YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ METODUYLA İDEAL OKTAHEDRAL Co(II) BİLEŞİKLERİNDE KOVALENSİ FAKTÖR ANALİZİ

Sevgi GÜRLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Fikret İŞIK

EDİRNE-2011

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ METODUYLA İDEAL OKTAHEDRAL Co(II) BİLEŞİKLERİNDE KOVALENSİ FAKTÖR ANALİZİ

SEVGİ GÜRLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 13/10/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ali BAYRİ
(Üye)

Doç. Dr. Ertan ARDA
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Fikret İŞIK
(Tez Danışmanı)

Yüksek Lisans Tezi
Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, yüksek-spin oktahedral Co(II) bileşiklerinde metal-ligand bağının karakterini belirlemek için kovalensi faktörü κ' yı, spin-orbit çiftlenim sabiti λ ile birlikte göz önüne aldık. Yüksek-spin oktahedral Co(II) bileşiklerinin geometrisindeki eksenel bozulma parametresini de hesaba katarak manyetik alınganlık ve manyetik moment değerlerini hesapladık. Orbital indirgeme faktörünün manyetik alınganlık ve manyetik moment üzerine etkisini tartışarak literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırdık.

Anahtar Kelimeler: Heisenberg model, Yüksek-spin oktahedral Co(II), Kovalensi faktörü, Manyetik moment, Spin-orbit çiftlenimi, Orbital indirgeme faktörü, Eksenel bozulma.

Yıl : 2011
Sayfa Sayısı : 87

MS. Thesis
Trakya University, Institue of Natural Sciences
Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, we considered the covalancy factor κ together with the spin-orbit coupling constant λ in order to determine the properties of the metal-ligand bonds for the high-spin octahedral Co(II) complexes. We also computed the magnetic susceptibility and the magnetic moment values by considering the axial distortion parameter for the high-spin octahedral Co(II) complexes. The orbital reduction factor effect on the magnetic susceptibility and magnetic moment was also discussed and the results compared with literature.

Keywords: Heisenberg model, High-spin octahedral Co(II), Covalency, Magnetic moment, Spin-orbit coupling, Orbital reduction factor, Axial distortion.

Year : 2011
Pages number : 87

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, bana her konuda yardımcı olan, beni yönlendiren ve desteklerini benden esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Fikret İŞIK' a,

Karşılaştığımız her türlü zorluğun üstesinden geleceğimize inanan ve bizi de buna inandıran, engin bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Adıyaman Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Ali BAYRİ' ye,

Çalışmalarıma yapmış olduğu katkılarından ve bana desteklerinden dolayı değerli hocam Yrd. Doç. Dr. M. Akif SABANER' e,

Tez çalışmam sırasında yardımlarını benden esirgemeyen arkadaşlarım Ahmet Tufan AKAN ve Metin Meriç' e,

Ve son olarak çalışmalarım süresince sevgili aileme, bana gösterdikleri hoşgörü ve verdikleri destek için

sonsuz teşekkür ediyorum.

Bu tez Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje birimi tarafından TÜBAP-2010/32 no' lu proje ile desteklenmiştir.

Sevgi GÜRLER

Edirne, Ekim 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vi
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ xii

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1
1.1. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri 2
1.2. Manyetik Özellikler 2
1.3. Merkez Atomu veya Merkez İyonu 3
1.4. Ligandlar 3
1.5. Metal Bileşiklerinin Koordinasyon Sayısı 3
1.6. Bileşiklerin Geometrisi 4
1.6.1. Koordinasyon sayısı 6 olan bileşiklerin geometrileri 5

BÖLÜM 2. KRİSTAL ALAN VE LİGAND ALAN KURAMI 7
2.1. Ligand Alan Kavramı 7
2.2. Ligand Alan Teorisinin Kapsamı 10
2.3. *d* Orbitalleri 11
2.4. Oktahedral Alanda Kristal Alan Yarılması 14
2.5. Terim Sembolleri 16
2.6. Temel Hal Terim Sembolleri 22
2.7. Yüksek-Spin / High-Spin (HS) ve Düşük-Spin / Low-Spin (LS) 23
2.8. Orbital Açısal Momentumun Kısıtlanması 26

BÖLÜM 3. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ 31
3.1. Schrödinger Denklemi 31
3.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları 34
3.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri 35
3.4. Kohn-Sham Denklemleri 37
3.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı 43
3.4.2. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı 44

BÖLÜM 4. OKTAHEDRAL ÇEVREDE YÜKSEK-SPİN Co(II) BİLEŞİKLERİNDE MANYETİK ALINGANLIK VE MANYETİK MOMENT HESABI 46
4.1. Tek Çekirdekli Co(II) Bileşikleri 46
4.2. İdeal Oktahedron 46
4.3. Orbital İndirgeme Faktörü 48
4.4. Eksenel Simetrik Çevrede $^4T_{1g}$ Teriminin Manyetik Davranışı 51
4.5. Spin-Orbital Etkileşimi 54
4.6. Farklı Ligand İçeren Yüksek-Spin Oktahedral Co(II) Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri Üzerine Kovalanslığın Etkisi 57
4.6.1 Tek Çekirdekli (Mononükleer) Co(II) Bileşikleri İçin Manyetik Moment ve Manyetik Alınganlık Grafikleri 64

BÖLÜM 5. SONUÇ VE TARTIŞMA 79

KAYNAKLAR 81

ÖZGEÇMİŞ 87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		**Sayfa**
Çizelge 2.1.	Bazı elektron dizilişleri için terim sembolleri	21
Çizelge 2.2.	d^n konfigürasyonları için taban terimleri	23
Çizelge 2.3.	Birinci sıra geçiş metal şekilleniminin manyetik momentleri	27
Çizelge 2.4.	Ligand alan nedeniyle manyetik momente orbital katkısının kısıtlanması	29
Çizelge 2.5.	Çizelge 2.4.' ün devamı	30
Çizelge 4.1.	Bazı geçiş metal 3d iyonları için taban durumlarındaki spin-orbit çiftlenim sabitleri	56
Çizelge 4.2.	Bazı Co(II) içeren tek çekirdekli (mononuclear) bileşikler ve formülleri	59
Çizelge 4.3.	Çizelge 4.2. deki bileşiklerin κ, λ ve Δ değerleri	60
Çizelge 4.4.	Çizelge 4.3.' ün devamı	61
Çizelge 4.5.	Bazı Co(II) içeren tek çekirdekli (mononuclear) bileşikler ve formülleri	62
Çizelge 4.6.	Çizelge 4.5. deki bileşiklerin κ, λ ve Δ değerleri	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.1.	Bir bileşikte merkez atom ve ligandların gösterimi	4
Şekil 1.2.	(a) ve (b) düzgün oktahedronun tetragonala (D_{4h}) bozulması, (c) rombik (D_{2h}) ve (d) trigonal (D_{3d}) bozulması	5
Şekil 1.3.	Koordinasyon sayısı ve geometri	6
Şekil 2.1.	*d* orbitallerinin açıya bağlı fonksiyonlarının reel formlarının gösterimi	12
Şekil 2.2.	Merkez atomun *d* orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi	16
Şekil 2.3.	Oktahedral yapıdaki koordinasyon bileşiklerinde merkez atoma ait *d* orbitalinin elektron dizilişleri	23
Şekil 2.4.	10Dq>P durumunda d^4 bileşiğinin elektron konfigürasyonu	25
Şekil 2.5.	10Dq<P durumunda d^4 bileşiğinin elektron konfigürasyonu	25
Şekil 3.1.	Kohn-Sham teoreminin temsili gösterimi	39
Şekil 3.2.	Kohn-Sham için akış diyagramı	42
Şekil 4.1.	Bir $3d^7$ elektronik konfigürasyona sahip tekli iyon Co(II) deki ^4F ve ^4P terimlerinin oktahedral ligand alan yarılması	47
Şekil 4.2.	Spin-orbit çiftlenimi ve Zeeman etkisi tarafından bir oktahedral alanda yüksek-spin Co(II) iyonunun taban $^4T_1$ teriminin enerji yarılması	48
Şekil 4.3.	Eksenel bozulma altında $^4T_{1g}$ teriminin yarılması	52
Şekil 4.4.	2 nolu bileşiğin κ=1, λ=-162 cm^{-1} ve Δ=-810 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği	64
Şekil 4.5.	2 nolu bileşiğin κ=1, λ=-162 cm^{-1} ve Δ=-810 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği	64
Şekil 4.6.	3 nolu bileşiğin κ=1, λ=-170 cm^{-1} ve Δ=540 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği	64

Şekil 4.7. 3 nolu bileşiğin κ=1, λ=-170 cm^{-1} ve Δ=540 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 64

Şekil 4.8. 4 nolu bileşiğin κ=1, λ=-142 cm^{-1} ve Δ=310 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 64

Şekil 4.9. 4 nolu bileşiğin κ=1, λ=-142 cm^{-1} ve Δ=310 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 64

Şekil 4.10. 9 nolu bileşiğin κ=1, λ=-148 cm^{-1} ve Δ=340 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 65

Şekil 4.11. 9 nolu bileşiğin κ=1, λ=-148 cm^{-1} ve Δ=340 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 65

Şekil 4.12. 18 nolu bileşiğin κ=1, λ=-140 cm^{-1} ve Δ=486 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 65

Şekil 4.13. 18 nolu bileşiğin κ=1, λ=-140 cm^{-1} ve Δ=486 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 65

Şekil 4.14. 12 nolu bileşiğin κ=0.99, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-700 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 66

Şekil 4.15. 12 nolu bileşiğin κ=0.99, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-700 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 66

Şekil 4.16. 5 nolu bileşiğin κ=0.98, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1040 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 66

Şekil 4.17. 5 nolu bileşiğin κ= 0.98, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1040 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 66

Şekil 4.18. 8 nolu bileşik için κ=0.96, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1080 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 66

Şekil 4.19. 8 nolu bileşik için κ= 0.96, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1080 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 66

Şekil 4.20. 15 nolu bileşiğin κ=0.96, λ=-102.30 cm^{-1} ve Δ=252.2 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 67

Şekil 4.21. 15 nolu bileşik için κ=0.96, λ=-102.30 cm^{-1} ve Δ=252.2 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 67

Şekil 4.22. 6 nolu bileşiğin κ=0.95, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=550 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 67

Şekil 4.23. 6 nolu bileşiğin κ = 0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =550 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 67

Şekil 4.24. 11 nolu bileşiğin κ =0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-410 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 67

Şekil 4.25. 11 nolu bileşiğin κ =0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-410 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 67

Şekil 4.26. 1 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-1200 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 68

Şekil 4.27. 1 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-1200 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 68

Şekil 4.28. 10 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =480 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 68

Şekil 4.29. 10 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =480 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 68

Şekil 4.30. 16 nolu bileşiğin κ =0.93, λ =-129.98 cm^{-1} ve Δ =201.57 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 68

Şekil 4.31. 16 nolu bileşiğin κ =0.93, λ =-129.98 cm^{-1} ve Δ =201.57 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 68

Şekil 4.32. 13 nolu bileşiğin κ =0.92, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-960 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 69

Şekil 4.33. 13 nolu bileşiğin κ =0.92, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-960 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 69

Şekil 4.34. 17 nolu bileşiğin κ =0.88, λ =-153 cm^{-1} ve Δ =-404 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 70

Şekil 4.35. 17 nolu bileşiğin κ =0.88, λ =-153 cm^{-1} ve Δ =-404 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 70

Şekil 4.36. 19 nolu bileşiğin κ =0.88, λ =-165 cm^{-1} ve Δ =-668 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 70

Şekil 4.37. 19 nolu bileşiğin κ =0.88, λ =-165 cm^{-1} ve Δ =-668 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 70

Şekil 4.38. 7 nolu bileşiğin κ =0.77, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =500 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 70

Şekil 4.39. 7 nolu bileşiğin κ = 0.77, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =500 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 70

Şekil 4.40. 14 nolu bileşiğin κ =0.72, λ =-170 cm^{-1} ve Δ =710 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 71

Şekil 4.41. 14 nolu bileşiğin κ =0.72, λ =-170 cm^{-1} ve Δ =710 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 71

Şekil 4.42. 20 nolu bileşiğin κ =0.7, λ =-120 cm^{-1} ve Δ =~0 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği 71

Şekil 4.43. 20 nolu bileşiğin κ =0.7, λ =-120 cm^{-1} ve Δ =~0 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 71

Şekil 4.44. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin farklı A değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif olduğu durumlarda manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 72

Şekil 4.45. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin farklı A değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif olduğu durumlarda manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 73

Şekil 4.46. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin $A = 1.42$ olduğu durumlarda ve λ ' nın da -172 cm^{-1} dolaylarındaki farklı κ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 74

Şekil 4.47. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin $A = 1.42$ olduğu durumlarda ve λ ' nın da -172 cm^{-1} dolaylarındaki farklı κ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 75

Şekil 4.48. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerde aynı spin-orbit çiftleniminde (λ =-172 cm^{-1}) farklı $\alpha = \kappa A$ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif değerler alması durumlarında χT ' nin sıcaklığa bağlı grafiği 76

Şekil 4.49. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerde aynı $\alpha = 1.42$ değerinde farklı spin-orbit çiftlenimi (λ) için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif değerler alması durumlarında χT ' nin sıcaklığa bağlı grafiği 77

Şekil 4.50. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerde aynı $A = 1.42$ değerinde ve κ ' nın da 1 dolaylarındaki farklı spin-orbit çiftlenimi (λ) için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif ve negatif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği 78

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
M	Merkez atom
L	Ligand
O_h	Düzgün oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) yapı
P	Çiftlenme enerjisi
Δ_o=l0Dq	Kristal alan yarılma enerjisi
e_g	*d* elektronlarının ikili eşenerjili (dejenere) seviyesi
t_{2g}	*d* elektronlarının üçlü eşenerjili (dejenere) seviyesi
h	Planck sabiti
ℓ	Orbital açısal momentum kuantum sayısı
s	Spin açısal momentum kuantum sayısı
m_ℓ	Manyetik orbital kuantum sayısı
m_s	Manyetik spin kuantum sayısı
L	Toplam orbital açısal momentum kuantum sayıları
S	Toplam spin açısal momentum kuantum sayıları
M_L	Toplam manyetik orbital kuantum sayıları
M_S	Toplam manyetik spin kuantum sayıları
J	Toplam açısal momentum kuantum sayısı
μ	Manyetik moment
χ	Manyetik alınganlık
Co	Kobalt
A	Ligand alan şiddeti
α	Orbital indirgeme faktörü
λ	Spin-orbit çiftlenim sabiti
Δ	Eksenel bozulma parametresi
κ	Kovalensi faktörü

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bileşik ismi kimyasal literatürde ilk defa 19. yüzyılın sonlarında kullanıldı. 1893 yılında Werner ve Jorgensen' in bileşiklerin yapısının anlaşılması için yapmış olduğu çalışmalar içinde düzgün oktahedral bir yapıdaki Co(III) iyonu içeren bileşik bulunmaktadır. Geçiş metal bileşiklerinin manyetik davranışı güçlü şekilde metal iyonlarının elektronik konfigürasyonu ve koordinasyon geometrisine bağlıdır. Genellikle birinci sıra geçiş elementlerinin çoğunun, manyetik momentine orbital açısal momentumun katkısının kısıtlandığını ve sadece spin açısal momentumun katkısının olduğunu hesaba kattığımız için, manyetik davranışını analiz etmek zor değildir. Bununla birlikte $3d$ geçiş metalleri arasında yüksek-spin ($S_{Co} = 3/2$) $3d^7$ oktahedral Co(II) iyonunun manyetik özelliklerinin incelenmesinde orbital açısal momentumun katkısının tamamen kısıtlanmaması nedeniyle yorum zorlukları ile karşılaşılır. Ancak tetrahedral koordinasyonda ise taban durum dejenere olmadığı için manyetik özelliklerin incelenmesi daha kolaydır ve manyetik momente sadece spinden gelen katkı vardır.

Co(II) iyonu, matalloenzimlerin aktif merkezlerinin elektronik yapılarının incelenmesi için iyi bir spektroskobik araçtır (Coleman, J. E., 1972, Werth, M. T., 1995, Brader, M. L., 1997, Ostrovsky, S., 2009). Kobalt içeren bileşikler sadece biyokimyasal açıdan ilginç değildir. Kobalt, orbital moment tamamen kısıtlanamadığı için, çok büyük anizotropi gösterebilir. Bu, bilgi depolamada kullanılacak yeni aletlerin dizaynı için önemli bir özelliktir. Büyük anizotropileri nedeniyle, çok çekirdekli (polynuclear) Co bileşikleri, tekli molekül magnetler (Single Molecule Magnets, SMMs) için iyi birer adaydır (Kumagai, H., 2003, Murrie, M., 2003, Galloway, K.W., 2008, Ostrovsky, S., 2009).

Bu tezde yüksek-spin oktahedral Co(II) bileşiklerinin manyetik özellikleri üzerine kovalensi faktör, spin-orbit çiftlenim sabiti ve eksenel bozulma parametrelerinin etkilerini inceleyerek deneysel verilerle karşılaştırdık. Mononükleer (tek çekirdekli)

yapıdaki bileşiklerin farklı ligand durumları için kovalensi faktör, spin-orbit çiftlenim sabiti, eksenel bozulma parametresini tablolar halinde verdik. Son olarak ele aldığımız farklı bileşiklerin kovalensi değerleri, spin-orbit çiftlenim sabitleri ve eksenel bozulma parametreleri durumunda manyetik alınganlık ve manyetik moment değişimlerine baktık.

1.1. Geçiş Elementlerinin Genel Özellikleri

Değerlik elektronları birden fazla *d* ve *f* orbitallerine dağılmış olan ve periyodik cetvelde IIA ve IIIA grubu arasında kalan elementlere geçiş elementleri veya geçiş metalleri denir. Geçiş metalleri periyotlar çizelgesinin *d* bloğu olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu *d* orbitalleri vardır.

Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
2. Bileşikleri genellikle renklidir.
3. Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir.
4. Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
5. Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

1.2. Manyetik Özellikler

Eksi yüklü parçacık olan elektron, spin hareketinden dolayı bir manyetik momente sahiptir. Elektronun spininden ileri gelen manyetik moment dış manyetik alandan etkileneceğinden, elektronların orbitallere dağılımı maddenin manyetik özelliğini belirler. Pauli ilkesine göre bir orbitalde iki elektron zıt spinli olarak bulunacağından, çiftlenmiş elektronların spin manyetik momentleri karşıt yönlüdür ve birbirinin etkisini yok eder. Orbitallerinde çiftlenmemiş elektronlar bulunan maddeler paramanyetiktir. Orbitallerindeki tüm elektronları çiftlenmiş olan maddeler ise

diyamanyetik özellik gösterir. Bir kristal yapıda paramanyetik atomların çiftlenmemiş elektronları paralel spinli olarak yönelirlerse, birbirlerine paralel olan spin manyetik moment vektörlerinin bileşkesi çok kuvvetli bir manyetik alan meydana getirir. Böyle maddelere ise ferromanyetik madde denir. Kristal yapıdaki paramanyetik atomlar, spin manyetik momentleri birbirinin etkisini yok edecek şekilde dizilmişlerse, madde antiferromanyetik özellik gösterir. Geçiş metallerinin kısmen dolu *d* orbitallerindeki elektronlar bu özelliklere sahip maddelerin oluşmasına neden olur. Bir geçiş metal bileşiğinin manyetik özelliğinin bilinmesi, maddenin yapısı hakkında bilgi verir (Tunalı, N. K, 1993).

1.3. Merkez Atomu veya Merkez İyonu

Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan, ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyona merkez atomu veya merkez iyonu denir (Şekil 1.1.). Koordinasyon bileşiğinin merkezinde eksi yüklü bir iyon yer alamaz.

1.4. Ligandlar

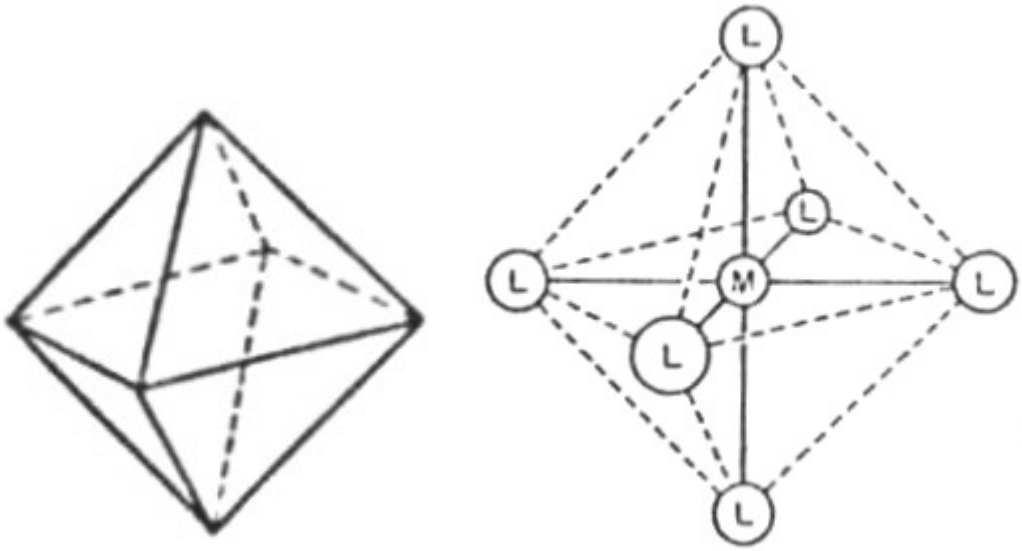
Merkez atoma bağlı olan yüksüz molekül veya anyonlara ligand denir (Şekil 1.1.) (Tunalı, N. K, 1993). Ligandlara örnek olarak NH_3, H_2O ve CO gibi yüksüz moleküller, Cl^-, OH^- ve/veya CN^- gibi anyonlar verilebilir. Merkez atoma bağlı olarak kararlılığını sürdüren artı yüklü ligand yoktur. Ligandlar en az bir bağ yapmamış elektron çiftine sahiptirler.

1.5. Metal Bileşiklerinin Koordinasyon Sayısı

Metal katyonuna direkt bağlı ligandlar, katyonun ilk koordinasyon kümesini oluşturur. İlk koordinasyon kümesindeki ligandların sayısına ise kompleksin koordinasyon sayısı (KS) denir.

Bileşiklerde merkez iyonu çevreleyen ligandların yerleşimi gelişigüzel olmayıp, merkez atomunun özelliklerine bağlı olarak geometrik bir şekilde olur. Geometrik

şeklin cinsi, merkez atoma bağlanan ligand sayısına bağlıdır. Bileşiklerin geometrisi, merkez atomun koordinasyon sayısı ile yakından ilgilidir (Tunalı, N. K, 1993).



Şekil 1.1. Bir bileşikte merkez atom ve ligandların gösterimi
(M:Merkez atom, L:Ligand)

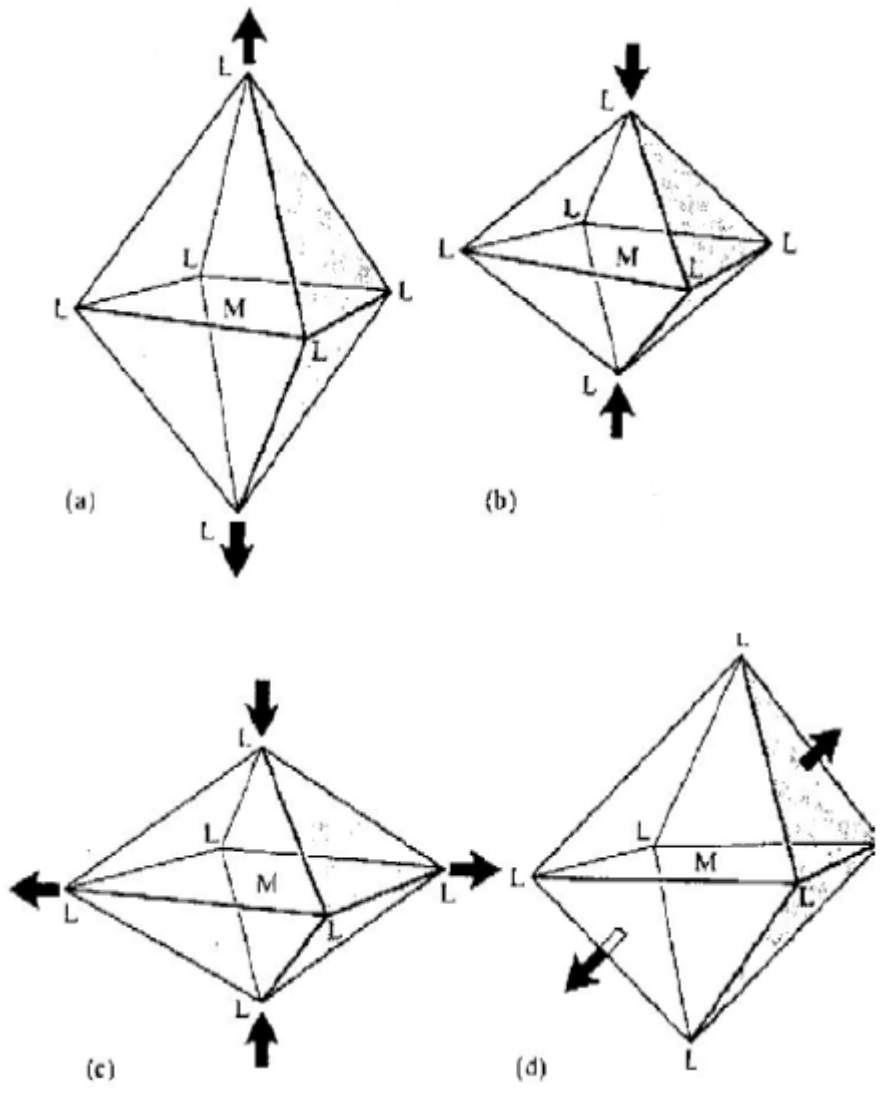
Geçiş metal bileşiklerinin yapılarını etkileyen faktörler şunlardır:

1. Metalin elektron dizilişi ve dolayısı ile de değerliği ve enerjileri bakımından bağ oluşumuna katılabilecek orbital sayısı,
2. Elektronların çiftlenmiş ve çiftlenmemiş olmaları,
3. Ligandların özellikleri,
4. Ligandların büyüklükleri yani sterik etkileri

1.6. Bileşiklerin Geometrisi

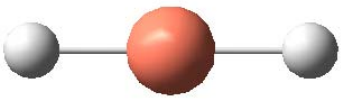
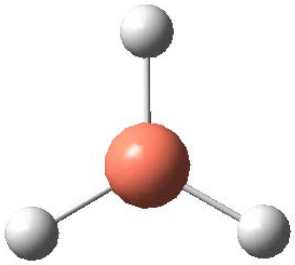
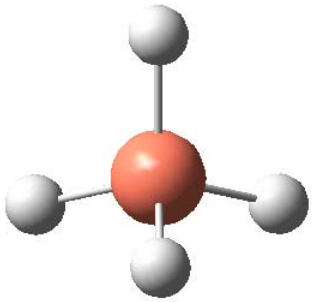
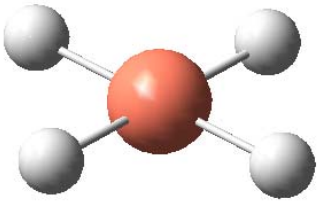
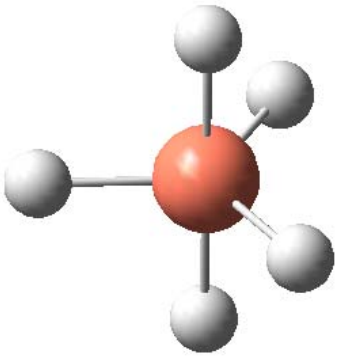
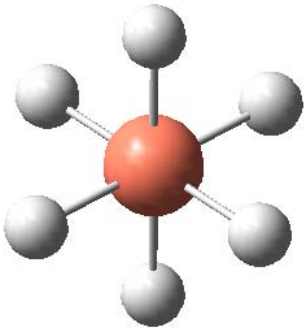
Bileşiklerin geometrik biçimini merkez iyonun çevresinde koordine olan ligandların sayısı belirler. Bazen belli bir koordinasyon sayısı bir tek geometrik yapı ile temsil edilmesine rağmen, bazen de aynı bir koordinasyon sayısı farklı geometrik yapılarla temsil edilebilir. Bizim incelediğimiz bileşiklerde Co(II) nin koordinasyon sayısı 6 dır. Bu nedenle koordinasyon sayısı 6 olan bileşiklerin biçimi hakkında ayrıntılı bilgi vermek daha doğru olacaktır.

1.6.1. Koordinasyon sayısı 6 olan bileşiklerin geometrileri: Altı ligandın merkez atomun çevresinde koordine olmasına en uygun geometri düzgün oktahedral (düzgün sekiz yüzlü) (O_h) yapıdır (Şekil 1.1.). Oktahedral bileşiklerde altı ligand bir oktahedralin köşelerine yerleşir ve merkez iyonu oktahedralin hacim merkezinde bulunur. Düzgün sekiz yüzlüde bütün ligandlar birbirinin benzeri olup elektron dizilişinden ileri gelen bir zorlama yok ise, genellikle düzgün yapı bozulmaz. Ancak ligandların farklı olması halinde, bağ açıları ve uzunlukları farklı olur ve genellikle yapıda bozulma gözlenir. Özellikle d^9 konfigürasyonu için Cu^{+2} komplekslerinde oktahedral simetri (O_h) den önemli bozulmalar oluşur (tüm ligandlar aynı olsa bile). Bu bozulmalar Şekil 1.2.' de verilmektedir.



Şekil 1.2. (a) ve (b) düzgün oktahedronun tetragonala (D_{4h}) bozulması, (c) rombik (D_{2h}) ve (d) trigonal (D_{3d}) bozulması

Aşağıda Şekil 1.3.' de M merkez atomun çevresinde farklı L ligand yerleşimleri gösterilmektedir.

Şekil 1.3. Koordinasyon Sayısı (KS) ve Geometri			
KS		KS	
2		3	
Doğrusal ($D_{\infty h}$)		Üçgen düzlem (D_{3h})	
4		4	
Tetrahedral (T_d)		Kare Düzlem (D_{4h})	
5		6	
Üçgen bipiramit (D_{3h})		Oktahedral (O_h)	

Ligand: 

Merkez Atom: 

BÖLÜM 2. KRİSTAL ALAN VE LİGAND ALAN KURAMI

2.1. Ligand Alan Kavramı

Ligand alan temel kavramı ilk olarak 1929' da yeni gelişmekte olan kuantum mekaniğinin bir uygulaması olarak Bethe (Bethe, H., 1929) tarafından verilmiştir. Bethe' nin çalışmasının geçiş metal bileşiklerinin spektral ve manyetik özellikleri için ifade ettiği anlam sonraki birkaç yılda Penney ve Schlapp (Penney, W., 1932, Schlapp, R., 1932, Penney, W., 1933) ve Van Vleck (Vleck, J. H. V., 1935) ve diğerleri tarafından açıklanmıştır. Bethe, NaCl tipi bir örgüde çevre iyonların herhangi bir iyondaki elektron dağılımı üzerine etkilerini inceledi. İyonlar şekli değiştirilemeyen küreler ve aralarındaki etkileşmeler sadece elektronlarından kaynaklanan elektrostatik potansiyeller olarak kabul edildi. Yükler iyonların merkezinde yerelleşmiş olarak alındı. NaCl örneğinde sodyum iyonun düzgün bir oktahedralin köşelerinde bulunan altı negatif yük tarafından çevrelenmiş olduğu varsayıldı. Bethe, göz önüne alınan iyonlara bitişik olmayan iyonları da hesaba kattı. Yakın komşulardan herhangi birinin yaptığı etki bu şekilde açıklanabildi. Altı negatif yükün her biri (x, y, z) noktasında

$$v_{(i;x,y,z)} = e / r_{(i;x,y,z)} \tag{2.1.}$$

potansiyeli meydana getirir, burada v_i altı iyondan i. sinin meydana getirdiği potansiyel ve $r_{(i;x,y,z)}$ i. iyonun (x, y, z) noktasına olan uzaklığıdır.

Kartezyen koordinatların orijininin incelenen katyon üzerinde olduğu kabul edilirse, problem, merkez iyon civarındaki herhangi bir noktada toplam potansiyeli verecek olan çevre iyonların her birinin tek tek potansiyellerinin toplamı ve böyle bir potansiyelin iyonun elektronları üzerine etkisi problemlerine ayrışır. Potansiyeli

$$v_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^{6} v_{(i;x,y,z)} \qquad (2.2.)$$

şeklinde yazarız.

Bu örgünün parçası olan bir iyon civarında meydana gelen potansiyel üzerindeki araştırmalara kristal alan teorisi denir. Bununla birlikte kristal alan teorisinin birkaç sonucunun kristal örgünün varlığına bağlı olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, bu sonuçların çoğunu koordinasyon kümesi denilen koordinasyon kimyası temelli bir modele taşıyabiliriz. Koordinasyon kümesi ile birkaç ligandın tutunduğu bir merkez metal iyonu kastediyoruz. Bu küme, belirlenebilir bir büyüklük meydana getirir ve muhtemelen bir toplam elektrik yük taşır. Merkezdeki metal iyona asıl katkı merkez iyona en yakın olan donor atomlar denilen atomlardan gelir.

Daha genel bir koordinasyon bileşiği modelinde, merkez iyondaki elektronlar ligand atomlardan kaynaklanan basit elektrostatik orijinli olması gerekmeyen bir potansiyele maruz kalır. Ligand alan teorisi tanımı en yakın komşuları tarafından etkilenen bir iyon veya atomun tüm fiziksel özelliklerini içerecek anlamda kullanılır.

Yukarıda tanımlandığı şekliyle, ligand alan teorisi bir atom ve komşuları arasındaki tüm kimyasal bağlanma teorilerini içerir. Bunlar metal-ligand bağının kuvveti ve koordinasyon sayıları gibi ligand alan inceleme konularında yer alır. İncelemelerimizi d ve f elektronlu ligand atomlarının etkileşmelerinin neden olduğu ligand alan etkilerinin sonuçlarıyla sınırlayacağız. Ligandların orada bulunma nedeni ile, küme içinde nasıl durduklarıyla ve bağların özel karakterlerine nasıl sahip olduğuyla ilgilenmeyeceğiz.

Ligand alan teorisinin sonuçlarının çok büyük bir kısmı, özel ligandlara veya yerlerinin ayrıntılarına bağlı olmaktan ziyade merkez metal iyon etrafındaki ligand dağılımının yaklaşık simetrisine bağlıdır. Yaklaşık simetri teriminin biraz daha açıklanması gerekir. Örneğin düzgün oktahedronun köşeleri yakınında bulunan altı ligandın veya düzgün tetrahedralin köşelerindeki dört ligandın, ligandların özdeş olup

olmadığına bakarak; koordinasyon kümesini adlandırmak için, oktahedral veya tetrahedral terimleri kullanılır. Mesela $[Co(NH_3)_4Br_2]^+$ bir oktahedral bileşik iyondur. İncelenen tiplerin sonuçları merkez iyon ile ligand atomlar arasındaki bağları tanımlamak için seçilen modele kritik olarak bağlı değildir. Sonuç olarak, bunlar önce kristal alan teorisinden elde edilebilir ve sonra diğer bağlanma modellerine genelleştirilir. Kristal alan yaklaşımının matematiksel formülasyonu verildikten sonra hesaplamalar oldukça kolaydır.

Önce birçok ligand alan etkisini kristal alan yöntemiyle ele almak daha uygundur. Ligand alan teorisinin başarısı koordinasyon bileşiklerinin spektral, manyetik ve bazı termodinamik ve yapısal özelliklerinin bu teori ile araştırılabilmesidir. Bununla birlikte, ligand alan teorisinin koordinasyon bileşiklerindeki mutlak terimlerde enerji seviyelerini başlangıçtaki ilkelerden yola çıkarak hesaplamak için bir yöntem vermediğini vurgulamak gerekir. Modelin gücü daha çok, her zaman deneysel değerlerden, basit parametrelere bağlı olarak, keyfi bir sıfıra göre bileşikteki *d* orbitallerinin elde edilmesine uygulanmasından kaynaklanır. Bu nedenle, ligand ve *d* orbitalleri arasındaki etkileşmenin yapısı enerji yarılmalarından görece daha önemsizdir. Kristal alan teorisi incelenmesinden görüldüğü gibi, metal iyonu etrafındaki ligandların konumları -bileşiğin simetrisi- bileşiğin yapısındaki *d* orbitallerinin yarılma desenlerini belirleyen en önemli etkendir. Elektrostatik kristal alan teorisi *d* orbitallerinin ligand kümesinden etkilendiğini gösteren basit ve tarihsel olarak önemli bir modeldir. Bu model, metal-ligand etkileşmelerinin yapısının büyük oranda kovalent olmasının ortaya konulmasından yola çıkılarak bazı ikincil özelliklerin açıklanması için esastır.

Ligand atomları nokta dipollerden basit moleküler orbital modellere kadar nokta yük olarak ele almak, nicel hesaplamaları gerektirir. En son bahsedilen model, merkez iyon *d* elektron itmesini ve serbest iyon için bilinen değerin altındaki spin-orbital etkileşme parametrelerini ve buna ek olarak elektronların hem merkez iyon hem de ligand atomlar üzerinde yerdeğiştirmesi ile ilgili olguları açıklamayı mümkün kılar. Çok yönlü moleküler orbital işlemi ligand alan olgusunun tüm özelliklerinin nicel hesabını verebilir. Modelin başarısı, esas olarak, kimyasal bağların içerdiği elektronlara etki eden tüm pertürbasyonları hesaba katmasıdır.

2.2. Ligand Alan Teorisinin Kapsamı

Ligand alan teorisinin konusu, daha önce bahsedilen sınırlamalar içinde, merkez iyonu çevreleyen ligand atomların yapı ve konumları ile koordinasyon bileşiklerinin karşılıklı ilişkilerinden ibarettir. Yani ligand alan teorisi bazı kendine has fiziksel özellikleri yorumlamak için kullanılabilir. Bu özelliği yorumlamak için ligand düzenindeki bir değişmenin fiziksel özellikte meydana getirdiği değişime bakmak gerekir. Ligand düzenindeki değişimin fiziksel özelliği etkileyen diğer etkenlerin neden olduğu değişime göre büyük olması gereklidir. Benzer şekilde ligand alan teorisi, incelenecek herhangi bir merkez metal iyonun en az bir fiziksel özelliğinin koordinasyon çevresinin yapısına bağlı olduğunu göstermelidir, yani bu özellik diğer değişikliklere bağlı özelliklere göre büyük olmalıdır.

Ligand ortamındaki değişiklikleri yansıtan ortak fiziksel özelliklerin sayısı az çok sınırlıdır. Bunları üç kategoriye ayırabiliriz: Termokimyasal-yapısal, spektral ve manyetik özellikler. Termokimyasal-yapısal grup, göreli bağ enerjileri, kararlılık-sabiti verileri ve düzgün bir geometriden bozulma gibi doğrudan koordinasyon topluluk sisteminin taban durum enerjilerine bağlı olan özelliklerini kapsayan konuları içerir. Önceden belirtildiği gibi, bağ uzunluklarının mutlak değeri ve mantıksal olarak bu sınıfta bulunması gereken çoğu sterokimyasal özellikler ihmal edilir. Buna uygun olarak, spektral özellikler grubu koordinasyon topluluğun titreşim hareketlerinin uygulamasını ve sadece iç yapıda ligand üzerindeki elektronların yeniden düzenlenmesiyle ilgili olmayan tüm elektron geçişlerini içermelidir. Bununla birlikte, incelemeyi daha çok, esas olarak merkez iyon üzerinde yerelleşmiş orbitallerdeki elektron geçişleri ile ilgili olan ligand alan spektrumu ile sınırlayacağız. Bu sınırlama geriye kalan yük transferi tipindeki geçişlerin önemsiz olmasından değil daha çok bunların henüz tam olarak anlaşılamamış olmasındandır. Benzer şekilde manyetik özelliklerin incelenmesinin ferritler, garnetler vb. gibi kooperatif etkilerin olduğu manyetik olarak yoğun sistemlere genişletilmesi tartışılabilir.

Ligand alan teorisini ilgilendiren, koordinasyon gruplarının merkez iyonları esas olarak 3*d* geçiş serisi elementleridir. Lantanit element iyonlarının spektral ve manyetik

özelliklerinde küçük ligand alan etkisini belirlemek mümkündür. Bununla birlikte, bu etki çok daha önemli elektron itmeleri ve spin-orbital etkileşmeleri tarafından bastırılan ligand alan etkilerinden kaynaklanan, daha ziyade küçük pertürbasyonların olduğu durumdur. Ligand alanlar hiçbir şekilde iyon serilerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli rol oynamaz. Geçiş serilerindeki *d* elektronları için ligand alan pertürbasyonları lantanit iyonlardaki f elektronları için olandan iki kat daha büyüktür. f elektronlarının dışına uzanan s ve p elektronlarının oluşturduğu perdeleme (engelleme) ile ilgili olan bu durum geçiş serisi iyonlarının *d* elektronları için geçerli değildir.

2.3. *d* Orbitalleri

Kristal alan teorisi, ve genelde ligand alan teorisinin temeli beş *d* orbitali kümesinin özellikleridir. Bir serbest iyonun (serbest iyonla herhangi bir dış etki altında olmayan iyon kastedilmektedir) hidrojenimsi dalga fonksiyonları

$$H_0 = -(h^2 / 8\pi^2 m)\nabla^2 - Z_{eff} e^2 / r \qquad (2.3.)$$

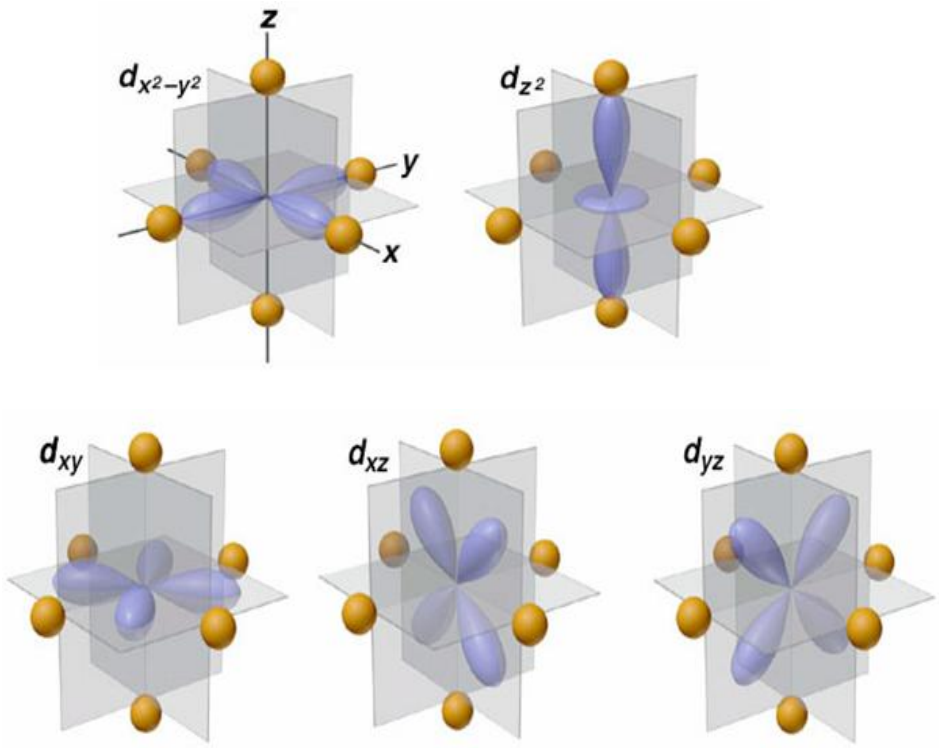
Hamilton operatörünün özfonksiyonlarıdır. Burada Z_{eff} etkin çekirdek yüküdür. Küresel koordinatlarda dalga fonksiyonu

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_l^m \qquad (2.4.)$$

şeklinde verilir. Burada R_{nl} dalga fonksiyonunun radyal bileşeni, Y_l^m açısal bileşenidir. Burada, n baş kuantum sayısıdır, l elektronun orbital açısal momentumunu belirleyen kuantum sayısıdır ve m bu açısal momentumun z yönündeki bileşenini belirleyen kuantum sayısıdır. Şimdilik elektron spini göz önüne alınmamıştır. n pozitif tam sayıdır. l, 0' dan $(n-1)$' e kadar tam sayı değerleri alır ve m, $-l$' den l' ye kadar tam sayı değerleri alır.

Dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektronlardan bahsetmek yerine, elektronların işgal ettiği orbitaller hakkında konuşmak daha uygundur. Bu orbitaller

yukarıda bahsedilen dalga fonksiyonlarının açısal kısmı ile belirlenir ve diyagram olarak gösterimlenebilir. Bu diyagramlar Şekil 2.1.' de *d* orbitallerine karşı gelen elektron yoğunlukları olarak verilmiştir. Şekil, elektronun bulunma olasılığının yüksek olduğu z ekseni etrafında eksenel simetrili bir uzay bölgesini göstermektedir. Elektronun dalga özelliği göz önüne alınırsa, genlik pozitif (+) veya negatif (-) fazda olabilir. Y_l^0 fonksiyonları esas olarak z ekseni boyunca yerelleşir, özdeş görünen $Y_l^{\pm m}$ çiftleri z ekseni etrafında bir halka meydana getirir. Bunlar, biri elektron bulutunun z ekseni etrafında saat ibrelerinin tersi yönde diğeri saat ibreleri yönünde dönmesine karşı geldiği göz önüne alınırsa, birbirinden farklıdır. $|m| = l$ çifti daima xy düzleminde maksimumlarda bulunur.



Şekil 2.1. *d* orbitallerinin açıya bağlı fonksiyonlarının reel formlarının gösterimi

$$d_{z^2} = Y_2^0 \; (d_{z^2} \text{ aslında } d_{(z^2 - r^2/3)} \text{ dir.})$$

$$d_{yz} = -i\, 2^{-1/2} [Y_2^1 + Y_2^{-1}]$$

$$d_{xz} = 2^{-1/2} [Y_2^1 - Y_2^{-1}]$$

$$d_{xy} = -i\, 2^{-1/2} [Y_2^2 - Y_2^{-2}]$$

$$d_{x^2 - y^2} = 2^{-1/2} [Y_2^2 + Y_2^{-2}] \qquad (2.5)$$

Burada $Y_l^m(\theta, \phi)$ açısal davranışları temsil etmekte olup açık ifadeleri aşağıdaki gibi verilmektedir (Figgis, B. N., 2000).

$$Y_2^0 = (\frac{5}{16\pi})^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_2^{\pm 1} = \mp (\frac{15}{8\pi})^{1/2} \sin\theta \cos\theta \, e^{\pm i\phi}$$

$$Y_2^{\pm 2} = (\frac{15}{32\pi})^{1/2} \sin^2\theta \cos\theta \, e^{\pm 2i\phi} \qquad (2.6.)$$

Denk. 2.6.' yı Denk. 2.5.' te yerine yazdığımızda orbitallerin fonksiyon ifadelerinin reel kısımlarını elde ederiz.

$$d_{z^2} = (\frac{5}{16\pi})^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$d_{yz} = (\frac{15}{4\pi})^{1/2} \cos\theta \sin\theta \sin\phi$$

$$d_{xz} = (\frac{15}{4\pi})^{1/2} \cos\theta \sin\theta \cos\phi$$

$$d_{xy} = (\frac{15}{4\pi})^{1/2} \sin^2\theta \sin\phi \cos\phi$$

$$d_{x^2 - y^2} = (\frac{15}{4\pi})^{1/2} \sin^2\theta (2\cos^2\phi - 1) \qquad (2.7.)$$

Gerçek hesaplamalar genellikle Schrödinger denkleminin çözümleri ile yapılır. Öte yandan, farklı orbitaller arasındaki ilişkileri göstermek amacıyla, bunları alternatif olarak kartezyen koordinatlarda açık ifadeler şeklinde vermek genellikle daha faydalıdır.

Şekil 2.1.' de görüldüğü gibi beş *d* orbitali, lobları koordinat ekseni boyunca yönelmiş olanlar ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) ve lobları koordinat eksenlerinin açıortayları boyunca yönelmiş olanlar (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Kristal alan teorisi ve uygulamaları genel olarak bir çok farklı kaynakta ayrıntılı olarak incelenmiştir. Burada bizim için önemli olan, farklı geometrilerin *d* orbitalleri üzerindeki etkilerini incelemektir.

2.4. Oktahedral Alanda Kristal Alan Yarılması

Kristal alan teorisi kompleks iyonlardaki bağları yalnız elektrostatik kuvvetlere dayanarak açıklar. Bir kompleks iyonda iki tip elektrostatik etkileşme rol oynar. Biri pozitif metal iyonu ile negatif yüklü ligand arasındaki çekmedir. Bu kuvvet ligandı metale bağlar. İkinci tip etkileşme ligandın bağ yapmamış elektron çiftleriyle metalin *d* orbitallerindeki elektronlar arsındaki elektrostatik itmedir.

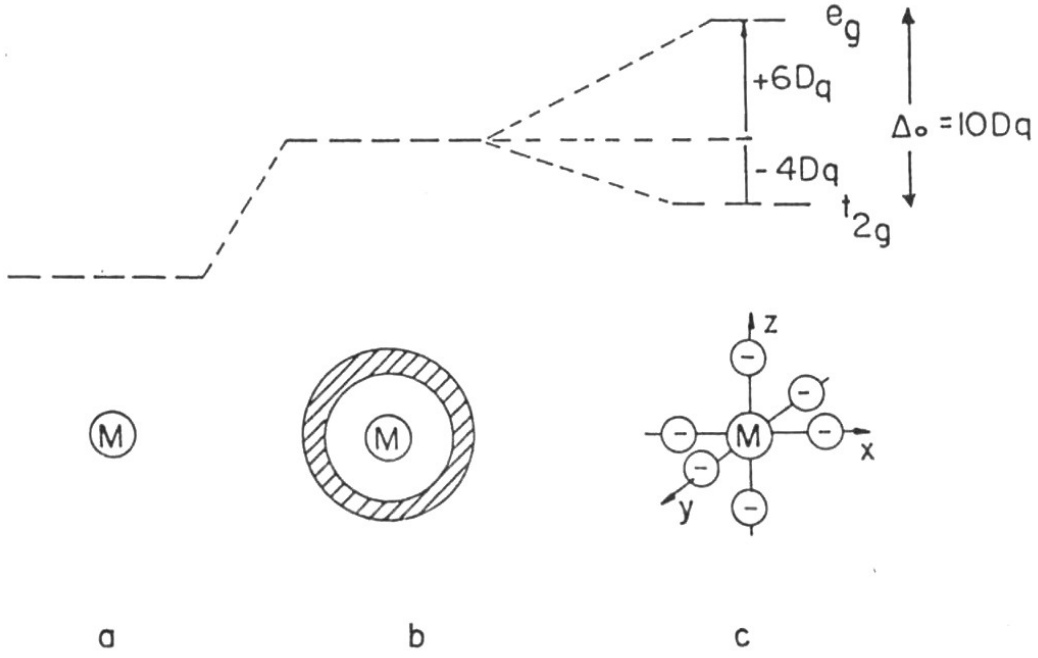
Şekil 2.1.' de gördüğümüz gibi *d* orbitalleri farklı yönelmeler gösterir. Dışarıdan bir bozucu etki olmadığı takdirde bu *d* orbitallerinin enerjileri aynıdır, yani dejeneredir. Bu metal atomu, merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulursa, *d* orbitalleri elektrik alanın itmesinden etkilenir. *d* orbitalindeki elektronlarla eksi yüklerin oluşturduğu alan arasındaki elektrostatik itmeden dolayı *d* orbitallerinin enerjisi yükselir. Ancak sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik bir elektrik alan beş tane *d* orbitalini eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisindeki beş tane *d* orbitalinin dejenerelilik özelliği bozulmaz (Şekil 2.2.).

Şimdi bir oktahedral komplekste kristal alan yarılmasını ele alalım. Merkezdeki metal atomu altı bağ yapmamış elektron çiftiyle kuşatılmıştır. Bu nedenle beş tane *d* orbitalinin hepsi elektrostatik itmeye maruz kalır. Bu itmenin büyüklüğü mevcut *d* orbitallerinin yönelişlerine bağlıdır. Örnek olarak $d_{x^2-y^2}$ orbitalini ele alalım. Şekil 2.1.' de gördüğümüz gibi bu orbitalin lobları sekiz yüzlünün köşelerine doğru x ve y

eksenleri doğrultusunda yönlenmiştir. Bu doğrultularda bağ yapmamış elektron çiftleri yer almaktadır. O halde bu orbitalde bulunan bir elektron, örneğin d_{xy} orbitalindeki bir elektrona göre, ligandların itme etkisinden daha çok etkilenecektir. Bu nedenle $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerjisi d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} orbitallerine kıyasla daha çok artacaktır. Aynı şekilde d_{z^2} orbitalinin enerjisi de artar. Çünkü bu orbitalin lobları da z ekseni doğrultusunda bulunan ligandlara doğru yönlenmiştir.

Metal-ligand etkileşmelerinin sonucu olarak, oktahedral komplekslerde beş tane *d* orbitalinden iki tanesi ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}), aynı enerjiye sahip olacak şekilde, üst seviyede ve kalan üç tanesi de (d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz}) Şekil 2.2.' de görüldüğü gibi aynı enerjili alt seviyede olmak üzere iki enerji seviyesine yarılır. *Kristal alan yarılma enerjisi* (10Dq veya Δ_0), ligandlar varken metalin iki takıma ayrılan *d* orbitalleri arasındaki enerji farkıdır (Tunalı, N. K, 1993, Figgis, B. N., 2000). Burada, Δ_0' ın büyüklüğü metal ve ligandların karakterine bağlı olup kompleks iyonların rengi ve manyetik özelliklerine doğrudan etki eder.

Oktahedral alanda ikiye yarılmış *d* orbitalleri O_h nokta simetri grubuna göre incelendiğinde, yüksek enerjili d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin e_g (ikili eşenerjili) ve düşük enerjili d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin de t_{2g} (üçlü eşenerjili) simetrisine sahip oldukları görülür (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Merkez atomun *d* orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi: a) yalıtılmış atomda, b) küresel elektrik alanda, c) oktahedral alanda (Tunalı, N. K, 1993, Figgis, B. N., 2000)

2.5. Terim Sembolleri

Hareket eden elektrik yükleri çevrelerinde manyetik alan oluşturur. Elektron da hareket eden eksi yüklü parçacık olduğuna göre bir manyetik alan oluşturmalıdır. O halde elektron için manyetik momentten söz edilebilir. Bir atom veya molekül içindeki elektronun iki tür hareketi vardır. Bunlardan biri orbitaldeki hareketi, diğeri ise kendi ekseni çevresindeki dönme hareketidir. Elektronun orbital içindeki hareketinden ileri gelen bir orbital açısal momentumu ve kendi ekseni çevresinde dönmesinden ileri gelen bir spin açısal momentumu vardır (Tunalı, N. K., 1993). Bu açısal momentumlara kısaca orbital momentum ve spin momentum diyeceğiz. Bu açısal momentumlar birer vektördür. Dönen taneciğin elektrik yüklü olması nedeniyle açısal momentum doğrultusunda manyetik moment vektörü de vardır. Manyetik momentler birbirleriyle etkileşirler ve atom veya molekülün toplam momentini oluştururlar. Toplam moment atom veya molekülün enerji düzeyini tanımlar. Manyetik momentler elektronların

dönme hareketleri nedeniyle açısal momentumlarla birlikte oluştuklarından, toplama işlemlerinde kolaylık sağlamak amacıyla enerji düzeylerini belirleyen manyetik momentler yerine açısal momentum vektörleri kullanılır.

Açısal momentumların kuantlaşmış oldukları ve ancak belirli değerler aldıkları varsayılır. Orbital açısal momentum $\ell(h/2\pi) = \ell\hbar$ ve spin açısal momentum da $s(h/2\pi) = s\hbar$ kuantlaşmış değerlerine sahip olabilir. Burada h Planck sabiti, ℓ ve s ise sırasıyla orbital ve spin açısal momentum kuantum sayılarıdır. Açısal momentum vektörlerinin bir eksen üzerindeki izdüşümlerini incelemek daha kolaydır. Bu eksen, uygulanan dış manyetik alan ekseni olabileceği gibi, sistem içindeki elektronlar tarafından elektron çevresinde oluşturulan manyetik alan ekseni de olabilir. Tartışmalarda bu eksen, koordinat sisteminin z ekseni olarak alınır. Açısal momentum vektörlerinin z ekseni üzerindeki izdüşümleri de kuantlaşmıştır. Orbital açısal momentumun z izdüşümü, orbital manyetik kuantum sayısı m_ℓ , spin açısal momentumun ki ise spin manyetik kuantum sayısı m_s ile belirlenir. Orbital manyetik kuantum sayısı $-\ell,-(\ell-1),...,+(\ell-1),+\ell$ değerlerini, spin manyetik kuantum sayısı ise $\pm 1/2$ değerlerini alabilmektedir (burada $\hbar = 1$ alınmıştır).

Çok elektronlu atomlarda elektron-elektron etkileşmesinden dolayı belirli bir elektron dizilişi için birden fazla enerji düzeyi (hal) mümkündür. Örneğin $1s^2 2s^2 2p^1$ dizilişinde $2p$ alt kabuğundaki tek elektronun p orbitallerinden birine yukarı veya aşağı spinli olarak yerleşmesinden kaynaklanan birden fazla hal vardır. Atomik enerji hallerinin en iyi sınıflandırılması, elektronun orbital ve spin açısal momentumlarının etkileşimi incelenerek yapılır. Orbital ve spin açısal momentumları birbiriyle birleştirilerek toplam açısal momentum bulunur.

Toplam açısal momentum iki şekilde belirlenir. Russel-Saunders eşleşmesi denilen birinci yöntemde, orbital ve spin açısal momentum vektörleri kendi aralarında ayrı ayrı toplanır ve sonra bulunan toplam orbital momentum ile toplam spin momentum vektörleri birleştirilir. j-j eşleşmesi denilen ikinci yöntemde ise, önce her elektronun orbital ve spin açısal momentum vektörleri birleştirilerek bu elektron için

toplam açısal momentum vektörü bulunur ve sonra bütün elektronlar için bulunan bu vektörler toplanır. Russel-Saunders eşleşmesi elektronlar arası etkileşimin kuvvetli olduğu küçük atomlarda, j-j eşleşmesi ise elektronları birbirinden çok daha bağımsız olan büyük atomlarda daha doğru sonuç verir. Küçük atomlar arasındaki etkileşimlere daha sık rastlandığı için, Russel-Saunders eşleşmesi daha çok kullanılır. Biz burada yalnızca Russel-Saunders eşleşmesini kullanarak bir sistem için toplam orbital ve spin açısal momentum vektörlerinin bulunuşunu ve bunların atomik enerji düzeylerinin tanımlanmasında kullanılışını ele alacağız.

Açısal momentum vektörlerinin birleştirilmesinde, bu vektörleri belirleyen kuantum sayıları toplanır. Orbital açısal momentum kuantum sayıları birleştirilerek toplam orbital açısal momentum kuantum sayılarının alabileceği değerler (L), spin açısal momentum kuantum sayıları birleştirilerek de toplam spin açısal momentum kuantum sayılarının alabileceği değerler (S) bulunur. n elektronlu bir sistem için toplam orbital açısal momentum kuantum sayısı,

$$L = (\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 + ...), (\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 + ... - 1), (\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 + ... - 2), ... \qquad (2.8.)$$

değerlerini, örneğin iki elektronlu bir sistem için

$$L = (\ell_1 + \ell_2), (\ell_1 + \ell_2 - 1), (\ell_1 + \ell_2 - 2), ..., |\ell_1 - \ell_2| \qquad (2.9.)$$

değerlerini alabilir. Toplam orbital açısal momentumun z izdüşümünü belirleyen toplam manyetik orbital kuantum sayıları M_L ise

$$M_L = \sum m_\ell \qquad (2.10.)$$

bağıntısı ile bulunur. Burada m_ℓ, her elektronun orbital açısal momentumunun z ekseni üzerine izdüşümünü belirleyen manyetik orbital kuantum sayısıdır. M_L'nin en büyük değeri L'dir. Toplam spin açısal momentumunu veren S kuantum sayısı ise

$$S = (s_1 + s_2 + s_3 + ...), (s_1 + s_2 + s_3 + ... - 1), (s_1 + s_2 + s_3 + ... - 2), ... \quad (2.11.)$$

değerlerini alabilir. Elektron sayısının tek olması halinde S ' nin en küçük değeri $1/2$, çift olması halinde de 0 (sıfır) dır. Yine toplam spin açısal momentumunun z ekseni üzerine izdüşümünü belirleyen toplam manyetik spin kuantum sayıları M_S ' de

$$M_S = \sum m_s \quad (2.12.)$$

bağıntısı ile bulunur. m_s her elektronun manyetik spin kuantum sayısıdır. Burada da M_S ' nin en büyük değeri S ' dir.

Toplam açısal momentum kuantum sayısı J ise, L ve S ' nin birleştirilmesi ile elde edilir. Toplam açısal momentum kuantum sayısı

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), ..., |L - S| \quad (2.13.)$$

değerlerini alabilir.

Eşleşme işlemleri sonucunda bulunan toplam momentumlar elektron dizilişine ait atomik enerji düzeylerini tanımlar. Bu enerji düzeylerinin gösterilmesinde kullanılan sembollere *terim sembolleri* denir. Atomik enerji hallerini tanımlayan terim sembolü L, S ve J büyüklükleri cinsinden şöyle verilir:

$$^{2S+1}L_J \quad (2.14.)$$

Terim sembolü için $L = 0,1,2,3,4,...$ değerlerinin karşılığı olan $S, P, D, F, G, ...$ harflerinden biri kullanılır. Bu harflerin küçük karşılıkları olan $s, p, d, f, ...$ harfleri, bilindiği gibi atom orbitallerinin belirtilmesinde kullanılır. Terim sembolünün sol üst kısmına yazılan $2S+1$ ifadesine çokluk (multiplicity) denir. Çokluk bir haldeki eşenerjili düzeylerin sayısını gösterir. $L > S$ olması halinde $2S+1$ sayısı, eşenerjili

düzeylerin sayısını belirtir. $L < S$ olması halinde ise, eşenerjili düzeylerin sayısı $2L+1$ ile belirlenir. Denk. 2.14' deki alt indis J , toplam momentum kuantum sayısıdır.

Terim sembollerinin tanımı ve enerji değerleri birçok temel kitapta ayrıntılı olarak tartışılmıştır (Figgis, B. N., 1966, Figgis, B. N., 2000). Bu terim sembollerinden n ve ℓ ' nin aynı veya farklı olması durumu için hesaplanan terim sembolleri aşağıda Çizelge 2.1.' de verilmiştir.

Enerji seviyeleri arasındaki bağıl sıralamada etkenler şu kurallara göre yapılmaktadır.

1. Orbitallerin n ve ℓ kuantum sayılarının aynı olması halinde, çokluğu en yüksek olan terim sembolünün enerjisi en düşüktür.
2. Çokluğu aynı olan terim sembolleri arasında büyük L değerine sahip olan düzey düşük enerjilidir.
3. Alt kabuktaki elektronların sayısı yarı doludan fazla ise, büyük J değerine sahip olan terim sembolünün enerjisi düşüktür. Alt kabuktaki elektron sayısının yarı doludan az olması halinde ise küçük J değeri düşük enerjiyi gösterir.

n ve/veya ℓ kuantum sayılarının aynı olması hali	
s^2, p^6 ve d^{10}	^1S
p ve p^5	^2P
p^2 ve p^4	$^3P, ^1D, ^1S$
p^3	$^4S, ^2D, ^2P$
d ve d^9	^2D
d^2 ve d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3 ve d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
d^4 ve d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$
n ve/veya ℓ kuantum sayılarının farklı olması hali	
s s	$^1S, ^3S$
s p	$^1P, ^3P$
s d	$^1D, ^3D$
p p	$^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
p d	$^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$
d d	$^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$
s s s	$^4S, ^2S, ^2S$
s s p	$^4P, ^2P, ^2P$
s p p	$^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S$
s p d	$^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P$

Çizelge 2.1. Bazı elektron dizilişleri için terim sembolleri (Tunalı, N. K., 1993)

2.6. Temel Hal Terim Sembolleri

Atom ve iyonların temel hal (en düşük enerjili hal) terim sembolleri kolaylıkla bulunabilir. Bunun için aşağıdaki yöntem izlenir.

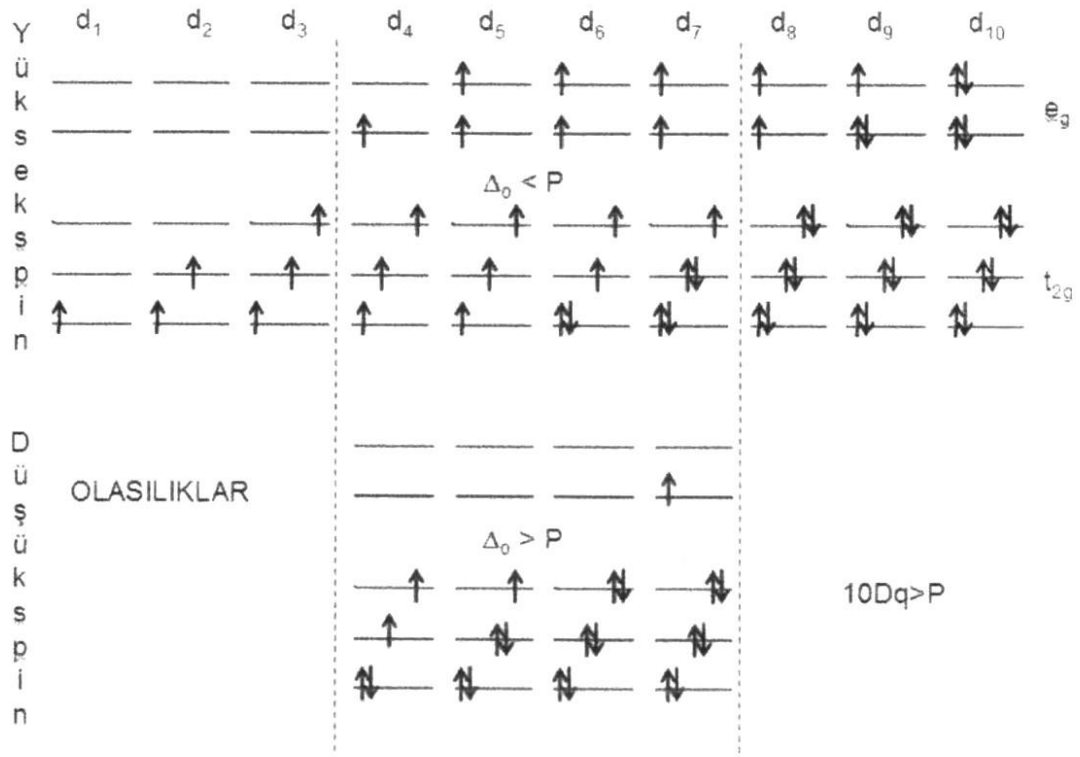
1. Kısmen dolu alt kabuğun elektron dizilişi yazılır.
2. Bu alt kabuğun orbitalleri m_ℓ değerleri soldan sağa azalacak şekilde sıralanır.
3. Hund kuralına göre elektronlar, yüksek m_ℓ değerinden başlayarak orbitallere konur.
4. Elde edilen dizilişte çiftlenmemiş elektronların m_ℓ değerleri toplanarak M_L ve dolayısıyla L bulunur.
5. Çiftlenmemiş elektronların toplam sayısı $1/2$ ile çarpılarak, S değeri bulunur ve çokluk $2S+1$ ile hesaplanır.
6. Alt kabuk yarıdan fazla dolu ise $J = L + S$, yarı doludan az ise $J = L - S$ bağıntısı kullanılarak temel halin toplam açısal momentum kuantum sayısı bulunur. Alt kabuğun yarı dolu olması halinde $L = 0$ olduğundan $J = S$ dir.

Hund kuralı; elektronların eşenerjili orbitallere teker teker paralel spinde yerleşmesi kuralıdır. Yani bu eşenerjili orbitallere, elektronlar maksimum toplam spin verecek şekilde yerleştirilmelidir.

d elektronları sayısı	Maksimum M_L ve M_S					M_L	M_S	Taban Terim
	m_ℓ =2	m_ℓ =1	m_ℓ =0	m_ℓ =-1	m_ℓ =-2			
d^1	↑					2	1/2	^2D
d^2	↑	↑				3	1	^3F
d^3	↑	↑	↑			3	3/2	^4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	^5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	^6S
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	^5D
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	^4F
d^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	^3F
d^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	^2D

Çizelge 2.2. d^n konfigürasyonları için taban terimleri
(Figgis, B. N., 1966, Figgis, B. N., and Hitchman, M. A., 2000)

2.7. Yüksek-Spin / High-Spin (HS) ve Düşük-Spin / Low-Spin (LS)



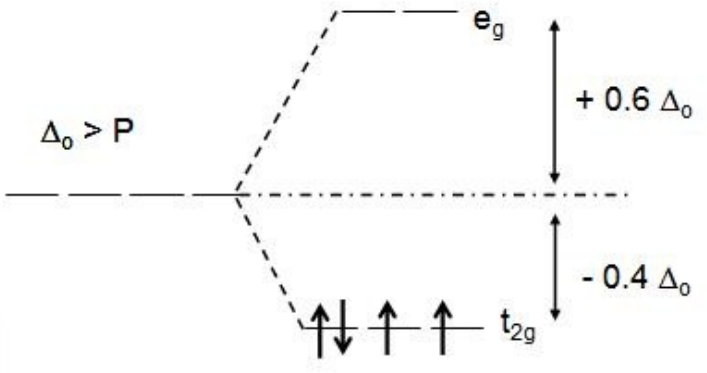
Şekil 2.3. Oktahedral yapıdaki koordinasyon bileşiklerinde merkez atoma ait *d* orbitalinin elektron dizilişleri (Tunalı, N. K., 1993)

Şekil 2.3.' te oktahedral yapıdaki koordinasyon bileşiklerinde merkez atomun *d* orbitalinin elektron dizilişleri verilmektedir.

Bu elektron dizilişleri incelendiğinde oktahedral d^1 iyonundaki tek elektron t_{2g} orbitallerinden birine girer. Çünkü atomun en düşük enerjili elektron dizilişine sahip olması beklenilir ve dolayısıyla elektron ortalama enerjiden 4Dq kadar düşük enerjili bir orbitale yerleştiğinden, bileşik kararlılık kazanır. Aynı durum d^2 ve d^3 iyonları içinde geçerlidir ve d^2 ve d^3' te ikinci ve üçüncü elektronlar sırasıyla eşenerjili diğer t_{2g} orbitallerine girer. Elektronlar bu eşenerjili orbitallere Hund kuralına göre yerleşmektedir.

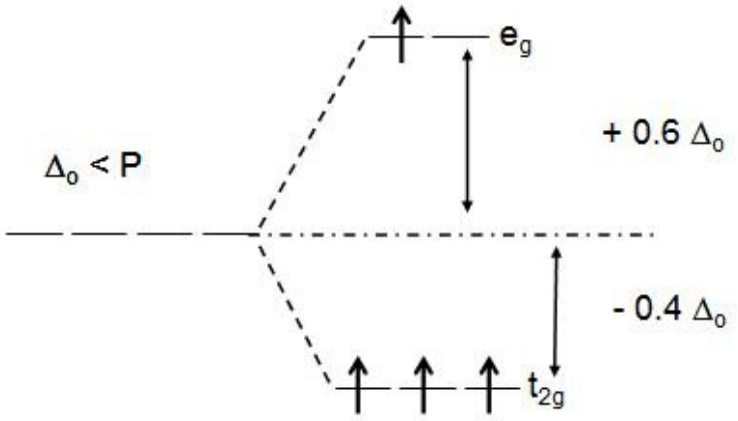
Oktahedral d^4 iyonunda dördüncü elektron için iki olasılık vardır. Bu elektron, ya t_{2g} orbitallerinden birine karşıt spinli ikinci elektron olarak girebilir ya da e_g düzeyindeki boş orbitallerden birine geçebilir. Bir orbitale ikinci elektronun yerleşmesi enerji gerektiren bir olaydır. Bu enerjiye elektronların çiftlenme enerjisi denir ve P ile gösterilir. Oktahedral iyonda bir elektron, e_g orbitallerinden biri yerine t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmekle iyonun enerjisini 10Dq kadar düşürmüş olur. Eğer kazanılan bu enerji elektronun çiftlenmesi için gerekli olan P enerjisinden daha büyük ise, dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak yerleşir, aksi halde yüksek enerjili e_g orbitallerinde kalır. Dolayısıyla elektronun iki yoldan hangisini seçeceğini yarılma enerjisinin çiftlenme enerjisine göre bağıl değeri belirler. Bu duruma aynı zamanda Hund kuralının bozulması denir.

10Dq>P olması halinde dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak girer ve bu duruma kuvvetli alan durumu denir (Şekil 2.4.). Elektronların çiftlenmesi nedeniyle, çiftlenmemiş tek elektronların sayısı azalacağından bu hale düşük-spin hali de denir. $t_{2g}{}^4$ şeklinde gösterilir.



Şekil 2.4. 10Dq>P durumunda d^4 bileşiğinin elektron konfigürasyonu

10Dq<P olması halinde ise dördüncü elektron e_g düzeyindeki boş orbitallerden birine geçer ve bu duruma zayıf alan durumu denir (Şekil 2.5.). Çiftlenmemiş elektron sayısı büyük olduğundan bu hale aynı zamanda yüksek-spin hali denir. $t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$ şeklinde ifade edilir.



Şekil 2.5. 10Dq<P durumunda d^4 bileşiğinin elektron konfigürasyonu

Benzer şekilde yarılma enerjisinin elektronların çiftlenme enerjilerine göre bağıl değeri dikkate alınarak d^8 e kadar olan iyonların kristal alan kararlılık enerjileri hesaplanır. d^8 den sonra elektron dizilişi yönünden kuvvetli alan ve zayıf alan farkı ortadan kalkmaktadır.

2.8. Orbital Açısal Momentumun Kısıtlanması

Serbest bir atomda veya iyonda, orbital ve spin açısal momentumu hem manyetik momente neden olur hem de paramanyetizmaya katkıda bulunurlar. Atom yada iyon bir bileşikte olduğunda küresel olmayan çevre ile elektronların etkileşmesinin bir sonucu olarak açısal momentumu indirgenebilir, yani teknik ifadeyle kısıtlanabilir (quenched). Bununla birlikte geriye elektron spin açısal momentumu kalır ve *d* metal bileşiklerinin karakteristiği olan sadece spin paramanyetizmaya neden olur.

Taban durum kuantum sayısı L ve S olan bir serbest iyon için manyetik moment ifadesi,

$$\mu = [L(L+1) + 4S(S+1)]^{1/2} \tag{2.15.}$$

şeklindedir. Orbital katkısı olmadığında yani orbital açısal momentumu kısıtlandığında sadece spin manyetik momentten oluşan serbest iyonun momenti,

$$\mu_{s.o} = [4S(S+1)]^{1/2} \tag{2.16.}$$

şeklindedir. Tüm *d* şekillenimleri için her iki eşitlikten hesaplanan değerler ve deneysel olarak bulunan sonuçlar Çizelge 2.3.' de verilmiştir. Bu tablodan manyetik momentin deneysel değerlerinin, sadece spin katkısı olan Denk. 2.16.' dan hesaplanan değerin, Denk. 2.15. ile hesaplanan değere göre çok daha yakın olduğu açıkça görülmektedir.

d elektronları sayısı	*L*	*S*	serbest iyon taban terimi	$\mu=[L(L+1)+4S(S+1)]^{1/2}$ B.M	$\mu_{s.o}=[4S(S+1)]^{1/2}$ B.M	μ Deneysel değer (300 K) B.M
1	2	1/2	^2D	3.00	1.73	1.7-1.8
2	3	1	^3F	4.47	2.83	2.8-2.9
3	3	3/2	^4F	5.20	3.87	3.7-3.9
4	2	2	^5D	5.48	4.90	4.8-5.0
5	0	5/2	^6S	5.92	5.92	5.8-6.0
6	2	2	^5D	5.48	4.90	5.1-5.7
7	3	3/2	^4F	5.20	3.87	4.3-5.2
8	3	1	^3F	4.47	2.83	2.9-3.9
9	2	1/2	^2D	3.00	1.73	1.7-2.2
10	0	0	^1S	0.00	0.00	0

Çizelge 2.3. Birinci sıra geçiş metal şekilleniminin manyetik momentleri (Mabbs, F. E., and Machin, D. J., 1973)

Belirli orbitalde bulunan bir elektron, belli bir eksen etrafında orbital açısal momentumuna sahiptir. Elektronun orbitalini bu eksen etrafında döndürerek spinine uygun olan dejenere ve özdeş boş bir orbitale çevirmek mümkündür. Bundan dolayı serbest bir iyonda, z ekseni etrafında d_{xy} orbitali 45° lik bir dönme ile $d_{x^2-y^2}$' ye dönüşebilir ve d_{xz}, z ekseni etrafında 90° dönerek d_{yz} orbitaline dönüşebilir. Manyetik momente orbital katkıları bu elektronların herhangi birisinden kaynaklanabilir. Ancak oktahedral veya tetrahedral kristal alanda, bu dejenere beş tane *d* orbitali, d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri t_{2g} simetrili ve d_{z^2} ile $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri e_g simetrili olacak şekilde farklı iki gruba ayrılır. Bu nedenle, d_{xy}, $d_{x^2-y^2}$ orbital çiftlerinden kaynaklanan z ekseni etrafındaki orbital kaybolur. Ayrıca ikili dejenere olarak aynı simetride bulunan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri arasında dönüşüm olamayacağı için bu orbital çifti ile ilgili manyetik

momente orbital katkısı yoktur. Bu nedenle, bunlar manyetik olmayan çift olarak tanımlanır. Bununla birlikte t_{2g} orbitalleri uygun eksen etrafında dönme ile birbirine dönüşebilir. Bu nedenle, t_{2g} elektronlarından orbitale katkılar beklenebilir. Bu yüzden, oktahedral simetride d^1 ve d^2 de orbitale katkı olacaktır ancak dönme yaparak tek bir orbitale aynı spinli iki elektron konulması dışarlama ilkesine aykırı olduğundan d^3 durumunda orbital katkısı gerçekleşemez. İçerdikleri çiftlenmemiş elektronların sayısına göre *d* blok bileşiklerinin manyetik momentlerinin ölçümü yapılabilir. Bu nedenle manyetik momentin ölçümü, bileşikleri yüksek-spin ve düşük-spin arasında ayırt etmek için kullanılabilir. Örneğin, bir d^6 bileşiği üzerindeki manyetik ölçümler, $t_{2g}{}^4 e_g{}^2$ $(S = 2)$ yüksek-spin elektron şekillenimi $t_{2g}{}^6$ $(S = 0)$ düşük-spin elektron şekillenimi arasındaki farkı bize gösterir. Bütün *d* elektronları için oktahedral ve tetrahedral alanda taban durum şekillenimine bağlı olarak orbital açısal momentumunda kısıtlanmanın olup olmadığı Çizelge 2.4. ve Çizelge 2.5.' de özetlenmiştir.

Sadece spin katkılı manyetik moment ifadesi, her bir elektron $s = 1/2$ spine sahip olduğu için S, çiftlenmemiş elektron sayısı (n) cinsinden $S = n/2$ alınması ile,

$$\mu_{s.o} = [n(n+2)]^{1/2} \text{ B.M} \qquad (2.17.)$$

şekline dönüşür. Bu ifadeden, bir bileşik içindeki çiftlenmemiş elektronların sayısını onun sahip olduğu manyetik momentten kestirmek mümkün olabilir.

d elektronları sayısı	Serbest iyon taban terimi	OKTAHEDRAL			TETRAHEDRAL		
		$t_{2g}^{\ n}e_g^{\ m}$ taban durum şekillenimi	Ligand alan taban terimi	Orbital açısal momentumun kısıtlanması	$e^n t_2^{\ m}$ taban durum şekillenimi	Ligand alan taban terimi	Orbital açısal momentumun kısıtlanması
1	^2D	$t_{2g}^{\ 1}$	$^2T_{2g}$	Yok	e^1	^2E	Var
2	^3F	$t_{2g}^{\ 2}$	$^3T_{1g}$	Yok	e^2	$^3A_2$	Var
3	^4F	$t_{2g}^{\ 3}$	$^4A_{2g}$	Var	$e^2t_2^{\ 1}$	$^4T_1$	Yok
4	^5D	$t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 1}$ $t_{2g}^{\ 4}$	^5E_g $^3T_{1g}$	Var Yok	$e^2t_2^{\ 2}$ -	$^5T_2$ -	Yok -
5	^6S	$t_{2g}^{\ 3}e_g^{\ 2}$ $t_{2g}^{\ 5}$	$^6A_{1g}$ $^2T_{2g}$	Var Yok	$e^2t_2^{\ 3}$ -	$^6A_1$ -	Var -

Çizelge 2.4. Ligand alan nedeniyle manyetik momente orbital katkısının kısıtlanması (Mabbs, F. E., and Machin, D. J., 1973)

d elektronları sayısı	Serbest iyon taban terimi	OKTAHEDRAL			TETRAHEDRAL		
		$t_{2g}^{\ n} e_g^{\ m}$ taban durum şekillenimi	Ligand alan taban terimi	Orbital açısal momentumun kısıtlanması	$e^n t_2^{\ m}$ taban durum şekillenimi	Ligand alan taban terimi	Orbital açısal momentumun kısıtlanması
6	^5D	$t_{2g}^{\ 4} e_g^{\ 2}$ $t_{2g}^{\ 6}$	$^5T_{2g}$ $^1A_{1g}$	Yok Var	$e^3 t_2^{\ 3}$ -	^5E -	Var -
7	^4F	$t_{2g}^{\ 5} e_g^{\ 2}$ $t_{2g}^{\ 6} e_g^{\ 1}$	$^4T_{1g}$ ^2E_g	Yok Var	$e^4 t_2^{\ 3}$ -	$^4A_2$ -	Var -
8	^3F	$t_{2g}^{\ 6} e_g^{\ 2}$	$^3A_{2g}$	Var	$e^4 t_2^{\ 4}$	$^3T_1$	Yok
9	^2D	$t_{2g}^{\ 6} e_g^{\ 3}$	^2E_g	Var	$e^4 t_2^{\ 5}$	$^2T_2$	Yok

Çizelge 2.5. Çizelge 2.4.' ün devamı (Mabbs, F. E., and Machin, D. J., 1973)

BÖLÜM 3: YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), çok cisim problemlerinde elektronik yapı özelliklerinin hesaplanmasında kullanılan bir yöntemdir. DFT' deki temel nicelik yoğunluktur ve *N* cisimli sistemlerin çözümünde kullanılır. Thomas ve Fermi' nin 1920' lerdeki çalışmalarını temel alan Hohenberg-Kohn teoremleri (Hohenberg, P., 1964) ve onun devamı olan Kohn-Sham teoremleri (Kohn, W., 1965) DFT' nin temelini oluşturmaktadır. DFT' nin ana fikri; etkileşen elektronlar sistemini çok cisim dalga fonksiyonları yoluyla değil elektron yoğunluğu olarak tanımlamaktır.

Çok cisim problemi fiziğin henüz tam olarak çözülmemiş temel problemlerinden biridir. Şu ana kadar iki cisim (Hidrojen atomu) etkileşmeleri çözüldü fakat üç ve daha çok cismin birbiriyle olan etkileşmeleri çözümlenebilmiş değildir. Çok elektronlu bir sistemin birbirleriyle olan etkileşmeleri düşünülürse, sistemin serbestlik derecesi çok büyüktür. Dolayısı ile Schrödinger denkleminin çözümü de oldukça zordur.

3.1. Schrödinger Denklemi

M tane çekirdek ve *N* tane elektrondan oluşmuş bir moleküler sistemde; göreli etkilerin olmadığı, elektrik ve manyetik alanın bulunmadığı, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_N,\vec{R}_1,\vec{R}_2,...,\vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_N,\vec{R}_1,\vec{R}_2,...,\vec{R}_M) \tag{3.1.}$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.1.' deki Hamiltonyen' in açık ifadesini yazarsak;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla^2{}_i - \frac{\hbar^2}{2}\sum_A \frac{1}{M_A}\nabla^2{}_A - k\sum_{i,A}\frac{Z_A e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|} + \frac{1}{2}k\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{2}k\sum_{A\neq B}\frac{Z_A Z_B e^2}{\left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|} \tag{3.2.}$$

haline gelir (Koch, W., 2001). Burada $M_A = A$ çekirdeğinin kütlesi, $Z_A = A$ çekirdeğinin atom numarasıdır. R_A çekirdeğin, r_i ise elektronların konumları olmak üzere, *i*. elektron ve *A*. çekirdek arasındaki uzaklık $r_{iA} = \left|\vec{r}_{iA}\right| = \left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|$, *i*. elektron ve *j*. elektron arasındaki uzaklık $r_{ij} = \left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|$, *A*. çekirdek ve *B*. çekirdek arasındaki uzaklık $R_{AB} = \left|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right|$ dir.

Denk. 3.2.' deki Hamiltonyen' de ilk iki terim kinetik enerji kısmını diğer üç terim ise potansiyel enerji kısmını göstermektedir. Sırasıyla birinci terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdeklerin kinetik enerjisini, üçüncü terim elektron-çekirdek arasındaki çekici potansiyel etkileşmeyi, dördüncü terim elektron-elektron arasındaki itici potansiyel etkileşmeyi ve beşinci terim de çekirdek-çekirdek arasındaki itici potansiyel etkileşmeyi göstermektedir. Bu işlemlerin tümünde atomik birimler (1 au =0,529 Å, 1 Ryd =13,605 eV, $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\varepsilon_0 = 1$) kullanılırsa Denk. 3.2. ifadesi

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2{}_i - \frac{1}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{1}{M_A}\nabla^2{}_A - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\rangle i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M}\sum_{B\rangle A}^{M}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (3.3.)$$

haline gelir (Koch, W., 2001).

Bu bir çok cisim problemidir ve bu problemin çözümü oldukça zordur. Bu yüzden problemin çözümünü kolaylaştıracak bazı yaklaşımlara ihtiyaç duyulur. Bu yaklaşımlardan bir tanesi aynı zamanda adyabatik yaklaşım olarak da adlandırılan Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

Born-Oppenheimer yaklaşımı: Bu yaklaşım, 1927 yılında yeni keşfedilmeye başlanan kuantum kimyasının ilk yıllarında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiş olup, hala vazgeçilmez bir şekilde kuantum kimyasında kullanılmaktadır (Born, M., 1927).

Bu yaklaşıma göre; çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesine göre çok daha ağır olduğu için, çekirdekler elektronlara göre çok daha yavaş hareket ederler. Böylece elektronları, duran çekirdekler etrafında hareket ediyormuş gibi düşünebiliriz. Dolayısıyla da çekirdeklerin kinetik enerjileri, elektronlarınkine göre ihmal edilebilir derecede küçük olacaktır (yani yaklaşık olarak sıfır alabiliriz). Aynı zamanda çekirdek-çekirdek etkileşmesine de bir sabit gibi bakılabilir. Böylece Denk. 3.3.' de ikinci ve beşinci terim dışındaki kalan terimleri *elektronik hamiltonyen* olarak adlandıracağız ve Denk. 3.3.' ü elektronik Hamiltonyen' e indirgersek;

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2{}_i - \sum_{i=1}^{N}\sum_{A=1}^{M}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j\rangle i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \qquad (3.4.)$$

elde edilir (Koch, W., 2001). Denk. 3.4. eşitliğinde V_{ee} elektron-elektron etkileşme potansiyelidir, V_{Ne} ise çekirdek konfigürasyonunun elektronlar üzerine etki ettirdiği dış potansiyeldir. Biz bunu V_{ext} olarak göstereceğiz.

Bu elektronik Hamiltonyen ile Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen Ψ_{elec}, elektronik dalga fonksiyonunu ve E_{elec} ise elektronik enerjiyi ifade eder.

$$\hat{H}_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \qquad (3.5.)$$

Böylece toplam enerji, elektronik enerji ve çekirdekler arası etkileşmeyi içermelidir.

Denk. 3.5.' de tanımlanan elektronik yapı çözümü için birçok farklı yaklaşım kullanılır: dalga fonksiyonu yaklaşımı ve yoğunluk fonksiyonu yaklaşımı. İki yaklaşımda da çok parçacık Schrödinger denklemi tek parçacık denklemine indirgenerek çözüme gidilir. Dalga fonksiyonu yaklaşımında temel değişken olarak dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Bunun için iki temel teori vardır. Bunlar, Hartree teorisi ve Hartree-Fock teorisidir. Yoğunluk fonksiyonu yaklaşımında ise temel değişken olarak elektron yoğunluğu kullanılmaktadır.

3.2. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımları

Atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için ilk başarılı adım 1928 yılında Hartree tarafından atılmıştır (Hartree, 1928). Bu yaklaşımda sistemin çok elektron dalga fonksiyonu tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$\Psi_e(\vec{r}_1,\vec{r}_2,...,\vec{r}_N)=\prod_{i=1}^{N}\psi_i(\vec{r}_i)=\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)...\psi_N(\vec{r}_N) \tag{3.6.}$$

Bu yaklaşım, atomdaki elektronların birbirinden bağımsız olarak hareket ettiğini, fakat her elektronun diğer elektronların ortalama alanı (öz-uyumlu alan/self-consistent field) ile etkileştiğini söyler. Bu tam olarak doğru değildir. Çünkü Coulomb etkileşmesinden dolayı elektronların hareketleri aslında birbirine bağlıdır. Ayrıca, bu Denk. 3.6.' daki fonksiyon parçacık indislerinin değiş-tokuşunda antisimetri özelliğine sahip değildir. Halbuki çok elektron dalga fonksiyonu komşu indislerin değiş-tokuşuna göre, yani Pauli dışarlama ilkesine göre, antisimetrik olmalıdır. Sonuç olarak bu teori Pauli dışarlama ilkesini ihmal etmektedir ve Hartree teorisindeki bu eksiklik Hartree-Fock teorisi ile giderilmiştir.

Hartree yöntemindeki elektronik dalga fonksiyonunun Pauli ilkesini sağlamaması sorunu Hartree-Fock (1930) yaklaşımıyla aşıldı. Pauli ilkesine göre dalga fonksiyonu antisimetrik formda olmalıydı. Bu güçlüğü yenmek için çok elektron dalga fonksiyonu, tek elektron dalga fonksiyonlarının Slater determinantı ile temsil edilebilir (Fock, V., 1930).

$$\Psi_{HF}=\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1(\vec{x}_1) & \psi_2(\vec{x}_1) & . & . & . & \psi_N(\vec{x}_1)\\ \psi_1(\vec{x}_2) & \psi_2(\vec{x}_2) & . & . & . & \psi_N(\vec{x}_2)\\ . & & & & & .\\ . & & & & & .\\ . & & & & & .\\ \psi_1(\vec{x}_N) & \psi_2(\vec{x}_N) & . & . & . & \psi_N(\vec{x}_N)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{N!}}\det\{\psi_1(\vec{x}_1)\ \psi_2(\vec{x}_2)...\psi_N(\vec{x}_N) \tag{3.7.}$$

Determinantta iki sütun ya da iki satır yer değiştirirse, determinant işaret değiştirecektir. Böylece antisimetriklik koşulu sağlanmış olur. Denk. 3.7. tipindeki bir dalga denkleminin çözümü ile Hartree-Fock denklemi elde edilir.

Bu yaklaşımın üstünlüğü tek elektron dalga fonksiyonu içeren bir slater determinantı kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonunu kullanmasıdır. Fakat Hartree-Fock metodu elektronlar arasındaki korelasyonu (ilişkiyi) göz önüne almaz.

3.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT' de temel değişken olarak bir sistemin taban durum elektron yoğunluğu dikkate alınmaktadır. Sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli karakteristikler, taban durum elektron yoğunluğu ve E toplam enerjisidir. Diğer bir deyişle, Hamiltonyen' i $\rho(\vec{r})$ belirlediğine göre Hamiltonyen' den türetilebilen her özelliği de $\rho(\vec{r})$ belirlemiş olur. Böylece, yaklaşımda sistemin diğer bütün taban durum özellikleri, Hartree-Fock teorisinde kullanılan tek elektron dalga fonksiyonunun yerine taban durum elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak ifade edilir.

DFT, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn' un yayınladığı makale ile ortaya atılmıştır (Hohenberg, P., 1964). Hatta bu çalışmasından dolayı Prof. Dr. Walter Kohn, 1998 yılında Kimya dalında Nobel ödülü almıştır. Hohenberg-Kohn teoremleri iki temel teoreme dayanmaktadır.

1. Teorem; bir $V_{ext}(\vec{r}) = V(\vec{r})$ dış potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için, $V(\vec{r})$ potansiyeli $\rho(\vec{r})$ taban durum elektron yoğunluğuyla belirlenir. $\rho(\vec{r})$ yi ise elektronların sayısı belirler. Yani taban durum elektron yoğunluğu $\rho(\vec{r})$, $V(\vec{r})$ potansiyelini bir tek şekilde belirler. Ayrıca $\rho(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir. Böylece $\rho(\vec{r})$ niceliği N ' yi ve $V(\vec{r})$ ' yi belirlediği için diğer tüm özellikleri, örneğin kinetik enerji $T[\rho(\vec{r})]$,

potansiyel enerji $V[\rho(\vec{r})]$ ve toplam enerjiyi $E[\rho(\vec{r})]$ de belirler. Toplam enerji fonksiyonu,

$$E[\rho(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \tag{3.8.}$$

ile verilir. Denk. 3.8.' de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, Hohenberg-Kohn fonksiyonu olarak adlandırılır ve $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ şeklindedir. Bu ifadedeki $T[\rho(\vec{r})]$ kinetik enerji ve $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$, dış $V(\vec{r})$ potansiyelinden bağımsız olarak tanımlanır ve evrensel bir fonksiyondur.

1.Sonuç **:** Enerji belirlendiği için Hamiltonyen tamamiyle belirlenir. Hamiltonyen belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonları hesaplanır. Çok cisim dalga fonksiyonunu biliyorsak sistemin tüm özellikleri, sadece verilen taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$ ile tümüyle belirlenir.

2. Teorem; enerji varyasyon ilkesine dayanır. Doğru taban durum elektron yoğunluğu, toplam enerji fonksiyonu

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + E_V[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + E_V[\rho(\vec{r})] \tag{3.9.}$$

minimize eder, en düşük enerjiyi verir. Belirli bir v_0 dış potansiyelindeki N elektronlu bir sistemin taban durum enerjisi, bir $\tilde{\rho}(\vec{r})$ deneme yoğunluğu için her zaman, sistemin gerçek taban durum enerjisinden daha büyük veya eşittir. Eşitlik, ancak ve ancak, $\tilde{\rho}(\vec{r})$ deneme yoğunluğunun, gerçek taban durum yoğunluğu $\rho(\vec{r})$' ye eşit olması ile sağlanır. Yani,

$$E_0 = E_{v_0}[\rho(\vec{r})] \leq E_{v_0}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \tag{3.10.}$$

ilişkisi her zaman geçerlidir. Gerçek taban durum yoğunluğu için, taban durum enerji fonksiyonelinin değişiminin minimum olması gerekir. Dolayısıyla, $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ ve

$$\int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} = N \tag{3.11.}$$

olmak şartıyla, Lagrange çarpanları yöntemi kullanılarak Denk. 3.8. ile verilen enerji fonksiyonelinin değişimi

$$\delta\left\{E[\rho(\vec{r})] - \mu\left(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N\right)\right\} = 0 \tag{3.12.}$$

dır. Buradan

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = V(\vec{r}) + \frac{\delta F[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{3.13.}$$

olup Lagrange çarpanı olarak adlandırılır ve sistemin enerji boyutundaki kimyasal potansiyeldir. Eğer, $F[\rho(\vec{r})]$ tam olarak bilinirse, taban durum elektron yoğunluğu için Denk. 3.12. tam olarak sağlanır, ancak $F[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonelinin biçimi tam olarak bilinmemektedir. Taban durum elektron yoğunluğu, prensip olarak Denk. 3.12. çözülerek belirlenebilir. Bunun için, fonksiyonel $F[\rho(\vec{r})]$, bir deneme $\tilde{\rho}(\vec{r})$ yoğunluğu ile tanımlanır.

2.Sonuç **:** $E[\rho(\vec{r})]$ fonksiyoneli tek başına taban durum enerjisini ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir. Uyarılmış elektron durumları başka yollarla belirlenmelidir.

3.4. Kohn-Sham Denklemleri

Bir $V(\vec{r})$ dış potansiyel altında bulunan gerçek elektron sisteminin taban durum enerjisi Denk. 3.8.' deki gibi yoğunluğun fonksiyonelidir (Hohenberg-Kohn, 1964, 1. Teorem). Aslında Hohenberg-Kohn teoremleri bize Denk. 3.8.' deki evrensel fonksiyonun yani $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonelinin varlığını garanti eder, bunun açık bir formunun ne olduğu hakkında bir bilgi vermez. Dolayısıyla, Kohn ve Sham taban durum yoğunluğunu elde etmek için bir yöntem geliştirdi. Böylece DFT ye pratik bir düzenleme getirildi. Bunun için Hohenberg-Kohn fonksiyonu yeniden yazılarak, Kohn

ve Sham bu fonksiyonun Denk. 3.14.' deki gibi ifade edilebileceğini söylediler (Kohn, W., 1965).

$$F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right] = T_0\left[\rho(\vec{r})\right] + E_H\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] \tag{3.14.}$$

$F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right]$ nın Denk. 3.14.' deki gibi T_0, E_H ve E_{XC} ye ayrılmasının yolu tek değildir. Farklı yollarda vardır, bu farklı yollar farklı DFT seçeneklerini doğurur. Denk. 3.14.' de $T_0\left[\rho(\vec{r})\right]$ etkileşmeyen elektronlar sisteminin kinetik enerjisini, $E_H\left[\rho(\vec{r})\right]$ elektron-elektron etkileşme enerjisini ve son olarak $E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]$ ise $\rho(\vec{r})$ nin fonksiyoneli olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisini ifade etmektedir. Böylece Hartree-Fock teorisinde dikkate alınmayan korelasyon etkisi DFT ile hesaba katılmış olur ve dolayısıyla DFT bağımsız parçacık sistemi için tüm etkileri içermektedir. Denk. 3.14.' de $E_H\left[\rho(\vec{r})\right]$ hariç diğer terimlerin açık formu bilinmemektedir ($E_H\left[\rho(\vec{r})\right]$ nin açık formu Denk. 3.15.' de verilmektedir) ve yaklaşıklıklar yapılmalıdır. Mesela E_{XC} tam olarak bilinmemekte, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı ile hesaplanmaktadır.

$$E_H\left[\rho(\vec{r})\right] = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{\left|\vec{r}-\vec{r}'\right|} d\vec{r}\, d\vec{r}' \tag{3.15.}$$

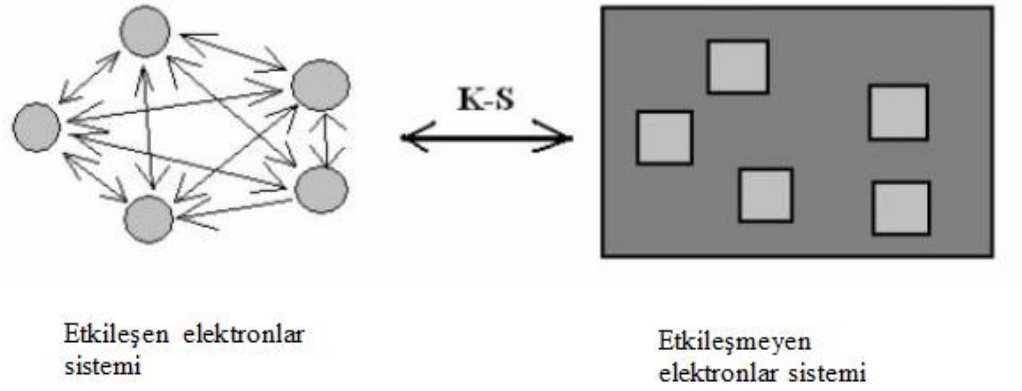
Kinetik enerji için ise, Kohn ve Sham daha iyi bir kinetik enerji elde etmek için problemin içerisine, tam olarak etkileşen elektronlar sisteminin taban durum yoğunluğuna tamamen eşit olan taban durum yoğunluğu için etkileşmeyen elektronların oluşturduğu bir referans sistemi kullanarak, yoğunluk yerine etkileşmeyen orbitalleri yeniden dahil ettiler (Şekil 3.1.). Bunlara Kohn-Sham orbitalleri denir ve bu orbitaller kullanılarak kinetik enerji operatörünün beklenen değeri, etkileşimsiz kinetik enerjidir. Elektron yoğunluğu için bir temel olarak ortonormal Kohn-Sham orbitallerinin bir setinin kinetik enerji terimi,

$$T_0\left[\rho(\vec{r})\right] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left\langle \psi_i \middle| \nabla^2 \middle| \psi_i \right\rangle \tag{3.16.}$$

ve

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \left|\psi_i(\vec{r})\right|^2 \tag{3.17.}$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.16. ve Denk. 3.17. ifadeleri N tane etkileşmeyen elektron sistemine ait kinetik enerji ve elektron yoğunluğudur.



Şekil 3.1. Kohn-Sham teoreminin temsili gösterimi

Artık etkileşmeyen elektronlardan oluşan bir sistemi kendimize referans seçtiğimize göre, etkileşmeyen elektronlar sistemi için işlemlerimiz nasıldı bunları kısaca hatırlayalım. Bu referans sisteminin Hamiltonyen' i şu yapıdadır:

$$\hat{H}_s = \sum_{i}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^{\,2}\right) + \sum_{i}^{N} v_s(\vec{r}_i) \tag{3.18.}$$

Denk. 3.18. Hamiltonyen' inde elektron-elektron etkileşmesine ait terimler yer almaz ve taban durumu elektron yoğunluğu tam olarak Denk. 3.17. ile verilen $\rho(\vec{r})$' dur. Bu sistem için taban durumu dalga fonksiyonu

$$\Psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\left[\psi_1\psi_2 ... \psi_N\right] \tag{3.19.}$$

ile verilir. Burada ψ_i' ler, tek elektron Hamiltonyen' i $\hat{h}_s$' nin özdurumlarıdır:

$$\hat{h}_s\psi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\vec{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \tag{3.20.}$$

Taban durumu için Kohn-Sham yardımcı sisteminin çözümü için, Kohn ve Sham' ın önermiş olduğu Hohenberg-Kohn fonksiyonu Hohenberg-Kohn enerji fonksiyonelinde (Denk. 3.8.' de) yerine yazılır. Böylece bir dış potansiyelde sistemin taban durum enerjisi

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{3.21.}$$

şeklinde ifade edilir. Toplam elektron sayısı $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ olmak üzere Lagrange çarpanları yöntemi kullanılarak

$$E[\rho(\vec{r})] - \mu N \tag{3.22.}$$

ifadesini elde ederiz. Burada μ Lagrange çarpanıdır. Kohn-Sham teorisinin sistemin taban durumunu belirlemesi gerektiğinden Denk. 3.22. ifadesinin varyasyonu sıfıra eşitlenerek

$$\frac{\delta\{E[\rho(\vec{r})] - \mu N\}}{\delta\rho(\vec{r})} = 0 \tag{3.23.}$$

sonucu bulunur. Denk. 3.21.' i kullanarak

$$\frac{\delta T_0[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{etk}(\vec{r}) = \mu \tag{3.24.}$$

elde ederiz. Burada $v_{etk}(\vec{r})$ niceliğine etkin potansiyel denir. Aynı zamanda bu KS potansiyeli olarak da adlandırılarak şu şekilde tanımlanmıştır:

$$v_{etk}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{3.25.}$$

$$v_{etk}[\rho(\vec{r})] = v_{KS}[\rho(\vec{r})] = V[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \tag{3.26.}$$

Burada $v_{etk}(\vec{r})$ dış potansiyeli, Hartree potansiyelini ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelini içermektedir. Denk. 3.25.' de ikinci terim ve üçüncü terim sırasıyla şu yapıdadır:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \tag{3.27.}$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \tag{3.28.}$$

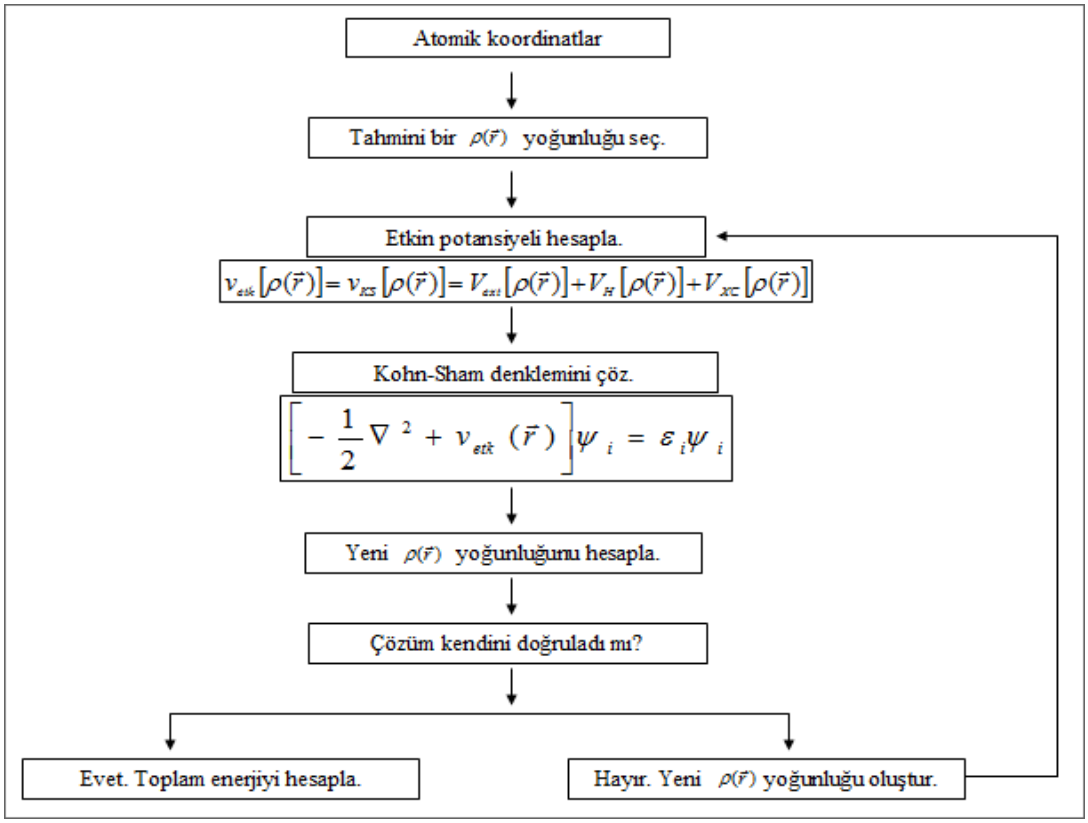
Denk. 3.24. ifadesi, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ koşulu da dikkate alındığında, etkin bir dış potansiyel $v_s(\vec{r}) = v_{etk}(\vec{r})$ içinde hareket eden ve etkileşmeyen elektronlar için konvansiyonel DFT' nin öngördüğü denklemdir. Bu nedenle, belirli bir $v_{etk}(\vec{r})$ için, aşağıdaki tek elektron denklemlerini (N tane) çözerek Denk. 3.24.' i sağlayan $\rho(\vec{r})$ niceliğini hesaplayabiliriz:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{etk}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{3.29.}$$

Burada $v_{etk}(\vec{r})$ niceliği Denk. 3.28. yoluyla $\rho(\vec{r})$' ye bağlıdır; bu yüzden Denk. 3.17., Denk. 3.25. ve Denk. 3.29. ifadeleri, kendi içinde tutarlı olacak şekilde çözülmelidir: Bunun için tahmini bir $\rho(\vec{r})$ ile işe başlanır; bu $\rho(\vec{r})$ kullanılarak Denk. 3.25.' den $v_{etk}(\vec{r})$ oluşturulur; Denk. 3.29. çözülerek ψ_i bulunur ve Denk. 3.17. yardımıyla yeni bir $\rho(\vec{r})$ elde edilir. Bu döngü, kendi içinde tutarlılık sağlanıncaya dek sürdürülür (Şekil 3.2.).

Kohn ve Sham, çok parçacık problemini, öz-uyumlu tek-elektron denklemlerinin eşdeğer bir kümesi ile değiştirilebileceğini gösterdiler.

Biçimsel olarak Kohn-Sham denklemleri, etkileşmeyen elektronlardan meydana gelen bir sistemi tanımlar. Bu ise, Kohn-Sham denklemlerinin çözümünü oldukça kolaylaştırır. Kohn-Sham denklemleri, potansiyel ifadesindeki kuantum mekaniksel çok elektron değiş-tokuş ve korelasyon etkileşimleri dışında Hartree denklemleriyle aynı biçimdedir. Yani, Kohn-Sham elektronları, diğer elektronlar tarafından oluşturulan etkin bir potansiyel içinde hareket ettikleri için, Kohn-Sham denklemiyle birlikte çok parçacık etkileşmeleri de göz önüne alınır. Dolayısıyla, gerek Kohn-Sham denklemleri, gerekse Hartree denklemleri, çok elektron sistemlerini tanımlamak için tek elektron denklemlerini kullanır.



Şekil 3.2. Kohn-Sham için akış diyagramı

Aslında, Kohn-Sham denklemleri, bu ana kadar herhangi bir yaklaşım yapılmadığından, çok elektron sistemleri için tam bir tanımlamadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisindeki asıl problem, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin belirlenmesidir ve bu noktada $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonelinin belirlenmesi için yaklaşıklık yapmak kaçınılmaz hale gelir. $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonelinin belirlenmesinde en yaygın kullanılan yaklaşım, Kohn-Sham tarafından önerilen yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)' dır.

3.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Şimdi değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ yi göz önüne alalım. Bu niceliğin hesaplanması büyük güçlükler içerir ve halen DFT' nin geliştirilmesinde temel rol oynar.

Kohn-Sham denklemleri, $T_0[\rho(\vec{r})]$ kinetik enerjiyi doğru bir şekilde içine aldığında bile $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ değiş-tokuş korelasyonu hala belirsizdir. DFT' de değiş-tokuş korelasyon terimini belirlemek için en yaygın kullanılan yaklaşım LDA' dır. LDA' homojen elektron gazı bağıntılarından yararlanılır. Yaklaşımda değiş-tokuş korelasyon enerjisi $\rho(\vec{r})$ yoğunluğuna eşit yoğunluktaki homojen elektron gazının enerjisine eşittir ve Denk. 3.30. gibi ifade edilir.

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] \approx E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{3.30.}$$

Burada $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$, elektron başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisi olarak ifade edilmektedir. Denk. 3.28. ifadesi kullanılarak değiş-tokuş korelasyon potansiyeli aşağıdaki gibi verilir.

$$v_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} \tag{3.31.}$$

Böylece Kohn-Sham denklemleri LDA için

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}^{LDA}(\vec{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \tag{3.32.}$$

formuna dönüşür. $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ fonksiyonu değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \tag{3.33.}$$

iki kısma ayrılır (Parr, R. G., 1989). Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verildi. Bu fonksiyonel

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{1/3}(\vec{r})$$

$$C_x = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \tag{3.34.}$$

şeklindedir. Korelasyon kısmı $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$ için ise, tam değerler mevcuttur ve Kuantum Monte Carlo (KMC) hesaplamalarından nümerik olarak elde edilmiştir (Ceperley, D. M., 1980).

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı bant hesaplamalarında oldukça geniş bir şekilde kullanılır. Temel durum özellikleri bu yaklaşım ile iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. En sade biçimde değiş-tokuş enerjisini ve korelasyon enerjisini LDA' yı kullanarak elde ederiz.

3.4.2. Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA)

Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Dolayısı ile $\rho(\vec{r})$ yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından E_{XC} enerjisi, $\rho(\vec{r})$ ve gradyantına bağlı olarak göz önüne alınır.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int F_{XC}\left(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|\right)d\vec{r} \qquad (3.35.)$$

Burada, diğer bir deyişle yoğunluk fonksiyonunun eğimi alınarak yoğunluğun değişim hızı yavaşlatılmış oldu. Böylece homojensizlik iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Yani buradaki F_{XC} fonksiyoneli yoğunluğun üzerine birde onun gradyanti eklenerek belirlenir.

Denk. 3.35.' deki F_{XC} fonksiyonelinin çeşitli formları bir çok bilim adamı tarafından önerildi. Bunlar arasında Perdew (Perdew J. P.,1986), Becke (Becke, A. D., 1988), Lee-Yang-Parr (Lee, C., 1988), Perdew ve Wang (Perdew, J. P., 1992) ve Perdew-Burke ve Ernzerhof (Perdew, J. P., 1996) örnek olarak gösterilebilir.

BÖLÜM 4. OKTAHEDRAL ÇEVREDE YÜKSEK-SPİN Co(II) BİLEŞİKLERİNDE MANYETİK ALINGANLIK VE MANYETİK MOMENT HESABI

4.1. Tek Çekirdekli Co(II) Bileşikleri

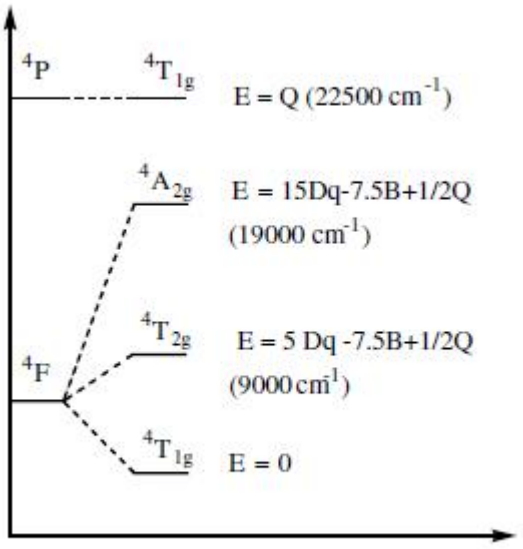
6-koordinasyonlu yüksek-spin Co(II) iyonları ($S_{Co} = 3/2$) içeren tek çekirdekli (mononuclear) bileşiklerin manyetik özelliklerinin incelenmesi genelde sadece spinden kaynaklı (spin-only) manyetik özelliklere sahip bileşiklerde olduğundan çok daha karmaşıktır. Bunun nedeni manyetik momente güçlü bir orbital katkının eklenmesidir. Bunlar aynı zamanda güçlü bir manyetik anizotropi gösterirler. Bu orbital katkı, bir kübik kristal çevredeki her bir Co(II) iyonun üçlü taban orbital (orbital triplet) $^4T_1$ teriminden gelmektedir (Kahn, O., 1993). Tek Co(II) iyonu $3d^7$ elektron konfigürasyonuna sahiptir ve taban durumu ^4F terimidir. Birinci uyarılmış durumu yaklaşık 15000 cm^{-1} kadar enerji aralığı ile ^4P terimidir. Bu uyarılmış durum oda sıcaklığında ısısal olarak doldurulamadığı için manyetik özellikler üzerine uyarılmış durumun etkisi ihmal edilebilir ve aynı çokluğa sahip bu iki terimin küçük bir karışımı ikinci mertebe spin-orbit çiftleniminde yer alır. Her terimin dejenereliği kendi simetrisinin bir fonksiyonu olarak ligand alan tarafından bozulur.

Genel olarak 6-koordinasyonlu Co(II) iyonları için iki durum göz önüne alınır:
a) Düzenli bir oktahedran (O_h)' a karşılık gelen yüksek simetrili durum (high symmetry)
b) Tetragonal (C_4) veya trigonal (C_3) bozulmayla ilişkili düşük simetrili durum (low symmetry)

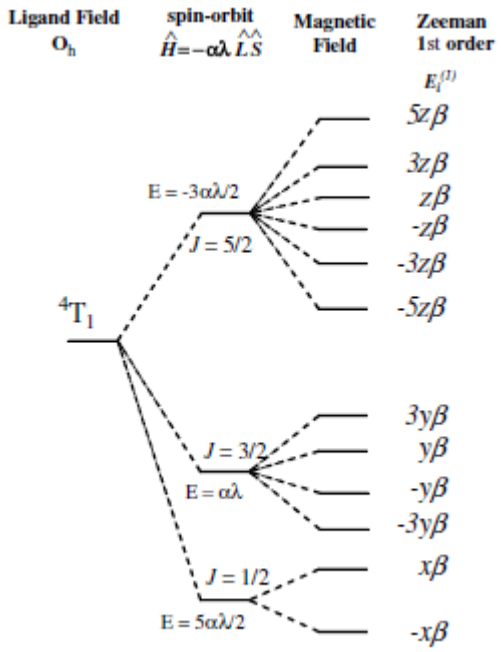
4.2. İdeal Oktahedron (O_h)

Co(II) bileşiklerin çoğu kobalt atomu çevresinde altılı koordinasyon sergiler ve O_h simetrisi düzgün bir oktahedral yapı meydana getirir. Böyle bir nokta grubun ^4F

taban terimi, iki tane orbital triplet (üçlü) [$^4T_{1g}$ ve $^4T_{2g}$] duruma ve bir tane orbital singlet (tekli) [$^4A_{2g}$] duruma ayrılır. En düşük enerji seviyeli orbital, yani taban durumu, $^4T_{1g}$ dir (Şekil 4.1.). Uyarılmış $^4T_{2g}$ ve $^4A_{2g}$ durumları taban durumun 8000 cm^{-1} üzerindedir ve oda sıcaklığında ısısal olarak doldurulamazlar. $^4T_{1g}$ taban durumu, triplet yapısı nedeniyle spin açısal momentumu ile birlikte birinci derece orbital momentuma sahiptir. Birinci derece spin-orbit çiftlenimi bu taban durumu altılı (sextet) $(J = 5/2)$ duruma, dörtlü (quadruplet) $(J = 3/2)$ duruma ve ikili (doublet) $(J = 1/2)$ duruma ayırır. En düşük enerjili olan bu son durumdur (Şekil 4.2.).



Şekil 4.1. Bir $3d^7$ elektron konfigürasyona sahip tekli iyon Co(II) deki ^4F ve ^4P terimlerinin oktahedral ligand alan yarılması (Lloret, F., 2008)
($Dq \approx B \approx 1000$ cm^{-1} ve $Q = [225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}$)



Şekil 4.2. Spin-orbit çiftlenimi ve Zeeman etkisi tarafından bir oktahedral alanda yüksek-spin Co(II) iyonunun taban $^4T_1$ teriminin enerji yarılması (Lloret, F., 2008)

4.3. Orbital İndirgeme Faktörü

Bu faktör α parametresi olarak karşımıza çıkar. Orbital indirgeme faktörü α, $\alpha = \kappa A$ şeklinde, κ ve A parametrelerinin çarpımı olarak tanımlanır (Lloret, F., 2008). Burada κ ve A orbital indirgemeden sorumlu parametrelerdir.

κ parametresi, aynı zamanda metal-ligand bağının kovalentliğini gösterir. A parametresi ise ligand alanın gücünü gösterir. Ligand alanın güçlü olması terimler arasındaki etkileşmenin büyük olduğunu ve dolayısıyla da orbital indirgenmenin fazla olduğunu gösterir.

κ , $o \le \kappa \le 1$ aralığında değer alır ve kovalentlik ne kadar büyükse κ ' nın değeri o kadar küçüktür. 6-koordinasyonlu yüksek-spin Co(II) iyonu için κ ' nın tipik değeri 0.70-0.95 aralığındadır (Bayri, A., 2008, Lloret, F., 2008).

A parametresi, T ve P terimlerinin izomorf olmaları nedeniyle, ${}^4T_{1g}$ taban terim dalga fonksiyonu ile hesaplanan orbital açısal momentum işlemcisinin matris elemanları ile P teriminin ${}^4T_{1g}$ terim dalga fonksiyonu ile hesaplanan matris elemanları arasındaki ayrımı gösterir ve $L(T_{1g}) = -AL(P)$ denklemi ile tanımlanır. A ise

$$A = (3/2)c_1^{\,2} - c_2^{\,2} \tag{4.1.}$$

şeklinde tanımlanır (Bayri, A., 2005, Lloret, F., 2008). Burada c_1 ve c_2 sırasıyla, taban durum dalga fonksiyonu $\psi^0({}^4T_{1g}, F)$ ve aynı simetrili uyarılmış durum dalga fonksiyonunun $\psi^0({}^4T_{1g}, P)$ bileşiminde yer alan katsayılardır.

Bazı yazarlar A parametresini $3/2$ değerinde sabit tutar ve κ faktörünü her iki indirgeme kaynağını içeren bir tek değişken parametre olarak hesaba katarlar. Ancak bu durumda kovalans bağlar için beklenen sonuçtan daha küçük değerler elde edilmektedir. Bu nedenle A parametresinin değeri elektron dağılımından bağımsız belirlenebileceği için, iki parametreyi de değişken parametre olarak alabiliriz. Buna göre spin-orbit çiftlenimi ile ilgili Hamiltonyen

$$H_{SO} = -\alpha\lambda LS \tag{4.2.}$$

olarak tanımlanır. A ' nın değeri $3/2$ (zayıf alan) ve 1 (güçlü alan) arasında değişir (Bayri, A., 2005, Bayri, A., 2008, Lloret, F., 2008).

${}^4F$ ve ${}^4P$ terimlerinden gelen ${}^4T_1$ seviyeleri aynı simetriye sahip oldukları için birbirleriyle etkileşirler. Bu etkileşme ${}^4T_1(P)$ seviyesi ve ${}^4T_1(F)$ taban seviyesi arasında küçük bir karışıma neden olur. Böyle bir karışım düşük seviye tripletin orbital

indirgenmesinin diğer bir kaynağıdır. Bu karışıma ligand alan neden olduğu için, alan ne kadar büyükse karışım o kadar büyük ve orbital indirgeme de o ölçüde daha büyüktür. $\psi^0({}^4T_{1g},F)$ ve $\psi^0({}^4T_{1g},P)$ terimleri için bunların bir lineer kombinasyonları olarak taban terim dalga fonksiyonu

$$\psi({}^4T_{1g}) = c_1\psi^0({}^4T_{1g},F) + c_2\psi^0({}^4T_{1g},P) \tag{4.3.}$$

şeklindedir (Lloret, F., 2008). Normalizasyon koşulundan $(c_1{}^2 + c_2{}^2 = 1)$ ve $(c = c_1 / c_2)$ tanımından dalga fonksiyonu

$$\psi({}^4T_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{1+c^2}}({}^4T_{1g},F) + c\psi^0({}^4T_{1g},P) \tag{4.4.}$$

şekline dönüşür (Bayri, A., 2005, Bayri, A., 2008). Her iki terimin ligand alanının enerji matrisinin çözümüyle c

$$c = 0.75 + 1.875\frac{B}{Dq} - 1.25\left[1 + 1.8\frac{B}{Dq} + 2.25\left(\frac{B}{Dq}\right)^2\right]^{1/2} \tag{4.5.}$$

ifadesi elde edilir. c ' nin değeri $0 \geq c \geq -1/2$ aralığında değişir. Burada

Zayıf alan durumunda, $B >> Dq$ ve $c = 0$ [$\psi^0({}^4T_{1g},F)$ ın %100 ü],

Güçlü alan durumunda, $Dq >> B$ ve $c = -1/2$ [$\psi^0({}^4T_{1g},F)$ in %80 i ve $\psi^0({}^4T_{1g},P)$ nin %20 si] dir. A parametresinin değeri,

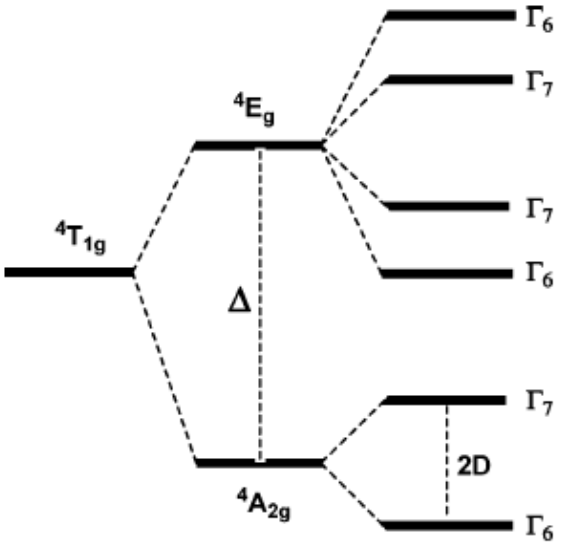
$$A = \frac{3/2 - c^2}{1+c^2} \tag{4.6.}$$

denklemine göre hesaplanır (Bayri, A., 2005, Lloret, F., 2008) . A ' nın değerleri, önceden verildiği gibi, zayıf alan durumu için $A = 3/2\,(c = 0)$' yi ve güçlü alan durumu için $A = 1\ (c = -1/2)$' i gösterir.

4.4. Eksenel Simetrik Çevrede $^4T_{1g}$ Teriminin Manyetik Davranışı

Simetri tamamen oktahedral (O_h) ise taban durumunun $^4T_{1g}$ olduğunu belirtmiştik. Bilindiği gibi gerçek bileşiklerde simetri en iyi eksenel dir ve eksenel bozulma altında triplet taban durumu genellikle bir orbital singlet (tekli) taban duruma ve orbital doublet (ikili) uyarılmış duruma ayırır (Şekil 4.3.). Bunlar arasındaki enerji aralığı eksenel yarılma parametresi Δ' dır. Orbital singlet en düşük enerjili olduğunda Δ pozitif, orbital triplet en düşük enerjili olduğunda Δ negatiftir (Mishra, V., 2006).

Bozulma tetragonal (D_{4h}) ise, bu durumlar $^4A_{2g}$ ve ^4E_g olarak etiketlenir (Kahn, O., 1993). Şekil 4.3.' de gösterilen spektrumdaki seviyeler, double grup (çift grup) D_4' ün indirgenemez temsilleri ile birlikte etiketlenmesiyle, spin-orbit çiftlenimi vasıtasıyla yarılırlar. Burada Γ_6, $M_S = \pm 1/2$' ye ve Γ_7' de $M_S = \pm 3/2$' ye karşılık gelir. Simetri eksenel yerine rombik ise, ^4E_g durumu iki bileşene ayrılır ve her biri spin-orbit çiftlenimi tarafından iki Kramer doubletine yarılır.



Şekil 4.3. Eksenel bozulma altında ${}^4T_{1g}$ teriminin yarılması

(Kahn, O., 1993, Bayri, A., 2005, Rodriguez, A., 2005, Bayri, A., 2008)

${}^4T_{1g}$ teriminin baz setleri 12 fonksiyondan oluşmaktadır. Böyle bir sistemin manyetik özelliklerini bulmak için, ${}^4T_{1g}$ teriminin 12 baz seti üzerine etki eden doğru Hamiltonyen tanımlanmalıdır. Tetragonal bozulma, spin-orbital etkileşimi ve Zeeman pertürbasyon terimini içeren doğru Hamiltonyen

$$H = \kappa\lambda L \cdot S + V_{dis} + \beta(\kappa L + g_e S) \cdot H \tag{4.7.}$$

olarak verilir (Bayri, A., 2008), burada κ orbital indirgeme faktörü, λ Co(II) için d orbitalindeki elektronların sayısının yarıdan fazla dolu olması nedeniyle negatif alınan spin-orbit çiftlenim sabiti (Kahn, O., 1993), β Bohr magnetonu, g_e serbest elektronun g değeridir. Tetragonal bozulma için eksenel bozulma ile ilgili işlemci,

$$V_{dis} = \Delta\left(L_z^2 - 2/3\right) \tag{4.8.}$$

şeklinde tanımlanır (Rodriguez, A., 2005, Bayri, A., 2008). $^4T_{1g}$ teriminin $t_{2g}{}^5 e_g{}^2$ konfigürasyonundan ve

$$\Psi[^4T_{1g}] = \frac{2\sqrt{5}}{5}\Psi[^4T_{1g}(^4F)] - \frac{\sqrt{5}}{5}\Psi[^4T_{1g}(^4P)] \tag{4.9.}$$

şeklindeki dalga fonksiyonundan ortaya çıktığı aşikardır (Bayri, A., 2008). Problemi çözmek için spin-orbit çiftlenimi ve eksenel bozulmanın birlikte köşegenleştirilip uygulanan manyetik alana paralel ve dik yönlerdeki Zeeman katsayılarının hesaplanması gerekir. Bu tip hesaplamalar için uygun Hamiltonyen

$$H = \Delta(L_z{}^2 - 2/3) - (3/2)\kappa\lambda L\cdot S + \beta[-(3/2)\kappa L_u + g_e S_u]\cdot H_u \tag{4.10.}$$

dir (Kahn, O., 1993, Bayri, A., 2005, Bayri, A., 2008), burada $(-3/2)$ çarpanı $^4T_{1g}$ durumunun reel açısal momentumunun $(-3/2)$ ile çarpılmış ^4P serbest iyonun açısal momentumuna eşit olduğunu gösterir. Bu hesaplamalar için dalga fonksiyonlarının uygun biçimi $|M_L, M_S\rangle$ şeklindeki baz setleridir, burada $M_L = 0, \pm 1$ ve $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2$ değerlerini alır. Dalga fonksiyonları

$$\psi_1 = \left|1, \frac{3}{2}\right\rangle,\ \psi_2 = \left|1, \frac{1}{2}\right\rangle,\ \psi_3 = \left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle,\ \psi_4 = \left|1, -\frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\psi_5 = \left|0, \frac{3}{2}\right\rangle,\ \psi_6 = \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle,\ \psi_7 = \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle,\ \psi_8 = \left|0, -\frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\psi_9 = \left|-1, \frac{3}{2}\right\rangle,\ \psi_{10} = \left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle,\ \psi_{11} = \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle,\ \psi_{12} = \left|-1, -\frac{3}{2}\right\rangle \tag{4.11}$$

şeklindedir. Problemi çözmek için spin-orbital etkileşimi ve eksenel bozulma birlikte köşegenleştirmeli ve ondan sonra uygulanan manyetik alana paralel ve dik yönlü Zeeman katsayısı hesaplanmalıdır. Tanımlanan uygun dalga fonksiyonlarıyla, duygunluk ilkesinin türetilmesi zor değildir ve mikro bilgisayarlarla kolayca gerçekleştirilir. Diagonal (köşegen) matrislerin boyutu 12x12 dir. Sistemin anizotropik

olmasından dolayı paralel ve dik yönde pertürbasyonlar birbirinden farklı olacaktır. Paralel ve dik yönde iki tane alınganlık değeri hesaplanır. Ortalama alınganlık

$$\chi(T) = \frac{\chi_{\parallel}(T) + 2\chi_{\perp}(T)}{3} \tag{4.12.}$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir. Ortalama alınganlıktan türetilen ortalama manyetik moment

$$\mu(T) = 2.828\sqrt{\chi(T) \cdot T} \tag{4.13.}$$

şeklindedir.

4.5. Spin-Orbital Etkileşimi

Kuantum kimyasında en önemli etkileşmelerden biri spin-orbital etkileşmesidir. Spini sıfırdan farklı çok atomlu sistemlerde spin-orbital etkileşimi sistemin neredeyse bütün özelliklerini etkiler.

Bilindiği gibi elektronun bir (s) spin momentumu vardır ve bunun izdüşümünün kuantizasyon eksenine göre iki mümkün durumu: yukarı spin ve aşağı spine karşı gelen iki değeri vardır, $s_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$. Spini hesaba kattığımızda orbital fonksiyonu üç orbital kuantum sayısı (n, ℓ, m) ve spin kuantum sayısı ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) ile belirlenir.

Karmaşıklıklar, elektronun manyetik momenti (Bohr magnetonu) ile ilişkili olan spin momentumu hesaba katıldığında başlar. Gerçekten, elektronun orbital hareketi bir manyetik alan yaratır ve elektronun manyetik momenti orbital hareketinin manyetik alanı ile etkileşime girer. Bu durum *spin-orbital etkileşimidir*. Aşikar olarak, iki spin durumu için spin-orbital etkileşme farklıdır, yukarı spin orbital manyetik alan boyunca

ve aşağı spin tersi yönde, bu farklılık sonuç olarak enerji seviyelerindeki spin-orbital yarılmasına neden olur.

Spin-orbital etkileşmeleri geniş şekilde literatürde ele alınmış olup ve çok elektronlu sistemler için ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuç olarak çok elektronlu bir sistemde spin-orbital etkileşme Hamiltonyeni

$$H_{SO} = \lambda(L,S) \tag{4.14.}$$

şeklinde verilir. Burada λ, spin-orbit çiftlenim sabiti olarak bilinir.

Spin-orbit çiftlenim sabiti λ, kuantum kimyasında moleküler sistemlerde önemli bir rol oynamaktadır. λ pozitif veya negatif olabilir. Orbitaldeki elektronların sayısının yarı doludan az olması durumunda pozitif, yarı doludan fazla olması durumunda negatiftir. Genel olarak bu etki enerji seviyelerine

$$\Delta E_J = \lambda\langle(L,S)\rangle = \frac{\lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}{2} \tag{4.15.}$$

şeklinde bir katkı getirir (Bersuker, I. B., 1996). Bundan dolayı, ardışık J değerleri ile birlikte aynı spin-orbital teriminin iki seviyesi arasındaki enerji farklılığı için

$$E_{J+1} - E_J = \Delta E_{J+1} - \Delta E_J = \lambda(J+1) \tag{4.16.}$$

yazılabilir. Bu ifade literatürde ‘Landé aralıklar kuralı’ olarak adlandırılır (Bersuker, I. B., 1996). Çoklu spektrumun bileşenleri arasındaki enerji farklılığında kullanılan deneysel veri λ değerlerinin kolayca elde edilmesini sağlar. Bu şekilde elde edilen λ’ nın bazı değerleri Çizelge 4.1.’ de gösterilmiştir.

İyon	Elektron Konfigürasyonu	Taban Durum	λ (cm^{-1})
Ti^{3+}	d^1	^2D	154
V^{3+}	d^2	^3F	104
V^{2+}	d^3	^4F	55
Cr^{3+}	d^3	^4F	87
Cr^{2+}	d^4	^5D	57
Mn^{3+}	d^4	^5D	85
Mn^{2+}, Fe^{3+}	d^5	^6S	0
Fe^{2+}	d^6	^5D	-100
Co^{2+}	d^7	^4F	-180
Ni^{2+}	d^8	^3F	-335
Cu^{2+}	d^9	^3D	-852

Çizelge 4.1. Bazı geçiş metal $3d$ iyonları için taban durumlarındaki spin-orbit çiftlenim sabitleri (λ) (Bersuker, I. B., 1996)

Görüldüğü gibi, elektron konfigürasyonunda d^n de $n<5$ için $\lambda>0$, $n>5$ için $\lambda<0$ dır. d^5 te $n=5$ için $L=0$ ve $\lambda=0$ dır. Ağır atomlarda λ, Z ile hızla artarak birkaç bin dalga sayısı (cm^{-1}) değerine ulaşır. Nadir toprak elementleri için bir yaklaşık deneysel formül vardır.

$$\lambda = 200(Z-55)\ \text{cm}^{-1} \qquad (4.17.)$$

Ağır atomlar için spin-orbit çiftlenim yaklaşımı geçersiz olur. Çünkü spin-orbital etkileşimi elektronlar arası itme ile karşılaştırıldığında çok küçük değildir.

4.6. Farklı Ligand İçeren Yüksek-Spin Oktahedral Co(II) Bileşiklerinin Manyetik Özellikleri Üzerine Kovalanslığın Etkisi

İdeal oktahedral koordinasyonda Co(II) iyonunun taban durumu $^4T_{1g}$ dir. Bu terimin manyetik alınganlığı, geleneksel olarak spin-orbit çiftlenimi ve manyetik alan etkileri sıralı bir şekilde dalga fonksiyonlarına pertürbasyonlar uygulanarak hesaplanır. Oda sıcaklığında zayıf alan durumunda manyetik moment değeri yaklaşık 5.2 B.M. civarındadır. Bu değer sıfır Kelvin sıcaklığına yaklaştıkça 3.76 değerine doğru azalır. Genel olarak incelediğimiz bileşiklerde deneysel verilerde ve bizim hesapladığımız değerlerde manyetik momentin indirgenmesine yol açan bir kovalensi parametresinin etkisini göz önüne almadan açıklama yapamayız. Önceki bölümlerde açıkladığımız orbital indirgenme faktörü içinde yer alan A parametresinin, zayıf alan ($A = 3/2$) ve güçlü alan ($A = 1$) durumları için, manyetik moment üzerindeki etkisine baktığımızda manyetik moment değerinde indirgeme olduğu görülür.

Manyetik olarak izole edilmiş oktahedral simetrili mononükleer Co(II) bileşiklerinin χT çarpımının sıcaklığa bağlılığı aşağıda verilen tablolarda ve grafiklerde görülmektedir. Tablodaki değerlerden ve ilgili grafiklerden orbital indirgemenin χT değerinde bir azalmaya neden olduğu görülür. Oktahedral Co(II) bileşikleri için genel olarak bildirilen kristal alan şiddeti A, 1.4-1.5 değerleri arasındadır. Kovalensi çarpan değeri de 1-0.9 civarındadır. Bu kovalensi değeri bazı bivalent Co bileşikleri için uygun değildir.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi alan gücü değiştikçe orbital indirgeme faktörü de değişir. Bu nedenle hem orbital indirgeme hem de alan gücü şiddetinin etkilerini bir arada ele almak gerekir.

Çizelge 4.2' de bazı Co(II) iyonu içeren tek çekirdekli (mononükleer) bileşiklerin formülleri ve bileşiğin içinde yer alan kısaltmaların açıklamaları verilmiştir.

Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.' te, Çizelge 4.2.' de verilen bileşiklerin A, κ, λ ve Δ değerleri verilmiştir. Bu tek çekirdekli Co(II) bileşiklerinde, ligand alan gücü

parametresi A' nın değeri, iki bileşik hariç, sırasıyla Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4.' deki 7 ve 8 nolu bileşikler, 1.42 değerindedir. Bileşiklerin κ kovalensi faktörü 0.68-1 değerleri aralığındadır. Bileşiklerin bazılarının spin-orbit çiftlenim sabiti ise serbest iyon λ_0 değerinden (λ_0=-170 cm^{-1}) daha küçüktür. Her bileşik için eksenel bozulma parametresi Δ' nın, pozitif ve negatif değerleri mevcuttur. Çizelge 4.2' deki bileşikler için yaptığımız teorik manyetik moment hesaplamalarını eksenel bozulma parametresi Δ' nın pozitif ve negatif değerleri için ayrı ayrı hesapladık ve Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4. tablolarında son sütunda gösterdik. Sıcaklığa bağlı deneysel olarak elde edilen μ değerleri ile hesapladığımız değerler arasında büyük sayılacak farklar bulunmamaktadır.

Çizelge 4.5' te yine bazı Co(II) iyonu içeren tek çekirdekli (mononükleer) bileşikler ve formülleri verilmiştir. Çizelge 4.6. da ise, önceki çizelgelerden farklı olarak bazı bileşikler için Δ' nın sadece tek değeri verilmiştir. Çizelge 4.6.' da bileşikler için deneysel olarak elde edilen μ değerleri ile bizim hesapladığımız μ değerleri arasında oldukça yakın sonuçlar olduğu görülmektedir. 17 ve 18 nolu bileşikte hesaplanan μ değeri deneysel değere yakındır. Ancak, 16 ve 20 nolu bileşiklerin μ değerleri arasında farklılıklar vardır. Bu farklılığın muhtemel nedenlerinden biri verilen ligand alan gücü parametrelerinin etkisidir.

Bileşik No' su	Bileşiğin Formülü	Açıklama
1	$CoSO_4.7H_2O$	-
2	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2.6H_2O$	-
3	$KCo\ acac_3$	acac=acetylacetone ($C_5H_8O_2$)
4	$Co(OAc)_2.4H_2O$	OAc=acetate ($CH_3CO_2^-$,$C_2H_3O_2^-$, CH_3COO^-)
5	$Co\ acac_2.2H_2O$	acac=acetylacetone ($C_5H_8O_2$)
6	$CoCl_2.6H_2O$	-
7	$Co\ phen_3(ClO_4)_2$	phen=phenanthroline ($C_{12}H_8N_2$)

Bileşik No' su	Bileşiğin Formülü	Açıklama
8	$Co\ bipy_3(ClO_4)_2$	bipy=bipyridyl ($C_{10}H_8N_2$)
9	$Co\ py_2Cl_2(H_2O)_2$	py=pyridine (C_5H_5N)
10	$Co\ py_2Br_2(H_2O)_2$	py=pyridine (C_5H_5N)
11	$Co\ py_4(NCS)_2$	py=pyridine (C_5H_5N)
12	$Co\ py_4(NCO)_2$	py=pyridine (C_5H_5N)
13	$Co\ o\text{-}phen_6Cl_2$	*o*-phen=o-phenylenediamine ($C_6H_8N_2$)
14	$Co\ sal_2(H_2O)_2$	sal=salicylaldehyde ($C_7H_6O_2$)

Çizelge 4.2. Bazı Co(II) içeren tek çekirdekli (mononükleer) bileşikler ve formülleri (Figgis, B. N ., 1968)

Bileşikler	A	κ	λ (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	$\upsilon = \Delta / \lambda$	Sıcaklık(ºK)*	Deneysel μ (B.M.)	Hesaplanan μ (B.M.)
1	1.42	1.00	-148	670	-4.5	296.0	4.85	5.007
	1.42	0.94	-172	~-1200	~6.8			4.939
2	1.42	1.00	-142	200	-3.2	295.0	4.99	5.167
	1.42	1.00	-162	-810	5.0			5.084
3	1.42	1.00	-170	540	-3.2	288.0	4.99	5.047
	1.42	1.00	-170	~-850	~5.0			5.051
4	1.42	1.00	-142	310	-2.2	294.0	5.06	5.142
	1.42	1.00	-150	-480	3.2			5.155
5	1.42	1.00	-145	550	-3.8	295.0	4.96	5.059
	1.42	0.98	-172	-1040	6.0			5.005
6	1.42	0.95	-172	550	-3.2	293.5	4.92	4.988
	1.42	0.93	-172	-660	3.6			5.016
7	1.35	0.77	-172	500	-2.9	294.5	4.66	4.792
	1.35	0.75	-172	-620	3.6			4.826

Çizelge 4.3. Çizelge 4.2. deki bileşiklerin κ, λ ve Δ değerleri

Bileşikler	A	κ	λ (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	$\upsilon = \Delta / \lambda$	Sıcaklık(ºK)*	Deneysel μ (B.M.)	Hesaplanan μ (B.M.)
8	1.37	0.99	-150	570	-3.8	294.0	4.83	5.037
	1.37	0.96	-172	-1080	6.2			4.977
9	1.42	1.00	-148	340	-2.3	296.0	5.09	5.131
	1.42	1.00	-157	-420	2.7			5.152
10	1.42	0.94	-172	480	-2.8	296.0	4.95	5.002
	1.42	0.91	-172	-530	3.1			5.016
11	1.42	0.97	-172	380	-2.2	294.5	5.01	5.065
	1.42	0.95	-172	-410	2.4			5.071
12	1.42	0.99	-157	470	-3.0	296.0	5.00	5.074
	1.42	0.99	-172	-700	4.5			5.072
13	1.42	0.99	-170	730	-4.3	295.0	4.88	4.967
	1.42	0.92	-172	-960	~5.6			4.959
14	1.42	0.72	-170	710	-4.2	297.5	4.59	4.650
	1.42	0.68	-172	-1030	~6.0			4.683

* Sıcaklık değerleri oda sıcaklığına yakın değerlerde seçilmiştir.

Çizelge 4.4. Çizelge 4.3.' ün devamı

Bileşik No' su	**Bileşiğin Formülü**	**Açıklama**	**Bileşiğin Kapalı Formülü**
15	$[Co(H_2SIP)(Phen)(H_2O)_3]\ .H_2O$	H_2SIP = 5-sulfoisophthalic anion Phen = 1,10-phenanthroline	$C_{20}H_{20}CoN_2O_{11}S$
16	$[Co(PTMMC)_2(py)_3(H_2O)]$.hexane.2THF	PTM = polychlorinated triphenylmethyl	$CoC_{69}H_{47}Cl_{28}N_3O_7$
17	$[Ni(CN)_4Co(Phen)]$	Phen = 1,10-phenanthroline	$C_{16}H_8CoN_6Ni$
18	$[Ni(CN)_4Co(2,2'\text{-bipy})]$	2,2´-bipy = 2,2´-bipyiridine	$C_{14}H_8CoN_6Ni$
19	$[Ni(CN)_4Co(2,2'\text{-bipy})_2]$	2,2´-bipy = 2,2´-bipyiridine	$C_{24}H_{16}CoN_8Ni$
20	$Co[HO_2C(CH_2)_3NH(CH_2PO_3H)_2]_2$	-	$C_{12}H_{28}CoN_2O_{16}P_4$

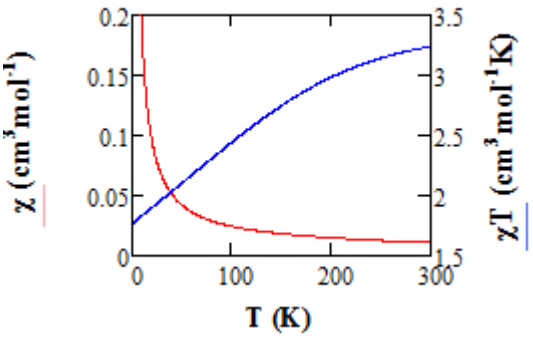
Çizelge 4.5 Bazı Co(II) içeren tek çekirdekli (mononükleer) bileşikler ve formülleri

Bileşikler	A	κ	λ (cm^{-1})	Δ (cm^{-1})	$\upsilon = \Delta / \lambda$	Deneysel χT ($cm^3mol^{-1}K$)	Deneysel μ (B.M)	Hesaplanan μ (B.M)	Referanslar
15	1.33	0.96	-102.30	252.2	-2.47	3.04	4.930	5.074	Cao, T., 2010
16	1.5	0.93	-129.98	201.57	-1.55	3.88	5.570	5.073	Maspoch, D., 2007
17	-	1	-172	671	-3.90	3.16	5.027	5.006	Rodriguez, A., 2005
	-	0.88	-153	-404	2.64			5.021	Rodriguez, A., 2005
18	-	1	-140	486	-3.47	3.24	5.090	5.086	Rodriguez, A., 2005
	-	0.86	-153	-558	3.65			4.980	Rodriguez, A., 2005
19	-	1	-165	743	-4.50	2.99	4.890	4.978	Rodriguez, A., 2005
	-	0.88	-165	-668	4.05			4.977	Rodriguez, A., 2005
20	1.5	0.7	-120	~0	~0	3.36	5.23	4.745	Yang, B. P., 2008

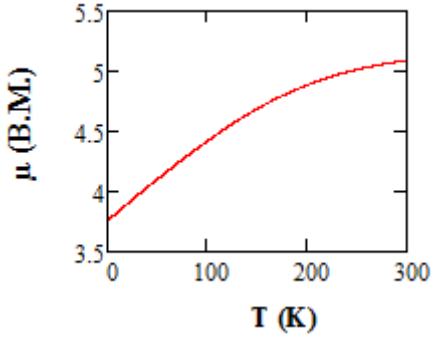
Çizelge 4.6. Çizelge 4.5. deki bileşiklerin κ, λ ve Δ değerleri

4.6.1 Tek Çekirdekli (Mononükleer) Co(II) Bileşikleri İçin Manyetik Moment ve Manyetik Alınganlık Grafikleri

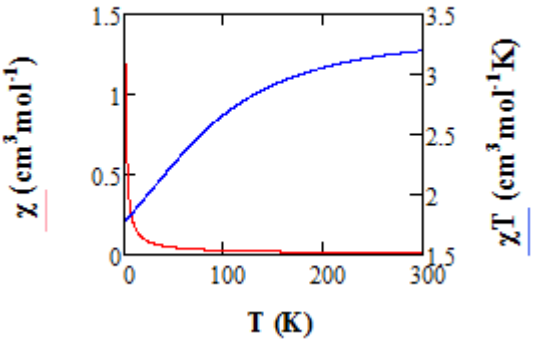
a) κ=1 olanlar için



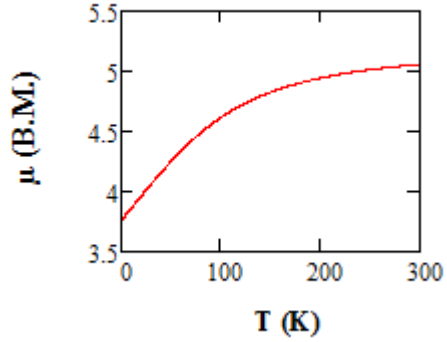
Şekil 4.4. 2 nolu bileşiğin κ=1, λ=-162 cm^{-1} ve Δ=-810 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



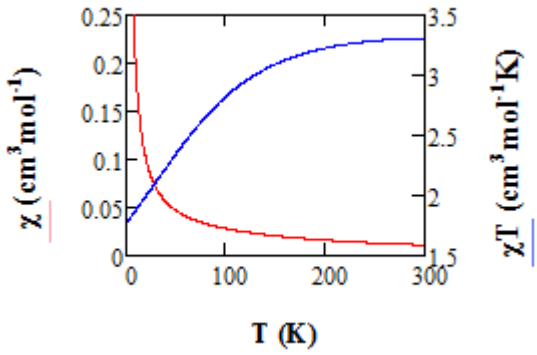
Şekil 4.5. 2 nolu bileşiğin κ=1, λ=-162 cm^{-1} ve Δ=-810 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



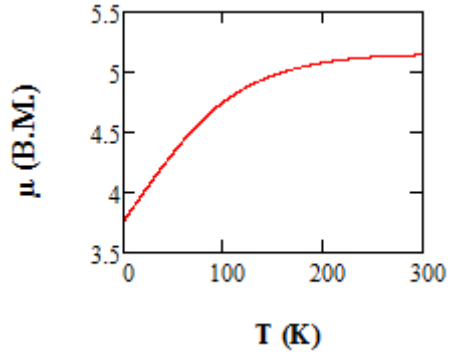
Şekil 4.6. 3 nolu bileşiğin κ=1, λ=-170 cm^{-1} ve Δ=540 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



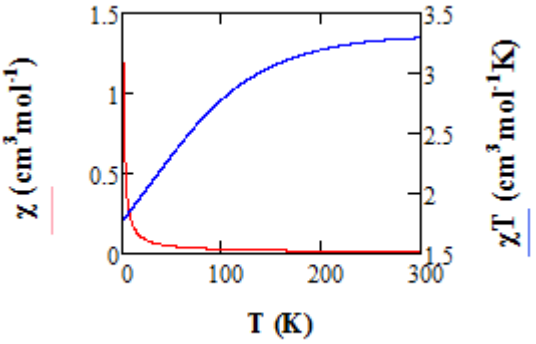
Şekil 4.7. 3 nolu bileşiğin κ=1, λ=-170 cm^{-1} ve Δ=540 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



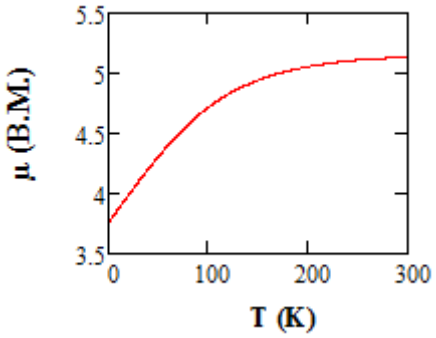
Şekil 4.8. 4 nolu bileşiğin κ=1, λ=-142 cm^{-1} ve Δ=310 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



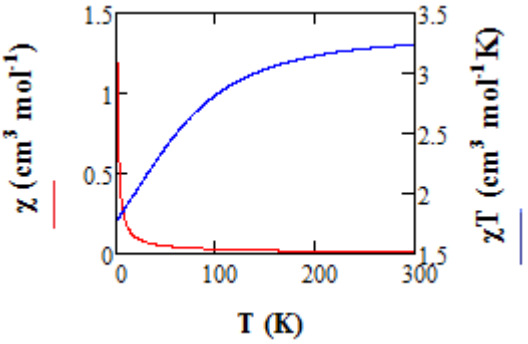
Şekil 4.9. 4 nolu bileşiğin κ=1, λ=-142 cm^{-1} ve Δ=310 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



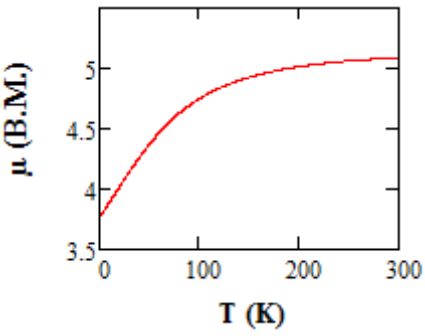
Şekil 4.10. 9 nolu bileşiğin κ=1, λ=-148 cm^{-1} ve Δ=340 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



Şekil 4.11. 9 nolu bileşiğin κ=1, λ=-148 cm^{-1} ve Δ=340 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği

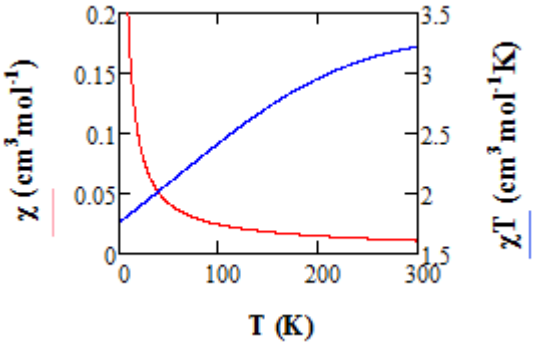


Şekil 4.12. 18 nolu bileşiğin κ=1, λ=-140 cm^{-1} ve Δ=486 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği

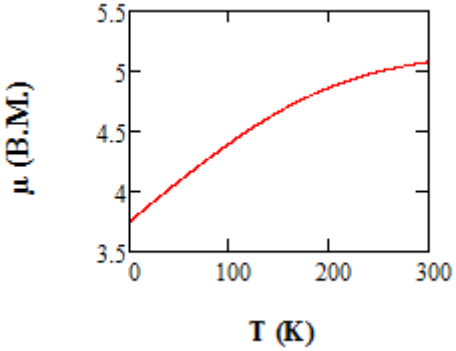


Şekil 4.13. 18 nolu bileşiğin κ=1, λ=-140 cm^{-1} ve Δ=486 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği

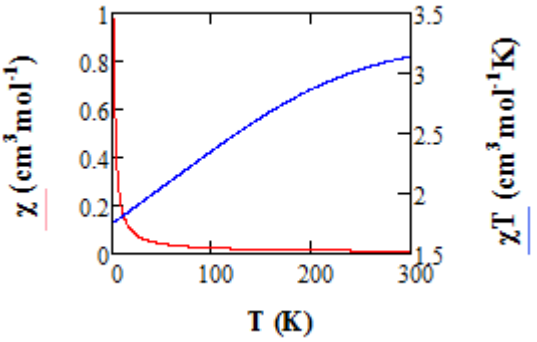
b) κ=0.9-0.99 arasında olanlar



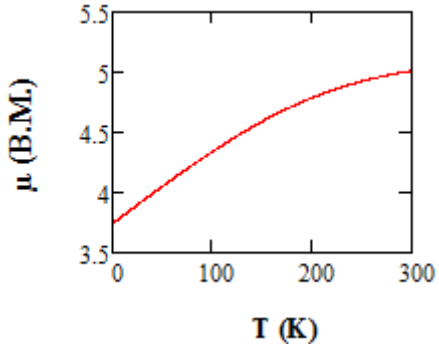
Şekil 4.14. 12 nolu bileşiğin κ=0.99, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-700 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



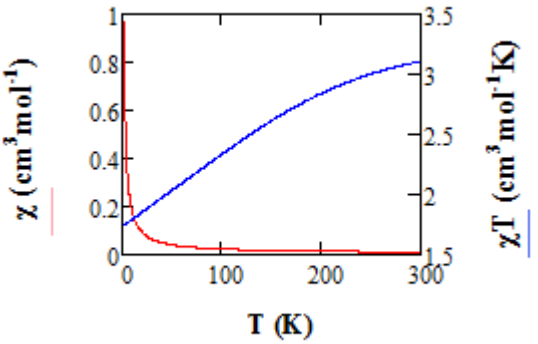
Şekil 4.15. 12 nolu bileşiğin κ=0.99, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-700 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



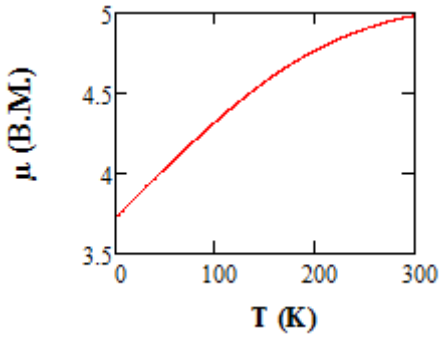
Şekil 4.16. 5 nolu bileşiğin κ=0.98, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1040 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



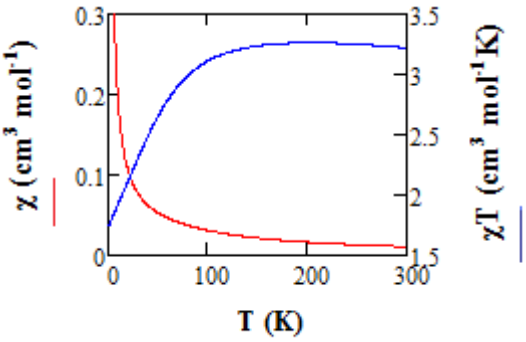
Şekil 4.17. 5 nolu bileşiğin κ= 0.98, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1040 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



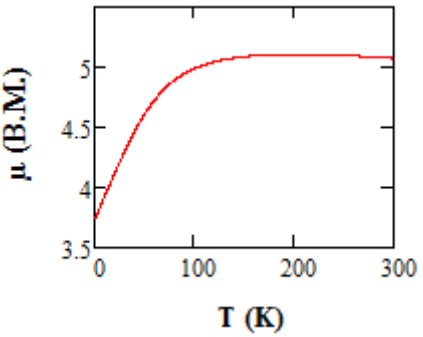
Şekil 4.18. 8 nolu bileşik için κ=0.96, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1080 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



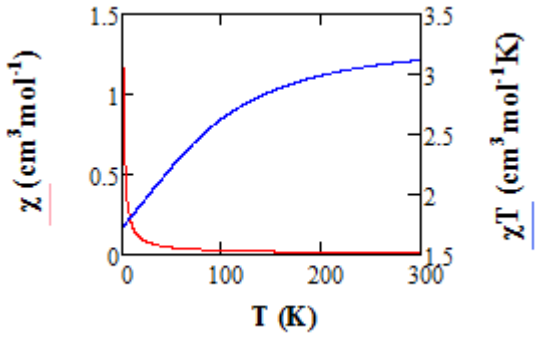
Şekil 4.19. 8 nolu bileşik için κ= 0.96, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-1080 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



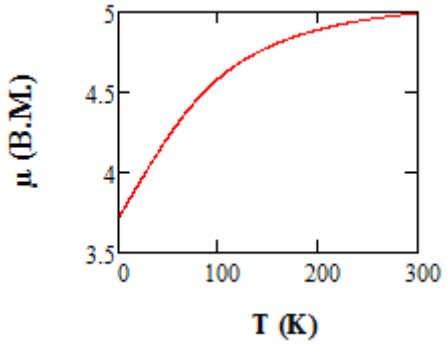
Şekil 4.20. 15 nolu bileşiğin κ =0.96, λ =-102.30 cm^{-1} ve Δ =252.2 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



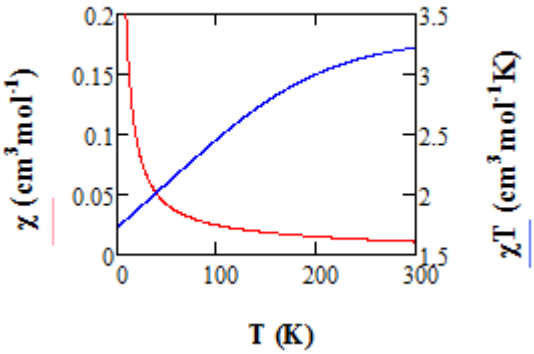
Şekil 4.21. 15 nolu bileşik için κ =0.96, λ =-102.30 cm^{-1} ve Δ =252.2 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



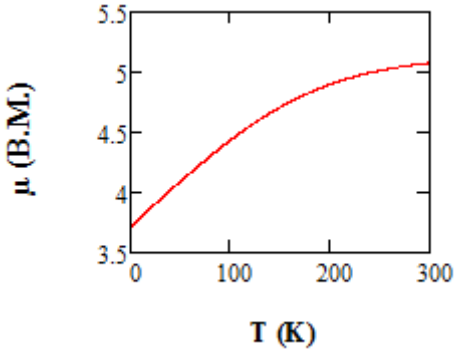
Şekil 4.22. 6 nolu bileşiğin κ =0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =550 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



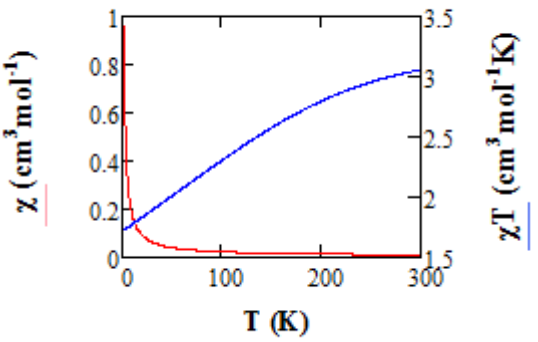
Şekil 4.23. 6 nolu bileşiğin κ = 0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =550 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



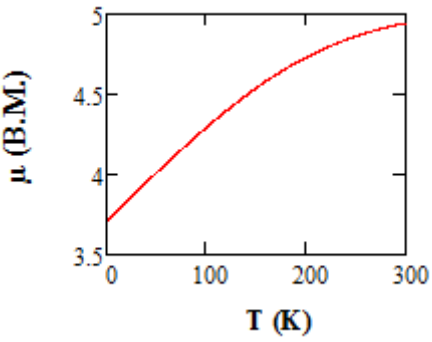
Şekil 4.24. 11 nolu bileşiğin κ =0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-410 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



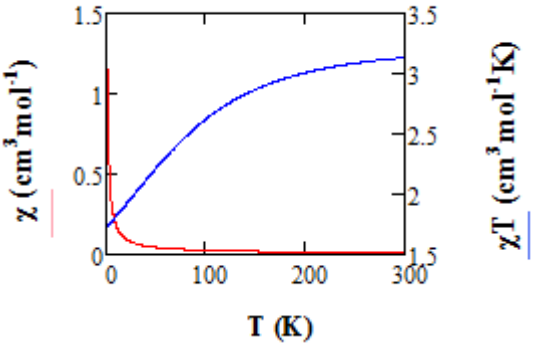
Şekil 4.25. 11 nolu bileşiğin κ =0.95, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-410 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



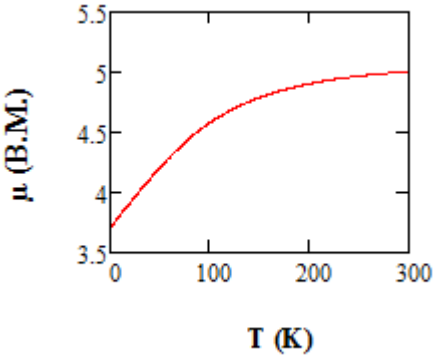
Şekil 4.26. 1 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-1200 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



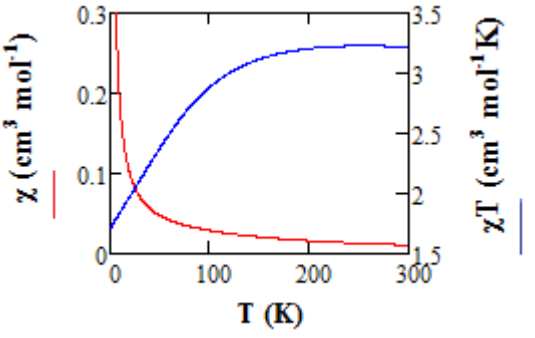
Şekil 4.27. 1 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =-1200 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



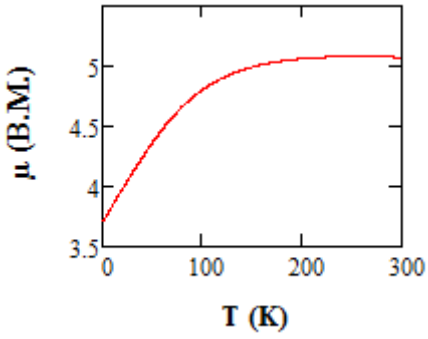
Şekil 4.28. 10 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =480 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



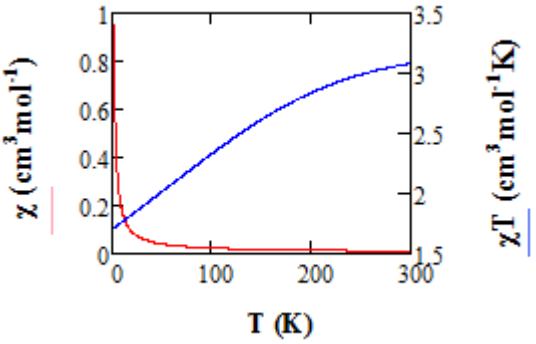
Şekil 4.29. 10 nolu bileşiğin κ =0.94, λ =-172 cm^{-1} ve Δ =480 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



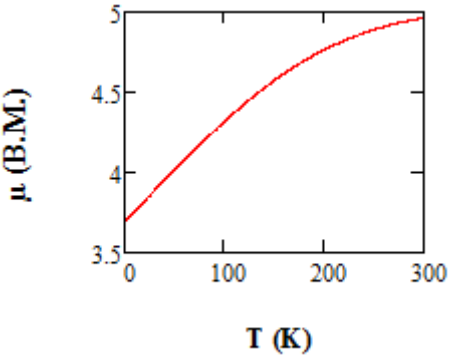
Şekil 4.30. 16 nolu bileşiğin κ =0.93, λ =-129.98 cm^{-1} ve Δ =201.57 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



Şekil 4.31. 16 nolu bileşiğin κ =0.93, λ =-129.98 cm^{-1} ve Δ =201.57 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği

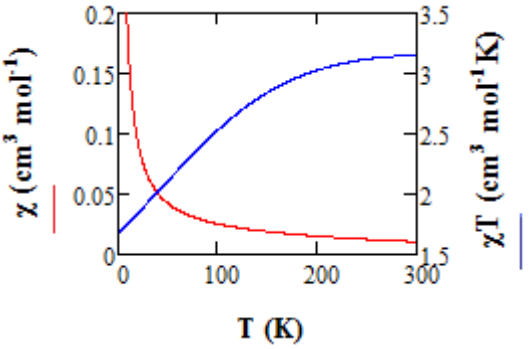


Şekil 4.32. 13 nolu bileşiğin κ=0.92, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-960 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği

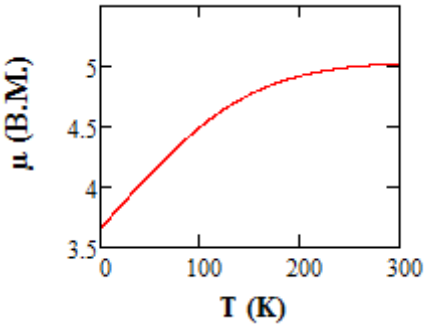


Şekil 4.33. 13 nolu bileşiğin κ=0.92, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=-960 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği

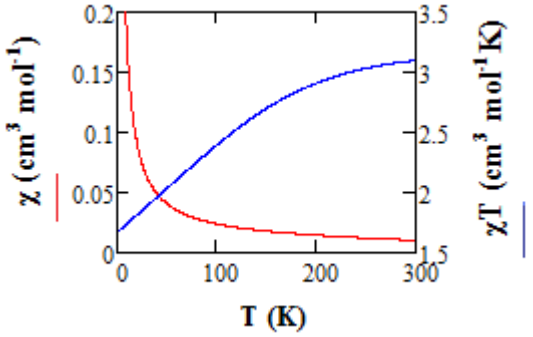
c) $\kappa < 0.9$ olanlar



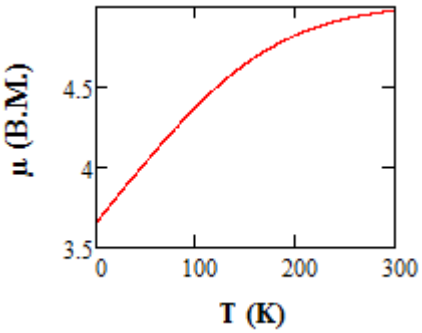
Şekil 4.34. 17 nolu bileşiğin κ=0.88, λ=-153 cm^{-1} ve Δ=-404 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



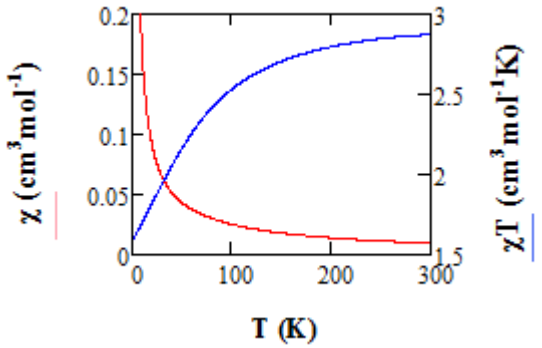
Şekil 4.35. 17 nolu bileşiğin κ=0.88, λ =-153 cm^{-1} ve Δ =-404 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



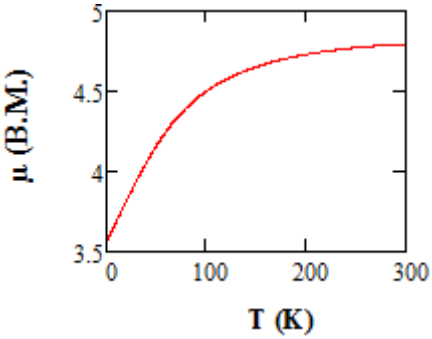
Şekil 4.36. 19 nolu bileşiğin κ=0.88, λ=-165 cm^{-1} ve Δ=-668 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



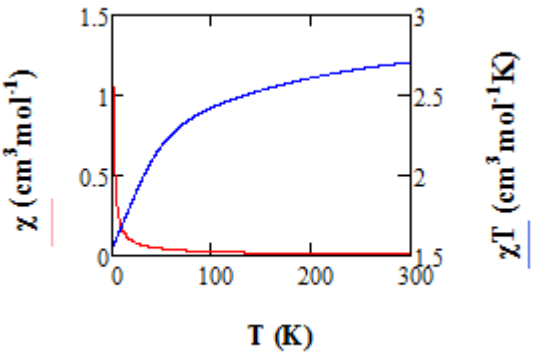
Şekil 4.37. 19 nolu bileşiğin κ =0.88, λ=-165 cm^{-1} ve Δ=-668 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



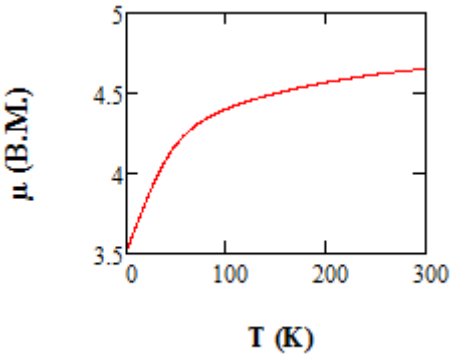
Şekil 4.38. 7 nolu bileşiğin κ=0.77, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=500 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



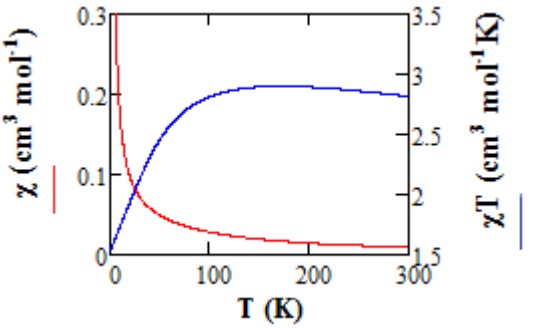
Şekil 4.39. 7 nolu bileşiğin κ = 0.77, λ=-172 cm^{-1} ve Δ=500 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği



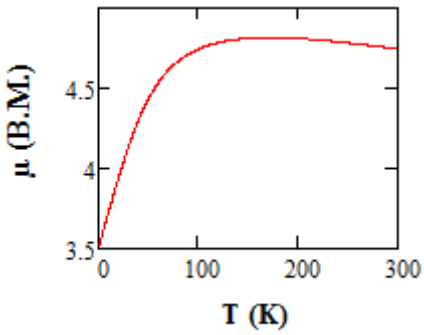
Şekil 4.40. 14 nolu bileşiğin κ=0.72, λ=-170 cm^{-1} ve Δ=710 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



Şekil 4.41. 14 nolu bileşiğin κ=0.72, λ=-170 cm^{-1} ve Δ=710 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği

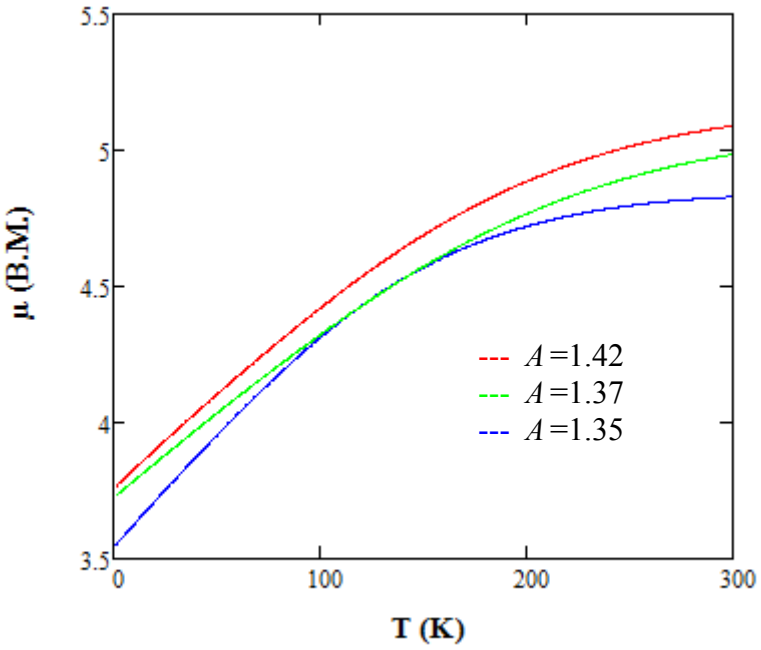


Şekil 4.42. 20 nolu bileşiğin κ=0.7, λ=-120 cm^{-1} ve Δ=~0 cm^{-1} durumu için χ ve χT' nin sıcaklığa bağlı grafiği



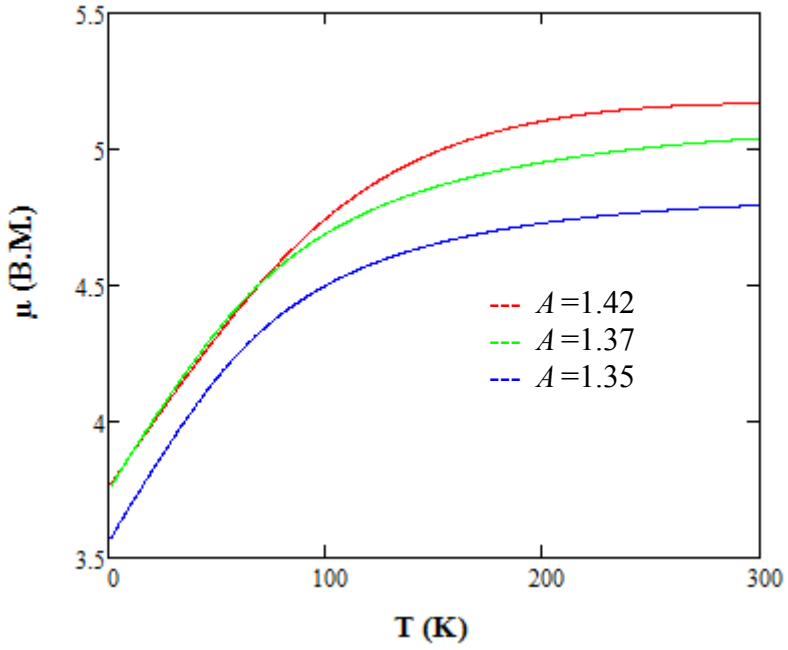
Şekil 4.43. 20 nolu bileşiğin κ=0.7, λ=-120 cm^{-1} ve Δ=~0 cm^{-1} durumu için manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği

Şimdi de orbital indirgenme parametresi, eksenel bozulma parametresi ve spin-orbit çiftlenim sabiti değerleri ile incelenen bileşikler içinde bazı tek çekirdekli Co(II) bileşiklerinin sıcaklığa bağlı manyetik alınganlık ve manyetik moment değerlerini birlikte karşılaştıralım.



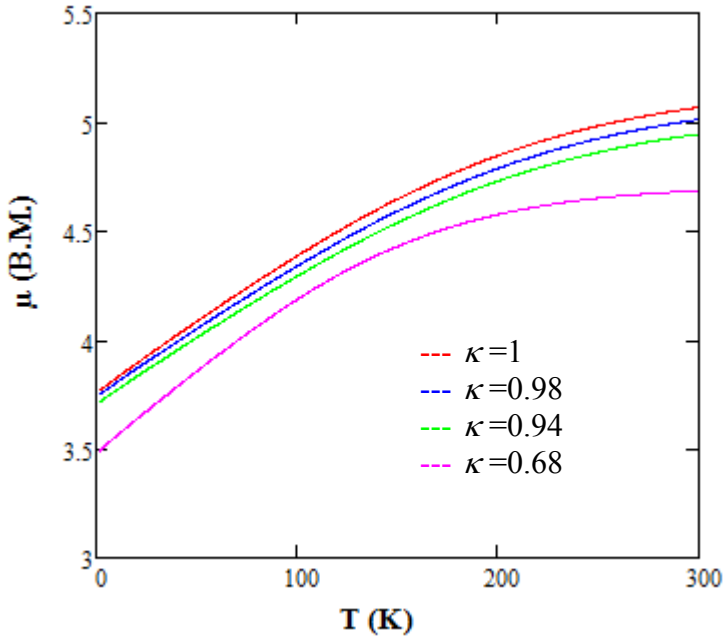
Şekil 4.44. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin farklı A değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif olduğu durumlarda manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 2 nolu bileşiğin Δ=-810 cm^{-1}, λ=-162 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu, (---) çizgi 8 nolu bileşiğin Δ=-1080 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.96 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 7 nolu bileşiğin Δ=-620 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.75 olduğu durumu göstermektedir.

Şekil 4.44.' te manyetik moment-sıcaklık grafiğinde üç farklı bileşik için A ' nın değeri azaldıkça manyetik moment değeri de azalmaktadır.



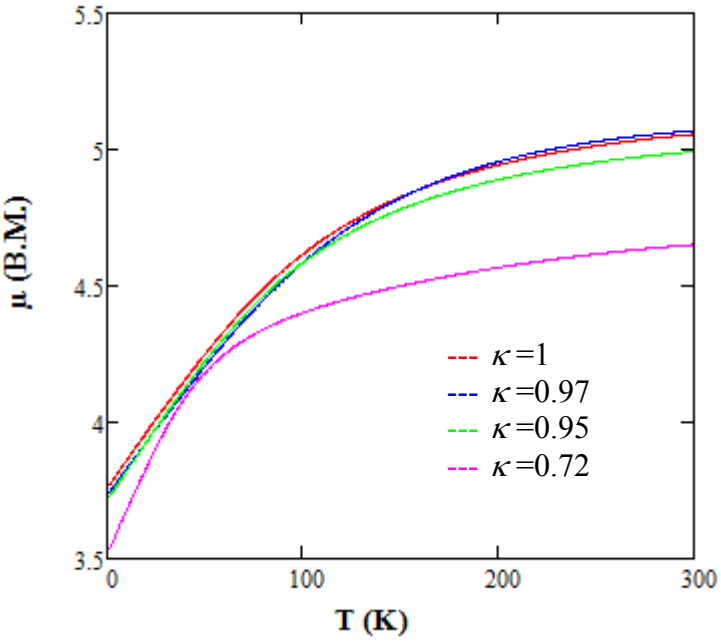
Şekil 4.45. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin farklı A değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif olduğu durumlarda manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 2 nolu bileşiğin Δ=200 cm^{-1}, λ=-142 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu, (---) çizgi 8 nolu bileşiğin Δ=570 cm^{-1}, λ=-150 cm^{-1} ve κ=0.99 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 7 nolu bileşiğin Δ=500 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.77 olduğu durumu göstermektedir.

Şekil 4.45.' de görüldüğü gibi farklı üç bileşik için çizilen manyetik moment-sıcaklık grafiğinde, A' nın değeri azaldıkça manyetik moment değeri de azalmaktadır. Bunun nedeni ligand alanın güçlü olması ve enerji aralıklarının artarak uyarılmış durumların doldurulamamasıdır.



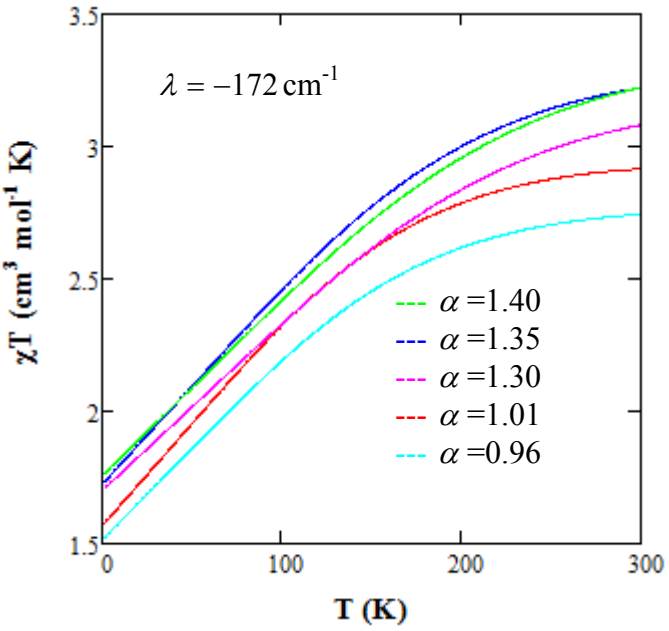
Şekil 4.46. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin A=1.42 olduğu durumlarda ve λ' nın da -172 cm^{-1} dolaylarındaki farklı κ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 3 nolu bileşiğin Δ=-850 cm^{-1}, λ=-170 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu, (---) çizgi 5 nolu bileşiğin Δ=-1040 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.98 olduğu durumu, (---) çizgi 1 nolu bileşiğin Δ=-1200 cm^{-1}, λ= -172 cm^{-1} ve κ=0.94 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 14 nolu bileşiğin Δ=-1030 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.68 olduğu durumu göstermektedir.

Şekil 4.46' da yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin A=1.42 olduğu durumlarda ve λ' nın da -172 cm^{-1} dolaylarındaki farklı κ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği görülmektedir. Burada κ değerleri azaldıkça manyetik moment değerinin de azaldığı görülmektedir. Bu durum muhtemelen metal-ligand kovalent bağ karakteri nedeniyledir.



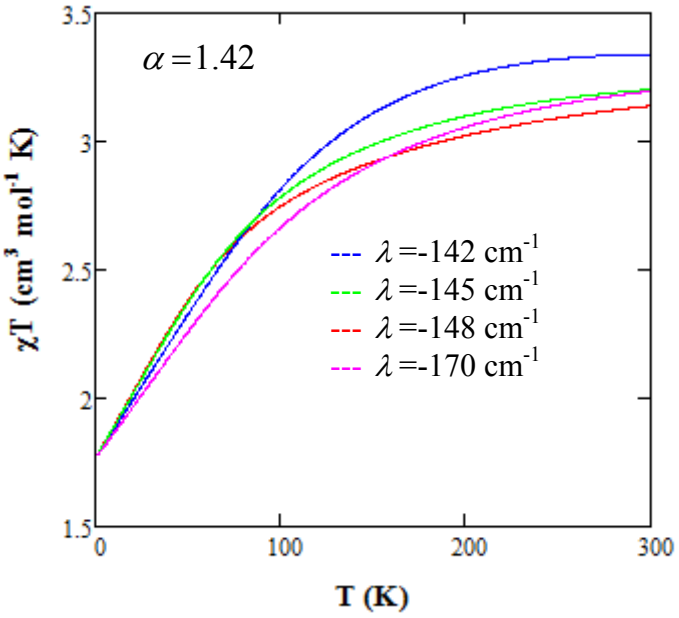
Şekil 4.47. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerin A=1.42 olduğu durumlarda ve λ' nın da -172 cm^{-1} dolaylarındaki farklı κ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 3 nolu bileşiğin Δ=540 cm^{-1}, λ=-170 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu, (---) çizgi 11 nolu bileşiğin Δ=380 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.97 olduğu durumu, (---) çizgi 6 nolu bileşiğin Δ=550 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.95 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 14 nolu bileşiğin Δ=710 cm^{-1}, λ=-170 cm^{-1} ve κ=0.72 olduğu durumu göstermektedir.

Şekil 4.47.' de bir önceki grafikteki gibi A ve λ büyüklükleri aynı değerde ancak eksenel bozulma parametresi negatif olan bileşiklerin farklı κ değerleri için manyetik moment grafikleri verilmiştir. Burada yine κ değerleri azaldıkça manyetik moment değerinin de azaldığı görülmektedir. Eksenel bozulma parametresinin işaretinin değişimi manyetik moment davranışını etkilememiştir.



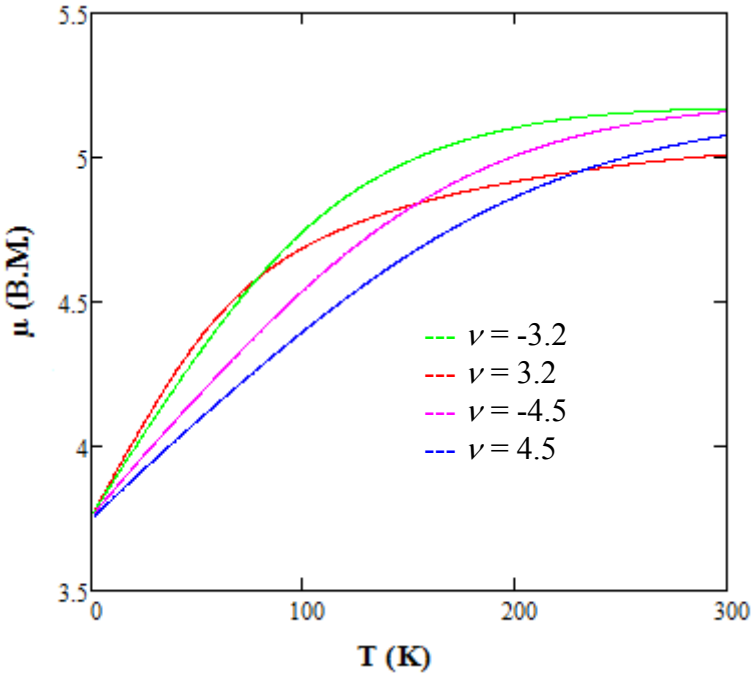
Şekil 4.48. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerde aynı spin-orbit çiftleniminde (λ =-172 cm^{-1}) farklı $\alpha = \kappa A$ değerleri için eksenel bozulma (Δ)' nın negatif değerler alması durumlarında χT ' nin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 2 nolu bileşiğin Δ=-700 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1}, κ=0.99 ve A=1.42 olduğu durumu, (---) çizgi 11 nolu bileşiğin Δ=-410 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1}, κ=0.95 ve A=1.42 olduğu durumu, (---) çizgi 13 nolu bileşiğin Δ=-960 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1}, κ=0.92 ve A=1.42 olduğu durumu, (---) çizgi 7 nolu bileşiğin Δ=-620 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1}, κ=0.75 ve A=1.35 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 14 nolu bileşiğin Δ=-1030 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1}, κ=0.68 ve A=1.42 olduğu durumu göstermektedir.

Bu grafikte değişken parametre olarak $\alpha = \kappa A$ parametresini alınmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi $\lambda = -172\,cm^{-1}$ değeri için, orbital indirgenme parametresi azaldıkça χT değeri de azalmaktadır. A değeri son bileşik hariç aynıdır ve α parametresinin değerini değiştiren κ değeridir.



Şekil 4.49. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerde aynı A=1.42 değerinde farklı spin-orbit çiftlenimi (λ) için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif değerler alması durumlarında χT ' nin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 5 nolu bileşiğin Δ=550 cm^{-1}, λ=-145 cm^{-1}, κ=1 ve A=1.42 olduğu durumu, (---) çizgi 2 nolu bileşiğin Δ=200 cm^{-1}, λ=-142 cm^{-1}, κ=1 ve A=1.42 olduğu durumu, (---) çizgi 3 nolu bileşiğin Δ=540 cm^{-1}, λ=-170 cm^{-1}, κ=1 ve A=1.42 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 1 nolu bileşiğin Δ=670 cm^{-1}, λ=-148 cm^{-1}, κ=1 ve A=1.42 olduğu durumu göstermektedir.

Şekil 4.49.' te α=1.42 değerinde, farklı spin-orbit çiftlenim değerleri durumunda χT değerlerinin sıcaklığın ara değerlerinde nasıl değiştiği görülmektedir. λ ' nın düşük ve yüksek sıcaklık bölgesinde χT ' nin değerleri üzerinde etkisinin olmadığı literatürde de yer almaktadır (Lloret, F., 2008). Ara sıcaklık bölgesinde ise bunun tam tersi olarak λ ' ya güçlü şekilde bağlıdır. Bunun nedeni ikinci mertebe Zeeman etkileşmesinin neden olduğu taban ve uyarılmış durumlar arasındaki karışımdır. Grafikteki eğrilerden bu duruma uyanlar λ=-145 cm^{-1} ve λ=-170 cm^{-1} değerine sahip olanlardır. Geriye kalan eğriler bu durumdan farklıdır.



Şekil 4.50. Yüksek-spin Co(II) tek çekirdekli bileşiklerde aynı A=1.42 değerinde ve κ' nın da 1 dolaylarındaki farklı spin-orbit çiftlenimi (λ) için eksenel bozulma (Δ)' nın pozitif ve negatif değerler alması durumlarında manyetik momentin sıcaklığa bağlı grafiği. Grafikte; (---) çizgi 2 nolu bileşiğin Δ=200 cm^{-1}, λ=-142 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu, (---) çizgi 11 nolu bileşiğin Δ=-700 cm^{-1}, λ=-172 cm^{-1} ve κ=0.99 olduğu durumu, (---) çizgi 4 nolu bileşiğin Δ=-480 cm^{-1}, λ=-150 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu ve (---) çizgi ise 1 nolu bileşiğin Δ=670 cm^{-1}, λ=-148 cm^{-1} ve κ=1 olduğu durumu göstermektedir.

Şekil 4.50' de ise Şekil 4.49.' a benzer bir durum vardır . Burada negatif ν değerli eğrilerde düşük ve yüksek sıcaklık bölgesinde aynı değere sahiptir. Buna neden olan olasılık, eksenel bozulma parametresinin pozitif olmasıdır. Bu durumda taban durum $^4A_{2g}$ dir.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yüksek-spin oktahedral Co(II) bileşiklerinin manyetik özellikleri üzerine yapılan çalışmalar, biyokimyasal süreçten tekli moleküler magnet yapımı gibi teknolojik süreçte de yer alması nedeniyle halen yoğun şekilde sürmektedir. Bu tezde özellikle oktahedral çevrede Co(II) bileşiklerini ele almamızın nedeni, bileşikte manyetik momente spin manyetik momentin yanında orbital manyetik moment katkısının olmasıdır. Orbital açısal momentumun kısıtlanmamış olması bu tip bileşiklerin manyetik özelliklerinin incelenmesini ilginç kılmaktadır.

Bu tez çalışmasında bazı yüksek-spin oktahedral Co(II) bileşiklerinin manyetik özelliklerinin, manyetik etkileşme modelinde yer alan kovalensi çarpanı, spin-orbit çiftlenim sabiti, alan gücü sabiti ve eksenel bozulma sabiti gibi parametrelere nasıl bağlı olduğunu inceledik. Literatürden bulduğumuz bileşiklerin söz konusu parametrelerin değerlerini kullanarak teorik olarak bileşiklerin manyetik alınganlık ve manyetik moment değerlerini hesapladık. Bulduğumuz sonuçları deneysel değerlerle karşılaştırdık. Manyetik moment değerlerindeki indirgenmenin metal-ligand bağının karakterini belirleyen kovalensi çarpanın etkisinden kaynaklandığını bulduğumuz sonuçlarla da gösterdik.

İncelediğimiz bileşikler için çizdiğimiz χT ' nin sıcaklığa bağlı değişim grafiklerinden orbital indirgeme çarpanı azaldıkça χT değerinin de azaldığı açık şekilde görülmektedir. Bulduğumuz sonuçlar deneysel sonuçlara oldukça yakındır. Bazı bileşikler için hesaplanan değerler ile deneysel değerler arasında uyumsuzluk bulunmaktadır.

DFT ile yapılan analizlerin özellikle Co(II) için çok çekirdekli (polynuclear) bileşiklerde çok doğru sonuçlar vermediği gözlemlenmiştir. Bunu nedeni de mehtemelen merkezler arası ferromanyetik veya antiferromanyetik etkilerin etkileşmeye katkılarından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak yüksek-spin oktahedral Co(II) bileşiklerinin manyetik özellikleri çok küçük yapısal değişikliklere oldukça bağlıdır. Daha ileri çalışmalarda mononükleer bileşikler yanında dinükleer yapılı bileşiklerde manyetik moment ve manyetik alınganlık üzerine parametrelerin etkisi incelenebilir. Ancak burada durum mononükleerde olandan daha karışıktır. Çünkü orbital açısal momentumun kısıtlanması sadece mononükleerdeki durumlara bağlı değil aynı zamanda buna ferromanyetik veya antiferromanyetik etkileşmelerinde katkısı olabileceğidir. Bu nedenle dinükleer bileşikler için daha ayrıntılı hesaplamalar yapmak gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Akan, A. T., 2010. *Dinükleer Cu(II) Bileşiklerde Açıya Bağlı Değiş-Tokuş Çiftlenim Sabiti (J)' nin Tayini: Ligand Alanın J üzerine Etkisi*, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Edirne.

Ballhausen, C., J., 1962. *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill. New York.

Bayri, A., and Aytekin, Ö., 2008. *High Probability of Large Orbital Angular Momentum Contribution to The Magnetic Moment of Cobalt(II) Ion in Newly Reported Macrocyclic Complex Containing Amide, Imine and Secondary Amine Functions*, Reviews in Inorganic Chemistry, 28; 3, 203-216.

Bayri, A., Bahadır, A. R., Avcu, F. M., and Aytekin, Ö., 2005. *Surprising Magnetic Behavior of Cobalt(II)Ion in Recently Prepared Macrocycle Complexes. Distortion Versus Intermolecular Antiferromagnetic Exchange Interactions*, Transition Metal Chemistry, 30, 987-991.

Bersuker, I. B., 1996. *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons, Inc, Canada.

Becke, A. D., 1988. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A, 38, 3098-3100.

Bethe, H., 1929. *Splitting of Terms in Crystals,* Ann. Phys., 3, 133-206.

Born, M., and Oppenheimer, J. R., 1927. "*Zur Quantentheorie der Molekeln*", Ann. Phys., 84, 457-484.

Brader, M. L., Kaarsholm, N. C., Harnung, S. E., and Dunn, M. F., 1997. *Ligand Perturbation Effects on a Pseudotetrahedral Co(II)(His)$_3$-Ligand Site***,** J. Biol. Chem., 272; 2, 1088-1094.

Cao, T. T., Ma, Y., Zhou, N., Wang, C., Liao, D. Z., and Yan, S. P., 2010. *Structure, Spectroscopic, and Magnetic Properties of a New Cobalt(II) Complex with 5-sulfoisophthalic anion*, Journal of Coordination Chemistry, 63; 6, 988–995.

Coleman, J. E., and Coleman, R. V., 1972. *Magnetic Circular Dichroism of Co(II) Carbonic Anhydrase*, J. Biol. Chem. 247; 15, 4718-4728.

Ceperley, D. M., and Alder, B. J., 1980. *Ground state of the electron gas by a stochastic method*, Phys. Rev. Lett., 45, 566-569.

Erkişi, A., 2007. *Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi İle İncelenmesi*, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 90s, Ankara.

Figgis, B. N., 1966. *Introduction to Ligand Fields*, John Wiley & Sons, Inc, Interscience Publishers.

Figgis, B. N., Gerloch, M., Lewis, J., Mabbs, F. E., and Webb, G. A., 1968. *The Magnetic Behaviour of Cubic-field $^4T_{1g}$ Terms in Lower Symmetry*, J. Chem. Soc. (A), 2086.

Figgis, B. N., and Hitchman, M. A., 2000. *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VHC, Canada.

Fock, V., 1930. *Naherungsmethode zur Losung des quanten-mechanischen Mehrkörperprobleme*, Z. Phys., 61, 126-148.

Galloway, K. W., Whyte, A. M., Wernsdorfer, W., Sanches-Benitez, J., Kamenev, K. V., Parkin, A., Peacock, R. D., and Murrie, M., 2008. *Cobalt(II) Citrate Cubane Single-Molecule Magnet*, Inorganic Chemistry, 47, 7438.

Gürünlü, H., 2005. *Kübik GaN (001) Yüzeyinin Elektronik Yapısı,* A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 73s, Ankara.

Hartree, D. R., 1928. *The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field: parts I, II, III*, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24; 89, 111, 426.

Hohenberg, P., and Kohn, W., 1964. *Inhomogeneous Electron Gas,* Physical Review, 136; B864-B871.

Işık, F., 2003. *$CuCl_3$ ve $CuBr_3$ Ailesinin Farklı Tür Değiş-Tokuş Etkileşmeleri*, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 120s, Edirne.

Kahn, O., 1993. *Molecular Magnetism*, Wiley-VHC, Canada.

Koch, W., and Holthausen, M. C., 2001. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VHC, Marburg.

Kohn, W., and Sham, L. J., 1965. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review, 140; A1133-A1138.

Kumagai, H., Oka, Y., Kawata, S., Ohba, M., Inoue, K., Kurmoo, M., and Okawa, H., 2003. *Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Hexanuclear Cobalt(II) Complex Comprised of Octahedral and Tetrahedral Cobalt Ions*, Polyhedron, 22, 1917-1920.

Lloret, F., Julve, M., Cano, J., Ruiz-Garcia, R., and Pardo, E., 2008. *Magnetic Properties of Six-Coordinated High-Spin Cobalt(II) Complexes: Theoretical Background and Its Application*, Inorganic Chimica Acta, 361; 3432-3445.

Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G., 1988. *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev. B, 37, 785-789.

Mabbs, F. E., and Machin, D. J., 1973. *Magnetism and Transition Metal Complexes*, London Chapman and Hall, New York.

Maspoch, D., Domingo, N., Molina, D. R., Wurst, K., Hernandez, J. M., Lloret, F., Tejada, J., Rovira, C., and Veciana, J., 2007. *First-Row Transition-Metal Complexes Based on a Carboxylate Polychlorotriphenylmethyl Radical: Trends in Metal-Radical Exchange Interactions*, Inorganic Chemistry, 46; 5, 1627-1633.

Mishra, V., Lloret, F., and Mukherjee, R., 2006. *Coordination Versatility of 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: Co(II) and Ni(II) Complexes*, Inorganica Chimica Acta, 359; 4053-4062.

Murrie, M., Teat, S. J., Stæckli-Evans, H., and Güdel, H. U., 2003. *Synthesis and Characterization of a Cobalt(II) Single-Molecule Magnet*, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 4653-4656.

Ostrovsky, S., Tomkowicz, Z., and Haase, W., 2009. *High-spin Co(II) in Monomeric and Exchange Coupled Oligomeric Structures: Magnetic and Magnetic Circular Dichroism Investigations,* Coordination Chemistry Reviews, 253, 2363–2375.

Parr, R. G., Yang, W., 1989. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.

Penney, W., 1933. *Crystalline Fields of Pr, Nd and Yb from Paramagnetic Susceptibilities*, Phys. Rev., 43, 485-490.

Penney, W., and Schlapp, R., 1932. *The Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths, Especially Pr and Nd*, Phys. Rev., 41, 194-207.

Perdew, J. P., 1986. *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, ***Phys. Rev. B***, 33, 8822-8824.

Perdew, J. P., and Wang, Y., 1992. *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B, 45, 13244-13249.

Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzenhof M., 1996. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett., 77, 3865-3868.

Rodriguez, A., Sakiyama, H., Masciocchi, N., Galli, S., Galvez, N., Lloret, F., and Colacio E., 2005. *Hexacyanocobaltate(III) Anions as Precursors of Co(II)-Ni(II) Cyano-Bridged Multidimensional Assemblies: Hydrothermal Syntheses, Crystal and Powder X-ray Structures, and Magnetic Properties,* , Inorganic Chemistry, 44; 23, 8399-8406.

Schlapp, R., and Penney, W., 1932. *Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. II. The Iron Group, Especially Ni, Cr and Co*, Phys. Rev., 42, 666-686.

Soyalp, F., 2006. *Yoğunluk Fonksiyon Teorisi İle Bazı Bileşiklerin Elektronik Yapılarının ve Titreşim Özelliklerinin Torik Olarak İncelenmesi*, G.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 72s, Ankara.

Şahin, F., 2007. *DFT (Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi)' nin Çok Parçacık Boson Ssistemlerine Bir Uygulaması*, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Konya.

Şimşek, Ş., 2008. *$AgNbO_3$ ve $AgTaO_3$ Kristallerinin Elektronik Band Yapısı ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 61s, Adana.

Tunalı, N. K., and Özkar, S., 1993. *Anorganik Kimya*, Ankara.

Vleck, J. H. V., 1935. *The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence*, J. Chem. Phys., 3, 803.

Werth, M. T., Tang, S. F., Formicka, G., Zeppezauer, M., and Johnson, M. K., 1995. *Magnetic Circular Dichroism and Electron Paramagnetic Resonance Studies of Cobalt-Substituted Horse Liver Alcohol Dehydrogenase*, Inorg. Chem., 34, 218-228.

Yang, B. P., Prosvirin, A. V., Guo, Y. Q., and Mao, J. G., 2008. *$Co[HO_2C(CH_2)_3NH(CH_2PO_3H)_2]_2$: A New Canted Antiferromagnet*, Inorganic Chemistry, 47; 5, 1453-1459.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Florya Şenlikköy İlköğretim Okulu'nda (İstanbul), lise öğrenimimi Florya Tevfik Ercan Lisesi (Y.D.A.)'nde (İstanbul) tamamladım. 2003 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans öğrenimime başladım ve 2008 yılında mezun oldum.

2008 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimime başladım.