

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SUPRA MOLEKÜLER SİSTEMLERDE MAGNETİK
ETKİLEŞMELER**

Fatih Mehmet AVCU

Tez Yöneticisi:
Doç. Dr. Sinan SAYDAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2005

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUPRA MOLEKÜLER SİSTEMLERDE MAGNETİK ETKİLEŞMELER

Fatih Mehmet AVCU

Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Sinan SAYDAM

Üye: Doç. Dr. Ali BAYRI

Üye: Doç. Dr. Sinan SAYDAM

Üye: Yrd. Doç. Dr. Ayşegül YAZICI

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SUPRA MOLEKÜLER NİKEL SİSTEMLERDE
MAGNETİK ETKİLEŞMELER

FATİH MEHMET AVCU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ
December 2005

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SUPRA MOLEKÜLER NİKEL SİSTEMLERDE MAGNETİK ETKİLEŞMELER

Fatih Mehmet AVCU
Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
47 + ix sayfa
2005

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sinan SAYDAM

Bu tezimizde, son zamanlarda sentezi ve karakterizasyonu verilmiş olan üç nikel merkez içeren polinükleer sistemlerinin magnetik davranışları için uygun bir teorik model bulmaya çalıştık. Heisenberg Hamiltonu ve Kambe Vektör Modeli kullanıldığında deneysel olarak gözlenen sonuçların teorik olarak iyi bir yaklaşımla kestirilebileceği görüldü. Aynı zamanda bu teorik yaklaşım diğer polinükleer metal merkez içeren sistemlerde uygulanabileceği anlaşıldı.

ANAHTAR KELİMELEER: Magnetik Moment, Magnetik Duygunluk, Polinükleer Metal Kompleks, Spin-spin etkileşmesi, Ferro ve Anti-Ferro Magnetik Sistemler

ABSTRACT
Master Thesis

MAGNETIC INTERACTIONS IN SUPRA MOLACULAR NICKEL SYSTEMS

Fatih Mehmet AVCU
Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
47 + ix pages
2005

Supervisor : Doç. Dr. Sinan SAYDAM

In this thesis, we tried to give a satisfactory explanation to the magnetic interactions between Ni centres in newly reported trinuclear Ni system. It is founded that using the direct Heisenberg Hamiltonian and Kambe's Vector Model the experimental results can be produced by a teorical approach. It is also founded that these theoretical models can be expanded to other poly nuclear magnetics systems.

KEYWORDS: Magnetic Moment, Magnetic Susceptebilty, Polinuclear Metal Complexes, Spin-spin interactions, Ferro and Anti-Ferro Magnetic Systems

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim sırasında ders aldığım hocalarıma, Danışman hocam Doç. Dr. Sinan SAYDAM'a, beni kendi öğrencisi gören ve desteğini esirgemeyen İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Ali BAYRİ'ye ve eğitim hayatımda manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İçindekiler

Özet	iii
Abstract	iv
TEŞEKKÜR	v
Şekiller Dizini	viii
Çizelgeler Dizini	ix
1. Giriş	1
2. Temel Bilgiler	3
2.1 Atom Kuramı	3
2.2 Bohr Atom Modeli	3
2.2.1 Bohr Yarıçapı	4
2.2.2 Borh Yörüngelerinin Enerjileri	5
2.3 Atomun Kuantum Modeli	5
2.3.1 Heisenberg Belirsizlik İlkesi	6
2.3.2 De Broglie Dalga Boyu	7
2.3.3 Schröndirger Denklemi	8
2.3.3.1 Kutudaki Tanecik	10
2.3.3.2 Dalga Denkleminin Hidrojen Atmonuna Uygulanması . . .	11
2.3.3.3 Kuantum Sayıları ve Dalga Fonksiyonları	12
2.3.4 Katyapı (Aufbau) İlkesi	14
2.3.5 Perdeleme	15
3. Magnetik Davranışlar	18
3.1 Elektronun Yörünge Hareketi	18
3.2 Oktahedral Yapıda Elektronik Dalga Fonksiyonları ve Terim Sembolleri .	19
3.2.1 Tedrahedral Alan	30
3.3 Birinci Sıra Geçiş Elementlerinin Magnetik Özellikleri	31
4. Spin-Spin Etkileşmesi	34
4.1 Doğrusal Üç Merkezli Sistem	37
5. Sonuç	40
6. Kaynaklar	44

Şekiller Dizini

2.1	Hidrojen atomu spektrumları	6
2.2	Kutudaki tanecik için potansiyel enerji kuyusu	11
2.3	s,p ve d atom orbitalleri	17
3.1	Oktahedral bir yapıda merkez atomun ligandlarla sarılması	22
3.2	Oktahedral yapıda d orbitallerinin ligandlarla karşılaşma yönleri.	22
3.3	Oktahedral ligand alanda d orbitallerinin yarılmaması	23
3.4	İlk üç elektronun kristal alan içinde yerleşimi	25
3.5	d^4 ve d^7 aralığındaki olası durumlar	26
3.6	d^8 ve d^{10} arasındaki elektronların yerleşimi.	27
3.7	d^6 için olası iki durumda Δ_0	27
3.8	Bir Fe atomunun ve Fe^{3+} iyonunun elektronik konfigürasyonu.	29
3.9	Oktahedral yapıdaki Fe^{3+} iyonunun güçlü ve zayıf ligand alandaki bağlanması.	29
3.10	Tetrahedral Geometrik Yapı	30
3.11	Tetrahedral Alanda d Orbitallerinin Enerji Düzeyleri	31
3.12	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 'ün Düzenlenişi	32
4.1	Karedüzlemsel Cu-OH-Cu Yapısı	35
4.2	Bakır ve Oksijen atomlarının orbitalleri ve bağlanışları. (Cu-O-Cu Açısı 90 dereceden küçük.)	35
4.3	Cu-O Bağı Moleküler Elektronik Konfigurasyonu.(Ferromagnetik durum.)	36
4.4	Bakır ve Oksijen atomlarının orbitalleri ve bağlanışları. (Cu-O-Cu Açısı 90 dereceden büyük.)	37
4.5	Cu-O Bağı Moleküler Elektronik Konfigurasyonu. (Anti-Ferromagnetik durum.)	38
4.6	3 Nikel	38
5.1	Sıcaklığa karşı duygunluk (Ferromagnetik Sistem)	41
5.2	Sıcaklığa karşı magnetizma (Ferromagnetik Sistem)	42
5.3	Referans [30]'de Ölçülen Magnetik Moment ve Duygunluk	42
5.4	Sıcaklığa karşı duygunluk(Anti ferromagnetik Sistem)	43
5.5	Sıcaklığa karşı magnetizma(Anti ferromagnetik Sistem)	43

Çizelgeler Dizini

2.2	Hidrojen atomu dalga fonksiyonları: Açısal çarpanlar.	13
2.4	Hidrojen atomu dalga fonksiyonları: Radyal çarpanlar.	14
3.2	Bazı metal kompleksleri için kristal alan yarılmaları. $\Delta(cm^{-1})$	24

1. Giriş

Bu çalışmada genel olarak birden fazla merkez içeren sonlu sayıda magnetik merkezlerin birbirlerinin magnetik özellikleri üzerine yapmış oldukları etkiler teorik olarak çalışılıp, deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Son zamanlarda deneysel olarak sentezlenip rapor edilen bir çok supra moleküler sonuç mevcuttur. Bunların magnetik özellikleri çok ilginç değişimler gösterip bu moleküller nanoteknoloji sanayinde de kullanılmaya başlanılmıştır. Tabiki tüm metaller için genel bir magnetik çalışma mümkün olmayacağından, bu çalışmada özel bir grup olan ve 3 metal merkezden oluşan üç merkezli Ni supra molekülleri üzerinde çalışıldı. Birden fazla metal merkez olduğundan metaller arası etkileşmenin türü anlaşılıp daha sonra bu etkileşme sonucu ne tür bir magnetik özellikle karşılaşılacağı ve bu karşılaşılan magnetik özelliğin deneysel verilere ne kadar yakın olabileceği kestirilmeye çalışılacaktır. Beklenildiği gibi metal merkezler arası etkileşmeyi tam anlamıyla anlayabilmek için, her metalin etrafı detaylı olarak bilinmelidir. Bu yüzden öncelikle metal merkezleri etraflarının neler olduğunu ve bu etrafların her bir metal için nasıl bir magnetik moment getireceği anlaşılmalı çalışılacaktır (Yani sadece spin mi, yoksa orbital katkı da var mı?). Bu nedenle öncelikle tek bir merkezin etrafıyla etkileşmesi ve etkilerinin anlaşılması gerekir. Bu anlaşıldıktan sonra merkezler arası etkileşmenin ne olacağını tahmin edilmeye çalışılacaktır. Bilindiği gibi magnetik merkezler arası etkileşmeler için bir çok teorik yaklaşımlar mevcuttur. Bu teorileri tartışma yerine seçilen merkezler için en uygunu alınıp bunun deneysel sonuçlara ne kadar yakınlaşacağı araştırılacaktır. Bunun için biz Heisenberg'in doğrudan etkileşme Hamiltoniyenini kullanılacaktır. Heisenberg modeli her zaman doğru bir yaklaşım olmasada bu tür sistemler için en uygunu gibi gözükmemektedir. Etkileşmenin türüne bakmadan bu model deneysel verilere en yakın sonuçlar verdiği için birçok teorikçi tarafından oldukça sık kullanılan bir modeldir.

Tezi aşağıdaki şekilde organize edildi: Giriş bölümünde çalışma ana hatları ile

özetlendikten sonra, ikinci bölümde magnetik elektronlar hakkında genel kuantum mekaniksel bilgiler verildi. Üçüncü bölümde magnetik davranışlar ve bu davranışları etkileyen temel bilgiler verildi. Dördüncü bölümde birden fazla merkez içeren bir sistem için Heisenberg Modeli ve sonuçlarını tartışarak, bu model üç nikel merkez içeren bir sisteme uygulanarak sonuçları deneysel verilerle karşılaştırılıp olası etkileşme sabitinin ne kadar olması gerektiği kestirmeye çalışıldı. Son olarakta beşinci bölümde de elde edilen sonuçlar ile deneysel bulgular karşılaştırılarak tartışıldı.

2. Temel Bilgiler

2.1 Atom Kuramı

Milattan önce Yunanlı filozoflar maddenin atomlardan meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir. Ne yazık ki tutarlı bir atom kuramı ve buna bağlı nicelikleri ifade edecek deneysel çalışmalar yüzlerce yıl sonra başlamıştır. John Dalton “Kimya Felsefesinin Yeni Bir Sistemi” adlı kitabında atomdan şöyle bahseder.

“Tüm homojen cisimlerin en küçük tanecikleri ağırlık, şekil v.s. bakımından tamamen aynıdır. Diğer bir ifadeyle, suyun bir taneciği diğer taneciğine benzeri, hidrojenin bir taneciği hidrojenin diğer taneciğine benzerdir, v.s.”¹

2.2 Bohr Atom Modeli

Rutherford atom modeli tanımlarken, atomun merkezde bütün kütlenin bulunduğu artı yüklü bir çekirdek ile onun etrafında dolaşan elektronlardan oluştuğunu belirtmişti. Ancak bu ifadede 2 yönden yetersiz kalmıştır. Birincisi klasik mekaniğe göre çekirdek etrafında dönen elektronun zamanla enerjisini kaybetip çekirdek üzerine düşmek zorunda kalmasıdır. İkincisi ise, çekirdek etrafında dönen elektronlar için hesaplanan dönme frekansları ile spektrumdaki çizgilerin frekansları ile arasında bir ilişkinin bulunmamasıdır. Bohr, kendi tanımını yaparken merkezde bir pozitif yüklü çekirdek ile onun etrafında dönen ancak çekirdek üzerine düşmeyen negatif yüklü elektronlar gerçeğini dikkate alarak aşağıdaki varsayımları ileri sürmüştür.

1. Bir atomdaki elektron çekirdekten belirli uzaklıkta dairesel yörüngelerde bulunabilir. Her yörüngenin belirli bir enerjisi vardır. Bu yörüngeler enerji düzeyi ya da kabuk olarak adlandırılır.

¹John Dalton, A New System of Chemical Philosophy, 1808, Yeni Baskı, Alexander Joseph and Peter Owen Limited, London, 1965

2. Yörüngelerde dönen elektron yüksek enerjili bir yörüngeden (E_y) düşük enerjili bir yörüngeye (E_d) geçerse, yörüngeler arası enerji farkı kadar ışık yayar. Bu ışığın enerjisi (E), Planck sabiti (h) ile ışığın frekansı (ν) ile doğru orantılıdır.

$$\Delta E = E_y - E_d = h\nu \quad (2.1)$$

3. Çekirdek çevresinde dairesel yörüngelerde dolanan elektronların açısal momentumları ancak belirli değerler alabilir ve bu değerler Planck sabiti ile tanımlanır.

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (2.2)$$

Burada m elektron kütlesi, v elektron hızı, r yörünge yarıçapı, n ise 1,2,3,... gibi tam sayılardır. Açısal momentumun ancak belirli değerler alabileceğini gösteren n kuantum sayıları olarak bilinir.

2.2.1 Bohr Yarıçapı

Bohr modelini kullanarak $H, He^{2+}, Li^{2+}, Be^{3+}$ gibi bir elektronlu sistemler incelenebilir. Bohr modeline göre çekirdek etrafında gezen bir elektrona 2 kuvvet etki eder. Bunlardan birincisi çekirdeğin elektrona uyguladığı çekim kuvveri, diğeri ise elektronun çekirdek etrafında dönerken dönmeden kaynaklanan merkez kaç kuvvetidir. Elektron çekirdek etrafındaki hareketinin kalıcı olabilmesi için bu iki kuvverin birbirine eşit olması gerekmektedir.

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2.3)$$

Burada e elektron yükü, Ze ise atom numarası Z olan çekirdeğin yüküdür. 2.3 denklemini r ye göre çözüp 2.2 denklemininde v değeri bulunursa Bohr yarı çapı aşağıdaki gibi bulunmuş olur.

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad (2.4)$$

2.2.2 Borh Yörüngelerinin Enerjileri

Dairesel bir yörüngede hareket eden bir elektronun sahip olduğu enerji potansiyel ve kinetik enerjilerinin toplamıdır.

$$E_n = \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} \quad (2.5)$$

Bohr modeli tek elektronlu sistemlerin spektrumlarını açıklayabilmektedir. Elektron birenerji düzeinden diğerine geçerse, ya ışık yayınlar yada ışın enerjisi soğurur. Soğurulan yada yayınlanan bu enerji iki kabuk düzeyi (n_1 ve n_2) arasındaki enerji farkına eşittir. Bu enerji farkı aşağıdaki formüller hesaplanır.

$$h\nu = E_{n_2} - E_{n_1} = -2,179.10^{-18} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (2.6)$$

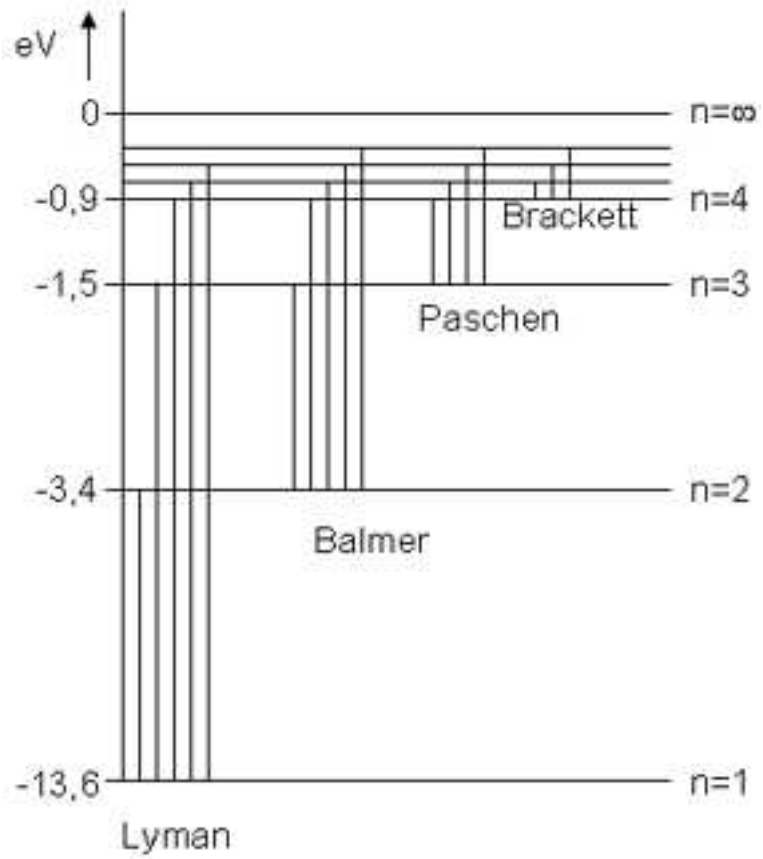
Böylece Bohr modeli, hidrojen atomu spektrumunda açıklayabilmektedir. Şekil 2.1 de Bohr yörüngeleri ve spektrum çizgileri görünmektedir.

Bohr kuramı, hidrojen atomuna uygulandığında iyi sonuçlar vermiştir. Ancak diğer atomlara uygulandığında model başarısız olmuştur. Deneysel verileri Bohr modeline uygun hale getirmek için dairesel yörüngeleri yerine eliptik yörüngeler önerilmiştir.² Kuramcılarının bütün gayretlerine rağmen, Bohr modelinin yetersiz olduğu anlaşılmıştır. Bu eksikliklerine rağmen Bohr atom modeli elektronların dalga karakteri almaları gerekliliğini zorunlu kıldığı için önemli ve gerçekte bağlantılı bir modeldir.

2.3 Atomun Kuantum Modeli

Bugünkü atom modeline göre elektronlar Bohr'un dediği gibi belirli yörüngelerde belirli olasılıklarla dolanabilmektedirler. Büyük cisimler için kesinlikle geçerli olan klasik mekanik kuramları, küçük cisimlerin davranışlarını açıklamakta tamamen yetersiz kalmıştır. Elektronun davranışını açıklayabilmek için yeni kuramlar

²G. Herzberg, Atomik Spectra and Atomic Structure, 2. Baskı, Dover Yayınları, New York 1944, s.18.



Şekil 2.1: Hidrojen atomu spektrumları

geliştirilmiştir. Bunlardan fiziksel olarak oldukça önemli olan birkaç tanesini yeniden gözden geçirmek konuyu anlayabilmemiz için faydalı olacaktır.

2.3.1 Heisenberg Belirsizlik İlkesi

Elektronun konumunun ve hızının aynı anda belirlenmesi Heisenberg ilkesi gereğince aykırıdır. Heisenberg çok küçük parçacıkların konumu tayin edilirken hızında, hızı tayin edilirken konumunda sonsuza yakın bir belirsizlik olduğunu ifade etmiştir. Bu belirsizliğe fiziksel bir açıklama şöyle yapılabilir. Yörünge üzerinde gezen bir elektronun konumunu bulabilmek için dalga boyu elektron çapından büyük bir ışık demeti kullanılmamalıdır. Aksi takdirde ışık demeti elektronla buluşmaya bilir. Buda konumda $\lambda/2$ kadar bir belirsizlik oluşturur.

Işığın dalga boyunun küçük veya frekansının büyük olması halinde konumu kesin olarak belirlenebilir. Ancak bu durumda yüksek frekanstaki ışığın enerjisi

$(h\nu)$ büyük olacağından, çarpışma sırasında foton enerjisini elektrona verir. Bu da hızda belirsizlik oluşturur.

Belirsizliğin sayısal değeri Planck sabiti ile orantılıdır. Bu ilkeye göre, hareket etmekte olan bir taneciğin momentumundaki belirsizlik Δp veya $\Delta(mv)$ ile konumundaki belirsizliğin, δx çarpımı $\frac{h}{2\pi}$ den küçük olamaz.

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.7)$$

Elektronun konumu ve hızı aynı anda belirlenemeyeceğine göre Bohr modelinde söz edilen yörüngeler kavramıda hatalıdır. Elektron tanecik olarak düşünülürse çekirdek çevresinde bazı bölgelerde bulunma olasılığı yüksek, bazı bölgelerde ise düşük olmalıdır.

2.3.2 De Broglie Dalga Boyu

Bu model, elektromanyetik dalgaların tanecik özelliği gösterdikleri varsayımı temeline dayanır. De Broglie, hareket eden bir parçacığın da dalga özelliği gösterebileceğini ve bu dalganın da dalga boyunun aşağıdaki denklemle bulunabileceğini belirtmiştir.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.8)$$

Bu denklemde m cismin kütlesi, v ise hızıdır. Denkleme göre büyük cisimlerin De Broglie dalga boyu çok küçük olacaktır. Bu nedenle De Broglie dalga boyu elektron gibi küçük cisimler için önemlidir.

Klasik mekanik, bir kütlenin harekete karşı direncinin, cismin kütlesi ve ivmesi ile doğru orantılı olduğunu gösterir ($F = ma$). Einstein'ın önerdiği $E = mc^2$ bağıntısında ise kütlenin sabit olmadığı ve enerjiye dönüşebildiği bilinmektedir. Özellikle küçük cisimlerin kütlelerindeki bu belirsizlik nedeniyle bilim adamları, enerji ve momentum gibi özelliklerin bulunmasında bazı matematiksel fonksiyonların kullanılması gerektiğini düşünmüşleridir. Bu konuda başvurulmuş ilk kaynak klasik

dalga mekaniği fonksiyonları olmuştur.

Dalga mekaniğindeki fonksiyonlarının kullanılmasının nedeni, elektromanyetik dalga olarak ışığın davranışlarının incelenmesinde dalga mekaniğinin kullanılmasıdır. Ayrıca elektron gibi çok küçük tanecikler, ışığına benzer özellikler göstermektedirler (kırınım gibi). Elektronun davranışının belirlenmesinde kullanılan Ψ (psi) fonksiyonu parçacık hakkındaki tüm fiziksel bilgileri içinde taşıyan bir dalga fonksiyonudur. Bu fonksiyonun mutlak karesi elektronun herhangi bir bölgede bulunma olasılığı verir. Dalga fonksiyonunun genliği ile bulunma olasılığı arasındaki ilişki şu şekilde açıklanabilir. Dalga mekaniğine göre ışık şiddeti,

$$I = \frac{c}{4\pi} \Psi^2 \quad (2.9)$$

bağıntısına göre Ψ^2 ile orantılıdır. Burada I ışık şiddeti, c ise ışık hızıdır. Işık şiddeti aynı zamanda 1 saniyede birim yüzeyden geçen foton sayısıdır. Bu olasılıklı dünyayı kabullendikten sonra bu doğaya uygun bir hareket denkleminin olması gerektiği ortadadır. Bu davranışı formalize edenler arasında ilk akla gelen Schrödinger olduğundan ve az bir matematiksel alt yapı ile çözüme ulaşılabileceğinden dolayı bizde bu hareket denklemini ele alarak çözümlemeler yapacağız.

2.3.3 Schrödinger Denklemi

Schrödinger denklemi, bir elektronun dalga hareketini, parçacığın konumu, kütlesi ve toplam enerjisi ile ifade edilebilecek bir hareket denklemdir. Denklem tamamen bir matematiksel fonksiyon olan Ψ üzerine kurulmuştur. Ψ uzayda bir elektron dalgasını tanımlar. Diğer bir ifadeyle, Ψ bir atom orbitalini tanımlar. Denklemin en basit gösterimi aşağıdaki gibidir.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

Burada H Hamiltonian işlemcisi, E elektronun enerjisi, Ψ ise dalga fonksiyonudur.

Hamiltonian İşlemcisi: Dalga fonksiyonlarına uygulanan türevlerdir(daha doğru bir ifade ile bir operatordür).³ Bir fonksiyona Hamiltonian işlemcisi uygulandığı zaman, sabit (enerji)xΨ den ibaret bir öz durum olacaktır. Bu operator kuantumsal davranışa sahip her parçacığa uygulanabileceğinden dolayı bir atom orbitalinde uygulanabilir. Her bir orbitalin farklı bir Ψ dalga fonksiyonu ve farklı bir E değeri vardır. Bu ifade kuantlaşmayı tanımlayan diğer bir yoldur. Kuantlaşmada, Ψ dalga fonksiyonu ile karakterize edilen her orbital kendine özgü bir enerjiye sahiptir.

Enerji düzeylerini hesaplamada kullanılan Hamiltonian işlemcisi aşağıdaki gibidir.

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (2.11)$$

Denklem 2.11 de birinci kısım elektronun kinetik enerjisini, ikinci kısım ise elektron ile çekirdek arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanan potansiyel enerjiyi tanımlar ve V ile gösterilir.

Burada;

h = plack sabiti,

m = taneciğin kütlesi

E = sistemin toplam enerjisi

e = elektron yükü

$\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = r$ = çekirdeğe olan uzaklık

Z = çekirdek yükü

$4\pi\epsilon_0$ = boşluğun elektriksel geçirgenliği.

Bu işlemin bir dalga fonksiyonuna uygulanmasında aşağıdaki gibidir;

$$\left[\frac{-h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \right) + V(x, y, z) \right] \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (2.12)$$

³Bir işlemci, onu izleyen fonksiyonlara ne yapacağını söyleyen talimat yada talimatlar dizisidir.

Her bir Ψ , belirli bir orbitaldaki belirli bir elektronun dalga özelliğini tanımlar. Uzayın belirli bir noktasında bir elektronun bulunma olasılığı Ψ^2 ile orantılıdır. Ψ için fiziksel olarak gerçek çözüm gerektiren bir kaç koşul aşağıda verilmiştir.

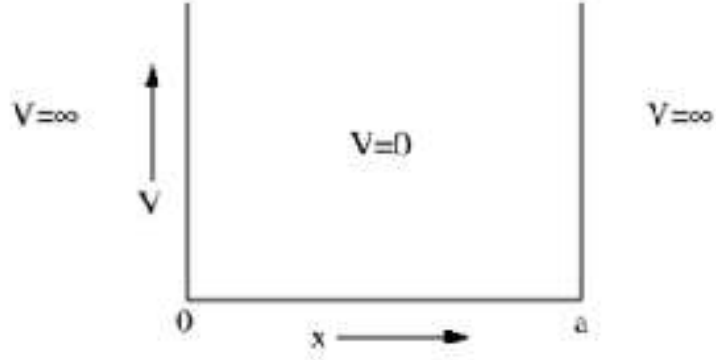
1. Ψ dalga fonksiyonu tek değerli olmalıdır. Uzayın herhangi bir noktasında bir elektron için 2 olasılık mevcut olamaz.
2. Ψ dalga fonksiyonu ve türevleri sürekli olmalıdır. Uzayın tüm noktalarında olasılık tanımlı olmalıdır ve bir noktadan diğerine geçişte keskin bir değişim olmamalıdır.
3. r sonsuza giderken Ψ dalga fonksiyonu sıfıra yaklaşmalıdır. Çekirdekten uzaklaştıkça olasılık azalmalıdır. Atom sonlu olmalıdır.
4. $\int_{tümuzay} \Psi_a \Psi_a^* dT = 1$ (Normalizasyon şartı ⁴) Uzayın herhangi bir bölgesinde elektronun toplam bulunma olasılığı 1 dir.
5. $\int_{tümuzay} \Psi_A \Psi_B dT = 0$ (Ortogonalite şartı) Bir atomdaki tüm orbitaller birbirleriyle ortogonal olmalıdır. Bazı durumlarda, p_x, p_y ve p_z orbitallerinde olduğu gibi, bu integral orbitallerin dik olması anlamını taşır.

2.3.3.1 Kutudaki Tanecik

Kuantize durumları anlamak için en sade ve en öğretici problem, bir kutu içerisine hapsedilen bir parçacığın bu bölgedeki hareket denklemidir. Kutu içinde $x = 0$ ve $x = a$ arasında, potansiyel enerji, $V(x)$, sıfır kabul edilmektedir. Kutunun dışında ise potansiyel enerji sonsuzdur. Bu model taneciğin kutuda hapis olduğunu ve taneciğin kutu dışına çıkabilmesi için sonsuz enerji harcaması gerektiğini gösterir. Buna karşı kutu içinde taneciğe etki edebilecek hiçbir kuvvette bulunmamaktadır.

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (2.13)$$

⁴Dalga fonksiyonları sanal değerlere, $(\sqrt{-1}, \Psi\Psi^*)$ sahip olabildiklerinden, integralin gerçek değer verebilmesi için $\Psi\Psi^*$ kullanılır. Bir çok durumda, dalga fonksiyonlarının kendileri gerçektir ve integral $\int_{tümuzay} \Psi^2 dT$ şeklini alır.



Şekil 2.2: Kutudaki tanecik için potansiyel enerji kuyusu

Burada n sıfırdan farklı bir tam sayıdır.⁵ Bu bağıntı, Kutudaki tanecik modeline göre, a uzunluğundaki tek boyutlu bir kutudaki herhangi bir tanecik için hesaplanan enerji düzeylerini verir. Enerji düzeyleri $n=1,2,3,\dots$ kuantum sayılarına göre kuantlıdır. O halde tam çözüm aşağıdaki gibidir.

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (2.14)$$

Dalga fonksiyonlarının kareleri olasılık yoğunluklarıdır ve bunlar klasik mekanik ile kuantum mekaniği davranışları arasındaki farkları gösterir. Klasik mekanik kutu içinde bütün noktalarda elektronun bulunma olasılığının aynı olduğunu söyler. Ancak kuantum mekaniğine göre elektronun bulunma olasılığı, konuma bağlıdır ve elektronun dalga karakteri nedeniyle, farklı konumlarda farklı bulunma olasılıklarında olabilir. Bu problem anlaşıldıktan sonra, bir atomdaki davranışta benzer mantıkla açıklayabiliriz.

2.3.3.2 Dalga Denkleminin Hidrojen Atomuna Uygulanması

Dalga denklemini hidrojen atomuna uygularken elektronun bir küre içinde hapis olduğunu düşünmeliyiz. Bu elektron protonun çekim alanında olup potansiyel enerjisi $V = \frac{-e^2}{r}$ dir. Schrödinger dalga denkleminde 3 boyutlu kartezyen sistem

⁵Eğer $n = 0$ ise, tüm noktalarda Ψ dalga fonksiyonunda sıfır olur. Elektronun bulunma olasılığı olan $\int \Psi \Psi^* dx = 0$ olacaktır ki, bu da elektronun mevcut olmadığını gösterir.

aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{\delta^2 \Psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \Psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^{2m}}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \Psi = 0 \quad (2.15)$$

Dalga denkleminin çözümünün ne denli karışık olduğu çizelge 2.2 de görülmektedir. Herbir fonksiyon bir değişkene bağlıdır. Sınırkoşulları, dalga denklemi çözümüne giren sabitlerin tam sayı olmasını gerektirmektedir. Bu sabitler l, n, m kuantum sayıları olup $n > l > m$ şeklindedir. Elektronun kendi etrafında dönmesinden kaynaklanan spin kuantum sayısı (s) ile birlikte dört kuantum sayısı bir elektronun özelliklerini tam olarak belirleyen bir adres gibidir.

2.3.3.3 Kuantum Sayıları ve Dalga Fonksiyonları

1. **Baş Kuantum Sayısı (n) :** İlk önce Bohr tarafından ortaya atılanmış olup, sıfırdan farklı değerler alabilen ve hidrojen gibi tek elektronlu sistemlerde elektronun enerjisini ve bu elektronun çekirdeğe olan uzaklığını belirler.
2. **Açısal Momentum sayısı (l) :** Elektronun açısal momentumunu ve orbitalin türünü belirler. $l = 1, 2, 3 \dots n - 1$ arasında bütün tamsayıları alabilir. Bir elektronun açısal momentumu varsa bu momentumdan kaynaklanan bir de kinetik enerjisi olmalıdır ve bu açısal kinetik enerji elektronun toplam kinetik enerjisi ile sınırlı olmalıdır. O halde l değerinin n değeriyle sınırlı olması tesadüf değildir. l 'nin alabileceği değerler (1,2 ve 3) sırasıyla $s(sharp)$, $p(principal)$, $d(diffused)$ ve $f(fundamental)$ dir.
3. **Manyetik Kuantum Sayısı (m) :** Açısal momentumu olan bir elektron bir çemberden geçen elektrik akımı gibi düşünülebilir. O halde, bu akımın oluşturacağı bir manyetik alan vardır. Manyetik alanla ilgili manyetik moment vektörel sayıda ve dış manyetik alanla aynı yöndedir. Bu nedenle m 'ye *yönelim kuantum sayısı* denir. Manyetizmanın kaynağı açısal momentum olduğuna göre, m nin değerini l değeri belirlemelidir. Gerçektende m 'nin alabileceği değerler $-l$ ve $+l$ arasında değişmektedir.

4. **Spin Kuantum Sayısı (s)**: Dalga mekaniği, bir yörüngeci tanımlayabilen üç kuantum sayısı (n, l, m) ile yetinmektedir. Fakat değerlik kabuğunda tek elektron bulunan spektrumu ayırma gücü yüksek spektrometreler aracılığıyla alındığında bazı çizgilerin beklenenden iki kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. G.E.Uhlenbeck ve S.Goudsmit bu olayı açıklayabilmek için elektronun çekirdek etrafında dönerken aynı zamanda kendi eksenin etrafında döndüğünü kanıtlamışlardır. O hâde spin kuantum sayısı, iki değer alabilir $(-\frac{1}{2}$ ve $+\frac{1}{2})$. n, l, m bir elektronun uzayda alabileceği konumu gösterirken, s ise bu elektronun dönüşünü belirlemektedir. Spin kuantum sayısının zıt işaretli iki değer alması bir yörüngekte en çok iki elektron bulunabileceğini gösterir.

Açısal Çarpanlar			
l	m_l	Φ	Θ
0(s)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
1(p)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\theta$
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2}\sin\theta$
2(d)	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}(3\cos^2\theta - 1)$
	+1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2}\cos\theta\sin\theta$
	-1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2}\cos\theta\sin\theta$
	+2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$
	-2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-2i\phi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta$

Tablo 2.2: Hidrojen atomu dalga fonksiyonları: Açısal çarpanlar.

Ψ , bir radyal bileşen ile iki açısal bileşenlerden oluşmaktadır. Radyal fonksiyon, R , çekirdekten farklı uzaklıktaki elektron yoğunluğunu belirler. Açısal fonksiyonlar, Θ ve Φ , orbitalin şeklini ve uzaydaki yönelimini tanımlar. Kimi zaman bu iki açısal çarpan, Y ile gösterilen tek bir çarpan olarak ifade edilir.

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (2.16)$$

Radyal Fonksiyon

R(r) radyal çarpanlar, burada $\sigma = \frac{Zr}{a_0}$			
Orbital	n	l	$R(r)$
1s	1	0	$R_{1s} = 2 \left[\frac{Z}{a_0} \right]^{3/2} e^{-\sigma}$
2s	2	0	$R_{2s} = \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} (2 - \sigma) e^{-\sigma/2}$
2p		1	$R_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\frac{Z}{2a_0} \right]^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2}$
3s	3	0	$R_{3s} = \frac{2}{27} \left[\frac{Z}{3a_0} \right]^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2) e^{-\sigma/3}$
3p		1	$R_{3p} = \frac{1}{81\sqrt{3}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} (6 - \sigma) \sigma e^{-\sigma/3}$
3d		2	$R_{3d} = \frac{1}{81\sqrt{15}} \left[\frac{2Z}{a_0} \right]^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3}$

Tablo 2.4: Hidrojen atomu dalga fonksiyonları: Radyal çarpanlar.

R sadece r'nin bir fonksiyonudur. Y ise θ ve ϕ nin bir fonksiyonu olup, s,p,f ve diğer orbitallerin kendine özgü şekillerini verir. R(r) radyal çarpan (Çizelge 2.2), baş ve açısal kuantum sayıları olan n ve l ile belirlenir.

Açısal Fonksiyon

R, elektron yoğunluğunun çekirdeğe olan uzaklıkla nasıl değişeceğini belirler. Ancak atomun merkezinden belirli bir uzaklıktaki bölgede elektron yoğunluğunun değişimini göstermek için Θ ve Φ açısal dalga fonksiyonları gereklidir. Diğer bir ifadeyle, açısal dalga fonksiyonları orbitallerin şekillerini ve uzaydayönelmelerini belirler. Bu fonksiyonlar l ve m_l kuantum sayılarına bağlıdır. s, p ve d orbitallerinin şekilleri 2.3 gösterilmiştir.

2.3.4 Katyapı (Aufbau) İlkesi

Katyapı ilkesine, kuantum sayılarının değerleri üzerindeki sınırlamalardan ortaya çıkmıştır. Bu ilkeye göre, elektronlar orbitallere yerleşirken kuantum sayılarını arttırarak yerleşirler. Şuana kadar anlatılan kuantum sayıları hidrojen atomundaki tek bir elektron için geçerlidir. Halbuki, aynı atomda birden fazla elektron bulunması durumunda, elektronlar arasındaki etkileşmeler olacaktır. Elektronlar orbitallere yerleşirken n, l ve m_l nin en düşük değerleri (sırasıyla 1, 0 ve 0) ile başlanır. m_l, m_s, l ve n sayıları arttırılırken, diğer elektronların yerleştirilme işlemleri ise aşağıdaki üç kurala göre yapılır;

1. Elektronlar, orbitallere atoma en düşük toplam enerjili verecek şekilde yerleştirilmelidir. Buna göre l ve n nin en düşük seviyelerinden başlanmalıdır. Her bir enerji seviyesinde orbitallerin (p, d vs.) enerjileri aynı olduğundan m_s ve m_l değerleri için sıralama belirsizdir.
2. Pauli ilkesine göre, bir atomdaki her bir elektron için tek bir kuantum seti mümkündür. Yani bir atomda 4 kuantum sayısı aynı olan iki elektron olamaz. En azından bir kuantum sayısı diğerlerinden farklıdır.
3. Hund kuralına göre, elektronlar orbitale yerleştirilirken en düşük toplam spin verecek şekilde yerleştirilmelidir. Elektrostatik etki nedeniyle aynı orbitaldeki iki elektron farklı orbitallerde bulunan iki elektrondan daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu nedenle bu kural 1 nolu kuralın bir gereğidir.

Bir atomun çevresindeki uzayın aynı bölgesinde yer alan elektronlar yükleri nedeniyle birbirlerini iterler. Bu itme sonucu oluşan enerjiye **Coulomb itme enerjisi** (II_c) denir. Bu itme kuvvetlerinin bir sonucu olarak elektronlar uzayın farklı bölgelerinde olmak isterler.

Elektronik düzenlemelerde, tamamen kuantum mekaniksel olarak ön görülen bir diğer enerji **değişim enerjisi** (II_c) **dir**. Bu enerji, aynı enerji ve aynı spine sahip iki elektron arasındaki olası yer değiştirmelerin sayısına bağlıdır. Değişim enerjisi arttıkça enerji azalmaktadır.

2.3.5 Perdeleme

Birden fazla elektron içeren atomlarda, perdelemeyaygın olarak kullanılan bir kavramdır. Her elektron, çekirdekten daha uzak elektronlara bir kalkan gibi davranır ve onları perdeler. Böylece çekirdeğin elektrona uyguladığı çekim gücü azalır. Perdeleme etkisi ve elektronlar arasındaki diğer hafif etkileşmelerden dolayı, orbitallerin yalın sırası (artan n ile enerjinin artış sırası), sadece küçük atom numaralı atomlar ve içteki yörüngeler için geçerlidir. Büyük atomlar ve dış orbitaller için, aynı n fakat farklı l düzeyleri arasındaki artan enerji farkı, $n = 3$ ve $n = 4$ enerji düzeylerini

örtüşmeye zorlar. Bu nedenler önce 4s, sonra 3d dolar. Benzer şekilde; 5s, 4d den; 6s, 5d den; 4f, 5d den; 5f, 6d den önce dolar.

n kuantum sayısı enerji tayininde en önemli kuantum sayısı olmasına karşın n ’den fazla elektron içeren atomlarda enerji hesaplanırken l kuantum sayısında dikkate alınmalıdır.

Slater perdeleme etkisi hesaplamak için basit bir yol önermiştir. Etkin çekirdek yükünü, Z^* , çekirdeğin bir elektrona uyguladığı nicel çekim gücü olarak tanımlamıştır. Etkin çekirdek yükü aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$Z^* = Z - S \quad (2.17)$$

Burada Z çekirdek yükü, S ise perdeleme sabitidir.

Belirli bir elektron için perdeleme sabiti (S) aşağıdaki kurallar çerçevesinde hesaplanır.

1. Atomun elektronik dizilişi aşağıdaki gibi gruplandırılır

(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d)(4f) vs.

2. Yüksek gruptaki (yukarıdaki sıralamaya göre sağda olanlar) elektronlar düşük gruptaki elektronları perdeleyemezler.

3. ns yada np değerlik elektronları için:

a. Aynı (ns , np) gruptaki her bir elektronun perdelemeye katkısı 0.35 dir. Sadece Helyum atomunda 1s elektronlarının katkısı 0.30 dur.

b. $n-1$ gruptaki her bir elektronun katkısı 0.85 dir.

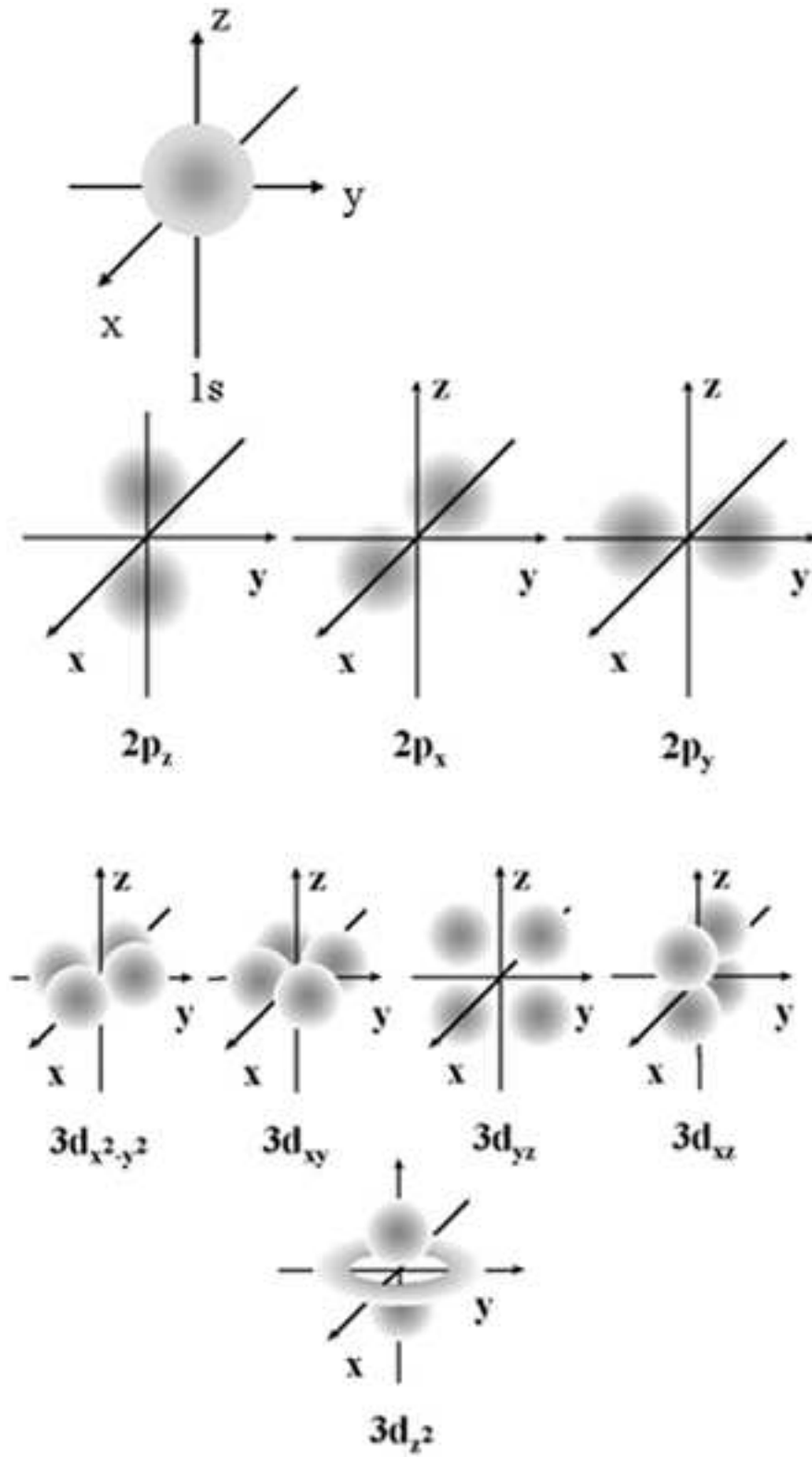
c. $n-2$ yada daha düşük gruptaki elektronların katkısı ise 1.00 dir.

4. nd ve nf değerlik elektronları için

a. (nd) ya da (nf) grubundaki her bir elektronun katkısı 0.35 dir.

b. Solda kalan gruptaki her bir elektronun katkısı 1.00 dir.

Perdeleme sabiti bulunduktan sonra seçilen elektrona etki eden etkin çekirdek yükü denklem 2.17 ile bulunur.



Şekil 2.3: s,p ve d atom orbitalleri

3. Magnetik Davranışlar

Atomik magentik moment elektronun hareketinden kaynaklanmaktadır. Elektron bir yapı içerisinde 2 farklı davranışa sahiptir. Bunlardan birincisi orbital hareketi diğeri spin hareketidir. Bu hareketlerden kaynaklı magnetik momentlerin toplamı bir elektronun sahip olacağı magnetik momenti vereceğinden bu kaynakları ayrı ayrı detaylı olarak incelemek daha uygun olacaktır.

3.1 Elektronun Yörünge Hareketi

Temel düzeyde bilineceği gibi elektron atom içerisinde belirli kabuklarda dolaşır. Her kabuğun alacağı elektron sayısı belirli kurallarla sınırlandırılmıştır. Örneğin 1. kabuk 2, 2. kabuk 8, 3. kabuk 18 ... gibi maksimum sayıda elektron alabilir. Bir atom serbest halde değil bir yapı içerisinde ise serbest haldeki elektron sayısı aynı kalmayabilir. Yani bir kısım elektronu kaybedebilir. Dolayısıyla göz önüne aldığımız atomdaki elektronları iki grupta incelemek daha uygun olacaktır. Birinci grup elektronlar kor elektronu olarak adlandırılır ve bunlar serbest halde nasıl davranıyor ise yapı içerisinde de serbest haldeki davranışa çok yakın bir davranış gösterme eğilimindedirler. İkinci grup elektronlar valans elektronu olarak adlandırılır ve bunlar dış yörüngede olduklarından dışarıyla etkileşmeyi çok yoğun hissedeceklerinden, bunların davranışı atomik karakterden çok fazla sapma gösterebilirler. Bundan dolayı bir yapı içerisinde magnetizma incelenirken valans elektronlarından hangileri yerel kalmış, hangileri merkez atomu terk etmiş bunların tesbit edilmesi gerekir. Yerel kalanların orbital hareketleri tam kestirilmeden ne tür bir magnetizmaya neden olacağı tam anlamıyla bilinemez. Bu nedenle biz en çok karşılaşılan geometrik yapılarda karşımıza çıkabilecek bir kaç alternatifi ayrıntılı olarak inceleyeceğiz.

3.2 Oktahedral Yapıda Elektronik Dalga Fonksiyonları ve Terim Sembolleri

Tüm metalleri incelememiz mümkün olmayacağından biz sadece 3d elektronları için bir yapı içerisindeki terim sembollerini ve bunların magnetizmaya orbital katkılarını vermek istiyoruz. Bir kristal alan altında serbest atomdaki eş enerjili çokluk kristal yapı içerisinde aynı kalmayacaktır. Bu çokluktan sapma magnetizmaya orbital katkısını azaltacaktır. Serbest atomda 3d elektronları için konuştuğumuzda her bir d elektronundan magnetizmaya gelecek orbital katkısı 2 iken (d elektronları için açısız momentum kuantum sayısı $l = 2$ 'dir) yapı içerisinde hiçbir zaman 2 gibi bir katkı bulmak mümkün değildir. Çünkü bu katkı eş enerjili çokluk sayısı ile alakalı olduğundan ve bu çoklukta yapı içerisinde aynı kalmayacağından (azalacağından) getirisi serbest atomdan daha az olacaktır. Oktahedral bir alan için konularsak, karşımıza çıkacak dalga fonksiyonları A, E ve T ile adlandırılan terim sembolleri ile verilir. Bu terim sembolleri tek elektron için dalga fonksiyonlarının özel kombinasyonlarından oluşmaktadır. Çok ayrıntıya girmeden kuantum mekaniksel olarak A ve E terimlerinden orbital katkı 0 iken, T teriminden etkin olarak magnetik momente $L = 1$ gibi bir katkı gelir[28]. Dolayısıyla elektron sayımıza göre hangi terimin karşımıza çıkacağını kestirip, buna göre orbital katkısının gelip gelmeyeceğini araştırmamız gerekir. A ve E teriminden 0 katkı geleceğinden böyle bir terime sahip bir sistemin magnetik momenti sadece spinden kaynaklı olacağından, bu magnetik moment sıcaklıktan bağımsız ve sabit kalacaktır. Ama L terimi içeren bir dalga fonksiyonunun magnetik momente getirisi hem spin hemde açısız momentum olacağından ve açısız momentumda sıcaklıkla değişim göstereceğinden (simetri bozulması) böyle bir terimin magnetik momenti genellikle sıcaklığın fonksiyonu olacaktır. Dolayısıyla magnetik momenti sıcaklığın fonksiyonu olarak biliyorsak orbital katkısının olup olmayacağını kestirmemiz yukarıdaki bilgiler ışığında mümkün olacaktır. L teriminden gelen katkının sıcaklıkla değişmesi olayı tamamen grup teoritiksel metotlarla çıkartılabileceğinden biz bu konuya fazla değinmeyeceğiz [4]. Fakat temel seviyede bilineceği gibi sıcaklık değiştikçe eş enerjili çoklukların değişmesi John-Teller etkiye benzer şekilde karşılaşılan durumdur. Eğer L katkısı var ise

bunun magnetizmaya getirisi tamamen spin ile açısai momentumun vektörel toplamı gibi karşımıza çıkmaktadır.

Orbital katkıyı anladıktan sonra birazda spin hareketi ve spin açısai momentumundan bahsetmek uygun olacaktır. Spin hareketini klasik mekaniksel bir açıklaması söz konusu değildir. Bu etki elektrona has iç özellik olarak karşımıza çıkmakta olup ancak rölativistik Dirac denklemini çözümü esnasında görölmektedir. Dolayısıyla bu hareketi elektronun yükü ve kütlesi gibi kendisine has bir özellik olarak düşünmek daha doğru olacaktır. Bu harekette vektörel bir nicelik olacağından ve bu hareketten dolayıda bir açısai momentumada sahip olacağından, bunuda tıpkı orbital açısai momentumu gibi düşünüp buna bir açısai magnetik moment yüklemek gerekmektedir. Herhangibir sistem incelenirken, bu sistemin kaç tane elektronu magnetizmayla muhatapdır ve bu elektronların açısai momentumları nedir kestirilse toplam magnetizmaya getiri biliniyor demektir. Yukarıdada bahsettiğimiz gibi bu getiri tamamen açısai momentumların vektörel toplamları şeklinde olacaktır.

Farklı yapılarda açısai momentum getirisini anlamak için kristal alan sonuçlarının tamamen bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle birkaç geometrik yapı sonucu olası dalga fonksiyonları ve orbital getirilerini detaylı olarak incelemekte fayda vardır. Bu nedenle öncelikle oktehdral yapıda daha sonrada tetrahedral yapıda bu etkileri ayrıntılı olark araştıracağız.

İkinci bölümde de bahsettiğimiz gibi bes d orbitalinden üç tanesinin lobları eksenler arasında yer almaktadır. Bunlardan d_{x-y} orbitali x ve y, d_{y-z} orbitali y ve z, d_{x-z} orbitalide x ve z eksenleri arasında bulunmaktadırlar. Diğer $d_{x^2-y^2}$, x ve y, d_{z^2} ise z eksenleri üzerinde bulunmaktadır. Bu sebeple d orbitalleri iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup eksenler üzerindeki $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleridir. Bu ikisi d_{γ} yada e_g orbitalleri olarak adlandırılır. İkinci grup d_{x-z} , d_{y-z} ve d_{x-y} orbitalleri d_{ϵ} yada t_{2g} orbitalleri olarak isimlendirilmiştir. Bunların açısai olasılık dağılımları eksenler arasında eşit olarak yoğunlaşmıştır. [1, 3]

Negatif yüklü ligandlar, merkez atoma doğru yaklaştığı zaman merkez atomun elektronları yaklaşan ligandlar yönünde itici bir kuvvetin etkisi altında kala-

caklardır. Bu yöndeki orbitallerin enerjisi bu sebeple artar. Böylece d elektronları, ligandların yaklaşma yönünden en uzaktaki orbitalleri öncelikle işgal etmeye yöneleceklerdir. Ligandlarla direk olarak karşılaşan orbitallerin enerjileri daha yüksek, eksenler arasındaki elektronların enerjileri ise eksen üzerindekiyle göre biraz daha düşük olacaktır.

Bir atom için hamiltonyen ifadesi genel olarak;

$$H = H(kinetik) + H(Coulombic) + H(spin - orbit) + H(spin - spin) \quad (3.1)$$

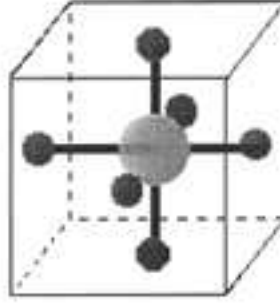
Şeklinde yazılır. Kristal alan modelinde, bu ifadeye ek olarak bir potansiyel enerji ifadesi, V (kristal alan), eklenir. Bu yüzden 3.1 hamiltonyeni aşağıdaki gibi olur.

$$H = H_0 + V_c \quad (3.2)$$

olarak yazabiliriz. Merkez atomdaki bu orbitallerin kristal alan durumundaki enerjileri $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ olacaktır. Fakat asıl etli $\langle \Psi | V_c | \Psi \rangle$ 'lerde olacaktır. Burada Ψ , eşenerjili beş reel orbirtaldir. Kristal alan olmadan önce beş tane d orbitalinin de beklenen bu değerleri yani enerjileri birbirine eşit olup dejenerelik söz konusudur. V_c 'ye göre Ψ 'lerin beklenen değerleri hesaplandığında iki orbital aynı enerji değerini verirken, diğer üç orbital başka bir aynı enerji değerini verecektir. Bu enerji değerleri daha sonra değinilecek olan e_g ve t_{2g} gibi kristal alan yarılma enerji düzeyleridir.[4, 5, 6]

Merkez atomun küresel s ve p değerlik orbitalleri ise simetrik şekilde etkilendirler ve bu nedenle de dikkate alınmazlar. Koordinasyon bileşiklerinin çoğunda dört veya altı ligand bulunur. Dört veya altı ligandın oluşturacağı elektriksel alan küresel simetrik olamayacağından merkez iyonunun d orbitalleri eşit olarak etkilenecektir.

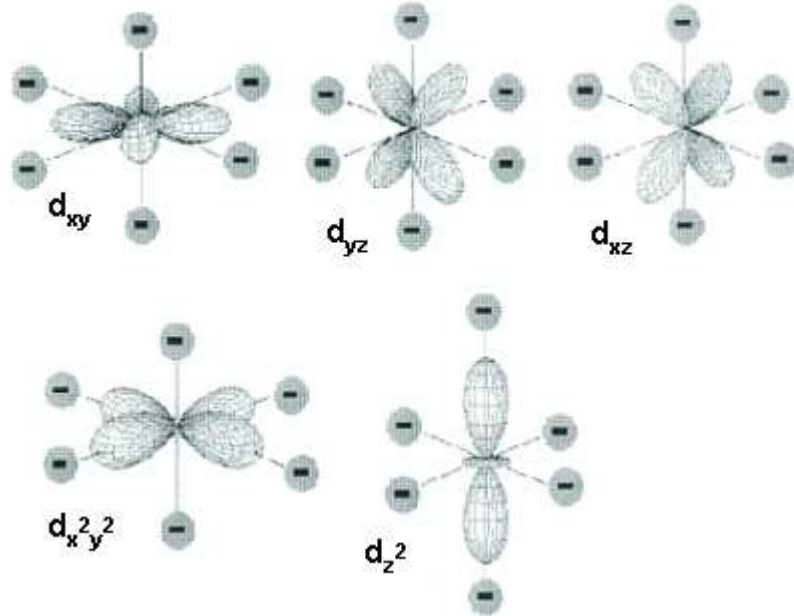
Bir oktahedral komplekste, merkez atomu düzgün sekizyüzlünün merkezinde, altı ligand ise köşelerinde yer alır. Düzgün sekizyüzlü kartezyen koordinat sistemine



Şekil 3.1: Oktahedral bir yapıda merkez atomun ligandlarla sarılması

yerleştirilirse, koordinat sisteminin merkezinde metal atomu, $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$ ve $(0, 0, \pm a)$ noktaları üzerinde de ligantlar bulunur.

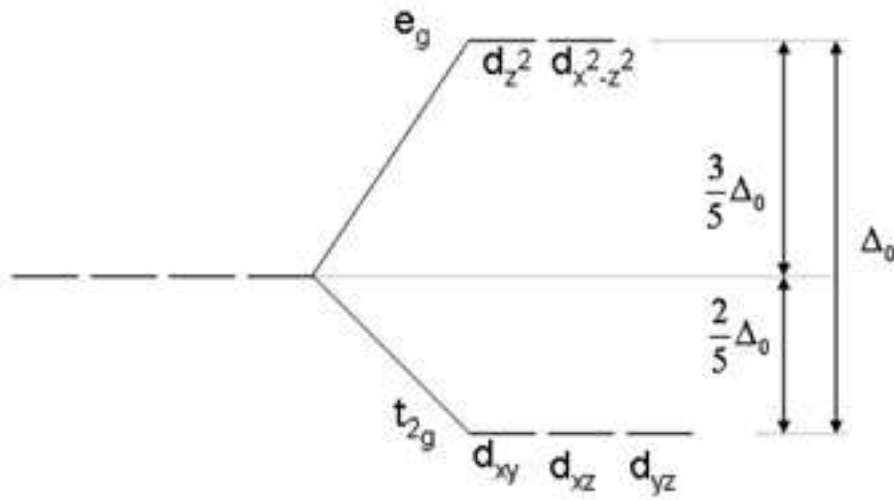
Tüm d orbitalleri, küresel simetrik elektriksel alandan eşit olarak etkilenir, enerjileri aynı miktar artar, dejenereliğini bozmaz. Fakat ligandlar, merkez atoma oktahedral geometride yaklaşırken merkezdeki atomun sahip olduğu d orbitalleri farklı şekillerde etkileneceklerdir. Merkez atomun, d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin elektron yoğunlukları x,y,z doğrultularında bulunurken, d_{x-y} , d_{x-z} ve d_{y-z} orbitallerinin elektron yoğunlukları eksenler arasında yer almaktadır.



Şekil 3.2: Oktahedral yapıda d orbitallerinin ligandlarla karşılaşma yönleri.

Oktahedral kristal alanda, d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerindeki negatif yük yoğunluğu

ile ligandlar arasındaki itici kuvvet sebebiyle; bu orbitallerin enerjileri eşit şekilde bir hayli yükselecektir. Eksenler arasında bulunan d_{x-y} , d_{x-z} ve d_{y-z} orbitallerinin enerjileri artışı diğer grupla karşılaştırıldığında atomik durumdaki enerjiye neredeyse hiç değişmemiş gibi yakın kalacaktır. Böyle bir alan altında serbest atomda aynı enerjiye sahip olan beş d orbitali artık bir oktahedral liganda iki gruba ayrılacaktır. Yüksek enerjili ikili eşenerjili d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ ($d\gamma$ yada e_g orbitalleri) enerjileri diğerlerinden daha fazla artarak aşağıdaki (şekil 3.3) gibi olacaktır.[7, 8]



Şekil 3.3: Oktahedral ligand alanda d orbitallerinin yarılması

Molekül orbitalleri, nokta grubu da dikkate alınarak çeşitli sembollerle gösterilir: e, ikili eşenerjili orbitali, t üçlü eşenerjili orbitali gösterir. Oktahedral yapılarda olduğu gibi, simetri merkezi bulunan molekülde i'ye göre simetrik molekül orbitalleri için g, asimetric orbitaller için u alt takısı, oktahedral geometri için Δ_0 , tetrahedral simetri için Δ_t sembolleri kullanılır.[3, 7, 9]

Oktahedral alanda yarılan d orbitallerinin toplam enerjisi değişmemiştir. Yani bu iki grup orbitalinin enerjilerinin toplamı yine kendisi olan sıfırı verir. e_g ve t_{2g} orbitalleri arasındaki enerji farklılığına kristal alan yarılmaları veya ligand alan yarılmaları denir ve Δ_0 ile gösterilmektedir. Δ_0 'a aynı zamanda $10Dq$ da denilmektedir. Her bir e_g orbitalinin enerjisi $6Dq$ kadar artarken, her bir orbitalinin enerjisi $4Dq$ kadar azalır. Δ , genellikle bir kompleksin UV-görünür bölge spektrumu ile belirlenir.[3, 8]

Kristal alan yarılması, merkez metal iyonuna olduğu kadar ligand gruplarına da bağlıdır. Bazı metal komplekslerinin ligandlara göre kristal alan yarılmalarını aşağıdaki tablodaki gibi[3][3]. Aynı ligand farklı metal iyonları için farklı yarılmalar gösterebilir.

	Ligand				
Metal İyonu	Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
Ni(II)	7,3	8,5	10,8	11,6	-
Cu(II)	-	12,6	15,1	16,4	-
Cr(III)	13,6	17,4	21,6	21,9	26,3
Co(III)	-	18,6	23	23,3	34

Tablo 3.2: Bazı metal kompleksleri için kristal alan yarılması. $\Delta(cm^{-1})$

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

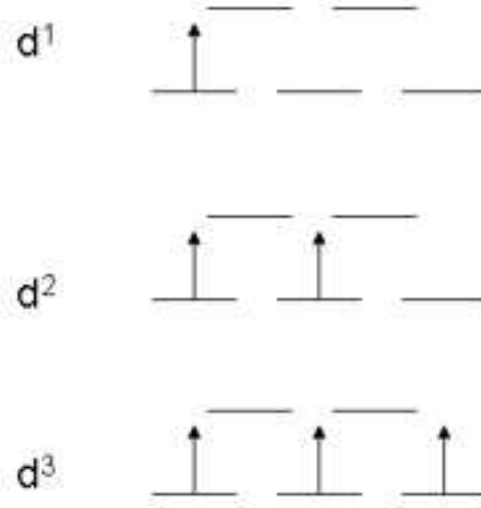
$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < py \cong NH_3 < en < dipy < phen < NO_2^- < CN^-$$

Serinin başlangıcındaki iyonlar, zayıf bir elektrostatik alana sahiptirler ve bunlar zayıf bir yarılmaya sebep olurlar. NO_2^- ve CN^- ligandlar güçlü alan ve güçlü yarıma oluştururlar. Farklı metal iyonları için ligandların spektrokimyasal serilerinde zayıf alandan güçlü alana doğru değişimler aynı noktalara karşılık gelmez. Tablo 3.2 de aynı ligandların farklı metal iyonları için farklı değerler verdiği görülmektedir.

Zayıf ve güçlü alanların ayrı ayrı etkisini düşünelim. Zayıf bir ligand alanın e_g ve t_{2g} orbitallerinin orbital enerjilerine önemli bir etkisi yoktur ve d elektronları orbitalleri Hund kuralına uyacak şekilde dolduracaklardır. Fakat güçlü bir alan için Hund kuralı işlevini yitirir. Böylece güçlü bir ligand alandaki bir oktahedral yapıda e_g orbitallerine gitmek isteyen elektronlar bu güçlü yarıma sonucu daha düşük enerji seviyesine sahip olan orbitallerini doldurma eğilimi içerisine gireceklerdir.[3, 7]

Oktahedral d^1 yapılı merkez atomlu komplekslerdeki tek elektron orbitallerinden birine gider. İyon bu durumda 4Dq kadar kararlılık kazanır. Bu nedenle -4Dq

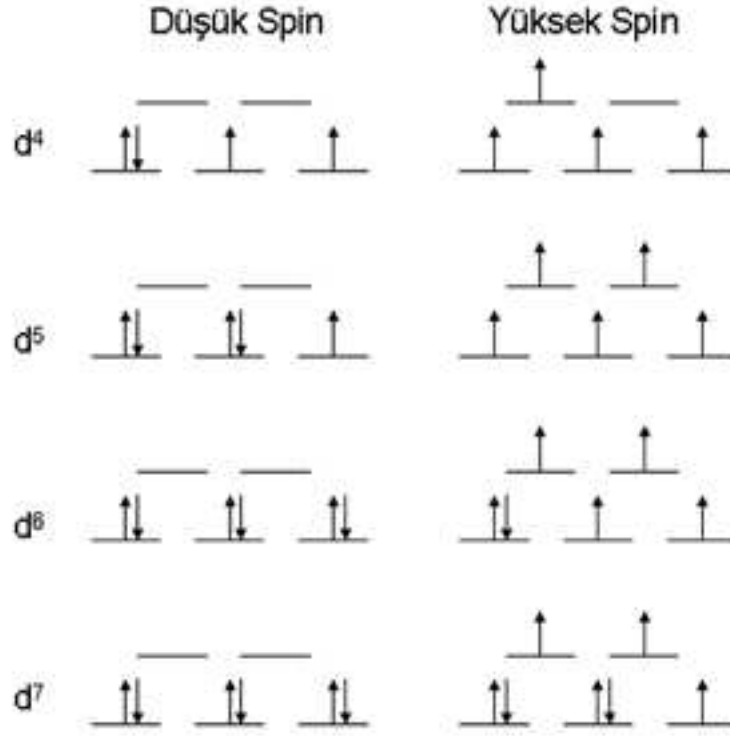
ya kararlılık enerjisi denir. Elektron dizilişi d^2 olduğunda ikinci elektron diğer orbitallere yerleşir. Bu durumda da kararlılık enerjisi, $2x(-4Dq)$ 'dan $-8Dq$ kadar kararlılık kazanır. Elektron dizilişi, d^3 olduğunda üçüncü elektron da t_{2g} orbitaline gidecek ve kararlılık enerjisi $-12Dq$ olacaktır. Dolayısıyla elektronlar, $t_{2g}^3 e_g^0$ konfigürasyonuna kadar aynı enerjili orbitallere Hund kuralına uygun bir şekilde yerleşmiş olacaklardır.



Şekil 3.4: İlk üç elektronun kristal alan içinde yerleşimi

Oktahedral, d^4 yapılı merkez atomlu kompleks yapı oluşumunda, dördüncü elektronun t_{2g} ve e_g orbitallerinden hangisine gideceğine dair iki olası durum olacaktır. Bu elektron t_{2g} orbitallerinden birine zıt spinli ikinci bir elektron olarak ta gidebilir yada e_g orbitaline Hund kuralına uygun bir şekilde yerleşebilir. Atomun en düşük enerji spinli durumu seçmesi beklenir. Dördüncü elektron, düşük enerjili t_{2g} 'ye yerleşirken iyonun enerjisini e_g 'ye göre $10Dq$ 'luk düşürmüş olacaktır. Ancak üç elektrondan birinin yanına giderken de bir çiftlenim enerjisi harcanır; bu enerji P ile gösterilir. Orbitallerde çiftlenim olayı olduktan sonra kararlılık seviyesinde P kadar azalma olur. Orbitalin hacmi arttıkça P 'nin değeri de düşer. Çünkü $e^- - e^-$ itme enerjisi azalır. Bu nedenle P 'nin değeri $3d > 4d > 5d$ sırasında küçülürken, metalin yükü arttıkça büyür. Dolayısıyla dördüncü elektronun gideceği enerji düzeyini, $10Dq$ ile çiftleşme enerjisi arasındaki bağıl değer belirleyecektir.

Zayıf ve güçlü alan etkisi, d^4 ve d^7 aralığında vardır. Bu alanın etkisi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



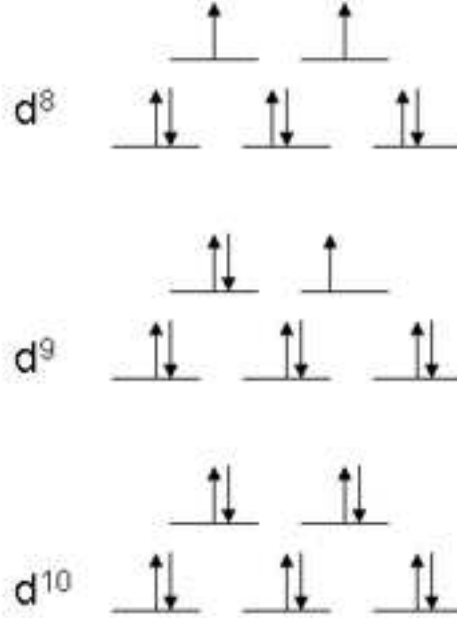
Şekil 3.5: d^4 ve d^7 aralığındaki olası durumlar

Birinci düzenlemede daha fazla çiftleşmiş elektron vardır ve düşük spinli durum olarak adlandırılır. İkinci düzenlemede, tek elektronların sayısı fazladır ve yüksek spinli durum olarak adlandırılır. Hangi düzenlenmenin gerçekleşeceğini Δ_0 ve P arasındaki karşılaştırma belirleyecektir. $\Delta_0 < P$ ise dördüncü elektron e_g orbitaline paralel şekilde gidecek, $\Delta_0 > P$ ise t_{2g} orbitaline ters spin olarak yerleşecektir. Her merkez iyonuna göre P enerjisi sabittir, bu yüzden Δ_0 'ın büyüklüğü düzenlemeyi belirler diyebiliriz. F^- , H_2O ligandları gibi zayıf ligandlar, zayıf elektriksel alan oluştururlar ve bu sebeple Δ_0 küçük olacaktır. Bu tip kompleksler zayıf alan kompleksleridir ve genelde yüksek spinli komplekslerdir. CN^- ve NH_3 yüksek alan kompleksleri ve düşük spinlidirler. Güçlü bir ligand alan Hund kuralını bozar diyebiliriz.

Merkez atomun bütün elektronları çiftleşmiş ise diamagnetik, bir veya daha fazla çiftleşmemiş elektronları varsa paramagnetik davranır. Paramagnetik kompleks ve dışarıdan uygulanan bir magnetik alan arasındaki kuvvet ($E = -\mu\beta$), kompleksteki çiftleşmemiş elektron sayısı ile orantılıdır. Bu sebeple magnetik alan

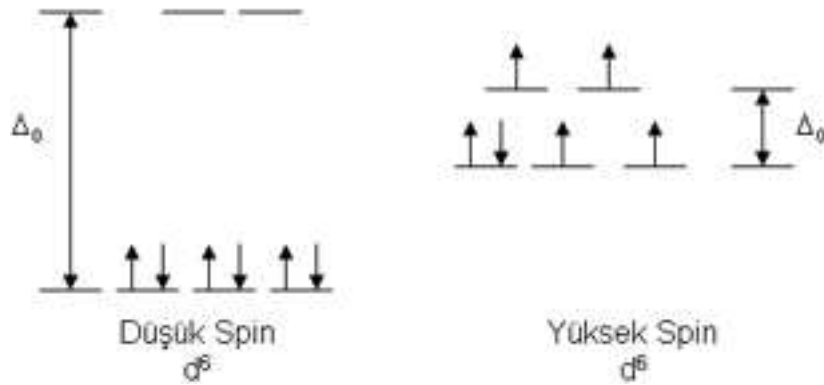
ve kompleks arasındaki etkileşmenin ölçülmesiyle kompleksin yüksek spinli mi yoksa düşük spinli mi olduğu belirlenir.[3, 5, 7]

Kuvvetli alan ve zayıf alan durumları d^8 , d^9 , d^{10} durumları için herhangi bir değişiklik yapmaz. Spin davranış şekli bellidir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: d^8 ve d^{10} arasındaki elektronların yerleşimi.

Düşük spinli olma durumunda çiftlenme enerjisi için bir miktar enerji harcanacağından $10Dq$ 'nın değerinde bir değişim söz konusudur (Şekil 3.7).

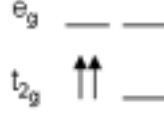


Şekil 3.7: d^6 için olası iki durumda Δ_0

Bu şekille aynı zamanda yüksek alan ve düşük alan durumunuda görebiliriz. Bu d elektronlu metalde bu iki durum için kristal alan yarıлма enerjisinin (KAYE)

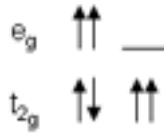
değişimini söyle gösterebiliriz.

V^{3+} , bir d^2 iyonunu, $(t_{2g})^2$



$$KAYE = 2(-4Dq) = -8Dq$$

Co^{3+} , bir d^6 iyonu, $[CoF_6]^{3-}$, $(t_{2g})^4(e_g)^2$, yüksek spin



$$KAYE = 2(6Dq) + 4(-4Dq) + P = -4Dq + P$$

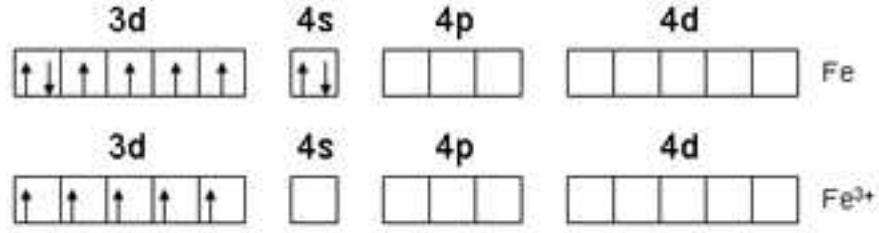
Co^{3+} , $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $(t_{2g})^6$, düşük spin



$$KAYE = 6(-4Dq) + 3P = -24Dq + 3P$$

Bir örnek üzerinde kristal alan yarılmasını inceleyelim. Nötral bir demir atomunun elektronik konfigürasyonu $4s^23d^6$ şeklindedir. Demir $[FeF_6]^{3-}$ kompleksini oluşturabilir. Bir geçiş metal atomunda s elektronları d 'den önce iyonlaşacağından konfigürasyonu $4s^03d^6$ olur ve beş tane d elektronu orbitalleri tek olarak Hund kuralına uygun bir şekilde doldurur (Şekil 3.8).

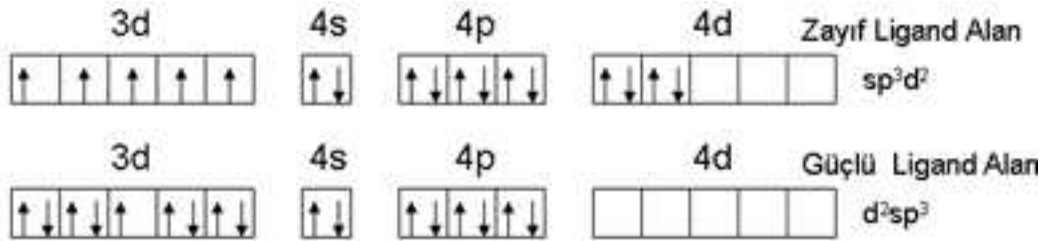
Altı tane ligand, oktahedral olarak metale yaklaştığı zaman d elektronları üzerindeki etkisinin ne olabileceğine bakalım. Yaklaşan ligandlar zayıf bir alan oluşturacaklarında, e_g ve t_{2g} orbitallerindeki relative enerjilerinde önemli bir değişiklik



Şekil 3.8: Bir Fe atomunun ve Fe^{3+} iyonunun elektronik konfigürasyonu.

olmaz. Bu sebeple serbest iyondaki gibi elektronlar aynı orbitallerde $t_{2g}^3 e_g^2$ düzenlenmesinde kalacaklardır. Ama ligandlar güçlü bir alan oluştururlarsa e_g 'deki iki elektron $10Dq$ 'yu yenemeyip daha az enerji harcayacakları t_{2g} orbitallerini $t_{2g}^5 e_g^0$ düzenlenişiyle tercih edeceklerdir. Bu durumda yalnız bir elektron çiftleşmemiş olarak kalacaktır. Halbuki zayıf alanda beş tane çiftleşmemiş elektron vardı. $(FeF_6)^{3-}$ zayıf alan $[Fe(CN)_6]^{3-}$ güçlü alan örneklerindendir.

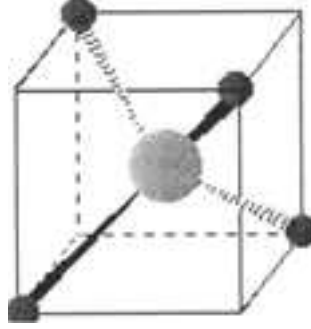
Zayıf alanda $3d$ orbitalleri önceden doldurulmuş olduğundan $4d$ orbitalleri bağlanma için kullanılır. Ligandlar bağlanmayı sp^3d^2 hibritleşmesiyle yapacaklardır. Buna dış hibrideşme de denilmektedir. Güçlü alan oluştuğunda $3d$ orbitalleri bağlanmada kullanılır. Çünkü e_g orbitalleri, demir atomunun elektronları tarafından işgal edilmemiştir ve buralara ligandın lone pairleri gelip yerleşerek hibritleşme oluştururlar. Bu durumda hibridizasyon, d^2sp^3 yada iç hibritleşme olarak adlandırılır (Şekil 3.9). [1, 3, 10]



Şekil 3.9: Oktahedral yapıdaki Fe^{3+} iyonunun güçlü ve zayıf ligand alandaki bağlanması.

3.2.1 Tetrahedral Alan

Dört ligand, geçiş metal atomu merkezde kalacak şekilde merkez atomuna doğru tetrahedral bir şekilde yaklaşacaktır (Şekil 3.10). Simetri merkezine göre ayna simetrisi olmadığından g indisi kullanılamaz t_2 ve e sembolleri kullanılır[[2, 7]].

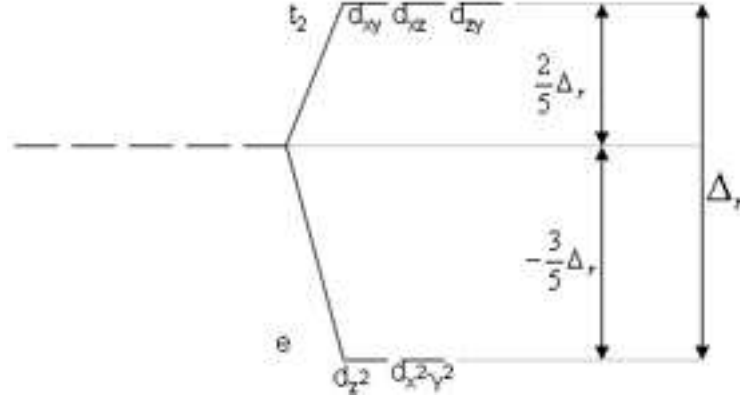


Şekil 3.10: Tetrahedral Geometrik Yapı

Bu modelde d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ ligandların yaklaşma yönünden uzakta iken d_{x-y} , d_{x-z} ve d_{y-z} orbitalleri ligandlara daha yakın olacaklardır. Ligand'dan, kübün merkezine doğru bir dikme indirildiğinde e orbitallerinin bu doğru ile aralarındaki açı 54° , t_{2g} 'lerin 35° dir. Bu durumda oktahedral yapının tersine t_2 orbitalleri ligand alandan daha fazla etkilenip, enerjilerini yükseltip daha kararsız hale geçerken, e orbitallerinin enerjileri düşecektir. Tetrahedral yapıdaki enerji düzeyi orbitalleri oktahedral yapıya göre yer değiştirmiş olacaktır (Şekil 3.11). Tetrahedral yapıdaki iki enerji düzeyi seviyesi arasındaki enerji farklılığına yine $10Dq$ denilmektedir. Fakat geometrik yapısından dolayı Δ_t olarak isimlendirilmektedir. Tetrahedral komplekslerde kristal alan yarılması oktahedral yapılara göre daha küçüktür. $\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_0$ dir.

Tetrahedral yapıda ki merkez atom elektronları, oktahedral yapıda olduğu gibi önce düşük seviyedeki enerji düzeylerine yerleşmeyi tercih edecektir. Ancak bu sefer Şekil 3.11'den de görüldüğü gibi ilk iki elektron her zaman e' 'ye gidecektir. İki elektron yerleştikten sonra başka elektronlar varsı gene kristal alanla karşılaşacaktır.

Zayıf alan varsa üçüncü elektron t_2' 'ye gidecek, güçlü alanla karşılaşarsa e' 'deki iki orbitalden birisine gidecektir. e orbitalindeki her bir elektron enerjiyi $-6Dq$ kadar katkı getirirken t_2' 'deki elektronlar $4Dq$ kadar katkı getirir. Tam dolu olduğu zaman



Şekil 3.11: Tetrahedral Alanda d Orbitallerinin Enerji Düzeyleri

her ikisinin enerji ortalaması sıfır vermektedir. Ama sistemin enerjisi her durumda az da olsa bir miktar etkilenmiştir[7, 8, 10].

3.3 Birinci Sıra Geçiş Elementlerinin Magnetik Özellikleri

Magnetik moment ölçümlerinden elektronların düzenlenişi hakkında birçok bilgi öğrenebiliriz. Numunenin negatif bir magnetik alınganlığı varsa diamagnetik özellik gösterir. Diamagnetik bir madde, bir dış magnetik alanın içine konulursa alanla ters yöne yönelir. Düzenli olmayan bir magnetik alan içindeki madde alanın zayıf olan tarafına doğru hareket etmek isteyecektir. Numunenin pozitif bir magnetik alınganlığı varsa paramagnetik olarak adlandırılır. Paramagnetik madde, dışarıdan uygulanan magnetik alanla aynı yönde olmak isteyecektir ve homojen olmayan bir alan içinde de güçlü olan tarafı tercih edecektir. Bir atomdaki elektronik düzenleniş göz önüne alınırsa bütün elektronları eşleşmişse diamagnetik, eşleşmemiş elektronları varsa paramagnetiktir. Bir numunenin magnetik alınganlığı çok büyük ve pozitif ise ve dışarıdan uygulanan magnetik alan kaldırıldığında magnetik momenti sıfıra gitmiyorsa bu madde ferromagnetiktir denilir[5, 7].

Koordinasyon bileşiklerinde magnetik moment, spin ve orbital momentlerin katkılarıyla oluşur. Birinci sıra geçiş metallerinde kristal alan, orbital katkısından güçlü geleceğinden magnetik moment sadece spin tarafından belirlenir. Spin magnetik moment,

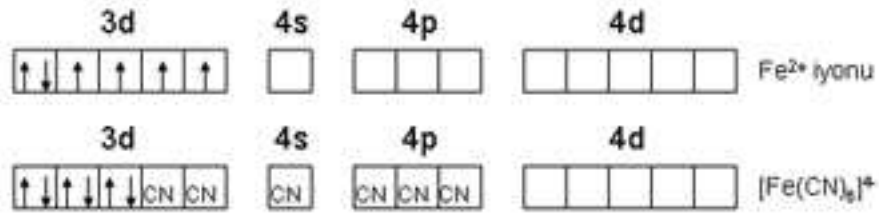
$$\mu = \mu_0 2(S(S+1))^{1/2} \quad (3.3)$$

ile hesaplanır. S , toplam spin kuantum sayısıdır, μ_0 Bohr magnetonudur ve $9,28 \times 10^{-21} \text{ erg} \times \text{gauss}^{-1}$ değerindedir. Her bir elektronun spin kuantum sayısı $s = \frac{1}{2}$ olduğundan komplekste n tane çiftleşmemiş elektron varsa toplam kuantum sayısı $n \times 1/2$ olacağından magnetik moment;

$$\mu = \mu_0 2(n(n+2))^{1/2} \quad (3.4)$$

eşliğiyle hesaplanır. Bir atom 0,1,2,3,4 ve 5 tane çiftlenmemiş elektronu varsa magnetik momentleri sırasıyla 0, 1.73, 2.83, 3.87, 4.9 ve 5.9 Bohr magnetonu olacaktır. Deneysel olarak ölçülen ve teorik olarak hesaplanan magnetik momentleri karşılaştırdığımızda eşleşmemiş elektron sayısı, yüksek spinli mi yoksa düşük spinli mi olduğu ve geometrik yapısı hakkında fikrimiz olabilir.

Fe^{2+} iyonunun güçlü bir ligand alan tarafından $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ferrosiyanür), şeklinde sarıldığı kompleksini ele alalım. Fe^{2+} iyonunun elektronik konfigürasyonu Şekil 3.12 'de gösterilmektedir.



Şekil 3.12: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 'ün Düzenlenişi

Fe^{2+} iyonunun dört tane eşleşmemiş elektronu olduğundan beklenen magnetik moment 4.9110 ölçülen ise 5.25110 değerindedir. Fakat Fe^{2+} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleksini oluşturduğunda ölçülen magnetik moment sıfırdır. Bu değerden ligandların güçlü bir alan oluşturduğunu ve ferrosiyanürün diamagnetik olduğunu söyleyebiliriz.

Fe^{3+} 'ün beş tane eşleşmemiş elektronu vardır. Beklenen magnetik moment 5.92 μ_0 'dur. $(FeF_6)^{3+}$ kompleksinin ölçülen magnetik moment 5.98 μ_0 'dur.

Fe^{3+} elektronları Hund Kuralına uygun olarak yerleştiklerinden zayıf bir ligand alan vardır ve düşük spinlidirler. $[Fe(CN)_6]^{3+}$ kompleksinde ölçülen magnetik moment değeri $2.41 \mu_0$ 'dır. Oktahedral bir yapıda ve bu magnetik momente sahipse Fe^{3+} , $3d$ kabuğunda yalnız bir elektrona sahip olmalıdır. Bunun içinde güçlü bir ligand alanın olması gerekmektedir ve d^2sp^3 hibritleşmesi olacaktır.

Yukarıdaki örneklerde anlaşılacağı gibi geometrik yapıya göre orbital katkısı sıfır veya sıfırdan farklı olabilir. Bazı durumlarda her iki katkı uygun formazilim ile sadece spin durumunu dönüştürülebilir. Bu durumda her merkez sanki etkin bir spine sahipmiş gibi alınıp diğer merkezlerle nasıl etkileştiği araştırılır.

4. Spin-Spin Etkileşmesi

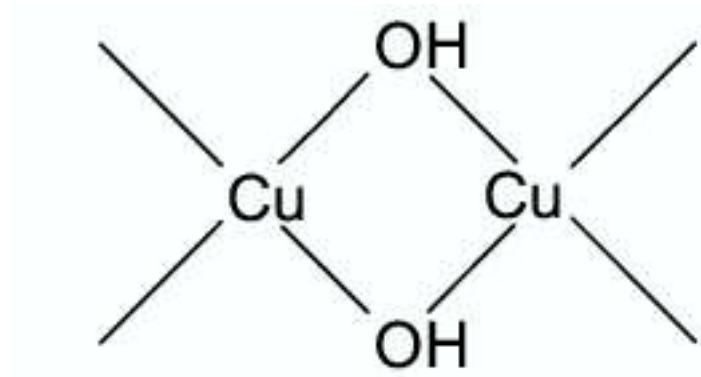
Bu bölümde magnetizmaya gelen katkıyı anladıktan sonra, birden fazla magnetik merkezin olması durumunda karşılaşılabilecek alternatifleri inceleyeceğiz. Bunun için her merkezi sanki sadece toplam bir S 'si varmış gibi kabul edip diğer merkezlerle nasıl bir etkileşme yapacağını anlamaya çalışacağız. Genel olarak bu etkileşme spin-spin etkileşmesi adı altında şöyle bir spin Hamiltonu ile verilmektedir.[28]

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4.1)$$

Burada J_{ij} değiş tokuş sabiti olarak bilinip merkezler arası açıya bağlı olarak pozitif yada negatif değerler alır. $\vec{S}_i$ de bir merkez için toplam spin açısal momentumu olup $|S_i| = \sqrt{S(s+1)}$ büyüklüğüne sahiptir. J_{ij} ye baktığımızda kabaca aldığı işaretleri merkezler arası açı cinsinden kabaca şu şekilde anlayabiliriz.

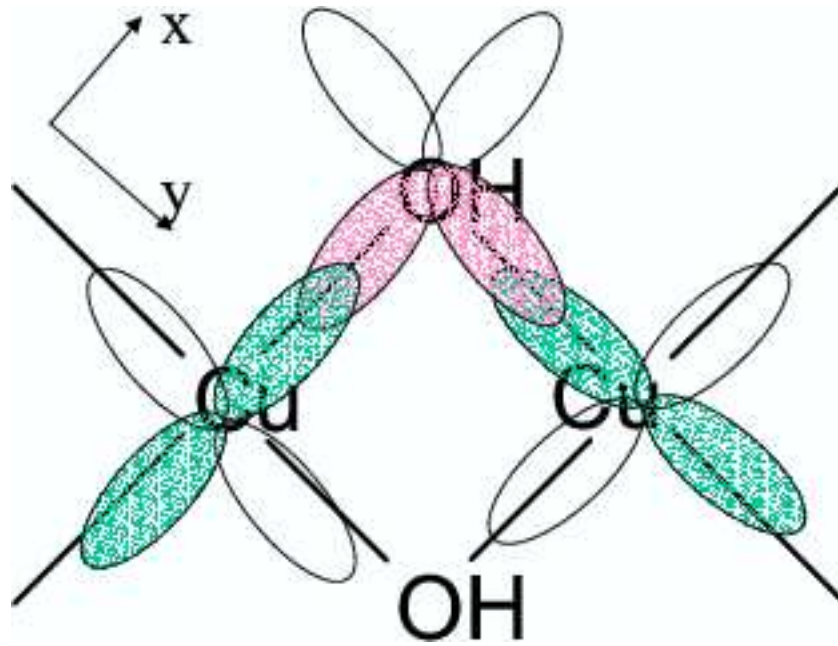
Bunu için bakırlar içeren bir sistem göz önüne alalım. Bakır merkezler içeren sistemleri seçmemizin ana nedeni, bakırlar için hem ferromagnetik hemde anti-ferromagnetik etkileşmelerin gözlenmiş olmasıdır. Bilindiği gibi bakırlar direk metal metal örtüşmesi yanında araya köprü olarak değişik atom yada atom grupları almaktadır. Öncelikle karedüzlemsel bir yapı olan aşağıdaki (şekil 4.1) dimerik bakır sistemini düşünelim.

Yukarıdaki sistemden gözlenen deneysel sonuçlar göstermiştir ki Cu-OH-Cu açısı 98,4 dereceden büyük olduğu durumda dimerler arası magnetik etkileşme sabiti pozitif olup sistem ferromagnetikdir. Fakat diğer taraftan bahsedilen bu açı yukarıdaki kritik değerden küçük olması durumunda dimerler arası magnetik etkileşme sabiti negatif olup sistemin anti-ferromagnetik olduğu gözlenmiştir. Bu açı cinsinden sistemin neden anti-ferromagnetik yadaferromagnetik olduğu aşağıdaki mantıkla kolayca anlaşılabilir. Öncelikle yapıda bu açı 90 derece olması durumunu göze alalım. Bu durumda şekilde de anlaşılacağı gibi oksijen atomu bakırla bağ yaparken hem



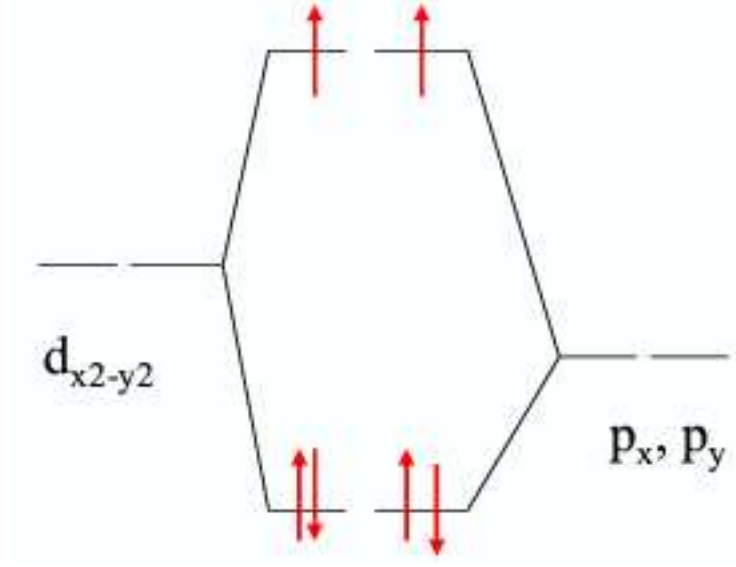
Şekil 4.1: Karedüzlemsel Cu-OH-Cu Yapısı

px hemde py orbitalini kullanır. Oksijen iki orbital kullandığı için iki çift bağlayıcı ve karşı bağlayıcı moleküler orbital oluşturacaktır. Bu dört orbitale her oksijenden 4 ve her bir bakır iyonundan $d_{x^2-y^2}$ orbitalindeki birer elektronu yerleştirmek zorunda kaldığımızda aşağıdaki enerji seviye diyagramı gibi yeni bir moleküler elektronik konfigürasyon karşımıza çıkar (Şekil 4.3).



Şekil 4.2: Bakır ve Oksijen atomlarının orbitalleri ve bağlanışları. (Cu-O-Cu Açısı 90 dereceden küçük.)

Hund Kuralı ve Pauli Dışarlama İlkesi birlikte uygulanıldığında karşı bağlayıcı orbitallerdeki 2 elektron birbirine paralel spinli olarak yerleşmesi gerekeceğinden



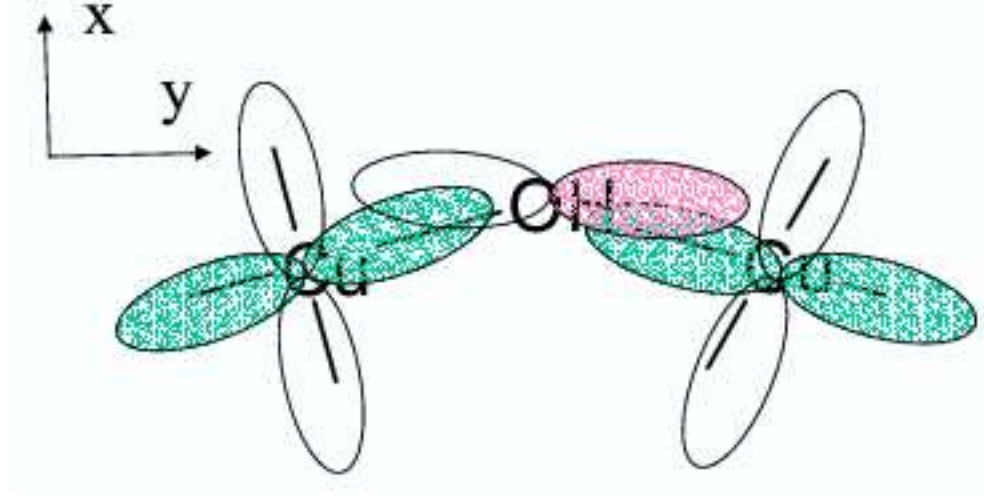
Şekil 4.3: Cu-O Bağı Moleküler Elektronik Konfigurasyonu.(Ferromagnetik durum.)

sistem ferromagnetik davranır. Buda kabaca ne zaman ferromagnetizmanın oluşabileceğinin kaba bir ölçütü sayılabilir.

Eğer açı doğrusallaşıyorsa aşağıda şekildedeki (Şekil 4.4) anlaşılacağı gibi, oksijen atomu sadece bir tane orbitalini moleküler yapı için kullanacaktır. Hal böyle olunca oluşacak enerji seviye diyagramı aşağıdaki şekilde olacak ve toplam 4 elektron bu enerji seviye diyagramını yerleşeceğinden aşağıdaki elektron konfigürasyonu karşımıza çıkacaktır. Yine aynı kurallar gereği toplam spin magnetik momenti çiftleşmeden (Şekil 4.5) ötürü sıfır olacağından sistem anti-ferromagnetik davranacaktır. Bu mantık anti-ferromagnetizmanın kaba bir tanımı olarak kabul edilebilir.

Yukarıdaki olayları anladıktan sonra bir sistemin ne zaman ferro magnetik ne zaman antiferromagnetik olacağı kestirilebilir. Biz tezimizde ferromagnetik sistemlerle uğraştığımızdan J_{ij} yi pozitif değerde alıp çalıştığımız merkez sayısına göre ne tür bir magnetik moment ve magnetik uygunluk verir bunu anlamaya çalışacağız.

Tezimizde incelediğimiz merkezler genellikle 3 magnetik merkez içeren sistemler olmasına rağmen istenilirse merkez sayısı artırılabilir. 3 merkezle çalıştığımız için karşımıza 2 geometrik durum çıkar. Bunlardan birincisi doğrusal düzenleniş diğeri açısız (üçgenimsi) düzenleniş olacaktır.



Şekil 4.4: Bakır ve Oksijen atomlarının orbitalleri ve bağlanışları. (Cu-O-Cu Açısı 90 dereceden büyük.)

4.1 Doğrusal Üç Merkezli Sistem

Deneyssel olarak elimizdeki veriler daha çok Nikelli merkezli olduğundan bu sistemi Ni^{2+} merkezler için inceleyeceğiz. Ni^{2+} 2 tane çiftleşmemiş elektron içereceğinden (A terimli) toplam açısal momentumu $S = 1$ olacaktır. Böyle bir durumda yapımız aşağıdaki şekilde olacaktır.

Bunun için 2 alternatif durum vardır. 1. durum her iki j birbirine eşit olabilir. 2. durumda j_1 ve j_2 birbirinden farklı olabilir. Biz öncelikle ideal durumu yani $j_1 = j_2 = j_3$ durumunu inceleyelim.

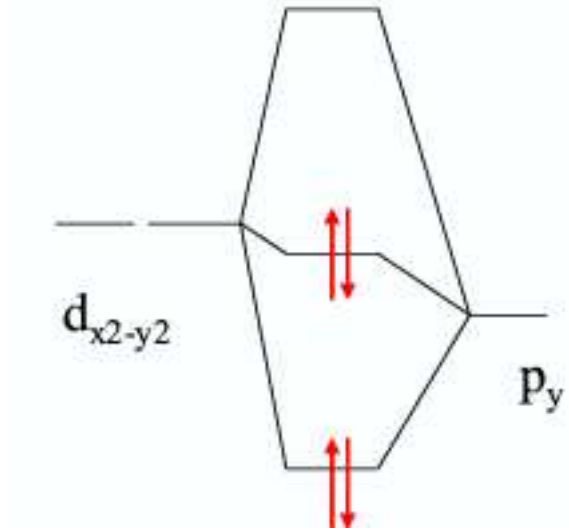
Yukarıdaki Hamiltonu bu sisteme uyguladığımızda magnetik Hamiltoniyen,

$$H = -j(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3) \quad (4.2)$$

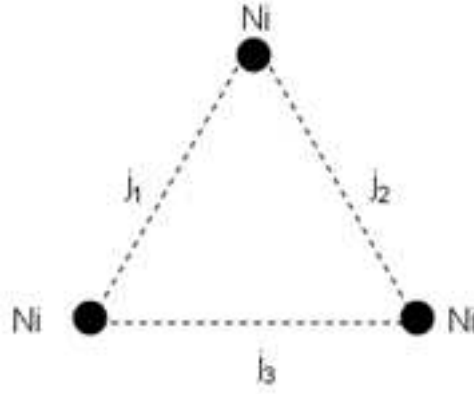
şekilde olacaktır.

Ayrıntılı kuantum mekaniği hesabına girmeden bu Hamiltoniyeni enerji spektrumu Kambe'nin vektör modeliyle bulunabilir. Şöyleki iki yeni vektörü $\vec{S}^* = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$, $\vec{S}' = \vec{S}_A + \vec{S}_3$ şeklinde tanımlarsak yukardaki Hamiltoniyen;

$$S'(S' + 1) - S^*(S^* + 1) - S(S - 1) \quad (4.3)$$



Şekil 4.5: Cu-O Bağı Moleküler Elektronik Konfigurasyonu. (Anti-Ferromagnetik durum.)



Şekil 4.6: 3 Nikel

şeklinde olup burada S tek bir merkezin magnetik momentidir.

Yukarıdaki Hamiltoniyenden kolayca görüleceği gibi enerji spektrumu S 'lerin alacağı kuantum sayılarına göre değişecektir. Biz tezimizde nikel içeren merkezler arası etkileşmeyi inceleyeceğimizden S 'lerimiz 1 olacaktır. İzotropik etkileşmelerin geçerli olduğunu farz edip ve spin 1 durumu yukarıdaki Hamiltoniyene konulduğunda aşağıdaki enerji seviyeleri elde edilir.

$$E_0 = -3j$$

$$E_1 = 0$$

$$E_2 = 2j$$

$$E_3 = 3j$$

Bu enerjiler Van Vleck duygunluk denkleminde yerine konulduğunda [27] aşağıdaki duygunluk değeri elde edilir.

$$\chi = \frac{g^2 N \beta^2}{3kT} \left(\frac{2 \frac{kT}{j} - 2e^{-\frac{j}{kT}} \cdot \frac{kT}{j} + e^{-\frac{j}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{j}{kT}}} \right) \quad (4.4)$$

Bu eşitlik yardımıyla magnetik moment aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir.

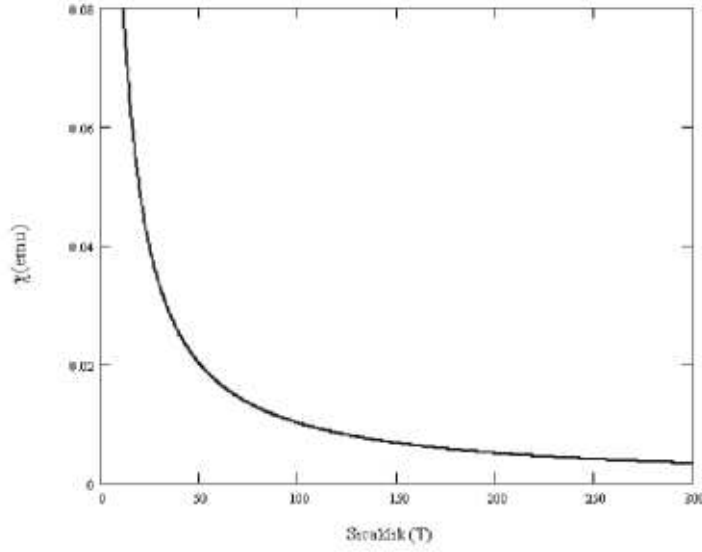
$$\mu = 2.828 \sqrt{\chi T} \quad (4.5)$$

5. Sonuç

Bu çalışmada birden fazla metal merkez içeren yapıların magnetik davranışları incelenmeye çalışıldı. Bu amaçla ideal şekilde düzenlenmiş üç nikel merkez içeren sistemlerin magnetik özellikleri araştırıldı. Bu yapı şekil 4.6 görüldüğü gibi tamamen eş kenar üçgen geometrisine sahip yapılardır. Her ne kadar ideal durum seçildiyse de Heisenberg Modeli uygun parametreler altında pekala gerçek sistemlerde uygulanabilir. Beklenileceği gibi gerçek sistemler için kullanılan model ideal durumlar için kullanılan modelden çok daha komplike olabilmektedir. Bu model uygulanırken daha çok literatürde deneysel olarak ölçümleri verilen araştırmalar üzerinde yoğunlaşıldı. Buradaki temel amacımız modelin deneysel verileri ne kadar doğru bir yaklaşımla kesitirebildiği idi. Deneysel verilerine eriştiğimiz referans[30] sistemde rapor edilen değerleri elde etmek için modelimizi ideal 3 merkezli nikel sistemine uyguladık. Tam bir kuantum mekaniksel hesaplama yerine Kambe tarafından geliştirilen Vektör Modeli kullanıldı. Tam bir kuantum mekaniksel hesap için gerekli matematiksel işlemler sadece üç merkezli spin 1/2 için bile 8×8 matrisin diyagonelleştirilmesi ile mümkündür. Bizim çalıştığımız spin 1 durumu için ise bu matrisin boyutu 27×27 dir. Bu tür işlem kalabalığından kurtulmak için yukarıdaki bahsedilen vektör modeli kullanıldı. Kambe vektör modeli dahi matematiksel açıdan çok rahat çözülebilen bir sistem değildir.

Deneysel verileri elde etmek için bir önceki bölümde bulunan magnetik moment ve magnetik duygunluk ifadelerini deneysel verilerde rapor edilen özel bir j değeri için ($j = 5, 22$ değeri özel olarak Z. N. Chen, H. X. Zhang, K. B. Yu, C. Y. Su and B.S. Kang 'in [30] deneysel sonuçlarını elde etmek için seçilmiştir.) incelendi. Bu ifadelerinin özel seçilmiş j değeri için sıcaklık değişimi aşağıdaki şekillerde (Şekil 5 ve Şekil 5) gösterilmiştir.

Bölüm 4 de anlaşılaacağı gibi pozitif j değeri ferromagnetik sistemler için



Şekil 5.1: Sıcaklığa karşı duygunluk (Ferromagnetik Sistem)

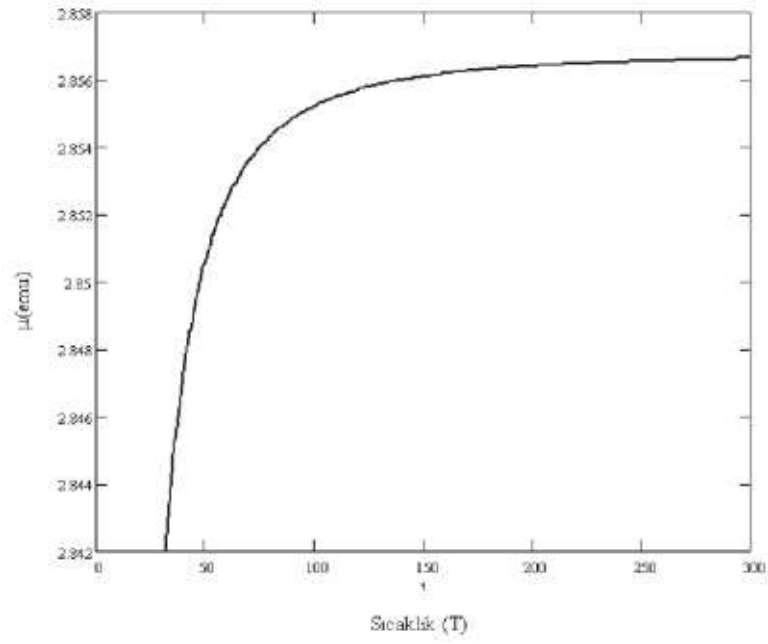
geçerlidir. Bu özel j değeri için bulduğumuz sonuçlar deneysel olarak Z. N. Chen, H. X. Zhang, K. B. Yu, C. Y. Su and B.S. Kang [30] tarafından bulunan sonuçlarla aşağıdaki şekilde de anlaşılacağı gibi oldukça iyi bir uyum içerisindedir.

Eğer sistem antiferromagnetik olmuş olsaydı doğal olarak j değeri negatif seçilecekti. Böyle bir sistem için ise duygunluk ve magnetik moment değişimi şekil 5 ve şekil 5 gösterilmiştir

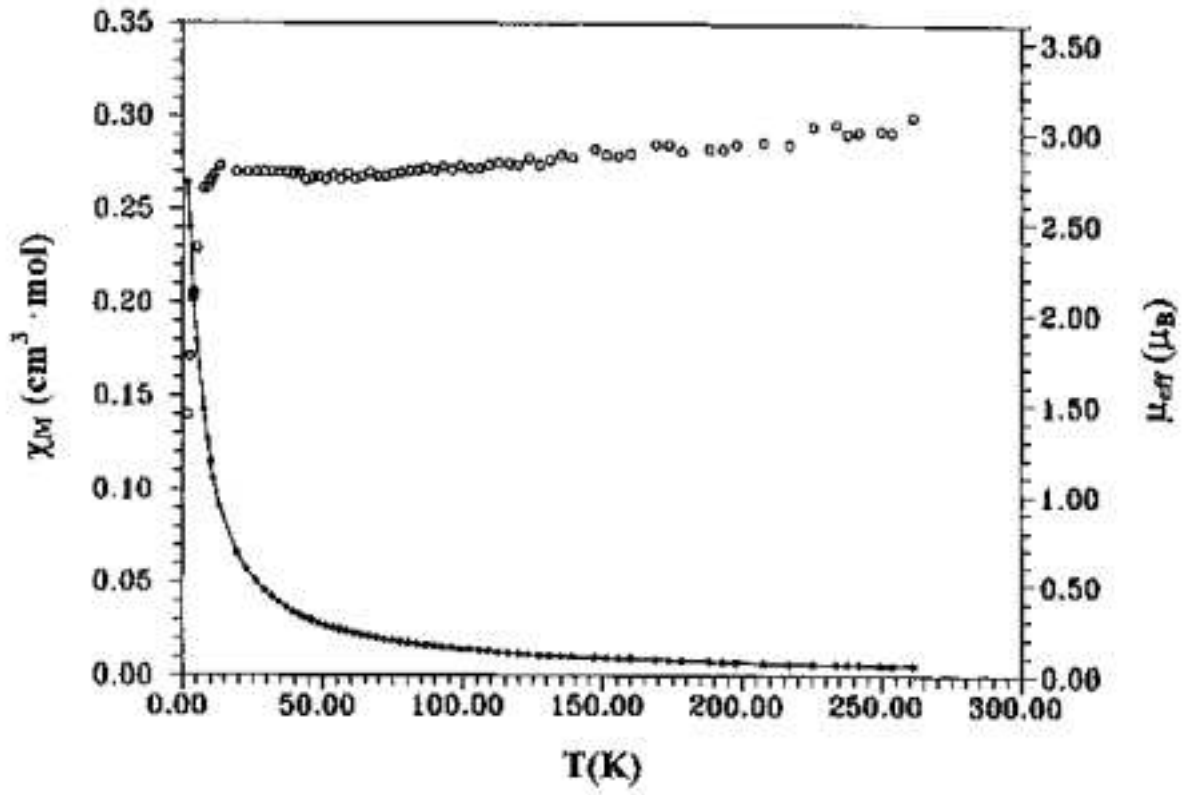
Burada biz j değerini -10cm^{-1} seçtik. Bunun nedeni ise genellikle j değerleri çoğu sistem için bu mertebe de olmasındandır. Yalnız antiferromagnetik sistemler için herhangi bir deneysel sonuç bulunamadı.

Yukarıda da görüldüğü gibi çok fazla kuantum mekaniksel hesaplamalara girmeden, elde edilen sonuç deneysel olarak verilen [Kaynak [30]] sonuçlar ile oldukça iyi bir uyum içindedir. Ancak sabit değerlerin yuvarlanması, örnek [Kaynak [30]] yayındaki sıcaklığın $(T - \theta)$ hata payı ile alınması sonuçlardaki sapmanın kaynağı gösterilebilir.

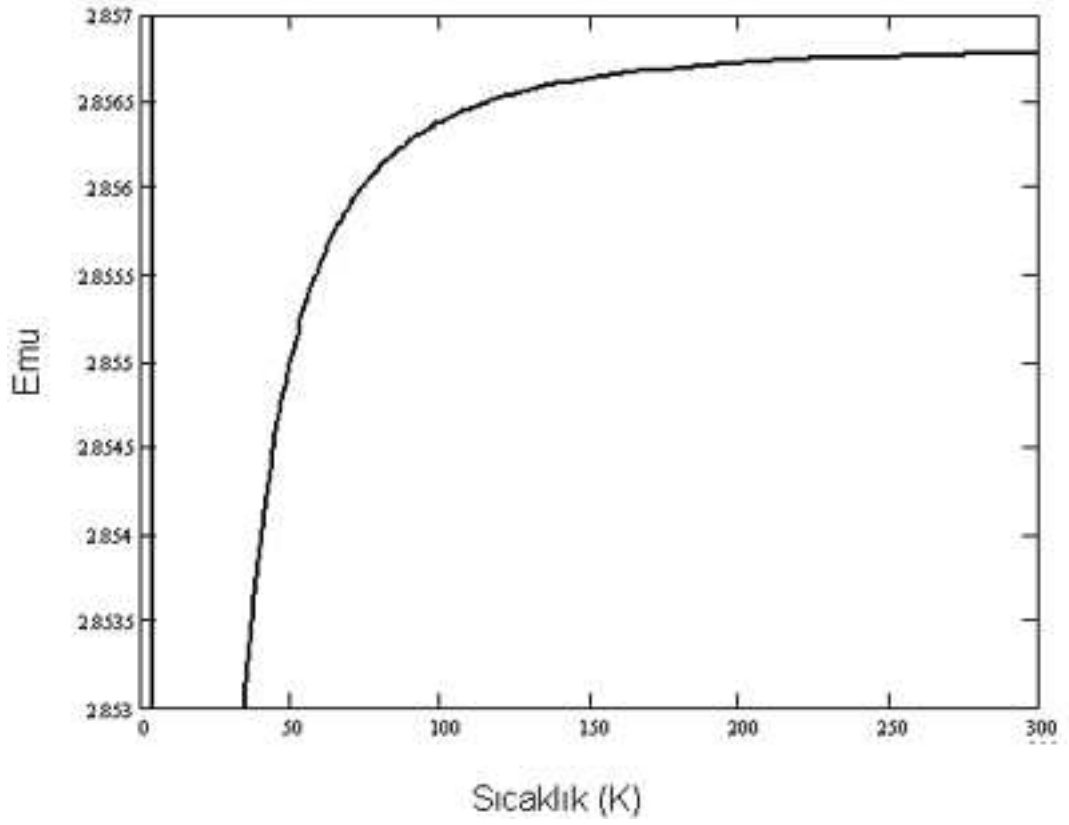
Bu çalışmada Kambe Vektör Modeli üç merkezli sisteme uygulanmışsada pekala üçden daha fazla merkez içeren sistemlerde kolayca uygulanabilir.



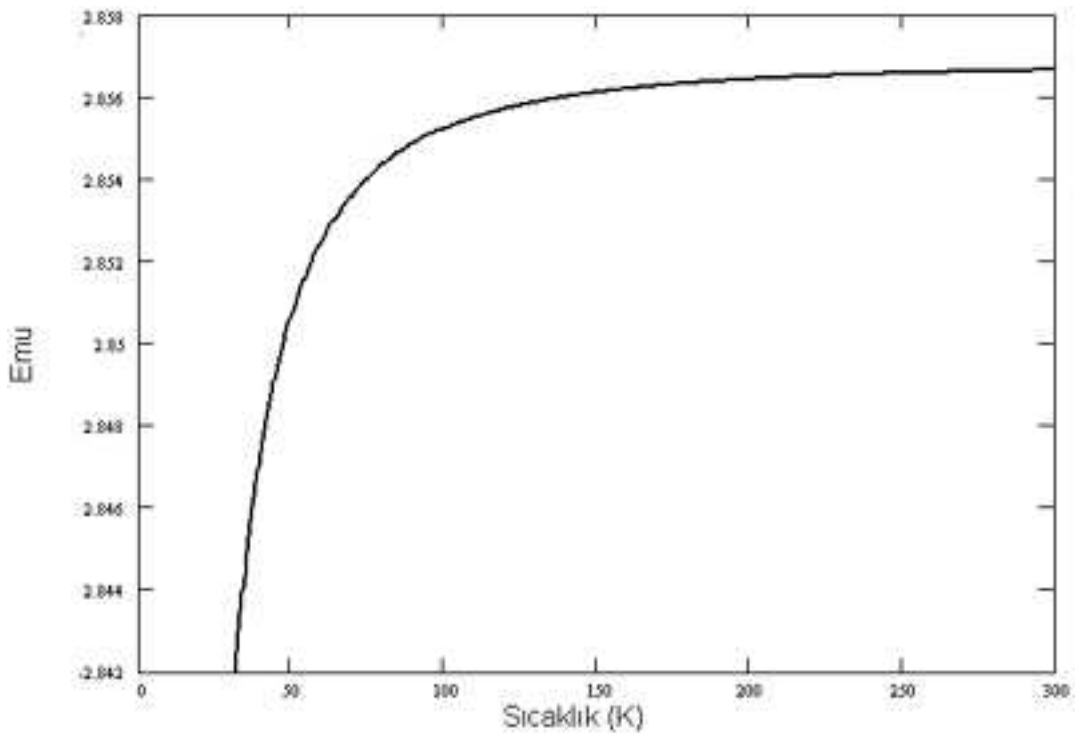
Şekil 5.2: Sıcaklığa karşı magnetizma (Ferromagnetik Sistem)



Şekil 5.3: Referans [30]'de Ölçülen Magnetik Moment ve Duygunluk



Şekil 5.4: Sıcaklığa karşı duygunluk(Anti ferromagnetik Sistem)



Şekil 5.5: Sıcaklığa karşı magnetizma(Anti ferromagnetik Sistem)

6. Kaynaklar

- [1] B.N.Figgis Introduction to Ligand Fields, (1966)
- [2] N.K. Tunali, S.Özkar, Anorganik Kimya (1993)
- [3] Maras Chanda, Atomic Structure and Chemical Bond, (1972)
- [4] B.N. Figgis, 1. Chem. Soc.,4887,(1965)
- [5] F.E. Mabbs and D.I. Machin, Magnetism and Transition Metal Complexes, (1973)
- [6] S.Kuripicka; Elements of Therotical Magnetism, (1965)
- [7] P.W. Atkins, Molekuler Quantum Mechanics, Oxford University Press, (1983)
- [8] C.I. Ballhausen, Ligand Field Theory, McGraw-Hill, (1962)
- [9] J.N.Murrell, S.F.A. Kettle and I.M. Tedder; Valance Theory; Wiley, 2nd edition (1974)
- [10] D.H. Martin, Magnetism in Solids, M.LT. Press, (1967)
- [11] Z. Chen, H. Zhang, K. Yu, C. Su, B. Kang, Polyhedron, Vol. 17, 9, 1535(1998)
- [12] O. Waldman, J. Hasmann, P. Muller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, and J. M. Lehn. Phys. Rev. Lett., 78:3390, 1997.
- [13] O. Waldmann, J. Hasmann, and P. Muller. Phys. Rev. B, 58:3277, 1998.
- [14] . Rojo, M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, and P. Muller. Eur. J. Inorg. Chem., 517, 1999.
- [15] G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J. M. Lehn, G. Baum, and D. Fenske. Angew. Chem. Int. Ed., 243, 1997.

- [16] P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, and M. Y. Youinou. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 33:2284, 1997.
- [17] C y. Duan, Z h Liu, X z You, F. Xue, and T. W. C. Mak. *Chem. Commun.*, 381-382, 1997.
- [18] C. J. Matthews, K. Avery, Z. Xu, L. K. Thompson, L. Zhao, D. O. Miller, K. Biradha, K. Poiriev, M.J.Zaworotka, C. Wilson, A. Goeta, and J.A.K. Howard. *Inorg. Chem.*, 38:5266, 1997.
- [19] Z. Xu, L. K. Thompson, C. J. Matthews, D. O. Miller, A. Goeta, and J.A.K. Howard. *Inorg. Chem.*, 40:2446, 2001.
- [20] C. S. Campos-Fernandez, R. Clerac, and K. R. Dunbar. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38:3477, 1999.
- [21] L.K. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, âMagnetic Properties of Self-Assembled [2x2] and [3x3] Gridsâ in âMagnetism: Molecules to Materialsâ edited by M. Drillon, J. S. Miller, Wiley/VCH pp. 173-203 (2002)
- [22] O. Waldmann. *Phys. Rev. B*, 61:6168, 2000.
- [23] O.Waldmann, R. Koch, S. Svhrum, P. Muller, L. Zhao, and L. K. Thompson. *Chem. Phys. Lett.*, 332:73-78, 2000.
- [24] R. W. Saalfrank, S. Trummer, U. Reimann, M.M. Chowdhry, F. Hampel, and O. Waldmann. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39:3492, 2000.
- [25] E. A. Schmitt M. L. Mino K. Shin D. K. Coggin P. M. Hagen J. C. Huffman G. Christou D. H. Hendrickson J. K. McCusker, J. B. Vincent. *J. Am. Chem. Soc.*, 113:3012, 1991.
- [26] I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, New York (1995)
- [27] O. Kaan. *Molecular Magnetism*. VCH, New York (1993)

- [28] C.J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York (1962)
- [29] F.E. Mabbs and D.J. Machin, Magnetism and Transition Metal Complexes, Chapman and Hall, London (1973)
- [30] Z. N. Chen, H. X. Zhang, K. B. Yu, C. Y. Su and B.S. Kang, Polyhedron, Vol. 17, p. 1535 (1997)

Özgeçmiş

1979 yılında Malatya'nın Hekimhan ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Malatyada tamamladı. 1997 yılında İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü kazandı. 2002 Yılında Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünü kazandı.

Sürekli Adres: Ferhadiye Mah. 1. Sok. Demirler Apr. No:5
MALATYA

Bu tez L^AT_EX[†] ile Linux[§] işletim sisteminde hazırlanmıştır.

[†]L^AT_EX bilimsel rapor, tez, makale hazırlama programıdır

[§]Linux İnternet üzerinden geliştirilen ve serbestçe dağıtılan bir işletim sistemidir.