

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI DİNÜKLEER Fe^{+3} KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRONİK YAPILARININ
DFT İLE İNCELENMESİ**

Berrin ATMACA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

ŞUBAT 2019

Tezin Başlığı : Bazı Dinükleer Fe^{+3} Komplekslerinin Elektronik Yapılarının DFT ile incelenmesi

Tezi Hazırlayan : Berrin ATMACA

Sınav Tarihi : 07.02.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ali BAYRİ**
İnönü üniversitesi
Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ
Adıyaman Üniversitesi
Prof. Dr. Serdar ALTIN
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İbrahim ADIGÜZEL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “ Bazı dinükleer Fe^{+3} komplekslerinin elektronik yapılarının DFT ile incelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Berrin Atmaca

İmza

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

BAZI DİNÜKLEER Fe^{+3} KOMPLEKSLERİNİN ELEKTRONİK YAPILARININ DFT İLE
İNCELENMESİ

BERRİN ATMACA

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Ana Bilim Dalı

24+viii sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. ALİ BAYRI

Bu çalışmada bazı dinükleer Fe^{+3} komplekslerin manyetik özelliklerinin bağ açısına bağlı olarak nasıl değişebileceği DFT (Density Functional Theori) ile incelenmiştir. Yapısal özelliklerdeki değişim doğrudan UV-VIS spektrumu ile analiz edilmiştir. Manyetik merkezleri birleştiren köprü açıların değişimi ile manyetik orbitallerin değişeceği ve dolayısı ile de UV-VIS spektrumunda fark edilir bir değişim gözleneceğini yine DFT ile analiz edilmiştir. DFT ile manyetik etkileşme türlerinin analizi oldukça karışık olduğundan hesaplamalar UV-VIS spektrumu ile sınırlı tutulmuştur.

ANAHTAR KELİMELEER: Dinükleer kompleks, DFT, manyetizma, Fe

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURES OF SOME DIFFERENCIES IN Fe^{+3} COMPLEXES WITH DFT

BERRİN ATMACA

Inonu University

Institute of Science

Department of Physics

2019

Supervisor: Prof. Dr. ALİ BAYRI

In this study, DFT (Density Functional Theory) was used to determine how magnetic properties of some dinuclear Fe^{+3} complexes can vary depending on the bond angle. The change in structural properties was directly analyzed by the UV-VIS spectrum. It was also analyzed by DFT that the magnetic orbitals would change with the change of bridge angles connecting the magnetic centers and thus a noticeable difference will be noticed in the UV-VIS spectrum. Since the analysis of magnetic interaction types with DFT is quite complicated, the calculations are limited to the UV-VIS spectrum.

KEYWORDS: Dinuclear complexes, DFT, magnetism, Fe

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması İnönü Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetimi Birimi BAP 2016/93 Y.Lisans nolu proje kapsamında yapılmış olup bu projelerin maddi olanakları kullanılmıştır. Projemize maddi olarak destekte bulunan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne;

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali BAYRİ'ye;

Çalışmalarım boyunca, bana destek olan Dr. Öğretim Üyesi Hıncal Gökhan BAKIR ve Erdinç ÖZ'e;

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans dönemi boyunca desteklerini esirgemeyen AİLEM'e

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. SPEKTROSKOPİ.....	3
2.1. UV-VIS Spektroskopisi.....	3
3. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ (Density Functional Theory, DFT).....	5
4.1 Dinükleer $Fe + 3$	7
4.1.1 Exchange etkileşme türleri.....	7
4.1.1.1 Süper Exchange.....	7
4.1.1.2 RKKY Exchange Etkileşmesi.....	7
4.1.1.3 Double Exchange Etkileşmesi.....	7
4.1.1.4 Bond Magnetizması.....	8
4.1.1.5 Direk Etkileşme.....	8
4.1.1.5.a Etkileşme mekanizması.....	8
4.1.1.5-b Açığa Bağlı Magnetizasyon.....	10
4.1.1.6 Uyarılmış Durum Hesaplamaları Sonuçlarından UV- VIS Grafikleri Oluşturma.....	12
5. HESAPLAMALAR.....	14
5.1 Hesaplama Sonuçları.....	14
6. SONUÇ.....	23
7. REFERANSLAR.....	24

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 UV-VIS [9]	4
Şekil 4.1 S=0 ve S=1 Orbitalleri	8
Şekil 4.2 Enerji Durumu: Singlet ve Triplet	10
Şekil 4.3 Fe^{+3} Bileşiğinin Şematik Gösterimi.....	11
Şekil 4.4 Fe^{+3} Bileşiğinin teorik olarak B3LYP 6-31G + baz seti ile elde edilen molekül yapısı	12
Şekil 4.5 Fe^{+3} Bileşiğinin teorik olarak B3LYP 6-31G + baz seti ile elde edilen molekül yapısının semboller ile gösterimi	12
Şekil 5.1 UV-VIS ve 88 Derecede Hesaplanan Molekül	15
Şekil 5.2 UV-VIS ve 90 Derecede Hesaplanan Molekül	16
Şekil 5.3 UV-VIS ve 92 Derecede Hesaplanan Molekül	18
Şekil 5.4 UV-VIS ve 94 Derecede Hesaplanan Molekül	19
Şekil 5.5 UV-VIS ve 96 Derecede Hesaplanan Molekül	22
Şekil 5.6 UV-VIS Spektrum Karşılaştırması	22

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 5.1 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=88 derece olan hesaplamanın seçilmiş değerleri.....	14
Tablo 5.2 UV-VIS Spektrumu Açıya Göre Yapılan Hesabın Özeti	15
Tablo 5.3 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=90 derece olan hesaplamanın seçilmiş değerleri.....	16
Tablo 5.4 UV-VIS Spektrumu Açıya Göre Yapılan Hesabın Özeti.....	17
Tablo 5.5 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=92 derece olan hesaplamanın seçilmiş değerleri.....	17
Tablo 5.6 UV-VIS Spektrumu Açıya Göre Yapılan Hesabın Özeti.....	18
Tablo 5.7 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=94 derece olan hesaplamanın seçilmiş değerleri.....	19
Tablo 5.8 UV-VIS Spektrumu Açıya Göre Yapılan Hesabın Özeti.....	20
Tablo 5.9 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=96 derece olan hesaplamanın seçilmiş değerleri.....	20
Tablo 5.10 UV-VIS Spektrumu Açıya Göre Yapılan Hesabın Özeti.....	21

1. GİRİŞ

Bu çalışmada dinükleer Fe^{+3} komplekslerde açığa bağlı olarak manyetizmadaki değişimi göz önüne almaya çalıştık. Bilindiği gibi maddeler manyetik özelliklerine göre sınıflandırılırken genellikle diyamanyetik ve paramanyetik olmak üzere iki guruba ayrılır. Diyamanyetik maddeler genellikle son yörüngesi dolu olan atom veya atom gurubu içerir. Böyle bir madde homojen olmayan bir manyetik alan içerisine konulduğunda manyetik olarak şiddetinin en az olduğu yere gitme eğilimi gösterir. Diyamanyetik maddeler negatif duygunluğa sahiptirler. Bu da diyamanyetik maddelerde manyetik alan içinde oluşan manyetik momentlerin manyetik alan yönü ile ters yönde olması anlamına gelir. Böyle maddeler biraz ayrıntılı incelendiğinde manyetik momentlerin uygulanan alan yönü ile ters yönde olmasının temel Lorentz kuvveti ile oluştuğu hemen anlaşılır. Bilindiği gibi dolu bir yörüngeye sahip elementlerde toplam orbital açısal momentum ve toplam spin sıfırdır. Fakat manyetik alan içinde zıt yönde dönen iki elektronun açısal momentleri eşit derecede etkilenmez. Bunlardan bir tanesi çekirdeğe doğru çekilirken diğeri de çekirdekten dışa doğru itilir. Böylece bir ΔL farkı oluşur. İşte bu orbital açısal momentum farkı manyetik alan ile zıt yönde yönelen bir manyetik moment oluşturur. Duygunluğun negatif olmasının nedeni de budur[1-3].

Paramanyetik maddeler diyamanyetik maddelerin aksine tam dolu olmayan elektron kabuklarına sahiptir. Dolayısı ile dış bir manyetik moment yok iken bunlarda manyetik moment zaten vardır. Böyle bir madde homojen olmayan bir manyetik alana konulduğunda manyetik alan şiddetinin en büyük olduğu yere gitme eğilimi gösterir. Bunun da temel nedeni manyetik moment ile manyetik alan arasındaki enerji

$$E = -\vec{B} \cdot \vec{M} \quad (1.1)$$

olmasından kaynaklıdır. Bura da görüldüğü gibi $|\vec{B}|$ ne kadar büyük olursa enerji o kadar küçük olacaktır.[1-3].

Paramanyetik maddeler de kendi içlerinde 3 grupta sınıflandırılır:

1. Ferromanyetizma
2. Ferrimanyetizma
3. Antiferromanyetizma

Ferromanyetik maddelerde komşu iyonların momentleri birbirlerine paralel iken antiferromanyetik maddelerde komşular birbirlerine antiparalel olarak yönelirler. Ferrimanyetler ise genellikle manyetik momenti birbirinden farklı iki ayrı cins iyondan oluşur. Böyle maddeler de tıpkı antiferromanyetik maddeler gibi zıt yönde yönelirler. İki komşunun manyetik momenti birbirlerine eşit olmadığı için toplam manyetizasyon sıfır olmayacak, belli bir sıcaklığın altında net bir manyetizasyona sahip olacaktır. Ferromanyetik yapılarda düzenli hale geçiş sıcaklığına Curie sıcaklığı denir iken antiferromanyetik sistemlerde bu düzenli hale geçiş sıcaklığına Neel sıcaklığı denir[1-3].

Bölüm 4’de de geniş bir şekilde gösterildiği gibi bir sistemin ferro veya antiferro olması tamamen moleküler orbitallerin enerjileri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu farkı etkileyen temel parametrelerden baskın olanı şüphesiz ki sistemin geometrisidir. Sistemin geometrisini değiştirdiğimizde atomlarda orbitaller arası örtüşme miktarları da değişmiş olacaktır. İşte bu değişimin büyüklüğü bir ferro-antiferro faz geçişine neden olabilir.[1,3-4]

Deneyssel olarak verilen dinükleer Fe^{+3} kompleksi de [5] geometri değişimi ile böyle bir faz geçişi gösterebilir. Bu nedenle biz böyle bir molekülde açığa bağlı olarak değişen diğer fiziksel özelliklerden UV-VIS spektrumunu nümerik yöntemlerle analiz etmeye çalıştık. Hesaplamalarımızı DFT teorisi üzerine kurduk. İkinci bölümde de görüleceği gibi nümerik hesaplamalar açı değeri değiştiğinde UV-VIS spektrumunda da fark edilebilir bir değişim olması gerektiğini gösterir. Bu da moleküler orbitallerde enerji farklarının değişmesi gerektiğine işaret eder ki bizim de ferro-antiferro faz geçişi için tespit etmeye çalıştığımız enerji farkı budur. Bu nedenle 5 farklı açı değeri için UV-VIS spektrumu geniş olarak Bölüm 2’ de verilmiştir

2. SPEKTROSKOPİ

Spektroskopi elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesini ve bunun sonucunda salınan ya da emilen ışınların tayfının inceleyen bilim dalıdır. Etkileşmede kullanılan enerjinin türüne ya da etkileşmenin türüne göre spektroskopik metotlar farklı şekilde sınıflandırılabilir.

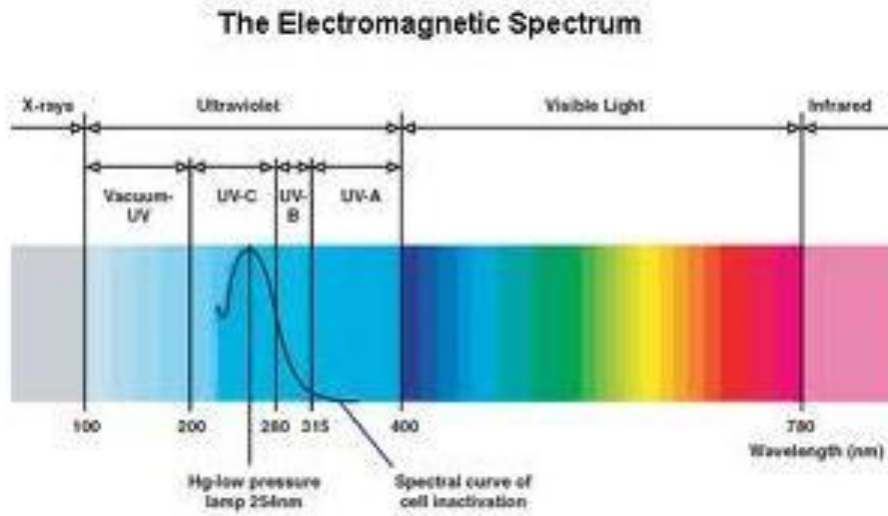
Spektroskopinin ilk uygulama türlerinden bir olan atomik spektroskopi dış kabuktaki elektronların enerji seviyelerindeki değişimlerin sonucu olarak gözlemlenir. Moleküler tayf da benzer şekilde elde edilir ancak moleküllerin elektronik yapıları çok daha karmaşıktır. Bu nedenle elde edilen enerji geçişlerini yorumlamak son derece dikkat gerektiren önemli bir uygulama alanıdır. Elektromanyetik ışınımın enerji seviyesine göre ayrılan spektrum bölgeleri Tablo 2.1’de verilmiştir. [6,7]

TABLO 2.1 Elektromanyetik spektrum bölgeleri

Bölge Türü	Dalga Boyu	Spektroskopi
Radyo frekans	10 m – 1 m	NMR
Mikrodalga	1 cm – 100 μ m	ESR ve moleküler dönme
Kırmızı – altı / İnfrared	100 μ m – 1 μ m	Moleküler dönme ve titreşim
Görünür bölge ve Mor ötesi	1 μ m – 10 nm	Elektron geçişleri(Dış $\bar{e}$)
X-ışınları	10 nm – 100 pm	Elektronik geçişler(İç $\bar{e}$)
Gama (γ) Işınları	100 pm – 10 pm	Nükleer geçişler

2.1. UV-VIS Spektroskopisi

Morötesi ya da görünür bölgedeki enerji geçişleri kısaca UV-VIS spektrometrisi olarak adlandırılır. Bu bölge her ne kadar dar bir bant aralığını temsil etse de elektronik geçişlerin olduğu enerji seviyelerine karşılık geldiğinden teorik ve pratik açılardan büyük önem taşır. Görünür bölgedeki değişimler maddenin ışıkla etkileşimini değiştireceğinden bu bölgedeki uyarımlar renk değişimlerine sebep olabilirler. Hem organik hem de inorganik bileşiklerde yaygın olarak kullanılan UV-VIS spektrometrisi moleküllerin yapısal tayininde etkin olarak kullanılabilir [7-8].



Şekil 2.1 UV-VIS [9]

UV-VIS bölgesindeki geçişler organik moleküllerde daha çok π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler olarak gözlemlenirken inorganik bileşiklerde orbitaller arası geçişlerle tanımlanır. Ayrıca her iki tür yapı da yük aktarım geçişleri de bu dalga boylarında gözlemlenebilir.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ (Density Functional Theory, DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) günümüzde elektronik yapıların hesaplanmasında ve bunun sonucunda incelenen yapının özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılan bir hesaplamalı metottur. DFT'nin temelleri Hohenberg – Kohn [10] tarafından oluşturulan ve Kohn-Sham [11]. tarafından işlerlik kazandırılan teoremlere dayanmaktadır. Bu çalışmaların temelinde ise Thomas ve Fermi [12-13] tarafından geliştirilen ve sınırlı uygulama alanı olan bir model yer almaktadır. DFT'ye göre, taban durum özellikleri ile elektron yoğunluğu ilişkilidir ve çok elektronlu yapıların taban durum özelliklerinin belirlenmesinde elektron yoğunluğu temel değişken olarak kullanılmaktadır. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler ve dolayısıyla hızla artan işlemci gücü sayesinde DFT hesaplamaları gitgide daha gerçekçi ve deney sonuçlarıyla uyumlu hesaplamalar için kullanılmaktadır.

DFT'nin temelindeki Kohn-Sham teoremine göre sistemin enerji fonksiyoneli elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Elektronların toplam enerjisi ayrı ayrı hesaplanabilen terimlerin toplamı ile bulunabilir.

$$E = E_{\tau} + E_{\nu} + E_{\iota} + E_{xc} \quad (3.1)$$

Buradaki terimler sırası ile elektron kinetik enerjisini, çekirdekler arası itme ve elektron-çekirdek çekim potansiyellerini, elektronlar arası itmeyi ve elektronlar arası Exchange enerjisini ifade eder. Birbirleriyle etkileşmeyen N sayıda elektrona sahip bir sistemin Hamilyonyeni biliniyorsa Schrödinger denklemi N sayıda tek elektron denkleminde indirgenir ve taban durum enerjisi (E), aşağıda denklem 3.2'deki gibi hesaplanabilir.

$$E = \min \frac{(\Psi|H|\Psi)}{(\Psi|\Psi)} \quad (3.2)$$

Hohenberg-Kohn teoreminde dalga fonksiyonu yerine $\rho(r)$ yoğunluk fonksiyoneli kullanılmıştır ve doğru taban durum elektron yoğunluğunda $\rho(r)$ minimum değere sahip olur. Enerji ise aşağıda verilen denklemler kullanılarak hesaplanabilmektedir (Denklem 3.3 ve 3.4)

$$E_{\nu} [p] = F [p] + \int p(r)V(r).dr \quad (3.3)$$

$$F[p] = \langle \Psi[p]|T+U|\Psi [p] \rangle \quad (3.4)$$

Bu denklemlerle kinetik enerji, dış potansiyel ve elektronlar arası etkileşim etkileşimleri elektronların yoğunluk fonksiyoneli ile ilişkilendirilmiştir. Kohn ve Sham elektronların etkileşim halinde olduğu bir sistemin kinetik enerjisinin etkileşmeyen aynı sayıda elektrona sahip bir sistemle temsil edilebileceğini göstermişlerdir.

Kohn-Sham fonksiyoneli şu şekilde elde edilmektedir.

$$E_{KS}[p] = T[p] + \int p(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint p(r)p(r') |r-r'| dr dr' + E_{xc}[p] \quad (3.5)$$

4. DİNÜKLEER F_e^{+3} MOLEKÜLÜ VE MİKNATISLAMA

4.1 Dinükleer F_e^{+3}

İki tane demir +3 iyonu içeren dinükleer bir yapı sentezlenip karakterize edilmiştir. Bu yapıda metal merkezler oksijen köprüleri ile birbirlerine bağlanmıştır. Bu yapı için deneysel ve teorik analiz polyhetron (2014), 139-149,[5] de ayrıntılı olarak verilmiştir. Genel olarak literatüre bakıldığında dinükleer metal merkez içeren moleküler bağ açısına ve bağa katılan köprü atom ya da guruba bağlı olarak değişik magnetik özellik gösterir. Bununda ana nedeni merkezler arası magnetik etkileşme karakteri ile ilgilidir. Bu etkileşmeler magnetik Exchange etkileşmeleri olarak adlandırılır. Exchange etkileşme türleri malzemelerin yapılarına göre değişik türler göstermektedir. Bu çalışmada bu etkileşme türlerinin hepsini açıklamayacağız ama ad olarak isimlerinden bahsetmek faydalı olacaktır.

4.1.1 Exchange (Değiş Tokuş) etkileşme türleri

4.1.1.1 Süper Exchange (Değiş Tokuş)

Bu etkileşme türü daha çok yalıtkanlarda gözükmekte olup genellikle magnetik merkezler arasında non-magnetik merkezler bulunmaktadır.

Non –magnetik merkezlerin kullanılan orbitallerine göre magnetik merkezler değişik etkileşme türü gösterebilmektedir. Etkileşmenin karakterine buradan girmek çok doğru olmasada sistemin ferro veya anti ferro etkileşim göstermesi bu mekanizmanın sonucudur.[14-15]

4.1.1.2 RKKY Exchange (Değiş Tokuş) Etkileşmesi

Bu etkileşme osilasyon yapan bir etkileşme olup oldukça uzak erişimli bir etkileşmedir. Altında yatan mekanizma bu tezin kapsamı dışındadır.[16-18]

4.1.1.3 Double Exchange (Değiş Tokuş) Etkileşmesi

Bu etkileşme genellikle bir boş orbitale sahip non-magnetik iyon üzerinden gerçekleşir . Daha çok metal merkez ve non-magnetik iyonlar içeren kristallerde olduğu gözlenmiş olup bizim çalışmamızda çok üzerinde durmayacağız . Ferromanyetik etkileşimler genellikle bu durumda ortaya çıkar.

4.1.1.4 Bond Magnetizması

Bu daha çok metal içeren yapılarda gözlenir. Uzun erişimli bir etkileşme türüdür. Pauli paramanyetizması bu etkileşme türlerinde gözlenir. Bizim çalışma açısından göz önüne alınması gereken bir etkileşme olsada çok detaylı incelemeye girmeyeceğiz.

4.1.1.5 Direk Etkileşme

Bu daha çok birbirine yakın manyetik merkezler arasında olan bir etkileşmedir. Magnetik merkezler arası uzaklık okadar yakındır ki merkezlerin orbitalleri birbiri ile moleküller orbital oluşturacak şekilde örtüşürler. Farklı atomik orbitaller orthogonal olmadıkları için bu örtüşme genellikle sıfırdan farklıdır. Örtüşmenin oranı magnetik merkezlerin ferro veya antiferro magnetik etkileşmelerine neden olur. Bunu en iyi iki hidrojen atomu içeren H_2 molekülünde anlayabiliriz.[19]

4.1.1.5.a Etkileşme mekanizması

Bilindiği gibi exchange etkileşmesi elektronlar arası coulomb itmesi sonucudur. İki hidrojenden oluşan H_2 molekülünü göz önüne alırsak bu sistem için toplam hamiltonyen

$$H = H_0(r_1 - R_a) + H_0(r_2 - R_b) + H_{int} \quad (4.1)$$

olup burada

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad \text{ve} \quad H_{int}: \text{Coulomb etkileşmesidir.} \quad (4.2)$$



Şekil 4.1 S=0 ve S=1 Orbitalleri

Böyle bir sistem de toplam elektron spini için iki olasılık vardır. S=0 ve S=1 iki elektron için dalga fonksiyonu

$$\Psi(1,2) = \varphi(r_1, r_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad \text{olup burada} \quad (4.3)$$

$\varphi(r_1, r_2)$ dalga fonksiyonunun orbital kısmı $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ de spin kısmıdır. Elektronlar fermiyan oldukları için Fermi-Dirac istatistiğine uyduklarından dalga fonksiyonları Pauli dışarlama ilkesine uymak zorundadırlar. Yani dalga fonksiyonları anti simetrik olup

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (4.4)$$

Şartını sağlamak zorundadır. Bu da dalga fonksiyonlarında ya φ simetrik, χ antisimetrik veya φ antisimetrik χ simetrik şartı ile sağlanır. Orbital kısmını bir tarafa bırakır isek yukardaki iki durum için (spin 0 ve spin 1 durumu için) singlet durumunda spin kısmı antisimetrik ve triplet durumunda spin kısmı simetrik olacaktır. Bu durumu formalize edersek spin dalga fonksiyonları :

$$\text{Singlet durumu : anti simetrik} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad S=0 \quad \text{ve} \quad (4.5)$$

Triplet durum: simetrik (S=1) durumu üç şekillenim ile sağlanır.

$$1. \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (4.6)$$

$$2. \quad |\uparrow\uparrow\rangle \quad (4.7)$$

$$3. \quad |\downarrow\downarrow\rangle \quad (4.8)$$

İki enerji durumu arasındaki fark orbital kısmından kaynaklı olup $\langle\varphi|H_{int}|\varphi\rangle$ ile verilir. Dikkat edilirse hamiltonyen spin içermez. Bu durumda Hamiltonyen'in öz fonksiyonları simetrik kısım için (S=0)

$$\varphi_S(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A(r_1)\Psi_B(r_2) + \Psi_A(r_2)\Psi_B(r_1)) \quad (4.9)$$

ve antisimetrik kısım için

$$\varphi_A(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_A(r_1)\Psi_B(r_2) - \Psi_A(r_2)\Psi_B(r_1)) \quad (4.10)$$

olarak verilir. Etkileşme enerjileri ise

$$\Delta E_s = \langle \varphi_s | H_{int} | \varphi_s \rangle \text{ ve} \quad (4.11)$$

$$\Delta E_A = \langle \varphi_A | H_{int} | \Psi_A \rangle \quad (4.12)$$

olup iki farklı enerji durumu ile karşılaşırız. Bunlardan biri singlet durumu diğderi ise triplet durum enerjisi olacaktır. Bu durumu şematik olarak



Şekil 4.2 Enerji Durumu :Singlet ve Triplet

şeklinde de göstermek mümkündür. Burada da açıkça görüleceği gibi singlet ve triplet durumları farklı enerjilere sahip olacaktır. Dalga fonksiyonlarının mutlak karesinin uzaysal dağılımına baktığımızda yük dağılımlarında farklı oldukları gözlenir. Bu da toplam elektroskopik enerjilerinin farklı olmaları anlamına gelecektir. Dolayısı ile iki spin için etkin etkileşmenin

$$\Delta E = \Delta E_A - \Delta E_s = \Delta E(S = 1) - \Delta E(S = 0) \quad (4.13)$$

Şeklinde verileceğini gösterir. Bunu da

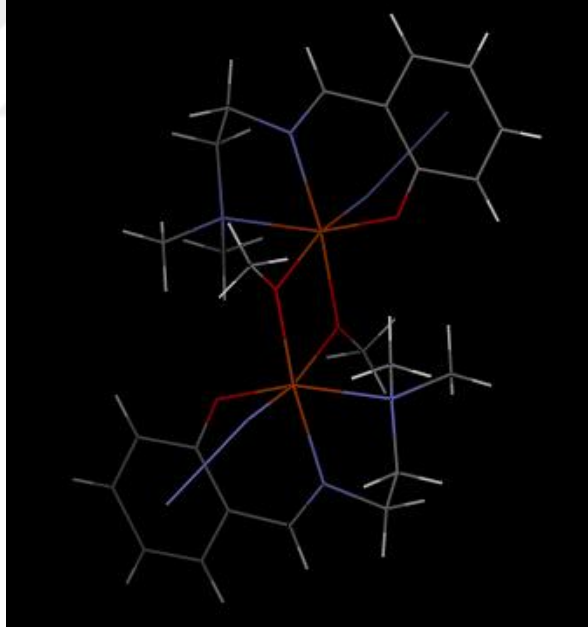
$$J_{12} = \Delta E \text{ şeklinde göstermek mümkündür.} \quad (4.14)$$

Buradan da açıkça anlaşılacağı gibi eğer $J_{12} < 0$ ise H_2 molekülünde ground state singlet durumu iken $J_{12} > 0$ durumunda ground state triplet durumu olacaktır. Bu durum sadece moleküllerde olmayıp katılarda da ortaya çıkar.

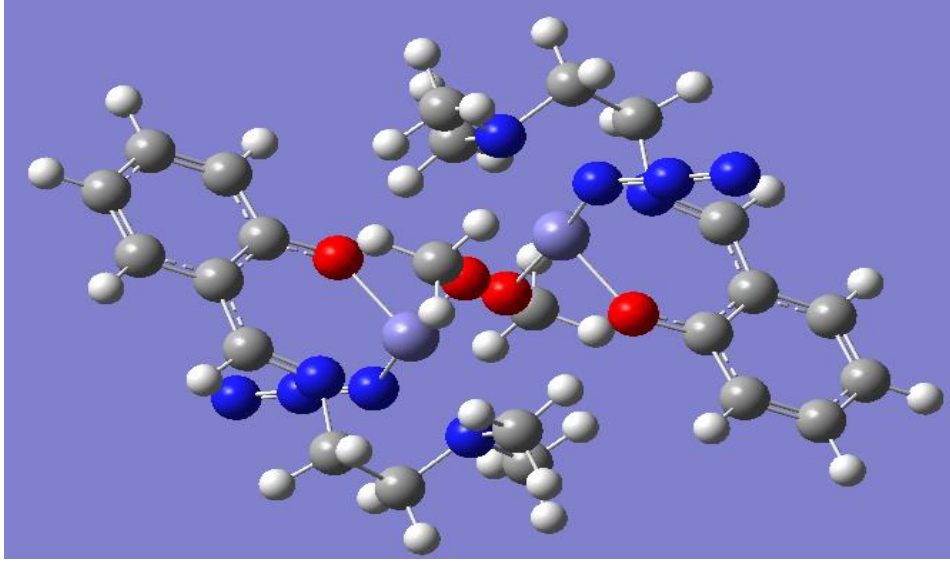
4.1.1.5-b Açıya Bağlı Magnetizasyon

Yukarıdaki etkileşme formaliziminde sadece iki hidrojen atomunun örtüşmesini göz önüne aldık. Dolayısı ile hesaplamaları sanki S orbitallerinin örtüşmesiymiş gibi göz önünde bulundurduk gerçek maddelerde farklı orbitallerin örtüşmeye katılması gerektiğinden

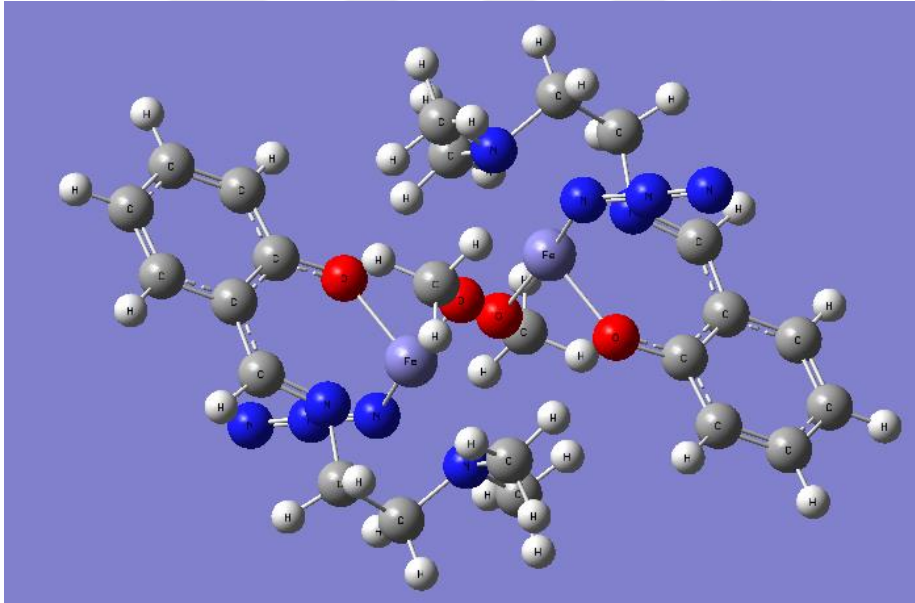
atomlarında direkt olarak örtüşmek zorunda olmadıkları açıktır. Bu durumda eğer magnetizmadan bahsedecek olur isek hangi orbitallerin örtüştüğünü ve merkezlerin direkt olarak etkileşip etkileşmediklerini bilmemiz gerekmektedir. Yukarıdaki formalizimde iki s orbitalinin etkileşmesinden singlet ve triplet diye adlandırdığımız iki yeni durum ile karşılaşmıştık. Etkileşmeye giren orbitallerin sayısı değiştikçe ortaya çıkacak yeni durumların sayıları da farklı olacaktır. Bu farklılık yanında manyetik merkezlerin köprü açılarda sistemin enerjisini dolayısıyla da exchange etkileşme enerjisini değiştirecektir. Örneğin; 90 derecede ferromanyetik veya anti ferromanyetik gibi gözükken etkileşme açısı değişimi ile işaret değişikliğine gidebileceklerdir. Yani herhangi bir açı değerinde diyelim ki ferro manyetik (triplet) durum ground state iken farklı bir açı durumunda anti ferro manyetik durum(singlet) ground state olabilir. Dolayısı ile bir etkileşme türü hesaplanır iken manyetik merkezler yanında köprü açısında ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle biz bu çalışmada açı değişimine bağlı olarak UV-VIS spektrumundaki değişimleri inceledik. Burada da açıkça görüldüğü gibi farklı etkileşme miktarları manyetizasyon yanında spektroskopide de bir hayli değişime neden olmaktadır.



Şekil 4.3 Fe^{+3} Bileşiğinin Şematik Gösterimi



Şekil 4.4 Fe^{+3} Bileşiğinin teorik olarak B3LYP 6-31G + baz seti ile elde edilen molekül yapısı



Şekil 1.5 Fe^{+3} Bileşiğinin teorik olarak B3LYP 6-31G + baz seti ile elde edilen molekül yapısının semboller ile gösterimi

4.1.1.6 Uyarılmış Durum Hesaplamaları Sonuçlarından UV- VIS Grafikleri Oluşturma

DFT ile hesaplanan UV-VIS sayısal verilerin uygun bir metotla deneysel grafiklere benzer bir şekilde görselleştirilebilir. Bunun için uyarılmış durumlar hesaplanır ve bunlardan elde edilen veriler kullanılır. Geleneksel olarak, UV-VIS spektrumu ϵ ve λ (nm cinsinden uyarılmış dalga boyu) olarak çizilir ve pik değerleri bir Gaussian bant şeklindedir. Bu bölgenin denklemi şu şekildedir.

$$\varepsilon_i(\tilde{\nu}) = \varepsilon_i^{max} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Frekans bantlarının çizimi için dipol şiddetinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak Gaussian dipol değil salıncı şiddetlerinin verisini verir. Bu ikisi arasındaki ilişki aşağıdaki ifadeyle bulunur.

$$f_i = \frac{8\pi^2 \tilde{\nu}_i m_e c}{3 h e^2} D_i \quad (4)$$

Burada f_i = osilatör ile ilgili elektronik uyarıma karşılık gelen güç, $D_i = esu^2 cm^2$ ye karşılık gelen dipol gücü ve $\tilde{\nu}$ dalgalanmalara karşılık gelen uyarıma enerjisidir.

Bu eşitlikler kullanılarak denklem elde edilir

$$\begin{aligned} \varepsilon_i(\tilde{\nu}) &= \frac{\sqrt{\pi} \cdot e^2 N}{1000 \cdot \ln(10) \cdot e^2 m_e} \frac{f_i}{\sigma} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \\ &= 1.3062974 \times 10^8 \cdot \frac{f_i}{\sigma} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_i}{\sigma} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5)$$

ε_i , $L mol^{-1} cm^{-1}$ birimlerinde ve σcm^{-1} dir.

Uyarılmış durumların verilerinde elde edilen uyarılma enerjisi ve buna karşılık gelen salıncı gücü kullanılarak spektrumun grafiksel gösterimi elde edilir.

Hesaplamalarda bu tür hesaplarda yaygın olarak kullanılan B3LYP fonksiyoneli kullanılmıştır. Bu fonksiyonel LYP[21] korelasyonu ve Becke hibrit fonksiyonelinin [22] bileşiminden oluşmuştur ve genel olarak deney sonuçlarıyla uyumlu olduğundan tercih sebebidir. Kullanılan Pople baz seti 6311G [23-25] uygun bir hesaplama süresinde yüksek kesinlikli sonuçlar üreten bir baz setidir ve moleküler fizik araştırmalarında yaygın olarak kullanılır.

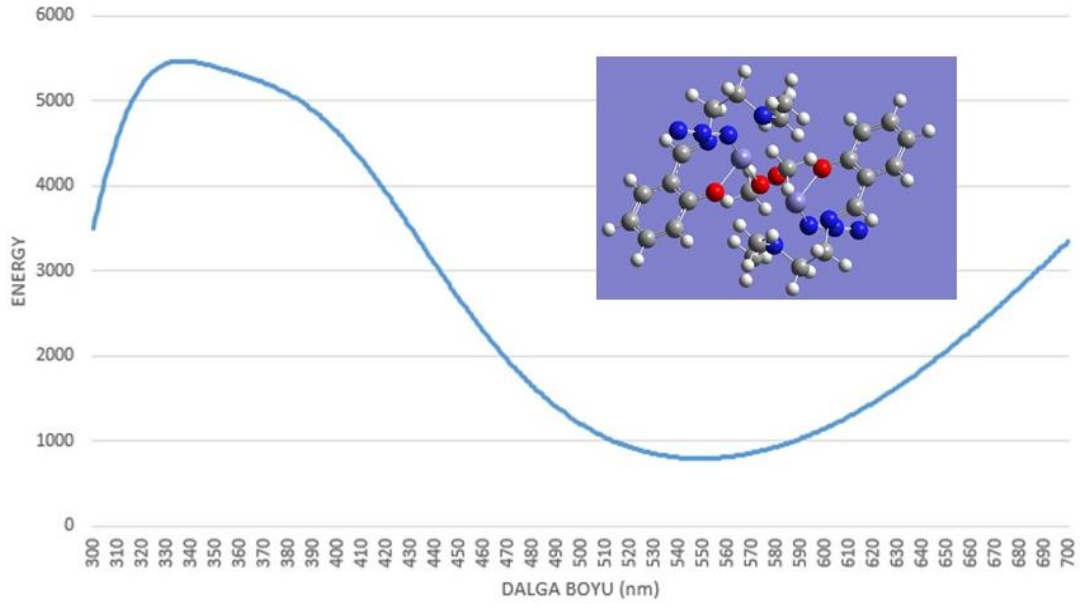
5. HESAPLAMALAR

5.1 Hesaplama Sonuçları

Bu tez çalışmasında sentezlenen Fe^{+3} kompleksin yaklaşık geometrisi oluşturuldu. Oluşturulan geometri Gaussian View 5 paket programında DFT metodu ve 6-31G temel baz setinde spin singlet seçilerek optimize edildi. Kompleksin optimize molekül yapısı ve optimizasyon enerjisi bulundu. Öncelikle kompleks için yapısal parametreler (bağ uzunluğu, bağ açıları) elde edilmiştir. Bağ açıları değiştirilerek yeniden optimize edilerek UV-VIS spectrumuna bakılmıştır. Bu farklı bağ açılarında oluşturulan UV-VIS Spektrumundan alınan frekans değerleri 300 nm ile 700 nm arasında Excel üzerinde grafik oluşturulmuştur. Gaussian View 5 Hesaplamaya alınan ilk 10 frekans, eV ve dalga boyu (nm) değerleri aşağıdaki gibidir;

Tablo 5.1 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=88 derece olan hesaplamanın seçilmiş değerleri

f	nm	eV
0.1464	912.55	1.3587
0.0181	753.69	1.6450
0.0002	736.39	1.6837
0.0038	736.27	1.6840
0.0090	663.14	1.8696
0.0024	652.49	1.9002
0.0013	609.54	2.0341
0.0041	513.60	2.4140
0.0030	488.54	2.5379
0.0015	480.88	2.5783



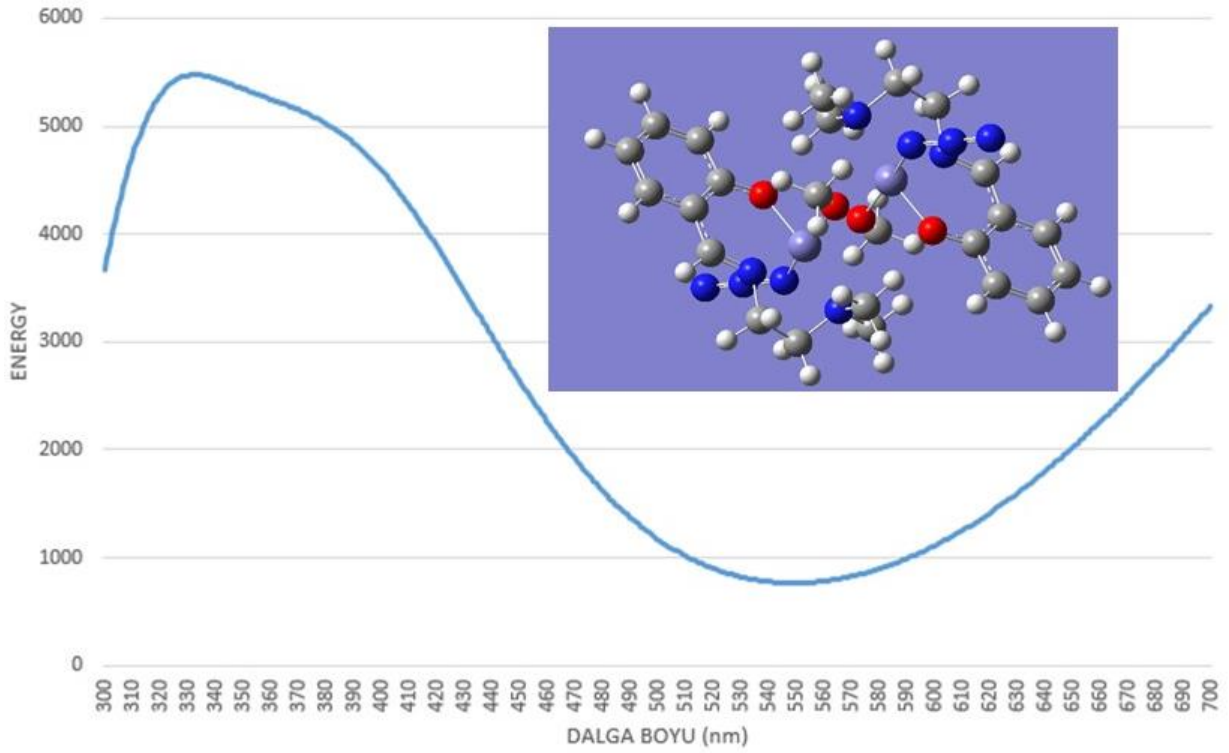
Şekil 5.1 UV-VIS ve 88 Derecede Hesaplanan Molekül

Tablo 5.2 UV-VIS Spektrumu Açığı Göre Yapılan Hesabın Özeti

# uv-vis 1		
File Name	BERRIN-4[563] 88 DERECE	
File Type	.log	
Calculation Type	SP	
Calculation Method	RB3LYP TD-FC	
Basis Set	6-31+G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(TD-HF/TD-KS)	-4311.40597310	a.u.
RMS Gradient Norm		a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.0026	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time:	2 days 1 hours 31 minutes 1.0 seconds.	

Tablo 5.3 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=90 derece olan hesaplamının seçilmiş değerleri

F	nm	eV
0.1487	909.38	1.3634
0.0163	752.25	1.6482
0.0038	734.38	1.6883
0.0082	660.13	1.8782
0.0024	649.31	1.9095
0.0003	649.19	1.9098
0.0013	609.18	2.0353
0.0041	512.24	2.4204
0.0020	487.81	2.5417
0.0017	480.21	2.5819



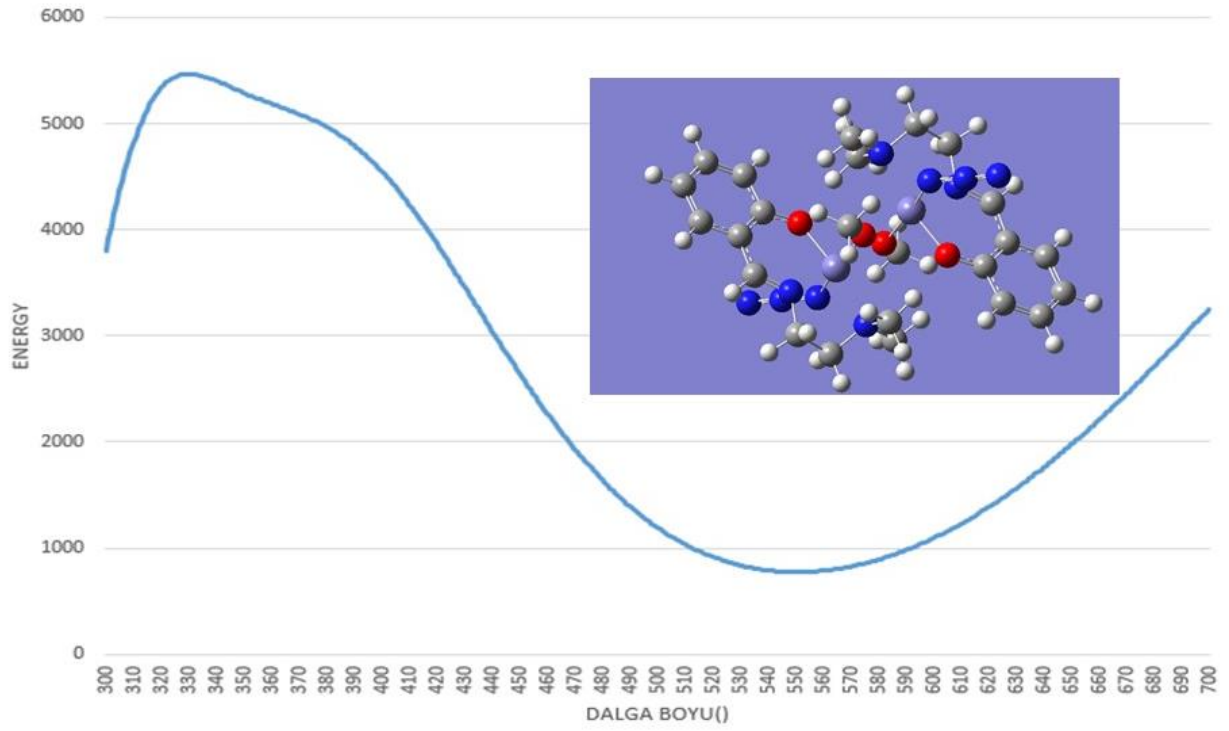
Şekil 5.2 UV-VIS ve 90 Derecede Hesaplanan Molekül

Tablo 5.4 UV-VIS Spektrumu Açığa Göre Yapılan Hesabın Özeti

# uv-vis 1		
File Name	BERRIN-4[563] 90 DERECEE	
File Type	.log	
Calculation Type	SP	
Calculation Method	RB3LYP TD-FC	
Basis Set	6-31+G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(TD-HF/TD-KS)	-4311.40858787	a.u.
RMS Gradient Norm		a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.0027	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time: 2 days 6 hours 17 minutes 2.0 seconds.		

Tablo 5.5 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=92 derece olan hesaplamaların seçilmiş değerleri

f	nm	eV
0.1494	910.10	1.3632
0.0147	750.84	1.6513
0.0039	732.45	1.6927
0.0073	657.60	1.8854
0.0029	646.39	1.9181
0.0014	609.41	2.0345
0.0044	511.15	2.4256
0.0014	486.96	2.5461
0.0021	479.91	2.5835
0.0045	460.14	2.9645



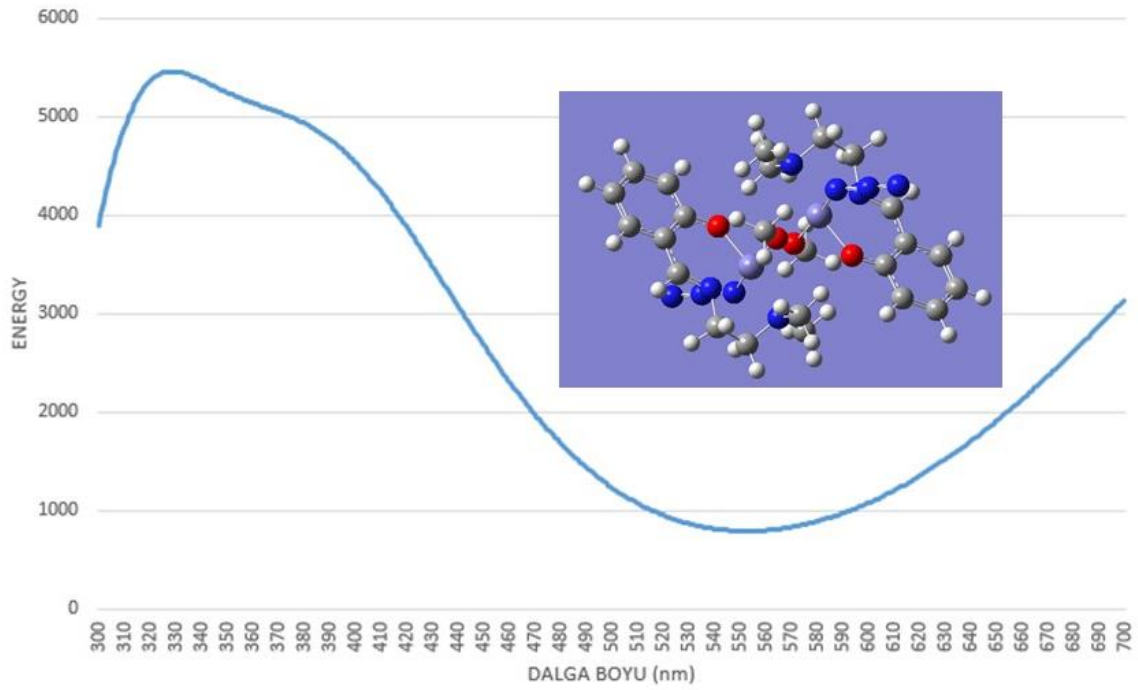
Şekil 5.3 UV-VIS ve 92 Derecede Hesaplanan Molekül

Tablo 5.6 UV-VIS Spektrumu Açığına Göre Yapılan Hesabın Özeti

# uv-vis 1		
File Name	BERRIN-4[563]	
File Type	.log	
Calculation Type	SP	
Calculation Method	RB3LYP TD-FC	
Basis Set	6-31+G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(TD-HF/TD-KS)	-4311.40982567	a.u.
RMS Gradient Norm		a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.0030	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time:	1 days 20 hours 49 minutes 18.0 seconds.	

Tablo 5.7 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=94 derece olan hesaplanan seçilmiş değerleri

f	nm	eV
0.1484	913.75	1.3569
0.0136	749.91	1.6533
0.0041	731.06	1.6959
0.0068	656.25	1.8893
0.0032	644.54	1.9236
0.0014	610.01	2.0325
0.0047	510.57	2.4284
0.0013	486.26	2.5497
0.0025	479.98	2.5831
0.0053	460.63	2.6916



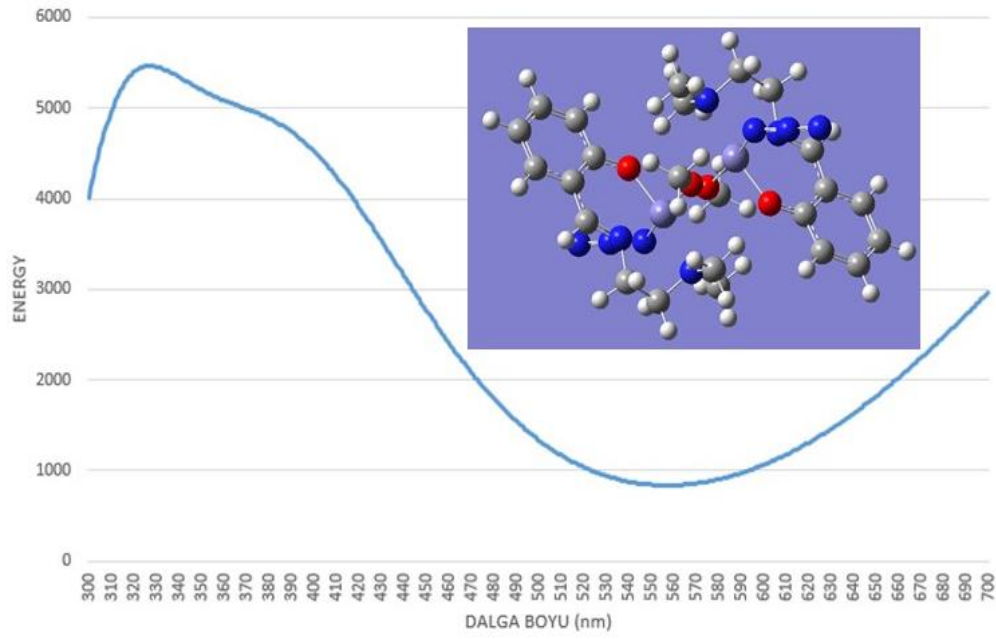
Şekil 5.4 UV-VIS ve 94 Derecede Hesaplanan Molekül

Tablo 5.8 UV-VIS Spektrumu Açığına Göre Yapılan Hesabın Özeti

# uv-vis 1		
File Name	BERRIN-4[563] 94 DERECE	
File Type	.log	
Calculation Type	SP	
Calculation Method	RB3LYP TD-FC	
Basis Set	6-31+G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(TD-HF/TD-KS)	-4311.40958304	a.u.
RMS Gradient Norm		a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.0028	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time: 1 days 20 hours 54 minutes 42.0 seconds.		

Tablo 5.9 DFT B3LYP 6-31G + baz seti, bağ açısı=96 derece olan hesaplamının seçilmiş değerleri

f	nm	eV
0.1457	921.05	1.3461
0.0049	749.30	1.6547
0.0079	749.00	1.6553
0.0044	729.69	1.6991
0.0063	655.50	1.8914
0.0034	643.01	1.9282
0.0015	611.05	2.0290
0.0053	510.20	2.4301
0.0015	485.51	2.5537
0.0031	480.33	2.5813

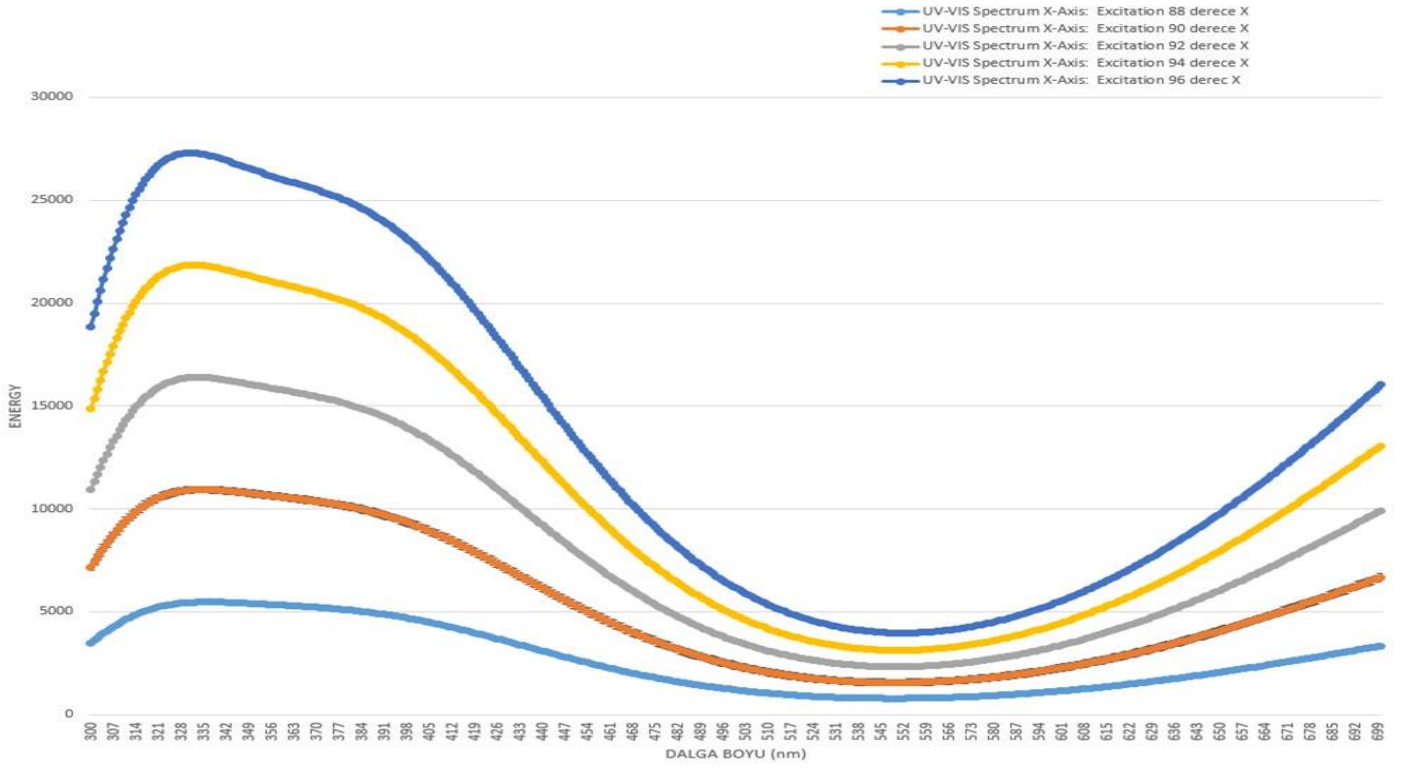


Şekil 5.5 UV-VIS ve 96 Derecede Hesaplanan Molekül

Tablo 5.10 UV-VIS Spektrumu Açığı Göre Yapılan Hesabın Özeti

# uv-vis 1		
File Name	BERRIN-4[563] 96 DERECE	
File Type	.log	
Calculation Type	SP	
Calculation Method	RB3LYP TD-FC	
Basis Set	6-31+G	
Charge	0	
Spin	Singlet	
E(TD-HF/TD-KS)	-4311.40810240	a.u.
RMS Gradient Norm		a.u.
Imaginary Freq		
Dipole Moment	0.0028	Debye
Point Group	C1	
Job cpu time:	2 days 0 hours 19 minutes 46.0 seconds.	

5.2. UV-VIS Spektrum Açılarının Hesaplanması ve Karşılaştırılması



Şekil 5.6 UV-VIS Spektrum Karşılaştırması

6. SONUÇ

Bu çalışmada amacımız son zamanlarda sentezlenen dinükleer Fe^{+3} kopmleksinde manyetik etkileşme türünü analiz etmektir. Bu molekülde Fe^{+3} iyonları oksijen içeren ligand köprüleri ile birbirlerine bağlanmışlardır. Manyetik etkileşme daha çok oksijenin 2p orbitalleri ile liganddan gelen hibrit orbitallerin Fe^{+3} 3d orbitallerinin örtüşmelerinden kaynaklanmaktadır. Buradan da anlaşılabileceği gibi bağ açısı değiştiğinde örtüşme miktarı da değişecek ve dolayısı ile de manyetik etkileşme türü ve miktarı da değişebilecektir. Manyetik açıdan bu hesapların nümerik analizi oldukça karmaşık olduğundan biz bu çalışmada bu mekanizmayı dolaylı olarak analiz etmeye çalıştık. Bu amaçla bağ açısına bağlı olarak UV-VIS spektrumunun ne şekilde değişeceğini Bölüm 2 de detaylı bir şekilde inceledik. Oradan da açıkça görüldüğü gibi bağ açıları değiştikçe UV-VIS spektrumunda belli değişimler gözlenmektedir. Bu da bizim beklediğimiz sonuçlarla uyum içerisinde olup bağ açısının değişiminin örtüşme oranlarını değiştireceği gerçeği ile aynı doğrultudadır.

Bölüm 4’de de ayrıntılı olarak gösterdiğimiz gibi özellikle köprü ligandlar ile birbirine bağlı metal merkezlerin manyetik özellikleri açı ile doğrudan ilişkilidir. Öyle ki sistemin ferro ve antiferromanyetik etkileşmesi olur ki bu açı ile doğrudan ilişkilidir. Her ne kadar bu çalışmada bu hesaplamalar yapılmadı ise de doğrudan sonucu etkileyeceği verilen literatür ile açıkça ortaya konulmuştur. Bilindiği gibi spektroskopik incelemeler yapı analizinin olmazsa olmazıdır. Öyle ki spektroskopik analiz ile tüm yapı açıkça ortaya çıkartılabilmektedir. Tüm bu spektroskopik detaylara girmek uzun süreli ve büyük kapsamlı bir araştırmanın konusu olacağından, bu tezde sadece UV-VIS değişimini açıya bağlı olarak inceledik. Bu da bize özellikle moleküller orbitallerin açı ile nasıl değişeceğini açıkça göstermiştir. Bu değişim bize dolaylı olarak da olsa manyetik özelliklerin de açı ile oldukça büyük bir değişime uğrayacağını göstermektedir. Açı ile manyetik özellik analizi oldukça karmaşıktır. Bunun temel nedeni de nümerik hesaplamalarda kullanılması gereken baz setlerinin reel sistemlere uygulanmasının bire bir örtüşmesinden kaynaklanır. Bu tür hesaplamalara getirilecek her düzeltme ayrı bir orijinal çalışma olacağından özellikle bağ seçimi ve dolaylı sonuçları ileriki çalışmalara bırakılmıştır.

7. REFERANSLAR

- [1] É. T. de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism: Fundamentals*, Springer, 2002
- [2] Carlin, R. L. (1986). *Magnetochemistry* (Berlin, Springer-Verlag)
- [3] Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism* (New York, VCH Publishers, Inc.).
- [4] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press (2010)
- [5] Naiya, Subrata, et al. "Structural and theoretical investigation on two dinuclear Fe (III) complexes of tridentate NNO-donor Schiff base ligands." *Polyhedron* 73 (2014): 139-145.
- [6] Chang, R., *Basic principles of spectroscopy*, (ed); McGraw Hill, New York, 1971.
- [7] Hollas, J. Michael. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2004.
- [8] Perkampus, Heinz-Helmut. *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013
- [9] <http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276/> (26 Ocak, 2019).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136: (3B): (1964) B864–B871.
- [11] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Physical Review*, 140:4A (1965) A1133–A1138.
- [12] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (5): (1927) 542–548.,
- [13] E. Fermi, Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo" *Rend. Accad. Naz. Lincei*, (1927) 6: 602–607.
- [14] H. A. Kramers, L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique, *Physica*, 1 (1934) 182.
- [15] P. W. Anderson, Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction, *Phys. Rev.* 79 (1950) 350
- [16] M.A. Ruderman and C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, *Phys. Rev.* 96 (1954) 99,
- [17] T. Kasuya, *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model*, *Prog. Theor. Phys.* 16 (1956) 45.
- [18] K. Yosida, *Magnetic properties of Cu-Mn alloys* *Phys. Rev.* 106 (1957) 893.
- [19] M. Getzla, *Fundamentals of magnetism*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2008
- [20] <http://gaussian.com/uvvisplot/> (28 Ocak 2019).
- [21] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37 (1988) 785.]
- [22] A. D. Becke, Density- functional thermochemistry, III. The role of exact exchange *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [23] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).
- [24] W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56, 2257 (1972).
- [25] P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Mol. Phys.* 27, 209 (1974).

