

**T. C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İKİ MERKEZLİ GEÇİŞ METALİ
İÇEREN KOMPLEKSLERDE MANYETİK EXCHANGE
ETKİLEŞMELERİNİN HESAPLANMASI**

Bahar GÖLGELİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

ŞUBAT 2014

Tezin Başlığı : İki Merkezli Geçiş Metali İçeren Komplekslerde Manyetik
Exchange Etkileşmelerinin Hesaplanması

Tezi Hazırlayan : Bahar GÖLGELİ

Sınav Tarihi : 27/02/2014

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin GENÇER (Üye)
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. ALİ BAYRI (Başkan)
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Tekin İZGİ (Üye)
İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı:

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "İki Merkezli Geçiş Metali İçeren Komplekslerde Manyetik Exchange Etkileşmelerinin Hesaplanması" 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.

Bahar GÖLGELİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İKİ MERKEZLİ GEÇİŞ METALİ İÇEREN KOMPLEKSLERDE MANYETİK EXCHANGE ETKİLEŞMELERİNİN HESAPLANMASI

Bahar GÖLGELİ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

71+ vii sayfa

2014

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin GENÇER

Bu tez çalışmasında Fe, Ni, Cu, Co gibi farklı geçiş metali içeren iki merkezli komplekslerin manyetik etkileşmelerini tanımlayan değiş-tokuş (exchange) sabiti, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır.

Geometri optimizasyonu yapılarak optimize edilen yapıların değiş-tokuş (exchange) sabiti hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar yorumlanarak deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Değiş-Tokuş Etkileşmeleri, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Moleküler Manyetizma, Geometri Optimizasyon

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CALCULATION OF MAGNETIC EXCHANGE INTERACTIONS IN DINUCLEAR TRANSITION METAL COMPLEXES

Bahar GÖLGELİ

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

71+ vii pages

2014

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin GENÇER

In this thesis, exchange coupling constants, which describe the magnetic behavior, were calculated for Fe, Ni, Cu, Co including dinuclear complexes by using Density Functional Theory.

Exchange constant calculations were done on geometrically optimized structures. The obtained results were interpreted and compared with experimental results.

Keywords: Density Functional Theory, Molecular magnetism, Exchange interactions, Geometry Optimization

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin GENÇER' e

Bu çalışmanın her aşamasında zamanını, bilgisini ve emeğini benimle paylaşan değerli hocam Sayın Öğr. Grv. Dr. H. Gökhan BAKIR' a

Bu tez kapsamında yürütülen 2013/43 nolu projeyi maddi yönden destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Merkezine,

Beni her zaman destekleyen AİLEM' e özellikle kardeşim Hakan GÖLGELİ ve arkadaşım Emine ÇAKAN' a

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	
ABSTRACT	
TEŞEKKÜR	
İÇİNDEKİLER	
ŞEKİLLER DİZİNİ	
TABLolar DİZİNİ	
SİMGELER VE KISALTMALAR	
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Çok Elektronlu Sistemler İçin Yaklaşım Yöntemleri.....	3
2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri.....	3
2.1.2. Yarı Deneysel Yöntemler.....	4
2.1.3. Ab Initio Yöntemleri.....	4
2.2. Hartree-Fock Yöntemi	5
2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	9
2.3.1. Vosko-Wilk-Nusair Fonksiyonu.....	11
2.3.2. Lee-Yang-Parr Korelasyon Fonksiyonu.....	12
2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	12
2.5. Temel Fonksiyonlar ve Temel Setler.....	13
2.6. Manyetizmanın Temel Kavramları.....	14
2.6.1. Diamanyetizma.....	15
2.6.2. Paramanyetizma.....	15
2.6.3. Ferromanyetizma.....	16
2.6.4. Antiferromanyetizma.....	18
2.7. Değiş -Tokuş (Exchange) Etkileşmeleri.....	19
2.7.1. Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi.....	19
2.8. Heisenberg Spin Hamiltoniyeni.....	19
2.9. Molekül Orbital Teorisi.....	20
2.9.1. Atomik Orbitalerin Etkileşimi.....	21
2.9.2. Atomik Orbitalerin Doğrusal Bileşimi.....	23
2.10. H_2^+ Hidrojen Molekülü İyonu.....	26
2.11. H_2 Hidrojen Molekülü.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1. Geçiş Metalleri ve Kristal Alan Kuramı.....	35
3.2. Moleküler Manyetizma ve Kırık Simetri (Broken Symmetry-BS) Yaklaşımı.....	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	39
4.1. DFT ile Değiş-Tokuş (Exchange) Sabiti Hesabı ve Geometri Optimizasyonu.....	39
4.2. Dinükleer Fe(III) Bileşiğinin Değiş-Tokuş Sabitleri.....	39
4.3. Dinükleer Ni(II) Bileşiklerinin Değiş-Tokuş Sabitleri.....	43
4.4. Dinükleer Co(II) Bileşiğinin Değiş-Tokuş Sabitleri.....	50
4.5. Dinükleer Cu(II) Bileşiklerinin Değiş-Tokuş Sabitleri.....	54
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	63
6. KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Moleküler mekanik yöntemindeki enerji ifadeleri.....	4
Şekil 2.2.	Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi	6
Şekil 2.3.	Paramanyetik bir maddenin manyetik düzenlenimi.....	15
Şekil 2.4.	Paramanyetik bir maddenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği	16
Şekil 2.5.	Dış manyetik alan altında ferromanyetik bir maddenin manyetik düzenlenimi.....	17
Şekil 2.6.	Ferromanyetik bir maddenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği.....	17
Şekil 2.7.	Antiferromanyetik bir maddenin manyetik düzenlenimi.....	18
Şekil 2.8.	Antiferromanyetik bir maddenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği.....	18
Şekil 2.9.	Süper değiş - tokuş etkileşimi.....	19
Şekil 2.10.	Atomik orbitaller arasındaki örtüşmeler.....	21
Şekil 2.11.	Bağ moleküler orbitalleri.....	22
Şekil 2.12.	Karşı bağ moleküler orbitaller.....	22
Şekil 2.13.	Hidrojen iyonunda çekirdek ve elektronun pozisyonları.....	26
Şekil 2.14.	Asimetrik dalga fonksiyonu.....	29
Şekil 2.15.	Simetrik dalga fonksiyonu.....	29
Şekil 2.16.	Hidrojen molekülü atomlarının etkileşme şeması.....	30
Şekil 2.17.	Simetrik ve antisimetrik dalga fonksiyonlarına karşılık gelen enerjiler.....	34
Şekil 3.1.	d orbitallerinin eksenlere yönelimleri.....	35
Şekil 3.2.	Oktahedral simetrikli geometrilere d orbital yarıma şeması.....	36
Şekil 3.3.	Yüksek spin durumunda d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu.....	36
Şekil 3.4.	Düşük spin durumunda d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu	37
Şekil 4.1.	$[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ bileşiği.	40
Şekil 4.2.	$[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği.....	44
Şekil 4.3.	$[\text{Ni}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ bileşiği.....	47
Şekil 4.4.	$[\text{Co}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ bileşiği.....	51
Şekil 4.5.	$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ bileşiği.....	54
Şekil 4.6.	$[\{\text{Cu}(\text{pz}^{\text{Ph}})(\text{Opo})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ bileşiği.....	58
Şekil 4.7.	$[(\text{Guaninium})\text{CuCl}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği.....	60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1.	$[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	41
Tablo 4.2.	$[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	42
Tablo 4.3.	Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	42
Tablo 4.4.	Farklı Fe(III) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri.....	43
Tablo 4.5.	$[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	45
Tablo 4.6.	$[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	45
Tablo 4.7.	Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	46
Tablo 4.8.	$[\text{Ni}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	47
Tablo 4.9.	$[\text{Ni}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	48
Tablo 4.10.	Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	49
Tablo 4.11.	Farklı Ni(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri.....	50
Tablo 4.12.	$[\text{Co}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	51
Tablo 4.13.	$[\text{Co}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	52
Tablo 4.14.	Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	53
Tablo 4.15.	Farklı Co(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri.....	53
Tablo 4.16.	$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	55
Tablo 4.17.	$[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	56
Tablo 4.18.	Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	56
Tablo 4.19.	Farklı Cu(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri.....	57
Tablo 4.20.	$[\{\text{Cu}(\text{pz}^{\text{Ph}})(\text{Opo})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	58
Tablo 4.21.	$[\{\text{Cu}(\text{pz}^{\text{Ph}})(\text{Opo})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması.....	59
Tablo 4.22.	Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	60
Tablo 4.23.	$[(\text{Guaninium})\text{CuCl}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları.....	61
Tablo 4.24.	Farklı Cu(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri.....	62

SİMGELER VE KISALTMALAR

J	Değiş-tokuş (Exchange) sabiti
T _N	Neel sıcaklığı
T _C	Curie sıcaklığı
AO	Atomik Orbital
MO	Moleküler Orbital
BMO	Bağ Moleküler Orbital
BYMO	Bağ Yapmayan Moleküler Orbital
KBMO	Karşı Bağ Moleküler Orbital
LCAO	Atomik Orbitallerin Lineer Kombinasyonu
SCF	Öz Uyumlu Alan
RHF	Sınırlandırılmış Hartree-Fock Yöntemi
HF	Hartree-Fock Yöntemi
UHF	Sınırlanmamış Hartree-Fock Yöntemi
ROHF	Sınırlandırılmış Açık Kabuklu Hartree-Fock Yöntemi
STO	Slater Tipi Orbital
GTO	Gaussian Tipi Orbital
BS	Broken Symmetry – Kırık simetri
DFT	Yoğunluk Fonksiyon Teorisi
VWN	Vosko-Wilk Nusair Fonksiyonu
LYP	Lee-Yang-Parr Korelasyon Fonksiyonu
B3LYP	Becke-Tipi-3-Parametrelili Lee-Yang-Parr Modeli
HOMO	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital

1. GİRİŞ

Manyetizmanın tarihi M.Ö 600 yılında mıknatıs taşının Yunan filozofları tarafından bulunmasıyla başlamıştır. İlk kez pusulalarda kullanılan manyetizma bugün tıbbi cihazlar, bilgisayar, hard disk, televizyon, elektrik motorları gibi pek çok teknolojik cihazın temelini oluşturmaktadır [1]. Son yıllarda manyetik materyallerin özelliklerinin belirlenmesiyle manyetik malzeme tasarımının artması ve nano teknolojiyle birlikte yüksek yoğunluklu bilgi depolama gibi bir çok alanın gelişmesiyle atom ve moleküllerin incelenmesi önem kazanmıştır. Kuantum mekaniği ilkelerinin atom ve moleküllere uygulanması ise kuantum teorisinin geliştirilmesinden sonra başlamıştır [2]. 1950 yılında ortaya çıkan fakat 1980 yılında şekillenmeye başlayan moleküler manyetizma günümüzde hızla gelişen alanlardan biri olmuştur. Moleküler manyetizma temel olarak manyetik etkileşmelerin incelenmesi, manyetik moleküller ve malzemelerin tasarlanması gibi konuları içerir [3]. Bu alanda araştırılan çok merkezli komplekslerde metal merkezler arasındaki güçlü spin-spin etkileşimi olan değiş-tokuş (exchange) etkileşimleri de kuantum teorisi ile açıklanmaktadır [4].

Bilimdeki gelişmelere bağlı olarak artık bilgiler kısa sürede üretilmekte ve teknolojiye aktarılmaktadır. Bu da günümüzde teorik çalışmanın önemini artırmıştır. Son zamanlarda teorik hesaplama metodlarıyla moleküle ait özellikler başarılı bir şekilde hesaplanabilmektedir. Özellikle deneysel olarak incelenen bir bileşiğin yapısının teorik olarak önceden tahmin edilmesi önemlidir [2]. Teorik hesaplamalarla iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen her zaman gerçeğe en yakın sonuçları deneysel sonuçlar vereceği için teorik sonuçlar yalnızca deneysel çalışmaları yönlendirici olarak kullanılır. Bu yüzden son yıllarda yapılan çalışmalarda bulunan teorik sonuçlar genellikle deneysel sonuçlarla karşılaştırılmaktadır [5].

Bu tezde son yıllarda oldukça fazla araştırılan iki merkezli komplekslerdeki merkez iyonlarının (Fe, Ni, Cu, Co ...) aralarındaki köprü atomları aracılığı ile (O, Cl, N, ...) gerçekleşen manyetik etkileşimler yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelenerek farklı baz setleri ve fonksiyoneller üzerinden değiş-tokuş sabitleri hesaplanmıştır. Daha sonra belirli bir geometrideki olası en düşük enerjili durumu

bulabilmek için geometri optimizasyonu yapılarak optimize edilen yapının değiş-tokuş sabiti hesaplamaları tekrarlanmış ve değişen koordinatların değiş-tokuş sabiti hesaplamalarını nasıl etkilediği yorumlanmıştır. Bulunan teorik değiş-tokuş sabitleri deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

İki merkezli komplekslerde merkezdeki metal iyonlarının bir köprü atomu aracılığıyla gerçekleşen süper değiş-tokuş etkileşimleri değişik manyetik davranışlara yol açar [6]. Özellikle iki merkezli komplekslerde merkezler arasındaki manyetik etkileşimleri ve bunları etkileyen nedenlerin incelenmesi ileride daha karmaşık ve çok merkezli komplekslerin tasarlanmasında büyük önem taşımaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Çok Elektronlu Sistemler İçin Yaklaşım Yöntemleri

Bir molekülün enerjisi ve buna bağlı diğer büyüklükler kuantum mekaniksel olarak,

$$H \psi = E \psi \quad (2,1)$$

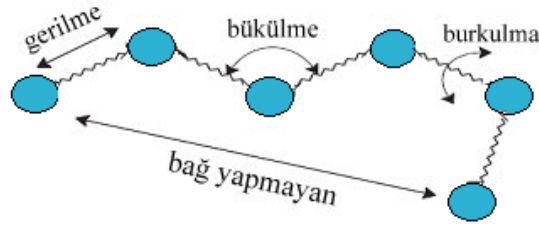
Schrödinger denklemi ile belirlenir. Schrödinger denkleminin sadece tek elektronlu sistemler için analitik çözümü vardır. Nümerik çözümler çok elektronlu sistemler için yapılabilir. Bu nümerik çözümleri yapmak için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar moleküler mekanik yöntemleri, yarı deneysel yöntemler ve ab initio yöntemleridir. Bu yöntemlerde, iterasyon tekniği olarak bilinen bir teknikle Schrödinger dalga denklemi defalarca çözülür; ardışık iki iterasyon sonucu arasında çok küçük bir fark kalana kadar bu süreç devam ettirilir ve iterasyon bittiğinde artık sonuç "kendi içinde tutarlıdır" denir. ORCA, GAUSSIAN, SPARTAN, MOLCAS vb. programlar bu hesaplamaları yapmak için geliştirilmiştir [7].

2.1.1. Moleküler Mekanik Yöntemleri

Moleküler Mekanik Yöntemleri bir molekülün enerjisini ve yapısını belirlemek için kullanılır ve elektronlar dikkate alınmaz. Bir molekülün toplam potansiyel enerjilerini minimum yapan molekül yapısı bulunur ve atomlar arası etkileşmelerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Bu metotta molekülün toplam enerjisi etkileşmelerin oluşturduğu potansiyel enerjilerin toplamı olarak yazılır [8]. Bu yöntemde moleküler enerji;

$$E_{FF} = E_{str} + E_{bend} + E_{tors} + E_{vdw} + E_{el} + E_{cross} \quad (2,2)$$

ile verilir. Burada E_{str} gerilme enerjisi, E_{bend} bükülme enerjisi, E_{tors} burkulma (torsiyon) enerjisi (Şekil 2.1), E_{vdw} van der waals enerjisi, E_{el} elektrostatik enerjisi, E_{vdw} ve E_{el} bağ yapmayan atomlar arasındaki etkileşimi; E_{cross} ise E_{str} , E_{bend} ve E_{tors} arasındaki bağlanmayı açıklamaktadır [9].



Şekil 2.1. Moleküler mekanik yöntemindeki enerji ifadeleri [9]

Moleküler mekanik yöntemini içeren programlardan bazıları AMBER ve CHARM şeklinde sıralanabilir [10]. Ayrıca bu yöntemin avantajı oldukça hızlı olması ve temel haldeki sistemin enerjisini tam olarak hesaplayabilmesidir. Fakat bu yöntem ile elektronik yapıya bağlı olan özellikler hakkında fazla bir bilgi elde edilemez [2].

2.1.2. Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler moleküler özelliklerin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler içerir. Bu yöntem ab initio hesaplamalarından çok daha hızlıdır. Çünkü bu yöntem hamiltoniyene yaklaşımlar yapıp, iki elektron integrallerine ihmallere uygular ve bunun sonucunda integrallerde azalma ve basitleştirme sağlar. Yarı deneysel yöntemler kuantum mekanik kurallarına dayanır ve süper bilgisayarlarda 1000 atomlu bileşiklere kadar uygulanabilir [7,11]. Bu yöntem ağır metal bileşiklerine uygulanabilen yöntemlerdendir. Bunun sebebi ise deneysel verileri kullanabildiği için ab initio yöntemlerinde Schrödinger denklemi nedeniyle ihmal edilen rölativistik enerjiyi de içermesidir [7]. CNDO, INDO, AM1(Austin Model), PM3 (Parametric Method) yarı deneysel metotlardan bazılarıdır [10].

2.1.3. Ab Initio Yöntemleri

Ab initio yöntemlerinde deneysel veriler kullanılmadığı ve hiçbir yaklaşımın yapılmadığı tam hamiltonyen kullanıldığı için bu yönetime sıfırdan teorik yöntemlerde denir [7]. Bu yöntem kuantum mekanik kurallarına dayanır ve 100

atomlu sistemlere kadar uygulanabilir [12]. Fakat molekül küçüldükçe sonuçların kesinliği artar. Bu yöntem ile tepkime mekanizmaları tam olarak modellenabilir [2].

Ab initio Yöntemlerinde, Hartree-Fock Öz Uyumlu Alan (HF-SCF) teorisi ile Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) gibi iki farklı matematiksel yaklaşım kullanılır. Bu yaklaşımlar karmaşık bir fonksiyonu daha basit fonksiyonlara indirgerler. Molekül frekanslarının hesaplanmasında ve molekülün geometrisinin belirlenmesinde çok iyi sonuçlar veren hartree-fock yönteminde elektron-elektron etkileşimleri için genellikle ortalama bir potansiyel alınır. Moleküllerin özelliklerinin belirlenmesinde çok iyi sonuçlar veren yoğunluk fonksiyon teorisinde ise molekül dalga fonksiyonları yerine, elektron olasılık yoğunluğu (ρ) hesaplanır. Ab initio yönteminin kullanıldığı bazı paket programlar GAUSSIAN, GAMES, HYPERCHEM, CACHE vs. şeklinde sıralanabilir [2].

2.2. Hartree-Fock Yöntemi

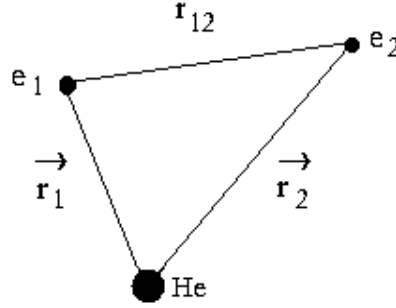
Ab initio yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılan temel yaklaşımının merkezi alan yaklaşımı olduğu Hartree-Fock yöntemidir. Hartree-Fock yönteminde hesaplanan değerler gerçek değerlerden her zaman fazla çıkar bunun sebebi merkezi alan yaklaşımında elektronların potansiyellerinin sadece çekirdekten uzaklıklarına göre değiştiğinin varsayılmasıdır. Bu yöntemde enerji birimi olarak hartree ($1 \text{ hartree} = 2.1947 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} = 27.212 \text{ eV}$) kullanılır [10].

Bu yöntemin avantajı Schrödinger denklemini çok daha basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir. Eksikliği ise elektronlar arasındaki etkileşimi yani elektron korelasyonunu içermemesidir. Hartree-Fock hesaplamalarında önce yarı deneysel yöntemlerden yararlanılarak orbital katsayıları için tahminde bulunulur. Daha sonra bu fonksiyon yeni bir orbital katsayısı dizisi ve enerjinin hesaplanmasında kullanılır ve bu durum, enerji ve orbital katsayıları sabit kalana kadar tekrarlanır. Fakat bu değerlerin sabitleşeceği kesin değildir. HF metodu Self Consistent Field metodu (SCF) olarak da bilinir.

Orbitallerdeki elektronların eşleşmiş veya eşlenmemiş olması HF yönteminde önemlidir. Eğer elektronların hepsi eşleşmişse her çiftteki α ve β spinli elektronlar için aynı orbital fonksiyonu kullanılır. Buna sınırlandırılmış HF yöntemi (RHF) denir. Eğer eşlenmemiş elektron varsa bu kez dalga fonksiyonunu yazmak için iki yöntem kullanılır. Birincisinde α ve β elektronları için farklı iki orbital dizisi

kullanılır. Buna da sınırlanmamış HF yöntemi (UHF) denir. İkincisinde ise eşleşmiş elektronlar aynı orbitali paylaşır buna da sınırlandırılmış açık kabuklu Hartree-Fock yöntemi (ROHF) denir. Sınırlandırılmış açık kabuklu Hartree-Fock yönteminde spin bozulmaları meydana gelmez [10].

Hartree Fock teoremini incelemek için Şekil 2.2' de görüldüğü gibi iki elektronlu helyum atomu ele alınır



Şekil 2.2. Helyum atomunun molekül yapısının diyagram olarak gösterilmesi [13]

Bu yaklaşımda sistemin dalga fonksiyonu antisimetri özelliğini sağlamalıdır. Bu yüzden dalga fonksiyonunu uzaysal ve spin dalga fonksiyonu içerecek şekilde

$$\psi(x,y,z,\sigma) = \psi(x,y,z) \alpha(\sigma) \text{ veya } \psi(x,y,z,\sigma) = \psi(x,y,z) \beta(\sigma) \quad (2,3)$$

yazılır. Bağımsız iki olayın aynı anda oluşma ihtimalleri herbirinin bağımsız oluşma ihtimalleri çarpımına eşit olup helyum atomunun dalga fonksiyonu

$$\psi(1,2) = 1s\alpha(1) 1s\beta(2) \quad (2,4)$$

şeklinde yazılır. Buradaki iki elektronu birbirinden ayırtetmek imkansız olduğundan dalga fonksiyonu

$$\psi(2,1) = 1s\alpha(2) 1s\beta(1) \quad (2,5)$$

şeklinde de yazılabilir. (2,4) ve (2,5) denklemleri özdeştir ve bu iki denklemin lineer bileşenleri

$$\psi_1 = \psi(1,2) + \psi(2,1) = 1s\alpha(1) 1s\beta(2) + 1s\alpha(2) 1s\beta(1) \quad (2,6)$$

$$\psi_2 = \psi(1,2) - \psi(2,1) = 1s\alpha(1) 1s\beta(2) - 1s\alpha(2) 1s\beta(1) \quad (2,7)$$

şekildedir. Buradaki ψ_1 ve ψ_2 helyum atomunun taban durum fonksiyonlarıdır. ψ_2 1 ve 2 elektronları yer değiştirdiğinde işaret değiştirir.

$$\psi_2(2,1) = \psi(2,1) - \psi(1,2) = -\psi_2(1,2) \quad (2,8)$$

Bunun anlamı ise ψ_2 'nin elektronların yerdeğiştirmelerine göre antisimetrik olması gerektiğidir. Hartree-fock yöntemi eğer üç ve daha fazla elektronlu atomlar için uygulanırsa dalga fonksiyonları determinant şeklinde olur bu da yeni terimlerin ortaya çıkmasına neden olacaktır. Daha kolay olması için bu yöntemi kapalı kabuk sistemler için uygularsak:

2N elektronlu bir atomun Hamiltonyeni

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{2N} \frac{Z}{r_j} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{2N} \sum_{j>1}^{2N} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2,9)$$

şeklinde olur. Burada ilk terim elektronlar arasındaki kinetik enerjiyi, ikinci terim çekirdek ile elektron arasındaki çekimi, üçüncü terim ise elektronlar arasındaki itmeyi ifade ediyor. Dalga fonksiyonu ise

$$\psi(1,2, \dots, 2N) = \frac{1}{\sqrt{(2N)!}} \begin{vmatrix} \Phi_1\alpha(1) & \Phi_1\beta(1) & \dots & \Phi_N\alpha(1) & \Phi_N\beta(1) \\ \Phi_1\alpha(2) & \Phi_1\beta(2) & \dots & \Phi_N\alpha(2) & \Phi_N\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1\alpha(2N) & \Phi_1\beta(2N) & \dots & \Phi_N\alpha(2N) & \Phi_N\beta(2N) \end{vmatrix} \quad (2,10)$$

şeklinde yazılır. Enerji ifadesi

$$E = \int \psi^*(1,2, \dots, 2N) H \psi(1,2, \dots, 2N) d\tau_1 d\sigma_1, \dots, d\tau_{2N} d\sigma_{2N} \quad (2,11)$$

olur. Bu denklemde Hamiltonyen ve dalga fonksiyonları yerine yazılıp çözüm yapılırsa;

$$E = 2 \sum_{j=1}^N I_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2,12)$$

olarak bulunur. $(2J_{ij} - K_{ij})$ terimi sistemin toplam enerjisinde bir düzeltme terimi olarak ifade edilir. Denklem (2,11)'e Varyasyon ilkesi uygulanırsa uzaysal yörüngeler $\Phi_i(r_i)$ bulunabilir. İşlemler yapıldığında

$$\hat{F}_i \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad i=1,2,\dots,N \quad (2,13)$$

elde edilir. Burada $\hat{F}_i$ Fock işlemcisidir ve

$$\hat{F}_i = \hat{f}_i + \sum (2J_j - K_j) \quad (2,14)$$

şeklinde yazılır. Bu ifadede $\hat{f}_i$, Ze yüküne sahip çekirdeğin alanında tek elektron işlemcisidir ve

$$\hat{f}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (2,15)$$

öz Hamiltonyen olarak adlandırılır. Buradaki diğer ifadeler ise

$$I_j = \int \Phi_j^*(j) \hat{H} \Phi_j(j) d\tau_j \quad (2,16)$$

$$J_{ij} = \iint \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2,17)$$

$$K_{ij} = \iint \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2,18)$$

şeklindedir. J_{ij} coulomb integralleri ve K_{ij} de $i \neq j$ için değiş tokuş integralleridir. (2.13) denklemi birbirine bağlı N tane denklemi temsil eder. Bu denklemler ise SCF yani öz uyumlu alan yöntemi ile sayısal olarak çözülür [13,14].

2.3. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, DFT çok atomlu sistemlerin elektronik yapılarını incelemek için geliştirilen bir kuantum mekaniği teorisidir. Atomların ve moleküllerin elektronik yapı hesaplamaları için son derece başarılı bir yöntem olan DFT son yıllarda teorik çalışmalarda çok önemli bir araç haline gelmiştir. DFT' nin temelini Hohenberg ve Kohn' un bir sistemin taban durum enerjisini tamamen elektron yoğunluğu ile ifade etmelerine dayanır [15-17].

Elektronlar arasındaki etkileşimden dolayı oluşan korelasyon enerjisi elektronların o bölgede bulunma yoğunluğuna dayanan bir fonksiyon integrali ile hesaplanır ve bu enerji daha sonra sistemin toplam enerjisine katılır. Kuantum mekaniksel olarak bir sistemin toplam enerjisi

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (2,19)$$

şeklinde yazılır. DFT modellerinde, sistemin enerjisi yazıldığında toplam enerji ifadesindeki ilk üç terim aynı fakat değiş tokuş enerjisi $\rho(r)$ 'nin bir fonksiyonu olan korelasyon enerjisi $E_{XC}(\rho)$ ile değiştirilir.

$$E_{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{XC}(\rho) \quad (2,20)$$

Burada E_T elektronların hareketinden dolayı kaynaklanan kinetik enerji, E_V çekirdek ile elektron arasındaki çekim enerjisi, E_J elektron-elektron itmeden kaynaklanan coulomb enerjisi, $E_{XC} = E_X + E_C$ ise değiş tokuş (E_X) ve korelasyon (E_C) terimidir ve elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmıdır. E_X aynı spinli elektronlar arasındaki, E_C ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

$$E_T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (2,21)$$

$$E_V = - \sum_a^m Z_a \int \frac{\rho(r)}{|r - R_a|} dr \quad (2,22)$$

$$E_J = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2,23)$$

Dirac 1930 yılında (D30) değiş-tokuş enerjisinin denklem (2,24) deki gibi yazılabileceğini ifade etmiştir.

$$E_X^{D30} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho_\alpha^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (2,24)$$

Fakat değiş-tokuş enerjisi için yazılan bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersiz bir ifade olduğu için 1988 yılında Becke (B88) değiş tokuş fonksiyonunu

$$E_X^{B88} = E_X^{D30} - b \int \rho_\alpha^{\frac{4}{3}} \frac{x_\alpha^2}{1 + 6\beta x_\alpha \sinh^{-1} x_\alpha} dr \quad (2,25)$$

şeklinde formüle etmiştir. Buradaki b yarı deneysel parametredir ve değeri 0.0042 hartreedir [18,19].

DFT de kullanılan yerel yoğunluk yaklaşımında sistemin her noktasının küçük bir komşuluğunda homojen elektron gazı varmış gibi kabul edilir ve değiş tokuş ile korelasyon enerjileri toplam elektron yoğunluğun fonksiyonunun bir integrali olarak bulunur.

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (2,26)$$

Elektron yoğunluk matrisi $\rho(r)$ 'yi bulmak için Kohn-Sham yörüngelerinden (ψ_i) yararlanılır. N elektronlu bir sistem için

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (2,27)$$

şeklinde yazılır. Buradaki $\varepsilon_{XC} [\rho(\vec{r})]$ terimi her elektron için yoğunluğun homojen bir elektron gaz durumundaki değiş tokuş korelasyon enerjisidir.

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right\}\psi_i(x) = \varepsilon_i\psi_i(x) \quad (2,28)$$

$$V_{eff}(r) = -\sum_A Z_A |r - R_A|^{-1} + \int \rho(r') |r - r'|^{-1} d r' + V_{XC}(r) \quad (2,29)$$

(2.23) denklemindeki ε_i terimi Kohn-Sham yörünge enerjileridir. Değiş-tokuş korelasyon enerjinin fonksiyonel türevi alındığında korelasyon değiş-tokuş potansiyeli (V_{XC})

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2,30)$$

şeklinde bulunur [13,20-22].

2.3.1. Vosko-Wilk -Nusair Fonksiyonu

Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından 1980 yılında türetilen tek düze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2,31)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki kısaltmalar ise,

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r} \quad x = r_s^{\frac{1}{2}} \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad Q = (4c - b^2)^{1/2}$$

şeklindedir. Bu enerji ifadesindeki sabitlerin değerleri ise,

$A=0.0621814$ $x_0 = -0.409286$ $b = 13.0720$ $c = 42.7198$ olarak verilir [23].

2.3.2. Lee-Yang-Parr Korelasyon Fonksiyonu

1988 yılında Lee-Yang-Parr tarafından korelasyon enerjisi için türetilen ifadeyi 1989 yılında hesaplama zamanını azaltacak şekilde Miehllich ve arkadaşlarınca sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Miehllich formu,

$$E_C = -a \int \frac{4}{1 + d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho}$$

$$-ab \int \omega \{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla_\rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla_{\rho_\alpha}|^2 + |\nabla_{\rho_\beta}|^2) - \right. \\ \left. \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla_{\rho_\alpha}|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla_{\rho_\beta}|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla_\rho|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla_{\rho_\beta}|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla_{\rho_\alpha}|^2 \} \quad (2,32)$$

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3}, \quad \delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a = 0.04918 \quad b = 0.132 \quad c = 0.2533 \quad d = 0.349$$

şeklinde. Bu model, VWN modeline göre korelasyon enerjisi için daha başarılı sonuçlar verir [24].

2.4. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Becke-tipi 3-parametrelili Lee-Yang-Parr modeli olarak bilinen B3LYP modeli HF ve DFT modellerinin kapsadığı hesaplamaları aynı anda sağlar. B3LYP modelinde toplam enerji

$$E_{hybrid}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2,33)$$

şeklinde verilir. Bu ifadedeki c'ler sabitlerdir [25]. Bu modelde Becke yeni bir enerji ifadesiyle değiş tokuş ve korelasyon enerji değerlerini aynı anda aşağıdaki şekilde verir.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_CE_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (2,34)$$

Burada $a_0 = 0,2$ $a_X = 0,72$ $a_C = 0,81$ dir [26]. B3LYP modeli en yaygın DFT modeli olarakta bilinir. Becke 'nin üçlü değiş-tokuş ve Perdew-Wang korelasyon fonksiyonunu birleşimi olan B3PW, Becke 'nin bir parametrelili değiş-tokuş ve Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunun birleşimi olan B1LYP de sık kullanılan karma yoğunluk fonksiyonlarından [27].

2.5. Temel Fonksiyonlar ve Temel Setler

Temel setler atomik orbitallerin matematiksel tanımı olarak ifade edilir. Bir molekülü oluşturan atomların orbitallerinde şekil ve büyüklük bakımından önemli farklılıklar vardır. Bunun için özel tanımlanmalıdırlar. Roathan, Hartree-Fock orbitallerinin 1951 yılında bazı fonksiyon kümelerinin lineer kombinasyonları olarak aşağıdaki şekilde yazılabileceğini göstermiştir.

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2,35)$$

Burada $c_{\mu i}$ moleküler orbital açılım katsayıları, χ_{μ} atomik orbitalleri ise temel fonksiyonlardır [19,28]. Atomik orbitalleri tanımlamak için Slater tipi orbital (STO) ve Gaussian tipi orbital (GTO) olmak üzere iki tip fonksiyon geliştirilmiştir. Slater tipi orbital

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2,36)$$

şeklinde. Son yıllarda yapılan araştırmalarda daha çok gaussian tipi fonksiyonlar kullanılır bunun sebebi ise integralleri daha hızlı hesaplandığı içindir. Gaussian tipi orbital

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (2,37)$$

olarak ifade edilir. (2,36) ve (2,37) denklemlerindeki N normalizasyon katsayısı, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ küresel harmonikler, n baş kuantum sayısı ve ζ orbital üstel terimini ifade eder. Bununla ilgili 4 temel küme vardır. Bunlar

- a) Minimal Temel Set: Genellikle STO-nG (n=2,...,6) yapısı ile verilir. STO ve GTO fonksiyonlarının her ikisini de içerir. STO-3G, STO-4G gibi
- b) Split-Valence Temel Set: GTO fonksiyonlarını içerir. 4-21G, 6-31G gibi
- c) Polarizasyon Fonksiyonları: Polarizasyon temel kümelerinden oluşur. 6-31G* , 6-31G** gibi
- d) Difüze Fonksiyonları: s ve p orbital fonksiyonlarının tanımlanmasıyla oluşur. 6-31+G(d) , 6-31++G(d) gibi [9,28,29].

Polarize fonksiyonlar hesaplamalarda atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluğun bozulması durumunu yani kutuplanma etkisini gidermek için eklenen fonksiyonlardır. Difüze fonksiyonlar ise uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınık olması durumunu modellemek için eklenen fonksiyonlardır [5].

2.6. Manyetizmanın Temel Kavramları

Maddelerin manyetik özelliklerinin kaynağı manyetik momentlerdir. Bir atomun sahip olduğu manyetik moment ise elektronun iki farklı hareketinden dolayı oluşmaktadır. Bunlardan birincisi elektronun çekirdek etrafında yörünge (orbital) hareketi yapması ikincisi ise elektronun kütle merkezinden geçen eksen etrafında spin hareketi yapmasıdır [30]. Birim hacim başına düşen toplam manyetik momente manyetizasyon denir ve birimi A/m dir.

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (2,38)$$

Manyetik alınganlık, manyetik alana konan maddelerin manyetik alana gösterdiği tepkiye denir ve boyutsuz bir büyüklüktür.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2,39)$$

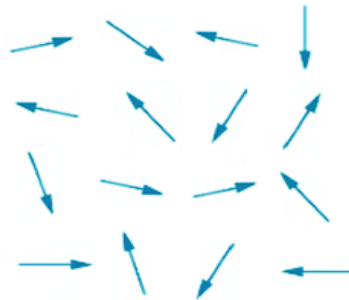
Manyetik özelliklerin büyüklükleri ve sıcaklığa bağımlılıkları birbirinden farklı olmasından dolayı maddeler göstermiş oldukları manyetik özelliklere göre farklı gruplara ayrılırlar [31].

2.6.1. Diamanyetizma

Diamanyetik maddeler atomları sürekli manyetik dipol momente sahip olmayan maddelerdir. Bu maddeler uygulanan manyetik alana ters yönde zayıf bir manyetik alan ürettiklerinden dolayı manyetik alan tarafından hafifçe itilirler. Daha sonra manyetik alan ortamdaki kaldırıldığında manyetik özelliklerini koruyamazlar. Diamanyetik maddelerin tüm elektronları eşleşmiştir. Son yörüngesindeki elektron kabukları dolu olmasından dolayı spin manyetik momentleri sıfırdır. Bu maddelerin manyetik alınganlıkları negatif ve sıcaklıktan bağımsızdır. $\chi \sim -10^{-6}$ civarındadır [31-33].

2.6.2. Paramanyetizma

Paramanyetik maddelerde her bir atomun net bir manyetik momenti vardır fakat Şekil 2.3' deki gibi örgü içerisinde rastgele yönelmişlerdir. Paramanyetik maddeler uygulanan manyetik alan tarafından çok zayıf bir kuvvetle çekilirler ve dış manyetik alan kalktığında manyetizmaları yok olur. Bu maddeler eşleşmemiş elektronlara sahiptirler ve eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellikleri de artar. Paramanyetik maddelerde elektronların spin ve orbital hareketleri manyetizmayı doğurur. Paramanyetik maddelerin alınganların küçük ve pozitifdir ($\chi \sim 10^{-2} - 10^{-4}$) [31,33].



Şekil 2.3. Paramanyetik bir maddenin manyetik düzenlenimi [34]

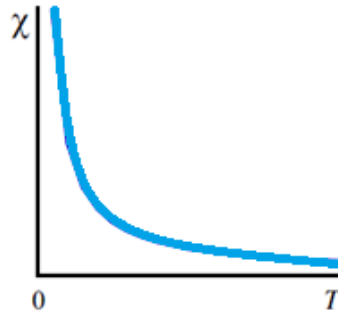
Manyetik alınganlık paramanyetik maddelerde Curie Yasası ile verilir. Curie Yasası

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2,40)$$

şeklindedir. Burada "C "Curie sabitidir. Bu yasa manyetik momentlerin birbiriyle etkileşmediği zaman geçerlidir. Curie yasasına göre manyetik alınganlık paramanyetik maddeler için mutlak sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir (Şekil 2.4). Manyetik momentler birbiriyle etkileştiği varsayılırsa bu kez devreye Curie Weiss yasası girer. Curie-Weiss yasası,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2,41)$$

şeklindedir. Burada θ Weiss sabitidir. Weiss sabiti sıfır ise Curie yasasına dönüşür. Weiss sabiti (θ) artı işaretli olduğunda malzeme geçiş sıcaklığı olan Curie sıcaklığının altında ferromanyetik olur ve kalıcı bir manyetik özelliğe sahiptirler. Eksi işaretli olduğunda ise malzeme geçiş sıcaklığı olan Neel sıcaklığı altında antiferromanyetik olur [34,35].

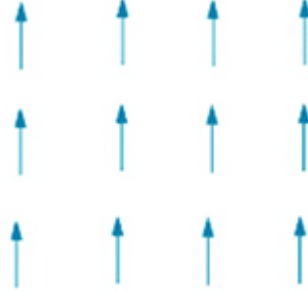


Şekil 2.4. Paramanyetik bir maddenin sıcaklık -manyetik alınganlık grafiği [36]

2.6.3. Ferromanyetizma

Curie sıcaklığının altında kalıcı manyetik özelliğe sahip olan ferromanyetik maddelerin alınganlıkları büyük ve pozitifdir ($\chi \sim 50 - 10^4$). Bu maddelerin komşu

manyetik spinleri Şekil 2.5 'deki gibi paralel dizilmelerinden dolayı net bir manyetik momente sahiptirler. Ayrıca ferromanyetik maddeler uygulanan manyetik alana doğru kuvvetlice çekilirler [31,33].

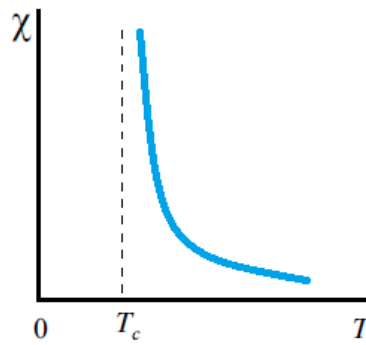


Şekil 2.5. Dış manyetik alan altında ferromanyetik bir maddenin manyetik düzenlenimi [34]

Manyetik alınganlık ferromanyetik maddeler de Curie -Weiss yasası ile verilir. Curie-Weiss yasası,

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2,42)$$

şeklindedir. Burada C Curie sabiti, T_c de Curie sıcaklığı olarak adlandırılır.

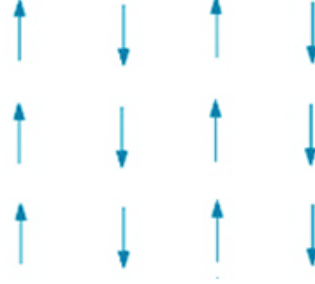


Şekil 2.6. Ferromanyetik bir maddenin sıcaklık- manyetik alınganlık grafiği [36]

Manyetik momentler Curie sıcaklığının üzerinde gelişigüzel yönelir ve paramanyetik olur (Şekil 2.6). Manyetik momentler Curie sıcaklığının altında paralel dizilir bu yüzden madde ferromanyetik olur [33,34].

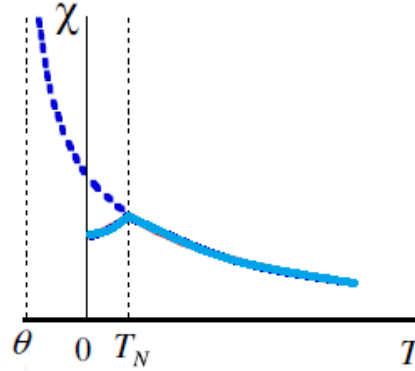
2.6.4. Antiferromanyetizma

Antiferromanyetik maddelerde manyetik spinler antiparalel yöneldikleri için (Şekil 2.7) atom ve iyonların manyetik momentleri birbirini yok eder. Bundan dolayı net manyetik momentleri yoktur [31]. Sadece çok güçlü bir manyetik alan altında bir manyetik momente sahip olabilirler.



Şekil 2.7. Antiferromanyetik bir maddenin manyetik düzenlenimi [34]

Bu maddelerin alınganlıkları küçük ve pozitiftir. Yönelimlerin ters olmasının nedeni ise değiş tokuş etkileşimleridir.



Şekil 2.8. Antiferromanyetik bir maddenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiği [36]

Antiferromanyetik bir maddenin sıcaklık-manyetik alınganlık grafiğinde sıcaklık azaldıkça alınganlık önce artar daha sonra Neel sıcaklığında (T_N) maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlar (Şekil 2.8). Ferromanyetik ve antiferromanyetik maddelerin manyetik özelliklerini kaybederek paramanyetik maddelere dönüştüğü iki

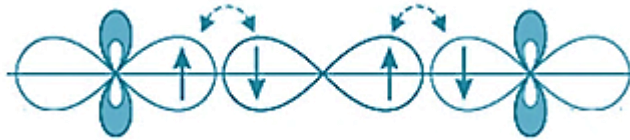
sıcaklık değeri vardır. Bunlar ferromanyetik maddeler için Curie sıcaklığı, antiferromanyetik maddeler için Neel sıcaklığıdır [31,35].

2.7. Değiş -Tokuş (Exchange) Etkileşmeleri

İki veya daha fazla geçiş metali iyonu içeren kompleks bileşiklerdeki metal iyonların spinlerinin diamanyetik köprü atomları aracılığıyla veya doğrudan örtüşmesi ile gerçekleşen etkileşmelere denir. Bu manyetik etkileşmeler metal iyonlarının diamanyetik köprü atomlarıyla yaptığı açıya ve bağ uzunluğuna, metal iyonları arasındaki mesafeye ve en yakın komşu atom sayısına bağlıdır [37,38].

2.7.1. Süper Değiş-Tokuş Etkileşmesi

Süper değiş-tokuş etkileşmesinde geçiş metalleri aralarındaki diamanyetik köprü atomları aracılığıyla etkileşirler. Metal iyonlarının her biri bu diamanyetik atomla etkileştiğinden birbirleriyle de etkileşeceklerdir. Diamanyetik köprü atomunun s veya p orbitalleri aracılığıyla metal iyonları arasındaki spin değiş tokuşunu yani spin bilgisi A iyonundan B iyonuna taşınır [37].



Şekil 2.9. Süper değiş - tokuş etkileşimi [39]

Süper değiş-tokuş etkileşmesi çoğu zaman antiferromanyetik düzenlenişi tercih eder. Pauli dışarlama ilkesine göre iki elektron aynı orbitale ancak spinleri birbirine zıt ise yerleşebilir (Şekil 2.9).

2.8. Heisenberg Spin Hamiltonyeni

S_i ve S_j spinlerine sahip bir sistemin değiş- tokuş etkileşmesini gösteren en genel hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = -2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + D_{ij} [\vec{S}_i \chi \vec{S}_j] + \vec{S}_i \Gamma_{ij} \vec{S}_j + j_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2 \quad (2,43)$$

şeklinde tanımlanır.

$-2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$, Heisenberg–Dirac Van Vleck Spin Hamiltonyeni;

$D_{ij} [\vec{S}_i \chi \vec{S}_j]$, Dzyaloshinsky–Moriya Hamiltonyeni;

$\vec{S}_i \Gamma_{ij} \vec{S}_j$, Anizotropik Değiş–Tokuş Hamiltonyeni;

$j_{ij} (\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)^2$, Bikuadratik Değiş–Tokuş Hamiltonyenidir [35].

Diğer terimlere göre daha baskın olan Heisenberg–Dirac Van Vleck Spin Hamiltonyeni olduğundan dolayı sistemi tanımlayan en genel spin hamiltonyeni,

$$\mathcal{H} = -2J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2,44)$$

dir. Burada $\vec{S}_i$ ve $\vec{S}_j$ i. ve j. metal iyonlarının spinleri, J_{ij} değiş tokuş sabitidir. Metal iyonları arasındaki magnetik etkileşmelerin büyüklüğü ve tipi hakkındaki bilgileri J_{ij} değiş tokuş sabiti verir. J_{ij} pozitif ise manyetik etkileşme ferromanyetik olur ve spinler paralel yönelirler. J_{ij} negatif ise manyetik etkileşme antiferromanyetik olur ve spinler antiparalel yönelirler [35,37,40-42].

2.9. Molekül Orbital Teorisi

Molekül orbital teorisi kimyasal bağlanmayı açıklamak için kullanılan temel yaklaşımlardan biridir. Bu teoriye göre atomlar gerekli bağ mesafesinde molekülleri oluşturmak için yaklaştığında atomik orbitaller etkileşerek kendi özelliklerini kaybeder ve moleküle ait olan moleküller orbitalleri oluşturur. Burada orbital kavramı ise elektronun bulunma olasılıklarının çok yüksek olduğu yerlerdir [5].

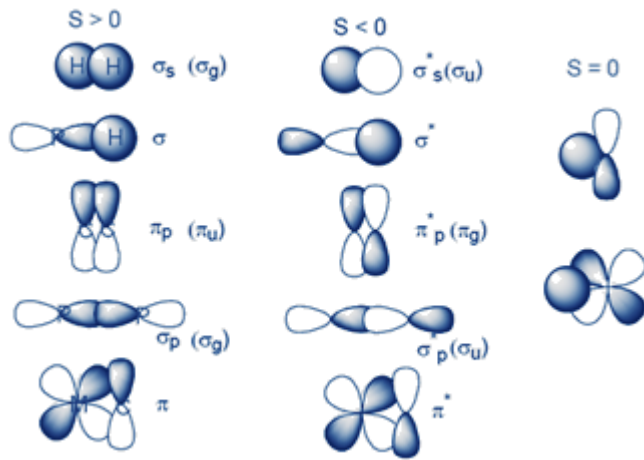
Molekül orbitallerinin sayısı, kendisini oluşturan atom orbitallerinin sayısı kadardır. Elektronların molekül orbitallerine dağılımında Pauli ilkesi ve Hund kuralı

geçerlidir. Pauli ilkesine göre bir molekül orbital en fazla iki elektron alabilir ve bunlar zıt spinli olmalıdır. Hund kuralına göre ise elektronlar önce en düşük enerjili molekül orbitaline yerleşir daha sonra eş enerjili molekül orbitaller varsa bunlara elektronlar paralel spinli olarak tek tek dolar ve yarı dolmuş duruma gelir sonra kalan elektronlar, zıt spinlerle bu yarı dolmuş orbitalleri doldururlar. Molekül orbitalleri σ , π , δ ,... ile gösterilirler [43].

2.9.1. Atomik Orbitallerin Etkileşimi

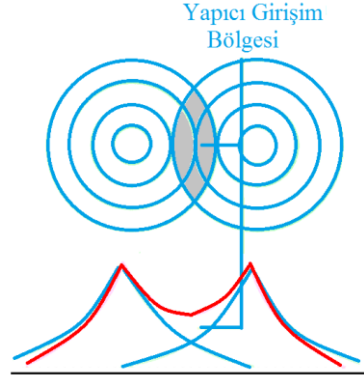
Atomik orbitallerinin etkileşimleri ile bağ molekül orbitali ve karşıbağ molekül orbitali oluşur. Fakat orbitallerin etkileşimleri için üç şartı mutlaka sağlamalıdır. Birincisi orbitallerin aralarındaki mesafeler etkileşmelerini sağlayacak kadar olmalıdır. İkincisi enerjileri birbirine yeterince yakın olmalıdır. Üçüncü ise $S_{ij} = \int \Phi_i \Phi_j d\tau$ bağıntısı ile verilen örtüşme (overlap) integrali sıfırdan farklı olmalıdır [43-45].

Örtüşen orbital loblarının işareti incelenerek örtüşme integralinin işareti belirlenebilir. Örtüşen loblar aynı işaretli ise örtüşme integrali pozitif ve pozitif örtüşme olarak adlandırılır. Örtüşen loblar farklı işaretli ise örtüşme integrali negatiftir ve negatif örtüşme olarak adlandırılır. Fakat bir orbitalin bir lobu diğer bir orbitalin farklı işaretli olan iki lobu ile eşit oranda örtüşüyorsa, örtüşme integralinin değeri sıfır olur (Şekil 2.10).



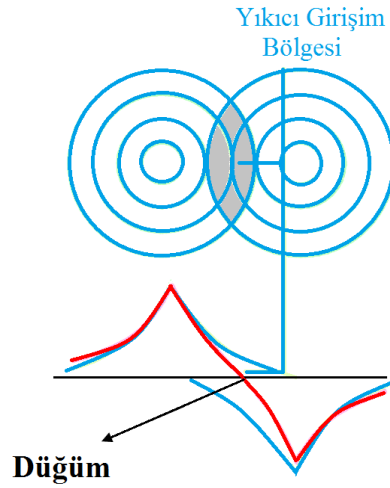
Şekil 2.10. Atomik orbitaller arasındaki örtüşmeler [47]

Bağ moleküler orbitalleri (BMO) pozitif örtüşme durumunda meydana gelir (Şekil 2.11). Çünkü pozitif örtüşmede çekirdekler arasındaki bölgede elektronun bulunma olasılığı vardır ve bu durum çekirdekleri birbirine yaklaştırır.



Şekil 2.11. Bağ moleküler orbitalleri [47]

Karşı bağ moleküler orbital (KBMO) negatif örtüşme durumunda meydana gelir (Şekil 2.12). Çünkü negatif örtüşmede, çekirdekler arasındaki bölgede elektronun bulunma olasılığı yoktur ve bu durum çekirdekleri birbirinden uzaklaştırır.



Şekil 2.12. Karşı bağ moleküler orbitaller [47]

Bağ yapmayan moleküler orbitaller (BYMO) ise örtüşmenin sıfır olduğu durumda meydana gelir. Çünkü örtüşme değeri sıfır olduğunda atomik orbitaller etkileşmezler [46,47].

2.9.2. Atomik Orbitalerin Doğrusal Bileşimi (Linear Combination of Atomic Orbitals) (LCAO)

Bir moleküler orbitalin dalga fonksiyonu LCAO yaklaşımına göre

$$\psi_j = c_{j1}\Phi_1 + c_{j2}\Phi_2 + c_{j3}\Phi_3 + \cdots + c_{jn}\Phi_n \quad (2,45)$$

şeklinde yazılır [48]. Bu denklemdeki ψ_j moleküler orbitalin dalga fonksiyonu; $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_n$ ise moleküler orbitale katkısı olan atomik orbitalerin dalga fonksiyonları olarak tanımlanır. Molekül orbitallerinin sayısı, kendisini oluşturan atom orbitallerinin sayısı kadar olduğundan dalga fonksiyonları Φ_1 ve Φ_2 olan iki atomik orbitalden iki moleküler orbital oluşacaktır [46,49]. ψ_1 ve ψ_2 moleküler orbitalerin dalga fonksiyonları

$$\psi_1 = c_{11}\Phi_1 + c_{12}\Phi_2 \quad (2,46)$$

$$\psi_2 = c_{21}\Phi_1 + c_{22}\Phi_2 \quad (2,47)$$

olarak yazılır. Burada normalizasyon ve ortogonalite özelliğinden faydalanılarak katsayılar bulunur. Normalizasyon koşulunu atomik (Φ_i) ve moleküler (ψ_i) orbital için

$$\int \Phi_i^2 d\tau = 1 \quad (2,48)$$

$$\int \psi_i^2 d\tau = 1 \quad (2,49)$$

ifadeleri ile gösterilir. Normalizasyon koşulu ψ_j 'ye uygulandığında

$$\int (c_{j1}\Phi_1 + c_{j2}\Phi_2 + c_{j3}\Phi_3 + \cdots + c_{jn}\Phi_n)^2 d\tau = 1 \quad (2,50)$$

$$\left[c_{j_1}^2 \int \Phi_1^2 d\tau + c_{j_2}^2 \int \Phi_2^2 d\tau + c_{j_3}^2 \int \Phi_3^2 d\tau + \dots + c_{j_n}^2 \int \Phi_n^2 d\tau \right] + \left[2c_{j_1} c_{j_2} \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau + 2c_{j_1} c_{j_3} \int \Phi_1 \Phi_3 d\tau + \dots \right] = 1 \quad (2,51)$$

denklemleri bulunur. Burada $S_{ij} = \int \Phi_i \Phi_j d\tau$ örtüşme integralidir hesaplamalarda sıfır alınır. Atomik orbitaller normalize olduklarından dolayı (2.49) denklemindeki ilk köşeli parantezden

$$c_{j_1}^2 + c_{j_2}^2 + c_{j_3}^2 + \dots + c_{j_n}^2 = 1 \quad (2,52)$$

elde edilir. (2.50) denklemine göre moleküler orbitallerde normalizasyon koşulundan dolayı moleküler orbitallerdeki tüm katsayıların kareleri toplamı bire eşittir. Bu yüzden ψ_1 ve ψ_2 moleküler orbitaller için

$$c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1 \quad (2,53)$$

$$c_{21}^2 + c_{22}^2 = 1 \quad (2,54)$$

ifadeleri yazılabilir. Bir sistemi tanımlayan dalga fonksiyonları kuantum mekaniğine göre birbiri ile ortogonal olmak zorunda olduğundan ψ_i ve ψ_j gibi iki dalga fonksiyonu için ortogonallık şartı

$$\int \psi_i \psi_j d\tau = 0 \quad (2,55)$$

şeklinde gösterilir. Bu koşulu ψ_1 ve ψ_2 'ye uygulandığında

$$\int (c_{11}\Phi_1 + c_{12}\Phi_2)(c_{21}\Phi_1 + c_{22}\Phi_2) d\tau = 0 \quad (2,56)$$

$$c_{11} c_{21} \int \Phi_1^2 d\tau + c_{11} c_{22} \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau + c_{12} c_{21} \int \Phi_1 \Phi_2 d\tau$$

$$+c_{12} c_{22} \int \Phi_2^2 d\tau = 0 \quad (2,57)$$

bulunur. Bu ifadede $\int \Phi_j^2 d\tau = 1$ ve $S_{ij} = 0$ alınır

$$c_{11} c_{21} + c_{12} c_{22} = 0 \quad (2,58)$$

elde edilir. Burada $c_{11} = -c_{22} = a$ ve $c_{21} = c_{12} = b$ şeklinde düşünülürse ψ_1 ve ψ_2 ifadeleri

$$\psi_1 = a\Phi_1 + b\Phi_2 \quad (2,59)$$

$$\psi_2 = b\Phi_1 - a\Phi_2 \quad (2,60)$$

şeklinde olur. Burada ψ_1 bağ molekül orbitali, ψ_2 bir karşı bağ moleküler orbitalidir. $c_{11} = c_{22} = a$ ve $c_{21} = -c_{12} = b$ şeklinde düşünülürse bu kez ifadeler

$$\psi_1 = a\Phi_1 - b\Phi_2 \quad (2,61)$$

$$\psi_2 = b\Phi_1 + a\Phi_2 \quad (2,62)$$

şeklinde yazılır. İki atom içeren moleküllerde $a = b$ dir. Normalizasyon şartından dolayı $a^2 + b^2 = 1$ olacağı için

$a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$ bulunacaktır. Böylece dalga fonksiyonları ise

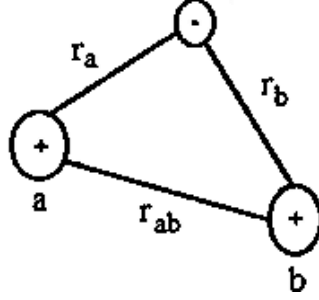
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2) \quad (2,63)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 - \Phi_2) \quad (2,64)$$

şeklinde olacaktır [46,50-53].

2.10. H_2^+ Hidrojen Molekülü İyonu

Şekil 2.13' de gösterilen iki çekirdek ve bir protondan oluşan H_2^+ hidrojen molekülü iyonunda en basit kimyasal bağlanma durumu meydana gelir.



Şekil 2.13. Hidrojen iyonunda çekirdek ve elektronun pozisyonları [54]

a çekirdeğine ait hidrojenin taban durumu dalga fonksiyonu Φ_a ile gösterilirse, Schrödinger dalga denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right] \Phi_a(r_a) = E_a^0 \Phi_a(r_a) \quad (2,65)$$

şeklinde yazılır. Aynı şekilde, b çekirdeğine ait hidrojenin taban durumu dalga fonksiyonu Φ_b olup taban durum enerjileri $E_a^0 = E_b^0 = E^0$ olacak şekilde Schrödinger eşitliğini sağlamalıdır.

Daha sonra iki çekirdeğinde Coulomb potansiyellerini içeren bir Schrödinger eşitliği yazılması gerekir. Bunun sebebi ise iki çekirdek birbirine yaklaştırıldıklarında a çekirdeğine bağlı bulunan elektron b çekirdeğinin Coulomb çekme kuvvetini, b çekirdeğine bağlı bulunan bir elektron da a çekirdeğinin çekici Coulomb kuvvetini hissedecek olmasıdır.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right] \psi = E \psi \quad (2,66)$$

1. ve 2. hidrojen atomlarının 1s atomik durum fonksiyonları Φ_a ve Φ_b olmak üzere Schrödinger denkleminin çözümlerini veren bir lineer kombinasyonun oluşturulması gerekir.

$$\psi = c_1 \Phi_a + c_2 \Phi_b \quad (2,67)$$

Bu ifadedeki c_1 ve c_2 katsayıları belirlenmelidir. (2,65) denklemi (2,64) denkleminde yerine yazıldığında

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \Phi_a \\ & + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \Phi_b = E(c_1 \Phi_a + c_2 \Phi_b) \end{aligned} \quad (2,68)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemde H_a ve H_b ifadeleri

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \quad \text{ve} \quad H_b = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \quad (2,69)$$

şeklindedir. Denklemdeki $H_a \Phi_a$ yerine $E_a^0 \Phi_a$ yazılırsa

$$\left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) c_1 \Phi_a + \left(E^0 - E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) c_2 \Phi_b = 0 \quad (2,70)$$

ifadesi elde edilir. Örtüşme integrali $\int \Phi_a \Phi_b dV = S$ dir. Buradaki Φ_a ve Φ_b fonksiyonları ortogonal fonksiyonlardır. Eşitlik Φ_a ile çarpılır ve elektronik koordinatlar üzerinden integre edilirse

$$\int \Phi_a(r_a) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \right) \Phi_a(r_a) dV = C \quad (2,71)$$

$$\int \Phi_a(r_a) \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} \right) \Phi_b(r_b) dV = D \quad (2,72)$$

ifadeleri bulunur. Buradaki C integrali $-e|\Phi_a|^2$ ifadesi elektronun yük yoğunluğu olduğundan dolayı b çekirdeğinin e çekirdek yükü arasındaki coulomb etkileşme enerjisidir, D integralinde ise $\Phi_a \Phi_b$ değiş tokuş yoğunluğu olduğundan dolayı değiş- tokuş integralidir. Φ_a ile çarpıldığında

$$(\Delta E + C)c_1 + (\Delta E.S + D)c_2 = 0 \quad (2,73)$$

Φ_b ile çarpıldığında

$$(\Delta E.S + D)c_1 + (\Delta E + C)c_2 = 0 \quad (2,74)$$

ifadeleri ortaya çıkar. Bu ifadelerin çözümünün olması için determinantın sıfır olması gerekir.

$$(\Delta E + C)^2 - (\Delta E.S + D)^2 = 0 \quad (2,75)$$

$$(\Delta E + C) = \pm(\Delta E.S + D) \quad (2,76)$$

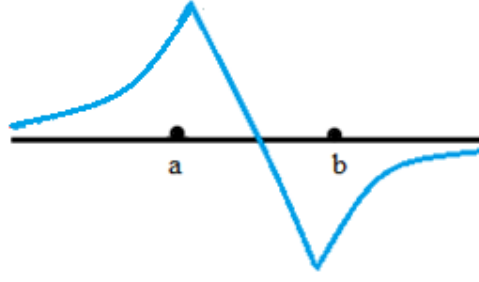
Sonuç olarak; $c_2 = -c_1 = -c$ ve $c_1 = c_2 = c$ olur. Buna göre toplam dalga fonksiyonları sırasıyla,

$$\psi = c(\Phi_a - \Phi_b) \quad \text{ve} \quad \psi = c(\Phi_a + \Phi_b) \quad (2,77)$$

olarak bulunur. Φ_a ve Φ_b 'nin farkı ile antisimetrik dalga fonksiyonu oluşacağı için çekirdekler arasındaki doluluk olasılığı sıfır olacaktır (Şekil 2.14). Bu dalga fonksiyonu ise,

$$E = E^0 + \frac{C - D}{1 - S} \quad (2,78)$$

şeklinde bir enerjiye sahiptir.

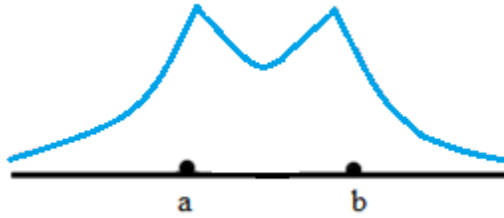


Şekil 2.14. Asimetrik dalga fonksiyonu [54]

Φ_a ve Φ_b dalga fonksiyonlarının üst üste gelmesiyle simetrik dalga fonksiyonu oluşacağından dolayı çekirdekler arasındaki doluluk artacak ve bağlanma hali gerçekleşecektir (Şekil 2.15). Bu dalga fonksiyonu ise,

$$E = E^0 + \frac{C + D}{1 + S} \quad (2,79)$$

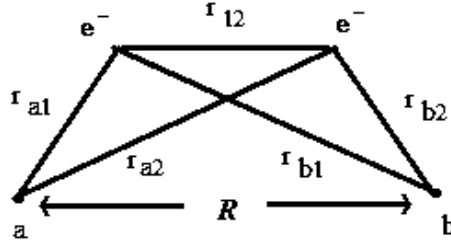
şeklinde bir enerjiye sahiptir [54].



Şekil 2.15. Simetrik dalga fonksiyonu [54]

2.11. H₂ Hidrojen Molekülü

H₂ molekülü için Valans bağ yaklaşımı yapıldığında aralarında uzaklık bulunan iki hidrojen atomundan biri diğerine yaklaşırken, elektron bulutları çakışacaktır (Şekil 2.16). Bu durumda elektron spinleri çiftlenirse, her bir atomun elektronu Pauli prensibini ihlal etmeden diğerinin 1s orbitalini işgal eder ve çekirdeğe yaklaşır.



Şekil 2.16. Hidrojen molekülü atomlarının etkileşme şeması [55]

Bu sistemin toplam potansiyel enerji fonksiyonu,

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad (2,80)$$

şeklinde yazılır. İlk dört terim elektronların çekirdek tarafındaki çekim enerjisi, beşinci terim elektronların, altıncı terim ise çekirdeklerin karşılıklı itme enerjileri olarak ifade edilebilir. Bu durumda toplam Hamiltonyen,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad (2,81)$$

şeklinde olacaktır. Bu hamiltonyen çekirdekler sonsuz uzaklıktaysa ve birbiri ile etkileşmiyorsa,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{b2}} \quad (2,82)$$

şeklinde ifade edilir. Schrödinger denklemi ise,

$$H_0\psi(1,2) = E_0\psi(1,2) \quad (2,83)$$

olur. Birbirinden bağımsız olan iki olayın aynı zamanda oluşma ihtimalleri herbirinin bağımsız oluşma ihtimalleri çarpımına eşittir. Bu durumda durum fonksiyonu

$$\psi(1,2) = \psi_a(1)\psi_b(2) \quad (2,84)$$

şeklinde yazılır. Taban durumu ile ilgili Schrödinger denklemi,

$$H_0\psi_a(1)\psi_b(2) = 2E_0\psi_a(1)\psi_b(2) \quad (2,85)$$

şeklindedir. Burada $E = 2E_0$ olur. Bunun nedeni ise temel halde bulunan iki hidrojen atomu sisteminin toplam enerjisi enerjileri eşit olan iki durum fonksiyonunun enerjileri toplamı olmasıdır. Elektronlar birbirinden ayırt edilemez olduklarından 1. elektronun b çekirdeği, 2. elektronun a çekirdeği etrafında aynı ihtimalle hareket ettiği durumu göz önüne alınmalıdır. Bundan dolayı durum fonksiyonu

$$\psi(2,1) = \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2,86)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam dalga fonksiyonu,

$$\psi(1,2) = S_1 \psi(1,2) + S_2 \psi(2,1) \quad (2,87)$$

olur. Özdeşlik prensibine göre,

$$|\psi(1,2)|^2 = |\psi(2,1)|^2 \quad (2,88)$$

olacaktır. Dalga fonksiyonları yerine yazıldığında

$$|S_1 \psi_a(1)\psi_b(2) + S_2 \psi_a(2)\psi_b(1)|^2 = |S_1 \psi_a(2)\psi_b(1) + S_2 \psi_a(1)\psi_b(2)|^2 \quad (2,89)$$

ifadesi elde edilir. Burada $S_1 = \pm S_2$ şeklindedir. Buna göre durum fonksiyonları

$$\psi_s(1,2) = \psi(1,2) + \psi(2,1) = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2,90)$$

$$\psi_{as}(1,2) = \psi(1,2) - \psi(2,1) = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2,91)$$

şeklinde yazılır. Bu fonksiyonlar moleküllerdeki atomlar arasındaki etkileşimler ihmal edilerek bulunmuştur. İki elektron içeren sistemlerde spin dalga fonksiyonları ya tekli (S=0),

$$X_{0,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (2,92)$$

yada üçlü (S=1),

$$X_{1,1}(1,2) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$X_{1,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (2,93)$$

$$X_{1,-1}(1,2) = \beta(1)\beta(2)$$

olacaktır [56,57]. Tekli durumda uzaysal dalga fonksiyonu simetrik, üçlü durumda antisimetrik olması gerekir. Bunun sebebi ise dalga fonksiyonunun elektronlara göre antisimetrik olması gerektiğidir. Bu durumda dalga fonksiyonları,

$$\psi_{as}(1,2) = [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (2,94)$$

$$\psi_s(1,2) = [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (2,95)$$

şeklinde olur ve dört dalga fonksiyonundan hangisi daha düşük enerjiye sahipse o tercih edilir. Tüm coulomb etkileşmelerini içeren Hamiltonyen,

$$H = 2E_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \quad (2,96)$$

şeklindedir. Antisimetrik ve simetrik dalga fonksiyonlarına karşılık gelen enerjiler sırasıyla,

$$E_{as} = \int \psi_{as}^* H \psi_{as} d\tau \quad (2,97)$$

$$E_s = \int \psi_s^* H \psi_s d\tau$$

şeklindedir. (2.97) denklemlerinde dalga fonksiyonları yerine yerleştirildiğinde

$$E_s = \iint [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)]^* [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]^* H [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] dr_1 dr_2 \quad (2,98)$$

$$E_{as} = \iint [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)]^* \alpha(1)^* \alpha(2)^* H [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)] \alpha(1) \alpha(2) dr_1 dr_2$$

olur. ψ_s için enerji ifadesi,

$$E_s = 2E_0 + \frac{U + J}{1 + S^2} + \frac{1}{R} \quad (2,99)$$

ψ_{as} için enerji ifadesi,

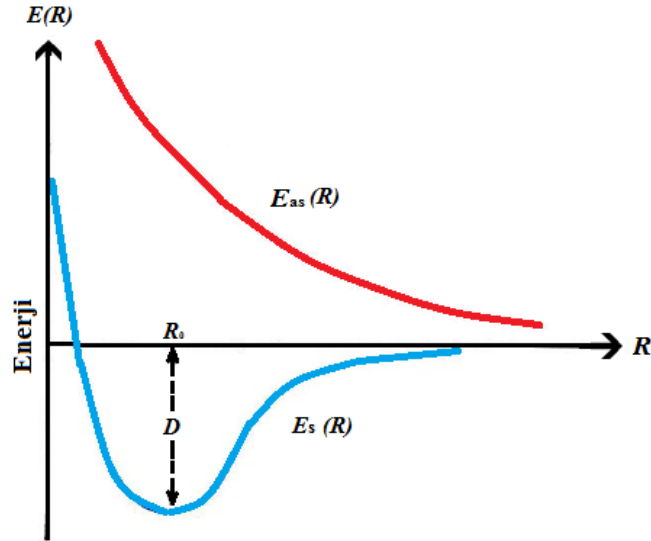
$$E_{as} = 2E_0 + \frac{U - J}{1 - S^2} + \frac{1}{R} \quad (2,100)$$

şeklinde ifade edilir. Burada exchange ve coulomb integralleri sırasıyla

$$J = \int d\tau \psi_a(1)\psi_b(2) \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a(2)\psi_b(1) \quad (2,101)$$

$$U = \int d\tau |\psi_a(1)|^2 |\psi_b(2)|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \quad (2,102)$$

şeklinde yazılır [56].



Şekil 2.17. Simetrik ve antisimetrik dalga fonksiyonlarına karşılık gelen enerjiler [58]

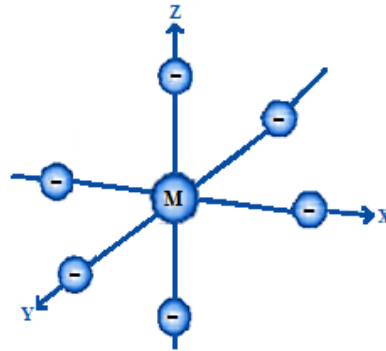
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Geçiş Metalleri ve Kristal Alan Kuramı

Geçiş metalleri periyodik çizelgenin d bloğunda yer alır ve $[Ar]3d^n4s^2$ genel elektron dizilişine sahiptirler [43,59]. Bu metaller birden fazla değerlikte bulunabilirler bunun nedeni d orbitallerindeki elektronları verebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Geçiş metallerinin iyonlarla kompleks bileşikler oluşturmaları en önemli özellikleridir. Geçiş metallerinden elektron koparılırken önce daha yüksek enerji düzeyi olan 4s orbitalinden koparılır [43].

1929 yılında Bethe tarafından ortaya atılan kristal alan kuramında örgü içine konulan iyonun d orbitallerinin kristal örgünün yapısına bağlı olarak çeşitli enerji düzeylerine yarıldığını belirtmiş ve grup kuramından faydalanarak yarıma şemasını öngörmüştür. Bu kuramda yarımanın büyüklüğü iyon ile çevresi arasındaki etkileşimin tamamen elektrostatik olduğunu belirtmiştir. Daha sonra 1935 yılında bu kuram Van Vleck tarafından komplekslere uygulanarak merkezi atom ile ligandlar arasındaki etkileşimin tamamen elektrostatik olmadığını kısmen kovalent bir bağlanmanın gerçekleştiğini ileri sürmüştür. Bu kabul üzerine yaklaşım ligand alan kuramı olarak adlandırılmıştır [46].

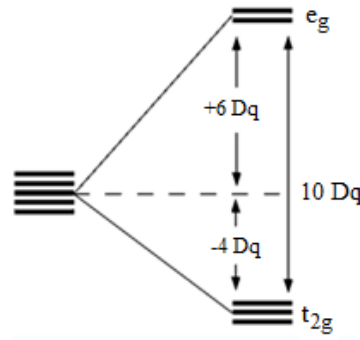
Oktahedral bir kompleksin elektronik yapısı incelendiğinde ilk önce dejenere halde olan d orbitallerinin eksenlere yönelimlerini nasıl olduğunun bilinmesi gerekir.



Şekil 3.1. d orbitallerinin eksenlere yönelimleri [43]

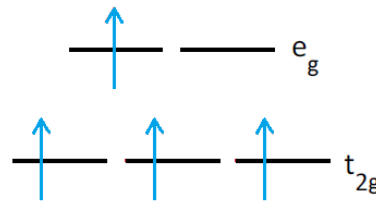
d orbitallerinin Şekil 3.1' deki gibi yönelimleri farklı olduğundan ligandlardan farklı etkilenirler. Bu yüzden birbirlerine göre bağıl enerjileri de farklı olur. Şekildeki

gibi ligandlar koordinat eksenleri üzerinde bulunur. Eksenler doğrultusunda bulunan $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitalleri ligand alanları ile çok kuvvetli etkileşeceğinden enerjileri yükselir. Koordinat eksenleri arasına yönelmiş olan d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} orbitalleri ise ligand alanından daha az etkileşeceğinden dolayı enerjileri düşer. $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerine e_g orbitalleri d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} orbitallerine ise t_{2g} orbitallerini denir. e_g orbitalleri ile t_{2g} orbitalleri arasındaki yarılmaya ligand alan yarılmaları denir. Şekil 3.2' de gösterildiği gibi ligand alan yarılmaları Δ_0 veya $10 D_q$ ile gösterilir. $\Delta_0 = 10 D_q$ ile gösterilmesinin nedeni ise d orbitallerinde en çok 10 elektron bulunmasıdır. Ayrıca d orbitallerinin toplam enerjisi değişmediğinden iki e_g orbitallerinin enerjisindeki artışın, üç t_{2g} orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşittir. Bundan dolayı enerji düşmesi $-4 D_q$ enerji yükselmesi $+6 D_q$ kadar olur [43].



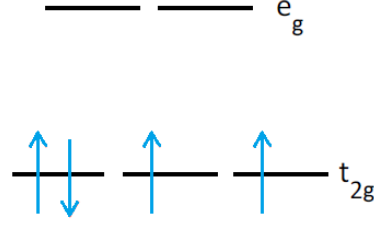
Şekil 3.2. Oktahedral simetrikli geometrilere d orbital yarılmaları şeması [60]

Eşleşme enerjisi bir orbitale zıt spinli ikinci elektronun yerleşmesi için gerekli enerjiye denir ve P ile gösterilir. Elektron konfigürasyonu Δ_0 ve P nin bağlı büyüklüğüne bağlıdır. Eğer $\Delta_0 < P$ ise zayıf alan hali denir ve yüksek spin durumu oluşur (Şekil 3.3). Buna göre d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu $(t_{2g})^3(e_g)^1$ şeklinde olur [43,46,61].



Şekil 3.3. Yüksek spin durumunda d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu [62]

Eğer $\Delta_0 > P$ ise kuvvetli alan hali denir ve düşük spin durumu oluşur (Şekil 3.4). d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu $(t_{2g})^4$ şeklinde olur [43,46,61].



Şekil 3.4. Düşük spin durumunda d^4 kompleksinin elektron konfigürasyonu [62]

Düşük ve yüksek spinli konfigürasyonlar d^4 , d^5 , d^6 ve d^7 konfigürasyonuna sahip oktahedral kompleksler için geçerlidir [46].

3.2. Moleküler Manyetizma ve Kırık Simetri (Broken Symmetry-BS) Yaklaşımı

Modern kimyanın ortaya çıkan yeni alanlarından olan moleküler manyetizma molekül içi ve moleküller arası manyetik etkileşimleri inceler. Son yıllarda moleküler manyetizmaya ilgi artmaktadır. Özellikle paramanyetik komplekslerin koordinasyonu ve manyetik özelliklerin incelenmesi oldukça araştırılan konulardandır [17,63].

Kırık Simetri (BS) durumu ile yüksek spin (HS) durumu arasındaki enerji farkı ile değiş-tokuş etkileşmesinin büyüklüğünün bulunabileceğini öngören bir yaklaşım olan kırık simetri yaklaşımı Noodleman tarafından geliştirilmiştir [64,65]. Kırık Simetri yaklaşımı dinükleer geçiş metallerinin manyetik özelliklerini tanımlayan Heisenberg Hamiltonyen'ine dayanmaktadır [65].

$$\hat{H}_{HDVV} = -2 J_{12} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (3,1)$$

Bu denklemdeki J_{12} metal merkezleri arasındaki değiş-tokuş sabitidir. $\hat{S}_1$ ve $\hat{S}_2$ manyetik merkezlerindeki spin operatörleri olmak üzere toplam spin operatörü aşağıdaki şekilde yazılır.

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \hat{S}_2 \quad (3,2)$$

Buna göre Heisenberg Hamiltonyeni,

$$\hat{H}_{HDVV(sp\dot{in})} = -J (\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2) \quad (3,3)$$

şeklinde olur. Burada yüksek spin durumundaki enerji (E_{HS}) ve kırık simetri durumundaki enerji (E_{BS}) ifadeleri,

$$E_{HS} = -J (\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)) \quad (3,4)$$

$$E_{BS} = -J (\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS} - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)) \quad (3,5)$$

şeklinde yazılır. $\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS}$ ve $\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}$ yüksek spin ve kırık simetri durumundaki beklenen değerlerdir. Bu iki denklem birbirinden çıkarıldığında J için aşağıdaki denklem elde edilir. Bu denklem Orca programında $J(3)$ değerinin hesaplandığı denklemdir.

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{BS}} \quad (3,6)$$

Kırık simetri yaklaşımında iki farklı J formülü daha türetilmiştir.

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{S_{max}^2} \quad (3,7)$$

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{S_{max}(S_{max} + 1)} \quad (3,8)$$

(3,7) ve (3,8) denklemleri Orca programında $J(1)$ ve $J(2)$ değerlerinin hesaplandığı denklemlerdir [17,66-69].

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. DFT ile Değiş-Tokuş (Exchange) Sabiti Hesabı ve Geometri Optimizasyonu

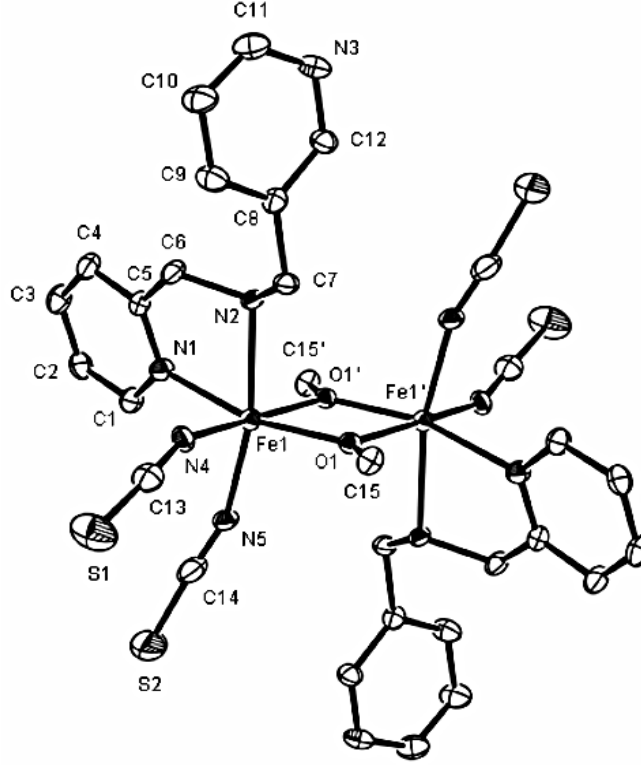
Bu bölümde d^5 , d^7 , d^8 ve d^9 konfigürasyonuna sahip olan Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) gibi farklı metal merkez içeren yedi farklı bileşiğin değiş-tokuş (exchange) sabitleri hesaplanmıştır. DFT ile yapılan bütün hesaplamalarda modern hesaplama programı olan ORCA (2.91 versiyonu) kullanılmıştır. Bu programda moleküle ait girdi dosyası hazırlanarak komut satırından çalıştırılır. Değiş-tokuş sabitleri ise Kırık Simetri (Broken Symmetry-BS) yaklaşımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada DFT hesaplamaları için B3LYP, B3PW ve B1LYP fonksiyonelleri ile 6-31G, 6-311G, 6-31G(d) ve 6-31G(d,p) baz setleri kullanılmıştır.

Kuantum kimyasal hesaplamaları genellikle moleküler geometri optimizasyonu ile başlamalıdır [70]. Bunun sebebi ise molekül için olası en düşük enerjili durumu bulabilmektir. Geometri optimizasyonunda en düşük enerjili geometri bulunana kadar geometride küçük değişimler yapılarak ard arda gelen iki durumun belirli değer aralığında olup olmadığına bakılır [65]. Büyük moleküller için geometri optimizasyonu yapıldığında yakınsamanın sağlanmaması veya çok uzun zaman alması gibi iki problem ortaya çıkabilir. Geometri optimizasyon ile optimize parametreleri (atomik mesafeler ve açılar), HOMO/LUMO özdeğerleri ve dipol momentler hakkında bilgi edinilebilir [29]. Burada yapılan bütün geometri optimizasyonlar DFT metodu ile B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G baz seti kullanılarak yapılmıştır.

4.2. Dinükleer Fe(III) Bileşiğinin Değiş-Tokuş Sabitleri

Demir periyodik çizelgenin VIII B grubunda yer alan, atom numarası 26 olan bir elementtir. Yer kabuğunda en çok bulunan metal olan demir geçiş metali komplekslerinde genellikle 0, +2, +3 değerliklerinde bulunur [71]. Fe(III) iyonunun 3d yörüngesinde 5 elektron olduğu için, iyon d^5 konfigürasyonuna sahiptir. Fe(III) iyonları için iki spin durumu vardır. Yüksek spin durumunda elektron konfigürasyonu $(t_{2g})^3(e_g)^2$ şeklindedir $(S = \frac{5}{2})$. Düşük spin durumunda ise elektron konfigürasyonu $(t_{2g})^5$ şeklindedir $(S = \frac{1}{2})$ [60].

Fe(III) bileşiğiyle ilgili olarak 2010 yılında Jong Won Shin ve arkadaşları tarafından deneysel değiş-tokuş sabiti $J = -13.9 \text{ cm}^{-1}$ olan $[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ bileşiğinin deneysel çalışması yapılmıştır [72].



Şekil 4.1. $[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ bileşiği [72]

Şekil 4.1'de simetrik yapıya sahip olan $[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ bileşiğindeki merkez Fe(III) iyonu etrafındaki yapı oktahedral geometri de tetragonal bozulma şeklindedir [72]. Oktahedral geometride tetragonal bozulma iki ligandın merkezi atoma yaklaşması veya uzaklaşması ile olan değişime denir. Merkezi atoma yaklaşıyorsa basık oktahedral, uzaklaşıyorsa uzamış oktahedral şeklinde iki tetragonal yapı oluşacaktır [46].

Bu bileşikte iki Fe(III) merkezi arasındaki uzaklık 3.141 Å dir. Fe1-O1-Fe1 açısı ise 104.5° , O1-Fe1-O1 açısı ise 75.5° dir. Deneysel değiş-tokuş sabiti negatif olduğundan dolayı manyetik etkileşim antiferromanyetiktir. Yani merkez Fe(III) iyonlarındaki elektronların spinleri zıt yönelmişlerdir. Fe(III) bileşiği için Orca programı ile farklı fonksiyoneller ve baz setleriyle yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1. $[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{\text{den}} = -13.9 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3) [\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-5978.765069	-5978.767037	-17.28	-14.40	-17.24
B3LYP/6-31G	-5977.975656	-5977.977726	-18.17	-15.14	-18.13
B3LYP/6-31G(d)	-5978.541760	-5978.543750	-17.48	-14.56	-17.44
B3PW /6-31G(d,p)	-5979.123056	-5979.125087	-17.83	-14.86	-17.79
B3PW /6-311G	-5979.242073	-5979.244071	-17.54	-14.62	-17.51
B1LYP/6-31G(d,p)	-5979.115949	-5979.117563	-14.17	-11.81	-14.14

Tablo 4.1 incelendiğinde Fe(III) bileşiği için yapılan tüm değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının deneysel değere çok yakın olduğu ve etkileşmenin işaretini doğru tahmin ettiği görülmüştür. B1LYP fonksiyoneli 6-31G(d,p) baz setinde yapılan hesaplama tablodaki diğer hesaplamalara oranla bir miktar azalmıştır. Ancak J(3) değeri deneysel değere en yakın sonucu vermiştir. Bu değerlerin birbirine ve deneysel değere yakın olması bu bileşik için yapılan teorik hesaplamaların başarılı olduğunu göstermektedir. Özellikle son yıllarda manyetik özelliklerin incelenmesi için yapılan çalışmalarda dinükleer Fe(III) kompleksleri model sistemler olarak ele alınarak iki Fe(III) iyonu arasındaki süper değiş-tokuş etkileşmelerinin, Fe-O ve Fe-Fe mesafelerine, Fe-O-Fe köprü açıları gibi bir çok faktörün nasıl etkilediğini açıklanmaya çalışılmıştır [73]. En düşük enerjili geometriyi bulabilmek için geometri optimizasyonu yapılmıştır. Tablo 4.2' de bu optimizasyon sonucu koordinatlar ile Fe(III) bileşiğinin deneysel [72] koordinatları karşılaştırılmış ve değerlerin çok fazla değişmediği görülmüştür.

Tablo 4.2. $[(2,3\text{-pyma})(\text{NCS})_2\text{Fe}(\mu\text{-OCH}_3)_2\text{Fe}(\text{NCS})_2(2,3\text{-pyma})]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması

	Deney.	Opt.
Fe1-N1 (A°)	2.175	2.2071
Fe1-N2 (A°)	2.228	2.3006
Fe1-N4 (A°)	2.067	1.9869
Fe1-N5 (A°)	2.063	1.9928
Fe1-O1 (A°)	1.974	1.9885
Fe1-O1 (A°)	1.999	2.0495
Fe1-Fe1 (A°)	3.141	3.2048
Fe1-O1-Fe1 ($^\circ$)	104.5	105.05

Etkileşmede çok önemli olan iki Fe(III) merkezi arasındaki mesafe $3.141 A^\circ$ dan $3.2048 A^\circ$ 'a çıkmıştır. Fe1-O1-Fe1 açısı ise 104.5° den 105.05° 'ye yükselmiştir. Burada Fe1-Fe1 mesafesinin artması ve Fe1-O1-Fe1 açısının genişlemesi antiferromanyetizmayı azaltması beklenebilir. Optimize edilen yapının Orca programı ile farklı fonksiyoneller ve baz setleriyle yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları Tablo 4.3' de verilmiştir. Bu hesaplamaların beklenildiği gibi azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.3. Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{\text{den}} = -13.9 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3)[\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-5979.221071	-5979.222993	-16.88	-14.06	-16.85
B3LYP/6-31G	-5978.483804	-5978.485814	-17.64	-14.70	-17.61
B3LYP/6-31G(d)	-5979.022089	-5979.024045	-17.17	-14.31	-17.14
B3PW /6-31G(d,p)	-5979.594140	-5979.596120	-17.39	-14.49	-17.35
B3PW /6-311G	-5979.697425	-5979.699362	-17.00	-14.16	-16.97
B1LYP/6-31G(d,p)	-5979.579779	-5979.581373	-13.99	-11.66	-13.97

Değerlerin azalması ile deneysel değiş-tokuş sabitine daha da yaklaşılmıştır. Özellikle B1LYP fonksiyoneli 6-31G(d,p) baz seti ile J(3) değeri deneysel değiş-tokuş değerine oldukça yakın çıkmıştır. Ayrıca etkileşmenin işareti bütün hesaplamalarda doğru tahmin edilmiştir. Hem etkileşmenin işaretinin doğru tahmin edilmesi hemde değerlerin azalması yapılan optimizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde (Tablo 4.4) benzer Fe(III) bileşiklerinde genellikle antiferromanyetik etkileşim olduğu görülmektedir [74].

Tablo 4.4. Farklı Fe(III) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri

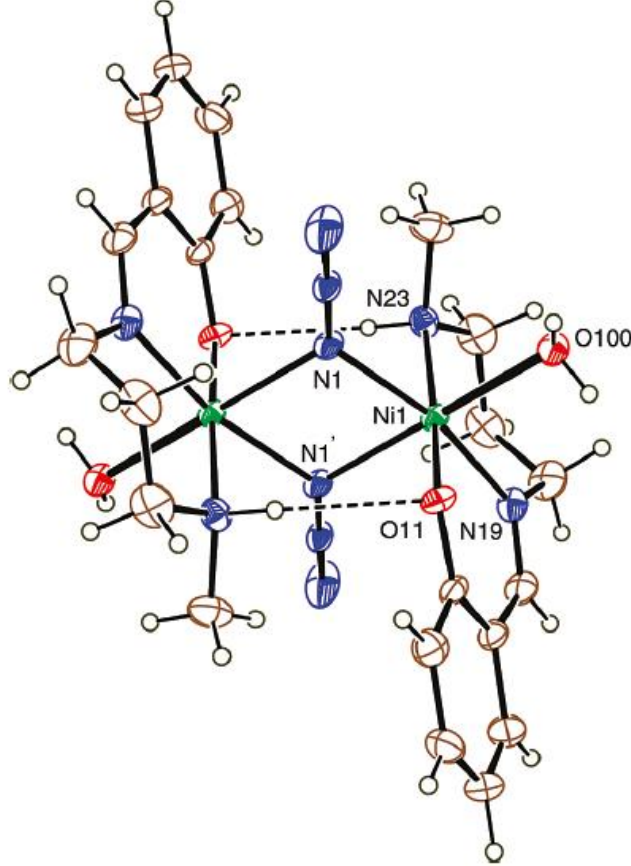
Bileşik	Fe-Fe (Å°)	Fe-O (Å°)	Fe-O-Fe (°)	J(cm ⁻¹)	ref.
[(2,3-pyma)(NCS) ₂ Fe(μ-OCH ₃) ₂ Fe(NCS) ₂ (2,3-pyma)]	3.141	1.987	104.5	-13.9	[72]
[(2,3-pyma)(N ₃) ₂ Fe(μ-OCH ₃) ₂ Fe(N ₃) ₂ (2,3-pyma)].CH ₃ OH	3.137	1.990	104.08	-19.1	[72]
[Fe(L ³)Cl] ₂	3.186	1.999	105.6	-10.9	[75]
[Fe(L)Cl] ₂	3.196	2.003	105.8	-10.1	[73]
[FeL(MeOH)Cl] ₂	3.189	2.020	104.3	-8.3	[76]

Özellikle benzer yapıli tablodaki ilk iki bileşik incelendiğinde Fe-Fe mesafesinin artması ve Fe-O-Fe açısının genişlemesiyle J değeri -19.1 cm⁻¹ den -13.9 cm⁻¹ 'e azalmıştır. Ayrıca Fe-O mesafesinin 1.990 Å° dan 2.020 Å° 'a yükselmesiyle antiferromanyetik değiş-tokuş sabiti -19.1 den -8.3'e düşmüştür. Bu durum göstermektedirki Fe-O mesafesi, Fe-O-Fe açısı ve Fe-Fe mesafesi gibi antiferromanyetizmayı etkilemektedir [73].

4.3. Dinükleer Ni(II) Bileşiklerinin Değiş-Tokuş Sabitleri

Nikel periyodik çizelgenin VIII B grubunda yer alır. Atom numarası 28 olan nikel -1, +1, +3 ve +4 değerliklerinde bulunabilir fakat genellikle +2 değerliklidir [77]. d⁸ konfigürasyonuna sahip olan Ni(II) iyonunun yüksek spin elektron konfigürasyonu (t_{2g})⁶(e_g)² şeklindedir (S = 1) [43]. Molekül özelliklerinin incelenmesi için yapılan bir çok çalışmada azot köprüli bileşiklere yer verilmiştir.

Çünkü N köprüleri iki çekirdekli, çok çekirdekli gibi bir çok bileşikte etkili manyetik etkileşim sağlayabilmektedir [78]. Bu kısımda 2 farklı N köprülü Ni(II) bileşiği için teorik hesaplamalar yapılmıştır. İlk olarak P. Mukherjee ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği incelenmiş ve deneysel değiş tokuş sabiti $J = 23.5 \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [79].



Şekil 4.2. $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiği [79]

$[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ bileşiğindeki merkez Ni(II) iyonu N_4O_2 şeklinde altılı koordinasyona sahiptir (Şekil 4.2). Bu bileşikte iki Ni(II) iyonu arasındaki uzaklık 3.285 Å dır. $\text{Ni}(1)\text{-N1-Ni}(1)'$ açısı ise 101.61° , $\text{N}(1)\text{-Ni}(1)\text{-N}(1)'$ açısı ise 78.39° dir. Ni(II) merkezleri arasında ferromanyetik bir etkileşim gerçekleşmektedir. Ni(II) bileşiği için teorik değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları Tablo 4.5' de verilmiştir. Orca programıyla yapılan bu teorik hesaplamalarda etkileşmenin işareti doğru tahmin edilmiştir.

Tablo 4.5. $[Ni_2L_2(N_3)_2(H_2O)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den}=23.5 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3) [\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-4722.325584	-4722.324794	43.36	28.91	43.29
B3LYP/6-31G	-4721.619426	-4721.618681	40.89	27.26	40.83
B3LYP/6-31G(d)	-4722.080956	-4722.080173	42.95	28.64	42.90
B3PW /6-31G(d,p)	-4722.629437	-4722.628670	42.08	28.05	42.03
B3PW /6-311G	-4722.763346	-4722.762569	42.63	28.42	42.57
B1LYP/6-31G(d,p)	-4722.465332	-4722.464583	41.05	27.37	41.00

Bu tablodaki tüm hesaplamalarda değiş-tokuş sabitlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da merkezlerdeki elektronlarının spinlerinin paralel yöneldiklerini ve ferromanyetik etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. B3LYP fonksiyoneline ise 6-31G baz seti ile yapılan hesaplamada $J(2)$ değeri deneysel değere en yakın sonucu vermiştir. Ni(II) bileşiğinin deneysel [79] ve geometri optimizasyon sonuçları Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6. $[Ni_2L_2(N_3)_2(H_2O)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması

	Deney.	Opt.
Ni(1)-N(1) ($Å^\circ$)	2.096	2.1155
Ni(1)-N(1)' ($Å^\circ$)	2.143	2.0743
Ni(1)-N(23) ($Å^\circ$)	2.105	2.1347
Ni(1)-N(19) ($Å^\circ$)	2.028	2.0428
Ni(1)-O(11) ($Å^\circ$)	2.029	2.0800
Ni(1)-O(1) ($Å^\circ$)	2.126	2.2165
Ni(1)- Ni(1)'($Å^\circ$)	3.285	3.1774
Ni(1)-N1-Ni(1)' ($^\circ$)	101.61	98.65
N(1)-Ni(1)-N(1)' ($^\circ$)	78.39	81.36

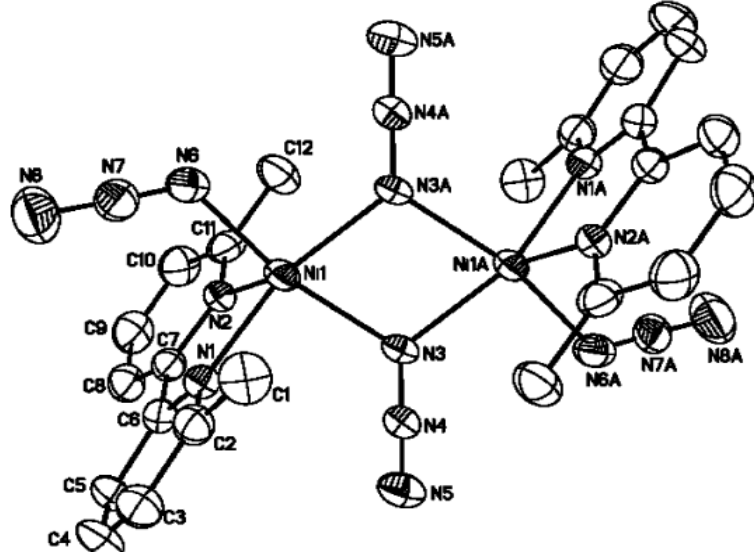
Yapılan geometri optimizasyonu sonucu iki Ni(II) merkezi arasındaki mesafe $3.285 \text{ \AA}$ dan $3.1774 \text{ \AA}$ 'a düşmüştür. Ni(1)-N1-Ni(1)' açısı ise 101.61° den 98.65° 'e düşmüştür. N(1)-Ni(1)-N(1)' açısı ise 78.39° den 81.36° ye yükselmiştir. Ni-N mesafeleri ve Ni-O mesafelerinin genelinde bir artış görülmüştür. Bu sonuçlar incelendiğinde iki Ni(II) merkezinin birbirine yaklaşması açının daralmasına neden olacağı için ferromanyetizmayı artırması beklenmektedir. Tablo 4.7' de optimize edilen Ni(II) yapısının teorik değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları verilmiştir. Geometri optimizasyon sonucu koordinatların değişmesine paralel olarak teorik değiş-tokuş sabitleri artmıştır. Bu değerlerin artması ile deneysel değiş-tokuş sabitinde uzaklaşmıştır.

Tablo 4.7. Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den}=23.5 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	J(1)[cm^{-1}]	J(2)[cm^{-1}]	J(3) [cm^{-1}]
B3LYP/6-311G	-4722.628138	-4722.626973	63.92	42.61	63.76
B3LYP/6-31G	-4721.934401	-4721.933301	60.33	40.22	60.19
B3LYP/6-31G(d)	-4722.388558	-4722.387418	62.52	41.68	62.39
B3PW /6-31G(d,p)	-4722.931201	-4722.930086	61.15	40.77	61.02
B3PW /6-311G	-4723.066023	-4723.064875	62.98	41.99	62.83
B1LYP/6-31G(d,p)	-4722.768592	-4722.767498	60.06	40.04	59.90

Bu tablodaki deneysel değiş-tokuş sabitine en yakın sonuç B1LYP fonksiyoneliinde 6-31G(d,p) baz seti ile yapılan J(2) değeridir. Ayrıca tablodaki tüm hesaplamalarda Ni(II) merkezleri arasındaki manyetik etkileşimin ferromanyetik olduğu doğru tahmin edilmiştir.

İkinci N köprülü Ni(II) bileşiği 2008 yılında H.-Z. Kou ve arkadaşları tarafından aynı yapıda olan Ni(II) ve Co(II) bileşikleri için yapılan çalışmadır. Bu makalede $[\text{Ni}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ bileşiğinin deneysel değiş-tokuş sabiti $J=22.6 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur [78].



Şekil 4.3. $[Ni_2(dmbpy)_2(\mu_{1,1'}-N_3)_2(N_3)_2]$ bileşiği [78]

Beş koordinatlı olan Şekil 4.3' teki bu bileşikte iki Ni(II) merkezi arasındaki uzaklık 3.276 Å dır. Ni(1)-N(3)-Ni(1) arasındaki açı ise 105.1° dir. Ni-N mesafeleri ise $2.016 - 2.068 \text{ Å}$ arasında değişmektedir. Tablo 4.8' de ferromanyetik etkileşimin gerçekleştiği bu bileşik için DFT ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları verilmiştir. Tüm hesaplamalarda J(1), J(2) ve J(3) değerlerinin genelinde başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür.

Tablo 4.8. $[Ni_2(dmbpy)_2(\mu_{1,1'}-N_3)_2(N_3)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = 22.6 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	J(1)[cm^{-1}]	J(2)[cm^{-1}]	J(3) [cm^{-1}]
B3LYP/6-311G	-4819.879709	-4819.879177	29.19	19.46	29.14
B3LYP/6-31G	-4819.190559	-4819.190054	27.69	18.46	27.65
B3LYP/6-31G(d)	-4819.741230	-4819.740702	28.97	19.31	28.93
B3PW /6-31G(d,p)	-4820.260136	-4820.259610	28.88	19.25	28.84
B3PW /6-311G	-4820.317053	-4820.316527	28.88	19.25	28.84
B1LYP/6-31G(d,p)	-4820.113001	-4820.112466	29.40	19.60	29.36

B1LYP fonksiyoneli 6-31G(d,p) baz seti ile yapılan hesaplamada J(2) değeri deneysel değiş tokuş sabitine en yakın sonucu vermiştir. Yapılan teorik hesaplamaların tümünde J değerleri pozitifdir. Burada B3PW fonksiyoneli 6-311G ve 6-31G(d,p) gibi farklı baz setlerinde yapılan hesaplamalarda E_{HS} ve E_{BS} enerjilerinin farklı olmasına rağmen aynı değiş-tokuş sabiti değerlerini vermiştir. Çünkü J hesabında önemli olan E_{HS} ve E_{BS} enerjileri arasındaki farktır. Bu yüzden iki hesaplamada enerji değerleri farklı olmasına rağmen aynı sonuç elde edilmiştir. Bu bileşiğin deneysel [78] ve geometri optimizasyon sonuçundaki koordinatları Tablo 4.9' da karşılaştırılmıştır. Ni(II) bileşiği için yapılan geometri optimizasyon sonucunda bağ uzunluklarında ve bağ açılarında değişmeler olmuştur.

Tablo 4.9. $[Ni_2(dmbpy)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması

	Deney.	Opt.
Ni(1)-N(1) (A°)	2.040	2.0551
Ni(1)-N(2) (A°)	2.042	2.0834
Ni(1)-N(3) (A°)	2.068	2.0868
Ni(1)-N(3) (A°)	2.060	2.0636
Ni(1)-N(6) (A°)	2.016	1.9704
Ni(1)-Ni(1) (A°)	3.276	3.2489
Ni(1)- N(3)- Ni(1) ($^\circ$)	105.1	103.1

Ni-N mesafeleri genellikle artmıştır. Fakat Ni(1)-Ni(1) arasındaki mesafe $3.276 A^\circ$ dan $3.2489 A^\circ$ 'a , Ni(1)-N(3)-Ni(1) açısı ise 105.1° den 103.1° ye düşmüştür. Diğer Ni(II) bileşiğindeki gibi mesafenin kısılması ve açının daralması değiş-tokuş sabiti hesaplamalarını artacaktır. DFT/B3LYP metodlarıyla optimize edilen bu yapının farklı fonksiyoneller ve baz setleriyle hesaplanan değiş-tokuş sabiti değerleri Tablo 4.10' da verilmiştir. Burada J(2) değerleri ile deneysel değiş-tokuş sabitine yakın değerler elde edilmiştir.

Tablo 4.10. Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = 22.6 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3) [\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-4820.205503	-4820.204723	42.79	28.52	42.68
B3LYP/6-31G	-4819.526243	-4819.525468	42.49	28.32	42.38
B3LYP/6-31G(d)	-4820.053761	-4820.052965	43.69	29.13	43.59
B3PW /6-31G(d,p)	-4820.565892	-4820.565096	43.69	29.13	43.60
B3PW /6-311G	-4820.639678	-4820.638903	42.52	28.34	42.41
B1LYP/6-31G(d,p)	-4820.423645	-4820.422819	45.32	30.22	45.22

Geometri optimizasyon sonucu değişen koordinatlar ile tekrarlanan değiş-tokuş sabitlerinde bir miktar artış olmuştur. Çünkü birbirlerine yaklaşan Ni(II) merkezleri arasındaki örtüşme miktarları değişecektir ve ferromanyetik etkileşim artacaktır. Deneysel değiş-tokuş sabitine en yakın sonucu B3LYP fonksiyonelinin 6-31G baz setiyle yapılan hesaplamada $J(2)$ değeri vermiştir. Bu bileşiğin gerçek kristal yapı değerleriyle yapılan hesaplamada görülen durum geometri optimizasyon sonucu hesaplanan J değerlerinde de görülmüş ve B3LYP fonksiyonelinin 6-31G(d) baz setiyle, B3PW fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setiyle yapılan hesaplamada E_{HS} ve E_{BS} enerjilerinin farklı olmasına rağmen aynı değiş-tokuş sabiti değerlerini vermişlerdir.

Değiş-tokuş etkileşimlerinin incelendiği çoğu çalışmada N köprülü Ni(II) bileşiklerinde ferromanyetik etkileşim vardır (Tablo 4.11). $d_{x^2-y^2}$ ve d_z^2 orbitallerinin manyetik etkileşime katıldığı Ni(II) bileşiklerinde ferromanyetik etkileşimi etkileyen en önemli faktörün ise Ni-N-Ni açısı olduğu bulunmuştur [80].

Tablo 4.11. Farklı Ni(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri

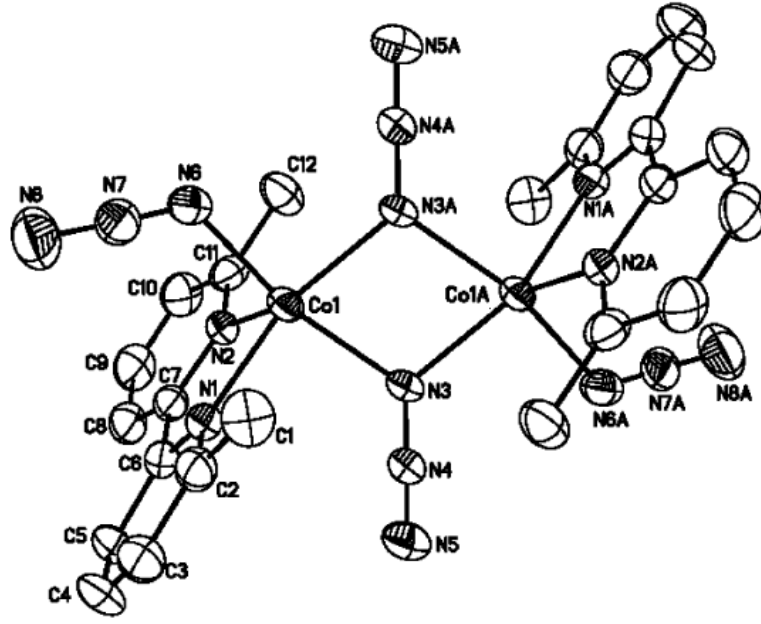
Bileşik	Ni - Ni (Å)	Ni - N (Å)	Ni - N - Ni (°)	J(cm ⁻¹)	ref.
[Ni ₂ L ₂ (N ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]	3.285	2.096 2.143	101.61	23.5	[79]
[Ni ₂ (dmbpy) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]	3.276	2.068 2.060	105.1	22.6	[78]
[Ni ₂ (biq) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (N ₃) ₂]	3.294	2.0683 2.078	105.20	21.6	[78]
[Ni ₂ (biq) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ Cl ₂]	3.241	2.028 2.060	104.86	24.6	[78]
[Ni ₂ (L)(μ _{1,1} -N ₃) ₄] . CH ₃ CN	3.3299	2.144 2.150	101.7	20.96	[81]

Tablo 4.11' deki Ni(II) bileşiklerinin değiş-tokuş sabitleri bu kısımda incelenen iki Ni(II) bileşiğine ait değiş-tokuş sabitlerine oldukça yakın değerlerdir. Bu kısımda incelenen Ni(II) bileşiklerine ait değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının literatürdeki değerlerle uyum içinde olduğu görülmektedir. Birbirine benzer bileşik olan tablodaki 3. ve 4. bileşiklerde Ni-Ni mesafesinin azalması ve açının daralmasıyla J değerinin 21.6 cm⁻¹ den 24.6 cm⁻¹ 'e çıkmıştır.

4.4. Dinükleer Co(II) Bileşiğinin Değiş-Tokuş Sabitleri

Kobalt periyodik çizelgenin VIII B grubunda yer alır. Atom numarası 27 olan kobalt +2 ve +3 değerliklerinde bulunabilir. d⁷ konfigürasyonuna sahip olan Co(II) iyonu için iki spin durumu vardır. Yüksek spin durumunda elektron konfigürasyonu (t_{2g})⁵(e_g)² şeklindedir (S = 3/2). Düşük spin durumunda ise elektron konfigürasyonu (t_{2g})⁶(e_g)¹ şeklindedir (S = 1/2) [46].

2008 yılında H.-Z. Kou ve arkadaşları tarafından Ni(II) bileşiği için yapılan çalışma aynı yapıda merkezdeki metali değiştirilerek Co(II) bileşiği içinde tekrarlanmıştır ve [Co₂(dmbpy)₂(μ_{1,1}-N₃)₂(N₃)₂] bileşiğinin deneysel değiş-tokuş sabiti J=13.1 cm⁻¹ olarak elde edilmiştir [78].



Şekil 4.4. $[Co_2(dmbpy)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$ bileşiği [78]

Şekil 4.4' deki merkezi simetrik olan bu bileşikte iki Co(II) merkezi arasındaki uzaklık 3.271 Å dır. Co(1)-N(3)-Co(1) arasındaki açı ise 104.1° dir. Co-N mesafeleri $1.996\text{-}2.122 \text{ Å}$ arasında değişmektedir. Aynı yapıda olan Ni(II) bileşiğindeki gibi bu bileşikte de deneysel J değeri pozitifdir. Böylece Co(II) merkezleri arasında ferromanyetik bir etkileşim gerçekleşecektir. Co(II) bileşiği için hesaplanan değiş-tokuş sabiti değerleri Tablo 4.12' de verilmiştir. Tüm hesaplamalarda J(2) değerleri ile deneysel değiş-tokuş sabitine yakın sonuçlar bulunmuştur.

Tablo 4.12. $[Co_2(dmbpy)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(N_3)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = 13.1 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	J(1)[cm^{-1}]	J(2)[cm^{-1}]	J(3) [cm^{-1}]
B3LYP/6-311G	-4568.794658	-4568.793734	22.52	16.89	22.50
B3LYP/6-31G	-4568.148548	-4568.147601	23.07	17.30	23.05
B3LYP/6-31G(d)	-4568.696158	-4568.695233	22.56	16.92	22.54
B3PW /6-31G(d,p)	-4569.199002	-4569.198098	22.04	16.53	22.03
B3PW /6-311G	-4569.215772	-4569.214869	22.02	16.51	21.99
B1LYP/6-31G(d,p)	-4569.065050	-4569.064128	22.48	16.86	22.46

Deneysel değiş-tokuş sabiti değerine en yakın sonucu ise B3PW fonksiyonelinin 6-311G baz setiyle yapılan hesaplamada J(2) değeri vermiştir. Aynı yapıda olan Ni(II) bileşiginde iki merkez arasındaki uzaklık 3.276 Å iken Co(II) bileşiginde 3.271 Å dır. Köprü açıları ise Ni(II) bileşiginde 105.1° , Co(II) bileşiginde 104.1° dir. Kobaltın nikel atomuna göre değiş-tokuş sabitini azalttığı görülmüştür. Fakat her iki bileşikte de etkileşme türü aynıdır. Gerçek açı ve mesafelerle yapılan teorik hesaplamalar iki bileşik için başarılı sonuçlar vermiştir. Co(II) bileşiginin deneysel [78] ve B3LYP fonksiyoneli ile 6-31G baz setiyle yapılan geometri optimizasyon sonuçlarının karşılaştırılması Tablo 4.13' de verilmiştir.

Tablo 4.13. $[\text{Co}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması

	Deney.	Opt.
Co(1)-N(1) (Å°)	2.094	2.1447
Co(1)-N(2) (Å°)	2.122	2.1031
Co(1)-N(3) (Å°)	2.058	2.0801
Co(1)-N(3) (Å°)	2.087	2.0900
Co(1)-N(6) (Å°)	1.996	1.9655
Co(1)-Co(1) (Å°)	3.271	3.1493
Co(1)- N(3)- Co(1) ($^\circ$)	104.1	98.03

Co(II) bileşigi için yapılan geometri optimizasyon sonucu iki merkez arasındaki uzaklık 3.271 Å dan 3.1493 Å 'a, Co(1)-N(3)-Co(1) açısı ise 104.1° den 98.03° 'ye düşmüştür. Co(II) bileşigi için yapılan geometri optimizasyon Ni(II) bileşigi için yapılan geometri optimizasyon ile aynı yönde sonuç vermiştir. Yani merkezleri birbirine yaklaştırmış ve aradaki açıyı daraltmıştır. Bu da iki metal merkez arasındaki etkileşimin daha güçlü olmasına neden olacaktır. Tablo 4.14' de Co(II) bileşigi için yapılan geometri optimizasyon sonucu değişen koordinatlarla hesaplanan değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları verilmiştir. Etkileşmenin türü tablodaki tüm hesaplamalarda doğru tahmin edilmiştir.

Tablo 4.14. Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = 13.1 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3) [\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-4569.162207	-4569.161088	27.28	20.46	27.23
B3LYP/6-31G	-4568.529545	-4568.528434	27.10	20.32	27.05
B3LYP/6-31G(d)	-4569.051875	-4569.050804	26.11	19.58	26.07
B3PW /6-31G(d,p)	-4569.549607	-4569.548580	25.04	18.78	25.00
B3PW /6-311G	-4569.581577	-4569.580493	26.42	19.82	26.38
B1LYP/6-31G(d,p)	-4569.419079	-4569.418004	26.21	19.66	26.17

İki Co(II) iyonunu birbirine yaklaşması ve açının daralmasıyla değiş-tokuş sabiti değerleri artmıştır. B3PW fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setiyle yapılan hesaplamada J(2) değeri deneysel değere en yakın sonucu vermiştir. Literatürdeki benzer N köprülü Co(II) bileşikleri incelendiğinde çoğunda ferromanyetik bir etkileşim olduğu görülmüştür (Tablo 4.15). Ni(II) iyonuna benzer şekilde bu ferromanyetik etkileşimi Co-N-Co açısı çok fazla etkilemektedir [78].

Tablo 4.15. Farklı Co(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri

Bileşik	Co - Co ($\text{\AA}$)	Co - N ($\text{\AA}$)	Co -N- Co ($^\circ$)	$J(\text{cm}^{-1})$	ref.
$\text{Co}_2(\text{dmbpy})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2$	3.271	2.058 2.087	104.1	13.1	[78]
$\text{Co}_2(\text{biq})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2$	3.304	2.093 2.073	104.9	12.1	[78]
$\text{Co}_2(\text{biq})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{Cl}_2$	3.243	2.037 2.075	104.1	13.8	[78]
$\text{Co}_2(\text{DMP})_2(\text{N}_3)_4$	3.2931	2.0288 2.1977	102.29	9.1	[82]
$[\text{Co}_2(\text{N}_3)_2\text{L}^2] \cdot (\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}$	3.277	2.056 2.081	104.8	6	[83]

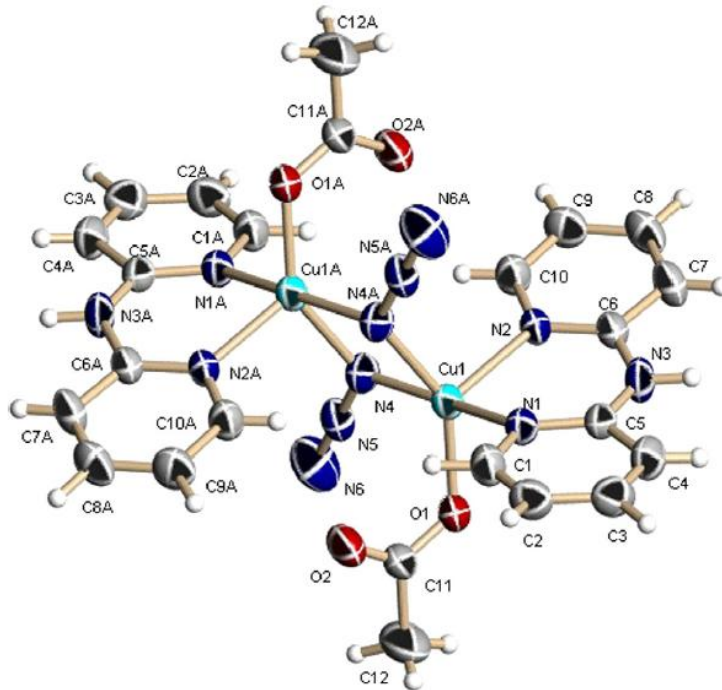
4.5. Dinükleer Cu(II) Bileşiklerinin Değiş-Tokuş Sabitleri

Atom numarası 29 olan bakır genellikle +1 ve +2 değerliklerinde bulunur. d^9 konfigürasyonuna sahip olan Cu(II) iyonu için tek spin durumu vardır. Yüksek spin durumunda elektron konfigürasyonu $(t_{2g})^6(e_g)^3$ şeklindedir $(S = \frac{1}{2})$ [43]. İki merkez içeren geçiş metali komplekslerinde bir tane eşleşmemiş elektron bulunan Cu(II) iyonları çok fazla yer alır. Bunun sebebi ise değiş-tokuş etkileşiminin merkezlerdeki sadece bir elektron ile sağlanmasıdır [84]. Eşleşmemiş elektronun bulunduğu orbital ($d_{x^2-y^2}$) köprü atomunun elektronları ile doldurulur. Bu durumda iki farklı molekül orbital oluşacaktır. Elektronların bu orbitallere paralel veya zıt bir şekilde yerleşmesi durumuna göre ferromanyetik veya antiferromanyetik etkileşim gerçekleşecektir [37].

$$\Phi_1 \cong d_{x^2-y^2}^A + d_{x^2-y^2}^B \quad (4,1)$$

$$\Phi_2 \cong d_{x^2-y^2}^A - d_{x^2-y^2}^B \quad (4,2)$$

S. Youngme ve arkadaşları tarafından 2007 yılında N köprülü $[Cu_2(dpyam)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(O_2CCH_3)_2]$ bileşiğinin deneysel çalışması yapılmış ve deneysel değiş-tokuş sabiti $J = +63.8 \text{ cm}^{-1}$ ($H_{ex} = -JS_1S_2$) bulunmuştur [85].



Şekil 4.5. $[Cu_2(dpyam)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(O_2CCH_3)_2]$ bileşiği [85]

Şekil 4.5' teki N köprülü $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ bileşiğinde iki Cu(II) iyonu arasındaki mesafe 3.200 Å dır. Cu-N-Cu açısı ise 101.2° dir. Cu-N mesafeleri ise 1.987 Å ile 2.143 Å arasında değişmektedir. Değiş-tokuş sabitinin işareti ve büyüklüğü etkileşmenin karakterini belirlediği için buradaki Cu(II) bileşiğinin deneysel J değerinin pozitif olması manyetik etkileşimin gerçekleştiği tek orbitaldeki eşleşmemiş elektronların paralel olduğunu ve ferromanyetik etkileşim gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bileşik için DFT metoduyla yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları Tablo 4.16' da verilmiştir. Yapılan teorik değiş-tokuş sabiti hesaplamalarında J(1) ve J(3) değerleri ile deneysel değere yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.16. $[\text{Cu}_2(\text{dpyam})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{\text{den}} = +63.8 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	J(1)[cm^{-1}]	J(2)[cm^{-1}]	J(3) [cm^{-1}]
B3LYP/6-311G	-5165.566988	-5165.566766	48.60	24.30	48.22
B3LYP/6-31G	-5164.744112	-5164.743881	50.75	25.37	50.39
B3LYP/6-31G(d)	-5165.308568	-5165.308308	57.09	28.55	56.70
B3PW /6-31G(d,p)	-5165.841678	-5165.841407	59.33	29.66	58.94
B3PW /6-311G	-5166.010993	-5166.010766	49.86	24.93	49.47
B1LYP/6-31G(d,p)	-5165.702808	-5165.702492	69.27	34.63	68.90

Tablodaki DFT hesaplamalarında etkileşmenin türü doğru tahmin edilmiştir. B3PW fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setiyle yapılan hesaplamada J(1) değeri deneysel değiş-tokuş sabitine en yakın sonucu vermiştir. Burada B1LYP fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setinde yapılan hesaplamada J değerlerinin tablodaki diğer hesaplamalara oranla artışı görülmüştür. Bu bileşiğin deneysel [85] ve geometri optimizasyon sonuçlarının karşılaştırılması Tablo 4.17' de verilmiştir.

Tablo 4.17. $[Cu_2(dpyam)_2(\mu_{1,1}-N_3)_2(O_2CCH_3)_2]$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması

	Deney.	Opt.
Cu(1)–N(1) (A°)	1.987	2.0274
Cu(1)–N(2) (A°)	2.120	2.1474
Cu(1)–N(4) (A°)	1.997	2.0077
Cu(1)–N(4)A (A°)	2.143	2.1574
Cu(1)–O(1) (A°)	1.967	1.9620
Cu(1)–Cu(1)A (A°)	3.200	3.1636
Cu(1)–N(4)–Cu(1)A ($^\circ$)	101.2	98.79
N(4)–Cu(1)–N(4)A ($^\circ$)	78.8	79.59

Tablodaki sonuçlar incelendiğinde Cu(1)–N mesafelerinin arttığı görülmüştür. Cu(1)–O(1) mesafesinde ise değişim çok azdır. Ayrıca iki Cu(II) merkezi arasındaki mesafe $3.200 A^\circ$ dan $3.1636 A^\circ$ 'a, Cu(1)–N(4)–Cu(1)A köprü açısı ise 101.2° den 98.79° 'ye düşmüştür. Optimize edilen bu yapının Orca programı ile hesaplanan teorik değiş-tokuş sabiti değerlerinin sonuçları Tablo 4.18' de verilmiştir. Değişen koordinatlar (açı ve mesafe) ile yapılan değiş-tokuş sabiti değerlerinin azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.18. Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = +63.8 cm^{-1}$)

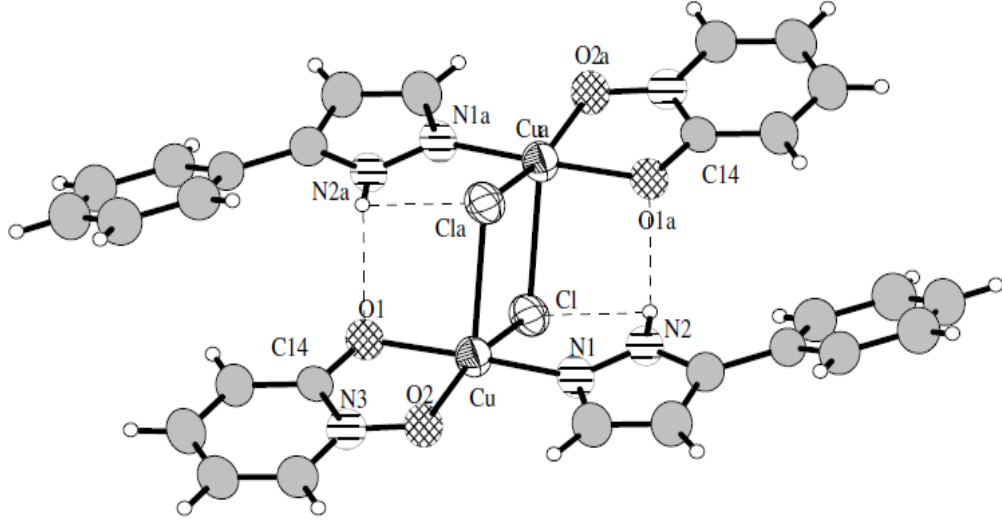
Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	J(1)[cm^{-1}]	J(2)[cm^{-1}]	J(3) [cm^{-1}]
B3LYP/6-311G	-5166.566048	-5166.565880	36.89	18.45	36.64
B3LYP/6-31G	-5165.771253	-5165.771073	39.40	19.70	39.16
B3LYP/6-31G(d)	-5166.301777	-5166.301567	46.12	23.06	45.86
B3PW /6-31G(d,p)	-5166.816190	-5166.815972	47.89	23.94	47.62
B3PW /6-311G	-5166.997200	-5166.997025	38.27	19.13	38.02
B1LYP/6-31G(d,p)	-5166.694777	-5166.694521	56.02	28.01	55.77

Ferromanyetik etkileşme tüm hesaplamalarda doğru tahmin edilmiştir. B1LYP fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setiyle yapılan hesaplamada diğer hesaplamalara oranla yüksek değerler elde edilmiştir. Fakat J(1) değeri deneysel değere en yakın sonuçtur. N köprülü iki Cu(II) merkezindeki tek elektronla sağlanan manyetik etkileşim Cu-N-Cu köprü açısına bağlı olarak ferromanyetik ve antiferromanyetik olabilir [86]. Cu-N-Cu açısının yüksek olduğunda ferromanyetik, düşük olduğunda antiferromanyetik etkileşim olduğu görülmüştür (Tablo 4.19).

Tablo 4.19. Farklı Cu(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri

Bileşik	Cu - Cu (Å°)	Cu - N (Å°)	Cu -N- Cu (°)	J(cm ⁻¹)	ref.
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (O ₂ CH) ₂]	3.19	1.991 2.143	101.1	+63.3	[85]
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (O ₂ CCH ₃) ₂]	3.20	1.997 2.143	101.2	+63.8	[85]
[Cu ₂ (dpyam) ₂ (μ _{1,1} -N ₃) ₂ (O ₂ CCH ₂ CH ₃) ₂]	3.25	2.006 2.348	96.2	+5.1	[85]
[Cu ₂ (N ₃) ₂ (C ₂ N ₃) ₂ (dpyam) ₂]	3.258	2.191 1.999	102.0	+5.8	[87]
[Cu ₂ (N ₃) ₄ (L ¹) ₂]	3.106	2.443 1.999	88.3	-2.63	[86]
[Cu ₂ (N ₃) ₄ (L ²) ₂]	3.232	2.447 1.985	93.0	-1.79	[86]
[Cu ₂ (N ₃) ₄ (L ³) ₂]	3.273	2.550 2.016	90.8	-5.37	[86]

Diğer Cu(II) bileşiği 2008 yılında F. Yraola ve arkadaşları tarafından incelenen Cl köprülü $[\{\text{Cu}(\text{pz}^{\text{Ph}})(\text{Opo})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ bileşiğidir. Bu çalışmada Cu(II) bileşiğinin deneysel değiş tokuş sabiti $J = +8.72 \text{ cm}^{-1}$ ($H = -JS_1S_2$) bulunmuştur [88].



Şekil 4.6. $[Cu(pz^{Ph})(Opo)]_2(\mu-Cl)_2$ bileşiği [88]

Şekil 4.6' daki bileşiğin merkez Cu(II) iyonları etrafında 2 Cl, 2 O ve bir N atomu vardır. Cu(II) merkezleri arasındaki mesafe 3.753 Å dır. Cu-N(1) mesafesi 1.962 Å , Cu-O mesafeleri ise 1.9377 Å ile 1.9432 Å dir. Bu bileşikte Cu(II) merkezi ile Cl köprüsü arasındaki mesafeler ise 2.2891 Å ve 2.832 Å dır. Ayrıca Cu(II) merkezleri arasında ferromanyetik etkileşim gerçekleşmektedir. Cl köprülülü bu bileşik için yapılan teorik değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları Tablo 4.20' de verilmiştir. Bu tablodaki tüm hesaplamalarda J değerlerinin pozitif olduğu yani DFT yöntemiyle yapılan hesaplamalarda etkileşmenin türünün doğru tahmin edildiği görülmüştür.

Tablo 4.20. $[Cu(pz^{Ph})(Opo)]_2(\mu-Cl)_2$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = +8.72 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3)[\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-5910.587174	-5910.587077	21.21	10.60	21.17
B3LYP/6-31G	-5909.784304	-5909.784258	9.94	4.97	9.93
B3LYP/6-31G(d)	-5910.237265	-5910.237208	12.33	6.17	12.32
B3PW /6-31G(d,p)	-5910.791233	-5910.791180	11.71	5.85	11.70
B3PW /6-311G	-5911.058316	-5911.058223	20.34	10.17	20.31
B1LYP/6-31G(d,p)	-5910.708195	-5910.708159	7.97	3.98	7.96

Buradaki teorik değerler deneysel değere yakın sonuçlardır. 6-311G baz setinde B3LYP ve B3PW gibi farklı fonksiyonellerinde yapılan hesaplamaların benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. B1LYP fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setiyle yapılan hesaplamada J(1) değeri deneysel değere en yakın sonuçtur. Cu(II) bileşiğinin deneysel [88] ve DFT metodu ile yapılan geometri optimizasyon sonucunda koordinatlardaki değişiklikler Tablo 4.21' de verilmiştir.

Tablo 4.21. $[Cu(pz^{Ph})(Opo)]_2(\mu-Cl)_2$ için yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması

	Deney.	Opt.
Cu–O(1) (A°)	1.9377	1.9866
Cu–O(2) (A°)	1.9432	1.9694
Cu–N(1) (A°)	1.962	1.9457
Cu–Cl (A°)	2.2891	2.8402
Cu–Cla (A°)	2.832	2.3690
Cu–Cu (A°)	3.753	3.571
Cl–Cu–Cla ($^\circ$)	86.37	93.90
Cu–Cl–Cua ($^\circ$)	93.63	86.06

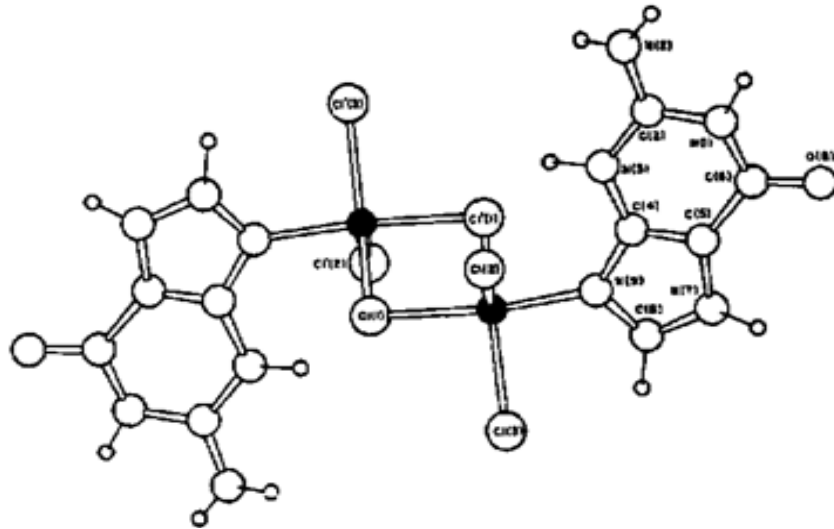
Geometri optimizasyon sonuçlarına göre Cu–Cl mesafesi 2.2891 A° dan 2.8402 A° 'a yükselmiş, Cu–Cla mesafesi ise 2.832 A° dan 2.369 A° 'a azalmıştır. İki Cu(II) merkezi arasındaki uzaklık 3.753 A° dan 3.571 A° 'a , Cu–Cl–Cua açısı ise 93.63° den 86.06° 'ye düşmüştür. Cl–Cu–Cla açısı 86.37° den 93.90° ye yükselmiştir. Tablo 4.22' de optimize edilen bu yapıya ait değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları verilmiştir. Buradaki teorik hesaplamalarda J değerlerini belirgin bir şekilde azaldığı görülmüştür.

Tablo 4.22. Optimize edilen yapının farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($J_{den} = +8.72 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3) [\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-5910.930584	-5910.930560	5.16	2.58	5.16
B3LYP/6-31G	-5910.131735	-5910.131718	3.76	1.88	3.76
B3LYP/6-31G(d)	-5910.563097	-5910.563082	3.28	1.64	3.28
B3PW /6-31G(d,p)	-5911.109842	-5911.109829	2.80	1.40	2.81
B3PW /6-311G	-5911.394754	-5911.394733	4.77	2.38	4.77
B1LYP/6-31G(d,p)	-5911.040328	-5911.040320	1.82	0.91	1.82

B1LYP fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setinde yapılan hesaplamada değiş-tokuş sabitlerinin diğer hesaplamalara oranla azalmıştır. B3LYP fonksiyonelinin 6-311G baz setinde yapılan hesaplamada J(1) ve J(3) değerleri deneysel değiş-tokuş sabitine en yakın değerlerdir.

Cl köprülü bir diğer Cu(II) bileşiği 1970 yılında J. A. Carrabine ve M. Sundaralingam tarafından incelenen $[(\text{Guaninium})\text{CuCl}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiğidir. Bu çalışmada Cu(II) bileşiğinin deneysel değiş-tokuş sabiti $2J = -82.6 \text{ cm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir [89,90].



Şekil 4.7. $[(\text{Guaninium})\text{CuCl}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği [89]

Bu bileşikteki Cu(II) merkezleri etrafında dört Cl ve bir tane N atomu vardır (Şekil 4.7). İki Cu(II) merkezi arasındaki mesafe 3.575 Å dır. Cu-N mesafesi 1.976 Å , Cu-Cl mesafeleri ise 2.288 Å ile 2.447 Å arasında değişmektedir. Ayrıca bu bileşikte teorik hesaplamaları yapılan iki Cu(II) bileşiklerinin aksine Cu(II) merkezleri arasındaki etkileşme türü antiferromanyetiktir. Tablo 4.23' de bu bileşiğin DFT metoduyla hesaplanan değiş-tokuş sabiti hesaplamalarının sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.23. $[(\text{Guaninium})\text{CuCl}_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için farklı baz setleri ile yapılan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ($2J_{\text{den}} = -82.6 \text{ cm}^{-1}$)

Method	E_{HS} [Hartree]	E_{BS} [Hartree]	$J(1)[\text{cm}^{-1}]$	$J(2)[\text{cm}^{-1}]$	$J(3)[\text{cm}^{-1}]$
B3LYP/6-311G	-7127.354989	-7127.355248	-56.92	-28.46	-56.50
B3LYP/6-31G	-7126.553730	-7126.553992	-57.49	-28.74	-57.17
B3LYP/6-31G(d)	-7126.912048	-7126.912231	-40.19	-20.10	-39.99
B3PW /6-31G(d,p)	-7127.367562	-7127.367738	-38.83	-19.41	-38.65
B3PW /6-311G	-7127.730197	-7127.730447	-54.92	-27.46	-54.54
B1LYP/6-31G(d,p)	-7127.527831	-7127.527970	-30.36	-15.18	-30.26
O3LYP/6-31G(d,p)	-7124.733703	-7124.733957	-55.71	-27.85	-55.13
B3LYP / DZ	-7126.820865	-7126.821083	-47.95	-23.98	-47.56

Tablo 4.23' deki hesaplamalarda etkileşme türü doğru tatmin edilmiştir. B1LYP fonksiyonelinin 6-31G(d,p) baz setinde yapılan hesaplamada J değerlerinin diğer hesaplamalara göre azaldığı görülmüştür. B3LYP fonksiyonelinin 6-31G(d) baz setinde yapılan hesaplamada J(1) değeri deneysel değere en yakın sonucu vermiştir. Bu bileşik için yapılan geometri optimizasyon sonucu yapı bozulmuş ve uygun değerler elde edilememiştir. Farklı Cu(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri karşılaştırıldığında bazı bileşiklerin ferromanyetik bazılarının ise antiferromanyetik etkileşim gösterdiği görülmüştür (Tablo 4.24). Bu manyetik etkileşimleri diğer bileşiklerde olduğu gibi merkezler arasındaki mesafe ve Cu-Cl-Cu köprü açısı etkilemektedir.

Tablo 4.24. *Farklı Cu(II) bileşikleri için değiş-tokuş sabiti değerleri*

Bileşik	Cu-Cu (Å°)	Cu-Cl (Å°)	Cu-Cl-Cu (°)	J(cm ⁻¹)	ref.
[{Cu(pz ^{Ph})(Opo)} ₂ (μ-Cl) ₂]	3.753	2.83	93.63	+8.72	[88]
[(Guaninium)CuCl ₃] ₂ .2H ₂ O	3.575	2.447	97.9	-82.6	[89,90]
[Cu(HL1)Cl] ₂ .H ₂ O	3.382	2.73	84.8	-0.27	[91]
[CuLCl] ₂	3.424	2.444	89.23	+1.52	[92]
[CuCl ₂ (pytn)] ₂	3.612	2.906	88.60	+27.46	[93]
[Cu ₂ (amp) ₂ Cl ₄]	3.479	2.81	85.8	-9.4	[94]

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada moleküler manyetizma alanında çok fazla araştırılan iki merkezli bileşiklerdeki merkez iyonlarının bir köprü atomu aracılığıyla gerçekleşen manyetik değiş-tokuş etkileşimleri incelenmiştir. Bu manyetik etkileşimler spinlere bağlı olarak ferromanyetik ve antiferromanyetik olarak adlandırılmaktadır [92]. Son yıllarda Fizikçiler tarafından da araştırılan bu konu manyetik malzemelerin tasarımında çok önemlidir. Bu durum günümüzde manyetik özellik gösteren 3d geçiş metalleri içeren bileşiklerin incelenmesinin önemini artırmıştır.

Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) gibi farklı metal merkez içeren iki merkezli bileşiklerin incelendiği bu tezde her bileşik için deneysel açı ve uzunluk değerleri ile molekül çizimi yapılmıştır. Bu çizimden elde edilen koordinatlar ile Orca programında yoğunluk fonksiyon teorisi ve kırık simetri (Broken Symmetry-BS) yaklaşımı esas alınarak teorik değiş-tokuş sabitleri hesaplanmıştır. Moleküllere ait minimum enerjili uygun geometriyi bulabilmek için B3LYP fonksiyoneli ve 6-31G baz setiyle geometri optimizasyonu yapılmıştır. Geometri optimizasyon sonucu koordinatlar ile değiş-tokuş sabiti hesaplamaları tekrarlanmıştır. Değiş-tokuş sabitleri molekülün merkezindeki değişiklerden oldukça fazla etkilendiğinden dolayı geometri optimizasyon sonucunda bazı değerlerdeki değişiklikler (metal merkezler arasındaki uzaklık, köprü açısı gibi) değiş-tokuş sabitlerinde farklılıklar sebep olmuştur. Fakat genel olarak yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve kırık simetri (Broken Symmetry-BS) yaklaşımıyla yapılan teorik hesaplamaların deneysel değerlere uygun sonuçlar verdiği görülmüştür.

Bu tezde benzer yapıli bileşiklere de yer verilmiştir. Bunun sebebi ise değiş- tokuş etkileşimlerinin merkezdeki metal atomuna, merkez atomları arasındaki mesafeye ve köprü açısı gibi faktörlerin nasıl etkilediğini belirlemektir. Ayrıca değiş-tokuş etkileşimleri metal atomunun eşleşmemiş elektron içeren orbital ile köprü atomları (s veya p) arasındaki örtüşmelere de bağlıdır. Yapılan teorik hesaplamalarda yoğunluk fonksiyon teorisinin merkez iyonundaki eşleşmemiş elektronların spinleri arasındaki etkileşimleri (ferromanyetik, antiferromanyetik) tahmin etmede başarılı olduğu görülmüştür.

Antiferromanyetik etkileşimin gerçekleştiği Fe(III) bileşiği için gerçek koordinatlarla (açı ve mesafe) yapılan teorik değiş-tokuş sabiti hesaplamaları ile deneysel değere çok yakın sonuçlar elde edilmiştir. Geometri optimizasyonu sonucu Fe-Fe mesafesinin artmasıyla Fe-O-Fe köprü açısı genişlemiştir. Bu iki değer değişmesiyle değiş-tokuş sabitleri azalmıştır. Fe(III) bileşiği literatürdeki benzer bileşiklerle karşılaştırıldığında hem sayısal hemde etkileşmenin işareti açısından uyum içinde olduğu görülmüştür.

Azot köprülü ve etkileşme türlerinin ferromanyetik olduğu iki Ni(II) bileşiği incelendiğinde deneysel koordinatlar ile hesaplanan değerlerin deneysel değiş-tokuş sabiti değerleri ile kıyaslanabilecek yakınlıkta olduğu görülmüştür. Fakat geometri optimizasyonu sonucundaki koordinatlarla yapılan teorik değiş-tokuş sabiti değerleri artmıştır. Çünkü yapılan geometri optimizasyonlar nikel merkezlerini birbirine yaklaştırarak ferromanyetik etkileşimin daha güçlü olmasına neden olmuştur. Bu bileşiklere benzer bileşiklerin çoğunda ferromanyetik etkileşim olduğu görülmüştür.

Ni(II) bileşiği ile aynı yapıda olan Co(II) bileşiği için hesaplanan teorik değerlerin başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu bileşik için yapılan geometri optimizasyonu sonucunda iki merkez arasındaki mesafe azalmış ve köprü açıları daralmıştır. Buna bağlı olarak değiş-tokuş sabitleri artmıştır. d orbitallerindeki eşleşmemiş üç orbitalin manyetik etkileşime katıldığı Co(II) merkezlerinin, iki orbitalin manyetik etkileşime katıldığı Ni(II) merkezlerine göre değiş-tokuş sabitlerini azalttığı görülmüştür. Ni(II) bileşiklerine benzer şekilde Co(II) bileşikleride literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılarda genellikle ferromanyetik etkileşimin gerçekleştiği görülmüştür.

Çok fazla araştırılan Cu(II) bileşiklerinde ise hem ferromanyetik hemde antiferromanyetik etkileşim gerçekleşmektedir. Çok fazla araştırılmasının nedeni ise manyetik etkileşimin eşleşmemiş tek orbital ile sağlanmasından dolayı yüksek spin ve kırık simetri durumlarında singlet ve triplet durumlarının oluşmasına bağlı olarak hesaplamaların daha kolay olmasıdır. Azot ve klor köprülü üç Cu(II) bileşiği için teorik değiş-tokuş sabiti hesaplamalarıyla deneysel değere yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu bileşikler için yapılan geometri optimizasyonu sonucu Cu-Cu mesafeleri azalmış ve köprü açıları daralmıştır. Geometri optimizasyonu sonucu değişen koordinatlarla tekrarlanan değiş-tokuş sabiti hesaplamaları azalmıştır. Fakat [(Guaninium)CuCl₃]₂ .2H₂O bileşiğinde geometri optimisasyonu başarılı olmuş ve

uygun geometri bulunamamıştır. Cu(II) bileşikleri literatürdeki bileşiklerle karşılaştırıldığında köprü açısına bağlı olarak ferromanyetik yada antiferromanyetik etkileşim gerçekleştiği görülmüştür.

Geometri optimizasyonlar değiş-tokuş sabitlerine oranla uzun süreler almıştır. Özellikle Co(II) bileşiği için yapılan geometri optimizasyonunda çok uzun sürede sonuç alınmıştır. Ayrıca iki merkezli komplekslerin metal merkezleri arasındaki manyetik etkileşmelerin metal iyonları arasındaki mesafeye, köprü açısına, merkezdeki metal atomuna, köprü atomunun türüne bağlı olduğu görülmüştür. Hesaplanan teorik değerler ile deneysel değerler arasındaki farkın nedeni ise bileşikteki atomların birbirlerinin yakınında olmalarından dolayı bir miktar etkileşmeye sebep olmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] R. F. L. Evans, PhD Thesis, *Atomistic modelling of nanogranular magnetic materials*, York University, 2008
- [2] <http://w3.gazi.edu.tr/~nkaracan/inorglab/mm.pdf> (Son Erişim: 18.11.2013)
- [3] E. Coronado, K. R. Dunbar, *Preface for the forum on molecular magnetism: the role of inorganic chemistry*, **Inorg. Chem.** (2009) 48, 3293-3295
- [4] C. Thassana, W. Techitdheera, *Effect of exchange interaction j on magnetic moment of MnO*, World Academy of Science, Engineering and Technology, 47, 2010
- [5] N. Günay, H. Pir, Y. Atalay, *L-Asparaginyum pikrat molekülünün spektroskopik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi*, SAÜ Fen Edebiyat Dergisi (2011-1). p. 16-23
- [6] A.R. Fortea, P.Aleman, S.Alvarez, E. Ruiz, *Exchange coupling in halo-bridged dinuclear Cu(II) compounds: a density functional study*, **Inorg. Chem.** 41 (2002) 3769-3778
- [7] http://tr.wikipedia.org/wiki/Kuantum_kimyas%C4%B1 (Son Erişim: 29.09.2013).
- [8] İ. Çelik, M. Akkurt, S. İde, A. Tutar, O. Çakmak, *Conformation analysis of the compound $C_7H_8Br_4$ and optimization by quantum mechanical methods, comparing the electronic and structural parameters obtained with the results of x-ray structure analysis*, G.Ü. Journal of science, 16(1):27-35 (2003)
- [9] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, **Wiley**, 2nd ed, 2007. p. 24-193
- [10] D.C.Young, *Computational Chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems*, **Wiley**, New York, 2001.p.19-53
- [11] A. D. Daniels, J. M. Millam, G. E. Scuseria, *Semiempirical methods with conjugate gradient density matrix search to replace diagonalization for molecular systems containing thousands of atoms*, **J. Chem. Phys.** 107 (1997), 425-431
- [12] C. Ochsenfeld, C. A. White, M. Head-Gordon, *Linear and sublinear scaling formation of Hartree–Fock-type exchange matrices*, **J. Chem. Phys.**, Vol. 109, No. 5 (1998) 1663-1669
- [13] V. Küçük, *Kantin ve metil türevleri, piridin ve aldehit türevleri, hidroksi nitropiridin ve hidroksimetil nitropiridin moleküllerinin hartree fock (hf) ve yoğunluk fonksiyon teori (dft) metotlarıyla titreşim analizleri ve moleküler yapıları*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2009
- [14] F.Köksal, R. Köseoğlu, *Fenciler için kuantum mekaniği*, Nobel Yayın, Ankara, (2006) p.264-273
- [15] W. Kohn, *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*, **Reviews of Modern Physics**, Vol. 71, No. 5 (1999) 1253-1266
- [16] F. O. Kannemann, A. D. Becke, *Van der waals interactions in density-functional theory: rare-gas diatomics*, **J. Chem. Theory Comput.** Vol. 5, No. 4 (2009) 719-727
- [17] S. Hausberg, PhD Thesis, *Prediction of exchange coupling constants with density functional theory and molecular mechanics*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2011
- [18] P. M. W. Gill, *Density-Functional Theory (DFT), Hartree - Fock (HF), and the Self-consistent Field*, **J. Chem. Phys.** (1994) 678-689
- [19] J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, **Gaussian, Pittsburgh**, 1995. p. 261-275
- [20] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry theories and models*, 2nd ed, **Wiley** (2004) 256-258
- [21] F. Neese, *Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling*, **Coordination Chemistry Reviews** 253 (2009) 526–563
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of the electronic structure of*

- molecules, **Annu. Rev. Phys. Chem.** (1995) 46: 701-28
- [23] C. Lee, C. Sosa, *Local density component of the Lee-Yang-Parr correlation energy functional*, **J. Chem. Phys.** 100 (1994) 9018-9024
- [24] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr*, **Chemical Physics Letters**, Vol. 157, No.3 (1989) 200-206
- [25] R. Janoschek, *Quantum Chemical B3LYP /cc-pvqz computation of ground-state structures and properties of small molecules with atoms of $Z \leq 18$ (hydrogen to argon)*, **Pure Appl. Chem.**, Vol. 73, No.9 (2001) 1521-1553
- [26] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields*, Army Research Laboratory, 1995.p. 2-3
- [27] http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/downloads/OrcaManual_2_9.pdf, Son Erişim: 23.06.2012
- [28] D. Ateş Tezer, *Bazı Gerilimli Halkalı Allenlerin VCD Ve NMR Spektrumlarının Hesapsal Yöntemlerle İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 2011
- [29] A. Tomberg, *Gaussian 09W tutorial an introduction to computational chemistry using G09W And Avogadro Software*, p. 13-17
- [30] H. Gencer, *Antiferromagnetik Yapılarda Dejenerliği Kaldıran Fiziksel Etkiler*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 1998
- [31] <http://w3.gazi.edu.tr/~nkaracan/inorglab/manyetizma.pdf> Son Erişim: 08.11.2012
- [32] R. F. Butler, *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*, 2nd ed, Blackwell Scientific Publications, 1992.p.17
- [33] İ. Ay, *Teknolojinin Bilimsel İlkeleri (Ders Notları)*, 2009, p. 67
- [34] J. Yamauchi, *Fundamentals of Magnetism*, **Wiley**, 2008.p.7-24
- [35] E. Güngör, *Geçiş metali komplekslerinde manyeto-yapısal ilişki* , Doktora Tezi , Balıkesir Üniversitesi, 2011
- [36] C. M. Julien, A. Ait-Salah, A. Mauger, F. Gendron, *Magnetic Properties Of Lithium Intercalation Compounds*, **Springer-Verlag**, Ionics (2006) 12: 21–32
- [37] M. Kabak, Y. Elerman, A. Elmali, S. Kevran, *Çok çekirdekli homo ve hetero metal komplekslerindeki magnetik etkileşmelerin moleküler orbital yöntemleri ile incelenmesi*, Proje No: TBAG–1620, **TÜBİTAK**, Ankara, 2000.p. 4-10
- [38] C. T. Zeyrek, A. Elmali, Y. Elerman, *Exchange Interaction in a Dinuclear Iron(III) Complex of a Heptadentate Schiff base: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties*, **Z. Naturforsch.** 60b, 727 – 731 (2006)
- [39] M. Opel, *Spintronic oxides grown by laser-MBE*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 45 (2012) p.8
- [40] M. Suzuki, I. S. Suzuki, *Lecture note on solid state physics superexchange interaction*, State University, New York, 2007.p.3
- [41] W. Wu, A. Kerridge, A. H. Harker, A. J. Fisher, *Structure-dependent exchange in the organic magnets Cu(II)Pc and Mn(II)Pc* , **Phys Rev B**, 2008.p.1-2
- [42] F. Işık, S. Ekmekçi, A. Bayri, *Alternating Heisenberg $S = \frac{1}{2}$ Spin Chain: ferromagnetism versus antiferromagnetism*, Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials Vol. 8, No.5 (2006) 1856-1860
- [43] N. K. Tunalı, S. Özkar, *Anorganik Kimya*, 2. Baskı, Ankara , 1993, p.95-311
- [44] G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Pearson Education International , Third Edition, 2003.p.117
- [45] W. L. Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, Mc Graw-Hill Book Company ,International Edition, 1984, p.138
- [46] C. Kaya, D. Karakaş, *Moleküler Simetri* , Palme Yayıncılık, Ankara, 2010.p.161-286
- [47] E. Arlı, *Suyun hidrojen bağı ve özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2007

- [48] K. Yates, *Hückel Molecular Orbital Theory*, **Academic Press INC**, New York, 1978.p.60,61
- [49] T. L. Brown, H. Eugene LeMay, B. E. Bursten, C.J. Murphy, P. M. Woodward, *Chemistry: The Central Science*, Twelfth Edition, **Prentice Hall**, 2009.p.361
- [50] M. R. Pradhan, E.G.Rajan, *Orbital Structure Analysis in Molecular Electronics*, International Journal of Computer Applications, Vol. 4, No.8 (2010) p. 39
- [51] S. (Sağ) Erdem, *Organik Kimyada Teorik Yöntemler Ders Notları*, **Marmara Üniversitesi**, Organik Kimya Programı, 2007.p.28
- [52] K. F. Purcell, J. C. Kotz, *An Introduction To Inorganic Chemistry*, Sounders College Philadelphia, 1980. p.72-73
- [53] L.Salem, *The Molecular Orbital Theory Of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin INC. , 1966, p.20
- [54] H.Haken , H.C. Wolf (Çeviri : İ. Okur), *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası* ,Springer, Heidelberg, Değişim yayınları, 2008. p.63-68
- [55] B. Karaoğlu, *Kuantum Mekaniğine Giriş*, Bilgi Tek Yayıncılık, 3. Baskı, 1997.p.218
- [56] B.H. Bransden, C. J. Joachain, (Çeviri F.Köksal ,H.Gümüş), *Atom ve Molekül Fiziği*, 1989.p.262
- [57] R. L. Mills, *The Nature of the Chemical Bond Revisited and an Alternative Maxwellian Approach*, Physics Essays, vol. 17, no 3 (2004) p.344
- [58] Dickerson, Richard E. and Gray, Harry B. and Haight, Gilbert P, Chemical principles, Third edition, 1979, p.446
- [59] R . J. Maurer, *Recent developments in hydrocarbon catalysis*, Chinese Journal Of Physics, Vol. 15, No. 2 (1977) 141-143
- [60] I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*; 2nd ed, **Wiley**, 2010.p.89-110
- [61] B. Kim, J. Lee, B. Hyun Kim, H. Chul Choi, K. Kim, J.-S. Kang, B. I. Min, *Electronic structures and magnetic properties of a ferromagnetic insulator: $\text{La}_2\text{MnNiO}_6$* , **Journal Of Applied Physics**, 105, 07E515,(2009)
- [62] J. Chen, X. Wu, A. Selloni, *Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure*, **Physical Review B**, 2011, p.3
- [63] C.-Min Qi, X.-X.Sun, S. Gao, S.-L. Ma, D.-Qiang Yuan, C.-Hong Fan, H.Bo Huang, W.-Xiang Zhu, *Chlorido-bridged MnII schiff-base complex with ferromagnetic exchange interactions*, **J. Inorg. Chem. Wiley** (2007) 3663-3668
- [64] L. Noodleman, W.-Ge Han, *Structure, redox, pK_a , spin. A golden tetrad for understanding metalloenzyme energetics and reaction pathways*, **J Biol Inorg Chem** (2006) 674–694
- [65] H. Gökhan Bakır, *Çok merkezli Fe^{+2} iyonu içeren komplekslerde manyetik etkileşmelerin teorik incelenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2012
- [66] J. J. Phillips, J.E. Peralta, *The role of range-separated hartree-fock exchange in the calculation of magnetic exchange couplings in transition metal complexes*, **J. Chem. Phys.** 134, 034108, 2011
- [67] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Ab initio computations of effective exchange integrals for H-H, H-He-H and Mn_2O_2 complex:comparison of broken-symmetry approaches*, **Chemical Physics Letters** 319 (2000) 223-230
- [68] P. Pietrzyk, Z. Sojka, *Magnetic properties of monomer and dimer tetrahedral VO_x entities dispersed on amorphous silica-based materials: prediction of EPR parameters from relativistic DFT calculations and broken symmetry approach to exchange couplings*, **Appl Magn Reson** (2011) 40:471-479
- [69] E. Schreiner, N. N. Nair, R. Pollet, V. Staemmler, D. Marx, *Dynamical magnetostructural properties of anabaena ferredoxin*, **PNAS**, Vol.104, No 52, 20725-20730
- [70] S. Bell, T. J. Dines, B. Z. Chowdhry, R. Withnall, *Computational chemistry using*

- modern electronic structure methods, **Journal of Chemical Education**, Vol. 84 No. 8 (2007) 1364-1370
- [71] J.M. Casas, G. Crisóstomo, L. Cifuentes, *Speciation of the Fe(II)–Fe(III)–H₂SO₄–H₂O system at 25 and 50 °C*, **Elsevier**, 2005
- [72] J. W. Shin, J. H. Han, S. R. Rowthu, B. G. Kim, K.S. Min, *Synthesis, Crystal structure, and Magnetic Properties of Dinuclear Iron(III) Complexes with Methoxo Bridges*, **Bull. Korean Chem. Soc.** (2010) Vol. 31, No. 12, 3617- 3622
- [73] A.Elmalı, Y.Elerman, C. T. Zeyrek, I.Svoboda, *Crystal structure and magnetic properties of a dinuclear iron(III) doubly oxygen bridged schiff base complex*, **Z.Naturforsch.**58b,(2003) 433-437
- [74] Z. Chen, Z. Xu, L.Zhang, F. Yan, Z. Lin, *Magnetic exchange interactions in oxo-bridged diiron(III) systems: density functional calculations coupling the broken symmetry approach*, **J. Phys. Chem. A** (2001) 105, 9710-9716
- [75] A. Elmalı, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar, W. Haase, **Z. Naturforsch.** 49b (1994) 365.
- [76] A. Elmalı, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, *Structure and super-exchange interaction in a dinuclear iron(III) complex*, **Journal of molecular structure**, 516 (2000) 43-47
- [77] M. Cempel, G. Nikel, *Nickel: A review of its sources and environmental toxicology*, **Polish J. of Environ. Stud.** Vol. 15, No. 3 (2006), 375-382
- [78] H.-Z. Kou, S. Hishiya, O. Sato, *Pseudohalide-bridged five-coordinate Ni(II) or Co(II) complexes with bulky bidentate ligands: Magneto-structural correlationship*, **Inorganica Chimica Acta** 361 (2008) 2396–2406
- [79] P. Mukherjee, M. G. B. Drew, C. J. G. Garcia, A. Ghosh, *The crucial role of polyatomic anions in molecular architecture: structural and magnetic versatility of five nickel(II) complexes derived from a N,N,O-donor schiff base ligand*, **Inorg. Chem.** (2009) 48, 5848–5860
- [80] M.-M. Yu, Z.-H. Ni, C.-Chao Zhao, A.-Li Cui, H.-Zhong Kou, *Synthesis and Magnetic Study of $\mu_{1,1}$ -Azido-Bridged Dinuclear Manganese(II) Complexes Based on Tripyridyl Ligands*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2007) 5670–5676
- [81] S. Sain, S. Bid, A. Usman, H.-Kun Fun, G. Aromi, X. Solans, S. K. Chandra, *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a mononuclear and a ferromagnetically coupled dinuclear nickel(II) complex derived from a hexadentate Schiff base ligand*, **Inorganica Chimica Acta** 358 (2005) 3362–3368
- [82] S.-Qiang Bai, E.-Qing Gao, Z. He, C.-Jie Fang, C.-Hua Yan, *Crystal structures and magnetic behaviour of three new azido-bridged dinuclear cobalt(II) and copper(II) complexes*, **New J. Chem.** (2005) 29, 935–941
- [83] M.G.B. Drew, C.J. Harding, J. Nelson, *μ_2 -N pseudohalide as mediator of magnetic exchange in dicobalt(II) complexes*, **Inorganica Chimica Acta** 246 (1996) 73-79
- [84] T.-fang Miao, S. Li, *Theoretical study on magnetic coupling interactions of the binuclear copper(II) complexes*, **Indian Journal of Chemistry**, Vol. 47A (2008) 695-698
- [85] S. Youngme, T. Chotkhun, S. Leelasubcharoen, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G. A. van Albada, J. Reedijk, *Three new dinuclear bis- μ -azido-bridged Cu(II) compounds with di-2-pyridylamine as a ligand: Syntheses, X-ray structure and magnetic measurements*, **Polyhedron** 26 (2007) 725–735
- [86] M. Sinha Ray, A. Ghosh, S. Chaudhuri, M. G. B. Drew, J. Ribas, *Supramolecular Hydrogen-Bond Structures and Magnetic Interactions in Basal-Apical, Dinuclear, Azide-Bridged Copper(II) Complexes*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2004) 3110-3117
- [87] S. Youngme, T. Chotkhun, N. Chaichit, G. A. van Albada, J. Reedijk, *Copper(II) azide complexes of $[\text{Cu}(\text{acac})(\text{N}_3)(\text{dpyam})]$ and $[\text{Cu}(\mu\text{-N}_3\text{-}\kappa^{\text{N1}})(\text{C}_2\text{N}_3\text{-}\kappa^{\text{N1}})(\text{dpyam})]_2$: Synthesis, crystal structure and magnetism*, **Inorganic Chemistry Communications** 10 (2007) 843–848
- [88] F. Yraola, F. Albericio, M. Corbella, M. Royo, *$[\{\text{Cu}(\text{pz}^{\text{Ph}})(\text{Opo})\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$: A new dinuclear copper(II) complex with a chloride bridge and mixed blocking ligands*,

- Inorganica Chimica Acta** 361 (2008) 2455–2461
- [89] J. A. Carrabine, M. Sundaralingam, *Stereochemistry of Nucleic Acids and Their Constituents. VIII. Metal Binding Studies. Crystal Structure of a Guanine-Copper Chloride Complex, a Trigonal-Bipyramidally Coordinated Copper*, **Journal of the American Chemical Society** (1970) 369-371
- [90] R. F. Drake, V. H. Crawford, N. W. Laney, W. E. Hatfield, *Magnetic Properties of Di- μ -chloro-bis[dichloro(guaninium)copper(II) Dihydrate. A Second Determination* **Inorganic Chemistry**, Vol. 13, No. 5 (1974) 1246-1249
- [91] E. Gungor, H. Kara, *Chiral one-dimensional hydrogen bonded, antiferromagnetic chloro-bridged dinuclear copper(II) complex with tridentate Schiff base ligand*, **Inorganica Chimica Acta** 384 (2012) 137–142
- [92] S.-Lan Ma, X.-Xia Sun, S. Gao, C.-Min Qi, H.-Bo Huang, W.-Xiang Zhu, *A New Chloro-Bridged CuII Schiff Base Complex with Ferromagnetic Exchange Interaction*, **Eur. J. Inorg. Chem.** (2007) 846–851
- [93] A. Bernalte-Garcia, A.M. Lozano-Vila, F. Luna-Giles, R. Pedrero-Marín, *Structural characterization of a thiazoline-pyrazole ligand and its complexes with cobalt(II) and copper(II)*, **Polyhedron** 25 (2006) 1399–1407
- [94] A. M. Schuitema, A. F. Stassen, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Synthesis, magnetic properties, and crystal structure of dinuclear antiferromagnetic $[\text{Cu}_2(5\text{-aminomethyl-3-methylpyrazole})_2\text{Cl}_4]$* , **Inorganica Chimica Acta** 337 (2002) 48-52

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Bahar GÖLGELİ

Doğum Yeri ve Tarihi: Trabzon / 18.04.1986

E-posta: bahar.glg@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü / 2006-2010