**T.C.**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# NİKEL VE BAKIR İYONLARININ HİDROJEN BAĞLI MOLEKÜLER SIVILARDAKİ KOORDİNASYONUNUN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

**SEJDA ÖZGÜR FIÇICI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şevket Erol OKAN**

**EDİRNE-2019**

SEJDA ÖZGÜR FIÇICI'NIN hazırladığı "**NİKEL VE BAKIR İYONLARININ HİDROJEN BAĞLI MOLEKÜLER SIVILARDAKİ KOORDİNASYONUNUN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri : İmza

Prof. Dr. Şevket Erol OKAN

Prof. Dr. Şaban AKTAŞ

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ULAŞ

Tez Savunma Tarihi: 21/08/2019

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Şevket Erol OKAN
Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Gühergül ULUÇAM
İkinci Tez Danışmanı)

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof.Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**
**FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**
**DOĞRULUK BEYANI**

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

21. / 08 / 2019

*Sejda ÖZGÜR FIÇICI*

*İmza*

Yüksek Lisans Tezi

NİKEL VE BAKIR İYONLARININ HİDROJEN BAĞLI MOLEKÜLER SIVILARDAKİ KOORDİNASYONUNUN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

# ÖZET

Geçiş elementleri olan nikel ve bakırın hidrojen bağlı sıvılar, su, etilen glikol ve gliseroldeki koordinasyonları yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplamalarıyla elde edildi. Sonuçlar aynı metal kompleksleri için elde edilen nötron difraksiyonu sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Nikel-su ve bakır su kompleksleri için deneyle uyumlu sonuçlar elde edildi. Ayrıca bakır-su kompleksi için ilk kabuğu kapsayacak daha uzun menzilli çift dağılım değerleri elde edildi. Nikel- ve Bakır etilen glikol ile ilgili olarak, yüksek k değerlerinde istatistiksel hatalar nedeniyle ikinci koordinasyon kabuğunun aydınlatılamadığı nötron kırınım deneylerinin teorik olarak sağlanabileceği gösterildi. Nikel-gliserol kompleksi için kısa menzilde deneyle uyumlu sonuçlar elde edildi. Bunlara ek olarak uzun menzilde kaldığı için nötron difraksiyonuyla ulaşılamayan bir bilgi olarak etilen glikolün ilk ve ikinci koordinasyon kabuğundaki geometrik düzenlemesi elde edildi.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 82

Anahtar Kelimeler : Yoğunluk fonksiyonel teorisi, geçiş metali kompleksleri, çözeltilerde iyonik koordinasyon, moleküler benzetim.

Master's Thesis
DETERMINATION OF SOME DIVALENT METAL COMPLEXES BY MOLECULAR SIMULATION METHOD
Trakya University Institute of Natural Sciences
Physics Department

# ABSTRACT

The coordination environment of the transition elements of nickel and copper in hydrogen bonded liquids such as water, ethylene glycol and glycerol are calculated by density functional theory methods. The results were compared with the neutron diffraction findings for the same metal complexes. The theoretical results for nickel-water and copper water complexes are in good agreement with that of experimental results in the neutron diffraction. A longer ranged pair distribution distances from copper ion can be determined covering the first coordination shell by the calculations in comparison with those of the experiment. With respect to nickel- and copper- ethylene glycol, it is established that the second coordination shells, which cannot be illuminated due to statistical errors at high-k values in neutron diffraction, are approachable by density functional theory simulations. For the nickel-glycerol complex, the short-range experimental results were obtained by the calculations. In addition, the geometric arrangements of the ethylene glycol in the first and second coordination shells were obtained as information which could not be reached by neutron diffraction as it remained in the long range.

Year : 2019

Number of Pages : 82

Keywords : Density functional theory, transition metal complexes, ionic coordination in solutions, molecular simulation.

# İÇİNDEKİLER


| | |
|---|---|
| ÖNSÖZ | viii |
| SEMBOLLER | ix |
| KISALTMALAR DİZİNİ | x |
| ÇİZELGE DİZİNİ | xi |
| ŞEKİL DİZİNİ | xiii |
| GİRİŞ | 1 |
| 2.SIVI YAPILARDA NÖTRON KIRINIMI | 5 |
| 2.1 Nötron Kaynakları | 6 |
| 2.1.1 Nükleer Reaktör Nötron Kaynakları | 8 |
| 2.1.2 Yonga Nötron Kaynakları | 10 |
| 2.2 Sıvı ve amorf yapılar için Nötron Difraktometreleri | 12 |
| 2.3 Yapı faktörü ve Çift Dağılım Fonksiyonu | 13 |
| 2.4 Nötron Kırınımında İzotop Değiştirme Yöntemi | 16 |
| 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ | 19 |
| 3.1 Çok elektronlu sistemler- Atomlar ve Moleküller | 19 |
| 3.2 En basit çok elektronlu sistem: $H_2$ Molekülünün varyasyonel hesaplamaları | 20 |
| 3.3 Çok elektronlu sistemlerde varyasyonel yöntemlerin sınırları | 23 |
| 3.4 Thomas-Fermi Modeli-Elektron Yoğunluk Dağılımı | 24 |
| 3.5. Hohenberg-Kohn varyasyon ilkesi | 25 |
| 3.6. Öz-uyumlu Kohn-Sham denklemleri | 26 |
| 3.7. $E_{xc}[n(r)]$ için yaklaşımlar | 30 |
| 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 32 |
| 4.1 Su, EG ve Gliserol molekülleri | 33 |

4.2 $Ni^{+2}$- Su Koordinasyon Bileşikleri 36
4.3 $Cu^{+2}$- Su Koordinasyon Bileşikleri 39
4.4 $Ni^{+2}$- EG Koordinasyon Bileşikleri 45
4.5 $Cu^{+2}$- EG Koordinasyon Bileşikleri 54
4.6 $Ni^{+2}$- Gliserol Koordinasyon Bileşikleri 59

5.KAYNAKLAR 64

6.ÖZGEÇMİŞ 67

# ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını sunan Prof. Dr. Ş. Erol OKAN'A teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından yardımda bulunarak yol gösteren ve ikinci danışmanlığımı üstlenen Dr. Öğr. Üyesi Gühergül ULUÇAM'A teşekkür ediyorum. Bu çalışmada kullanılan Gaussian programını öğreten, teknik bilgilerine sıkça başvurduğum, yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof. Dr. Şaban AKTAŞ'A teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan anneme, babama ve eşime sonsuz teşekkürler.

# SEMBOLLER

| | |
|---|---|
| $\boldsymbol{\psi}$ | :Dalga fonksiyonu |
| $\hbar$ | :Planck sabiti |
| $\boldsymbol{\lambda}$ | :Broglie dalga boyu |
| $\boldsymbol{F(k)}$ | :Toplam Yapı Faktörü |
| $\boldsymbol{g_{\alpha\beta}}$ | :Çift Dağılım Fonksiyonu |
| $\boldsymbol{\Delta G}$ | :Çift radyal dağılım fonksiyonu |
| $\boldsymbol{n(r)}$ | :Çok elektronlu bir sistemin yoğunluk dağılım fonksiyonu |
| $\boldsymbol{E}$ | :Taban durum enerjisi |
| $\boldsymbol{v_H}$ | :Tek-parçacık potansiyeli |
| $\boldsymbol{E_{xc}[n(r)]}$ | :Enerji değişme-örtüşme fonksiyonu |
| $\boldsymbol{T_e[n(r)]}$ | :Etkileşmesiz elektronların kinetik enerji fonksiyoneli |
| $\boldsymbol{v_{xc}(r)}$ | :Yerel değiştokuş-örtüşme potansiyeli |
| $\boldsymbol{e_{xc}[n(r)]}$ | :Takas-örtüşme enerjisi |
| $\boldsymbol{\lambda^0}$ | :Sonsuz seyreltmede iyonik molar iletkenlik |
| $\boldsymbol{\eta}$ | :Viskozite |
| $\boldsymbol{z}$ | :İyonik valans değerliği |
| $\boldsymbol{N_A}$ | :Avogadro Sabiti |
| $\boldsymbol{e}$ | :Elektron yükü |
| $\boldsymbol{R}$ | :İyon hidrodinamik yarıçapı |
| $\boldsymbol{\tau}$ | :Çözücünün dielektrik gevşeme zamanı |
| $\boldsymbol{\epsilon_0}$ | :Boşluğun permitivite katsayısı |
| $\boldsymbol{\epsilon_r^0}$ | :Statik bağıl permitivite katsayısı |
| $\boldsymbol{\epsilon_r^\infty}$ | :Sonsuz frekans bağıl permitivite katsayısı |

# KISALTMALAR DİZİNİ

**NASA** :National Aeronautics and Space Administration: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi

**EG** :Etilen Glikol

**DFT/YFT** :Density Functional Theory/Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

**ILL** :Institute of Laue-Langevin: Laue-Langevin Enstitüsü

**SANDALS** : Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquid Samples: Amorf ve Sıvı Örnekler için Küçük Açı Nötron Difraktometresi

**HK** :Hohenberg-Kohn

**YYY** :Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

**HOMO** :Highest Occupied Molecular Orbitals: En Yüksek Enerjili Boş Moleküler Yörüngeler

**LUMO** :Lowest Unoccupied Molecular Orbitals: En Düşük Enerjili Boş Moleküler Yörüngeler

**BDFY** : Birinci Derece Fark Yöntemi

# ÇİZELGE DİZİNİ

**Çizelge 4.1** Çeşitli nikel komplekslerinin çözücüler içindeki tam tutma ve tam sıyrılma durumlarındaki yarıçapları. Değerler 25 $^0$C'deki ölçümlere karşılıktır. **……..….33**

**Çizelge 4.2** Nikel iyonunun su koordinasyonuna ait ilk kabuk parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. [1] Bu çalışma. [2] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Powell & Neilson, 1990). [3] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Neilson & Enderby, 1978). **……..…….39**

**Çizelge 4.3** Bakır iyonunun su koordinasyonuna ait ilk kabuk parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. [1] Bu çalışma. [2] X-ışını difraksiyonu sonuçları (Beagley ve arkadaşları, 1989). [3] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Salmon & Neilson, 1989). [4] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Licheri, Musinu, Paschina, Piccaluga, Pinna & Sedda, 1984 ). [5] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Salmon, Neilson, & Enderby, 1988). M:molar. 1 M= 1 mol/l. Ekv: Ekvatoryal, Kut: Kutupsal. **…….42**

**Çizelge 4.4** Bakır-su komplekslerinin tam tutma ve tam sıyrılma durumlarındaki yarıçapları. İletkenlik değeri Owen&Gurry (1938). Diğer parametreler için Çizelge 4.1'de atıf verilmiştir. Tüm değerler 25 $^0$C'deki ölçümlere karşılıktır. **……...….44**

**Çizelge 4.5** Nikel iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk kabuk açı ve burulma açıları.**…….....46**

**Çizelge 4.6** Serbest haldeki EG molekülü ile nikel iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk kabuk ve ikinci kabuk EG moleküllerinin geometrik parametrelerinin karşılaştırması. **……...……..…48**

**Çizelge 4.7** Nikel iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk ve ikinci kabuk mesafe parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. DFT sonuçları bu çalışmanın sonuçlarıdır. SANDALS ve D4B verileri Okan, Salmon, Champeney & Petri (1995) 'ten alınmıştır.**……...……..53**

**Çizelge 4.8** Bakır iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk kabuk açı ve burulma açıları.**.....55**

**Çizelge 4.9** Serbest haldeki EG molekülü ile bakır ve nikel iyonlarının EG koordinasyonuna ait ilk kabuk EG moleküllerinin geometrik parametrelerinin karşılaştırması. **……...…….…56**

**Çizelge 4.10** Bakır iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk ve ikinci kabuk mesafe parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. DFT sonuçları bu çalışmanın sonuçlarıdır. SANDALS verileri Okan & Salmon (1995) 'ten alınmıştır. **……..……..58**

**Çizelge 4.11** Nikel iyonunun gliserol koordinasyonuna ait ilk kabuk açı ve burulma açıları.**.....60**

**Çizelge 4.12** Nikel iyonunun gliserol koordinasyonuna ait ilk kabukta yer alan gliserol molekül içi mesafe, açı ve burulma açıları parametreler.**.....61**

**Çizelge 4.13** Nikel iyonunun gliserol koordinasyonuna ait ilk ve ikinci kabuk mesafe parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. DFT sonuçları bu çalışmanın sonuçlarıdır. SANDALS verileri Okan, Salmon, Champeney & Petri (1995) 'ten alınmıştır.**.....63**

# ŞEKİL DİZİNİ

**Şekil 2.1** Bir nötron difraksiyonu deneyinin şematik gösterimi**. .....5**

**Şekil 2.2** Laue-Langevin Enstitüsü (İngilizce: Institute of Laue-Langevin -ILL) nükleer reaktör nötron kaynağı yerleşkesi. Tank biçimli yapı reaktör kalbinin olduğu bina… **……..7**

**Şekil 2.3** ISIS nötron ve müon kaynağı…**…….....7**

**Şekil 2.4** Nükleer fizyon reaksiyonu…**…….…….…....8**

**Şekil 2.5** ILL reaktör binası kesit görünümü (ILL, 2019)...**.....9**

**Şekil 2.6** ILL reaktör kalbi kesit görüntüsü (ILL, 2019)...**.....9**

**Şekil 2.7** Nötron yonga (spalasyon) kaynağının şematik gösterimi. **.....10**

**Şekil 2.8** Nötron Yongalama süreci ile serbest nötron elde edilmesi. **.....11**

**Şekil 2.9** ISIS Rutherford-Appleton Laboratuvarlarında SANDALS istasyonu. **……...14**

**Şekil 2.10** Klasik olarak nötron difraksiyonunu tanımlayan ve formüle eden saçılma düzeni. Sol üstteki şekil elastik saçılmalar için saçılma üçgenidir…**……...… 13**

**Şekil 4.1** Su molekülü (üst sol) ve geometrik parametreleri. Alt orta şekil en yüksek dolu moleküler yörüngeleri göstermektedir. **…….....34**

**Şekil 4.2** EG molekülü ve geometrik parametreleri. **…….…. 35**

**Şekil 4.3** Gliserol molekülü ve geometrik parametreleri. **……..……..36**

**Şekil 4.4 (a)** Nikel iyonunun sudaki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Nikel ile altı en yakın su oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri…**……...37**

**Şekil 4.5** Solda $NiCl_2/D_2O$ çözeltilerinin birinci derece fark fonksiyonu nikel yapı faktörleri, sağda ise yine birinci derece fark fonksiyonu nikel çift dağılım fonksiyonları **(a)** 2 M **(b)** 0,5 M **(c)** 0,1 M. Verilerin alındığı çalışma: Powell & Neilson (1990). M:molal. 1 M= 1 mol/kg. **……38**

**Şekil 4.6 (a)** Bakır iyonunun sudaki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Bakır ile altı en yakın su oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri…**…..…40**

**Şekil 4.7** 1,06 M $CuCl_2/D_2O$ nötron difraksiyonu sonuçları (Salmon & Neilson, 1989) **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu bakır-su yapı faktörleri, **(b)** yine birinci derece fark fonksiyonu bakır-su çift dağılım fonksiyonları. **……..……41**

**Şekil 4.8 (a)** Nikel iyonunun EG'deki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Nikel ile altı en yakın EG oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri. **……...……..45**

**Şekil 4.9** Nikel iyonunun EG'deki ilk ve ikinci kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. **…….....47**

**Şekil 4.10** 0,956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için SANDALS ve D4B nötron difraksiyonu sonuçları (Okan, Salmon, Champeney & Petri, 1995) **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu nikel-EG yapı faktörleri, **(b)** yine birinci derece fark fonksiyonu nikel-EG çift dağılım fonksiyonları. **……...…….….49**

**Şekil 4.11** 0,956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için nötron difraksiyonu ile elde edilen SANDALS çift dağılım fonksiyonuna (noktalı eğri) varyasyonel yöntemle fit edilen ve nikelin en yakın komşu atomlarını simgeleyen gausyenler.. Deneysel eğriyi takip eden eğri gausyenlerin toplamından elde edilen teorik çift dağılım fonksiyonudur. **……50**

**Şekil 4.12** Nikel/EG kompleksi için nötron difraksiyonu ile elde edilen çift dağılım fonksiyonuna (noktalı eğri) DFT ile elde edilen sonuçların varyasyonel yöntemle fit edilmesi Deneysel eğriyi takip eden eğri nikelin en yakın komşu atomlarını simgeleyen gausyenlerin toplamından elde edilen teorik çift dağılım fonksiyonudur. **……...51**

**Şekil 4.13 (a)** Bakır iyonunun EG'deki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Bakır ile altı en yakın EG oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile bakır arasında ortaya çıkan simetri…**…….….54**

**Şekil 4.14** 2,180 molal $Cu(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için nötron difraksiyonu sonuçları(Okan & Salmon,1995) ve 0,956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG Nötron Difraksiyonu sonuçları ile karşılaştırması. **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu bakır-EG ve nikel-EG yapı faktörleri, **(b)** yine birinci derece fark fonksiyonu bakır-EG (çizgi eğri) ve nikel-EG (noktalı eğri) çift dağılım fonksiyonları…**……..….56**

**Şekil 4.15 (a)** Nikel iyonunun gliseroldeki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Nikel ile altı en yakın gliserol oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri…**…….……..59**

**Şekil 4.16** 0.980 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$/gliserol çözeltisi için Nötron Difraksiyonu sonuçları (Okan, Salmon, Champeney & Petri, 1995) **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu nikel-gliserol yapı faktörleri, **(b)** yine birinci derece fark fonksiyonu nikel-gliserol çift dağılım fonksiyonları…**……....62**

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

Metal kompleksleri, metal iyonlarının çevresindeki elektriksel yük olarak ters işaretli atomlar veya moleküllerin negatif yüklü kısımları ile yaptıkları elektrostatik etkileşmeler sonucu doğan yapılardır. Metal koordinasyon bileşikleri olarak da anılan bu kompleksler, kimyasal ve fiziksel süreçlerde geniş özellikleri ile sağlanan faydalar açısından önemli bir olgudur. Katalizör olarak kullanılmalarının yanı sıra iletkenlikleri nedeniyle pil üretiminde, optik algılayıcılar olarak iş görmede ve çeşitli biyolojik uygulamalarda, radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri etkisiz kılmada, kağıt kromatografisinde, aminoasitlerin nicel olarak belirlenmesinde, metallerin saf halde elde edilmesinde, peroksitlerin kararlı hale getirilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesi gibi alanlarda kullanılırlar. Ayrıca çeşitli metal komplekslerinin biyoorganizmalardaki etkinliği üzerine yapılan araştırmaların artması bu bileşiklerin daha kapsamlı araştırılmalara hedef olmasına neden olmaktadır.

Metal iyonları çözeltilerde pozitif yüklü taşıyıcılar olarak yer almakla birlikte bu yükleri çözücü moleküllerinin koordinasyonuna bağlı olarak ayarlanabilir. Başka bir deyimle metale bağlanan moleküller olarak tanımlanan ligandlarla oluşturulan metal kompleksleri katyonik, anyonik veya yüksüz olabilir. Metal iyonlarının elektrostatik etkileşmeler yoluyla ligandlara bağlanması güçlü ve seçici olarak gerçekleşir. Ligandlar

kendi fonksiyonelliklerini yapıya yansıtırken ve özelliklerin tüm komplekse uyarlayabilirken, kompleks ligandların ve metalin tekil özelliklerinden bağımsız olarak özgün duruma gelir. Bununla birlikte metal-ligand etkileşmelerinin termodinamik ve kinetik özellikleri ligand değişim tepkimelerini etkiler. Metal-ligand komplekslerinin oluşturduğu şekiller her seferinde onlara organik moleküller ile karşılaştırılabilecek kadar özgün biçimler veren çok geniş bir koordinasyon geometrisini kapsar. Bağ uzunlukları, bağ açıları ve koordinasyon giren ligand sayısı metal iyonunun cinsine ve oksidasyon koşullarına göre değişir. Yüksek elektron çekiciliğine sahip metal iyonlarının oluşturduğu koordinasyona giren ligandlar önemli ölçüde polarize olur ki bu Lewis asidi karakteri olarak bilinen olgu da hidroliz tepkimelerini kolaylaştırır. Kısmen dolu ve değişebilen sayıda elektron barındırabilen d-kabuk yörüngelerine sahip geçiş metalleri veya aynı özellikte f-kabuk yörüngelerine sahip lantanitler bu geçiş metal kompleksleri olarak adlandırılan yapılara ilginç elektronik ve manyetik özellikler kazandırır ( Haas, & Franz, 2009).

Elektroliz çözeltilerinde iyonik komplekslerin koordinasyon kimyasının bilinmesi iletkenlik, elektrokimyasal ve termodinamik özelliklerin belirlenip açıklanabilmesi açısından önem taşımaktadır. Sıvı ya da amorf yapıda olan elektrolit çözeltileri üzerine yapılan bir çalışma konunun bilimsel olarak anlamını güçlü bir şekilde vurgulamaktadır (Lenton, Rhys, Towey, Soper & Dougan, 2017). Dünya dışı gezegenlerde hayat olabilmesinin ön kabullerinden birisi gezegen yüzeylerinde sıvı haldeki suyun varlığıdır. Yakın bir geçmişte NASA (National Aeronautics and Space Administration: Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi) tarafından uzaya gönderilen Phoenix Mars Lander isimli uzay aracı Mars topraklarında perklorat tespit etmiştir. Ağırlıkça %44 gibi yüksek konsantrasyonlardaki magnezyum perklorat/su elektrolitinin suyun donmasını 206 K sıcaklığına kadar düşürebildiği ve böylelikle Mars yüzeyinde suyun sıvı halde kalabileceği ortamın sağlandığı saptanmıştır. Nötron kırınımı yöntemiyle gerçekleştirilen magnezyum ve perkloratın su çözeltilerindeki koordinasyonu üzerindeki deneysel saptamalar ile magnezyum perklorat elektrolitinin hangi yapısal değişikliklere neden olarak suyun bu kadar düşük sıcaklıklarda sıvı olarak kalabildiği konusunda sonuca ulaşılabilmiştir. Bulgulara göre su molekülleri tarafından aracılık edilen anyon-katyon etkileşmesi suyun yapısında çok önemli bozulmaya yol açmaktadır. Öyle ki bu bozulma

saf suda 2GPa basınca denk gelmektedir. Saf suda iki su molekülü arasındaki hidrojen bağları söz konusu çözeltide katyon-su-anyon bağlarına dönüşmekte ve sonuç olarak donma noktası çok düşük derecelere inmektedir. Böylece çalışma, Marsta hayat olabileceğinin öncü kanıtlarını sunmaktadır.

Heterojen kataliz ve katalitik malzemelerin sentezlenmesi diğer bir araştırma alanı oluşturmaktadır (ISIS, 2018). Nötron kırınımı yöntemiyle doz örneklerinin yerinde ve anında çalışılması mümkün olmakta ve katalitik reaksiyonun öncesi ve sonrası durumlar tespit edilebilmektedir. Enerji, çevre ve endüstriyel üretimin kesişme alanı olan bir tema da suda homojen katalizin çalışılmasıdır ki burada suyun başka geleneksel çözücülerle yer değiştirmesi sonucu kimyasal reaksiyon ortamlar için yeni bileşiklerin elde edilme olasılığı test edilmektedir.

Hidrojen depolanması, pil ve akü malzemeleri ya da iyonik iletkenlik iyon koordinasyonun büyük önem taşıdığı anahtar araştırma alanlarından birisidir. Bu konudaki araştırmalar klasik kristal malzemeler yerine ilginç özellikleri nedeniyle uygulama potansiyelleri yüksek düzensiz ve amorf malzemelerin araştırılması yönüne kaymıştır. Bu çalışmalara iyi bir örnek hızlı iyonik iletken olarak ad edilen gümüş-germanyum-selenyum camlarıdır (Zeidler, Salmon, Piarristeguy, Pradel & Fischer, 2015). Bu alaşımdaki yarı-iletkenlerin cam faza geçişi için iki sıcaklığın mevcut olduğu, gümüş iyonunun selenyum koordinasyon sayısı ve komşuları ile kurdukları bağların uzunlukları saptanmıştır.

Kuşkusuz ki iyonik sıvılarda iletkenliğin en etkin olduğu çözücü sudur. Hem teknolojik önemine ilişkin olarak hem de iyonik iletkenlikte taşıdığı önem açısından sayısız çalışmaya örnek olarak X-ışınları ve neutron kırınımı yöntemlerinin bazı katyonların suda ki koordinasyonun araştırılması ( Enderby vd. 1987) ve su çözeltilerinde iletkenliğin bazı iyonlar için modellenmesi verilebilir (Okan, Salmon, Champeney, & Petri, 1995). Öte yandan, iletkenlikte azalma ile birlikte kimyasal alanda yarattıkları ilgi çekici sonuçlar nedeniyle su dışındaki çözeltilerde divalent ve trivalent metal iyonlarının oluşturduğu kararlı koordinasyon yapıları halen önemli bir araştırma alanı oluşturmaktadır. Örneğin su olmayan sıvı ortamlarda Pr(III), Nd(III) ve Dy(III) katyonlarının koordinasyon yapısı Raman spektrumları ile deneysel Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) hesaplamalarıyla teorik olarak gösterilirken

(Tsuchida, Matsumiya & Tsunashima, 2018), aynı yöntemle daha önce yine su olmayan sıvı ortamlarda Fe(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin koordinasyon yapıları gösterilmiştir (Kuribara, Matsumiya & Tsunashima, 2016 ). Bu son iki çalışmanın yansıttığı diğer bir önemli özellik ise, son yıllarda pek çok araştırmada kullanıldığı ve bu çalışmada yöntem olarak benimsendiği üzere, YFT yöntemlerinin iyon koordinasyonlarının hesaplanmasında doğru sonuç vermesidir.

Sıvı fazdaki iyonik çözeltiler yüksek rölatif permitiviteli hidrojen bağlı sıvı sınıfında olan etilen glikol (EG) ve gliserol iyonik tuzlar için su kadar iyi birer çözücüdürler. Bununla birlikte EG ve gliserol, sudan farklı olarak, katyonları aynı sayıda bağ ile daha az sayıda molekül ile sardıklarından daha kararlı kompleksler oluştururlar. Bu sıvılardaki iyon koordinasyon yapılarının aydınlatılması, iyonik çözeltilerdeki iyon hareketliliği, iletim özellikleri ve elektrokimyasal etkiler gibi kinetik süreçlerin anlaşılması ve suya göre ortaya çıkan farklılıkların tespiti için gereklidir. Nikelin EG ve gliseroldeki koordinasyonu nötron difraksiyonu yöntemi ile gösterilmiştir (Okan, Salmon, Champeney, & Petri, 1995) . Bu çalışmada özellikle nikelin EG molekülleri ile oluşturduğu kompleksin orta menzil yapısı, başka bir deyişle üçüncü koordinasyon kabuğunun başlangıcına kadar olan atomik dağılımı, çift dağılım fonksiyonuna yapılan Gaussian fit yoluyla elde edilmiştir. Yine EG çözeltileri üzerinde yapılan bir çalışmada ise bu defa bakır iyonlarının EG koordinasyonu nötron kırınım yöntemiyle bulunmuş ve ilk koordinasyon kabuğunda Jahn-Teller bozunumu olarak anılan bir küresel simetri bozunması saptanmıştır ( Okan & Salmon, 1995).

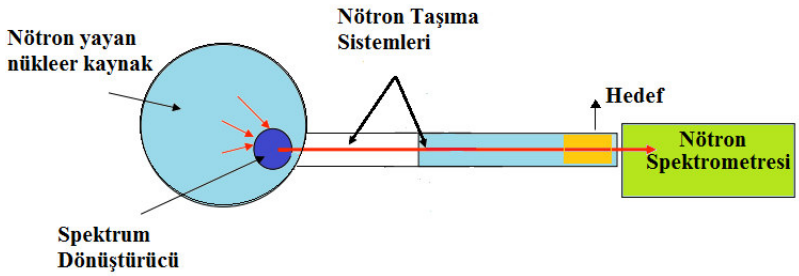
Bu tezde nikel iyonunun su, EG ve gliserolde YFT marifetiyle hesaplanarak daha önce deneysel yöntemlerle elde edilen verilerle hangi derecede tutarlı sonuçlar sağlanabildiği belirlenecektir. Aynı amaç bakır iyonu için de hedeflenmektedir. Bölüm 2'de nötron difraksiyonu tekniğinde izotopik yer değiştirme yönteminin iyon koordinasyonlarına çift dağılım fonksiyonları üzerinden nasıl ulaştığı ve nötron kaynakları ile birlikte betimlenecektir. Bölüm 3'te YFT ana hatları tarihsel gelişim çizgisinde aktarılacaktır. Bölüm 4 elde edilen sonuçları ve bu sonuçların deneysel bulgularla karşılaştırılmasını içerecektir.

# BÖLÜM 2

# SIVI YAPILARDA NÖTRON KIRINIMI

Nötronlar, kütleli, yüksüz ve ½ spinli fermionlardır. Serbest nötronların maddeden kırınımı yoluyla fizik, kimya, malzeme bilimleri, jeoloji, arkeoloji, mühendislik ve biyoloji alanlarında önemli araştırmalar yapılmaktadır. Yüksüz parçacıklar olmaları nedeniyle atomdaki veya maddedeki yüklü parçacıklardan etkilenmedikleri için atom çekirdekleri ile elastik çarpışmalar yapabilme özelliği, nötronlara diğer yüklü taneciklerin veya elektromanyetik dalgaların kırınımına kıyasla önemli bir üstünlük sağlar. Örneğin, maddeye nüfuz edebilme özellikleri nedeniyle nötronlar, çok büyük makine bileşenlerinin derinliklerindeki üç boyutlu gerilme haritalarının elde edilmesine imkân tanırlar.

Şekil 2.1'de bir nötron kırınımı deneyinin ana hatlarını göstermektedir. Bir kaynaktan elde edilen nötronlar istenilen enerjilerde soğutulduktan sonra kolimatör denilen yönlendiricilerle biçimlendirilerek şekilde hedef olarak gösterilen örnek üzerine gönderilir. Hedeften saçılan nötronlar nötron spektrometresi olarak gösterilen detektör bankasına ulaştırılarak örnek hakkında yapısal bilgiler elde edilir.




**Şekil 2.1** Bir nötron difraksiyonu deneyinin şematik gösterimi.

X-ışınlarının veya diğer yüklü parçacıkların maddeden kırınımları elektron yoğunluğuna bağlı olduğundan ve söz konusu yoğunluk bölgesel olarak yakın farklılıklar barındırabileceğinden nötron kırınımına göre daha fazla deneysel hata barındırır. Maddeden kırınıma uğrayıp, çıkan nötronlar sayılır, enerjileri ölçülür ve saçıldıkları açılar belirlenerek atom çekirdeklerinin, dolayısı ile de atomların birbirlerine göre konumları hakkında bilgi elde edilir. Böylece moleküllerin veya metal komplekslerinin atomik yapısı aydınlatılmış olur.

Madde hakkında elde edilen bu temel fizik bilgilerinin yanı sıra nükleer spine sahip olmaları nedeniyle nötronlar, malzemedeki manyetik momentlerin konumuna ve yönelimlerine son derece hassastır. Böylelikle manyetizma araştırmaları için önemli bir sondaj gereci oluştururlar. Nötronların aynı zamanda kütleli parçacıklar olması malzemedeki atomlara momentum ve enerji aktarabileceği anlamına gelir ki bu, temel titreşimlerin çalışılması yoluyla kimyasal bağ şiddetlerinin ve manyetik etkileşmelerin belirlenmesinde fayda sağlar. Ayrıca, nötron kırınımı yöntemi süperiletkenlerin, polimerlerin, metallerin, iyonik çözeltilerin ve biyolojik örneklerin yapılarının, davranışlarının incelenmesi olanaklarını sağlar (İaea, 2019).

## 2.1 Nötron Kaynakları

Nötron Difraksiyon deneylerinde sürekli nötron demeti sağlayan nükleer reaktörler ve atımlı (İngilizce: pulsed ) nötron demeti sağlayan parçalanma nötron yonga kaynağı (İngilizce: neutron spallation source) olmak üzere iki farklı nötron demeti üretme yöntemi mevcuttur. Bilimsel ve endüstriyel kullanım amaçlı bu nötron kaynakları yüksek maliyetleri nedeniyle genellikle uluslararası proje kaynaklı desteğe sahip olup, gelişmiş ülkelerde konuşlandırılmaktadır.

Avrupa'daki nükleer reaktör nötron kaynağı 1967'de Fransa ve Almanya hükümetlerince Grenoble-Fransa'da kurulan Laue-Langevin Enstitüsü (ILL) Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Nötron yonga kaynaklarına da İngiltere tarafından 1975'te Rutherford-Appleton Laboratuvarları bünyesinde Didcot-İngiltere'de kurulan ve Şekil 2.3'de yerleşkesi gösterilen ISIS Nötron ve Müon Kaynağı verilebilir.



**Şekil 2.2** Laue-Langevin Enstitüsü (İngilizce: Institute of Laue-Langevin -ILL) nükleer reaktör nötron kaynağı yerleşkesi. Tank biçimli yapı reaktör kalbinin olduğu bina…



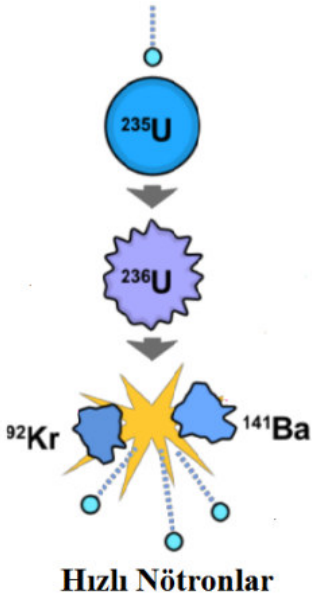
**Şekil 2.3** ISIS Nötron ve Müon Kaynağı…

Aynı amaca hizmet etmelerine rağmen reaktör nötron kaynakları ile yonga nötron kaynakları arasındaki temel farklılıklar vardır. Reaktörlerde nötronların zincirleme nükleer reaksiyonlarla elde edilmesinden ötürü kontrol zorluğu vardır ve nötron akısı süreklidir.

Yonga nötron kaynaklarında ise kontrol nötronların hızlandırıcılarda yaptırılan çarpışmalarda ortaya çıkmasından ötürü daha kolay sağlanmakta ve atımlı nötron akısı elde edilmektedir.

### 2.1.1 Nükleer Reaktör Nötron Kaynakları

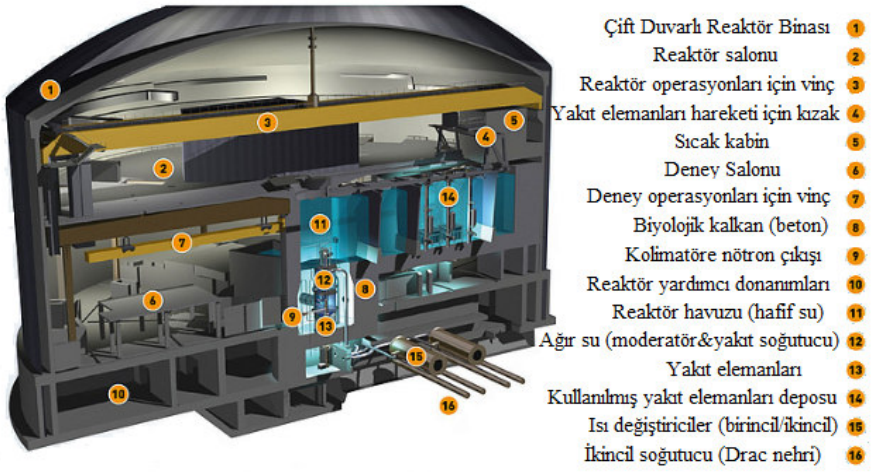
Nükleer reaktörlerde nötronlar Şekil 2.4'de tasvir edilen nükleer reaksiyonla elde edilir. Nükleer fizyon reaksiyonunda radyoaktif uranyum 235 atomları (yakıt) yavaş nötronlarla bombalanır. Bu sayede çok kısa bir süreliğine uranyum 236 atomlarına dönüşen yakıt atomları radyoaktif bozunma ile parçalanarak kripton ve baryum atomlarına bölünür. Bu esnada reaksiyon başına ortalama 2,52 nötron ve 180 MeV enerji açığa çıkar. Verimli bir nötron akısı yaratmak için reaksiyon zincirleme olarak gerçekleştirildiğinden her bölünme de açığa çıkan enerji sonucu reaktörlerde kontrol edilmesi gereken bir ısınma sorunu oluşur (Voight 2013).




**Şekil 2.4** Nükleer fizyon reaksiyonu…

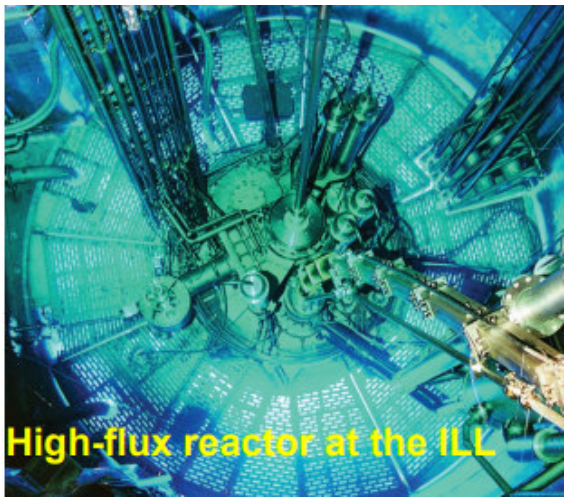
Şekil 2.5 ILL reaktör binasının kesit yapısı gösterilmektedir. Yeterli derecede yüksek yoğunluklu akı oluşturmak için fizyon reaksiyonu zincirleme olarak gerçekleştirilir. Exponansiyel olarak artan nötron sayısı birlikte reaktör kalbindeki ısı

kolayca kontrolden çıkabilir. Bu yüzden kalp etrafında iç devrede ağır su ile soğutma yapılırken aynı zamanda açık dış su kaynağından ki bu ILL için Drac nehridir, ikincil soğutma gerçekleştirilir.




**Şekil 2.5** ILL reaktör binası kesit görünümü (ILL, 2019)

Şekil 2.6'da ise Şekil 2.5'de Reaktör havuzu olarak gösterilen reaktör kalbinin kesit fotoğrafı gösterilmektedir.



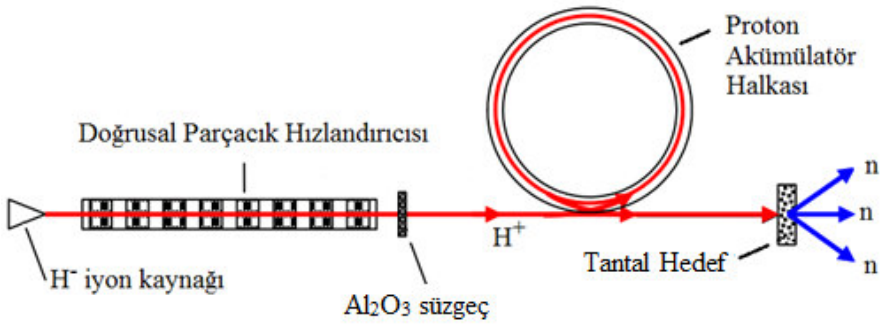

**Şekil 2.6** ILL reaktör kalbi kesit görüntüsü ((ILL, 2019)

ILL şu anda moderatör bölgesinde $1,5x10^{15}\, nötron/s.cm^2$ yoğunluğunda 58,3 $MW$ termal güç ile nötron üretebilmektedir. 50 günlük yakıt değiştirme periyoduyla kesintisiz nötron üretmektedir.

### 2.1.2 Yonga Nötron Kaynakları

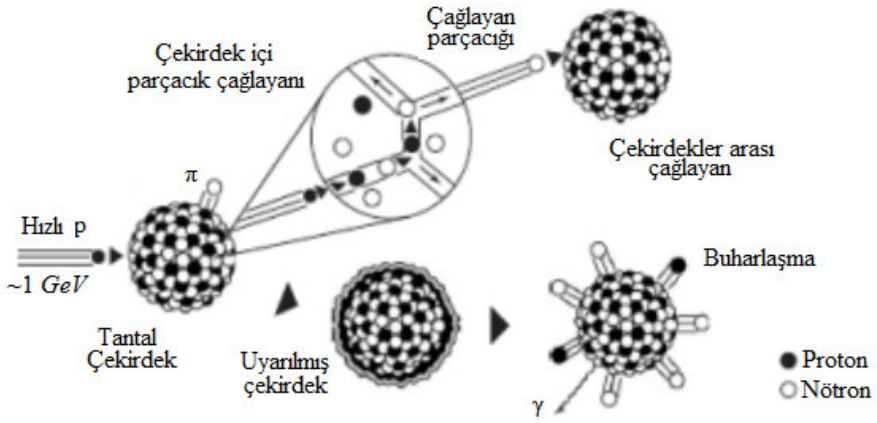
Yongalama yolu ile nötron üretimi ISIS Nötron ve Müon Kaynağı tarafından üretildiği ve sunulduğu biçimiyle aşağıda Şekil 2.7 tarafından şematik olarak gösterilmiştir (ISIS, 2018).

Süreç bir iyon kaynağı tarafından negatif yüklü hidrojen iyonlarının üretilmesi ile başlar. Her bir iyon veya hidrit, yörüngelerinde iki elektron barındıran bir protondan oluşur. İyonlar bir doğrusal parçacık hızlandırıcısına enjekte edilir. Hızlandırıcı, iyonları 1 *GeV* enerjiye ya da yaklaşık %90 ışık hızına kadar hızlandırarak 3 μm kalınlığında alüminyum oksit süzgece gönderir. Süzgeç $H^-$ iyonlarını her iki elektronundan da arındırarak, bunları protonlara dönüştürür. Bu protonlar senkrotrona enjekte edilir. İstenilen nötron sayısı elde edilene kadar ki bu sayı 2,8x1013 olarak belirlenmiştir, enjeksiyon ve protonları döndürme işlemleri devam ettirilir. Enjeksiyon tamamlandığında protonlar radyo frekans sistemleri kullanılarak gruplara ayrılır. Oluşturulan proton demetleri doğrusal bir hat üzerinde tantal hedefe gönderilmeden önce 800 *MeV* enerjiye kadar hızlandırılır.




**Şekil 2.7** Nötron yonga (spalasyon) kaynağının şematik gösterimi.

Nötronların yüksek enerjili protonlar tarafından yongalandığı hedef kurşun, civa veya bizmut gibi herhangi bir ağır metal olabilmekle birlikte ISIS laboratuvarlarında bu hedef ya da nötron kaynağı tantaldır. Serbest nötron üretiminin gerçekleşmesi için de Broglie dalga boyunun çekirdek yarıçapından çok küçük olması gerekir ki bu matematiksel olarak $\lambda = \sqrt{h^2/2mE} \ll d_{çek}$ ile ifade edilir. Nötronların hızlandırılması bu amaca yöneliktir.




**Şekil 2.8** Nötron Yongalama süreci ile serbest nötron elde edilmesi.

Yongalama süreci Şekil 2.8'de gösterilmektedir (Voight, 2013). Hedef ağır metalin atom çekirdeklerine çarpan protonlar çekirdekten bir π mezonu atılmasına ve çekirdek içinde bir parçacık çağlayanına neden olur. Bu çağlayan parçacıkları daha sonra çekirdeği terk eder ve diğer çekirdeklerle etkileşerek bu defa bir çekirdekler arası çağlayanın oluşmasına neden olur. Süreç başka bir biçimde ifade edilirse yüksek enerjili protonların ağır metal çekirdeklerine çarpmasıyla çekirdekleri daha yüksek bir enerji seviyesine yükseltir ve bu enerji fazlalığı söz konusu çekirdekten nötron ve protonların "buharlaşmasına" neden olur. Nötronların sayısı protondan fazladır. Bu parçacıkların bir kısmı hedef ağır metal haznesini terk eder bir kısmı ise hazne içinde kalarak diğer çekirdeklerle benzer reaksiyonları tetiklerler. Hedefe gönderilen her proton yaklaşık olarak 15 serbest nötronun elde edilmesini sağlar.

Yongalama süresi ile elde edilen bu nötronlar genellikle çok yüksek enerjili veya çok yüksek hıza sahiptir. Bu yüzden yoğun madde çalışmalarında kullanılabilir olması

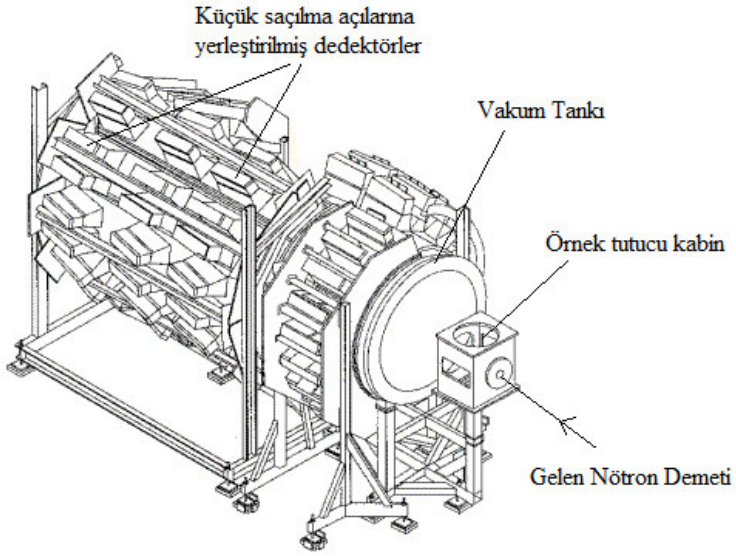
için yavaşlatılmaları gerekir. Bu ise hedef çevresine yerleştirilen hidrojenli moderatörlerle sağlanır. Hidrojenin sağladığı yüksek tesir kesiti nedeniyle moderatörden geçen nötronlar hidrojenlerle seri çarpışmalar yaparak istenilen hıza yavaşlatılırlar. Moderatörün sıcaklığı nötronların spektral dağılımını belirler ve dağılım doğal olarak farklı deneyler için biçimlendirilebilir.

ISIS'de bu moderatörler 43°C ortam sıcaklığında su, 100 K ortam sıcaklığında sıvı metan ve 20 K ortam sıcaklığında sıvı hidrojendir (ISIS, 2018).

Atımlı nötron kaynakları, sürekli reaktör nötron kaynaklarına göre kullanım avantajlarına sahiptir. Reaktörlerde bir nötron için çekirdek bölünme reaksiyonu nedeniyle her nötron için 180 MeV/nötron bir ısı açığa çıkarken atımlı kaynaklarda bu 20 MeV/nötron seviyesine azalır. Böylelikle ısı problemi atımlı kaynaklar için önemli bir sorun olmaktan çıkar. Atımlı kaynaklarda kullanılan polikromatik nötron demetlerinde her bir nötronun enerjisini ve dalga boyunu belirlemek mümkündür. Bu sayede de sabit saçılma geometrileri kullanılması kullanılır hale gelir.

### 2.2 Sıvı ve amorf yapılar için Nötron Difraktometreleri

Sıvı fazda iyonik çözeltilerin, diğer sıvıların ve amorf yapıların nötron difraksiyonu, düzensiz yapılardan küçük açılara saçılma olduğu için nötron kaynaklarında özel istasyonlar olarak düzenlenir. Burada bu istasyonlara örnek olarak Şekil 2.9'da gösterilen ISIS Rutherford-Appleton Laboratuvarındaki Amorf ve Sıvı Örnekler için Küçük Açı Nötron Difraktometresi (İng.: Small Angle Neutron Diffractometer for Amorphous and Liquid Samples -SANDALS) verilmiştir ( Soper, 2009 ) .

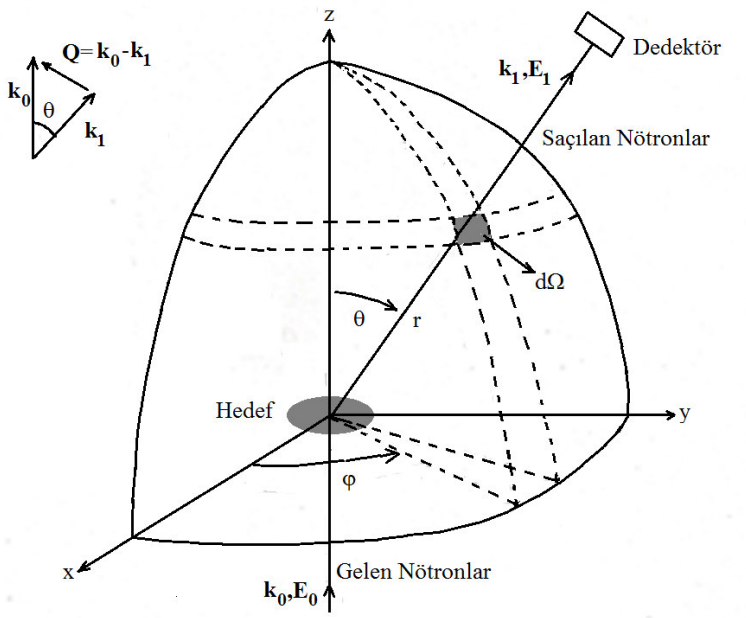



**Şekil 2.9** ISIS Rutherford-Appleton Laboratuvarlarında SANDALS istasyonu.

SANDALS'DA sıvı örneğe gelen nötron demeti sıvı metan moderatörden geçerek gelir ve bu sayede dalga boyları sıvılardan kırınıma izin verecek şekilde 0,05-4,95 Å aralığında uzatılır. Gelen demete 3 *cm* çapında dairesel kesitli bir şekil verilir. "Küçük açı" olarak isimlendirilen dedektörlerin sayısı 660 olup çinko sülfür sintilatör sayıcılardır. Demet geliş doğrultusunda $3^0$-$38^0$'lik açılara 18 detektör bankası halinde yerleştirilmişlerdir. Verilerin toplanması sırasında hava nedeniyle istenmeyen saçılmaları engellemek için demet kolimasyonu ve örnek tutucu kabin ve detektör haznesi vakum altında tutulur. SANDALS'IN ILL'DEKİ karşılığı D4B enstrümanıdır.

## 2.3 Yapı faktörü ve Çift Dağılım Fonksiyonu

Yapı faktörü nötron difraksiyonu deneylerinde ölçülen parametre olup, onun Fourier dönüşümü ile de sıvı içindeki atomların birbirlerine göre konumlarını veren Çift Dağılım Fonksiyonu ölçülmüş olur (Enderby vd. , 1987)




**Şekil 2.10** Klasik olarak nötron difraksiyonunu tanımlayan ve formüle eden saçılma düzeni. Sol üstteki şekil elastik saçılmalar için saçılma üçgenidir.

Yüksek enerjili nötronlardan oluşan bir demetin kullanıldığı nötron saçılma deneylerinde, gelen parçacıkların sadece küçük bir kısmı hedef çekirdeklerle etkileşir. Her etkileşme esnek bir saçılma veya bir nükleer reaksiyonla sonuçlanır ve gelen demetten bir parçacık eksilir. Şekil 2.10'da bir nötron difraksiyonu deney diyagramı gösterilmektedir. Şekilde bir hedef üzerine $k_0$ dalga vektörüne sahip ve $E_0$ enerjili nötronların $\theta$ açısıyla, $d\Omega$ katı açısına $k_1$ dalga vektörü ve $E_1$ enerjisiyle saçılması betimlenmiştir. Buna göre nötron kırınımı deneyleri çift tesir kesiti kavramıyla karakterize edilir veya başka bir deyimle deneyde ölçülen bu parametre

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \qquad 2.1$$

ile ifade edilir.

Tesir kesiti gelen parçacıklarla hedef çekirdekler arasında bir etkileşme olma olasılığının bir ölçüsüdür. Tesir kesiti büyüklüğü birim zamanda gerçekleşen etkileşme

sayısını arttırır. Dolayısı ile demetten eksilen parçacık sayısı da kesitin büyüklüğüne göre artış gösterir. Denklem 2.1 iyonik çözeltideki çekirdeklerle gelen nötronların çarpışma olasılığıdır. Saçılan nötronların enerjileri üzerinden alınan aşağıdaki integral ile diferansiyel tesir kesiti bulunur (Okan & Salmon, 1994).

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^{\infty} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1}\, dE_1 \qquad . \qquad 2.2$$

Denklem 2.2'deki sonuç, toplam yapı faktörü $F(k)$ ile

$$\frac{1}{N}\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto F(k) \qquad 2.3$$

olacak şekilde orantılıdır. Burada $N$ çözeltideki çekirdek sayısıdır. Toplam Yapı Faktörü ise

$$F(k) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \sum_{\beta=1}^{\mu} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta [S_{\alpha\beta}\,(k) - 1] \qquad 2.4$$

dir. Burada $k$, saçılma vektörü $c_\alpha$ ve $c_\beta$ sırasıyla $\alpha$ ve $\beta$ türü atomların konsantrasyonu $b_\alpha$ ve $b_\beta$ ve koherent nötron saçılma uzaklıklarını tanımlar. $S_{\alpha\beta}(k)$, $\alpha$ türü atomların çevresindeki $\beta$ türü atomların bireysel yapı faktörleridir. Denklem 2.4 'ün Fourier dönüşümü ile

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n_0 r}\int_0^{\infty}\big[S_{\alpha\beta}(k) - 1\big]k\,\sin(kr)\,dk \qquad 2.5$$

Çift Dağılım Fonksiyonu elde edilir. $n_0$ çözeltideki toplam atomik sayı yoğunluğudur. Kısmi çift dağılım fonksiyonu, orijinde bulunan bir $\alpha$ atomundan $r$ kadar uzakta $\beta$ atomlarının bulunma olasılığını verir. Böylece $\alpha$ atomunun etrafındaki $\beta$ atomlarının sayısı

$$\bar{n}_{\alpha}^{\beta} = 4\pi n_0 c_{\beta} \int_{r_1}^{r_2} r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr \qquad 2.6$$

olarak elde edilir.

## 2.4 Nötron Kırınımında İzotop Değiştirme Yöntemi

Periyodik cetvelde yer alan her atomun nötron saçılma uzunluğu özgün bir değere sahiptir. Aynı elementin iki izotopunda bile, çekirdek-nötron etkileşimleri tarafından belirlenen, nötron saçılma uzunluğu farklılık gösterir. İzotopların bu özelliğinden yararlanarak karmaşık sistem olabilecek bir molekül veya iyonik kompleksi gözlemleyebiliriz. (Enderby, vd. 1987)

Denklem 2.4'te verilen $F(k)$ birkaç tane bireysel yapı faktörünün toplamıdır. $F(k)$ 'nın veya Fourier dönüşümü olan $g(r)$ dağılım fonksiyonunun yorumlanmasındaki zorluk iyon-çözücü ve iyon-iyon korelasyon fonksiyonlarının çok yüksek konsantrasyonlarda bile saçılmaya çok az katkı yapmaları ya da başka bir deyimle bu saçılmaların deneysel belirsizliğin çok olduğu yüksek $k$ saçılmalarına karşılık gelmesidir. Bu durumdan kaçınmak için kullanılan izotop değiştirme yöntemini açıklamak için MN tuzunun XY çözücüsünde çözündüğünü varsayalım. $F(k)$ toplam yapı faktörü 10 yapı faktöründen oluşan

$$\begin{aligned} F(k) = {} & c_M c_M b_M b_M [S_{MM}(k) - 1] + 2c_M c_X b_M b_X [S_{MX}(k) - 1] \\ & + 2c_M c_Y b_M b_Y [S_{MY}(k) - 1] + 2c_M c_N b_M b_N [S_{MN}(k) - 1] \\ & + 2c_N c_X b_N b_X [S_{NX}(k) - 1] + 2c_N c_Y b_N b_Y [S_{NY}(k) - 1] \\ & + 2c_N c_N b_N b_N [S_{NN}(k) - 1] + 2c_X c_X b_X b_X [S_{XX}(k) - 1] \\ & + 2c_X c_Y b_X b_Y [S_{XY}(k) - 1] + 2c_Y c_Y b_Y b_Y [S_{YY}(k) - 1] \end{aligned} \qquad 2.7$$

ile verilir. $M$ metal iyonu yerine $M'$ izotopunu değiştirerek aynı konsantrasyonlarla hazırlanmış çözelti için ise toplam yapı faktörü

$$F'(k) = c_{M'}c_{M'}b_{M'}b_{M'}[S_{M'M'}(k) - 1] + 2c_{M'}c_X b_{M'}b_X[S_{M'X}(k) - 1]$$
$$+2c_{M'}c_Y b_{M'}b_Y[S_{M'Y}(k) - 1]+2c_{M'}c_N b_{M'}b_N[S_{M'N}(k) - 1]$$
$$+2c_N c_X b_N b_X[S_{NX}(k) - 1] + 2c_N c_Y b_N b_Y[S_{NY}(k) - 1]$$
$$+2c_N c_N b_N b_N[S_{NN}(k) - 1] + 2c_X c_X b_X b_X[S_{XX}(k) - 1]$$
$$+2c_X c_Y b_X b_Y[S_{XY}(k) - 1] + c_Y c_Y b_Y b_Y[S_{YY}(k) - 1] \quad 2.8$$

ölçülür. Her ikisi de ayrı ayrı ölçülen bu büyüklüklerin farkı alındığında

$$\Delta_M(k) = F(k) - F'(k)$$
$$= c_M c_M b_M b_M[S_{MM}(k) - 1] + 2c_M c_X b_M b_X[S_{MX}(k) - 1]$$
$$+2c_M c_Y b_M b_Y[S_{MY}(k) - 1]+2c_M c_N b_M b_N[S_{MN}(k) - 1]$$
$$- c_{M'}c_{M'}b_{M'}b_{M'}[S_{M'M'}(k) - 1] - 2c_{M'}c_X b_{M'}b_X[S_{M'X}(k) - 1]$$
$$-2c_{M'}c_Y b_{M'}b_Y[S_{M'Y}(k) - 1] - 2c_{M'}c_N b_{M'}b_N[S_{M'N}(k) - 1] \quad 2.9$$

bulunur. İzotop değişikliği dışında tamamen özdeş olan çözeltilerde $b_M$ ve $b_{M'}$ sadece nötron saçılma uzaklıkları birbirinden farklı olup $c_M = c_{M'}$ , $S_{MM}(k) = S_{M'M'}(k)$ dir. Denklem 2.9'da $M$ ve $M'$ iyonlarının diğer atomlarla ilişkini açıklayan bireysel yapı faktörleri de karşılıklı olarak birbirlerine eşittir. Böylece Denklem 2.9 sadece $M$ metal iyonunun çevresindeki çözücü atomları ve negatif iyon arasındaki ilişkiyi açıklayan

$$\Delta_M(k) = A_M[S_{MX}(k) - 1] + B_M[S_{MY}(k) - 1] + C_M[S_{MN}(k) - 1] +$$
$$D_M[S_{MM}(k) - 1] \quad 2.10$$

ifadesine dönüşür ki burada $A_M = 2c_M c_X b_X(b_M - b_{M'})$, $B_M = 2c_M c_Y b_Y(b_M - b_{M'})$, $C_M = 2c_M c_N b_N(b_M - b_{M'})$, $D_M = c_M^2(b_M^2 - b_{M'}^2)$ dir. Buna göre çift radyal dağılım fonksiyonu

$$\Delta G(r) = \frac{1}{2\pi^2\rho r}\int \Delta(k)\, k\, sin(kr)\, dk \quad 2.11$$

Fourier dönüşümüyle

$$\Delta \mathrm{G}_M(r) = A_M[g_{MX}(r) - 1] + B_M[g_{MY}(r) - 1] + C_M[g_{MN}(r) - 1] + D_M[g_{MM}(r) - 1] \quad 2.12$$

olarak elde edilir. Böylelikle sadece metal iyonunun etrafındaki koordinasyon elde edilir ki bu yöntem "birinci derece fark yöntemi" olarak isimlendirilir.

## 2.5 $\Delta \mathbf{G}(\mathrm{r})$ uyumluluk kontrolü

Çift dağılım fonksiyonu $\Delta G(r)$ bulunduktan sonra ilk adım olarak merkez olarak iyon etrafındaki olası en yakın atomdan başlayarak bir geometrik model oluşturulur. Oluşturulan modele göre merkez atomdan diğer birey atomlara dağılımı veren

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\beta} \frac{A_\beta \exp\left\{-\left(r - r_{\alpha\beta}\right)^2 / 2\sigma_\beta^2\right\}}{\sigma_\beta} \quad 2.13$$

bireysel Gauss fonksiyonları kullanılarak deneyde elde edilen çift dağılım fonksiyonunun fiziksel ve kimyasal uyumu kontrol edilir. Denklem 2.13'te $A_\beta$ , $r_{\alpha\beta}$ ve $\sigma_\beta$ sırasıyla gausyen alanı, gausyenin konumu ve standart sapması veya yarı-değer genişliğidir ( Okan & Salmon, 1995). Öngörülen iyon-atom çiftleri için gausyenler $\Delta G(r)$ fonksiyonuna fitlenerek uyumluluk kontrolü tamamlanır.

# BÖLÜM 3

# YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

Hohenberg ve Kohn (1964) ile Kohn ve Sham (1965) tarafından öne sürülen teorik yaklaşımlarla doğan ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) olarak anılan hesaplama yöntemiyle, atomların ve moleküller ile ilgili pek çok problemde tüm özelliklerin hesaplanabilmesi sağlanmıştır. YFT çok elektronlu bir kuantum sisteminde dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluk fonksiyonuna odaklanarak elde edilen bir yöntemdir. Neden bu yönteme gerek duyulduğu ve yöntemin formülasyonu aşağıda W.Kohn 'un 1998 yılında Nobel Ödülü alırken verdiği konuşmadan ve bu konuşmada verilen atıflardan aktarılmıştır.

## 3.1 Çok elektronlu sistemler- Atomlar ve Moleküller

Maddenin elektronik yapısı ya da $N$ elektronlu bir kuantum sisteminin dinamik özellikleri , $\psi$ çok-elektron dalga fonksiyonunu temel alarak

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l}\frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq i'}\frac{e^2}{|r_i - r_i'|}\right)\psi = E\psi \qquad 3.1$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. Denklem 3.1'de $r_i$ ve $r_i'$ elektronların konumlarını $Z_l$ ve $R_l$ atom çekirdeklerinin atom numaralarını ve konumlarını $\hbar$, $m$ ve $e$ sırasıyla Planck sabiti, elektron kütlesi ve elektron yükünü temsil ederken, $E$ sistemin sahip olduğu taban durum enerjisidir.

Bu diferansiyel denklemin oluşturulmasında, atom çekirdeklerinin elektronlara göre çok ağır olmaları nedeniyle hareketsiz kaldığını varsayan ve sadece elektron dinamiğini incelemeyi hedefleyen Born-Oppenheimer yaklaşımı benimsenir. Parantez içindeki ilk terim her bir elektronun kinetik enerjisi, ikinci terim her bir elektronun her bir çekirdek ile etkileşme enerjilerinin toplamı, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki toplam etkileşmedir. $\psi$ dalga fonksiyonu $N$ tane elektronun konumlarını ve spinlerini içeren

$$\psi = \psi(r_1, r_2, \dots \dots . r_N) \qquad 3.2$$

fonksiyonu olup, Pauli ilkesine göre $i$ ve $i'$elektronların uzay ve spin koordinatlarının değiş tokuşu $P_{ij}$ değer eşitliği işlemcisi tarafından

$$P_{ij}\psi = -\psi$$

3.3

olarak gerçekleştirilir.

Tüm elektron sistemleri için çözüm öneren Denklem 3.1'deki Schrödinger Dalga Denklemi içerdiği doğrusal olmayan terimler dışında sadece tek elektronlu hidrojen atomu veya tek elektronlu iyonlar için tam çözümü bulunabilen bir denklemdir. Helyum atomu veya hidrojen molekülü gibi iki elektronlu ve hidrojen atomundan sonraki en basit sistemler bile Denklem 3.1'in solunda üçüncü teriminde yer alan elektron-elektron etkileşmelerinin hesaplamalara katılması tam çözümleri bulunamaz hale gelir. Başka bir deyişle bu durumda helyum atomlarından başlayarak periyodik cetvelde yer alan tüm elementlerin, moleküllerin enerjilerinin tam çözümleri bulunamaz ve çözümler ancak yaklaşıklık yöntemleri ile elde edilir.

### 3.2 En basit çok elektronlu sistem: $H_2$ Molekülünün varyasyonel hesaplamaları

Schrödinger denklemini kimyasal gücünün sınandığı en önemli örneklerden birisi en basit çok elektronlu sistem olan iki elektronlu hidrojen molekülüdür.

Hidrojen molekülü için taban durum bağlanma enerjisi $E_B = 4{,}75\ eV$ , çekirdekler arası uzaklıkta $d = 0.740$ Å olarak ölçülmüştür (Sprecher, Jungen, Ubachs & Merkt, 2011).

$H_2$ molekülüne ilk kuantum mekanik yaklaşımda deneysel sonuçların elde edilmesine yönelik olarak önerilen moleküler yörünge ön çözümü, $R_1$ ve $R_2$ konumlarında bulunan iki hidrojen atomunu da temsil etmek üzere

$$\psi_{MO} = A[\varphi(r_1 - R_1)\varphi(r_2 - R_2) + \varphi(r_1 - R_2)\varphi(r_2 - R_1)]\chi_0 \qquad 3.4$$

dalga fonksiyonudur (Heitler&London, 1927). Burada $\varphi(r_1 - R_1)$ bir numaralı hidrojen atomun elektronunun yine bir numaralı hidrojenin $R_1$ konumunda bulunan protonu üzerine yerelleşmiş taban durum yörünge dalga fonksiyonu olup $\chi_0$ iki elektronun spinini ters yönlü olarak tasvir eden spin singlet dalga fonksiyonu, $A$ ise normalizasyon katsayısıdır. Ön çözümdeki diğer dalga fonksiyonlarının tanımı $\varphi(r_1 - R_1)$ dalga fonksiyonuna benzer şekilde yapılır. Bu bireysel dalga fonksiyonlarının Denklem 3.4'de verilen birleşimi ise molekülün yansıma simetrisini ve Pauli ilkesini sağlamak için yeterlilik taşır. Ancak, bu ön çözümle dalga denkleminin minimizasyonu sonucu elde edilen sonuçlar taban durum bağlanma enerjisini $E_B = 4{,}75\ eV$ , çekirdekler arası uzaklıkta $d = 0{,}87$ Å olarak vermektedir ki bu teorik hesaplamalarda kimyasal gereklilikler olan deneysel verilerden $|\delta d| \leq 0{,}01$ Å , $|\delta E_B| \leq 0{,}1\ eV$ kabul edilebilir sapma miktarlarını karşılamaz (Kohn, 1998).

Denklem 3.4'deki ön çözüme alternatif bir ön çözüm kristal elektronları için Bloch tarafından önerilene benzer şekilde

$$\psi_{MO} = \varphi_{MO}(r_1)\varphi_{MO}(r_2).\chi_0 \qquad 3.5$$

biçiminde önerilmiştir ki, burada $\varphi_{MO}(r)$ her iki elektronun birden işgal ettiği moleküler yörünge olup

$$\varphi_{MO}(r_1) = A[\varphi(r_1 - R_1) + \varphi(r_1 - R_2)] \qquad 3.6$$

olarak ifade edilir (Mullikan 1928). Bu fonksiyon ile elde edilen sonuçlarda $E_B = 2{,}65\ eV$ , çekirdekler arası uzaklıkta $d = 0{,}76$ Å elde edilir ki çekirdekler arası uzunluk için iyi bir sonuç bulunurken, bağlanma enerjisi için bulunan sonuç deneysel sonuçtan oldukça uzaktır.

Problemi çözmeye yönelik en genel ön çözümlerden birisi

$$\psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{MO}(r_1)\alpha(1) & \varphi_{MO}(r_1)\beta(1) \\ \varphi_{MO}(r_2)\alpha(2) & \varphi_{MO}(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad 3.7$$

Slater determinantı olarak bilinen Hartree-Fock determinantıdır (Hartree 1928, Fock 1930). Denklem 3.2.4'de $\varphi_{MO}(r)$ elektronlardan birinin moleküler yörüngesini $\alpha$ ve $\beta$ ise yukarı ve aşağı spin dalga fonksiyonlarını temsil eder. Hartree-Fock dalga fonksiyonu ile $E_B = 3{,}63\ eV$ , $d = 0{,}74$ Å olarak Mullikan ön çözümüne göre çok daha iyi sonuçlar elde edilir.

$H_2$ molekülü için tarihsel olarak ilk iyi sonuç

$$\psi_{MO} = \psi(r_1, r_2).\chi_0 \quad 3.8$$

ön çözümü ile elde edilmiştir (James & Coolidge 1933). Denklem 3.2.5'deki $\psi(r_1, r_2)$, $r_1$ ile $r_2$'nin normalize edilmiş bir fonksiyonu olup $r_1$ ile $r_2$'nin yer değiştirmeleri altında simetrik molekülün uzaysal simetrilerini dikkate alan bir fonksiyondur. Bu gereksinimlerin karşılanabilmesi için $\psi(r_1, r_2)$ 'nin birisi elektronlar arasındaki uzaklık olmak üzere beş değişkenden oluşan bir fonksiyon olarak ifade edilmesi gerekmiştir. Her bir değişken seri olarak ifade edilmiş ve daha sonra enerji minimizasyonu ilkesine dayanarak katsayılar belirlenmiştir. Minimizasyon parametrelerinin on üç sayısına kadar ulaşması ile $E_B = 4{,}70eV$ , $d = 0{,}740$ Å olarak deneysel sonuçlara çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Daha güncel hesaplamalarda deneysel hata sınırlarından daha hassas ölçüde teorik sonuçlar elde edilmesine rağmen James & Coolidge (1933) sonuçları gerekli hassasiyeti sağlamaktadır.

### 3.3 Çok elektronlu sistemlerde varyasyonel yöntemlerin sınırları

Yaklaşımlar yapılmasının ve/veya varyasyonel çözümlerin elde edilmesinin her zaman mümkün olmadığı ve problemin sayısal çözümlemelerdeki boyutlarının nasıl büyüyüp kabul edilebilir sonuçlar vermekten uzaklaştığı W.Kohn tarafından Nobel dersinde James & Coolidge (1933) örneği üzerinde belirtilmiştir (Kohn, 1999).

Denklem 3.8'deki ön çözüm beş değişken üzerinden $p_1, p_2, \dots, p_M$ parametreleri cinsinden yazılmış olsun. Böylece molekülün taban durum enerjisi verilen bir $|R_1 - R_2|$ mesafesi için $p_j$ parametrelerinin bir fonksiyonu olarak $E = E(p_1, p_2, \dots, p_M)$ biçiminde bulunmuştur. Tanımlanması gereken değişken sayısı 5 ve her bir değişkenin arzulanan hassasiyette hesaplanabilmesi için gereken parametre sayısının $p$ olduğunu varsayalım. Enerji sonuçlarında istenen hassasiyetin $O(10^{-2})$ olduğu varsayılırsa tahmini olarak $3 \leq p \leq 10$ olması gerekir. Buradan hesaplanması gereken parametre $M = p^5$ olduğuna göre $3^5 \leq M \leq 10^5$ veya $10^2 \leq M \leq 10^5$ bulunur. Bu sayı simetriler, kimyasal ve matematik özellikler göz önüne alınarak küçültülebilir ve günümüz bilgisayarlarının başa çıkabileceği seviyeye indirgenebilir. Böylelikle yeterince küçük moleküller için yukarıda örneği verilen dalga fonksiyonu yöntemi deneyle uyumlu hassas sonuçlar verebilmektedir.

$H_2$ molekülü örneğinden hareket ile $N$ atomlu ve etkileşen $N$ elektronu bulunan bir sistemin minimize edilmesi gereken parametre sayısı $M$

$$M = p^{3N}, \quad 3 \leq p \leq 10 \tag{3.9}$$

olarak ifade edilebilir. Günümüz olanakları ile bir bilgisayarın hesaplayabileceği maksimum parametre sayısının $\bar{M}$ ve buna karşılık gelen elektron sayısının $\bar{N}$ olduğunu varsayalım. Denklem 3.9'a göre

$$\bar{N} = \frac{1}{3}\frac{ln\ \bar{M}}{ln\ p} \tag{3.10}$$

elde edilir ki çok iyimser bir tahminle $\bar{M} \approx 10^9$ ve $p = 3$ alırsak bu bize

$$\bar{N} = \frac{1}{3}\frac{9}{0{,}48} \cong 6 \qquad 3.11$$

verir. Başka bir deyişle $10^9$ parametreli bir varyasyonel hesaplama yapsak ancak 6 etkileşen elektronlu bir sistemi deneysel verilere uygun biçimde ele alabiliriz. Bütün mümkün zorlamalar gerçekleştirilse bile bu sayının en fazla $\bar{N} = 20$ olabileceği düşünülmektedir. Örneğin $N = 100$ için $M \approx 3^{300} \approx 10^{150}$ parametre gerektiği göz önüne alınırsa bu sayıda ki değişkenin minimize edilmesinin bir bilgisayar tarafından gerçekleştirilemeyeceği aşikârdır. Bu nedenlerle Denklem 3.9 çok elektronlu sistemlerin varyasyonel hesaplamaları için üstel duvar olarak isimlendirilebilir (Kohn 1999).

### 3.4 Thomas-Fermi Modeli-Elektron Yoğunluk Dağılımı

Sistemlerin kuantum hesaplamalarında elektron yoğunluk dağılımına odaklanılan ilk ve en eski örnek 1920'li yıllara dayanır (Thomas ve Fermi'den aktaran Kohn 1999). Thomas-Fermi Modeli olarak isimlendirilen model kimyasal bağlar gibi malzeme bilimleri ve kimya önemli gereksinimlerine yanıt veremezken atomların toplam enerjileri gibi parametreleri hesaplayabilen bir modeldir.

Dalga fonksiyonu $\psi(r_1, \ldots\ldots, r_N)$ olan çok elektronlu bir sistemin yoğunluk dağılım fonksiyonu $n(r)$,

$$n(r) = N \int |\psi^*(r, r_2, \ldots\ldots, r_N)\psi(r, r_2, \ldots\ldots, r_N)| dr_2 \ldots\ldots dr_N \qquad 3.12$$

ile verilir. Bu büyüklük Thomas-Fermi yaklaşımında ise, $v(r)$ etkileşen elektronları hareket ettiren dış potansiyel olmak üzere

$$v_{etkin}(r) = v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}\, dr' \qquad 3.13$$

ile

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}[\mu - v_{etkin}(r)]^{3/2} \quad 3.14$$

verilir. Denklem 3.13'deki ikinci terim, $n(r')$ elektron yoğunluk fonksiyonu tarafından yaratılan ve klasik olarak hesaplanan elektrostatik potansiyeldir. Denklem 3.14' deki $\mu$ ise konumdan bağımsız kimyasal potansiyeldir. Thomas-Fermi yaklaşımı çok elektron Schrödinger denklemi çözümlerine kaba bir yaklaşımdır ve nasıl olduğu açık olarak belli olmamasına rağmen çözüm sağladığına göre $n(r)$ ve Schrödinger teorisi $\psi(r_1, \ldots\ldots, r_N)$ arasında bir ilişki kurmaktadır. Ayrıca, $n(r)$'nin integrali sistemdeki toplam etkileşen elektron sayısını verir ki bu da tüm sistemi temsil edebilecek bir fonksiyon olabileceğinin kanıtıdır ve tek başına bir sistemi belirleyebilir.

### 3.5. Hohenberg-Kohn varyasyon ilkesi

Bir kuantum sisteminin en önemli karakterizasyon parametresi olan taban durum enerjisi

$$E = \frac{1}{2}\int \psi^*(\vec{r})\,\nabla^2\,\psi(\vec{r})\,d\vec{r} + \frac{1}{2}\int \psi^*(\vec{r})\,\psi^*(\vec{r}')\,\frac{1}{\vec{r}-\vec{r}'}\,\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r})d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\psi^*(\vec{r})\,\psi(\vec{r})d\vec{r} \quad 3.16$$

ile verilir. Denklem 3.16'nın sağındaki ilk terim kinetik enerji terimi olup küresel simetri, türev işlemleri ve $n(r) = \psi^*(r)\psi(r)$ olduğu göz önüne alındığında taban durum enerjisi

$$E = min_{n(r)}\left\{T[n(r)] + \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r\prime)}{r-r\prime}\,drdr' + \int v(r)\,n(r)\,dr\right\} \quad 3.17$$

olarak yazılabilir. Örneğin Thomas-Fermi teorisinde

$$T[n(r)] = \int n(r) \frac{3}{10} k_F^2 [n(r)] dr \quad 3.18$$

yaklaşımı kullanılır. Burada $k_F^2$ $(n)$, bir biçim elektron gazı $n(r)$ yoğunluğunun Fermi dalga vektörü, $\frac{3}{10} k_F^2(n)$ ise böyle bir gazın elektron başına düşen kinetik enerjisidir.

Hohenberg-Kohn gösteriminde

$$F[n(r)] = T[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}\prime)}{\vec{r} - \vec{r}\prime} \, d\vec{r} d\vec{r}' \quad 3.19$$

fonksiyoneli tanımlanarak

$$E = min_{n(r)} \{ \int v(r) \, n(r) \; dr + \; F[n(r)] \} \quad 3.20$$

ifade edilir.

Taban durum enerjisinin $\psi$ deneme dalga fonksiyonlarını kullanmak yerine $n(r)$ deneme yoğunlukları kullanılarak hesaplandığı yukarıda ifade edilen formülasyon ilk kez Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından önerilmiştir. Denklem 3.19 ile verilen $F(n)$ elektronlara etkiyen dış potansiyel $v(r)$'ye açık olarak bağlı olmadığından genel geçer bir fonksiyondur. Çok zor bir problem olan $3N$ boyutlu $\psi$ deneme fonksiyonlarını kullanarak $(\psi, H\psi)$ denklemini minimize etmek yerine çok daha kolay bir şekilde $E[n(r)]$ fonksiyoneli $n(r)$ üzerinden minimize edilerek problem basitleştirilir. Geriye kalan temel sorun iyi tanımlanmış ancak açık şekli bilinmeyen $F(n)$ fonksiyonudur. Yaklaşımdaki bu eksiklik Kohn-Sham denklemleriyle giderilir.

### 3.6. Öz-uyumlu Kohn-Sham denklemleri

Thomas-Fermi teorisinin yayınlanmasından hemen sonra 1928 yılında Hartree, atomların elektronik yapısını betimlemek üzere bir tek-elektron denklem seti önerdi (Hartree 'den aktaran Kohn 1999). Buna göre her bir elektron

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(r')}{|r-r'|}\, dr' \qquad 3.21$$

etkin tek-parçacık potansiyeli etkisi altında hareket eder. Denklem 3.21'in sağındaki ilk terim bir çekirdeğin bir elektron üzerindeki $Z$ atom numarasından kaynaklı potansiyeli, ikinci terim ise ortalama elektron yoğunluk dağılımına karşılık gelen potansiyeldir. Böylece her bir elektronun hareketi

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r)\right]\varphi_i(r) = \epsilon_i\varphi_i(r) \qquad 3.22$$

tek parçacık Schrödinger denkleminin belirlediği kurallara uyar. Ortalama sayı yoğunluğu ise

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N}|\varphi_i(r)|^2 \qquad 3.23$$

ile ifade edilir ki burada toplama taban durum için Pauli Dışlama İlkesine göre belirlenen $N$ tane en düşük özdeğerler üzerinden yapılır. 3.21-3.23 denklemleri Öz Uyumlu Hartree Denklemleri olarak isimlendirilirler. Çözüme örneğin Denklem 3.23'deki Thomas-Fermi yoğunluk fonksiyonundan başlanabilir. Bu $n(r)$ kullanılarak Denklem 3.21'deki $v_H(r)$ inşa edilir. Bu potansiyel Denklem 3.22'de kullanılarak $\varphi_i$'ler hesaplanır. Elde edilen $\varphi_i$ 'ler ile 3.23'ten yeni $n(r)$ bulunur. Bu $n(r)$ ilk kullanılan ile aynı ise çözüm bulunmuş demektir, ancak aynı değilse işlemde başa dönülür. Aynı sonucu elde edene kadar bu işlem tekrarlanarak, çözüm bulunur.

Atomik taban durum enerjileri için Hartree denklemleri Thomas-Fermi teorisine göre daha iyi sonuç verir. Bu nedenle Hohenberg-Kohn (HK) Varyasyon İlkesinin Hartree denklemlerindeki fikre göre düzenlenmesinin gerekliliği doğmuştur.

Denklem 3.22'deki Hartree diferansiyel denklemi, Schrödinger denkleminin kendi aralarında etkileşme yapmayan ancak bir dış $v_{etkin}$ potansiyelinde hareket eden elektronlar için olan formuna benzer. Böyle bir sistemde HK varyasyon ilkesine göre enerji fonksiyoneli

$$E[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + T_e[n(r)] \geq E \qquad 3.24$$

ile verilir. Burada $T_e[n(r)]$ yoğunluk dağılımı $n(r)$ ile verilen birbirleriyle etkileşme yapmayan elektronların kinetik enerjisini simgeler. Toplam elektron sayısının daima sabit kalması gerektiği gerçeğinden hareketle, Euler-Lagrange denklemi

$$\delta E[n(r)] = \int \delta n(r) \left\{ v(r) + \frac{\delta}{\delta n(r)} T_e[n(r)] - \epsilon \right\} dr = 0 \qquad 3.25$$

olarak verilir. Denklem 3.25'de $n(r)$ taban durum yoğunluğu, $\epsilon$ is parçacık korunumunu sağlayan Lagrange çarpanıdır. Hartree denklemlerinden bilindiği üzere etkileşmesiz durumdaki taban durum enerjisi ve yoğunluk $\varphi_i(r)$ öz fonksiyonları ve $\epsilon_i$ öz değerleri ile

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) - \epsilon_i \right] \varphi_i(r) = 0 \qquad 3.26$$

tek parçacık denkleminin kullanılması ile bulunur ve $i$ indisleri yörünge kuantum sayıları ve spin indislerini birlikte belirlemek üzere

$$E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i \qquad 3.27$$

ve

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2 \qquad 3.28$$

elde edilir. Bu koşullarda tekrar etkileşen elektronlar sistemine dönüş yapmak için Denklem 3.19'daki $F[n(r)]$ fonksiyoneli

$$F[n(r)] = T_e[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'} \, drdr' + E_{xc}[n(r)] \qquad 3.29$$

olarak yazılır ki burada $T_e[n(r)]$ daha önce olduğu gibi yine etkileşmesiz elektronların kinetik enerji fonksiyoneli, $E_{xc}[n(r)]$ ise enerji değişme-örtüşme fonksiyonu olarak tanımlanan bir fonksiyondur. Böylece etkileşen elektronlar için HK varyasyon ilkesi

$$E[n(r)] = \int v(r)\, n(r)\, dr + T_e[n(r)] + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'}\, drdr' + E_{xc}[n(r)] \geq E \quad 3.30$$

yazılır. Sabit olan elektron sayısı için Euler-Lagrange denklemi

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta}{\delta n(r)} E_{xc}[n(r)] \quad 3.31$$

ile

$$v_{etkin}(r) = v(r) + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'}\, drdr' + v_{xc}(r) \quad 3.32$$

olmak üzere

$$\delta E[n(r)] = \int \delta n(r) \left\{ v_{etkin}(r) + \frac{\delta}{\delta n(r)}\, T_e[n(r)] - \epsilon \right\} dr \quad 3.33$$

sonucuna ulaşır. Böylece

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{etkin}(r) - \epsilon_i \right] \varphi_i(r) = 0$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i(r)|^2$$

$$v_{etkin}(r) = v(r) + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{r-r'}\, drdr' + v_{xc}(r) \quad 3.34$$

öz uyumlu Kohn-Sham denklem seti elde edilir (Kohn & Sham, 1965). $v_{xc}(r)$ yerel değiştokuş-örtüşme potansiyeli olup, aslında Denklem 3.31'de verildiği gibi $n(r)$ yoğunluğunun bir fonksiyonelidir. Taban durum enerjisi

$$E = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i + E_{xc}[n(r)] - \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r\prime)}{r-r\prime}\, drdr' - \int v(r)\, n(r)\, dr \qquad 3.35$$

olarak elde edilir. Eğer fiziksel yoğunluk $n(r)$ deneyden ya da küçük sistemlerde kesin ve dalga fonksiyonu tabanlı hesaplamalardan elde edilmesi halinde $v_{etkin}(r)$ dolayısıyla $v_{xc}(r)$ direk olarak hesaplanabilir.

### 3.7. $E_{xc}[n(r)]$ için yaklaşımlar

Matematiksel bir teori YFT teorisinin Kohn-Sham formülasyonunda sonuç verebilmesi $E_{xc}[n(r)]$ fonksiyonelinin etkin biçimde kullanılmasına bağlıdır ve fonksiyonel için yapılan yaklaşımlar tamamen YFT dışından gelen ve incelenen elektronik yapının fiziğinin yansıması olan yaklaşımlardır. $E_{xc}[n(r)]$,

$$E_{xc}[n(r)] = \int e_{xc}\{r; n(\tilde{r})\}\, n(r) dr \qquad 3.36$$

ile ifade edilebilir. Denklem 3.36'da $n(\tilde{r})$ deneme yoğunluk fonksiyonu olmak üzere $e_{xc}\{r; n(\tilde{r})\}$, $r$ noktasında parçacık başına enerjiyi simgeleyen değişme-örtüşme fonksiyonudur. Başlangıçta $r$ civarında $\tilde{r}$ noktasında tanımlanan $n(\tilde{r})$ yoğunluğuna bağlıdır. Burada "civar" deyimiyle kast edilen $\lambda_F = [3\pi^2 n(r)]^{-1/3}$ yerel Fermi dalgaboyu veya tipik olarak aynı büyüklüğe sahip Thomas-Fermi perdeleme uzunluğu gibi mikroskobik kısa mesafelerdir.

$E_{xc}[n(r)]$ için en basit ve en iyi sonuç veren yaklaşımlardan en önde gelenlerinden bir tanesi Yerel Yoğunluk Yaklaşımıdır (YYY) ve

$$E_{xc}^{YYY}[n(r)] = \int e_{xc}[n(r)]\, n(r) dr \qquad 3.37$$

olarak ifade edilir ki burada $e_{xc}[n(r)]$ birbiçim (ing: uniform) yoğunluğu $n(r)$ olan elektron gazında parçacık başına düşen takas-örtüşme enerjisidir (Kohn 1999). Takas kısmı basit olarak

$$e_x(n) \equiv -\frac{0,458}{r_s} \qquad 3.38$$

ile verilir. Denklem 3.38'de $r_s$ tek bir elektron barındıran bir kürenin yarıçapıdır ve $(4\pi/3)\, r_s^3 = n^{-1}$ olarak tanımlanır. Örtüşme kısmı ise

$$e_c(n) = -\frac{0,44}{r_s+7,8} \qquad 3.39$$

olarak tahmin edilmektedir (Wigner'den aktaran Kohn 1999).

YYY birbiçim elektron gazı için tam sonuç verir. Ayrıca yaklaşımın molekül atomları arasındaki bağ uzunluklarını ve dolayısıyla molekülün geometrisini %1 hatayla tespit edebildiği belirlenmiştir.

# BÖLÜM 4

# SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Elektroliz çözeltilerinde iyonik komplekslerin koordinasyon kimyasının bilinmesi iletkenlik, elektrokimyasal özellikler gibi kinetik süreçlerin açıklanabilmesi açısından önem taşımaktadır. İyon koordinasyon yarıçapının iletkenlikle ilişkilendirildiği hidrodinamik teorilerinden başlıcası "Walden Çarpımı" üzerine kurulu olan Zwanzig formülasyonudur [Zwanzig 1963 ve Zwanzig 1970]. Formül, $\lambda^0$ sonsuz seyreltmede iyonik molar iletkenlik, $\eta$ viskozite, $z$ iyonik valans değerliği, $N_A$ Avogadro Sabiti, $e$ elektron yükü, $R$ iyon hidrodinamik yarıçapı, $A_V$ ve $A_D$ çözücü moleküllerinin iyona tam bağlandığı "tutma" ve hiçbir bağlanma olmadan iyonun çözücü molekülleri ile çarpışarak ilerlediği "sıyrılma" durumlarındaki sabit katsayılar olmak üzere

$$\frac{\lambda^0 \eta}{z^2} = \frac{N_A e^2}{(A_V \pi R + A_D \phi R^{-3})^{-1}} \qquad 4.1$$

verilir. Burada $\phi$ katsayısı, $\tau$ çözücünün dielektrik gevşeme zamanı, $\epsilon_0$ boşluğun permitivite katsayısı, $\epsilon_r^0$ statik bağıl permitivite katsayısı ve $\epsilon_r^\infty$ sonsuz frekans bağıl permitivite katsayısı olmak üzere

$$\phi = \frac{z^2 e^2 \tau}{4\pi\epsilon_0 \eta} \left[\frac{(\epsilon_r^0 - \epsilon_r^\infty)}{\epsilon_r^0 (2\epsilon_r^0 + 1)}\right] \quad 4.2$$

ile ifade edilir. $A_V$ ve $A_D$ tam bağlanma durumunda sırasıyla 6 ve 3/8, hiçbir bağ kurulmadığı durum için ise sırasıyla 4 ve 3/4 değerlerini alan sabitlerdir. Buna göre Denklem 4.1, Çizelge 4.1'de verilen değerler kullanılarak çözüldüğünde nikel kompleksinin su, etilen glikol (EG) ve gliserol içindeki hidrodinamik yarıçapları hesaplanır (Okan, Salmon, Champeney, & Petri, 1995 ve içindeki referanslar). Denklem 4.1 bu bağlamda tutma ve sıyrılma olguları için iki farklı değer vermektedir.

**Çizelge 4.1** Çeşitli nikel komplekslerinin çözücüler içindeki tam tutma ve tam sıyrılma durumlarındaki yarıçapları. Değerler 25 $^0$C'deki ölçümlere karşılıktır.

| *Çözücü* | $\lambda_{Ni}^0$/*mS m² mol⁻¹* | $\epsilon_r^0$ | $\epsilon_r^\infty$ | $\tau$ / *10⁻¹¹ s* | $\eta$ / *Pa s* | $R_{Ni}$ /Å | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | **Tutma** | **Sıyrılma** |
| *Su* | 10,61 | 78,3 | 5,2 | 0,833 | 8,903x10$^{-4}$ | 1,84<br>2,16 | 3,15<br>4,96 |
| *EG* | 0,295 | 40,7 | 5,4 | 11,1 | 1,684x10$^{-2}$ | 1,34<br>1,67 | 6,56<br>9,86 |
| *Gliserol* | 0,0049 | 42,7 | 4,2 | 200 | 0,92 | 0,87<br>1,08 | 7,34<br>11,0 |

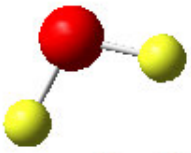
Bu yaklaşımın doğru olup olmadığı iyonik çözeltilerin moleküler doğasının incelenmesi ile mümkün olabilir. Söz konusu inceleme nötron difraksiyonu veya başka deneysel yöntemler ile yapılabildiği gibi hem bu şeritte deney sonuçlarının doğrulanması hem de iyon koordinasyonunun moleküler doğasının tespit edilmesi açısından hesaplama yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir.

### 4.1 Su, EG ve Gliserol molekülleri

Su, EG ve gliserol, Çizelge 4.1'de görülebileceği gibi yüksek bağıl permitivite katsayılarına sahip olmaları nedeniyle iyonik tuzlar için iyi birer çözücü olan hidrojen

bağlı sıvı sınıfı oluştururlar (Cotton ve Wilkinson, 1988). Ancak yine Çizelge 4.1'de nikel iyonunun iletkenliğinden belirlenebileceği gibi iletkenlik EG'de suya göre yaklaşık 36 kez azalırken, gliserolde suya göre yaklaşık 2165, EG'ye göre ise 60 kez azalmaktadır. Bu bağlamda, ilk olarak bu sıvıların kuracakları iyon koordinasyonlarının anlaşılması açısından moleküler yapıları incelenmiştir.

Buradaki ve takip eden benzetim hesaplamalarında Gaussian 09 paket programı kullanılmıştır. Su molekülünün taban durum enerji minimizasyonu YFT'nde Sınırlamasız (ing: unrestricted) B3YLP yöntemi ve 6-311 ++ G(3df, 3pd) baz seti kullanılarak hesaplanmıştır. EG ve gliserol için su için kullanılan yöntemi uygulayarak 6-311++G(2d, p) baz seti kullanıldı. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de bahsi geçen sıvıların gaz fazında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT)kullanılarak enerji minimizasyonu ile hesaplanan moleküler geometrileri sembolik olarak gösterilmektedir. Ayrıca şekiller, hesaplamalara göre belirlenen bağ açıları, bağ uzunlukları ve burulma açılarını da içermektedir. Gri, kırmızı ve sarı küreler sırasıyla karbon, oksijen ve hidrojen atomlarını sembolize eder.



| Bağ Uzunluğu / Å | |
|---|---|
| O-H | 0,9626 |
| Bağ Açısı /° | |
| H-O-H | 104,47 |

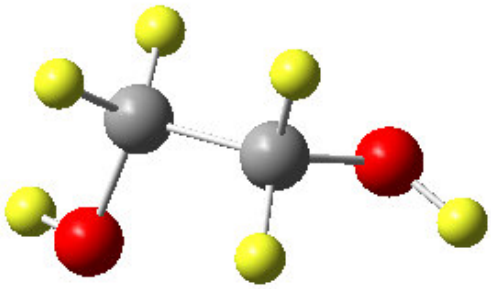
*Su* : $H_2O$



**Şekil 4.1** Su molekülü (üst sol) ve geometrik parametreleri. Alt orta şekil en yüksek dolu moleküler yörüngeleri göstermektedir.

Su molekülünün taban durum enerjisi -2081,5 $eV$, polar bir molekül olarak çözücülük özelliği dipol momenti ise 2,20 Debye olarak bulundu. Su molekülündeki bağ açısı ve bağ uzunlukları konusunda kabul edilmiş hesaplamaların evrensel olarak ulaşılmış sonuçlarına göre O-H uzunluğu 0,9584 Å, H-O-H açısı ise 104,450 belirlenmiştir (Hoy ve Bunker, 1979). Bu çalışma kapsamında kullanılan paket program

içerisindeki denenen yöntem ve baz setleri arasında ulaşılan bağ açısı lehine olmak üzere en iyi sonuç Şekil 4.1'de yansıtıldığı üzere O-H uzunluğu için 0,9626 Å, H-O-H açısı için ise 104,470 olmuştur. Buna göre, bağ uzunluğu hesaplamalarında yaklaşık %0,4, bağ açısı hesaplamalarında ise %0,02 hata payı bulunmaktadır. Bu hata oranlarının sonraki tüm hesaplamalarda geçerli olduğu kabul edilebilir.



*Etilen Glikol*: $C_2H_4(OH)_2$

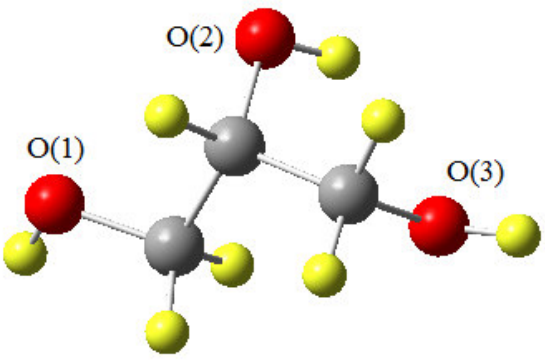
| Bağ Uzunluğu/ Å | |
|---|---|
| O-H | 0,9615 |
| O-C | 1,4261 |
| C-C | 1,5106 |
| C-H | 1,0966(13) |
| Bağ Açısı /° | |
| H-O-C | 109,29 |
| O-C-C | 109,21 |
| H-C-H | 110,74(44) |
| Burulma Açısı/° | |
| H-O-C-C | -155.37(1) |
| O-C-C-O | 76.22 |

**Şekil 4.2** EG molekülü ve geometrik parametreleri.

Su molekülünün en yüksek dolu moleküler yörüngeleri de (ing: highest occupied molecular orbitals-HOMO) Şekil 4.1 'de sergilenmektedir. Molekülün HOMO yörüngelerinin molekül simetrisine göre düzgün bir dipol momente sahip olduğu gözlenirken kırmızı negatif yüklü, yeşil pozitif yüklü kutba ait dalga fonksiyonu dağılımları olarak görülebilir. HOMO enerji düzeyi -8,94 $eV$, en düşük enerjili boş moleküler yörünge (ing: lowest unoccupied molecular orbitals- LUMO ) enerji düzeyi ise -0,36 $eV$ olarak hesaplanmıştır.

EG molekülünün taban durum enerjisi -6267,6 $eV$ polar bir molekül olarak çözücülük özelliği kazandıran dipol momenti ise 1,25 Debye olarak hesaplandı. Su molekülü ile tek karşılaştırılabilir parametre olarak O-H bağ uzunluğu 0,9615 Å Şekil 4.2'den görülebileceği üzere ile çok yakın hesaplanabilmektedir. Bunların yanı sıra HOMO ve LUMO enerji düzeyleri sırasıyla -7,70 $eV$ ve -0,35 $eV$ olarak suyun karşılık

gelen değerlerine çok yakın bulunmaktadır. Karmaşık görüntüsü nedeniyle HOMO molekül yörüngeleri Şekil 4.2'de gösterilmemiştir, ancak metal iyonlarının elektron fazlalığının bulunduğu oksijen merkezleriyle koordinasyonuna gireceği açıktır.




*Gliserol*: $C_3H_5(OH)_3$

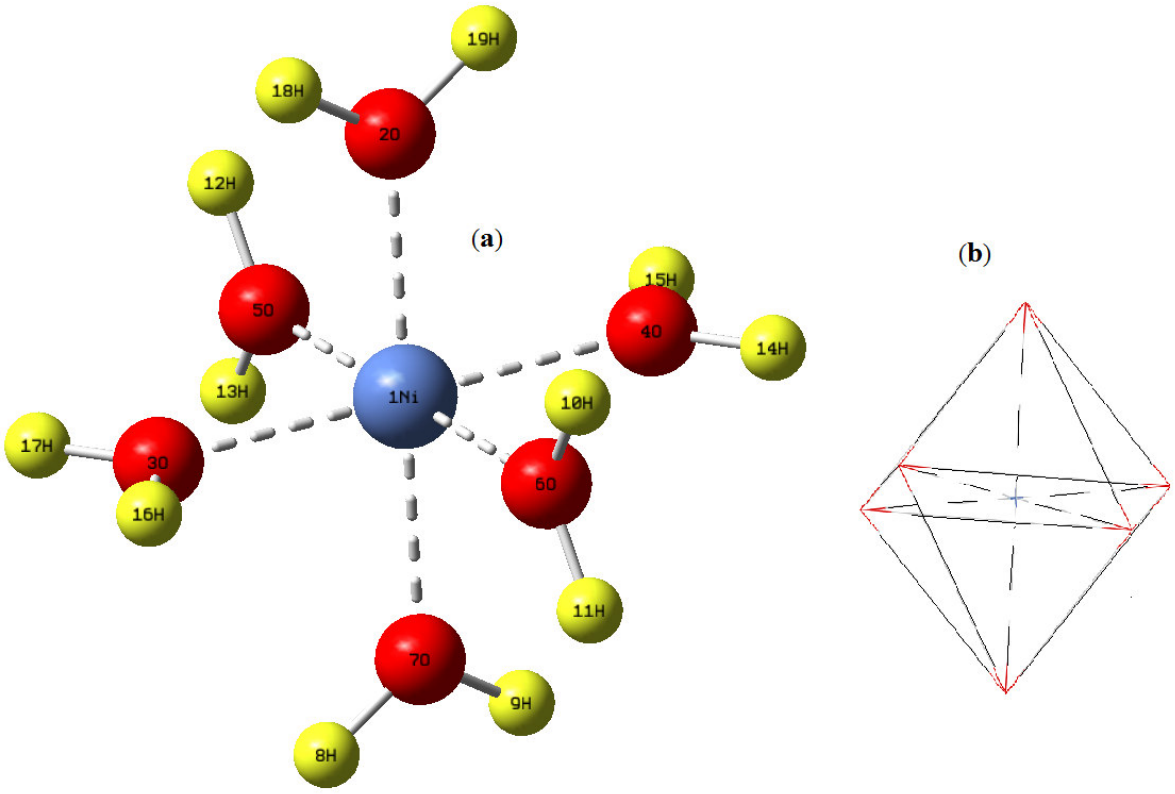
| Bağ Uzunluğu/ Å | |
|---|---|
| O-H | 0,9633(25) |
| O-C | 1,4267(63) |
| C-C | 1,5243(25) |
| C-H | 1,0955(19) |
| Bağ Açısı /° | |
| H-O-C | 109,23(15) |
| H-O(2)-C | 107,01 |
| O-C-C | 107,81(56) |
| O(2)-C-C | 111,34(1,28) |
| H-C-H | 108,71(40) |
| C-C-C | 112,11 |
| Burulma Açısı/° | |
| O(1)-C-C-O | -69,11 |
| O(3)-C-C-O | -61.38 |
| O(1)-C-C-C | 165,91 |
| O(3)-C-C-C | 64,60 |

**Şekil 4.3** Gliserol molekülü ve geometrik parametreleri.

Gliserol molekülünün taban durum enerjisi -9385,4 *eV* polar bir molekül olarak çözücülük özelliği kazandıran dipol momenti ise 3,40 Debye olarak hesaplandı. Molekülün HOMO ve LUMO enerji düzeyleri sırasıyla -7,45 *eV* ve -0,58 *eV* olarak bulundu. Bu değerler son derece viskoz bir sıvı olmasına rağmen hidrojen bağlı sıvılar içerisinde iyonik bağlar için yüksek çözücülüğe sahip olduğunu ve metal iyonlarıyla üç oksijen merkezini de kullanarak koordinasyona girebileceğini göstermektedir.

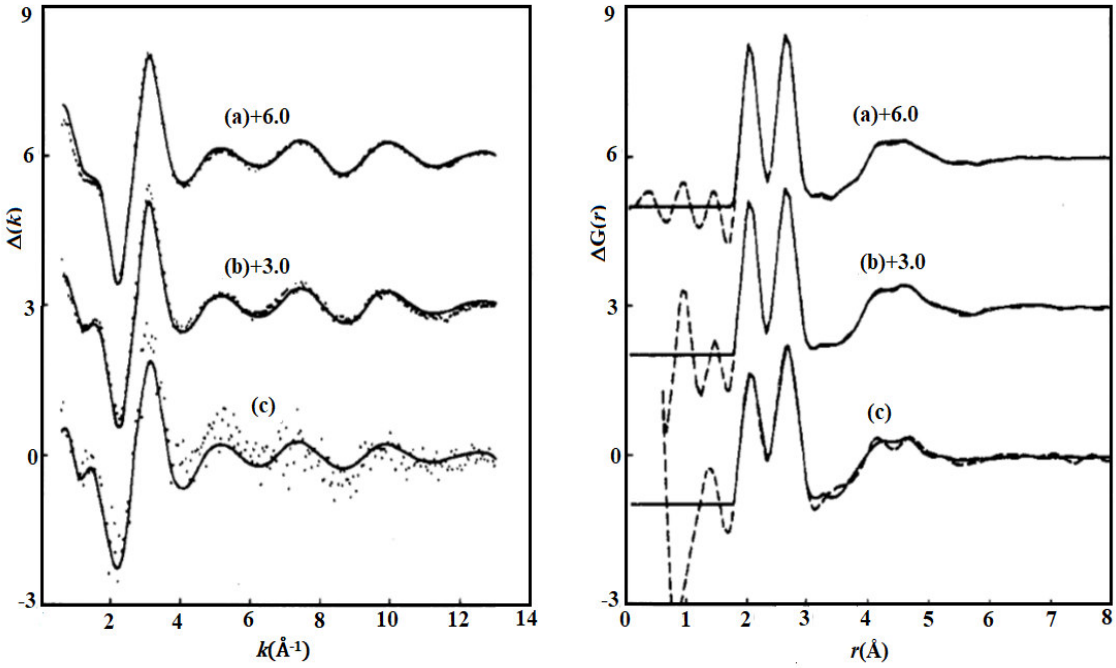
### 4.2 $Ni^{+2}$- Su Koordinasyon Bileşikleri

Nikel iyonunun sudaki koordinasyonu UB3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplandı. Nikelin kendisine en yakın altı oksijen atomuyla ve dolayısıyla altı su molekülü ile kurduğu koordinasyon bağları sonucu ortaya çıkan metal kompleksinin temsili görüntüsü Şekil 4.4.a ile verilirken, Şekil 4.4.b, bahsi geçen oksijen atomlarıyla nikel iyonunun oluşturduğu moleküler geometriyi göstermektedir.




**Şekil 4.4** **(a)** Nikel iyonunun sudaki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Nikel ile altı en yakın su oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri.

Su oksijenlerinin divalent nikel iyonları ile kurduğu koordinasyon bağlarının, nikelin bir geçiş elementi olmasına rağmen son derece düzgün bir oktahedral yapı oluşturduğu gözlenmektedir. Şekil 4.5'de ise nikel klorürün ağır su içindeki çözeltisinin çeşitli konsantrasyonlar için nötron difraksiyonunde Birinci Derece Fark Yöntemi (BDFY) ile elde edilen yapı faktörü ve çift dağılım fonksiyonları gösterilmektedir (Powell & Neilson, 1990). Deneylerde hidrojen atomunun saçılma genliğinin çok büyük olması nedeniyle diğer nötron verilerini aşırı şekilde baskıladığından su yerine hidrojen atomunun döteryum ile yer değiştirildiği ağır su, çözücü olarak kullanılmıştır. Bu hidrojen-döteryum yer değiştirmesi izleyen çalışmalarda da görülebileceği gibi nötron difraksiyonu deneylerinde başvurulan bir yöntemdir.




**Şekil 4.5** Solda $NiCl_2/D_2O$ çözeltilerinin birinci derece fark fonksiyonu nikel yapı faktörleri, sağda ise yine birinci derece fark fonksiyonu nikel çift dağılım fonksiyonları **(a)** 2 M **(b)** 0,5 M **(c)** 0,1 M. Verilerin alındığı çalışma: Powell & Neilson (1990). M:molal. 1 M= 1 mol/kg

Şekil 4.5'deki yapı faktörlerinden anlaşılacağı üzere çözelti konsantrasyonu azaldıkça noktalarla gösterilen ölçümlerin istatistik hatası artmaktadır. Ancak bunların fourier transformları yapılıp çift dağılımları elde edilmiştir (Şekil 4.5 sağ grafik kesikli eğriler). Verilerde kesikli çizgilerle gösterilen $0 \leq r \leq 1.8$ Å bölgesindeki fiziksel olmayan salınımlar temizlendikten sonra fourier-geri dönüşümleriyle elde edilen yapı faktörleri (tam çizgiler) birbiriyle uyumlu halde gözlenmektedir. Nikel iyonunun oksijen ve hidrojen atomları ile ilk koordinasyon kabuğundaki mesafeleri hesaplanan koordinasyon sayıları ve bu konudaki nötron difraksiyonu verileri Çizelge 4.2'de yansıtılmaktadır.

**Çizelge 4.2** Nikel iyonunun su koordinasyonuna ait ilk kabuk parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. [1] Bu çalışma. [2] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Powell & Neilson, 1990). [3] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Neilson & Enderby, 1978).

| Su Çözeltisi | Derişim/M | $\bar{r}_{NiO}$/ Å | $\bar{n}_{NiO}$ | $\bar{r}_{NiH}$/ Å | $\bar{n}_{NiH}$ | Atıf |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni (gaz ) | - | 2,05 | 6 | 2,71 | 12 | [1] |
| $NiCl_2$ | 2 | 2,06(2) | 5,9(1) | 2,67(2) | 11,7(2) | [2] |
| $NiCl_2$ | 0,5 | 2,06(2) | 5,6(2) | 2,68(2) | 11,5(4) | [2] |
| $NiCl_2$ | 0,1 | 2,07(2) | 5,4(2) | 2,69(2) | 12.0(4) | [2] |
| $NiCl_2$ | 4,41 | 2,07(2) | 5,8(2) | - | - | [3] |
| $NiCl_2$ | 3,05 | 2,07(2) | 5,8(2) | - | - | [3] |
| $NiCl_2$ | 1,46 | 2,07(2) | 5,8(2) | - | - | [3] |
| $NiCl_2$ | 0,86 | 2,09(2) | 6,6(5) | - | - | [3] |
| $NiCl_2$ | 0,42 | 2,10(2) | 6,8(8) | - | - | [3] |
| $NiCl_2$ | 0,086 | 2,07(2) | 6,6(8) | - | - | [3] |

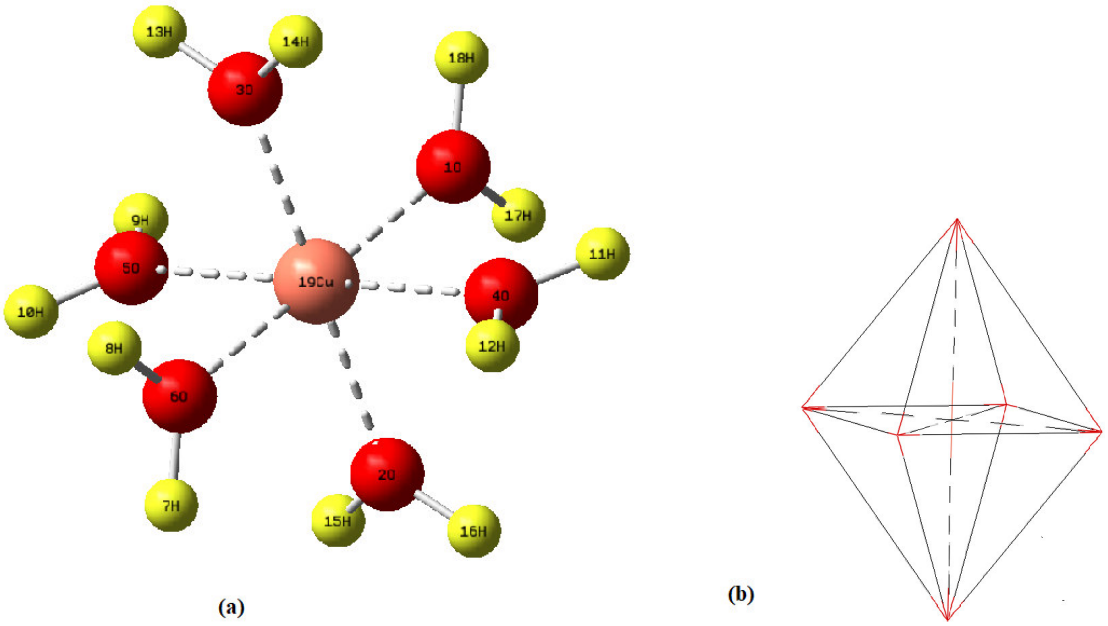
Bu verilere göre YFT hesaplamalarıyla elde edilen 2,05 Å Ni-O uzaklıkları Powell & Neilson, (1990) çalışmasıyla ki hata payı içerisinde en fazla 2 ve 0,5 M çözeltileri için bulunan 2,06(2)Å ile uyuşmaktadır. 2,05 Å sonucu ve diğer teorik sonuçlar kullanılan program paketinin 1/100000 hassasiyetle sonuç vermesine rağmen nötron difraksiyonu sonuçlarının genellikle 1/100 hassasiyetle verilmesinden ötürü 1/100 hassasiyetle verilmiştir. Standard sapma hata payı barındırmayan büyüklükler, bu ve bundan sonraki sonuçlar için de geçerli olmak üzere, alınan ortalamanın 1/100 basamağında sapma barındırmadığını belirtir. Teori ve deney arasındaki uyum $\bar{n}_{NiO}$ için, YFT'DE 6 Å, 2 M çözeltide 5,9(1) Å ve hidrojenler için de sürmektedir. Buna göre YFT hesaplamalarının metal komplekslerin geometrik parametrelerinin hesaplanmasında doğru sonuç vermekle kalmayıp, deneylerde kullanılan dötere çözücüler yerine hesaplamalarda hidrojenize çözücüler kullanılmasının hataya yol açmadığı da belirlenir.

YFT hesaplamalarının getirdiği diğer önemli bir saptama iletkenlik sürecinde nikel-su kompleksinin yarıçapıdır. Zwanzig teorisi tarafından tahmin edilen yarıçaplar

Çizelge 4.1 ‘de görüleceği üzere “Tutma” için 1,84 Å veya 2,16 Å, ”Sıyrılma” için 3,15 Å veya 4,96 Å hesaplanmaktadır. Hesaplamalarda 2,71 Å olarak tespit edilen Ni-H uzaklığı ilk kabuk yarıçapı olarak kabul edilebilir. Bu değer sıyrılma durumu için bulunan 3,15 Å değerine yakındır. Böylece kompleksin iletim sırasında etkin olarak altı su molekülüyle birlikte ilerlediği ve söz konusu moleküllerin nikel iyonuna tutunmak yerine sürekli olarak diğer sıvı molekülleri ile yer değiştirdiği öne sürülebilir.

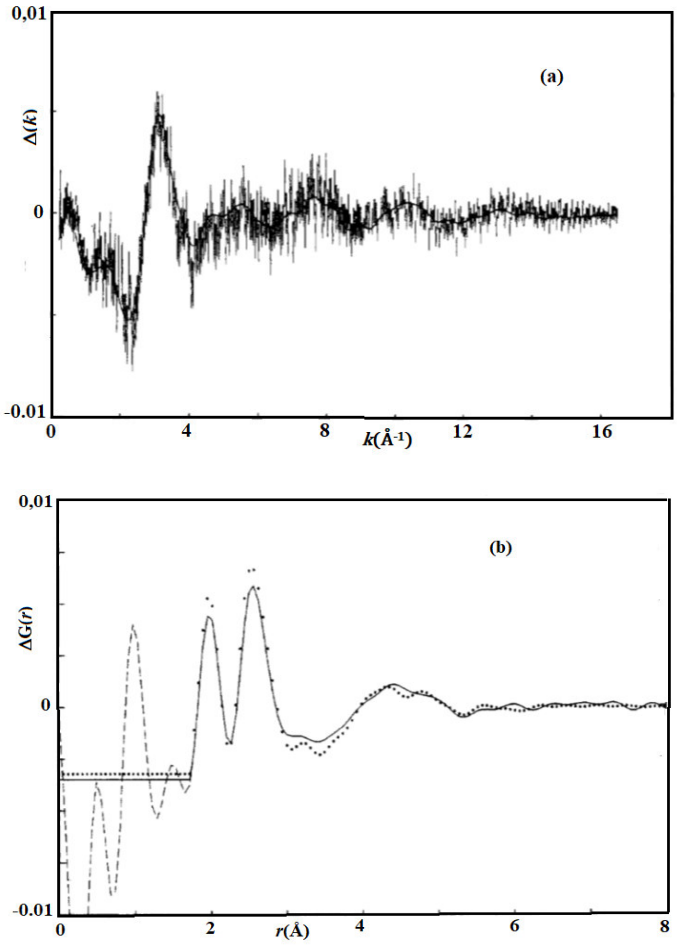
### 4.3 $Cu^{+2}$- Su Koordinasyon Bileşikleri

Bakır iyonunun sudaki koordinasyonu UB3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplandı. Bakırın kendisine en yakın altı oksijen atomuyla ve dolayısıyla altı su molekülü ile kurduğu koordinasyon bağları sonucu ortaya çıkan kompleksin ilk kabuk temsili görüntüsü Şekil 4.6.a ile verilirken, Şekil 4.6.b, bahsi geçen oksijen atomlarıyla bakır iyonunun oluşturduğu moleküler geometriyi göstermektedir.




**Şekil 4.6 (a)** Bakır iyonunun sudaki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Bakır ile altı en yakın su oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile bakır arasında ortaya çıkan geometri.

Suyun oksijenlerinin divalent bakır iyonları ile kurduğu koordinasyon bağlarının, bakırın bir geçiş elementi olmasına rağmen son derece düzgün bir oktahedral yapı oluşturduğu gözlenmektedir. Bu durum nikelin su koordinasyonuyla aynılık sergilemektedir. Şekil 4.7'de ise bakır dinitrat, bakır perklorat ve bakır diklorürün ağır su içindeki çözeltisinin çeşitli derişimler için nötron difraksiyonunda Birinci Derece Fark Yöntemi (BDFY) ile elde edilen yapı faktörü ve çift dağılım fonksiyonları gösterilmektedir (Salmon & Neilson, 1989). Deneylerde hidrojen atomunun saçılma genliğinin çok büyük olması nedeniyle diğer nötron verilerini aşırı şekilde baskıladığından su yerine hidrojen atomunun döteryum ile yer değiştirildiği ağır su, çözücü olarak kullanılmıştır.




**Şekil 4.7** 1,06 M $CuCl_2/D_2O$ nötron difraksiyonu sonuçları (Salmon & Neilson, 1989) **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu bakır-su yapı faktörleri, (b) yine birinci derece fark fonksiyonu bakır-su çift dağılım fonksiyonları.

Şekil 4.7.a'da görüldüğü gibi bakır-su için ölçülen birinci derece fark yapı faktörü nikel –su aynı yapı faktörüne göre oldukça gürültü içermektedir. Özellikle yüksek-*k* değerlerinin $\Delta G(r)$'de bakırın en yakın komşu sayılarını belirlediği düşünülürse istatistik hataların da büyük olacağı aşikârdır. Nitekim Şekil 4.7.b'de verilen çift dağılım fonksiyonları verilerindeki kesikli çizgilerle gösterilen $0 \leq r \leq 1.8$ Å bölgesindeki yapı faktörünün fourier dönüşümünden gelen fiziksel olmayan salınımların büyüklüğü yüksek-k hatalarını yansıtmaktadır. Bu salınımlar temizlendikten sonra ortaya çıkan çift dağılım fonksiyonları ise orta menzilde ya da 3Å'den daha uzak mesafelerdeki özellikleri yitirmektedir. Bakır iyonunun suyun oksijen ve hidrojen atomları ile ilk koordinasyon kabuğundaki mesafeleri ve hesaplanan koordinasyon sayıları bu konudaki nötron difraksiyonu verileri ile birlikte Çizelge 4.3'de yansıtılmaktadır. Çizelgede görülebileceği üzere nötron difraksiyonu sonuçları yukarıda bahsedilen nedenle en fazla ikinci en yakın komşu uzaklıklarını yansıtabilmektedir.

**Çizelge 4.3** Bakır iyonunun su koordinasyonuna ait ilk kabuk parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. [1] Bu çalışma. [2] X-ışını difraksiyonu sonuçları (Beagley ve arkadaşları, 1989). [3] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Salmon & Neilson, 1989). [4] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Licheri, Musinu, Paschina, Piccaluga, Pinna & Sedda, 1984 ). [5] Nötron Difraksiyonu sonuçları (Salmon, Neilson, & Enderby, 1988). M:molar. 1 M= 1 mol/l. Ekv: Ekvatoryal, Kut: Kutupsal.

| Su Çözeltisi | Derişim/M | $\bar{r}_{CuO}^{Ekv}$ / Å | $\bar{n}_{CuO}^{Ekv}$ | $\bar{r}_{CuO}^{Kut}$ / Å | $\bar{n}_{CuO}^{Kut}$ | Atıf |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu (gaz) | - | 2,00 | 4 | 2,21 | 2 | [1] |
| $Cu(NO_3)_2$ | 0,2 | 1,99(2) | 4 | 2,29(5) | 2 | [2] |
| $Cu(NO_3)_2$ | 1,06 | 1,96(3) | 4 | - | 2 | [3] |
| $Cu(NO_3)_2$ | 1,5 | 2,00(2) | 4 | 2,12(2) | 2 | [4] |
| $Cu(NO_3)_2$ | 3,0 | 2,00(2) | 4 | 2,22(2) | 2 | [4] |
| $Cu(ClO)_4$ | 1,9 | 1,96(2) | 4 | - | - | [5] |
| $Cu(Cl)_2$ | 4,24 | 1,96(2) | 4 | - | - | [5] |

Çizelgeden görüldüğü gibi Şekil 4.6 'da gösterildiği gibi oktahedral bir komplekste altı olması gereken en yakın komşu oksijen sayısı hem bu tezdeki YFT hesaplamalarında hem de daha önce yapılan nötron difraksiyonu çalışmalarında dört olarak bulunmakta ve ikinci yakın komşular olarak da sayıları iki olarak gösterilen oksijen atomları verilmektedir. İstatistik hataların bundan daha uzun mesafedeki atomların deneysel olarak belirlenmesini engellemektedir. YFT hesaplamalarıyla bu mümkün olup üçüncü yakın komşular olarak dört ekvatoryal oksijen atomlarına ayrı ayrı bağlı $\bar{n}_{CuH}^{Ekv} = 4$ hidrojen atomları bakırdan $\bar{r}_{CuH}^{Ekv} = 2{,}66$ Å uzaklıkta, kutupsal oksijen atomlarına ayrı ayrı bağlı $\bar{n}_{CuH}^{Kut} = 2$ hidrojen atomları ise bakırdan $\bar{r}_{CuH}^{Kut} = 2{,}88$ Å uzaklıkta ölçülmektedir. Böylece altı su molekülünden oluşan ilk kabuk teorik olarak belirlenebilmektedir.

En sık bakır koordinasyonlarında veya bakırın içerildiği kristallerde rastlanan bu oluşumun nedeni Jahn-Teller etkisi olarak bilinir. Jahn-Teller teoremine göre dejenere bir elektronik kuantum durumuna sahip herhangi bir non-lineer moleküler sistem kararsızdır ve enerjisini azaltıp dejenere enerji seviyelerini kaldırabilmek için simetrisini bozar ve daha düşük bir simetri durumuna geçer (Jahn & Teller, 1937). Oktahedral kristal alana sahip 27 elektronlu $Cu^{+2}$ iyonunun son enerji seviyesi $3d^9$ yapılandırmasına sahiptir. Bu dokuz elektron enerji beş kuantum durumuna enerjileri veya küçükten büyüğe $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$ ve $3d_{z^2}$ yörüngelerine dağılırlar. Böylece son elektron bağ kurma eksenlerinde kalan $3d_{x^2-y^2}$ veya $3d_{z^2}$ yörüngelerinden birinde tek kalarak dejenere kuantum durumu oluşturur. Dejenerasyonu kaldırmak için tek elektronun hangi yörüngede olduğuna bağlı olarak bakır iyonu ya $x^2 - y^2$ ekvator düzlemindeki dört bağı uzatarak (2+4) bağlanması, ya da $z$ ekseni üzerindeki iki bağı uzatarak kutupsal (4+2) bağlanması yapar (https://chem.libretexts.org/Jahn-Teller_Distortions). Böylece dejenerasyon kaldırılmış ancak oktahedral simetri de bozunmuş olur. $3d_{z^2}$ yörüngesi en yüksek enerjili yörünge olduğundan bakır-su kompleksinde de görüldüğü üzere (4+2) koordinasyonu daha olasıdır. Özet olarak bakır- su kompleksi (4+2) bağlı bir kompleks olarak hesaplanmış, (2+4) versiyonu ise hesaplanamamıştır. Hem (4+2) konumlandırması hem de $\bar{r}_{CuO}^{Ekv} = 2{,}00$ Å ve $\bar{r}_{CuO}^{Kut} = 2{,}21$ Å saptamaları Çizelge 4.3'de görülebileceği gibi nötron difraksiyonu deneylerinin sonuçları ile tutarlıdır. Bunun yanı sıra nötron difraksiyonunda gözlenemeyen hidrojenlerin bakıra göre konumlarının da ve dolayısı ile

ilk kabuk koordinasyonun da hesaplanabileceği gösterilmiştir ve kompleks bozunmuş bir oktahedral simetriye sahiptir.

Hesaplamaların Zwanzig teorisiyle ilişkisini saptamak için gerekli parametreler ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmektedir.

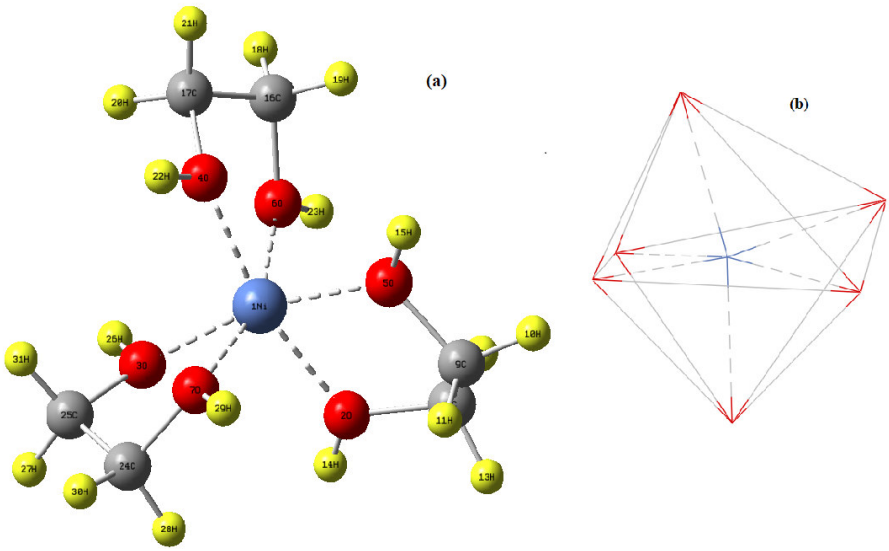
**Çizelge 4.4** Bakır-su komplekslerinin tam tutma ve tam sıyrılma durumlarındaki yarıçapları. İletkenlik değeri Owen&Gurry (1938). Diğer parametreler için Çizelge 4.1'de atıf verilmiştir. Tüm değerler 25 $^0$C'deki ölçümlere karşılıktır.

| *Çöz.* | $\lambda^0_{Cu}$ / $mS\,m^2\,mol^{-1}$ | $\epsilon^0_r$ | $\epsilon^\infty_r$ | $\tau$ / $10^{-11}\,s$ | $\eta$ / $Pa\,s$ | $R_{Ni}$ /Å | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | **Tutma** | **Sıyrılma** |
| *Su* | 53,9 | 78,3 | 5,2 | 0,833 | 8,903x10$^{-4}$ | 2,35 | 3,09 |

Zwanzig teorisi kompleksleri küresel kabul ederek iletim esnasında etkin yarıçap hesaplaması yapmaktadır. Nikel-su kompleksinde gözlenen simetrik oktahedral yapı 2,71 Å olarak tespit edilen Ni-H uzaklığına bakılarak yarıçap olarak kabul edilmiş ve bu değerin sıyrılma durumu için bulunan 3,15 Å Zwanzig yarıçapına yakın olduğu savlanmıştı. Elde edilen sonuçlara göre bakır-su kompleksi ekvatoryel yarıçapı $\bar{r}^{Ekv}_{CuH} = 2{,}66$ Å kutupsal yarıçapı ise $\bar{r}^{Kut}_{CuH} = 2{,}88$ Å olan düzgün bir elipsoidal şekle sahiptir. Hacminin ise yaklaşık olarak 2,88 Å yarıçaplı küre olduğu kabul edilirse aynı nikel için olduğu gibi bu değerin de 3,09 Å "sıyrılma" değerine yakın olduğu söylenebilir. Ancak bu eşdeğer sonuçlar Çizelge 4.1 ve 4.4'te karşılaştıralabileceği gibi bakırın neden suda nikelden beş kat daha iletken olduğunu açıklamaktan uzaktır. Bu yüzden iyonik iletkenlik probleminin klasik hidrodinamik teoriler yerine koordinasyon bağ enerjilerinin hesaba katıldığı kuantum teorileriyle ele alınma gerekliliği bulunmaktadır.

### 4.4 $Ni^{+2}$- EG Koordinasyon Bileşikleri

Nikel iyonunun EG'deki koordinasyonu UB3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplandı. Nikelin kendisine en yakın altı oksijen atomuyla ve dolayısıyla üç EG molekülü ile çift dişli (ing: bidendate) tabir edilen koordinasyon bağları sonucu ortaya çıkan metal kompleksinin temsili görüntüsü Şekil 4.8.a ile verilirken, Şekil 4.8.b, bahsi geçen oksijen atomlarıyla nikel iyonunun oluşturduğu moleküler geometriyi göstermektedir. Hesaplamalar sırasında kompleksin net elektrik yükünün nikel iyonunun elektrik yükü olması gerekmesine rağmen ancak yüksüz olduğu varsayıldığında bir $d^8$ geçiş (ing: transition) metalinin vermesi gereken düzenli oktahedral yapı elde edilebilmiştir.



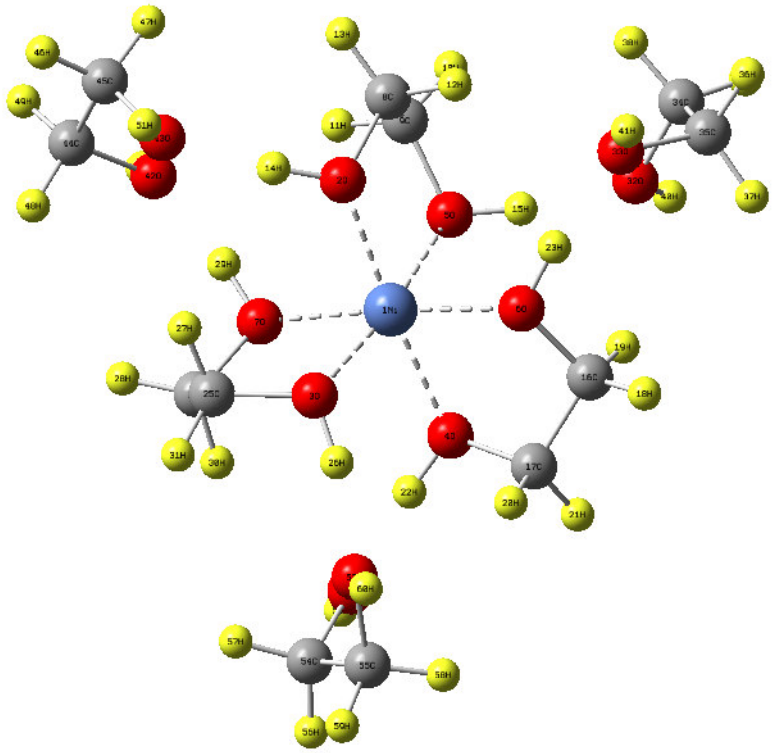

**Şekil 4.8** **(a)** Nikel iyonunun EG'deki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Nikel ile altı en yakın EG oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri.

Şekil 4.8.b'de görüldüğü gibi YFT hesaplamalarıyla elde edilen kompleks geometrisi, nikelin olmasına rağmen beklendiği gibi nikel-su kompleksinde olduğu gibi düzgün bir oktahedral yapı oluşturmadığı gözlenmektedir. Bozunmanın ölçüsü Çizelge 4.5 yansıtılan ve nikel ile ilk kabuktaki EG moleküllerinin açılarından belirlenebilir.

**Çizelge 4.5** Nikel iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk kabuk açı ve burulma açıları.

| **Açılar** | | **Burulma Açıları** | |
|---|---|---|---|
| **β1-Ni-β2** | **°** | **Ni-β1-β2-β3** | **°** |
| O-Ni-O (aynı EG) | 77,3(3) | Ni-O-C-C | 40(2) |
| O-Ni-O (komşu EG) | 97(3) | Ni-O-C-H( C bağlı) | 81(3) |
| O-Ni-O (eksenel EG) | 165(3) | Ni-O-C-H( C bağlı) | 157(4) |

Çizelge 4.5'e göre, düzenli bir oktahedral kompleksde $90^0$ olması gereken aynı EG O-Ni-O ve komşu EG O-Ni-O açıları sırasıyla ortalama olarak $77,3^0$ ve $97^0$ ve yine $180^0$ olması beklenen eksenel EG açıları ise ortalama $165^0$ ile bozunma ölçüsünü ifade etmektedir. Nikel-su kompleksinde gözlenen bu yapı muhtemelen bidendate bağlanma nedeniyle EG moleküllerinin mükemmel geometri için alması gereken geometrik biçimi atomları arası gerilmeler nedeniyle alamamasından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.9** Nikel iyonunun EG'deki ilk ve ikinci kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi.

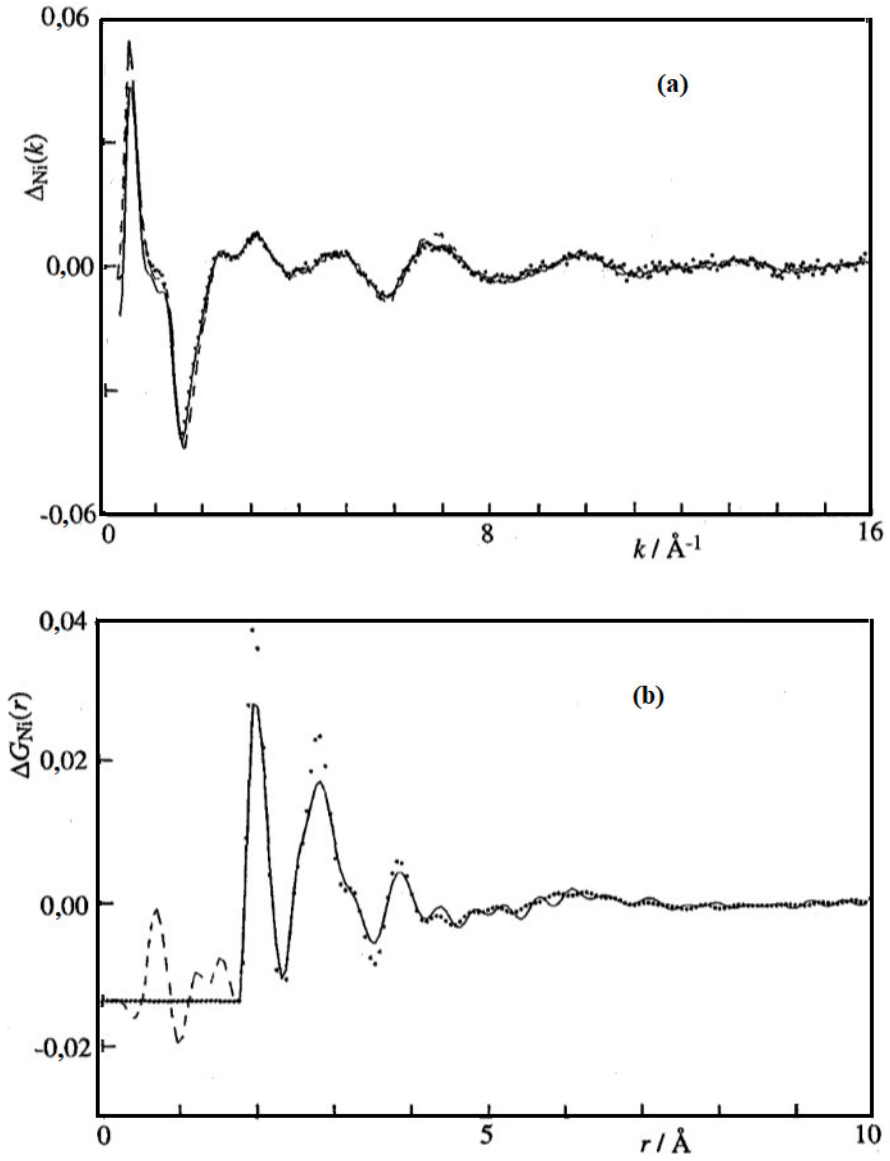
Monovalent bağlanan su moleküllerine göre divalent bağlanma yapan EG molekülünün izin verilen geometrik düzenlemesinin sebep olup olmadığının incelenmesi ve söz konusu çözelti üzerinde yapılan nötron difraksiyonu deneylerinde nikelin ikinci kabuk bilgilerinin verilmesi nedeniyle kompleksin ikinci ligand kabuğu ile birlikte YFT hesaplaması yapılmış ve ortaya çıkan sonucun temsili geometrisi Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Nikel-EG kompleksinin ikinci kabuk hesaplamalarında ikinci kabuktaki EG molekül sayısının üç olacağı ön görülmüştür. Bunun nedeni aşağıda gösterileceği gibi nötron difraksiyonu sonuçlarında ikinci kabuğun altı adet oksijen molekülü ile başlaması ya da, doğal olarak, üç adet EG molekülünden ibaret olması gerektiği kanısına ulaşılmasıdır. Bu varsayıma göre yapılan hesaplamalarda birinci ve ikinci kabuktaki EG moleküllerinin geometrilerinde oluşan yeni geometrilerin serbest EG molekülü ile kıyaslaması Çizelge 4.6'da verilmektedir.

**Çizelge 4.6** Serbest haldeki EG molekülü ile nikel iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk kabuk ve ikinci kabuk EG moleküllerinin geometrik parametrelerinin karşılaştırması.

| **EG** | **Serbest** | **1.kabuk** | **2.kabuk** |
|---|---|---|---|
| **Uzunluklar** | $\bar{r}_{\alpha\beta}$/ Å | $\bar{r}_{\alpha\beta}$/ Å | $\bar{r}_{\alpha\beta}$/ Å |
| O-H | 0,96 | 0,97 | 0,98 |
| C-C | 1,51 | 1,51 | 1,52 |
| O-C | 1,43 | 1,46 | 1,48 |
| C-H | 1,10 | 1,09 | 1,10 |
| O-O | 2,96 | 2,62 | 2,98(2) |
| **Açılar** | º | º | º |
| H-O-C | 109,3 | 110,3(6) | 111,8(4) |
| O-C-C | 109,2 | 106,2(1) | 110,4(5) |
| H-C-H | 110,7 | 109,7(1) | 109,1(2) |
| **Burulma açıları** | º | º | º |
| H-O-C-C | 155 | 175(2) | 139(11) |
| O-C-C-O | 76 | 50(1) | 68(2) |
| H-O-C-H | 35 | 61(4) | 20 (12) |
| H-O-C-H | 85 | 60(4) | 102(9) |

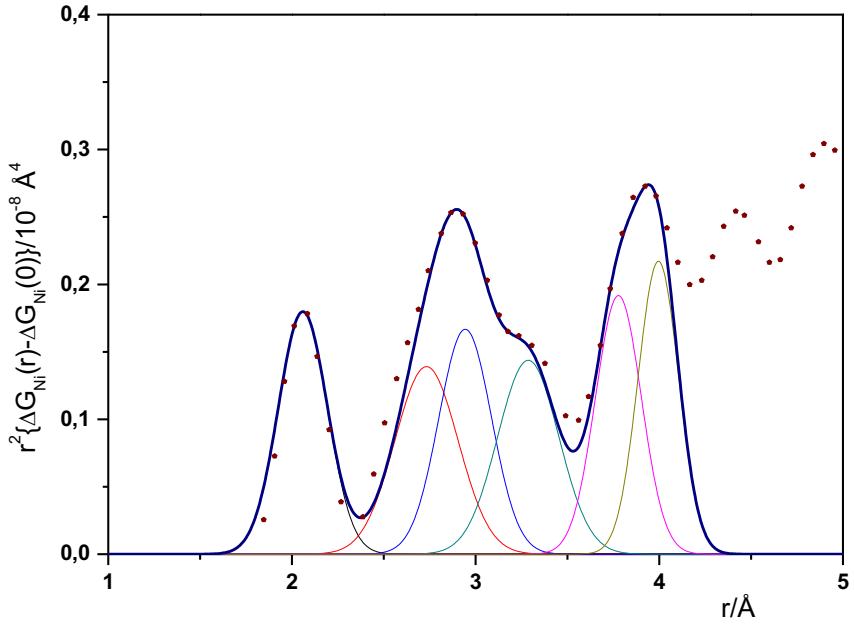
Bu sonuçlara göre molekülde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açılarında önemli bir farklılık gözlenmezken, iki oksijen atomu arasındaki mesafeler oldukça belirleyici bir rol oynamaktadır. Birinci kabuktaki EG molekülünde bu mesafe kurulması gereken koordinasyon bağları yönelimi nedeniyle 2,62 Å olurken, bu mesafe serbest molekülde 2,96 Å olarak belirlenmektedir. İkinci kabuktaki EG molekülleri nikelin elektrik alanından çok uzakta olduğundan serbest moleküldeki hemen hemen aynı O-O mesafesi 2,98 Å vermektedir ki bu durum ikinci kabuktaki molekülleriyle aynı geometriye sahip olacağını kanıtlamaktadır. Bu durum Çizelge 4.6'da verilen burulma açılarının tümünde görülmektedir. Serbest ve ikinci kabuk EG moleküllerinin burulma açıları, özellikle H-O-C-H açısında, birinci kabuk EG molekülünde koordinasyon bağı kurabilmek için gerçekleştirilen dönmeleri yansıtacak şekilde farklılaşmaktadır.




**Şekil 4.10** 0,956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için SANDALS ve D4B nötron difraksiyonu sonuçları (Okan, Salmon, Champeney & Petri, 1995) **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu nikel-EG yapı faktörleri, (b) yine birinci derece fark fonksiyonu nikel-EG çift dağılım fonksiyonları.

EG ligandları hakkında yukarıdaki verileri bir nötron deneyi difraksiyonu veya başka bir deneysel yöntemle elde etmek oldukça güçtür. Çünkü bu uzun menzillli çift dağılım fonksiyonları elde edilmesini gerektirir ki istatistik hatalar böyle bir tespiti engeller. Ancak en güvenilir sonuçları veren nötron difraksiyonu referans almak gereklidir. Teorik hesaplamaları deneysel sonuçlarla karşılaştırmak üzere 0.956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için nötron difraksiyonu ile elde edilen birinci derece fark yapı

faktörleri ve çift dağılım fonksiyonları (Okan, Salmon, Champeney & Petri, 1995) sırasıyla Şekil 4.10.b ve 4.10.a'da gösterilmiştir. Deneylerde, hidrojen atomunun saçılma genliğinin çok büyük olması nedeniyle diğer nötron verilerini aşırı şekilde baskıladığından dötere edilmiş EG çözücü olarak kullanılmıştır. Ayrıca bahsedilen son çalışma aynı çözeltinin hem D4B hem de SANDALS'DA elde edilen sonuçları yansıtmaktadır.

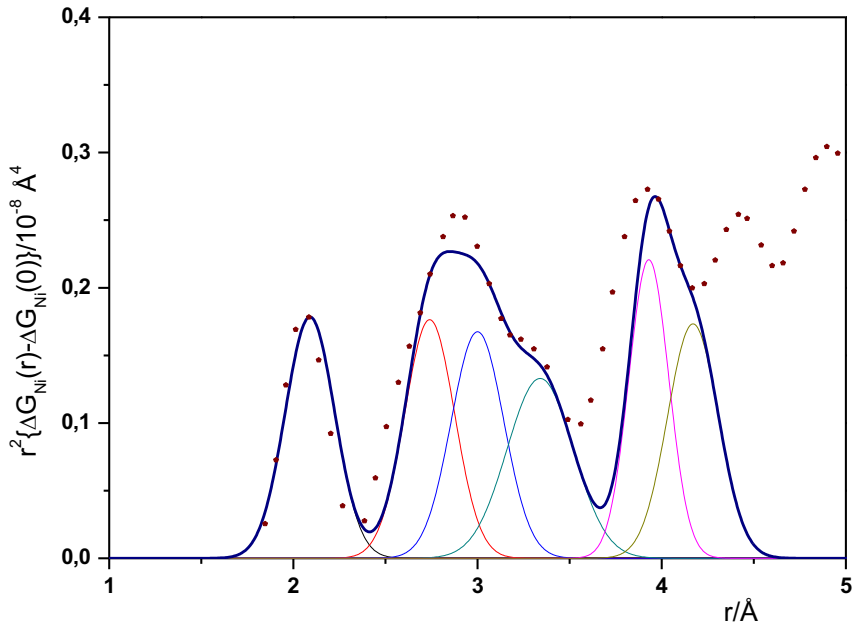



**Şekil 4.11** 0,956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için nötron difraksiyonu ile elde edilen SANDALS çift dağılım fonksiyonuna (noktalı eğri) varyasyonel yöntemle fit edilen ve nikelin en yakın komşu atomlarını simgeleyen gausyenler... Deneysel eğriyi takip eden eğri gausyenlerin toplamından elde edilen teorik çift dağılım fonksiyonudur.

Şekil 4.10.b'den görülebileceği gibi fiziksel olmayan osilasyonlar temizlendikten sonra tam çizgilerle gösterilen SANDALS nikel çift dağılım fonksiyonu orta menzilde daha fazla yapı gösterir biçimde pürüzsüz bir biçim almakla birlikte noktalı olarak gösterilen D4B verileri bu menzilde daha az yapı sergilemektedir. Ancak D4B birinci ve

ikinci piklerde SANDALS verilerine göre daha keskin pikler ve dolayısıyla daha iyi tanımlanmış mesafeler göstermektedir. Şekil 4.10.a'da ise noktalar SANDALS verilerini gösterirken tam çizgiler $\Delta G_{Ni}(r)$ minimum Ni-β uzaklığı öncesi fiziksel olmayan osilasyonlar temizlendikten sonra fourier geri dönüşümünü göstermektedir. Bu istatistik hatalardan arınma anlamına gelmekte ve eğri verileri yumuşak bir biçimde fit etmektedir. Kesikli çizgi ise D4B datasını vermektedir. D4B ve SANDALS $\Delta_{Ni}(k)$ datalarının üzerindeki uyumu yüksek derecede gözlenmektedir.

Nötron verilerinin değerlendirmesinde son aşama $\Delta G_{Ni}(r)$ altına fit edilen gausyen eğrileri ile metal iyonu ile ligand atomları arasındaki uzaklığın bireysel olarak elde edilmesine ve böylece kompleksin tam olarak modellenmesidir. Şekil 4.11'de incelenen $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için nötron difraksiyonu ile elde edilen ve noktalarla gösterilen eğri olan çift dağılım fonksiyonuna gausyen fitleri ve bunların toplamından oluşan teorik $\Delta G_{Ni}(r)$ görülmektedir.




**Şekil 4.12** Nikel/EG kompleksi için nötron difraksiyonu ile elde edilen çift dağılım fonksiyonuna (noktalı eğri) YFT ile elde edilen sonuçların varyasyonel yöntemle fit edilmesi Deneysel eğriyi takip eden eğri nikelin en yakın komşu atomlarını simgeleyen gausyenlerin toplamından elde edilen teorik çift dağılım fonksiyonudur.

Şekil 4.12'de ise $A_\beta$ gausyen alanı (veya $\beta$ atom sayısı $\bar{n}_{Ni\beta}$) ile birlikte YFT hesaplamalarından elde edilen ve yine Çizelge 4.7'de gösterilen $\bar{r}_{\alpha\beta}$ gausyen konumları da sabitlenmiştir. Sadece standart sapmaların belli aralıklarda değişimine izin vererek altı gausyen için fortran dilinde altı parametreli bir varyasyon programıyla teorik $\Delta G_{Ni}(r)$ elde edilmiştir.

Şekil 4.11'deki gausyen fit işleminde Denklem 2.13'de verilen gausyen ifadesindeki $A_\beta$ gausyen alanı (veya $\beta$ atom sayısı $\bar{n}_{Ni\beta}$) ön modellemeye uygun biçimde 6.0 sabit olarak seçildi. Gausyenlerin konumunun ve standart sapmalarının belli aralıklarda değişimine izin vererek altı gausyen için fortran dilinde on iki parametreli bir varyasyon programıyla teorik $\Delta G_{Ni}(r)$ elde edildi. Sonuç, deneysel verilere son derece iyi uyum sağlamakta ve küçük farklılıklarla Okan, Salmon, Champeney & Petri (1995) referansında elde edilen sonuçla aynı bulunmuştur. Bununla birlikte soldan sağa dört ve beşinci gausyenler arasındaki deneysel verilere göre aşırı derinlik bu piklerin birbirlerinin alanlarına korelasyonlarının yeterli biçimde olmadığını göstermektedir ya da bunun tersine deneysel veriler bu bölgede sığ kalmaktadır. Bunun yanı sıra beşinci ve altıncı gausyenler deneysel üçüncü $\Delta G_{Ni}(r)$ pikinin altındaki alanı dolduramamaktadır. Deneyde EG atomları arasındaki açılar konusunda bilgi elde edilemediğinden, böylece yedinci gausyen veya nikelin yedinci en yakın komşuları konusunda herhangi bir tahmin yapılamamaktadır. Deneysel üçüncü pikte, üçüncü teorik $\Delta G_{Ni}(r)$ pikinin dolduramadığı alanlar yedinci komşunun korelasyonuna açık şekilde bırakılmıştır. Hem SANDALS hem de D4B verileri için bulunan sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.12'de Nikel-EG için elde edilen teorik verilerin elde edilen deneysel verilerle uyumu en yakın komşu piki dışında deneysel olarak önerilene göre iyi değildir. Bu uyumsuzluğun verilerin SANDALS ve D4B ile karşılaştırıldığı Çizelge 4.7 ışığında tartışılması gerekmektedir.

Bu sonuçlara göre en yakın komşu olan oksijenlerin gausyeni için SANDALS ve YFT uyumu gözlenirken diğer gausyenler için ya yerlerinde ya da standart sapmalarında uyumsuzluk yaşanmaktadır. En büyük uyumsuzluk ise ilk kabukta karbon bağlı uzak hidrojenlerde çıkmaktadır. Teorik olarak elde edilen 3,94 Å değeri SANDALS'DA 3,78 Å D4B'DE 3,82 Å değerlerine karşılık gelmektedir. Bu farkın sonucu olarak, Şekil 4.12'den görülebileceği üzere deneysel üçüncü pikin alanı bu alandaki gausyenler tarafından örtülememektedir. Ancak bu noktada başka bir tartışma doğmaktadır.

YFT'DE 4,19 Å olarak ortaya çıkan ikinci kabuk oksijenlerinin gausyeni, yanılma payları göz önüne alınsa bile yerinde ve doğru görünmektedir. Buna göre yedinci en yakın komşu olan ikinci kabuk hidroksile bağlı hidrojenlerin nikele uzaklığı 4,81 Å olmaktadır. Bu durumda ilgili gausyenin beşinci deneysel $\Delta G_{Ni}(r)$ pikinin altında yer alacağı ve dördüncü $\Delta G_{Ni}(r)$ pikinin altının boş kalacağı aşikârdır. Bu durumda YFT'NİN EG molekülünün geometrisi konusundaki bulgularının doğru olduğu varsayılırsa nötron difraksiyonu verilerinin orta menzilde hatalı olduğunu varsaymak gerekmektedir. Aksi takdirde hesaplamalarda ikinci kabukta katyon varlığı hesaba katılmalıdır.

**Çizelge 4.7** Nikel iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk ve ikinci kabuk mesafe parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. YFT sonuçları bu çalışmanın sonuçlarıdır. SANDALS ve D4B verileri Okan, Salmon, Champeney & Petri (1995) 'ten alınmıştır.

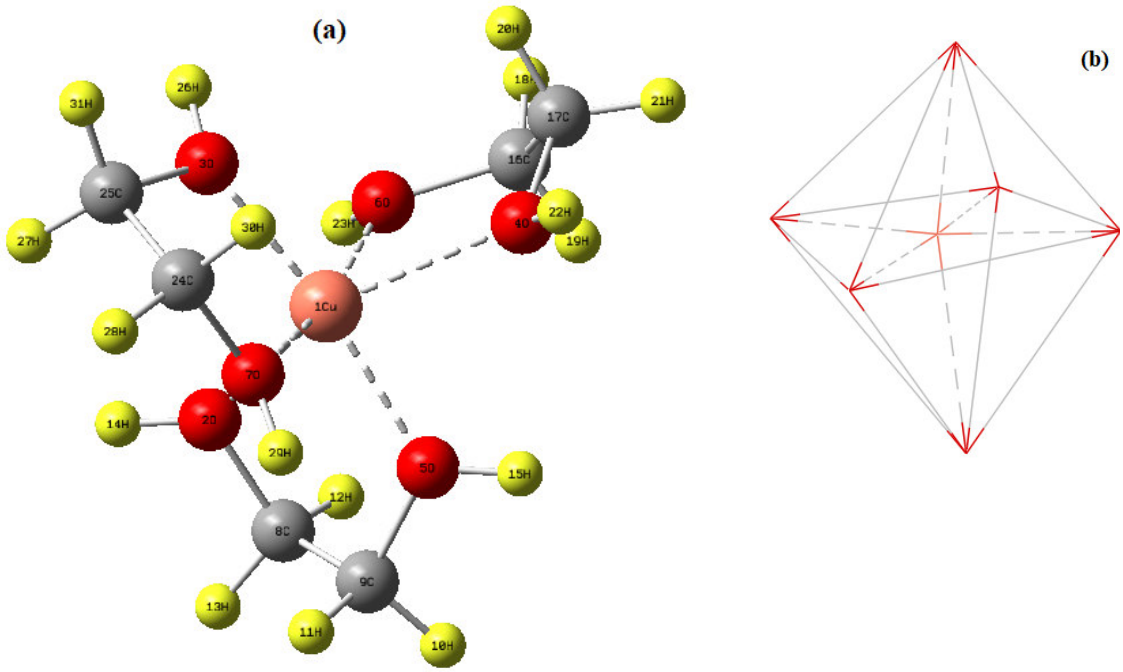
| | **YFT** | | **SANDALS** | | **D4B** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\beta$ **atomu** | $\bar{r}_{Ni\beta}$/ Å | $\sigma_\beta$ /Å | $\bar{r}_{Ni\beta}$/ Å | $\sigma_\beta$ /Å | $\bar{r}_{Ni\beta}$ / Å | $\sigma_\beta$ /Å | $\bar{n}_{Ni\beta}$ |
| O | 2,09(1) | 0,134 | 2,06 | 0,133 | 2,05 | 0,09 | 6.0 |
| H- hidroksil | 2,74(2) | 0,136 | 2,73 | 0,172 | 2,73 | 0,18 | 6.0 |
| C | 3.00(1) | 0,143 | 2,94 | 0,144 | 2,92 | 0,15 | 6.0 |
| H- karbon bağlı | 3,34(5) | 0,180 | 3,29 | 0,167 | 3,31 | 0,19 | 6.0 |
| H- karbon bağlı | 3,94(1) | 0,106 | 3,78 | 0,125 | 3,82 | 0,11 | 6.0 |
| O-2. kabuk | 4,19(2) | 0,138 | 4,00 | 0,110 | 4,03 | 0,11 | 6.0 |
| H-hidroksil/ 2. kabuk | 4,81(3) | - | - | - | - | | 6.0 |

YFT hesaplamalarının getirdiği diğer önemli bir saptama Zwanzig teorisi tarafından tahmin edilen nikel-EG kompleksinin yarıçapıdır. Çizelge 4.1 'de görüleceği üzere bu değerler "Tutma" için 1,34 Å veya 1,67 Å, "Sıyrılma" için 6,56 Å veya 9,86 Å hesaplanmaktadır. Nikel-su kompleksine göre tutma yarıçapları küçülmekte sıyrılma yarıçapları ise büyümektedir. YFT hesaplamalarında ikinci kabukta nikele en uzak atomların uzaklığı 6,12 Å ölçülmektedir. Eğer bu değer kompleksin yaklaşık yarıçapı

kabul edilirse Zwanzig teorisinin tam sıyrılma olarak kabul ettiği 6,56 Å değeriyle çok iyi bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

### 4.5 $Cu^{+2}$- EG Koordinasyon Bileşikleri

Bakır iyonunun EG'deki koordinasyonu UB3LYP/LANL2DZ yöntemiyle hesaplandı. Bakırın kendisine en yakın altı oksijen atomuyla ve dolayısıyla üç EG molekülü ile çift dişli (ing: bidendate) tabir edilen koordinasyon bağları sonucu ortaya çıkan metal kompleksinin temsili görüntüsü Şekil 4.13.a ile verilirken, Şekil 4.13.b, bahsi geçen oksijen atomlarıyla bakır iyonunun oluşturduğu moleküler simetriyi göstermektedir. Hesaplamalar sırasında kompleksin net elektrik yükünün bakır iyonunun elektrik yükü olduğu varsayıldı.




**Şekil 4.13** **(a)** Bakır iyonunun EG'deki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Bakır ile altı en yakın EG oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile bakır arasında ortaya çıkan simetri…

Bakır-EG kompleksini bir $d^9$ geçiş elementi olan bakırın vermesi gereken (4+2) bozunmuş oktahedral yapı olarak elde edilmiştir. Ancak Şekil 4.13b'de olduğu gibi EG molekülleri ile kurduğu bidendate bağlar nedeniyle daha çok koordinasyon bağ açılarında ortaya çıkan ikinci bir bozunmaya gitmektedir. Bozunmanın ölçüsü Çizelge 4.8 yansıtılan ve bakır ile ilk kabuktaki EG moleküllerinin oksijen atomları ile yaptığı açılarından belirlenebilir.

**Çizelge 4.8** Bakır iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk kabuk açı ve burulma açıları.

| **Açılar** | | **Burulma Açıları** | |
|---|---|---|---|
| **$\beta_1$-Cu-$\beta_2$** | ° | **Cu-$\beta_1$-$\beta_2$-$\beta_3$** | ° |
| O-Cu-O (aynı EG) | 76(2) | Cu-O-C-C | 38(3) |
| O-Cu-O (komşu EG) | 92(9) | Cu-O-C-H( C bağlı) | 82(3) |
| O-Cu-O (eksenel EG) | 161(12) | Cu-O-C-H( C bağlı) | 158(3) |

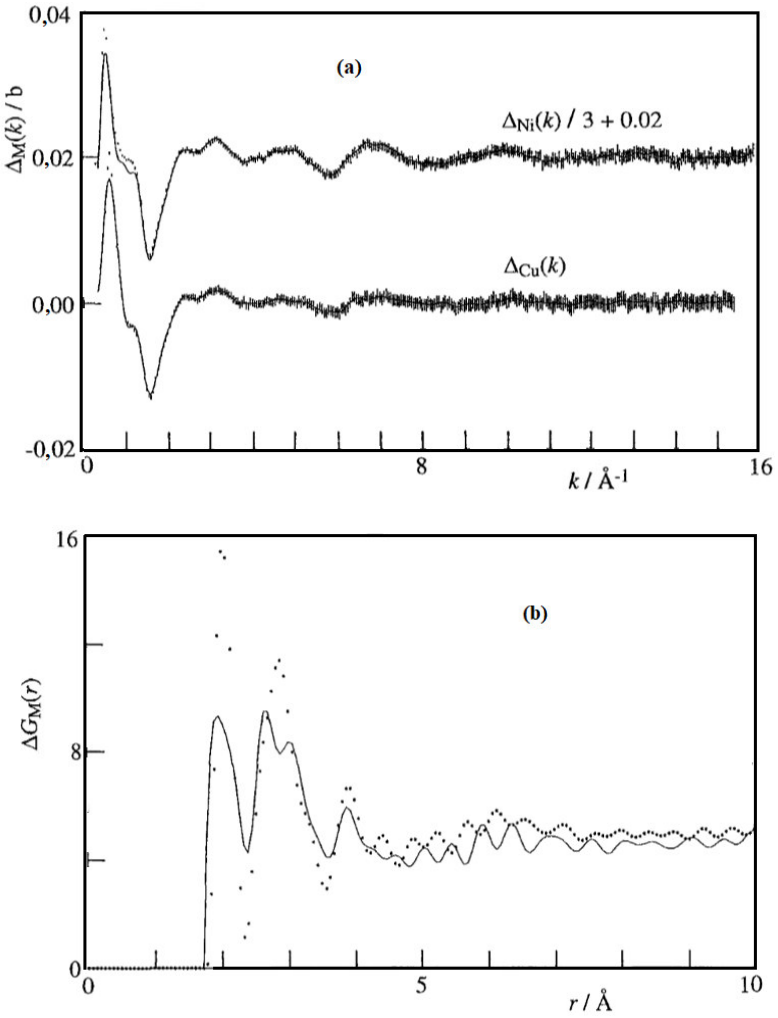
Çizelge 4.8'e göre, düzenli bir oktahedral kompleksde $90^0$ olması gereken aynı-EG O-Cu-O ve komşu-EG O-Cu-O açıları sırasıyla ortalama olarak $76(2)^0$ ve $92(9)^0$ ve yine $180^0$ olması beklenen eksenel-EG açıları ise ortalama $161^0$ ile bozunma ölçüsünü ifade etmektedir. Söz konusu bu açıların önceki alt bölümde nikel-EG kompleksi için $77^0$ ve $97^0$ ve $165^0$ bulunduğu hatırlanırsa bidendate bağlanma sonucu bakır-EG kompleksinin bozunması nikel-EG kompleksindeki simetri bozunması ile karşılaştırılabilir ölçüdedir. Ancak Cu-EG açılarında ortalama almaktan kaynaklanan hata payları buradaki bozunmanın daha fazla olduğu konusunda fikir sağlamaktadır. Hesaplamalarda birinci kabuktaki EG moleküllerinin oluşan yeni geometrilerin serbest ve nikel 1.kabuk EG moleküllerinin ki ile kıyaslaması Çizelge 4.9'da verilmektedir.

**Çizelge 4.9** Serbest haldeki EG molekülü ile bakır ve nikel iyonlarının EG koordinasyonuna ait ilk kabuk EG moleküllerinin geometrik parametrelerinin karşılaştırması.

| **EG** | **Serbest** | **Cu-1.kabuk** | **Ni- 1.kabuk** |
|---|---|---|---|
| **Uzunluklar** | $\bar{r}_{\alpha\beta}$ / Å | $\bar{r}_{\alpha\beta}$ / Å | $\bar{r}_{\alpha\beta}$ / Å |
| O-H | 0,96 | 0,98 | 0,97 |
| C-C | 1,51 | 1,52 | 1,51 |
| O-C | 1,43 | 1,49 | 1,46 |
| C-H | 1,10 | 1,09 | 1,09 |
| O-O | 2,96 | 2,54 | 2,62 |
| **Açılar** | **o** | **o** | **o** |
| H-O-C | 109,3 | 114(2) | 110,3(6) |
| O-C-C | 109,2 | 106(1) | 106,2(1) |
| H-C-H | 110,7 | 109(1) | 109,7(1) |
| **Burulma açıları** | **o** | **o** | **o** |
| H-O-C-C | 155 | 155(18) | 175(2) |
| O-C-C-O | 76 | 47(4) | 50(1) |
| H-O-C-H | 35 | 41(25) | 61(4) |
| H-O-C-H | 85 | 79(25) | 60(4) |

Bu verilere göre bakır koordinasyonunda EG molekülünün konumsal özellikleri bağ uzunlukları, atomlar arası uzaklık ve bağ a açıları parametreleri cinsinde nikel koordinasyonunda birinci kabukta bulunan EG molekülleriyle hemen hemen aynı bulunmuştur. Ancak burulma açılarında bahsi geçen EG molekülleri arasındaki fark çok büyüktür. Bakır koordinasyonunda burulma açılarındaki hata payları da göz önüne alındığında burada EG molekülünün atomları bağ açı eksenlerinde yaptığı dönmelerle bağ açılarını değiştirmeksizin atomlarını nikel kompleksinde ki EG molekülüne kıyasla farklı konumlara getirmektedir.

YFT hesaplamalarının deneyle karşılaştırılabilmesi için 2,180 molal $Cu(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisinin çeşitli derişimler için nötron difraksiyonunda Birinci Derece Fark Yöntemi (BDFY) ile elde edilen yapı faktörü ve çift dağılım fonksiyonları Şekil 4.14'de gösterilmektedir (Okan & Salmon, 1989). Kullanılan EG tamamen dötere edilmiştir.




**Şekil 4.14** 2,180 molal $Cu(CF_3SO_3)_2$ /EG çözeltisi için nötron difraksiyonu sonuçları(Okan & Salmon,1995) ve 0,956 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /EG Nötron Difraksiyonu sonuçları ile karşılaştırması. **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu bakır-EG ve nikel-EG yapı faktörleri, (b) yine birinci derece fark fonksiyonu bakır-EG (çizgi eğri) ve nikel-EG (noktalı eğri) çift dağılım fonksiyonları…

Şekil 4.14.a'da görüldüğü gibi bakır-EG için ölçülen birinci derece fark yapı faktörü nikel –su aynı yapı faktörüne göre özellikle orta menzilde oldukça fazla ve gürültü barındırmaktadır ve menzili daha kısadır. Bu durumun $\Delta G(r)$'de yansıması Şekil 4.14.b'de görülebilmektedir. Bakır-EG çift dağılım fonksiyonunun ilk koordinasyon piki nikel-EG'ye göre daha düşük genlikli ve $4\ Å \leq r \leq 5Å$ orta menzilinde hemen hemen hiç yapı göstermemektedir. Buna rağmen ilk pikin derinliğinin azlığı ve ikinci pikteki yarılma Jahn-Teller bozunmasını işaret etmektedir. Bakır iyonunun ilk koordinasyon

kabuğundaki EG moleküllerinin atomları ile arasındaki mesafeleri ve hesaplanan koordinasyon sayıları bu konudaki nötron difraksiyonu verileri ile birlikte Çizelge 4.10'da yansıtılmaktadır.

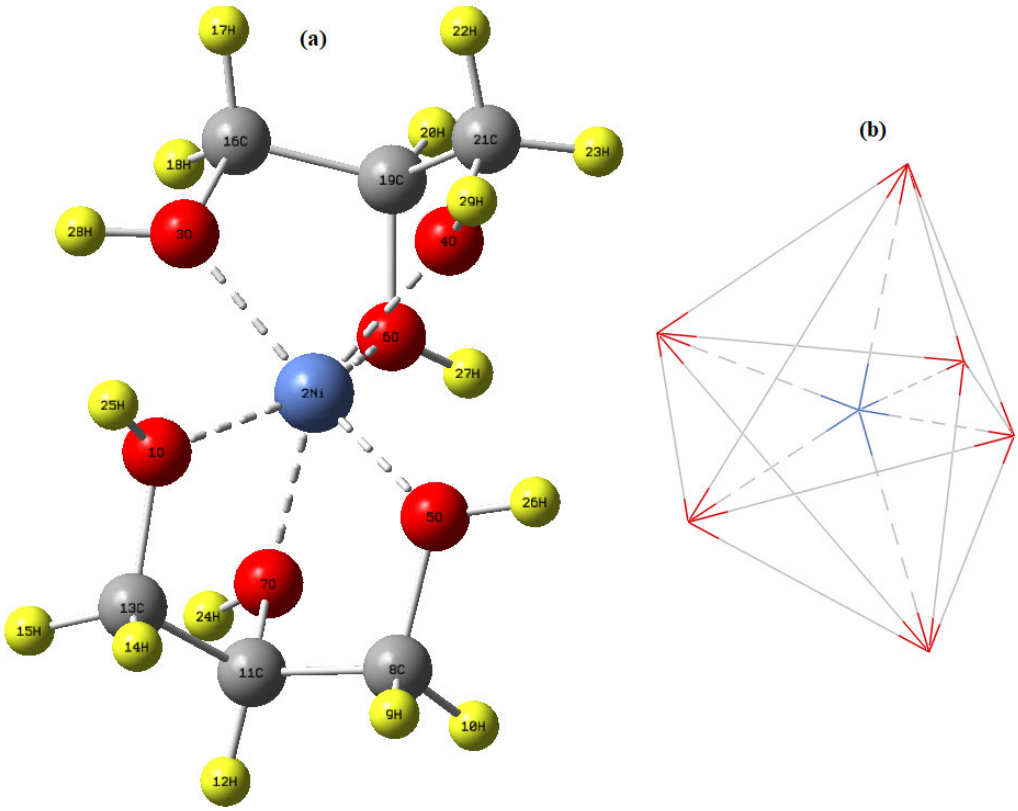
**Çizelge 4.10** Bakır iyonunun EG koordinasyonuna ait ilk ve ikinci kabuk mesafe parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. YFT sonuçları bu çalışmanın sonuçlarıdır. SANDALS verileri Okan & Salmon (1995) 'ten alınmıştır.

| | **YFT** | **SANDALS** | | |
|---|---|---|---|---|
| **$\beta$ atomu** | **$\bar{r}_{Cu\beta}$/ Å** | **$\bar{r}_{Cu\beta}$/ Å** | **$\sigma_\beta$ /Å** | **$\bar{n}_{Cu\beta}$** |
| $O_{ekv}$ | 2,01(1) | 1,98 | 0,16 | 4 |
| $O_{kutup}$ | 2,31(1) | 2,26 | 0,13 | 2 |
| $H_{ekv}$/hidroksil | 2,67(4) | 2,62 | 0,12 | 4 |
| $H_{kutup}$/hidroksil | 3,04(3) | 2,80 | 0,12 | 2 |
| $C_{ekv}$ | 3,02(3) | 2,98 | 0,16 | 4 |
| $C_{kutup}$ | 3,17(3) | 3,08 | 0,11 | 2 |
| $H_{ekv}$/karbon bağlı | 3,38(1) | 3,30 | 0,13 | 4 |
| $H_{kutup}$/karbon bağlı | 3,49(6) | 3,51 | 0,09 | 2 |
| $H_{ekv}$/karbon bağlı | 3,93(3) | 3,73 | 0,10 | 4 |
| $H_{kutup}$/karbon bağlı | 4,12(1) | 3,86 | 0,05 | 2 |

Çizelgede görülebileceği üzere hesaplamalar nötron difraksiyonu sonuçları en yakın üç komşu uzaklığı için uyum içindedir. Komşu uzaklıklarını yansıtabilmektedir. Bunun ötesinde veriler deneyle uyumu kaybetmektedir. Ancak bu menzil için olsa bile Jahn-Teller etkisinin hem deneyle uyumlu olarak belirlenebildiği bir gerçektir.

### 4.6 $Ni^{+2}$- Gliserol Koordinasyon Bileşikleri

Nikel iyonunun gliseroldeki koordinasyonu UB3LYP/6-311G yöntemiyle hesaplandı. Nikelin kendisine en yakın altı oksijen atomuyla ve dolayısıyla iki gliserol molekülü ile üç dişli (ing: tridendate) tabir edilen koordinasyon bağları sonucu ortaya çıkan metal kompleksinin temsili görüntüsü Şekil 4.15.a ile verilirken, Şekil 4.15.b, bahsi geçen oksijen atomlarıyla nikel iyonunun oluşturduğu moleküler geometriyi göstermektedir. Hesaplamalar sırasında kompleksin net elektrik yükünün nikel iyonunun elektrik yükü +2 olduğu kabul edildi.




**Şekil 4.15** **(a)** Nikel iyonunun gliseroldeki ilk kabuk koordinasyonunun sembolik gösterimi. Sembolik atom kürelerinin üzerindeki rakam hesaplamanın sıra numarasını, takip eden harf ise atom tür ve sembolünü ifade eder. **(b)** Nikel ile altı en yakın gliserol oksijeni arasında ya da koordinasyon bağlarının kurulduğu atomlar ile nikel arasında ortaya çıkan geometri.

Şekil 4.15.b'de görüldüğü gibi YFT hesaplamalarıyla elde edilen kompleks geometrisi, tridendate bağlar nedeniyle oldukça bozunmuştur. Bozunmanın ölçüsü Çizelge 4.11 yansıtılan ve nikel ile ilk kabuktaki gliserol moleküllerinin atomları arasındaki açılarından belirlenebilir.

**Çizelge 4.11** Nikel iyonunun gliserol koordinasyonuna ait ilk kabuk açı ve burulma açıları.

| **Açılar** | | **Burulma Açıları** | |
|---|---|---|---|
| **β1-Ni-β2** | ° | **Ni-β1-β2-β3** | ° |
| O-Ni-O (aynı gliserol) | 79,9(3) | Ni-O(1)-C-C | -17,8 |
| O-Ni-O (eksenel gliserol) | 86(3) | Ni-O(2)-C-H | 60,3 |

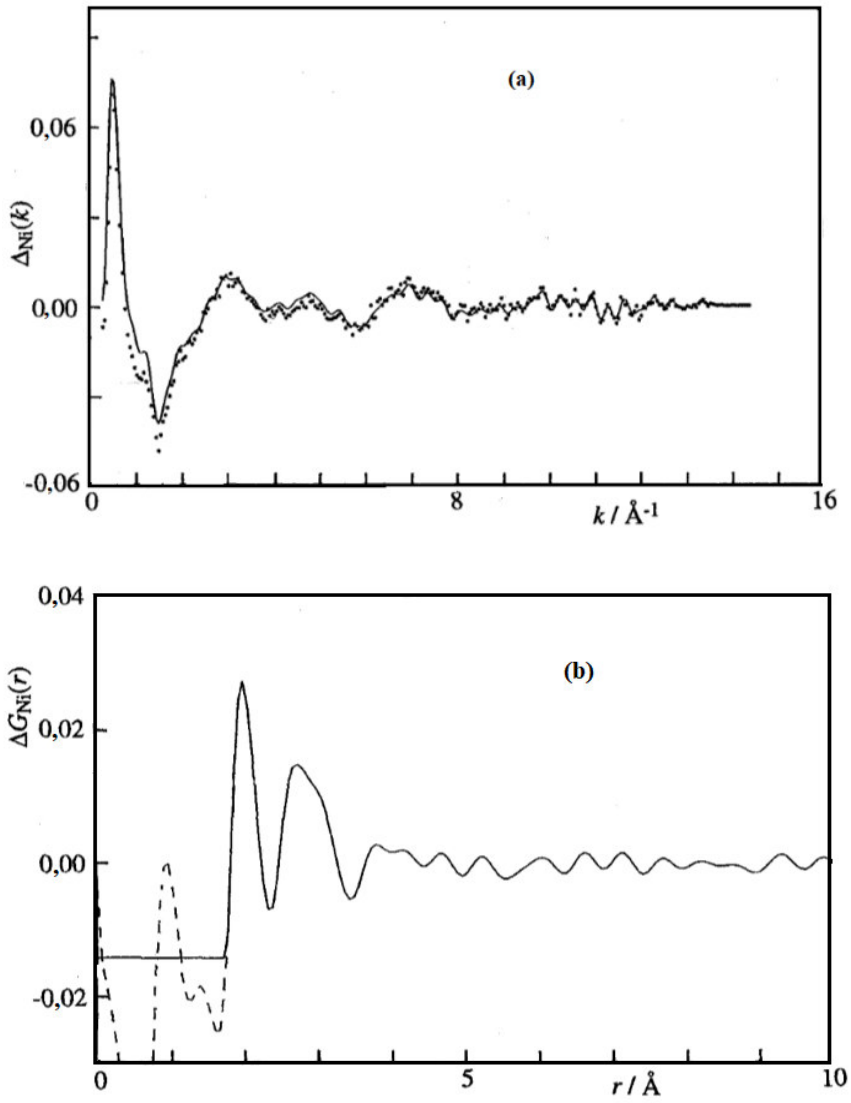
Çizelge 4.11'e göre, düzenli bir oktahedral kompleksde $90^0$ olması gereken aynı gliserol O-Ni-O ve komşu gliserol O-Ni-O açıları sırasıyla ortalama olarak $79,9(3)^0$ ve $86(3)^0$ ile bozunma ölçüsünü ifade etmektedir. Bu yapı muhtemelen tridendate bağlanma nedeniyle gşiserol moleküllerinin mükemmel geometri için alması gereken geometrik biçimi atomları arası gerilmeler nedeniyle alamamasından kaynaklanmaktadır.

Hesaplamalarda birinci kabuktaki gliserol moleküllerinin oluşan yeni geometrilerin serbest gliserol moleküllerinin ki ile kıyaslaması Çizelge 4.12'de verilmektedir.

**Çizelge 4.12** Nikel iyonunun gliserol koordinasyonuna ait ilk kabukta yer alan gliserol molekül içi mesafe, açı ve burulma açıları parametreleri.

| **Gliserol** | **Serbest** | **Ni-1.kabuk** |
|---|---|---|
| **Uzunluklar** | $\bar{r}_{\alpha\beta}$ / Å | $\bar{r}_{\alpha\beta}$ / Å |
| O-H | 0,96 | 0,97 |
| C-C | 1,52 | 1,52 |
| O-C | 1,43 | 1,45 |
| C-H | 1,10 | 1,09 |
| O(1)-O(3) | 4,27 | 2,76 |
| **Açılar** | **º** | **º** |
| H-O-C | 109 | 111 |
| H-O(2)-C | 107 | 111 |
| O-C-C | 108 | 107 |
| O(2)-C-C | 111 | 106 |
| H-C-H | 109 | 109 |
| C-C-C | 112 | 115 |
| **Burulma açıları** | **º** | **º** |
| O(1)-C-C-O | 155 | 53 |
| O(3)-C-C-O | 76 | 42 |
| O(1)-C-C-C | 35 | 73 |
| O(3)-C-C-C | 85 | 64 |

Bu sonuçlara göre molekülde atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açılarında önemli bir farklılık gözlenmezken, gliserolün uzak oksijenleri arasında (Şekil 4.3) O(1)-O(3) mesafesi birinci kabuktaki gliserol molekülünde koordinasyon bağları yönelimi nedeniyle 2,72 Å olurken, bu mesafe serbest molekülde 4,27 Å olarak belirlenmektedir. Bu sonuç 1. kabuktaki gliserol moleküllerinin burulma açıları, özellikle, O(1)-C-C-C açısında, serbest gliserol molekülüyle karşılaştırıldığında ortaya çıkan farkla birleştirildiğinde gliserol molekülünün tridendate bağları kurabilmek için bağ uzunluklarını ve bağ açılarını fazla değiştirmemek kaydıyla büyük konum değişikliği düzenlemeleri yaptığını saptanmaktadır.




**Şekil 4.16** 0.980 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$/gliserol çözeltisi için Nötron Difraksiyonu sonuçları (Okan, Salmon, Champeney & Petri, 1995) **(a)** Birinci derece fark fonksiyonu nikel-gliserol yapı faktörleri, (b) yine birinci derece fark fonksiyonu nikel-gliserol çift dağılım fonksiyonları.

Şekil 4.16.a'dan görülebileceği üzere ölçülen birinci derece fark yapı faktörü ile fourier geri dönüşümü ile elde edilen arasındaki fark çok azdır. Bu ölçümlerde istatistik hataların küçüklüğünü göstermektedir. Nitekim, fiziksel olmayan osilasyonlar temizlendikten sonra tam çizgilerle gösterilen SANDALS nikel çift dağılım fonksiyonu orta menzilde daha fazla yapı gösterir biçimde pürüzsüz bir biçim almaktadır. Son olarak

teorik sonuçların nötron difraksiyonu verileriyle sınaması yapılabilir. Çizelge 4.13'de bu karşılaştırma yansıtılmıştır.

YFT sonucunun deneyle karşılaştırılabilmesi için 0.980 molal $Ni(CF_3SO_3)_2$ /gliserol çözeltisi için nötron difraksiyonu ile elde edilen birinci derece fark yapı faktörleri ve çift dağılım fonksiyonları (Okan, Salmon, Champeney & Petri, 1995) sırasıyla Şekil 4.15.a ve 4.15.b'de gösterilmiştir. Deneylerde, hidrojen atomunun saçılma genliğinin çok büyük olması nedeniyle diğer nötron verilerini aşırı şekilde baskıladığından tam dötere edilmiş gliserol çözücü olarak kullanılmıştır.

**Çizelge 4.13** Nikel iyonunun gliserol koordinasyonuna ait ilk ve ikinci kabuk mesafe parametreleri. Çizelgede yansıtılan nötron difraksiyonu sonuçlarında döteryum atomları hidrojen varsayılmıştır. YFT sonuçları bu çalışmanın sonuçlarıdır. SANDALS verileri Okan, Salmon, Champeney & Petri (1995) 'ten alınmıştır.

| | **YFT** | **SANDALS** | | |
|---|---|---|---|---|
| $\beta$ **Atomu** | $\bar{r}_{Ni\beta}$/ Å | $\bar{r}_{Ni\beta}$/ Å | $\sigma_\beta$ /Å | $\bar{n}_{Ni\beta}$ |
| O | 2,07(2) | 2,05 | 0,14 | 6.0 |
| H- hidroksil | 2,76(2) | 2,68 | 0,15 | 6.0 |
| C | 2,90(9) | 2,98 | 0,15 | 6.0 |
| H- karbon bağlı | 3,58(9) | 3,26 | 0,15 | 4.0 |
| H- karbon bağlı | 3,78(3) | 3,71 | 0,13 | 6.0 |
| O-2. kabuk | - | 3,97 | 0,11 | 6.0 |

Çizelgede görülebileceği üzere hesaplamalar nötron difraksiyonu sonuçları ile oldukça iyi bir uyum içindedir. Hesaplamalar nikelin komşu uzaklıklarını doğru olarak yansıtabilmektedir. İkinci kabuk hesaplamaları yapılamadığından çift dağılım fonksiyonlarının tam bir karşılaştırması ve Zwanzig teorisinin etkin kompleks yarıçap tahmini konusunda bir karşılaştırma yapılamamıştır. Bununla birlikte Çizelge 1'de görüldüğü gibi gliserolde nikelin iletkenliği suya göre 2165, EG'ye göre 60 kez azalmaktadır. Bu tabloda suyun monodendate, EG'nin bidendate ve gliserolün tridandate kompleksle kurmasının rolünün büyük olduğu sınanması gereken bir saptama oluşturmaktadır.

# KAYNAKLAR


Beagley, B Eriksson, A., Lindgren, J., Persson, I., Pettersson, L.G.M., Sandstrom, M., Wahlgren, U., White, E.W. (1989). A computational and experimental-study on the Jahn-Teller effect in the hydrated copper(ii) ion - comparisons with hydrated nickel(II) ions in aqueous-solution and solid tuttons salts, *Journal of Physics-Condensed Matter*,*1*, 2395-2408.

Cotton, F. A., and Wilkinson, G. (1988) Advanced Inorganic Chemistry, (5nci Baskı, s.45). New York: Wiley.

Enderby, J. E., Cummings, S., Herdman, G. J., Neilson, G. W., Salmon, P. S., & Skipper, N. (1987). Diffraction and the study of aqua ions, *Journal of Physical Chemistry*, *91*, 5851-5858.

Fock, F. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, *61*, 126-148.

Jahn, H. A.& Teller, E. (1937). "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy". *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, *161* (A905): 220–235.

James, H.M., & Coolidge A.S. (1933). The ground state of the hydrogen molecule, *Journal of Chemical Physics*, *1*(12), 825-835.

Khamidullina, L.A., Puzyrevab; I.S., Glukhareva, T.V., Shatunova, S.A., Slepukhin, P.A., Dorovatovskii, P.V., Zubavichus, Y.V., Khrustalev, V.N., Fan, Z., Kalinina, T.A. & Pestov, A.V. (2019). Synthesis, characterization, YFT calculations, and biological activity of copper(II) complexes with 1,1,1-trifluoro-4-(2-methoxyphenyl) butan-2,4-dione. *Journal of Molecular Structure, 1176*, 515-528.

Kuribara, K., Matsumiya M.& Tsunashima, K. (2016). Solvation structure and thermodynamics for Pr(III), Nd(III) and Dy(III) complexes in ionic liquids evaluated by Raman spectroscopy and YFT calculation. *Journal of Molecular Structure 1125*, 186-192.

Lenton, S., Rhys, N. H., Towey, J. J., Soper, A. K., & Dougan, L. (2017). Highly compressed water structure observed in a perchlorate aqueous solution, *Nature Communications*, *8*, Article No:919.

Licheri, G. , Musinu, A. , Paschina, G. ,Piccaluga, G., Pinna, G., Sedda, A. F. (1984). Coordination of Cu(II) in $Cu(NO_3)_2$ Aqueous-Solutions. *Journal of Chemical Physics*, *80*, 5308-5311.

Haas, K.L., & Franz, K.J. (2009). Application of metal coordination chemistry to explore and manipulate cell biology. *Chemical Reviews*, *109*, 4921–4960. Hartree, D.R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field Part I Theory and Methods, *Proceedings of The Cambridge Philosophical Society*, *24*, 89-110.

Heitler, W., & London, F. (1927). Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik, Zeitschrift *für Physik*, *44*, 455-473.

Hohenberg, P., & Kohn W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, *136*(3B), B864-B871.

Hoy, A.R., Bunker, P.R. (1979). A precise solution of the rotation bending Schrödinger equation for a triatomic molecule with application to the water molecule. *Journal of Molecular Spectroscopy*,*74* (1), 1–8.

İaea. (2019). 10 Nisan 2019 tarihinde https://www.iaea.org adresinden erişildi.

ILL, (2019). 12 Nisan 2019 tarihinde https://www.ill.eu adresinden erişildi.

ISIS, (2018). 26 Aralık 2018 tarihinde https://www.isis.stfc.ac.uk adresinden erişildi.

Kohn, W. (1998). Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, *Reviews of Modern Physics*, *71*(5), 1253-1266.

Kohn, W., & Sham, L.J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, *140*(4A), A1133-A1138.

Mulliken, R.S. (1928). The Assignment of Quantum Numbers for Electrons in Molecules. *Physical Review*, *32* (2), 186 –223.

Neilson, G.W., & Enderby, J. E. (1978). Hydration of $Ni^{2+}$ in Aqueous Solutions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, *11*, L625-L628.

Okan, S.E., & Champeney, D.C. (1997). Molar Conductance of Aqueous Solutions of Sodium, Potassium, and Nickel Trifluoromethanesulfonate at $25^0$. *Journal of Solution Chemistry*, *26*(4), 405-414.

Okan, S.E., & Salmon, P.S. (1994). A Neutron-Diffraction Study on the Structure of $Cl^-$ Solutions in Hydrogen-Bonded Molecular-Solvents. *Journal of Physics-Condensed Matter*, *6* (21), 3839-3848.

Okan, S.E., & Salmon, P.S. (1995). The Jahn-Teller effect in solutions of flexible molecules - a neutron-diffraction study on the structure of a $Cu^{2+}$ solution in ethylene-glycol. *Molecular Physics*, *85*, 981-998.

Okan, S.E., Salmon, P.S., Champeney, D.C., & Petri, I. (1995). The solvation of cations in hydrogen-bonded molecular-solvents - a neutron-diffractıon study on the structure of $Ni^{2+}$ solutions in ethylene-glycol and in glycerol. *Molecular Physics*, *84*, 325-343.

Owen, B.B. & Gurry, R.W. (1938). The electrolytic conductivity of zinc sulfate and copper sulfate in water at $25^0$. *Journal of American Chemical Society* ,*60*, 3074-3078.

Powell, D.H., & Neilson, G. W. (1990). The concentration dependence of the $Ni^{2+}$ hydration geometry in aqueous solution. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *2*, 3871-3878.

Salmon, P. S., Neilson, G. W., & Enderby, J. E. (1988). The structure of $Cu^{2+}$ aqueous-solution, *Journal of Physics C-Solid State Physics*, *21*, 1335-1349.

Salmon, P. S., & Neilson, G. W., (1989). The coordination of Cu(II) in a concentrated copper nitrate solution, *Journal of Physics: Condensed Matter*, *1*, 5291-5295.

Sedghamiz, E., Khashei, F., & Moosavi, M. (2018). Linear tricationic ionic liquids: Insights into the structural features using YFT and molecular dynamics simulation. *Journal of Molecular Liquids*, *271*, 96-104.

Soper, A.K. (2009). Inelasticity corrections for time-of-flight and fixed wavelength neutron diffraction experiments. *Molecular Physics, 107*, 1667-1684.

Sprecher, D., Jungen, C., Ubachs, W., & Merkt F. (2011). Towards measuring the ionization and dissociation energies of molecular hydrogen with sub-MHz accuracy. *Faraday Discussions*, *150*, 51-70.

Tsuchida, Y., Matsumiya, M., & Tsunashima K. (2018). Solvation structure for Fe(II), Co(II) and Ni(II) complexes in [P-2225] [NTf2] ionic liquids investigated by Raman spectroscopy and YFT calculation. *Journal of Molecular Liquids*, *269*, 8-13.

Voight, J. (2013). 6 Mayıs 2013 tarihinde http://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Downloads /JCNS/EN/ LabCourse /2015/Lecture-03_Voigt_pdf.pdf adresinden erişildi.

Zeidler, A., Salmon, P.S., Piarristeguy, A., Pradel, A., & Fischer H.E. (2015) Structure of Glassy Ag–Ge–Se by Neutron Diffraction with Isotope Substitution. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics 230*(3) 417-432.

Zwanzig, R. (1963) Dielectric Friction on a Moving Ion. *Journal of Chemical Physics 38*, 1603.

Zwanzig, R. (1970) Dielectric Friction on a Moving Ion.2. Revised Theory. *Journal of Chemical Physics 52*, 3625.

# ÖZGEÇMİŞ

Sejda Özgür Fıçıcı 1990 yılında Bulgaristan'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Tekirdağ/Çorlu'da tamamladı. 2008 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde eğitimine devam eden Sejda Özgür Fıçıcı 2012 yılında mezun oldu. 2013 yılında Prof. Dr. Ş. Erol OKAN danışmanlığında yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılında 'Ni Komplekslerinde Nötron Difraksiyon Deneyleri' konulu yüksek lisans seminerini başarı ile tamamladı.