

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

D_{4h} SİMETRİSİNE SAHİP BAZI Co^{2+} KOMPLEKSLERİN
MAGNETİK DAVRANIŞLARI: SPEKTROSKOPİK
GEÇİŞLERLE İLGİLİ YORUMLARA YENİ BİR
YAKLAŞIM

ÖZLEM AYTEKİN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA

Ağustos 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Fizik Anabilim dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Üye Üye

Üye Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../.....

Prof. Dr. Ali ŞAHİN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

D_{4h} SİMETRİSİNE SAHİP BAZI Co^{2+} KOMPLEKSLERİN MAGNETİK DAVRANIŞLARI: SPEKTROSKOPİK GEÇİŞLERLE İLGİLİ YORUMLARA YENİ BİR YAKLAŞIM

Özlem AYTEKİN
İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
83 + x sayfa
2005

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ali BAYRİ

Bu çalışmada, son zamanlarda tespit edilen spektroskopik sonuçlar ve bu sonuçların getireceği magnetik özellikleri yorumlama eksiklikleri giderilmeye çalışılmıştır. Bunun için de örnek model sistemler olarak, çok uzun süreden beri magnetik özellikleri incelenen farklı ligandlarla koordine olduğu yüksek spinli Co^{2+} komplekslerini seçilmiştir. Bu komplekslerin aynı zamanda hem enzimsel hem de biyolojik aktiflikleri ile ön plana çıkmış bileşikler olması ve aynı zamanda literatürde karakterizasyonları hakkında oldukça fazla veri bulunması örnek bileşik olarak tercih etme nedenini arttırmıştır.

Co^{2+} komplekslerinde de magnetik ve spektroskopik açıdan bazı yorumlama eksikliklerinin olduğunu gözlemledik. Bu eksiklikleri gidermek için öncelikle serbest Co^{2+} iyonunu daha sonra da bu iyonun değişik geometriler altında ne tür davranış

göstereceği belirlenerek, bu eksikliklerin ne kadar ortadan kaldırılacağı teorik olarak ortaya konulmuştur.

ANAHTAR KELİMELELER: Magnetizasyon, Magnetik Duygunluk, Spin-Orbit Etkileşmesi, Co^{2+} Kompleksleri, Distortion, Kovalent Faktör, d-d Geçişleri, Orbital Kısılması.

ABSTRACT
Ph. D.

**MAGNETIC BEHAVIOR OF SOME Co^{2+} COMPLEXES IN
 D_{4h} SYMMETRY: A NEW APPROACH TO DO
INTERPRETATION OF SPECTROSCOPIC
TRANSITIONS**

Özlem AYTEKİN,
İnönü University
Institute of Science
Department of Physics
83 + x pages
2005

Supervisor : Doç. Dr. Ali BAYRİ

In this study we aimed at eliminating interpretation shortcomings related to spectroscopic results that we have recently obtained and to the magnetic properties stemming from these results. For this purpose we selected, as model systems, high spin Co^{2+} complexes which are coordinated by different ligands whose magnetic properties have been investigated for a long time. Abundant data in literature on the characterization of these complexes was one of the reasons to select them.

Several disputable points are also in question for Co^{2+} complexes, from magnetic and spectroscopic point of view. To improve these points we have first examined the behaviour of Co^{2+} alone and then this ion under different geometries. Finally we have theoretically demonstrated to what extent we fulfilled the required improvements.

KEYWORDS: Magnetic Susceptibility, Spin-Orbit Coupling, Co^{2+} Complexes, Distortion, Covalency Factor, d-d Transition, Quenching.

TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmamı yöneten ve bu tezin hazırlanması sırasında bana yardımcı olan, her zaman yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. Ali BAYRI' ye çok teşekkür ederim.

Çalıőmam boyunca üzerimde büyük emekleri olduğunu düőündüėüm Doç. Dr. Mustafa SL' ye, desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Ali ŞAHİN' e, Prof. Dr. Engin ŐENER' e ve değerli arkadaşlarım Türkan BAYRI, Sılam BAYRI, Meltem ASİLTÜRK ve Yusuf UÇAR' a teőekkürü bir borç bilirim.

İçindekiler

Özet	iii
Abstract	v
TEŞEKKÜR	vi
Tablolar Dizini	ix
Şekiller Dizini	x
1. GİRİŞ	1
2. METALLER ve METAL KOMPLEKSLERİ	3
2.1 Metaller	3
2.1.1 Metallerin n Kabuklarına Göre Sınıflandırılması	3
2.2 Terim Sembolleri ve Önemi	4
2.2.1 Serbest İyon Terim Sembolleri	4
3. KRİSTAL ALANIN TERİM SEMBOLLERİNE ETKİSİ	12
3.1 Kristal Alan Kuramı	12
3.2 Geometrik Düzenlenişe Göre Kristal Alan Yarılması	15
3.2.1 Oktahedral Alan	16
3.2.2 Kristal Alan Yarılma Enerjisinin Büyüklüğü	20
3.2.3 Tetrahedral Kristal Alan	21
3.3 Kristal Alan Terimleri	22
3.3.1 Zayıf Alan Yaklaşımı	23
3.3.1.1 F ve P Terimleri	25
3.3.1.2 D Terimleri	26
3.3.2 Güçlü Alan Yaklaşımı	29
3.3.2.1 Tanabe-Sugano Diyagramları	35
4. SPİN-ORBİT ETKİLEŞMESİ	37
4.1 Spin-Orbit Etkileşmesi ve Terim Sembollerine Etkisi	37
4.2 Zayıf Alanda ${}^2T_2'$ nin Magnetik Duygunluğu	41

5. DİSTORTİON ve SPİN-ORBİT ETKİLEŞMELERİNİN TOPLAM ETKİSİ	53
5.1 Co^{2+} Komplekslerin Magnetik Davranışlarına Teorik Yaklaşım	53
5.2 Birinci Örnek: Biomimetic Polydentate Amide Ligandlı Co^{2+} Kompleksleri	59
5.2.0.2 Zayıf Alan Durumu	60
5.2.0.3 Yüksek Alan Durumu	61
5.2.0.4 Distortion	62
5.3 İkinci Örnek: 15–Membered Macrocyclic Ligandlı Co^{2+} Komplekslerin Magnetik Davranışlarına Teorik Yaklaşım	67
5.3.1 Zayıf Alan Durumu	68
5.3.2 Yüksek Alan Durumu	68
5.3.3 Simetrisi Bozulmuş Geometride 4T_1 Teriminin Magnetik Momenti .	70
5.4 Üçüncü Örnek: Co^{2+} Merkez İyonlu Macrocyclic Kompleksler	71
5.4.1 Zayıf Alan Durumu	73
5.4.2 Yüksek Alan Durumu	73
5.4.3 Simetrisi Bozulmuş Geometride 4T_1 Teriminin Magnetik Momenti .	74
6. SONUÇ ve TARTIŞMA	77
7. KAYNAKLAR	79
Özgeçmiş	83

Tablolar Dizini

2.1	d^2 dizilişinin mikrohalleri	7
2.2	d^2 konfigürasyonu için enerji parametreleri	9
2.3	Serbest iyon d^n konfigürasyonu için terimler	10
3.1	Zayıf O_h alanında bulunan d^2 konfigürasyonu için spektroskopik terimler	24
3.2	Zayıf oktahedral alandaki taban terimler ve enerjileri	26
3.3	d^n konfigürasyonu için zayıf alan terimleri	29
3.4	Güçlü oktahedral alanda d^2 konfigürasyonunun terimleri	30
5.1	Co^{2+} komplekslerinin magnetik moment ve elektronik spektrumları .	60

Şekiller Dizini

2.1	d^2 konfigürasyonu için orbital açısal momentumunun vektör modeli . . .	6
2.2	$S = 1$ için M_S değerleri	7
2.3	d^2 konfigürasyon terimlerinin yarılmaları	8
3.1	s , p ve d orbitallerinin uzaysal dağılımı	15
3.2	d^3 kompleksi olan $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ nin spektrumu	21
3.3	Oktahedral ve tetrahedral alanda P ve F terimlerinin yarılmaları . . .	26
3.4	Oktahedral ve tetrahedral yapıdaki d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarının terim sembollerinin bağlı enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimi	28
3.5	O_h alanda d^2 ve T_d alanda d^8 iyonu için ilinti diyagramı	34
3.6	d^2 konfigürasyonu için Tanabe-Sugano Diyagramı	36
4.1	d^2 ve d^8 terimlerinde spin-orbit etkileşmesi ile oluşan yarılmalar . . .	40
4.2	2T_2 teriminin spin-orbit etkileşimi ve magnetik alan altındaki yarılmaları	46
5.1	Magnetik momentin farklı alan büyüklüklerinde sıcaklığa göre değişimi	59
5.2	Co^{+2} iyonu için eksensel bozulmadaki enerji spektrumu	64
5.3	Oda sıcaklığında covalency faktörüne göre magnetizasyon	66
5.4	Oda sıcaklığında distortionu göre magnetizasyon	67
5.5	Farklı A değerleri için magnetik momentin sıcaklıkla değişimi	69
5.6	Düşük alan ($A = 1.5$) için magnetizasyon	70
5.7	$A = 1.35$ için magnetizasyon	70
5.8	$A < 1.35$ için magnetizasyon	71
5.9	$M = Co^{2+}$ kompleksinin yapısı	72
5.10	Magnetizasyonun sıcaklıkla değişimi ($\kappa = 1$)	74
5.11	Magnetizasyonun sıcaklıkla değişimi ($\kappa = 0.9$)	75

1. GİRİŞ

Bu çalışmada son zamanlarda metal kompleksler üzerine yapılan spektroskopik çalışmalar sonucu seçilen metal komplekslerin magnetik özelliklerindeki yorumlama eksiklikleri giderilmeye çalışılmıştır. Çalışmada temel olarak bazı $3d$ metal kompleksleri örnek model sistemler olarak seçilmiştir. Metallerin özellikleri ve önemi ayrıntılı olarak bu çalışma kapsamında anlatılmayacaktır. Çünkü bunlar hakkında her düzeyde yeterli bilgiye ulaşmak mümkündür[1-5]. Daha çok deneysel olarak gözlenip, yorumlanmasında eksiklikler tespit edilen model sistemleri açıklayabilmek için teorik olarak tartışılması ve yorumlanmasının faydalı olacağı düşünülen magnetik özelliklerle ilgilenilip bunların doğru yorumlanması sonucunda ne kadar verimli ve gerçeğe yakın sonuçların çıkabileceği ortaya konulacaktır.

Seçilen model sistemlerde özellikle herkes tarafından yapısal olarak kolay anlaşılabilir geometrilerin seçilmesine özen gösterilmiştir. Bu nedenle oktahedral ve bozulmuş oktahedral yapılar tercih edilmiştir. Oktahedral metal kompleksleri bir hayli çalışılmış ve yapısal olarak iyi analiz edilmiş geometriler olmakla birlikte son zamanlarda bazı spektroskopik sonuçlarındaki yorumlanmalarının çok sağlıklı yapılmadığı tarafımızdan tespit edildi[6, 7]. Bu çalışmada amaç, magnetik özelliklerin değişik fiziksel şartlar altında nasıl değişebileceği olsa da bu özelliklerin doğru kullanılması halinde spektroskopik özelliklerin ne kadar doğru yorumlanabileceği de gösterilmeye çalışıldı. Tüm $3d$ geçiş metallerini bu çalışmada incelemek mümkün olmadığı için sadece çok karşılaşılan komplekslere[7-21]yoğunlaşmak uygun bulunmuştur. Bu nedenle Co^{2+} oktahedral kompleksleri magnetik açıdan incelenilerek sonuçları spektroskopik geçişlerle birlikte yorumlanmaya çalışıldı.

Son zamanlarda sentezi ve karakterizasyonu yapılan makrosiklik ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri yanında, biyolojik öneme de sahip oldukları anlaşılmaktadır[10, 11, 24-26]. Bu nedenle daha çok son zamanlarda rapor edilen üç özel

komplekse yoğunlaşıldı. Bunların spektroskopik sonuçlarından ve oda sıcaklığında ölçölmüş magnetik momentlerinden yola çıkarak yapısal durumları daha ayrıntılı olarak anlaşılmasına çalışılmıştır[10, 11, 24]. Uygun magnetik Hamiltonyen ve dalga fonksiyonları seçildiğinde yapının daha hassas ve ayrıntılı olarak tespit edilebileceğinin gösterilmesi amaçlanmıştır. Seçilen magnetik Hamiltonyende her katkı ve sonuçları tartışılmadı. Ama öncelikle asıl baskın terimler ve bunların sonuçları net bir şekilde ortaya konulmuştur. Temel olarak iki baskın terim olan spin-orbit ve distortion sonuçları ortaya konulup, magnetik özelliklerin bu terimlerin ışığı altında değişimi incelenmiştir. Özellikle distortion etkisinin simetriyi ne kadar bozduğu gösterildi. Ayrıca bu sonuçların magnetizmaya katkısı üç önemli komplekse uygulandı. Getirdiğimiz yeni yaklaşımla sadece tek bir kompleksin değil, kompleksler arası magnetik etkileşmelerin olup olmayacağına da kestirebileceğı gösterilmiştir. Çalışmaların sonucundan da anlaşılabilirineceğı gibi iyi bir magnetik yorum ile yapısal aydınlatmanın ne kadar daha iyi bir yaklaşımla tespit edilebileceğı gösterilmektedir.

Bu çalışma şu şekilde düzenlenmiştir: İkinci bölümde metal ve metal komplekslerine kabaca değinerek fiziksel özelliklerinin nasıl değişebileceğı özetlenmiştir. Üçüncü ve dördüncü bölümde bu fiziksel özelliklerden sorumlu $3d$ elektronlarının değişik dış etkenler altında nasıl etkilenebileceğı açıklandı. Beşinci bölümde magnetizma açısından çok önemli olan distortion ve spin-orbit etkileşmesi ve sonuçları eş zamanlı pertürbasyon metodu ile tartışıldı. Bunların katkısını üç özel komplekse uygulayarak hem magnetik özelliklerinin hem de yapılarının daha da hassas olarak tespit edilebileceğı ayrıntılı olarak gösterilmeye çalışıldı. Son olarak da altıncı bölümde elde edilen sonuçları tartışılmıştır.

2. METALLER ve METAL KOMPLEKSLERİ

2.1 Metaller

Metaller günlük yaşantımızda oldukça büyük bir yer kaplar. Çoğu teknolojik gelişmelerin altında metal ve metal içeren bileşikler bulmak mümkündür. Temel düzeydeki kitaplarda mevcut olan, metallerin tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri burada verilmemiştir. Çünkü bu özellikler birçok temel düzey kitaplarda mevcuttur[3]. Bu çalışmada magnetik özellikler bakımından metalleri kabaca sınıflandırıp, özellikle $3d$ metalleri ve bunların olası geometrik şekillenimler altında nasıl etkileneceğini belirledikten sonra magnetik özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

Bilindiği gibi metaller genel olarak bir yapı içerisinde en az bir elektronunu kaybetmiş durumda bulunduğundan daha çok iyonik özelliklerinin araştırılması ve herhangi bir ortamda bu iyonik durumun nasıl etkileneceğinin ortaya konulması uygun olacaktır. Bu çalışmada magnetik özellikler daha çok kullanılacağından, bu etkilenemenin magnetik açıdan önemini vurgulamak daha uygun olacaktır. Bu nedenle öncelikle serbest iyon ve bu serbest iyonun magnetik momenti daha sonra da bir kompleks içerisinde bu magnetik momenti etkileyebilecek fiziksel durumlar ortaya konulacaktır. Bu özellikleri tartışmadan önce amacımıza uygun olması bakımından metalleri kabaca sınıflandırmak daha uygun olacaktır.

2.1.1 Metallerin n Kabuklarına Göre Sınıflandırılması

Bilindiği gibi metaller sahip oldukları kabuklara göre, serbest halleri veya bir yapı içerisindeki davranışlarına göre değişik fiziksel özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerin hepsini ayrı ayrı incelemek yerine magnetik açıdan önemli sayılabilecek özellikleri açıklamak daha uygun olacaktır. Bilindiği gibi geçiş metalleri öncelikle kaba olarak d ve f elektron içermelerine göre bir sınıflandırmaya tabi tutulabilir. f elektronlarını içeren metallerin magnetik açıdan, serbest iyon durumuna göre

çok büyük bir değişime uğramayacak olması nedeniyle bu grubu şimdilik tartışma dışında bırakıp d elektronlarını içeren metal grubunu magnetik açıdan kendi içinde sınıflandırıp, magnetik açıdan ne tür farklılıklar gösterebileceklerini ortaya koymak istiyoruz.

Bilindiği gibi d elektronunu içeren metaller kendi içlerinde $3d$, $4d$ ve $5d$ elektronunu içerecek şekilde üç ana grup altında incelenebilir. Biliyoruz ki $3d$ elektronlarına sahip metaller magnetik açıdan diğer iki gruba göre hem daha şanslı hem de daha şanssız kabul edilebilirler. Şöyle ki, daha şanslı olduğu durum, serbest iyon durumuna göre farklı farklı magnetik momentlere sahip sistemler olarak karşımıza çıkabilirler. Öyle ki bu fark bazen magnetik özellikleri açısından çok büyük teknolojik gelişmelere yol açabilir. Son zamanlarda bu tür davranışlar nanoteknolojik projeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Şansızlığı ise magnetik momenti diğer gruplarla karşılaştırıldığında serbest halde hesaplanan durumdan genellikle farklı ve sıcaklığa bağlı olmasından ötürüdür. Öncelikle bu farklılıkların kaynaklarını açıklayıp daha sonra asıl ilgi alanımız olan $3d$ iyon durumlarını daha ayrıntılı incelemek uygun olacaktır.

$3d$ elektronunu içeren grup diğer gruplarla karşılaştırıldığında, daha az kabuklarla perdelendiklerinden bir ortamın etkisini hissetmesi diğer gruplara göre oldukça büyük olacaktır. $4d$ ve $5d$ hemen hemen hiç etkilenmezken $3d$ nin etkilenmesi çok büyük olabilmektedir[27-31]. $4d$ ve $5d'$ yi şimdilik bir kenara bırakarak $3d$ metallerini hem serbest iyon hem de bir yapı içerisinde karşılaşılabilecek tüm olası durumlar için ayrıntılı olarak incelemek daha anlamlı olacaktır.

2.2 Terim Sembolleri ve Önemi

2.2.1 Serbest İyon Terim Sembolleri

Terim sembolleri tamamen çok elektronlu bir sistemin Hamiltonyeninin çözüm dalga fonksiyonları kümesidir. Dikkat edilmesi gereken şey bunların genellikle birden fazla dalga fonksiyonunun Slater determinant türü özel çarpımlarını içerecek olmasıdır[28, 32-36]. Çoğu fiziksel özellikler aslında bu terim sembolleri

içerisine gizlenmiştir. Bunların elde edilişi ve sahip oldukları enerji seviyeleri herhangi bir yapıyı aydınlatmada baş rolü oynamaktadır. Öncelikle bunların nasıl ve nereden türetildiklerine kısaca değinip enerjileri hakkında örnekler üzerinde ayrıntılı olarak bahsetmek daha uygun olacaktır.

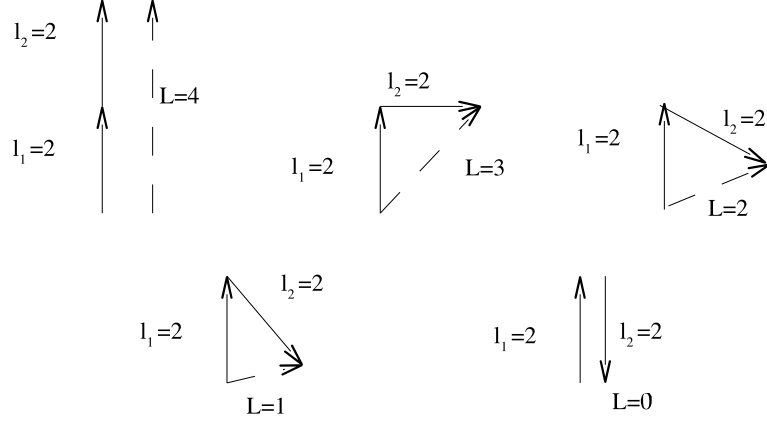
Çok elektronlu bir sistemin Hamiltonyeni

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

şeklinde bir ifade olup, elektronların çekirdekle etkileşme potansiyelleri ile elektron elektron itmelerini içermektedir. Son iki terim $V(r)$ şeklinde ortalama bir potansiyelle temsil edilir. Bu potansiyel öyle seçilir ki herbir elektron, merkezi bir kuvvet etkisi altında hareket edebilsin. Bu potansiyel Harttree-Fock türü bir ortalama potansiyelden başka birşey değildir. Bu terimi ortalama bir potansiyel gibi alıp, değişik sayıdaki elektron şekillenimine sahip bir sistemin taban durum dalga fonksiyonu (yani terim sembolü) ve buna karşılık gelen enerji ile bazı uyarılmış durumların dalga fonksiyonlarını ve bunlara karşılık gelen enerjilerin nasıl hesaplandığını birkaç özel örnek üzerinde inceleyelim. Bunun için özellikle en basit sistemlerden kabul edilen d^2 konfigürasyonunu örnek model olarak alıp olası tüm şekillenimleri ve bunlara karşılık gelen bağıl enerjilerinin kaynağını anlamaya çalışalım. Öncelikle Hamiltonyen operatörünün kinetik enerjiler ve elektronların çekirdekle etkileşmesi durumunda (bağımsız elektron yaklaşımı) ne tür bir şekillenim ve enerji düzeyleri ile karşılaşacağımızı anlayıp daha sonra elektronlar arası etkileşmenin bu durumu nasıl etkileyeceği belirlenmelidir.

Eğer elektronlar arası itmeler ihmal edilirse Pauli dışarlama ilkesine uyulması kaydı ile ortaya çıkabilecek tüm mikrohaller aynı enerjiye sahip oldukları temel kuantum mekaniği düzeyinde çok iyi bilinmektedir. İki elektronlu bir d^2 sisteminde, bilindiği gibi d kabuğu dolmadan önce bazı iç kabukların dolar. Fakat dolu kabuklar her terimi aynı miktarda etkileyip herhangi bir mutlak getiriye sahip olmayacağından, bu kabuklardaki elektronların gözönüne alınmaması daha doğrudur. Toplam açısal ve spin kuantum sayıları göz önüne alındığında, bir dış magnetik alan ve

spin-yörünge etkileşmesi yoksa, birden fazla elektrondan oluşan bir sistemin toplam orbital açısal momentum vektörleri L , her bir elektronun l değerlerinin toplamıdır. İki elektronlu bir sistem için $L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), \dots, (l_1 - l_2)$ şeklinde olup, olası vektörel toplamları Şekil 2.1' de gösterilmiştir.

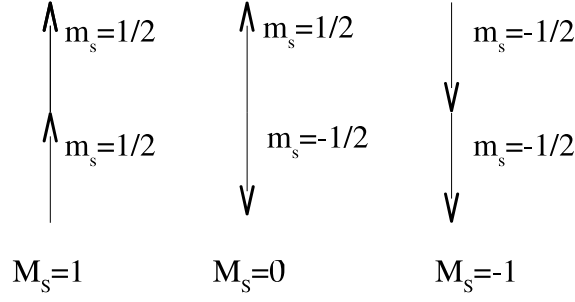


Şekil 2.1: d^2 konfigürasyonu için orbital açısal momentumunun vektör modeli

Terim sembolü için $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ değerlerinin karşılığı olan S, P, D, F, G, \dots harflerinden biri kullanılır. Bu isimlendirme tamamen tek elektronlu bir sistemdeki s, p, d, f, g, \dots isimlendirilmelerine paralel bir şekilde yapılmakta olup, birden fazla dalga fonksiyonu içermesinden ötürü büyük harflerle gösterilirler[3]. Benzer olarak spin vektörleri s değerlerinin vektörel toplamları ile $S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, (s_1 - s_2)$ şeklinde bileşke spin açısal momentum vektörlerinin özel toplamları olarak belirlenirler. Magnetik alanın yönüne göre spin açısal momentum vektörü S nin yönelmesi, spin mikrohalleri (spin multiplicity) adı verilen farklı olası durumları oluşturur. Bunlar S değerlerinin karşılığı olan

	singlet	doublet	triplet	quartet	quintet	sextet	
sextet	0	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$...

mikrohalleri ile isimlendirilirler. İki elektronlu bir sistem için, Şekil 2.2'de gösterilen $2S + 1$ tane spin mikrohalı vardır .



Şekil 2.2: $S = 1$ için M_S değerleri

L ve S bileşke vektörlerinin büyüklükleri ile bunların z bileşenlerinin büyüklükleri sabit olup magnetik Hamiltonyen ile komütatif olma özelliğine sahiptirler.

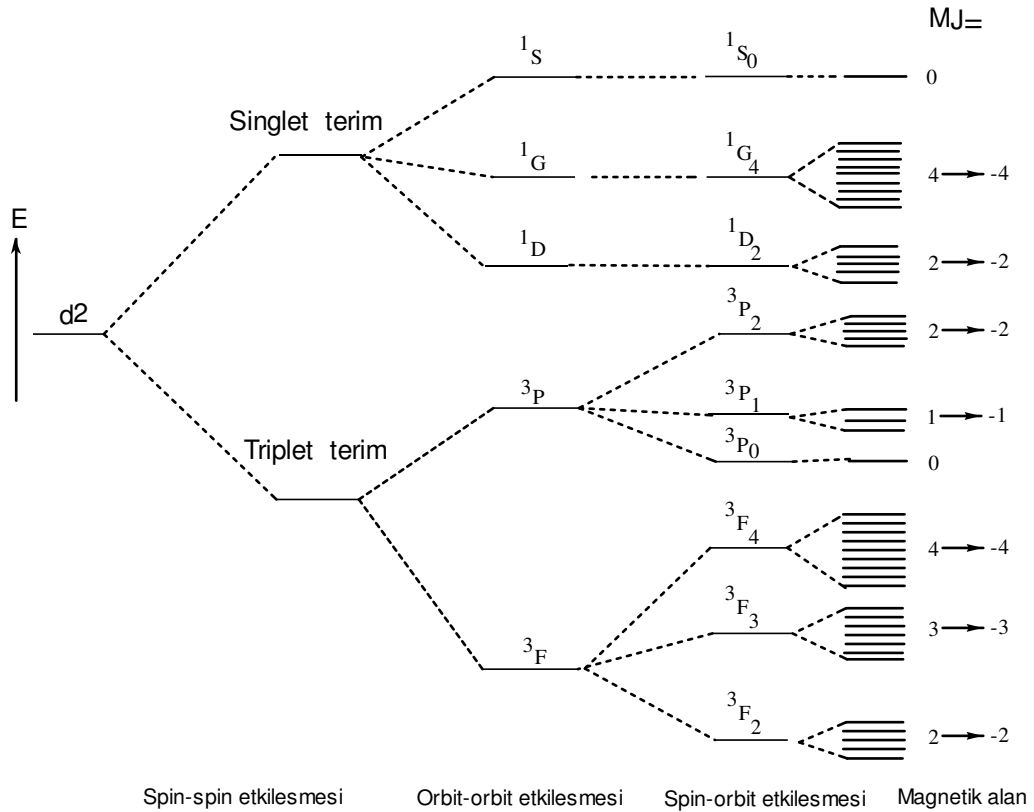
d^2 konfigürasyonunun farklı L değerlerine karşılık gelecek beş farklı terimden, magnetik alanın eklenmesi ile de oluşacak olan kırkbeş tane mikrohal Tablo 2.1 de gösterilmektedir[28, 31, 37].

		M_S		
		1	0	-1
	4		$(2^+, 2^-)$	
	3	$(2^+, 1^+)$	$(2^+, 1^-)(2^-, 1^+)$	$(2^-, 1^-)$
M_L	2	$(2^+, 0^+)$	$(2^+, 0^-)(2^-, 0^+)(1^+, 1^-)$	$(2^-, 0^-)$
	1	$(2^+, -1^+)(1^+, 0^+)$	$(2^+, -1^-)(2^-, -1^+)$ $(1^+, 0^-)(1^-, 0^+)$	$(2^-, -1^-)(1^-, 0^-)$
	0	$(2^+, -2^+)(1^+, -1^+)$	$(2^+, -2^-)(2^-, -2^+)(1^+, -1^-)$ $(1^-, -1^+)(0^-, 0^+)$	$(2^-, -2^-)(1^-, -1^-)$

Tablo 2.1: d^2 dizilişinin mikrohalleri

Tablo 2.1' deki notasyonda, parantez içindeki ilk terim birinci elektrona ait m_l değerini, ikinci terim ikinci elektrona ait m_l değerini, üst indisler ise $m_s = 1/2$ için " + ", $m_s = -1/2$ için " - " olarak kullanılmaktadır. Eğer elektron-elektron itmesi olmamış olsaydı bu kırkbeş izimli mikrohalin enerjisi birbirine eşit olacaktı. Ancak,

özellikle atomlarda ve çoğu sıkı bağlı moleküllerde elektronlar arası itmeler kuvvetlidir ve her zaman ihmal edilemez. Bunun sonucu olarak, farklı uzaysal dağılıma karşılık gelen mikrohaller farklı enerjilidir. Bir magnetik alanın etkisiyle d^2 konfigürasyonu için bu kırkbeş mikrohal dokuz tane 1G , yirmibir tane 3F , beş tane 1D , dokuz tane 3P ve bir tane 1S terimlerine ait olarak oluşacak yarılımların toplamıdır, enerjilerine göre bu yarılımlar Şekil 2.3 de gösterilmektedir[38]. Şekil 2.3' deki spin-orbit etkileşmesine ait yarılımlar üçüncü bölümde detaylı olarak incelenecektir.



Şekil 2.3: d^2 konfigürasyon terimlerinin yarılması

Bir konfigürasyonun taban durum terim sembolü en basit olarak Hund kuralından belirlenip, L , S ve J değerlerine bağlı olarak $^{2S+1}L_J$ şeklinde bir sembolle belirlenir. Hund kuralına göre taban durum terimi belirlendikten sonra diğer durumların taban durumuna göre görelî enerjileri, tablolar halinde bir d^n konfigürasyonu için F_0 , F_2 ve F_4 olarak türetilen *Slater-Condon-Shortley parametreleri* cinsinden verilebilir. F_0 parametresi dalga fonksiyonunun $R(r)$ radyal kısmını içerirken, F_2

ve F_4 parametreleri dalga fonksiyonlarının Y_l^m ile gösterilen açısall kısmını içerir. d^2 konfigürasyonunun terimleri için F parametreleri Tablo 2.2' te gösterilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı gibi bütün terimlerin sadece bir tane F_0 parametresini içermesinden dolayı terimlerin enerjileri arasındaki farklar F_2 ve F_4 parametrelerine bağlıdır. Bu durum d orbitallerinin dalga fonksiyonlarının terimler üzerine açısall kısımlarının etkisindedir.

Çoğu kimyacı hesaplamalarda kolaylık olması amacı ile F parametrelerinden türetilen A , B ve C Racah parametrelerini kullanırlar. Bunlar arasındaki ilişki de

$$B = F_0 - 3F_2 + 36F_4$$

$$C = 35F_4$$

şeklindedir. Bir metal iyonunun spektrumundan B ve C değerleri belirlenerek yapı hakkında bazı fiziksel ve kimyasal kestirimler mümkün olabilmektedir[34, 35]. B elektronlar arası itmenin ölçüsüdür, aynı spin multiplisiteli durumların enerji farklılığı ölçümünde kullanılır. Hemen hemen tüm $3d$ metalleri için bulunan C/B oranı sabittir[36, 37]. Racah parametreleri elektron-elektron itmesinin tek bir dizilişten kaynaklanan terimlerinin enerjilerine etkisini özetler[38].

Terim	Enerji		Taban Terime Göre Karşılaştırma
	Condon-Shortly	Racah	
3F	$F_0 - 8F_2 - 9F_4$	$A - 8B$	0
1D	$F_0 - 3F_2 + 36F_4$	$A - 3B + 2C$	$5B + 2C$
3P	$F_0 + 7F_2 - 84F_4$	$A + 7B$	$15B$
1G	$F_0 + 4F_2 + F_4$	$A + 4B + 2C$	$12B + 2C$
1S	$F_0 + 14F_2 + 126F_4$	$A + 14B + 7C$	$22B + 7C$

Tablo 2.2: d^2 konfigürasyonu için enerji parametreleri

d^n konfigürasyonundaki n değerinin ikiden farklı olması durumunda ortaya çıkabilecek terimler Tablo 2.3' de özetlenmiştir.

Konfigürasyon	Terimler
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	${}^3F, {}^3P, {}^1S, {}^1D, {}^1G$
d^3, d^7	${}^4F, {}^4P, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H$
d^4, d^6	${}^5D, {}^3P, {}^3D, {}^3F, {}^3G, {}^3H, {}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^1I$
d^5	${}^6S, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^2S, {}^2P, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^2I$
d^{10}	1S

Tablo 2.3: Serbest iyon d^n konfigürasyonu için terimler

Bu terimlerin enerjileri sadece elektron-elektron itmesi ile değil, ayrıca bir ortamdaki kristal alan ve terimlerin sahip oldukları spin ve orbital etkileşmesi sonucunda da farklı enerji seviyelerine yarırlırlar.

Yukarıda serbest iyon için elektronlar arası itmeler ile oluşan terimler kısaca incelendi. Fakat beklenileceği gibi bir iyon ligandlarla sarılıp kompleks oluşturduğu zaman terimlerin dejenereliği serbest iyondakinden çok farklı olacaktır.

Burada asıl tartışılmak istenen magnetizmaya neden olan terimlerin komplekslerde iyonik terim sembollerine göre neden ve nasıl etkileneceğidir. Bilindiği gibi her atomik konfigürasyon yapı içerisinde değişik etkileşmelerden kaynaklı olarak yeni şekillenim alma eğilimi gösterirler. Bu hem atomun kendi elektronik konfigürasyonuna hem de bulunduğu ortamın fiziksel durumuna bağlıdır. Ayrıntılı tartışma yerine bu çalışmada göz önüne alınan sistemlerin nasıl etkileneceğini kısaca özetlersek: Tez kapsamında daha çok $3d$ (yani birinci sıra geçiş metalleri) sistemleriyle ilgilensek de diğer metalik komplekslerin de nasıl etkileneceklerine kısaca değinip bunların $3d$ ler ile kaba bir kıyaslaması yapılacaktır.

Birinci sıra geçiş metalleri $3d^n$ elektronlarını içeren sistemlerdir. Bu metaller yapı içerisinde $4s$ elektronlarını genellikle kaybettiklerinden dolayı ikinci ve üçüncü geçiş metalleri ile karşılaştırıldıklarında ortamdaki daha çok etkilenirler. Ayrıca $3d$ yi perdeleyen elektron sayısı $4d$ ve $5d$ yi perdeleyen elektron sayısından daha az olduğundan kristal alanı daha çok hissedecektir. $4d$ ve $5d$ metalleri diğer kabuklar tarafından daha çok perdelendiklerinden birinci geçiş metalleri ile karşılaştırıldıklarında daha az etkilenmişlerdir. Bu terim sembollerini etkileyen bir başka faktör de

spin-orbit etkileşmesidir. Birinci geçiş metalleri kristal alandan daha çok etkilendikleri için spin-orbit etkisinin kristal alan etkisinden sonra tartışılması daha uygun olacaktır. Ama ikinci ve üçüncü geçiş metalleri kristal alandan daha az etkilendiklerinden dolayı bu sistemlerde öncelikle spin-orbit etki daha sonra da kristal alan etkisi tartışılmalıdır[28, 31, 39].

Bu belirtilenlerden de anlaşılabilceği gibi birinci geçiş metallerinde $L - S$ (yani Russell-Saunders) eşleşmesi iyi kuantum sayısı olduğu halde ikinci ve üçüncü geçiş metallerinde $J - J$ iyi kuantum sayısıdır. Bu, birinci geçiş metalleri için $[L_Z, H] = [L^2, H] = [S_Z, H] = [S^2, H] = 0$, $4d$ ve $5d$ metalleri için ise $[J_Z, H] = [J^2, H] = 0$ olması anlamına gelmektedir. $[J_Z, H] = 0$ olması ise $[L_Z + S_Z, H] = 0$ iken $[L_Z, H] \neq 0$ olması demektir[39].

Bu çalışmada birinci geçiş metalleri ile ilgilenildiğinden bunların ayrıntılı olarak önce kristal alan altında daha sonra da spin-orbit etkileşmesi altında nasıl etkilenecekleri ayrıntılı olarak takip edilen iki bölümde anlatılacaktır.

3. KRİSTAL ALANIN TERİM SEMBOLLERİNE ETKİSİ

3.1 Kristal Alan Kuramı

Kristal alan teorisi; bir kristal örgü içerisindeki iyonların elektron dağılımı üzerine çevresindeki iyonların elektron yoğunluklarının etkisini açıklamak için ilk olarak 1929 yılında Bethe tarafından geliştirilmiştir[32]. Kristal alan kuramı özellikle elektron konfigürasyonunu etkilediğinden hemen hemen her zaman hesaplamalara dahil edilmesi gereken bir potansiyel terimi olup, bazı durumlarda etkisi diğer etkilerin yanında daha az baskın olduğundan, ihmal edilmesi çok büyük sonuç değişimine neden olmaz. Fakat bazı durumlarda ise bu etki diğer etkilere göre daha baskın olduğundan sadece, bu etkinin sonuca direk katkısını bulup, bulunan bu sonuçların diğer etkilere göre modifiye edilmesi gerekmektedir.

Kristal alan teori bir yapıda merkez atomu pertürbe edebilecek toplam bir pozitif potansiyel olarak kabul edilmektedir. Bu merkez atom, ligand adı verilen atom, iyon, molekül veya molekül gruplarıyla sarılmıştır. Merkez atom ve etrafındaki ligandlar arasındaki bağlanma tamamen iyonik karakterli olarak kabul edilir. Liganddaki elektronlar, metal iyonunun elektronları ile overlap olmaya ve karışıma izinli olmayıp, metal iyonunun elektronlarına simetrik düzenlenişlerine göre bir elektriksel potansiyel etkisi yaparlar. Kristal alan potansiyeli, bir elektrostatik potansiyeldir ve elektronların orbital açısal momentumları ile etkileşmesi ile oluşur.

Kristal alan etkisinde bulunan merkez atomu, yükseltgenme basamakları kadar pozitif yüklü bir iyondur. Ligandlar genellikle negatif yüklü atomlar olduğu gibi OH^- , CN^- , NO_2^- gibi atom grupları da olabilirler. Bazen de NH_3 , H_2O gibi nötral molekülleridirler. Böyle bir durumda ise nötral ligandın elektriksel dipol momentinin negatif yönü metal iyonuna doğru yönelmiştir. Merkez iyonunca çekilen negatif yüklü ligandlar, merkez iyonu orbitallerinde bulunan elektronlar, daha doğrusu elektron bulutları tarafından elektriksel olarak itileceklerinden ancak denge uzaklığına kadar

yaklaşabilirler.

Serbest bir atom için Hamiltonyen ifadesi genel olarak,

$$H_{iyon} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i eV_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Eşitlik 3.1' deki ilk terim sistemin kinetik enerjisi, ikinci terimdeki $V_0(\mathbf{r}_i)$ ise sistemdeki bütün elektronların hissettiği potansiyeli temsil etmektedir. Merkez atom bir $V_{cryst}(\mathbf{r}_i)$ kristal alan potansiyelini hissettiği zaman Hamiltonyen ifadesi değişerek yeni etkinin de dahil edilmesi ile 3.1 eşitliği,

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i eV_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i eV_{cryst}(\mathbf{r}_i) \quad (3.2)$$

şeklini alır.

Kristal alanın zayıf olduğu, yani $H_{iyon} \gg H_{cryst}$ durumunda kristal alan etkisi ile serbest iyonda oluşan yarıлма, küçük bir pertürbe terim olarak düşünülür. Yarıлmanın az olduğu bu durumda merkez iyonu serbest iyon davranışına benzer bir davranış gösterip dalga fonksiyonunun ($LSM_L M_S$) cinsinden ifade edilmesi bir güçlük teşkil etmez[36]. Fakat $3d$ geçiş metalleri için kristal alan katkısı, H_{iyon} Hamiltonyenindeki elektron-elektron itmeleri ile karşılaştırıldığında önemli bir büyüklüktedir ve artık küçük bir pertürbe terim olarak düşünülemez. Toprak alkali iyonları için ise spin-orbit etkileşme Hamiltonyeni H_{s-o} , kristal alan hamiltonyeninden etkili olup $H_{iyon} > H_{s-o} > H_{cryst}$ şeklindedir. Böyle bir durumda iyonun dalga fonksiyonu ($LSJM_J$) cinsinden ifade edilmelidir[36]. Bu yapılarda da kristal alan etkisi Hamiltonyene küçük bir pertürbe terim olarak eklenir.

Kristal potansiyelin bir başka özelliği de orjinde $\nabla^2 V_{cryst}(\mathbf{r}) = 0$ Laplace denklemini sağlayarak, merkez atom elektronlarının küresel simetrik potansiyeli altında korunumlu olduğunu gösterir[28, 39]. Kristal alan, paramagnetik iyonun çekirdeğinin etrafında küresel harmoniklerin güç serisine açılımı olarak yazılabilir[34, 35, 40]:

$$V_{cryst}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} A_{lm} f_l(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.3)$$

$V_{cryst}(\mathbf{r})$, dönme altında sabit olmadığından H artık L ve L^2 ile komütatif değildir. Çünkü d orbitallerinin küresel simetrisi bozulur. Ancak 3.2 eşitliği spin hareketini içermediğinden elektrostatik etki ile bu harekette değişiklik beklenemeyeceğinden H , S^2 ve S_z ile komütatiftir[39].

Bir koordinasyon bileşiği için daha geçerli bir model, merkez atomun veya iyonun sadece elektrostatik bir etki altında olmadığını ayrıca çevresindeki iyonlarla bağlanma etkisinin de hesaba katılması gerektiğini söyler. Bu tanımlama ligand alan teorisi olup, gerçeğe daha yakın bir fiziksel durumdur. Kristal alan teorisi ne nokta yüklerin belirli bir düzende nasıl bir araya geldiklerini ne de iyonların belirli bir konumda iken bağların nasıl oluştuğu hakkında yeterli bilgi veremez. Halbuki ligand alan teorisi bir koordinasyon bileşiğindeki merkez atom ile komşuları arasındaki tüm kimyasal bağlanma teorilerini kapsar. Ligand alan teorisi, bileşik içinde bağlanma ve elektronik yapıyı açıklamak için moleküler orbital yaklaşımını kullanır. Kristal alan yaklaşımı, moleküler orbitallerin oluşması ve bu yörüngelere elektronların yerleştirilmesi bakımından oldukça yetersizdir. Bu nedenle ligand alan teorisi, kristal alan teorisini özel bir durum olarak içine alır. Ancak bu teori ile yapılması gereken hesaplamalar oldukça zordur. Buradaki zorluk, doğru radyal fonksiyonun belirlenememesinden kaynaklanmaktadır. Ancak uygun biçimde parametreler seçilerek yapılan kristal alan hesaplamaları, genellikle deneyle uyuşabilen parametreler cinsinden doğru sonuçlar verebilmektedir [29, 36].

Kristal alan kuramı koordinasyon bileşiklerinde gözlenen d yörüngelerindeki yarılmayı basit bir şekilde açıklar. Bu çalışmada birinci sıra geçiş metalleri ile ilgilendiğinden $3d$ elektronlarının enerji seviyelerinin kristal potansiyeli altında değişik simetrilere göre nasıl etkilendiği anlamaya çalışılarak, bunların magnetik açıdan nasıl etkilendikleri detaylı olarak tartışılacaktır.

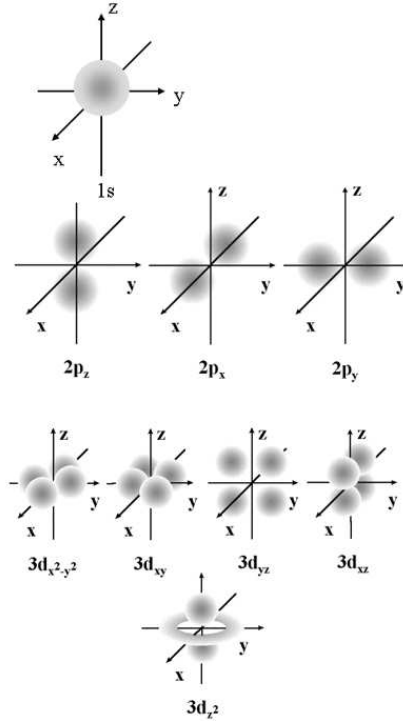
3.2 Geometrik Düzenlenme Göre Kristal Alan Yarılmaması

Bir yapı içerisinde küresel harmonikler yerini kübik harmoniklere bırakacağından serbest Hidrojen örneği için bulunan küresel harmonikler yerine bunların özel kombinasyonlarından oluşan reel d orbitallerini gözönüne alarak hesaplamalar bu orbitaller cinsinden yapılmaktadır. Serbest atom için beş farklı d elektronunun dalga fonksiyonunun açısal kısmı, açısal davranışları temsil eden Y_l^m cinsinden 3.4 eşitliğinde,

$$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^1 - Y_2^{-1}], \quad d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^1 + Y_2^{-1}], \quad d_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^2 - Y_2^{-2}],$$

$$d_{(x^2-y^2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_2^2 + Y_2^{-2}], \quad d_{z^2} = d_{(z^2-r^2/3)} = Y_2^0 \quad (3.4)$$

d orbitalleri ile s ve p orbitallerinin uzaysal dağılımı Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: s , p ve d orbitallerinin uzaysal dağılımı

Uzaysal dağılım şekillerine ve grup teori kurallarına göre eksenler arasında

bulunan d_{x-y} , d_{x-z} ve d_{y-z} orbitalleri, d_e ya da t_{2g} (üçlü eşenerjili), eksenler üzerinde bulunan d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ise d_γ ya da e_g (ikili eşenerjili) simetrisinde oldukları görülür. Bu gruptan e_g orbitalleri σ bağlarını oluştururken, t_{2g} orbitalleri ya bağlanmaya katılmazlar ya da π bağlarını oluştururlar[3, 37].

Bir kompleks oluştuğunda elektrostatik alan, merkez atom iyonunu saran ligandların σ lone pairlerinden x , y ve z yönüne bağlı olarak değişir. Eğer bu alan tam küresel olsaydı d orbitallerinin herbiri eşit olarak etkilenip enerjilerini aynı miktarda arttırdı. Kompleksin oktahedral ya da tetrahedral geometrisi gözönünde bulundurarak, t_{2g} ve e_g orbitallerinden ligandların doğrultusuna yakın olanın enerjisinin diğerine göre daha fazla artacaktır. Böylece kristal alanın olmadığı bir durumda beşli dejenere enerjiye sahip olan d orbitalleri artık ikili dejenereye sahip e_g ve üçlü dejenereye sahip t_{2g} seviyelerine yarılr. Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına kristal alan yarıma enerjisi Δ_0 denir. Beş d orbitalinde en çok on elektron bulunacağından yarıma enerjisi $\Delta_0 = 10Dq$ ile gösterilir. Kristal alan yarıma enerjisinin büyüklüğünü ölçmek için spektroskopik yöntemlerden yararlanılır. Orbitaller arasında elektron geçişlerinden ileri gelen foton soğurulması veya ışıması elektromagnetik spektrumun UV -görünür bölgesine düşer[3, 37].

Merkez atomun küresel s ve p değerlik orbitalleri ise kristal alandan simetrik şekilde etkileneceklerinden dikkate alınmazlar. Kristal alanı, ligandların oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem gibi değişik geometrik yapı düzenlenmelerine bağlıdır.

3.2.1 Oktahedral Alan

Negatif yüklü ligandlar, merkez atoma doğru yaklaştığı zaman merkez atomun elektronları yaklaşan ligandlar yönünde itici bir kuvvetin etkisi altında kalacağından dolayı bu yöndeki orbitallerin enerjisi artacak, diğer grubun enerjisi ise diğer gruba nazaran daha az bir itici potansiyelin etkisinde kalacaktır. Merkez atomdaki bu orbitallerin kristal alan ortamındaki enerjileri reel d orbitallerini temsil eden ψ dalga fonksiyonuna bağlı olarak $\langle \psi | H | \psi \rangle$ beklenen değeri ile hesaplanır. Fakat asıl etki $\langle \psi | V_{cryst} | \psi \rangle$ hesaplamasında olacaktır. Burada ψ , dejenere beş reel d orbitali

içindir. Kristal alan olmadan önce beş d orbitalinin beklenen değerleri yani enerjileri eşit olup dejenerelik söz konusudur. Fakat V_{cryst} hesaplamalara dahil edilerek beklenen değerler hesaplandığında orbitalerin enerjilerindeki dejenerelik kısmen kalkıp e_g ve t_{2g} kristal alan yarıлма enerji düzeyleri elde edilir[31, 34, 36].

Düzgün bir oktahedral yapının etkisinde bulunan merkez iyonunun ligandlardan dolayı hissedeceği elektrostatik potansiyel,

$$V_{(oct)} = (49/18)^{1/2}(2\pi)^{1/2}(ze r^4/a^5) [Y_4^0 + (5/14)^{1/2}(Y_4^4 + Y_4^{-4})] \quad (3.5)$$

şeklindedir[31]. Merkezdeki d elektronlarının radyal kısmı ile ilgili integral ve dalga fonksiyonu,

$$\int_0^\infty R_{n,2}^* r^4 R_{n,2} r^2 dr = \langle r_2^4 \rangle, \quad (m_l) = R_{n,2} Y_2^{m_l} \quad (3.6)$$

olarak bulunur. Oktahedral kristal alan potansiyelinin dejenere $3d$ yörüngelerine etkisi,

$$\begin{aligned} \int (m_l)^* V_{oct} (m_l') d\tau &= (49/18)^{1/2} (2\pi)^{1/2} \langle r_2^4 \rangle (ze/a^5) \times \\ &\int_0^\pi \int_0^{2\pi} [Y_2^{m_l*} Y_4^0 Y_2^{m_l'} \sin\theta d\theta d\phi \\ &+ (5/14)^{1/2} (Y_2^{m_l*} Y_4^4 Y_2^{m_l'} \sin\theta d\theta d\phi + Y_2^{m_l*} Y_4^{-4} Y_2^{m_l'} \sin\theta d\theta d\phi)] \end{aligned} \quad (3.7)$$

şeklindeki integrallerle hesaplanır. Bu ifadeden sıfırdan farklı matris elemanları,

$$\begin{aligned} \langle 0 | V_{oct} | 0 \rangle &= (ze \langle r_2^4 \rangle / a^5), & \langle \pm 2 | V_{oct} | \pm 2 \rangle &= (1/6) (ze \langle r_2^4 \rangle / a^5) \\ \langle \pm 1 | V_{oct} | \pm 1 \rangle &= -(2/3) (ze \langle r_2^4 \rangle / a^5), & \langle \pm 2 | V_{oct} | \mp 2 \rangle &= (5/6) (ze \langle r_2^4 \rangle / a^5) \end{aligned} \quad (3.8)$$

şeklinde bulunur. Kristal alan parametresi $Dq = (1/6) (ze \langle r_2^4 \rangle / a^5)$ olmak üzere, d dalga fonksiyonları üzerine V_{oct} etkisini bulmak için secular determinantın çözüm-

lerinden yararlanılır. Çok elektronlu Slater türü dalga fonksiyonlarını kullanarak uygun kuantum mekaniksel operatör teknikleri kullanılarak $n \times n$ lik Hamiltonyen matrisi elde edilir. Bu matrisin diyagonelleştirilmesi sonucu bulunacak olan özdeğerler ve bu özdeğerlere karşılık gelecek olan özfonksiyonlar,

$E = -4Dq$ da dalga fonksiyonları

$$d_\epsilon \begin{cases} (1) \\ 2^{-1/2}[(2) - (-2)] \\ (-1) \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{xz} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \end{cases} \quad (3.9)$$

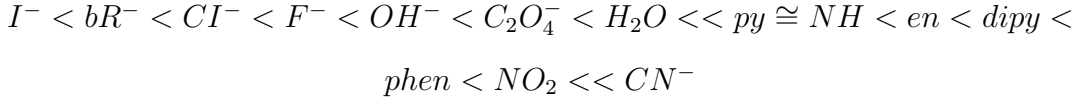
$E = 6Dq$ da dalga fonksiyonları

$$d_\gamma \begin{cases} (0) \\ 2^{-1/2}[(2) + (-2)] \end{cases} \equiv \begin{cases} d_{z^2} \\ d_{(x^2-y^2)} \end{cases} \quad (3.10)$$

şeklinde iki farklı grup oluşturacaktır.

Her bir e_g orbitalinin enerjisi $6Dq$ kadar artarken, herbir t_{2g} orbitalinin enerjisi $4Dq$ kadar azalır. Oktahedral alanda yarılan d orbitallerinin gravite merkezine göre $4E_{d_\gamma} + 6E_{d_\epsilon} = 0$ olarak toplam enerjisi değişmemiştir[29, 31].

Kristal alan yarılmaları hem merkez metal atomuna hem de ligand grubuna bağlıdır. Aynı ligand farklı metal iyonları için farklı yarılmalar gözlenebilir. Ligandların, kristal alan yarılmalarına olan katkıları yönünden karşılaştırıldığı seriye spektrokimyasal seri denir. Sık rastlanan ligandlara göre bir metal iyonu için Δ soldan sağa doğru aşağıdaki spektroskopik seride genel olarak şöyle artmaktadır[3]:



Serinin başlangıcındaki iyonlar, zayıf bir elektrostatik alana sahiptirler ve bunlar zayıf bir yarılmaya sebep olurlar. Elektronegatifliği fazla olan F^- 'un elektron yoğunluğu çok fazla olmasına rağmen kristal alan yarılmaları H_2O molekülünün oluşturduğundan bile küçüktür. Bu çelişki, ligandlar ile merkez atomu arasındaki kimyasal bağların sadece elektrostatik etkileşmelerle açıklanamayacağını, kovalent karakterlerin de dikkate alınmasının gerektiğini göstermektedir.

Zayıf bir ligand alanın e_g ve t_{2g} orbital enerjilerine önemli bir etkisi yoktur ve d elektronları orbitalleri Hund kurallarına uygun şekilde dolduracaklardır. Fakat güçlü bir alan için Hund kuralları kısmen işlevini yitirecektir. Böyle bir ligand alanın etkisinde e_g orbitallerine gitmek isteyen elektronlar bu güçlü yarılmaya sonucu daha düşük enerji seviyesine sahip olan orbitalleri doldurma eğilimi içerisine girebilirler. Oktahedral bir yapıda d^1 , d^2 ve d^3 merkez atomlu komplekslerdeki elektronlar t_{2g} orbitallerinden birine geçerek, enerjisi sırası ile $-4Dq$, $-8Dq$ ve $-12Dq$ kadar daha kararlı hale getirecektir. Dolayısıyla elektronlar, $t_{2g}^3 e_g^0$ konfigürasyonuna kadar Hund kuralına uygun bir şekilde yerleşmiş olacaklardır. Fakat oktahedral d^4 merkez atomlu kompleks için elektron konfigürasyonu dördüncü elektronun t_{2g} ve e_g orbitallerinden hangisine gideceğine dair iki olası durum ortaya çıkaracaktır. Bu konfigürasyondaki dördüncü elektron t_{2g} orbitallerinden birine zıt spinli ikinci bir elektron olarak gidebildiği gibi Hund kurallarına uygun bir şekilde e_g orbitallerinden birine de yerleşebilir. Dördüncü elektronun düşük enerjili t_{2g} ye yerleşmesi ile iyonun enerjisini e_g ye göre $10Dq$ kadar düşürmüş olacaktır. Ancak dördüncü elektron diğer üç elektrondan birisinin yanına yerleşirken P çiftlenim enerjisi harcanır. Hangi düzenlenmenin gerçekleşeceğini Δ_0 ve P arasındaki karşılaştırma belirleyecektir. Şöyleki: $\Delta_0 < P$ ise dördüncü elektron e_g orbitallerinden bir tanesine paralel şekilde giderken, $\Delta_0 > P$ ise t_{2g} orbitallerinden bir tanesine ters spinli olarak yerleşecektir. Her merkez iyonun cinsine göre P enerjisi sabit kalır. Orbitalin hacmi arttıkça elektronlar arası itme enerjisinin azalacağından P nin değeri de düşer[27, 28, 34, 35, 36]. Bu nedenle P nin

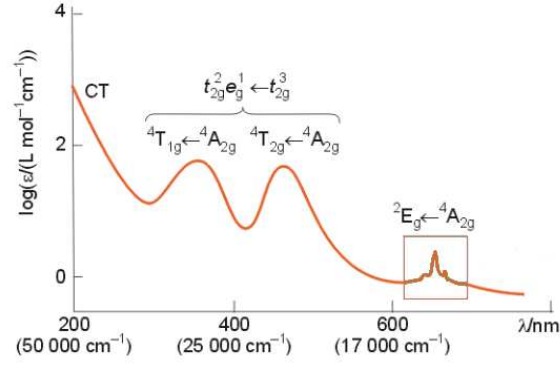
değeri $3d > 4d > 5d$ sırasında küçülürken, metalin yükü arttıkça büyür. F^- , H_2O gibi zayıf ligandlar, zayıf elektriksel alan oluştururlar ve Δ_0 küçük olur. Bu tür komplekslere yüksek spinli ya da zayıf alan kompleksleri denilmektedir. CN^- , NH_3 gibi güçlü ligandlarla oluşan kompleksler ise düşük spinli veya yüksek alan kompleksleridirler. Kuvvetli alan ve zayıf alan durumları d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 , d^{10} konfigürasyonları için herhangi bir değişiklik yaratmayıp, spin davranış şekli bellidir.

Komplekslerin magnetik özellikleri, onların elektron dizilişleri ve geometrileri hakkında bilgi verir. Merkez atom, bütün elektronları çiftleşmişse diamagnetik, bir veya daha fazla çiftleşmemiş elektronlara sahip ise paramagnetik davranacaktır. Paramagnetik kompleks ve dışarıdan uygulanan bir B magnetik alan arasındaki kuvvet ($E = -\mu B$), kompleksteki çiftleşmemiş elektron sayısı ile orantılı olduğundan, magnetik alan ve kompleks arasındaki etkileşmenin ölçülmesiyle kompleksin yüksek spinli mi, yoksa düşük spinli mi olduğu belirlenebilir.

3.2.2 Kristal Alan Yarıma Enerjisinin Büyüklüğü

Kristal alan yarıma enerjisinin büyüklüğünü ölçmek için spektroskopik yöntemlerden yararlanır. Orbitaler arasında elektron geçişlerinden ileri gelen foton soğurulması veya ışıması elektromagnetik spektrumun UV-görünür bölgesine düşer. Şekil 3.2 d^3 kompleksi olan $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ nin elektronik soğurma spektrumunu gösterir. Büyütülmüş olarak gösterilen, en düşük enerjili (en uzun dalga boylu) bant çok zayıftır, bu da spin yasaklı geçişlere bir örnektir. Sonra gelen orta şiddetteki iki band, kompleksin ağırlıklı olarak metal d orbitalerinden oluşan t_{2g} ve e_g orbitalleri arasındaki spin izinli $d - d$ geçişleri veya ligand alan geçişleri olarak adlandırılan geçişlerdir. Bu geçişlerde, şekil üzerinde ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ ve ${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ olarak görünenler daha sonra açıklanacak olan molekül terim sembolleridir. Elektronun t_{2g} düzeyinden e_g düzeyine geçerken enerji soğurması, UV-görünür bölge spektrumunda bir soğurma bandının oluşmasına neden olur. Tek bir geçişin iki banda yarıması, elektron-elektron itmesinin bir sonucudur. Spektrumda yalnızca düşük enerjili kısmı gösterilen, kısa dalgaboyundaki şiddetli bant yük transfer geçişi olan CT bandıdır. Bu, bir elektronun ligandlardan merkez metal atomuna aktarıldığı

geçişlere bir örnektir.



Şekil 3.2: d^3 kompleksi olan $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$ nin spektrumu

İkinci ve üçüncü geçiş metalleri için alınan spektrum örneklerinde ise Δ' nın %30 civarında büyümesi ile CT geçişleri şiddetli iken $d-d$ geçişlerinin daha kısa dalgaboyunda çıktığı gözlenmektedir[37, 38]

3.2.3 Tetrahedral Kristal Alan

Ligandlar merkez atomunu tetrahedral bir geometride sardıkları zaman d orbitallerindeki elektronlar tarafından hissedilecek potansiyel,

$$V_{tet} = - (392/729)^{1/2} (zer^4/a^5) \left[Y_4^0 + (5/14)^{1/2} (Y_4^4 + y_4^{-4}) \right] = - (4/9) V_{oct} \quad (3.11)$$

şeklindedir. $\int (m_l)^* V_{tet}(m_l') d\tau$ matris elemanlarının hesabının sonucunda tetrahedral kristal alan içindeki d elektronlarının enerjileri,

$$\begin{aligned} d_\varepsilon(\text{veya } t_{2g}) &\rightarrow -4Dq \\ d_\gamma(\text{veya } e_g) &\rightarrow +6Dq \end{aligned} \quad (3.12)$$

şeklinde olup yarıлма enerjisi oktahedral alan enerjisine göre,

$$Dq = - \left(\frac{4}{9} \right) Dq_{oct} \quad (3.13)$$

negatiftir. Tetrahedral kristal alanın etkisindeki d -elektronları için oktahedral alanın tersine d_γ grubu daha düşük enerjilidir[2, 31, 41, 42].

3.3 Kristal Alan Terimleri

Şu ana kadar serbest bir iyon için elektronlar arası etkileşmeler sonucu oluşan terim sembolleri incelendi; fakat daha önce de değinildiği gibi ligandlar ile sarılarak oluşacak bir $3d$ merkez iyonlu komplekste serbest iyon terimlerindeki dejenerelikler kısmen ortadan kalkar ve yarılmalar oluşur. Bütün d orbitallerinin eşenerjili olduğu bir serbest atomda verilen bir d^n dizilişi için terimlerin bağli sıralamasını elde etmek için öncelikle elektron-elektron itmesinin bilinmesi gerekir. Fakat d orbitallerinin eşenerjili olmadığı bir komplekste, elektron-elektron itmelerinden başka t_{2g} ve e_g orbitalleri arasındaki enerji farkının da dikkate alınması gerekir. Bu durumda enerji düzeylerini etkileyebilecek kristal alan enerjisi Δ ve elektronlararası itme enerjisi parametreleri olan B ve C olan iki etkiden bahsedilir. Hamiltonyene kısmen daha küçük bir katkı getirecek olan spin-orbit etkileşmesi ise hala çok küçük bir pertürbe terim olarak hesaplamalara dahil edilir.

Kompleksteki terim sembolleri, daha önce değinilen atomik terim sembolleriyle aynı amaca hizmet etmekle birlikte, gösterim bakımından atomik orbitallerden farklılıklar gösterirler. Terim sembollerindeki harfler, kompleksin toplam elektronik şekilleniminin grup teoriye göre isimlendirilmiş gösterimi olup, genellikle birden fazla atomik orbitalin bir özel çarpımından oluşmuşlardır. Ancak, küresel simetrinin bozulduğu her yerde L Hamiltonyenle komütatif olma özelliğini kaybederek *güzel kuantum sayısı* olmayıp farklı gösterime gerek duyulur[38, 39]. Bu durum, sadece tamsayı olması gereken L değerinin, iki katlı orbital dejenerasyonuna sahip olan E teriminde $L = \frac{1}{2}$ gibi bir sayıya sahipmiş gibi davranış göstereceğinden güzel bir kuantum sayısı olmadığı ortadadır[36]. Terim sembollerinde sol üstel aynı şekilde spin çokluğunu gösterir. Terimlerin gösterimi genellikle ortalama olarak sahip oldukları etkin açısal momentuma göre yapılmaktadır. Şöyleki; orbital dejenereliği bir olan bir terim A veya B (singlet) ile gösterilirken, orbital dejenereliği

iki(doublet) olan bir terim E ve orbital dejenereliği üç olan bir terimde T (triplet) olarak gösterilmektedir. Örneğin, bir d^3 oktahedral kompleksinin neredeyse tam simetrik temel hali, A_{2g} ile gösterilir. Bu gösterimde, her orbitalin dalga fonksiyonu çift değerli olduğundan g alt indisini kullanmak grup teori ile kuantum kimyası çalışanların tercih ettikleri bir gösterim şeklidir[3, 28, 31, 32].

Kristal alanın etkisi genel olarak zayıf ve güçlü alan olarak iki ayrı grupta incelendiğinden, terim sembollerini de her iki durumda incelemek gerekmektedir. Bu çalışmada bu etkiler çoğu kaynakta alışlagelindiği gibi öncelikle zayıf alanda daha sonra da güçlü alanda detaylı olarak ortaya konulacaktır.

3.3.1 Zayıf Alan Yaklaşımı

$V < \frac{e^2}{r_{i,j}}$ ve Δ 'nın terimler arasındaki enerji bölgesi ile karşılaştırıldığında küçük olduğu durum zayıf alan durumudur. Böyle bir alan altında Hamiltonyendeki V potansiyeli küçük bir pertürbasyon terimi olarak düşünülmelidir.

Kristal alan potansiyeli, elektronların orbital açısal momentumları ile bir elektrostatik potansiyelin etkileşmesidir. Zayıf alan terimleri kısmen Hund kurallarına uyarak şekillenimler alacak olmalarından dolayı serbest iyonun terimleri ile aynı spin dejenerasyonuna sahiptir.

Öncelikle tek değerlik elektronlu bir atom veya iyonun basit hali ele alınırsa, serbest atomdaki bir s orbitalinin hiç bir açısal bağıllığı ve uzayda yönelimi olmayıp bir çevrede tam simetrik olan bu orbital başka bir çevrede de tam simetrik olacaktır. Serbest atomdaki bir s orbitali, bir oktahedral alanda a_{1g} orbitali ile ilişkilidir. Bir S terimi için $L = 0$ olup dejenereliğe sahip değildir. Böylece küresel bir simetrik yapıya sahip olarak hem O_h hem T_d simetri alanında yarıлма oluşmayıp, kristal alanda a_{1g} simetrisindeki s atom orbitali, S serbest iyon terimi halinde iken A_{1g} terimine dönüşür. Tek elektronlu atomda olduğu gibi çok elektronlu atomun tam simetrik toplam S terimi düzgün oktahedral kompleksin tam simetrik A_{1g} terimi ile ilişkilidir. Oktahedral geometrisinde simetri merkezine sahip yapıdaki d^n terim sembollerine g , simetri merkezine sahip olmayanlara u altindisi eklenir. Bu terimlere

Mulliken sembolleri denilir ve grup teoriye göre belirlenmişlerdir. P terimi için $L = 1$ değerindedir. Grup teori çarpım tablosundan O_h alanda P terimine üçlü dejenere T_{1g} terimi karşılık gelir. Üç tane p atom orbitalleri oktahedral bir kristal alandan aynı derecede etkilenecek dejenereliğini bozmadığı gibi P serbest iyon teriminin T_{1g} teriminin de dejenereliği bozulmayıp yarıma oluşmaz. $L = 2$ olan D terimi d orbitallerinde olduğu gibi beşli dejenere yapıdadır. Serbest atomun beş d orbitalinin düzgün bir oktahedral kompleksinde t_{2g} ve e_g orbitalleri ile ilişkisine benzer olarak D serbest iyon terimi de O_h simetrisinde üçlü dejenere T_{2g} terimine ve ikili dejenere E_g terimine yarılr. F terimi için $L = 3$ tür, oktahedral alanda A_{2g} , T_{1g} ve T_{2g} indirgenemez gruplarına yarılr[28, 31, 32].

Benzer türden analizler diğer hallere de uygulanabilir. Tablo3.1 serbest atom terimleri ile kübik alan terimleri arasındaki enerji büyüklükleri sırasına göre ilişkileri özetlemektedir [32, 33, 36].

Serbest iyon terimleri	Kübik alan terimleri
1S	$^1A_{1g}$
1G	$^1A_{1g} + ^1T_{2g} + ^1E_g + ^1T_{1g}$
3P	$^3T_{1g}$
1D	$^1E_g + ^1T_{2g}$
3F	$^3A_{2g} + ^3T_{2g} + ^3T_{1g}$

Tablo 3.1: Zayıf O_h alanında bulunan d^2 konfigürasyonu için spektroskopik terimler

Orbital açısal momentum L katkısı olmadığından A , E , B terimleri için magnetik momente katkı gelmeyecek olması magnetizma dilinde orbital açısal momentum quench olmuştur ifadesi ile verilir. T terimi için L tam quench olmayıp magnetik momente katkı getirecektir. Bu terim P terimi gibi düşünülebilir. Bundan dolayı da bu terimin daha sonra da bahsedeceğimiz gibi magnetik momente bir orbital katkısının olacağını gözönünde tutmalıyız[36].

Şimdi de zayıf alanın, farklı d^n konfigürasyonun F , P ve D terimleri üzerine nasıl etkileyeceğini kısaca özetleyelim.

3.3.1.1 F ve P Terimleri

Tablo 2.3 den yararlanarak d^2 iyonunun 3F , 3P , 1G , 1D ve 1S serbest iyon terim sembollerine sahip olduğu söylenebilir. Çoklukları aynı olan terimler arasındaki geçişler önemli olduğundan sadece 3F ve 3P terimlerini incelemek yeterlidir. Tablo 3.1 de gösterildiği gibi 3F terimi oktahedral alanda ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}$ ve ${}^3T_{2g}$ terimlerine yarılr. Zayıf alan limitindeki bir $3d^2$ sistemindeki 3F terimine ait bu terimlerin enerjilerini bulmak için V_{cryst} etkisindeki dört katlı dönme eksenine göre d elektronlarının matris elemanlarından yararlanılabilir[28]. Bunlar,

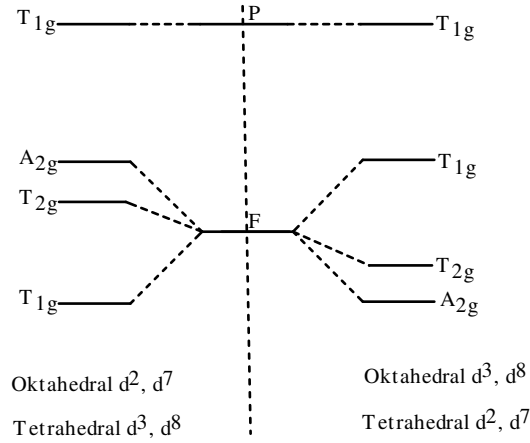
$$\begin{aligned}
 (d_{\pm 2} | V_{cryst} | d_{\pm 2}) &= Dq \\
 (d_{\pm 2} | V_{cryst} | d_{\mp 2}) &= 5Dq \\
 (d_{\pm 1} | V_{cryst} | d_{\pm 1}) &= -4Dq \\
 (d_0 | V_{cryst} | d_0) &= 6Dq
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

olarak belirlenebilir. Denklem 3.14 eşitlikleri kullanılarak ${}^3A_{2g}$ durumunun enerjisi

$$\begin{aligned}
 E({}^2A_{2g}) &= (d_2 | V_{cryst} | d_2) + (d_0 | V_{cryst} | d_0) + (d_{-2} | V_{cryst} | d_{-2}) \\
 &= Dq + 6Dq + 5Dq \\
 &= 12Dq
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

olarak, ${}^3T_{2g}$ nin enerjisi $2Dq$ ve ${}^3T_{1g}$ nin enerjisi $-6Dq$ olarak belirlenir[28, 36, 42]. Her iki elektronunda e_g düzeyine uyarıldığı durum A_{2g} halidir.

d^1 iyonunun terim sembolleri ile ilişkili iyonların terim sembollerinde bulunmasında olduğu gibi d^n ve d^{10-n} kuralına göre, d^2 ve d^7 iyonlarının terim sembolleri ve bağıl enerji sıralamaları aynı, d^{5-n} ve d^{10-n} kuralına göre de d^3 ve d^8 iyonlarının terim sembolleri aynı, fakat bağıl enerji sıralamaları d^2 iyonunun tersidir. Şekil 3.3' de d^2 , d^3 , d^7 ve d^8 iyonlarının terim sembolleri arasındaki ilişkiler özetlenmektedir.



Şekil 3.3: Oktahedral ve tetrahedral alanda P ve F terimlerinin yarılmaları

Tablo 3.2' de serbest iyon terimlerinin taban durumlarının zayıf oktahedral alandaki yarılmaları gösterilmektedir[28].

Serbest iyonun taban terimi	Dq birimine göre oktahedral alan enerjisi
d^1 2D	${}^2T_{2g} (-4)$, ${}^2E_g (+6)$
d^2 3F	${}^3T_{1g} (-6)$, ${}^3T_{2g} (+2)$, ${}^3A_{2g} (+12)$
d^3 4F	${}^4A_{2g} (-12)$, ${}^4T_{2g} (-2)$, ${}^4T_{1g} (+6)$
d^4 5D	${}^5E_g (-6)$, ${}^5T_{2g} (+4)$
d^5 6S	${}^6A_{1g} (0)$
d^6 5D	${}^5T_{2g} (-4)$, ${}^5E_g (+6)$
d^7 4F	${}^4T_{1g} (-6)$, ${}^4T_{2g} (+2)$, ${}^4A_{2g} (+12)$
d^8 3F	${}^3A_{2g} (-12)$, ${}^3T_{2g} (-2)$, ${}^3T_{1g} (+6)$
d^9 2D	${}^2E_g (-6)$, ${}^2T_{2g} (+4)$

Tablo 3.2: Zayıf oktahedral alandaki taban terimler ve enerjileri

Tetraedral alan, oktahedral alanın ters çevrilmiş şeklinde düzenlenir[3].

3.3.1.2 D Terimleri

Koordinasyon bileşiklerinin elektronik spektrumuna basit bir örnek olan d^1 iyonunu ele alarak başladığımızda UV-Görünür bölge spektrumunda tek bir soğurma bandı beklenir. Bu iyonun, temel hal terim sembolü 2D dir. Toplam momentum

kuantum sayısı da göz önüne alındığında temel hal terim sembolü ${}^2D_{3/2}$ ile gösterilir. O_h simetriden bir kristal alanda, d^1 e karşılık gelen 2D teriminin dalga fonksiyonu, d orbitallerindeki tek bir elektronun fonksiyonu ile aynı formdadır. Serbest iyonda eşenerjili olan beş d orbitali kristal alanın etkisi ile simetrisine göre e ve t_2 terimlerinde iken, kristal alan ile D terim sembolü bir triplet ${}^2T_{2g}$ ve bir doublet E_g terimlerine ayrıldığı bilinmektedir (Tablo 3.1). Temel halde elektron T_{2g} düzeyindedir çünkü t seviyesi e seviyesinden $10Dq$ kadar daha düşük seviyeli bir enerjiye sahiptir. Üçlü eşenerjili hal olan T_{2g} terim sembolü bahsi edilen tek elektronun t_{2g} orbitallerinden birinde olabileceğini gösterir. Bu elektron dışarıdan temin edeceği ek bir enerji ile ikili eşenerjili seviye olan e_g orbitallerinden birine geçebilir. Bu nedenle uyarılmış hal, ikili eşenerjili E_g seviyesidir ve spektroskopik geçiş ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ olarak gösterilir. Zayıf alanda, bu terimlerin aralığı kristal alan parametresi Dq değeri ile lineer bir şekilde değişir, ${}^2T_{2g}$ terimi $-4Dq$ ve 2E_g terimi $6Dq$ değerindedir [36, 43].

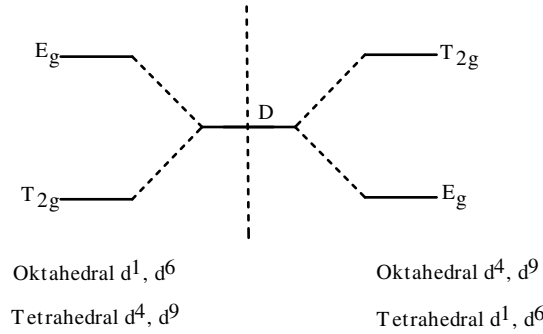
d^n iyonunun elektron geçişleri ile d^{10-n} iyonunun elektron geçişleri arasında bir ilişki vardır. Örneğin d^9 iyonunun elektron geçişleri, d^1 iyonunki ile ilişkilidir. Bu ilişki d^9 iyonundaki dokuz elektronu gözönünde bulundurmamak yerine, seviyeleri ters çevirip, bir holü d^1 iyonundaki gibi bir elektronmuş gibi düşünmek şeklindedir. Bu nedenle sonuçların birbirinin tersi olacağını kestirmek hiç te zor değildir (Şekil 3.4). Oktahedral alanda, d^9 ($t_{2g}^6 e_g^3$) iyonunda elektronların orbitallere yerleşme şeklini inceleyerek bu sonucu daha yakından tespit edebiliriz; Şöyle ki çiftlenmemiş elektron $d_{x^2-y^2}$ veya d_{z^2} orbitallerinin birinde olabilir, bu durumda temel hal ikili eşenerjili E_g dir. Temel halin t_{2g} orbitallerindeki elektronlardan birinin e_g orbitaline çıkmasıyla oluşan uyarılmış hal için üç olası elektron dizilişi söz konusu olacağından uyarılmış hal üçlü eşenerjili T_{2g} halidir[3, 37].

Görüldüğü gibi d^1 ve d^9 iyonlarının terim sembolleri, enerji sıralamaları birbirinin tersi olacak şekilde aynıdır. Bir başka benzer ilişki de 5D terimli d^6 , yarı doldurulmuş kabuktan bir tane fazla elektrona sahip olarak küresel simetrisini bozan d^6 iyonu ve aynı şekilde küresel simetrisini bir elektron ile bozan d^1 iyonu arasındadır. d^6 iyonu, 5D terimi ile d^1 konfigürasyonunun 2D terimi gibi davranır. d^1 ve d^6 iyonlarının terim sembolleri ve bunların enerji sıralaması birbirinin aynıdır.

Bu durumda ${}^5T_{2g}$ en düşük enerjiye sahip olan terim olur[3, 37].

d^0 , yüksek spin d^5 ve d^{10} iyonları küresel simetriye sahiptir. Elektron sayısı küresel simetrik halden bir eksik olan $d^4({}^5D)$ ve $d^9({}^2D)$ iyonlarının terim sembolleri ve enerji sıralaması birbirinin aynısıdır. d^4 durumu yarı doldurulmuş bir kabuktaki eksik bir elektronu ile 5E_g , d^9 ise tam doldurulmuş kabuktan eksik bir elektronu ile bir holü düşündürüp 2E_g taban durum terimleri elde edilir.

Tetrahedral ligand alan yarılmasıyla oktahedral ligand alan yarılması karşılaştırıldığında, birbirinin tersi olan orbitallerin enerji sıralamasının aynısı terim sembollerinde de vardır. Elektron dağılımı ile yapılan sınıflamada d^n ile d^{10-n} , d^{5-n} ile d^{10-n} ve oktahedral iyon ile tetrahedral iyon arasındaki ilişkiler Şekil 3.4 de gösterilmektedir.



Şekil 3.4: Oktahedral ve tetrahedral yapıdaki d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 iyonlarının terim sembollerinin bağıl enerjilerinin ligand alan kuvveti ile değişimi

Böylece, d^1 , d^4 , d^6 ve d^9 olmak üzere dört farklı iyonun oktahedral ve tetrahedral yapıdaki terim sembolleri ve bunların bağıl enerji sıralamaları belirlenmiş olmaktadır[3].

Zayıf alan için Δ_0' 'ın artmasıyla her seviyenin enerjisinin artan ligand alan değerlerine göre değişmesini özetleyen diyagramlar geliştirilmiştir. Bunlara *orgel diyagramları* denilmektedir.

Tablo 3.3' da d^n konfigürasyonlarına ait serbest iyon terimlerinin zayıf oktahedral ve tetrahedral alandaki yarılmaları özetlenmektedir[36].

Konfigürasyon	Serbest İyon Terimleri	Zayıf Alan Terimleri	
		O_h alanda	T_d alanda
d^0	1S	$^1A_{1g}$	1A_1
d^1	2D	$^2T_{2g}, ^2E_g$	$^2E, ^2T_2$
d^2	3F	$^3T_{1g}, ^3T_{2g}, ^3A_{2g}$	$^3A_2, ^3T_2, ^3T_1$
	3P	$^3T_{1g}$	3T_1
d^3	4F	$^4A_{2g}, ^4T_{2g}, ^4T_{1g}$	$^4T_1, ^4T_2, ^4A_2$
	4P	$^4T_{1g}$	4T_1
d^4	5D	$^5E_g, ^5T_{2g}$	$^5T_2, ^5E$
d^5	6S	$^6E_{1g}$	6E_1
d^6	5D	$^5T_{2g}, ^5E_g$	$^5E, ^5T_2$
d^7	4F	$^4T_{1g}, ^4T_{2g}, ^4A_{2g}$	$^4A_2, ^4T_2, ^4T_1$
	4P	$^4T_{1g}$	4T_1
d^8	3F	$^3A_{2g}, ^3T_{2g}, ^3T_{1g}$	$^3T_1, ^3T_2, ^3A_2$
	3P	$^3T_{1g}$	3T_1
d^9	2D	$^2E_g, ^2T_{2g}$	$^2T_2, ^2E$
d^{10}	1S	$^1A_{1g}$	1A_1

Tablo 3.3: d^n konfigürasyonu için zayıf alan terimleri

3.3.2 Güçlü Alan Yaklaşımı

$V > \frac{e^2}{r_{i,j}}$ olan güçlü alan yaklaşımında enerjiye baskın olan terim ligand alan olmaktadır. Oktahedral bir yapıdaki elektronik konfigürasyon e_g ve t_{2g} nin doldurulmasına bağlıdır. d^1 konfigürasyonu için hiç bir elektronik itme olmayacaktır. Güçlü alanın taban durumu t_{2g}^1 , $-4Dq$ seviyesinde ve tek uyarılmış durumu da $6Dq$ seviyesidir. Yukarıda da değinildiği gibi ligand alan etkisinin ihmal edilmesi halinde bir orbitale gitmek zorunda bırakılan elektronların m_l ve m_s değerleri etkileşerek bir d^2 serbest iyon için 3F , 3P , 1G , 1D ve 1S terimleri elde edilmiş ve en düşük enerjili terim 3F terimi olarak belirlenmişti. Yüksek oktahedral alan etkisindeki bir d^2 konfigürasyonu için temel durum t_{2g}^2 olarak, üst konfigürasyonlar ise $t_{2g}e_g$ ve e_g^2 şeklindedir. Grup teoriksel metotlara göre bu konfigürasyonların herbirinin hangi terimlerin toplamı ile kaç dejenere seviyeden oluştuğu belirlenmektedir. Bu hesaplamalarla elde edilecek sonuçlar Tablo 3.4' de özetlenmiştir.

Konfigürasyon	Terimler
e_g^2	$A_{1g} + E_g + A_{2g}$
$t_{2g} \cdot e_g$	$T_{1g} + T_{2g}$
t_{2g}^2	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

Tablo 3.4: Güçlü oktahedral alanda d^2 konfigürasyonunun terimleri

Şekil 3.5' de d^2 konfigürasyonu için ilinti diyagramı verilmiştir. Diyagramda terim sembollerinin bağıl enerji sıralamasının zayıf ve güçlü alana göre nasıl değiştiği görülmektedir. Kuvvetli bir ligand alanda d^2 konfigürasyonu için temel hal t_{2g}^2 ve uyarılmış haller $t_{2g}e_g$ ile e_g^2 dizilişleri ile üç tane güçlü alan konfigürasyonu oluşmaktadır. Oktahedral bir yapıda enerji (t_{2g}^2) dizilişi için $-8Dq$, ($t_{2g}e_g$) için $2Dq$ ve (e_g^2) dizilişi için $12Dq$ değerindedir[28, 31, 36, 37]. Taban terim her zaman ${}^3T_{1g}$ dir.

Böyle bir sistemi tanımlayan Hamiltonyen, H_0 serbest iyon Hamiltonyeni olmak üzere

$$H = H_0 + V_{oct} \quad (3.16)$$

şeklindedir. $V_{oct} = 0$ olduğu zaman,

$$\begin{aligned} \langle {}^3T_{1g}^0(F) | H_0 | {}^3T_{1g}^0(F) \rangle &= 0 \\ \langle {}^3T_{1g}^0(P) | H_0 | {}^3T_{1g}^0(P) \rangle &= 15B \end{aligned} \quad (3.17)$$

${}^3T_{1g}(F)$ nin enerjisi ile 3F nin enerjisi eşittir. 3F ve 3P arasındaki enerji farkı da $15B$ dir. B Racah parametresi olup, daha önce de değinildiği gibi aynı çokluğa sahip terimler arasındaki itmenin bir ölçüsüdür, [28, 31, 36].

Taban terimin enerjisi, V_{oct} ' in sıfırdan farklı olması ile, oktahedral bir alanın etkisi ile,

$$\begin{aligned} \langle {}^3T_{1g}^0(F) | V_{oct} | {}^3T_{1g}^0(F) \rangle &= -6Dq \\ \langle {}^3T_{1g}^0(P) | V_{oct} | {}^3T_{1g}^0(P) \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

${}^3T_{1g}(F)$ terim enerjisi $-6Dq$ olup, ${}^3T_{1g}(P)$ teriminin enerjisinde değişiklik oluşmayacaktır (Şekil 3.5). Oktahedral alanın etkisindeki terimlerin birbirlerinin enerjilerini nasıl etkilediğini belirlemek için genel olarak,

$$\langle {}^3T_{1g}^0(F) | V_{oct} | {}^3T_{1g}^0(P) \rangle = x \quad (3.19)$$

şeklinde bir x matris elemanı tanımlanmalıdır. Buna göre H' nin secular determinantı,

$$\begin{vmatrix} {}^3T_{1g}^0(F) & {}^3T_{1g}^0(P) \\ {}^3T_{1g}^0(F) & -6Dq - E \\ {}^3T_{1g}^0(P) & x \\ & 15B - E \end{vmatrix} = 0$$

şeklinde olacaktır. Determinantın açılımından, iki köke sahip olan,

$$(-6Dq - E)(15B - E) - x^2 = 0 \quad (3.20)$$

eşitliği elde edilir[31, 35, 36].

Kristal alanın artması ile serbest atom halindeki iç tabakalarda bulunan elektronlar arası itmenin etkisi, kristal alanın etkisi yanında zayıf kalacağından, yüksek alandaki terimler artık elektron itmesi ile değil kristal alana göre çıkartılmalıdır. Bu yaklaşımla güçlü bir alan sınırında eğer B değeri ihmal edilirse aşağıdaki gibi ikinci dereceden bir denklem elde edilir.

$$E^2 + 6DqE - x^2 = 0 \quad (3.21)$$

Bu ifadede $x = 4Dq$ olarak kabul edilirse bulunacak iki enerji değerinden birincisi $-8Dq$ seviyesine karşı gelecek olan t_{2g}^2 ve ikincisi de $2Dq$ seviyesindeki $t_{2g}^2 e_g^1$ konfigürasyonudur. Her iki seviyenin de taban durum terimi ${}^3T_{1g}$ olacaktır.

$x = 4Dq$ ve $B \neq 0$ olarak kabul edilip, 3.20 eşitliğinde yerine konulduğunda ise,

$$E^2 + (6Dq - 15B)E - 16D^2q^2 - 90DqB = 0 \quad (3.22)$$

bağıntısı elde edilir. $Dq = 0$ alınıp 3.22 eşitliğinde yerine konulduğunda,

$$E^2 - 15BE = 0 \quad (3.23)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğin çözümünden daha önce 3.17 eşitliğinden de belirlenmiş olan 3P ve 3F serbest iyon enerji seviyeleri aralığını oluşturan 0 ve $15B$ değerleri elde edilir. Zayıf alan etkisinde iken d^2 konfigürasyonunun taban durumundaki ${}^3T_{1g}$ teriminin dalga fonksiyonu sadece 3F teriminin dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak hesaplanır.

B aslında hiç bir zaman tamamen sıfır olamaz. Fakat yüksek alandaki terimler artık elektron itmesi ile değil kristal alana göre çıkartılmalıdır. B değerinin zayıflaması ile taban durum seviye terimleri arasında karışımlar oluşmaya başlayacaktır. İki enerji seviyesinin birbiri ile ilintili olması farklı serbest iyon terimlerinden aynı simetri ve dejenereliğe sahip olanlardan ikinci derece katkı getirip, dalga fonksiyonuna ikinci derece katkı olarak lineer kombinasyon şeklinde eklenecektir. d^2 nin taban durumuna katkı getirecek olan bu ikinci derece etkileşim öncelikle 3F ve 3P den gelecek olan ${}^3T_{1g}(F)$ ile ${}^3T_{1g}(P)$ terimleri arasındaki karışımdır. Bu karışımlar ${}^3T_{1g}^0(F)$ nin enerji seviyesinde bir düşmeye sebep olurken, aynı miktarda da ${}^3T_{1g}(P)$ teriminin enerjisini arttıracaktır[36]. Bunun sonucunda da bu terimlerin enerji eğrilerinde hiç bir zaman çakışma gözlenmeyecektir. Bu durum spektroskopi ile çalışan kişiler arasında *non – crossing rule* (kesişmezlik kuralı) olarak adlandırılmıştır. *Non – crossing rule'* e göre, aynı simetrik ve spin multiplisiteli mikrohalleri birleştiren çizgiler birbirleri ile kesişmezler (Şekil 3.5) [31, 32, 33]. Eğer durum böyle ise dalga fonksiyonu ne tamamen enerjisi azalanın ne de artanın kendisidir. Aslında gerçek dalga fonksiyonu her iki durumu da bir miktar içerecek şekilde bir lineer

kombinasyon olarak ifade edilmelidir. Yüksek alanda dalga fonksiyonları lineer kombinasyonlar şeklinde ifade edileceğinden, ${}^3T_{1g}(F)$ terimi için yeni dalga fonksiyonu şöyle yazılmalıdır:

$$\psi({}^3T_{1g}(F)) = (1 + c_i^2)^{-\frac{1}{2}} [\psi({}^3T_{1g}^0(F)) + c_i\psi({}^3T_{1g}^0(P))] \quad (3.24)$$

Dalga fonksiyonlarının katsayısı olan c_i , E taban durum enerjisi olmak üzere,

$$c_i = \frac{6Dq + E}{4Dq} \quad (3.25)$$

olarak bulunur. 3.25 denkleminde de anlaşılacağı gibi, zayıf alan limiti $E = -6Dq$ değerinde karışım oluşmayacağından $c_i = 0$ iken, güçlü alan limiti $E = -8Dq$ değerinde ise $c_i = -\frac{1}{2}$ değerinde olacaktır. Diğer terimler için de F serbest iyonunu taban durumuna benzer hesaplamalar yapılabilir[28, 31, 36].

3.22 denklemine göre ${}^3T_{1g}$ terim enerjileri Dq ile lineer olarak değişmeyecektir. d^2 ve d^8 konfigürasyonlarının triplet enerjilerinden T_{1g} terimlerine ait olanlarda bükülme gözlenirken, ${}^3T_{2g}$ terimlerinde lineer değişim gözlenmektedir.

Spektrumların tartışılmasında serbest iyon, zayıf alan ve kuvvetli alan durumlarını içeren Tanabe-Sugano diyagramları kullanılır. Bu diyagramlardan faydalanarak serbest iyonun ait gösterimler ile kuvvetli alana ait indirgenemez gösterimler arasında ilişki kurulmaktadır.

3.3.2.1 Tanabe-Sugano Diyagramları

Tanabe-Sugano diyagramları, koordinasyon bileşiklerinin elektron spektrumlarının açıklanmasında kullanılan özel ilinti diyagramlarıdır. Bir Tanabe-Sugano diyagramında, yatay eksen Racah parametresi B ve kristal alan yarılmaları Δ_0 'a bağlı olarak $\frac{\Delta_0}{B}$ olarak, düşey eksen uyarılmış hallerin enerjisi E cinsinden $\frac{E}{B}$ olarak çizilir. Diyagramda $L - S$ eşleşmesi ile ortaya çıkan serbest iyon terimleri en solda, kuvvetli alan terimleri ise en sağdadır. Temel hal ile aynı spin çokluğuna sahip uyarılmış haller arasındaki geçişler, temel hal ile farklı spin çokluğuna sahip uyarılmış haller arasındaki geçişlere göre daha olasıdır. En düşük enerjili hal yatay eksen olarak alınır[45].

Tanabe-Sugano diyagramı uyarılmış halleri de gösterir. Örneğin d^2 dizilişindeki temel hal 3F teriminden ortaya çıkan en düşük enerjili durum ${}^3T_{1g}$ hali ve aynı spin çokluğuna sahip uyarılmış haller ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$ ve ${}^3A_{2g}$ dir (Şekil 3.6). Bu diyagramda farklı spin çokluğuna sahip uyarılmış haller de mevcuttur, ancak bunlar izinsiz geçişlerdir.

4. SPİN-ORBİT ETKİLEŞMESİ

4.1 Spin-Orbit Etkileşmesi ve Terim Sembollerine Etkisi

Bilindiği gibi magnetik özellikler tam dolu olmayan kabuklardaki elektronların spin ve orbital açısal momentumlarından kaynaklanmaktadır. Bir yapı içerisindeki iyonların magnetik özelliklerini anlayabilmek için bu yapı içerisindeki spin-orbit etkileşmesinin tam olarak hesaplamalara dahil edilmesi gerekmektedir. Bilindiği gibi elektron, açısal ve spin hareketlerinden dolayı birer magnetik dipol momente sahiptir. Bu magnetik dipoller birbirinden bağımsız olmayıp birbirleri ile bir etkileşme enerjisine sahip olup bu etkileşme spin-orbit etkileşmesi olarak adlandırılır. Geçiş metallerinde bu etkileşme enerjisi $1000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ mertebesinde dir. Serbest iyonda terim enerjilerini çıkarırken birinci baskın terimin elektron-elektron itmesi olduğu daha önce belirtilmişti. Bu şekilde elde edilen terimler $(2L+1)(2S+1)$ katlı dejenereliğe sahiptirler. Serbest iyonda tam dolu olmayan kabuğa ikinci pertürbe katkı spin-orbit etkileşmesinden gelmektedir. Çoğu durumda bu katkı elektron-elektron itmesi yanında küçük kalmaktadır[31, 36, 39]. Bu kısma çok detaylı olarak deyinilmeyip sadece birinci geçiş metalleri için sonuçlar kısaca özetlenecektir.

Tek bir elektron için spin-orbit etkileşme operatörü ξ tek bir elektron için spin-orbit etkileşme parametresi olmak üzere Hamiltonyen,

$$H' = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (4.1)$$

şeklinde olup buradaki ξ , $U(r)$ potansiyeli altında hareket eden bir elektron için,

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r} \quad (4.2)$$

şeklindedir. Elektronun (n, l, j, m_j) ile tanımlanan dalga fonksiyonuna karşılık gelen enerjisi,

$$\begin{aligned} E(n, l, j, m_j) &= E(n, l, j, m_j) + \xi_{n,l} \int (n, l, j, m_j)^* \vec{l} \cdot \vec{s} (n, l, j, m_j) d\tau \quad (4.3) \\ &= E(n, l) + \frac{1}{2} (\xi_{n,l}) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \end{aligned}$$

şeklinde olur. $\xi_{n,l}$,

$$\xi_{n,l} = \hbar^2 \int_0^\infty [R(n, l)]^2 \xi(r) r^2 dr \quad (4.4)$$

olarak dalga fonksiyonunun radyal kısmını içerecek bir ifade olarak da verilebilir.

Birden fazla elektron olduğu zaman ise Hamiltonyen operatörü,

$$H' = \sum_i \xi(r) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (4.5)$$

olarak tanımlanır. Fakat tek bir elektron için geçerli olan bu gösterim L ve S ile uygun bir formda yazılmalıdır. Bunu yapabilmek için de şeklinde,

$$E' = \int (L, M_L, S, M_S)^* H' (L, M'_L, S, M'_S) d\tau \quad (4.6)$$

bir matris elemanı tanımlanarak, L ve S için radyal bir açılıma sahip olan λ değerine bağlı olarak,

$$E' = \lambda \int (L, M_L, S, M_S)^* \vec{L} \cdot \vec{S} (L, M'_L, S, M'_S) d\tau \quad (4.7)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eğer bir kabuk elektronlar tarafından yarıdan az doldurulmuş ise λ ve ξ arasındaki ilişki:

$$\lambda = \frac{\xi_{n,l}}{2S} \quad (4.8)$$

olarak, yarıdan daha fazla doldurulmuş ise,

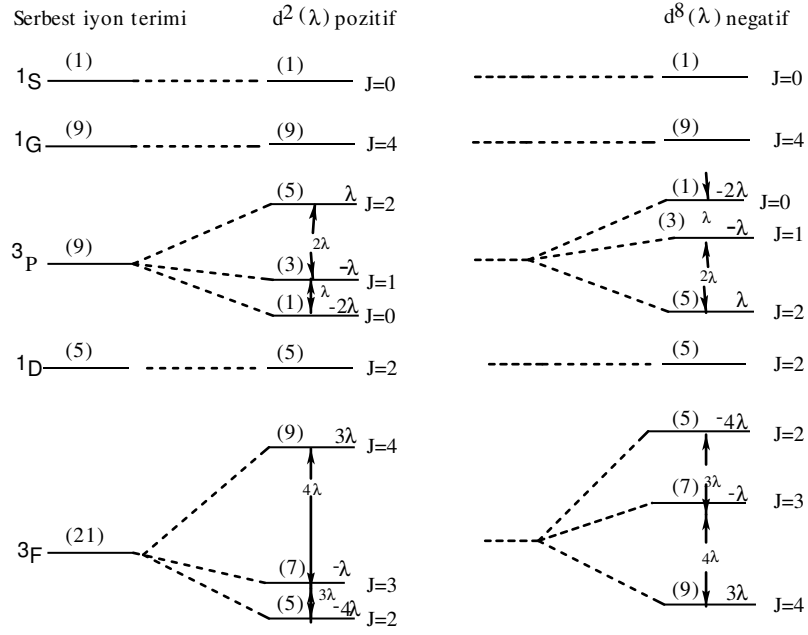
$$\lambda = -\frac{\xi_{n,l}}{2S} \quad (4.9)$$

şeklinde verilmektedir. Kabuk tam yarı doldurulmuş ise $J = 0$ ve $\lambda = 0$ olacaktır[36].

Genel olarak spin-orbit katkısının hesaplanması, sistemin Hamiltonyenine $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ gibi bir terim eklenerek araştırılır. λ spin-orbit etkileşme sabiti olup, yarıdan az dolu kabuklarda pozitif işarete, yarıdan çok dolu kabuklarda ise negatif işarete sahiptir. Bu katkının eklenmesi durumunda her terim toplam J değeri bir birim değeri kadar değişecek durumlara ayrılır. $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ olup, $|L + S|$ 'den $|L - S|$ 'ye kadar değerler alır. J ve $J + 1$ ile tanımlanmış durumlar arası enerji farkı,

$$\Delta E_{J,J+1} = \lambda(J + 1) \quad (4.10)$$

olarak belirlenir. Spin-orbit etkileşmesinin d^2 ve d^8 örneklerinin terim sembolleri üzerine etkisi Şekil 4.1' de özetlenmiştir.



Şekil 4.1: d^2 ve d^8 terimlerinde spin-orbit etkileşmesi ile oluşan yarılmalar

Bilindiği gibi metal iyonu serbest gibi kabul edilirse, kristal alan ve spin-orbit etkileşmesinden herhangi bir etki oluşmayacak, böylece etkin magnetik moment spin ve orbital katkılarının toplamı ile, hesaplanacaktır. Özellikle birinci geçiş metalllerinde ölçülen değerler, serbest iyon için hesaplanan bu değerden oldukça büyük sapmalar gösterir. Çoğunlukla ölçülen değer sanki iyonun sadece spin kısmından geliyormuş gibi bir değere sahiptir[34, 46]. Bu olay daha önce de değinilmiş olan orbital açısal momentum kısılması (quenching) olarak adlandırılmaktadır. Bu kısılmanın tamamen yok olma gibi değil de kısmen kısılma olarak düşünülmesi daha doğrudur. Bu durum şöyle açıklanabilir: Bir orbitalde bulunan bir elektron belirli bir yöndeki bir orbital açısal momentuma sahip olabilir. Bu orbital, eksen üzerindeki uygun dönme ile aynı dejenereliğe sahip bir başka orbitale dönüşebilir. Böylece bu orbitallerin herhangi birisindeki elektron tarafından orbital katkı oluşmaktadır. Fakat oktahedral ve tetrahedral alanın etkisindeki iyon yarılp dejenereliği bozulunca, e_g orbitalindeki elektronlar birbirine dönüşemeyeceklerinden orbital katkıları olmayıp orbital açısal momentumun kısılmasına sebep olurlar. Bazı terimlerde orbital katkı tamamen sıfır iken bazı terimlerde küçük bir miktar da olsa

orbital katkı gelmektedir[29, 34, 36].

Üçüncü bölümde kristal alan etkisindeki terimlerin nasıl adlandırıldığı açıklanmıştı. Şimdi herbir terim için olası magnetik momentin nasıl hesaplanacağı incelenecektir. Genel olarak magnetik duygunluk ve dolayısıyla magnetik moment, spin-orbit ve magnetik alan pertürbasyon terimlerinin ardışık uygulanması sonucu hesaplanmaktadır. Şimdi her bir olası kristal alan terimi için örnekler üzerinde magnetik moment ne olmalı sorusu cevaplandırılmaya çalışılacaktır. Üçüncü bölümde de bahsedildiği gibi alan şiddetine göre terim sembollerinin enerjileri değişeceğinden hem magnetik momenti hem de magnetik duygunluğu alan şiddetine göre tartışmak daha uygun olacaktır. Bunun için öncelikle zayıf alan altında bu örnekler daha detaylı olarak incelenerek, kuvvetli alanda sadece sonuçları özetlenecektir.

4.2 Zayıf Alanda 2T_2 ' nin Magnetik Duygunluğu

Bilindiği gibi 2T_2 teriminin dalga fonksiyonu, serbest iyon için 2D terimli $L = 2$ ve $S = \frac{1}{2}$ değerine karşılık gelen dalga fonksiyonu olacaktır. Spin-orbit etkileşimlerinin ihmal edildiği bir taban durum Hamiltonyen ifadesi,

$$H_o = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_i - r_j} + V_{cryst} \quad (4.11)$$

şeklindedir. Spin-orbit etkileşmesi ve magnetik moment operatörleri $|L, M_L, S, M_S\rangle$ cinsinden hesaplanacağından dalga fonksiyonlarını bu bazda yazılabilirse hesaplanacak matris elemanları $\langle M'_L, M'_S | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | M_L, M_S \rangle$ şeklinde olacaktır. Spin-orbit etkileşmesi ihmal edildiğinde 2T_2 için enerji seviyesine, Y_l^m lerin yapı içerisindeki reel formlarının oluşturduğu altı tane ortonormal dalga fonksiyonu karşılık gelecektir. Dolayısıyla bu terim için oluşabilecek tüm dalga fonksiyonları,

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= |1, \frac{1}{2}\rangle \\
\psi_2 &= |1, -\frac{1}{2}\rangle \\
\psi_3 &= |-1, \frac{1}{2}\rangle \\
\psi_4 &= |-1, -\frac{1}{2}\rangle \\
\psi_5 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|2, \frac{1}{2}\rangle - |-2, \frac{1}{2}\rangle) \\
\psi_6 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (|2, -\frac{1}{2}\rangle - |-2, -\frac{1}{2}\rangle)
\end{aligned} \tag{4.12}$$

şeklinde olacaktır. Spin-orbit etkileşmesi ile oluşacak yeni dalga fonksiyonlarına karşılık gelecek enerji değerlerinin belirlenmesi için altı tane dalga fonksiyonu içerecek şekilde bir secular determinant oluşturulmalıdır. Böyle bir determinantın matris elemanları, \vec{L} ve \vec{S} operatörlerinin dalga fonksiyonlarına $\langle \psi_i | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_j \rangle$ işleminin uygulanmasıyla hesaplanır. Şimdi bunun getirisini ayrıntılı olarak analiz edelim. Spin orbit etkileşmesinin hesaplamalara dahil edilmesi ile sistemi tanımlayacak olan 3.2 eşitliğindeki Hamiltonyen ifadesi,

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i eV_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i eV_{cryst}(\mathbf{r}_i) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \tag{4.13}$$

şeklini alacaktır. Burada $H_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i eV_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i eV_{cryst}(\mathbf{r}_i)$ kısmı ile şu ana kadar 2T_2 terimi oluşmuş olduğunu bilerek bunun üzerindeki spin-orbit etkisini araştırıyoruz. Spin-orbit etkileşmesini ifade eden H' Hamiltonyeninin oluşturacağı yeni altı tane dalga fonksiyonu daha önce elde edilmiş olan dalga fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu olarak genel olarak,

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 + c_6\psi_6 \tag{4.14}$$

şeklinde yazılacaktır. Hesaplamalar yapılırken H_0 sabit olarak alınıp, sadece gözönüne alınan 2T_2 terimi üzerindeki H' operatörünün etkisi araştırılacaktır. Genel olarak bu tür hesaplamalar,

$$H' \psi = E' \psi \quad (4.15)$$

şeklinde gösterilmektedir. Bu eşitlik daha detaylı olarak,

$$\begin{aligned} \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} |\psi\rangle &= E' |c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 + c_6\psi_6\rangle \\ &= E' c_1\psi_1 + E' c_2\psi_2 + E' c_3\psi_3 + E' c_4\psi_4 + E' c_5\psi_5 + E' c_6\psi_6 \end{aligned} \quad (4.16)$$

şeklindedir. Spin-orbit etkileşmesi bileşenler cinsinden,

$$\begin{aligned} \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} &= \lambda (\vec{L}_z \cdot \vec{S}_z + \vec{L}_x \cdot \vec{S}_x + \vec{L}_y \cdot \vec{S}_y) \\ &= \lambda \vec{L}_z \cdot \vec{S}_z + \frac{\lambda}{2} (\vec{L}_+ \cdot \vec{S}_- + \vec{L}_- \cdot \vec{S}_+) \end{aligned} \quad (4.17)$$

elde edilir. Bu etkileşmenin içindeki her bir operatörün dalga fonksiyonuna uygulanması ile de,

$$\begin{aligned} \vec{L}_z |L, M_L, S, M_S\rangle &= M_L |L, M_L, S, M_S\rangle \\ \vec{S}_z |L, M_L, S, M_S\rangle &= M_S |L, M_L, S, M_S\rangle \\ \vec{L}_+ |L, M_L, S, M_S\rangle &= [L(L+1) - M_L(M_L+1)]^{\frac{1}{2}} |L, (M_L+1), S, M_S\rangle \\ \vec{L}_- |L, M_L, S, M_S\rangle &= [L(L+1) - M_L(M_L-1)]^{\frac{1}{2}} |L, (M_L-1), S, M_S\rangle \\ \vec{S}_+ |L, M_L, S, M_S\rangle &= [S(S+1) - M_S(M_S+1)]^{\frac{1}{2}} |L, M_L, S, (M_S+1)\rangle \\ \vec{S}_- |L, M_L, S, M_S\rangle &= [S(S+1) - M_S(M_S-1)]^{\frac{1}{2}} |L, M_L, S, (M_S-1)\rangle \end{aligned} \quad (4.18)$$

sonuçları elde edilir. 4.16 eşitliğinin sol tarafı için $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ işleminin ψ dalga fonksiyonunun her terimine sırayla uygulanması ile,

$$\begin{aligned}
\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} c_1 \psi_1 &= \frac{\lambda}{2} |c_1 \psi_1\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_1 \psi_6\rangle \\
\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} c_2 \psi_2 &= -\frac{\lambda}{2} |c_2 \psi_2\rangle \\
\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} c_3 \psi_3 &= -\frac{\lambda}{2} |c_3 \psi_3\rangle \\
\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} c_4 \psi_4 &= \frac{\lambda}{2} |c_4 \psi_4\rangle - \frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_4 \psi_5\rangle \\
\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} c_5 \psi_5 &= -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_5 \psi_4\rangle \\
\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} c_6 \psi_6 &= \frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_6 \psi_1\rangle
\end{aligned} \tag{4.19}$$

eşitlikleri elde edilir. 4.16 ve 4.19 eşitlikleri arasındaki ilişkiyi dolaylı,

$$\begin{aligned}
\frac{\lambda}{2} |c_1 \psi_1\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_1 \psi_6\rangle - \frac{\lambda}{2} |c_2 \psi_2\rangle &= E' c_1 \psi_1 + E' c_2 \psi_2 + E' c_3 \psi_3 \\
-\frac{\lambda}{2} |c_3 \psi_3\rangle + \frac{\lambda}{2} |c_4 \psi_4\rangle - \frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_4 \psi_5\rangle &+ E' c_4 \psi_4 + E' c_5 \psi_5 + E' c_6 \psi_6 \\
-\frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_5 \psi_4\rangle + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} |c_6 \psi_1\rangle &
\end{aligned} \tag{4.20}$$

elde edilir. Ortonormal olan 4.12 ile 4.20 eşitliklerinden yararlanarak özdeğerlerimizi bulabiliriz:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | H' | \psi \rangle &= \frac{\lambda}{2} c_1 + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_6 &= E' c_1 \\
\langle \psi_2 | H' | \psi \rangle &= -\frac{\lambda}{2} c_2 &= E' c_2 \\
\langle \psi_3 | H' | \psi \rangle &= -\frac{\lambda}{2} c_3 &= E' c_3 \\
\langle \psi_4 | H' | \psi \rangle &= \frac{\lambda}{2} c_4 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_5 &= E' c_4 \\
\langle \psi_5 | H' | \psi \rangle &= -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_4 &= E' c_5 \\
\langle \psi_6 | H' | \psi \rangle &= \frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_1 &= E' c_6
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Eşitlik 4.21' den yararlanarak c değerlerini yok ederek aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\lambda}{2} - E'\right) c_1 + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_6 &= 0 \\
\left(-\frac{\lambda}{2} - E'\right) c_2 &= 0 \\
\left(-\frac{\lambda}{2} - E'\right) c_3 &= 0 \\
\left(\frac{\lambda}{2} - E'\right) c_4 - \frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_5 &= 0 \\
-\frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_4 - E' c_5 &= 0 \\
\frac{\lambda}{\sqrt{2}} c_1 - E' c_6 &= 0
\end{aligned} \tag{4.22}$$

4.22 denklem sistemlerinde altı tane bilinmeyen vardır. ${}^2T_{2g}$ terimi için olası tüm matris elemanlarının sonucu secular determinanti aşağıda gösterildiği şekilde elde edilir.

$$\begin{array}{c}
 \langle \psi_1 | \\
 \langle \psi_2 | \\
 \langle \psi_3 | \\
 \langle \psi_4 | \\
 \langle \psi_5 | \\
 \langle \psi_6 |
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 | \psi_1 \rangle \\
 | \psi_2 \rangle \\
 | \psi_3 \rangle \\
 | \psi_4 \rangle \\
 | \psi_5 \rangle \\
 | \psi_6 \rangle
 \end{array}
 \begin{array}{cccccc}
 \frac{\lambda}{2} - E & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\
 0 & -\frac{\lambda}{2} - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{\lambda}{2} - E & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda}{2} - E & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 - E & 0 \\
 \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 - E
 \end{array}
 \Bigg| = 0$$

Homojen bir determinantın satır ve kolonların yer değiştirilme özelliğini kullanarak alt grupları elde edilerek daha kolay çözümlere ulaşılabilmektedir. Böylece determinantımız

$$\begin{array}{c}
 \langle \psi_2 | \\
 \langle \psi_3 | \\
 \langle \psi_4 | \\
 \langle \psi_5 | \\
 \langle \psi_1 | \\
 \langle \psi_6 |
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 | \psi_2 \rangle \\
 | \psi_3 \rangle \\
 | \psi_4 \rangle \\
 | \psi_5 \rangle \\
 | \psi_1 \rangle \\
 | \psi_6 \rangle
 \end{array}
 \begin{array}{cccccc}
 -\frac{\lambda}{2} - E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -\frac{\lambda}{2} - E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{\lambda}{2} - E & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 - E & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda}{2} - E & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 - E
 \end{array}
 \Bigg| = 0$$

şeklinde alt gruplara ayırarak, bu alt grupların çözümleri ile 2T_2 terimi için elde edilecek olan toplam altı tane özdeğerden dört tanesi,

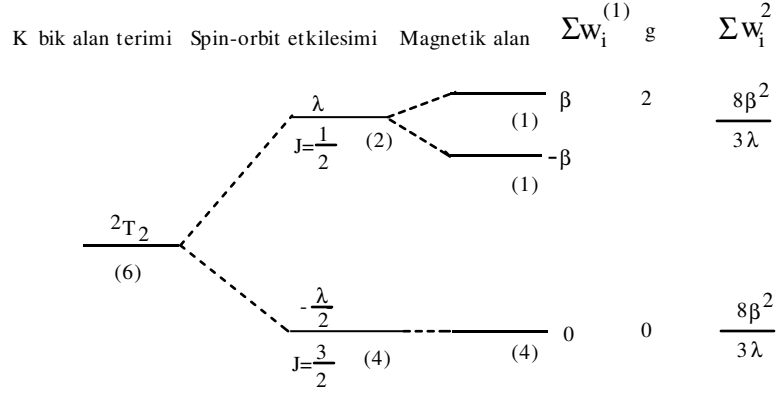
$$E'_1 = -\frac{\lambda}{2}$$

değerinde, iki tanesi de,

$$E'_2 = \lambda$$

değerinde olacaktır.

Şu ana kadar üzerine yapılan spin-orbit etkileşmesi sonuçlarından anlaşıl-
maktadır ki, Hamiltonyenin H_0 taban durumunu temsil eden 2T_2 terimi, spin-orbit
etkileşmesi ile birbirine bağıl olarak $-\left(\frac{\lambda}{2}\right)$ düzeyinde dört katlı, λ düzeyinde ise iki
katlı dejenereliğe sahip olan iki ayrı enerji seviyesine yarılr. Bu değişim 4.2 şeklinin
ikinci kısmında görölmektedir.



Şekil 4.2: 2T_2 teriminin spin-orbit etkileşimi ve magnetik alan altındaki yarılrması

$E'_2 = \lambda$ değeri 4.22 eşitliklerinde yerine konulacak olursa, $c_2 = c_3 = 0$, $\frac{c_6}{c_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\frac{c_4}{c_1} = 1$, $\frac{c_5}{c_1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$ olarak belirlenir. Normalizasyon katsayıları ile birlikte 2T_2 terimi için $-\frac{\lambda}{2}$ enerji seviyesini temsil eden,

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} [\psi_1 - \sqrt{2}\psi_6] \\
\phi_2 &= \psi_2 \\
\phi_3 &= \psi_3 \\
\phi_4 &= \sqrt{\frac{1}{3}} [\psi_4 + \sqrt{2}\psi_5]
\end{aligned} \tag{4.23}$$

dalga fonksiyonları, λ enerji seviyesini temsil eden,

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\psi_1 + \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_6 \right] \\
\psi_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\psi_4 - \sqrt{\frac{1}{2}}\psi_5 \right]
\end{aligned} \tag{4.24}$$

dalga fonksiyonları elde edilir.

2T_2 terimi ile aynı zamanda üst terimler arasında bir karışım olacaktır. Örneğin 2E seviyesi arasındaki etkileşim,

$$\frac{\langle \psi({}^2E) | \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi({}^2T_2) \rangle}{E({}^2T_2) - E({}^2E)} \psi({}^2E)$$

şeklinde gösterilmektedir. Fakat bu dalga fonksiyonları $10Dq$ luk enerjiyi içerdiğinden, genelde biraz sonra açıklanacak birinci derece magnetik duygunluk içindeki birinci derece terimlerin yanında ihmal edilir. Fakat tüm terimleri gözönünde bulundurduğumuz spektral geçişlerin içindeki non-crossing etkileşim de böyle eşitliklerle açıklanabilir.

Şu ana kadar yapılan işlemlerden anlaşılmalıdır ki sadece 2T_2 terimiyle ilgilenilmektedir ve hesaplamalar da tamamen onun taban durum enerjisine göre yapılmıştır. 2T_2 teriminin Hamiltonyenine gelecek bir başka terim de magnetik etkileşimlerdenidir. Magnetik etkileşimler, spin-orbit etkileşimlerinin yanında küçük kalmasına rağmen hesaplamalara dahil edilmesi gereken önemli bir parametredir.

S spin momentumlu serbest elektron için magnetik moment,

$$\mu = \frac{e\hbar}{mc} S \quad (4.25)$$

olarak orbital momentumu L den kaynaklanan ise $\beta = e\hbar/2mc$ Bohr magnetonu olmak üzere,

$$\mu = \beta L \quad (4.26)$$

şeklindedir. Bu durumda sistemin toplam magnetik moment,

$$\mu = \beta(L + 2S) \quad (4.27)$$

olacaktır. Serbest bir atom için magnetik moment,

$$\mu_J = g\beta[J(J + 1)]^{1/2} \quad (4.28)$$

olup, g orbital ve spin açısai momentum miktarının fonksiyonu olan *Lande* sabitidir ve

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.29)$$

olarak belirlenir. Serbest bir elektron için $L = 0$, $J = 0$ ve $g = 2$ değerini alır. Fakat serbest elektron için g ' nin geręek değeri 2.0023 dür.

Etkin olarak ölçülen magnetik moment,

$$\mu_{eff} = g[J(J+1)]^{1/2} \quad (4.30)$$

olarak düzenlenir. Orbital katkının olmadığı bir iyonda n çiftlenmemiş elektronların sayısı olarak kabul edilerek $S = n/2$ olur ve magnetik moment,

$$\mu_{eff} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (4.31)$$

şeklindedir. 4.31 eşitliği *spin-only* formülü olarak bilinmektedir[30, 31, 36].

Magnetik alan pertürbasyonunun enerji operatörü ya da magnetik moment operatörü de denilen μ , H dışarıdan uygulanan magnetik alan olmak üzere,

$$\mu = \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (4.32)$$

şeklindedir. Bu pertürbe terimin eklenmesi ile de 3.2 eşitliği,

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i eV_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i eV_{cryst}(\mathbf{r}_i) + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \mu H \quad (4.33)$$

şeklinde yazılmalıdır.

4.32 eşitliğindeki β Bohr magnetonu olmak üzere bu ifade,

$$\mu = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2S) \quad (4.34)$$

şeklini alır. Molekülün ana eksenini doğrultusunda bir magnetik alan uygulandığı zaman magnetik moment operatörünün bileşenleri,

$$\begin{aligned} \mu_z &= \beta H_z (L_z + 2S_z) \\ \mu_x &= \beta H_x (L_x + 2S_x) \\ \mu_y &= \beta H_y (L_y + 2S_y) \end{aligned} \quad (4.35)$$

şeklinde olacaktır. Sistemin doğası gereği $\mu_x = \mu_y = \mu_{\perp}$ ve $\mu_z = \mu_{\parallel}$ olur. $\mu_{\perp} = \mu_{\parallel}$ olursa sistem izotropik, $\mu_{\perp} \neq \mu_{\parallel}$ durumu ise anizotropiktir[36]. Sistemin izotropisine sadece magnetik açıdan bakılmaktadır.

Temel magnetik hesaplamalardan da bilindiği gibi magnetik alanın uygulanışı ile ele alınan enerji seviyeleri magnetik alan şiddetine bağlı olarak yarılacaktır. Magnetik duygunluğu ve magnetik momenti veren terimler bu enerji seviyelerindeki yarılmaların toplamından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla bunlar teker teker verilmelidir. Magnetik alan altında, ilgilenilen enerji seviyeleri genel olarak şu şekilde değişir:

$$\omega_i = \omega_i^0 + \omega_i^{(1)} H + \omega_i^{(2)} H^2 + \dots \quad (4.36)$$

$\omega_i^{(1)} H$ ve $\omega_i^{(2)} H^2$ terimleri sırasıyla birinci ve ikinci derece Zeeman etki olarak adlandırılmaktadır. $I_{mn}^{(1)} = E = -\frac{\lambda}{2}$ açılımına karşılık gelmek üzere, 2T_2 teriminin taban durum enerjisine karşı gelen durumu n . seviye olarak kabul edip, bu seviyenin spin-orbit etkileşimi ile yarılan diğer 2T_2 seviyeleri ile etkileşimi de gözönünde bulundurularak, 4.36 eşitliğinin sadece z bileşenini şu şekildedir:

$$\begin{aligned} \omega_n &= \omega_n^0 + I_{nn}^{(1)} + \sum'_m \frac{I_{nm}^{(1)} I_{mn}^{(1)}}{\omega_n^0 - \omega_m^0} \\ &= \omega_n^0 + \langle \psi_n | \beta H_z (L_z + 2S_z) | \psi_n \rangle \\ &\quad + \sum'_m \frac{\langle \psi_n | \beta H_z (L_z + 2S_z) | \psi_m \rangle \langle \psi_m | \beta H_z (L_z + 2S_z) | \psi_n \rangle}{\omega_n^0 - \omega_m^0} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Bu eşitliklerden anlaşılmaktadır ki, birinci derece Zeeman etki, terimlerin kendi iç-lerindeki enerji değişimini, ikinci derece Zeeman etki ise terimlerin birbirleri ile enerji etkileşimlerine karşılık gelmektedir. Şu ana kadar incelenen 2T_2 teriminin, spin-orbit etkileşimi ile oluşan $-\frac{\lambda}{2}$ enerji değerine karşılık gelen 4.23 dalga fonksiyonları üzerine uygulanışına bakılırsa,

$$\begin{aligned}
\langle \phi_2 | L_z + 2S_z | \phi_2 \rangle &= \langle 1, -\frac{1}{2} | L_z + 2S_z | 1, -\frac{1}{2} \rangle \\
&= \langle 1, -\frac{1}{2} | \vec{L}_z | 1, -\frac{1}{2} \rangle + 2 \langle 1, -\frac{1}{2} | S_z | 1, -\frac{1}{2} \rangle \\
&= \langle 1, -\frac{1}{2} | 1, -\frac{1}{2} \rangle + (2)(-\frac{1}{2}) \langle 1, -\frac{1}{2} | 1, -\frac{1}{2} \rangle \quad (4.38) \\
&= 1 - 1 \\
&= 0
\end{aligned}$$

elde edilir. Bu gruptaki diğer dalga fonksiyonlarına da aynı işlem uygulandığında elde edilecek secular determinantı aşağıda verilmiştir.

$$\begin{vmatrix}
\langle \phi_1 | & |\phi_1\rangle & |\phi_2\rangle & |\phi_3\rangle & |\phi_4\rangle \\
\langle \phi_1 | & 0 - E & 0 & 0 & 0 \\
\langle \phi_2 | & 0 & 0 - E & 0 & 0 \\
\langle \phi_3 | & 0 & 0 & 0 - E & 0 \\
\langle \phi_4 | & 0 & 0 & 0 & 0 - E
\end{vmatrix} = 0$$

Determinantın sonucu $E = 0$ çıkar. Bu $E = -\frac{\lambda}{2}$ değeri için magnetik alanda yarıлма oluşmayacağı anlamına gelmektedir. Aynı zamanda $\omega_i^{(1)} = 0$ olacak, 2T_2 terimi için magnetik alanda birinci derece Zeeman etki olmayacak ve bu durum da duygunluğu etkileyecektir. Aynı işlemler $E = \lambda$ enerji değerine karşılık gelen dalga fonksiyonlarına uygulandığında secular determinant,

$$\begin{vmatrix}
\langle \psi_1 | & |\psi_1\rangle & |\psi_2\rangle \\
\langle \psi_1 | & \beta H - E & 0 \\
\langle \psi_2 | & 0 & -\beta H - E
\end{vmatrix} = 0$$

şeklinde oluşacaktır. Bu determinantın çözümlerinden $E = \pm\beta H$ değerlerini alarak $E = \lambda$ değerinin magnetik alanla iki ayrı enerji seviyesine yarılacağını gösterir. Bu sonuçtan da anlaşılacağı gibi bu seviyeye birinci derece Zeeman etki katsayısı $\omega_i^{(1)} = \pm\beta$ dır.

$E = -\frac{\lambda}{2}$ seviyesindeki i ninci bileşenin enerjisi ile $E = \lambda$ seviyesindeki j ninci bileşeni ile olan ikinci derece pertürbe terim $\omega_i^{(2)}$ değeri,

$$\sum_j \frac{\langle \phi_i | \mu_z H | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \mu_z H | \phi_i \rangle}{E_i^0 - E_j^0} \quad (4.39)$$

eşitliği ile, aynı şekilde $E = \lambda$ seviyesindeki j ninci bileşen terimler ile $E = -\frac{\lambda}{2}$ seviyesindeki i ninci bileşen arasındaki etkileşim ile oluşan ikinci derece pertürbe terim $\omega_j^{(2)}$ ise,

$$\sum_i \frac{\langle \psi_j | \mu_z H | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \mu_z H | \psi_j \rangle}{E_j^0 - E_i^0} \quad (4.40)$$

eşitliği ile elde edilir.

$E = -\frac{\lambda}{2}$ düzeyi için toplam ikinci derece Zeeman katsayısı,

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^2 \frac{\langle \phi_i | \mu_z | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \mu_z | \phi_i \rangle}{-\frac{\lambda}{2} - \lambda} = -\frac{8\beta^2}{3\lambda}$$

$E = \lambda$ düzeyi için toplam ikinci derece Zeeman katsayısı,

$$\sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^4 \frac{\langle \psi_j | \mu_z | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \mu_z | \psi_j \rangle}{\lambda - (-\frac{\lambda}{2})} = \frac{8\beta^2}{3\lambda}$$

şeklindedir. Bu hesaplamalar Şekil 4.2 de özetlenmektedir.

N tane atom için Van Vleck magnetik duyunluk hesabı,

$$\chi_A = \frac{N \sum_i (\omega_i^{(1)2} / kT - 2\omega_i^{(2)}) \exp(-\omega_i^0 / kT)}{\sum_i \exp(-\omega_i^0 / kT)} \quad (4.41)$$

şeklindedir. $E = -\frac{\lambda}{2}$ değeri için Zeeman etki sıfır olduğundan duyunluktaki ilk

terim sıfır olacaktır. $E = \lambda$ için $E = \pm\beta H$ olduğundan, bu terim için $\omega_i^{(1)} = \pm\beta$ olacaktır.

Bu sonuçlar 4.41 eşitliğinde yerine konulduğunda,

$$\bar{\chi} = N \left[\frac{\left[\frac{0}{kT} - 2 \left(-\frac{8\beta^2}{3\lambda} \right) \right] \exp\left(-\frac{0}{kT}\right) + \left[\frac{\beta^2}{kT} + \frac{(-\beta^2)}{kT} - 2 \left(\frac{8\beta^2}{3\lambda} \right) \right] \exp\left(-\frac{3\lambda}{2kT}\right)}{4\exp\left(-\frac{0}{kT}\right) + 2\exp\left(-\frac{3\lambda}{2kT}\right)} \right]$$

$$\bar{\chi} = \frac{N\beta^2 \left[\frac{16kT}{\lambda} + \left(6 - \frac{16kT}{\lambda} \right) \exp\left(-\frac{3\lambda}{2kT}\right) \right]}{3kT \left[4 + 2\exp\left(-\frac{3\lambda}{2kT}\right) \right]}$$

$$\bar{\chi} = \frac{N\beta^2 \left[8 + (3x - 8)\exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}{3kT \quad x \left[2 + \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}$$

sonucuna ulaşabiliriz. Kolaylık olması amacı ile $x = \frac{\lambda}{kT}$ olarak seçersek,

$$\bar{\chi} = \frac{N\beta^2 \left[8 + (3x - 8)\exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}{3kT \quad x \left[2 + \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}$$

elde edilir. Magnetik dipol moment μ ile alınganlık arasında,

$$\mu = 2.828(\chi_A T)^{\frac{1}{2}} \quad (4.42)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Bu bağıntıya göre 2T_2 terimi için magnetik dipol moment şu şekilde bulunur:

$$\bar{\mu}^2 = \frac{\left[8 + (3x - 8)\exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}{x \left[2 + \exp\left(-\frac{3x}{2}\right) \right]}$$

Şu ana kadar sadece spin-orbit etkileşmesinden kaynaklanan duygunluk hesaplandı[31, 36, 39]. Ama özellikle 3d metalleri için distortion da spin-orbite yakın bir etki doğurduğundan bu iki pertürbe etkiyi birlikte uygulamak daha mantıklı olacağından, bu iki etkinin toplam sonucunu Co^{2+} örneğine uygulanacaktır.

5. DİSTORTİON ve SPİN-ORBİT ETKİLEŞMELERİNİN TOPLAM ETKİSİ

5.1 Co^{2+} Komplekslerin Magnetik Davranışlarına Teorik Yaklaşım

Farklı ligandlarla sarılmış yüksek spinli Co^{2+} kompleksinin magnetik özellikleri çok uzun süreden beri incelenmektedir. Son zamanlarda polydentate Amide Ligandlı Co^{2+} Kompleksleri hem enzimsel hem biyolojik aktiflikleri ile ön plana çıkmış bileşiklerdir ve bunlarla ilgili şu ana kadar yarı teorik ve yarı deneysel çalışmalar yapılmıştır[8, 9, 25, 26]. Literatürde Co^{2+} oktahedral komplekslerinin sentezleri ve bunların karakterizasyonları hakkında oldukça fazla veri bulmak mümkündür. Bu komplekslerin yapıları hakkındaki yorumlamalarda tam detaylı bilgilerin kestirilememesi magnetik davranışlarını çalışma nedenimiz olmuştur.

Bilindiği gibi bir yapının elektronik ve geometrik yapısı o yapının magnetik momentinde saklıdır. Diğer bir deyişle bir yapının magnetik davranışını anlamak aslında o yapının hem elektronik hem de geometrik yapısını bilmek demektir. Bu nedenle biz bu sistemlerin magnetik momentlerinden yola çıkarak karakterizasyonu deneysel metotlarla tayin edilmiş olan bazı özel komplekslerin yapılarını daha iyi tayin etmeye çalıştık. Deneysel olarak ölçülen magnetik momentlerden faydalanarak bu özel komplekslerde covalency ve distortion miktarı bulmaya çalıştık. Oda sıcaklığının dışında deneysel sonuçlar olmadığından hesaplamalar sadece bu özel sıcaklık değerinde yapılmıştır.

Co^{2+} bir d^7 ya da üç holü olan bir iyonudur. Serbest Co^{2+} serbest iyonunun taban terimi, yedi katlı dejenereliğe sahip 4F terimidir. Kübik bir simetri alanın etkisinde, 4F terimi, kübik bir gösterimin indirgenemez gösterimlerine yarılr. Tam bir oktahedral yapı için taban durum orbital olarak üçlü dejenereye sahip $^4T_{1g}$ olacaktır[30, 36, 39, 47].

Co^{2+} kompleksinin ${}^4T_{1g}$ taban durum terimi, düşük simetrik kristal alan ya da spin-orbit etkileşmesi ile yarıldığı zaman magnetik momente gelecek olan orbital katkısı sıfırdan farklıdır. Fakat sistemin mutlak sıcaklığı öyle bir değerde olmalı ki T teriminin yarılmaları dış faktörlerden çok etkilenmeyip moleküler bazda kalmalıdır. Çünkü bu durumda μ_{eff} in sıcaklıkla değişimi sadece tek bir molekülün kendi iç dinamikleri ile kontrol edilecektir.

Kristal alan ve spin-orbit etkileşmesi ile yarılmaya uğramış T teriminin magnetik momentinin birinci ve ikinci derece Zeeman etkilerinin toplamı ile belirlendiği dördüncü bölümde bahsedilmişti. T teriminin bu olayların etkisinde iken neler olabileceğini belirleyebilmek için durumunu tanımlayan uygun dalga fonksiyonlarını belirleyip bunların üzerine uygun Hamilton operatörünün uygulanması gerekmektedir. Bu terimin dalga fonksiyonunun da genellikle alanın büyüklüğüne bağlı olarak değişeceğini de gözönünde bulundurmak gerekmektedir.

Genel olarak T için $L = 1$ gibi davranıp magnetik alan altında bu terim üçe yarılacaktır. Bu durum için dalga fonksiyonunun açıl kısmı genel olarak $\psi = Y_L^M = Y_1^1 Y_1^0 Y_1^{-1}$ şeklinde gösterilir. Dalga fonksiyonları, spin çokluğu gelecek şekilde $\psi = Y_l^m \chi(\sigma)$ olarak ayrıntılı bir şekilde ifade edilir. Co^{2+} iyonunun spin çokluğu $S = 3/2$ dir. Bunlar $3/2, 1/2, -1/2$ ve $-3/2$ dirler. Bra-ket notasyonunda genel dalga fonksiyonu $|L, M_L, S, M_S\rangle$ olarak yazılır. Fakat bu ifade kısaca $|M_L, M_S\rangle$ olarak da kullanılabilir ve dalga fonksiyonları $(2L + 1)(2S + 1)$ katlı dejenereliğe sahip olacaktır. Bunlar da aşağıdaki gibi ifade edilirler:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= |1, \frac{3}{2}\rangle, & \psi_2 &= |1, \frac{1}{2}\rangle, & \psi_3 &= |1, -\frac{1}{2}\rangle, & \psi_4 &= |1, -\frac{3}{2}\rangle \\
\psi_5 &= |0, \frac{3}{2}\rangle, & \psi_6 &= |0, \frac{1}{2}\rangle, & \psi_7 &= |0, -\frac{1}{2}\rangle, & \psi_8 &= |0, -\frac{3}{2}\rangle \\
\psi_9 &= |-1, \frac{3}{2}\rangle, & \psi_{10} &= |-1, \frac{1}{2}\rangle, & \psi_{11} &= |-1, -\frac{1}{2}\rangle, & \psi_{12} &= |-1, -\frac{3}{2}\rangle
\end{aligned}
\tag{5.1}$$

Co^{2+} iyonu üzerindeki spin orbit etkileşmesinin Hamiltoniyeni,

$$H_{so} = -\frac{3}{2}\kappa\lambda\vec{L}\cdot\vec{S} \quad (5.2)$$

şeklindedir. Gerçek Hamiltonyene H_{so} katkısı olmasaydı her bir dalga fonksiyonunun enerjisi birbirine eşit olurdu. H_{so} ile *non-crossing* gibi bir katkı gelecektir.

L_z Hamiltonyenle komütatif olurken L_x ve L_y nin komütatif olmaması, H_{so} içinde z ile $x-y$ yönünün birbirinden ayrı olarak ele alınmasını gerektirir ve Denklem 5.2,

$$H_{so} = -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z - \frac{3}{2}\kappa\lambda(L_x S_x + L_y S_y) \quad (5.3)$$

şeklini alır. Ayrıca L_x ve L_y nin Hamiltonyen'le komütatif olmamasından dolayı Denklem 5.3'in ikinci kısmı $L_x S_x + L_y S_y = \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)$ şeklinde operator formda yazılır. Bu durumda Hamiltonyen operatörünün spin-orbit etkileşmesini içeren kısmı,

$$H_{so} = -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z - \frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+ S_- + L_- S_+) \quad (5.4)$$

şekli ile dalga fonksiyonlarına etkir. Bu Hamiltonyenin içindeki L_z ve S_z operatörleri, dalga fonksiyonlarına,

$$L_z Y_L^{M_L} = m Y_L^{M_L} \text{ ve } S_z \chi_s^{M_s} = M_s \chi_s^{M_s}$$

şeklinde, L_+ ve L_- operatörleri,

$$L_+ Y_L^{M_L} = \sqrt{(L + M_L + 1)(L - M_L)} Y_L^{M_L + 1}$$

$$L_- Y_L^{M_L} = \sqrt{(L - M_L + 1)(L + M_L)} Y_L^{M_L - 1}$$

şeklinde, S_+ ve S_- operatörleri de,

$$S_+\chi_s^{M_s} = \chi_s^{M_s+1}$$

$$S_-\chi_s^{M_s} = \chi_s^{M_s-1}$$

şeklinde gösterildiği gibi etkiyecektir.

Denklem 5.4' deki Hamiltonyenin z yönünü içeren ilk kısmı olan $-\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z$ ' den başlayarak sırası ile Denklem 5.1 deki dalga fonksiyonlarına uygulandığında

$$\begin{aligned} -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_1 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|1, \frac{3}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_1 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_2 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|1, \frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_2 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_3 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_3 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_4 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|1, -\frac{3}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_4 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_5 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|0, \frac{3}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_5 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_6 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|0, \frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_6 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_7 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_7 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_8 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|0, -\frac{3}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_8 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_9 &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|-1, \frac{3}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_9 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_{10} &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_{10} \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_{11} &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|-1, -\frac{1}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_{11} \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z \psi_{12} &= -\frac{3}{2}\kappa\lambda \left|-1, -\frac{3}{2}\right\rangle = -\frac{3}{2}\kappa\lambda \psi_{12} \end{aligned}$$

sonuçlarını, $-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)$ kısmının uygulanışı ile de,

$$\begin{aligned} -\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_1 &= 0 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_2 &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_5 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_3 &= -3\sqrt{2}\kappa\lambda\psi_6 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_4 &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_7 \\ -\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_5 &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_6 &= -3\sqrt{2}\kappa\lambda\psi_3 - 3\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_9 \\
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_7 &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_4 - 3\sqrt{2}\kappa\lambda\psi_{10} \\
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_8 &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_{11} \\
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_9 &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_6 \\
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_{10} &= -3\sqrt{2}\kappa\lambda\psi_7 \\
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_{11} &= -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda\psi_8 \\
-\frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+S_- + L_-S_+)\psi_{12} &= 0
\end{aligned}$$

sonuçları elde edilir.

Bu sonuçlarla 12×12 lik bir secular matris kurulup yeni özdeğer ve öz fonksiyonlar belirlenir. ${}^4T_{1g}$ teriminin spin-orbit etkileşmesi sonucu oluşacak bu yeni terimlere [36, 39, 47]kaynaklarından ulaşılabilir.

Alanı düşük spinli hale geçilmeyecek kadar yükseltirsek, taban terimin spin multiplisitesi değişmeden kalacaktır. Bu durumda, taban terim için dalga fonksiyonu ${}^4T_1(4F)$ ve ${}^4T_1(4P)$ terimlerinin lineer kombinasyonu olarak,

$$\psi(T_1) = (1 + c_i^2)^{-\frac{1}{2}} [\psi(T_1^0(F)) + c_i\psi(T_1^0(P))] \quad (5.5)$$

şeklinde alınırlar[28, 30, 31, 36, 39]. Bu karışımın katsayıları 3.25 eşitliğindeki, $c_i = \frac{6Dq+E}{4Dq}$ eşitliği ile belirlenip, zayıf kristal alanda "0" değerinden " $-\frac{1}{2}$ " değerine kadar değişir[28, 30, 36, 39, 48]. 4T_1 terimine, P seviyesinden gelecek katkı dışında diğer seviyelerden gelecek katkı ihmal edilmiştir. Bu durum yeni bir parametre olan A ile,

$$A = \frac{1.5 - c_i^2}{1 + c_i^2} \quad (5.6)$$

şeklinde verilir. 5.6 eşitliğine göre zayıf alan değerinde $A = 1.5$, güçlü alan değerinde ise $A = 1$ değerine karşılık gelmektedir. 4T_1 teriminin dalga fonksiyonununun $|L, M_L\rangle$

orbital kısmı bu yeni parametre A yı içerecek şekilde aşağıdaki gibi,

$$|\pm A\rangle = (1 + c_i^2)^{-\frac{1}{2}} \left[\sqrt{\frac{9}{24}} |3, \pm 3\rangle - \sqrt{\frac{9}{24}} |3, \mp 1\rangle + c_i |1, \mp 1\rangle \right]$$

ve

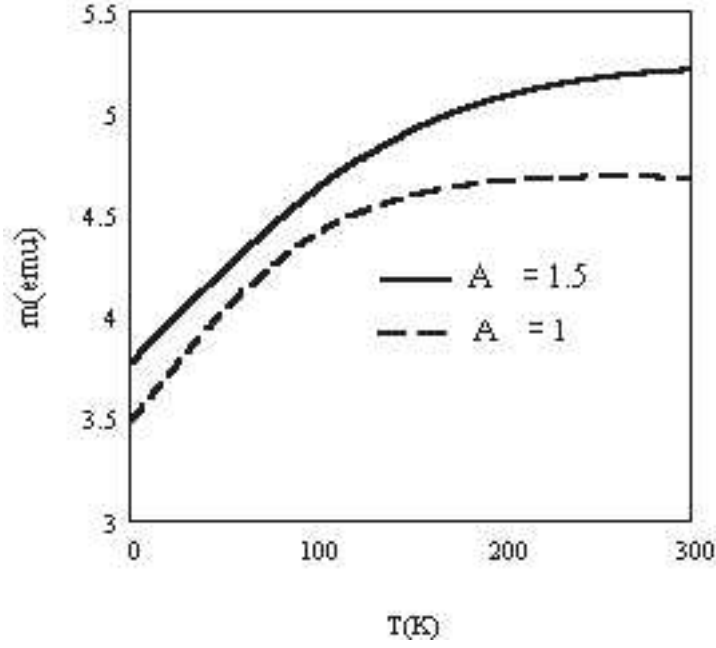
$$|0\rangle = (1 + c_i^2)^{-\frac{1}{2}} [|3, 0\rangle - c_i |1, 0\rangle]$$

verilir[28, 30, 36, 48]. Ele aldığımız Co^{2+} iyonunun taban durum teriminin enerjileri spin-orbit etkisi ile $-\frac{3\lambda A}{2}$, $A\lambda$ ve $\frac{5\lambda A}{2}$ seviyelerine yarıp, $A = 1.5$ olursa bu yarıma zayıf alana $A = 1$ ise güçlü alana karşılık gelir[36]. Alan arttıkça, magnetizasyonun sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.1' de gösterildiği gibi olacaktır. ${}^4T_{1g}$ teriminin magnetik moment değeri $x = kT/\lambda$ olarak kabul edilerek,

$$\begin{aligned} & 3[7(3 - A)^2/5 + 12(2 + A)^2/25Ax \\ & + (2(11 - 2A)^2/45 + 176(2 + A)^2/675Ax)exp(-5Ax/2) \\ & + ((5 + A)^2/9 - 20(2 + A)^2/27Ax)exp(-4Ax) \\ \mu_{eff} = & \frac{\hspace{10em}}{3 + 2exp(-5Ax/2) + exp(-4Ax)} \end{aligned} \quad (5.7)$$

bulunmaktadır[31].

Serbest iyon için spin-orbit etkileşim sabiti $\lambda = -170 \text{ cm}^{-1}$ değeri kullanıldığında μ nün sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 5.1' de gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Magnetik momentin farklı alan büyüklüklerinde sıcaklığa göre değişimi

Bu teorik incelemelerin altında ilk incelenecek sistem biomimetic polydentate amide ligantlı dört ayrı Co^{2+} kompleksi olacaktır. Bunun için literatürden belirlediğimiz sonuçlar ile teorik uygulamışların sonuçlarını karşılaştırarak, komplekslerin yapılarını zayıf alan, güçlü alan ve distortion etkisi altında daha detaylı olarak inceleyeceğiz.

5.2 Birinci Örnek: Biomimetic Polydentate Amide Ligantlı Co^{2+} Kompleksleri

N,N' -bis-(3-carboxy-1-oxopropanyl)-1,2-ethylenediamine(L_1), N,N' -bis-(3-carboxy-1-oxopropanyl)-1,2-phenylenediamine(L_2), N,N' -bis-(2-carboxy-1-oxophenelenyl)-1,2-phenylenediamine(L_3) ve N,N' -bis-(3-carboxy-1-oxoprop-2-enyl)-1,2-phenylenediamine(L_4) lü dört farklı Co^{2+} kompleksi için *B. M.* olarak ölçülen μ_{eff} ve belirlenen rapor edilen spektral geçişleri Tablo 5.1' de verilmiştir[10].

Kompleks	$\mu_{eff}(B. M.)$	Spektral Elektronik Geçişler (cm^{-1})	
		${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$
$[Co(L_1)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	4.90	21519, 13000	
$[Co(L_2)(H_2O)_2]$	5.1	20151, 15000	
$[Co(L_3)(H_2O)_2]$	4.93	22413, 13320	
$[Co(L_4)(H_2O)_2]$	5.18	20731, 14530	

Tablo 5.1: Co^{2+} komplekslerinin magnetik moment ve elektronik spektrumları

Oda sıcaklığında Co^{2+} komplekslerinin deneysel olarak magnetik momentini Tablo 5.1' den de görüldüğü gibi 5.18 – 4.9 $B.M.$ aralığında değişmektedir[10]. Spektral analizlerinden bu kompleksin zayıf alanlı oktahedral geometride olduğu anlaşılmaktadır[10].

5.2.0.2 Zayıf Alan Durumu

Zayıf oktahedral alanda bulunan bir Co^{2+} iyonu $t_{2g}^5 e_g^2$ konfigürasyonunda bulunacağından üç tane çiftlenmemiş elektronu olacaktır. Bu durumda sadece spinden kaynaklanan magnetik moment değeri, $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ eşitliğinden 3.87298 $B.M.$ olarak beklenir. Şekil 5.1'e göre zayıf alan için oda sıcaklığında μ nün beklenen değeri 5.2 $B.M.$ civarında iken 0 K sıcaklığına doğru yaklaşıldığında 3.76 $B.M.$ değerine kadar değişmektedir.

Tablo 5.1 de özetlenen deneysel ölçümlere göre de dört bileşikten 5.18 ve 5.1 $B. M.$ magnetik momentine sahip olanlardan sırası ile $[Co(L_4)(H_2O)_2]$ ve $[Co(L_2)(H_2O)_2]$ olanların düşük alanın etkisinde olduğuna biz de katılmaktayız. Fakat diğer ikisi ise ya daha yüksek bir alanın etkisinde ya da covalency katkısı içererek orbital katkısını azaltarak magnetik momentini düşürüyor olabilir.

Orbital katkının azalmasını şöyle açıklayabiliriz:Yapının kovalentlik eğilimi κ sabitine bağlıdır. Eğer yapı iyonikse, elektron bulunduğu merkezi terketmez, κ maksimum değerinde ve $\kappa = 1$ dir. Bilinmektedir ki d orbitalleri σ , π ve δ bağları yapabilirler. Metali bir ortamda iken, etrafında kendi üzerinde bulunan elektronların simetrisine uygun π orbitali varsa bunlarla π bağı yapmaya eğilim gösterirler;

çünkü σ bağının oluşması için $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri kullanılmalı, δ bağları ise metal-metal etkileşmeleri ile oluşmaktadır. Dolayısıyla σ ve δ bağları gerçekleşmez. Metal üzerindeki elektron π bağını yaptığında, elektronlar ara sırada olsa bu orbitali kullanma eğilimi gösterirler. Bu durumda elektron zamanının bir kısmını metalden ayrılarak π orbitalinde geçirir. Bu elektronun, π orbitalini oluşturabilme ihtimali, kendisinin orbital hareketini zayıflatır. Metal üzerinde zamanının %100 lük dilimini geçiren elektron zamanının %1 lik dilimini bile π orbitalinde geçirdiğinde orbital değeri azalacağından, iyonik karakter bozulup, κ değeri düşecektir. Bu durum da Hamiltonyene bir şekilde eklenmelidir[28, 30, 31, 36, 39].

Bu durumda yapıyı yüksek alan ve distortion altında da incelemek gerekmektedir.

5.2.0.3 Yüksek Alan Durumu

Yapıyı tam iyonik olarak düşünüp $\kappa = 1$ olarak alıp, 5.18, 5.1, 4.93 ve 4.9 B. M. olarak ölçülen deneysel magnetik moment değerlerine karşılık gelecek teorik A değerleri sırasıyla 1.47, 1.393, 1.233 ve 1.205 olacaktır.

Oktahedral alandaki Co^{2+} iyonu için literatürde yer alan deneysel olarak belirlenen A değeri 1.4 – 1.5 olmalıdır[28, 31, 36]. Bu değerlerden 1.233 ve 1.205 değerleri Co^{2+} kompleksleri için uyumsuz gözükse de, biraz kovalent karakter eklendiğinde (örneğin $\kappa = 0.9$), bu değerler $A = 1.4$ değerinde elde edilebilir. Bilinmektedir ki bu değer zayıf alan sınırları içerisindedir. Dolayısıyla yapıyı yüksek alan etkisinde düşünmek uygun değildir. Ayrıca Tablo 5.1 de gösterilen deneysel verilerden ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ile ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ geçişleri ve bunlara karşılık gelen enerji değerleri, Tanabe-Sugano diyagramlarında zayıf alan durumuna denk düşmektedir. Dolayısıyla deneysel olarak belirlenip teorik hesaplamalarla uyumsuz olan dört magnetik moment sonuçlarından, iki tanesi için distortion etki ve covalancynin göz önünde bulundurulması daha doğrudur.

5.2.0.4 Distortion

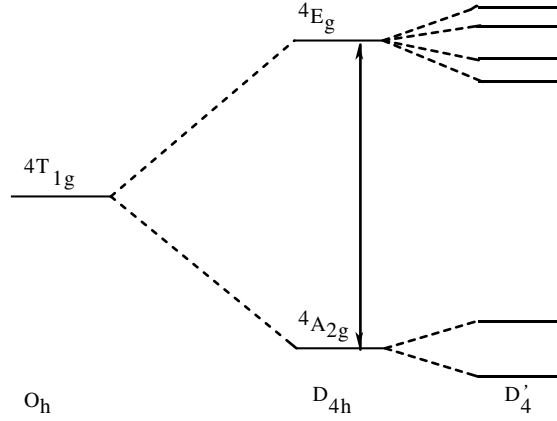
Bilindiği gibi gerçek yapılarda düzgün oktahedral simetri korunmaz. En iyi ihtimalle oktahedral bir yapı D_{4h} simetrisine bozulur[27, 49]. Sıcaklığın etkisiyle komplekste tetragonal bozulma oluşacaktır. Bu etkiyi de Hamiltonyene eklediğimizde 5.4 eşitliği,

$$H = -\frac{3}{2}\kappa\lambda L_z S_z - \frac{3}{2}\kappa\lambda(L_+ S_- + L_- S_+) + \Delta(\kappa L_z^2 - \frac{2}{3}) \quad (5.8)$$

şeklinde olacaktır. Tetragonal bozulmanın terimler üzerine etkisi ile Hamilton matrisi $\Delta_1 = \Delta(\kappa - \frac{2}{3})$, $\Delta_2 = -\frac{2}{3}\Delta$ ve $\Delta_3 = \Delta(\kappa - \frac{2}{3})$ yerine kullanılmak üzere sıfıra eşit olarak,

$$\begin{bmatrix}
-\frac{9}{4}\kappa\lambda + \Delta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -\frac{3}{4}\kappa\lambda + \Delta_1 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \frac{3}{4}\kappa\lambda + \Delta_1 & 0 & 0 & -3\sqrt{2}\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{9}{4}\kappa\lambda + \Delta_1 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & -\frac{2}{3}\Delta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & -3\sqrt{2}\kappa\lambda & 0 & -\frac{2}{3}\Delta_2 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & -\frac{2}{3}\Delta_2 & 0 & 0 & -3\sqrt{2}\kappa\lambda & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{3}\Delta_2 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & \frac{9}{4}\kappa\lambda + \Delta_3 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -3\sqrt{2}\kappa\lambda & 0 & 0 & -\frac{3}{4}\kappa\lambda + \Delta_3 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2}\sqrt{6}\kappa\lambda & 0 & 0 & -\frac{3}{4}\kappa\lambda + \Delta_3 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{9}{4}\kappa\lambda + \Delta_3
\end{bmatrix}$$

şeklinde kurulacaktır. Bu matristen yeni dalga fonksiyonları ve enerji ifadeleri belirlenip ${}^4T_{1g}$ teriminin ortalama magnetik momenti değerine [36, 39, 47] kaynaklarından ulaşılabilir. Bu bozulma taban terimini orbital singlet ve orbital dublet gibi ${}^4A_{2g}$ ve 4E_g ile gösterilen iki terime yarar. Bu enerji seviyeleri de spin-orbit etkileşmesi ve distortion etkisi ile aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi D_{4h} gruplu bir spektruma yarar. Şeklin son kısmını içeren D'_4 altındaki yarımalar ise yapının çok fazla bozulması ile D_{4h} simetriden D'_4 simetriye geçişi göstermektedir.



Şekil 5.2: Co^{+2} iyonu için eksensel bozulmadaki enerji spektrumu

Böyle bir sistemin magnetik özelliklerini bulabilmemiz için ${}^4T_{1g}$ terimlerini baz fonksiyonu alan oniki tane dalga fonksiyonuna etki eden doğru Hamiltonyeni tanımlamamız gerekmektedir. Tetragonal distortionu, spin-orbit etkileşimini, Zeeman pertürbasyon ve serbest elektron için g terimlerini içeren böyle bir Hamiltonyen aşağıdaki şekilde tanımlanır[28, 30, 34, 39, 50]:

$$H = V_{dis} + \kappa\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \left(\kappa \vec{L} + g_e \vec{S} \right) \cdot \vec{H} \quad (5.9)$$

Bilindiği gibi ${}^4T_{1g}$ terimi $t_{2g}^5 e_g^2$ konfigürasyonunun bir sonucu olup bunun dalga fonksiyonu,

$$\psi = \frac{2\sqrt{5}}{5}\psi [{}^4T_{1g}({}^4F)] + \frac{2\sqrt{5}}{5}\psi [{}^4T_{1g}({}^4P)] \quad (5.10)$$

şeklindedir[28, 30, 36, 39]. Problemin çözübilmesi için, spin-orbit etkileşmesi ve distortionu kapsayan matrisi diyagonalleştirip, paralel ve dik yöndeki Zeeman katsayılarının bulunması gerekmektedir. Bu tür problemler için daha uygun bir Hamiltonyen aşağıdaki şekilde tanımlanır:

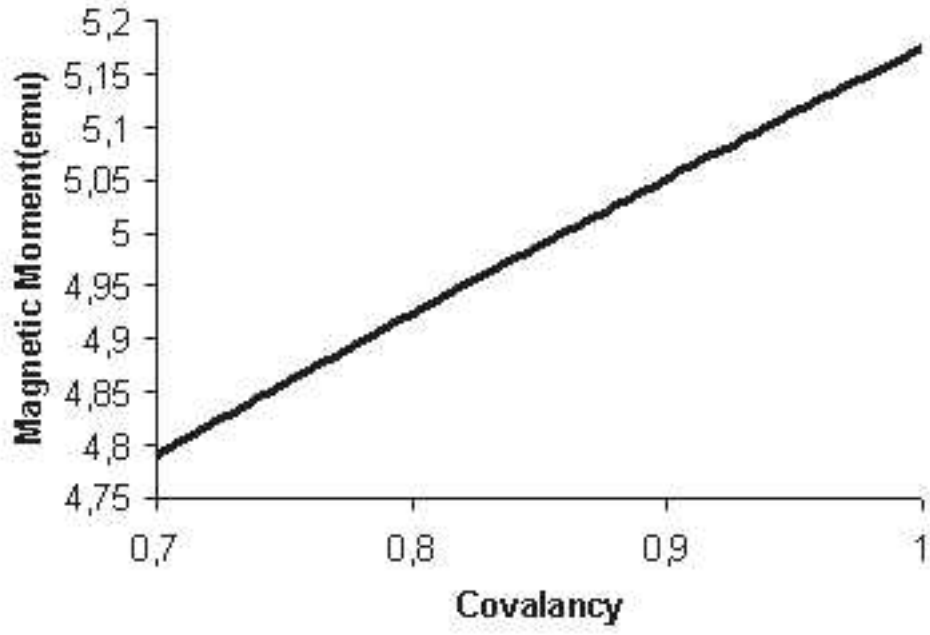
$$H = \Delta \left(\kappa^2 L_z^2 - \frac{2}{3} \right) - \left(\frac{3}{2} \right) \kappa \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \left[\left(\frac{3}{2} \right) \kappa \vec{L}_u + g_e \vec{S} \right] \cdot \vec{H} \quad (5.11)$$

Bu Hamiltonyendeki $-\frac{2}{3}$ faktörü ${}^4T_{1g}$ teriminin açısal momentumunun 4P teriminin açısal momentumunun $-\frac{3}{2}$ katı olmasından dolayıdır. Bu hesaplamaları yapabilmemiz için $|M_L, M_S\rangle$ olarak tanımlanan uygun dalga fonksiyonları belirlenmelidir[30, 50, 51]. Bu dalga fonksiyonları 5.1 eşitliğinde verilen eşitliklerdir. Bu dalga fonksiyonları tanımlandıktan sonra magnetik özellikler elde edilecek olan nümerik 12×12 lik matrisin diyagonalleştirilmesiyle bulunabilir.

Sistem izotropik olmadığından elde edilecek paralel ve dik yöndeki duygunluklar birbirinden farklı olacaktır. Bu yüzden ortalama duygunluk,

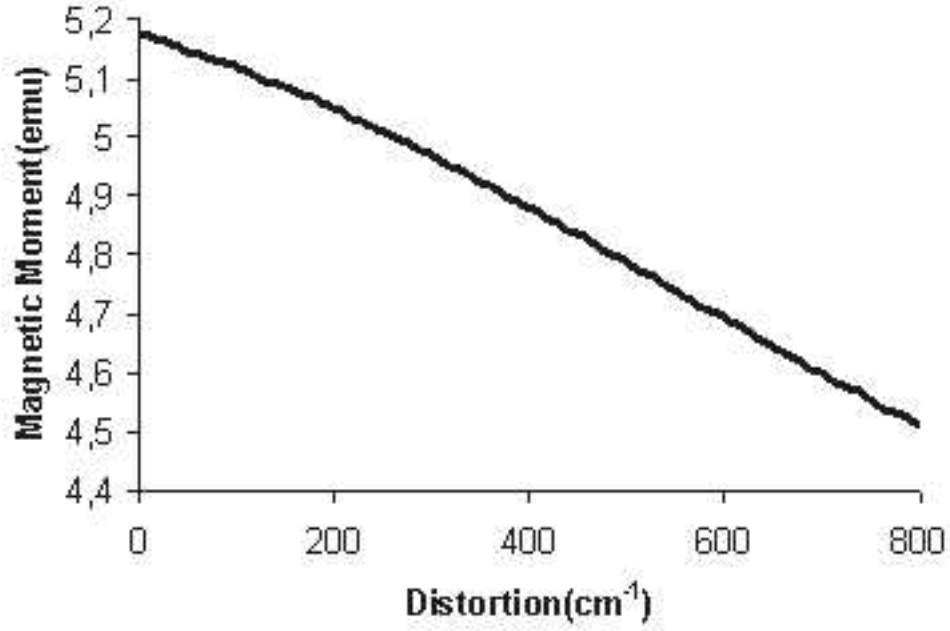
$$\chi = \frac{\chi_{\parallel} + \chi_{\perp}}{3} \quad (5.12)$$

şeklinde tanımlanır. Bizim için magnetik moment daha uygun olduğundan bu nicelik duygunluk cinsinden $\mu = 2.828 \cdot \sqrt{\chi \cdot T}$ olarak yazılabilir. Bunun da oda sıcaklığında distortion ve covalancy faktörüne göre $A = 1.5$ için değişimi Şekil 5.4 ve Şekil 5.3' de gösterilmiştir.



Şekil 5.3: Oda sıcaklığında covalency faktörüne göre magnetizasyon

Şekil 5.3' e göre 5.18, 5.1, 4.93 ve 4.9 *B. M.* magnetik moment değerlerine sırasıyla 0.9405, 0.929, 0.822 ve 0.804 covalency faktörleri denk düşmektedir. Co^{2+} için şu ana kadar rapor edilen covalency faktörü 1 ile 0.9 arası olduğu için son iki covalency değeri uygun değildir[31, 36]. Dolayısıyla oda sıcaklığında magnetik momentin bu değerlerinin ana nedeninin sadece covalency faktörünün olmayacağı beklenmelidir.



Şekil 5.4: Oda sıcaklığında distortiona göre magnetizasyon

Şekil 5.4'e göre de $\kappa = 1$ durumu için 5.18, 5.1, 4.93 ve 4.9 *B. M.* olarak ölçülen magnetik momentlerin aynı sırasına göre elde edilebilmesi için distorition 0, 120, 335 ve 385 cm^{-1} değerlerinde olmalıdır.

Distortionun artması ile ${}^4T_{1g}(F)$ teriminin ${}^4A_{2g}$ ile 4E_g terimi aralığı artarak bu iki terimden orbital açısal momentuma gelebilecek toplam katkı sifıra doğru yaklaşır, orbital katkı yok olur. Böylece magnetik moment beklenenden daha düşük bir değerde olabilir. Dolayısıyla Biomimetic Polydentate Amide Ligandlı Co^{2+} Komplekslerinin $[Co(L_1)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ ve $[Co(L_3)(H_2O)_2]$ örneklerindeki magnetik momentin beklenenden daha düşük olarak belirlenen değerinin nedeni olarak distorition ve covalancynin birlikte düşünülmesi gerekmektedir.

5.3 İkinci Örnek: 15–Membered Macrocyclic Ligandlı Co^{2+} Komplekslerin Magnetik Davranışlarına Teorik Yaklaşım

Oda sıcaklığında 15–membered macrocyclic ligandlı Co^{2+} kompleksi için 4.86 *B. M.* değerinde magnetik moment ve elektronik spektrum band

ölçümleri de 10.500, 14.947 ve 18.656 cm^{-1} olarak ölçülmüştür[24]. Benzer çalışmalarda bu kompleksler için bu ölçümler altında yapı distortionu uğramış oktahedral geometrik yapıda (D_{4h}) olduğu ve bu yapıya uygun geçişlerin de ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ ve ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ olacağı rapor edilmiştir[20, 21, 22]. Bu çalışmada β değerini de 0.75 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca sıvı azot sıcaklığında alınan e.p.r. spektrumuna göre de g değeri için $g_{\parallel} = 3.012$ ve $g_{\perp} = 2.504$ olarak belirlenmiştir[24]. Serbest elektron için ise 2.0023 değerinden farklı olan bu g değerinin nedeni olarak da yüksek açısal momentum katkısından kaynaklı olabileceği sonucuna varılmıştır.

Bir önceki örneğin sonuçlarından faydalanarak bu yapıyı zayıf alan, güçlü alan ve distortionu uğramış durumlar altında magnetik açıdan tartışarak en olası durumun ne olabileceğini kestirmeye çalışacağız.

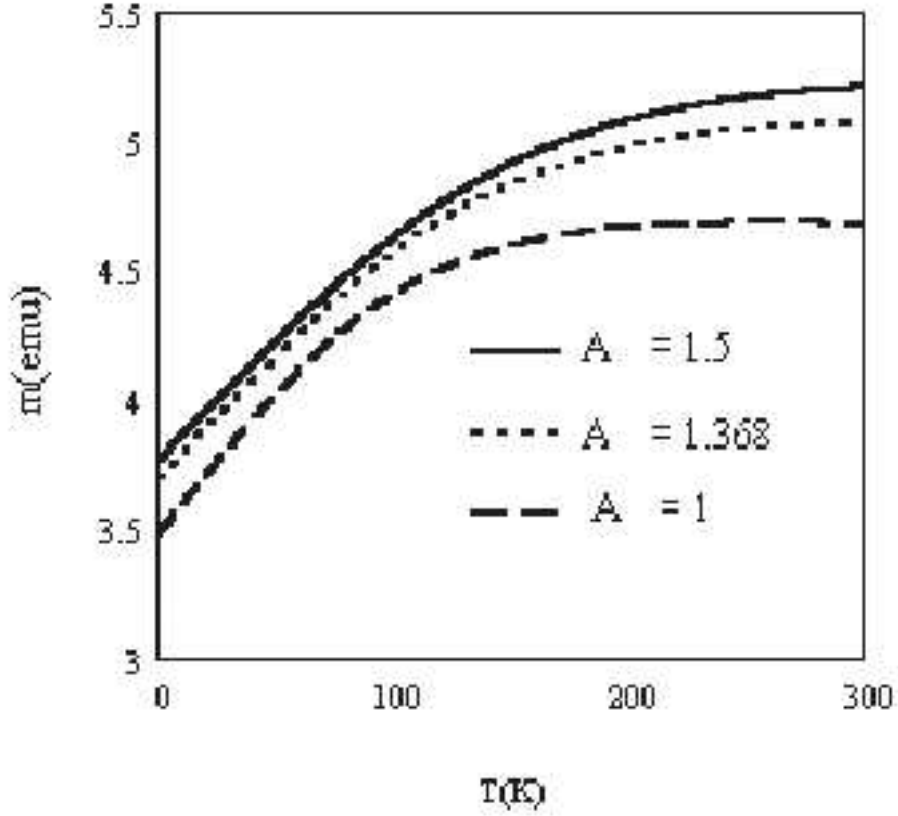
5.3.1 Zayıf Alan Durumu

Düzgün bir oktahedral alan altında Co^{2+} iyonunun 4T_1 teriminde olduğu ve bu terimin zayıf alanda spin-orbit etkileşmesi ve magnetik alanı ikinci pertürbe terim olarak alınıp magnetik duygunluğunun hesaplanabileceğine daha önce değinmiştik. Oda sıcaklığında zayıf alan için magnetik momentin beklenen değeri 5.2 $B. M.$ ve 0 K' e yaklaştıkça da bu değer 3.76 $B. M.$ civarına yaklaşmaktadır. Böylece zayıf alan ile 4.86 $B. M.$ sonucuna varılamayacağı anlaşılmaktadır.

5.3.2 Yüksek Alan Durumu

Oda sıcaklığında 4.86 $B. M.$ olarak ölçülen magnetik momenti, yapıyı düzgün oktahedral ve tam iyonik olarak düşündüğümüzde bir önceki örnekte yaptığımız hesaplamalara göre A değerinin 1.169 olması gerekmektedir. A değeri kristal alan parametresi olan $10Dq$ değerine dolaylı olarak bağlı olan bir terimdir[31]. Şekil 5.5 den de anlaşılmaktadır ki $10Dq$ arttıkça magnetik moment düşmektedir.

$\lambda = -170$ için, sıcaklık ile magnetik momenti temsil eden m' 'ye göre değişimi Şekil 5.5' de gösterilmiştir:



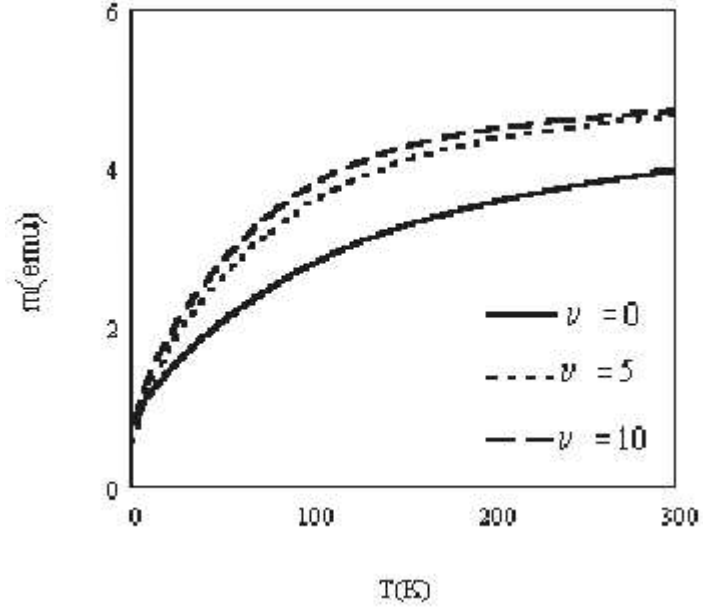
Şekil 5.5: Farklı A değerleri için magnetik momentin sıcaklıkla değişimi

Deneyssel olarak verilen 0.75β değerine göre hesaplamalar yapıldığında $A = 1.35$ değeri elde edilir. A değerinin 1.4 ten küçük olması durumu genel olarak Co^{2+} kompleksleri için yüksek alan olarak kabul edilir. Bizim yapımız bu durumda yüksek alanda gibi düşünülebilir, fakat $1.35 A$ değerinde, $4.86 B. M.$ değerini elde etmek mümkün olamamaktadır. $4.86 B. M.$ değerini elde edebilmek için $A = 1.169$ değerinde olmalıdır. O halde magnetik momenti etkileyecek başka bir parametre magnetik Hamiltonyenine dahil edilmeli.

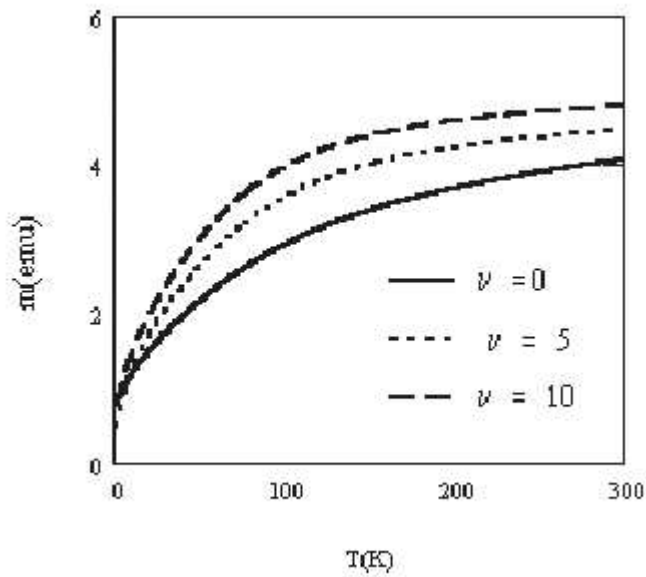
İki A değeri arasındaki uyumsuzluk, yapının tam bir oktahedral yapıda değil de tetragonal distorsiona uğramış oktahedral yapı olmasındandır. Yukarıdaki ilk örnekte de bahsettiğimiz gibi böyle bir etki distorsion ile mümkün olabilir.

5.3.3 Simetrisi Bozulmuş Geometride 4T_1 Teriminin Magnetik Momenti

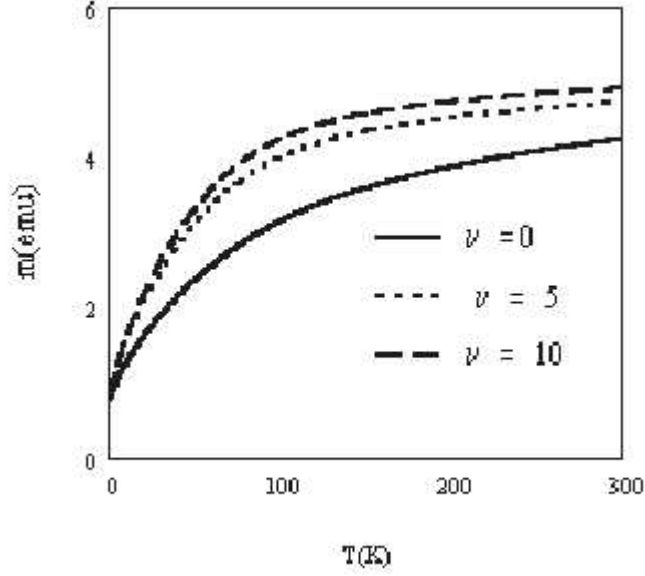
Tetragonal distorsiona uğramış Co^{2+} kompleksi Şekil 5.2' den de anlaşılacağı gibi ${}^4A_{2g}$ ve 4E_g terimlerine yarılmış D_{4h} simetrisindedir . Farklı $\nu = \frac{\Delta}{\lambda}$ değerlerine göre değişik A değerleri için sıcaklığa göre magnetik moment değişim grafikleri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7' de gösterilmiştir.



Şekil 5.6: Düşük alan ($A = 1.5$) için magnetizasyon



Şekil 5.7: $A = 1.35$ için magnetizasyon

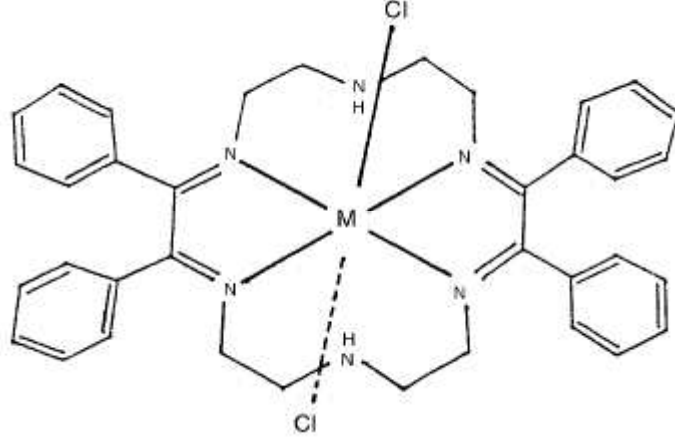


Şekil 5.8: $A < 1.35$ için magnetizasyon

Bu şekillerden eğer alan düzgün oktahedral ve zayıf ise $\kappa = 1$ için $4.86 B. M.$ civarındaki magnetik momenti bulmamız mümkün olmayacaktır. A azalıp alan arttıkça magnetizasyonun düştüğü de gözlenmektedir. $\kappa = 1$ için oda sıcaklığında $4.86 B. M.$ magnetik momenti belirlemek için $A = 1.169$ olmalı, fakat deneysel veriler bu değeri desteklememektedir. $\kappa = 0.7$ olursa $A = 1.169$ olarak bulunur. Fakat bu şu ana kadar rapor edilmiş değerlerden oldukça uzak bir değerdir[31]. Bu sonuçlarla farklılığın daha çok distortiondan kaynaklandığını söyleyebiliriz. Distortion miktarı için de $\beta = 0.75$ değerine karşılık gelen $A = 1.35$ değerini kullanarak oda sıcaklığında $\kappa = 1$ için distortion katsayısı $\Delta \geq 10\lambda$ yani $\Delta \cong 1700cm^{-1}$ olur.

5.4 Üçüncü Örnek: Co^{2+} Merkez İyonlu Macrocycle Kompleksler

Şekil 5.9' da gösterilen macrocycle ligandlar içine hapsedilebilen metal iyonları medikal amaçlı kullanılabilir özelliktedirler. Bu ligandlar çok farklı geometrik yapılarda ve dolayısıyla da farklı büyüklüklerde alan oluşturabilme özellikleri olabileceğinden teorik açıdan dikkat çekicidirler[52-55].



Şekil 5.9: $M = Co^{2+}$ kompleksinin yapısı

Birinci örnekte detaylı olarak açıkladığımız teorik model sonuçlarından ve literatürde rastladığımız deneysel verilerinden yararlanarak bu yapıyı magnetik özellikleri ve geometrisi bakımından incelemeye değer bulunmuştur. Zayıf alan, güçlü alan ve distortion uğramış durumlar altındaki magnetik özellikleri ile metal-metal arası etkileşimlerinden kaynaklı magnetik özelliklerini tartışarak en olası durumun ne olabileceğini kestirmeye çalışacağız.

Oda sıcaklığında *vibrational sample magnetometer model* 155 ile alınan deneysel magnetik moment bu kompleks için $3.87 B. M.$ olarak belirlenmiştir[11]. Co^{2+} kompleksinin elektronik spektrumundan 461, 490 ve 510 nm değerinde ${}^4T_{1g}$ taban durum teriminden üç tane spin izimli geçiş olduğu rapor edilmiştir.

Bu kompleksler için ölçülen magnetik moment ölçümü şaşırtıcı bir sonuçtur, şöyle ki: normal şartlar altında hiç distortion yok ise Şekil 5.1 de de gösterildiği gibi beklenen teorik magnetik moment değeri $5.2 B. M.$ olarak belirlenmişti. Ölçülen değerde ki bir magnetik moment ancak ve ancak sadece spinden kaynaklı magnetik moment var ise mümkün, aksi takdirde magnetik moment değeri bu değerden fazla olmalıdır[46]. Sadece spinden kaynaklı magnetik moment için spin-only değeri kullanılır. Zayıf alan içindeki Co^{2+} iyonu d^7 konfigürasyonu ile üç tane çiftlenmemiş elektrona sahip olduğundan magnetik moment $\mu = \sqrt{3.(3+2)} = 3.87298 B.M.$ olarak belirlenip, deneysel olarak ölçülen değere oldukça yakındır. Eğer bu değer

doğru olarak alınmış bir değer ise bunun hangi şartlarda olası olabileceğini anlamaya çalışalım.

Kompleksi magnetik özellikleri açısından incelemek asıl amacımız olduğu için yapıya öncelikle bu açıdan yaklaşalım. Yüksek spin oktahedral Co^{2+} kompleksi d^7 konfigürasyonunda yani üç tane çiftlenmemiş elektrona sahip bir sistemdir[11]. Eğer yapı düzgün bir oktahedral yapıda ise taban durum terimi orbital olarak üçlü dejenereliğe sahip ${}^4T_{1g}$ terimidir.

Taban durum terimi üçlü orbital dejenereliğine sahip komplekslerin magnetik momentinde sıcaklığa bağlı olarak sadece spininden kaynaklı magnetik moment değerlerine göre değişiklikler gözlenir. Magnetik momentten yararlanarak ta yapının geometrisini daha hassas bir şekilde tayin etmek olasıdır. Biz bazı parametrelere göre magnetik momenti hesaplayıp, deneysel verilerle karşılaştırarak bu değerde bir magnetik moment için en olası geometrik şekillenimi kestirmeye çalıştık.

5.4.1 Zayıf Alan Durumu

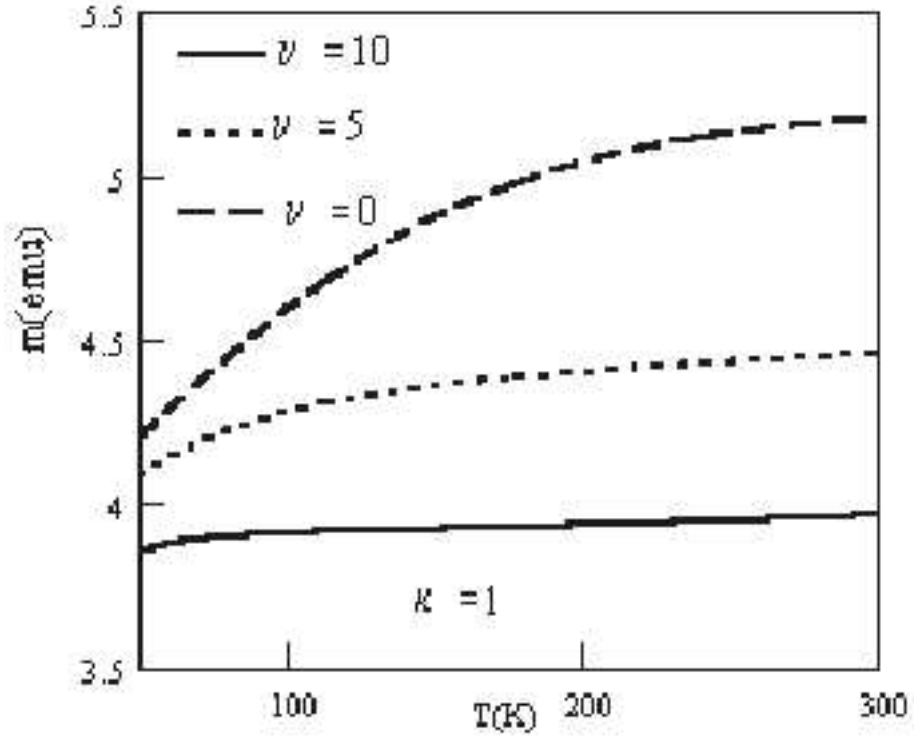
Kompleks düzgün bir oktahedral alan ve zayıf alan oluşturmuş ise Co^{2+} iyonunun taban durum terimi 4T_1 olacaktır. $A = 1.5$ olduğu zayıf alan durumu için magnetik momentin $\lambda = -170$ için sıcaklığa göre değişimi Şekil 5.1de gösterildiği gibi olacaktır. Oda sıcaklığında magnetik momentin beklenen değeri $5.2 B. M.$ olacak ve sıcaklığın $0 K$ değerine düşüşü ile magnetik moment te $3.76 B. M.$ 'e kadar değişecektir. Buradan anlaşılmaktadır ki deneysel olarak oda sıcaklığında tespit edilen $3.87 B. M.$ magnetik momentini hiç bir alan şiddeti değerinde elde edemeyiz.

5.4.2 Yüksek Alan Durumu

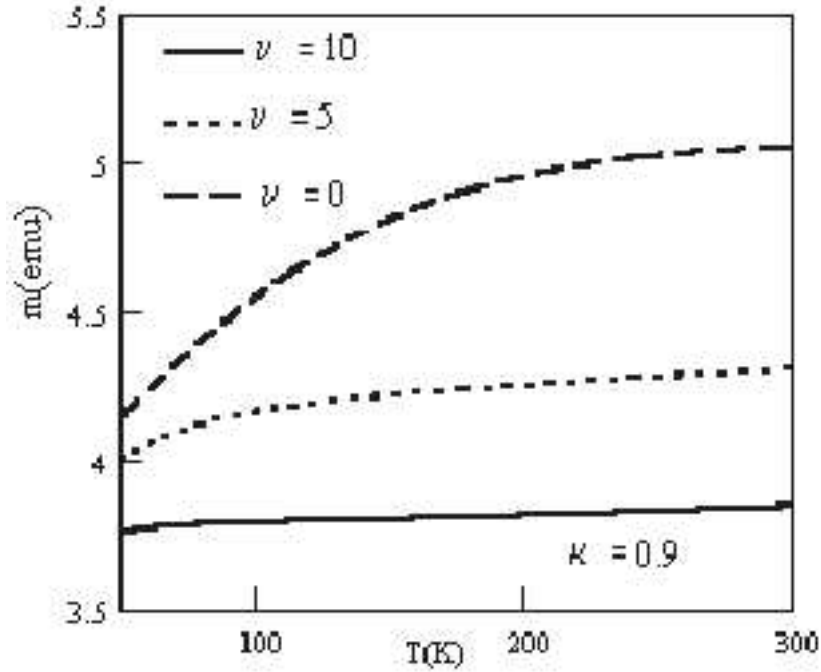
Zayıf alan durumunda inceleme şeklimize benzer olarak Şekil 5.1'i yüksek alan $A = 1$ için incelediğimizde oda sıcaklığında magnetik momentin $3.87 B. M.$ olarak belirlenemeyeceği açıktır. Dolayısıyla kompleks tam bir oktahedral yapıda değil de tetragonal distorsiona uğramış oktahedral yapıda olmalıdır.

5.4.3 Simetrisi Bozulmuş Geometride 4T_1 Teriminin Magnetik Momenti

${}^4T_{1g}$ teriminin Şekil 5.2 de de görüldüğü gibi spin-orbit etkileşmesinin sonucu tetragonal distorsiona uğrayıp orbital bakımından singlet ve orbital bakımından doublet iki terime yarıldığını daha önce bahsetmiştik. Farklı $\nu = \frac{\Delta}{\lambda}$ ve $\kappa = 1$ ile 0 için sıcaklığa göre magnetik moment değişim grafikleri Şekil 5.10 ve 5.11' de gösterilmiştir.



Şekil 5.10: Magnetizasyonun sıcaklıkla değişimi ($\kappa = 1$)



Şekil 5.11: Magnetizasyonun sıcaklıkla değişimi ($\kappa = 0.9$)

Bu grafiklerden farklı κ değerleri için magnetizasyon değerlerinden magnetik momentin beklenen deneysel değerini elde edilemeyeceği anlaşılmaktadır.

Distortyonu arttırdıkça magnetizasyonun ne şekilde değişeceği Şekil 5.4' de gösterilmektedir. Hesaplamalar yapıldığında $\mu = 3.86 B. M.$ olması için distortion değerinin $d - d$ geçişlerine denk gelmesi gerekmektedir. Fakat böyle olması için de spektral sonuçlar uygun değildir. Böyle bir durumda oktahedral yapıdan bahsedilemez.

BU kadar düşük magnetik momentin olmasının iki nedeni olabilir. Bunlardan birincisi, moleküler merkezler arasındaki antiferromagnetik etkileşimler olabilir ki, bu tür etkileşmelerin olması toplam magnetizasyonda küçülmeye neden olabilir. İkinci neden ise distortion o kadar büyüktür ki, Şekil 5.2' den anlaşılacağı gibi sadece A terimi termal olarak işgal edilmiş olup, E teriminden gelecek olan olası katkılar tamamen yok olmuştur.

Antiferromagnetik etkileşmeleri bir kenara bırakıyoruz, çünkü sıcaklığın fonksiyonu olarak yeterli ölçüm alınmamıştır. Böyle bir veri olmaması sebebiyle bu

etkileşmeyi tartışmaya dahil etmek istemedik.

Geriye kalan tek olasılık distortion olduğundan ve eklenmesi gereken distortion miktarı da çok büyük olacağından artık bu kompleks için yapılacak tek yorum, distortion ile ${}^4T_{1g}$ teriminin ${}^4A_{2g}$ ve 4E_g terimleri arasındaki enerji aralığı o kadar yükselmiştir ki, düşündüğümüz sıcaklık bölgesinde çiftleşmemiş elektronlar sadece 4A yı kullanıyorlar. Ayrıca bilinmektedir ki, A terimi orbital bakımından singlet durumundadır, dolayısıyla $L = 0$ dır. Böyle bir durumda orbital katkı tamamen yok olup, magnetik momente gelecek olan tek katkı spin açısai momentumdan kaynaklıdır. Geometrinin ise kare düzlem geometriye dönüşmüş D_{4h} simetride olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla verilmiş olan spektral geçişlerin, ${}^4T_{2g}$ teriminden diğer izinli geçişlere değil de, ${}^4A_{2g}$ taban durumundan başlayıp diğer izinli geçişlere olması daha uygun olmaz mıydı acaba?

6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, son zamanlarda deneysel olarak gözlenip de magnetik özelliklerinin yorumlanmasında eksiklikler tespit edilen bazı $3d$ metal model sistemlerinin teorik olarak tartışılması ve yorumlanmasının faydalı olacağı düşünülerek, magnetik özelliklerinin yorumlanarak gerçeğe biraz daha yaklaşılmaya amaçlandı. Bu nedenle öncelikle magnetik olayları anlamak için gerekli bilgilere değinilmeye çalışıldı.

Model olarak, herkes tarafından yapısal olarak kolay anlaşılabilir ve iyi analiz edilmiş olan oktahedral metal kompleksleri seçildi. Tüm $3d$ geçiş metal komplekslerini bu çalışmada incelemek mümkün olamayacağından, deneysel verilerine kolayca ulaşma şansımızın olduğu ve aynı zamanda biyolojik ve medikal öneme de sahip olma özelliklerinden dolayı üç özel komplekse yoğunlaşıldı[10, 24, 11].

Seçilen yapıların magnetik özelliklerini daha hassas ve ayrıntılı olarak tespit etmek için uygun magnetik Hamiltonyen ve uygun dalga fonksiyonları belirlendi. Seçilen magnetik Hamiltonyende temel olarak baskın iki terim olan spin-orbit ve distortion sonuçlarını ortaya koyup, magnetik özelliklerinin bu terimlerin etkisi ile değişimleri incelendi.

Genel olarak bu çalışma şöyle özetlenebilir: İkinci bölümde metal ve metal kompleksleri hakkındaki bilgilere birçok kaynaktan kolayca ulaşılabilmesi için sadece bunlara kabaca değinilerek fiziksel özelliklerinin nasıl değişebileceği özetlendi.

Üçüncü bölümde, değişik geometrilerin serbest atomu nasıl etkileyebileceği, kristal alan yaklaşımları kullanılarak anlatılmaya çalışıldı. Bu alanın etkisiyle artık serbest bir iyon olmayan merkez iyonunun özellikleri ve Hamiltonyenini nelerin etkileyebileceği özetlendi.

Dördüncü bölümde, kristal alanın etkisinde bulunan iyonu bir başka pertürbe terim olarak etkileyebilecek spin-orbit etkileşmesi ile yeni oluşacak Hamiltonyeninin

ve dalga fonksiyonlarının nasıl olmasının gerektiği gösterilip, magnetik momenti ve magnetik duyunluğu tartışıldı.

Beşinci b3l3mde, bu çalışmada ortaya konulan model ve sonuçları tartışılmıştır. Bu b3l3mde, $3d$ metalleri için distortionun da spin-orbit etkileşmesine yakın bir etki doğurduğundan bu iki pert3rbe etkinin toplam sonucu ile oluşacak yeni Hamiltonyen 3 tane Co^{2+} kompleksine uygulanarak magnetik moment ve magnetik duyunluk değerleri elde edildi. Bu sonuçlar aynı komplekslerin literat3rdeki deneysel verileri ile karşılaştırılıp, bunların hem magnetik 3zelliklerinin hem de yapılarının daha da hassas olarak tespit edilinebileceği ayrıntılı olarak g3sterildi.

Bu çalışmada geliştirilen model, genel bir model olduğu için diğer metal komplekslerine de uygulanıp yapıları daha hassas olarak ortaya konulabilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, Basic Inorganic Chemistry, John-Wiley & Sons, Inc., (1995).
- [2] D. Nicholls, Complexes and First-Row Transition Elements, Palgrave Macmillian, (1974).
- [3] S. Özkar and N. K. Tunalı, Anorganik Kimya, Gazi Üniv. Yayınları (1993).
- [4] G. S. Manku, Theoretical Principles of Inorganic Chemistry, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, (1980).
- [5] G. I. Brown, A New Guide to Modern Valency Theory, Longmans, Green and Co Ltd., 1968.
- [6] F. Rafat, M. Y. Siddigi and K. S. Siddigi, J. Serb. Chem. Soc., 69 (8-9), 641-6649 (2004).
- [7] E. Canpolat, M. Kaya, S. Gür, Turk. J. Chem., 28, 235-242 (2004).
- [8] H. Sigel and R. B. Martin, Chem. Rev., 82, 385 (1982).
- [9] W.J. K. Walker and R. Nakon, J. Am. Chem. Soc., 99, 8859 (1977)
- [10] B. S. Garg, M. Sarbhai and D. N. Kumar, Transition Metal Chemistry, 2003, 28: 534-539, (2003).
- [11] M. A. Fathi, M. Aqra, Transition Met. Chem., 24, 71-73, (1999)
- [12] C. Spinu and A. Kriza, Acta Chim. Slov., 47, 179-185.179., (2000).
- [13] J. Kisal, Z. Ciunik, K. Drabent, T. Ruman, S. Wolowiec, Polyhedron 22, 1645-1652, (2003).

- [14] W. Brzyska and W. Ozga, Polish J. Chem., 76 1689-1692 (2002).
- [15] W. Brzyska and A. Zamojska, Polish J. Chem., 76, 631-635 (2002).
- [16] A. Shigeki, S. Tyo, Anal. Chim. Akta 274(1), 141, (2003).
- [17] T. A. Ramadan, H. M. Moawad, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 71, 409-414 (1999).
- [18] D. K. Williams, Chem. Rev., 72, 203 (1972).
- [19] C. Moledin and A. E. Martell, Coord. Chem. Rev., 19, 1, (1976).
- [20] C. Preti and G. Tosi, Aust. J. Chem., 20, 543 (1976).
- [21] V. B. Rana, D. P. Singh, P. Singh and M. Pteotia, Transition Met. Chem., 22, 225 (1977).
- [22] A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, (1968).
- [23] R. D. Hancock, G. Pattrick, P. W. Wade and G. D. Hosken, Pure Appl. Chem., 65, 473 (1993).
- [24] S. Chandra and K. Gupta, Transition Metal Chem., 27:196-199, (2002).
- [25] P. V. Bernhardt and G. A. Lawrance, Coord. Chem. Rev., 104, 297 (1990).
- [26] D. Parker, Chem. Soc. Rev., 19, 271 (1990).
- [27] P. W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford Universty Press, (1983).
- [28] C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, New York, (1962).
- [29] F. Işık, *CuCl₃* ve *CuBr₃* Ailesinin Farklı Tür Değiş-Tokuş Etkileşmeleri, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, (2003).
- [30] O. Khan, Molecular Magnetism, VCH, New York, (1993).
- [31] Figgis B. N., Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers, (1964).

- [32] R. L. Carter, *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons, Inc., (1997).
- [33] L. F. Phillips, *Basic Quantum Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., (1965).
- [34] I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., (1996).
- [35] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, (1963).
- [36] F. E. Mabbs and D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, (1973).
- [37] E. Cartmell, G. W. A. Fowl, *Valency and Molecular Structure*, Butterworth & Co. Publishers, (1977).
- [38] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry (Türkçe çevirisi)*, Ankara Bilim Yayıncılık, (1999).
- [39] H. J. Zeiger and G. W. Pratt., *Magnetic Interactions in Solids*, Clarendon Press., Oxford, (1973).
- [40] C. J. Ballhausen, H.B. Gray, *Molecular Orbital Theory*, W. A. Benjamin, inc., (1965).
- [41] M. Chanda, *Atomic Structure and Chemical Bond*, Tata McGraw-Hill Publ. Company Ltd.,(1972).
- [42] S. F. A. Kettle, *Symmetry and Structure*, John Wiley & Sons, Inc., (1995)..
- [43] J. H. V. Vleck, *The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, (1965).
- [44] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons, Inc., (1989).
- [45] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Physc. Soc. Japan*, 9, 753, (1954)..

- [46] A. Bayri, A. R. Bahadır, F. Avcu ve Ö. Aytakin, Transition Metal Chemistry, (Basımda)
- [47] B. N. Figgis and J. Lewis, Modern Coordination Chemistry, Interscience, 403, (1960).
- [48] R. M. White, Quantum Theory of Magnetism, McGraw-Hill Book Company (1970).
- [49] B. N. Figgis, J. Chem. Soc., 4887, (1965).
- [50] R. Boca, Zero-field Splitting in Metal Complexes, Coordination Chemistry Reviews, 248:757-815, (2004).
- [51] J. S. Griffith: The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge Univ. Press., New York, (1935)
- [52] R. L. Webb, M. L. Mino, E. L. Blinn and A. A. Pinkerton, Inorg. Chem., 32, 1396 (1993).
- [53] P. K. Coughlin and S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 106, 2328 (1984).
- [54] Y. Augnus, R. Louis, J. P. Gisselbrechi and R. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 106, 93 (1984).
- [55] D. Lussac, J. M. Savariauli, P. C. Cassou and J. P. Tuchangues, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1225 (1988).

Özgeçmiş

07.12.1970 tarihinde Kıyıköy-Kırklareli' nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kırklareli' nde tamamladı. 1991 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden mezun oldu. 1992 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Şu anda İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.

Bilimsel Faaliyetler:

"Fullerenelerin Argon Ortamında Eldesi", Yüksek Lisans çalışması, 1995.

B. Uluğ, S. Atalay, H. Malkaş ve Ö. AYTEKİN, "Argon Ortamının C_{20+2H} Fullerenelerinin Eldesine Etkisi", 14. Ulusal Fizik Kongresi, 25-27 Ekim 1993.

Ö. AYTEKİN, A. Bayri, S. Ekmekçi, "The Antiferromagnetic Spin Ordering and Fluctuating Magnetic Moment in $\gamma - Mn$ Systems", 19. Fizik Kongresi, 26-29 Eylül 2000.

A. Bayri, A. R. Bahadır, F. Avcu, Ö. AYTEKİN, Transition Metal Chemistry, accepted for publication, 2005.