molekül orbital seçimini sınırlayarak ya da sadece valans elektronlarını dikkate alarak) ab-initio tekniklerinin yaklaştırmalarını kullanarak hesaplama hızını artırırlar. Günümüze kadar, pek çok molekülün büyüklüğü bu yöntemleri ab-initio hesaplamalarının kapsamı dışına taşımıştır, bu yüzden teorik ön hazırlık çalışmalar yarı deneysel teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir[35,36]. Ancak, yarı deneysel yöntemler tipik organik ve biyolojik sistemler için ayarlanmıştır ve hidrojen bağı, kimyasal geçişler ya da nitratlanmış bileşikleri içeren durumlar için doğru olmama eğilimleri vardır . Çok yaygın yarı deneysel yöntemlerden bazıları elektron-elektron etkileşimlerini analiz edişlerine göre gruplandırılabilirler. Bunlardan biri, genişletilmiş Hückel yöntemi (EHM)'dir. Genişletilmiş Hückel hesaplamaları bütün elektron-elektron etkileşimlerini ihmal eder ve bu onları hesaplama yönünden hızlı yapar ancak çok doğru sonuçlar vermezler. Molekül orbitallerinin bağıl enerjileri ve şekilleri hakkında nitel bir tahmin sağlarlar. Genişletilmiş Hückel modelleri kimyasal gösterimler açısından iyidirler ve kimyasal reaktifliğin "sınır orbital" analizleri için uygulanabilmektedirler.

Diğer taraftan, diferansiyel örtüşmenin ihmal edilmesi (NDO) yöntemleri de bu grupta yer almaktadır. NDO modelleri elektron-elektron etkileşimlerinin hepsini değil ama bazılarını ihmal eder. Çeşitli yaklaştırmalarla Schrödinger denklemini çözmek için Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) yöntemi kullanılır[8].

BÖLÜM 4

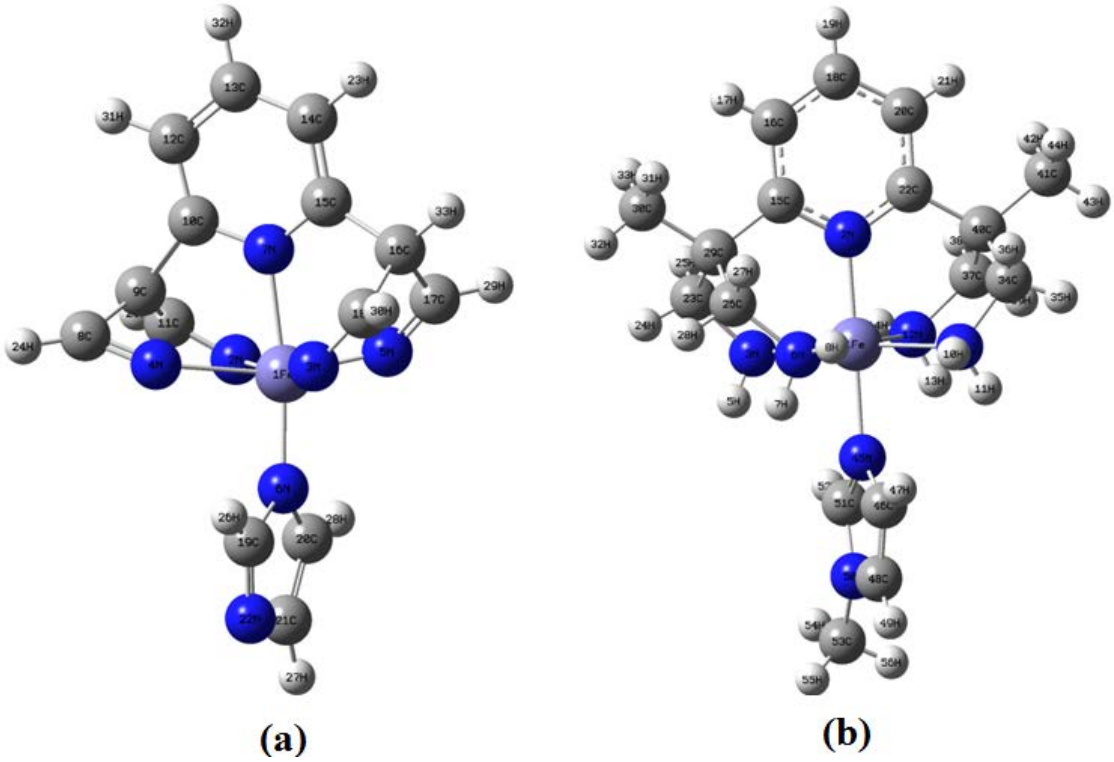
HESAPLAMALAR

4.1. [Fe(IMMe)(pyN$_4$)](OTf)$_2$ Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi

Bu kısımda yeni bir spin crossover türü olan bileşik [Fe(IMMe)(pyN$_4$)](OTf)$_2$] pyN4=2,6-Bis(1',3'-diamino-2'methyl-prop-2'yl) pyridine IMMe = N-methyl-imidazole, ve OTf = triflate incelenmiştir. Bu bileşik, LIESST etkisi ve tersinir süreç yoluyla tersinir optik anahtarlar gibi hareket eden bileşiklere örnektir. Simetri türü oktahedral simetriye yakındır ve d^6 taban durum konfigürasyonu LS singlettir. İlk uyarılmış durum ara spin durmu (IS) triplet ve sonraki uyarılmış durum HS quintettir. Bu spin durumları oktahedral Fe(II) komplekslerinin $^1A_{1g}$ ve $^5T_{2g}$ durumları ile benzerdir.

Kapalı formülü $[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$'dir. Bileşiğin bu yapısına kısaca 'Asıl K2' diyeceğiz. Bileşik sayısal modellemede kolaylık olması için biraz basitleştirilmiştir. Basitleşmiş bileşiğimiz $[Fe(IM)(pyN'4)]^2$ olarak adlandırılır. Burada IM =serbest ligand-metil imidazol(C3N2H4) ve pyN'4= 2,6-Bis(10,30-diamino-prop-20yl)piridin'dir. Bileşiğin kapalı formülü $[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$'dir. Bileşiğin bu yapısına da kısaca 'Model K2' diyeceğiz. Şekil-4.1'de K2 bileşiğinin asıl ve model yapısı gösterilmiştir.

K2 bileşiğinin literatürde verilen asıl ve model yapıları için optimizasyon ve frekans hesapları, farklı sıcaklık ve farklı spin çokluluğu için ayrı ayrı hesaplandı. Literatürde deneysel Fe-N bağ uzunlukları, iki eksenel Fe-N bağları için 1,99 Å civarında ve dört ekvatoral Fe-N bağları için de yaklaşık olarak 2,03 Å civarında verilmiştir[5].



Şekil 4.1:(a) Model K2 bileşiğinin ve (b) Asıl K2 bileşiğinin geometrik yapısı

4.1.1.Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi

Model K2 bileşiğinin DFT/ UB3LYP metodu ve 6-31G(d,p) baz setiyle hesaplanan geometrik yapısı Şekil 4.1(a)'da ve geometrik parametreleri Tablo 4.1'de verilmiştir. UB3LYP/6-31G(d,p) metoduyla hesaplanan Fe-N bağ uzunlukları deneysel sonuçlara yakın olarak bulunmuştur. Model K2 bileşiğinin S=3 spin çokluğunda bağ uzunlukları incelendiğinde, dört ekvotoral bağ uzunluklarının kısmen arttığı ve Fe-N(4) bağ uzunluğunun sıradışı değiştiği görülür. Eksenel iki Fe-N bağ uzunluğu ise literatürde verilen değere uymaktadır.

Tablo 4.1: Model K2 bileşiğinin S=1 spin çokluğu için bağ uzunlukları [Å] ve bağ açıları [°] (T=298K)

Bağlar	S=1	S=3	Bağ Açıları	S=1	S=3
Fe-N(2)	1,897	1,832	N(3)-Fe-N(5)	86,53	90,16
Fe-N(3)	1,963	1,869	N(6)-Fe-N(2)	94,92	93,02
Fe-N(4)	2,162	4,874	N(3)-Fe-N(6)	95,80	90,06
Fe-N(5)	1,754	1,882	N(2)-Fe-N(5)	101,35	130,73
Fe-N(6)	1,873	1,998	N(3)-Fe-N(4)	89,48	114,12
Fe-N(7)	2,065	2,093	N(7)-Fe-N(4)	77,57	48,84
			N(7)-Fe-N(5)	86,18	87,75

Model K2 bileşiğinin T=100K sıcaklığında S=1 spin çokluğu durumunda UB3LYP/6-311++G(d,p) metodu ve S=3 spin çokluğu durumunda UB3LYP/6-311G(d,p) metodu ile optimizasyon ve frekansını birlikte hesapladık. Model K2 bileşiğinin 100K sıcaklığındaki geometrik parametreleri Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiştir. Farklı metotlarda hesaplanmış Model K2 bileşiğinin Ekvatoral ve aksiyel Fe-N bağ uzunluklarının genelde arttığı görülmüştür. Fe-N(4) bağ uzunluğunun sıradışı değiştiği görülür.

Tablo 4.2: Model K2 bileşiğinin farklı metotlarda hesaplanan bağ uzunlukları [Å]

(T=100K)

Bağlar	Singlet	Triplet
Fe-N(2)	1,908	1,888
Fe-N(3)	1,974	1,919
Fe-N(4)	2,167	4,791
Fe-N(5)	1,760	1,919
Fe-N(6)	1,879	1,962
Fe-N(7)	2,066	2,133

Tablo 4.3: Model K2 bileşiğinin T=100K için farklı yöntemlerle hesaplanan bağ açıları [°]

Bağ açıları	Singlet	Triplet
N(3)-Fe-N(5)	86,40	90,40
N(6)-Fe-N(2)	94,79	91,09
N(3)-Fe-N(6)	95,79	91,08
N(2)-Fe-N(5)	101,67	121,01
N(3)-Fe-N(4)	89,35	111,77
N(7)-Fe-N(4)	77,46	50,11
N(7)-Fe-N(5)	86,18	87,71
N(5)-C(17)-C(16)	114,82	119,90
N(3)-C(18)-C(16)	121.65	119.70
C(15)-N(7)-C(10)	121.41	118.82
N(2)-C(11)-C(9)	110.38	126.37
N(4)-C(8)-C(9)	71.30	70.18
C(20)-N(6)-C(19)	104.69	104.74

Model K2 bileşiğinin S=1 spin çokluğunda T=298K sıcaklığı için UB3LYP/6-31G(d,p) metodu ve T=200K ve T=100K sıcaklıkları için UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile hesaplanan geometrik parametreleri Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'da verilmiştir. Bu sıcaklıklarda bileşiğin bağ uzunlukları ve bağ açıları pek değişmemiştir.

Tablo 4.4: Model K2 bileşiğinin T=100K ve T=200K için bağ uzunlukları [Å]

Bağlar	T=100K	T=200K	T=298K
Fe-N(2)	1,908	1,909	1,897
Fe-N(3)	1,974	1,974	1,963
Fe-N(4)	2,162	2,167	2,162
Fe-N(5)	1,759	1,760	1,754
Fe-N(6)	1,879	1,879	1,873
Fe-N(7)	2,065	2,066	2,065

Tablo 4.5: Model K2 bileşiğinin T=100K ve T=200K için bağ açıları [°]

Bağ açıları	T=100K	T=200K	T=298K
N(3)-Fe-N(5)	86.40	86.40	86,53
N(6)-Fe-N(2)	94.79	94.79	94,92
N(3)-Fe-N(6)	95.79	95.79	95,80
N(2)-Fe-N(5)	101.67	101.67	101,35
N(3)-Fe-N(4)	89.35	89.35	89,48
N(7)-Fe-N(4)	77.46	77.46	77.57
N(7)-Fe-N(5)	86.18	86.18	86,18
N(5)-C(17)-C(16)	114.82	114.82	114,67
N(3)-C(18)-C(16)	121.65	121.65	121,31
C(15)-N(7)-C(10)	121.41	121.41	121,43
N(2)-C(11)-C(9)	110.38	110.38	110,10
N(4)-C(8)-C(9)	71.30	71.30	71,46
C(20)-N(6)-C(19)	104.69	104.69	104,69

4.1.1.1. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Termokimyasal Hesaplamaları

Model K2 bileşiğinin termokimyasal enerjileri S=1 spin çokluğu için T=298K sıcaklığında UB3LYP/6-31G(d,p) metodu, T=200K ve T=100K sıcaklığında UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu, S=3 spin çokluğu için T=100K sıcaklığında UB3LYP/6-311 G(d,p) metodu ile hesaplanmıştır. Hesaplanan termokimyasal enerji sonuçları Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'te verilmiştir. Hesaplanan sonuçlar hartree (a.u) biriminde elde edilmiştir ve 27,2107 ile çarpılarak (eV) birimine çevrilmiştir.

Tablo 4.6: Model K2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda termokimyasal enerjileri (eV)

	T=100K		T=200K	T=298K	
	Singlet	Triplet	Singlet	Singlet	Triplet
Sıfır nokta enerjisi	-59489,093	-59489,974	-59489,086	-59481,035	-59483,261
Termal enerji	-59489,031	-59489,901	-59488,862	-59480,572	-59482,758
Termal ental-pi	-59489,022	-59489,892	-59488,845	-59480,546	-59482,732
Termal özgür enerjisi	-59489,378	-59490,283	-59489,785	-59482,221	-59484,577

Model K2 bileşiğinin HS ve LS durumu arasındaki Gibbs enerji farkı 298K sıcaklığında ΔG_{HL}=-19000,5 cm^{-1} ve 100K sıcaklığında ΔG_{HL}=-72978,2cm^{-1} olarak hesaplandı. $\gamma_{HS}(T) = \frac{1}{e^{\frac{\Delta G}{RT}}+1}$ formülünden yararlanılarak yüksek spin mol kesri 298K sıcaklığı için γ_{HS}=0,32 ve 100K sıcaklığı için γ_{HS}=0,29 bulundu. Burada İdeal gaz sabiti R= 82,06 $atm.cm^3.mol^{-1}.K^{-1}$ alınmıştır. Hesaplanan diğer termokimyasal enerjiler Tablo 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.7: Model K2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda hesaplanan termokimyasal enerjileri

	100K	298K
$\Delta E_{HL}^{ZPE}(cm^{-1})$	-7104,1276	-17947,4000
$\Delta E_{HL}(cm^{-1})$	-7017,8264	-17627,2000
$\Delta E_{HL}^{0}(cm^{-1})$	-14121,9540	-14121,9540
$\Delta G_{HL}(cm^{-1})$	-7298,2000	-19000,8000
$\Delta H_{HL}(cm^{-1})$	-7017,8264	-17627,2000
$\Delta S_{HL}(cm^{-1}/K)$	2,7987	4,6093
γ_{HS}	0,29	0,32

4.1.1.2. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Titreşim Özellikleri

Model K2 bileşiği için Gaussian 09W paket programında DFT / UB3LYP kullanılarak elde edilen titreşim modlarının gösterimi çizim programı yardımıyla yapılmıştır. Model K2 bileşiği 33 atomlu bir moleküldür ve (3N-6) titreşim hareket serbestliğine karşılık 93 titreşim frekansı elde edilmiştir. Model K2 bileşiği S=1 spin çokluğu için T=298K' de UB3LYP/6-31G(d,p) metodu, T=200K ve T=100K'da UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ve T=100K' da S=3 spin çokluğu için UB3LYP/6-311 G(d,p) metodu ile titreşim frekansları hesaplanmıştır. B3LYP ile hesaplanan titreşim frekans değerleri için 0.96 çarpanı kullanılmıştır [37].

Model K2 bileşiğinin T=298K ve T=100K sıcaklığında S=1 spin çokluğundan S=3 spin çokluğuna geçildiğinde titreşim modlarının 700-1400 cm^{-1} parmak izi bölgesinde genel olarak arttığı görülmektedir. Sıcaklık 298K den 200K değerine düştüğünde

titreşim modlarının genel olarak azaldığı görülmektedir. 200 K ve 100K sıcaklıklarında titreşim modlarında hiçbir değişim gözlenmemiştir. Bu değerler Tablo 4.9, Tablo 4.10 ve Tablo4.11' de verilmiştir.

Model K2 bileşiğinin 298K ve 100K sıcaklığında S=1 ve S=3 spin çokluğu durumlarında elde edilen titreşim frekanslarından C-H gerilme titreşimleri aralığının ve N=C gerilme titreşimleri aralığının literatürdeki değerlerle karşılaştırılması Tablo 4,8'de verilmiştir. Sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

200K sıcaklığındaki titreşim gerilimleri 100K sıcaklığındaki sonuçlar ile aynı bulunmuştur. Model K2 bileşiğinin T=100K ve T=200K için bağ uzunlukları değişiminin olmaması frekans hesaplarında da değişimin olmadığını desteklemektedir.

Tablo 4.8:Model K2 bileşiğinin bazı grup frekansları (cm^{-1})

Grup	T=298K		T=100K		Literatür
	S=1	S=3	S=1	S=3	
ν(C-H)	3025,63-3170,47	2985,47-3154,93	2938,00-3116,27	2899,80-3131,99	3000-2900
ν(N=C)	1443,56-2981,28	1636,36-2954,96	1400,85-1664,32	1345,52-1720,78	1650-1550

Tablo 4.9: Model K2 bileşiğinin T=298K sıcaklığı için titreşim frekans tablosu (cm^{-1})

Titreşim Türleri	S=1	S=3	Titreşim Türleri	S=1	S=3	Titreşim Türleri	S=1	S=3
Örgü titreşimi	372,93	372,11	δ(C-C-N)	746,29	-	ν_s(N-C)+ ρ(C-H)	1429,55	1385,80
Örgü titreşimi	398,53	378,85	γ(C-H)	762,35	737,75	ν_s(C-C)+ρ(C-H)	1490,55	1437,22
Örgü titreşimi	410,77	391,16	δ(C-C)	-	770,28	ν(N=C)	1552,09	1466,89
γ(C-H)	-	411,12	γ(C-H)	776,32	-	ν_{as}(C-C)+ ν_{as}(C-N)	1582,43	1535,26
t(N-C-H)	450,83	439,63	ν_s(N-C)	-	772,54	ν_s(C-C)	1645,87	1574,91
ν_{as}(Fe-N)	462,99	-	W(C-H)	789,16	-	ν(N=C)	1660,13	1636,36
γ(C-H)	467,88	453,11	ρ(C-H)	862,05	871,43	ν(N=C)	2981,28	2954,96
ν_s(Fe-N)	-	469,24	γ(C-H)	869,90	894,11	ν(C-H)	3025,63	2985,47
γ(C-H)	545,99	543,40	t(C-H)	882,91	900,78	ν(C-H)	3170,47	3154,93
ρ(C-H)	564,69	-	δ_s(N-C-N)	-	903,81			
W(C-H)	-	552,78	W(C-H)	903,01	917,76			
ν_s(Fe-N)	637,73	585,99	t(C-H)	911,11	921,04			
γ(C-H)	-	629,25	ν_s(Fe-N)	988,95	971,35			
γ(C-C)	658,21	-	γ(C-H)	997,08	993,25			
δ(C-C)	714,97	680,43	δ_s(CH-CH)	1052,60	1019,86			
γ(C-C)	-	693,46	ν_s(C-N)+ρ(C-H)	1123,94	1053,47			

Tablo 4.10: Model K2 bileşiğinin S=1 spin çokluğu için titreşim frekans tablosu (cm^{-1})

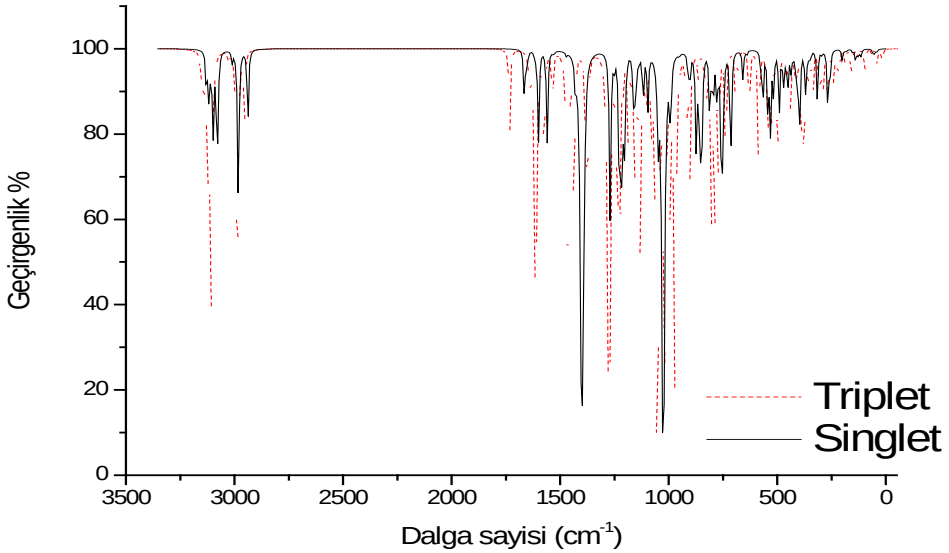
Titreşim Türleri	T=298K	T=200K	T=100K	Titreşim Türleri	T=298K	T=200K	T=100K	Titreşim Türleri	T=298K	T=200K	T=100K
Örgü titreşimi	372,93	370,48	370,35	γ(C-H)	794,38	792,61	792,71	ρ(C-H)	1207,60	1192,71	1192,69
Örgü titreşimi	398,53	375,23	375,05	ρ(C-H)	862,05	855,09	854,99	γ(C-H)	1222,00	1203,08	1203,05
Örgü titreşimi	410,77	398,78	398,85	γ(C-H)	869,90	863,54	863,51	ρ(C-H)	1266,13	1226,58	1226,61
t(N-C-H)	424,93	412,14	412,15	t(C-H)	882,91	873,17	873,15	ν_s(C-C)+ ρ(C-H)	1284,31	1250,57	1251,00
ν_{as}(Fe-N)	462,99	452,46	452,45	γ(C-H)	898,14	881,62	881,64	ρ(C-H)	1313,43	1270,28	1270,28
γ(C-H)	467,88	467,02	467,00	W(C-H)	903,01	902,20	902,19	ν_{as}(N-C)+ ρ(C-H)	1401,76	1287,78	1287,65
t(N-CH)	528,19	517,32	517,00	t(C-H)	911,11	906,47	906,50	ν_s(N-C)+ ρ(C-H)	1429,55	1389,38	1389,42
ρ(C-H)	579,51	564,37	565,56	γ(C-H)	953,17	915,48	915,49	ν(N=C)	1443,56	1400,85	1400,85
ν_s(Fe-N)	637,73	574,22	574,25	ν_s(Fe-N)	988,95	951,61	951,61	νs(C-C)+ρ(C-H)	1490,55	1429,06	1428,91
γ(C-C)	658,21	640,63	640,56	γ(C-H)	997,08	990,91	990,85	νas(C-C)+ νas(C-N)	1582,43	1529,27	1529,27
δ(C-C),	714,97	658,45	658,48	γ(C-H)	1036,43	997,20	997,09	νs(C-C)	1645,87	1559,77	1559,85
δ(C-C-N)	746,29	714,85	714,74	δ_s(CH-CH)	1052,60	1025,21	1025,19	ν(N=C)	1660,13	1600,27	1600,28
γ(C-H)	776,32	760,08	760,05	ρ(C-H)	1064,16	1048,52	1048,52	ν(N=C)	2981,28	1664,33	1664,32
W(C-H)	789,16	776,29	776,46	ρ(C-H) + ν_s(C-N)	1104,60	1057,79	1057,79	ν(C-H)	3025,63	2937,97	2938,00
								ν(C-H)	3170,47	3116,26	3116,27

Tablo 4.11: Model K2 bileşiğinin T=100K için S=1 ve S=3 spin çokluğunun titreşim frekansının karşılaştırılması (cm^{-1})

Titreşim Türleri	S=1	S=3	Titreşim Türleri	S=1	S=3	Titreşim Türleri	S=1	S=3
Örgü titreşimi	370,35	337,99	ρ(C-H)	-	798,26	ρ(C-H)	1057,79	-
Örgü titreşimi	375,05	349,19	γ(C-H)	798,41	806,53	ρ(C-H)+ νs(C-N)	1095,73	1117,85
Örgü titreşimi	398,85	354,41	ν (C-C)	-	814,75	ρ(C-H)	1117,90	1096,14
t(N-C-H)	412,15	364,52	γ(C-H)	811,75	819,70	W(C-H)	-	1197,49
γ(C-H)	-	404,79	δ(C-N-C)	-	850,40	γ(C-H)	1203,05	-
ν_{as}(Fe-N)	452,45	409,38	γ(C-H)	863,51	884,95	ρ(C-H)	1270,28	1265,84
ρ(C-H)	-	421,98	t(C-H)	873,15	865,80	νas(N-C)+ ρ(C-H)	1287,65	1281,45
γ(C-H)	471,79	452,18	γ(C-H)	881,64	890,16	νs(N-C)+ ρ(C-H)	1389,42	-
t(N-CH)	491,15	484,02	W(C-H)	902,19	914,64	ν(N=C)	1400,85	1345,52
γ(C-H)	532,01	530,06	t(C-H)	906,50	896,78	νs(N-C)+ ρ(C-H)	-	1379,46
ρ(C-H)	543,82	543,97	γ(C-H)	915,49	920,63	νs(C-C)+ρ(C-H)	1428,91	1428,28
ν_s(Fe-N)	574,25	570,62	ν_s(Fe-N)	951,61	945,48	ν(N=C)	1470,63	1448,52
γ(C-C)	640,56	620,80	γ(C-H)	990,85	-	νas(C-C), νas(C-N)	1529,27	1523,23
δ(C-C)	658,48	676,07	ν_s(Fe-N)+δ_s(C-C-C)	-	970,90	νs(C-C)	1559,85	1563,35
δ(C-N-C)	714,74	-	γ(C-H)	997,09	1000,38	ν(N=C)	1600,28	1596,40
γ(C-H)	779,77	740,79	δ_s(CH-CH)	1025,19	1023,55	ν(N=C)	1664,32	1720,78
W(C-H)	776,46	745,40	ρ(C-H)	1048,52	-	ν(C-H)	2938,00	2899,80
δ(C-C)	-	760,45	ν_{as}(C-C)	-	1046,47	ν(C-H)	3128,81	3131,99
ν (N-C)	-	789,68	ν_s(C-C)	-	1068,48			

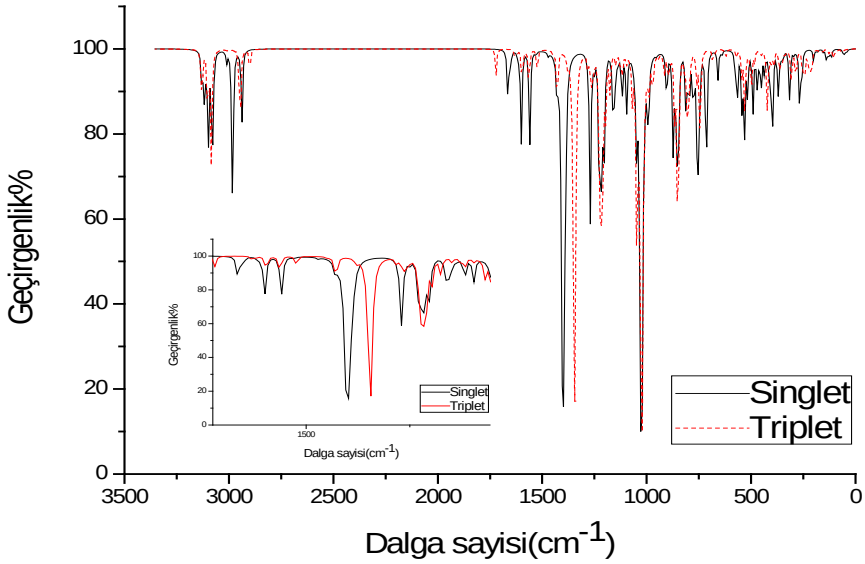
4.1.1.3. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin IR Spektrumları

Model K2 bileşiğinin 3500-0 cm^{-1} aralığındaki infrared titreşim spektrumları Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' de verilmiştir. Model K2 bileşiğinin T=298K sıcaklığında S=1 spin çokluğu için en büyük absorbsiyon piki 559,2766 değerindedir ve ν(C-C)=1036,43 cm^{-1} titreşim moduna karşılık gelir. S=3 spin çokluğu için ise absorbsiyon piki 206,73 değerindedir ve ν(C-C)=1053,47 cm^{-1} titreşim moduna karşılık gelir.

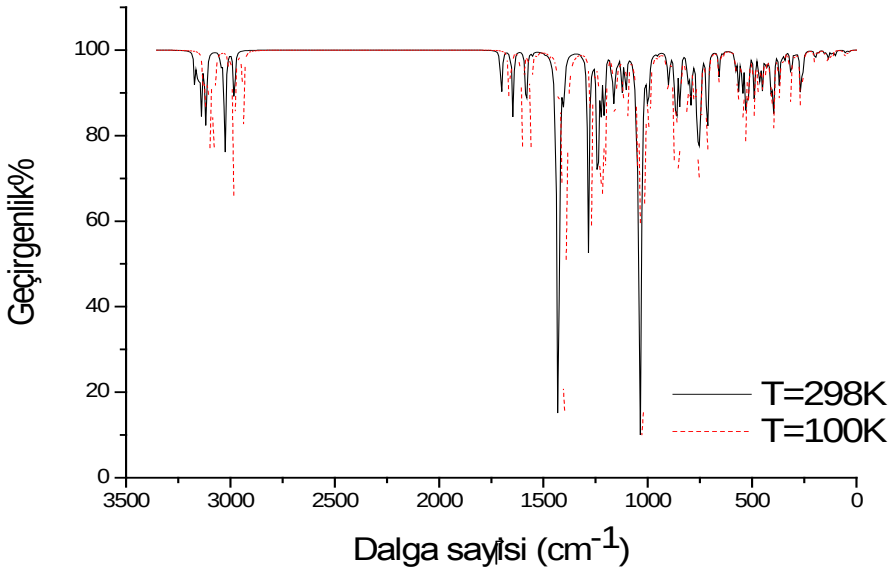


Şekil 4.2: Model K2 bileşiğinin T=298K sıcaklığında S=1 ve S=3 spin çokluğu için IR spektrumu

Model K2 bileşiğinin T=100K sıcaklığında S=1 spin çokluğu için en büyük absorbsiyon piklerinden biri 486,23 değerindedir ve ν(N=C)= 1400,8512 cm^{-1} titreşim moduna karşılık gelir. S=3 spin çokluğu için ise bu absorbsiyon piki 559,28 değerindedir ve ν(N=C)= 1345,52cm^{-1} titreşim moduna karşılık gelir. Şekil 4.3 incelendiğinde bu absorbsiyon pikindeki kayma açıkça görülür.



Şekil 4.3: Model K2 bileşiğinin T=100K sıcaklığında S=1 ve S=3 spin çokluğu için IR spektrumu

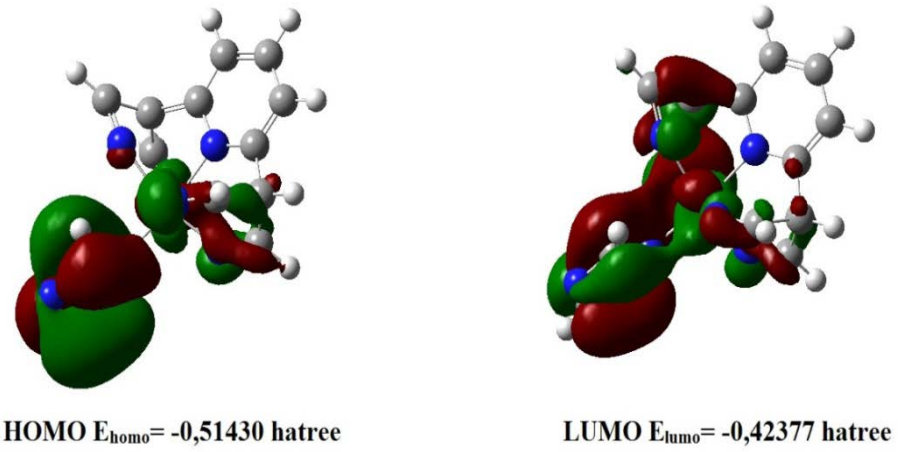


Şekil 4.4: Model K2 bileşiğinin S=1 spin çokluğu için T=100K ve T=298K sıcaklığında IR spektrumu

4.1.1.4. Model K2 ($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin HOMO-LUMO Enerjileri

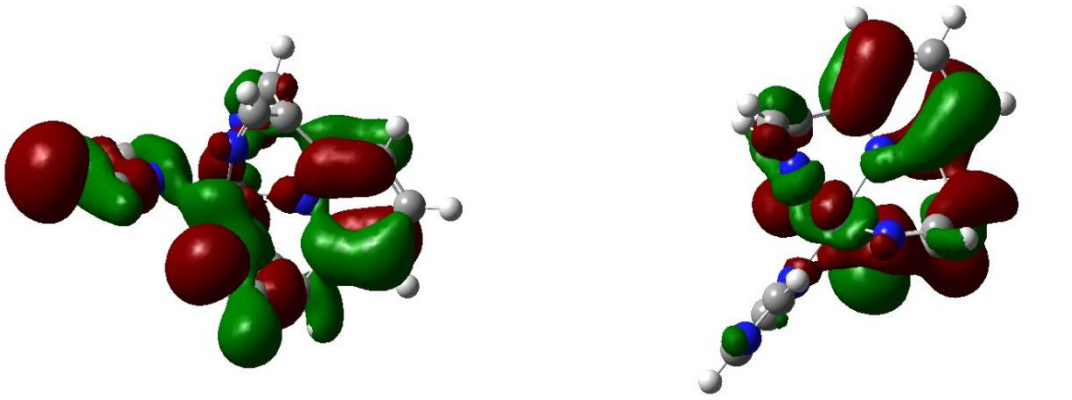
Model K2 bileşiğinin UB3LYP metodu 6-311++G(d,p), 6-11+G(d,p) ve 6-11G(d,p), baz setleri kullanılarak en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve en düşük moleküler orbital (LUMO) enerji değerleri hesaplanmıştır. Enerji sonuçları hatree atomik biriminden eV birimine çevirmek için 27,2107 ile çarpıldı.

UB3LYP/6-11G (d,p) metodu ile hesaplanan bileşiğin S=1 ve S=3 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'te verilmiştir. Burada S=1 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,51430 hatree =-13,9945eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,42377hatree= -11,5311 eV bulunur. S=1 için ΔE= 0,09053 hatree= 2,463385 eV olarak hesaplandı. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde IM(metil imidazol), LUMO orbitallerinde ise IM ve Fe atomu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



Şekil 4.5: Model K2 bileşiğinin S=1 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri

S=3 için E_{homo}=-0,53232 hatree=-14,4848 eV ve E_{lumo}=-0,52003 hatree= -14,1504 eV bulunur. S=3 için ΔE= 0,01229 hatree =0,33442 eV olarak hesaplandı. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde IM, Fe atomu ve pyN'_4, LUMO orbitallerinde ise pyN'_4 üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.

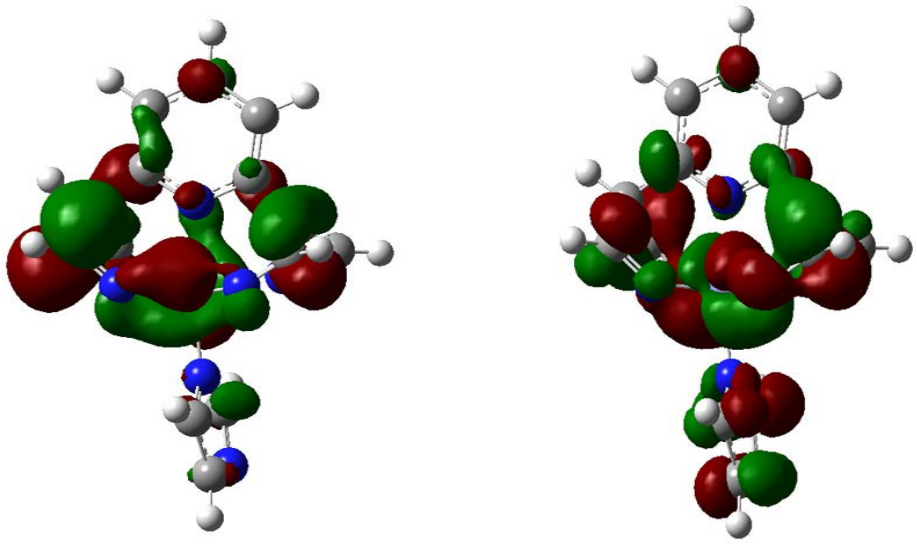


HOMO E_{homo}= -0,53232 hatree

LUMO E_{lumo}= -0,52003 hatree

Şekil 4.6: Model K2 bileşiğinin S=3 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri

UB3LYP/6-11G++(d,p) metodu ile hesaplanan bileşiğin S=1 spin çokluğu ve T=100K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.7'te verilmiştir. Burada S=1 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,25009 hatree =-6,80512 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,24149 hatree= -6,57111 eV bulunur. S=1 için $\Delta E=E_{lumo}- E_{homo}$= 0,0086 hatree= 0,234012 eV olarak hesaplandı. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde 10,30-diamino-prop-20yl ve Fe atomunda, LUMO orbitallerinde de 10,30-diamino-prop-20yl ve Fe atomunda yoğunlaştığı görülmektedir.

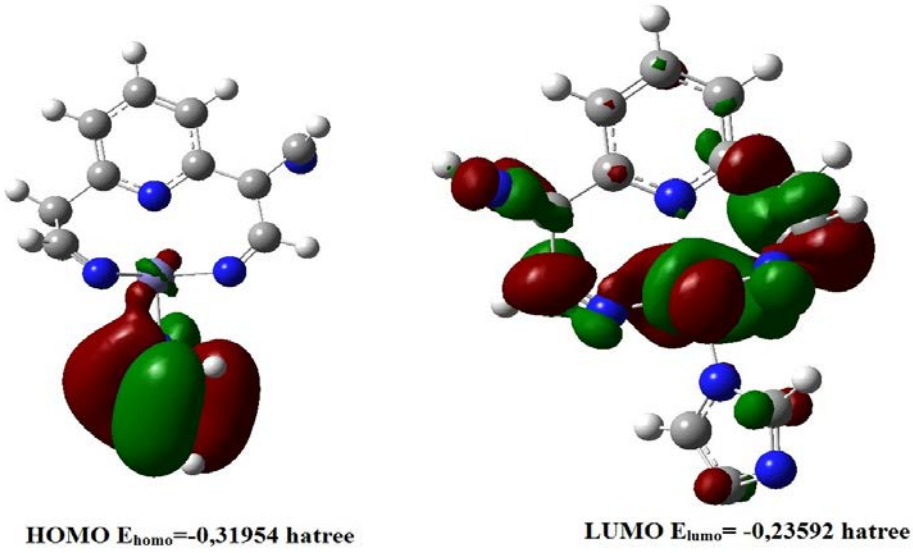


HOMO E_{homo}=-0,25009 hatree

LUMO E_{lumo}=-0,24149 hatree

Şekil 4.7: Model K2 bileşiğinin S=1 spin çokluğu ve T=100K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri

UB3LYP/6-11G (d,p) metodu ile hesaplanan bileşiğin S=3 spin çokluğu ve T=100K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.8'te verilmiştir. Burada S=3 için HOMO enerjisi E_{homo}-0,31954 hatree =-8,69491 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,23592 hatree= -6,41955 eV bulunur. S=3 için ΔE = 0,08362 hatree= 2,275359 eV olarak hesaplandı. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde IM, LUMO orbitallerinde ise Fe ve 10,30-diamino-prop-20yl üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



Şekil 4.8: Model K2 bileşiğinin S=3 spin çokluğu ve T=100K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri

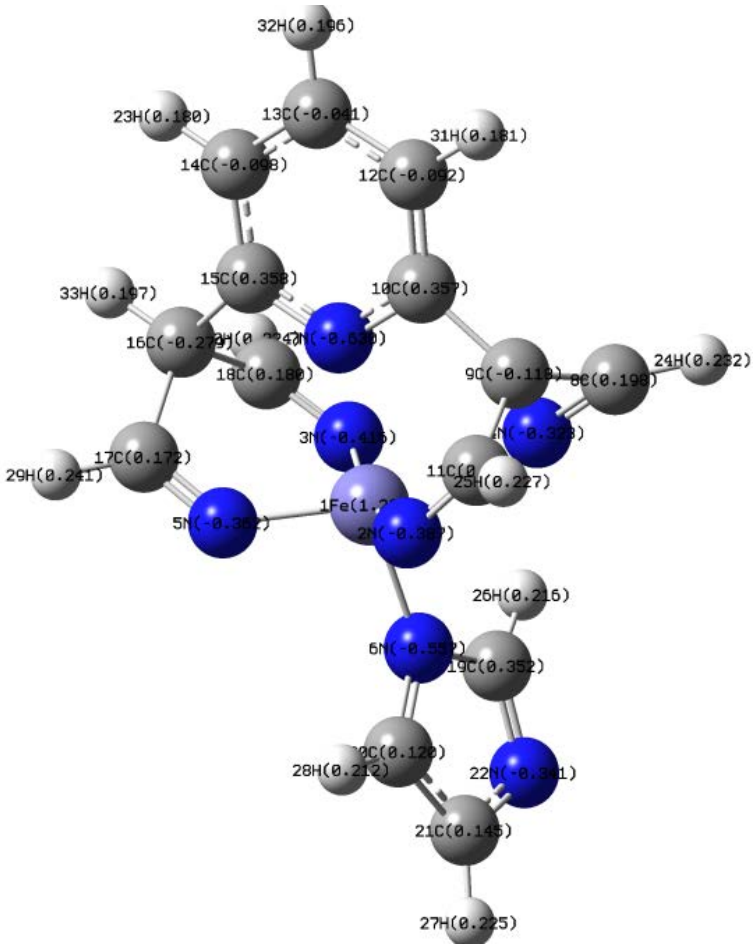
Tablo 4.12: Model K2 bileşiğinin hesaplanan elektronik yapı parametreleri

	T=298K		T=100K		T=200K
	S=1	S=3	S=1	S=3	S=1
E_{homo}(eV)	-13,9945	-14,4848	-6,8051	-8,6949	-6,8051
E_{lumo}(eV)	-11,5311	-14,1504	-6,5711	-6,4196	-6,5711
ΔE(eV)	2,4634	0,3344	0,2340	2,2754	0,2340
I(eV)	13,9945	14,4848	6,8051	8,6949	6,8051
A(eV)	11,5311	14,1504	6,5711	6,4196	6,5711
χ(eV)	12,7628	14,3176	6,6881	7,5573	6,6881
η(eV)	1,2317	0,1672	0,1170	1,1377	0,1170
S (eV^{-1})	0,4060	2,9903	4,2733	0,4395	4,2733

Tablo 4.12 incelendiğinde T=298K sıcaklığında S=1 spin çokluğunun ΔE enerji farkı S=3 spin çokluğuna göre daha büyük, χ elektronegatifliği (yani elektron çekme gücü) daha küçük**,** η kimyasal sertliği (yük transferinin engellenmesinin ölçüsü) daha büyüktür. Bunlar göz önüne alındığında S=1 spin çokluğundan S=3'e doğru geçiş görülebilir. T=100K içinde aynı parametreler göz önüne alınırsa S=1 spin çokluğundan S=3'e doğru geçiş görülebilir.

4.1.1.5. Model K2($[FeC_{14}H_{25}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Mulliken Yük Değerleri

Model K2 bileşiğinin mulliken yük değerleri S=1 spin çokluğu için T=298K' de UB3LYP/6-31G(d,p) metodu, T=200K ve T=100K'da UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ve T=100K' da S=3 spin çokluğu için UB3LYP/6-311 G(d,p) metodu ile hesaplandı. Hesaplan mulliken yük değerleri Şekil 4.9 ve Tablo 4.13'te verilmiştir. Model K2 bileşiğinin toplam yükü 2 olduğundan mulliken yüklerinin toplamı 2'dir.



Şekil 4.9: Model K2 bileşiğinin T=298K sıcaklığında S=1 spin çokluğu için atomlar üzerindeki kısmi yükler

Tablo 4.13: Model K2 bileşiğinin T=100K, T=200K ve T=298K için atomlar üzerindeki kısmi yükler

Atom	T=100K		T=200K	T=298K	
	Singlet	Triplet	Singlet	Singlet	Triplet
Fe	-1,863	1,455	-1,863	1,239	1,276
N(2)	-0,010	-0,488	-0,010	-0,387	-0,500
N(3)	0,004	-0,442	0,004	-0,416	-0,452
N(4)	0,021	-0,057	0,021	-0,323	-0,206
N(5)	0,104	-0,396	0,104	-0,362	-0,408
N(6)	0,464	-0,541	0,464	-0,557	-0,574
N(7)	0,921	-0,698	0,921	-0,630	-0,759

4.1.2.Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi

Asıl K2 bileşiğinin geometrik parametreleri S=2 spin çokluğunda T=250K ve T=100K sıcaklığında DFT/ B3LYP metodu ve 6-31G baz setiyle hesaplanmıştır. Bu sıcaklıklarda bileşiğin ekvotoral ve aksiyel Fe-N bağ uzunlukları değişmemiştir. T=340K sıcaklığında bileşiğin geometrik parametreleri S=2 ve S=4 spin çokluğu DFT/ B3LYP metodu ve 6-311+G(d,p) baz setiyle hesaplanmıştır. Asıl K2 bileşiğinin geometrik parametreleri Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'da verilmiştir. Tablo 4.14 incelendiğinde, 100K ve 250K sıcaklıklarında bileşiğin bağ uzunluklarında artış gözlenmezken 250K ve 340K sıcaklıkları arasında bağ uzunluklarında artış görülmüştür.

Tablo 4.14: Asıl K2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda hesaplanan bağ uzunlukları [Å]

Bağlar		T=100K	T=250K	T=340K	
		S=2	S=2	S=2	S=4
Ekvatoral	Fe-N(2)	2,000	2,000	2,018	2,135
	Fe-N(3)	2,092	2,092	2,094	2,079
	Fe-N(6)	2,046	2,046	2,052	2,259
	Fe-N(9)	1,819	1,819	1,827	1,808
Aksiyel	Fe-N(11)	2,044	2,044	2,046	2,243
	Fe-N(44)	2,043	2,043	2,064	2,087

Tablo 4.15: Asıl K2 bileşiğinin farklı sıcaklıklarda hesaplanan bağ açıları [°]

Bağ Açıları	T=250K	T=100K	T=340K	
	S=2	S=2	S=2	S=4
N(3)-Fe-N(6)	87,415	87,415	86,756	83,423
N(9)-Fe-N(11)	88,064	88,064	87,519	90,454
N(3)-Fe-N(11)	92,285	92,284	92,719	91,577
N(6)-Fe-N(9)	92,311	92,312	93,075	95,307
N(2)-Fe-N(44)	176,746	176,746	176,814	176,285
C(14)-N(2)-C(21)	120,197	120,197	120,165	120,383

4.1.2.1.Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Termokimyasal Hesaplamaları

Asıl K2 bileşiğinin termokimyasal enerjileri S=2 spin çokluğunda T=250K ve T=100K sıcaklığında DFT/ B3LYP metodu ve 6-31G baz setiyle, T=340K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu DFT/ B3LYP metodu ve 6-311+G(d,p) baz setiyle hesaplanmıştır. Hesaplan termokimyasal enerji sonuçları Tablo 4.16 ve Tablo 4.17'te verilmiştir. Hesaplanan sonuçlar hatree (a.u) biriminde elde edilmiştir. Sonuçlar 27,2107 ile çarpılarak eV birimine çevrildi.

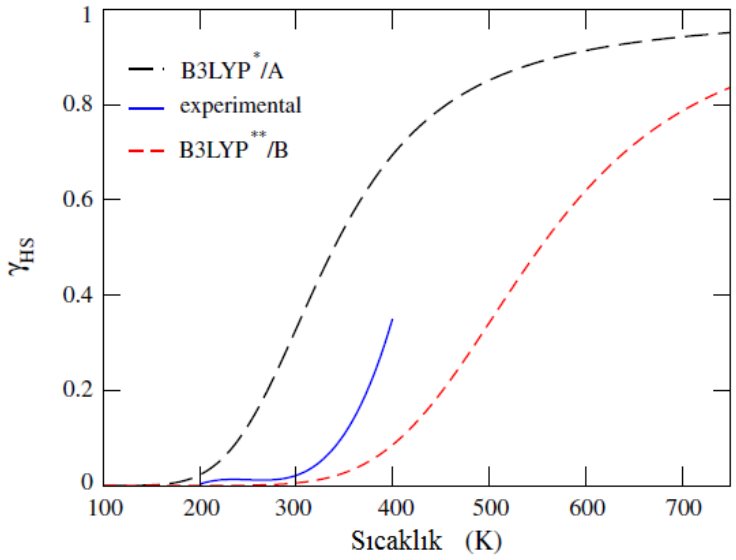
Tablo 4.16: Asıl K2 bileşiğinin termokimyasal enerjileri (eV)

	100K	T=250K	T=340K	
	S=2	S=2	S=2	S=4
Sıfır noktası enerjisi(eV)	-62900,0562	-62900,0562	-62918,1251	-62909,8302
Termal enerji (eV)	-62899,9745	-62899,5907	-62917,2622	-62908,9394
Termal entalpi (eV)	-62899,9659	-62899,5691	-62917,2329	-62908,9101
Termal özgür enerjisi(eV)	-62900,3682	-62901,1459	-62919,8609	-62911,6418

Asıl K2 bileşiğinin HS ve LS durumu arasındaki Gibbs enerji farkı 340K sıcaklığında ΔG_{HL}=66291,27 cm^{-1} olarak hesaplanır. $\gamma_{HS}(T) = \frac{1}{e^{\frac{\Delta G}{RT}}+1}$ formülünden yararlanarak mol kesri γ_{HS}=0,50 bulunur. Burada İdeal gaz sabiti R= 82,06 $atm.cm^3.mol^{-1}.K^{-1}$ alınmıştır.

Tablo 4.17: Asıl K2 bileşiğinin termokimyasal enerjileri (T=340K)

Termokimyasal Enerji Farkları			
$\Delta E_{HL}^{ZPE}(cm^{-1})$	66902,27	$\Delta G_{HL}(cm^{-1})$	66291,27
ΔE_{HL} (cm^{-1})	67127,22	$\Delta H_{HL}(cm^{-1})$	67127,44
ΔE_{HL}^{0} (cm^{-1})	134.0295	$\Delta S_{HL}(cm^{-1}/K)$	0,002459
γ_{HS}	0,50		



Şekil 4.10:K2 bileşiğinin deneysel ve teorik B3LYP*/A ile B3LYP**/B baz setiyle hesaplanan HS mol kesri grafiği

Şekil 4.10' den görüldüğü gibi deneysel γ_{HS} mol kesri 300K sıcaklığından sonra artmaktadır. Asıl K2 bileşiği için yaptığımız hesaplardan 340K sıcaklığının kritik sıcaklık olduğu söylenebilir[5].

4.1.2.2. Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Titreşim Özellikleri

Asıl K2 bileşiği Gaussian 09W paket programında DFT / B3LYP kullanılarak elde edilen titreşim modlarının gösterimi çizim programı yardımıyla yapılmıştır. Asıl K2 bileşiği 55 atomlu bir moleküldür ve (3N-6) titreşim hareket serbestliğine karşılık 159 titreşim frekansı elde edilmiştir. Asıl K2 bileşiği S=2 spin çokluğunda T=250K ve T=100K sıcaklığında DFT/ B3LYP metodu ve 6-31G baz setiyle, T=340K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu DFT/ B3LYP metodu ve 6-311+G(d,p) baz setiyle frekans hesaplaması yapılarak titreşim frekansları incelenmiştir. Hesaplanan titreşim frekans değerleri için 0.96 çarpanı kullanılmıştır [37].

Literatürde IR (KBr disc): 3319vs, 3195s, 3124m, 3082w, 2979s, 2936s, 2876w, 2317w, 1631s, 1610s, 1579m, 1569m, 1541s, 1528w, 1473vs, 1423s, 1397vs, 1224vs, 1164vs, 1094vs, 1028vs, 936w, 834m, 816s, 789w, 769s, 757s, 743s, 692m, 680s, 635vs, 619vs, 573vs, 519vs, 469w, 415w cm^{-1} olarak verilmiştir.[5]

Asıl K2 bileşiğinin 340K sıcaklığında parmak izi bölgesinde (700-1400cm^{-1}) titreşim modları incelendiğinde, S=4 spin çokluğunun titreşim modları S=2 spin çokluğu titreşim modlarına göre genel olarak azaldığı görülmektedir. 340K sıcaklığından 250K sıcaklığına gidildiğinde parmak izi bölgesinde titreşim modları genel olarak artarken 250K ve 100K sıcaklıkları arasında titreşim modlarında değişim görülmemiştir. Bu değerler Tablo 4.19 ve Tablo4.20' de verilmiştir.

Asıl K2 bileşiğinin 340K ve 250K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu durumlarında elde edilen titreşim frekanslarından C-H gerilme titreşimleri aralığının, N-H gerilme titreşimleri aralığının, $N-H_2$ bükülme aralığının ve $C-H_3$ bükülme aralığının literatürdeki değerlerle karşılaştırılması Tablo 4.18'de verilmiştir. Sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

250K sıcaklığındaki titreşim gerilimleri 100K sıcaklığındaki sonuçlar ile aynı bulunmuştur. Asıl K2 bileşiğinin T=100K ve T=250K için bağ uzunlukları değişiminin olmaması frekans hesaplarında da değişimin olmadığını desteklemektedir.

Tablo 4.18:Asıl K2 bileşiğinin bazı grup frakansları (cm^{-1})

Grup	T=340K		T=250K	Literatür
	S=2	S=4	S=2	
ν(C-H)	2855,02-3145,32	2878,56-3166,29	2874,07-3202,46	3000-2900
ν(N-H)	3335,00-3398,29	3339,40-3424,41	3314,03-3405,30	3700-3100
$\delta(N-H_2)$	1587,01	1584,29	1639,24-1665,73	1600-1540
$\delta(C-H_3)$	1398,85	1388,81	1403,96-1423,75	1450-1375

Tablo 4.19: Asıl K2 bileşiğinin S=2 spin çokluğu için titreşim frekans tablosu (cm^{-1})

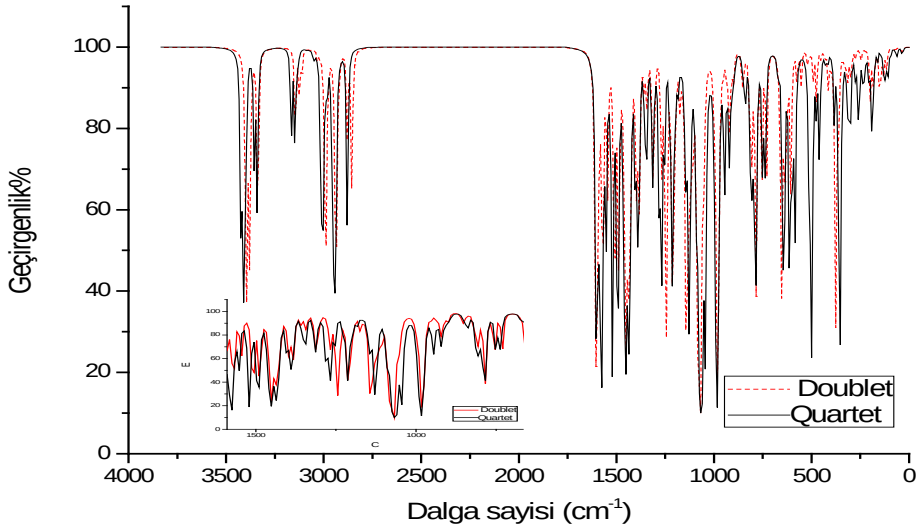
Titreşim Türleri	T=250K	T=100	Titreşim Türleri	T=250K	T=100	Titreşim Türleri	T=250K	T=100
Örgü titreşimi	36,53	36,53	γ(C-H)	882,50	882,50	W(CH_2)	1369,51	1369,51
Örgü titreşimi	371,77	371,77	γ(C-H)	940,75	940,75	W(CH_2)	1378,98	1378,98
γ(C-H)	393,88	393,88	δ_s(C-N-C)+ δ_s(C-C)	941,65	941,65	ρ(C-H)	1397,01	1397,01
γ(C-H)	406,33	406,33	ρ(C-H)	949,89	949,89	δ (CH_3)	1403,96	1403,96
ν_s(N-C)	423,18	423,18	γ(C-H)	964,54	964,55	δ (CH_3)	1423,75	1423,75
ρ(N-H)	433,10	433,11	ρ(C-H)	990,40	990,40	ρ(C-H)	1425,19	1425,19
ρ(C-H)	443,62	443,62	ν_s(Fe-N)+ δ_s(C-C)	1007,26	1007,26	ρ(C-H)	1461,82	1461,82
γ(C-H)	468,76	468,76	δ_s(C-N-C)+ρ(C-H)	1008,63	1008,63	δ(C-H-C)	1465,84	1465,84
γ(C-H)	534,53	534,52	γ(C-H)	1020,93	1020,93	δ(C-H-C)	1494,94	1494,94
ρ(N-H)	584,62	584,62	ν_s(N-C)+ ρ(C-H)	1057,81	1057,81	ν_s(C-C)+ δ(C-H-C)	1517,28	1517,28
ρ(N-H)	605,84	605,84	ν_s(C-C)+ ν_s(N-C)	1062,82	1062,82	ν_{as}(C-C)	1556,59	1556,59
t(N-C)	625,46	625,46	W(CH_2)	1067,09	1067,09	ν_s(C-C)	1585,85	1585,85
ρ(N-H)	640,81	640,81	ν_s(C-C)+ ν_s(N-C)	1079,40	1079,40	δ(NH_2)	1639,24	1639,24
ν_s(N-C)	646,12	646,13	ρ(C-H)	1085,75	1085,75	δ(NH_2)	1665,73	1665,73
ρ(N-H)	650,13	650,13	ρ(C-H)	1107,96	1107,96	ν_s(C-H)	2874,07	2874,07
W(N-C)	665,08	665,08	W(NH_2)	1112,35	1112,36	ν_{as}(C-H)	2906,21	2906,21
γ(C-H)	677,86	677,86	t(CH_2)	1126,18	1126,18	ν_s(C-H)	2940,82	2940,82
δ_s(C-C)	692,88	692,88	ρ(C-H)	1134,60	1134,60	ν_s(C-H)	2966,83	2966,83
ρ(N-H)	699,66	699,66	ρ(C-H)	1139,59	1139,59	ν_{as}(C-H)	3004,95	3004,95
ρ(N-H)	723,23	723,23	W(NH_2)	1166,29	1166,29	ν_{as}(C-H)	3064,60	3064,60
t(C-H)	748,83	748,83	ρ(C-H)+ W(NH_2)	1180,38	1180,38	ν(C-H)	3107,86	3107,86
γ(C-H)	769,95	769,95	t(CH_2)+W(NH_2)	1192,07	1192,07	ν(C-H)	3202,46	3202,46
ρ(C-H)	777,92	777,91	t(CH_2)	1199,26	1199,27	ν_s(NH_2)	3314,03	3314,03
W(C-H)	790,43	790,43	ρ(C-H)	1213,62	1211,03	ν_s(N-H)	3371,29	3371,30
γ(C-H)	824,19	824,19	ρ(C-H)	1304,64	1304,64	ν_{as}(NH_2)	3394,67	3394,67
γ(C-H)	833,67	833,67	t(CH_2)	1322,72	1322,72	ν_{as}(NH_2)	3405,30	3405,30
ρ(C-H)	853,24	853,24	t(CH_2)	1342,96	1342,96			
ρ(C-H)	874,37	874,37	ν_s(N-C)	1344,71	1344,71			

Tablo 4.20: Asıl K2 bileşiğinin T=340K sıcaklığı için titreşim frekans tablosu (cm^{-1})

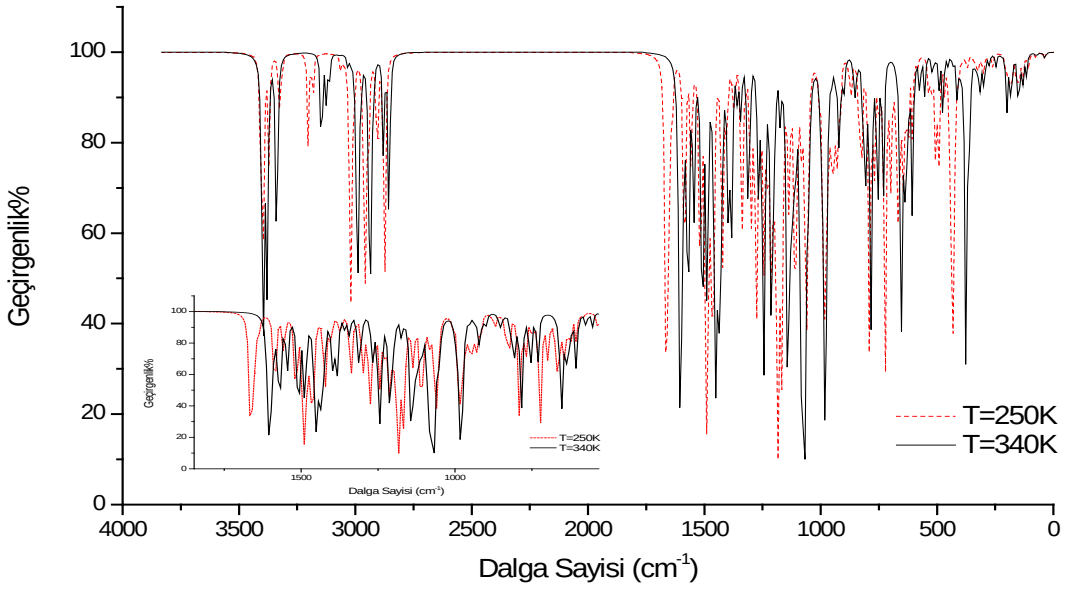
Titreşim Türleri	S=2	S=4	Titreşim Türleri	S=2	S=4	Titreşim Türleri	S=2	S=4
Örgü titreşimi	35,3472	28,9344	γ(C-H)	994,8576	993,3216	ν_{as}(N-C)+W(CH_2)		1349,059
Örgü titreşimi	361,536	353,7312	γ(C-H)	997,6032	994,704	W(CH_2)	1353,571	1350
ρ(N-H)	375,264	357,1776	δ_s(C-N-C)	1003,382	1001,616	δ (CH_3)	1381,267	1382,006
δ_s(C-C-C)	397,0176	381,5232	ν_s(N-C)+ ρ(C-H)	1048,723		W(C-H)		1389,946
ρ(Fe-N)	432,4032		W(NH_2)		1044,816	δ (CH_3)	1398,845	1388,813
γ(C-H)	491,6256	474,8448	ν_s(C-C)+ ν_s(N-C)	1050,701		δ(C-H-C)	1456,368	1462,762
ρ (C-H)	511,6704	499,0944	ν_s(C-C)		1048,646	ν_s(N-C)+ δ(C-H-C)	1487,635	1493,424
ν_s(C-C)		506,2752	W(CH_2)	1056,288	1051,747	ν_s(C-C)+ δ(C-H-C)	1508,947	1520,323
ρ(N-H)	552,7104	508,3776	ν_s(C-C)	1065,792	1059,254	ν_{as}(C-C)	1545,542	1553,405
ν_s(C-C)		596,4384	ρ(C-H)	1069,104	1063,152	ν_s(C-C)	1570,224	1573,421
ρ(N-H)	632,6016	613,7184	ν_s(N-C)+ ρ(C-H)		1075,738	δ(NH_2)	1587,014	1584,288
ν_s(N-C)	640,032	638,3616	W(NH_2)	1085,674		ν_s(C-H)	2855,021	2878,56
ρ(N-H)	654,048		δ_s(CH-CH)		1086,989	ν_{as}(C-H)	2878,944	
ν_s(N-C)		642,8832	ν_s(C-C)+ ρ(C-H)		1093,286	ν_s(C-H)		2934,71
W(N-C)	656,1792	649,0464	ρ(C-H)	1117,642	1120,253	ν_s(C-H)	2922,662	2935,056
γ(C-H)	671,328	667,6992	W(NH_2)	1125,83	1125,408	ν_s(C-H)	2943,274	2956,915
ν (N-C)	676,4928	673,4976	ρ(C-H)+ W(NH_2)	1139,117	1130,198	ν_{as}(C-H)	2976,173	2983,43
t(C-H)	730,9152	735,6768	ρ(C-H)+ t(NH_2)		1146,528	ν_{as}(C-H)	3031,795	3051,754
γ(C-H)	754,8672	749,904	ρ(C-H)	1211,347	1214,438	ν(C-H)	3068,707	3086,362
ρ(C-H)	761,8272	752,6304	ν_{as}(N-C)+ ρ(C-H)		1226,506	ν(C-H)	3145,315	3166,291
W(C-H)	784,4448	786,4512	ν_s(C-C)+ ρ(C-H)		1254,038	ν_s(NH_2)	3335,002	3339,398
γ(C-H)	920,4288	918,8064	ρ(C-H)	1256,102	1268,333	ν_s(N-H)	3378,566	3399,082
ν_s(Fe-C)+δ_s(C-N-C)+	924,0768	920,2464	t(CH_2)	1301,683	1302,547	ν_{as}(NH_2)	3391,488	3408,595
W(C-H)	950,5248	946,5408	ν_{as}(N-C)	1304,918		ν_{as}(NH_2)	3398,294	3424,406
ν_s(N-C)+ ρ(C-H)	976,2336	977,9232	t(CH_2)	1312,176	1311,005			
ν_s(C-C)+ ν_s(N-C)	982,6272		ν_{as}(N-C)+ ρ(C-H)		1313,04			
ν_s(Fe-N)+ δ_s(C-C-C)		983,8944	ν_s(N-C)	1340,678				

4.1.2.3. Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin IR Spektrumuları

Asıl K2 bileşiğinin 3500-0 cm^{-1} aralığındaki infrared titreşim spektrumları Şekil 4.11, ve Şekil 4.12' de verilmiştir.



Şekil 4.11:Asıl K2 bileşiğinin T=340K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu için IR spektrumu

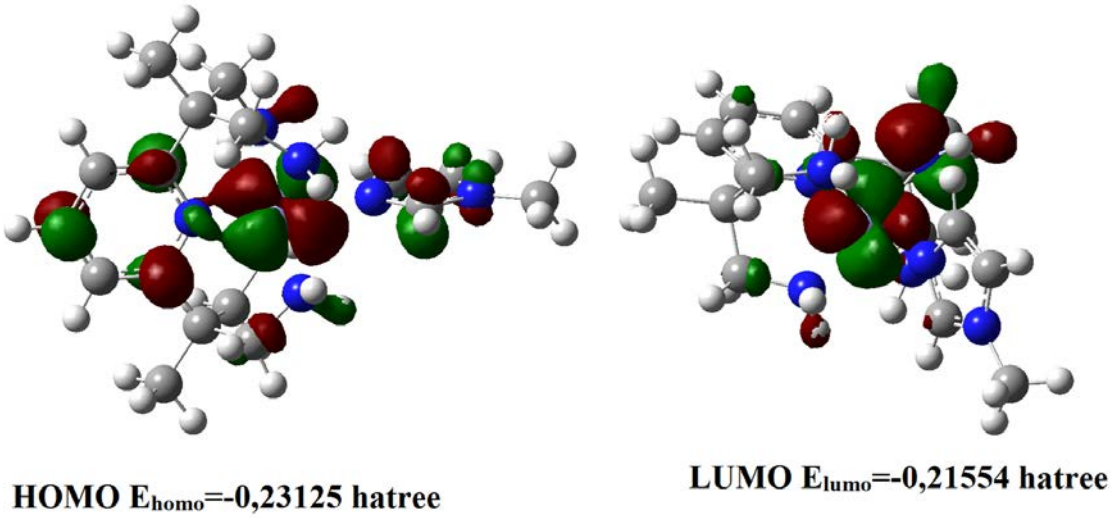


Şekil 4.12:Asıl K2 bileşiğinin S=2 spin çokluğunda T=340K ve T=250K sıcaklıklarının IR spektrumu

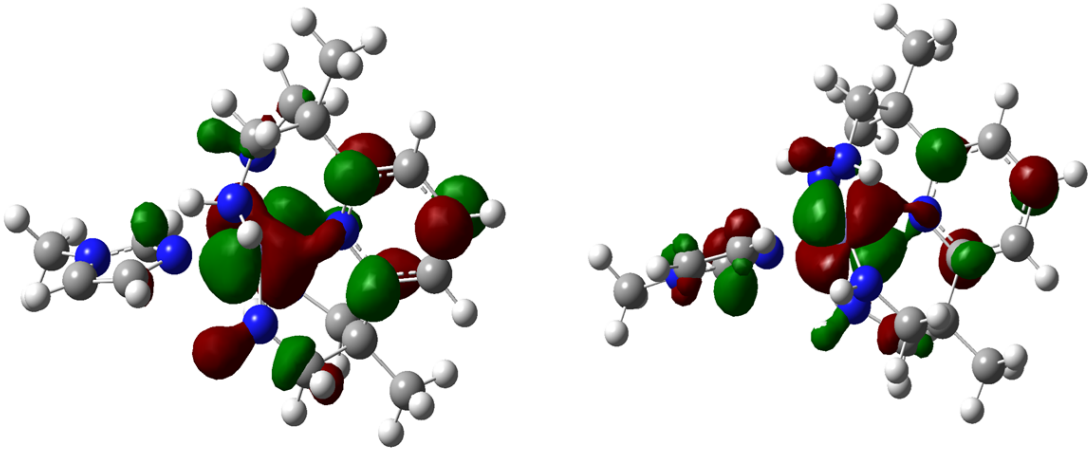
4.1.2.4. Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin HOMO-LUMO Enerjileri

Asıl K2 bileşiğinin DFT/B3LYP metodu ve 6-311+G(d,p) baz seti, T=340K sıcaklığında ve DFT/ B3LYP metodu ve 6-31G baz seti kullanılarak T=250K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu için en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve en Alçak moleküler orbital (LUMO) enerji değerleri hesaplanmıştır. Enerji sonuçları hatree atomik biriminden eV birimine çevirmek için 27,2107 ile çarpıldı.

DFT/B3LYP metodu ve 6-311+G(d,p) baz setiyle T=340K sıcaklığında hesaplanan bileşiğin S=2 ve S=4 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de verilmiştir. Burada S=2 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,23125 hatree =-6,29247 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,21554 hatree= -5,86499 eV bulunur. S=2 için ΔE= 0,01571 hatree= 0,42748 eV olarak hesaplandı. S=4 için E_{homo}=-0,23527 hatree=-6,40186 eV ve E_{lumo}=-0,23125 hatree= -6,29247 eV bulunur. S=4 için ΔE= 0,00402 hatree =0,109387 eV olarak hesaplandı. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde Fe atomu, LUMO orbitallerinde ise Fe ve1',3'-diamino-2'methyl-prop-2'yl grubundaki C atomu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



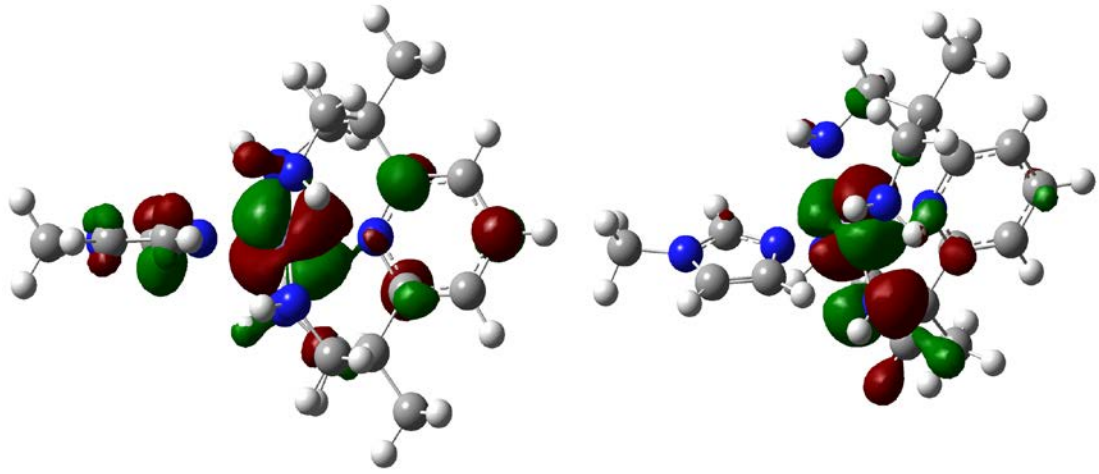
Şekil 4.13: Asıl K2 bileşiğinin S=2 spin çokluğu ve T=340K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri



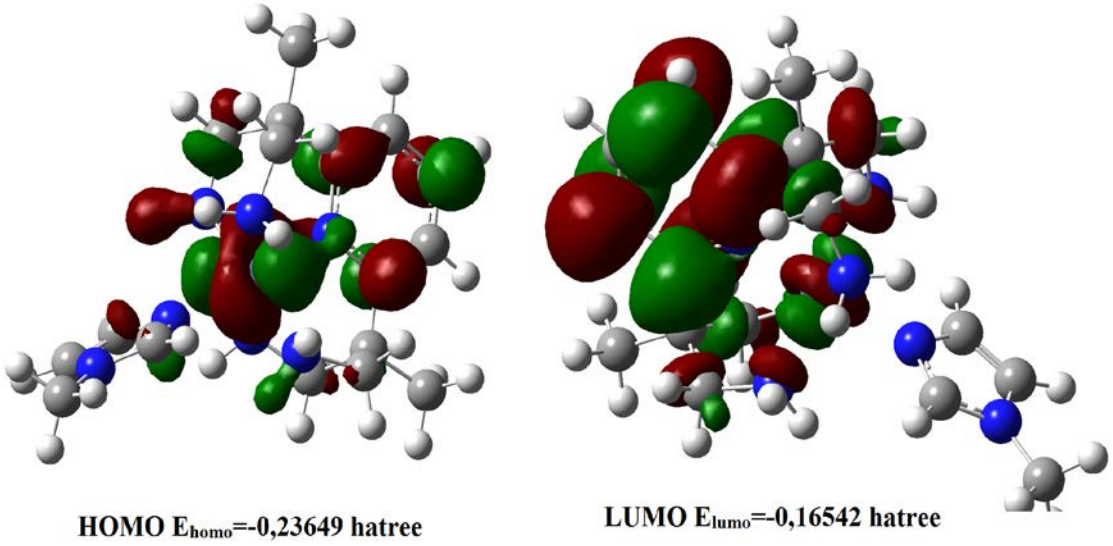
HOMO E_{homo}=-0,23527 hatree **LUMO E_{lumo}= -0,23125 hatree**

Şekil 4.14: Asıl K2 bileşiğinin S=4 spin çokluğu ve T=340K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri

DFT/B3LYP metodu ve 6-31Gbaz setiyle T=250K sıcaklığında hesaplanan bileşiğin S=2 ve S=4 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'de verilmiştir. Burada S=2 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,23228 hatree =-6,3205 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,21594 hatree= -5,87588 eV bulunur. S=2 için ΔE= 0,01634 hatree= 0,444623 eV olarak hesaplandı. S=4 için E_{homo}=-0,23649 hatree=-6,43506 eV ve E_{lumo}=-0,16542 hatree= -4,50119 eV bulunur. S=4 için ΔE= 0,07107 hatree =1,933864 eV olarak hesaplandı. Bileşiğin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde Fe atomunda, LUMO orbitallerinde ise Fe atomu ve piridin halkası üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir.



Şekil 4.15:Asıl K2 bileşiğinin S=2 spin çokluğu ve T=250K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri



Şekil 4.16:Asıl K2 bileşiğinin S=4 spin çokluğu ve T=250K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri

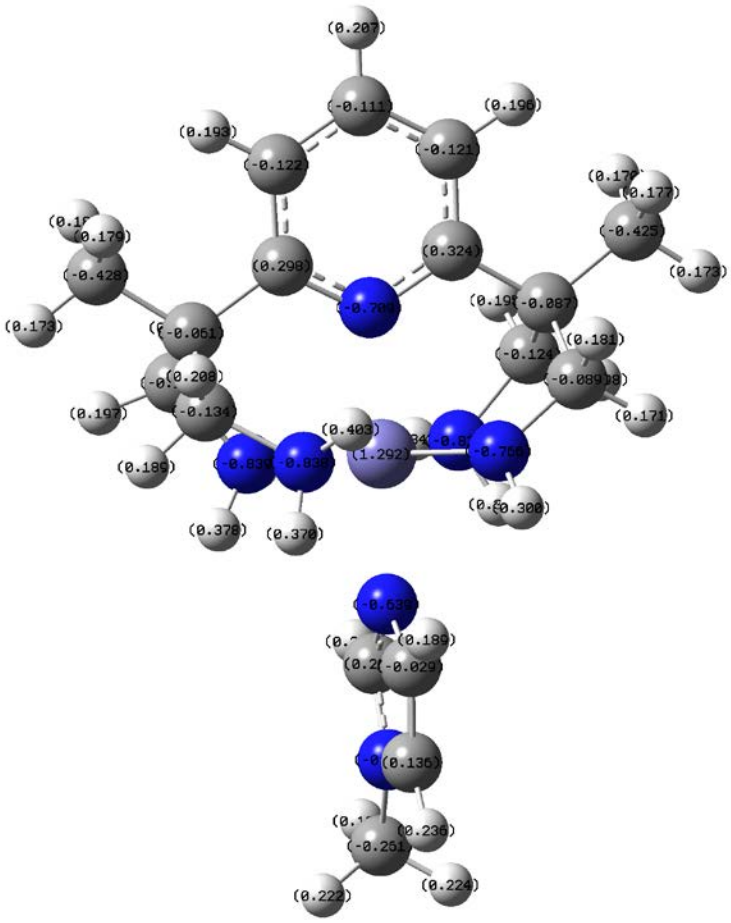
Tablo 4.21: Asıl K2 bileşiğinin hesaplanan elektronik yapı parametreleri

	T=340K		T=250K	
	S=2	S=4	S=2	S=4
E_{homo}(eV)	-6,293	-6,402	-6,321	-6,435
E_{lumo}(eV)	-5,865	-6,293	-5,876	-4,501
ΔE(eV)	0,428	0,109	0,445	1,934
I(eV)	6,293	6,402	6,321	6,435
A(eV)	5,865	6,293	5,876	4,501
χ(eV)	6,079	6,347	6,098	5,468
η(eV)	0,214	0,055	0,222	0,967
S (eV^{-1})	2,339	9,142	2,249	0,517

Tablo 4.21 incelendiğinde T=340K sıcaklığında S=2 spin çokluğunun ΔE enerji farkı S=4 spin çokluğuna göre daha büyük, χ elektronegatifliği (yani elektron çekme gücü) daha küçük**,** η kimyasal sertliği (yük transferinin engellenmesinin ölçüsü) daha büyüktür. Bunlar göz önüne alındığında S=2 spin çokluğundan S=4'e doğru geçiş görülebilir. T=250K içinde aynı parametreler göz önüne alınırsa S=4 spin çokluğundan S=2'e doğru geçiş görülebilir.

4.1.2.5.Asıl K2 ($[FeC_{17}H_{31}N_7]^{+2}$) Bileşiğinin Mulliken Yük Değerleri

Asıl K2 bileşiğinin mulliken yük değerleri S=2 spin çokluğunda T=250K DFT/ B3LYP metodu ve 6-31G baz setiyle hesaplanmıştır. Hesaplan mulliken yük değerleri Şekil 4.17 ve Tablo 4.22'te verilmiştir. Asıl K2 bileşiğinin toplam yükü 2 olduğundan mulliken yüklerinin toplamı 2'dir.



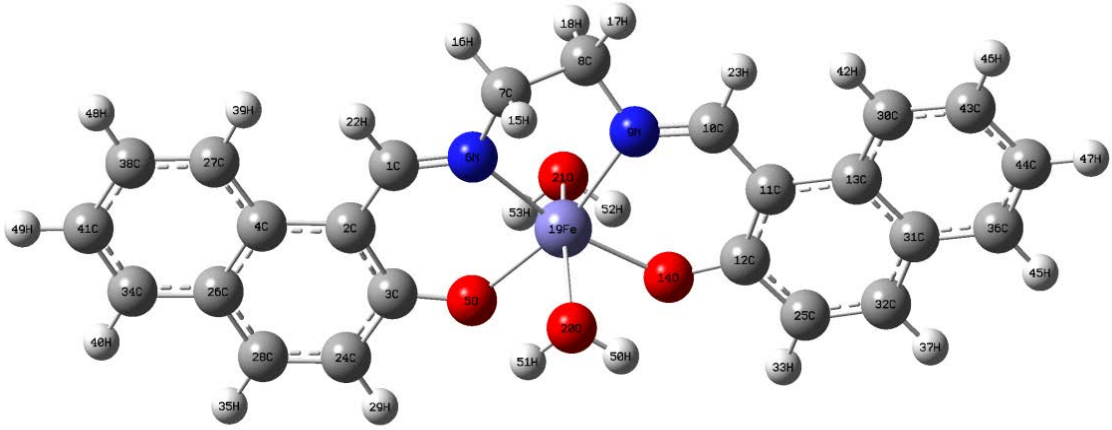
Şekil 4.17: Asıl K2 bileşiğinin T=250K ve S=2 spin çokluğu için mulliken yük değerleri

Tablo 4.22: Asıl K2 bileşiğinin T=250K ve S=2 spin çokluğu için mulliken yük değerleri

Atom	Yük
Fe	1,292
N(2)	-0,709
N(3)	-0,839
N(6)	-0,838
N(9)	-0,766
N(11)	-0,828
N(44)	-0,639

4.2. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Moleküler Yapı Analizi

Tüm teorik hesaplamalar Gaussian 09W paket programında yapılmıştır. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin literatürden alınmış olan deneysel yapısı DFT/UB3LYP metoduyla teorik olarak incelenmiştir. Molekülün DFT/ UB3LYP metodu ve 6-311+G(d,p) baz setiyle hesaplanan geometrik yapısı Şekil 4.18'deki gibidir.



Şekil 4.18: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin UB3LYP/6-311+G(d,p) metoduyla hesaplanan geometrik yapısı

Literatürde DFT (BLYP/DNP) ile optimize edilen bileşiğin bazı bağ uzunlukları: Fe-N(6) = 2.104 Å, Fe-O(5) = 2.004 Å, Fe-O(6) = 2,005 Å, Fe-O(20) = 2.456 Å ve Fe-O(21) = 2.465 Å olarak verilmiştir. DFT(UB3LYP/6-11+G(d,p)) ile hesaplanan bağ uzunlukları: Fe-N(6) = 2.103 Å, Fe-O(5) = Fe-O(6) = 2.002 Å, Fe-O(20) = Fe-O(21) =2,444 Å olarak bulunmuştur. Literatürde verilen bazı bağ açıları ise: N(9)-Fe-N(6) = 80,20°, O(5)-Fe-N(6) = 85,21°, O(14)-Fe-O(5) = 109,57°, O(14)-Fe-N(9) = 85,07°, O(20)-Fe-O(21) = 158,20° olarak verilmiştir. UB3LYP/6-11+G(d,p) metodu ile hesaplanan bağ açıları: N(9)-Fe-N(6= 80,20°, O(5)-Fe-N(6) = 85,28°, O(14)-Fe-O(5) = 109,60°, O(14)-Fe-N(9) = 85,06°, O(20)-Fe-O(21) = 158,24° olarak bulunmuştur. Hesaplanan sonuçlar literatür ile uyumludur.

S=2 spin çokluğu için UB3LYP/6-11+G(d,p) metodu ve S=4 spin çokluğu için B3LYP/6-311+G(2d,p) metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.23'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre S=2 ile hesaplanan bağ uzunluklarının S=4 ile hesaplanan bağ uzunluklarına göre daha uzun olduğu görülmüştür.

Tablo 4.23: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=2 ve S=4 spin çokluğu için bağ uzunlukları [Å] ve bağ açıları [°]

Bağlar	S=2	S=4	Bağ açıları	S=2	S=4
C(7)-C(8)	1,538	1,520	O(14)-Fe-O(5)	109,60	97,75
Fe-O(5)	2,002	1,848	O(20)-Fe-O(21)	158,24	175,47
Fe-O(20)	2,444	2,390	O(14)-Fe-N(9)	85,06	88,92
Fe-N(6)	2,103	1.936	O(5)-Fe-N(6)	85,28	88,92
N(6)-C(7)	1,474	1,469	N(9)-Fe-N(6)	80,20	84,41
N(6)-C(1)	1,311	1,302	C(3)-C(2)-C(1)	121,21	119,26
O(5)-C(3)	1,318	1,309	C(2)-C(1)-N(6)	126,60	126,57
C(1)-C(2)	1,439	1,417	C(12)-C(11)-C(10)	121,15	119,26
C(3)-C(2)	1,436	1,417	C(11)-C(10)-N(9)	126,30	126,58

S=4 spin çokluğu için T=298K sıcaklığında B3LYP/6-311+G(2d,p) metodu, T=200K ve T=100K sıcaklıklarında UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile hesaplanan bağ uzunlukları Tablo 4.24'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcaklık 298K'den 200K'e azaldıkça bağ uzunlukları genellikle arttığı görülmüştür. Fakat Fe-O(20) bağ uzunluğu azalmıştır. Sıcaklık 200K'den 100K'e azaldığında belirgin bir fark görülmemiştir.

Tablo 4.24: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=4 spin çokluğu için T=298K, 200K ve 100K sıcaklıklarında bağ uzunluklarının karşılaştırılması [Å]

Bağlar	298K	200K	100K
C(7)-C(8)	1,520	1,523	1,523
Fe-O(5)	1,848	1,850	1,850
Fe-O(20)	2,390	2,379	2,379
Fe-N(6)	1.936	1,939	1,939
N(6)-C(7)	1,469	1,471	1,471
N(6)-C(1)	1,302	1,306	1,306
O(5)-C(3)	1,309	1,309	1,309
C(1)-C(2)	1,417	1,418	1,418
C(3)-C(2)	1,417	1,419	1,419

S=4 spin çokluğu için T=298K sıcaklığında B3LYP/6-311+G(2d,p) metodu, T=200K ve T=100K sıcaklıklarında UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile hesaplanan bağ açıları Tablo 4.25'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre bağ açılarında önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

Tablo 4.25: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=4 spin çokluğu için T=298K ve 200K sıcaklıklarında bağ açılarının karşılaştırılması [°]

Bağ açıları	298K	200K	100K
O(14)-Fe-O(5)	97,75	98,12	98,12
O(20)-Fe-O(21)	175,47	175,04	175,04
O(14)-Fe-N(9)	88,92	88,73	88,74
O(5)-Fe-N(6)	88,92	88,72	88,73
N(9)-Fe-N(6)	84,41	84,43	84,44
C(3)-C(2)-C(1)	119,26	119,18	119,19
C(2)-C(1)-N(6)	126,57	126,60	126,61
C(12)-C(11)-C(10)	119,26	119,19	119,19
C(11)-C(10)-N(9)	126,58	126,61	126,61

4.2.1. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Termokimyasal Hesaplamalar

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin termokimyasal enerjileri S=2 spin çokluğu için UB3LYP/6-11+G(d,p) metodu ve S=4 spin çokluğu için T=298K sıcaklığında B3LYP/6-311+G(2d,p) metodu, T=200K ve T=100K sıcaklıklarında UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile hesaplandı. Hesaplanan termokimyasal enerji sonuçları Tablo 4.26'da verilmiştir. Hesaplanan sonuçlar hatree (a.u) biriminde elde edilmiştir ve 27,2107 ile çarpılarak eV birimine çevrildi.

Tablo 4.26: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin farklı spin çoklukları için termokimyasal enerjiler

	S=2	S=4		
		T=298K	T=200K	T=100K
Sıfır noktası enerjisi (eV)	-70794,622	-70797,677	-70796,742	-70796,742
Termal enerji (eV)	-70793,925	-70796,891	-70796,367	-70796,636
Termal entalpi (eV)	-70793,900	-70796,865	-70796,349	-70796,627
Termal özgür enerjisi (eV)	-70796,070	-70799,327	-70797,663	-70797,098

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğini 298K sıcaklığında HS ve LS durumu arasındaki Gibbs enerji farkı ΔG_{HL}=-26269,4638 cm^{-1} olarak hesaplanır. $\gamma_{HS}(T) = \frac{1}{e^{-\frac{\Delta G}{RT}}+1}$ formülünden yararlanarak mol kesri γ_{HS}=0,26 bulunur. Burada İdeal gaz sabiti R= 82,06 $atm.cm^3.mol^{-1}.K^{-1}$ alınmıştır. Hesaplanan diğer termokimyasal enerjiler Tablo 4.27'de verilmiştir.

Tablo 4.27: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin T=298K sıcaklığı için hesaplanan termokimyasal enerjileri

	T=298K
$\Delta E_{HL}^{ZPE}(cm^{-1})$	-24640,2247
$\Delta E_{HL}(cm^{-1})$	-23922,3916
$\Delta E_{HL}^{0}(cm^{-1})$	-48562,6000
$\Delta G_{HL}(cm^{-1})$	-26269,4638
$\Delta H_{HL}(cm^{-1})$	-23914,3261
$\Delta S_{HL}(cm^{-1}/K)$	7,9032
γ_{HS}	0,26

4.2.2.$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Titreşim Özellikleri

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiği Gaussian 09W paket programında DFT /UB3LYP kullanılarak elde edilen titreşim modlarının gösterimi çizim programı yardımıyla yapılmıştır. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiği 53 atomlu bir moleküldür ve (3N-6) titreşim hareket serbestliğine karşılık 153 titreşim modu elde edilmiştir. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiği T=298K sıcaklığında S=2 spin çokluğu için UB3LYP/6-11+G(d,p) metodu ile frekans hesaplaması yapılarak titreşim modları incelenmiştir. S=4 spin çokluğu için ise T=298K sıcaklığında B3LYP/6-311+G(2d,p), T=200K ve T=100K sıcaklıklarında UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile frekans hesaplaması yapılarak titreşim modları incelenmiştir. B3LYP ile hesaplanan titreşim frekans değerleri için 0.96 çarpanı kullanılmıştır [36].

Literatürde deneysel olarak hesaplanan bazı titreşim hareketleri: ν(Fe–O) = 515, ν(Fe–N) = 565, $W(H_2O)$ = 604, $\rho(H_2O)$ = 869, ν(C–O) = 1339, ν(C-N) = 1605, $\nu_{(O-H)}$ (H_2O) = 3434 olarak gözlenmiştir.

S=2 spin çokluğu için UB3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile hesaplanan titreşim gerilimleri: ν(O-H) gerilim titreşimi 3486,653 cm^{-1}- 3577,824 cm^{-1} aralığında, ν(C-H) gerilim titreşimi 2940,182cm^{-1} -3028,685cm^{-1} aralığında, ν(CH_2-CH_2) 2844,874 cm^{-1}-2896,368 cm^{-1} aralığında, ν(C=C) 1530,173 cm^{-1} -1549,958 cm^{-1} aralığında, ν(N=C) 1489,325 cm^{-1} - 1499,664 cm^{-1} aralığında, ν(C-C) 1267,171 cm^{-1} -1312,397 cm^{-1}, ν_{as}(Fe–O) titreşim gerilimi 543,197 cm^{-1} aralığında ve W(H_2O)= 628,925 cm^{-1}, ρ(H_2O)= 402,106-410,141 cm^{-1} olarak bulunmuştur.

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin T=298K sıcaklığında 700-1400 cm^{-1} parmak izi bölgesindeki titreşim modları incelendiğinde, S=2 spin çokluğunun titreşim modları S=4 spin çokluğu titreşim modlarına göre genel olarak arttığı görülmektedir. 298K sıcaklından 200K sıcaklığına gidildikçe titreşim modlarında genel olarak azalma görülmektedir. Bu değerler Tablo 4.29 ve Tablo4.30' da verilmiştir.

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$bileşiğinin 298K ve 250K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu durumlarında elde edilen titreşim frekanslarından O-H, C-H ve N-H gerilme titreşimleri aralığının ve C-H_2 bükülme aralığının literatürdeki değerlerle karşılaştırılması Tablo 4.28' de verilmiştir. Sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.

200K sıcaklığındaki titreşim gerilimleri 100K sıcaklığındaki sonuçlar ile aynı bulunmuştur. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$bileşiğinin T=100K ve T=200K için bağ uzunlukları değişiminin olmaması frekans hesaplarında da değişimin olmadığını desteklemektedir.

Tablo 4.28: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin bazı grup frekansları(cm^{-1})

Grup	T=298K		T=250K	Literatür
	S=2	S=4	S=4	
ν(O-H)	3486,65-3577,82	3628,00-3718,32	3636,05-3727,86	3700-3550
ν(C-H)	2940,18-3028,69	3012,40-3072,41	3012,40-3075,42	2900-3000
ν(N-H)	3335,00-3398,29	3339,40-3424,41	3314,03-3405,30	3100-3700
δ(C-H_2)	2844,87-2896,37	2912,00-2967,68	2912,58-2968,81	2853-2926

Tablo 4.29: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin T=298K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çoklukları için titreşim frekanslarının karşılaştırılması (cm^{-1})

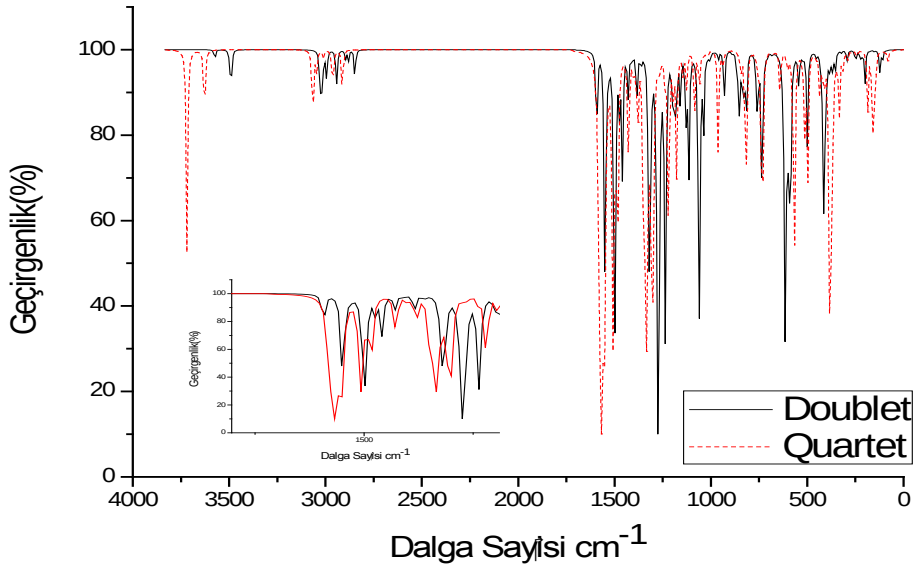
Tireşim Türleri	S=2	S=4	Tireşim Türleri	S=2	S=4	Tireşim Türleri	S=2	S=4
Örgü titreşimi	-	9,86	W(H_2O)	621,45	-	W(CH_2)	1312,95	1334,70
Örgü titreşimi	200,26	169,89	t(CH_2)	634,68	640,88	W(CH_2)+ρ(C-H)	1337,31	1337,31
γ(C-H)	248,99	243,06	δ_s(C-C)+ν_s(Fe-O)	704,10	753,40	δ_s(C-H)+ν(N-C)	1359,21	1379,81
ν(Fe-N)	259,52	-	δ_s(C-C)+ν_{as}(Fe-O)	708,23	737,90	ρ(C-H)	1384,54	1398,64
γ(C-H)	293,65	261,38	γ(C-H)	762,15	766,78	δ_s(CH_2)	1433,23	1431,97
t(H_2O)	-	289,45	γ(CH_2)	816,85	823,86	ρ(C-H)	1459,75	1486,08
γ(C-H)	370,33	344,26	δ_s(C-C)	834,99	-	ρ(C-H)+ ν_s(C-C)	1474,35	1505,00
ρ(H_2O)	377,40	-	γ(C-H)	862,95	845,03	ν_s(C-C)+ ν(N-C)	1475,37	1509,46
W(CH_2)	-	372,64	ν(C-C)	925,71	-	ν_s(N=C)+δ_s(C-H)	1489,33	1552,75
γ(CH_2)	397,54	390,85	δ_s(CH-CH)	1009,67	1019,52	ν_s(C=C)	1530,17	-
W(CH_2)	-	382,99	ν_{as}(N-C)	1018,58	-	ν_s(C=C)+ν(N=C)+δ_s(H_2O)	-	1565,12
ρ(H_2O)	402,11	-	ν_s(N-C)	-	1037,56	ν_s(C=C)	1549,06	1583,94
ρ(H_2O)	410,14	-	ν_{as}(N-C)	1037,89	1052,26	δ_s(H_2O)	1589,40	1576,90
t(H_2O)	-	404,63	ρ(C-H)	1045,22	1083,01	ν_s(C=C)	1549,96	1584,23
ρ(Fe-O)	412,33	-	γ(CH_2)	1057,39	1060,79	δ_s(H_2O)	1593,15	1577,46
γ(C-H)	425,30	413,13	ρ(C-H)+ν(N-C)	1061,21	1085,47	ν_s(CH_2)	2844,87	2912,00
t(H_2O)	-	424,45	ρ(C-H)	1172,45	1192,12	ν_s(CH_2)	2847,62	2914,70
δ_s(NFeN),	452,81	-	t(CH_2)	1178,79	1178,79	ν_{as}(CH_2)	2881,45	2957,47
t(H_2O)	-	431,98	ν_s(C-C)+t(CH_2)	1260,77	-	ν_{as}(CH_2)	2896,37	2967,68
t(H_2O)	-	434,86	ν_{as}(C-C)+W(CH_2)	-	1299,65	ν_s(C-H)	2940,18	3012,40
δ ring	499,97	512,20	ν_{as}(C-C)+ ν_s(C-O)	1267,17	1304,29	ν_s(C-H)	3028,69	3072,41
δ_s(Fe-O)	-	455,11	ν_{as}(C-C)	1274,80	-	ν_s(O-H)	3486,65	3628,00
γ(C-H)	517,54	496,69	W(CH_2)	-	1306,92	ν_s(O-H)	3495,81	3628,25
ν_{as}(Fe-O) +δ ring	543,20	567,90	ν_s(C-C)	1275,71	-	ν_{as}(O-H)	3572,71	3718,24
ν_{as}(Fe-N)+δ ring	-	514,69	W(CH_2)+ ρ(C-H)	-	1317,84	ν_{as}(O-H)	3577,82	3718,32
t(H_2O)	587,71	-	W(CH_2)+ν_s(C-C)	1312,40	1324,09			

Tablo 4.30: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=4 spin çokluğunda T=298K ve T=200K de titreşim frekanslarının karşılaştırılması (cm^{-1})

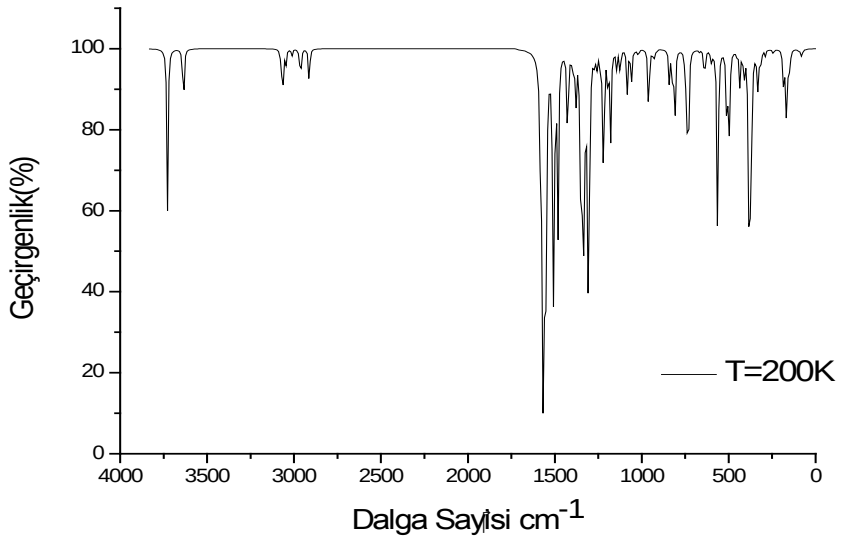
Tireşim Türleri	T=298K	T=200K	Tireşim Türleri	T=298K	T=200K	Tireşim Türleri	T=298K	T=200K
Örgü titreşimi	9,86	9,25	γ(C-H)	674,82	669,68	W(CH_2)	1306,92	1307,02
Örgü titreşimi	169,89	173,65	γ(C-H)	676,51	672,27	W(CH_2)+ν_s(C-C)	1324,09	1325,78
γ (C-H)	171,30	178,29	γ(C-H)	730,83	732,89	W(CH_2)+ ρ(C-H)	1349,22	1352,41
t(H_2O)	289,45	289,04	γ(C-H)	730,86	732,95	δ_s(C-H)+ν(N-C)	1379,81	1378,39
γ (CH_2)	314,22	312,90	δ ring	737,57	-	ρ(C-H)	1486,08	1483,65
γ (C-H)	332,50	329,69	δ_s(C-C)+ν_{as}(Fe-O)	737,90	735,35	ν_s(C-C)+ ρ(C-H)	1505,00	1505,37
γ (C-H)	344,26	343,84	δ_s(C-C)+ν_s(Fe-O)	-	735,43	ν_s(C-C)+ ν(N-C)	1509,46	1510,19
w(CH_2)			δ_s(C-C)	751,77	-	ν_s(C=C)+ν_s(N-C)		
	372,64	371,88				+δ_s(C-H)	1556,77	1557,62
γ (CH_2)			γ(C-H)	-	746,49	ν_s(C=C)+ν(N-C)		
	390,85	391,02				+δ_s(H_2O)	1568,14	1567,12
t(H_2O)	404,63	405,14	δ_s(C-C)+ν_s(Fe-O)	753,40	748,93	δ_s(H_2O)	1577,46	1571,18
γ(C-H)	413,72	412,83	δ_s(CH-CH)	1019,52	1019,93	ν_s(C=C)	1584,23	1585,37
t(H_2O)	424,45	427,56	ν_s(N-C)	1037,56	1036,84	ν_s(CH_2)	2912,00	2912,58
t(H_2O)	434,86	436,23	ν_{as}(N-C)	1052,26	1052,58	ν_s(CH_2)	2914,70	2914,58
δ_s(Fe-O)	455,11	454,53	γ(CH_2)	1060,79	1060,20	ν_{as}(CH_2)	2957,47	2958,30
γ(C-H)	496,69	494,83	ρ(C-H)	1083,01	1080,11	ν_{as}(CH_2)	2967,68	2968,81
δ ring	512,20	511,14	ρ(C-H)+ν(N-C)	1085,47	1082,96	ν_s(C-H)	3012,40	3012,40
ν_{as}(Fe-N)+δ ring	514,69	512,92	t(CH_2)	1178,79	1177,94	ν_s(C-H)	3072,41	3075,42
ν_{as}(Fe-O)+δ ring	567,90	563,76	ρ(C-H)	1196,26	1194,90	ν_s(O-H)	3628,00	3636,05
γ(CH_2)	598,38	596,64	t(CH_2)+ ρ(C-H)	1219,53	1218,81	ν_s(O-H)	3628,25	3636,28
δ ring+ν_s(Fe-O)			ρ(C-H)			ν_{as}(O-H)		
+ν_s(Fe-N)	605,98	603,11		1275,42	1273,96		3718,24	3727,77
δ ring	640,14	638,06	ν_{as}(C-C)+W(CH_2)	1299,65	1301,08	ν_{as}(O-H)	3718,32	3727,86
t(CH_2)	640,88	638,98	ν_s(C-C)+ ν_s(C-O)	1304,29	-			

4.2.3.[Fe(L^2)(H_2O)$_2$]$^+$ Bileşiğinin IR Spektrumları

[Fe(L^2)(H_2O)$_2$]$^+$ bileşiğinin 3500-0 cm^{-1} aralığındaki infrared titreşim spektrumları Şekil 4.19, ve Şekil 4.20' de verilmiştir. Bileşiğin T=298K sıcaklığında S=2 spin çokluğu için 100,46 değerinde absorbsiyon piki ve δ(O-H)= 1593,15cm^{-1} titreşim moduna karşılık gelir. S=4 spin çokluğu için ise absorbsiyon piki 631,39 değerindedir ve ν(C-C)+ δ(O-H)= 1565,1168 cm^{-1} titreşim moduna karşılık gelir.Şekil 4,19 incelendiğinde fark açıkça görülür.



Şekil 4.19: [Fe(L^2)(H_2O)$_2$]$^+$ bileşiğinin T=298K sıcaklığında S=2 ve S=4 spin çokluğu için hesaplanan IR spektrumu

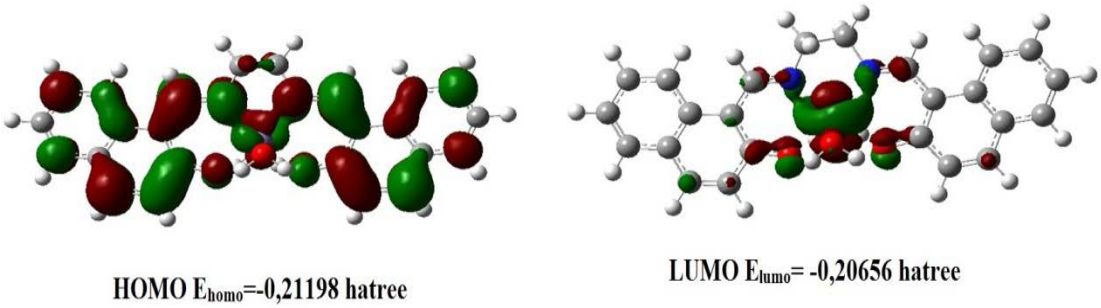


Şekil 4.20: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin T=200K sıcaklığında S=4 spin çokluğu için hesaplanan IR spektrumu

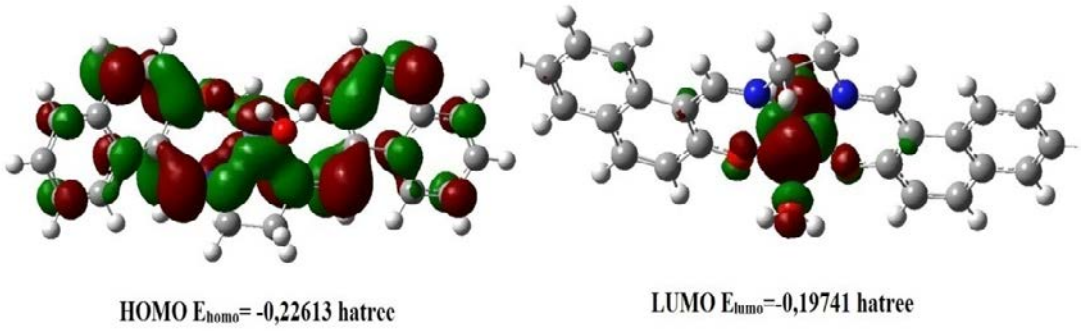
4.2.4.$[FE(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin HOMO-LUMO Enerjileri

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin UB3LYP/6-11+G(d,p) ve B3LYP/6-311+G(2d,p) metodu kullanılarak en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve en Alçak moleküler orbital (LUMO) ve enerji değerleri hesaplanmıştır. Enerji sonuçları hatree atomik biriminden eV birimine çevirmek için 27,2107 ile çarpıldı. Literatürde HOMO ve LUMO enerjileri E_{homo} =-3.692 eV E_{lumo} =-2.566 eV (ΔE = 1.126 eV) olarak verilmiştir.

UB3LYP/6-11+G(d,p) metodu ile hesaplanan bileşiğin S=2 ve S=4 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'te verilmiştir. Burada S=2 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,21198 hatree=-5,7681 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,20656 hatree= -5,6206eV bulunur.S=2 için ΔE= E_{lumo}- E_{homo}= 0,00542hatree=0,1475eV olarak hesaplandı. S=4 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,22613 hatree= -6,15316 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,19741 hatree=-5,37166 eV bulunur. S=4 için ΔE= E_{lumo}- E_{homo}= 0,02872 hatree= 0,781491 eV olarak hesaplandı.

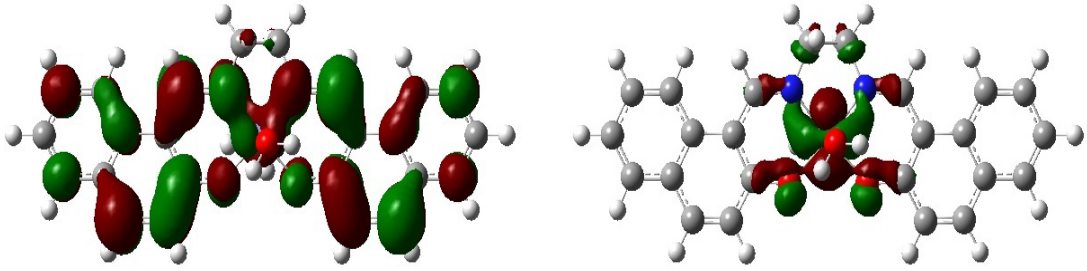


Şekil 4.21: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=2 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri



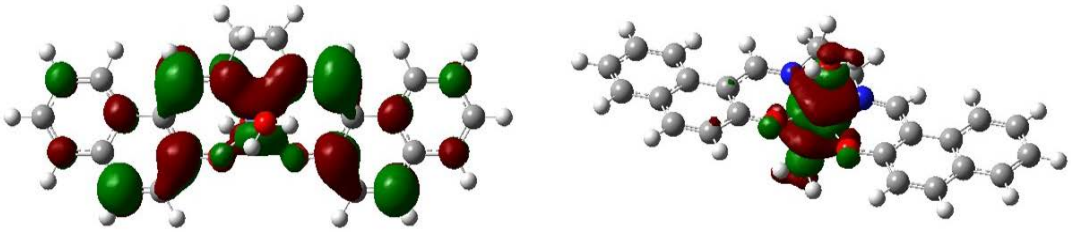
Şekil 4.22: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=4 için HOMO-LUMO gösterimleri

T=200K sıcaklığında ve UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile hesaplanan bileşiğin S=2 ve S=4 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir. Burada S=2 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,21735 hatree= -5,91425 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,21514 hatree= -5,85411 eV bulunur.S=2 için $\Delta E= E_{lumo}- E_{homo}$= 0,00221 hatree= 0,060136eV olarak hesaplandı. S=4 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,23726 hatree= -6,45601 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,19689 hatree= -5,35751 eV bulunur. S=4 için $\Delta E= E_{lumo}- E_{homo}$= 0,04037 hatree= 1,098496 eV olarak hesaplandı.



HOMO E_{homo}=-0,21735 hatree **LUMO E_{lumo}= -0,21514 hatree**

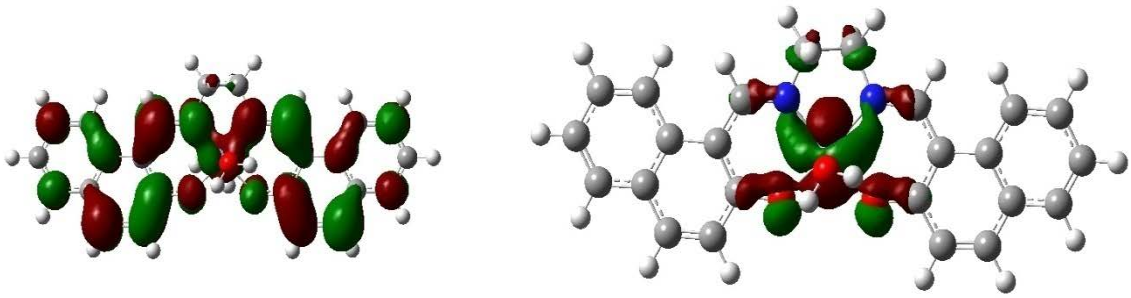
Şekil 4.23: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=2 spin çokluğu ve T=200K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri



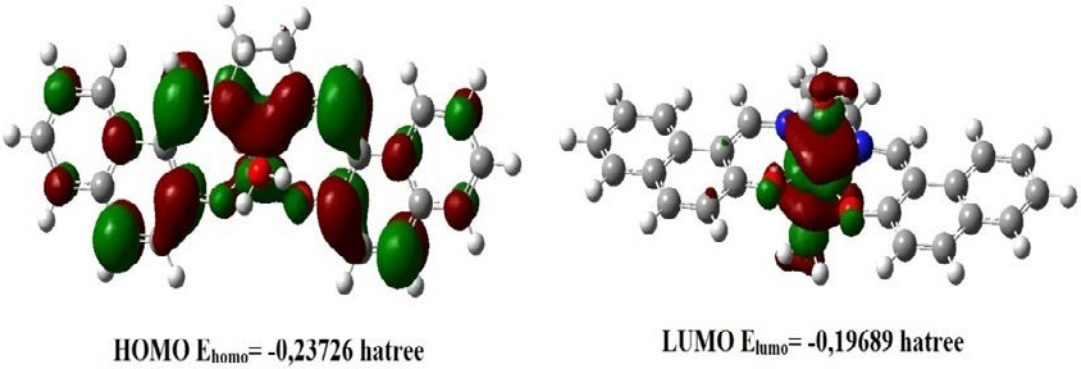
HOMO E_{homo}= -0,23726 hatree **LUMO E_{lumo}= -0,19689 hatree**

Şekil 4.24: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=4 spin çokluğu ve T=200K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri

T=100K sıcaklığında ve UB3LYP/6-311 ++G(d,p) metodu ile hesaplanan bileşiğin S=2 ve S=4 spin çokluğu için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'te verilmiştir. Burada S=2 için HOMO enerjisi E_{homo}=-0,21735 hatree= -5,91425 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,21514 hatree= -5,85411 eV bulunur. S=2 için $\Delta E= E_{lumo}- E_{homo}$= 0,00221 hatree= 0,060136 eV olarak hesaplandı. S=4 için HOMO enerjisi E_{homo}= -0,23726 hatree= -6,45601 eV ve LUMO enerjisi E_{lumo}=-0,19689 hatree= -5,35751 eV bulunur. S=4 için $\Delta E= E_{lumo}- E_{homo}$= 0,04037 hatree= 1,098496 eV olarak hesaplandı.



Şekil 4.25: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=2 spin çokluğu ve T=100K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri



Şekil 4.26: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=4 spin çokluğu ve T=100K sıcaklığı için HOMO-LUMO gösterimleri

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri karşılaştırıldığında elektron yoğunluğunun HOMO orbitallerinde ligantlarda LUMO orbitallerinde ise Fe atomu üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu nedenle elektron akışının ligantan metale doğru olduğu düşünülmektedir.

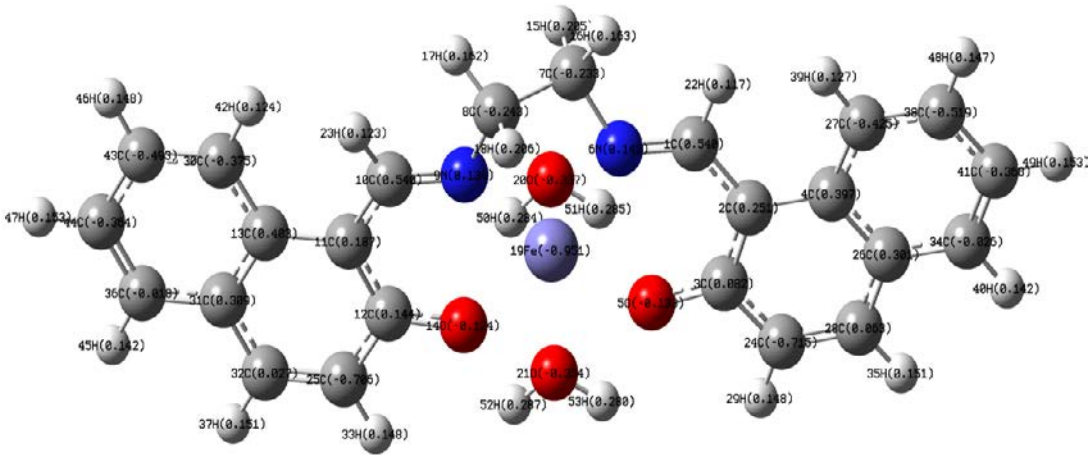
Tablo 4.31: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiği için hesaplanan elektronik yapı parametreleri.

	T=298K		T=200K		T=100K	
	S=2	S=4	S=2	S=4	S=2	S=4
E_{homo}(eV)	-5,7681	-6,1531	-5,9143	-6,4560	-5,9143	-6,4560
E_{lumo}(eV)	-5,6206	-5,3717	-5,8541	-5,3575	-5,8541	-5,3575
ΔE(eV)	0,1475	0,7815	0,0601	1,0985	0,0601	1,0985
I(eV)	5,7681	6,1531	5,9143	6,4560	5,9143	6,4560
A(eV)	5,6206	5,3717	5,8541	5,3575	5,8541	5,3575
χ(eV)	5,6944	5,7624	5,8842	5,9068	5,8842	5,9068
η(eV)	0,0737	0,3908	0,0301	0,5493	0,0301	0,5493
S	6,7805	1,2796	16,6290	0,9103	16,6290	0,9103

Tablo 4.31 incelendiğinde T=298K sıcaklığında S=2 spin çokluğunun ΔE enerji farkı S=4 spin çokluğuna göre daha küçük, χ elektronegatifliği (yani elektron çekme gücü) daha küçük**,** η kimyasal sertliği (yük transferinin engellenmesinin ölçüsü) daha küçüktür. Bunlar göz önüne alındığında S=4 spin çokluğundan S=2'e doğru geçiş görülebilir. T=200K ve T=100K sıcaklığında da aynı parametreler göz önüne alınırsa S=4 spin çokluğundan S=2'e doğru geçiş görülebilir.

4.2.5. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ Bileşiğinin Mulliken Yük Değerleri

$[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin UB3LYP/6-311+G(d,p) metodu ile yapılan optimizasyon+frekans sonucunda bulunan Mulliken yük değerleri Şekil4.27 ve Tablo 4.32'de gösterilmiştir. $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin toplam yükü +1 olduğundan mulliken yük değerlerinin toplamı da +1'dir.



Şekil 4.27: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=2 spin çokluğunda mulliken yük değerleri

Tablo 4.32: $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiğinin S=2 ve S=4 spin çoklukları için atomlar üzerindeki kısmi yükler

Atom	S=2	S=4		
		T=298K	T=200K	T=100K
Fe	-0,951	-1,474	-2,006	-2,006
N(6)	0,142	0,222	0,221	0,221
N(9)	0,134	0,221	0,220	0,220
O(21)	-0,334	-0,480	-0,415	-0,415
O(20)	-0,337	-0,480	-0,414	-0,414
O(5)	-0,133	-0,322	-0,018	-0,018
O(14)	-0,124	-0,322	-0,018	-0,018
C(1)	0,540	0,785	0,542	0,542
C(2)	0,251	-0,077	0,182	0,182
C(3)	0,082	0,808	0,485	0,485
C(10)	0,540	0,787	0,543	0,543
C(11)	0,187	-0,077	0,181	0,181
C(12)	0,144	0,809	0,484	0,484

SONUÇLAR

Asıl K2 ve Model K2 bileşiği için, yapı parametrelerindeki değişimler, IR titreşim frekanslarında farklı spin çokluluğu için farklı sıcaklıklardaki frekans kaymaları ve termokimyasal büyüklerin değişimleri gibi hesaplama sonuçlarından spin geçişinin gerçekleştiğini gösteren durumlar bulunmuştur. Asıl K2 bileşiği için spin geçişinin gerçekleştiği kritik sıcaklık değeri deneysel sonuca oldukça yakın bulunmuştur. Aynı hesaplamalar $[Fe(L^2)(H_2O)_2]^+$ bileşiği için de yapılmıştır. Bu bileşiğin spin geçişi için tam bir kritik sıcaklık değeri bulunulmamıştır. Ancak geometrik yapı parametrelerindeki değişimler, titreşim frekanslarındaki kaymalar, termokimyasal parametrelerdeki değişimlerden olası spin geçişi ile ilgili tahminlerde bulunulmuştur. Bileşiklerin her ikisi de yaklaşık oktahedral geometridedir. Özellikle literatürde oktahedral Fe(II) ve Fe(III) iyonu içeren bileşilerde spin crossover olayı yoğun biçimde çalışılmıştır. Bu çalışmada incelediğimiz bileşikler için yaptığımız hesaplamalar, kullanılan Gaussian paket programının ve bilgisayarın sınırlı limitleri nedeniyle hesaplama zamanı açısından oldukça maliyetli olmuştur. Bu çalışma için geometrik yapısı farklı olan Fe(II)-porphin ve PNPCl2 bileşikleri de spin geçişi için incelendi. Ancak hesaplamalardaki zaman maliyeti nedeniyle değerlendirilebilecek sonuca ulaşılamadı.

Spin geçişi gösteren bileşiklerin gittikçe küçülen hafıza bileşenleri için temel yapı olması, bu tür bileşiklerin gelecekte de çalışma konusu olmaya devam edeceğini gösteriyor. Bu nedenle ilerisi için hedef, bu çalışmayı temel alarak ilk aşamada spin crossover olayını farklı geometrik yapıya sahip bileşikler için incelemek ve ikinci aşamada dinükleer geçiş metallerinde hem sıcaklık değişimi hem de basınç değişimi altında spin crossover olayını incelemek olacaktır.

KAYNAKÇA

[1](a) L.Cambi, L. Szegö, Ber. Deutsch. Chem. Gesell., 64, 167, (1931).

(b) L.Cambi, L. Malatesta, Ber. Deutsch. Chem. Gesell., 70, 2067, (1937)

[2] H. Hartmann, F.E. Z Ilse,. Physik. Chem.,197, 239, (1951); Z. Naturforsch 6a, 751, (1951).

[3] A.B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütlich, Coord. Chem. Rev., 249, 2661, (2005).

[4] P. Gütlich, A.B. Gaspar Garcia, Y. Beilstein J. Org. Chem., 9, 342, (2013).

[5] I.Respondek, L. Bressel, P. Saalfrank, H. Kämpf, A. Grohmann, Chemical Physics, 347, 514, (2008).

[6] C.R. Bhattacharjee, P. Goswami, P. Mondal, Inorganica Chimica Acta, 387, 86, (2012).

[7] M.M. Bhadbhade, D. Srinivas, Polyhedron, 17, 2699, (1998).

[8] I. B. Bersuker, ***Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to The Theory***, John Wiley&Sons,Inc. Hoboken, New Jersey, (2010).

[9] B. Figgis, M. Hitchman, ***Ligand Field Theory and Its Applications***, Canada: Wiley-VHC. (2000).

[10] C.J. Ballhausen, ***Introduction to Ligand Field Theory***, Mc Graw-Hill, New York, (1962).

[11] C.D. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, ***Inorganic Chemistry***, Oxford University Press, (1996).

[12] N. Günay, H. Pir, Y. Atalay, SAÜ Fen Edebiyat Dergisi, 1,15, (2011)

[13] R. Pearson, Absolute ***Electronegativity And Hardness: Applications To Organic Chemistry***, J. Org.Chem., 54 1423-1430. (1989)

[14] R. G. Pearson, Proceeding of the National Academiy of Sciences, 83, 8440-8441, (1986).

[15] P. Hohenberg and W. Kohn, ***Inhomogeneous electron gas***, Phys. Rev. B, 136 864-871, (1964).

[16] Ş.US, ***Çok Dişli Ligandların Yeni Koordinasyon Bileşiklerinin Sentezi, Yapılarının Aydınlatılması Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi,*** Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi,(2006)

[17] J. McHale, ***Molecular Spectroscopy***, Prentice-Hall,Inc., (1999)

[18] P. Gans, ***Vibrating Molecules***. Chapman and Hall, London, (1971)

[19] N. Kutlu, ***" 4-Amino-1H-Benzo[4,5] imidazo[1,2α]primidin-2-one bileşiğinin koordinasyon modları ve titreşim frekanslarının Gaussian 03 ile incelenmesi."*** Yüksek Lisans Tezi, S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, (2007).

[20] R. Boca, ***Theoretical Foundations of Molecular Magnetism***, Elsevier Science. (October 1, 1999).

[21] L. Cambi, A. Cagnasso, Atti Acad. Naz. Lincei 13,809, (1931).

[22] H. A. Goodwin, ***Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices. Coordination***, Chemistry Reviews , 293. (1976).

[23] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angewandte Chemie 106, 2109,(1994).

[24] O. Kahn, J. Krober, C. Jay. Adv. Mater 11,718, (1992).

[25] O. Kahn, ***Molecular magnetism***, Wiley-VHC Inc., (1993)

[26] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, ***Molecular Electronic structure Theory***, John Wiley&Sons Ltd. England, (2012).

[27] W. Koch, M.C. Holthausen, ***A Chemist's Guide to Density Functional Theory***, Wiley-VCH,2nd Edition,(2001).

[28] A. D.Becke, , ***"Density Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymtotic Behavior"***, Physical Review A, 38(6): 3098-3100, 131, (1988).

[29] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, ***"Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis"***, Canadian Journal of Physics, 58(8): 1200-1211, (1980).

[30] P. Hohenberg, W. Kohn, ***"Inhomogeneous electron gas"***, Physical Review, 136 (3B): 864-871, (1964).

[31] W. Kohn, L. J. Sham, ***"Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation affects"***, Physical Review, 140 (4A): 1113 -1138, (1965).

[32] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, ***"Development of the colle-salvetti correlation energy formula in to a functional of the electron density"***, Physical Review, B37(2): 785-789, (1988).

[33] B. Miehlich, A. Savin H. Stoll, H. Preuss. ***"Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr"***, Chemical Physics Letter, 157(3): 200-206, (1989).

[34] A. D. Becke, ***"Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange"***, Journal of Chemical Physics, 98(7): 5648-5652, (1993).

[35] Y. Akutsu, S.Y. Tahara, ***"Calculations of heats of formation for nitro compounds by semi-empirical MO methods and molecular mechanics"***, Journal of Energetic Materials, 9, 161-172, (1991).

[36] J.L De Paz, J. Ciller, ***"On the use of AM1 and PM3 methods on energetic Compounds"***, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18, 33-40, (1993).

[37] J.B. Foresman, Æ. Frisch, ***"Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods",*** 3rd. Gaussian Inc.,wallingford, CT USA, (2015).