

DİNÜKLEER CU(II) BİLEŞİKLERDE
AÇIYA BAĞLI DEĞİŞ-TOKUŞ ÇİFTLENİM SABİTİ
(J)'NİN TAYİNİ: LİGAND ALANIN J ÜZERİNE ETKİSİ

Ahmet Tufan AKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd.Doç.Dr. Fikret İŞİK
EDİRNE 2010

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİNÜKLEER CU(II) BİLEŞİKLERDE

AÇIYA BAĞLI DEĞİŞ-TOKUŞ ÇİFTLENİM SABİTİ (J)' NİN TAYİNİ:

LİGAND ALANIN J ÜZERİNE ETKİSİ

Ahmet Tufan AKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Yrd.Doç.Dr. Fikret İŞİK

EDİRNE 2010

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİNÜKLEER CU(II) BİLEŞİKLERDE
AÇIYA BAĞLI DEĞİŞ-TOKUŞ ÇİFTLENİM SABİTİ (J)' NİN TAYİNİ:
LİGAND ALANIN J ÜZERİNE ETKİSİ

AHMET TUFAN AKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

Bu tez tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Hasan AKBAŞ

(Üye)

Prof.Dr. Ali BAYRİ

(Üye)

Yrd.Doç.Dr. Fikret İŞİK

(Tez Danışmanı)

Tezimi rahmetli babam Mustafa AKAN' a ithaf ediyorum.

Yüksek Lisans Tezi

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde geçiş metal bileşiklerinden Cu(II) bileşiklerin köprü açısına bağlı olarak manyetik özelliklerindeki değişimler hesaplanmıştır. Özellikle birbirleriyle etkileşen dinükleer Cu(II) merkezlerde manyetik etkileşmeyi kontrol eden değiş-tokuş çiftlenim sabitinin açığa bağlı tayini sayısal yöntem(DFT) kullanılarak yapılmıştır. Değiş-tokuş çiftlenim sabiti (J) için elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Değiş-Tokuş çiftlenim sabiti, manyetik duygunluk, Heisenberg model, DFT.

Yıl :2010

Sayfa sayısı: 79

Ms.Thesis

Trakya University, Institute of Natural Sciences

Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, variations of magnetic properties depend on the bridge angle of the Cu(II) complexes have been estimated. In particular, exchange parameter that controls magnetic interactions between in the dinuclear Cu(II) central was determined by using numerical method (DFT). Obtained results for exchange coupling constant (J) are interpreted by comparing experimental data.

Keywords: Exchange coupling constant, magnetic susceptibility, Heisenberg model, DFT.

Year :2010

Pages number: 79

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca, bana yol gösteren, ilgi, öneri ve yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam; Sayın Yrd.Doç.Dr. Fikret İŞİK' a, içinde sadece iyi niyetleri barındıran, bilgi ve birikimine ihtiyaç duyulduğunda tümünü öğrencileri için kullanan; Prof.Dr. Ali BAYRÍ' ye ve Yrd.Doç.Dr. M. Akif SABANER' e, olumlu dilek ve teşvikleriyle beni destekleyen; Okul Müdürüm Sayın Gökhan ERBAY' a ve tüm meslek arkadaşlarıma, yoğun çalışmalarım sırasında en büyük destekçim, eşim Şükriye AKAN' a ve vefakâr anneme, sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje birimi tarafından TÜBAP-2009/79 nolu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Özet	i
Abstract	ii
Önsöz	iii
İçindekiler	iv
Simgeler Dizini	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Maddenin Manyetik Özellikleri	2
1.2. Maddenin Manyetik Açıdan Sınıflandırılması	5
1.2.1. Manyetik Duygunluk	5
1.2.2. Diamanyetik Maddeler	8
1.2.3. Paramanyetik Maddeler	10
1.2.3.1. Ferromanyetik Maddeler	12
1.2.3.2. Antiferromanyetik Maddeler	14
1.2.3.3. Ferrimanyetik Maddeler	16
BÖLÜM 2. LİGANT VE KRİSTAL ALAN YAKLAŞIMI	19
2.1. Kristal Alan Kuramı	20
2.1.1. Dejenereliğin Bozulması	21
2.2. Ligant Alan Yarıma Enerjisi	25
2.3. Jahn-Teller Kuramı	28
2.4. Tetragonal Bozulma	30
2.5. Tetragonal Yapıdan Kare Düzlem Yapıya Geçiş	33
2.6. Ligant Alan Kuramı	34
2.7. Kristal Alan Kuramı ile Ligant Alan Kuramının Karşılaştırılması	35
2.8. Yüksek Spin ve Düşük Spin (High Spin(HS)-Low Spin(LS))	36
BÖLÜM 3. KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER	39
3.1. Manyetik Etkileşme Modelleri	39
3.1.1. Hubbard Model	39
3.1.2. Ising Model ve XY Model	40

3.1.3. Heisenberg Model	41
3.2. Gaussian Programı	42
3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT: Density Functional Theory)	43
BÖLÜM 4. DEĞİŞ-TOKUŞ PARAMETRESİNİN HESABI	45
4.1. Tekli Köprülenmiş Bileşikler	48
4.2. Dinükleer Cu(II) Bileşikler	52
BÖLÜM 5. SONUÇ ve TARTIŞMA	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	68

SİMGELER DİZİNİ

B	: Manyetik Alan (A/m)
C	: Curie Sıcaklığı (K)
g	: Lande faktörü ve Spektroskopi Yarıлма Faktörü
H	: İki elektronlu Sistemin Hamiltonyeni
h	: Planck Sabiti (Js)
J	: Değiş-Tokuş Etkileşme Sabiti
k	: Boltzman Sabiti (J/°C)
T	: Sıcaklık (°C)
T _N	: Neel Sıcaklığı (°C)
T _C	: Curie Sıcaklığı (°C)
μ	: Manyetik Dipol Moment (A.m ²)
\vec{S}	: Spin Açısıl Momentum Vektörü
H	: Dış Manyetik Alan
L	: Ligant
X	: Köprü Atomu
M	: Mıknatıslanma (Bölüm 1) : Merkez Atom (Bölüm 2)
U	: İki Elektron Arasındaki Coulomb İtme Enerjisi
P _c	: Coulomb İtme Enerjisi
P _e	: Değişim Enerjisi
P	: Toplam Eşleşme Enerjisi
μ_{β}	: Bohr Magnetonu
χ	: Manyetik Duyarlılık
χ_m	: Molar Manyetik Duyarlılık
Å	: Angstrom (10 ⁻¹⁰ m)
O _h	: Düzgün Oktahedron Grubu
D _{4h}	: Düzgün Dörtüzlü Geometri
T _d	: Tetrahedral Geometri
$\Delta_o=10Dq$: Yarıлма Enerjisi

E	: Orbitalerin Toplam Enerjisi
Z	: Metal İyonunun Yükseltgenme Basamağı
e	: Elektron Yüğü
$\langle r \rangle$: Orbitalin Ortalama Yarıçapı
c	: Işığ Hızı
λ	: Dalga Boyu
ν	: Frekans
E_S	: Singlet Enerji Değeri
E_T	: Triplet Enerji Değeri

BÖLÜM 1. GİRİŞ

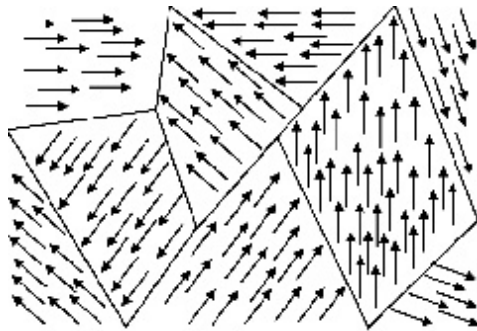
Son yıllarda 3d metal bileşiklerinde manyetik moment ve manyetik etkileşme parametre hesaplamaları oldukça çekici bir araştırma konusu olmuştur. Sadece birbirleriyle etkileşmeyen sistemlerin manyetik momentlerinin hesaplanması bile literatürde oldukça hatırı sayılır bir yer tutmaktadır. Birbirleriyle etkileşen merkezlerde manyetik etkileşmeyi kontrol eden etkileşme sabitinin değişik geometrilere tayini ise özellikle teknolojik açıdan bir hayli ön plana çıkmış durumdadır. Bu sabitin tayini durumunda, bu maddelerin ne tür bir manyetik alan bağımlılığı göstereceği kestirilebileceğinden bunların manyetik detektör olarak hangi durumlarda kullanılabileceği tahmin edilebilecektir. Son zamanlarda özellikle oktahedral geometrilere sahip dinükler bakır bileşikleri nanoteknolojik uygulamalarda oldukça çok kullanılan malzemeler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu tezde incelenen dinükler Cu(II) bileşiklerinin manyetik özellikleri ve manyetik etkileşmeleri, merkez iyon Cu(II)'nin çevresindeki koordinasyona bağlı olarak ele alındı. Değiş-tokuş çiftlenim etkileşme sabitinin farklı ligant alanları etkisindeki değişimi ve köprü açısına bağımlılığı hesaplandı. Özellikle oktahedral geometrilere sahip dinükler bakır bileşikler son zamanlarda nanoteknolojik uygulamalar bazında bir hayli kullanılan malzemeler oldukları için bu tür bileşiklerde manyetik özellikler hesaplandı.

Hesaplamalarda Heisenberg etkileşme modeli kullanıldı. Değiş-tokuş sabiti için bulunan sonuçlar ele alınan bileşiklerin literatürdeki deneysel değerleri ile karşılaştırıldı.

1.1. Maddenin Manyetik Özellikleri

Manyetizma kelime olarak eski yunanca Magnesia (Manisa) kelimesinden gelmektedir. İlk manyetik özellik gösteren demir cevheri Magnesia'da Splyum şehri yakınlarındaki Spil dağında bulunmuştur. Manyetit ve manyetizma kelimelerinin kaynağı bu bölgedir. Manyetizmayı kullanarak günlük yaşamda yenilikler yapma işi 11. yüzyıla kadar dayanmaktadır. Olaya bilimsel yaklaşımlar ise 19. yüzyılın ilk yarısında Oersted, Faraday ve Maxwell'in devrim niteliğindeki deneysel bulgularıyla başlamıştır. Günümüzde nanoteknolojik gelişmelere paralel olarak maddenin manyetik özellikleri sadece fizikçilerin değil, kimyacıların, biyologların ve birçok mühendislik alanındaki bilim adamlarının da ilgisini çekmekte ve çok sayıda araştırmaya konu olmaktadır. 1990'lı yıllarda sadece birkaç manyetik merkeze sahip makro moleküler manyetlerin sentezlenmeye başlanması ile manyetik özellikler çok daha ilgi çekici bir hale gelmiştir. Makro moleküler manyetlerin incelenmeye başlanması ile tek domainden (malzeme içinde farklı yönelmiş manyetik momentlerin oluşturduğu bölge) oluşan manyetik malzemelerin tasarımı ve sentezi de mümkün olmaya başlamıştır. Tek domainli malzeme de moleküler boyutta manyetik madde demek olup, diğer bilim dalları için de bir hayli ilgi odağı olmaya başlamıştır.



Şekil-1.1 Paramanyetik malzemenin domainli yapısı

Paramanyetik bir yapıda domainli bölge şematik olarak Şekil-1.1 de gösterilmiştir. Şekil-1.1 dikkatle incelendiğinde domainlere ayrılmış kısımlarda manyetik momentler birbirlerine paralel yönlenmiş olmalarına rağmen toplam manyetizma rasgele domain yönelimlerden dolayı sıfıra yakın olacaktır.

Bu kısa ve önemli girişten sonra artık şu soruları sorabiliriz; manyetizma nedir? Maddeleri manyetik özelliklerine göre nasıl sınıflandırırız? Bir manyetik malzemenin diğer manyetik malzemelere göre avantaj ve dezavantajlarını nasıl tayin edebiliriz? Öncelikle manyetizma nedir sorusu ile başlayalım. Aslında manyetizmayı nesnelere birbirine yaklaştırma veya uzaklaştırma eğiliminde olan bir kuvvettir diye tanımlamak mümkündür. Tabi ki bu nesnelere genellikle metallere (örneğin demir) oluşan maddelerdir. Her manyetik kutup kuzey (N) ve güney (S) diye adlandırılan iki farklı kutuba sahiptir. Bu kutuplar da manyetik alan şiddetinin en güçlü olduğu yerlerdir. Kabaca bakıldığında iki önemli olay göze çarpar. Bunlardan ilki sadece metal içeren bazı maddelerin mıknatıslardan etkilenmesi olup, ikincisi ise manyetizmanın atom (veya iyon)lardan kaynaklı olmasıdır. Atoma bakıldığında iki farklı bölgeden oluştuğu artık herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Bunlar da merkezde çekirdek ve bu merkez etrafında dolanan elektronlardan oluşur. Çekirdek kaynaklı manyetizma elektron kaynaklı manyetizma yanında oldukça küçüktür. Tek bir elektronun manyetik momentinin orbital ve spin hareketinden kaynaklı olduğunu söyleyebiliriz. Yörünge ve spin kaynaklı manyetik moment kısaca şu şekilde açıklanabilir.

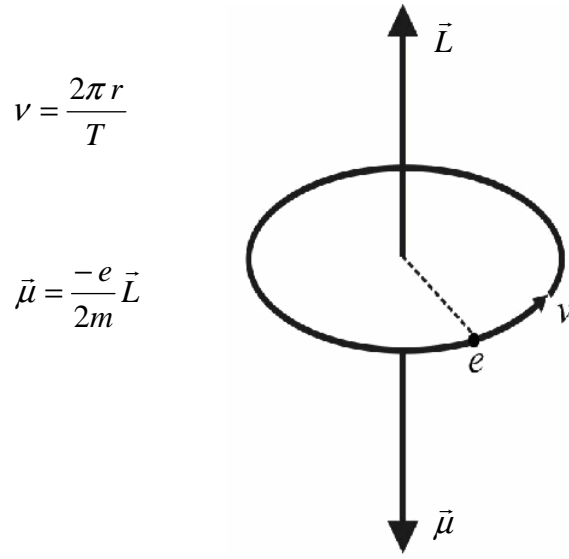
Yörünge Manyetik Dipol Moment: Şekil-1.2 gösterildiği gibi çekirdek etrafında r yarıçaplı dairesel yörüngede sabit v hızı ve $T=2\pi r/v$ periyodu ile dolanan m kütleli bir elektron ele alalım, burada p çizgisel momentumdur. Yörüngede dolanan elektronun \vec{L} açısal momentumu ve $\vec{\mu}_L$ manyetik dipol momenti vardır. Yörüngede hareket eden elektron

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \cdot \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad (1.1)$$

şeklinde yörünge manyetik momentine sahip olacaktır.

Denklem-1.1'de $\mu_{\beta} = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ niceliğine Bohr magnetonu denir ve değeri

$9.27 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$ (A=amper) dir. Denklem -1.1'deki eksi işaretin nedeni elektronun negatif yükünden dolayı μ_L yörünge manyetik dipol momentini ile \vec{L} yörünge açısal momentumunun anti paralel olmasıdır.



Şekil-1.2 r yarıçaplı bir yörüngede dönen bir elektronun \vec{L} açısal momentum ve $\vec{\mu}_L$ manyetik dipol momentinin gösterimi.

Önceden bahsettiğimiz gibi yörünge manyetik momentin yanında atomdaki elektronların toplam spinlerinden dolayı sahip olduğu spin açısal moment \vec{S} de vardır. Bu iki hareketten kaynaklı manyetik momentlerin vektörel toplamı tek bir elektronun sahip olabileceği toplam manyetik moment olacaktır.

Spin Manyetik Dipol Moment: Atomda dolu iç kabuklarda bir yöndeki manyetik momentler vektörel toplam olarak diğer yöndeki manyetik momentlerle dengelendiğinden dolu kabuktaki manyetik momentlerin net vektörel toplam sıfırdır. Bu

nedenle net atomik manyetik moment son kabuktaki çiftlenmemiş elektronlardan kaynaklanmaktadır. Spin manyetik dipol momenti,

$$\mu_s = -\frac{1}{\hbar} \mu_B g_s \vec{S} \quad (1.2)$$

İfadesi ile verilir. Burada \vec{S} toplam spin vektörü, g_s Lande-g faktörüdür ve $g_s = 2(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \theta(\alpha^2)) \approx 2,003$ şeklinde verilir. g_s ifadesindeki $\alpha = 1/137$ Sommerfed' in ince yapı sabitidir.

1.2. Maddenin Manyetik Açından Sınıflandırılması

Bir madde içerisinde sayılamayacak kadar atom ya da atom grupları vardır. Bu atom ya da atom grupları bireysel özelliklerine göre dışarıdan uygulanan manyetik alana iki farklı tepki gösterirler. Bu iki farklı tepkiye göre de maddeler manyetik özellikler bakımından diyamanyetik ve paramanyetik madde diye iki grupta sınıflandırılır. Maddelerin dışarıda uygulanan bu manyetik alana gösterdiği tepkilere manyetik duygunluk adı verilir.

1.2.1. Manyetik Duygunluk

Şimdi duygunluk kavramını ve ne olduğunu açıklayıp bu kavram kullanılarak maddelerin nasıl sınıflandırıldığını belirleyelim. Duygunluk kavramını ilk olarak

gerçeğe yakın bir biçimde Langevin tarafından ortaya konulmuştur. Bu nedenle Langevin teorisine yoğunlaşıp, teorisinin kuantum mekaniksel düzeltmelerle nasıl kullanıldığını araştıralım. Diyamanyetik ve paramanyetik maddelerde manyetik duygunluğun orijinleri farklı olup, diyamanyetik duygunluk sıcaklıktan bağımsızdır. Bu nedenle bu çalışmada paramanyetik duygunluk kavramını ele alacağız.

Bir manyetik dipolün manyetik alan içindeki potansiyeli

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.3)$$

ile verilir. Burada $\vec{\mu}$ manyetik moment ve \vec{B} de dış manyetik alandır. Bu ifadeden görüleceği gibi, manyetik alan ile manyetik dipol aynı yönde ise enerji minimumdur. Fakat diğer taraftan da manyetik merkezlerin termal enerjisi bunları rastgele yönlendirme eğilimindedir. Bu iki etkiden biri diğerine baskın gelmeye çalışır. Bu iki etki hesaplaşmasına manyetik alanın katkısı ile yukarıdaki potansiyel enerji formu gereği bir miktar manyetizasyon ortaya çıkar. Bu manyetizasyon analitik olarak hesaplanırsa manyetik alan yönünde yönelmiş ortalama manyetik moment

$$\mu_z = \mu L(x) \quad (1.4)$$

şeklinde elde edilir. Burada μ_z manyetik alan yönüne yönelmiş ortalama manyetik moment ve $L(x)$ de Langevin fonksiyonu olup,

$$L(x) = \coth x - (1/x) \quad (1.5)$$

Şeklindedir. Burada $x = \mu_0 B/kT$ biçimindedir.

Uygulamada x değeri 1 den çok küçük olduğu için Denklem-1.5'deki $(\coth x)$ seri şeklinde yazılabilir ve yüksek dereceli terimler ihmal edilirse $L(x)$;

$$L(x) = \frac{J+1}{3J} x \quad (1.6)$$

ifadesine dönüşür. $J \rightarrow \infty$ limitinde ortalama manyetik moment:

$$\mu_z = \mu_B^2 B / 3kT \quad (1.7)$$

ve molar manyetizasyon ;

$$M = N\mu_B^2 B / 3kT \quad (1.8)$$

şeklinde elde edilir.

Manyetizasyonun manyetik alana oranı manyetik duygunluk olarak tanımlanır.

Buna göre manyetik duygunluk ise;

$$\chi = \frac{M}{B} = N\mu_B^2 / 3kT \quad (1.9)$$

şeklinde elde edilir.

Denklem-1.9 Langevin paramanyetik duygunluğu olarak bilindiği gibi bazen de Curie yasası olarak adlandırılır. Bu ifadeden de görüldüğü gibi paramanyetik duygunluk sıcaklıkla ters orantılıdır. Bu ifade türetilirken manyetik dipol moment klasik bir vektörel nicelik gibi düşünülüp uzayda her yönelimi alabileceği varsayılmıştır. Ama gerçekte durum bu şekilde değildir. Manyetik dipol momentin kuantumlu olmasından dolayı sonlu bir yönelimi vardır. Bu nedenle, açısız momentum kesikli değerler aldığından kuantum mekaniksel düzeltmeler ile paramanyetik duygunluk,

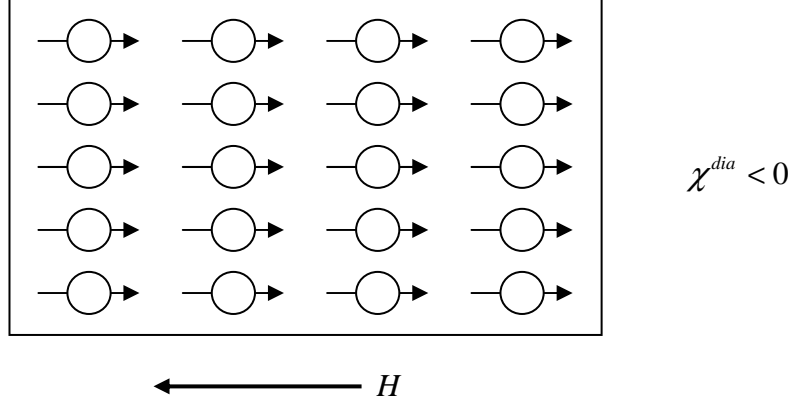
$$\chi = Ng^2 J(J+1)\mu_B^2/3kT \quad (1.10)$$

şeklinde ifade edilir. Burada g Lande faktörü yada spektroskopik yarıma faktörü olarak bilinen bir sabit ve J spin ve yörünge açısız momentlerin vektörel toplamıdır.

1.2.2. Diyamanyetik Maddeler

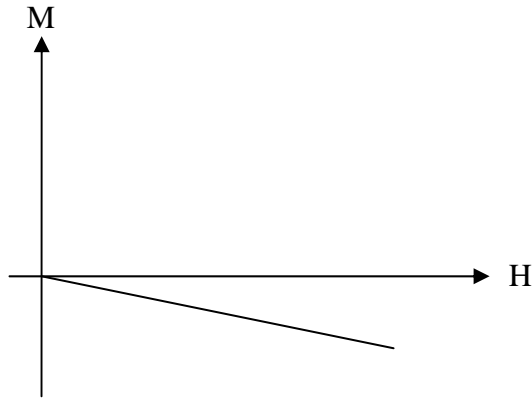
Diyamanyetik bir madde homojen olmayan bir manyetik alan içerisine konulduğunda manyetik alan şiddetinin en düşük olduğu bölgeye gitme eğilimi gösterir. Bu tür maddelerde net atomik manyetik moment sıfırdır. Bir manyetik alana maruz kaldıklarında ikili dolu bir yörüngeye elektronların Lorentz Kuvveti etkisi altında orbital açısız momentumlarının değişimi sonucu, manyetik alana zıt yönde çok küçük bir manyetik momente sahip olurlar. Bir başka deyişle, herhangi bir maddeye uygulanan manyetik alanın sıfırdan başlayarak artırılması, madde içinde elektronları ivmelendiren bir elektromotor kuvvet (emk) doğmasına neden olur. Lenz yasasına göre, ortaya çıkan elektrik akımı uygulanan alanı azaltacak yöndedir. Uygulanan alan sabit bir değerde tutulduğunda akım devam eder ve bundan dolayı madde, alana zıt yönde bir mıknatıslanma (M) kazanır. Bu olaya diyamanyetizma ve bu özelliği gösteren

maddelere de diyamanyetik maddeler denir. Bu tür maddelerin manyetik duyunluğu negatiftir.



Şekil-1.3 Diyamanyetik maddenin dipol momentlerinin bir \vec{H} dış manyetik alanında yönelimi.

Diyamanyetizma tüm maddelerde gözlenen bir özelliktir. Diğer bir deyişle, sadece madde paramanyetik özellik göstermediği zaman diyamanyetizmadan bahsederiz. Bi, Zn, Hg, Cu, Ag, Au, Pb, Si, elmas ve plastik diyamanyetik malzemelere örnek olarak verilebilir. Ayrıca süperiletken malzemeler, süperiletken fazda mükemmel diyamanyetik özellik gösterirler. Bu tür malzemelerin manyetizasyonu manyetik alan şiddetine göre ölçüldüğünde Şekil-1.4'deki gibi bir davranış gözlenir.



Şekil-1.4 Diyamanyetik malzemelerde M-H(manyetizasyonun alana karşı) grafiği

1.2.3. Paramanyetik Maddeler

Paramanyetik maddeler ise net bir atomik manyetik momente sahiptirler. Diyamanyetik maddelerin tersine, bu maddeler homojen olmayan bir manyetik alan içerisine konulduğunda bunlar manyetik alan şiddetinin maksimum olduğu bölgeye gitme eğilimi gösterirler. Paramanyetizma kalıcı manyetik momentlerin yerleşmiş (lokalize) veya yerel olmayan(itinerant) durumlarına bağlı olarak iki çeşide ayrılabilir.

Lokalize olmuş manyetik momentler: Bu momentler içteki kısmen dolu elektron kabuklarının birisinden kaynaklanır. Buna örnek olarak 3d: geçiş metalleri, 4f: nadir yüzey elementleri ve 5f: aktinidler verilebilir. Bu maddelerin paramanyetizması Langevin paramanyetizması olarak adlandırılır. Bu durumda manyetik duygunluk $\chi^{para} = \chi^{para}(T)$ şeklinde sıcaklığa bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda iyi bilinen

$$\chi(T) = \frac{C}{T} \quad (1.11)$$

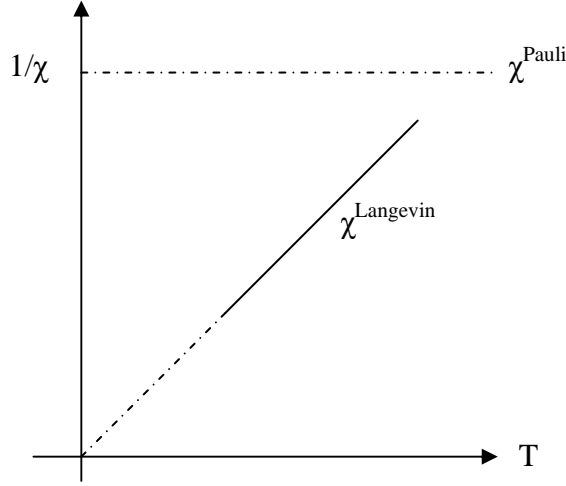
ifadesiyle verilen Curie kanununu sağlar. Burada C;

$$C = \frac{N\mu_0 g^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k} \quad (1.12)$$

şeklinde verilen Curie sabitidir.

İtinerant manyetik momentler: Serbest iletkenimsi elektronların her biri bir Bohr magnetonluk ($1\mu_B$) kalıcı bir moment taşır. Bu durum (Pauli ilkesi nedeniyle)

sıcaklıktan bağımsız Pauli-paramanyetizması olarak adlandırılır. Lokalize ve itenerant manyetik duyguluk arasındaki fark Şekil-1.5'te gösterildiği gibidir. Bununla birlikte iki duyguluk arasındaki ilişki genellikle $\chi^{Pauli} \ll \chi^{Langevin}$ şeklinde verilmektedir.



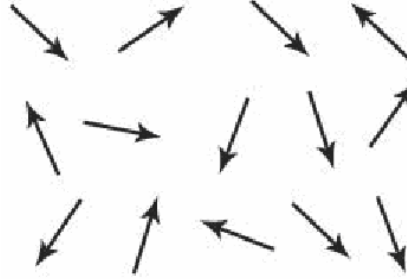
Şekil 1.5 İtinerant ve lokalize manyetik moment sistemleri için manyetik alınganlığın tersinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak şematik çizimi

Paramanyetik maddelerin manyetik duygunluğu pozitiftir $\chi^{para} > 0$. Sıcaklığa bağlı olarak bu maddeler düzenli bir manyetik yönelim gösterdiğinden teknolojik açıdan çok fazla uygulama alanı vardır. Ancak, paramanyetik maddelerde mevcut olan domainler, pratik açıdan uygulama alanlarını bir nebze sınırlamaktadır. Yukarıda bahsettiğimiz tek domainli manyetlerin sentezlenmesi ile yakın bir gelecekte bu sınırlamaların da üstesinden gelinmesi umulmaktadır.

Paramanyetik malzemeler kendi içerisinde ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik olarak üç sınıfa ayrılırlar. Bunların her birinin duygunluğu bir diğerine göre büyüklük bakımından farklılık gösterir. Her üç sınıf da, belirli bir sıcaklığın altında düzenli manyetik yönelime sahiptir, ancak bu yönelimler birbirinden farklıdır. Bunu daha iyi anlayabilmek için adı geçen üç özel sınıfı biraz daha yakından inceleyelim.

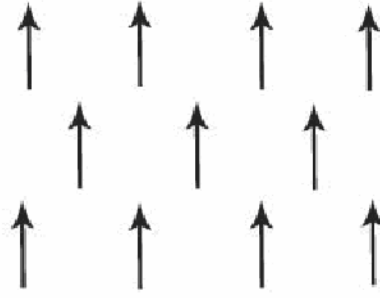
1.2.3.1. Ferromanyetik maddeler

Ferromanyetik malzemeler manyetik alan içerisine konulduğunda genellikle hemen manyetize olup manyetik alan kaldırılrsa dahi bir süre sanki mıknatısmış gibi davranırlar. Malzemenin sıcaklığı düşürüldükçe bu maddelerin sanki mıknatıslık süreleri artar. Sıcaklık biraz daha düşürülünce bu malzemeler manyetik alan olmasa bile sürekli mıknatıslık özellikleri göstermeye yani manyetik momentler birbirlerine göre aynı yönde yönelmeye başlarlar. Bu aynı yönde yönelme, komşu manyetik momentler arasındaki kuvvetli manyetik değiş-tokuş (**exchange**) etkileşiminden kaynaklanır. Manyetik alan olmadan bu sürekli mıknatıslığın başladığı sıcaklığa Curie sıcaklığı denir. Bu sıcaklığın üzerinde madde paramanyetik fazda olup manyetik momentler rasgele yönelim eğiliminde olacaktırlar. Bu durumlardan Curie sıcaklığının üstündeki düzenleniş Şekil-1.6'da ve Curie sıcaklığının altındaki düzenleniş ise Şekil-1.7'de gösterilmiştir.

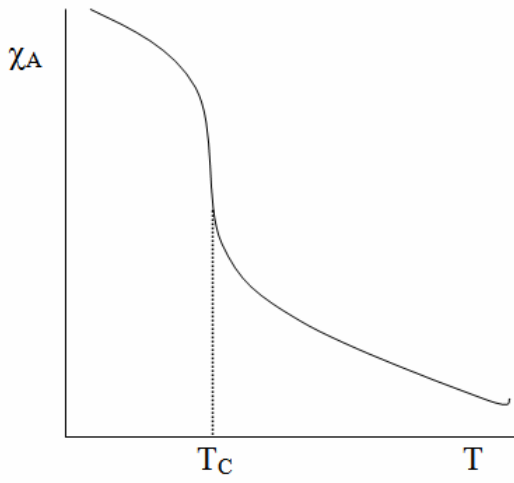


Şekil-1.6 Paramanyetik bir maddede dipol momentlerin rastgele dizilişi

Ferromanyetik malzemelere Demir (Fe), Nikel (Ni), Kobalt (Co), Bakır (Cu) gibi elementler örnek verilebilir. Bu maddelerin manyetik duygunluğu pozitif olup çok büyük değerler alabilir. Bu malzemelerin duygunluğunun $1/T$ bağımlılığı sadece Curie sıcaklığı üzerinde geçerlidir. Curie sıcaklığı altında manyetizasyon birden devasa boyutlara erişeceğinden manyetik duygunluk çok hızlı olarak sonsuz değerlere gidecektir (Şekil-1.8).



Şekil-1.7 Ferromanyetik fazda manyetik dipol momentlerin şematik gösterimi



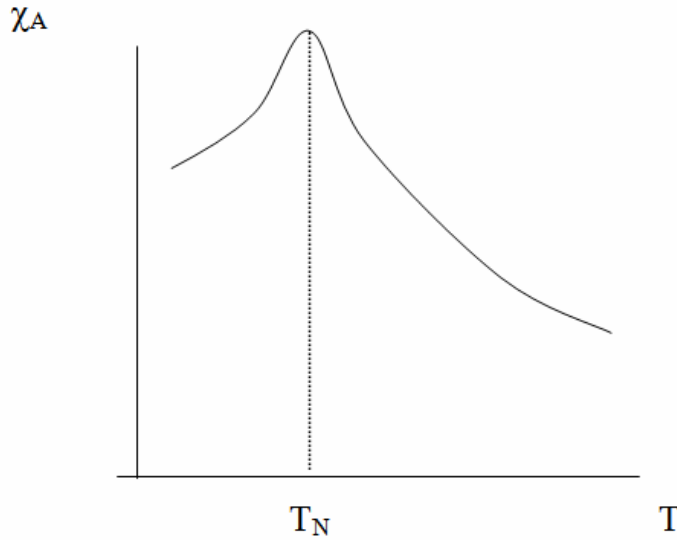
Şekil-1.8 Ferromanyetik maddelerin manyetik alınganlığının sıcaklıkla değişimi

H		Ferromagnetic																Antiferromagnetic										He							
□ Paramagnetic		■ Diamagnetic																																	
3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89	Ac	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		

Periyodik çizelgede elementlerin manyetik özelliklerinin sınıflandırılması.

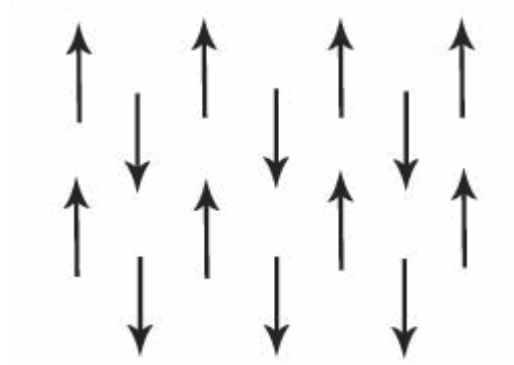
1.2.3.2. Antiferromanyetik maddeler

Bu maddeler belli bir sıcaklığın altında düzenli bir manyetik yönelimi tercih ederler ancak ferromanyetik malzemelerin tersine buradaki manyetik yönelim yakın komşular arasında antiparalel olacak şekilde gelişir. Bu antiparalel yönelim tıpkı ferromanyetik maddelerde olduğu gibi ancak belli bir sıcaklığın altında olabilmektedir. Antiferromanyetizmayı ilk ortaya koyan kişi Neel olduğundan dolayı bu sıcaklığa genellikle Neel sıcaklığı denir. Antiferromanyetik maddeler Neel sıcaklığının üzerinde paramanyetik bir manyetik moment yönelimine sahiptir. Sıcaklık arttıkça rastgele yönelimler başlayacaktır. Alınanlık Neel noktasında, T_N ' de bir maksimuma ulaşır ve Şekil-1.9'da gösterildiği gibi, T_N sıcaklığının üstünde, Curie-Weiss kanununa uygun olarak düşer. İzotropik olmayan katılarda sadece manyetik duyunluğun z-bileşeni χ_z böyle bir davranış gösterir.



Şekil-1.9 Antiferromanyetik maddeleri manyetik alınanlığın sıcaklıkla değişimi (çizim ölçekli değildir)

Antiferromanyetik bir maddenin manyetik alınganlığı tüm sıcaklıklarda pozitif olmasına rağmen ferromanyetik maddelerdeki duygunlukla karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Neel sıcaklığının altında manyetik momentler antiparalel bir şekilde yöneleceklerinden, net manyetik moment sıfır olacaktır. Neel sıcaklığının altında manyetik momentlerin yönelimi Şekil-1.10'da gösterilmiştir.



Şekil-1.10 Antiferromanyetik malzemede Neel Sıcaklığının altında manyetik momentlerinin yönelimi.

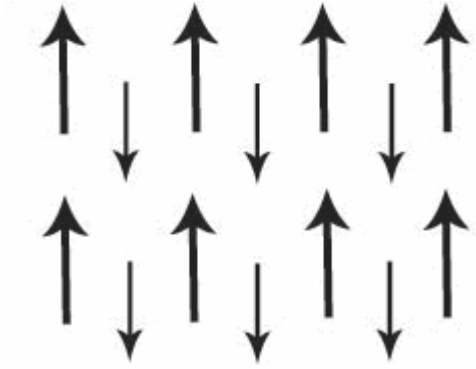
Ferromanyetik maddelerde manyetik etkileşmelerin komşu manyetik momentleri birbirlerine göre aynı yönde yönlendirme eğilimi gösterdiği gibi, antiferromanyetik maddelerde de bu etkileşme komşuları zıt yönde yönlendirme eğilimi gösterir. Genel olarak iki manyetik merkez arasındaki manyetik etkileşme enerjisi

$$U = -2J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.13)$$

ile verilir. Burada \vec{S}_1 ve \vec{S}_2 iki merkezin spin vektörleridir ve J 'de değiş-tokuş etkileşme sabiti olup, ferromanyetik sistemlerde pozitif iken antiferromanyetik sistemlerde negatiftir.

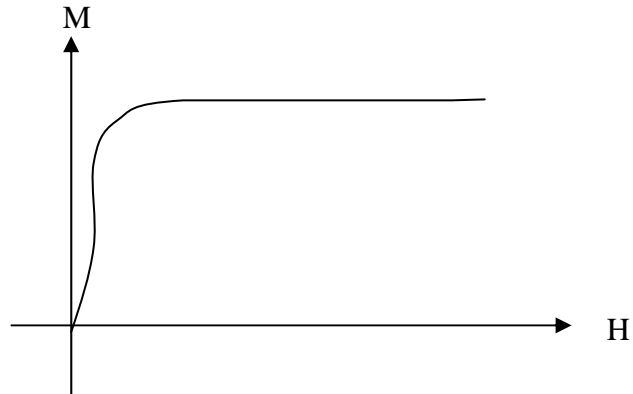
1.2.3.3. Ferrimanyetik maddeler

Bu tip malzemelerde manyetik momentler, tıpkı antiferromanyetik maddeler de olduğu gibi, komşu manyetik momentler belli bir sıcaklığın altında antiparalel yönelimi tercih ederler. Ferrimanyetik malzemelerin manyetik momentleri Şekil-1.11’de gösterilmiştir.



Şekil-1.11 Ferrimanyetik bir malzemedeki dipol momentler

Ferrimanyetik bir maddedeki manyetizasyonun bir dış manyetik alan içerisindeki değişimi de Şekil-1.12’de verilmiştir.

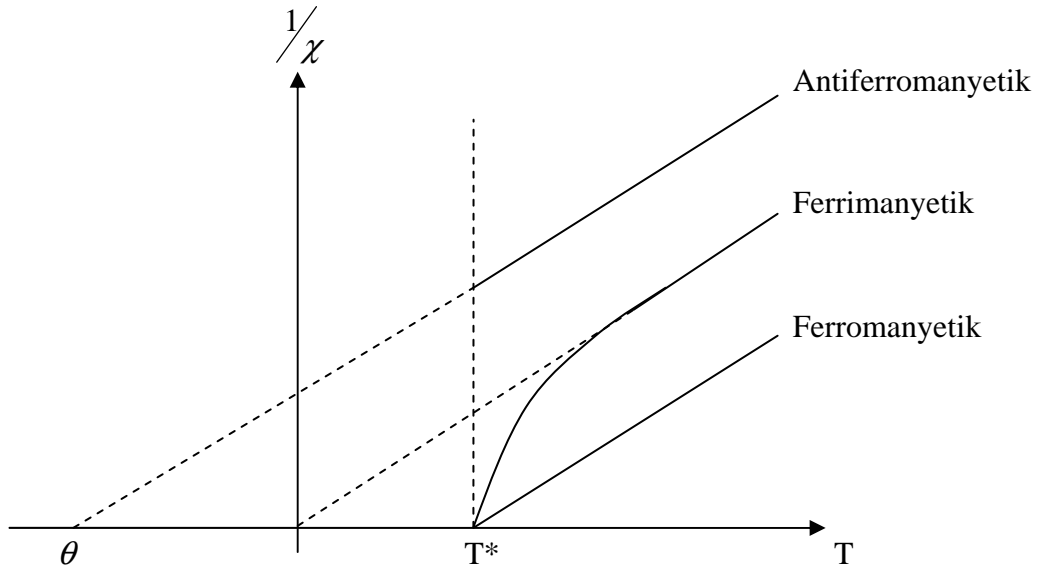


Şekil-1.12 Ferrimanyetik bir malzemenin M-H(manyetizasyonun alana göre) grafiği

Bu tepki ferromanyetik bir malzemenin verdiği tepkiye oldukça benzemektedir. Fakat bu malzemelerin doyma manyetizasyon değeri ferromanyetik bir maddeye göre çok daha düşüktür.

Bu kısa manyetik sınıflandırmadan görüleceği gibi bu sınıfa giren maddeler, dış manyetik alana iki farklı tepki verirler. Maddelerin manyetik alana tepkileri manyetik duygunluk olarak tanımlanır. Bu ifadeler 1900'lü yılların başlarında hesaplanmıştır. Yukarıda verilen tanımlardan da anlaşılacağı gibi, manyetik davranışların temelinde kuantum mekaniksel davranışlar vardır. Ama duygunluk kavramı kuantum mekaniğinin keşfinden 20 yıl kadar önce verilmiştir (Bayri A., 2010).

Sonuç olarak yukarıda değinilen manyetik davranış türlerinin kaynağı, işareti ve büyüklüğü Tablo-1.1'deki gibi özetlenebilir. Şekil-1.13'te ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik maddelerin manyetik alınganlığının tersinin sıcaklığa bağlı değişim grafiği verilmiştir.




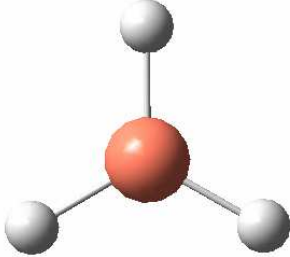
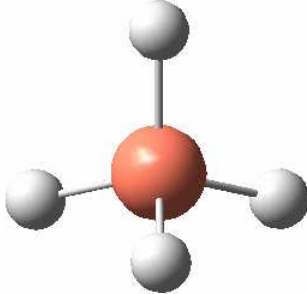
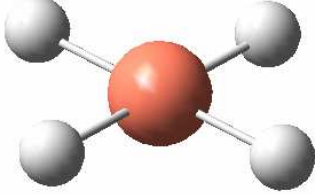
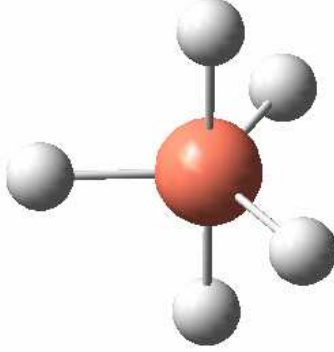
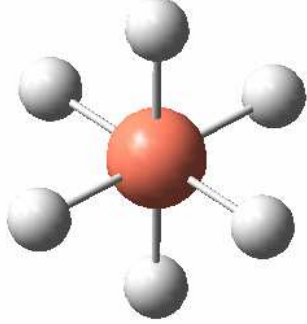
Şekil-1.13 Antiferromanyetik, ferrimanyetik ve ferromanyetik sistemler için manyetik duygunluğun tersinin karakteristik sıcaklıktaki davranışı. θ , Paramanyetik Curie sıcaklığı ve T^* , kritik sıcaklıktır(Nolting W., vd 2009).

Tablo-1.1: Manyetik alınganlık cinsinden manyetik davranış çeşitleri ve onların karakteristikleri (Figgis B.N., 1966).

Manyetik alınganlık cinsi	İşareti	Manyetik alınganlığın yaklaşık büyüklüğü (c.g.s.)	Uygulanan manyetik alana bağlılığı	Kaynağı
Diyamanyetizma	Negatif	1×10^{-6}	Bağımsız	Elektronik yük
Paramanyetizma	Pozitif	$0-10^{-4}$	Bağımsız	Açısal momentum (elektron spini)
Ferromanyetizma	Pozitif	$10^{-2}-10^4$	Bağlı	Dipol değiş-tokuş (↑↑)
Antiferromanyetizma	Pozitif	$0-10^{-4}$	Bağlı olabilir	Dipol değiş-tokuş (↑↓)

BÖLÜM 2. LİGANT VE KRİSTAL ALAN YAKLAŞIMI

Ligant, bir bileşikte merkez atom etrafında bulunan atom ya da atom grubudur. Aşağıda Tablo-2.1’de M merkez atomunu ve L’ de merkez atomun çevresindeki farklı ligant yerleşimleri gösterilmektedir.

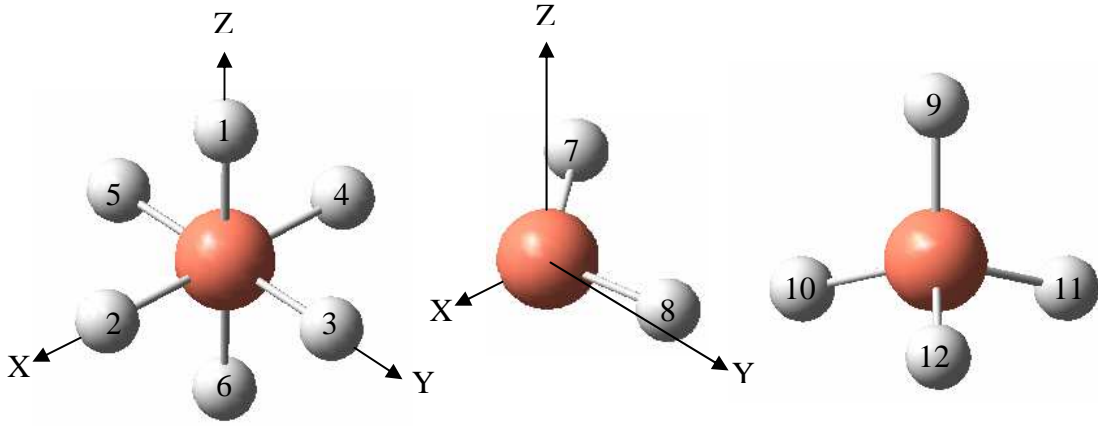
K S		K S	
2		3	
Doğrusal ($D_{\infty h}$)		Üçgen düzlem (D_{3h})	
4		4	
Tetrahedral (T_d)		Kare Düzlem (D_{4h})	
5		6	
Üçgen bipiramit (D_{3h})		Oktahedral (O_h)	

Ligant:



Merkez Atom:





Tablo-2.2: Ligant konumları ve geometriler (Kaya C., 2008).

Geometri	Konumlar*	Geometri	Konumlar
Doğrusal	1 ve 6	Üçgen bipiramidal	1,2,6,7 ve 8
Üçgen düzlem	2, 7 ve 8	Kare piramidal	1,2,3,4veS
Tetrahedral	9,10,11ve 12	Oktahedral ve tetragonal	1, 2, 3, 4 , 5 ve 6
Kare düzlem	2,3,4 ve 5		

*Ligant konumları tetrahedral geometrinin dışındaki tüm geometrilerde z-ekseni ana simetri eksenine olacak şekilde belirlenmiştir.

2.1. Kristal Alan Kuramı

1929 yılında Bethe, bir kristal örgü içine konulan bir iyonun d-orbitallerinin örgünün simetrisine bağlı olarak farklı enerji düzeylerine yarıldığını önermiş ve yarılmının büyüklüğünü hesaplamada elektrostatik etkileşmeyi kullanarak kristal alan kuramını geliştirmiştir (Bethe A., 1929). Kristal alan kuramı, başta bileşiklerin elektronik spektrumları olmak üzere manyetik özelliklerini, geometrik yapılarını ve kararlılıklarını açıklamada kullanılmaktadır. Bu nedenle bazı yazarlar bu kuramı

elektrostatik alan kuramı olarak adlandırılır. Kristal alan kuramına katkıda bulunanlardan biri de J.H.Van Vleck'tir (Vleck J.H.V., 1932).

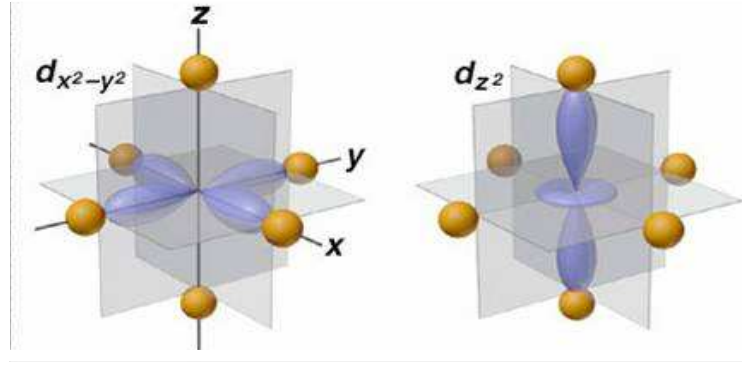
Ligant alan kuramı elektrostatik kristal alan kuramı ile moleküler orbital kuramlarının bir birleşimidir. Van Vleck 1935 yılında, Değerlik Bağı Kuramı ve Kristal Alan kuramının daha kapsamlı bir kuramın birer parçası olduğunu söylemiştir (Vleck J.H.V., 1935).

Kristal alan kuramı 1950 yılına kadar gerekli ilgiyi görmemiştir. Bu zamana kadar, kimyacıların o zaman ilgilendikleri soruları açıklayabilen Değerlik Bağı kuramı geçerliğini korumuştur. Bilim adamları bu tarihten sonra koordinasyon bileşiklerinin gözlenen yapısal ve spektroskopik özelliklerini açıklayabilmek için kristal alan kuramını kullanmaya başlamışlardır.

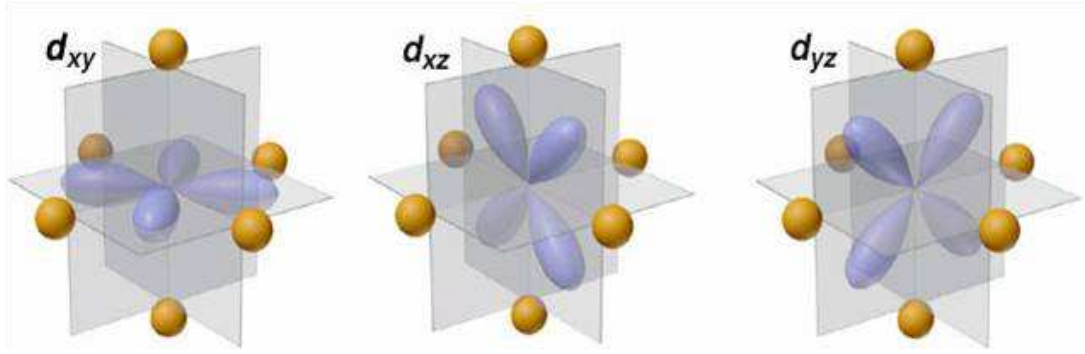
Güçlü fiziksel temellere dayanmadığı halde, kristal alan kuramı birçok deneysel veriyi açıklayabilmiştir. Günümüzde de kristal alan kuramı koordinasyon bileşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada kullanılmaktadır. Ancak daha ayrıntılı açıklamalar için, daha gelişmiş molekül orbital kuramına gerek duyulmaktadır.

2.1.1. Dejenereliğin Bozulması

Kristal alan kuramında, eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomunun d-orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d-orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşmedir. Bu itmenin merkez atomunun d-orbitallerine etkisini anlayabilmek için d-orbitallerinin uzaydaki yönelimleri göz önüne alınmalıdır.



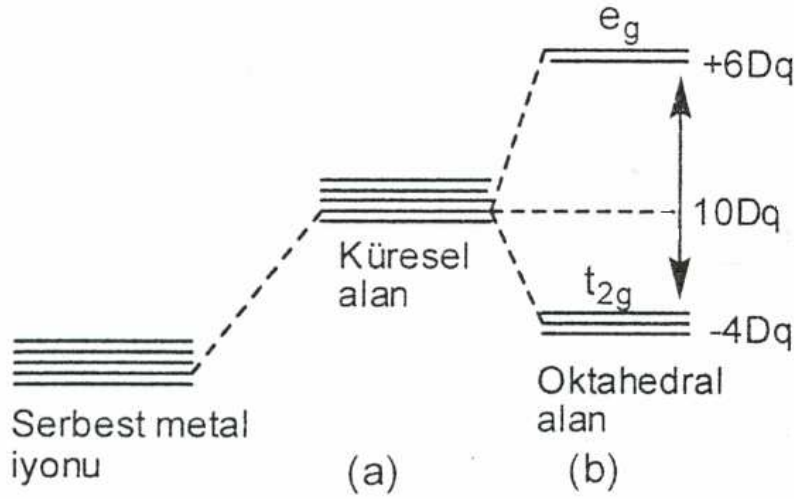
Şekil-2.1 $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinde ligantların eksenler üzerindeki konumları



Şekil-2.2 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitallerinde ligantların eksenler üzerindeki konumları

Şekil-2.1 ve Şekil-2.2’de görüldüğü gibi beş d-orbitali, dilimleri (lobe) koordinat eksenini boyunca yönelmiş olanlar (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ve dilimleri (lobe) koordinat eksenlerinin açılı ortayları boyunca yönelmiş olanlar (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) olmak üzere iki grupta toplanabilir. Yalıtılmış bir geçiş metal atomunda beş d-orbitali eş enerjili (dejenere) dir. Bu metal atomu merkezinden, eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, d-orbitalleri elektrik alanın itmesinden etkilenir. d-orbitalindeki elektronlarla eksi elektrik alanı arasındaki elektrostatik itmeden dolayı d-orbitallerinin enerjisi yükselir. Ancak

sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik bir elektrik alan beş d-orbitalini de eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisinde beş d-orbitalinin eş enerjili olma özelliği bozulmaz (Şekil 2.3).



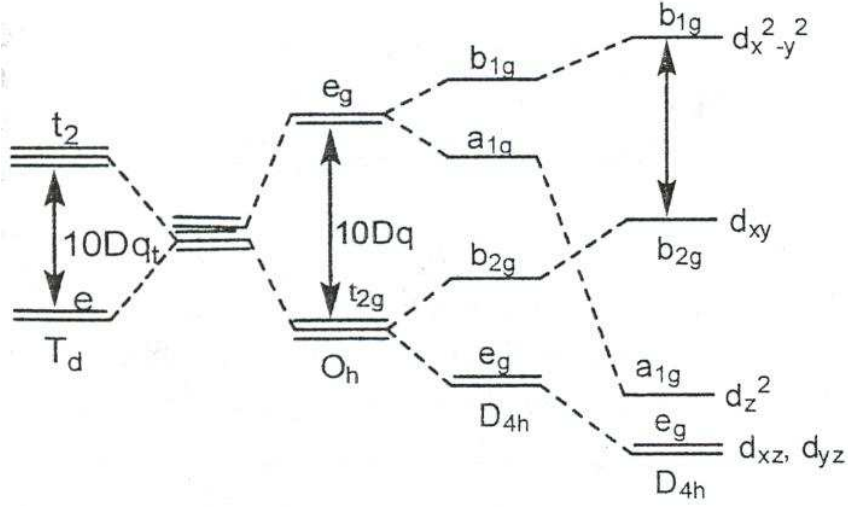
Şekil 2.3 Merkez atomunun d-orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi:
a) küresel simetrik alanda, b) oktahedral simetrik alanda (Tunalı N.K., vd 1993).

Küresel simetriden daha düşük simetrik bir elektrik alanda bulunan bir atomun d-orbitallerinin elektrik alandan farklı etkilenmesi ve enerjilerindeki yükselmenin de farklı olması beklenir. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu oktahedral simetrik elektrik alanı ele alalım (Şekil 2.3). Toplam elektrik alan şiddeti yönünden, oktahedral alanın küresel alana eşit olduğunu varsayalım. Bu varsayıma göre, d-orbitallerinin toplam enerjisi küresel simetridekinin aynıdır. Ancak yönelmeleri farklı olan d-orbitaleri ligantlardan farklı etkileneceğinden, d-orbitallerinin birbirlerine göre bağıl enerjileri farklı olur. Ligantlar koordinat eksenleri üzerinde olduğuna göre, eksenler doğrultusunda dilimleri bulunan d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitaleri elektrik alandan en fazla etkilenir. Bu orbitalerin enerjileri ortalamaya oranla yükselir (Şekil 2.3).

Dilimleri koordinat eksenleri arasına yönelmiş bulunan d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri oktahedral alandan daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de ortalama enerjiden daha düşük olur (Şekil 2.3). Böylece küresel simetrik elektrik alanda eş enerjili olan beş d-orbitali, oktahedral alanda yüksek enerjili iki orbital ve düşük enerjili üç orbitalden oluşan iki gruba ayrılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıma enerjisi (Δ_o) denir. Beş d-orbitalinde en çok on elektron bulunacağından yarıma enerjisi $\Delta_o=10Dq$ ile gösterilir. d-orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden, d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisindeki artışın, d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi $-4Dq$ enerji yükselmesi de $+6Dq$ kadar olur. Oktahedral alanda ikiye yarılmış d-orbitalleri O_h nokta grubuna göre incelendiğinde, yüksek enerjili d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin e_g (ikili eş enerjili) ve düşük enerjili d_{xy}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin de t_{2g} (üçlü eş enerjili) simetrisinde oldukları görülür (Şekil-2.3).

Bir bileşikte d-orbitallerinin kaç farklı enerji düzeyine yarıldığı, bileşiğin simetrisinden öngörülebilir. Bunun için önce bileşiğin nokta grubu bulunur. Daha sonra ilgili nokta grubunun karakter tablosunda d-orbitallerinin simetri türleri belirlenir. Simetri türlerinin sayısı, farklı enerji düzeylerinin sayısını verir.

Uzamış oktahedral (tetragonal) geometri de Tablo-2.2 de gösterilen (1) ve (6) konumlardaki ligantlar merkezi atomdan uzaklaştığından, d_{z^2}, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjileri artarken $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjileri azalır. Kare düzlem geometri de (1) ve (6) konumlardaki ligantlar merkezi atomdan tamamen uzaklaştığından, tetragonal yapıya göre orbital enerjilerindeki azalma ve artma daha hızla olacaktır. Bu tartışmanın ışığında tetrahedral, tetragonal ve kare düzlem geometriler için çizilen d-orbital enerji diyagramları Şekil-2.4'te verilmiştir.



Şekil-2.4 Oktahedral, uzamış oktahedral ve kare düzlem geometrilerde d-orbitallerinin yarılmaları.

2.2. Ligant Alan Yarıma Enerjisi

$10Dq$ birimi değişken olup, büyüklüğü bileşikten bileşiğe değişmektedir. Dq kuramsal olarak

$$Dq = \frac{Ze^2 \langle r \rangle^4}{6d^5} \quad (2.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada Z , metal iyonunun yükseltgenme basamağı; e , elektron yükü; $\langle r \rangle$, orbitalin ortalama yarıçapı ile ilişkili bir parametre ve d , metal-ligant uzaklığıdır. Ne var ki, tamamen elektrostatik bir yaklaşımla türetilen bu bağıntıdan elde

edilen değerler, deney verileri ile tam uyumlu değildir. Bu nedenle, daha çok kalitatif karşılaştırmalar için kullanılır.

Metal iyonunun yükü arttığında ya da metal-ligant uzaklığı kısaldığında $10Dq$ değeri artmaktadır. $10Dq$ parametresinin deneysel değeri, bileşiklerin elektronik spektrumlarından bulunur. Kristal alan kuramına göre, d-orbitallerinin yarılması ile oluşan enerji düzeyleri arasındaki elektronik geçişler nedeniyle bileşikler soğurma yapar. Bir bileşiğin ışın soğurmasıyla, t_{2g} deki elektron e_g 'ye geçer, yani $t_{2g} \rightarrow e_g$ elektronik geçişi gerçekleşir. Bu geçişi sağlayan ışının enerjisi ($h\nu$), $10Dq$ ye eşittir (Kaya 2008):

$$10Dq=h\nu=h(c/\lambda) \quad (2.2)$$

Tablo-2.3: Bazı geçiş metal bileşiklerinin $10Dq$ değerleri(Kaya C., 2008).*kK=1000cm⁻¹

Bileşik	10Dq (kK*)	Bileşik	10Dq (kK)	Bileşik	10Dq (kK)
[VCl ₆] ²⁻	15.4	[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺	26.0	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	9.2
[VCl ₄]**	7.9	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	8.5	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	10.2
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺	12.4	[MnP ₆] ²⁻	21.8	[Co(NH ₃) ₄]**	5.9
[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	17.8	[TcP ₆] ²⁻	28.4	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	20.8
[CrCl ₆] ³⁻	13.2	[ReF ₆]	32.8	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	22.9
[CrF ₆] ³⁻	15.0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	14.0	[Co(en) ₃] ³⁺	23.2
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	17.4	[Fe(OX) ₆] ³⁻	14.2	[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	27.2
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	21.6	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	32.2	[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	34.1
[Cr(en) ₃] ³⁺	22.3	[Fe(CN) ₆] ³⁻	35.0	[IrF ₆] ²⁻	27.0
[Cr(CN) ₆] ³⁻	26.6	[Ru(H ₂ O) ₆] ³⁺	28.6	[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	41.2

Tablo-2.3'ten aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- 1- Merkezi atomun yükü ile 10Dq değeri artmaktadır.
- 2- Oktahedral geometrinin 10Dq değeri, tetrahedral geometrininkinden büyüktür. İki geometrinin 10Dq değerleri arasında kuramsal olarak türetilen bağıntı

$$10Dq_t = (4/9)10Dq \quad (2.3)$$

şeklindedir. Burada 10Dq_t ve 10Dq, sırasıyla, tetrahedral ve oktahedral geometrilerinin kristal alan yarıлма enerjileridir.

- 3- Tablo-2.3 içindeki bir grup incelendiğinde yukarıdan aşağıya doğru inildikçe 10Dq artmaktadır. Bu durum, Tablo-2.4'de açık şekilde görülmektedir.

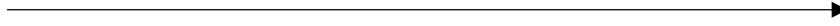
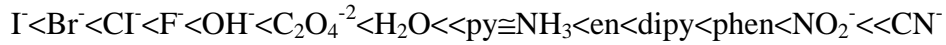
Tablo-2.4: Artan 10Dq değerine göre seçilen bileşikler

Bileşik	10Dq (kK)	Bileşik	10Dq (kK)
[MnF ₆] ²⁻	21.8	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	22.9
[TcF ₆] ²⁻	28.4	[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	34.1
[ReF ₆] ²⁻	32.8	[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	41.2

Ancak kristal alan kuramına göre, bu serilerde yukarıdan aşağıya doğru inildiğinde metal-ligant uzaklığı arttığından 10Dq değerinin azalması beklenir. Bu uyumsuzluğun nedeni, kristal alan kuramının metal-ligant etkileşimini tamamen elektrostatik varsaymasıdır. Oysa, metal-ligant bağı, az da olsa kovalent karakter de içerir. Örneğin, [IrCl₆]²⁻ bileşiğinin elektron spin rezonans (ESR) spektrumu, Ir⁴⁺ 'deki eşleşmemiş elektronun klora ait orbitallerde de bulunabildiğini ortaya koymaktadır. Kovalent etkileşim, orbital örtüşmeleri ile ilişkilidir ve örtüşme miktarı ile artar. Bir grupta aşağıya doğru inildiğinde, sırasıyla, 3d, 4d ve 5d orbitalleri ligant orbitaleri ile örtüşür. Daha büyük, hacimli orbitallerin örtüşme miktarı daha fazla olduğundan, daha kuvvetli kovalent bağ oluşmaktadır. Bu da 10Dq değerini artırır.

4- Ligant türüne bağlı olarak 10Dq değeri değişmektedir. Bir bileşiğin ligantları değiştirildikçe 10Dq sistematik olarak değişmektedir. Bazı gözlemlerden sonra Japon R. Tsuchida, ligantları artan 10Dq değerlerine göre sıralamıştır. Ligantlar için bu sıralama spektrokimyasal seri olarak adlandırılır.

Kristal alan yarılmalarının, spektroskopik ölçümlerinden bir metal iyonu için yarılma enerjisi soldan sağa doğru aşağıdaki spektroskopik seride genel olarak artmaktadır.



Serinin başlangıcındaki iyonlar, zayıf bir elektrostatik alana sahiptirler ve bunlar zayıf bir yarılmaya sebep olurlar. NO_2^- ve CN^- ligantlar güçlü alan ve güçlü yarılma oluştururlar. Farklı metal iyonları için ligantların spektrokimyasal serilerinde zayıf alandan güçlü alana doğru değişimler aynı noktalara karşılık gelmez.

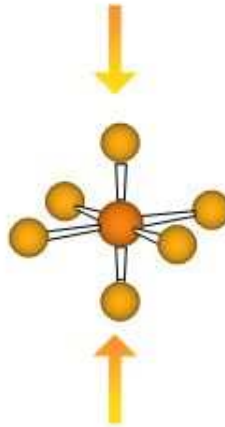
Kristal alan kuramının öngörülerinin deneysel veriler ile uyumsuzluğunu gösteren bir örnek de spektrokimyasal seridir. Ligantların spektrokimyasal serideki konumlarını açıklamada en başarılı kuram ligant alan kuramıdır.

2.3. Jahn-Teller Kuramı

H.A.Jahn ve E.Teller 1937 yılında, eş enerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine varabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerinin düşeceğini ve eş enerjiliğin yükseleceğini bildiren bir teorem ileri sürmüşlerdir (Jahn H.A., vd 1937). Bu teorem koordinasyon bileşiklerine de başarıyla uygulanmaktadır.

Altılı koordinasyon için oktahedral yapı, dörtlü koordinasyon için de tetrahedral yapı en yüksek simetridir. Merkez atomlarında elektron yoğunluğu dağılımının simetrik olması ve aynı ligantların bulunması halinde moleküllerin bu en yüksek simetridir yapılarında bulunması gerekir. Düşük spinli oktahedral d^7 iyonunda e_g düzeyinde bir elektron vardır. Bu tek elektron eş enerjili iki orbitalden birinde bulunabilir. Her orbitalin de enerjileri aynı olduğundan, iki hal de eş enerjilidir. Bu nedenle düşük spinli oktahedral d^7 iyonunda elektronik bir eş enerjilik vardır. Şimdi e_g düzeyindeki tek elektronun d_{z^2} orbitalinde olduğunu, diğer $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin de boş olduğunu varsayalım. d_{z^2} orbitalindeki elektronun itmesi nedeniyle, z doğrultusundaki iki ligant merkez atomuna güçlükle yaklaşacak, buna karşın x ve y doğrultularındaki dört ligant ise herhangi bir itme olmadığından merkez atoma kolaylıkla yaklaşacaktır. Sonuçta x, y doğrultusundaki dört metal-ligant bağı kısalırken, z doğrultusundaki iki metal-ligant bağı uzayacağından oktahedral simetri bozulacaktır. Bu bozulma ile oktahedron C_4 dönme eksenini boyunca uzar. Elektronun $d_{x^2-y^2}$ orbitalinde bulunması halinde, z doğrultusundaki iki ligant merkez atomuna daha kolay yaklaşır ve yassılaştırma olur (Şekil-2.5).

Z Doğrultusunda İtilme



Yassılaştırma

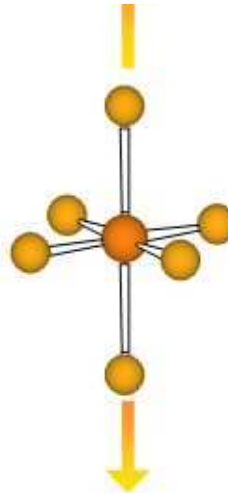
Şekil-2.5 z eksenini doğrultusundaki iki ligantın merkez atoma yaklaşması sonucu meydana gelen yassılaştırma durumu.

Oktahedral geometride dört katlı C_4 eksenini (x-y eksenleri) boyunca ligantların yaklaşım uzaması ile oluşan değişime tetragonal bozulma denir. Oktahedronun birbirine karşıt iki yüzünün üç katlı C_3 dönme eksenini boyunca birbirine yaklaşması ve uzaklaşmasına da trigonal bozulma denir. Trigonal bozulma metal-ligant bağ uzunluklarında birbirlerine göre bir farklılık yaratmaz. Buna karşılık tetragonal bozulma oktahedral bileşikte iki metal-ligant bağının diğer dört bağa oranla uzamasına veya kısalmasına neden olur.

2.4. Tetragonal Bozulma

Düzgün bir oktahedral yapıda z eksenini doğrultusundaki ligantların merkez atomdan uzaklaştırıldığını varsayalım (Şekil-2.6).

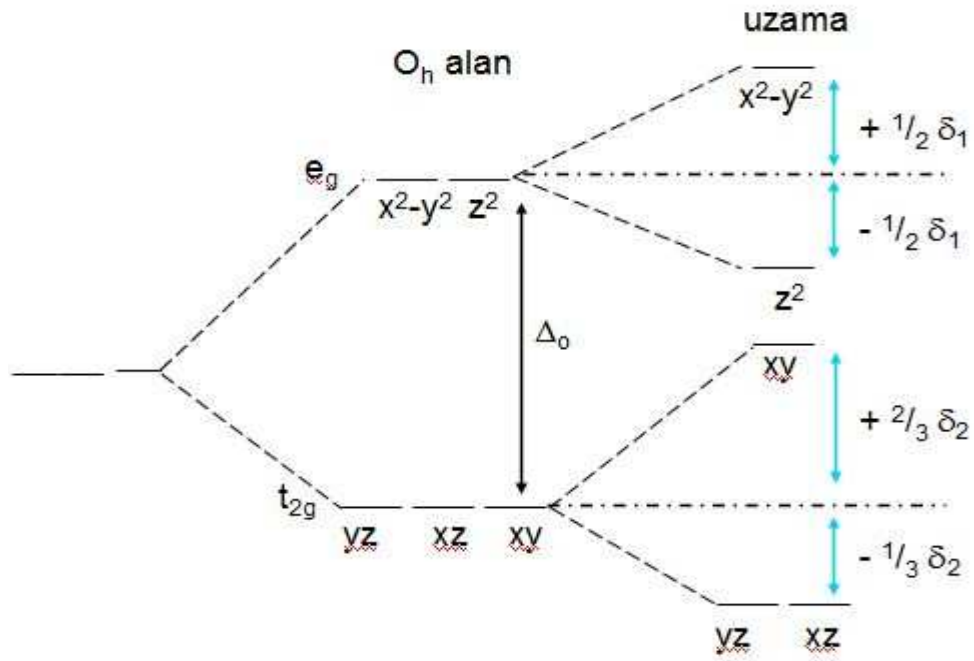
Z Doğrultusunda Çekilme



Uzama

Şekil-2.6 z eksenini doğrultusundaki iki ligantın merkez atomdan uzaklaşması sonucu meydana gelen uzama durumu.

Bu eksen doğrultusundaki ligantlar metalden uzaklaştığı için, eksene doğru yönelmiş dilimleri olan d_{z^2} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri bu ligantlardan daha az etkilenecektir ve enerjileri düşecektir. Ortalama enerjinin korunabilmesi için $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjisi yükselecektir. Böylece düzenli oktahedral geometrideki eş enerjili e_g ve t_{2g} düzeyleri ikiye yarılr. Buna Jahn-Teller enerji yarılmaları denir (Şekil-2.7).

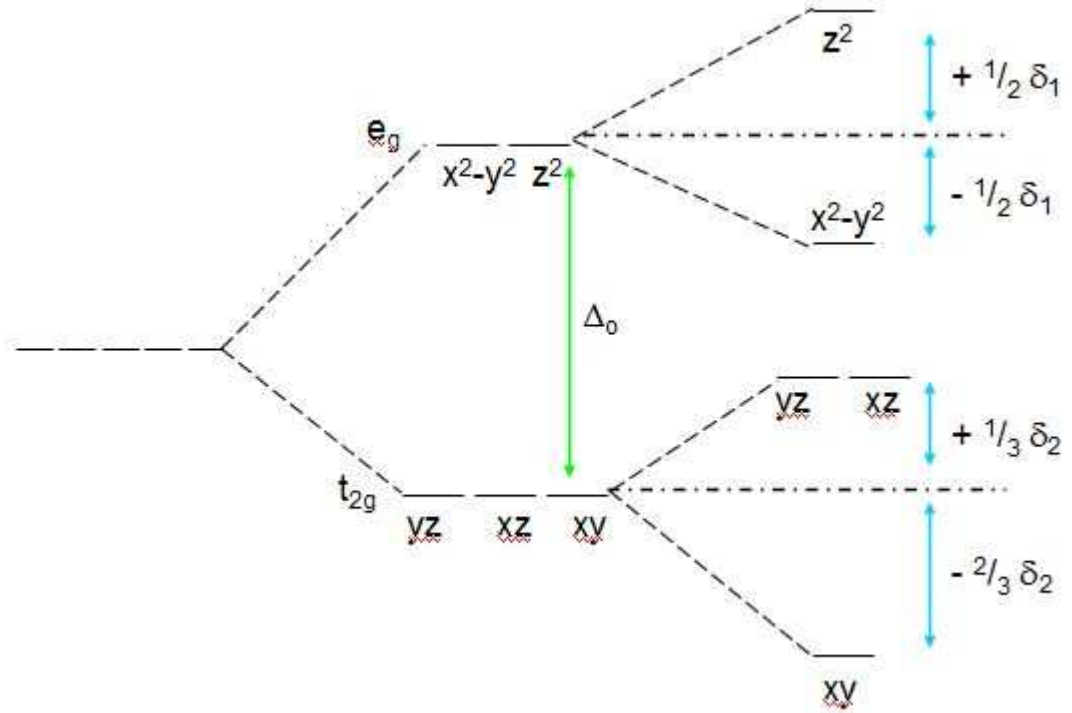


Şekil-2.7 Eş enerjili e_g ve t_{2g} düzeylerinin Jahn-Teller enerji yarılmaları

Düzgün oktahedral yapıda, z eksen doğrultusundaki ligantların merkez atoma yaklaştırılması e_g ve t_{2g} düzeylerinde benzer yarılmalara neden olur. Ancak bu durumda d_{z^2} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin enerjisi yükselirken, $d_{x^2-y^2}$ ve d_{xy} orbitallerinin enerjisi azalır ve bu halde de tetragonal bozulmalarda enerji yarılmaları görülür (Şekil-2.8).

Jahn-Teller enerji yarılması, kristal alan yarıma enerjisi ve elektronların çiftlenme enerjisine oranla çok daha küçüktür. Bu nedenle tetragonal bozulma, sistemdeki çiftlenmemiş elektron sayısını değiştirmez.

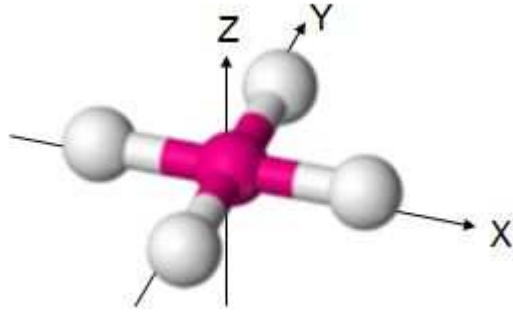
Jahn-Teller teoremi molekülün eş enerjilik durumuna bakarak bir bozulmanın olacağını bildirir, ama genelde tetragonal bozulmanın uzama mı yoksa yassılaşıma mı olacağını söylemez. Ancak bazı durumlarda, bozulmadan sonraki elektronik eş enerjilik durumuna ve kazanılan kararlılık enerjisine bakarak tetragonal bozulmanın yönü tahmin edilebilir.



Şekil-2.8 Düzgün oktahedral yapıda, Z eksenine doğrultusundaki ligandların merkez atoma yaklaştırılması durumunda enerji yarılmaları.

2.5. Tetragonal Yapıdan Kare Düzlem Yapıya Geçiş

Uzama yönündeki tetragonal bozulmanın aşırı büyük olması, z doğrultusundaki ligantların sonsuz uzağa gitmesi veya merkez atomundan kopması anlamındadır. Oktahedral yapıda z doğrultusundaki ligantların kopmasından sonra geri kalan yapı beklendiği gibi kare düzlemdir (Şekil-2.9).



Şekil-2.9 Oktahedral yapıdan uzama şeklindeki tetragonal bozulma ile kare düzlem yapının nasıl oluştuğu görülmektedir.

Şekil-2.5 de görüldüğü gibi, oktahedral yapıdan tetragonal bozulma sırasında d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri arasındaki enerji farkı aynı kalmaktadır. Bu nedenle, kare düzlem yapıda bu orbitaller arasındaki fark yarılma enerjisi $10Dq$ olarak kabul edilir. Deneysel bulgular kare düzlem yapıdaki bütün bileşiklerde $10Dq$ yarılma enerjisinin elektronların çiftlenme enerjisinden büyük olduğunu göstermektedir.

Kare düzlem yapı için verilen d-orbitalleri enerji düzeyi diyagramı incelendiğinde, $10Dq$ yarılmasının altında dört d-orbitali bulunduğu görülür. Bu orbitaller düşük enerjili olduğundan, elektronların bu orbitallere yerleşmesi bileşiğe

kararlılık kazandırır. Düşük enerjili bu dört orbital sekiz elektron ile tam dolu olduğunda bileşiğin kazanacağı kararlılık en fazla olur. Bunun sonucu olarak; kararlı kare düzlem bileşikler d^8 iyonları tarafından oluşturulur. Bilinen kare düzlem bileşiklerini oluşturan metal iyonlarının hemen hepsinin d^8 iyonu olması, bu elektronik yapının bir sonucudur.

2.6. Ligant Alan Kuramı

Griffith ve Orgel tarafından nitel olarak açıklanan Ligant alan kuramı, kristal alan kuramı ile moleküler orbital kuramının ortak noktaları üzerine kurulmuş bir kuramdır. Bu kuramda, kristal alan kuramında olduğu gibi merkez atomun d-orbitalleri göz önüne alınır. d-orbitallerinin yarılması ligantın bağlanma türüne göre öngörülür.

Bir bileşiğin ligant alan konfigürasyonu ile kristal alan konfigürasyonu aynıdır. Ligant alan kuramında kristal alan kararlılık enerjisi yerine ligant alan kararlılık enerjisi kullanılır. Bileşikler için ligant alan kararlılık enerjisini kullanmak daha uygundur.

Ligant alan kuramında, kristal alan etkisi sonucu ligant yönünde olan merkez iyonun eş enerjili yörüngesi yarılmada dejenere enerjiye göre daha yukarıda yer alır. Moleküler orbital oluşumunda merkez atomunun bu yörüngesi ile ligant yörüngesi örtüşerek bir bağ yapan bir de bağa karşı orbital oluştururlar. Enerjisi ligant orbitaline yakın olan bağ yapan moleküler orbitale, ligant ağırlıklı molekül orbitali denir. Ligant alan kuramını daha iyi açıklayabilmek için kısaca sekizyüzlü bileşiklerin moleküler orbitallerine bakalım. Sekizyüzlü bileşiklerde moleküler orbitaller, merkez atomu ile altı tane ligantın elektron çiftlerinin etkileşmesi sonucu oluşur. Oktahedral alanda kristal alan yarılmasında değinildiği gibi ligantlar yönünde olan orbitaller bağ orbitali oluştururken, ligantlara karşı yönde olanlar bağ oluşturamazlar. Bunun sonucunda aynı simetrikli ligant ve metal orbitalleri etkileşerek a_{1g} , e_g ve t_{1u} simetrikli altı tane bağ ve altı

tane karşı bağ orbitalini oluşturur. Ligant elektronları ile bu bağ orbitalleri doldurulur. Metalin T_{2g} simetrikli üç orbitali simetrikleri uygun olmadığı için bağ oluşturmazlar ve bağ yapmayan t_{2g} orbitaller ile karşı bağ e_g orbitallerine girerler. Bu iki grup arasındaki yarımla 10Dq olarak gösterilir. Metal orbitalleri ile kuvvetli etkileşime giren ligantlara **kuvvetli-alan ligantları** denir ve bu ligantlarda yarımla büyüktür. Metal orbitalleriyle zayıf etkileşmeye giren ligantlara da **zayıf-alan ligantları** denir ve yarımla daha küçüktür. $d^0 - d^3$ ve $d^8 - d^{10}$ arasındaki iyonlarda sadece tek bir elektron konfigürasyonu mümkün olduğundan, bunların kuvvetli ve zayıf ligant alanlardaki elektron spin şekillenimi aynıdır, değişmez. Ancak $d^4 - d^7$ arasındaki iyonlarda spin şekillenimi zayıf ve kuvvetli ligant alanlarda farklı oluşur. Kuvvetli alan ligantları (büyük 10Dq) düşük spinli bileşikler, zayıf-alan ligantları (küçük 10Dq) yüksek spinli bileşikler oluştururlar.

2.7. Kristal Alan Kuramı ile Ligant Alan Kuramının Karşılaştırılması

1. Kristal alan yaklaşımı iyonik bir etkileşme modelidir ve dış yörüngelerin ligantlar tarafından itilmesi kabulüne dayanır.
2. Bu nedenlerden dolayı, ne merkez iyonun etrafındaki nokta yüklerin neden belirli bir düzende olması gerektiğini, ne de konum açısından iyonları bir arada tutan bağların yapısını sorgulayamaz.
3. Bilindiği gibi geçiş metal bileşiklerini bir arada tutan bağlar tamamen iyonik bağlar olmadığından, kristal alan teorisi bu noktada çok zayıf kalır.
4. Kristal alan yaklaşımı, moleküler orbitallerin oluşması ve bu yörüngelere elektronların yerleştirilmesi bakımından oldukça yetersiz kalır.

5. Ligant alan teorisi, bileşik içinde bağlanma ve elektronik yapıyı ayıklamak için moleküler orbital yaklaşımını kullanır. Ancak bu teori ile yapılması gereken hesaplamalar oldukça zordur.

2.8. Yüksek Spin ve Düşük Spin (High spin (HS)-Low spin (LS))

Atomun en düşük enerjili elektron dizilişine sahip olması beklenir. Bir orbitale ikinci elektronun yerleşmesi enerji gerektiren bir olaydır. Bu enerjiye elektronların çiftlenme enerjisi denir ve Π ile gösterilir. Çiftlenme enerjisinin iki bileşeni vardır. Coulomb ve spin bileşeni. Coulomb bileşeni Π_c , orbitaldeki elektronların yeni gelen elektronu itmesinden ileri gelir. Orbitalin büyük olması halinde elektronlar arası itme kuvvetinin daha küçük olması gerekir. Bu nedenle periyodik çizelgenin aynı grup elementleri için coulomb bileşeni 3d den 5d ye gidildikçe küçülür. Çiftlenme enerjisinin spin bileşeni Π_s olası çiftlenimlerin sayısı ile doğru orantılıdır.

$$\Pi = \Pi_c + \Pi_s$$

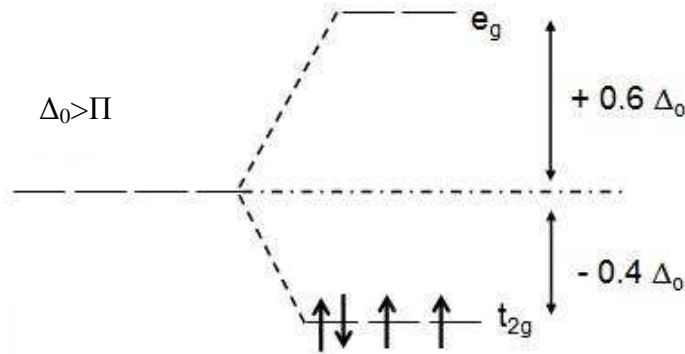
Kristal alan yarıma enerjisi büyük oranda ligantlara ve metale bağlıdır. Bileşikteki eşleşmemiş elektron sayısı yarıma enerjisi ve toplam eşleşme enerjisi arasındaki dengeye bağlıdır. $10Dq > \Pi$ olduğunda elektronları düşük enerjili düzeyde eşleşmesi net bir enerji düşmesine yani kararlılıkta bir artışa neden olur ve düşük spin durumu daha karardır. Bunun tersi olduğunda, toplam enerji eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça daha çok düşeceğinden yüksek spin durumu daha karardır olacaktır.

Bileşiğin elektron dizilişini ve dolayısıyla spin durumunu metalin periyodik çizelgedeki yeri de etkiler. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri düşük spin bileşiklerini birinci sıra geçiş metallerine göre daha kolay oluşturur. Nedeni ise çapları daha büyük olan 4d ve 5d metal orbitalleri ile ligantların arasındaki örtüşmenin daha büyük olmasıdır (Işık F., 2003).

Hangi enerji değerlerinde yüksek spin, hangilerinde düşük spin olduğunu göstermek için oktahedral d^4 iyonunu inceleyelim. Oktahedral d^4 iyonunda dördüncü elektron için iki olasılık vardır. Bu elektron t_{2g} orbitallerinden birine karşıt spinli ikinci elektron olarak girebilir veya e_g düzeyindeki boş orbitallerden birine geçebilir.

Oktahedral iyonunda 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 Π 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 yarıлма enerjisinin çiftlenme enerjisine göre bağlı değeri belirler.

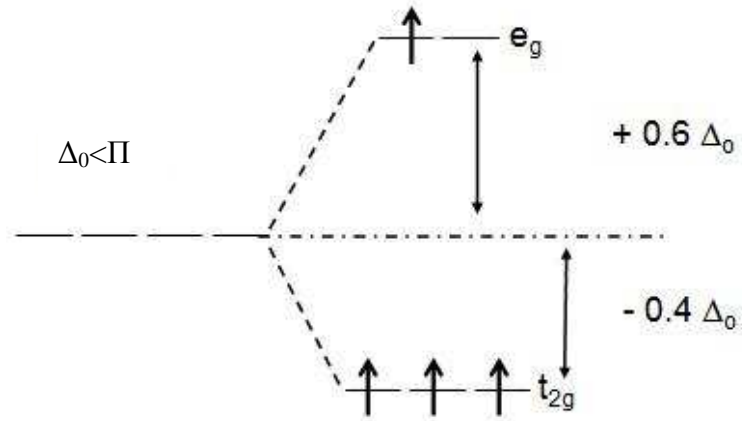
Düşük Spin Hali: $10Dq > \Pi$ olması halinde dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak girer, $10Dq < \Pi$ olması halinde ise yüksek enerjili e_g orbitallerinden birine yerleşir. $10Dq > \Pi$ olması haline kuvvetli alan denir. Elektronların çiftlenmesi nedeniyle, çiftlenmemiş tek elektronların sayısı azalacağından bu hale düşük spin hali de denir (İşık F., 2003) (Şekil-3.1). t_{2g}^4 şeklinde gösterilir.



Şekil-2.10 $10Dq > \Pi$ durumunda d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu.

Kuvvetli alan d^4 iyonunda yarılmadan önce çiftlenmiş elektron yokken, yarılmadan sonra t_{2g} orbitallerinde bir elektron çiftlenmesi oluşmuştur.

Yüksek Spin Hali: $10Dq < \Pi$ olması haline zayıf alan denir. Çiftlenmemiş elektron sayısı büyük olduğundan bu hale zayıf alan (yüksek spin) hali denir. $t_{2g}^3 e_g^1$ şeklinde ifade edilir.



Şekil-2.11 $10Dq < \Pi$ durumunda d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu.

BÖLÜM 3. KULLANILAN YÖNTEM VE TEKNİKLER

3.1. Manyetik Etkileşme Modelleri

Diyamanyetizma ve paramanyetizma maddenin dış alana bağlı özellikleridir. Ferromanyetizma, Ferrimanyetizma ve Antiferromanyetizma ise maddenin kuantum mekaniği ile açıklanabilen manyetik dipol momentlerin değiş-tokuş etkileşmesi ve kritik sıcaklığa bağlı özellikleridir. Bu kritik sıcaklık ferromanyetizma ve ferrimanyetizma için $T^* = T_C$ Curie sıcaklığı olarak, antiferromanyetizma için ise $T^* = T_N$ Neel sıcaklığı olarak adlandırılır. Kritik sıcaklığın üzerinde kendiliğinden oluşan düzen bozulur ve madde normal bir paramanyet gibi davranır.

Değiş-tokuş mekanizması 1926 yılında birbirinden bağımsız şekilde Dirac ve Heisenberg tarafından keşfedildi. Bugüne kadar birleştirilmiş anlamda tüm olgunun tamamını tanımlayabilen tek bir manyetik teori ortaya konulamamıştır. Bundan dolayı model kurmak kaçınılmazdır, ancak genellikle kurulan modeller sadece manyetizmanın belirli özellikleri ile ilgilidir.

3.1.1. Hubbard Model

Band manyetizmasını açıklamak için kurulmuştur. Bu sınıf için tipik özellik, elektriksel iletimden ve manyetizmadan aynı elektronların sorumlu olmasıdır. Fe, Co, Ni ve bunların alaşımları bu sınıfa örnek verilebilir. Burada değiş-tokuş etkileşmesi $T < T_c$ durumunda band elektronlarının belirli bir spin yönelimini tercih edecek şekilde bir spin bağımlı band kayması meydana getirir. Bu sınıf için tam olarak çözülebilir model olmamasına rağmen Hubbard model en basit olanıdır.

Hubbard model hamiltonyeni;

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (3.1)$$

şeklindedir. Burada $c_{i\sigma}^+$ ve $c_{i\sigma}$ sırasıyla, R_i örgü noktasında sigma spinli bir elektronun yaratıcı işlemcisi ve R_j örgü noktasında sigma spinli bir elektronun yok edici işlemcisidir. $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$, R_i örgü noktasında dolu elektron durumlarının sayı işlemcisidir.

3.1.2. Ising Model ve XY Model

Heisenberg model spin işlemcilerinin skaler $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ çarpımı ağırlıklı bileşenler cinsinden ifade edilirse, birkaç özel duruma indirgenebilir. Bu durumda Hamiltonyen,

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \{ \alpha (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + \beta S_i^z S_j^z \} \quad (3.2)$$

şeklinde yazılır.

Bu Hamiltonyen;

$\alpha = \beta = 1$ olduğunda Heisenberg modeli,

$\alpha = 0$, $\beta = 1$ olduğunda Ising modeli,

$\alpha = 1$, $\beta = 0$ olduğunda XY modeli,

verir. Ising model faz geçişi gösteren ve en azından bir ve iki boyutlu örgülerde matematiksel olarak hesaplanmış çok cisimli bir sistem için kısmen tek gerçekçi modeldir. Ising model Hamiltonyeni,

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu_B B_0 \sum_i S_i \quad (3.3)$$

denklemleri ile verilir. Bu modelin uygulanabildiği alanlar oldukça geniştir. Başlıcaları manyetik yalıtkanlar, ikili alaşımlar, ferroelektrikler ve biyolojik sistemlerdir.

3.1.3. Heisenberg Model

3d-,4d-,4f-,ve 5f- kabukları gibi kısmen elektronla dolu kabuklardaki lokalize olan manyetik momentlerin oluşturduğu manyetizmayı en iyi şekilde tanımlayan model Heisenberg modelidir. Bu modelde, birbirleri ile ya doğrudan ya da dolaylı değiş-tokuş mekanizması ile etkileşen kalıcı lokalize olmuş manyetik momentlerin olduğu varsayılır. Heisenberg model Hamiltonyeni;

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.4)$$

şeklinde tanımlanır. Burada J_{ij} değiş-tokuş integralidir ve buna aynı zamanda değiş-tokuş çiftlenim sabiti de denir. Uygun spin durumları üzerine etki eden spin-spin etkileşmesi, kendiliğinden manyetizasyon olayından sorumlu olduğuna inanılan Coulomb değiş-tokuş etkileşme matris elemanlarının katkısını gösterir.

Heisenberg model için belirleyici ön koşul, lokalize olmuş kalıcı manyetik momentlerin bulunmasıdır. Bugüne kadar en yoğun şekilde kullanılan ve aynı zamanda manyetizmanın en iyi anlaşılabilir modelidir. Tezimizde incelediğimiz dinükleer Cu(II) bileşiklerinde manyetik merkezler lokalize manyetik momentlere sahip oldukları için manyetik etkileşme modeli olarak Heisenberg modeli kullandık.

Modeldeki J sabiti,

$$J = \frac{E_{LS} - E_{HS}}{2S_1S_2 + S_2} \quad (3.5)$$

şeklinde açık olarak ifade edilebilir. Bu ifadeye göre, dinükleer Cu(II) bileşiklerinde $S_1 = \frac{1}{2}$ ve $S_2 = -\frac{1}{2}$ olduğu için denklemin paydası 1 olur ve low spin ile high spin (enerjisi) arasındaki fark doğrudan J değiş-tokuş sabitine eşit olur. Böylece denklem (3.5), singlet- triplet enerji farkı olarak ta belirtilebilir (Ruiz E., vd. 1999).

$$J = E_S - E_T \quad (3.6)$$

Burada karşımıza bir başka problem çıkmaktadır. Bu problem molekül orbitallerin singlet ve triplet durumlarının enerji değerlerinin nasıl bulunacağıdır. Tezde enerji değerlerinin hesaplanması için Gaussian 09 programıyla DFT yöntemi kullanılmıştır.

3.2. Gaussian Programı

Maddenin bir çok özellikleri yanında elektronik yapı elemanlarının da hesaplanmasında kullanılan programlardan biri de Gaussian dır. Program Hartree-Fock uzayındaki hesaplamalara dayanır. Gaussian programının son versiyonu olan Gaussian

09'un kullanım alanı çok geniştir. Bu çalışmada Gaussian 09 paket programı; DFT yöntemiyle farklı metotlarda bileşimin geometrik yapısına uygun baz setlerinden biriyle, deneysel verilerden, singlet ve triplet enerji değerlerinin hesaplanması için kullanıldı. Hesaplamalarda programın ihtiyaç duyduğu 6-311G, pVDZ(Double-zeta) baz setleri kullanılmıştır.

3.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT: Density Tunctional Theory)

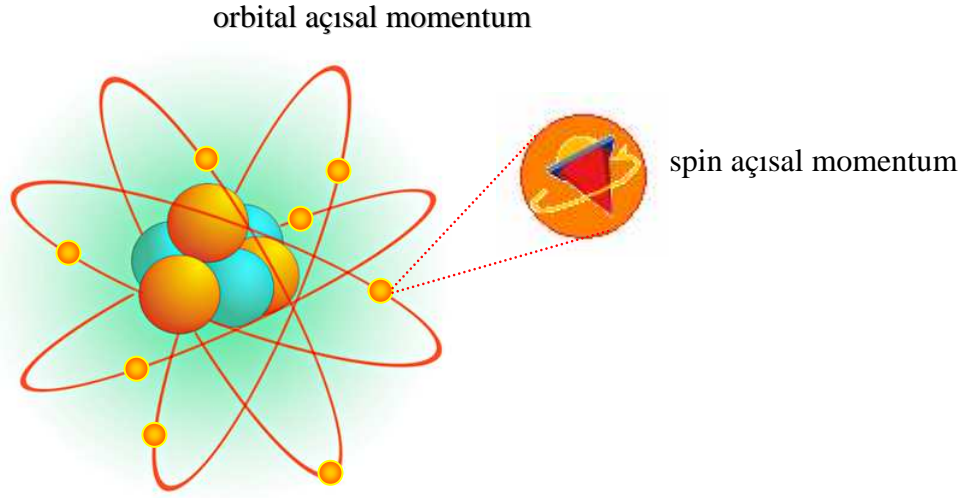
Bu program da J değerlerinin hesaplanması sırasında en iyi sonuçları veren Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) kullanılmıştır. DFT'nin temeli, 1927 yıllarında Thomas ve Fermi (Thomas, Fermi 1927) tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn (Hohenberg, Kohn 1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (Kohn, Sham 1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT' nin ana fikri etkileşen çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kabul etmesidir. DFT, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemdir. DFT, metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. DFT' nin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olması değil aynı zamanda protein ve karbon nano-tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

DFT'nin bazı özellikleri;

1. Orijinal DFT bir taban durumu teorisidir.
2. DFT, uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir.
3. DFT, açık kabuk sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir.
4. Hybrid DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır.
5. DFT, lokalize ve delokalize fonksiyonlarının her ikisini de kullanabilmektedir.

DFT doğru hesaplamının nasıl yapılacağı hakkında bir tahmin sağlamaz. Bu teori doğru sonuçları elde etme olasılığı için gerekli kanıtı sağlar. Fakat sistematik gelişmeler için hiçbir tahmin sağlamaz. Eğer yoğunluk ve enerji arasındaki gerekli ilişkileri nasıl türeteceğimizi bilirsek, DFT doğrudur. Maalesef enerji ile elektronik yoğunluk arasında ilişki kuran enerji fonksiyonelleri bilinmemektedir ve bunların yenilerinin denenmesi ve sonuçlar ile kalitelerinin değerlendirilmesi yanında, onları geliştirmenin genel bir yolu yoktur.

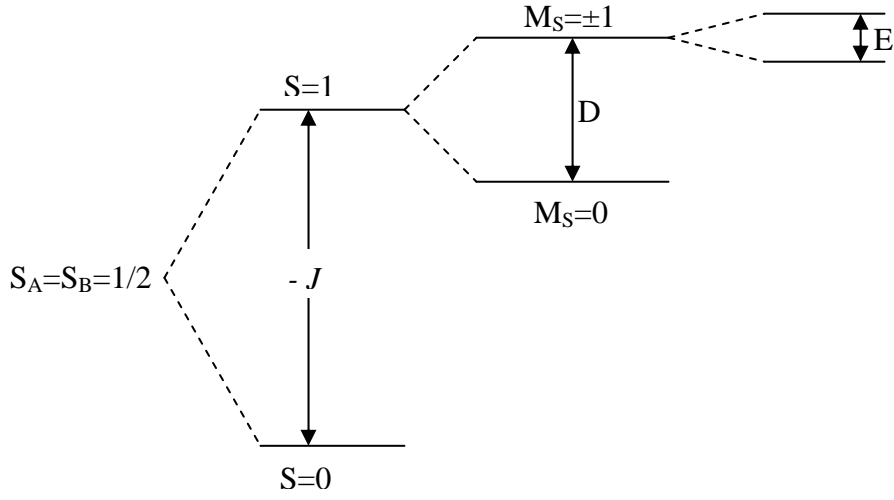
Cu^{2+} iyonunun 3d yörüngesinde tek çiftlenmemiş elektron olduğu için, iyon d^9 şekillenimindedir. 3d yörüngesindeki tek elektronun manyetik momentini dengeleyecek başka elektron olmadığından, elektronun yörünge ve spin hareketi manyetik katkı meydana getirir. Fakat manyetik momente orbital hareketten gelen katkı spin katkısından çok daha zayıftır. Bu durum bakır atomunun manyetik özellik kazanmasına neden olur.



Dinükleer bir Cu(II) bileşiğinin en basit durumunu ele alacak olursak, metal merkezler arasındaki etkileşme iki şekilde olabilir (Şekil-4.1). Şekilde triplet durumun $M_S=0$ ve $M_S=\pm 1$ arasındaki enerji farkı (yarılma enerjisi), D ile, $M_S=\pm 1$ 'in kendi içerisindeki enerji farkı E ile gösterilmiştir. Bakır atomunun son yörüngesindeki birer eşleşmemiş elektronundan dolayı; spin singlet ($S=0$) ve spin triplet ($S=1$) olmak üzere iki farklı durum ortaya çıkar.

$$\vec{S} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad (4.1)$$

$$\vec{S} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad (4.2)$$



Şekil-4.1 A-B ile gösterilen $S_A = S_B = 1/2$ spinlere sahip dinükleer bir Cu(II) bileşiğinin en basit durumdaki enerji spektrumu (Kahn O., 1985).

Taban durum singlet ($J < 0$) olduğunda etkileşmenin antiferromanyetik, taban durumunun triplet olduğunda ($J > 0$) ise etkileşmenin ferromanyetik olduğu söylenir. Bununla birlikte spin-orbital çiftlenimi yüzünden triplet durum singlet duruma göre biraz daha karmaşıktır. $S=1$ durumu farklı iki M_S durumuna, M_S nin ± 1 durumu da yine Şekil-4.1 deki gibi iki enerji seviyesine yarılr.

Genellikle J 'nin mutlak değeri D ve E den çok daha büyüktür ve bu nedenle D ve E ihmal edilmiştir. Hamiltonyen işlemcisi içinde sadece lokal spin işlemcileri \vec{S}_A ve \vec{S}_B 'ye bağlı olarak;

$$H = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlanabilir.

4.1. Tekli Köprülenmiş Bileşikler

J Exchange sabitinin hesaplanabileceği en basit bileşiklerden biri He-H-He dir. Bu yapı Şekil-4.2’de gösterildiği gibi tamamen doğrusaldır.



Şekil-4.2. H-He-H bileşiğinin doğrusal yapısı.

Bu bileşikle ilgili 1998’li yıllarda Eliseo Ruiz, Joan Cano, Santiago Alvarez ve Pere Alemany, yapmış oldukları deneyler ve teorik çalışmaların sonucunda H-He bağ uzunluğunun 1.250, 1.625, 2.00 olması durumlarında, farklı metotlar için hesaplanmış J değerlerini Tablo-4.1 deki gibi gösterdiler. Günümüze kadar bu alanda yapılmış olan çalışmalarda J değiş-tokuş parametresiyle ilgili en doğru sonucu veren metotlardan birinin B3LYP olduğu görülmüştür. B3LYP, Becke’nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee-Yang ve Parr’ın korelasyon fonksiyoneli ile oluşan bir enerji hesaplama metodudur.

Tablo-4.1: H-He bağ uzunluğunun 1.250, 1.625, 2.00 olması durumlarında, farklı metotlar için makalede hesaplanmış olan J değerleri (Ruiz E., vd 1999).

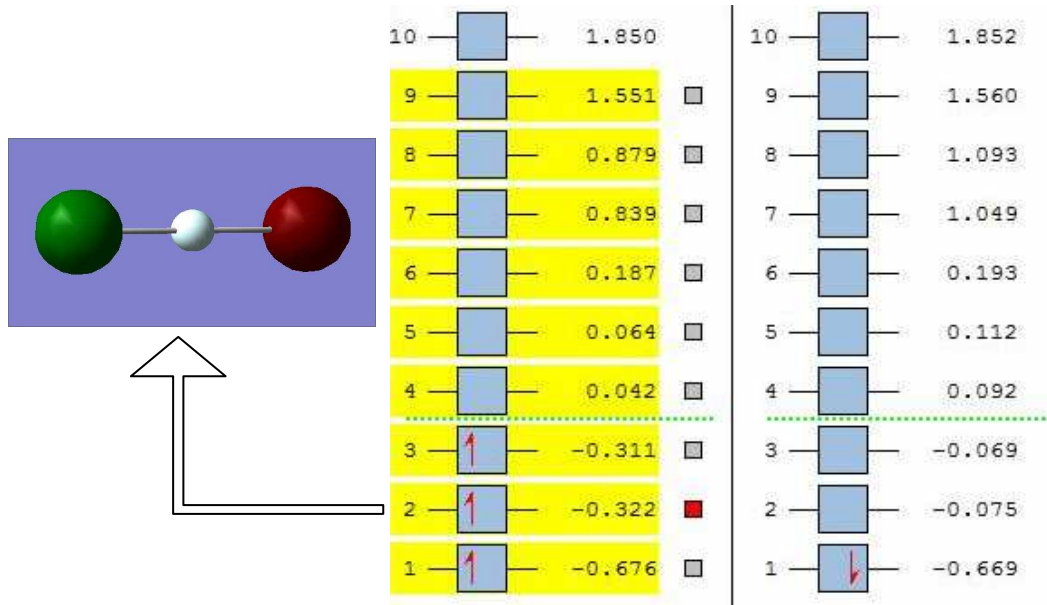
d(A) Metot	1,25	1,625	2
BLYP	-5391	-621	-69
HHLYP	-2855	-330	-36
B1LYP	-3577	-420	-47
B2LYP	-3865	-483	-57
B3LYP	-4367,00	-513,00	-57,00
Full CI	-4860	-544	-50

H-He-H bileşiğiyle ilgili olarak J hesaplamaları ilk olarak B3LYP metoduyla, H-He bağ uzunluğunu 2.00 olarak hesaplandı. Denklem(3.6) ya göre J yi hesaplayabilmek için E_{singlet} ve E_{triplet} değerlerinin farkı alınmalıdır. Bu enerji değerlerini bulmak için Yoğunluk Fonksiyonel Teori(Density Functional Theory: DFT) hesaplamaları, Gaussian 09 paket programı ile yapıldı ve diffuse ve polarize fonksiyonları içeren 6-311G(d,p) temel baz seti kullanıldı. Yapılan hesaplamada triplet enerji değeri;

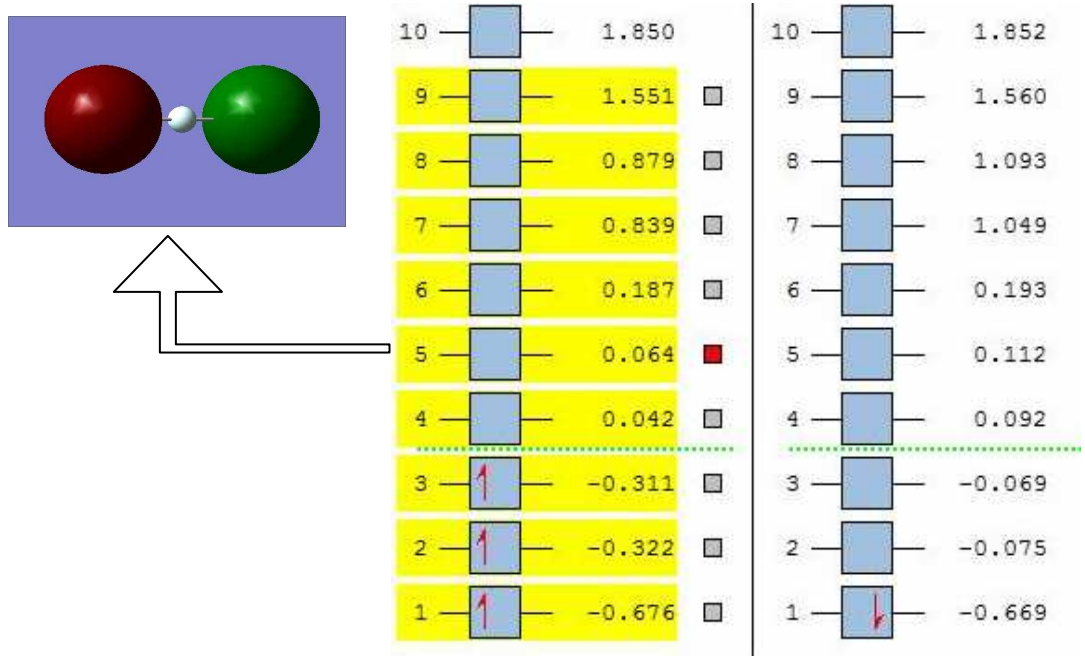
$$E_{\text{triplet}} = -3835.54936899 \text{ hartree}$$

$$1 \text{ hartree} = -13,6 \text{ ev} * 2 = -27.2 \text{ ev dur.}$$

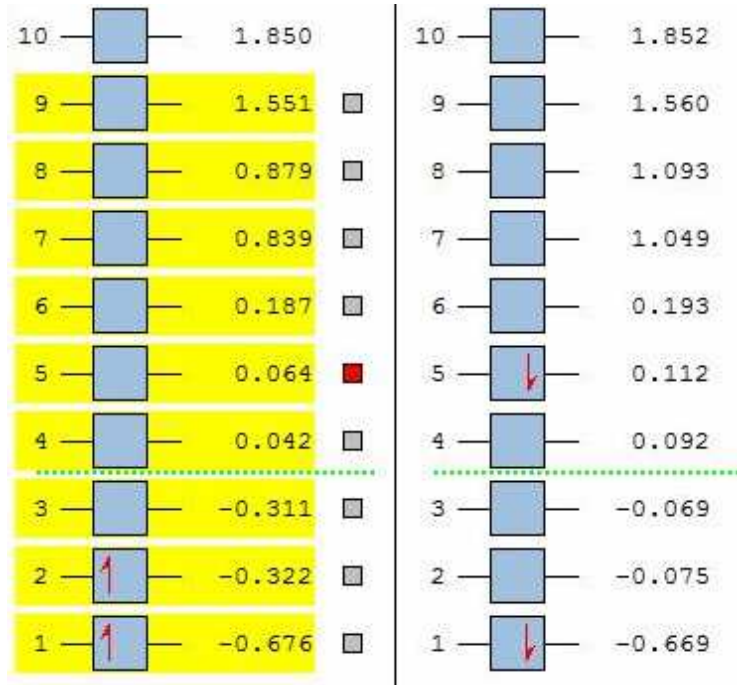
olarak bulundu. E_{singlet} durumun hesaplama tekniği, molekül orbitallerle ilgili birtakım işlemten dolayı E_{triplet} 'e göre biraz daha zaman alıcıdır. Bu işlem için molekül orbitallerde elektronların bulunma olasılıkları göz önüne alınmalı, bunu kestirebilmek için alfa ve beta şekillenimlerinden faydalanılmalıdır. Molekül orbitallerde elektronun merkez atomları üzerindeki bulunma olasılığı, bize alfa ve beta şekillenimi hakkında bilgi verir. Elektronların merkez atomun solunda daha fazla vakit geçirmesi durumunu alfa, sağında daha fazla vakit geçirmesi durumu beta olarak seçildi. H-He-H bileşiğinin molekül orbitallerine bakıldığında, Şekil-4.3 deki 2. enerji seviyesinde alfa şekillenimine karşılık, Şekil-4.4 de 5. enerji seviyesinde beta şekilleniminin oluştuğu görülür.



Şekil-4.3 H-He-H bileşiğinde 2.enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimindeki alfa durumu



Şekil-4.4 H-He-H bileşiğinde 5.enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimindeki beta durumu.



Şekil-4.5 H-He-H bileşiğinin spin singlet burumu.

Triplet durumu singlet duruma dönüştürmek için, Şekil-4.3 ve Şekil-4.4’de alfa ve beta şekillenimlerine bakılarak yapılması gereken işlem, Şekil-4.5 de gösterildiği gibi, 3. enerji seviyesindeki bir elektronu 5. seviyeye taşımaktır. Sonra aynı E_{triplet} hesaplamasında olduğu gibi E_{singlet} ’ i hesaplatmaktır.

Yapılan hesaplama sonucunda E_{singlet} ;

$$E_{\text{singlet}} = -3911,61084983 \text{ hartree}$$

olarak bulunur. Denklem-3.6 kullanılarak J Exchange değeri hesaplanır.

$$J = E_S - E_T$$

$$J = -0,000259866356 \text{ hartree}$$

$$J = -0,000259866356 * 219474,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = -57,03 \text{ cm}^{-1}$$

Benzer işlemler aynı şekilde, farklı bağ uzunlukları için de tekrarlandığında yine Tablo-4.1 de ki değerlere çok çok yakın sonuçlar bulunabilir. Bununla ilgili olarak yapmış olduğum çalışmada bulunan değerler Tablo-4.2 de gösterildi ve yine bu tabloda kolayca kıyaslama yapılabilmesi için Tablo-4.1 deki değerlere de yer verildi.

Tablo-4.2: Makalede verilen J değerleri(Ruiz E., vd 1999) ile bu tezde hesaplanan J değerleri.

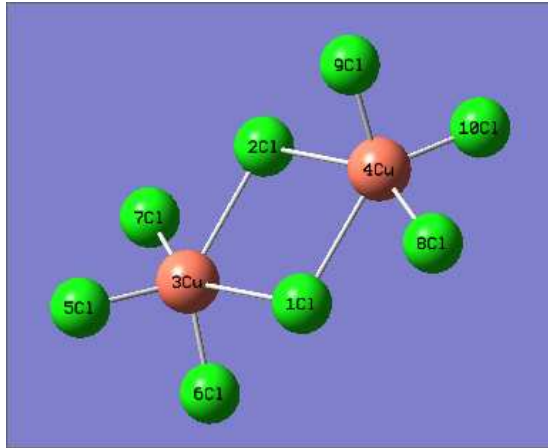
		H-He bağ uzunlukları A°		
		1,25	1,625	2,00
Bu tezde hesaplanan değerler	E_{Triplet}	-3,8458404755	3,8957459881	-3835.54936899
	E_{Singlet}	-3,8657369988	-3,898082573	-3.91161084983
	$J \text{ cm}^{-1}$	-4366,781486	-512,821073	-57,03
Makale değerleri	$J \text{ cm}^{-1}$	-4367	-513	-57

Çizgisel H-He-H bileşiğinden sonra, daha karmaşık Cu-X-Cu köprülenmiş dinükleer Cu(II) yapısındaki bileşiklerle ilgili J değerleri hesaplamaları yaptık.

4.2. Dinükleer Cu(II) Bileşikleri

Cu-X-Cu köprülenmiş dinükleer Cu(II) bileşiklerinin manyetik özellikleriyle ilgili ilk örneklerden biri, 1974 yılında Robert F. Drake, Van H. Crawford, Nancy W. Laney, and William E. Hatfield, tarafından yapılan $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin deneysel çalışmasıdır. Yapılan bu çalışmada, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin J değerini $-7,3 \text{ cm}^{-1}$ ($2J=-14,6 \text{ cm}^{-1}$) olarak bulmuşlardır (Drake R.F., vd 1974).

Tezin bu bölümünde $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin J değiş-tokuş değeri, J' nin Cu-Cl-Cu köprü açısına bağlı olarak değişimi ve ferromanyetiklikten antiferromanyetikliğe faz geçişi nümerik olarak incelendi. Bununla ilgili olarak öncelikle molekül Gaussian 09 programında Şekil-4.6 daki kararlı yapısında çizildi. Bileşiğin yapısal verileri Tablo-4.3 ve Tablo-4.4 de gösterilmiştir.



Şekil-4.6 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ Dinükleer Cu(II) bileşiğinin 3 boyutlu yapısı.

Tablo-4.3: $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin bağ uzunlukları ve açı değerleri.

Bağ uzunlukları (Å)			
Cu(3)-Cl(2)	2,32522	Cu(3)-Cl(1)	2,70319
Cu(4)-Cl(8-9-10)	1,7		
Cl(1)-Cu(4)	2,32522	Cl(2)-Cu(4)	2,70318
		Cu(3)-Cl(5-6-7)	1,7
Açı değerleri (derece)			
Cl(2)-Cu(4)-Cl(1)	85°	Cu(4)-Cl(2)-Cu(3)	95°
Cl(2)-Cu(4)-Cl(10)	112,12	Cl(10)-Cu(4)-Cl(8)	90°
Cl(2)-Cu(4)-Cl(9)	82,5°	Cl(9)-Cu(4)-Cl(8)	120°
Cl(2)-Cu(4)-Cl(8)	149,24	Cu(3)-Cl(2)-Cu(4)-Cl(1)	-0,63922

Tablo-4.4: $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin X, Y, Z, eksenlerine göre koordinat bilgileri.

atom	X	Y	Z
Cl(1)	0.0000	0.0000	0.0000
Cl(2)	3.4085	0.0000	0.0000
Cu(3)	1.9830	1.8371	0.0000
Cu(4)	1.4254	-1.8369	-0.0258
Cl(5)	1.6880	3.0977	1.1017
Cl(6)	0.9769	2.5977	-1.1398
Cl(7)	3.6450	2.1927	0.0381
Cl(8)	-0.1855	-2.1946	-0.4345
Cl(9)	2.1422	-2.5727	1.3287
Cl(10)	1.9588	-3.1200	-1.0052

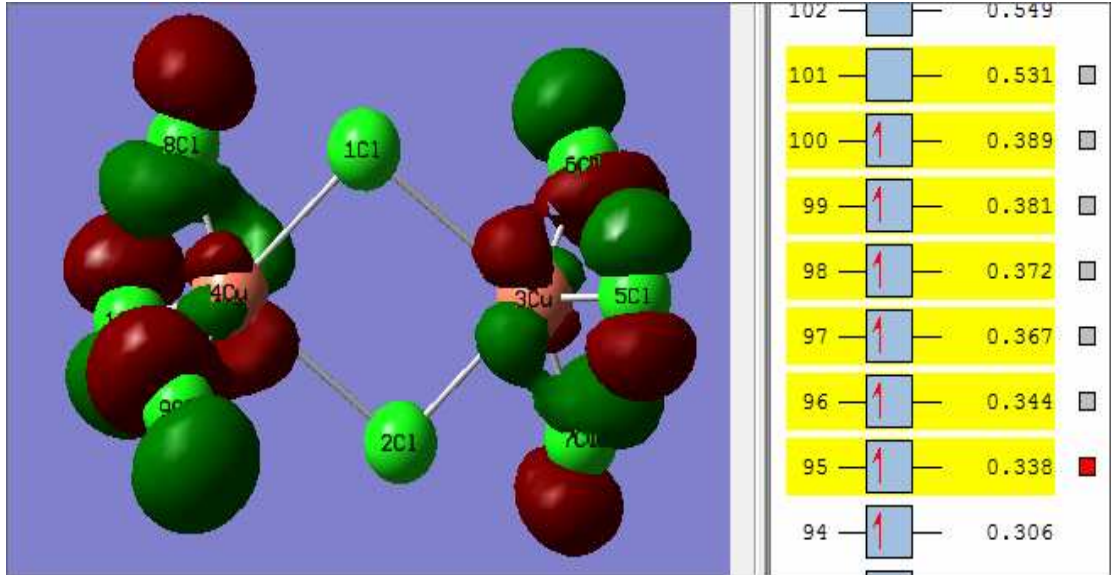
$[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin değiş-tokuş parametresinin hesaplaması için H-He-H bileşiğinin değiş-tokuş parametresinin hesaplanması amacıyla yapılan işlemler tekrarlandı. DFT hesaplamaları, Gaussian 09 paket programında B3LYP metodu ve 6-311G(d,p) temel baz seti kullanılarak yapıldı.

Yapılan hesaplamada E_{triplet} değeri;

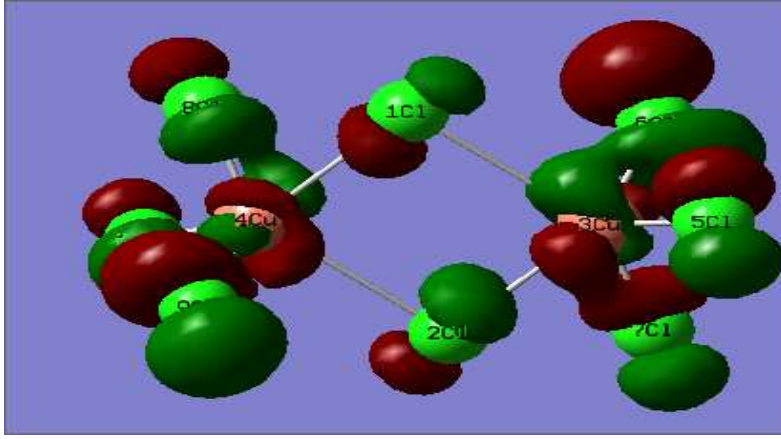
$$E_{\text{triplet}} = -6961.44742487 \text{ hartree}$$

olarak bulundu.

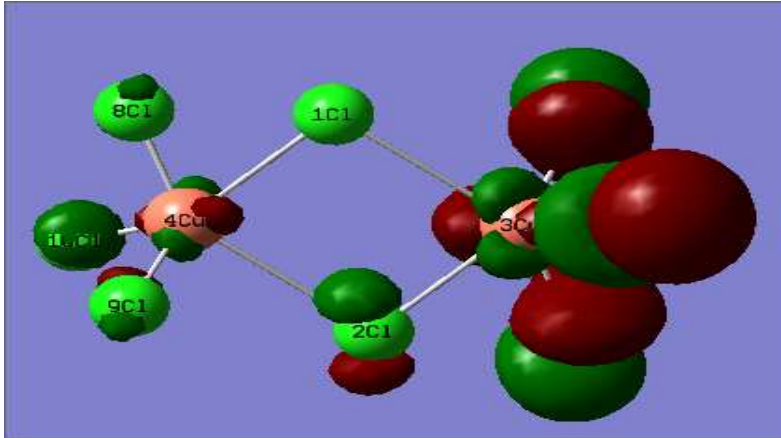
Hesaplanmış olan E_{triplet} değerlerinden E_{singlet} değerini hesaplamak için, spin triplet yapısındaki bileşiğin, molekül orbitallerinde alfa-beta şekillenimlerine bakıldı, Uygun elektron alfadan betaya taşınarak bileşik spin singlet yapıldı. Bu işlem sonucunda gözlenecek olan, alfa ve beta şekillenimleri Şekil-4.7-12’de gösterilmiştir.



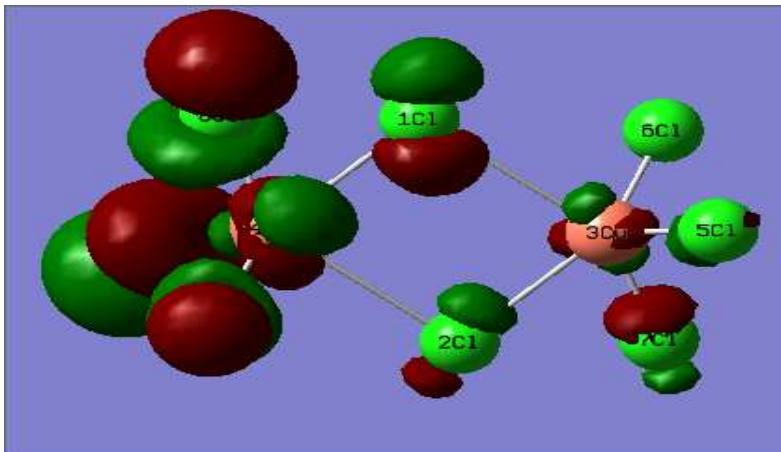
Şekil-4.7 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin 95. enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimi.



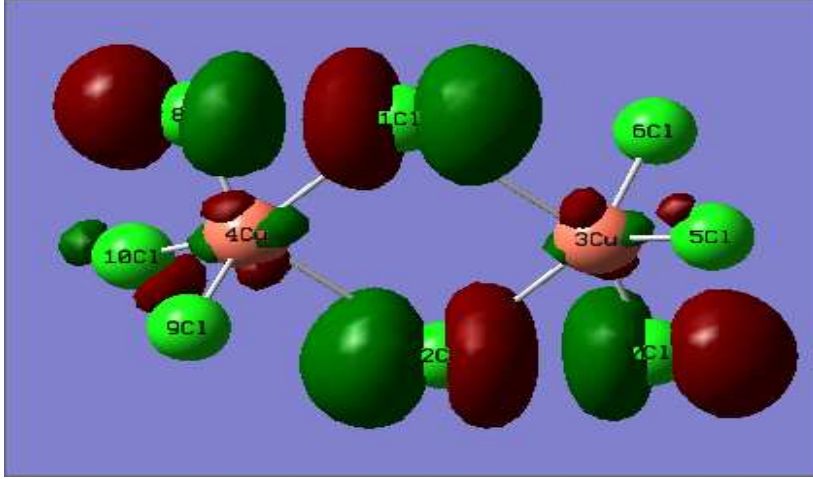
Şekil-4.8 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin 96. enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimi.



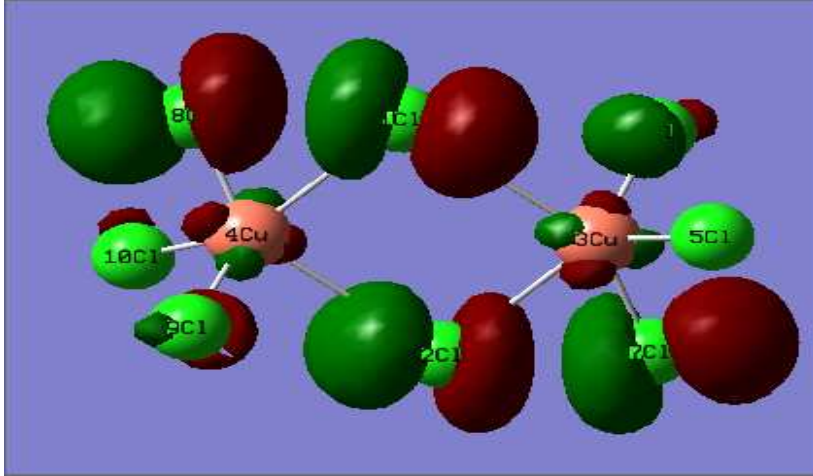
Şekil-4.9 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin 97. enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimi.



Şekil-4.10 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin 98. enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimi.

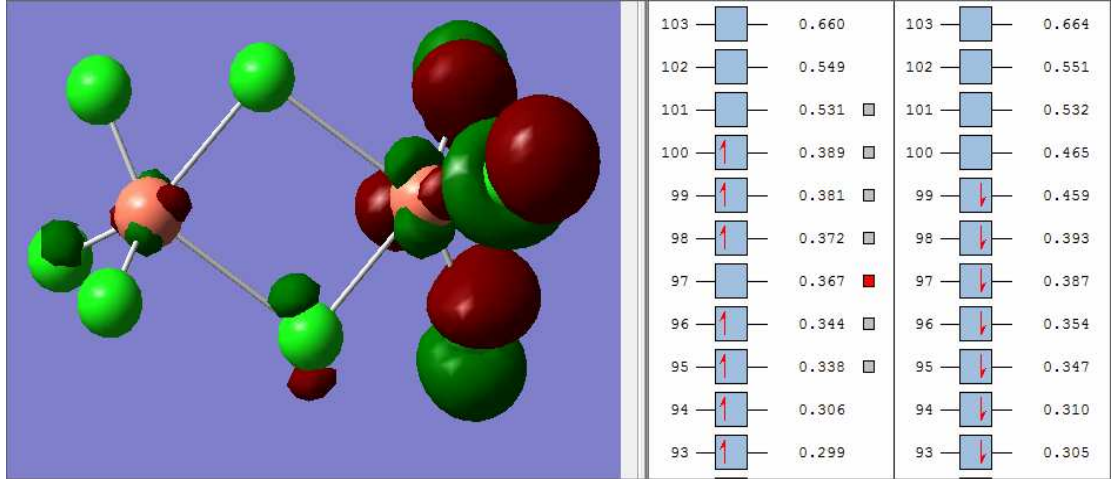


Şekil-4.11 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin 99. enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimi.



Şekil-4.12 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin 100. enerji seviyesindeki molekül orbital şekillenimi.

Bu şekillenimlerin içinde yapısı beta durumuna en uygun olanı Şekil-4.9'daki dir. Bu durumda Şekil-4.13'te gösterildiği gibi, 97.enerji seviyesinde alfa bölümündeki bir elektron beta bölümüne taşınarak spin singlet yapıldı.



Şekil-4.13 $[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğinin spin singlet durumu.

Aynı metod ve baz seti kullanılarak E_{singlet} ;

$$E_{\text{singlet}} = -6961.44745814 \text{ hartree}$$

olarak bulundu.

Elde edilen E_{singlet} ve E_{triplet} değerleri Denklem-3.6 da yerine konularak J değiş-tokuş değeri;

$$J = E_S - E_T$$

$$J = -6961.44745814 - (-6961.44742487)$$

$$J = -0,00003327 \text{ hartree}$$

$$J = -0,00003327 * 219474,6 \text{ cm}^{-1}$$

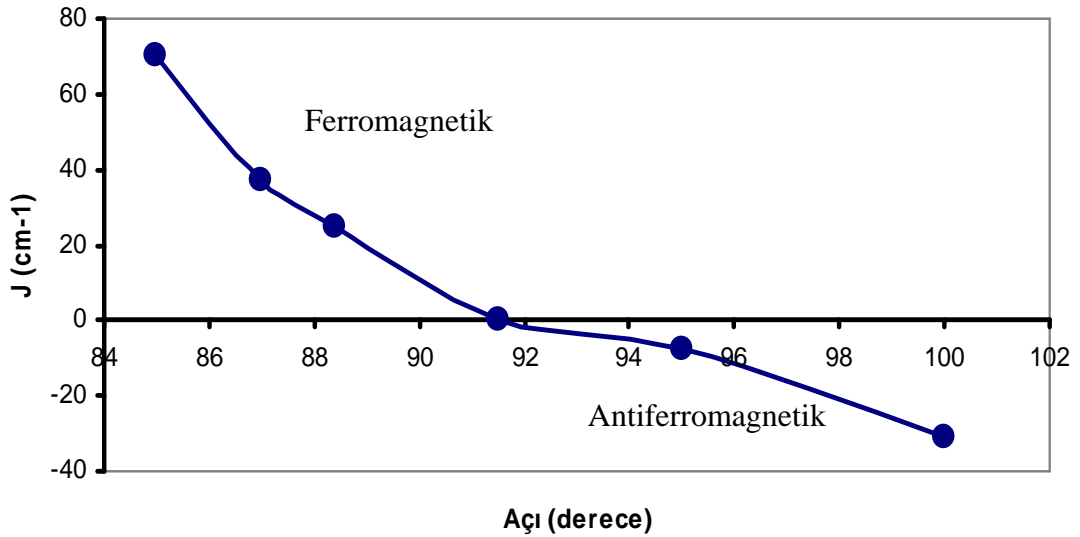
$$J = -7,30191997 \text{ cm}^{-1}$$

olarak bulunur. Drake R.F., vd'nin elde ettiği deneysel sonuç $2J = -14,6 \text{ cm}^{-1}$ dir.

$[\text{Cu}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ bileşiğiyle ilgili bu başarılı bulgulardan sonra faz geçişi de incelenebilir. Ferromanyetiklikten antiferromanyetikliğe geçişle ilgili işlemler farklı açı

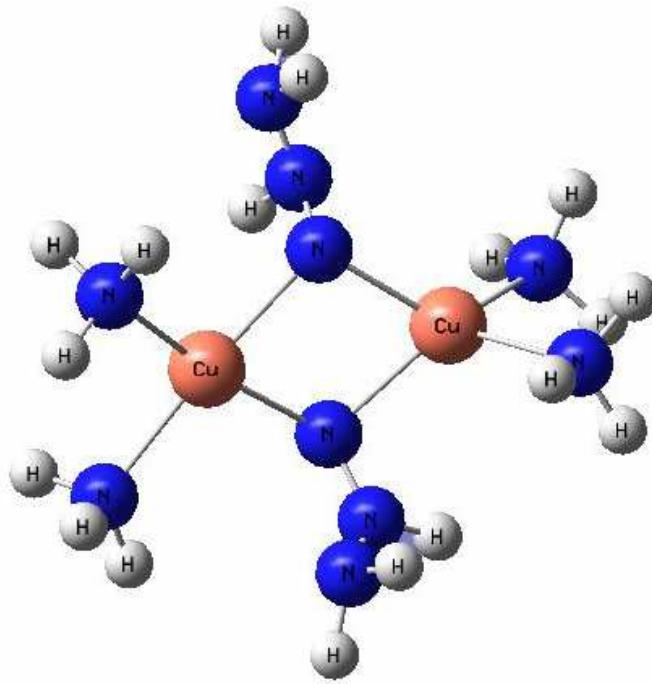
değerleri için aynı işlemlerin tekrarından oluşmaktadır. Bu işlemlerle elde edilen sonuçlar Tablo-4.5'te gösterilmiştir. 85° ile 100° arasındaki Cu-Cl-Cu köprü açısı değerlerine bağlı olarak J'nin 91,5° de işaret değiştirdiği görülmektedir. Tablo-4.5 deki verilerle, Şekil-4.1 deki grafik çizildiğinde de 91,5° lik açı değerinin, dönüm noktası olduğu görülür. Dolayısıyla faz geçişi için bu açı değeri kritik açı olarak belirlendi.

Açı (derece)	Triplet enerji değeri	Singlet enerji değeri	J= E _S -E _T (hartree)	J cm ⁻¹
85	-6961,36497207	-6961,36465461	0,00031746	69,67440645
87	-6961,38316870	-6961,38299867	0,00017003	37,31726622
88,4	-6961,39556773	-6961,39545515	0,00011258	24,70845046
91,5	-6961,43673673	-6961,43673691	-0,00000018	-0,03950541≈0
95	-6961,44742487	-6961,44745814	-0,00003327	-7,30191997
100	-6961,47808937	-6961,47823214	-0,00014277	-31,33438862

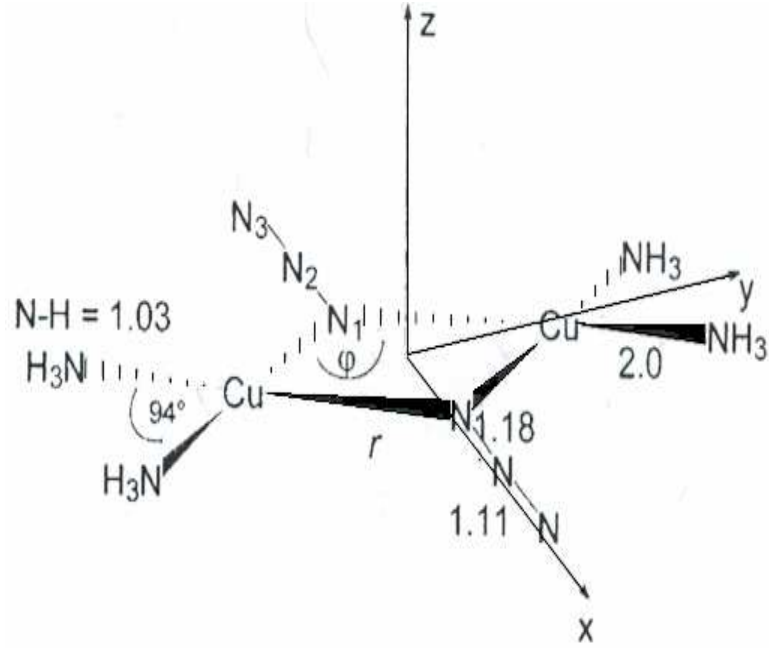


Şekil-4.1 [Cu₂Cl₈]⁴⁻ bileşiğinin ferromanyetiklikten antiferromanyetikliğe faz geçişi ve kritik açı(91,5°) değeri.

Faz geçişiyle ilgili olarak 1999 yılında Carlo Adamo, Vincenzo Barone, Alessandro Bencini, Federico Totti ve Ilaria Ciofini'nin incelemiş olduğu $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ bileşiği ele alındı. Bu çalışmada 100° lik kp r u açısında, deneysel $J = -105 \text{ cm}^{-1}$ değerine n u merik olarak en yakın sonucu bulmaya çalışmışlardır (Adamo G.A., vd 1999). 3 boyutlu yapısı Şekil-4.14 de ve bağ uzunlukları Şekil-4.15 de verilen bu bileşiikle ilgili J ' nin belirlenmesi işlemleri için, Gaussian 09 programında farklı birçok metodu ve double-ξ baz setini kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlar incelendiğinde, en iyi J değerlerinin MPW1PW metoduyla Tablo-4.6'da gösterildiği gibi buldukları ve bu tablo incelendiğinde J hesaplamalarının farklı kp r u açı değerleri içinde tekrarlandığı gr u l u r .



Şekil-4.14 $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ bileşiğinin 3 boyutlu yapısı.

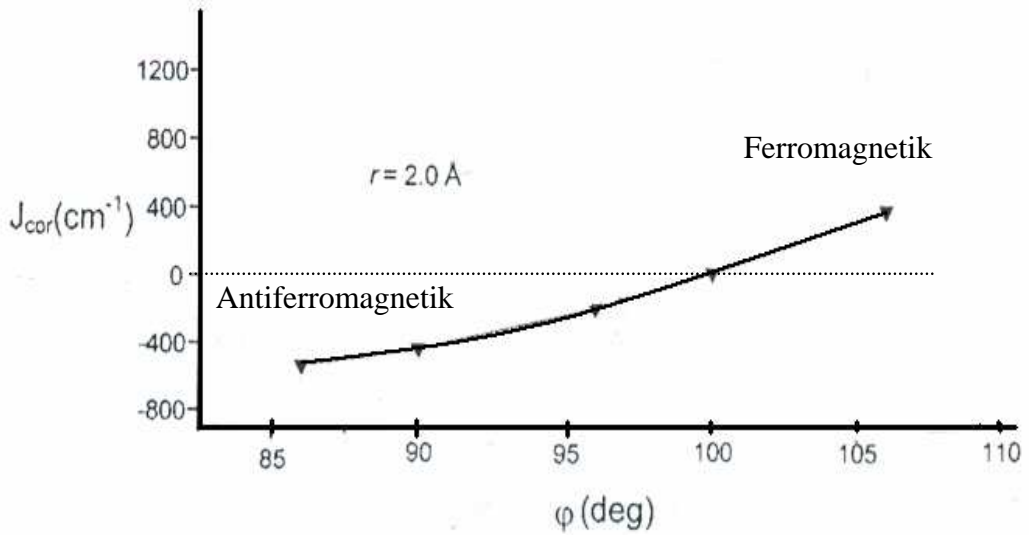


Şekil-4.15 $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ bileşiğinin açıları ve bağ uzunlukları.

Tablo-4.6: Adamo G.A., vd'nin elde ettikleri nümerik sonuçlar.

		ϕ (deg)				
metot	$r=2,0\text{\AA}$	86	90	96	100	106
MPW1PW	Jcor	-530,9	-423,5	-172,8	44,8	422,1
B3LYP	Jcor	-399,3	-265,7	31,4	281,6	699,1

Makalede dikkat çeken bir başka noktada Şekil-4.15 de görülmekte olan grafiktedir. Bu grafikte, kritik açı değerinin 100° olduğu ve bu açı değerinin altında bileşiğin antiferromanyetik özellik, üstünde ise ferromanyetik özellik göstermeye başladığı görülür.



Şekil-4.15 $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ bileşiğinin antiferromanyetiklikten ferromanyetikliğe faz geçişi ve nin kritik açısı (100°) değeri

Yapısı Şekil-4.14'te gösterilen $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ bileşiği için yapılmış olan çalışma, bir kere de bu tezde tekrarlandı. Hesaplamalarda Gaussian 09 programında MPW1PW ve B3LYP metodu ve double- ξ baz setini kullanıldı. Yapılan hesaplamada enerji değerleri:

$$E_{\text{triplet}} = -3836,52892353 \text{ hartree}$$

$$E_{\text{singlet}} = -3836,52791791 \text{ hartree}$$

$$J = E_S - E_T = 0,00100562 \text{ hartree}$$

$$J = 0,00100562 * 219474,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 220,70804737 \text{ cm}^{-1}$$

olarak elde edildi.

Bu işlem MPW1PW metoduyla tekrarlandığında yine tüm atomlar için double- ξ baz seti kullanılarak enerji değerleri;

$$E_{\text{triplet}} = -3836,6309186 \text{ hartree}$$

$$E_{\text{singlet}} = -3836,6302515 \text{ hartree}$$

$$J = E_S - E_T = 0,0006671 \text{ hartree}$$

$$J = 0,0006671 * 219474,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$J = 146,411505582 \text{ cm}^{-1}$$

olarak bulundu. Bu tezde MPW1PW ve B3LYP yöntemleri için hesaplanmış olan bu J değerleriyle, Tablo-4.6'daki makale değerlerini karşılaştırmakta sonuç açısından önemlidir.

Sonraki zamanlarda çeşitli bileşiklerin manyetik özellikleriyle ilgili yapılan çalışmalarda bir çok J değeri hesaplandı. Hesaplamalar sonucunda bazı bileşiklerin J değerleriyle, açılma açıları arasında lineer bir ilişki olduğu görülmüş ve bu ilişki dikkate alınarak Tablo-4.7'deki gibi birçok bileşik grubu oluşturulmuştur (Crawford V.H., vd 1976).

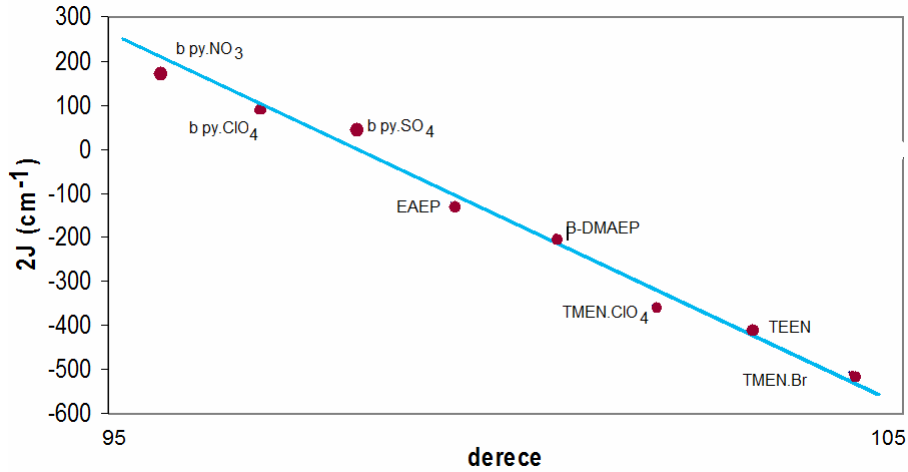
Tablo-4.7'deki veriler bir grafik üzerinde Şekil-4.16'daki gibi gösterilip, ortaya çıkan noktalar en iyi şekilde fit edildiğinde, Cu-X-Cu köprü açısı ile 2J arasında

$$-2J = 74.53\alpha - 7270 \text{ cm}^{-1} \quad (4.1)$$

lineer bağıntısı olduğu görülebilir. Gerard A. Van Ablada ve ekibi de Tablo-4.8'de gösterilen farklı bileşiklerle bir grup oluşturmuşlar ve bu grup için aynı yöntemle Denklem-4.1 lineer bağıntısını elde etmişlerdir (Ablada G.A., vd. 2001). Bu bulgulardan hareketle, bu iki grubun artık aynı grup içinde birleştirilebileceği de söylenebilir.

Tablo-4.7: Makalede oluşturulmuş olan bileşik grubu (Crawford V.H., vd 1976).

Bileşik	Cu-Cu A°	Cu-O-Cu deg	2J cm ⁻¹
[Cu(bpy)OH] ₂ (NO ₃) ₂	2,847	95,6	+172
[Cu(bpy)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	2,870	96,6	+93
[Cu(bpy)OH] ₂ SO ₄ •5H ₂ O	2,893	97,0	+49
[Cu(eaep)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	2,917	98,8-99,5	-130
β-[Cu(dmaep)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	2,935	100,4	-200
[Cu(tmen)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	2,966	102,3	-360
[Cu(teen)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	2,978	103,0	-410
[Cu(tmen)OH] ₂ Br ₂	3,000	104,1	-509



Şekil-4.16 Tablo-4.7 deki J değerleriyle, açı değerleri arasındaki lineerliği gösteren grafik (Crawford V.H., vd 1976).

Tablo-4.8: Makalede oluşturulmuş olan bileşik grubu (Ablada G.A., vd 2001).

Bileşik	Cu-Cu A°	Cu-O-Cu deg	J cm ⁻¹
α-[Cu(dmaep)OH] ₂ (ClO ₄) ₂	2,938	98,35	-2,35
[Cu(ampym) ₂ (OH)(CF ₃ SO ₃) ₂ (ampym) ₂	2,9015	97,96	-7,2
[Cu(ampym) ₂ (OH)(CF ₃ SO ₃) ₂ (ampym) ₂	2,897	97,5	-1,8

Denklem-4.1, 2J değeri ile Cu-X-Cu köprü açısı arasındaki ilişkiyi veren birçok denklemden yalnızca biridir. Yapılan literatür taramasında, farklı bileşik grupları için oluşturulmuş olan, farklı birçok lineer denkleme rastlandı. Bunların başlıcaları Tablo-4.9'da gösterilmiştir.

Tablo-4.9: Farklı bileşik grupları için oluşturulmuş olan lineer denklemler.

Lineer Denklem	Referans
$-2J = 2.233\alpha - 183.7\text{cm}^{-1}$	(Thompson L.K., vd. 1997)
$-2J = 74.53\alpha - 7270\text{cm}^{-1}$	(Crawford V.H., vd. 1976) ve (Albada G.A., vd. 2001)
$-2J = 31.95\alpha - 2462\text{cm}^{-1}$	(Thompson L.K., vd. 1995)
$-2J = -79.1\alpha - 7730\text{cm}^{-1}$	(Estes E.D., vd. 1974)

J'nin açığa doğrusal bağlı olduğunu gösteren bu ifadelerden farklı bileşik gruplarının, farklı eşitliği sağladığı da görülmektedir. İlerleyen zamanlarda, farklı bileşiklerin sentezlenmesi ve bu bileşiklerin açığa bağlı J değişimlerinin incelenmesi sonucunda, bu denklemlerden herhangi birine dahil olduğu görülebilir. Bununla birlikte başka bileşiklerle de farklı gruplar oluşturulup 2J değiş-tokuş değeri ile Cu-X-Cu köprü açısı arasındaki ilişkiyi veren yeni lineer denklemler de türetilir.

BÖLÜM 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bazı özel dinükleer Cu(II) bileşiklerinde manyetik etkileşim türünün ne olabileceğini nümerik olarak hesaplamaya çalıştık. Dinükleer Cu(II) bileşiklerin seçilmesinin iki temel nedeni vardır. Bunlardan biri, bu tür bileşiklerin literatürde yoğun bir şekilde çalışılmış olması, ikinci nedeni ise her bir Cu(II) merkezi tek bir çiftlenmemiş elektrona sahip olmasıdır. Her bir merkez için tek bir çiftlenmemiş elektronun olması da etkileşme sabitinin işaretine göre iki merkez arasındaki manyetik enerjinin ya singlet ya da triplet olmasını gerektirir. Bu nedenle hesaplamalar nispeten diğer bileşikler için yapılan hesaplamalardan daha basit olacaktır. Yapılan hesaplamalardan da anlaşılacağı gibi, dinükleer Cu(II) iyonları arasındaki köprü açısı ferromanyetik veya antiferromanyetik düzenlenmelerde bir hayli önemlidir. Yine hesaplamalardan da görüleceği gibi köprü açısını değiştirmek suretiyle (ki bu ligantların değişmesi ile mümkün) başlangıçta ferromanyetik olan bir sistemi antiferromanyetik yapmak mümkün olabilecektir.

Son olarak: Gaussian 09 programı ile yapılan DFT yöntemiyle, kestirilen J değerleri deneysel verilere oldukça yakın çıkmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda birden fazla çiftlenmemiş elektronlara sahip merkezler arası J değerinin kestirimi de ileride yapılması planlanan çalışmalar arasındadır.

KAYNAKLAR

- Albada G.A., Mutikainen I., Smeets W.J.J., Spek A.L., Turpeinen U., Reedijk J., 2002, "Synthesis, magnetism and X-ray structures of $[\text{Cu}(2\text{-aminopyrimidine})_2(\mu\text{-OH})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]_2(2\text{-aminopyrimidine})_2$, anew hydroxo-bridged dinuclear Cu(II) compound generating extremely small antiferromagnetism", *Inorganica Chimica Acta*, 327, 134-139.
- Adamo C., Barone V., Bencini A., Totti F., Ciofini I., 1999, "On The Calculation and Magnetic Exchange Interactions in Weakly Bonded Systems: The Case of the Ferromagnetic Copper(II) –Azido Bridged Complexes", *Inorganic Chemistry*, 38, 9, 1996-2004.
- Bayri A., Şubat 2010, "Manyetizma ve Paramanyetizma'nın Langevin Teorisi", *Bilim ve Ütopya*, s.28-31
- Bethe A., 1929, "Ionendurchlassigkeit der Körperfläche von wirbellosen Thieren des Meeres als Ursache der Giftigkeit von Seewasser abnormer Zusammensetzung", *Pflugers Arch.*, 221, 344–362.
- Crawford V.H., Richardson H.W., Wasson J.R., Hodgson D.J., Hatfield W.E., 1976, "Relationship between the Singlet-Triplet Splitting and the Cu-O-Cu Bridge Angle in Hydroxo-Bridged Copper Dimers", *Inorganic Chemistry*, 15, 9, 2107-2110.
- Drake R.F., Crawford V.H., Laney N.W., Hatfield W.E., 1973, "Magnetic properties of Di- μ -chloro-bis[dichloro(guaninium)copper(II)] Dihydrate. A Second Determination", *Inorganic Chemistry*, 13,5, 1246-1249.
- Estes E.D., Hatfield W.E., Hodgson D.J., 1974, "Structural Characterization of Di- μ -hydroxo-bis(*N,N,N',N'*-tetraethylethylenediamine)dicopper(II) Perchlorate, $[\text{Cu}(\text{teen})\text{OH}]_2(\text{ClO}_4)_2$ ", *Inorganic Chemistry*, 13, 7, 1654-1657.
- Figgis B.N., 1966, "Introduction to Ligand Fields" Interscience Publishers
- İşık F., 2003, "CuCl₃ ve CuBr₃ Ailesinin Farklı Değiş-Tokuş Etkileşimleri", *Trakya Üniversitesi Edirne*.
- Jahn H. A., Teller E., 1937, "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy", *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 161,220-235.
- Kahn O., 1985, "Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties", *The American Physical Society*, 24, 10, 834-850.
- Kaya C., 2008, "İnorganik Kimya", *Palme yayıncılık Ankara*, s.371, 373, 377.

Nolting W., Ramakanth A., 2009, "Quantum Theory of Magnetism", Springer Heidelberg Dordrecht London new York , s.18.

Ruiz E., Cano J., Alvarez S., Alemany P., 1999, Broken Symmetry Approach to Calculation of Exchange Coupling Constants for Homobinuclear and Heterobinuclear Transition metal Complexes", Journal of Computational Chemistry, 20, 13, 1391-1400.

Thompson L.K., Mandal S.K., Tandon S.S., Bridson J.N., Park M.K., 1995, "Magnetostructural Correlations in Bis(μ_2 -phenoxide)-Bridged Macrocyclic Dinuclear Copper(II) Complexes. Influence of Electron-Withdrawing Substituents on Exchange Coupling", Inorganic Chemistry, 35, 11, 3117-3125.

Thompson L.K., Xu Z., Goeta A.E., Howard J.A.K., Cluse H.J. Miller D.O., 1997, "Structural and Magnetic Properties of Dicopper(II) Complexes of Polydentate Diazine Ligands", Inorganic Chemistry, 37, 13, 3217-3229.

Tunalı N.K., Özkar S., 2008, "Anorganik kimya", Gazi üniversitesi Yayın No: 185 Ankara II. Baskı.

Vleck J.H.V., 1932, "Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group", American Physical Society, 41, 208–215.

Vleck J.H.V., 1935, "The Quantum Theory of Valence", American Physical Society, 7, 167–228.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Isparta'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Isparta'da tamamlayıp 1996 yılında Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde Fizik bölümüne girdi ve 2000 yılında buradan mezun oldu. Üniversite tahsili içerisinde lise ve sınıf öğretmenliği formasyon eğitimleri de aldı. 2002 yılında Siirt'in Kurtalan ilçesindeki Toytepe Köyü İlkokulu'na, müdür yetkili öğretmen olarak atandı ve burada 3 yıllık zorunlu hizmet görevini tamamladı. Anadolu lisesi öğretmenliği sınavını kazandıktan sonra Kırklareli Anadolu Otelcilik ve Turizm Meslek Lisesine atandı. 2007 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı.