

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ BİLEŞİĞİNİN SPİN DURUM GEÇİŞLERİNİN SICAKLIĞA
BAĞLI DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ**

NAZLI KARAMAN

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KASIM 2015

Onay sayfası

Tezin Başlığı : $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Bileşiğinin Spin Durum Geçişlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimlerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan : Nazlı KARAMAN

Sınav Tarihi : 26/11/2015

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Fizik Ana Bilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ali BAYRİ**

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. M. Ali AKSAN

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ

Adıyaman Üniversitesi

Prof. Dr. Yüksel UFUKTEPE

Çukurova Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Ca₃Co₄O₉ Bileşiğinin Spin Durum Geçişlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimlerinin İncelenmesi” 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.

Nazlı KARAMAN

ÖZET
Doktora Tezi

Ca₃Co₄O₉ BİLEŞİĞİNİN SPİN DURUM GEÇİŞLERİNİN SICAKLIĞA BAĞLI
DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ

Nazlı Karaman

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

88+xi sayfa

2015

Danışman: Prof. Dr. Ali Bayri

Bu çalışmada yüksek sıcaklık bölgesinde (>700 K), Ca₃Co₄O₉ bileşiğindeki Co iyonlarının spin durum geçişleri teorik olarak incelenmiştir. Deneysel veriler bileşikte 700-1000 K sıcaklık aralığında bir manyetik anomali olduğunu göstermiştir. Bu anomalinin, bileşikte bulunan Co²⁺, Co³⁺ ve Co⁴⁺ iyonlarının spin durum geçişlerinden ve uzun erişimli manyetik etkileşimlerden kaynaklanabileceği rapor edilmiştir.

Deneysel verilerde gözlenen anomalinin nedenini anlamak için bu çalışmada, Co iyonlarının; simetri özellikleri, serbest iyon enerjileri ve oktahedral bir alandaki kristal alan yarıma enerjileri incelenmiştir. Anomali bölgesinde, hangi Co iyonunun daha önce düşük spin (LS) konfigürasyonundan yüksek spin (HS) konfigürasyonuna geçeceğini belirleyebilmek için; iyonların simetri özellikleri ve oksidasyon basamaklarına göre kristal alan yarıma enerjileri teorik olarak modellenmiştir.

Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki; serbest Co iyonlarının enerji terimlerine göre, Co⁴⁺ iyonu, (⁶S terimi), minimum enerjiye sahiptir. Ayrıca oktahedral bir alandaki Co iyonlarının, LS ve HS düzenlemelerinin taban durum enerjilerine göre; Co⁴⁺ iyonunun bir HS-LS geçişi; daha az bir enerji gerektirmektedir. Simetri özelliklerine göre; Co³⁺ iyonu için LS-HS geçişi bir ¹A_{1g} → ⁵T_{2g} geçişine karşılık gelirken; Co⁴⁺ iyonu için LS-HS geçişi; ²T_{2g} → ⁶A_{1g} geçişine karşılık gelmektedir. Simetri açısından bakıldığında, küresel simetrik durum daha çok tercih edileceğinden, Co⁴⁺ ün HS konfigürasyonuna daha önce sahip olacağı tahmin edilebilir. Diğer taraftan, oksidasyon basamaklarına göre kristal alan yarıma enerjisi için; LS Co⁴⁺ iyonlarının, HS konfigürasyonuna geçmesi, LS Co³⁺ iyonlarına göre daha fazla enerji gerektirir. Yani 10 Dq (Δ) bazında; Co⁴⁺ ün HS duruma geçişi Co³⁺ iyonuna göre daha büyük bir enerji gerektireceğinden Co³⁺ iyonu daha düşük bir enerji ile HS konfigürasyonuna sahip olacağı tahmin edilmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Spin crossover, ligand alan teorisi, kobalt iyonları, Ca₃Co₄O₉ kompleksi

ABSTRACT
Ph.D. Thesis

EXAMINATION OF TEMPERATURE DEPENDENT SPIN STATE
TRANSITIONS OF $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ COMPOUND

Nazlı Karaman

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

88+xi pages

2015

Supervisor: Prof. Dr. Ali Bayri

In this study, spin state transitions of Co ions in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compound at high temperature region have been theoretically studied. Experimental data show that this compound has a magnetic anomaly in the interval of 700-1000 K. It is believed that this anomaly is due to spin state transitions of Co^{2+} , Co^{3+} and Co^{4+} ions which may cause a long-range spin-spin interaction.

In order to explain this anomaly, a detail in study is carried out for Co ions: for example symmetry properties, free ion energies and crystal field splitting energies (10 Dq) in an octahedral field. In order to determine which Co ion promote from low spin (LS) configuration to high spin (HS) configuration earlier than other in anomaly region, ions symmetry properties and crystal field splitting energies according to oxidation states have been modeled theoretically.

The results show that, according to free ion energy terms of Co ions, Co^{4+} ion, (^6S), has minimum energy. In addition, according to ground state energies of the LS and HS configurations of Co ions in an octahedral field, a HS-LS transition of Co^{4+} ions are required less energy. According to the symmetry properties, a LS-HS transition brings $^1A_{1g} \rightarrow ^5T_{2g}$ for Co^{3+} ion and $^2T_{2g} \rightarrow ^6A_{1g}$ for Co^{4+} ion. By the symmetry it is predictable that Co^{4+} ion promote to HS configuration earlier because spherical symmetrical case more preferably. On the other hand according to the oxidation state for the crystal field splitting energy, LS Co^{4+} ions require more energy than LS Co^{3+} ions to promote HS configuration. Namely in terms of 10 Dq, to transition to HS configuration for Co^{4+} ions need more energy compared with Co^{3+} ions. All of the studies indicated that in this compound Co^{3+} ions promote to HS state earlier than Co^{4+} ions which need an experimental clarification.

KEYWORDS: Spin crossover, ligand field theory, cobalt ions, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ complex

TEŞEKKÜR

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

Doktora eğitimim ve çalışmalarım süresince, her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen Adıyaman Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Doç. Dr. Salim ÇERÇİ, Doç. Dr. Deniz SUNAR ÇERÇİ, Doç. Dr. Eda SONBAŞ, Doç. Dr. Özlem AYTEKİN, Yrd. Doç. Dr. Bayram TALİ' ye;

Tüm çalışmalarım boyunca manevi desteğini hep hissettiğim, olumlu ve yapıcı öneriyle hep yanımda olan Adıyaman Üniversitesi Fizik Bölümünden arkadaşım Arş. Grv. Özge ERKEN' e ve Teknoloji Fakültesi öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Ali Osman AYAŞ' a;

Ayrıca tüm hayatım boyunca hep yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan canım babam Mustafa GÖRÜCÜ ve annem Necla GÖRÜCÜ' ye; tüm çalışmalarım süresince beni anlayışla ve sabırla bekleyen, sevgilerini hep hissettiğim sevgili eşim Seyda KARAMAN ve canım kızlarım Doğa ve Duru' ya;

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kaynak Özetleri.....	3
1.1.1. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin manyetik davranışı.....	3
1.1.2. Spin crossover demir bileşikleri.....	6
1.1.3. Spin crossover kobalt bileşikleri.....	10
2. KURAMSAL TEMELLER.....	20
2.1. Tek elektronlu sistemin hamiltonyeni.....	20
2.2. Çok elektronlu sistemin hamiltonyeni.....	27
2.2.1. Coulomb hamiltonyeninin matris elemanlarının belirlenmesi.....	29
2.2.2. Çok elektronlu sistemlerde atomik terimlerin belirlenmesi.....	34
2.3. Moleküler Simetri.....	39
2.3.1. Simetri kavramı.....	40
2.3.2. Nokta Grupları.....	40
2.3.3. Matematiksel grup ve çarpım tabloları.....	42
2.3.4. İndirgenebilir gösterimler.....	44
2.3.5. İndirgenebilir gösterimlerin indirgenmesi.....	46
2.3.6. Karakter tabloları.....	50
2.4. Kristal Alan ve Ligand Alan Teorileri.....	52
2.4.1. Ligand alanda enerji seviyelerinin yarılması (kristal alan yarılması).....	52
2.4.2. Yüksek spin ve düşük spin durumları.....	55
2.5. Spin Crossover.....	55
2.5.1. SCO pertürbasyon yöntemleri.....	56
2.5.2. SCO uygulama alanları.....	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	58
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	60
4.1. Co İyonlarının Terim Enerjilerinin Belirlenmesi.....	60
4.2. Co İyonlarının Simetri Özelliklerinin Belirlenmesi.....	65

4.3.	Co İyonlarının Kristal Alan Yarıлма Enerjilerinin Belirlenmesi.....	68
4.4.	Teorik Modelleme.....	71
4.4.1.	Simetrik modelleme.....	71
4.4.2.	Oksidasyon basamağına göre modelleme.....	72
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	76
6.	KAYNAKLAR.....	78
	EKLER.....	82
	ÖZGEÇMİŞ.....	88

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin kristal yapısı	1
Şekil 1.2	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sisteminin $\chi - T$ eğrisi.....	2
Şekil 1.3	Tek kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin 400 K altındaki (a) duygunluk χ ve (b) duygunluğun tersi χ^{-1} grafikleri.....	3
Şekil 1.4	Tek kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin 360 ve 400 K aralığındaki (a) duygunluk χ ve (b) duygunluğun tersi χ^{-1} grafikleri.....	4
Şekil 1.5	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ince filminin sıcaklığa bağlı manyetizasyon değişimi.....	5
Şekil 1.6	Poli kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ' un sıcaklığa bağlı duygunluk değişimi.....	5
Şekil 1.7	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin (koyu yuvarlakla verilen) 300-600 K aralığındaki sıcaklığa bağlı manyetik duygunluğun tersi grafiği....	6
Şekil 1.8	Fe(II) bileşiklerinin, optik soğurma spektrumundan elde edilen termal LS-HS geçiş eğrisi; HS durumları kesrinin γ_{HS} sıcaklığa bağlılığı.....	7
Şekil 1.9	$[\text{Fe(II)}(\text{isoxazole})_6](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin ısıtma ve soğutma süreçlerinde HS kesirleri, γ_{HS} ' nin sıcaklığa bağlılığı.....	7
Şekil 1.10	Mononükleer demir(II) kompleksinin manyetik histerisiz döngüsü.	8
Şekil 1.11	Sıcaklıkla değişen manyetik moment değerleri (a) HS spin crossover (b) HS-IS spincrossover.....	9
Şekil 1.12	$[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin manyetik davranışı...	11
Şekil 1.13	$[\text{Co}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi.....	12
Şekil 1.14	$[\text{Co}(\text{OH} - \text{terpy})_2]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{OH} - \text{terpy})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $[\text{Co}(\text{OH} - \text{terpy})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrileri.....	13
Şekil 1.15	$[\text{Co}(\text{OH} - \text{terpy})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksindeki polimof 1 (dolu daireler) ve polimorf 2 (boş daireler) ' nin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrileri.....	13
Şekil 1.16	$[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot \text{MeOH}$ ve $[\text{Co}(\text{pyterpy})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi.....	14
Şekil 1.17	$[\text{Co}(\text{C5C12C10} - \text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi	15
Şekil 1.18	$[\text{Co}(\text{C16} - \text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ ve $[\text{Co}(\text{C16} - \text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi	16
Şekil 1.19	$[\text{Co}(\text{C14} - \text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi.....	16
Şekil 1.20	$[\text{Co}(\text{C14} - \text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi.....	17
Şekil 1.21	$[\text{Co}(\text{C12} - \text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ kompleksinin	

	sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi.....	18
Şekil 1.22	$[Co(C12 - terpy)_2](BF_4)_2$ bileşiğinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi.....	19
Şekil 2.1	Orbitallerin Polar Gösterimleri.....	24
Şekil 2.2	Hidrojen atomundaki farklı kuantum durumları için (a) çekirdekten uzaklığa bağlı olarak değişen elektron dalga fonksiyonunun radyal kısmı. (b) olasılık yoğunluk dağılımlarının eğrileri.....	26
Şekil 2.3	Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema.....	43
Şekil 2.4	NH ₃ molekülünün simetri işlemleri ve baz fonksiyonlarının gösterimi.....	45
Şekil 2.5	Benzerlik dönüşümü kullanarak oluşturulmuş yeni baz fonksiyonları.....	48
Şekil 2.6	Oktahedral alanda kristal alan yarılması enerji diyagramı gösterimi.....	53
Şekil 2.7	d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 elektronlarının yüksek ve düşük spin durumları.....	56
Şekil 3.1	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu.....	58
Şekil 4.1	Co ²⁺ iyonunun elektronik düzenlenmesi	60
Şekil 4.2	Co ³⁺ iyonunun elektronik düzenlenmesi.....	60
Şekil 4.3	Co ⁴⁺ iyonunun elektronik düzenlenmesi.....	61
Şekil 4.4	Ca ₃ Co ₄ O ₉ kompleksinin kristal yapısı.....	65
Şekil 4.5	Co iyonlarının LS, IS ve HS düzenlemeleri ve bu düzenlemelerin simetri terimleri.....	68
Şekil 4.6	(a) Co ³⁺ iyonu için LS-HS geçişi. (b) Co ⁴⁺ iyonu için LS-HS geçişi.....	71
Şekil 4.7	Co ²⁺ iyonunun oktahedral alandaki elektronik düzenlenmesi.....	72
Şekil 4.8	Co ²⁺ iyonunun $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ile ligandların düzenlenmesi.....	73
Şekil 4.9	Co ²⁺ iyonunun d_{xy} orbitalleri ile ligandların düzenlenmesi.....	73

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1	Fe(II) bileşiklerinin SCO geçiş sıcaklıkları, $T_{1/2}$ ve sıfır nokta enerji farkları, ΔE_0	7
Tablo 1.2	Bileşiğin 100 ve 4.2 K aralığında dış manyetik alan altında Mössbauer spektroskopisinden elde edilen ince yapı parametreleri (H_{ext} - dış manyetik alan, B_n -iç manyetik alan, δ - izomer kayması, ΔE_Q - kuardurpol yarılması.....	9
Tablo 1.3	Mononükleer Fe(II) SCO bileşiklerinin termodinamik nicelikleri...	10
Tablo 1.4	Trinükleer ve polinükleer Fe(II) SCO bileşiklerinin termodinamik nicelikleri.....	10
Tablo 2.1	$Y_l^m(\theta, \varphi)$ Normalize açısal dalga fonksiyonları.....	23
Tablo 2.2	d orbitallerinin lineer kombinasyonları ve reel fonksiyonları.....	23
Tablo 2.3	$R_{nl}(r)$, Normalize Radyal Dalga Fonksiyonları.....	25
Tablo 2.4	Bazı $c^k(lm; \hat{l}\hat{m})$ katsayıları.....	32
Tablo 2.5	Bazı $a^k(lm; \hat{l}\hat{m})$ katsayıları.....	33
Tablo 2.6	$3d^2$ konfigürasyonu için mümkün tüm durumlar.....	36
Tablo 2.7	$3d^2$ konfigürasyonun mikro durum sayıları.....	37
Tablo 2.8	d^n konfigürasyonlarının atomik terimleri.....	39
Tablo 2.9	d^n konfigürasyonlarının taban durumları elektronik düzenlenmeleri ve terim sembolleri.....	40
Tablo 2.10	Nokta Gruplarının Temel Elemanları.....	42
Tablo 2.11	C_{2v} nokta grubunun grup çarpım tablosu.....	44
Tablo 2.12	C_{3v} nokta grubu indirgenmiş gösterimleri.....	49
Tablo 2.13	O_h nokta grubunun karakter tablosu.....	50
Tablo 2.14	α_{ij} parametreleri ve temsil ettiği d orbitalleri.....	51
Tablo 4.1	Co iyonlarının minimum enerjili atomik terimleri.....	61
Tablo 4.2	Co iyonlarının taban durum enerjileri.....	63
Tablo 4.3	Farklı metotlarla hesaplanmış bazı F_2 , F_4 , A , B ve C parametreleri.....	64
Tablo 4.4	d^n iyonlarının LS ve HS düzenlemelerinin taban durum enerjileri...	64
Tablo 4.5	d^5 ve d^6 iyonlarının HS-LS düzenlemelerinin enerji farkları.....	65
Tablo 4.6	Simetri gruplarında doğrudan çarpım kuralları.....	67
Tablo 4.7	Bazı geçiş metal bileşiklerinin 10Dq değerleri.....	69
Tablo 4.8	Merkez iyonun yüküyle artan 10Dq değerleri.....	69
Tablo 4.9	Ligandlar için spektrokimyasal seriye uygun olarak artan 10 Dq değerleri.....	69
Tablo 4.10	Metal iyonları için spektrokimyasal seriye uygun olarak artan 10 Dq değerleri.....	70
Tablo 4.11	Co iyonlarının 10 Dq değerlerinin karşılaştırılması.....	70

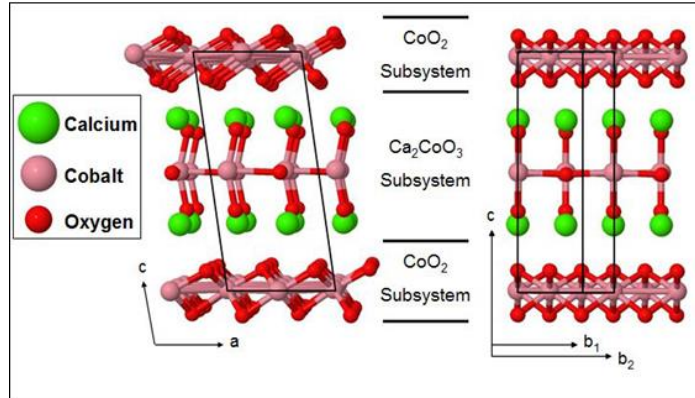
SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	Argon
Co	Kobalt
e	Elektronun yükü
Fe	Demir
h	Planck sabiti
HS	Yüksek spin
IS	Ara spin
K	Kelvin
KAYE	Kristal alan yarıлма enerjisi
LS	Düşük spin
M	Manyetizasyon
O _h	Oktahedral nokta grubu
PCPs	Gözenekli koordinasyon polimerleri
SCO	Spin crossover
T	Sıcaklık
Z	Atom numarası
Γ	Dönüşüm matrisi
μ	Manyetik moment
χ	Manyetik duygunluk
Δ _o	Oktahedral alanda kristal alan yarıлма enerjisi
a ₀	Bohr yarıçapı
γ _{HS}	Yüksek spin durumlarının fraksiyonu
μ _{eff}	Etkin manyetik moment
χ _m	Molar manyetik duygunluk
10 Dq	Oktahedral alanda kristal alan yarıлма enerjisi
1D	Bir boyutlu

1. GİRİŞ

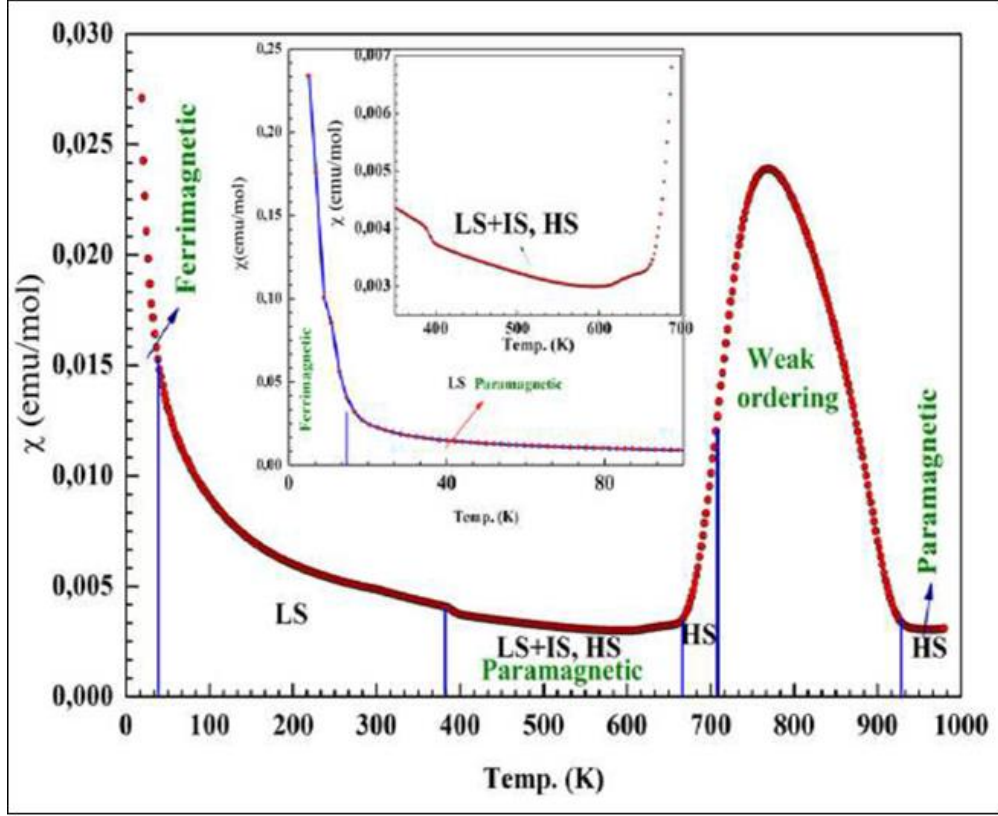
Bu çalışmada teorik olarak, termal ve kimyasal kararlılığı yüksek olan $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin yüksek sıcaklık bölgesindeki manyetik davranışı incelenmiştir. Deneysel veriler incelendiğinde 700-1000 K aralığında kompleksin manyetik duygunluk eğrisinde bir anomali olduğu açık olarak görülmektedir [1]. Bu anomaliye, kobalt (Co) iyonlarının spin durum geçişleri ile ortaya çıkan uzun erişimli manyetik etkileşmelerin neden olduğu rapor edilmiştir[1]. Yapı içerisinde Co iyonu üç farklı oksidasyon basamağında olduğu için, hangi Co iyonunun daha önce yüksek spin durumunu tercih edeceği net olarak ortaya konulmamıştır. Biz bu tezimizde hangi oksidasyon basamağındaki Co iyonunun, yüksek spin durumunu ilk olarak tercih edeceğini belirleyebilmek için; hangi parametrelerin bu spin geçişlerinde etkin olduğunu belirlemeye çalıştık. Bu nedenle Co iyonlarının; simetri özellikleri, serbest iyon enerjileri ve oktahedral bir alandaki kristal alan yarıma enerjileri (KAYE) detaylı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca anomali bölgesinde, hangi Co iyonunun daha önce düşük spin (LS) durumdan yüksek spin (HS) durumuna geçeceğini belirleyebilmek için; iyonların sırasıyla simetri özellikleri ve oksidasyon basamaklarına dayanan iki teorik modelleme yapılmıştır.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiği, termal ve kimyasal kararlılığından dolayı termoelektrik oksit malzeme olarak büyük ilgi görmektedir [1]. Özellikle fabrikalar ve otomobillerde egzoz olarak atılan ısı enerjisinin, elektrik enerjisine dönüştürülmesinde yaygın kullanım alanına sahiptir [2-4]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksi, Şekil 1.1' den de görüleceği üzere iki alt sistemden oluşur ve CoO_2 alt sistemi; bileşiğin manyetik ve elektriksel davranışlarından sorumludur [5].



Şekil 1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin kristal yapısı [5]

Düşük sıcaklık bölgesinde (<400 K) sistemin, sırasıyla 380 K, 27 K ve 19 K' de üç farklı manyetik geçiş gösterdiği rapor edilmiştir [6-8]. Yüksek sıcaklık bölgesindeki manyetik duyguluk (χ) – sıcaklık (T) eğrisi ise Şekil 1.2' deki gibidir.



Şekil 1.2 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sisteminin $\chi - T$ eğrisi[1]

Şekil 1.2' den görüleceği üzere, sistemde 680-920 K aralığında bir manyetik anomali olduğu görülmektedir. Bu anomalinin, sistemdeki Co iyonlarının spin durumlarından kaynaklandığını belirtmiştik. Co iyonu; bir 3d iyonu yani birinci sıra geçiş metalleridir ve atom numarası (Z), 27' dir. Elektron konfigürasyonu $[\text{Ar}]3d^74s^2$ şeklindedir. Bileşiklerinde çoğunlukla +2 ve +3 değerliklerinde bulunabildiği gibi, nadiren +4, +1 ve -1 değerlikli bileşikler de mevcuttur. Komplekslerinde kobaltın koordinasyon sayısı dört veya altı olabilir. Kobaltla kompleks yapan en önemli moleküller (ligand); NH_3 , NO_2^- , CN^- , X^- ve birçok organik moleküllerdir [9]. Ayrıca kobalt; demir ve nikel gibi ferromanyetiktir.

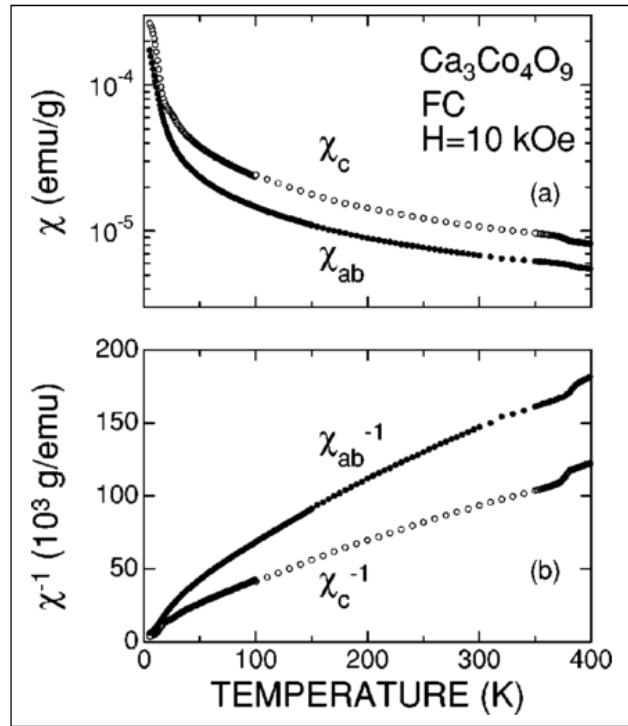
Ligand alan teorisine göre geçiş metal komplekslerinin d orbitallerinde, bir düşük spin elektron konfigürasyonundan yüksek spin elektron konfigürasyonuna (yada tam tersi) geçişe *spin crossover* (SCO) denir. Bu spin durumundaki değişim; sıcaklık, basınç, ışıma yada manyetik alan gibi dış etkilerle indüklenebilir. Böyle dış

etkilerle spin durumunda elde edilen değişim, moleküler manyetik malzemelerin en önemli özelliklerinden biridir ve bu özelliklerinden dolayı teknolojideki uygulama alanları oldukça geniştir [10]. Mössbauer spektroskopisine uygunluğundan dolayı, literatürde çok fazla SCO demir(II) ve demir(III) kompleksleri mevcuttur [12-17]. Buna karşı, SCO davranışı gösteren kobalt komplekslerinin örnekleri sınırlı sayıdadır[19].

1.1 Kaynak Özetleri

1.1.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin manyetik davranışı

(Sugiyama vd. 2003), 0-400 K aralığında tek kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin manyetik davranışını incelemişler ve sırasıyla 380 K, 27 K ve 19 K’ de üç farklı manyetik geçiş gösterdiğini belirtmişlerdir [7]. Şekil 1.3’ te tek kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi görölmektedir.

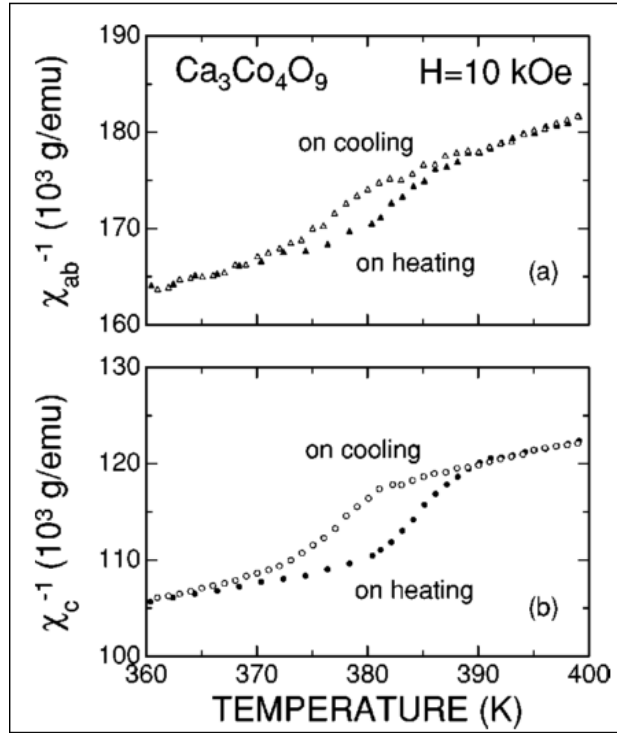


Şekil 1.3 Tek kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin 400 K altındaki (a) duygunluk χ ve (b) duygunluğun tersi χ^{-1} grafikleri [7]

Şekil 1.3’ ten de göröleceği üzere manyetik duygunluğun tersi, χ^{-1} , sıcaklığın düşmesiyle monoton bir şekilde azalmaktadır. 400 K’ den aşığı doğru gidildikçe, yaklaşık 380 K civarında, χ^{-1} ’ in doğrusala yakın bir düşüşü olduğunu belirten (Sugiyama vd. 2003), bu sıcaklık aralığındaki değişimi daha detaylı incelemişlerdir ve Şekil 1.4’ te χ^{-1} ’in hem ısıtma hemde soğutmadan elde edilen eğrisi

görülmektedir. 360 ve 400 K sıcaklıkları aralığında yapılan bu araştırmada yaklaşık 25 K genişliğinde bir termal histerisiz olduğu rapor edilmiştir.

(Moubah vd. 2008), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ince filmlerinin 0-400 K aralığındaki sıcaklığa bağlı manyetizasyon (M) değerlerini incelemiştir (Şekil 1.5) [6]. Elde edilen sonuçlar, tek ve poli kristal için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

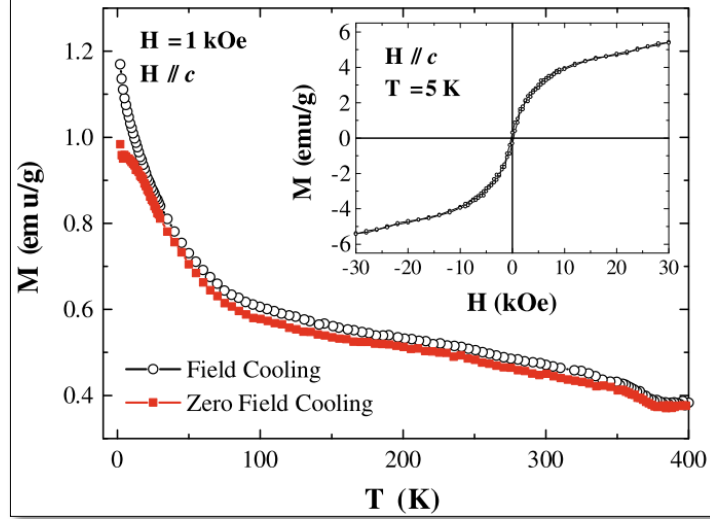


Şekil 1.4 Tek kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin 360 ve 400 K aralığındaki (a) duyunluk χ ve (b) duyunluğun tersi χ^{-1} grafikleri [7]

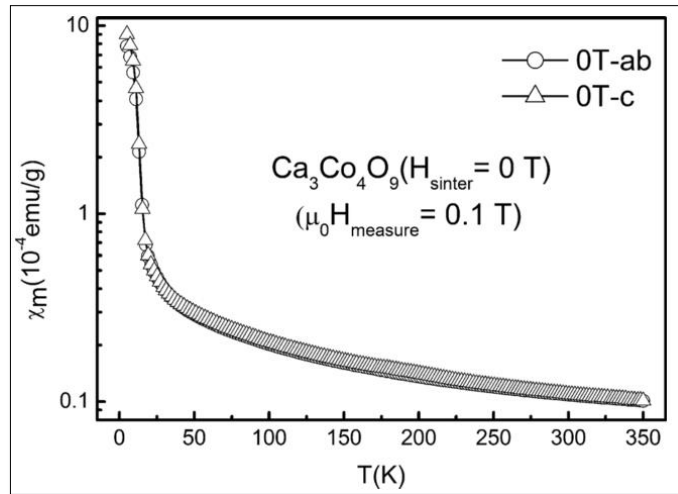
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ince filmlerinin, 19 ve 370 K de bir manyetik geçiş gösterdiğini belirten (Moubah vd. 2008), bu sonucun tek ve poli kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşikleriyle uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Ancak tek kristal örneklerinde gözlemlenen 27 K' deki manyetik geçişin, ince film $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinde görülmediğini ve bunun nedeninin ise yapısal bozukluklardan ve manyetik sinyaldeki küçük değişimlerden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir [6].

(Huang vd. 2011), poli kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin manyetik davranışlarını, 0,1 T manyetik alan altında 5-350 K sıcaklık aralığında incelemiştir [8]. Uygulanan manyetik alan, poli kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ örneklerinin ab düzlemine sırasıyla paralel ve dik olarak uygulanmış ve belirtilen sıcaklık aralığında örneğin sıcaklığa bağlı χ_{ab} ve χ_c davranışları belirlenmiştir. Şekil 1.6' dan görüleceği üzere, 25 K' e kadar sıcaklığın düşmesiyle duyunluk yavaşça artmakta, ancak bu sıcaklıktan sonra

duygunlukta gözle görülür büyük bir artış gerçekleşmektedir. Bu geçişlerin ferrimanyetik geçişlerden kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Aynı sıcaklık aralığında, χ_c değerlerinin χ_{ab} değerlerinden biraz fazla olduğu görülmektedir. Ancak oda sıcaklığında her iki χ_{ab} ve χ_c değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

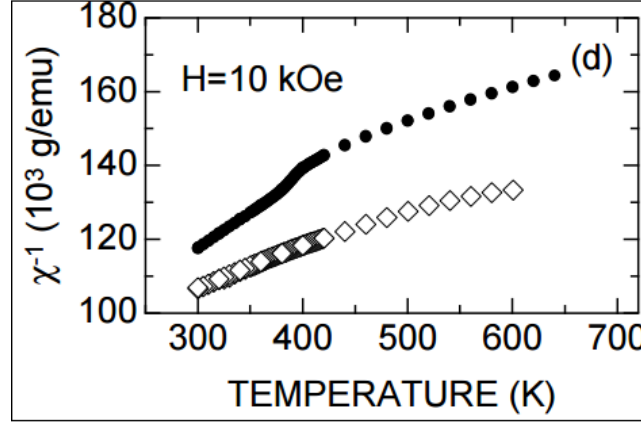


Şekil 1.5 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ince filminin sıcaklığa bağlı manyetizasyon değişimi [6]



Şekil 1.6 Poli kristal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ' un sıcaklığa bağlı duygunluk değişimi [8]

(Sugiyama vd. 2008), 300-600 K aralığında $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin, Co iyonlarının spin durumlarının değişiminden kaynaklanan bir manyetik geçiş gösterdiğini tespit etmişlerdir [11]. (Sugiyama vd. 2008) bu çalışmalarında, Şekil 1.7' te verilen $\chi^{-1} - T$ eğrisinden de görüleceği üzere, 380 K civarında bir manyetik geçiş olduğunu ve bu geçişin kompleksteki Co^{3+} ve Co^{4+} iyonlarının düşük sıcaklık LS yada LS+IS (ara spin) durumdan, yüksek sıcaklık LS+IS, IS, IS+HS yada HS duruma geçişlerinden kaynaklandığını rapor etmişlerdir.



Şekil 1.7 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin (koyu yuvarlakla verilen) 300-600 K aralığındaki sıcaklığa bağlı manyetik duygunluğun tersi grafiği [11]

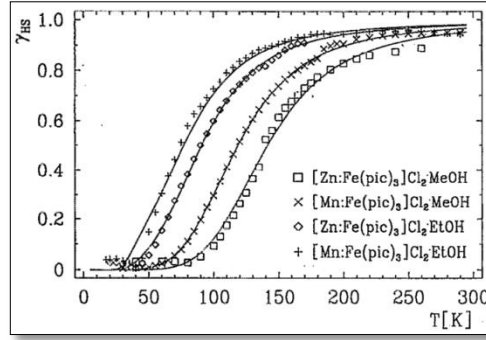
(Altın vd. 2014), $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin 0-1000 K aralığında manyetik davranışını incelemiş ve Şekil 1.2' den görüleceği üzere, sistemde 680-920 K aralığında bir manyetik anomali olduğunu rapor etmişlerdir [1]. Bu anomalinin, sistemdeki Co iyonlarının spin geçişlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

1.1.2 Spin crossover davranışı gösteren demir bileşikler

(Vef vd. 1994); Fe(II) SCO bileşiklerinin, 5-170 K sıcaklık aralığında yüksek spin ($^5T_2$) durumundan düşük spin ($^1A_1$) durumuna sistem içi geçiş oranlarını araştırmışlardır [12]. Optik soğurma spektrumundan elde ettikleri termal LS-HS geçiş eğrisi Şekil 1.8' deki gibidir. Ayrıca geçiş sıcaklıkları, $T_{1/2}$ ve sıfır nokta enerji farkları, ΔE_0 Tablo 1.1' de verilmiştir.

(Kusz vd. 2004); karışık tek kristal $[\text{Fe}_{0.46}\text{Zn}_{0.54}(\text{ptz})_6] - (\text{BF}_4)_2$ ($\text{ptz} = \text{propiltetrazole}$) bileşiğinin termal SCO geçişi sonucu oluşan örgü bozukluklarını incelemişlerdir [13]. Kristal hacmi ve kristaldeki deformasyonların, termal HS kesri, γ_{HS} ile orantılı olduğunu belirtmektedirler.

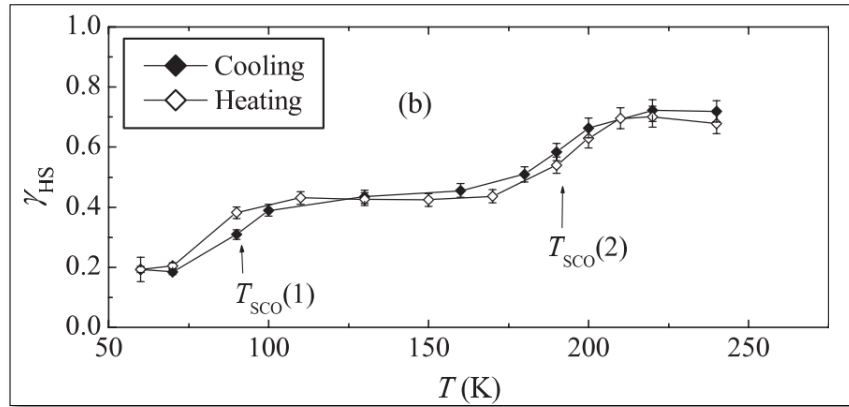
(Bhattacharjee vd. 2007), mononükleer $[\text{Fe(II)}(\text{isoxazole})_6](\text{BF}_4)_2$ bileşiğinin Mössbauer spektroskopisini incelemişler ve Fe(II)' lerin termal SCO' larını göstermişlerdir [14]. 240-60 K sıcaklık aralığında ısıtma ve soğutma süreçlerinde HS kesirlerinin sıcaklığa bağımlılığı Şekil 1.9' daki gibidir. (Bhattacharjee vd. 2007); bileşiğin, sıcaklığa bağlı olarak $T_{SCO}(1) = 92$ K ve $T_{SCO}(2) = 191$ K' de olmak üzere iki basamaklı (*two-step*) SCO gösterdiğini rapor etmişlerdir [14].



Şekil 1.8 Fe(II) bileşiklerinin, optik soğurma spektrumundan elde edilen termal LS-HS geçiş eğrisi; HS durumları kesrinin χ_{HS} sıcaklığa bağlılığı [12]

Tablo 1.1 Fe(II) bileşiklerinin SCO geçiş sıcaklıkları, $T_{1/2}$ ve sıfır nokta enerji farkları, ΔE_0 (pic=picolylamine) [12]

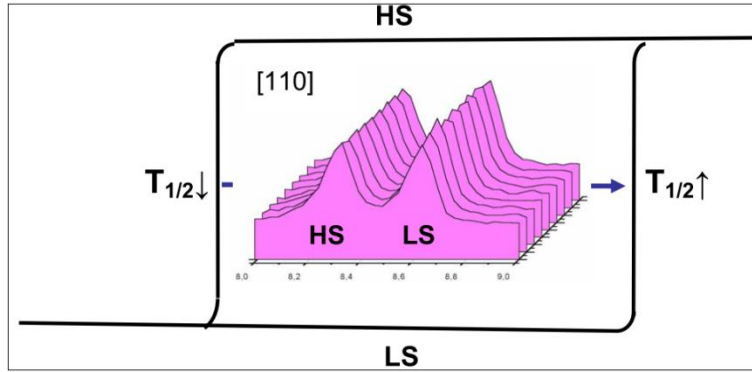
Compound	$T_{1/2}$ (K)	ΔE_0 (cm ⁻¹)
[Mn:Fe(pic) ₃]Cl ₂ ·EtOH	74.3	78.7
[Zn:Fe(pic) ₃]Cl ₂ ·EtOH	97.0	113.2
[Mn:Fe(pic) ₃]Cl ₂ ·MeOH	116.7	204.5
[Zn:Fe(pic) ₃]Cl ₂ ·MeOH	137.5	268.4



Şekil 1.9 $[Fe(II)(isoxazole)_6](BF_4)_2$ bileşiğinin ısıtma ve soğutma süreçlerinde HS kesirleri, χ_{HS} 'nin sıcaklığa bağlılığı [14]

(Guionneau vd. 2007); termal spin crossover gösteren (*cis*-Bis(thiocyanato)bis[*N*-(2'-pyridylmethylene)-4-(phenylethynyl)anilino] demir(II) bileşiğinin, sıcaklık değişimine bağlı olarak toz ve tek kristal X ışını kırınımını incelemiştir [15]. Bileşiğin toz yada tek kristal olmasına bağlı olarak SCO özelliklerinin önemli farklılıklar gösterdiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca mononükleer

demir(II) bileşiğinin büyük bir manyetik histerisiz gösterdiğini ortaya koymuşlardır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Mononükleer demir(II) kompleksinin manyetik histerisiz döngüsü [15]

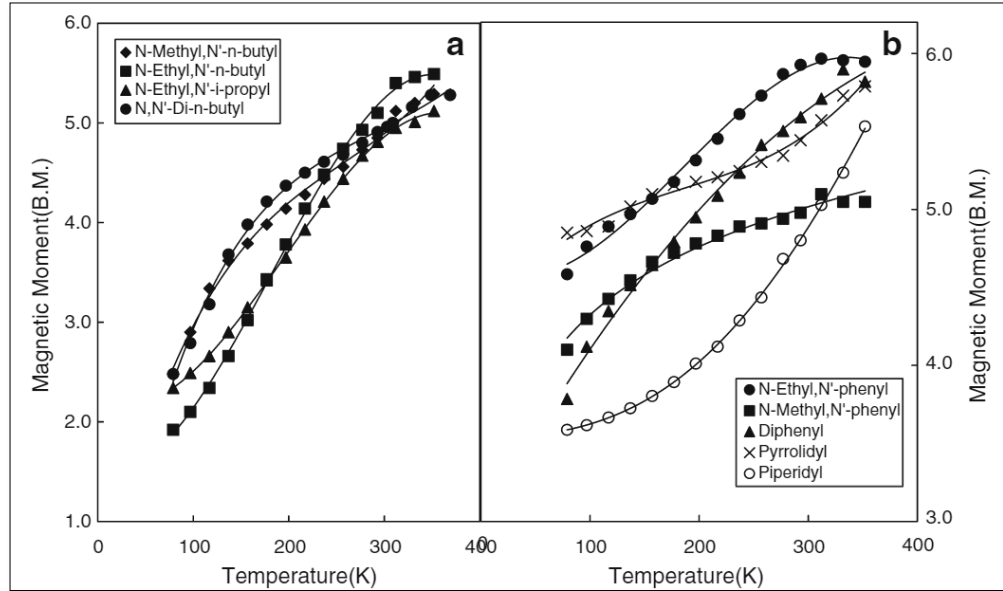
(Bhattacharjee vd. 2007); ferrimanyetik meteryal olan $\{N(n - C_5H_{11})_4[Mn^{II}Fe^{III}(C_2O_4)_3]\}$ bileşiğinin Mössbauer spektroskopisini, 100- 4.2 K sıcaklık aralığında ve farklı dış manyetik alanlar altında incelemişlerdir [16]. Elde edilen sonuçlara göre (Tablo 1.2), örgüde düşük sıcaklıklarda iki ayrı Fe(III) spin yerleşimi bulunduğu ve tabakalar arası ferromanyetik etkileşim olduğu rapor edilmiştir. İki farklı Fe(III) spin yerleşiminin, 3 T' nin üzerinde uygulanan manyetik alanlarda birbiriyle etkileştiklerini rapor eden (Bhattacharjee vd. 2007); bileşiğin bu özelliğinin manyetik ve kalorimetrik çalışmalarda kullanılabileceğini önermişlerdir.

(Garg vd. 2008); tris (N,N'-dialkyldithiocarbamato) demir(III) komplekslerinin değişken alkil gruplarıyla yaptıkları bileşiklerinin farklı sıcaklıklardaki manyetik moment, μ değerlerini ve Mössbauer spektroskopisini incelemişlerdir [17]. Oktahedral d^5 komplekslerin manyetik momentlerinin, ligand alan kuvvetine ve metal-ligand bağ uzunluğuna bağlı olduğunu belirten (Garg vd. 2008); komplekste ara spin (IS) durumlarının bulunduğunu da rapor etmişlerdir (Şekil 1.11). (Garg vd. 2008); oda sıcaklığında manyetik moment değerlerine göre tüm bileşikleri üç ana gruba ayırmışlardır: $\mu_{eff} > 4.5$ BM olan HS kompleksleri, μ_{eff} değerleri 3.5 ve 4.6 B.M arasında bulunan IS kompleksleri ve $\mu_{eff} < 3.5$ B.M olan LS kompleksleri.

(Berezovskii ve Lavrenova, 2010); mononükleer, trinükleer ve polinükleer demir(II) ve demir(III) bileşiklerinin manyetik ve termodinamik özelliklerini incelemişlerdir [18]. SCO' nun doğasını anlamak için, bileşiğin yapısı ile geçiş sıcaklığı arasındaki ilişkinin yanında manyetik ve termodinamik özellikleri

Tablo 1.2 Bileşimin 100 ve 4.2 K aralığında dış manyetik alan altında Mössbauer spektroskopisinden elde edilen ince yapı parametreleri (H_{ext} -dış manyetik alan, B_n - iç manyetik alan, δ - izomer kayması, ΔE_Q - kuardurpol yarılmaları) [16]

Material	T (K)	H_{ext} (T)	Sites	δ (mm s ⁻¹)	ΔE_Q (mm s ⁻¹)	B_n (T)	Area (%)
{N(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₄ [Mn ^{II} Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃]} _∞	100	0	Fe ^{III} _A	0.47	0.47	—	82
			Fe ^{III} _B	0.56	0.49	—	18
	4.2	0	Fe ^{III} _A	0.46	0.30	50.0	75
			Fe ^{III} _B	0.47	0.22	51.5	25
	4.2	1	Fe ^{III} _A	0.46	0.30	50.5	65
			Fe ^{III} _B	0.46	0.30	49.5	35
	4.2	3	Fe ^{III} _A	0.48	0.28	50.5	32
			Fe ^{III} _B	0.46	0.28	48.2	68
	4.2	5	Fe ^{III} _A	0.45	0.20	50.8	36
			Fe ^{III} _B	0.46	0.26	48.1	64
{N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ [Mn ^{II} Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃]} _∞	78	0	Fe ^{III}	0.49	0.62	—	—
[18]	4.2	0	Fe ^{III}	0.50	—	50.2	—
{N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ [Fe ^{II} Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃]} _∞	4.2	0	Fe ^{III} _A	0.50	0.34	54.1	—
			Fe ^{III} _B	0.51	0.60	53.7	—
			Fe ^{III} _C	0.52	0.67	54.4	—
	4.2	5	Fe ^{III} _A	0.50	0.34	50.3	—
			Fe ^{III} _B	0.59	0.53	57.7	—
			Fe ^{III} _C	0.49	0.50	54.0	—
{N(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ [Ni ^{II} Fe ^{III} (C ₂ O ₄) ₃]} _∞	78	0	Fe ^{III}	0.49	0.68	—	—
[18]	4.2	0	Fe ^{III}	0.50	—	50.9	—



Şekil 1.11 Sıcaklıkla değişen manyetik moment değerleri (a) HS spin crossover (b) HS-IS spincrossover [17]

arasındaki ilişkilerinde çok önemli olduğunu vurgulayan (Berezovskii ve Lavrenova, 2010), polinükleer demir komplekslerinde SCO geçiş sıcaklığının, geçiş entalpi ve entropi değerlerinin azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca hem manyetik hemde termodinamik verilerin bileşiğin yapısına ve SCO parametrelerine kuvvetli bir şekilde bağlı olduklarını göstermişlerdir. (Berezovskii ve Lavrenova, 2010)'nın mononükleer, trinükleer ve polinükleer demir(II) bileşikleri için elde ettikleri SCO geçiş sıcaklığı T_{trs} , geçiş entalpi değişimi $\Delta_{trs}H$ ve geçiş entropi değişimi $\Delta_{trs}S$ değerleri Tablo 1.3 ve Tablo 1.4' de verilmiştir.

Tablo 1.3 Mononükleer Fe(II) SCO bileşiklerinin termodinamik nicelikleri [18]

No.	Compounds	T_{trs}/K	$\Delta_{trs}H/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_{trs}S/J\ K^{-1}/mol^{-1}$
1	[Fe(bt) ₂ (NCS) ₂]	180.9	9.55 ± 0.7	54.5 ± 4
2	[Fe(bt) ₂ (NCSe) ₂]	223	—	—
3	[Fe(bts) ₂ (NCS) ₂]	205	—	—
4	[Fe(btr) ₂ (NCS) ₂].H ₂ O	~ 140	10.2	76.4
5	[Fe(phy) ₂](BF ₄) ₂	282	24.2 ± 1	86 ± 5
6	[Fe(phy) ₂](ClO ₄) ₂	244.6	15.7 ± 1	64 ± 4
7	[Fe(bpy) ₂ (NCS) ₂]	212	10.1 ± 0.5	48 ± 4
8	[Fe(py) ₂ bpym(NCS) ₂] · 0.25py	115	6.5 ± 0.5	56 ± 4
9	[Fe(py) ₂ phen(NCS) ₂] · 0.5py	106	3.7 ± 0.5	37 ± 5

Tablo 1.4 Trinükleer ve polinükleer Fe(II) SCO bileşiklerinin termodinamik nicelikleri [18]

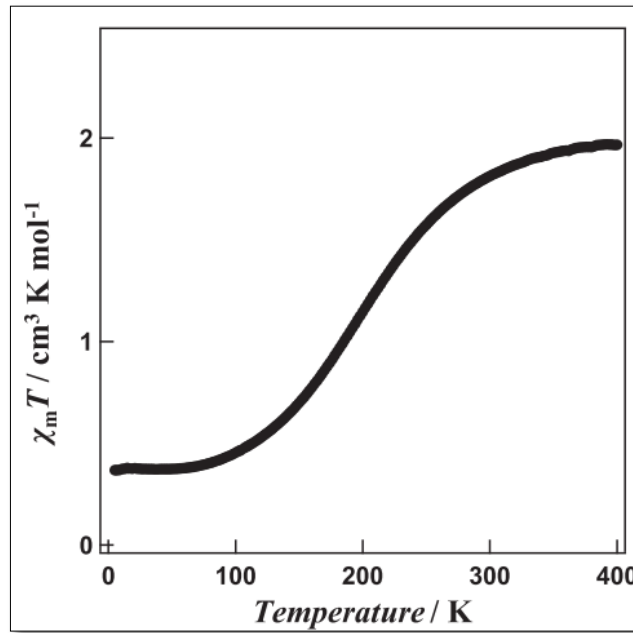
No.	Compound	T_{trs}/K	$\Delta_{trs}H/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta_{trs}S/J\ K^{-1}/mol^{-1}$
Polynuclear complexes				
1	Fe(NH ₂ trz) ₃ (NO ₃) ₂	343.0 ± 0.6	22.8 ± 0.4	66.5 ± 1
2	Fe(NH ₂ trz) ₃ Br ₂	330.7 ± 0.2	22.35 ± 0.30	67.6 ± 0.7
3	Fe(NH ₂ trz) ₃ I ₂	270.8 ± 1	10.3 ± 0.5	38.4 ± 2.0
4	Fe(NH ₂ trz) ₃ SiF ₆ ·H ₂ O	250.7 ± 0.2	11.43 ± 0.10	45.6 ± 0.4
5	Fe(NH ₂ trz) ₃ (ReO ₄) ₂	230.5 ± 0.5	7.30 ± 0.07	32.8 ± 0.3
6	Fe(NH ₂ trz) ₃ (ClO ₄) ₂	165 ± 1	4.43 ± 0.05	30.0 ± 0.3
7	Fe(prtrz) ₃ Br ₂ ·4H ₂ O	253.9 ± 0.05	18.8 ± 0.2	73.9 ± 0.7
8	Fe(prtrz) ₃ (CF ₃ SO ₃) ₂ ·5H ₂ O	198.0 ± 0.5	11.2 ± 0.1	56.5 ± 0.5
9	Fe(Htrz) ₃ (B ₁₀ H ₁₀)·H ₂ O	234.5 ± 0.5	10.1 ± 0.2	43.0 ± 0.8
10	Fe(Htrz) _{0.3} (NH ₂ trz) _{2.7} SiF ₆ ·H ₂ O	262 ± 1	7.08 ± 0.35	27.3 ± 1.4
Trinuclear complexes				
11	[Fe ₃ (pytrz) ₈ (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₆	~ 235	3.2	15
12	[Fe ₃ (prtrz) ₆ (ReO ₄) ₄ (H ₂ O) ₂](ReO ₄) ₂	~ 190	2.5 ± 0.25	13.6 ± 1.4

1.1.3 Spin crossover davranışı gösteren kobalt bileşikleri

(Hayami vd. 2011), birçok SCO kobalt(II) iyonlarının, 4 konumda çeşitli eklemelere sahip *terpy* türevleriyle yaptıkları bileşiklerin manyetik ve yapısal özelliklerini incelemişlerdir [19]. Bu çalışmalarında, özellikle SCO kobalt(II)

komplekslerinin *terpy* (*terpy*=2,2':6',2''-terpyridine) türevleriyle yaptıkları bileşiklerin molekülerarası etkileşimlerine odaklanmışlar ve bu bileşiklerin özgün bir manyetik ve yapısal özellikleri olduğunu belirtmişlerdir.

$[Co(terpy)_2](ClO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ bileşiğinin, SCO davranışının metal-ligand bağ uzunluklarıyla ilişkisini gösteren güzel bir örnek olduğunu söyleyen (Hayami vd. 2011); kobalt(II) iyonlarının, *terpy* ligandındaki nitrojen(N) atomlarıyla oktahedral geometride bulunduklarını, Co-N bağ uzunluklarının HS ve LS durumlar için literatürle uyum içerisinde olduğunu rapor etmişlerdir. Bileşiğin sıcaklığa bağlı molar manyetik duygunluk ($\chi_m - T$) eğrisi Şekil 1.12'deki gibidir.

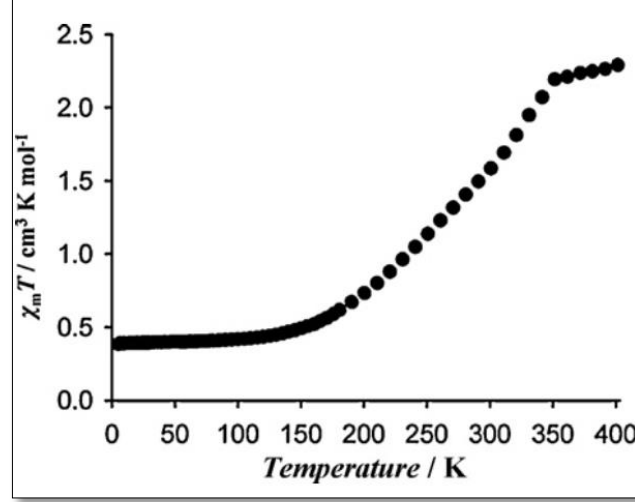


Şekil 1.12 $[Co(terpy)_2](ClO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ kompleksinin manyetik davranışı [19]

$\chi_m - T$ eğrisinden görüleceği üzere bileşik 322 K'e kadar HS durumdadır. Bu değerden sonra, sıcaklığın düşmesiyle birlikte yumuşak bir SCO görülür ve 80 K' de HS-LS spin geçişi tamamlanır.

SCO kobalt(II) $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ kompleksinin, 30 K' de John-Teller uzaması gösterdiğini ancak 100 K' de bu uzamanın gözlemlenmediğini söyleyen (Hayami vd. 2011), 100 K' den 300 K' e ısıtılma sürecinde, Co-N bağ uzunluklarının sürekli olarak arttığını ve bu artışın duygunluk sonuçlarıyla tutarlı olduğunu rapor etmişlerdir. Manyetik duygunluk verileri (Şekil 1.13), bileşiğin 5-100 K sıcaklık aralığında LS durumda olduğunu ve 270 K' e kadar ki ısıtılma sürecinde oldukça yavaş bir SCO gerçekleştiğini göstermektedir. Bu oldukça yavaş gerçekleşen SCO

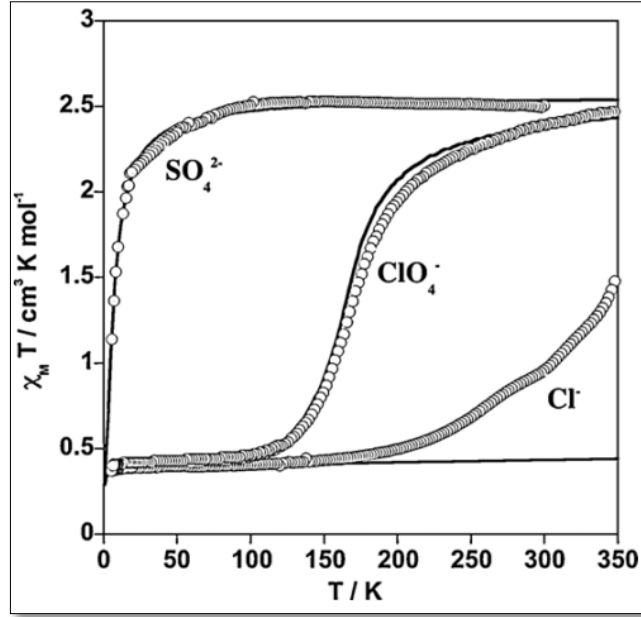
davranışının, $[Co(terpy)_2]^{2+}$ tuzlarının tipik bir davranışı olduğunu belirten (Hayami vd. 2011), $\chi_m T$ değerinin 350 K' e kadar çok yavaş arttığını ve 400 K' de tüm kobalt iyonlarının HS duruma geçtiğini rapor etmişlerdir.



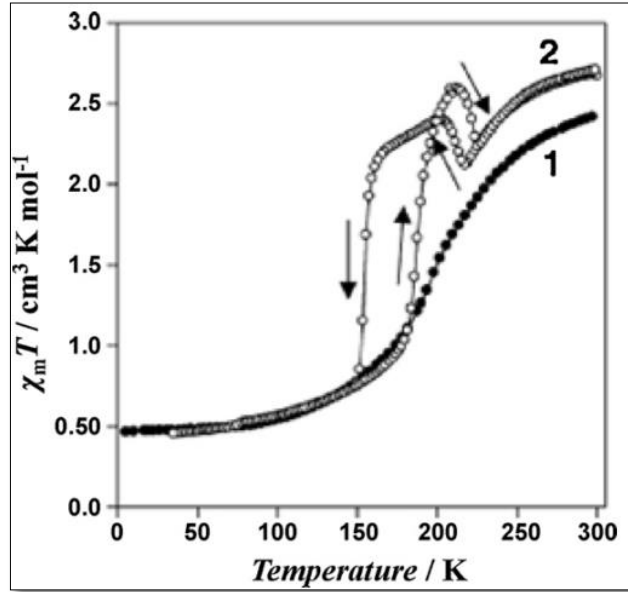
Şekil 1.13 $[Co(terpy)_2](BF_4)_2$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi [19]

(Hayami vd. 2011); yeni bir $[Co(OH - terpy)_2]X_2 \cdot nH_2O$ ($X = SO_4^{2-}, n = 0; Cl^-, n = 1; ClO_4^-, n = 1$) SCO kobalt(II) ailesinden olan $[Co(OH - terpy)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ kompleksinin tek kristal yapısının, ayrık $[Co(OH - terpy)_2]^{2+}$ katyonlarından, ClO_4^- anyonlarından ve H_2O molekülünden oluştuğunu belirtmişlerdir. Bileşikteki üç dişli $OH - terpy$ ligandının, $[CoN_6]$ oktahedronunda tetragonal bozulma oluşturduğunu rapor etmişlerdir. Kompleksin manyetik davranışı Şekil 1.14' deki gibidir. Bileşik 100 K' nin altında LS durumda iken sıcaklık artışıyla, yumuşak bir SCO gösterir ve 350 K' de HS-LS geçişini tamamlar.

(Hayami vd. 2011), $[Co(OH - terpy)_2](CF_3SO_3)_2 \cdot H_2O$ kobalt(II) bileşiğinin özgün bir manyetik davranışının yanında iki çeşit polimorf gösterdiğini rapor etmişlerdir. Polimorf 1, 300-120 K sıcaklık bölgesinde yumuşak bir SCO gösterirken polimorf 2, 217-203 K sıcaklık bölgesinde ani bir ters spin geçişini indükleyen sürekli bir HS-LS dönüşümü göstermektedir (Şekil 1.15). (Hayami vd. 2011), bu kararsız HS ara fazlarının 33 K genişliğinde bir histerisiz döngüsü oluşturduğunu belirtmişlerdir.



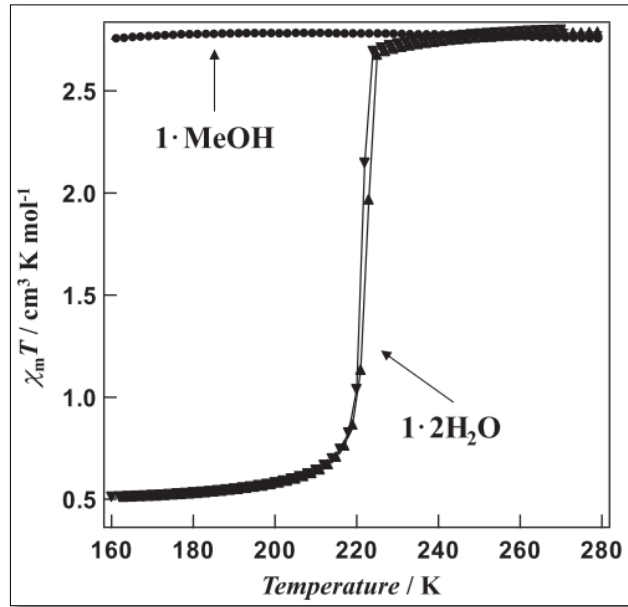
Şekil 1.14 $[Co(OH-terpy)_2]SO_4$, $[Co(OH-terpy)_2]Cl_2.H_2O$ ve $[Co(OH-terpy)_2](ClO_4)_2.H_2O$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrileri [19]



Şekil 1.15 $[Co(OH-terpy)_2](CF_3SO_3)_2.H_2O$ kompleksindeki polimof 1 (dolu daireler) ve polimorf 2 (boş daireler)'nin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrileri [19]

(Hayami vd. 2011) yine aynı çalışmalarında; gözenekli koordinasyon polimerlerinin (*Porous Coordination Polymers, PCPs*) sahip oldukları gözenek çerçevelerinden dolayı gaz depolama, gaz ayırma ve heterojen katalizi gibi birçok kullanım alanına sahip olduklarını ve SCO PCPs bileşiklerinin termal ve ışımaya anahtarları için kullanılabileceğini belirtmişlerdir. SCO kobalt(II) kompleksleri için

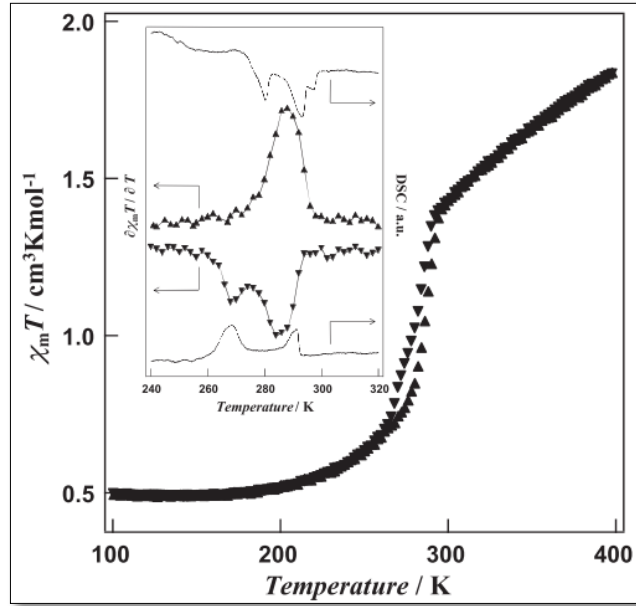
sadece bir tane 1D SCO kobalt(II) PCPs örneği olan $[Co(pyterpy)Cl_2].MeOH$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik davranışı Şekil 1.16’ da verilmiştir. 150-300 K sıcaklık aralığında kompleksteki kobalt iyonlarının HS durumda olduğu görülmektedir. Yine oda sıcaklığında, doymuş buhar basıncı altında elde edilen suda çözünmüş $[Co(pyterpy)Cl_2].H_2O$ kompleksinin sıcaklığa bağlı davranışı Şekil 1.16’ da görülmektedir. Bu kompleks, 300 K ve yukarısında HS durumdadır. Bu sıcaklıktan aşağılara doğru gidildikçe 300-225 K aralığında hemen hemen sabit kalır ve 222 K civarında aniden bir düşüş gösterir. 150 K’ de HS-LS geçişi tamamlanır. Isıtma sürecinde $[Co(pyterpy)Cl_2].H_2O$ bileşiğinin manyetik duyunluk değeri, 5-200 K sıcaklık aralığında hemen hemen sabit iken 223 K civarında ani bir artış gösterir. Böylece $\Delta T = 1 K$ genişliğinde bir histerisiz döngüsü oluşturur.



Şekil 1.16 $[Co(pyterpy)Cl_2].MeOH$ ve $[Co(pyterpy)Cl_2].H_2O$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik duyunluk eğrisi [19]

(Hayami vd. 2011), uzun alkil zincirlerinden oluşan yumuşak ve esnek alanlara kobalt(II) kompleksleri koyarak oluşacak bileşiklerin yeni fiziksel özellikler göstermesini beklediklerini açıklamışlardır. Bu bileşiklerden ilki: $[Co(C5C12C10 - terpy)_2](BF_4)_2$ ($C5C12C10 - terpy = 4' - 5''' - decyl - 1''' - heptadecyloxy - 2,2': 6', 2'' - terpyridine$)’ dir. Bu bileşiğin manyetik davranışı Şekil 1.17’ de verilmiştir. Bileşik ısıtılırken 100-200 K aralığında, manyetik duyunluk sabit kalırken; 288 K civarında ani bir artış göstermektedir ve 400 K’ e kadarki ısıtılma sürecinde LS durumdan HS duruma geçişler devam etmektedir. Soğutulma sürecinde ise bileşiğin $\chi_m T$ değeri; 400 K’ den 290 K’ e kadar yavaşça düşmekte ve 284 K

civarında ani bir düşüş görülmektedir. Böylece HS kısımlar, LS duruma dönüşürken $\Delta T = 4\text{ K}$ genişliğinde bir histerisiz döngüsü oluşturmaktadır.

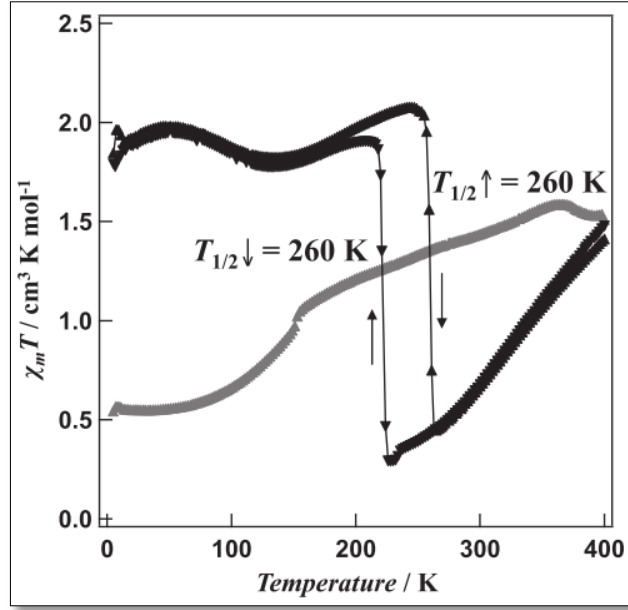


Şekil 1.17 $[Co(C5C12C10 - terpy)_2](BF_4)_2$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi [19]

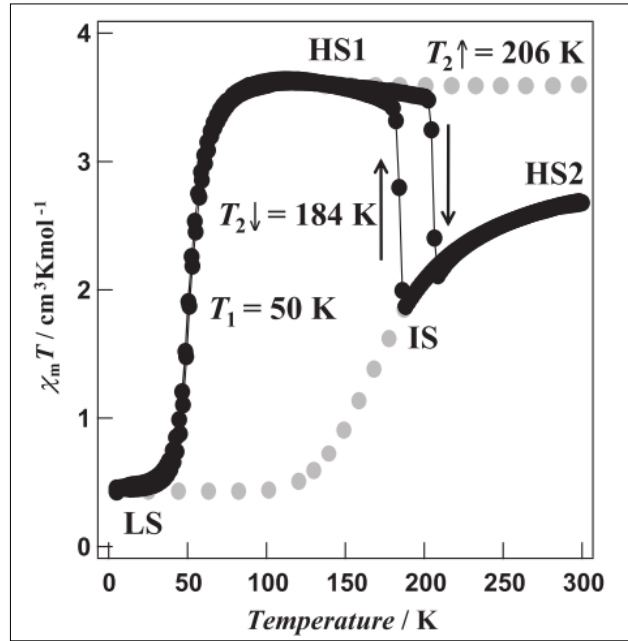
Uzun alkil zincirlerinden oluşan SCO davranışı gösteren kobalt(II) komplekslerinden ikincisi; $[Co(C16 - terpy)_2](BF_4)_2.MeOH$ ($C16 - terpy = 4' - hexadecyloxy - 2,2' : 6',2'' - terpyridine$) bileşiğidir. Bu bileşik 5-360 K sıcaklık aralığında yumuşak bir SCO davranışı gösterir (Şekil 1.18). Bileşiğin χ_mT değeri, 360 K' de yavaşça artar ve 400 K' de MeOH moleküllerinin ayrılmasından dolayı düşer [19].

Çözünmemiş $[Co(C16 - terpy)_2](BF_4)_2$ bileşiği; 400 K' de $[Co(C16 - terpy)_2](BF_4)_2.MeOH$ bileşiğinin tavlanmasından elde edilir. Soğutma sürecinde bu bileşiğin χ_mT değeri; 400 K' den 226 K' e kadar yavaşça düşerken normal bir termal SCO davranışı gösterir (Şekil 1.18). Bundan sonraki soğutma sürecinde χ_mT değeri; 217 K civarında ani bir artış gösterir. Isıtma sürecinde ise 5-251 K sıcaklık aralığında χ_mT değeri bir dalgalanma gösterir. Bu dalgalanmanın nedeninin yapısal bozulmalardan kaynaklanabileceğini rapor etmişlerdir [19].

Uzun alkil zincirlerinden oluşan SCO davranışı gösteren kobalt(II) komplekslerinden üçüncüsü; $[Co(C14 - terpy)_2](BF_4)_2.MeOH$ ($C14 - terpy = 4' - tetradecyloxy - 2,2' : 6',2'' - terpyridine$) bileşiğidir. Bu bileşiğin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi Şekil 1.19' daki gibidir.



Şekil 1.18 $[Co(C16-terpy)_2](BF_4)_2.MeOH$ ve $[Co(C16-terpy)_2](BF_4)_2$ komplekslerinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi [19]

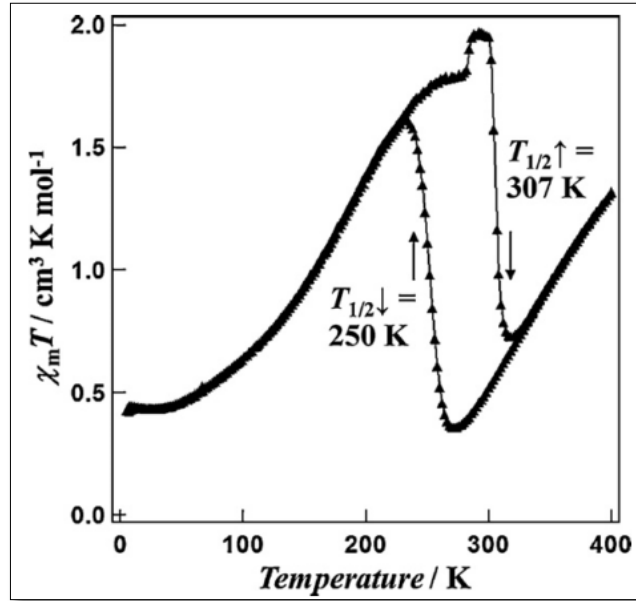


Şekil 1.19 $[Co(C14-terpy)_2](BF_4)_2.MeOH$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi [19]

Bileşik 5-300 K aralığında kendine özgü bir manyetik davranış ve bir faz geçişi gösterdiğini rapor etmişlerdir [19]. Şöyle ki; kobalt(II) bileşiğinde iki tane HS durum (HS1 ve HS2). HS1 durumu, 50 K civarında basamaklı SCO davranışı gösterirken; HS2 durumu, 175 K civarında yumuşak bir SCO davranışı göstermektedir. Bu durum, Şekil 1.19’ da gri renkte gösterilmiştir. Yapısal faz geçişi ise 206-184 K

sıcaklıkları arasında gerçekleşir ve bu geçiş uzun alkil zincirinin hareketinden kaynaklanır [19]. Bu durum, Şekil 1.19’ da siyah renkle gösterilmiştir.

$[Co(C14 - terpy)_2](BF_4)_2$ bileşiği; 400 K’ de $[Co(C14 - terpy)_2](BF_4)_2.MeOH$ bileşiğinin tavlanmasıyla elde edilir. Bu bileşik ise ters spin geçişi gösterir (Şekil 1.20).

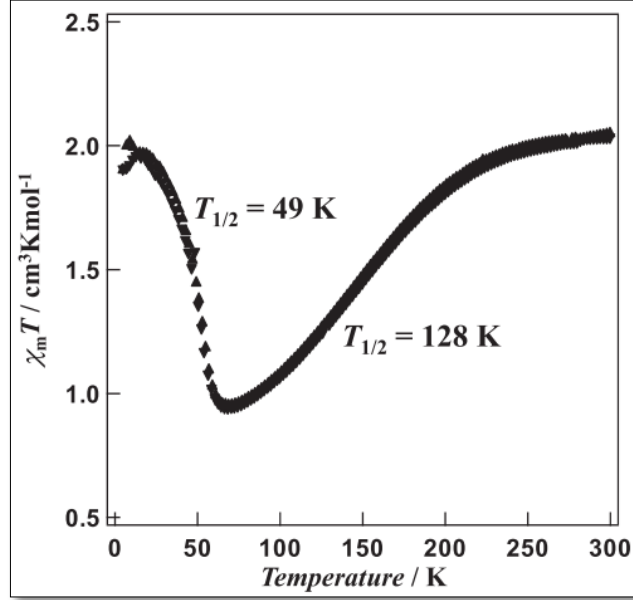


Şekil 1.20 $[Co(C14 - terpy)_2](BF_4)_2$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duyarlılık eğrisi [19]

Bu bileşiğin $\chi_m T$ değeri; 400 K’ den 268 K’ e kadar yavaşça düşerken; 250 K ile 230 K aralığında ani bir artış gösterir. Bu soğutma sürecinde bileşik LS durumdan HS duruma bir ters spin geçişi gösterir. Bu soğutma sürecinin devamında 5 K’ e kadar yavaşça düşerek normal SCO davranışı gösterir. Isıtma sürecinde ise 280 K’ e kadar yumuşak bir artış gözlemlenirken; 298 K’ de ani bir sıçrama oluşur. Bu ısıtma sürecinin devamında $\chi_m T$ değeri, 307 K’ den 320 K aralığında HS durumdan LS duruma bir ters spin geçişi göstermektedir. Bu noktadan sonra 400 K’ e kadar $\chi_m T$ değeri yavaşça artar. Buradaki en önemli nokta; bileşik oda sıcaklığında 57 K genişliğinde geniş bir histerisiz döngüsü göstermesidir [19].

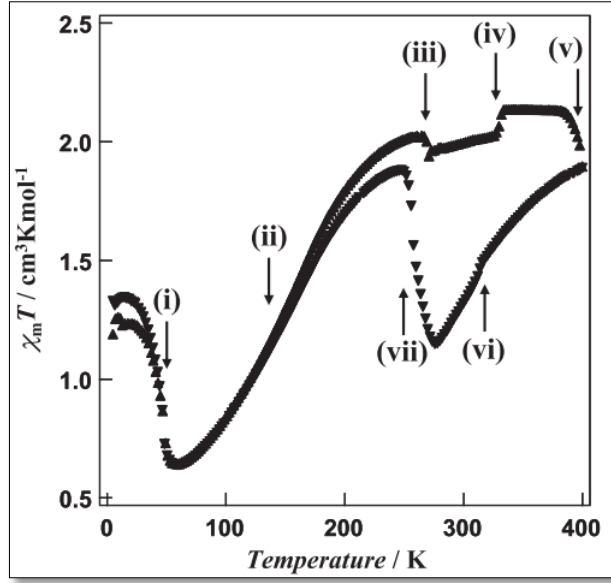
Uzun alkil zincirlerinden oluşan SCO kobalt(II) komplekslerinden sonuncusu; $[Co(C12 - terpy)_2](BF_4)_2.EtOH.0.5H_2O$ ($C12 - terpy = 4' - dodecyloxy - 2,2' : 6', 2'' - terpyridine$) bileşiğidir. (Hayami vd. 2011); bu bileşiğinde kendine özgü bir SCO davranışı gösterdiğini rapor etmişlerdir (Şekil 1.21). Bu bileşiğin $\chi_m T$ değeri; ısıtma sürecinde 5 K’ den 70 K’ e kadar düşmektedir. Bu noktadan sonraki ısıtma

sürecinde 300 K' e kadar $\chi_m T$ değeri yavaşça düşmektedir. Soğutma süreci ise ısıtma sürecine benzerdir ve termal bir histerisiz oluşmamaktadır. (Hayami vd. 2011); bileşiğin bu davranışına girintili SCO (*re-entrant SCO*) davranışı demişlerdir.



Şekil 1.21 $[Co(C12-terpy)_2](BF_4)_2.EtOH.0.5H_2O$ kompleksinin sıcaklığa bağlı manyetik duygunluk eğrisi [19]

Çözünmemiş $[Co(C12-terpy)_2](BF_4)_2$ bileşiği; 400 K' de $[Co(C12-terpy)_2](BF_4)_2.EtOH.0.5H_2O$ bileşiğinin tavlansından elde edilir. (Hayami vd. 2011), bu bileşiğin de kendine özgü bir manyetik davranış gösterdiğini rapor etmişlerdir (Şekil 1.22). Bileşiğin $\chi_m T$ değeri; 60-250 K aralığında normal bir SCO davranışı gösterirken; 49 K' deki SCO ve 400-260 K' deki spin geçişleri sırasıyla girintili SCO ve ters SCO göstermektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıkta gözlemlenen ters spin geçişi, 142 K genişliğinde çok geniş bir termal histerisiz vermektedir.



Şekil 1.22 $[Co(C12-terpy)_2](BF_4)_2$ bileşiğinin sıcaklığa bağlı manyetik duyguluk eğrisi [19]

Görüldüğü gibi SCO önemli bir fiziksel olgu ve pratikte de çok uygulama alanı mevcut. Bu nedenle hangi oksidasyon basamağındaki iyonun SCO da ilk şekillenimi alacağını kestirmek oldukça önemli gibi gözükmemektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

Bu çalışmadaki amacımız; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinde üç farklı oksidasyon basamağına sahip Co iyonlarından hangisinin yüksek sıcaklık bölgesinde daha önce yüksek spin durumunu tercih edeceğini belirlemektir. Bunun nedenle, Co iyonlarının serbest iyon enerjilerini, simetri özelliklerini ve kristal alan yarılma enerjilerini incelemek gerekir. Bunun için bu bölümde; tek ve çok elektronlu sistemlerin hamiltonyenleri, moleküler simetri, kristal ve ligand alan teorileri ve spin crossover kavramları kısaca açıklanacaktır.

2.1 Tek elektronlu sistemin hamiltonyeni

En basit atomik sistemler hidrojen atomu ve He^+ , Li^{+2} , Be^{+3} gibi iyonlardır. Bir hidrojen atomu basit olarak +e yüklü bir çekirdek (proton) ve çekirdekten r uzaklıkta -e yüklü tek bir elektron bulunduran bir sistem olup, yapıyı bir arada tutan baskın kuvvet e^2/r^2 büyüklüğündeki Coulomb kuvvetidir. Elektronun elektriksel potansiyel enerjisi sonsuzda sıfır olup, çekirdekten r kadar uzaklıkta ise;

$$U = \int_{\infty}^r F \cdot dr = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{r^2} dr = -\frac{e^2}{r} \quad (2.1)$$

olur. Çekirdeği koordinat sisteminin merkezine yerleştirip, potansiyeli de Schrödinger eşitliğinde yerine yazarsak;

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (2.2)$$

elde ederiz. Hidrojen benzeri iyonlar için de benzer Hamiltonyen elde etmek mümkündür. Sistemin simetrisi gereği bu Hamiltonyen küresel koordinatlarda;

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] \\ + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

şeklinde yazılır. Bir kısmi diferansiyel denklem olan Eşitlik 2.3' ün çözümü, bir elektronun tüm fiziksel davranışlarını veren ψ dalga fonksiyonudur. Tek elektronlu sistemlerin Schrödinger eşitliğini küresel koordinatlarda yazmanın bir diğer avantajı

da Eşitlik 2.4' teki gibi, $\psi(r, \theta, \varphi)$ ' yi birbirinden bağımsız üç fonksiyonun çarpımı şeklinde yazabilmemizdir.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (2.4)$$

Burada değişkenler; $0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ ile $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ aralıklarındadır. Bu Schrödinger denkleminde yerine konur ve denklem değişkenlere ayrılırsa;

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - \left(\frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0 \quad (2.5)$$

şeklinde yarıçapa bağlı bir ifade,

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (2.6)$$

şeklinde açığa bağlı bir ifade ile

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (2.7)$$

şeklinde azimutal açısına bağlı bir ifade elde edilir. Yarıçapa bağlı kısmın çözümü;

$$R_{nl}(r) = - \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{l+3/2} r^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (2.8)$$

şeklinde olup, $L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ Asosiy Laguerre fonksiyonlarıdır. Açığa bağlı kısmın çözümü;

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{[m+|m|]/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{lm}(\cos \theta) \quad (2.9)$$

şeklindedir. Buradaki $P_{lm}(\cos \theta)$ Asosiy Legendre fonksiyonlarıdır. Azimutal açısına bağlı kısmın çözümü ise;

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{2\pi} e^{\pm im\varphi} \quad (2.10)$$

şeklindedir. Açılara bağlı çözümlerin birleşimine $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmonikler denir. $R_{nl}(r)$, dalga fonksiyonunun radyal bileşeni olup bir elektronun çekirdekten olan uzaklığıyla ψ dalga fonksiyonunun nasıl değiştiğini tanımlar. Küresel harmonikleri veren ifade $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ise elektronun yöneliminin ne olduğunu gösteren

ifadedir. Fonksiyondaki tam sayılardan n , baş kuantum sayısını l , elektronun açısal momentum kuantum sayısını ve m ’ de bu açısal momentumun z yönündeki bileşenini belirleyen manyetik kuantum sayısını tanımlar. Bu sayılar birbirinden bağımsız olmayıp, n pozitif tam sayı l , 0 ’ dan $(n-1)$ ’ e kadar değerler alan tam sayı ve m , $-l$ ’ den l ’ ye kadar tam sayı değerleridir.

Dalga fonksiyonları ile tanımlanan elektronlardan bahsetmek yerine elektronların işgal ettikleri orbitaller hakkında konuşmak daha uygundur çünkü dalga fonksiyonlarının mutlak karesi doğrudan elektron hakkında tüm bilgiyi içeren fonksiyondur. Bir elektronun verilen bir (n,l,m) kuantum durumunda, (r,θ,φ) noktası komşuluğunda, $dv=r^2dr\sin\theta d\theta d\varphi$ hacminde bulunma olasılığı $\{\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)\}^2 dv$ ile verilir. ψ_{nlm}^2 ’ ye olasılık yoğunluğu da denir. Elektron, verilen hacim içinde bir yerde bulunacağından hacim integrali 1’e eşit değildir:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) \psi_{nlm}^*(r,\theta,\varphi) r^2 \sin\theta d\theta d\varphi dr = 1 \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11, dalga fonksiyonunun normalizasyonu olarak da adlandırılır. Benzer olarak küresel harmonikler ve radyal dalga fonksiyonları için normalizasyon koşulları;

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta Y_l^{m*}(\theta,\varphi) Y_l^m(\theta,\varphi) = 1 \quad (2.12)$$

$$\int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^*(r) R_{nl}(r) = 1 \quad (2.13)$$

şeklinde olur. Tablo 2.1’ de, $Y_l^m(\theta,\varphi)$ küresel harmoniklerinin normalize fonksiyonları için analitik çözümleri verilmiştir. Tablo 2.1’ den görüleceği üzere $m=0$ durumu dışındaki durumlar sanal fonksiyonlardır. Reel fonksiyonlarla çalışmak sanal fonksiyonlara kıyasla daha kolay olduğundan; bu fonksiyonların lineer kombinasyonlarını alarak reel fonksiyonlar elde edilir. Örneğin $l=2$ durumu için beş m değeri ve bu değerlere karşılık gelen $\psi(d_0)$, $\psi(d_{+1})$, $\psi(d_{-1})$, $\psi(d_{+2})$ ve $\psi(d_{-2})$ beş d durumu vardır. Beş reel d fonksiyonlarını elde etmek için bunların lineer kombinasyonlarını alırsak Tablo 2.2’ deki fonksiyonları elde ederiz. Ayrıca açısal dalga fonksiyonlarının xz -düzlemi üzerine θ ve φ açısının bir fonksiyonu olarak

çizersek s, p ve d orbitallerinin polar gösterimlerini elde ederiz. Bu polar gösterimler Şekil 2.1' de verilmiştir. Bu atomik orbitallerin şekilleri ve gösterimleri farklı n , fakat aynı l değerleri için değişmez. Atomik orbitallerin yönlü özellikleri, moleküler geometride rol alan atomik orbital kısımlarının gösteriminde özel bir öneme sahiptir.

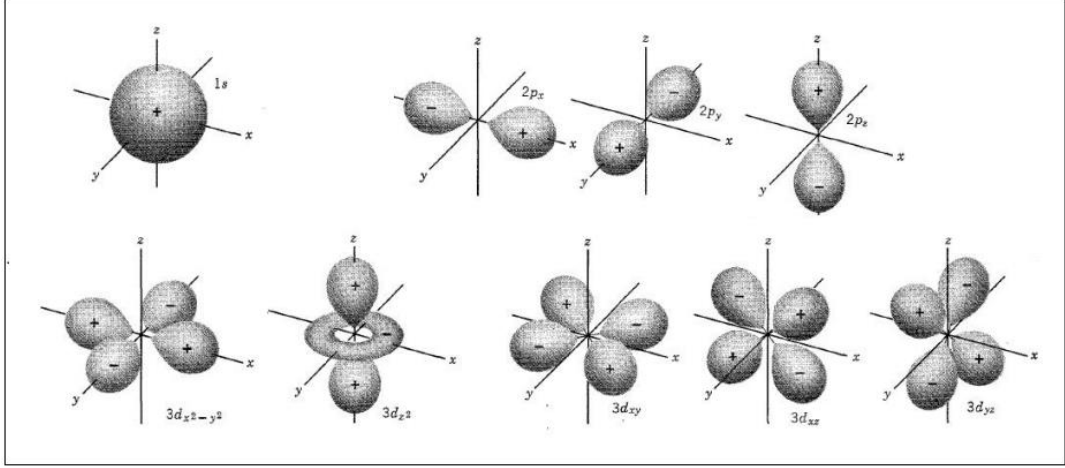
Tablo 2.1 $Y_l^m(\theta, \varphi)$, Normalize açısıl dalga fonksiyonları

$l=0$	$m=0$	$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$	$\psi(s)$
$l=1$	$m=0$	$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta$	$\psi(p_0)$
$l=1$	$m=1$	$Y_1^1 = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{i\varphi}$	$\psi(p_{+1})$
$l=1$	$m=-1$	$Y_1^{-1} = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\varphi}$	$\psi(p_{-1})$
$l=2$	$m=0$	$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$	$\psi(d_0)$
$l=2$	$m=1$	$Y_2^1 = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$	$\psi(d_{+1})$
$l=2$	$m=-1$	$Y_2^{-1} = \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}$	$\psi(d_{-1})$
$l=2$	$m=2$	$Y_2^2 = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$	$\psi(d_{+2})$
$l=2$	$m=-2$	$Y_2^{-2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{-2i\varphi}$	$\psi(d_{-2})$

Tablo 2.2 d orbitallerinin lineer kombinasyonları ve reel fonksiyonları

$\psi(d_{z^2})$	=	$\psi(d_0)$	=	$(5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$
$\psi(d_{xz})$	=	$\frac{\psi(d_{+1}) + \psi(d_{-1})}{\sqrt{2}}$	=	$(15/4\pi)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi$
$\psi(d_{yz})$	=	$-i \frac{\psi(d_{+1}) - \psi(d_{-1})}{\sqrt{2}}$	=	$(15/4\pi)^{1/2} \cos \theta \sin \theta \sin \varphi$
$\psi(d_{x^2-y^2})$	=	$\frac{\psi(d_{+2}) + \psi(d_{-2})}{\sqrt{2}}$	=	$(15/4\pi)^{1/2} \sin^2 \theta (2\cos^2 \varphi - 1)$
$\psi(d_{xy})$	=	$-i \frac{\psi(d_{+2}) - \psi(d_{-2})}{\sqrt{2}}$	=	$(15/4\pi)^{1/2} \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi$

Şekil 2.1' den d orbitallerini inceleyecek olursak; d_{z^2} orbitali dışında hepsinin 4 lobu vardır. Karşıt loblar aynı işarete sahiptirler. d orbitallerinde iki düğüm düzlemi vardır. Düğüm düzlemi; dalga fonksiyonunun sıfır olduğu yüzeylerdir. Bir başka deyişle, bir düğümde elektronun bulunma olasılığı sıfırdır ve bu nedenle bir orbitalin enerjisi, düğüm düzlemi sayısı arttıkça artar. Bu nedenle verilen bir n değeri için orbital enerjileri, $s < p < d$ sırasıyla artar. Beş d orbitali enerjileri serbest iyon durumunda yada simetrik bir alan etkisinde iken aynı n değerinde dejeneredirler.



Şekil 2.1 Orbitalerin Polar Gösterimleri

3d orbital loblarının eksenlere göre yerleşimlerini inceleyecek olursak; eksenlerle 45° açı yapacak şekilde xy-eksenleri arasında d_{xy} orbitali, yz-eksenleri arasında d_{yz} orbitali ve xz-eksenleri arasında d_{xz} orbitali bulunur. İki d orbitali ise eksenlerin üzerindedir. Yani xy-eksenleri üzerinde $d_{x^2-y^2}$ orbitali ve z-ekseni üzerinde d_{z^2} orbitali bulunur. Orbitalerin eksenlere yerleşimlerine göre d orbitalleri iki sete ayrılabilir. Birinci set eksenler üzerinde bulunan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerini içerir. İkinci set ise eksenler arasında bulunan d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} orbitallerini içerir.

Radyal dalga fonksiyonu $R_{nl}(r)$, orbitalin uzaysal genişlemesini belirler ve açıkça görüldüğü gibi sadece r' ye bağlıdır. Her n ve l seti için değeri değişir. Radyal dalga fonksiyonunun analitik çözümleri Tablo 2.3' te verilmiştir. $[R_{nl}(r)]^2$, çekirdekten r uzaklıktaki bir elektronun olasılık yoğunluğunu verir. Gerçek olasılığı bulabilmek için $[R_{nl}(r)]^2 dv'$ nin hesaplanması gerekir. Şekil 2.2' de radyal dalga fonksiyonunun 1s, 2s, 2p, 3s, 3p ve 3d elektronlarının r' ye göre grafikleri ve ayrıca bu durumların olasılık yoğunluk dağılımlarının r' ye göre davranışları verilmiştir.

Tablo 2.3 $R_{nl}(r)$, Normalize Radyal Dalga Fonksiyonları [20]

$\left[\rho = \frac{Z}{a_0} r; a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2} = 0.529 \text{ \AA} \right]$			
n=1	l=0	1s	$R_{1,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho}$
n=2	l=0	2s	$R_{2,0}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
n=2	l=1	2p	$R_{2,1}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$
n=3	l=0	3s	$R_{3,0}(r) = \frac{2}{81\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
n=3	l=1	3p	$R_{3,1}(r) = \frac{4}{81\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3}$
n=3	l=2	3d	$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/3}$

Yukarıda verilen bilgiler ışığında artık tek elektronlu sistemler için tam dalga fonksiyonunu aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.14)$$

Örneğin Hidrojen atomunu yani 1s orbitalini ele alacak olursak; n=1, l=0 ve m=0 durumu için Eşitlik 2.14 aşağıdaki forma dönüşür;

$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = R_{1,0}(r)Y_0^0(\theta, \varphi) \quad (2.15)$$

Tablo 2.1 ve 2.3' teki değerler yerine konursa;

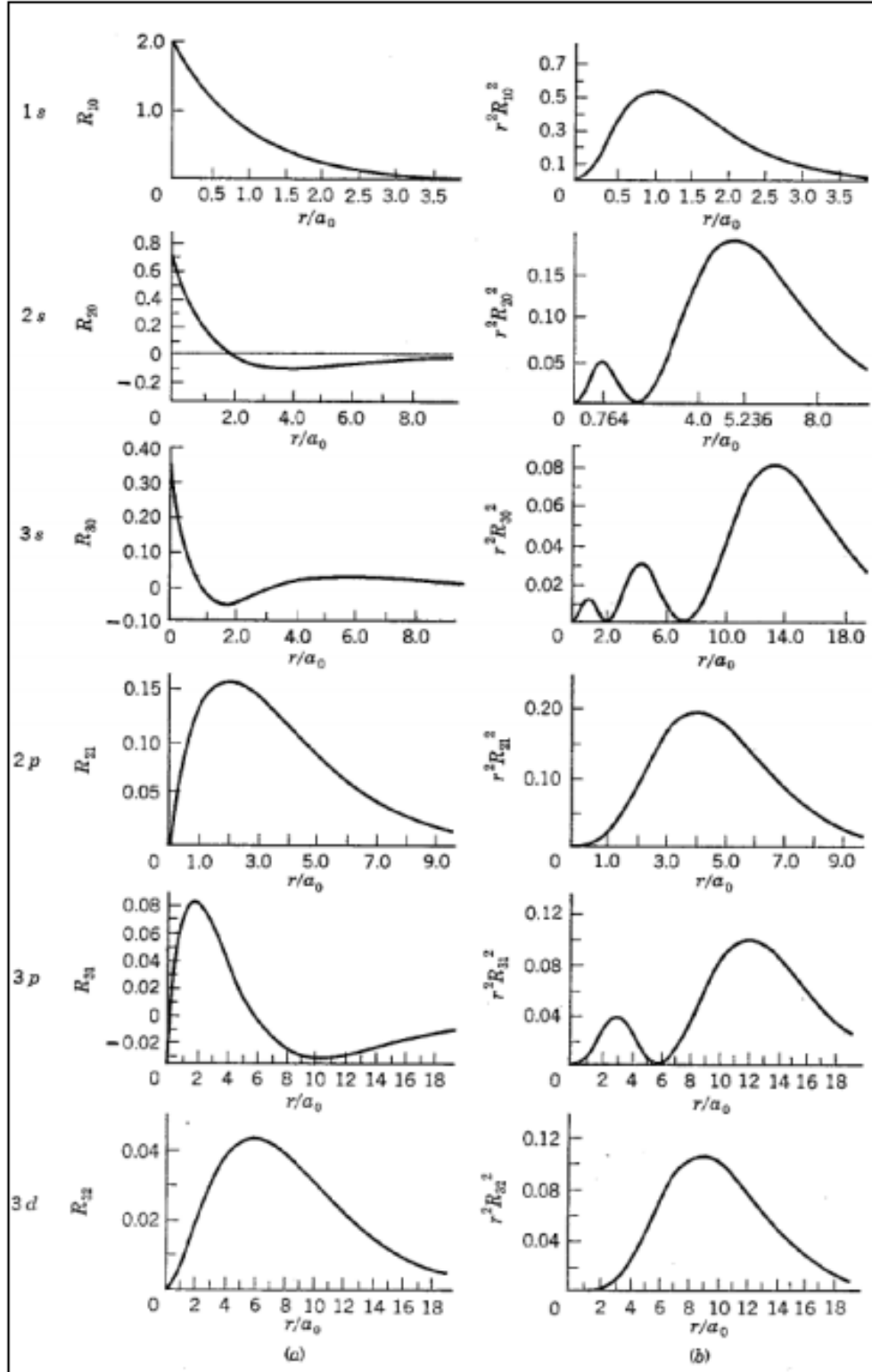
$$\psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi) = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} = \psi_{1s} \quad (2.16)$$

elde edilir. Bu dalga fonksiyonuna Hamiltonyen operatörü uygulanırsa elde edilen enerji özdeğeri de:

$$H\psi = E\psi \quad (2.17)$$

$$E = \frac{-Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 n^2} \quad (2.18)$$

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$ değerini atomik birim (a.u) olarak alırsak, Hidrojen atomu için enerji özdeğeri; $E = -1/2 \text{ a.u}$ olarak elde edilir.



Şekil 2.2 Hidrojen atomundaki farklı kuantum durumları için (a) çekirdekten uzaklığa bağlı olarak değişen elektron dalga fonksiyonunun radyal kısmı. (b) olasılık yoğunluk dağılımlarının eğrileri [20]

2.2 Çok Elektronlu Sistemin Hamiltonyeni

Schrödinger eşitliği, tek elektronlu basit sistemler için yaklaşık olarak çözülebilmektedir ancak çok elektronlu sistemlerde elektron-çekirdek etkileşiminin yanında, elektron-elektron itmesi de hesaplamalara dahil edilmelidir. Buda dalga fonksiyonunun analitik olarak çözümünü imkansızlaştırır. Böyle çok elektronlu sistemlerin dalga fonksiyonlarını belirleyebilmek için değişik yaklaşım metodları geliştirilmiştir. Bunlardan biri pertürbasyon teorisidir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_j^N \Delta_j^2 - \sum_j^N \frac{Z}{\hat{r}_j} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19, çekirdek merkezde ve N elektron, $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ konumlarında olacak şekilde yerleştirilen çok atomlu bir sistemin (atomik birimde) Hamiltonyeni' dir. Burada ilk terim elektronların kinetik enerjisini, ikinci terim çekirdek ile elektronlar arasındaki çekiciliği ve üçüncü terim de elektronlar arası itmeyi temsil eden operatörlerdir. Böylece Hamiltonyen üç enerji terimine sahip olur. Bunlardan ilk ikisi bildiğimiz hidrojen benzeri atomlar için bulunan enerji terimleridir. Bu nedenle üçüncü terimi bir pertürbe terimi olarak alabiliriz.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (2.20)$$

Burada; bağımsız $\hat{H}_0$ Hamiltonyen'lerin her biri, +Z yüklü çekirdek alanındaki tek bir elektronu tanımlar. N elektronlu sistemin enerjisi $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau_1 \dots d\tau_N$ ile hesaplandığından; bizim burada artık Ψ ve E' yi belirlememiz gerekir.

Ψ ; çok elektronlu sistemin spin kısmını da içeren dalga fonksiyonudur. İki parçacıklı bir sistem için bu dalga fonksiyonu;

$$\Psi(1,2) = \Phi(x_1, y_1, \dots, z_2) \Theta(\sigma_1, \sigma_2) \quad (2.21)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Φ uzaysal dalga fonksiyonunu ve $r=x,y,z$ ile elektronun uzaysal koordinatlarını, Θ ise spin dalga fonksiyonunu tanımlar. σ , elektronların spin koordinatlarıdır. $\Psi = \Phi\Theta$ şeklinde yazarak spin-orbital etkileşiminin olmadığını farzediyoruz ancak spin-orbit etkileşimi olmasa bile çok elektronlu sistemler için Φ ve Θ ayrılabilir değildirler. Bu nedenle Pauli Dışarlama İlkesine göre antisimetrik özellikleri de içerecek şekilde en iyi dalga fonksiyonunu şöyle tanımlayabiliriz:

$$\Psi(1,2) = \Psi(x_1, y_1, \dots, z_n, \sigma_1, \dots, \sigma_n) \quad (2.22)$$

Bu şekilde Ψ dalga fonksiyonu, elektron spinini de hesaba katan ve elektron koordinatlarının (spin ve uzay koordinatları) kendi içdeğişimleri altında antisimetrik olan bir forma sahip olmuştur. Örneğin Helyum atomu için antisimetrik olan dalga fonksiyonu aşağıdaki şekilde verilebilir.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{1s\alpha}(1)\psi_{1s\beta}(2) - \psi_{1s\alpha}(2)\psi_{1s\beta}(1) \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1s\alpha}(1) & \psi_{1s\alpha}(2) \\ \psi_{1s\beta}(1) & \psi_{1s\beta}(2) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

Burada α ve β , sırasıyla $m_s = \frac{1}{2}$ ve $m_s = -\frac{1}{2}$ spin kuantum sayılarına karşılık gelen spin fonksiyonlarını belirtir ve $1/\sqrt{2}$ katsayısı dalga fonksiyonunun normalize olduğunu belirtir. Eşitlik 2.23' nın sağ tarafında bu antisimetrik çarpımın, 2x2 matris determinantı şeklinde yazılabileceğini görmekteyiz. O halde; verilen özel bir elektronik durum için N-elektronlu dalga fonksiyonu, Slater determinantı da denilen NxN boyutundaki determinant şeklinde ifade edilebilir. Bir başka deyişle; N elektronlu sistemin toplam dalga fonksiyonunu;

$$\Psi(1,2,3 \dots N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_3}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \psi_{k_3}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \psi_{k_1}(3) & \psi_{k_2}(3) & \psi_{k_3}(3) & \dots & \psi_{k_N}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \psi_{k_3}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \quad (2.24)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu durumda sistemin toplam enerjisi tüm olası durumların toplamı olarak aşağıdaki gibi verilebilir:

$$E = E_{k_1} + E_{k_2} + E_{k_3} + \dots + E_{k_N} \quad (2.25)$$

Bu adımdan sonra elektron-elektron etkileşmesini de dahil ederek ortalama enerjinin hesaplanması gerekir ki bu da Condon ve Shortley [21] tarafından detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

$$\mathbf{H} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \dots & H_{NN} - E \end{vmatrix} \quad (2.26)$$

Bu şekilde elde edilen determinanta *Seküler Determinant'* ı denir. Burada $H_{ij} = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_j d\tau$ şeklindedir. Bu matrisin determinantının kökleri bize temel durumun

ortalama enerjisini verir. Hartree-Fock yöntemine göre ortalama enerji iki terime sahiptir [21]:

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{i=1}^N E_i + \sum_{i<j}^N \tilde{J}_{ij} - \tilde{K}_{ij} \quad (2.27)$$

$$\tilde{J}_{ij} = \iint \psi_{k_i}^*(1) \psi_{k_j}^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_{k_i}(1) \psi_{k_j}(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (2.28)$$

$$\tilde{K}_{ij} = \iint \psi_{k_i}^*(1) \psi_{k_j}^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_{k_i}(2) \psi_{k_j}(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\sigma_1 d\sigma_2 \quad (2.29)$$

Eşitlik 2.27' de ilk terim çekirdek ile her orbitaldeki bir elektronun etkileşmesinden kaynaklanan enerjiyi, ikinci terim ise her orbital çiftinin karşılıklı itişmesinden kaynaklanan enerjiyi vermektedir. J elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesini, K elektronların ayırt edilemez oluşlarından kaynaklanan değişim (exchange) enerjisini ifade etmektedir. Her ikisi de pozitiftir ve $J > K$ dır [21].

Coulomb ve değişim integrallerinin, spin değişkenleriyle yapılan integrasyonu temel olarak şu şekilde yazılabilir [21];

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.30)$$

Burada; i. ve benzer şekilde j. orbitaller için bütün uzaysal kuantum sayılarını göstermek üzere $i = \{n_i, l_i, m_i\}$ kısa gösterimini kullanıyoruz. Değişim integrallerinde sol ve sağ fonksiyonlar farklıdır. Bu sebeple değişim integrali, sadece i. ve j. orbital aynı spin kısmına sahipse sıfırdan farklıdır [21]:

$$K_{ij} = \begin{cases} \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(2) \psi_j(1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 & , s_i = s_j \\ 0 & , s_i \neq s_j \end{cases} \quad (2.31)$$

2.2.1 Coulomb hamiltonyeninin matris elemanlarının belirlenmesi

Bundan sonraki adımda Hamiltonyen matrisindeki Coulomb etkileşimlerinin matris elemanlarını belirlemeye çalışalım. H_1 Coulomb Hamiltonyeni atomik birimde [23];

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V(k_i, k_j, k_k, k_l) \quad (2.32)$$

$$V(k_i, k_j, k_k, k_l) = \int dx \int d\acute{x} \psi_{k_1}^*(x) \psi_{k_2}^*(\acute{x}) V_c(x, \acute{x}) \psi_{k_4}(x) \psi_{k_3}(\acute{x}) \quad (2.33)$$

$$V_c(x, \acute{x}) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \acute{\mathbf{r}}|} \quad (2.34)$$

şeklinde olur. Burada $x = (r, \sigma)$ uzay ve spin koordinatlarının bileşimidir ve V_c elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimidir. H_1 ' in önündeki $\frac{1}{2}$ katsayısı, indislerin uyumu ve Coulomb matris elemanlarındaki $k_4 \leftrightarrow x$ ve $k_3 \leftrightarrow \acute{x}$ integrasyon değişkenleri Eder [23] tarafından önerilen, çok parçacıklı sistemleri anlatan Fetter et al. [24] kaynaklarına bakılabilir.

Antisimetrik dalga fonksiyonları polar koordinatlarda;

$$\psi_{k_i}(x) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i, m_i}(\theta, \phi) \delta_{\sigma, \sigma_i} \quad (2.35)$$

şeklinde dir. Ayrıca Coulomb etkileşiminin çok kutuplu açılımı;

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \acute{\mathbf{r}}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k Y_{k,m}^*(\acute{\theta}, \acute{\phi}) \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{k,m}(\theta, \phi) \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $r_{<}$, i ve j noktalarının orijine olan uzaklığından daha az olan uzaklıkları, $Y_{k,m}$ ' ler ise sırasıyla θ ve ϕ açılarını içeren küresel harmonikleri tanımlar. Bu tanımlamaları kullanarak Coulomb potansiyeli matris elemanlarını hesaplayabiliriz. Öncelikle spin değişkenleri üzerinden integrasyon $\delta_{\sigma_1, \sigma_4} \delta_{\sigma_2, \sigma_3}$ çarpanını verir. Sonra çok katlı açılımdan k ve m ile verilen bir terim seçeriz ve (r, θ, ϕ) ve $(\acute{r}, \acute{\theta}, \acute{\phi})$ uzaysal değişkenler üzerinden integrasyon devam eder. Önce açılmal değişkenler (θ, ϕ) ' yi ele alalım.

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos(\theta) Y_{l_1, m_1}^*(\theta, \phi) Y_{k, m}(\theta, \phi) Y_{l_4, m_4}(\theta, \phi) \quad (2.37)$$

Bu integralin sonucunda bir katsayı bulunur. Böyle üç küresel harmonik üzerinden boyutsuz integrallere özel olarak *Gaunt katsayıları* denir ve bir Clebsch-Gordon katsayılarıyla orantılıdır [23]. Küresel harmonikler $Y_{l, m}(\theta, \phi) = P_{l, m}(\theta) e^{im\phi}$ şeklinde Legendre polinomlarıyla verilir ve burada küresel harmoniklerin ϕ ' ye

bağımlılıklarına dikkat edersek integral sadece $m_1 = m_4 + m$ olduğu zaman sıfırdan farklı sonuç verir. Ayrıca aynı yolla (θ, ϕ) integrasyonu;

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos(\theta) Y_{l_2, m_2}^*(\theta, \phi) Y_{k, m}^*(\theta, \phi) Y_{l_3, m_3}(\theta, \phi) \quad (2.38)$$

şeklindedir. Bu integralde benzer argümanlarla eğer sadece $m_3 = m_2 + m$ ise sonuç sıfırdan farklıdır. Eşitlik 2.37 ve 2.38 ile verilen integraller aynı m değeri için sıfırdan farklı olduğu sürece $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$ olmak zorundadır.

R_{n_i, l_i} radyal dalga fonksiyonlarının gerçek olduğu varsayılır. Gerçekte bunların saptanması için kesin bir yöntem belirlenmesi oldukça zordur. Ancak bu radyal dalga fonksiyonları deneylerle çok fazla fit edilerek elde edilmiş kesikli ve oldukça sınırlı bir dizi katsayılar vermektedir. r ve $\hat{r}$ iki radyal değişken üzerinden integral;

$$R^k(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4) = \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\infty d\hat{r} \hat{r}^2 R_{n_1 l_1}(r) R_{n_2 l_2}(\hat{r}) \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_4 l_4}(r) R_{n_3 l_3}(\hat{r}) \quad (2.39)$$

şeklinde verilmektedir. Bu integralin sonucunda da bir katsayı elde edilir.

Gaunt katsayılarının özellikleri d kabukları içindeki mevcut Coulomb saçılmalarının düzenlenmesini önemli ölçüde sınırlandırır [23]. Gaunt katsayıları Clebsch-Gordon katsayıları ile ilişkili olduklarından ilk olarak içlerinde bulunan üç l değeri üçgen kuralı olarak adlandırılan kurala uymak zorundadır ($k \leq \min(|l_1 + l_4|, |l_2 + l_3|)$). d kabukları için $l_i = 2$ olduğu için $k \leq 4$ olur. İkinci olarak $Y_{l, m}$ küresel harmoniğinin paritesi $(-1)^l$ dir yani $l_i = 2$ durumu için çift olur. Eşitlik 2.37 ve 2.38 durumundaki gibi sıfırdan farklı olan integraller için çok kutuplu açılımdan gelen $Y_{k, m}$ küresel harmoniği de çift pariteye sahip olmak zorundadır. Bu nedenle d kabuğu içindeki Coulomb saçılmaları için sadece R^0, R^2, R^4 uygundur. Ayrıca Gaunt katsayıları için aşağıdaki kısa notasyon kullanılır;

$$c^k(lm; \hat{l}\hat{m}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos(\theta) Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{k, m-\hat{m}}(\theta, \phi) Y_{\hat{l}\hat{m}}(\theta, \phi) \quad (2.40)$$

d elektronları için bu katsayılar Tablo 2.4' te verilmiştir. Bu katsayıları kullanarak tüm Coulomb matris elemanlarını yazabiliriz.

$$V(k_1, k_2, k_3, k_4) = \delta_{\sigma_1, \sigma_4} \delta_{\sigma_2, \sigma_3} \delta_{m_1+m_2, m_3+m_4} \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_1 m_1; l_4 m_4) c^k(l_3 m_3; l_2 m_2) R^k(n_1 l_1, n_2 l_2, n_3 l_3, n_4 l_4) \quad (2.41)$$

Tablo 2.4 Bazı $c^k(lm; l'm')$ katsayıları [25]

m	m'	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$
± 2	± 2	+1	$-\frac{\sqrt{4}}{7}$	$+\frac{1}{21}$
± 2	± 1	0	$+\frac{\sqrt{6}}{7}$	$-\frac{\sqrt{5}}{21}$
± 2	0	0	$-\frac{\sqrt{4}}{7}$	$+\frac{\sqrt{15}}{21}$
± 1	± 1	+1	$+\frac{1}{7}$	$-\frac{\sqrt{16}}{21}$
± 1	0	0	$+\frac{1}{7}$	$+\frac{\sqrt{30}}{21}$
0	0	+1	$+\frac{\sqrt{4}}{7}$	$+\frac{\sqrt{36}}{21}$
± 2	∓ 2	0	0	$+\frac{\sqrt{70}}{21}$
± 2	∓ 1	0	0	$-\frac{\sqrt{35}}{21}$
± 1	∓ 1	0	$-\frac{\sqrt{6}}{7}$	$-\frac{\sqrt{40}}{21}$

Bu katsayıları kullanarak Coulomb ve değişim integralleri yeniden aşağıdaki şekilde düzenlenebilir:

$$J(i, j) = \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_i m_i, l_j m_j) F^k(n_i l_i, n_j l_j) \quad (2.42)$$

$$K(i, j) = \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_i m_i, l_j m_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \quad (2.43)$$

Eşitlik 2.42 ve 2.43' te verilen F^k ve G^k parametreleri Slater parametreleri olarak bilinir. Bu katsayıları aşağıdaki şekilde ifade etmek mümkün [26]:

$$a^k(l_i m_i, l_j m_j) = c^k(l_i m_i, l_i m_i) c^k(l_j m_j, l_j m_j) \quad (2.44)$$

$$b^k(l_i m_i, l_j m_j) = (c^k(l_i m_i, l_j m_j))^2 \quad (2.45)$$

$$F^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i n_j l_j, n_i l_i n_j l_j) \quad (2.46)$$

$$G^k(n_i l_i, n_j l_j) = R^k(n_i l_i n_j l_j, n_j l_j n_i l_i) \quad (2.47)$$

Görüldüğü üzere F^k ve G^k sırasıyla Coulomb ve değişim integralleridir ve 3d kabuğu için n_i ve l_i ' ler eşit olduğu için $F^k = G^k$ olur.

Slater katsayılarını Condon-Shortley katsayıları cinsinden yazmak istersek; $F_k = F^k/D_k$ eşitliğinin kullanırız. Buradaki D_k , a ve b katsayılarının paydasıdır. Yani $F_2 = F^2/49$ ve $F_4 = F^4/441$ ' dir. Tablo 2.5' te a^k katsayıları verilmiştir.

Tablo 2.5 Bazı $a^k(lm; \hat{l}\hat{m})$ katsayıları [25]

$ m $	$ \hat{m} $	$k = 2$	$k = 4$
2	2	$4/49$	$1/441$
2	1	$-2/49$	$-4/441$
2	0	$-4/49$	$6/441$
1	1	$1/49$	$16/441$
1	0	$2/49$	$-24/441$
0	0	$4/49$	$36/441$

Sonuç olarak H_1 Coulomb Hamiltonyeninin $\frac{n(n-1)}{2}$ çift üzerinden toplamı;

$$H_1 = \sum_{i < j} \sum_{k=0}^{\infty} \left(a^k(l_i m_i; l_j m_j) F^k - \delta_{\sigma_i, \sigma_j} b^k(l_i m_i, l_j m_j) G^k \right) \quad (2.48)$$

ile verilir. Ayrıca d kabuklarının Coulomb etkileşimleri daha çok deneysel verilere dayalı olan *Racah parametreleri* olarak adlandırılan A, B, C parametreleriyle de verilir. Her iki etkileşim parametreleri birbirlerine aşağıdaki şekilde bağlıdır [25]:

$$A = F^0 - \frac{49}{441} F^4 \quad (2.49)$$

$$B = \frac{1}{49}F^2 - \frac{5}{441}F^4 \quad (2.50)$$

$$C = \frac{35}{441}F^4 \quad (2.51)$$

2.2.2 Çok elektronlu sistemlerde atomik terimlerin belirlenmesi

Çok elektronlu atomlarda elektron-elektron etkileşmesinden dolayı belirli bir elektron dizilişi için birden fazla enerji düzeyi (hal) mümkündür. Atomik enerji düzeylerinin sınıflandırılması; elektronun orbital ve spin açısal momentumlarının etkileşimi incelenerek yapılır. Orbital ve spin açısal momentumları birbiriyle birleştirilerek toplam açısal momentum bulunur. Toplam açısal momentum iki şekilde belirlenir. Russel-Saunders eşleşmesi denilen birinci yöntemde; orbital ve spin açısal momentum vektörleri kendi aralarında ayrı ayrı toplanır ve sonra bulunan toplam orbital momentum ile toplam spin momentum vektörleri birleştirilir. j-j eşleşmesi denilen ikinci yöntemde ise, önce her elektronun orbital ve spin açısal momentum vektörleri birleştirilerek bu elektron için toplam açısal momentum vektörü bulunur ve sonra bütün elektronlar için bulunan bu vektörler toplanır. Russel-Saunders eşleşmesi elektronlar arası etkileşimin kuvvetli olduğu küçük atomlarda, j-j eşleşmesi ise elektronları birbirinden çok daha bağımsız olan büyük atomlarda daha doğru sonuç verir [27]. Deneysel olarak düşük atom numarasına sahip sistemler daha çok çalışıldığı için, Russel-Saunders eşleşmesi daha çok kullanılır. Biz burada yalnızca Russel-Saunders eşleşmesini kullanarak bir sistem için toplam orbital ve spin açısal momentum vektörlerinin bulunuşunu ve bunların atomik enerji düzeylerinin tanımlanmasındaki kullanılışını ele alacağız.

N elektronlu bir sistem için toplam orbital açısal momentum kuantum sayısı,

$$L = (l_1 + l_2 + \dots), (l_1 + l_2 + \dots - 1), (l_1 + l_2 + \dots - 2), \dots \quad (2.52)$$

değerlerini alır. Örneğin iki elektronlu bir sistem için toplam orbital açısal momentum kuantum sayısı ;

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots |l_1 - l_2| \quad (2.53)$$

değerlerini alır. Toplam orbital açısal momentumun z izdüşümünü belirleyen toplam manyetik orbital kuantum sayısı M_L ise;

$$M_L = \sum m_l \quad (2.54)$$

eşitliği ile bulunur. Burada m_l , her elektronun orbital açısal momentumunun z eksenine üzerine izdüşümünü belirleyen manyetik orbital kuantum sayısıdır. M_L , L ’ den $-L$ ’ ye kadar değer alır. Toplam spin açısal momentumunu veren S kuantum sayısı ise;

$$S = (s_1 + s_2 + \dots), (s_1 + s_2 + \dots - 1), (s_1 + s_2 + \dots - 2), \dots \quad (2.55)$$

değerlerini alabilir. Yine toplam spin açısal momentumunun z eksenine üzerine izdüşümünü belirleyen toplam manyetik spin kuantum sayısı M_S ’ de;

$$M_S = \sum m_s \quad (2.56)$$

eşitliği ile verilir. m_s , her elektronun manyetik spin kuantum sayısıdır. Burada da M_S , S ’ den $-S$ ’ ye kadar değerleri alır. Toplam açısal momentum kuantum sayısı J ise, L ve S ’ nin birleştirilmesi ile elde edilir. Toplam açısal momentum kuantum sayısı;

$$J = (L + S), (L + S - 1), (L + S - 2), \dots, |L - S| \quad (2.57)$$

değerlerini alır. Eşleşme işlemleri sonucunda bulunan toplam momentumlar elektron dizilişine ait atomik enerji düzeylerini tanımlar. Bu enerji düzeylerinin gösterilmesinde kullanılan sembollere terim sembolleri denir. Atomik enerji düzeylerini tanımlayan terim sembolü (atomların ince yapısı söz konusu değilse J değeri ihmal edilir) L ve S büyüklükleri cinsinden şöyle verilir:

$$^{2S+1}L \quad (2.58)$$

Terim sembolü için; $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ değerlerinin karşılığı olan $S, P, D, F, G, \dots$ harflerinden biri kullanılır. Bu harflerin küçük karşılıkları olan $s, p, d, f, \dots$ harfleri, bilindiği gibi atom orbitallerinin belirtilmesinde kullanılır. Terim sembolünün sol üst kısmına yazılan $2S + 1$ ifadesine *çokluk* (multiplicity) denir. Dejenerelik; bir haldeki eşenerjili düzeylerin sayısını gösterir. Çokluk; $1, 2, 3, 4, \dots$ değerleri için sırasıyla *singlet, dublet, triplet, kuartet, ...* gibi isimler alır. $L > S$ olması halinde $2S + 1$ sayısı, eşenerjili düzeylerin sayısını belirtir. $L < S$ olması halinde ise, eşenerjili düzeylerin sayısı $2L + 1$ ile belirlenir.

Bir elektronik konfigürasyonun terim sembolünü belirleyebilmek için ilk adım, M_L ve M_S değerleriyle birlikte, Pauli dışarlama ilkesine uyan tüm mümkün tek

elektron dalga fonksiyonlarının kombinasyonlarını belirlemektir. Örnek olarak $3d^2$ konfigürasyonunu ele alalım. Bu sistemdeki her iki elektron için baş kuantum sayısı, $n=3$ ve orbital açısal kuantum sayısı, $l=2$ dir. Bu nedenle m_l yada m_s değerlerinden en az biri farklı olmak zorundadır. $3d^2$ konfigürasyonu için mümkün tüm durumlar Tablo 2.6' da verilmiştir.

Tablo 2.6 $3d^2$ konfigürasyonu için mümkün tüm durumlar

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

Burada kullanılan notasyonda, kolaylık olması için $m_s = 1/2$ yerine terimin üzerine “+” işareti; $m_s = -1/2$ yerine terimin üzerine “-“ işareti konulmuştur. Yani $(2^+, 1^-)$ durumu; birinci elektron için $m_l = 2$, $m_s = 1/2$ ve ikinci elektron için $m_l = 1$, $m_s = -1/2$ durumlarına karşılık gelmektedir. Ayrıca M_L ’ nin negatif değerleri için tablo kendini tekrarlayacağından burada tekrar verilmemiştir. Bilindiği üzere d orbitalleri beşli dejenere duruma sahiptirler. Tablo 2.6’ dan da görüleceği üzere iki elektronu, 10 konuma, birbirinden farklı 45 tane “mikro duruma” yerleştirebiliriz. Yani $(10/2)$ kombinasyonunu alırız.

Tablo 2.7 $3d^2$ konfigürasyonun mikro durum sayıları

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
4		1	
3	1	2	1
2	1	3	1
1	2	4	2
0	2	5	2

Terim sembollerini belirlemek için mümkün tüm kombinasyonları belirledikten sonra ikinci adım olarak en büyük M_L değerine sahip, tablonun en üstündeki mikro durum seçilir. $(2^+, 2^-)$ mikro durumu için $M_L = 4$ ve $M_S = 0$ ’dır. $M_L = 4$ olduğundan, bu durum $L=4$ ve G harfine karşılık gelir. $M_S = 0$ olduğundan, bu durum $S=0$ durumuna karşılık gelir ve dolayısıyla bu durumun dejenereliği; $(2S+1)$ ’den 1 yani *singlet* olur. O halde $(2^+, 2^-)$ mikro durumunun terim sembolü ^1G ’dir.

$M_S \backslash M_L$	1	0	-1
4		$1-1=0$	
3	1	$2-1=1$	1
2	1	$3-1=2$	1
1	2	$4-1=3$	2
0	2	$5-1=4$	2

İlk terimi belirledikten sonra $M_L = 4$ değerine sahip mikro durumlarını ve tüm $M_S = 0$ mikro durumlardan $(2L+1)$ tanesini yani dokuz tanesini, tabloda yukarıdan aşağıya doğru her birinden birer tane olacak şekilde çıkarıyoruz.

Şimdi elimizde en üstte en büyük değerli $(2^+, 1^+)$ mikro durumu kaldı. Bu durum için $M_L = 3$ ve $M_S = 1$ ’dir. $L=3$ ’ün karşılık geldiği harf F’dir ve bu durumun çokluğu, 3 yani *triplet*’tir. O halde $(2^+, 1^+)$ mikro durumunun terim sembolü ^3F ’dir.

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
3	1-1=0	1-1=0	1-1=0
2	1-1=0	2-1=1	1-1=0
1	2-1=1	3-1=2	2-1=1
0	2-1=1	4-1=3	2-1=1

^3F durumunda; $M_S = 1, 0, -1$ değerlerini alabilir. Böylece $3 \times (2L+1) = 21$ tane durumu; yani tabloda kalanların her birinden birer tane olmak üzere ve $M_L = 3$ değerine sahip mikro durumlarını çıkarırız.

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		1-1=0	
1	1	2-1=1	1
0	1	3-1=2	1

Geriye kalan en büyük M_L değerine sahip mikro durum $(2^+, 0^-)$ olur. Bu mikro durumun terim sembolü ^1D olur. Yine aynı şekilde $M_L = 2$ değerine sahip mikro durumlarını ve tüm $M_S = 0$ mikro durumlardan $(2L+1)$ tanesini yani beş tanesini, tabloda yukarıdan aşağıya doğru her birinden birer tane çıkarıyoruz.

Elimizde en büyük $M_L = 1$ ve $M_S = 1$ değerine sahip mikro durum kalır. Buda ^3P sembolüne karşılık gelir. Tablodan $M_L = 1$ değerine sahip mikro durumlarını ve $M_S = 1$ olduğundan $3 \times (2L+1) = 9$ durumu çıkarırsak son olarak elimizde $M_L = 0$ ve $M_S = 0$ değerine sahip mikro durum kalır. Bu durumun da terim sembolü ^1S ' dir.

Sonuç olarak bir d^2 konfigürasyonun atomik enerji terimleri; $^1G, ^1D, ^1S, ^3F$ ve ^3P ' dir. Herhangi bir d^n konfigürasyonun atomik terimleri benzer şekilde bulunur ve sonuçlar Tablo 2.8' de özetlenmiştir. Tablo 2.8' e dikkat edecek olursak d^{10-n} ($n < 5$) konfigürasyonunun atomik terimleri, d^n konfigürasyonun atomik terimleriyle aynıdır. Çünkü tam doludan az bir kabuktaki *boşluklar(holes)* ' ın birbirini itmesi ile yarıdan az dolu kabuktaki elektronların birbirini itmesi aynı etkiyi gösterir.

d^n konfigürasyonu için bulunan atomik terimlerden hangisinin minimum enerjili durum olduğunu *Hund Kuralları* yardımıyla buluruz. Hund Kuralları şu şekilde ifade edilebilir:

Tablo 2.8 d^n konfigürasyonlarının atomik terimleri [28]

Konf.	Atomik terimler
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2\times^2D, ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, 2\times^3F, ^3D, 2\times^3P, ^1I, 2\times^1G, ^1F, 2\times^1D, 2\times^1S$
d^{10}	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2\times^2G, 2\times^2F, 3\times^2D, ^2P, ^2S$

- 1) Konfigürasyonun atomik terimlerinden en büyük spin değerine sahip olan terim en düşük enerjilidir.
- 2) En büyük spin dejenereliğine sahip terimler arasında en büyük L değerine sahip terim en düşük enerjilidir.

Burada en yüksek dejenereliği yani en büyük S değerini seçerek; elektronları mümkün olduğu kadar tek elektron orbitallerine ayrılmış ve paralel spinli durumu seçmiş oluyoruz. Böylece elektronların negatif değişim enerjisi maksimum olur ve toplam enerji azalır. Ayrıca en büyük L değerini seçerek; elektronların yük dağılımı atomda mümkün en geniş hacme dağılmış konfigürasyonu seçmiş oluyoruz ki bu durumda da elektronlar arası etkileşim minimum olur. d^n konfigürasyonlarının en düşük enerjili taban durumları elektronik düzenlenmeleri ve terim sembolleri Tablo 2.9’ da verilmiştir.

2.3 Moleküler Simetri

Simetri, moleküllerin elektronik özelliklerini açıklamak için uygun dalga fonksiyonlarının seçiminde kullanılan çok kuvvetli bir yöntemdir ve moleküler yapı ile ilişkili karmaşık problemlerin çözümünü basitleştirir. Bu yöntemin önemi, sadece incelenen molekülün geometri bilgisine dayalı olmasından kaynaklanmaktadır [25]. Moleküler simetrinin kimyadaki uygulama alanları kısaca aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1- Kirallik ve optikçe aktifliğin belirlenmesi.
- 2- Eşdeğer atomların belirlenmesi ve NMR spektrumlarının analizi.
- 3- Infrared ve Raman spektrumların analizi.
- 4- Moleküler orbitaller ve enerji diyagramlarının oluşturulması.
- 5- Seçim kuralları ve elektronik absorpsiyon spektrumlarının analizi.

- 6- Komplekslerde terim düzey diyagramlarının oluşturulması ve ligand alan geçişlerinin belirlenmesi.

Tablo 2.9 d^n konfigürasyonlarının taban durumları elektronik düzenlenmeleri ve terim sembolleri [28]

Konf	Maksimum M_L ve M_S	M_L	M_S	Terim
	$m_l =$ 2 1 0 -1 -2			
d^1	$\begin{array}{ccccc} 1 & & & & \end{array}$	2	1/2	^2D
d^2	$\begin{array}{ccccc} 1 & 1 & & & \end{array}$	3	1	^3F
d^3	$\begin{array}{ccccc} 1 & 1 & 1 & & \end{array}$	3	3/2	^4F
d^4	$\begin{array}{ccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & \end{array}$	2	2	^5D
d^5	$\begin{array}{ccccc} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$	0	5/2	^6S
d^6	$\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & 1 & 1 & 1 & 1 \end{array}$	2	2	^5D
d^7	$\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & 1 & 1 & 1 \end{array}$	3	3/2	^4F
d^8	$\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & 1 & 1 \end{array}$	3	1	^3F
d^9	$\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & 1 \end{array}$	2	1/2	^2D

2.3.1 Simetri kavramı

Moleküler simetri, moleküllere özgü simetriye verilen addır. Bu simetri, simetri elemanları ve simetri işlemleri ile tanımlanır. Simetri elemanı eksen, nokta ve düzlem gibi bir geometrik niceliktir. Bu niceliklere uygulanan dönme, tersinme ve yansıma ise simetri işlemleridir [29]. Simetri işlemi, moleküle uygulandığında moleküle eşdeğer bir yönelme ya da başlangıçtaki görünümü ile ayırt edilemeyen bir görünüm sağlayan işlemdir.

2.3.2 Nokta grupları

Bir molekülün simetri işlemleri kümesine simetri grubu yada nokta grubu denir [29]. Nokta grupları birer matematiksel gruptur ve elemanları matematiksel grubun

özelliklerine sahiptir. Bu nedenle nokta gruplarının simetri özellikleri grup kuramı ile belirlenir [29]. Bir molekülün nokta grubu verilmişse bu molekülün geometrisinin ne olduğu, üzerinde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceği biliniyor demektir.

Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup, yüksek simetriden denilen Tetrahedral T_d , Oktahedral O_h ve İkozahedral I_h nokta gruplarını içerirler. Tablo 2.10' da nokta gruplarının temel elemanları verilmiştir. Örneğin H_2O molekülünün simetri işlemleri; E, C_2 , $2\sigma_v$ işlemlerinden oluşan bir kümedir. Bu dört simetri elemanını içeren nokta grubu C_{2v} sembolü ile gösterilir. Çoğu moleküllerin nokta grubunu belirlemede Şekil 2.3' deki şema kullanılır.

Bir molekülün ait olduğu nokta grubu belirlenirken aşağıda verilen sıra izlenir [30]:

1. Molekül çizgisel mi? Evetse ve i tersinme merkezi içeriyorsa $D_{\infty h}$ nokta grubuna i tersinme merkezi içermiyorsa $C_{\infty v}$ nokta grubuna aittir.
2. Molekülde yüksek simetri var mı? Molekülün simetri elemanları incelenerek *molekülün T_d , O_h veya I_h nokta grubuna ait olup olmadığına karar verilir.*
3. Çok katlı C_n eksen var mı? Varsa 4. maddeye geçilir. Yoksa C_s , C_i veya C_1 nokta gruplarından hangisine ait olduğu bulunur.
4. Ana eksene dik C_2 eksenleri var mı? Varsa 7. maddeye, yoksa 5. maddeye geçilir.
5. σ_h Yatay düzlemi var mı? Varsa nokta grubu C_{nh} olarak belirlenir, yoksa 6. maddeye geçilir.
6. σ_h Yatay düzlemi yoksa, σ_v düşey düzlemlerine bakılır. Varsa nokta grubu C_{nv} , yoksa C_n ' dir.
7. C_n ve nC_2 eksenleri varsa aşağıdaki işlemler izlenir.
 - a) σ_h Yatay düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nh} ' dir.
 - b) σ_h Yatay düzlemi yoksa, n tane σ_v düşey düzlemi var mı? Varsa, nokta grubu D_{nd} ' dir.
 - c) Hiçbir düzlem yoksa, nokta grubu D_n ' dir.

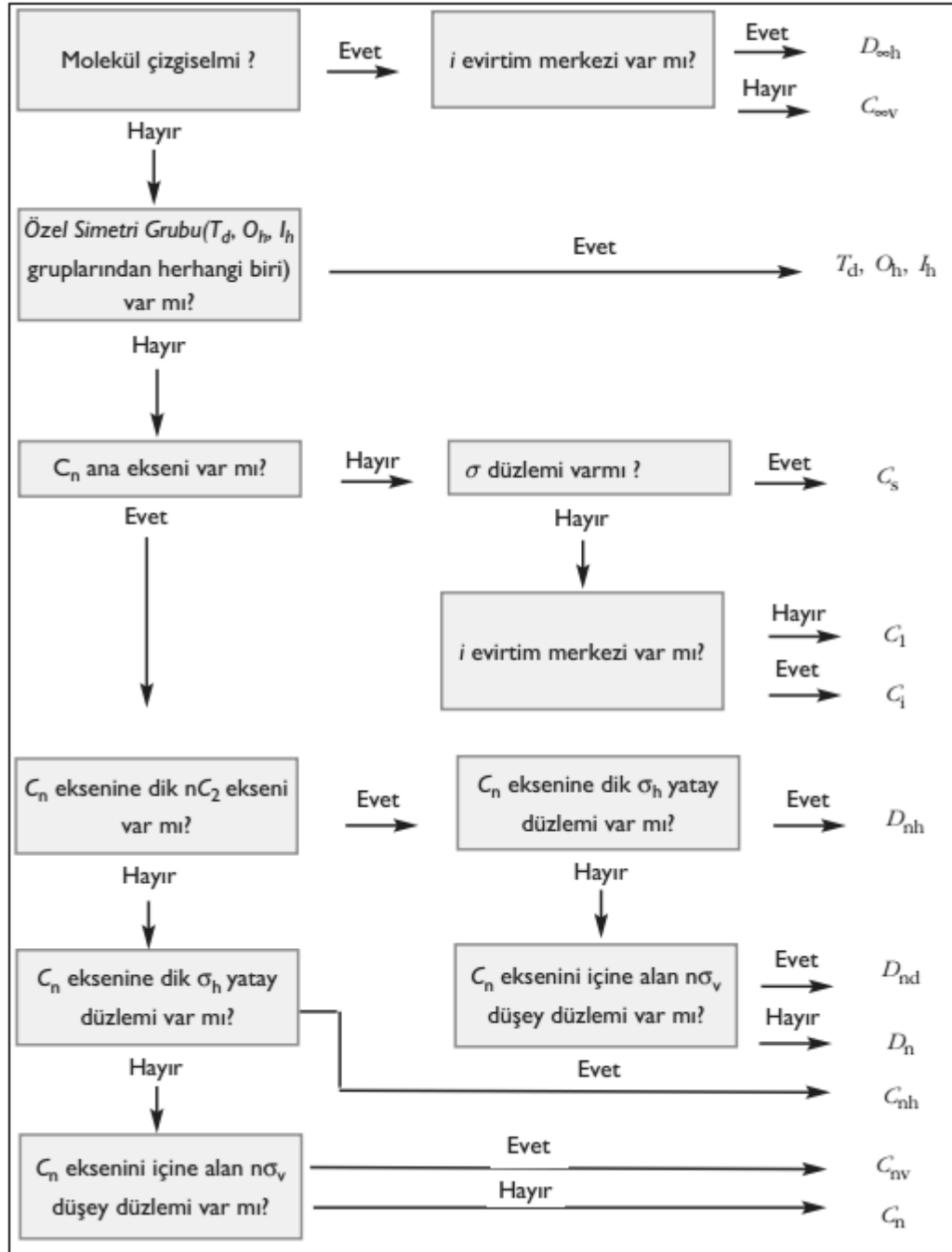
Tablo 2.10 Nokta Gruplarının Temel Elemanları

C Grupları	C_1	E, özdeşlik
	C_s	E, Simetri düzlemi
	C_i	E, Yansıma noktası
	C_n	E, n katlı dönme eksen
	C_{nv}	E, n katlı dönme eksen, n tane dikey düzlem
	C_{nh}	E, n katlı dönme eksen, yatay düzlem
	$C_{\infty v}$	E, ∞ katlı dönme eksen, ∞ tane dikey düzlem (simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	D_n	E, C_n eksen ve ona dik n tane C_2 eksen
	D_{nh}	E, C_n eksen, ona dik n tane C_2 eksen ve σ_v , σ_h düzlemleri
	D_{nd}	E, C_n eksen, ona dik n tane C_2 eksen ve bunların açortaylarından geçen σ_d dikey düzlemler
	$D_{\infty d}$	E, C_∞ eksen, ona dik ∞ tane C_2 eksen ve σ_h yatay düzlemi (doğrusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	T_d	E, Dört tane C_3 eksen, üç tane S_4 eksen, bir kenar ve karşı kenarortayını içeren altı tane düzlem
	O_h	E, Üç tane C_4 eksen, dört tane C_3 eksen ve altı tane düzlem
	I_h	E, O_h grubuna ait simetri elemanlarına ek olarak altı tane C_2 eksen

2.3.3 Matematiksel grup ve çarpım tabloları

Simetri elemanlarının ve işlemlerinin özelliklerini ve bunların nokta gruplarındaki davranışlarının inceledikten sonra matematiksel grup kavramı ve özellikleri üzerinde durmak gerekir. Çünkü bir molekülün simetri işlemleri bir matematiksel grup oluşturur ve simetri uygulamaları, grup kuramının özel bir durumudur.

Matematiksel grup, belirli kurallarla $g_i g_j$ kombinasyonlarının oluşturulduğu ($g_1, g_2, g_3 \dots$) elemanları kümesidir. Eleman sayısı h a *grup derecesi* denir. Simetri açısından bakıldığında; molekülün simetri işlemleri; grubun elemanları ve simetri işlemlerinin ard arda uygulanması sırası; kombinasyon (çarpımlarını) oluşturmanın kuralları olarak tanımlanır. Bu kurallar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır [31]:



Şekil 2.3 Moleküllerin nokta grubunun belirlenmesinde kullanılan şema [32]

1. Grup; tüm grup elemanları için $Eg_i = g_iE = g_i$ şeklinde tanımlanan E özdeşlik işlemini içermelidir.
2. Gruptaki herhangi iki elemanın çarpımı ve her elemanın karesi, yine grubun bir elemanı olmalıdır.
3. Grubun her g_i elemanı, yine grubun bir elemanı olan bir ters eleman g_i^{-1} , e sahip olmalıdır. Bir elemanın kendisi ile tersinin çarpımı birleşme özelliğine sahiptir ve bu çarpım özdeşlik elemanına eşittir. $g_i g_i^{-1} = g_i^{-1} g_i = E$.

4. Grup elemanları arasındaki çarpma işlemi birleşme özelliğine sahip olmalıdır. Yani $g_i (g_j g_k) = (g_i g_j) g_k$ olmalıdır.

Yukarıda tanımlanan kurallar $(g_i g_j = g_j g_i)$ değişme(komüte) özelliğini içermez. Grup kuramında değişme özelliği genel bir kural değildir. Değişme özelliğinin olduğu gruplara *Abelian gruplar* denir.

Verilen bir nokta grubunda, ard arda iki simetri işleminin uygulanmasıyla oluşan çarpımlar *grup çarpım tablolarıyla* verilir. Bu sayede grubun içerdiği elemanların tam ve gerektiği sayıda bir listesi oluşturulur. Grup çarpım tablolarında, grubun elemanlarının tüm olası çarpımları mevcuttur. Örneğin C_{2v} nokta grubunun, grup çarpım tablosu Tablo 2.11' de verilmiştir.

Tablo 2.11 C_{2v} nokta grubunun grup çarpım tablosu

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

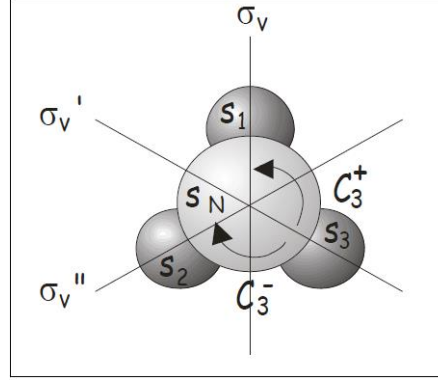
Grup çarpım tablosu h satır ve h sütundan oluşur. Grup çarpım tablosundaki her bir satır ve her bir sütunda, grubun her bir elemanı sadece bir kez yer alır. Özdeş olan iki satır ve iki sütun bulunmaz. Tablonun ilk satır ve sütununa grubun birer elemanı yerleştirildikten sonra diğer elemanlar, kesişen satır ve sütun elemanlarının çarpımlarından elde edilir.

2.3.4 İndirgenabilir gösterimler

Grup kuramında her simetri işlemi bir matris ile gösterilir. Bu matrislere g simetri işlemlerinin *matris gösterimi* yada *dönüşüm matrisi*, $\Gamma(g)$, denir [31]. Bir molekülün simetri işlemlerinin matris gösterimlerini belirlemede, molekülün kartezyen koordinatları baz fonksiyonları olarak seçilebileceği gibi atomik orbitaller de baz fonksiyonları olarak kullanılabilir. Bir simetri işlemi ile baz fonksiyonları kendini tekrarlıyor, tam tersi durumlarına ya da birbiri yerine geçiyorsa, simetri işleminin matris gösterimini bulmada Denklem 2.59 kullanılabilir [29].

$$\begin{bmatrix} \text{Matris} \\ \text{gösterimi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{İlk durum} \\ \text{matrisi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Son durum} \\ \text{matrisi} \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

Örneğin C_{3v} nokta grubuna ait NH_3 (amonyak) molekülünün E , C_3^+ , C_3^- , σ_v , σ_v' , σ_v'' simetri işlemlerinin matris gösterimlerini belirlemeye çalışalım. Baz fonksiyonları olarak; Şekil 2.4' te verilen, bir nitrojen (N) ve üç hidrojen (H) atomundaki valans s orbitallerini içeren, (s_N , s_1 , s_2 , s_3) bazını seçelim.



Şekil 2.4 NH_3 molekülünün simetri işlemleri ve baz fonksiyonlarının gösterimi [31]

E işlemi için Denklem 2.59;

$$\begin{bmatrix} \text{Matris} \\ \text{gösterim} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_N \\ s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{bmatrix}$$

şeklini alır ve C_{3v} nokta grubu için E simetri işleminin matris gösterimi;

$$\Gamma(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

şeklinde bulunur. Aynı işlemler diğer simetri işlemleri içinde uygulanırsa elde edilen matris gösterimleri aşağıdaki gibidir.

$$\Gamma(C_{3v}^+) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \Gamma(C_{3v}^-) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \Gamma(\sigma_v) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(\sigma_v') = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \Gamma(\sigma_v'') = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Bazı simetri işlemleri ile baz fonksiyonları ne simetrik, ne antisimetrik davranış sergilemekte ve ne de birbiri yerine geçmektedir. Böyle durumlarda simetri işleminin matris gösterimi *benzerlik dönüşümü* (similarity transform) kullanılarak bulunur [31]. Benzerlik dönüşümü orijinal baz fonksiyonlarının bir lineer kombinasyonunu oluşturur ve böylelikle aynı gösterime ait iki farklı baz fonksiyonu elde edilir.

Bir molekülün simetri işlemlerine karşılık gelen dönüşüm matrislerinin köşegen elemanlarının toplamına (matrisin izine) o matrisin *karakter*' i denir. Matris gösterimlerinin karakterleri, bazen gösterimin kendinden daha kullanışlıdır. Karakterler, birçok önemli özelliğe sahiptir:

- i-) Bir simetri işleminin karakteri benzerlik dönüşümü altında invaryanttır.
- ii-) Verilen bir gösterimde aynı sınıfa ait simetri işlemleri aynı karaktere sahiptirler. Ancak farklı gösterimler için verilen bir sınıfın farklı karakterleri olabileceği gibi farklı birçok sınıfın aynı karaktere sahip olabileceğine de dikkat edilmelidir [29].

Bir molekülün belirli bir dinamik özelliği için elde edilen dönüşüm matrislerinin karakterleri kümesi, o dinamik özelliğin indirgenebilir gösterimi olarak adlandırılır. Dinamik özelliklere simetri işlemlerinin uygulanmasında öteleme, dönme ve titreşim hareketleri vektörler yada vektörel niceliklerle gösterilir. Simetri işlemleri bu niceliklere uygulanarak dönüşüm matrisleri belirlenir. Elektronik hareketler için genellikle orbitallerin dönüşümleri baz olarak alınır [29]. Bir örnek olarak; C_{3v} nokta grubuna ait NH_3 molekülünü tekrar ele alalım. Bu molekülün simetri işlemleri için elde edilen dönüşüm matrislerini kullanarak, her bir dönüşüm matrisinin karakterleri, diagonal elemanlarının toplamından, sırasıyla; $\chi(E) = 4, \chi(C_{3v}^+) = 1, \chi(C_{3v}^-) = 1, \chi(\sigma_v) = 2, \chi(\sigma_v') = 2$ ve $\chi(\sigma_v'') = 2$ olarak elde edilir. Buna göre NH_3 molekülünün simetri işlemleri için indirgenebilir gösterim şu şekilde gösterilir:

C_{3v}	E	C_{3v}^+	C_{3v}^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
Γ	4	+1	+1	+2	+2	+2

2.3.5 İndirgenebilir gösterimlerin indirgenmesi

Moleküler simetrinin çoğu uygulamalarında ilk işlem indirgenebilir gösterim elde edilmesi, ikinci işlem ise indirgenebilir gösterimin indirgenmesi işlemidir. Bu işlemde; indirgenebilir gösterim içindeki indirgenemez gösterimlerin türü ve sayısı

belirlenir [29]. Kesim 2.3.4' te incelediğimiz C_{3v} gösterimine daha detaylı bakalım. Orada elde ettiğimiz matrislere dikkat edecek olursak, hepsinin aynı *blok diagonal* formda olduğunu görürüz (diagonal bir alt matris haricinde bütün elemanları sıfır olan kare matrise blok diagonal denir).

$$\begin{array}{cccc}
\Gamma(E) & \Gamma(C_{3v}^+) & \Gamma(C_{3v}^-) & \Gamma(\sigma_v) \\
\begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
\chi(E) = 4 & \chi(C_{3v}^+) = 1 & \chi(C_{3v}^-) = 1 & \chi(\sigma_v) = 2 \\
\\
\Gamma(\sigma_v') & \Gamma(\sigma_v'') \\
\begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \boxed{1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
\chi(\sigma_v') = 2 & \chi(\sigma_v'') = 2
\end{array}$$

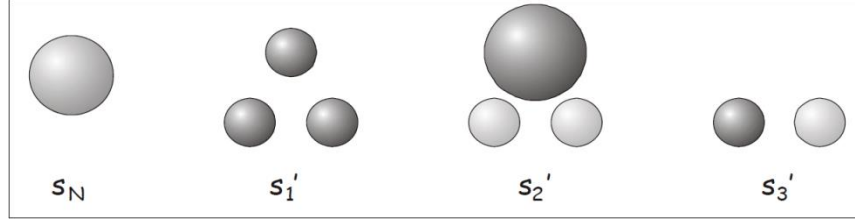
Bir blok diagonal matris, diagonal olarak bulunan matrislerin *doğrudan toplamı* (direct product) olarak yazılabilir. C_{3v} matris gösteriminde her bir matris gösterimi, 1x1 ve 3x3 matrislerinin doğrudan toplamı olarak yazılabilir.

$$\Gamma^{(4)}(g) = \Gamma^{(1)}(g) \oplus \Gamma^{(3)}(g) \quad (2.60)$$

Burada; parantez içinde verilen üst indisler matrisin boyutunu vermektedir. Doğrudan toplamın normal matris toplamından farklı olarak toplamadaki matrislerden yüksek boyutlu bir matris ürettiğine dikkat edilmelidir. Doğrudan toplamda n ve m boyutlu iki matrisin toplamı $n+m$ boyutlu bir matris üretir ve kalan elemanlar sıfır yazılır.

Eşitlik 2.60 yardımıyla baz fonksiyonları (s_N, s_1, s_2, s_3) olan orijinal dört boyutlu matrisi; (s_N) baz fonksiyonuna sahip bir boyutlu $\Gamma^{(1)}(g)$ matrisine ve (s_1, s_2, s_3) baz fonksiyonlarına sahip üç boyutlu $\Gamma^{(3)}(g)$ matrislerine indirgemiş olduk. Bundan sonraki adım üç boyutlu $\Gamma^{(3)}(g)$ matrisini daha fazla indirgenip indirgenemeyeceğine bakmaktır. Üç boyutlu bu matris gösterimlerini inceleyecek olursak hepsinin blok diagonal formda olmadığını görürüz. Bu nedenle benzerlik

dönüşümü kullanarak (s_1, s_2, s_3) baz fonksiyonlarının yeni bir lineer kombinasyonları olan (s'_1, s'_2, s'_3) baz fonksiyonlarını belirleriz [31]. Şekil 2.5' de ve Eşitlik 2.61, 2.62 ve 2.63' de bu yeni baz fonksiyonları verilmiştir.



Şekil 2.5 Benzerlik dönüşümü kullanarak oluşturulmuş yeni baz fonksiyonları [31]

$$s'_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + s_2 + s_3) \quad (2.61)$$

$$s'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_1 - s_2 - s_3) \quad (2.62)$$

$$s'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_2 - s_3) \quad (2.63)$$

(s'_1, s'_2, s'_3) baz fonksiyonlarının matris gösterimi ise;

$$(s'_1, s'_2, s'_3) = (s_1, s_2, s_3) \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

şeklinde olur. Yeni gösterimin simetri işlemlerinin matris gösterimleri aşağıdaki gibi olur.

	E	C_{3v}^+	C_{3v}^-
$\Gamma^{(3)}(g)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$
	σ_v	σ_v'	σ_v''
	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$

Yeni matris gösterimlerini inceleyecek olursak hepsinin blok diagonal formda olduğunu görürüz. Bu nedenle üç boyutlu gösterimimizi, (s'_1) baz fonksiyonuna sahip

bir boyutlu ve (s_2' , s_3') baz fonksiyonlarına sahip iki boyutlu matrislerin doğrudan toplamları şeklinde yazabiliriz. Dört boyutlu orijinal gösterimden elde edilen tüm indirgenmiş gösterimler Tablo 2.12' de verilmiştir.

Tablo 2.12 C_{3v} nokta grubu indirgenmiş gösterimleri

E	C_{3v}^+	C_{3v}^-	σ_v	σ_v'	σ_v''
(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix}$

Bu adımdan sonra artık daha fazla indirgenme olmayacağından Tablo 2.12' de verdiğimiz gösterime C_{3v} nokta grubunun *indirgenemez gösterimi* denir. Bir nokta grubunun indirgenemez gösterimleri sahip oldukları simetri türlerine göre aşağıdaki gibi simgelenir:

- i) Bir boyutlu gösterimlerde, baş dönme eksenini etrafındaki dönme işlemi altında gösterim simetrikse (karakteri +1 ise) A , antisimetrik ise (karakteri -1) B harfi ile gösterilir.
- ii) İki boyutlu gösterim E , üç boyutlu gösterimler T ile simgelenir.
- iii) Bir tersinme(terslenme) merkezi içeren gruplarda; gösterim tersinme işlemi altında simetrikse (karakteri +1 ise) simgenin altına g (*gerade*) , antisimetrikse (karakteri -1 ise) simgenin altına u (*ungerade*) harfi konulur.
- iv) Bir yatay ayna düzlemi simetrisine sahip ancak bir tersinme merkezi içermeyen gruplarda; indirgenemez gösterim düzlemden yansıma işlemine göre simetrikse simgenin üstüne bir üssü, eğer antisimetrik ise simgenin üstüne iki üssü konulur.
- v) Gösterim, baş dönme eksenine dik bir C_2 dönmesine sahipse simgenin altına 1, eğer C_2 dönmesi yok fakat dikey yansımaya sahipse simgenin altına 2 konur.

Bunlara göre C_{3v} nokta grubunda, bir boyutlu indirgenemez gösterim grubun simetri işlemleri altında simetrik olduğundan (karakteri +1) bu gösterimin simetri türü A_1 ' dir ve bu gösterime dejenere olmayan indirgenemez gösterim denir. İki boyutlu indirgenemez gösterim, özdeşlik işlemi altında karakteri 2 (ikili dejenere

indirgenemez gösterim), dönme işlemi altında karakteri -1 ve yansıma işlemi altında karakteri 0 olduğundan bu gösterimin simetri türü E' dir.

2.3.6 Karakter tabloları

Karakter tabloları, nokta gruplarının simetri işlemleri kümesine grup kuramının uygulanmasıyla elde edilen sonuçların bir özetidir [29]. Her nokta grubunun kendine özgü bir karakter tablosu vardır. Tablo 2.13' te O_h nokta grubunun karakter tablosu görülmektedir. Diğer nokta gruplarının karakter tablolarına birçok kaynaktan ulaşılabilir [25,28]. Bir karakter tablosu üç bölümden oluşur [29]:

I. Bölüm: Nokta grubunun simgesinin ve simetri türlerinin yer aldığı bölümdür. O_h nokta grubunun simetri türleri A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , E_g , E_u , T_{1g} , T_{1u} , T_{2g} , T_{2u} 'dur.

II. Bölüm: Bu bölümde nokta grubunun simetri işlemleri ve indirgenemez gösterimler yer alır. Her sütun *sınıf* olarak adlandırılır. O_h nokta grubunda on sınıf vardır. Simetri işlemlerinin önündeki sayı, sınıf katsayısıdır. Sınıf katsayılarının toplamı grubun derecesini verir. *Grubun derecesi* genellikle h ile gösterilir. O_h nokta grubunun derecesi 48' dir.

Tablo 2.13 O_h nokta grubunun karakter tablosu

I. Bölüm	II. Bölüm										III. Bölüm	IV. Bölüm
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}$
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	+1	+2	0	-	$\alpha_{zz}, \alpha_{xx}-\alpha_{yy}$
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	-1	-2	0	-	-
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	$R_x, R_y,$ R_z	-
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	x, y, z	-
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1	-	$\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1	-	-

III. Bölüm: İnfrared-aktiflik bölümüdür. Bu bölümdeki verilerden moleküllerin infrared-aktif titreşim modları belirlenir. Bu bölümdeki x, y ve z koordinatları gösterir. Molekülün x, y ve z doğrultusundaki öteleme hareketlerini temsil eder ve

AX_n tipi moleküllerde A' 'nın p_x , p_y ve p_z orbitallerini temsil eder. Örneğin O_h nokta grubuna ait bir molekülün p_x , p_y ve p_z orbitalleri üçlü dejenere olan T_{1u} simetrisine sahiptir.

R_x , R_y ve R_z sırasıyla, molekülün x -, y - ve z - eksenleri etrafındaki dönme hareketlerini gösterir. Örneğin O_h nokta grubuna ait bir molekülün x -, y - ve z - eksenleri etrafındaki dönme hareketleri T_{1g} simetri türüne sahiptir.

IV. Bölüm: Raman-aktiflik bölümüdür. Bu bölümdeki verilerden moleküllerin Raman-aktif titreşim modları belirlenir. α_{ij} parametreleri, Tablo 2.14' te gösterildiği gibi, AX_n tipi moleküllerde A' 'nın d orbitallerini temsil eder. O_h nokta grubundaki bir molekülün d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalleri üçlü dejenere T_{2g} simetrisine sahipken, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin ikili dejenere E_g simetri türüne sahip olduğu görülmektedir.

Karakter tabloları temelde bir nokta grubunun indirgenemez gösterimlerinin bir koleksiyonudur. Karakter tablolarının ve indirgenemez gösterimlerin bazı kullanışlı özellikleri [29,31,33] kaynaklarında detaylı olarak incelenmiştir.

Tablo 2.14 α_{ij} parametreleri ve temsil ettiği d orbitalleri

α_{ij}	ij	orbitaller
α_{zz} yada $\alpha_{zz}-\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$	z^2 yada $2z-x^2-y^2$	d_{z^2}
$\alpha_{xx}-\alpha_{yy}$	x^2-y^2	$d_{x^2-y^2}$
α_{xy}	xy	d_{xy}
α_{xz}	xz	d_{xz}
α_{yz}	yz	d_{yz}

Ayrıca, karakter tablolarını kullanarak, moleküler simetrinin çoğu uygulamalarında indirgenebilir gösterimlerin indirgenmesi işlemi, simetrinin temel bağıntılarından biri olan;

$$n(\lambda) = \frac{1}{h} \sum_{sinf} g \chi_{IR} \chi_R \quad (2.64)$$

bağıntısının bir uygulamasıdır [29]. Burada $n(\lambda)$, λ simetri türündeki indirgenemez gösterimin sayısı; h , nokta grubunun derecesi; g , sınıf katsayısı yada simetri

işleminin katsayısı; χ_{IR} , sınıfın indirgenemez gösterimdeki karakteri; χ_R , sınıfın indirgenebilir gösterimdeki karakteridir.

2.4 Kristal Alan ve Ligand Alan Teorileri

Koordinasyon bileşiklerinin bazı özelliklerini açıklamada iki teori geliştirilmiştir. Bunlar; *kristal alan teorisi* ve *ligand alan teorisi*' dir. Bu teoriler belirli yükseltgenme basamağına sahip bir metal iyonun etrafındaki ligandların varlığında, d orbitallerinin enerjisindeki değişimleri açıklamaktır [28]. Kristal alan teorisi ilk 1929 yılında Hans Bethe [34] tarafından ortaya atılmıştır [25]. Bu modelde ligandlar noktasal negatif yükler olarak kabul edilir ve ligand ile merkez iyonu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir. Kristal alan teorisinde ligandların içyapıları dikkate alınmaz. Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez iyonunun d orbitallerinde bulunan elektronlar arasındaki itme, d orbitallerinin enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir.

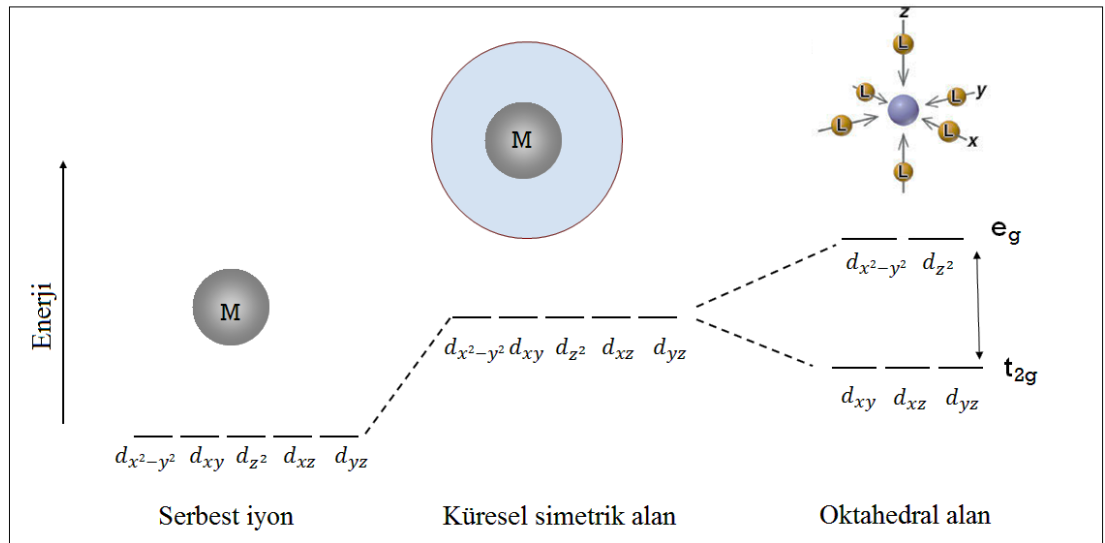
Ligand alan teorisi; elektrostatik etkileşim yanında kovalent etkileşime de yer vererek geliştirilen kuramdır. Yani bir iyon ve komşuları arasındaki tüm kimyasal bağlanma teorilerini içerir. Ligand alan teorisi; koordinasyon bileşiklerinin spektral, manyetik ve bazı termodinamik ve yapısal özelliklerini açıklamakta oldukça başarılı olan ve kristal alan teorisini de kapsayan bir modeldir [28].

2.4.1 Ligand alanda enerji seviyelerinin yarılması (kristal alan yarılması)

Serbest bir geçiş metal iyonunda beş d orbitali eşenerjilidir (dejenere)dir. Bu serbest geçiş metal iyonu, merkezinden eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, d orbitallerindeki elektronlarla küresel alan arasındaki elektrostatik itmeden dolayı d orbitallerinin enerjisi yükselir. Ancak küresel elektrik alan içerisinde beş d orbitalinin dejenere oldukları bozulmaz. Küreselden daha düşük simetrik bir elektrik alanda bulunan bir iyonun d orbitallerinin elektrik alandan farklı etkileneceği ve enerjilerindeki değişimin de farklı olması beklenir [30]. Örnek olarak koordinat eksenleri boyunca merkezden eşit uzaklıkta bulunan noktasal eksi yüklü altı ligandın oluşturduğu oktahedral elektrik alanını ele alalım (Şekil 2.6). Oktahedral bir alanda ligandlar x, y ve z koordinat eksenleri üzerinde olduğundan, eksenler doğrultusunda olan d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri oluşan elektrik alandan daha fazla etkilenirler ve bu nedenle bu orbitallerin enerjileri küresel alandakine oranla yükselir. Koordinat

eksenleri arasına yönelmiş d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} orbitalleri bu itmeden daha az etkilenir ve bu orbitallerin enerjisi de küresel alaninkinden daha düşük olur. Böylece düzgün küresel simetrik alanda dejenere olan beş d orbitali ligandların varlığında, yüksek enerjili iki orbital d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ ve düşük enerjili üç orbitalden d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} oluşan iki gruba yarılır. Düzgün sekizyüzlü alanda ikiye yarılmış d orbitalleri O_h nokta grubuna göre irdelendiğinde; yüksek enerjili d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin e_g (ikili eşenerjili) ve düşük enerjili d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} orbitallerinin de t_{2g} (üçlü eşenerjili) simetrisinde oldukları görülür.

Bu iki enerji düzeyi arasındaki enerji farkına *kristal alan yarıлма enerjisi* (KAYE) denir ve Δ_o (veya $10Dq$) ile gösterilir. d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjisindeki artışın, d_{xy} , d_{yz} ve d_{xz} orbitallerindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji azalması $-4Dq$, enerji yükselmesi de $+6Dq$ kadar olur [30].

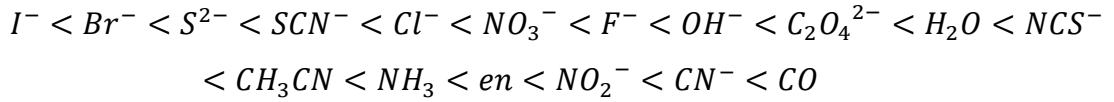


Şekil 2.6 Oktahedral alanda kristal alan yarıлма enerjisi diyagramı gösterimi

Kristal alan yarıлма enerjisini etkileyen faktörler koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu ve ligandlar olmak üzere dört grupta toplanabilir [30]. Merkez atomunun çevresindeki ligandların sayısı arttıkça kristal alan şiddeti artacağından, d orbitallerinin alandan etkilenmesi de artar. Dolayısıyla KAYE koordinasyon sayısı ile artar. Koordinasyon sayısı aynı olduğu halde, ligandların merkez atomu çevresinde farklı şekilde düzenlenmeleri de yarıлма enerjisinin farklı olmasına neden olur.

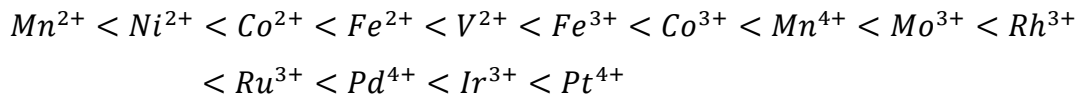
Merkez atomunun KAYE' ye etkisi değerklik ve periyotlar çizelgesindeki konum bakımından incelenebilir [30]. Merkez iyonunun yükü arttıkça ligandlar merkez atomuna daha fazla yaklaşır ve ligandlar ile d orbitalleri arasındaki itme büyür [30]. Bu nedenle merkez iyonunun yükü arttıkça yarıлма enerjisi de artar. Merkez atomun periyotlar çizelgesindeki yeri de KAYE' yi etkiler. Bir grupta yukarıdan aşağıya inildikçe KAYE' nin değeri büyür [30].

Ligandların, KAYE' ya katkıları yönünden karşılaştırılması büyük ölçüde spektroskopik verilere dayanmaktadır. Ligandların kuvveti, neden olduğu KAYE' nin değeri ile verilebilir. Ligandların, kristal alan yarımasına olan katkıları yönünden karşılaştırıldığı seriye *spektrokimyasal seri* denir [30]. Sık rastlanan ligandlar için spektrokimyasal seri şöyledir [30]:



Serinin başındaki iyonlar, zayıf bir elektrostatik alana sahiptirler ve bunlar zayıf bir yarılmaya neden olurlar. Bu iyonlara *zayıf alan ligandları* denir. Serinin sonundaki iyonlar güçlü elektrostatik alana sahiptirler ve büyük yarılmaya neden olurlar. Bu nedenle bu iyonlara da *kuvvetli alan ligandları* denir. Farklı metal iyonları için ligandların spektrokimyasal serilerinde zayıf alandan kuvvetli alana doğru değişimler aynı noktalara karşılık gelmez.

Metal iyonları için spektrokimyasal seri şöyledir [35]:



Metal ve ligand serilerinin uç üyelerinin belirli bir kombinasyonunun düşük veya yüksek alan oluşturup oluşturmayacağını kestirmek mümkündür [35]. Böylece, eğer hem metal hem de ligand kendi serilerinin iyice sağında ise, kombinasyonun bir kuvvetli alan kompleksi olacağını kestirebiliriz. Eğer ikisi de serilerin solunda ise kompleksin zayıf alan olacağını bekleyebiliriz. İki serinin ara üyelerinin kombinasyonunda, kompleksin sınıfını tayin etmek için detay bilgilere bakmak gereklidir.

2.4.2 Yüksek spin ve düşük spin durumları

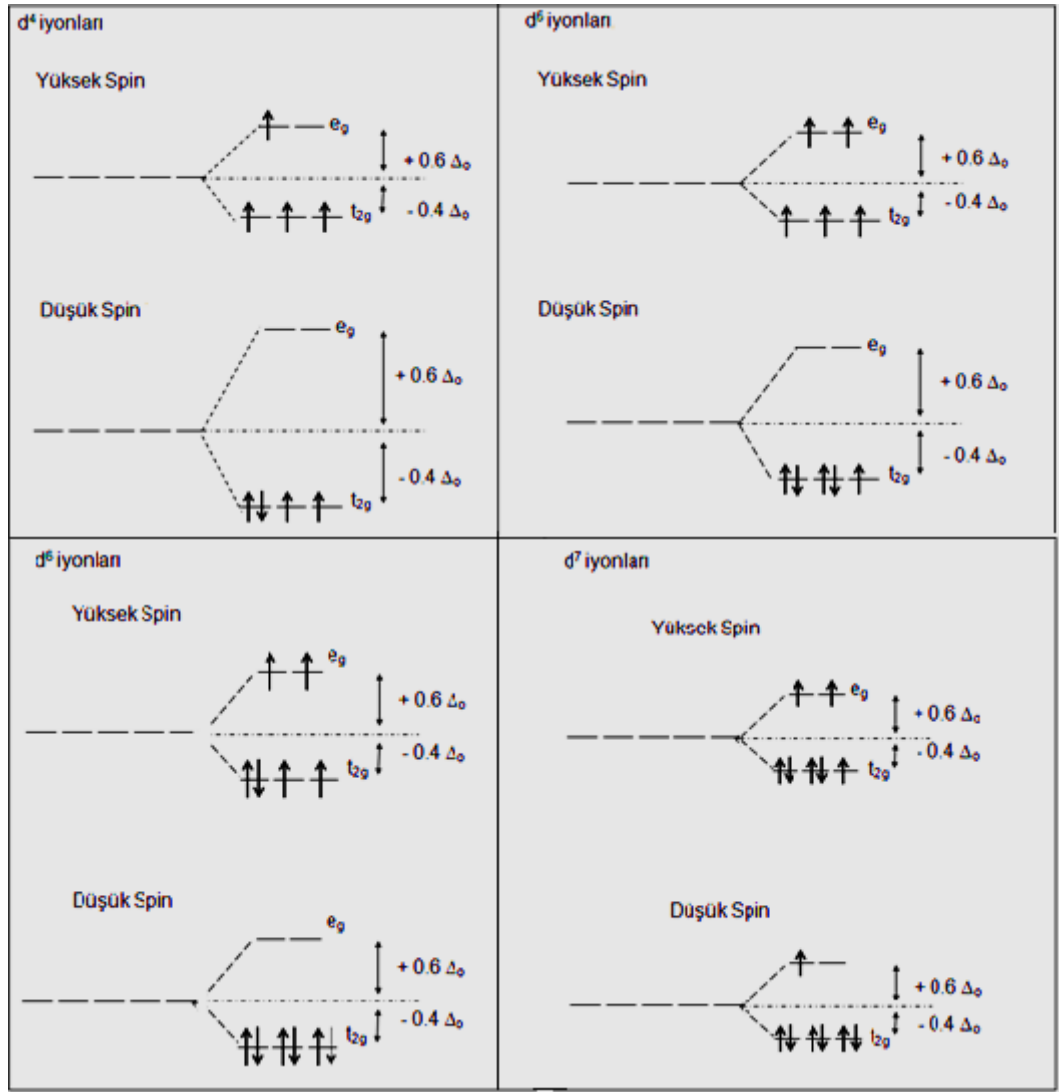
Ligand alan varlığında yarılan orbitallere elektronlar Pauli prensibi ve Hund kuralına göre yerleşirler. Oktahedral yapısını inceleyecek olursak; d^1 iyonundaki tek elektron t_{2g} orbitallerinden birine girer. Çünkü atom en düşük enerjili elektron dizilişine sahip olmak ister. t_{2g} orbitallerinden birine giren elektron, ortalama enerjiden $4Dq$ kadar düşük enerjili orbitale yerleştiğinden, bileşik kararlılık kazanır. Aynı durum d^2 ve d^3 iyonları içinde geçerlidir. Fakat d^4 iyonu için iki olasılık vardır. İlk üç elektron t_{2g} orbitaline yerleşir, dördüncü elektron ise ya t_{2g} orbitallerinden birine zıt spinli olarak yerleşir yada e_g 'deki boş orbitallerden birine yerleşir. Bu yerleşmelerden ilk durum; KAYE'nin, elektronların eşleşmesinden kaynaklanan Coulomb itmesinden büyük olduğu durumlarda gerçekleşir ve t_{2g} orbitalinde bir çift eşleşmiş elektron, iki tanede eşleşmemiş olmak üzere dört elektron bulunmaktadır. Bu düzenlemeye düşük spin durumu (*low spin state, LS*) denir. İkinci durumda ise KAYE, elektronların eşleşmesinden kaynaklanan Coulomb itmesinden küçük olduğu durumlarda gerçekleşir. Üç elektron t_{2g} orbitalinde, bir elektron ise e_g 'deki boş orbitallerden birinde olmak üzere dört tane eşleşmemiş elektron bulunmaktadır. Bu elektron düzenlenmesine ise yüksek spin durumu (*high spin state, HS*) denir. Yüksek spin ve düşük spin durumları geçiş metallerinin d^4 - d^7 elektron düzenlenmelerinde görülür. Bu elektron düzenlenmelerinin yüksek spin ve düşük spin durumları Şekil 2.7' de verilmiştir.

2.5 Spin Crossover

Spin Crossover (SCO), bazı metal bileşiklerinde spin durumlarının ısı, basınç, ışık veya manyetik alan gibi dış etkilere bağlı olarak değişmesiyle gerçekleşen bir olgudur. SCO, ilk olarak 1931 yılında Cambi ve Cagnasso tarafından gözlemlenmiştir [36]. Ancak 1950' lerden sonra ligand alan teorisinin geliştirilmesiyle SCO sistemleri anlaşılmış ve bu sistemlere olan ilgi artmıştır.

Ligand alan teorisine göre spin durumundaki değişim (SCO), geçiş metal komplekslerinin d orbitallerinde bir düşük spin elektron konfigürasyonundan, yüksek spin elektron konfigürasyonuna (yada tam tersi) geçiştir. Bu durum oktahedral kristal alan varlığında çoğunlukla d^4 - d^7 elektron konfigürasyonlarına sahip birinci sıra geçiş metallerinde gözlemlenir. Spin crossover davranışına en çok örnek d^6 elektron konfigürasyonuna sahip komplekslerde, özellikle demir(II) komplekslerinde,

gözlemlenir [37-40]. Diğer en çok rastlanan örnek d^6 kobalt(III) kompleksleridir ancak çok sınırlı sayıda[36].



Şekil 2.7 d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 elektronlarının yüksek ve düşük spin durumları

Metal komplekslerinde SCO olaylarını algılamak için kullanılan çeşitli teknikler vardır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak manyetik alınganlık ölçümleri en yaygın tekniklerden biridir. UV spektroskopisi ve X-Ray kristalografisi de çok kullanılan tekniklerdendir. Ayrıca Mössbauer Spektroskopisi' de demir bileşiklerindeki SCO'yu belirlemede kullanılan bir tekniktir.

2.5.1 SCO pertürbasyon yöntemleri

Bir komplekste SCO'yu indüklemek için bir çok etki kullanılabilir. Bu etkileri kimyasal etkiler ve fiziksel etkiler olarak ikiye ayırabiliriz. Kimyasal etkilere örnek olarak ligand süstitüsüyonu, anyon ve solvat etkileri, safsızlık ve seyreltme etkileri

verilebilir [42]. Fiziksel etkilere örnek olarak basınç uygulamaları, ısıma etkileri, manyetik alan etkileri ve sıcaklık uygulamaları verilebilir [42].

SCO'yu indüklemek için kullanılan en yaygın fiziksel etki sıcaklık uygulamalarıdır. Termal değişimler yardımıyla birçok kompleks SCO gösterebilir. Örneğin $(t_{2g})^6(e_g)^0$ elektron konfigürasyonuna sahip ve spin durumu $S=0$ olan bir Fe(II) kompleksi, sıcaklığın arttırılmasıyla $(t_{2g})^4(e_g)^2$ elektron konfigürasyonuna ve $S=2$ durumuna geçer [41]. Bu geçişleri manyetik alınganlığın sıcaklıkla değişim verilerine bakarak rahatlıkla gözlemleriz.

2.5.2 SCO uygulama alanları

SCO, günümüzde çok ilgi gören konulardan biridir. Moleküler anahtar, data depolama aygıtları ve optik görüntüleme sistemleri gibi bir çok alanda kullanılabilmektedir. Örneğin moleküler anahtarlar, elektriksel anahtarlar gibi anahtarı *on* ve *off* yapacak bir mekanizmaya ihtiyacı vardır. Histerisiz yardımıyla ani spin geçişleri ile bu yapılabilmektedir [43]. Data depolama aygıtlarının kapasitesi artarken boyutlarını küçüldüğü için bistability ve termal histerisiz gösteren küçük birimler(moleküller gibi) gereklidir. Bu nedenle SCO gösteren moleküller bu alanda yoğun olarak çalışılmaktadır [36,42]. Optik görüntüleme sistemleri, sıcaklık değişimleri kullanılarak geniş histerisize sahip SCO molekülleri kullanılarak geliştirilebilir[36,42]. Sıcaklık değişimiyle indüklenen SCO molekülü, ekranda görüntü oluşturabilir.

SCO'nun teknolojiye kullanılmasının birçok avantajı da vardır. SCO moleküllerinin boyutlarının çok küçük olması, kontrol derecelerinin yüksek olması ve bu moleküllerde elektronlar iç geçişler yapıp, uzaya kaçmadıklarından malzemede yorgunluğun olmaması gibi birçok avantajları da vardır [42].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Kristal alan yarıлма enerjisi, Δ_0 yada $10 Dq$, teorik ve deneysel olmak üzere iki metotla hesaplanır. Oktahedral bir alan için $10 Dq$ değeri teorik olarak [44]:

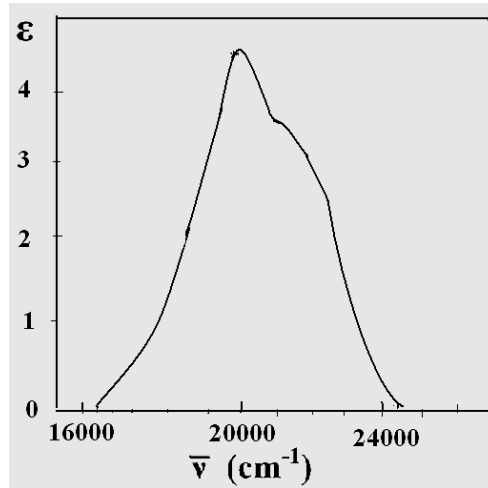
$$10Dq = \frac{10ze^2 \bar{r}^4}{6a^5} \quad (3.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada z , merkez iyonun yükseltgenme basamağı; e , elektronun yükü; a , merkez iyon ile ligand arası uzaklık ve $\bar{r}^4$ parametresi, merkez iyonun d orbitallerinin yarıçapının dördüncü kuvvetidir. Kristal alan teorisine göre $\bar{r}^4$ değeri biliniyorsa d orbitallerinin enerjilerinin yarıłmasının büyüklüğü hesaplanabilir. Ancak $\bar{r}^4$ değerini tam olarak hesaplayabilmek için deneysel verilere ihtiyaç vardır. Deneysel verileri kullanabilmek için de ligand atomlarını nokta yükler kabul etmek yerine nokta dipoller olarak hesaplamalara katmak gerekir. Nokta dipol moment, $\mu = ze$ olmak üzere [44];

$$10Dq = \frac{5\mu \bar{r}^4}{6a^6} \quad (3.2)$$

eşitliği ile deneysel veriler analiz edildiğinde enerji farkları gerçeğe yakın olarak kestirilebilir.

Deneysel olarak kristal alan yarıлма enerjisi, Δ_0 ' ın büyüklüğünü bulmak için spektroskopik yöntemlerden yararlanılır. Enerji aralığıyla ilgilenilen kompleksin görünür ve yakın görünür bölgede spektrumu alınır ve bu spektrumdaki absorbsiyon piki veya piklerinden yararlanarak $10 Dq$ değeri bulunur. Bir örnek olarak $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ UV-Vis spektrumunu inceleyelim (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleksinin UV-Vis spektrumu [45]

Co^{2+} bir d^7 iyonudur. t_{2g} orbitalinde bulunan bir elektron uygun enerjili bir fotonla uyarıldığında enerji soğurarak e_g orbital şekillenimine bürünür. Böyle bir komplekste elektronun t_{2g} düzeyinden e_g düzeyine geçerken enerji soğurması, UV-görünür bölge spektrumunda 19400 cm^{-1} , karşılık gelen bir soğurma bandının oluşmasına neden olur. Spektrumda maksimum soğurmanın gözlemlendiği enerjinin yarılma enerjisine eşit olduğu bilindiğinden, kompleks için kristal alan yarılma enerjisi şu şekilde hesaplanabilir:

19400 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen dalga boyu, $\lambda = 1/19400 = 515 \times 10^{-7} \text{ cm}$, dir. Buradan;

$$\Delta_0 = 10 Dq = \frac{hc}{\lambda}$$

$$10 Dq = \frac{(6,626 \times 10^{-27} \text{ ergs}) \times (3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1})}{515 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

$$= 3,86 \times 10^{-12} \text{ erg} = 3,86 \times 10^{-5} \text{ J}$$

$$10 Dq = 3,86 \times 10^{-5} \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ tanecik/mol} = 232 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_0 = 10 Dq = 232 \text{ kJmol}^{-1}$$

olarak hesaplanır.

Çok elektron içeren d orbitalleri için hesaplamalar Gaussian türü paket programlar ve deneysel veriler ile birlikte hesaplanır. Bu tür hesaplamalar Hartree-Fock uzayındaki hesaplamalara dayanır. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini kullanarak komplekslerin birçok özelliği, bu gibi paket programlar yardımıyla hesaplanabilmektedir.

Bizim çalışmamızda Co iyonları kullanıldığı için Co iyonunun farklı oksidasyon basamaklarına karşılık gelen d orbital yarılmalarının hesabında literatürdeki UV-Vis spektroskopisinin sonuçları kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Co İyonlarının Terim Enerjilerinin Belirlenmesi

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinde, yüksek sıcaklık bölgesinde manyetik anomaliye neden olduğu düşünülen kobalt (Co) atomu, geçiş metallerinin birinci sırasında bulunmaktadır. Co^{2+} iyonu, $3d^7$; Co^{3+} iyonu, $3d^6$ ve Co^{4+} iyonu ise $3d^5$ elektron konfigürasyonlarına sahiptirler.

Çalışmamızın amacı, bu komplekste hangi Co iyonunun daha önce yüksek spin (HS) durumuna geçeceği belirlemek olduğundan, ilk önce Co iyonlarının serbest iyon enerjilerini bir şekilde bilmemiz gerekmektedir. Kesim 2.2.2’ de açıklanan yöntemi uygulayarak minimum enerjili serbest Co iyonlarının enerji terimlerini bulalım:

Co^{2+} iyonu, d^7 elektron konfigürasyonuna sahiptir. Serbest haldeki Co^{2+} iyonunun elektronik düzenlenmesi aşağıdaki gibidir:

$d^7; \text{Co}^{2+}$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ m = -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ d_{xy} & d_{yz} & d_{z^2} & d_{xz} & d_{x^2-y^2} \end{array}$
-----------------------	--

Şekil 4.1 Co^{2+} iyonunun elektronik düzenlenmesi

Hund kurallarına göre; en büyük L ve S değerine sahip terim minimum enerjilidir. Bu konfigürasyon için en büyük L ve S değerleri: $L = |(-2) + (-1) + 0| = 3$ ve $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, dir. Bu durumun enerji terimi; $^{2S+1}L = ^4F$ olur.

Co^{3+} iyonu, d^6 elektron konfigürasyonuna sahiptir. Serbest haldeki Co^{3+} iyonunun elektronik düzenlemesi aşağıdaki gibidir:

$d^6; \text{Co}^{3+}$	$\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ m = -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ d_{xy} & d_{yz} & d_{z^2} & d_{xz} & d_{x^2-y^2} \end{array}$
-----------------------	--

Şekil 4.2 Co^{3+} iyonunun elektronik düzenlenmesi

Bu konfigürasyon için en büyük L ve S değerleri: $L = |(-2) + (-1) + 0 + 1| = 2$ ve $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$ olur. Bu durumun enerji terimi ${}^5D$ dir.

Co^{4+} iyonu, d^5 elektron konfigürasyonuna sahiptir. Serbest haldeki Co^{4+} iyonunun elektronik düzenlemesi aşağıdaki gibidir:

$d^5; \text{Co}^{4+}$	$ \begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline m = -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ d_{xy} & d_{yz} & d_{z^2} & d_{xz} & d_{x^2-y^2} \end{array} $
-----------------------	--

Şekil 4.3 Co^{4+} iyonunun elektronik düzenlenmesi

Bu konfigürasyon için en büyük L ve S değerleri: $L = |(-2) + (-1) + 0 + 1 + 2| = 0$ ve $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$ olur. Bu durumun enerji terimi ${}^6S$ olur. Elde edilen bu sonuçlar, Tablo 4.1’ de verilmiştir.

Tablo 4.1 Co iyonlarının minimum enerjili atomik terimleri

İyon	Konfigürasyon	Atomik Terim
Co^{2+}	d^7	${}^4F$
Co^{3+}	d^6	${}^5D$
Co^{4+}	d^5	${}^6S$

Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3’ te verilen elektron konfigürasyonlarının, taban durum enerjilerini belirlemeye çalışalım. Bunun için önce d orbitallerinin dalga fonksiyonlarını belirleyelim. Co iyonları, 3d iyonlarıdır. Bu durumun baş kuantum sayısı $n = 3$, yörünge kuantum sayısı $l = 2$ ’ dir ve $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ değerlerini alır. Bu değerlere karşılık gelen normalize radyal dalga fonksiyonu; $R_{n,l} = R_{3,2}$ ’dir. Bu durumlara karşılık gelen dalga fonksiyonları aşağıdaki gibidir:

$n=3$	$l=2$	$m_l = 0$	$\psi(d_{z^2}) = R_{3,2}Y_2^0$
$n=3$	$l=2$	$m_l = +1$	$\psi(d_{xz}) = R_{3,2}Y_2^1$
$n=3$	$l=2$	$m_l = -1$	$\psi(d_{yz}) = R_{3,2}Y_2^{-1}$
$n=3$	$l=2$	$m_l = +2$	$\psi(d_{x^2-y^2}) = R_{3,2}Y_2^2$
$n=3$	$l=2$	$m_l = -2$	$\psi(d_{xy}) = R_{3,2}Y_2^{-2}$

Co^{2+} iyonunu temsil eden dalga fonksiyonunu belirleyelim. d^7 iyonunun, elektron konfigürasyonu Şekil 4.1' deki gibidir. Bu durum için Slater determinantı;

$$\Psi(\text{Co}^{2+}) = \begin{vmatrix} d_{xy}\alpha(1) & d_{xy}\beta(1) & d_{yz}\alpha(1) & d_{yz}\beta(1) & d_{z^2}\alpha(1) & d_{xz}\alpha(1) & d_{x^2-y^2}\alpha(1) \\ d_{xy}\alpha(2) & d_{xy}\beta(2) & d_{yz}\alpha(2) & d_{yz}\beta(2) & d_{z^2}\alpha(2) & d_{xz}\alpha(2) & d_{x^2-y^2}\alpha(2) \\ d_{xy}\alpha(3) & d_{xy}\beta(3) & d_{yz}\alpha(3) & d_{yz}\beta(3) & d_{z^2}\alpha(3) & d_{xz}\alpha(3) & d_{x^2-y^2}\alpha(3) \\ d_{xy}\alpha(4) & d_{xy}\beta(4) & d_{yz}\alpha(4) & d_{yz}\beta(4) & d_{z^2}\alpha(4) & d_{xz}\alpha(4) & d_{x^2-y^2}\alpha(4) \\ d_{xy}\alpha(5) & d_{xy}\beta(5) & d_{yz}\alpha(5) & d_{yz}\beta(5) & d_{z^2}\alpha(5) & d_{xz}\alpha(5) & d_{x^2-y^2}\alpha(5) \\ d_{xy}\alpha(6) & d_{xy}\beta(6) & d_{yz}\alpha(6) & d_{yz}\beta(6) & d_{z^2}\alpha(6) & d_{xz}\alpha(6) & d_{x^2-y^2}\alpha(6) \\ d_{xy}\alpha(7) & d_{xy}\beta(7) & d_{yz}\alpha(7) & d_{yz}\beta(7) & d_{z^2}\alpha(7) & d_{xz}\alpha(7) & d_{x^2-y^2}\alpha(7) \end{vmatrix}$$

şeklinde olur. Burada; d_{xy} , d_{yz} , d_{z^2} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ ile tanımlanan $\psi(d_{xy})$, $\psi(d_{yz})$, $\psi(d_{z^2})$, $\psi(d_{xz})$ ve $\psi(d_{x^2-y^2})$ dalga fonksiyonlarıdır. α ; spin $+1/2$ ve β ; spin $-1/2$ durumlarına karşılık gelir. Parantez içindeki sayılar, elektronların sayılarıdır. Co^{3+} , d^6 iyonudur ve elektron konfigürasyonu Şekil 4.2' deki gibidir. Co^{3+} iyonu için Slater determinantı:

$$\Psi(\text{Co}^{3+}) = \begin{vmatrix} d_{xy}\alpha(1) & d_{xy}\beta(1) & d_{yz}\alpha(1) & d_{z^2}\alpha(1) & d_{xz}\alpha(1) & d_{x^2-y^2}\alpha(1) \\ d_{xy}\alpha(2) & d_{xy}\beta(2) & d_{yz}\alpha(2) & d_{z^2}\alpha(2) & d_{xz}\alpha(2) & d_{x^2-y^2}\alpha(2) \\ d_{xy}\alpha(3) & d_{xy}\beta(3) & d_{yz}\alpha(3) & d_{z^2}\alpha(3) & d_{xz}\alpha(3) & d_{x^2-y^2}\alpha(3) \\ d_{xy}\alpha(4) & d_{xy}\beta(4) & d_{yz}\alpha(4) & d_{z^2}\alpha(4) & d_{xz}\alpha(4) & d_{x^2-y^2}\alpha(4) \\ d_{xy}\alpha(5) & d_{xy}\beta(5) & d_{yz}\alpha(5) & d_{z^2}\alpha(5) & d_{xz}\alpha(5) & d_{x^2-y^2}\alpha(5) \\ d_{xy}\alpha(6) & d_{xy}\beta(6) & d_{yz}\alpha(6) & d_{z^2}\alpha(6) & d_{xz}\alpha(6) & d_{x^2-y^2}\alpha(6) \end{vmatrix}$$

şeklinde olur. Şekil 4.3' te verilen elektronik düzenlenmeye sahip Co^{4+} iyonu için Slater determinantı aşağıdaki gibidir:

$$\Psi(\text{Co}^{4+}) = \begin{vmatrix} d_{xy}\alpha(1) & d_{yz}\alpha(1) & d_{z^2}\alpha(1) & d_{xz}\alpha(1) & d_{x^2-y^2}\alpha(1) \\ d_{xy}\alpha(2) & d_{yz}\alpha(2) & d_{z^2}\alpha(2) & d_{xz}\alpha(2) & d_{x^2-y^2}\alpha(2) \\ d_{xy}\alpha(3) & d_{yz}\alpha(3) & d_{z^2}\alpha(3) & d_{xz}\alpha(3) & d_{x^2-y^2}\alpha(3) \\ d_{xy}\alpha(4) & d_{yz}\alpha(4) & d_{z^2}\alpha(4) & d_{xz}\alpha(4) & d_{x^2-y^2}\alpha(4) \\ d_{xy}\alpha(5) & d_{yz}\alpha(5) & d_{z^2}\alpha(5) & d_{xz}\alpha(5) & d_{x^2-y^2}\alpha(5) \end{vmatrix}$$

Bu durumda, sistemlerin toplam enerjisi; tüm olası durumların toplamı:

$$E = E_{d_{xy}} + E_{d_{yz}} + E_{d_{z^2}} + E_{d_{xz}} + E_{d_{x^2-y^2}}$$

olarak verilir. Bu adımdan sonra, elektron-elektron etkileşmesini de dahil ederek ortalama enerjinin hesaplanması gerekir ki; bunu hesaplamak için, sağda Slater determinantı, ortada Hamiltonyen (bütün etkileşim terimleri dâhil) ve solda Slater determinantı içeren $2N$ boyutlu integralin çözümüne ihtiyacımız vardır. Bunun muhasebesini tutmak oldukça yorucudur ancak en genel durum için çalışılabilir. Sonuçta ortalama enerji, Hartree-Fock yöntemine göre, Eşitlik 2.27' de verildiği gibi iki terime sahiptir. Kesim 2.2' de ve Kesim 2.2.1' de anlatıldığı üzere, Condon-Shortley tarafından bu integraller F_k parametreleriyle verilir. Sonuç olarak, bu parametreler cinsinden, Co iyonlarının taban durum enerjileri Tablo 4.2' deki gibi olur.

Tablo 4.2 Co iyonlarının taban durum enerjileri

Konf.	A. Terim	Terim enerjileri			
		Condon-Shortley katsayıları	Kaynak	Racah parametreleri	Kaynak
d^7	^4F	$3F_0 - 15F_2 - 72F_4$	25	$3A - 15B$	46
d^6	^5D	$6F_0 - 21F_2 - 189F_4$	25	$6A - 21B$	46
d^5	^6S	$10F_0 - 35F_2 - 315F_4$	25	$10A - 35B$	46

Condon-Shortley katsayıları (F_0, F_2, F_4) ve Racah parametreleri (A ve B); dolu olmayan elektron kabuğundaki elektronlar arası Coulomb etkileşimlerini tanımlayan parametrelerdir. F_k ($k = 0, 2, 4$) parametreleri teorik olarak hesaplanabileceği gibi yarı deneysel olarak ta elde edilebilir [25]. A ve B parametreleri ise genellikle yarı deneysel yollardan elde edilen parametrelerdir[35]. Literatürde divalent, trivalent ve tetravalent 3d iyonları için farklı metotlarla hesaplanmış F_2 , F_4 , B ve C parametrelerinin değerleri bulunmaktadır [47-49]. Bu değerlerden bazıları Tablo 4.3' te verilmiştir. Ancak F_0 ve A parametreleri tamamen deneysel olarak elde edildiği için iyonların enerjileri hakkında kesin bir değer elde etmemiz deneysel veri olmadan mümkün görünmemektedir.

Çalışmamızda kullanmak durumunda olduğumuz oktahedral bir alanda, d^n iyonlarının LS ve HS düzenlemelerinin taban durum enerjileri de Tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.3 Farklı metotlarla hesaplanmış bazı F_2 , F_4 , A , B ve C parametreleri

	A	B	C	F_2	F_4	Kaynak
Co^{2+}	5.2 eV	0.14 eV	0.54 eV			47
		1267.14 cm^{-1}	4682.14 cm^{-1}	1936.02 cm^{-1}	133.78 cm^{-1}	48
		1155 cm^{-1}	4336 cm^{-1}	1734.4 cm^{-1}	619,4 cm^{-1}	49
Co^{3+}		1375.71 cm^{-1}	5132.55 cm^{-1}	2108.93 cm^{-1}	146.64 cm^{-1}	48
		1100 cm^{-1}	5120 cm^{-1}	1831.4 cm^{-1}	731.4 cm^{-1}	49
Co^{4+}		1477.01 cm^{-1}	5555.57 cm^{-1}	2270.66 cm^{-1}	158.73 cm^{-1}	48

Tablo 4.4 d^n iyonlarının LS ve HS düzenlemelerinin taban durum enerjileri [51]

	LS (düşük spin)			HS (yüksek spin)		
	Konf.	Terim	Enerji	Konf.	Terim	Enerji
d^2	t_2^2	$^3T_1$	$A - 5B$	t_2^2	$^3T_1$	$A - 5B$
d^3	t_2^3	$^4A_2$	$3A - 15B$	t_2^3	$^4A_2$	$3A - 15B$
d^4	t_2^4	$^3T_1$	$6A - 15B + 5C$	t_2^3e	^5E	$6A - 21B$
d^5	t_2^5	$^2T_2$	$10A - 20B + 10C$	$t_2^3e^2$	$^6A_1$	$10A - 35B$
d^6	t_2^6	$^1A_1$	$15A - 30B + 15C$	$t_2^4e^2$	$^5T_2$	$15A - 35B + 7C$
d^7	t_2^6e	^2E	$21A - 36B + 18C$	$t_2^5e^2$	$^4T_1$	$21A - 40B + 14C$
d^8	$t_2^6e^2$	$^3A_2$	$28A - 50B + 21C$	$t_2^6e^2$	$^3A_2$	$28A - 50B + 21C$
d^9	$t_2^6e^3$	^2E	$36A - 56B + 28C$	$t_2^6e^3$	^2E	$36A - 56B + 28C$
d^{10}	$t_2^6e^4$	$^1A_1$	$45A - 70B + 35C$	$t_2^6e^4$	$^1A_1$	$45A - 70B + 35C$

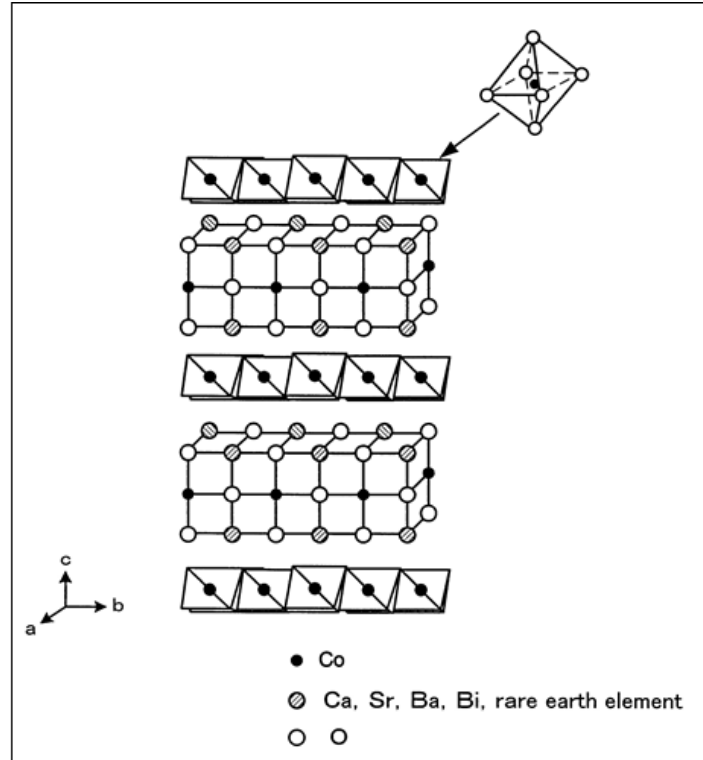
Hangi iyonun daha önce HS konfigürasyonuna sahip olabileceğini belirleyebilmek için, iyonların HS-LS düzenlemelerinin enerji farklarına bakalım. Burada, öncelikle yapılan deneysel ve teorik çalışmalarında gösterdiği gibi; böyle bir kompleks içerisinde Co^{2+} iyonlarının her zaman LS konfigürasyonunda bulunduğu rapor edilmiştir [1]. Co^{3+} iyonu, d^6 ve Co^{4+} iyonu, d^5 elektron konfigürasyonları için HS-LS durumlarının enerji farkları ise Tablo 4.5’ te verilmiştir. Buradaki B ve C parametreleri için literatürdeki değerler kullanılmıştır [50]. Tablo 4.5’ teki sonuçlara bakacak olursak; Co^{4+} iyonunun HS-LS enerji farkının daha küçük olduğunu görmekteyiz. Buradan Co^{4+} iyonunun daha önce HS

konfigürasyonuna geçebileceğini öngörebiliriz ancak hesaplamalarda kullanılan B ve C değerleri, serbest iyonlar için belirlenmiş değerlerdir. Racah A , B ve C parametreleri, elektronlar arasındaki Coulomb itmelerinin büyüklüklerini tanımladığından; bu değerler yapı içerisinde, serbest iyon değerlerine kıyasla büyük farklılıklar gösterecektir. A , B ve C değerleri; elde ettiğimiz enerji farklarını, UV-vis spektroskopisinde gözlemlenen enerjilerle fit edilerek belirlenebilir ve böylece hangi iyonun HS konfigürasyonuna daha önce geçeceği belirlenebilir.

Tablo 4.5 d^5 ve d^6 iyonlarının HS-LS düzenlemelerinin enerji farkları

Konf.	İyon	Enerji farkı
d^5	Co^{4+}	$E(HS) - E(LS) = -15B - 10C$ $= -15(1185\text{cm}^{-1}) - 10(4977\text{cm}^{-1})$ $= -67545\text{cm}^{-1}$
d^6	Co^{3+}	$E(HS) - E(LS) = -5B - 8C$ $= -5(1080\text{cm}^{-1}) - 8(4536\text{cm}^{-1})$ $= -41688\text{cm}^{-1}$

4.2 Co İyonlarının Simetri Özelliklerinin Belirlenmesi



Şekil 4.4 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinin kristal yapısı [52]

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksi, Şekil 4.4' den de görüleceği üzere iki alt sistemden oluşmaktadır. Şekilden de kolayca görüleceği gibi; Co iyonları yapı içerisinde oktahedral bir çevre içerisine konumlanmıştır. Böyle bir çevre içerisinde altı ligandın hepsi de oksijen iyonundan oluşmaktadır. Kesim 2.3' te anlatılan simetri özellikleri göz önünde bulundurarak; oktahedral bir alan varlığında Co iyonlarının LS, IS (*intermediate spin*, ara spin) ve HS düzenlenmelerinin simetri terimlerini belirleyelim:

Tablo 4.4' te, oktahedral alandaki d^n elektronlarının taban durum elektron düzenlenmesi ve simetri terimleri verilmiştir. Tablo 4.4' den Co^{2+} , Co^{3+} ve Co^{4+} iyonlarının LS ve HS durumlarının simetri terimleri elde edilebilir. Bu iyonların IS durumlarının simetri terimleri için, Tablo 4.6' da verilen doğrudan çarpım kuralları uygulanır.

Co^{2+} iyonunun ara spin düzenlenmesi yoktur. Co^{3+} iyonunun ara spin düzenlenmesi; $t_{2g}^5 e_g^1$ şeklindedir. t_{2g}^5 ve e_g^1 elektronlarının simetri terimleri sırasıyla; ${}^2T_{2g}$ ve ${}^2E_g$ ' dir. (Burada d^n elektronlarının simetri terimlerinin, d^{10-n} elektronlarının simetri terimlerine eşit olduğunu unutmamak gerekir). Tablo 4.6' daki doğrudan çarpım kurallarını uygularsak; $T_{2g} \times E_g = T_{2g}$ sonucunu elde ederiz. Spin çokluğu ise $2S + 1 = 3$ olarak elde edilir. Bu durumda, Co^{3+} iyonunun IS terimi; ${}^3T_{2g}$ olarak elde edilir.

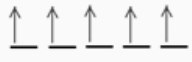
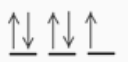
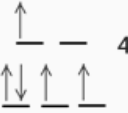
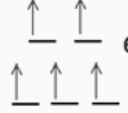
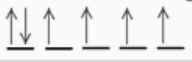
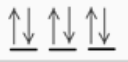
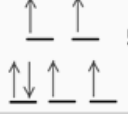
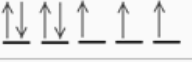
Co^{4+} iyonunun ara spin düzenlenmesi $t_{2g}^4 e_g^1$ şeklindedir. . t_{2g}^4 ve e_g^1 elektronlarının simetri terimleri sırasıyla; ${}^3T_{1g}$ ve ${}^2E_g$ ' dir. Tablo 4.6' daki doğrudan çarpım kurallarından; $T_{1g} \times E_g = T_{2g}$ sonucunu elde ederiz ve spin çokluğu ise 4 olur. Bu durumda, Co^{4+} iyonunun IS terimi; ${}^4T_{2g}$ olarak bulunur. Co iyonlarının LS, IS ve HS düzenlenmeleri ve bu düzenlenmelerin simetri terimleri Şekil 4.5' te verilmiştir.

Şekil 4.5' te de açıkça görüldüğü gibi Co^{3+} iyonu LS durumdan HS durumuna ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^5T_{2g}$ geçişi yaparken; Co^{4+} iyonu düşük spinli durumdan yüksek spinli duruma, ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ geçişi yapacaktır. Bir başka ifade ile Co^{3+} iyonu küresel simetrik bir durumdan daha düşük simetrik bir duruma geçiş yaparken, Co^{4+} iyonu bir küresel simetrik duruma geçiş yapmaktadır.

Tablo 4.6 Simetri gruplarında doğrudan çarpım kuralları [22]

$A \times A = A$ $A \times B = B$ $A \times E = E$ $A \times T = T$	$B \times A = B$ $B \times B = A$ $B \times E = E$ $B \times T = T$	$E \times A = E$ $E \times B = E$ $E \times E = *$ $E \times T = T_1 + T_2$	$T \times A = T$ $T \times B = T$ $T \times E = T_1 + T_2$ $T \times T = *$	$g \times g = g$ $g \times u = u$ $u \times g = u$ $u \times u = u$	<i>Üst indisler</i> ' x ' = ' ' x ' = " " x ' = " " x " = '	<i>Alt indisler</i> $1 \times 1 = 1$ $1 \times 2 = 2$ $2 \times 1 = 2$ $2 \times 2 = 1$
* Özel sonuçlar E grubu için; O, T_d, C_{3v} ve D₆ gruplarında: $E_1 \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + A_2 + E_2$ ve $E_1 \times E_2 = E_2 \times E_1 = B_1 + B_2 + E_1$ C_{4v} ve D₄ gruplarında: $E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$ T grubu için; $T_1 \times T_1 = T_2 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$ $T_1 \times T_2 = T_2 \times T_1 = A_2 + E + T_1 + T_2$						
O nokta grubu için tüm sonuçlar:						
	O	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A ₁	A ₁	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A ₂	A ₂	A ₂	A ₁	E	T ₂	T ₁
E	E	E	E	A ₁ + A ₂ + E	T ₁ + T ₂	T ₁ + T ₂
T ₁	T ₁	T ₁	T ₂	T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₁ + T ₂	A ₂ + E + T ₁ + T ₂
T ₂	T ₂	T ₂	T ₁	T ₁ + T ₂	A ₂ + E + T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₁ + T ₂

Doğaya da bakıldığında kolayca kestirilebileceği gibi, küresel simetrik durum daha çok tercih edileceğinden; Co^{4+} ün Co^{3+} ya göre daha önce HS konfigürasyonuna geçmesi beklenir ancak oksidasyon basamağı bazında olaya yaklaşılmca bunun tersinin doğru olması gerektiği görülür. Bir başka ifade ile bu iki farklı mekanizma kendi içerisinde bir yarış halindedir demek pek de yanlış olmayacaktır.

Serbest iyon	L.S.	I.S.	H.S.
$d5; \text{Co}^{4+}$ ^6S 	$^2T_{2g}$ 	$^4T_{2g}$ 	$^6A_{1g}$ 
$d6; \text{Co}^{3+}$ ^5D 	$^1A_{1g}$ 	$^3T_{2g}$ 	$^5T_{2g}$ 
$d7; \text{Co}^{2+}$ ^4F 	^2E_g 		$^4T_{1g}$ 

Şekil 4.5 Co iyonlarının LS, IS ve HS düzenlemeleri ve bu düzenlemelerin simetri terimleri

4.3 Co İyonlarının Kristal Alan Yarılma Enerjilerinin Belirlenmesi

Kesim 2.4.1' de de açıklandığı üzere; kristal alan yarılma enerjisini (KAYE) etkileyen başlıca faktörler; koordinasyon sayısı, geometri, merkez atomu ve ligandlardır. Bu etkileri daha detaylı incelemek için Tablo 4.7' de bazı geçiş metal bileşiklerinin 10 Dq (KAYE) değerleri verilmiştir. Detaylı bir inceleme ile Tablo 4.7' dan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- 1- Koordinasyon sayısı ve geometri KAYE' yi etkilemektedir. Örneğin; oktahedral geometriye sahip olan $[\text{VCl}_6]^{2-}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ bileşiklerinin KAYE değerlerinin, tetrahedral geometriye sahip olan $[\text{VCl}_4]^{**}$ ve $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{**}$ bileşiklerinin KAYE değerlerinden daha büyük olduğunu görürüz.
- 2- Merkez iyonunun yeri, periyodik cetvelde bir grupta, yukarıdan aşağıya doğru inildikçe, KAYE' nin de arttığı görülmektedir. Sırasıyla 3d, 4d ve 5d iyonları olan Co, Rh ve Ir merkez iyonlarının, NH_3 ile yaptıkları $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ve $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ bileşiklerinde 10 Dq değerlerinin de aynı sırayla arttığını Tablo 4.7' dan görmekteyiz.

- 3- Merkez iyonun yükü arttıkça 10Dq değeri artmaktadır. Bu durum Tablo 4.8’ de de açık bir şekilde belirtilmiştir.
- 4- Kesim 2.4.1’ de verilen spektrokimyasal seriye uygun olarak, aynı geometriye sahip merkez iyonunun KAYE değerleri, zayıf alan ligandından kuvvetli alan ligandına doğru artar. Bu durum Tablo 4.9’ te açık bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 4.7 Bazı geçiş metal bileşiklerinin 10Dq değerleri (*kK=1000cm⁻¹) [53]

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

Tablo 4. 8 Merkez iyonun yüküyle artan 10Dq değerleri (*kK=1000cm⁻¹) [53]

Bileşik	10 Dq (kK*)	Bileşik	10 Dq (kK*)
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺	12.4	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	9.2
[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	17.8	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	20.8
[Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺	26.0	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	10.2
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	8.5	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	22.9

Tablo 4.9 Ligandlar için spektrokimyasal seriye uygun olarak artan 10 Dq değerleri (*kK=1000cm⁻¹) [53]

Bileşik	10 Dq (kK*)
[CrCl ₆] ³⁻	13.2
[CrF ₆] ³⁻	15.0
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	17.4
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	21.6
[Cr(en) ₆] ³⁺	22.3
[Cr(CN) ₆] ³⁻	26.6

- 5- Aynı liganda sahip geçiş metal bileşiklerinin KAYE değerleri, Kesim 2.4.1’ de geçiş metal iyonları için verilen spektrokimyasal seriye uygun olarak değişmektedir. Bu durum Tablo 4.10’ da gösterilmiştir.

Tablo 4.10 Metal iyonları için spektrokimyasal seriye uygun olarak artan 10 Dq değerleri (*kK=1000cm⁻¹) [53]

Bileşik	10 Dq (kK*)
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	8.5
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	9.2
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺	12.4
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	14.0
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	20.8
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	27.2
[Ru(H ₂ O) ₆] ³⁺	28.6
[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	41.2

Yukarıda incelenen veriler doğrultusunda, Co iyonlarının 10 Dq değerlerini kıyaslayacak olursak; Co³⁺ iyonlarının, Co²⁺ iyonlarından daha büyük bir KAYE’ ye sahip olacağını söyleyebiliriz. Çünkü aynı geometride, aynı liganda sahip Co²⁺ iyonlarının yaptığı [Co(H₂O)₆]²⁺ bileşiğinin ve Co³⁺ iyonlarının yaptığı [Co(H₂O)₆]³⁺ bileşiklerinin yarıлма enerjileri arasında, iki katından fazla bir fark olduğunu görmekteyiz (Tablo 4.10). Bu farkın aynı zamanda, zayıf alan ligandları ve kuvvetli alan ligandlarıyla yaptıkları bileşiklerde de görmekteyiz (Tablo 4.11).

Tablo 4.11 Co iyonlarının 10 Dq değerlerinin karşılaştırılması (*kK=1000cm⁻¹)

Bileşik	10 Dq (kK*)	Bileşik	10 Dq (kK*)
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	9.2	[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	20.8
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	10.2	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	22.9

Bu nedenlerden dolayı; Co⁴⁺ iyonlarının, Co³⁺ iyonlarından daha büyük bir yarıлма enerjisine sahip olacağı çok net olarak ortada gözükmektedir. Böylece Ca₃Co₄O₉ kompleksinde, yüksek sıcaklık bölgesinde, Co³⁺ iyonlarının, Co⁴⁺

iyonlarından daha önce HS konfigürasyonuna geçeceği söylemek çok da yanlış olmayacaktır.

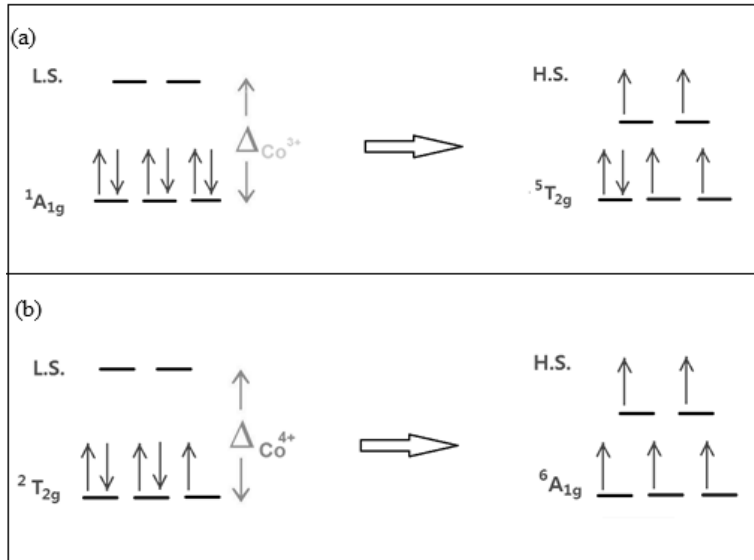
4.4 Teorik Modelleme

Yukarıda elde edilen bulgulara bakıldığında; simetri açısından, Co^{4+} ün Co^{3+} ya göre daha önce HS konfigürasyonuna geçmesi beklenir ancak oksidasyon basamağı bazında olaya yaklaşılnca bunun tersinin doğru olması gerektiği görülür. Bu iki farklı mekanizma arasındaki enerji yarışını açıklayabilmek ve hangi iyonun daha önce HS düzenlemesine geçeceğini belirleyebilmek için iki teorik modelleme geliştirilmiştir.

4.4.1 Simetrik modelleme

Simetri açısından bakacak olursak; Şekil 4.6' dan de görüleceği üzere, Co^{3+} iyonu için LS-HS geçişi bir ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^5T_{2g}$ geçişine karşılık gelirken; Co^{4+} iyonu için LS-HS geçişi ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ geçişine karşılık gelmektedir.

Böyle bir tekrar elektron reorganizasyonunda; Co^{3+} iyonu, küresel simetrik bir durumdan daha düşük simetrik bir duruma geçiş yaptığı için; Eşitlik 4.1' de verilen enerji miktarı kadar bir enerjiye ihtiyaç duyacaktır.



Şekil 4.6 (a) Co^{3+} iyonu için LS-HS geçişi. (b) Co^{4+} iyonu için LS-HS geçişi

$$\epsilon_1 = \Delta_{\text{Co}^{3+}} + E_1 \quad (4.1)$$

Burada ϵ_1 , Co^{3+} iyonlarının LS-HS geçişi için gerekli olan enerji miktarını; E_1 ise daha düşük simetrik bir duruma geçiş yaptığı için sisteme verilmesi gereken enerji miktarını tanımlamaktadır.

Co^{4+} iyonu ise küresel simetrik bir duruma geçiş yaptığından; bu geçişi yapabilmesi için;

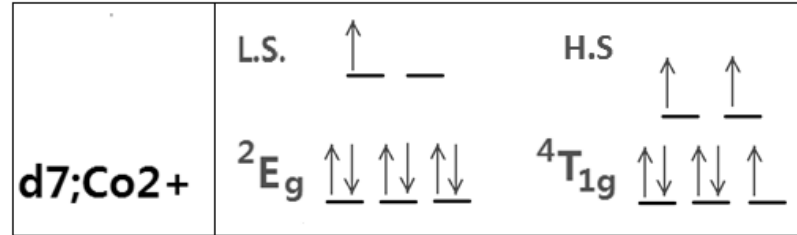
$$\epsilon_2 = \Delta_{\text{Co}^{4+}} - E_2 \quad (4.2)$$

kadar bir enerjiye ihtiyaç duyacaktır. Burada ϵ_2 , Co^{4+} iyonlarının LS-HS geçişi için gerekli olan enerjiyi; E_2 ise sistem küresel simetrik bir duruma geçtiği için sistemin vereceği enerjiyi tanımlamaktadır.

Hangi iyonun HS durumu daha önce tercih edeceğini söyleyebilmek için; Eşitlik 4.1 ve 4.2 arasındaki enerji farkına; $\epsilon_1 - \epsilon_2$; bakmamız gerekmektedir. Simetri açısından bakıldığında, küresel simetrik durum daha çok tercih edileceğinden, Co^{4+} ün HS konfigürasyonuna sahip olacağı yani $\epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$ olduğu tahmin edilse de bu durumu deneysel olarak destekleyecek literatüre sahip değiliz.

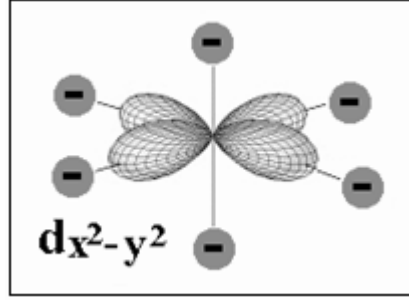
4.4.2 Oksidasyon basamağına göre modelleme

Oktahedral bir alan etkisi altındaki Co^{2+} iyonu elektron düzenlenmesi Şekil 4.7' deki gibidir.



Şekil 4.7 Co^{2+} iyonunun oktahedral alandaki elektronik düzenlenmesi

Co^{2+} iyonunun enerjisi hakkında fikir edinebilmek için beş dejenere d orbitalinin ligandlarla olan etkileşme potansiyeline bakalım.

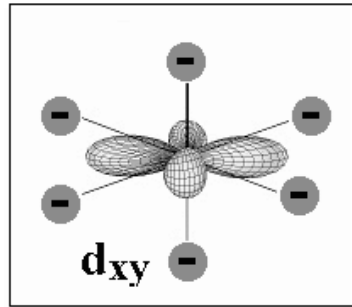


Şekil 4.8 Co^{2+} iyonunun $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ile ligandların düzenlenmesi

Şekil 4.8' den de görüldüğü üzere, koordinat eksenlerin üzerinde bulunan e_g setindeki $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin lobları ile ligandlar arası uzaklığa, r ve orbitallerin oluşturduğu yük yoğunluğuna, $-\delta$ diyecek olursak; ligandlardaki elektronlar ile orbital arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi; $\delta e/r$ olur. Böylece bu orbitalin enerjisini;

$$E_{d_{x^2-y^2}}(\text{Co}^{2+}) = \text{atomik enerji} + \frac{\delta e}{r} \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Benzer şekilde; koordinat eksenlerinin arasında bulunan t_{2g} setindeki d_{xy} orbitalinin lobları ile eksen üzerindeki ligandlar arası uzaklığı r' ile gösterirsek (Şekil 4.9); orbital ile ligandlar arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi; $\delta e/r'$ olur ve dolayısı ile bu orbitalin enerjisini;



Şekil 4.9 Co^{2+} iyonunun d_{xy} orbitalleri ile ligandların düzenlenmesi

$$E_{d_{xy}}(\text{Co}^{2+}) = \text{atomik enerji} + \frac{\delta e}{r'} \quad (4.4)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Co^{2+} iyonu için kristal alan yarıлма enerjisi, orbitallerin enerji farkına eşit olacağından; Eşitlik 4.3 ve 4.4 ile tanımlanan enerjilerin farkı; iyonun KAYE değerine eşit olur. Böylece Co^{2+} iyonu için kristal alan yarıлма enerjisi;

$$\Delta_{Co^{2+}} = E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{2+}) - E_{d_{xy}}(Co^{2+}) = \delta e \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right) \quad (4.5)$$

şeklinde olur. Benzer şekilde; Co^{3+} iyonları için kristal alan yarıлма enerjisini yazacak olursak: koordinat eksenlerin üzerinde bulunan $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin lobları ile ligandlar arası uzaklık r_1 ve orbitallerin oluşturduğu yük yoğunluğuna, $-\delta'$ diyecek olursak, ligandlardaki elektron ile orbital arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi; $\delta'e/r_1$ olur. Böylece orbitalin enerjisini;

$$E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{3+}) = \text{atomik enerji} + \frac{\delta'e}{r_1} \quad (4.6)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Koordinat eksenlerinin arasında bulunan d_{xy} orbitali ile eksen üzerindeki ligand arası uzaklık r'_1 ile gösterirsek; orbital ile ligand arasındaki Coulomb etkileşme enerjisi; $\delta'e/r'_1$ olur ve orbitalin enerjisini,

$$E_{d_{xy}}(Co^{3+}) = \text{atomik enerji} + \frac{\delta'e}{r'_1} \quad (4.7)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Bu durumda Co^{3+} iyonu için kristal alan yarıлма enerjisi Eşitlik 4.6 ve 4.7 enerjileri arasındaki farka eşit olacağından; bu fark:

$$\Delta_{Co^{3+}} = E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{3+}) - E_{d_{xy}}(Co^{3+}) = \delta'e \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r'_1} \right) \quad (4.8)$$

ile verilir.

Kesim 2.4.1' de de açıklandığı üzere; Co^{2+} iyonu bir elektron kaybederek Co^{3+} , ya yükseltgendiğinde, merkez iyonun etkin çekirdek yükü artacağından; d orbitallerinde bir daralma olur. Merkez iyonun yükü arttıkça, ligandlar merkez iyona daha fazla yaklaşır ve d orbitalleri ile aralarındaki itme büyür [28,30]. O halde, bu ifadeden yola çıkarak şu sonuçlara ulaşabiliriz:

- $r_1 < r$ ve $\delta' > \delta$ olduğundan; $E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{3+}) > E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{2+})$ olur.
- $r'_1 < r'$ ve $\delta' > \delta$ olduğundan; $E_{d_{xy}}(Co^{3+}) > E_{d_{xy}}(Co^{2+})$ olur.

- Kristal alan yarıлма enerjisi, $\Delta = E_{d_{x^2-y^2}} - E_{d_{xy}}$ olduğundan; $\Delta_{Co^{3+}} > \Delta_{Co^{2+}}$ olur.

Benzer şekilde; Co^{3+} iyonu bir elektron kaybederek Co^{4+} e yükseltgendiğinde; merkez iyonun etkin çekirdek yükü artacağından d orbitalleri daralır, ligandlar merkez atoma daha fazla yaklaşır ve ligandlarla d orbitalleri arasındaki itme büyür. Bir önceki irdelenmeden de kolayca anlaşılacağı gibi kristal alan yarıлма enerjisi için $\Delta_{Co^{4+}} > \Delta_{Co^{3+}}$ sonucuna varabiliriz.

Yukarıdaki analizlemeler doğrultusunda kolayca anlaşılacağı gibi LS Co^{4+} iyonlarının, HS konfigürasyonuna geçmesi; LS Co^{3+} iyonlarına göre daha fazla enerji gerektirir. Yani 10 Dq (Δ) bazında; Co^{4+} ün HS duruma geçişi Co^{3+} iyonuna göre daha yüksek sıcaklık bölgelerinde mümkün gibi gözükmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ kompleksinde, yaklaşık 700-1000 K aralığında manyetik anomaliye neden olduğu düşünülen kobalt (Co) iyonlarının, spin durum geçişleri teorik olarak incelenmiştir. Co iyonlarının; simetri özellikleri, serbest iyon enerjileri ve oktahedral bir alandaki kristal alan yarıma enerjileri (KAYE) detaylı bir şekilde incelenerek anomali bölgesinde, hangi Co iyonunun daha önce düşük spin durumdan, yüksek spin durumuna geçeceğini belirleyebilmek için iki teorik modelleme yapılmıştır.

Serbest Co iyonlarının enerji terimlerine bakacak olursak; Hund kurallarına göre, Co^{4+} iyonu, (^6S terimi), minimum enerjiye sahiptir (Tablo 4.1). Ayrıca oktahedral bir alandaki Co iyonlarının, LS ve HS düzenlemelerinin taban durum enerjilerine bakacak olursak; Co^{4+} iyonunun bir HS-LS geçişi; daha az bir enerji gerektirmektedir (Tablo 4.5). Aynı zamanda simetriye göre; Co^{4+} iyonlarının LS-HS geçişi küresel simetrik bir duruma karşılık geldiği için, Co^{3+} iyonlarından daha önce HS duruma geçeceği öngörülebilir. Diğer taraftan, 10 Dq değerlerini kıyaslayacak olursak; Co^{4+} iyonu daha büyük bir yarıma enerjisine sahiptir ve HS duruma geçebilmesi Co^{3+} ya göre daha zor gözükmektedir.

Elde edilen bu verilerden yola çıkılarak; hangi kobalt iyonunun (Co^{3+} yada Co^{4+}) daha önce HS duruma geçeceğini belirleyebilmek için yapılan teorik modellemede, iki etki göz önünde bulundurulmuştur. Bunlar simetri ve oksidasyon basamaklarıdır. Simetriye göre Co^{4+} iyonlarının LS-HS geçişi, Co^{3+} iyonlarından daha önce gerçekleşmesi gerekirken; oksidasyon basamağına göre modellemede ise Co^{3+} iyonları daha önce HS durumunu tercih edecek gibi gözükmektedir. Bu iki etki arasındaki enerji yarışını hangisinin kazanacağını söyleyebilmek için; simetrik modellemede elde edilen “ $\epsilon_1 - \epsilon_2$ ” enerji farkı ile oksidasyon basamağına göre elde edilen “ $\Delta_{\text{Co}^{4+}} - \Delta_{\text{Co}^{3+}}$ ” enerji farkını kıyaslamamız gerekmektedir [54].

Net olarak hangi Co iyonunun, yüksek sıcaklıklarda, yüksek spin durumuna geçtiğini söyleyebilmek için yeterli deneysel veri ne yazık ki literatürde mevcut değildir. Bu nedenle deneysel olarak özellikle $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bileşiği spektroskopik olarak daha detaylı incelenerek, ligand alan yarıma enerjileri her iyon için ayrı ayrı

tespit edilmelidir ki ondan sonra hangi iyonun SCO mekanizmasını öncelikli tercih edeceğini söyleyebilelim.

6. KAYNAKLAR

- [1] S. Altin, M. A. Aksan, and A. Bayri, *High temperature spin state transitions in misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$* , **J. Alloys Compd.**, 587 (2014) 40–44.
- [2] N. Jun, Z. Shujin, D. Yuan, L. Yuanhua, and N. Cewen, *Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3/4}\text{Co}_{4/9}\text{O}_9$ ceramics*, **J. Chinese Ceram. Soc.**, 31:2 (2003) 143–147.
- [3] D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, and J. G. Noudem, *Texture, mechanical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics*, **J. Alloys Compd.**, 490:1–2 (2010) 472–479.
- [4] X. Zhu, Y. Sun, H. Lei, X. Li, R. Ang, B. Zhao, W. Song, D. Shi, and S. Dou, *Growth of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ films: Simple chemical solution deposition and stress induced spontaneous dewetting*, **J. Appl. Phys.**, 102:10 (2007) 103519.
- [5] T. Paulauskas and R. F. Klie, *Characterization of Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Microstructure Using Transmission Electron Microscopy*, **J. Undergrad. Res.**, 1:1 (2011) 2–6.
- [6] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, a. Dinia, D. Muller, and J. J. Grob, *Structural and magnetic properties of layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films*, **Eur. Phys. J. B**, 66:3 (2008) 315–319.
- [7] J. Sugiyama, C. Xia, and T. Tani, *Anisotropic magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: Evidence for a spin-density-wave transition at 27 K*, **Phys. Rev. B**, 67:10 (2003) 1–6.
- [8] Y. Huang, B. Zhao, J. Fang, R. Ang, and Y. Sun, *Tuning of microstructure and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by high-magnetic-field sintering*, **J. Appl. Phys.**, 110:12 (2011).
- [9] F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [10] P. Gülich, A. Bhattacharjee, M. Seredyuk, ve A. B. Gaspar, *Mössbauer spectroscopy in molecular magnetism*, **Hyperfine Interact.**, 189:1–3 (2009) 3–19.
- [11] J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, H. Itahara, K. Dohmae, Y. Seno, C. Xia, ve T. Tani, *Hidden magnetic transitions in thermoelectric layered cobaltite, $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$* , **Physica B**, 326:518 (2008) 7
- [12] A. Vef, U. Manthe, P. Gülich, ve A. Hauser, “Intersystem crossing dynamics in the spin–crossover systems $[\text{M}:\text{Fe}(\text{pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{Sol}$ (M = Mn or Zn, Sol = MeOH or EtOH), **J. Chem. Phys.**, 101:11 (1994) 9326.

- [13] J. Kusz, H. Spiering, ve P. Gutlich, *The deformation tensor epsilon of the spin transition in the mixed crystal $[Fe_{0.46}Zn_{0.54}(ptz)_6](BF_4)_2$* , **J. Appl. Crystallogr.**, 37 (2004) 589–596.
- [14] A. Bhattacharjee, P. J. van Koningsbruggen, W. Hibbs, J. S. Miller, ve P. Gütlich, *Study of thermal spin crossover in $[Fe(II)(isoxazole)(6)](BF_4)(2)$ with Mössbauer spectroscopy*, **J. Phys. Condens. Matter**, 19 (2007) 406202.
- [15] P. Guionneau, F. Le Gac, S. Lakhoufi, a Kaiba, D. Chasseau, J.-F. Létard, P. Négrier, D. Mondieig, J. A K. Howard, ve J.-M. Léger, *X-ray diffraction investigation of a spin crossover hysteresis loop*, **J. Phys. Condens. Matter**, 19:32 (2007) 326211.
- [16] A. Bhattacharjee ve P. Gütlich, *Mössbauer spectroscopic study of low-temperature spin structure and magnetic interactions in $\{N(n - C_5H_{11})_4[Mn^{II}Fe^{III}(C_2O_4)_3]\}$* , **J. Phys. Condens. Matter**, 19:35 (2007) 356201
- [17] A. N. Garg, S. Singhal, ve K. Chandra, *Mössbauer spectroscopic studies of spin crossover in tris(*N*, *N'*-dialkyldithiocarbamato) iron (III) complexes: effect of alkyl substituents*, **Hyperfine Interact.**, 185:1–3 (2008) 151–157.
- [18] G. A. Berezovskii ve L. G. Lavrenova, *Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds*, **J. Therm. Anal. Calorim.**, 103:3 (2010) 1063–1072.
- [19] S. Hayami, Y. Komatsu, T. Shimizu, H. Kamihata, ve Y. H. Lee, *Spin-crossover in cobalt(II) compounds containing terpyridine and its derivatives*, **Coord. Chem. Rev.**, 255:17–18 (2011) 1981–1990.
- [20] M. Chanda, *Atomic Structure and Chemical Bond*, Tata McGraw-Hill, Bombay, 1972, 96
- [21] E.U. Condon, G.H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, 1953.
- [22] B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, John Wiley&Sons, New York, 1966, 139
- [23] R. Eder, Multiplets in Transition Metal Ions (pp: 229-258). In: Lecture Notes of the Autumn School, *Correlated Electrons: From Models to Materials*, Forschungszentrum Jülich, German, Sep. 3-7, (2012)
- [24] A.L. Fetter and J.D.Walecka, *Quantum Theory of Many Particle Systems*, McGraw-Hill, San Francisco, 1971.
- [25] C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc-Graw-Hill, New York, 1962

- [26] J.C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [27] I.B. Berkuser, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, John Wiley&Sons, New York, 1996, 33-34.
- [28] B.N. Figgs, *Introduction to Ligand Fields*, John Wiley&Sons, New York, 1966, 50-51
- [29] C. Kaya, *Moleküler Simetri*, Palme Yayıncılık, Ankara, 2010.
- [30] N.K. Tunalı ve S. Özkar, *Anorganik Kimya*, Gazi Üniversitesi Yayın No: 185, Ankara, 1997.
- [31] P. Atkins , R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press Inc, New York, 2005.
- [32] H. Dal, *Anorganik Kimya 2*, TC. Anadolu Üniversitesi Yayını, Eskişehir, 2010.
- [33] G.L. Miessler ve D.A. Tarr, *İnorganik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [34] H.Bethe, *Ann. Phys.*, 3(1929)133
- [35] D.F Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford et al. 1994.
- [36] P. Gülich, H. Goodwin, *Spin Crossover—An Overall Perspective*, **Top. Curr. Chem.**, 233 (2004) 1–47.
- [37] P. Gülich et al., *Mössbauer spectroscopy in molecular magnetism*, **Hyperfine Interactions**, 189:1-3 (2009) 3-19.
- [38] P. Gülich ve Y. Garcia, *Mössbauer Spectroscopy: Elegance and versatility in chemical diagnostics*, **J. Phys. Conf. Ser.**, 217 (2010) 012001.
- [39] N. Hassan, P. Weinberger, F. Kubel, G. Molnar, A. Bousseksou, L. Dlhán, R. Boča, ve W. Linert, *Two new Fe(II) spin crossover complexes with tetrazol-1-yl-cycloalkane ligands*, **Inorganica Chim. Acta**, 362:10 (2009) 3629–3636.
- [40] A. Hauser, *Intersystem crossing in the [Fe (pt &) (BF & (ptz = 1 - propyltetrazole) spin crossover system*, **The Journal of Chemical Physics.**, 94 (1991).
- [41] A. Hauser et al., *Intersystem crossing dynamics in the spin-crossover systems [M:Fe(pic)&I,~Sol (M=Mn or 31, Sol=MeOH or EtOH)*, **The Journal of Chemical Physics**, 101:11 (1994) 9326.

- [42] R. Boca, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, 1999, 541-578.
- [43] P. Gütllich et al., *Pressure effect studies in molecular magnetism*, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 16:14 (2004) 1087-1108.
- [44] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VHC, Canada, 2000.
- [45] C. K. Jorgensen, *Studies of absorption spectra III: Absorption Bands as Gaussian Error Curves*, **Acta Chem. Scand.** 8 (1954) 1495–1501.
- [46] J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, London, 1971, chp:9.
- [47] G. Sawatzky, *Electronic structure of correlated electron systems : theory and experiment*,
<http://scs.physics.unisa.it/TCXIV/Download/Sawatzky/Lecture%202-3.pdf>
 (online access on 28 Aug. 2015)
- [48] M.G. Brik, A.M. Srivastava, *Systematic analysis of the spectroscopic characteristics of 3d ions in a free state and some cubic crystals*, **Optical Materials**, 35 (2013) 1776–1782.
- [49] A. Borel and C. A. Daul, *Multiplets of free d- and f-metal ions: A systematic DFT study*, **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**. 762:1-3 (2006) 93-107.
- [50] B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-VHC, Canada, 2000, 105.
- [51] J.S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, London, 1971, 234.
- [52] R. Funahashi, I. Matsubara, S. Sodeoka, *Complex Oxide Having High Thermoelectric Conversion Efficiency*, US Patent 6,544,444 B2, April 2003.
- [53] Ahmet Tufan Akan, *Dinükleer Cu(II) bileşiklerde açığa bağlı değiş-tokuş çiftlenim sabiti (J) 'nin tayini: ligand alanın J üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 2010, 26.
- [54] N. Karaman, A. Bayrı, S. Ekmekçi, *An energy competition of Co³⁺ and Co⁴⁺ ions during spin state transition in Ca₃Co₄O₉ complex*, **IOP: Journal of Physics: Conference Series**, volume 667 (Accepted Publication in 2015). EK-1

An energy competition of Co^{3+} and Co^{4+} ions during spin state transition in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ complex

N Karaman¹, A Bayri², S Ekmekçi³

¹Adiyaman University, Science and Art Faculty, Physics Department, 02040, Adiyaman, Turkey

²Inonu University, Science and Arts Faculty, Physics Department, 44280, Malatya, Turkey

³Adiyaman University, Education Faculty, Science Education Department, 02040, Adiyaman, Turkey

E-mail: nkaraman@adiyaman.edu.tr

Abstract. The magnetic behavior of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ complex shows a very interesting phase transition at high temperature. It is probably that this ordering is due to the spin states of Co^{3+} and Co^{4+} ions. It is quite obvious that spin states of Co ions generally change as a function of temperature. We have shown that there is a strong correlation between oxidation states and ligand field parameters during spin state transitions.

1. Introduction

Magnetic molecular materials should have a key role to improving systems such as switches, optical displays, data storage devices and etc. Especially, switchable magnetic materials gained considerable interest in view of their potential technological applications after the spin crossover phenomenon (SCO) which was first discovered by Cambi et al[1]. Spin Crossover (SCO) is a phenomenon that occurs in some metal complexes wherein the spin state of the complex changes due to external conditions such as variation of temperature, pressure, light irradiation or even an influence of a magnetic field. Spin crossover behavior may be observed in compounds with transition metals of the first series with $3d^4$ to $3d^7$ electron configurations and can be explained qualitatively by ligand-field theory[2].

In order to explain the effect of surroundings, there are two fundamental approaches namely Crystal Field Theory (CFT) and Ligand Field Theory (LFT). CFT is based upon a completely ionic picture of bonding. On the other hand LFT is based on covalent bonding. Figure 1 is a simple picture of how the degeneracy of d orbitals are removed by the crystal field.

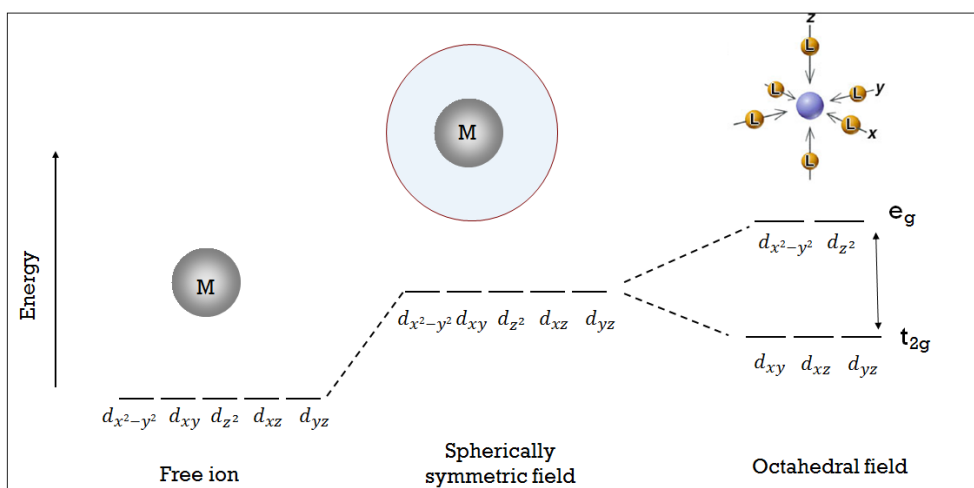


Figure 1. The five d orbitals lose their degeneracy by an octahedral arrangement of ligands.

When examining a single transition metal ion, the five d orbitals have the same energy. When we substituted it in a spherically symmetric field, the five d orbitals energies will be increased but the degeneracy will not change. When ligands approach the metal ion from different directions, all the energies of d electrons will be altered. For example, consider a molecule with octahedral geometry. Ligands approach the metal ion along the x , y and z axes. Therefore, d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals (which lie along these axes) are more effected compare with d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitals (which are oriented between x , y and z axes). This causes a splitting in the energy levels of the d-orbitals. This is known as crystal field splitting. For octahedral complexes, crystal field splitting energy (CFSE) is denoted by Δ_0 . In an O_h point group, d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals are called e_g orbitals and they belong to the E_g irreducible representation. Also in an O_h point group, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitals are called t_{2g} orbitals and they belong to the T_{2g} representation.

The effects of ligand field and crystal field are generally occurred in d^4 - d^7 electrons. Up to three electrons, the configuration is same with atomic orbitals. On the other hand between d^4 - d^7 electrons, the configuration is generally different from atomic case. For example, as seen in Figure 2, in d^3 configuration there would be three unpaired electrons. If we insert an extra electron in this configuration, there would be two possibilities because of strength of crystal field splitting energy. One of them is High Spin (HS) configuration which has four unpaired electrons and the other is Low Spin (LS) configuration which has two unpaired electrons.

For LFT, SCO is a transition from LS state to HS state or vice versa. The SCO phenomenon has uses in many applications due to the inherent bistability (HS and LS) which leads to changes in the colour of the material and major magnetic changes[3]. Molecular switches, like electrical switches, have the requirement for a mechanism that will turn the switch *on* and *off*. Figure 3 shows a schematic of the two different output signals that can be obtained from an Fe^{II} compound upon an external stimuli[Wikipedia 16]. In this study we have investigated magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ complex which may be a candidate to be magnetic switch.

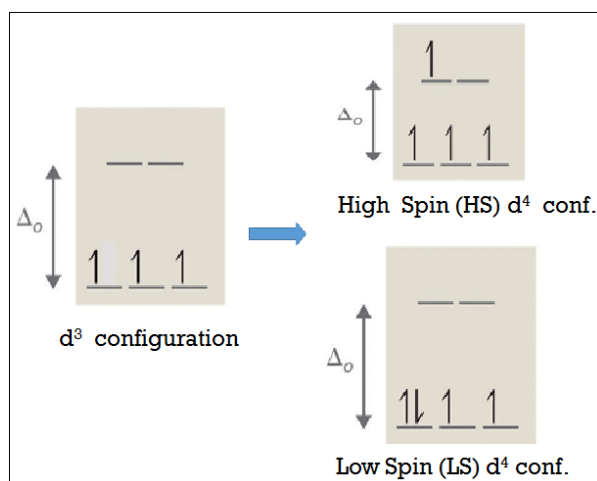


Figure 2. This is a figure with a caption that is wider than the actual graphic. To save space you can put the caption to the right of the figure by placing the graphic and justified caption in a table with one row and two columns.

2. Magnetic behavior of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ consist of two subsystems and all Co ions in this structure have octahedral environment [4]. The magnetic moment of the sample obviously comes from Co ions. Co ions have three oxidation states in the complex; divalent (Co^{2+}), trivalent (Co^{3+}) and tetravalent (Co^{4+})[5]. All possible electronic configurations and symmetry term of Co ions are given in Figure 3.

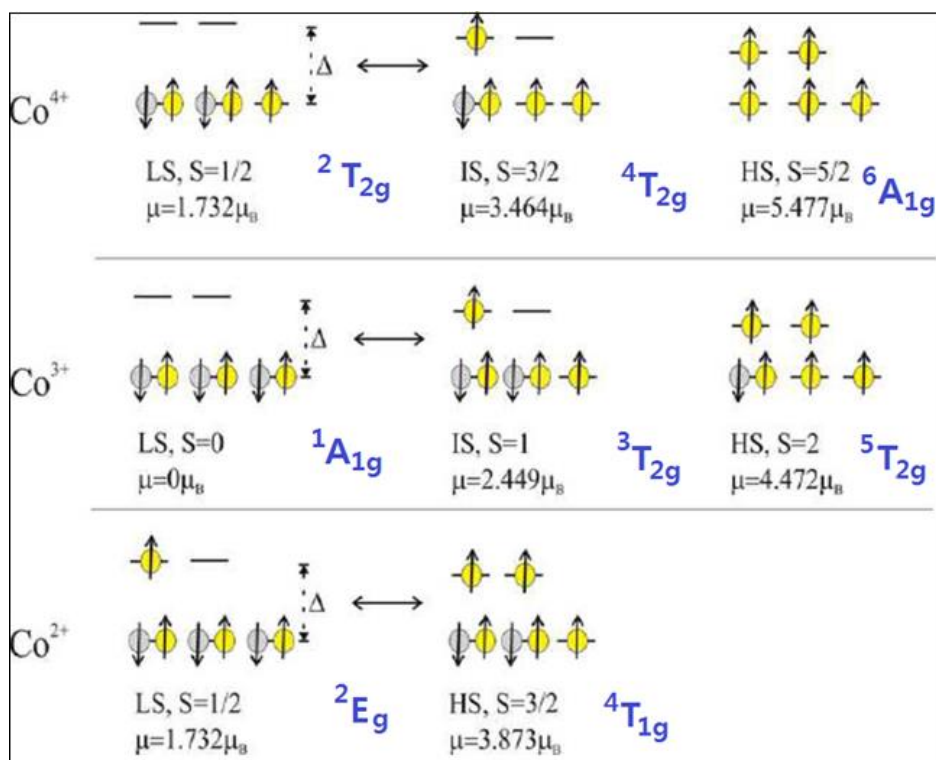


Figure 3. All possible electronic configurations and symmetry terms of Co ions.

Figure 4 shows temperature dependence of the magnetic susceptibility, in the temperature range of 2–1000 K. It is quite clear that there are two different spin state transition in the sample. First spin state transition is at about 380 K and second spin state transition intervals of 680 – 920 K and there is a sudden anomaly between 680 and 920 K [6].

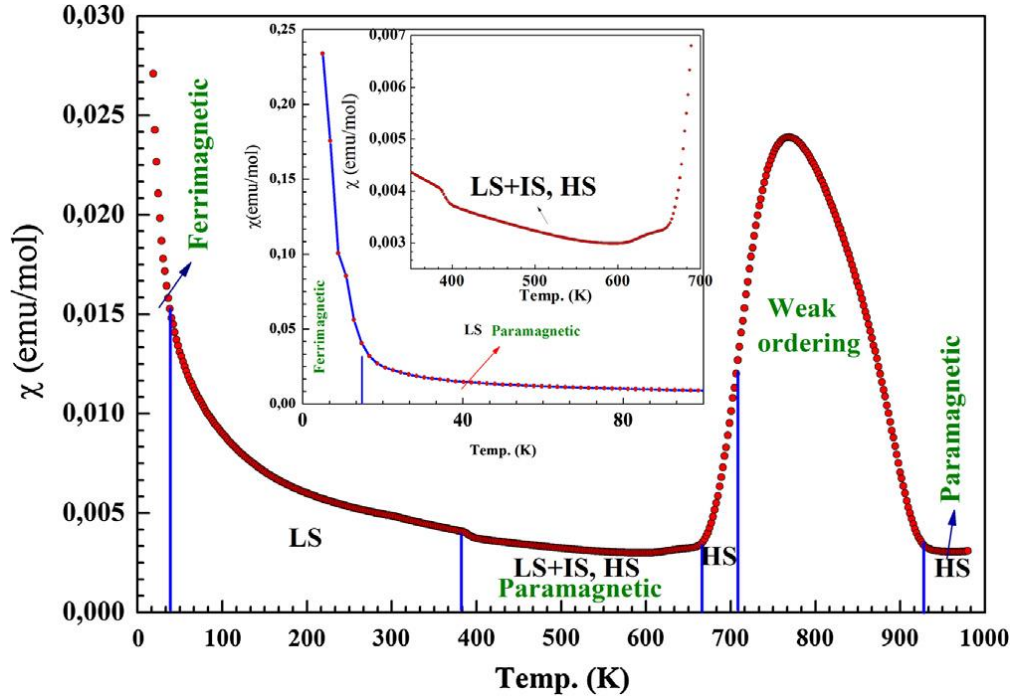


Figure 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility[6].

We did two modeling in order to explain this anomaly and which Co ion will promote HS state earlier than other.

3.1 Symmetry modeling

Co^{2+} ions have always the low spin state configuration. As seen in the figure 3, Co^{3+} ions make an $^1A_{1g} \rightarrow ^5T_{2g}$ transition and Co^{4+} ions make a $^2T_{2g} \rightarrow ^6A_{1g}$ transition when transitioned from LS to HS state. By the symmetry, A term is corresponding to spherically symmetric case. For this, A terms energy is smaller than the T term. Then, we have following suggestion; Co^{3+} ion needs,

$$\epsilon_1 = \Delta_{\text{Co}^{3+}} + E_1 \quad (1)$$

energy and Co^{4+} ion needs,

$$\epsilon_2 = \Delta_{\text{Co}^{4+}} - E_2 \quad (2)$$

energy to make a transition from LS to HS state. In order to determine which ion would promote HS state, we must determine energy difference between (1) and (2) which is $\epsilon_1 - \epsilon_2$.

3.2 Oxidation state modeling

In order to determine the CFSE which depends on oxidation states of Co ions, we must determine orbitals energies. If we examining the Co^{2+} ion, it is a $3d^7$ electrons. First, if we consider $d_{x^2-y^2}$ orbital and ligands(as seen in figure 5);

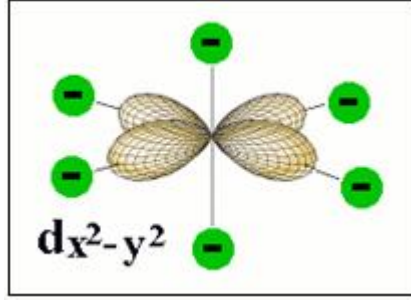


Figure 5. $d_{x^2-y^2}$ orbital and ligands.

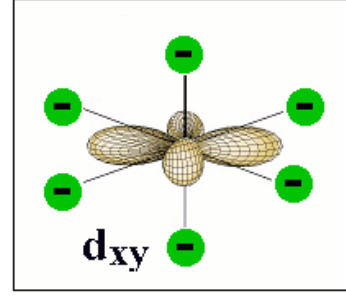


Figure 6. d_{xy} orbital and ligands.

then coulomb interaction energy between electrons in orbital and ligands will be $\frac{\delta e}{r}$, where r is distance between the electrons in orbital and ligands, δ is charge density of orbitals. Thus, $d_{x^2-y^2}$ orbitals energy, $E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{2+})$ is,

$$E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{2+}) = atomic\ energy + \frac{\delta e}{r} \quad (3)$$

Second, if we consider d_{xy} orbital and ligands (as seen in figure 6); then coulomb interaction energy between electrons in orbital and ligands will be $\frac{\delta e}{r'}$, where r' is distance between the electrons in orbital and ligands, δ is charge density of orbitals. Thus, d_{xy} orbitals energy $E_{d_{xy}}(Co^{2+})$ is,

$$E_{d_{xy}}(Co^{2+}) = atomic\ energy + \frac{\delta e}{r'} \quad (4)$$

CFSE of Co^{2+} ion is energy differences between orbitals energies:

$$\begin{aligned} \Delta_{Co^{2+}} &= E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{2+}) - E_{d_{xy}}(Co^{2+}) \\ &= \delta e \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

We can put a similar argument to determine the CFSE of Co^{3+} ion where as we did in Co^{2+} ion.

$$\begin{aligned} \Delta_{Co^{3+}} &= E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{3+}) - E_{d_{xy}}(Co^{3+}) \\ &= \delta' e \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r'_1} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

where r_1 is distance between the electrons in $d_{x^2-y^2}$ orbital and ligands, r'_1 is distance between the electrons in d_{xy} orbital and ligands and δ' is charge density of orbitals for Co^{3+} ion.

When a Co^{2+} ion loses an electron, it oxidizes to Co^{3+} ion and effective nuclear charge is increased. So ligands are closer to metal ion and repulsion between the d orbitals and ligands will be greater [7]. Namely; $r_1 < r$ and $\delta' > \delta$ then $E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{3+}) > E_{d_{x^2-y^2}}(Co^{2+})$ and also $r'_1 < r'$ and $\delta' > \delta$ then $E_{d_{xy}}(Co^{3+}) > E_{d_{xy}}(Co^{2+})$. For these reasons $\Delta_{Co^{3+}}$ is greater than $\Delta_{Co^{2+}}$. For similar reasons, we can say $\Delta_{Co^{4+}} > \Delta_{Co^{3+}}$. In order to determine which ion would promote to HS state, we must determine CFSE difference between Co^{3+} and Co^{4+} ions; $\Delta_{Co^{4+}} - \Delta_{Co^{3+}}$.

4. Conclusion

We considered two different interaction models, namely *the symmetry effect* and *oxidation state*. It is obvious that symmetry prefers Co^{4+} ions promote to HS state earlier than Co^{3+} ions. On the other hand the oxidation state prefers earlier promotion of Co^{3+} ions. It is certain that there is a competition between these two effects in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ sample.

5. References

- [1] Cambi L and Szegő L 1931 *Eur. J. Inorg. Chem.* **64** (10) 2591–2768
- [2] Boca R 1999 *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism* (Amsterdam: Elsevier) chapter 9 pp 541-578
- [3] Gütlich P and Goodwin H A 2004 *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (Berlin: Springer)
- [4] Paulauskas T and Klie R F 2011 *J. of Undergraduate Research* **5** 1
- [5] Masset A C, Michel et al. 2000 *Physical Review B* **62** 166-174
- [6] Altin S, Aksan M A 2014 *J. of Alloys and Compounds* **587** 40-44
- [7] Figgis B N and Hitchman M A 2000 *Ligand Field Theory and its Applications* (New York: Wiley-VCH) chapter 7 pp 163-166

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Nazlı KARAMAN

D. Yeri ve Tarihi: Adıyaman, 14.05.1981

Adres: Altınşehir Mah. Manas Evleri Uygur Sitesi F Blok No:33
Merkez/Adıyaman

E-Posta: nkaraman@adiyaman.edu.tr

Lisans: Ankara Üniversitesi, Fizik Bölümü (2005)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği (Tezsiz Y.L) (2008)
Adıyaman Üniversitesi, Fizik Bölümü (2010)

BİLİMSEL MAKALELER (ULUSAL)

1. A. Bayri, M. A. Sabaner, N Karaman, ,
Orbital Açısıl Momentumun Manyetik Momente Katkısının Önemi: Önemli Bir Örnek Olarak Oktahedral Macrocyclic Co(II) Kompleksleri, Journal of Science, Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2011. p 9-16.

KATILDIĞI KONGRELER(ULUSLARARSI)

1. S. Ekmekçi, N. Görücü, A. Bayri, *Population Based Random Search an the Topology of the Potential Energy Surface of the Lennard-Jones Clusters*, Kısa Konuşma, 16. İstatistiksel Fizik Günleri, 2009. Koç Üniversitesi, İstanbul.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1. Karaman N, Bayri A. *Symmetry factor for electronic configuration in $Ca_3Co_4O_9$ system*, XI. Chemical Physics Congress, İstanbul-Turkey, 17-18 October 2014, (Poster)
2. Karaman N, Bayri A. *Symmetry factor for electronic configuration in $Ca_3Co_4O_9$ system*. JOTCSA, 2:2 (2015) 53-55.
3. Karaman N, Bayri A, Ekmekçi S. *An energy competition of Co^{3+} and Co^{4+} ions during spin state transition in $Ca_3Co_4O_9$ complex*, 9th International Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM15), Antalya-Turkey, 30 April – 3 May 2015, pp:35.