

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKTAHEDRAL MONONÜKLEER COBALT(II) KOMPLEKSLERDE
MANYETİK MOMENTE HACIMSAL ETKİNİN KATKISI

SERDAL GÜRSES

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ARALIK 2015

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKTAHEDRAL MONONÜKLEER COBALT(II) KOMPLEKSLERDE
MANYETİK MOMENTE HACIMSAL ETKİNİN KATKISI

SERDAL GÜRSES

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ARALIK 2015

Onay sayfası

Tezin Başlığı : Oktahedral Mononükleer Cobalt(II) Komplekslerde Manyetik

Momente Hacımsal Etkinin Katkısı

Tezi Hazırlayan : Serdal GÜRSES

Sınav Tarihi : 30.12.2015

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

Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali BAYRİ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ

Adıyaman Üniversitesi

Doç Dr. Murat AYDIN

Adıyaman Üniversitesi

Doç. Dr. Veli Serkan KOLAT

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Tekin İZGİ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “Oktahedral Mononükleer Cobalt(II) Komplekslerde Manyetik Momente Hacımsal Etkinin Katkısı” 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.

Serdal GÜRSES

ÖZET
Doktora Tezi

OKTAHEDRAL MONONÜKLEER COBALT(II) KOMPLEKSLERDE
MANYETİK MOMENTE HACIMSAL ETKİNİN KATKISI

Serdal GÜRSES

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

92+xiii sayfa

2015

Danışman: Prof. Dr. Ali Bayrı

Bu tezde yüksek spin (HS) oktahedral Co(II) iyonlarının hacimsal büyüklüğünün manyetik momente etkisi incelenmiştir. Yüksek spin (HS) oktahedral Co(II) komplekslerinin deneysel değerleri 3.87-5.2 BM. arasında değişmektedir.

Deneysel verilerde elde edilen yüksek spin oktahedral Co(II) komplekslerinin molekül ağırlığı ve μ_{eff} değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki; yüksek spin oktahedral Co(II) komplekslerde, liganın değeri arttıkça, manyetik momente katkının en çok spinden geldiği görülmektedir.

Co(II) iyonu $^4F_{9/2}$ terimsel gösterimine sahiptir. Yüksek spin (HS) oktahedral Co(II) iyonunun üç tane eşleşmemiş elektronu olduğundan manyetik momenti $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{15}=3.87$ B.M.'dir.

Yüksek spin (HS) oktahedral yapıda sadece manyetik momentte gelen katkı iki şekilde ifade edilir. Birincisi spin kuantum sayısı (S)'den, ikincisi ise eşleşmemiş elektron (n)'den ileri geldiği düşünülmektedir.

ANAHTAR KELİMELER: Yüksek spin, manyetik alınganlık, manyetik moment, Zeeman Etkisi, Hund kuralları

ABSTRACT
Ph.D. Thesis

OCTAHEDRAL MONONUCLEAR COBALT(II) IN COMPLEXES
CONTRIBUTION OF THE VOLUMETRIC EFFECT TO MAGNETIC MOMENT

Serdal GÜRSES

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

92+xiii pages
2015

Supervisor: Prof. Dr. Ali Bayri

In this thesis, the high spin (HS) octahedral Co(II) effect on the magnetic moment of the volumetric size of the ions was investigated. High spin (HS) octahedral Co(II) complexes experimental values of 3.87-5.2 BM. between varied.

Obtained from experimental data octahedral high spin Co(II) molecular weight of complex and μ_{eff} values were calculated. The results indicate that; octahedral high spin Co(II) of the complex, value increases ligand it is seen that the most spin contribution to the magnetic moment.

Co(II) ion has the terminological representation of $^4F_{9/2}$. High-spin (HS) octahedral Co(II) is three unpaired electrons in the ion magnetic moment $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ B.M.}$

High-spin (HS) octahedral structure, the only contribution from the magnetic moment is expressed in two ways. First is the number of quantum spin (S), the second is considered that from unpaired electrons (n).

KEYWORDS: High Spin, magnetic susceptibility, magnetic moment ,Zeeman effect, Hund rules

TEŞEKKÜR

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

Doktora eğitimim ve çalışmalarım süresince, her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen İnönü Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyeleri Doç. Dr. Serkan Veli KOLAT ile Doç. Dr. Tekin İZGİ'ye, ayrıca Fizik Bölümü öğretim üyelerine ve personeline, tüm çalışmalarım boyunca olumlu ve yapıcı öneriyle destek olan Adıyaman Üniversitesi Fizik Bölümünden arkadaşım Arş. Grv. Nazlı KARAMAN'a, değerli meslektaşım aynı zamanda doktora arkadaşım Erkan UÇAR'a ;

Hayatım boyunca hep yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan babam Mustafa GÜRSES, annem İnsaf GÜRSES ve kardeşlerime;

Tüm çalışmalarım süresince beni anlayışla ve sabırla bekleyen, sevgilerini hep hissettiğim sevgili eşim Zeynep GÜRSES'e ve fazla zaman ayıramadığım kızım Eylül Lena ve oğlum Çağlar Ege'ye;

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kaynak Özetleri.....	3
1.1.1. $\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{O}_9$, $\text{CoC}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ ve $\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{O}_9$ komplekslerinin manyetik davranışı.....	..3
1.1.2. $\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6$, $\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8$ ve $\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_3$ komplekslerinin manyetik davranışı.....	5
1.1.3. $\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2$ kompleksinin manyetik davranışı	6
1.1.4. $\text{CoC}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$ kompleksinin manyetik davranışı.....	8
1.1.5. $\text{CoC}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}$ komplekslerinin manyetik davranışı.....	9
2. KURAMSAL TEMELLER.....	1
2.1. Bir elektronlu sistemler.....	3
2.1.1. Kuantum sayıları ve atomik dalga fonksiyonları.....	3
2.1.2. Radyal fonksiyonlar.....	3
2.1.3. Açısal fonksiyonlar.....	4
2.1.4. Değişkenlerin ayrılması.....	5
2.1.5. Radyal denklemin çözümü.....	6
2.1.6. Elektronun olasılık yoğunluğu.....	7
2.1.7. Küresel harmonikler.....	8
2.2. Çok elektronlu sistemler.....	8
2.2.1. Katıyapı ilkesi.....	10
2.3. d^n konfigürasyonlarının terim sembollerinin belirlenmesi.....	11
2.4. Hidrojen atomunda spin-orbit çiftlenimi.....	16
2.4.1 Zeeman etkisi.....	24
2.4.2. Zayıf alan Zeeman etkisi.....	29
2.4.3. Kuvvetli alan Zeeman etkisi	30

2.4.4.	Ara alan değerleri için Zeeman etkileri.....	32
2.4.5.	Çok ince yarılma.....	33
2.5.	Kristal alan kuramı.....	40
2.5.1.	Ligand alan kuramı.....	43
2.5.2.	Yüksek ve düşük spinli durumlar	44
2.5.2.1.	Co(II) iyonu için yüksek spin durumu.....	47
2.5.2.2.	Co(II) iyonu için düşük spin durumu.....	49
2.6.	Ligand alan yarılma enerjisi (10Dq Parametresi).....	50
2.7.	Jahn-Teller etki.....	51
2.8.	Açısal momentum kısıtlanması.....	51
2.9.	Hacimsel etki.....	53
2.10.	Manyetik alınganlık.....	56
2.10.1.	Paramanyetik atomlarda alınganlığın kuantum teorisi.....	56
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	57
3.1.	Manyetik duyarlılık.....	61
4.	ARAşTIRMA BULGULARI VE TARTIşMA.....	61
4.1.	Tek ekirdekli Co(II) bileşikleri	35
4.1.1.	İdeal oktahedral (O_h).....	37
4.1.2.	Orbital indirgenme faktörü.....	37
4.1.3.	Eksenel simetrik çerçevede $^4T_{1g}$ teriminin manyetik davranışı.....	38
4.2.	Oktahedral mononükleer Co(II) kompleksleri.....	65
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	65
6.	KAYNAKLAR.....	66
7.	ZGEMİş.....	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	χ_m ve $1/\chi_m$ değerlerinin 1 ve 2 durumları için sıcaklığa (T) bağlı gösterimi.....	4
Şekil 1.2.	Deneysel olarak χ_m maksimum değerinin 1. durum için sıcaklığa (T) bağlı gösterimi	7
Şekil 2.1.	Hidrojen atomundaki farklı kuantum durumları; a) Radyal dalga fonksiyonları, b) Radyal olasılık fonksiyonları.....	13
Şekil 2.2.	Bazı atom orbitalleri ve gösterimleri.....	14
Şekil 2.3.	d^2 elektron dizilişine ait terim sembollerinin bağl enerjileri.....	31
Şekil 2.4.	Russell-Saunders (LS) çiftlenimi.....	36
Şekil 2.5.	jj çiftleniminin gösterimi.....	37
Şekil 2.6.	Elektrona göre hidrojen atomu.....	38
Şekil 2.7.	Eksen etrafında dönen bir yük halkası.....	39
Şekil 2.8.	a) $^1P \leftrightarrow ^1S$ geçişi için normal Zeeman olayı, b) $^2D_{3/2} \leftrightarrow ^2P_{1/2}$ geçişleri için anormal Zeeman olayı.....	44
Şekil 2.9.	L ve S'nin toplam açısal momentumu J'nin etrafındaki presyon hareketi.....	46
Şekil 2.10.	Hidrojen atomunun taban durumunun zayıf alanlı yarılmaları.....	47
Şekil 2.11.	Hidrojen atomunun $n=2$ durumlarının zayıf, ara ve kuvvetli alanda Zeeman yarılmaları.....	52
Şekil 2.12.	Hidrojen atomunun taban durumunun çok ince yarılmaları.....	54
Şekil 2.13.	Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi, a) yalıtılmış atomda, b) küresel elektrik alanda, c) oktahedral alanda	55
Şekil 2.14.	d^4 ve d^7 arasında yüksek ve düşük spinli durumlar.....	58
Şekil 2.15.	Co^{2+} iyonu için d^7 (HS) elektron konfigürasyonu ($10Dq < \pi$ durumunda).....	60

Şekil 2.16. Co^{2+} iyonu için d^7 (LS) elektron konfigürasyonu ($10Dq > \pi$ durumunda).....	61
Şekil 2.17. Bir oktahedral komplekste tetragonal bozulma ile oluşan yapıların d -orbital enerji diyagramı.....	63
Şekil 2.18. Yörünge açısal momentumun uzay kuantumlanması.....	64
Şekil 2.19. Çeşitli manyetizim tiplerinin şematik gösterimi.....	69
Şekil 4.1. Bir $3d^7$ elektron konfigürasyonuna sahip tekli iyon Co(II) deki ^4F ve ^4P terimlerinin oktahedral ligand alan yarılmaları.....	78
Şekil 4.2. Spin- orbit çiftlenimi ve Zeeman etkisi tarafından bir oktahedral alanda yüksek –spin Co(II) iyonunun taban $^4T_1$ teriminin enerji yarılmaları	78
Şekil 4.3. Eksenel bozulma altında $^4T_{1g}$ teriminin yarılmaları.....	81
Şekil 5.1. Oktahedral mononükleer Co^{2+} kompleksinin molekül ağırlığının manyetik moment ile değişimi.....	85

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1.	Kristal ve yapı verileri 1-[Co(fum)(H ₂ O) ₄].H ₂ O, 2-[Co(fum)(py) ₂ (H ₂ O) ₂], 3-[Co(fum)(4-CNpy) ₂ (H ₂ O) ₂][1].....	3
Çizelge 1.2.	Sulu cobalt fumaretlerinin kristalografik sonuçlarının karşılaştırılması.....	4
Çizelge 1.3.	[Co(L)X ₂] komplekslerinin molar iletkenliği ve elemental analiz verileri.....	5
Çizelge 1.4.	[Co(L ₁)X ₂] komplekslerinin molar iletkenliği ve elemental analiz verileri.....	6
Çizelge 1.5.	1-{[Co(phen)(H ₂ O)(H ₂ P ₂ O ₇)]·H ₂ O} _n , 2-{[Ni(phen)(H ₂ O)(H ₂ P ₂ O ₇)]·H ₂ O} _n , 3-{[Mn(phen)(H ₂ O)(H ₂ P ₂ O ₇)]·H ₂ O} _n için kristalografik veriler.....	7
Çizelge 1.6.	Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik, EPR spektrali ve manyetik moment verileri.....	8
Çizelge 1.7.	Ligand ve metal komplekslerinin analitik verileri fiziksel özellikleri.....	8
Çizelge 1.8.	Ligand (HL) ve komplekslerinin elektronik absorbsiyon spektral bantları (nm) ve manyetik moment (B.M.) değerleri...	9
Çizelge 1.9.	Ligand (HL) ve metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri.....	10
Çizelge 2.1	Hidrojen atomu dalga fonksiyonları, Radyal çarpanlar $\sigma = Zr/a_0$, $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu e^2}$	12
Çizelge 2.2	Küresel harmoniklerin gösterimi.....	15
Çizelge 2.3	Bazı eşlenmemiş elektron dizilişleri ve çokluk gösterimi.....	21
Çizelge 2.4	Atomik orbitaller ve kuantum sayıları.....	25
Çizelge 2.5	d ⁿ konfigürasyonları için taban terimleri.....	26
Çizelge 2.6	Bazı elektron dizilişleri için terim sembolleri gösterimi.....	27
Çizelge 2.7	d ¹ için m _l , M _L ve M _S değerleri gösterimi.....	28
Çizelge 2.8	d ² için m _l , M _L ve M _S değerleri gösterimi.....	29

Çizelge 2.9	Elektronun ve atomun açısal momentum ve enerji düzeylerini belirleyen kuantum sayıları	32
Çizelge 2.10	Bazı geçiş metal iyonları için B ve C parametreleri.....	34
Çizelge 2.11.	Bazı merkez iyonu ve ligandlara ait $\mathbf{h}_x$ ve $\mathbf{k}_M$ nefeloksetik Parametreleri.....	35
Çizelge 2.12.	Bazı 3d iyonları için taban durumlarındaki spin-orbit çiftlenim sabiti (λ) değerleri.....	43
Çizelge 2.13	$l = 0$ ve $l = 1$ için $\mathbf{j}$ ve $\mathbf{m}_j$ değerleri.....	49
Çizelge 2.14	$\hat{H}'_z$ matrisin hesabı için $ jm_j\rangle$ tabanının $ m_l m_s\rangle$ tabanı cinsinden gösterimi.....	50
Çizelge 2.15.	Hidrojen atomunun $n=2$ durumları için ince yapı ve Zeeman yarılmasını içeren enerji düzeyleri.....	52
Çizelge 2.16	O_h karakter tablosu.....	56
Çizelge 2.17	Geçiş gurubu elementlerinin deneysel ve teorik magneton değerleri.....	67
Çizelge 2.18.	Manyetik alınganlık cinsinden manyetik davranış çeşitleri ve özellikleri.....	69
Çizelge 4.1.	Dalga fonksiyonları.....	82
Çizelge 4.2.	Birinci sıra geçiş metal şekillerinin spin-only manyetik momentleri ve spin-orbit çiftlenim sabiti λ 'nın değerleri	83
Çizelge 4.3.	Oktahedral mononükleer Co^{2+} komplekslerinin molekül ağırlıkları ve manyetik momentleri.....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Ligand alan şiddeti
a_0	Bohr yarıçapı
$\vec{B}$	Manyetik indüksiyon vektörü
C	Curié sabiti
Co	Kobalt elementi
D	Eksensel sıfır- alan yarıma parametresi
e	Elektronun yükü
Fe	Demir elementi
g	Lande veya spektroskopik yarıma faktörü
$\vec{H}$	Dış manyetik alan vektörü
HS	Yüksek spin
$\hbar: h/2\pi$	Planck sabiti
$\vec{J}$	Açısal momentum vektörü
μ_B	Bohr magnetonu
π	Toplam eşleşme enerjisi
Θ	Curié-Weiss sabiti
$\vec{L}$	Yörünge açısal momentum vektörü
ψ	Toplam dalga fonksiyonu
O_h	Düzgün oktahedral (düzgün sekizyüzlü) yapı
M	Merkez atom
L	Ligand
e_g	d elektronlarının ikili enerjili (dejenere) seviyesi
t_{2g}	d elektronlarının üçlü enerjili (dejenere) seviyesi
l	Orbital açısal momentum kuantum sayısı
s	Spin açısal momentum kuantum sayısı
m_l	Manyetik orbital kuantum sayısı
m_s	Manyetik spin kuantum sayısı
S	Toplam orbital açısal momentum kuantum sayıları
L	Toplam manyetik orbital kuantum sayıları
M_L	Toplam manyetik orbital kuantum sayıları

M_S	Toplam manyetik spin kuantum sayısı
α	Orbital indirgenme faktörü
λ	Spin-orbit çiftlenim sabiti
Δ	Eksenel bozulma parametresi
κ	Kovalensi faktörü
K	Kelvin
KAYE	Kristal alan yarılma enerjisi
LS	Düşük spin
M	Manyetizasyon
T	Sıcaklık
Z	Atom numarası
$W_i^{(1)}, W_i^{(2)}$	Birinci ve ikinci mertebeden pertürbe edilmiş enerji seviyeleri
μ	Manyetik moment
χ	Manyetik duygunluk
Δ_o	Oktahedral alanda kristal alan yarılma enerjisi
Y_l^m	Küresel Harmonikler
μ_{eff}	Etkin manyetik moment
χ_m	Molar manyetik duygunluk
μ_0	Boşluğun manyetik geçirgenliği
χ_A	Atomik manyetik alınganlık
T_N	Neel sıcaklığı
T_C	Curié sıcaklığı
ω	Açısal frekans
k_B	Boltzmann katsayısı

1.GİRİŞ

Bu tezde hacimsel etkinin büyüklüklerinin metal merkez üzerindeki manyetik momente etkisi araştırılmıştır. Bilindiği gibi, atomik manyetik moment yapı içerisinde değişiklik gösterir. Çalışmamızda ana element olarak oktahedral bir ortamda Co(II) iyonu baz olarak seçilmiştir. Ligand alan etkisinin büyüklüğüne göre Co(II) iyonu oktahedral bir alanda iki farklı elektron konfigürasyonuna sahip olmaktadır. Bunlardan biri yüksek spinli durum diğeri düşük spinli elektron şekillenimidir. Düşük spinli durum yüksek ligand alan altında gözlenen durum olup, ölçülen manyetik moment ile teorik olarak beklenen manyetik moment arasında bire bir örtüşme vardır.

Yüksek spinli oktahedral Co(II) iyonu komplekslerinin d-elektronları üzerindeki etkin çekirdek yükünün büyük olması, ligandları daha kuvvetli çektiği gözlemlenmiştir.

Bu tezde yüksek spin (HS) oktahedral Co(II) iyonu içeren bileşikler incelenmiştir. Bu bileşiklerin hacimsel büyüklükleri ile manyetik momentleri karşılaştırılmıştır. Yüksek spinli Co(II) iyonuna bağlanan ligantların büyüklüğü arttıkça manyetik momente orbitalden gelen katkı gittikçe kısıtlanmaktadır. Bununda temel nedeni, düşük spinli durumda orbital katkının olmamasından dolayı tamamen spin kısmından kaynaklı olmasıdır. Fakat, yüksek spinli bileşiklerde ölçülen manyetik moment ile beklenen manyetik moment arasında genellikle çok büyük farklılıklar vardır. Yüksek spinli Co(II) iyonunun manyetik momenti literatürdeki deneysel verilere dayalı olarak, 3.87-5.2 B.M. aralığında olduğu görülmektedir. Kobalt elementinin atom numarası (Z) 27 olup ([Ar]4s²3d⁷) elektron konfigürasyonuna sahiptir. Yüksek spinli Co(II) iyonu O_h nokta grubunda olup, $t_{2g}^5 e_g^2$ terim sembolli ile gösterilir [1-5].

Schrödinger denklemi hidrojen atomu için tam olarak çözülebilmektedir. Ancak çok elektronlu sistemlerin özelliklerinin belirlenmesinde bir çok matematiksel zorlukla karşılaşmaktadır [6]. Sistemin toplam Hamiltonyen'inde, elektron-elektron etkileşmelerinin yanı sıra spin-spin etkileşmeleri ve spin-orbital etkileşmeleri ifade edilmeye çalışılmıştır [7]. Bir atomdaki elektronun biri spin hareketi diğeri de orbital hareketi olmak üzere iki tür hareketi vardır. Bu hareketlerden kaynaklanan spin açısal momentum ile orbital açısal momentumu sonucu elektronik durumlar ortaya çıkar. Bu etkileşmenin bir sonucu olarak bir elektron konfigürasyonu bir ya da birkaç atomik

(spektroskopik) duruma karşılık gelir. Atomik terimlerin türetilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem, L-S eşleşmesi ya da Russell-Saunders eşleşmesi olarak ifade edilir [8]. Spin-orbit etkileşmesi çekirdeğin yüküne bağlıdır. Elektronun spin manyetik moment, orbital manyetik alan ile etkileşeceğinden, çekirdek yükü ne kadar büyük ise spin-orbit etkileşimi o kadar kuvvetli olur. Atom numarasının artmasıyla etkileşim hızla artar (hidrojen benzeri atomlarda Z^4 ile orantılı olarak) [9].

Yüksek spinli bileşiklerde ölçülen manyetik moment ile beklenen manyetik moment arasında genellikle çok büyük farklılıklar vardır. Bu farklılıklara neden olan birkaç parametreden biri ve baskın olanı da hacimsel etkidir. Kalıcı bir atomik dipol momentinin büyüklüğü atomdaki çiftlenmemiş spin (S) veya yörüngesel açısal momentumdan ileri gelen μ_B mertebesinde olduğu görülmektedir [8]. Molekülün yüksek spin durumu için literatürde simetri terimleri mevcuttur. Yüksek spinli oktahedral Co(II) iyonlarının molekül ağırlıkları literatürde belirtilen yöntemlere göre hesaplanmıştır [9-10].

Bir atom veya iyonunda orbital ve spin açısal momentumu hem manyetik momente neden olurlar hem de paramanyetizmaya katkıda bulunurlar. Tezimizde yüksek spinli (HS) Co(II) iyonunda üç tane eşleşmemiş elektron olduğundan paramanyetik olarak adlandırılır. Manyetik alanın bulunmadığı ortamda eşleşmemiş elektronların spinleri rastgele yönelirken, bir manyetik alan uygulandığında, ya alana paralel yada antiparalel olarak yönelmeye çalışırlar. Bu iki yönelim farklı enerji seviyesine karşılık gelir. Alana paralel yönelen elektron spinleri yüksek enerjili, alana antiparalel yönelen elektronlar ise düşük enerjili seviyede bulunurlar [10].

Bu tezde yüksek spin oktahedral Co(II) bileşiklerinin manyetik özellikleri üzerine kovalensi faktör, spin-orbit çiftlenim sabiti ve eksenel bozulma parametrelerinin etkilerini inceleyerek literatürdeki deneysel verilerle karşılaştırdık. Tek çekirdekli (mononükleer) yapıdaki bileşiklerin farklı ligand durumları için kovalensi faktör, spin-orbit çiftlenim sabiti, eksenel bozulma parametreleri çizelge halinde verilmiştir [11].

Sonuç ve tartışma bölümünde ise yüksek spinli (HS) Co (II) iyonuna hacimsel etkinin ne kadar olabileceği deneysel verilerde kullanılarak modellenmeye çalışılmıştır.

1.1. Kaynak Özetleri

1.1.1. CoC₄H₁₂O₉, CoC₁₄H₁₆N₂O₆ ve CoC₄H₁₂O₉ komplekslerinin manyetik

davranışı

Bu tezde oktahedral mononükleer (tek çekirdekli) yüksek spinli Co(II) iyonu komplekslerinin farklı ligand durumlarında manyetik momentlerine karşılık gelen molekül ağırlıklarını incelendi. Literatürdeki bazı deneysel veriler;

(Das vd. 2012), CoC₄H₁₂O₉, CoC₁₄H₁₆N₂O₆ ve CoC₄H₁₂O₉ komplekslerini yüksek spin oktahedral alanda incelemiş μ_{eff} değerleri sırasıyla 5.13, 5.02, 4.82 B.M. olarak ve MW. sırasıyla 363.7, 367.2, 417.24 olarak belirtmişlerdir [1].

Metal fumaratlar, metal organik katı durumlarında incelenmiştir. Üç tane Cobalt (II) fumaratların özellikleri, yapıları ve hazırlanmaları tanımlanmıştır; [Co(fum)(H₂O)₄].H₂O 1, [Co(fum)-(py)₂(H₂O)₂] 2, ve [Co(fum)(4-CNpy)₂(H₂O)₂] 3 (fum=fumarate, py=pyridine, 4-(Npy=4-cyanopyr-idine). Bu üç durum oktahedral Co(II) merkezlerinin her çifti arasında fumarate ligand köprüsü içeren polimer zincileridir, fakat birincisi zigzag yapıda, ikincisi ise düz yapıdadır. X-ray kırınım desenlerinde yapının elektronik ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Bileşiklerin termal bozunumu 600 °C'nin altında pirolizi ile Co₃O₄'ü etki edebileceğini gösterir.

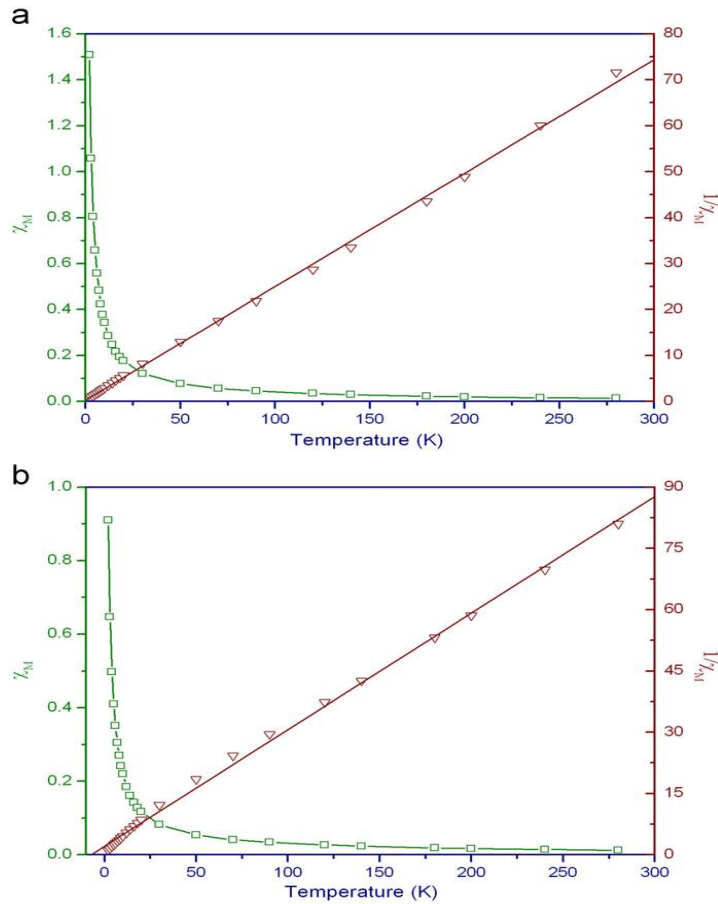
Çizelge 1.1. Kristal ve yapı verileri 1-[Co(fum)(H₂O)₄].H₂O, 2-[Co(fum)(py)₂(H₂O)₂], 3-[Co(fum)(4-CNpy)₂(H₂O)₂] [1]

Details	1	2	3
Empirical formula, FW	C ₄ H ₁₂ CoO ₉ , 263.07	C ₁₄ H ₁₆ CoN ₂ O ₆ , 367.22	C ₁₆ H ₁₄ CoN ₄ O ₆ , 417.24
Temperature (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c	Orthorhombic, Pbca	Monoclinic, P2 ₁ /c
Unit cell dimensions(Å)	a=5.293(1) b=13.209(2) Å c=13.346(2) Å β=95.260(3)°	a=11.9058(7) b=8.9589(6) Å c=15.0190(9) Å α=β=γ=90°	a=8.9107(2) b=11.5087(2) Å c=8.8982(2) Å β=106.593(1)°
Volume (Å ³)	929.2(3)	1601.97(17)	874.52(3)
Z, Calculated density (g/cm ³)	4, 1.881	4, 1.523	2, 1.585
Absorption coefficient(mm ⁻¹)	1.875	1.102 ¹	1.024
Crystal size (mm ³)	0.42 × 0.18 × 0.14	0.37 × 0.18 × 0.16	0.49 × 0.17 × 0.12
T _{max} , T _{min}	0.7792, 0.5064	0.8433, 0.6858	0.8870, 0.6339
θ range for data collection	3.07 to 28.13°	2.71 to 28.27°	2.38 to 28.31°
hkl ranges	h: -6 → 5; k: -16 → 16; l: -16 → 17	h: -15 → 15; k: -11 → 11; l: -19 → 19	h: -11 → 9; k: -15 → 15; l: -11 → 11
Reflections collected/ unique	2582/1029 [R(int)=0.0335]	14899/1927 [R(int)=0.0172]	8090/2055 [R(int)=0.0190]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ² (SHELXL-97)	Full-matrix least-squares on F ² (SHELXL-97)	Full-matrix least-squares on F ² (SHELXL-97)
Data/ restraints/parameters	1029/0/90	1927/0/139	2055/ 0/ 153
R indices ^a [all data]	R1=0.0274, wR2=0.0752	R1=0.0318, wR2=0.0768	R1=0.0239, wR2=0.0600
Goodness-of-fit on F ²	1.075	1.104	1.085
Largest diff. peak and hole(Å ⁻³)	0.469 and -0.415 e. Å	0.387 and -0.398 e.	0.338 and -0.222 e.

Çizelge 1.2. Sulu cobalt fumaretlerinin kristalografik sonuçlarının karşılaştırılması [1]

Details	[Co(fum)(H ₂ O) ₄].H ₂ O 1 [this work]	[Co(fum)(H ₂ O) ₄].H ₂ O [28]	CoC ₄ H ₂ O ₄ .5H ₂ O [16]	Co(fum)(H ₂ O) ₄ [8]	Co(fum)(H ₂ O) ₄ [30]	[Co(fum)(H ₂ O) ₃] _n [28]
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	5.2931(9), 13.209(2), 13.346(2)	5.2561(11), 13.145(2), 13.321(3)	5.283(2), 13.193(2), 13.335(2)	7.509(3), 14.415(4), 7.719(3)	7.5251(2), 14.4513(2), 7.7358(2)	6.8793(17), 7.644(2), 8.026(3)
α , β , γ (°)	90, 95.260(3), 90	90, 95.188(16), 90	90, 95.28(1), 90	90, 99.54(2), 90	90, 99.590(2), 90	101.51(2), 112.02(2), 92.82(3)
<i>V</i> (Å ³), <i>Z</i>	929.2, 4	916.6, 4	925.5, 4	824.0(5), 4	829.49(4), 4	379.8(2), 2
Space group	C2/c	C2/c	C2	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³), <i>M</i>	1.881, 263.07	1.906, 263.07	1.888, 245.05	1.975, 245.05	1.962, 245.05	1.985, 227.03
<i>R</i> 1 (all data)	0.0274	0.0188	0.0220	0.0441	0.0262	0.0661
<i>wR</i> 2 (all data)	0.0749	0.0489	–	0.1129	0.0649	0.0910
(<i>shift</i> / <i>su</i>) _{max}	0.000	0.002	–	0.009	0.000	0.003
(<i>shift</i> / <i>su</i>) _{mean}	0.000	0.000	–	0.001	0.000	0.000

1-Co(fum)(H₂O)₄.H₂O, 2-[Co(fum)(py)₂(H₂O)₂] durumları için; χ_m ve $1/\chi_m$ değerlerinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. χ_m ve $1/\chi_m$ değerlerinin 1 ve 2 durumları için sıcaklığa (T) bağlı gösterimi [1]

1.1.2. CoC₁₂H₁₈N₆O₆, CoC₁₂H₁₈N₈O₈ ve CoC₁₂H₁₈N₆O₄S₃ komplekslerinin

manyetik davranışı

(Chandra vd. 2007), CoC₁₂H₁₈N₆O₆, CoC₁₂H₁₈N₈O₈ ve CoC₁₂H₁₈N₆O₄S₃ komplekslerini yüksek spin oktahedral alanda incelemiş μ_{eff} değerini sırasıyla 4.80, 4.60, 4.50 B.M. olarak ve MW. sırasıyla 433, 461, 465 olarak belirtmişlerdir (Çizelge 1.3-1.4) [2].

Co(II) kompleksinin genel bileşenleri [Co(L)X₂] ve [Co(L₁)X₂] burada (X = NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻, Br⁻, NCS⁻, (1/2)SO₄⁻², L=5,11-diethyl-6,12-dimethyl-3,8-dithione-1,2,4,7,9,10-hexaaza cyclododeca-1,4,6,10-tetraene ve L₁ = 5,11-diethyl-6,12-dimethyl-3,8-dione-1,2,4,7,9,10-hexaaza cyclododeca-1,4,6,10-tetraene ile tetradentate 12-üyeleri ve macrocyclic ligands yapısındaki bileşiklerin, elemental analiz yöntemiyle; manyetik alınganlığı, IR, elektronik ve elektron spin rezonans spektral yapıları ile karakterize edilerek sentezlenmiştir. Çeşitli fizikokimyasal teknikler sülfat kompleksleri için; beş koordinasyonlu tringonal bipirimidal yapı geometrisini ve tiyocyanato kompleksleri durumunu önermişlerdir. Klor, nitrat, brom için 6-koordinasyonlu oktahedral yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Bütün komplekslerin manyetik momenti üç eşleşmemiş elektrondan dolayı yüksek spinli durumdadırlar.

Çizelge 1.3. [Co(L)X₂] komplekslerinin molar iletkenliği ve elemental analiz verileri [2]

Ligand and complexes	Molecular weight	Molar conductance	Colour	μ_{eff} (BM)	Yield (%)	Elemental analysis found (calculated%)			
						Metal	C	H	N
[Co(L)SO ₄], CoC ₁₂ H ₁₈ N ₆ O ₄ S ₃	465	13	Brown	4.5	65	12.69 (12.74)	30.97 (31.04)	3.87 (3.93)	18.06 (18.18)
[Co(L)(NO ₃) ₂], CoC ₁₂ H ₁₈ N ₈ O ₆ S ₂	493	15	Brown	4.7	60	11.97 (12.08)	29.21 (29.20)	3.65 (3.78)	22.72 (22.84)
[Co(L)(CH ₃ COO) ₂], CoC ₁₆ H ₂₄ N ₆ O ₄ S ₂	487	16	Blackish Brown	4.8	62	12.11 (12.24)	39.43 (39.51)	3.70 (3.72)	17.25 (17.30)
[Co(L)Cl ₂], CoC ₁₂ H ₁₈ N ₆ S ₂ Cl ₂	439	15	Magenta	5.1	68	13.44 (13.42)	32.80 (32.92)	4.10 (4.24)	19.13 (19.22)
[Co(L)Br ₂], CoC ₁₂ H ₁₈ N ₆ S ₂ Br ₂	529	12	Purple pink	5.0	62	11.15 (11.28)	27.22 (27.20)	3.40 (3.55)	15.88 (15.96)
[Co(L)(NCS) ₂], CoC ₁₂ H ₁₈ N ₈ S ₄	485	13	Brown	5.1	65	12.16 (12.11)	34.64 (34.68)	3.71 (3.67)	23.09 (23.02)

Çizelge 1.4. $[Co(L_1)X_2]$ komplekslerinin molar iletkenliği ve elemental analiz verileri [2]

Ligand and complexes	Molecular weight	Molar conductance	Colour	μ_{eff} (BM)	Yield %	Elemental analysis found (calculated%)			
						Metal	C	H	N
$[Co(L_1)SO_4]$, $CoC_{12}H_{18}N_6O_6S$	433	16	Greyish brown	4.8	65	13.63 (13.68)	33.26 (33.32)	4.16 (4.12)	19.40 (19.52)
$[Co(L_1)(NO_3)_2]$, $CoC_{12}H_{18}N_8O_8$	461	13	Brown	4.6	62	12.80 (12.78)	31.24 (31.29)	3.90 (3.88)	24.30 (24.38)
$[Co(L_1)(CH_3COO)_2]$, $CoC_{16}H_{24}N_6O_2$	455	12	Blackish Brown	5.1	60	12.97 (12.92)	43.52 (43.59)	5.27 (5.33)	18.46 (18.55)
$[Co(L_1)Cl_2]$, $CoC_{12}H_{18}N_6O_2Cl_2$	407	15	Blackish Brown	5.0	65	14.50 (14.62)	35.38 (35.44)	4.42 (4.38)	20.64 (20.72)
$[Co(L_1)Br_2]$, $CoC_{12}H_{18}N_6O_2Br_2$	497	13	Purple pink	5.1	68	11.87 (11.94)	28.97 (28.92)	3.62 (3.76)	16.90 (16.98)
$[Co(L_1)(NCS)_2]$, $CoC_{12}H_{18}N_8O_2S_2$	453	14	Purple pink	4.9	64	13.02 (13.21)	37.09 (37.18)	3.97 (3.66)	24.72 (24.78)

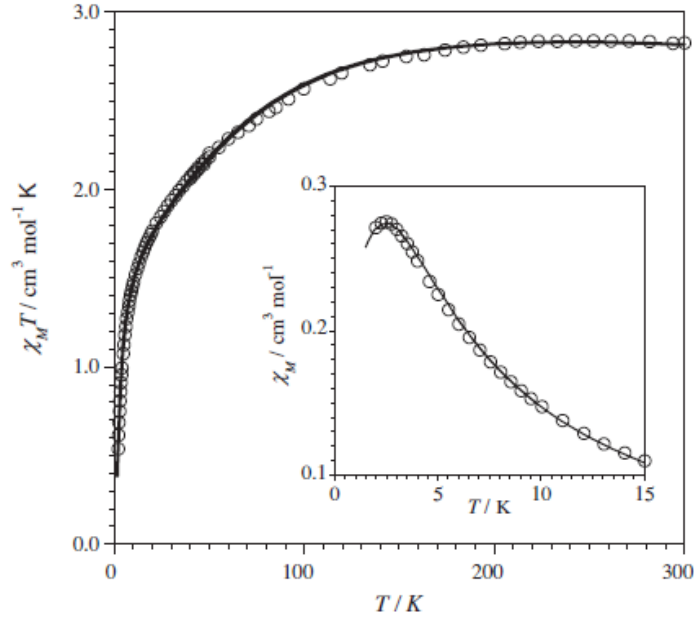
1.1.3. $CoC_{12}H_{14}N_2O_9P_2$ kompleksinin manyetik davranışı

(Hoffman vd.2012), $CoC_{12}H_{14}N_2O_9P_2$ kompleksini yüksek spin oktahedral alanda incelemiş μ_{eff} değerini 4.78 ve MW. 451.12 B.M. olarak belirtmişlerdir [3]. Co(II) ve Ni(II)'nin sulu reaksiyonları veya Magnezyum(II) klor ile, sodyum fosfatın ($Na_4P_2O_7$) düşük pH'ında (2) bir boyutlu yapıda üç izole edilmiş fosfat kompleksi hazırlandı. için kristalografik veriler . İki Hidrojen fosfat anyonu tek ve iki dişli zincir halkası yapılarını oluşturmaktadırlar. 1-3 durumları için; 6.6-6.7 Å⁰ boyutunda zincir biçiminde bir metatıl-metal köprüsü oluşturur. Homonükleer komplekslerinde oluşturulan bağlar, metal- metal arasındaki oluşturulan bağdan daha büyüktür. 1- $\{[Co(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)].H_2O\}_n$, 2- $\{[Ni(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)].H_2O\}_n$, 3- $\{[Mn(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)].H_2O\}_n$. 1-3 polikristal örneklerde farklı sıcaklıkta ölçülen manyetik alınganlık antiferromanyetik çiftlenimler de zayıftır.

Çizelge 1.5. 1- $\{[Co(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)] \cdot H_2O\}_n$, 2- $\{[Ni(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)] \cdot H_2O\}_n$, 3- $\{[Mn(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)] \cdot H_2O\}_n$ için kristalografik veriler [3]

Compound	1	2	3
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₄ CoN ₂ O ₉ P ₂	C ₁₂ H ₁₄ NiN ₂ O ₉ P ₂	C ₁₂ H ₁₄ MnN ₂ O ₉ P ₂
Formula weight	451.12	450.9	447.13
T (K)	99(2)	98(2)	103(2)
Space group	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Crystal system	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	15.209(2)	15.144(2)	15.3574(9)
b (Å)	6.6010(9)	6.5629(9)	6.6946(4)
c (Å)	16.313(2)	16.293(2)	16.3705(9)
β (°)	98.013(2)	97.638(2)	98.695(1)
V (Å ³)	1621.7(4)	1605.0(4)	1664.0(2)
Z	4	4	4
D _{calc} (Mg/m ³)	1.848	1.866	1.785
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.309	1.463	1.038
R(000)	916	920	908
Reflections collected	14 423	14 642	11 997
Reflections independent (R_{int})	3716 (0.0425)	3676 (0.0397)	3815 (0.0218)
Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	2889	3004	3378
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.048	1.035	1.05
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0380$, $wR_2 = 0.0895$	$R_1 = 0.0313$, $wR_2 = 0.0740$	$R_1 = 0.0290$, $wR_2 = 0.0757$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0544$, $wR_2 = 0.0967$	$R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.0790$	$R_1 = 0.0337$, $wR_2 = 0.0790$
$\Delta\rho_{max,min}$ (e Å ⁻³)	0.478 and -0.365	0.537 and -0.332	0.391 and -0.380

$\{[Co(phen)(H_2O)(H_2P_2O_7)] \cdot H_2O\}_n$ bileşiğinin deneysel olarak χ_m maksimum değerinin sıcaklığa (T) bağlı değişimi Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Deneysel olarak χ_m maksimum değerinin 1. durum için sıcaklığa (T) bağlı gösterimi [3]

1.1.4. CoC₁₈H₃₄N₆S₂Cl₂ kompleksinin manyetik davranışı

(Kumar vd.2011), CoC₁₈H₃₄N₆S₂Cl₂, kompleksini yüksek spin oktahedral alanda incelemiş μ_{eff} değerini 4.46 B.M. ve MW; 528.24 olarak belirtmişlerdir (Çizelge 1.6) [4].

Çizelge 1.6. Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin elektronik, EPR spektrali ve manyetik moment verileri [4]

Complex	ν_1 (cm ⁻¹)	ν_2 (cm ⁻¹)	ν_3 (cm ⁻¹)	μ_{eff} (BM)	$g_{ }$	$g_{\perp}$
[Co(L ¹) ₂ Cl ₂]	9680	14,204	20,680	4.46	4.62	2.32
[Co(L ¹) ₂ (NCS) ₂]	9950	14,814	22,883	4.85	4.92	2.23
[Co(L ¹) ₂ SO ₄]	9689	15,015	22,653	4.74	4.15	2.13
[Ni (L ²) ₂ Cl ₂]	11,650	17,350	27,140	2.89	–	–
[Ni(L ²) ₂ (NCS) ₂]	11,600	17,560	27,700	2.92	–	–
[Ni(L ²) ₂ SO ₄]	11,700	17,670	27,650	3.02	–	–

ML₂X₂ yapıda Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin; elemental analizi, molar iletkenliği, manyetik alınganlık ölçümleri ve spektralları (IR, elektronik, kütle EPR), hazırlanarak karakterize edildi. Spektral çalışmalar bütün yapıların oktahedral yapılarda olduklarını gösterdi. Bu kompleks ve ligandlar, antifungal aktiviteleri için vitro ile test edilmiştir. Deney sonuçları, metal şelatlerin numune liganlarından daha önemli olduklarını göstermektedir. Ligand ve metal komplekslerinin analitik verileri fiziksel özellikleri Çizelge 1.7’de belirtilmiştir.

Çizelge 1.7. Ligand ve metal komplekslerinin analitik verileri fiziksel özellikleri [4]

Complexes	Color	m.p. (°C)	Molar conductance (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Yield%	Elemental analysis found (calculated) (%)			
					M	C	H	N
L ¹	Off white	170	–	65	–	54.20 (54.27)	8.61 (8.54)	21.01 (21.10)
C ₉ H ₁₇ N ₃ S								
L ²	Off white	185	–	68	–	56.21 (56.29)	8.79 (8.92)	19.61 (19.71)
C ₁₀ H ₁₉ N ₃ S								
[Co(L ¹) ₂ Cl ₂]	Pink	245	12	70	11.28 (11.17)	40.81 (40.90)	6.51 (5.43)	15.75 (15.90)
CoC ₁₈ H ₃₄ N ₆ S ₂ Cl ₂								
[Co(L ¹) ₂ (NCS) ₂]	Brown	225	15	75	10.35 (10.29)	41.72 (41.80)	5.82 (5.93)	19.62 (19.54)
CoC ₂₀ H ₃₄ N ₈ S ₄								
[Co(L ¹) ₂ SO ₄]	Light pink	248	14	75	10.71 (10.66)	39.12 (39.05)	6.20 (6.14)	15.10 (15.18)
CoC ₁₈ H ₃₄ N ₆ S ₃ O ₄								
[Ni(L ²) ₂ Cl ₂]	Light green	255	12	70	10.35 (10.45)	43.29 (43.24)	6.92 (6.84)	15.21 (15.13)
NiC ₂₀ H ₃₈ N ₆ S ₂ Cl ₂								
[Ni(L ²) ₂ (NCS) ₂]	Brown	270	18	68	9.72 (9.66)	44.12 (44.00)	6.21 (6.30)	18.76 (18.66)
NiC ₂₂ H ₃₈ N ₈ S ₄								
[Ni(L ²) ₂ SO ₄]	Radish brown	265	15	70	10.12 (10.00)	41.21 (41.37)	6.62 (6.55)	14.55 (14.48)
NiC ₂₀ H ₃₈ N ₆ S ₃ O ₄								

1.1.5 CoC₁₈H₃₃N₃O₁₁S komplekslerinin manyetik davranışı

(El-Tabl, vd.2013), CoC₁₈H₃₃N₃O₁₁S, kompleksini yüksek spin oktahedral alanda incelemiş μ_{eff} değerini 4.19 B.M. ve MW. 760 olarak belirtmişlerdir [5]. Ligand ve komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektral bantları ve manyetik moment değerleri Çizelge 1.8’de gösterilmiştir [5].

Çizelge 1.8. Ligand (HL) ve komplekslerinin elektronik absorpsiyon spektral bantları (nm) ve manyetik moment (B.M.) değerleri [5]

No.	λ_{max} (nm)	μ_{eff} (B.M.)
(1)	295 nm (log ϵ = 4.05), 380 nm (log ϵ = 5.03), 400 nm (log ϵ = 4.29)	
(2)	290, 307, 380, 450, 530, 625	1.76
(3)	290, 310, 385, 490, 520, 615	1.53
(4)	280, 300, 380, 475, 530, 615	1.82
(5)	295, 308, 390, 456, 537, 640	1.79
(6)	285, 303, 380, 459, 532, 653	1.76
(7)	292, 310, 390, 445, 586, 645	1.65
(8)	285, 300, 385, 490, 615, 730	3.32
(9)	280, 295, 390, 530, 625	4.19
(10)	275, 300, 390, 465, 575, 630	5.29
(11)	280, 305, 400	Diam.
(12)	290, 310, 395	Diam.
(13)	265, 300, 380	Diam.
(14)	270, 305, 390, 415	2.15
(15)	265, 320, 390, 465, 590, 645	5.33
(16)	280, 305, 380, 460, 560, 635	4.40
(17)	280, 315, 400	Diam.
(18)	280, 305, 410	Diam.
(19)	285, 370, 395	Diam.
(20)	290, 365, 390	Diam.

(3E)-2-(hydroxyimino)-N-P-Tolyl-3-(P-tolylimino) butanamide komplekslerinin Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sr(II), Hg(II), Tl(I), UO₂(II) ve ZrO(II) için elemental analiz yöntemiyle, IR, UV-Vis spektral, manyetik momentleri ve iletkenlikleriyle hazırlanıp karakterize edilmiştir. H, NMR ve kütle spektra(ligand ve Zn(II) kompleksleri), ısısal analizleri (DTA ve TGA) ve ESR ölçümleri yapılmıştır. IR datası, ligandların çift dişli veya nötr olarak davrandığını gösterir. DMF’nin molar iletkenliği komplekslerin elektroliz olmadığını gösterir. Oda sıcaklığında katı Cu(II) komplekslerinin ESR spektralları bir oktahedral durumda kovalent karakteri $d_{x^2-y^2}$ eksen tipini gösterirler. Ligand ve metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri Çizelge 1.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 1.9. Ligand (HL) ve metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri [5]

No.	Ligands/complexes	Color	FW	M.P. (°C)	Yield (%)	Anal./Found (Calc.) (%)				Molar conductance $\Lambda_m(\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
						C	H	N	M	
(1)	[HL] $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	Pale yellow	309	191	75	69.92 (69.99)	6.22 (6.14)	13.34 (13.59)	–	–
(2)	$[\text{LCu}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8\text{Cu}$	Dark green	502.5	>300	80	47.5 (47.76)	5.31 (5.77)	7.91 (8.35)	11.98 (12.63)	12
(3)	$[\text{LCu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{Cu}_2$	Dark green	756	>300	84	38.72 (38.09)	5.33 (5.68)	5.21 (5.55)	16.32 (16.79)	14
(4)	$[(\text{L})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_7\text{Cu}$	Green	733.5	>300	72	58.86 (58.89)	5.21 (5.72)	11.1 (11.45)	8.41 (8.65)	13
(5)	$[(\text{HL})\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_{14}\text{SCu}$	Pale green	636.5	260	69	33.35 (33.93)	5.95 (6.12)	6.91 (6.59)	10.1 (9.97)	14
(6)	$[\text{LCu}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_7\text{ClCu}$	Pale green	496.9	>300	71	42.96 (43.46)	5.16 (5.63)	8.2 (8.45)	12.54 (12.77)	15
(7)	$[\text{LCu}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Cu}$	Dark green	541.5	>300	80	39.8 (39.88)	5.26 (5.54)	9.91 (10.34)	11.21 (11.72)	16
(8)	$[\text{LNi}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Ni}$	Pale green	533.6	196	72	44.49 (44.97)	5.69 (6.18)	7.23 (7.87)	10.45 (10.98)	14
(9)	$[\text{HLCo}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{17}\text{SCo}$	Brown	557.9	>300	68	38.06 (38.71)	5.19 (5.91)	7.22 (7.52)	10.11 (10.55)	12
(10)	$[\text{LMn}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_8\text{Mn}$	Dark brown	493.9	250	65	48.3 (48.59)	6.01 (5.87)	8.12 (8.5)	11.07 (11.11)	13
(11)	$[\text{LZn}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{Zn}$	Pale brown	540.39	>300	65	44.8 (44.41)	5.9 (6.1)	7.81 (7.77)	12.4 (12.1)	18
(12)	$[\text{LUO}_2(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{UO}_2$	Yellow	677	>300	89	35.1 (35.45)	4.0 (4.28)	6.0 (6.2)	35.9 (35.15)	11
(13)	$[\text{HLHg}(\text{OAc})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_7\text{Hg}$	Dark green	645.59	270	55	39.9 (40.89)	4.32 (4.18)	6.4 (6.5)	29.87 (30.07)	14
(14)	$[\text{HLTl}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_8\text{Tl}$	Pale white	644.38	>300	82	37.13 (37.24)	4.51 (4.65)	6.5 (6.51)	31.01 (31.71)	19
(15)	$[\text{LFe}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_7\text{Cl}_2\text{Fe}$	Dark brown	524.6	205	74	40.98 (41.17)	5.32 (5.33)	8.1 (8.0)	10.41 (10.63)	20
(16)	$[\text{LCr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_7\text{Cl}_2\text{Cr}$	Dark green	520.7	165	66	41.22 (41.48)	5.51 (5.37)	8.11 (8.06)	9.81 (9.96)	22
(17)	$[\text{LZrO}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_5\text{Cl}_2\text{Zr}$	Pale yellow	522	>300	73	41.01 (41.37)	4.71 (4.21)	8.0 (8.04)	17.92 (17.47)	21
(18)	$[\text{HLSr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Sr}$	Pale yellow	539.42	>300	76	39.9 (40.04)	5.12 (5.005)	7.65 (7.78)	15.93 (16.24)	21
(19)	$[\text{LCd}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_9\text{Cd}$	White	569.41	>300	70	41.9 (42.14)	5.04 (5.44)	7.03 (7.37)	19.22 (19.66)	17
(20)	$[\text{HLCd}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{SCd}$	White	607.41	>300	66	35.0 (35.56)	5.0 (4.77)	6.23 (6.91)	17.9 (18.5)	16

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Bir Elektronlu Sistemler

Bir elektronlu sistemlerde elektronların tüm fiziksel davranışları ψ dalga fonksiyonlarıyla tanımlanır. Sistemin enerjisi; bir atom orbitali veya uzayda bir elektron dalgası olan ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Sistemin Hamiltonyeni ise,

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

ile hesaplanır. Burada $\hat{H}$ ile tanımlanan Hamiltonyen,

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8m\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - U(x,y,z) \quad (2,2)$$

şeklindedir. Eşitlik 2.2’de verilen $U(x,y,z)$ potansiyel enerjisi, çekirdek ile bir elektron arasındaki elektrostatik etkileşmeden kaynaklanır ve

$$U(x,y,z) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{x^2+y^2+z^2}} \quad (2,3)$$

ile verilir. Bu işlemin bir ψ dalga fonksiyonuna uygulanması;

$$\hat{H} = \left[\frac{-\hbar^2}{8m\pi^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x,y,z) \right] \psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (2,4)$$

şeklinde yazılabilir [12].

Her bir ψ , bir atom orbitaline karşılık geldiğinden, Schrödinger denkleminin çözüm sayısı için bir kısıtlama yoktur. Her bir ψ , belirli bir orbitaldeki belirli bir elektronun dalga özelliklerini tanımlar. Uzayın belirli bir noktasında bir elektronun bulunma olasılığı ψ^2 ile orantılıdır. Dalga fonksiyonlarının kareleri olasılık yoğunluklarıdır ve konuma bağlıdır [13].

2.1.1. Kuantum Sayıları ve Atomik Dalga Fonksiyonları

Atom orbitalleri matematiksel olarak, üç boyutlu Schrödinger denkleminin farklı çözümleridir. Bunlar n, l, m_l ’ dir. Dördüncü kuantum sayısı olan m_s elektronun manyetik momentini açıklamak için gerekir. Bu moment, elektronun küçük bir çubuk mıknatıs gibi davranmasından kaynaklanır. Bu özellik elektron spini olarak tanımlanır, çünkü kendi eksenini etrafında dönen elektrik yüklü bir tanecik, manyetik momente sahiptir. n ; kuantum sayısı, aslında bir atom orbitalinin tüm enerjisini belirlemeden sorumludur. Diğer kuantum sayılarının enerjiye etkisi daha azdır. l kuantum sayısı, orbitalin açısal momentumunu yada orbitalin şeklini belirler ve enerji düzeylerinde

daha küçük bir etkiye sahiptir. m_l ; kuantum sayısı, açısal momentum vektörünün bir manyetik alanda yönelmesini yada orbitalin uzaydaki konumunu belirler. m_s ; kuantum sayısı, bir manyetik alanda elektronun manyetik momentinin, hem alan doğrultusunda (+1/2) hem de tersi yönde (-1/2) yönelmesini belirler. Manyetik alan yokluğunda, tüm m_l değerleri (tüm üç p orbitali ya da beş d orbitali) aynı enerjiye sahiptir. Ayrıca, her iki m_s değeri de eşit enerjilidir. n , l ve m_l kuantum sayıları bir atom orbitalini tanımlar. m_s kuantum sayısı ise sadece orbital içindeki elektronun spinini belirler [14].

2.1.2. Radyal Fonksiyon

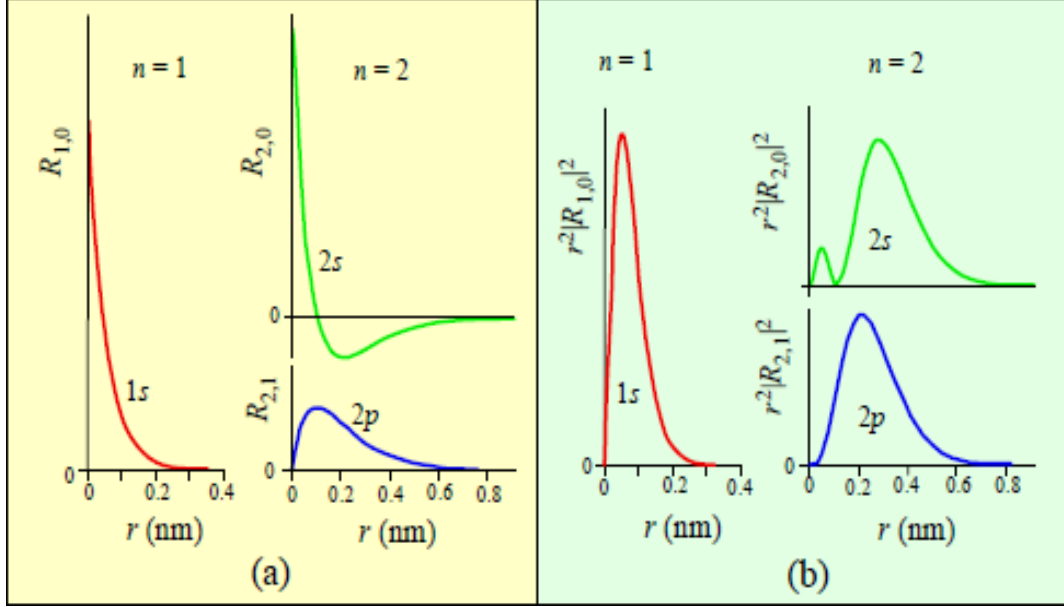
R sadece r 'nin bir fonksiyonudur. Y ise θ ve ϕ 'nın bir fonksiyonu olup; s , p , d ve diğer orbitallerin kendilerine özgü şekillerini belirler. $R(r)$ radyal çarpanı değerleri ise Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bohr yarıçapı, $a_0 = 52.9$ pm, kuantum mekaniğinde evrensel bir birimdir. Bu hidrojenin 1s orbitali için Ψ^2 nin en büyük değerindeki r dir ve aynı zamanda Bohr modeline göre 1s orbitalinin yarıçapıdır.

Çizelge 2.1. Hidrojen atomu dalga fonksiyonları, Radyal çarpanlar $\sigma = Zr/a_0$,

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2\mu e^2} [15]$$

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

Radyal olasılık fonksiyonu $4\pi r^2 R^2$ dir. Bu fonksiyon belirli bir uzaklıkta elektronun bulunma olasılığını verir. $n = 1$, $n = 2$ ve $n = 3$ orbitalleri için radyal dalga fonksiyonları ve radyal olasılık fonksiyonlarının grafiği Şekil 2.1’de verilmektedir [16].

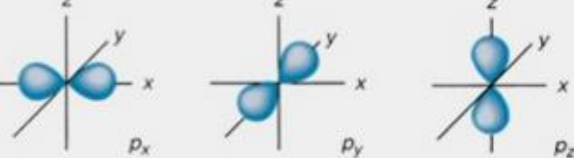
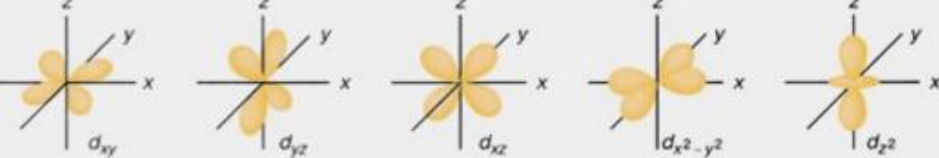


Şekil 2.1. Hidrojen atomundaki farklı kuantum durumları; a) Radyal dalga fonksiyonları b) Radyal olasılık fonksiyonları [17]

Tüm radyal olasılık eğrilerinde, elektron yoğunluğu ya da elektronun bulunma olasılığı çekirdekten uzaklaştıkça hızlı azalmaktadır. Radyal olasılık fonksiyonları, $4\pi r^2$ ve R^2 ’nin bir bileşimidir. r ile hızla artar, R^2 ile daha hızlı azalır. Bu iki çarpanın bileşimi, eğride görülen en yüksek değeri verir [16].

2.1.3. Açısal Fonksiyonlar

R , elektron yoğunluğunun çekirdeğe olan uzaklıkla nasıl değiştiğini belirler. Ancak atomun merkezinden belirli bir uzaklıkta bulunan noktalarda olasılığın nasıl değiştiğini göstermek için θ ve Φ açısal dalga fonksiyonları gereklidir. Diğer bir ifadeyle, açısal dalga fonksiyonları orbitallerin şekillerini ve uzayda yönelimlerini belirler. Bu fonksiyonlar l ve m_l kuantum sayılarına bağlıdır. s , p ve d orbitallerinin şekilleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

s	
p	
d	

Şekil 2.2. Bazı atom orbitalleri ve gösterimleri [17]

2.1.4. Değişkenlerin Ayrılması

Schrödinger denklemini küresel kutupsal koordinatlarda yazmanın yararı, bu haldeyken her biri tek bir koordinat içeren üç bağımsız denkleme ayrılabilmesidir. Yani,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (2,5)$$

yazılabilir. $R(r)$ fonksiyonu, elektronun ψ dalga fonksiyonunun çekirdekte başlayıp bir yarıçap vektörü boyunca, θ, ϕ sabit iken nasıl değiştiğini betimler. $\Theta(\theta)$ fonksiyonu, ψ 'nin, merkezi çekirdekte olan bir kürenin boylam dairesi boyunca r, ϕ sabitken, kutup açısı θ , ile nasıl değiştiğini betimler. $\Phi(\phi)$, fonksiyonu ψ 'nin, merkezi çekirdekte olan bir kürenin enlem dairesi boyunca, r ve θ , sabitken, azimut açısı ϕ ile nasıl değiştiğini betimler. Burada sadece, R için olan denklem $U(r)$ potansiyel enerjisine bağlıdır. Bu l üzerinde şu şekilde bir koşul olarak ifade edilebilir. $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$ olur. R, Θ ve Φ 'nin n, l, m kuantum sayılarına olan bağımlılığını ortaya çıkarmak için, hidrojen atomunun elektron dalga fonksiyonlarını,

$$\psi = R_{nl}\Theta_{lm}\Phi_{m_l} \quad (2,6)$$

şeklinde yazabiliriz. R, Θ ve Φ 'nin fonksiyonları, ψ ile birlikte, $n = 1, 2$ ve 3 için Çizelge 2.1'de verilmiştir.

2.1.5. Radyal Denklemin Çözümü

$$R_{nl}(r) = - \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{l+3/2} r^l e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right) \quad (2,7)$$

şeklinde olur. Burada $L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ Asosiy Laguerre fonksiyonlarıdır[18]. Açığa bağlı kısmın çözümü;

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{[m+|m|]/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \right]^{1/2} P_{lm}(\cos \theta) \quad (2,8)$$

şeklinde olur. Açığa bağlı kısım E ve U(r) den bağımsızdır. Küresel harmonikler açısal momentumun öz fonksiyonlarıdır. Yani $Y_l^m(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi)$ dır. $L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \phi)$ dir. Açısal momentum denildiğinde L^2 anlaşılır. Küresel harmonikler:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = -1^m \sqrt{\left[\frac{2l+1}{2} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \right]} P_{lm}(\cos \theta) \quad (2,9)$$

ile verilir. Birkaç küresel harmonik, Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Küresel harmoniklerin gösterimleri [19]

l	m	$Y_m^l(\theta, \phi)$
0	0	$Y_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}$
1	0	$Y_1^0 = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta$
1	± 1	$Y_{\pm 1}^1 = \pm \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_2^0 = \left(\frac{5}{16\pi} \right)^{1/2} (3\cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$Y_{\pm 1}^2 = \left(\frac{15}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$
2	± 2	$Y_{\pm 2}^2 = \left(\frac{15}{32\pi} \right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$

2.1.6. Elektronun Olasılık Yoğunluğu

Bohr modeline göre hidrojen atomu şu şekilde ifade edilir;

1. r, θ ve ϕ için belli değerler verilemez, sadece elektronun çeşitli yerlerde bulunmak için bağıl olasılıklar verilebilir. Bu belirsizlik elektronun dalgalı doğasının bir sonucudur.

2. Elektronun olasılık yoğunluğu $|\psi|^2$, zamandan bağımsız olup konuma göre değişir. Hidrojen atomunda elektron dalga fonksiyonu $\psi = R\Theta\Phi$ 'ye karşılık gelen $|\psi|^2$ olasılık yoğunluğu;

$$|\psi|^2 = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 \quad (2,10)$$

şeklindedir. Her zaman olduğu gibi, karmaşık bir fonksiyonun karesinin yerine, fonksiyon ile karmaşık eşleniğinin çarpımı konmalıdır. Azimutal dalga fonksiyonunu şu şekilde verir;

$$\Phi(\phi) = Ae^{im_1\phi} \quad (2,11)$$

O halde azimutal yoğunluk $|\Phi|^2$ şöyle bulunur;

$$|\Phi|^2 = \Phi^* \Phi = A^2 e^{-im_1\phi} e^{im_1\phi} = A^2 \quad (2,12)$$

şeklinde yazılabilir [20]. Elektronun belli bir ϕ azimut açısından bulunma olasılığı, ϕ 'ye hiç bağlı olmayan bir sabittir. Elektronun olasılık yoğunluğu, içinde bulunduğu kuantum durumu ne olursa olsun, z-ekseni etrafında simetrik olup elektronun belli bir ϕ açısında bulunma şansı, bir başkasındakiyle aynıdır.

Dalga fonksiyonunun R radyal kısmı, Φ 'nin tersine, sadece r ile değişmekle kalmaz, bu değişmeyi kuantum sayıları n ve l 'nin her kombinezonu için farklı bir biçimde yapar. Şekil 2.1a, hidrojen atomunun 1s, 2s, 2p, durumları için R 'nin r 'ye göre grafiklerini içermektedir. Açıkça görülüyor ki, $l = 0$ olduğundan $L = 0$ 'a karşılık gelen bütün s durumları için R , en büyük değerini $r = 0$ 'da alır [21].

2.1.7. Küresel Harmonikler

Atom ve moleküller için Schrödinger denklemi yazılıp değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanırsa, uzaysal koordinatlar cinsinden dalga fonksiyonu $\psi(r, \theta, \phi)$ şeklinde ifade edilir. Tüm atom ve moleküller için açısız kısım küresel harmoniklerdir. Üç boyuttaki elektron için Schrödinger denklemi şöyledir:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (2,13)$$

olup ve küresel kutupsal koordinatlarda Schrödinger denklemi;

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (2,14)$$

Hidrojen atomu dalga fonksiyonunu;

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (2,15)$$

ifade edilir. ψ yerine $R \Theta \Phi$ yerleştirilir ve bütün denklem $R \Theta \Phi$ ile bölünürse:

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2mr^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \quad (2,16)$$

olur. Denklem (2,16)'nin sağ tarafına m_l^2 'yi yazar, bütün denklemi $\sin^2 \theta$ ile bölünüp, yeniden düzenlenirse;

$$- \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = m_l^2 \quad (2,17)$$

Φ için denklem;

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m_l^2 \Phi(\phi) = 0 \quad (2,18)$$

denklemine ulaşılır ve bu eşitliğin çözümü,

$$\Phi(\phi) = A e^{im_l \phi} \quad (2,19)$$

şeklindedir. Θ için denklem;

$$\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (2,20)$$

olur ve,

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta) \quad (2,21)$$

şeklinde yazılır. R için denklem;

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[\frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (2,22)$$

olur. Küresel harmonikler $\Phi(\phi)$ ve $\Theta(\theta)$ 'nin birleştirilmesiyle tanımlanır [15].

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2,23)$$

Küresel harmonikler;

$$Y_l^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sin\theta e^{-il\phi} \quad (2,24)$$

$$Y_l^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta) \quad (2,25)$$

$$Y_l^{-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_l^*(\theta, \phi) \quad (2,26)$$

kurallarını sağlar [22]. $P_l(x)$ fonksiyonu, Legendere polinomudur. Küresel harmoniklerin integral şekillerinden olan üç küresel harmoniğin çarpımı;

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1}^{m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2}^{m_2}(\theta, \phi) Y_{l_3}^{m_3}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi \quad (2,27)$$

$$= \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & 3 \end{pmatrix} \quad (2,28)$$

ile verilir. $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & 3 \end{pmatrix}$ ifadesi, Wigner 3j-sembolüdür ve Clebsch-Gordan katsayılarıyla ilişkilidir. Eşitlik 2,28'de küresel harmonikler için özel durumlar şu şekilde verilebilir,

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_L^M(\theta, \phi) Y_1^0(\theta, \phi) Y_{L+1}^{M*}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sqrt{\frac{(L+M+1)(L-M+1)}{(2L+1)(2L+3)}} \quad (2,29)$$

şeklinde ifade edilir [23].

2.2. Çok Elektronlu Sistemler

Elektronların birbirini itmesinden dolayı, birden fazla elektron içeren atomların Schrödinger denklemleri oldukça karmaşıktır. Hidrojenden sonra gelen en basit atom olan helyum için bile Schrödinger denkleminin tam çözümü oldukça zordur. Daha büyük atomlarda çok daha karmaşık eşitliklerin yazılması gerekir.

Çok elektronlu atomlarda çekirdek ile elektron arasındaki çekim kuvveti, çekirdek yükünün artması ile artar. Bunun sonucu olarak, atom numarası arttıkça orbital enerjileri azalır. Aynı zamanda çok elektronlu atomlarda orbital enerjileri orbitalin türüne bağlıdır [24].

Atoma herhangi bir dış alan uygulanmadığı durumda Z atom numaralı bir atomun Hamiltonyen operatörü,

$$\hat{H}(r) = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{Ze^2}{r_{ij}} + V_{diğer} \quad (2,30)$$

ile verilir. Burada ilk terim elektronların toplam kinetik enerji operatörünü, ikinci terim elektronlar ile çekirdekler arasındaki toplam Coulomb çekim potansiyel enerjisini, üçüncü terim elektronlar arasındaki toplam Coulomb itme potansiyel enerjisini, dördüncü terim ise bunların dışındaki diğer tüm etkileşme potansiyel enerjilerini belirtmektedir [13].

2.2.1. Katyapı İlkesi

Katyapı (Aufbau) ilkesi; kuantum sayılarının değerleri üzerindeki sınırlamalardan ortaya çıkan bir ilkedir. Bu ilkeye göre, elektronlar atomlara kuantum sayıları artırılarak yerleştirilir. Bunun için ilk önce, n , l 'nin en düşük değerleri (sırasıyla 1 ve 0) ile başlanır ve m_s 'nin bir değeri kullanılır (ilk önce -1/2 yi kullanacağız). m_l , l , m_s ve n sırasına göre kuantum sayıları artırılırken, geride kalan uygun sıralama aşağıdaki kurallara göre belirlenir:

1. Elektronlar, orbitallere atoma en düşük toplam enerji verecek şekilde yerleştirilirler. Buna göre, n ve l 'nin en düşük değerleri önce doldurulmalıdır. Her bir sette yer alan orbitaller (p , d , v.s) aynı enerjiye sahip olduklarından m_l ve m_s 'nin değerleri için sınırlama belirsizdir.

2. Pauli dışarlama ilkesine göre, bir atomdaki her bir elektron, için tek bir kuantum seti mümkündür. Yani bir atomda dört kuantum sayısı aynı olan iki elektron bulunmaz. En azından bir kuantum sayısı diğerlerinden farklıdır [25].

a) Hund kuralları; bir atomda enerji seviyelerinin s , l , j kuantum sayılarına bağlı olarak nasıl sıralandığını spektroskopik bir bakış ile açıklar. Bu açıklamada özellikle de nötr bir atomun en düşük enerji seviyesinin (taban durumunun) spektral gösterimiyle belirlenir. Hund kuralları ile atomların taban durumunun spektral gösterimli, elektron sıralanması ile birlikte değerlendirildiğinde, periyodik cetveldeki tüm bilgileri içerdiği ve hatta, özellikle taban durumu enerji durumunun spektral yapısını (tekli, ikili, üçlü, vb.) daha ayrıntılı verdiği görülür. Bir spektral terimin sembolü belirlendiğinde, alt bileşenlerin enerji bakımından sıralanışı Hund kuralları ile belirlenir.

1. Terimler içinde çokluğu $(2S+1)$ maksimum olan en düşük enerjiye sahiptir. Bu kuralın temeli spin ilgisine dayanmaktadır. Yani spinleri aynı yönde bulunana elektron yörüngeler çekirdeğe daha çok yaklaşarak potansiyel enerjilerini küçültmektedir. Böylece spinler birbirine yaklaştığında doğan elektron-elektron itme enerjisinin büyümesine izin verilmemektedir [26].

Terimler, spin kuantum sayısı s' 'nin değerlerine göre sıralanırlar. s' 'i büyük olan terim daha karardır. Karardlık s ile aynı yönde değişir. Buna göre, taban enerji seviyesinin katlılığı yani $(2S+1)$ değeri, en büyüktür. Bunun anlamı $s = \sum_i S_i$ ile belirlenir.

2. Verilen bir çokluk için L değeri en büyük terim olan terimin enerjisi en düşüktür. Bu kural elektronların birbiriyle karşılaşmasına dayanmaktadır. Aynı yönde dolanan elektronlar zıt yönde dolanan elektronlardan daha az karşılaşırlar. Elektronların birbiriyle karşılaşması potansiyel enerjiyi arttırdığından aynı yönde dönmeleri daha düşük enerjiye ve daha büyük açısal momemtumuna karşılık gelir [28].

Verilen bir s değeri için, çeşitli l değerleri söz konusu olduğunda l 'si en büyük olan seviye en karardır. Bunun anlamı spektral terimin sembolü $l = \sum_i (m_l)_i$ ile belirlenecek demektir [27].

3. Yarıdan az dolu tabakaları olan atomlar için j değeri en küçük olan düzey en düşük enerji düzeyidir. Yarıdan çok dolu olanlar için ise, j değeri en büyük olan düzey en düşük enerjidedir. Verilen bir s ve l çifti için, elektron alt kabuğu yarıdan az dolu ise, j 'si en küçük olan seviye en kararlđ (en altta) olup, alt kabuk yarıdan fazla dolu ise j 'si en büyük olan seviye en karardır. Yarı dolu altkabuklar ise yarıdan fazla dolular gibi işlem görür.

Bu kuralın temeli ise spin-yörünge etkileşmesidir. $\lambda(r)$ pozitif bir niceliktir, oysa $l.s$ skaler çarpımı l ile s zıt yönde oldukları zaman negatiftir ve daha düşük enerjiye karşılık gelmektedir. l ile s aynı yönde olması ise j nin küçük olması demektir.

$$E_{sl} = \langle nls, jm_j | \lambda(r) l \cdot s | nls, jm_j \rangle \quad (2,31)$$

$$E_{sl} = \frac{1}{2} hc \lambda_{nl} \{ j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \} \quad (2,32)$$

şeklini alır. Hund'un çokluk kuralına göre elektronlar orbitallere en fazla toplam spin (ya da en fazla paralel spin) verecek şekilde yerleştirilmelidirler. Elektrostatik itme nedeniyle (aynı orbitaldeki elektronlar ayrı orbitallerdeki elektronlara kıyasla birbirini daha çok iter). Aynı orbitaldeki iki elektron, farklı orbitallerdeki iki elektronda daha fazla enerjiye sahiptir. Bu nedenle bu kural, en düşük enerji kuralının (kural 1) bir gereğidir [26].

Çokluk, bir manyetik alanda net manyetik momentin yönelmesine bağlı olan olası enerji düzeylerinin sayısıdır ve eşleşmemiş elektron sayısı artı bire eşittir. Bu, genellikle $n + 1$ şeklinde ifade edilir, burada n eşleşmemiş elektron sayısıdır. Bu nedenle Çizelge 2. 3'de p orbitallerin 1 den 6 ya kadar nasıl yerleştirileceği verilmiştir.

Çizelge 2. 3. Bazı eşleşmemiş elektron dizilişleri ve çokluk gösterimi [14]

Elektron Numarası	Düzenleme	Eşleşmemiş elektron	Çokluk
1	$\uparrow _ _ _$	1	2
2	$\uparrow \uparrow _ _$	2	3
3	$\uparrow \uparrow \uparrow$	3	4
4	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	2	3
5	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	1	2
6	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	0	1

Elektronların bundan farklı bir düzenlenmesi daha az sayıda eşleşmemiş elektron içerir. Bu Hund'un kurallarından sadece birisidir. Bizim çalışmamızda,

$^{59}_{27}\text{Co}$: $[\text{Ar}]4s^2 3d^7$ için $3d^7$ son kabuktur ve tam dolu değildir. Bu kabuk için $n=3$ 'dür. Spektral gösterim; $^{2s+1}L_J \rightarrow ^4F_{9/2}$ olarak ifade edilir.

b) Perdeleme; Birden fazla elektron içeren atomlarda, orbitallerin enerji seviyelerini nicel olarak öngörmek oldukça güçtür. Ancak perdeleme kavramı yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Her elektron, çekirdekten daha uzak elektronlara karşı bir kalkan gibi davranır ve onları perdeler. Böylece, çekirdek ve dış elektronlar arasındaki çekim gücü azalır. Perdeleme ve elektronlar arasındaki diğer hafif etkileşmeler sonucu, orbitallerin yalın sırası (artan n ile enerjinin artış sırası), sadece küçük atom numaralı atomlar ve herhangi bir atomun en içteki elektronları için geçerlidir. Dış orbitaller için, aynı n fakat farklı l değerlerine sahip düzeyler arasındaki

artan enerji farkı, $n=3$ ve $n=4$ enerji düzeylerini örtüşmeye zorlar ve önce 4s, sonra 3d dolar. Benzer şekilde 5s, 4d'den 6s, 5d'den 4f, 5d'den ve 5f, 6f'den önce dolar. n , kuantum sayısı enerjinin tayinin de en önemli kuantum sayısı olmasına karşın, birden fazla elektron içeren atomlarda enerjinin hesaplanmasında l de dikkate alınmalıdır. Atom numarası arttıkça, elektronlar çekirdeğe doğru çekilir ve orbital enerjileri daha negatif olur. Enerjiler artan Z ile azalmasına rağmen, enerjideki değişimler, dıştaki elektronların içteki elektronlar tarafından perdelenmesi yüzünden, düzensizdir. Elektronlar için elde edilen orbital doluş sırası Çizelge 2.3'de verilmiştir. Slater, perdeleme etkisini kabaca hesaplamak için birkaç basit kural önermiştir. Etkin çekirdek yükünü Z^* , çekirdeğin bir elektrona uyguladığı çekimin nicel bir ölçüsü olarak tanımlamıştır. Etkin çekirdek yükü, $Z^* = Z - S$ 'den hesaplanabilir. Burada Z çekirdek yükü ve S perdeleme sabitidir [16].

Etkin çekirdek yükü bilindiği takdirde, yaklaşık atomik orbitaller yazılabilir ve diğer özellikler tahmin edilebilir. Perdeleme sabiti ve dolayısı ile etkin çekirdek yükünün bulunuşu ile ilgili yaklaşık deneysel kurallar, ilk defa J.C. Slater tarafından verilmiştir (1930). Slater kurallarına göre:

1. Orbitaller aşağıdaki gibi gruplandırılır:

$$A=(1s),(2s,2p),(3s,3p),(3d),(4s,4p),(4d),(4f),\dots$$

2. Her bir (s, p) grubunda bulunan elektronlar için perdeleme sabiti (P), aşağıdaki etkinliklerin toplamı kadardır.

a) Dikkate alınan elektrondan sonra gelen gruplarda bulunan elektronların perdelemeye etkisi yoktur, yani katkıları sıfırdır,

b) Dikkate alınan elektronla aynı (s, p) grubunda bulunan diğer elektronların (komşu elektronlar) her biri, perdelemeye 0,35 katkı yapar. 1s elektronu için, komşu 1s elektronunun perdelemeye katkısı 0,30 olarak alınır.

c) Dikkate alınan elektronun baş kuantum sayısından (n) bir eksik baş kuantum sayılı ($n - 1$) orbitallerde bulunan elektronların her biri perdelemeye 0,85 katkı yapar.

d) Diğer iç elektronların perdelemeye katkısı 1'dir.

3. (d) veya (f) gruplarında bulunan her bir elektron için toplam perdeleme sabiti bulunurken 2a ve 2b kuralları aynen uygulanır. Fakat, tüm iç elektronların perdelemeye katkısı 1 olarak alınır.

c) Madelung Kuralı ve Enerji Düzeyleri Sırası; Hidrojen atomunda orbital enerjileri sadece baş kuantum sayısına bağlı olduğundan, orbitalin enerji sırası,

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p < 3d < 4s = 4p = 4d < 4f < 5s = 5p = 5d = 5f < 5g < \dots$$

şeklindedir. Çok elektronlu sistemlerde ise, elektronlar arası etkileşimler, sızma ve perdeleme etkisi nedeniyle, aynı baş kuantum sayılı orbitallerin eşenerjili hali bozulur. Bu gibi sistemler için $(n + l)$ kuralı (Madelung Kuralı) ile, orbital enerjileri ve dolayısı ile elektron doluş sırası bulunabilir. Bu kurala göre $(n + l)$ değeri arttıkça orbital enerji de artar, aynı $(n + l)$ değerine sahip olan orbitallerden, n değeri daha büyük olan daha yüksek enerjilidir. Bu kurala göre, $(n + l)$ kuralı uygulanarak, çok elektronlu sistemlerde orbital enerji artış sırası (orbital doluş sırası) aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

şeklinde yazılır. Aufbau prensibi, Pauli prensibi, Hund kuralı ve Madelung kuralının yanında, küresel simetrik yapının daha kararlı oluşu da elektron doluş sırasını etkileyebilir. Gerçekten de yarı dolu ve tam dolu eşenerjili orbitaller (s, p, d) küresel simetriktir, çekirdeğe daha yakın ve daha düşük enerjilidirler [25].

Dalga denkleminin izinli çözümleri, orbitallerin gruplar halinde olduğunu göstermiştir. Birinci grup orbitalde, ψ dalga fonksiyonu ve ψ^2 elektron bulunma olasılığı, sadece çekirdekten uzaklığa (r) bağlıdır ve bütün yönlerde aynıdır.

$$\psi = f(r) \quad (2,33)$$

Bunun anlamı orbitalin küresel olmasıdır ve $l = 0$ 'dır. Orbital s orbitalidir. $L = 0$ ise, manyetik kuantum sayısı da $m_l = 0$ 'dır ve n 'in her değeri için sadece bir tane s orbitali vardır [25]. Radyal dağılım fonksiyonu,

$$P(r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\psi_{nlm_l}|^2 d\tau = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}^2 |Y_{nlm_l}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \quad (2,34)$$

olup, $P(r)$ radyal olasılık fonksiyonları ise;

$$P(r) = 4\pi r^2 \psi^2 = 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 r^2 e^{-2Zr/a_0} \quad (2,35)$$

$$\psi_{P_0} = R_{2,1}(r) Y_{1,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r \cos\theta e^{-Zr/2a_0} = r \cos\theta f(r) \quad (2,36)$$

$$\begin{aligned}\psi_{P_{\pm 1}} &= R_{2,1}(r)Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \pm \frac{1}{8(\pi)^{1/2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^2 r e^{-Zr/2a_0} \sin\theta e^{\pm i\theta} = \\ &= \pm \frac{1}{2^{1/2}} r \sin\theta e^{\pm i\theta} f(r)\end{aligned}\quad (2,37)$$

dir [28]. Dalga denkleminin ikinci grup çözümünde, ψ hem çekirdekten uzaklığa, hem de uzayda x , y , z yönlerinden sadece birine bağlıdır. Bu tür orbitaller $l = 1$ olduğunda ortaya çıkar. Bu durumda manyetik kuantum sayısının, $m_l = -1, 0, +1$ olmak üzere üç mümkün değeri vardır. Bu yüzden eşenerjili, şekil ve büyüklük bakımından özdeş fakat sadece uzayda yön açısından farklı olan üç orbital ortaya çıkar [25]. Dalga denkleminin bu üç çözümü,

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(P_- - P_+) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-Y_1^1 + Y_1^{-1}) = r \sin\theta \cos\phi f(r) = x f(r) \quad (2,38)$$

$$P_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(P_- - P_+) = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = r \sin\theta \sin\phi f(r) = y f(r) \quad (2,39)$$

$$P_z = P_0 = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1}) = z f(r) \quad (2,40)$$

şeklinde yazılabilir [29]. Enerjice özdeş olan orbitallere dejenere (eşenerjili) orbitaller denir. n 'nin, 2,3,4,.. gibi her değeri için eşenerjili üç p orbitali vardır.

Dalga denkleminin üçüncü grup çözümünde ψ çekirdekten uzaklığa (r) ve uzayda iki yöne bağlıdır. Buna göre,

$$\psi = f(r).f(x).f(y) \quad (2,41)$$

dir. Bu grup orbitaller d orbitalleridir ve $l = 2$ 'dir. $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ 'ye karşılık gelen eşenerjili beş çözümü;

$$d_{z^2} = d_0 = Y_2^0 = (3z^2 - r^2)f(r) \quad (2,42)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+2} + d_{-2}) = Y_2^0 = (x^2 - y^2)f(r) \quad (2,43)$$

$$d_{xy} = -\frac{i}{\sqrt{2}}(d_{+2} - d_{-2}) = -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) = xyf(r) \quad (2,44)$$

$$d_{yz} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(d_{+1} + d_{-1}) = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^1 + Y_2^{-1}) = yzf(r) \quad (2,45)$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}}(d_{+1} - d_{-1}) = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^1 - Y_2^{-1}) = zxf(r) \quad (2,46)$$

şeklinde yazılabilir [30]. Böylece, $n=3, 4, 5, \dots$, değerlerinin her birine karşılık gelen eşenerjili beş tane d orbitali söz konusu olur, Çizelge 2.4 [25].

Çizelge 2.4. Atomik orbitalleri ve kuantum sayıları [16]

Baş kuantum sayısı, n	Yan kuantum sayısı l ,	Manyetik kuantum sayısı, m_l	Sembolü
1	0	0	1s
2	0	0	2s
2	1	-1,0,+1	2p _y ,2p _z ,2p _x
3	0	0	3s
3	1	-1,0,+1	3p _y ,3p _z ,3p _x
3	2	-2,-1,0,+1,+2	3d _{xy} ,3d _{yz} ,3d _z ² ,3d _{xz} ,3d _x ² -y ²

2.3. dⁿ Konfigürasyonların Terim Sembolleri Belirlenmesi

Terim sembolü, belirli bir elektronik halde bulunan atomun enerji, açısal momentum ve spin çokluğunun kısa bir tanımıdır. Yani elektronların orbitallere yerleşme olasılıklarıyla ilişkili olan atomik enerji düzeylerini tanımlar. Elektronların orbitallere dağılımını veren olası düzenlemelerin her birine mikrohal denir.

Bir elektron için m_l kuantum sayısının l nin manyetik alan yönündeki bileşenini tanımlaması gibi, M_L kuantum sayısı da atom için L 'nin manyetik alan yönündeki bileşeninin tanımlar. Benzer şekilde m_s elektron spininin verilen yöndeki bileşenini M_S ise atomda S nin verilen yöndeki bileşenini tanımlar. M_L ve M_S de sırasıyla L, S ve J atomik kuantum sayıları beraberce, bir atom ve iyonun enerji ve simetrisini tanımlar, ayrıca farklı enerjili haller arasındaki olası geçişleri belirler [30].

Çok elektronlu atomlarda M_L ve M_S kuantum sayıları mikrohalleri tanımlarken L ve S kuantum sayıları mikrohallerin toplamını tanımlar. L ve S ; M_L ve M_S 'nin olası en büyük değeridir. Bu mikrohaller M_L ve M_S değerlerine göre düzenlendiğinde Çizelge 2.5.'deki gibi bir mikrohal çizelgesi elde edilir.

Çizelge 2.5. d^n konfigürasyonları için taban terimleri [31]

Konfigürasyon	Maksimum M_L ve M_S						M_L	M_S	Terim
	$m_l =$	+2	+1	0	-1	-2			
d^1		↑					2	1/2	^2D
d^2		↑	↑				3	1	^3F
d^3		↑	↑	↑			3	3/2	^4F
d^4		↑	↑	↑	↑		2	2	^5D
d^5		↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	^6S
d^6		↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	^5D
d^7		↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	^4F
d^8		↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	^3F
d^9		↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	^2D

Atom hallerini tanımlayan L değerleri atom orbitallerinin s, p, d, f gibi gösterilmesine benzer şekilde S, P, D, F simgeleri ile gösterilir. Terim sembolünün sol üst kısmına yazılan $2S+1$ ifadesine, çokluk (multiplicity) denir. Spin çokluğu 1, 2, 3, 4 olan haller, sırasıyla tekli (singlet), ikili (dublet), üçlü (triplet), dördü (kuartet) haller olarak isimlendirilir.

^{2S+1}L ile tanımlanmış atom hallerine çoğunlukla serbest iyon terimleri (bazen Russell-Saunders terimleri) adı verilir. Çünkü bunlar tek başına atomu tanımlar .

Çokluk (multiplicity), bir haldeki eşenerjili düzeylerin sayısını gösterir. $L > S$ olması halinde $2S+1$ sayısı, eşenerjili düzeylerin sayısını belirtir. $L < S$ olması halinde ise, eşenerjili düzeylerin sayısı $2L+1$ ile belirlenir. J ise toplam kuantum sayısıdır. Çizelge 2.6’da bazı elektron konfigürasyonlarının sembolleri verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı elektron dizilişleri için terim sembolleri gösterimi [32]

Elektronik Konfigürasyon	Terim
s^1	^2S
s^2	^1S
p^1	^2P
p^2	$^1S, ^1D, ^3P$
p^3	$^2P, ^2D, ^4S$
p^4	$^1S, ^1D, ^3P$
p^5	^2P
p^6	^1S
d^1, d^9	^2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1F, ^1D, ^1S$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$

Bir atom veya iyonda terim sembollerini belirleyen elektronların n ve l kuantum sayıları aynı ise, Pauli ilkesinin getirdiği kısıtlamaların dikkate alınması zorunludur.

Bir elektron konfigürasyonu için terim sembollerini bulmada ilk adım m_l , m_s , M_L , M_S , değerlerini içeren bir çizelge hazırlamaktır. İkinci adım, belirli bir (M_L , M_S) ikilisi için mikro durum sayılarını gösteren bir dağılım çizelgesini düzenlemeyi içerir. Son adım da, en büyük M_L değerlerine karşılık gelen M_S değerleri belirlenir ve bu değerler, sırasıyla, L ve S olarak alınır. d^1 ve d^2 konfigürasyonlarının terim sembollerini ise; d^1 için m_l değerleri -2, -1, 0, +1, +2 dir. Her bir m_l değeri bir orbitali temsil eder. Bir elektron bu orbitallerin herhangi birinde olabilir. Bu nedenle, beş farklı elektron düzenlemesi söz konusudur. Her bir düzenleme için; M_L ve M_S değerleri, sırasıyla $M_L = \sum m_l$ ve $M_S = \sum m_s$ bağıntılarında hesaplanır. d^1 konfigürasyonları için m_l , m_s , M_L , M_S değerleri Çizelge 2.7’de verilmiştir [33].

Çizelge 2.7. d^1 için m_l , M_L ve M_S değerleri gösterimi [30]

m_l					M_L	M_S	
-2	-1	0	+1	+2			
x					-2	-1/2	+1/2
	x				-1	-1/2	+1/2
		x			0	-1/2	+1/2
			x		+1	-1/2	+1/2
				x	+2	-1/2	+1/2

Bu çizelgeden aşağıdaki mikro dağılım çizelgesi elde edilir:

M_L	+2	1	1
	+1	1	1
	0	1	1
	-1	1	1
	-2	1	1
		-1/2	+1/2
		M_S	

En büyük M_L değeri +2 dir. Bu değere, $M_S = -1/2$ ve $1/2$ değerleri karşılık gelmektedir. Burada en büyük M_S değeri olan $1/2$ ele alınır. $M_L = +2$ ve $M_S = 1/2$ 'den $L=2$ ve $S = 1/2$ bulunur. Bunlara karşılık gelen terim sembolü ^2D dir. $M_S = +2$ için $M_S = -1/2, 1/2$ olduğundan, iki sütundan birer mikro durum çıkarılır. Bu mikro durumları; ^2D terimi içermektedir. Mikro durumların çıkarılmasıyla, dağılım çizelgesinde mikro durum kalmadığından, d^1 konfigürasyonu için tek terim ^2D dir.

d^2 konfigürasyonu için, d^1 de olduğu gibi, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ dir. İki elektron bir orbital'e eşleşerek ya da iki orbitale tek tek girebilir. Bu durumda, Çizelge 1-2'de görüldüğü gibi, 15 elektronik düzenleme söz konusudur. Çizelgedeki verilerden, mikro durum dağılım çizelgesi;

M_L	+4		1	
	+3	1	2	1
	+2	1	3	1
	+1	2	4	2
	0	2	5	2
	-1	2	4	2
	-2	1	3	1
	-3	1	2	1
	-4		1	
		-1	0	+1
				M_S

Çizelge 2.8. d^2 konfigürasyonu için m_l , M_L ve M_S değerleri [30]

					M_L	M_{S_s}
-2	-1	0	+1	+2		
xx					-4	0
	xx				-2	0
		xx			0	0
			xx		+2	0
				xx	+4	0
x	x				-3	1, 0, 0, -1
x		x			-2	1, 0, 0, -1
x			x		-1	1, 0, 0, -1
x				x	0	1, 0, 0, -1
	x	x			-1	1, 0, 0, -1
	x		x		0	1, 0, 0, -1
	x			x	+1	1, 0, 0, -1
		x	x		+1	1, 0, 0, -1
		x		x	+2	1, 0, 0, -1
			x	x	+3	1, 0, 0, -1

d^2 konfigürasyonu için en büyük M_L değeri +4'dür. Bu değere karşılık gelen en büyük M_S değeri 0'dır. Bu durum için $L=4$ ve $S=0$ yazılır. Buna karşılık gelen terim sembolü ^1G dir. Ortadaki sütundan birer mikro durum çıkarıldıktan sonra, aşağıdaki çizelge elde edilir,

M_L	+3	1	1	1
	+2	1	2	1
	+1	2	3	2
	0	2	4	2
	-1	2	3	2
	-2	1	2	1
	-3	1	1	1
		-1	0	+1
		M_S		

$M_L = +3$ için $M_S = -1, 0, +1$ dir. En büyük M_S değeri esas alınır, $L=3$ ve $S=1$ bulunur. Bu değerlere karşılık gelen terim sembolü ^3F dir. Üç sütundan birer mikro durum çıkarıldığında aşağıdaki çizelge elde edilir:

M_L	+2	1		
	+1	1	2	1
	0	1	3	1
	-1	1	2	1
	-2		1	
		-1	0	+1
		M_S		

En büyük $M_L = +2$ için, $M_S = 0$ dir. $L=0$ ve $S=0$ için terim sembolü ^1D 'dir. Orta sütundan birer mikro durum çıkarılır ve aşağıdaki çizelge elde edilir;

M_L	+1	1	1	1
	0	1	2	1
	-1	1	1	1
		-1	0	+1
		M_S		

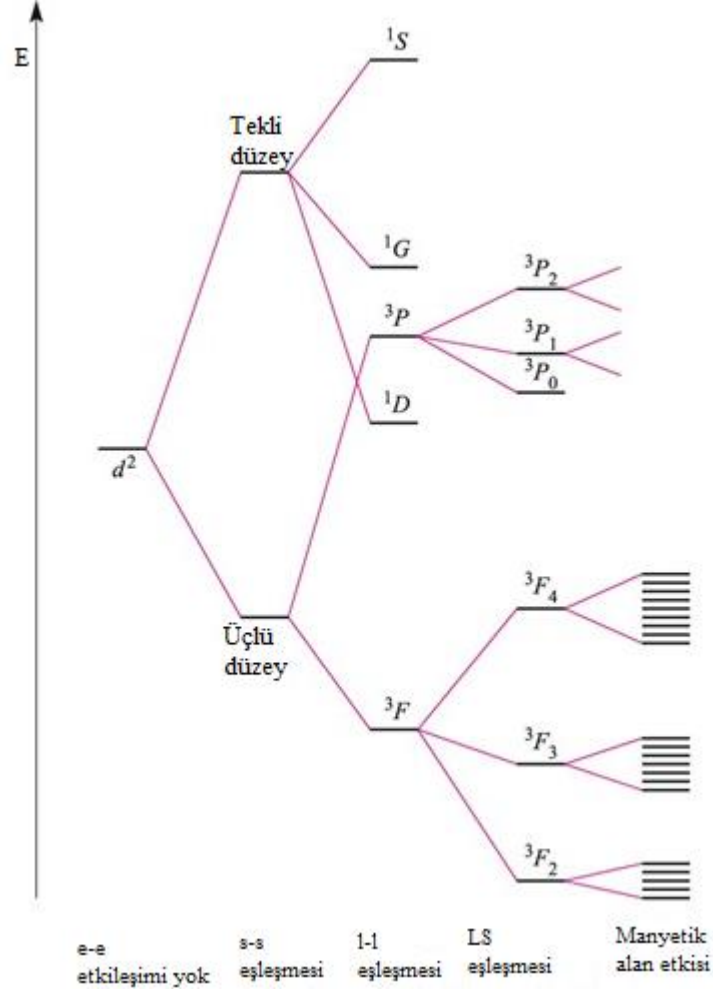
$M_L = +1$ için $M_S = -1, 0, +1$ dir. Buradan $L=1$ ve $S=1$ elde edilir. Buna karşılık gelen terim sembolü ^3P tür. Üç sütundan birer mikro durum çıkarıldığında $M_L = 0$ ve $M_S = 0$ için bir mikro durum kalır. Bunun için terim sembolü ^1S dir. Sonuç olarak, d^2 konfigürasyonunun terim sembolleri, ^3F , ^3P , ^1G , ve ^1S dir. Terimlerin bağıl enerji düzeyleri atomik spektroskopi verilerinden belirlenir. d^2 konfigürasyonu için terim enerjisi sıralaması;

$$^3F < ^1D < ^3P < ^1G < ^1S$$

Her terim bir enerji düzeyini temsil eder. Enerji düzeyinde bulunan mikro durumların sayısı,

$$MDS = (2S + 1)(2L + 1) \quad (2,47)$$

bağıntısı ile verilir [30]. Şekil 2.3’de d^2 elektron dizilişine ait terim sembollerinin bağlı enerjileri gösterilmiştir.



Şekil 2.3. $3d^2$ elektron dizilişine ait terim sembollerinin bağlı enerjileri [30]

Tek elektronlu atomlar da elektron, orbitallere artan enerji seviyesine göre yerleşir. Temel halde en düşük enerjili orbitalde bulunan elektron uyarıldığında daha yüksek enerjili orbitale geçebilir. Dolayısıyla tek elektronlu atomlarda, atomun enerji düzeyleri ile orbital enerjileri aynıdır. Çok elektronlu atomlarda ise, elektron-elektron etkileşmesinden dolayı atomun elektronik enerji düzeyi elektronların orbitallerdeki düzenlenmesine bağlıdır. Çok elektronlu atomlarda belirli bir elektron dizilişi için elektronlar orbitallerde birden fazla şekilde düzenlenebilir ve her bir düzenlenme belirli enerji düzeyine karşı gelebilir.

Çok elektronlu atomlarda elektronların farklı düzenlenmesinden kaynaklanan mikrohallerin enerjilerine göre sınıflandırılması gerekmektedir. Bazı mikrohaller eşenerjili olabilir. Mikrohallerin enerjilerine göre en iyi sınıflandırılması, elektronun orbital ve spin açısal momentumlarının etkileşimi incelenerek yapılır. Terim sembolleri atomik enerji düzeylerini tanımlar. Atomik enerji düzeyleri ise orbital ve spin açısal momentumlarının toplamıdır.

Orbital ve spin açısal momentumları birbiriyle birleştirilerek toplam açısal momentum bulunur. Bu toplam açısal momentum düzenlemenin enerjisi tanımlanır. Bir elektronlu ve çok elektronlu bir atomun açısal momentumları ve enerji düzeylerini belirleyen kuantum sayıları Çizelge 2.9’da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Elektron ve atomun açısal momentumları ile enerji düzeylerini belirleyen kuantum sayıları [27]

	Orbital açısal momentu mu	Orbital açısal momentumun z eksenindeki izdüşü	Spin açısal momentum sayısı			Spin açısal momentum	Spin açısal momentumun z eksenindeki izdüşümü
Elektron	$\vec{l}$ $= \sqrt{l(l+1)}\hbar$	m_l $= -l, \dots, 0, \dots, +l$	$s=1/2$			$\vec{s} = \sqrt{s(s+1)}\hbar$	m_s $= -1/2, +1/2$
Atom	$\vec{L}$ $= 0, 1, 2, 3, \dots$ $S, P, D, F, \dots$	M_L $= -L, \dots, 0, \dots, +L$ $M_L = \sum_i (m_l)_i$	S	2S+1	Spin çokluğu	$\vec{S}$ $= \sqrt{S(S+1)}\hbar$ $\vec{S} = \sum_i (\vec{s})_i$	M_S $= -S, \dots, 0, \dots, +S$ $M_S = \sum_i (m_s)_i$
			0	1	Tekli		
			1/2	2	İkili		
			1	3	Üçlü		
			3/2	4	Dörtlü		
			2	5	Beşli		

Diğer elektron dizilişleri için terim sembolleri yukarıda belirtilen yöntemler kullanılarak bulunur. Hund kurallarına göre en fazla sayıda paralel spin olacak şekilde yerleşirler. Aynı orbitaldeki elektronlar ayrı orbitallerdeki elektronlara kıyasla birbirini daha çok iter. Elektrostatik itme nedeniyle aynı orbitaldeki iki elektron farklı orbitaldeki iki elektrondan daha yüksek enerjiye sahip olurlar.

Bir elektron konfigürasyonunun terimlerinin farklı enerjili olması, elektronlar arası itmelerin farklı olmasından ileri gelir. Terim enerjilerinin hesaplanmasında, elektron itmelerini içeren Coulomb ve değişim (exchange) integralleri,

$$H_{ii} = \int X_i H X_i. d\tau = \alpha \quad (2,48)$$

$$H_{ij} = \int X_i H X_j. d\tau = \beta \quad (2,49)$$

şeklinde yazılır. α ; Coulomb integrali, β ise, rezonans integrali olarak ifade edilir [30]. Belirli bir elektron konfigürasyonunu içeren bu integraller üç bileşimde toplanır. Her bir bileşim bir parametre olarak ifade edilir. Bu parametrelere ise, Racah parametreleri denir ve A, B ve C ile gösterilirler. Racah parametreleri, Coulomb ve değişim integrallerinin doğrusal bileşimidir. d^2 konfigürasyonu için, terimlerin enerjileri;

$$E(^1S)=A+14B+7C \quad (2,50)$$

$$E(^1G)=A+4B+2C \quad (2,51)$$

$$E(^1D)=A-3B+2C \quad (2,52)$$

$$E(^3P)=A+7B \quad (2,53)$$

$$E(^3F)=A-8B \quad (2,54)$$

şeklindedir. Racah parametreleri, elektronlar arası itmeleri belirttiğinden pozitif işaretlidir. B; Racah parametresi, aynı çokluğa sahip terimler arasındaki itmenin ölçüsüdür. Terimler arasındaki geçişler, terimler arasındaki enerji farkını belirtir. İzinli geçişin olduğu ^3P ve ^3F terimleri arasındaki enerji farkı $15B$ 'dir. Elektronik spektrumların analizinde bilinmesi gereken en önemli Racah parametresi B'dir. B ise katlılığı aynı olan terimler arasındaki enerji farkını belirleyen parametre olarak tanımlanır. Bazı metal iyonları için belirlenen B ve C'nin değerleri Çizelge 2,10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Bazı geçiş metal iyonları için B ve C parametreleri [30]

	M^{2+}		M^{3+}	
Metal	B	C	B	C
Ti	718	2629	-	-
V	766	2855	861	4165
Cr	830	3430	918	3850
Mn	960	3325	1140	3675
Fe	1058	3901	-	-
Co	971	4366	1100	-
Ni	1041	4831	-	-
Mo	-	-	610	-
Rh	620	4002	720	-
Pd	683	2620	-	-
Ir	-	-	660	-
Pt	600	-	-	-

Kompleks spektrumlarında ölçülen B değeri, serbest metal iyonunun B değerinden yaklaşık % 15-30 daha küçüktür. Bunun nedeni, d orbitallerinin ligand orbitalleri ile etkileşerek daha büyük hacimli orbitaller oluşturmalarıdır. Büyük hacimli orbitaller’de elektron-elektron itmeleri daha düşük olur. Kompleksleşme ile elektron-elektron itmelerin azalmasına nefeloksetik etki denir. Kompleksteki B’nin serbest metal iyonunun B’sine oranı, nefeloksetik oran denir ve β ;

$$\beta = \frac{B'}{B} \quad (2,55)$$

şeklindedir. Burada B' ve B, sırasıyla, kompleks ve serbest metal iyonundaki Racah parametreleridir. Nefeloksetik oran, JØrgenson tarafından önerilen,

$$(1 - \beta) = h_x k_M \quad (2,56)$$

bağıntısı ile de bulunabilir. h_x ve k_M , sırasıyla, ligand ve metal için nefeloksetik parametrelerdir. Bazı metal ve ligandlar için bu parametrelerin değerleri Çizelge 2.11’de verilmiştir. β ’nın değeri, metal-ligand etkileşiminde kovalent karakteri belirlerler. Küçük β değeri, d elektronların ligandlara fazla yayıldığını ve dolayısıyla

komplekste kovalent karakterin fazla olduğunu gösterir. β ; hem liganda hem de metal iyonuna bağlıdır [30].

Çizelge 2.11. Bazı merkez iyonu ve ligandlara ait h_x ve k_M nefeloksetik parametreleri[30]

Ligand	h_x	Metal	k_M
F^-	0,8	Mn^{+2}	0,07
H_2O	1,0	V^{+2}	0,10
dmf	1,2	Ni^{+2}	0,12
üre	1,2	Mo^{+3}	0,15
NH_3	1,4	Cr^{+3}	0,20
en	1,5	Fe^{+3}	0,24
$C_2O_4^{-2}$	1,5	Rh^{+3}	0,28
Cl^-	2,0	Ir^{+3}	0,28
CN^-	2,1	Tc^{+4}	0,30
Br^-	2,3	Co^{+3}	0,33
N_3^-	2,4	Mn^{+4}	0,50
I^-	2,7	Pt^{+4}	0,60
dtp^-	2,8	Pd^{+4}	0,70
$dscp^-$	3,0	Ni^{+4}	0,80

Komplekslerde B'nin değerinin serbest metal iyonunkinden daha küçük olması, d elektronların liganda doğru yayıldığı anlamını ifade eder. B ne kadar küçülmüşse, d lokalizasyon o kadar büyük ve dolayısıyla kovalent karakter o kadar önemlidir. Metal orbitali ile ligand orbitali girişim yaptığında, metal orbitalleri daha geniş orbitale (MO) yayılır, elektronlar arası itme kuvveti ve B parametresi düşer. Bu etkiye, elektron bulutu genişlemesi anlamına gelen nefeloksetik etki denir. Benzer şekilde elektron delokalizasyon faktörü olan k' 'da, manyetik ölçümlerin yorumunda kullanılmaktadır.

2.4. Hidrojen Atomunda Spin- Orbit Çiftlenimi

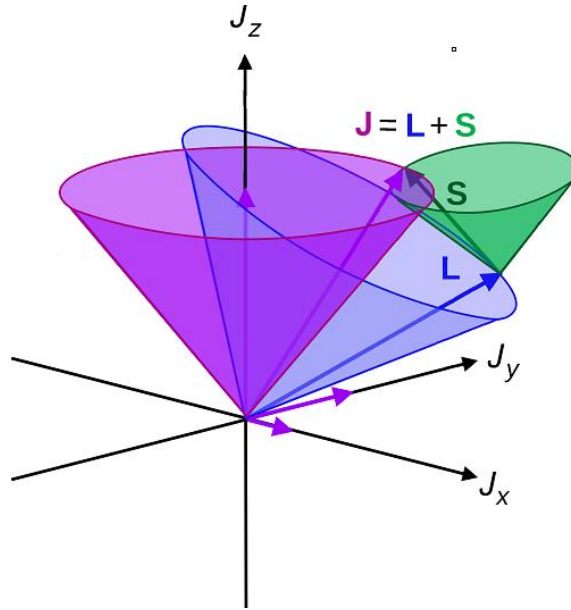
Bir atomun, toplam açısal momentumun alabileceği değerler; bütün elektronların spin açısal momentumları ve orbital açısal momentumları toplamıdır. Toplama işleminde iki yöntem izlenir. Birincisi; Russel-Saunders eşleşmesi, Şekil 2.4’de, diğeri j-j eşleşmesi Şekil 2.5’de gösterilmiştir [32].

Russel-Saunders eşleşmesi; elektronlar arası etkileşimin kuvvetli olduğu küçük atomlar da görülür. Bu çiftlenim şemasında yörüngesel ve spin açısal momentum ayrı ayrı toplanır. Bu iki toplam açısal momentumu ise,

$$l_1 + l_2 + \dots = \sum_i^n l_i = L \quad (2,57)$$

$$s_1 + s_2 + \dots = \sum_i^n s_i = S \quad (2,58)$$

şeklinde yazılır. Toplam açısal momentum; $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ ‘dir.



Şekil 2.4. Russell-Saunders (LS) çiftlenimi [9]

Kuantum sayılarının mümkün değerleri; $L = (l_1 + l_2 + \dots), (l_1 + l_2 + \dots - 1), \dots, 0$ ve $S = (s_1 + s_2 + \dots), (s_1 + s_2 + \dots - 1), \dots, 0$ veya $(\frac{1}{2})$ olup, $J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$ ’dir. Burada L ve S maksimum değerdedir. Bu çiftlenim şekli yörüngesel açısal momentum ve spin açısal momentum arasında kuvvetli çiftlenim olduğunda uygulanır.

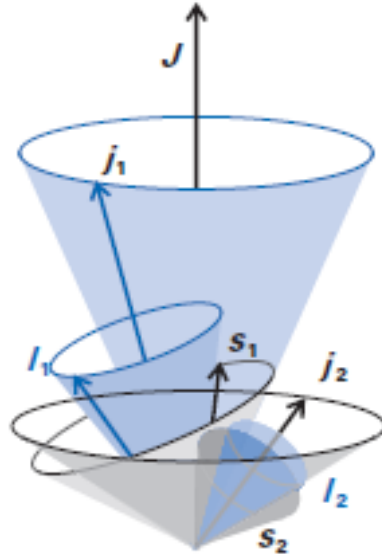
$\hat{j}\hat{j}$ çiftlenimi; Bu çiftlenim Russell-Saunders çiftlenimine zıttır. Bu yöntem Şekil 2.5’de gösterildiği gibi bireysel yörünge ve spin açısal momentum arasında kuvvetli çiftlenim olduğunda kullanılır,

$$l_1 + s_1 = J_1 \quad (2,59)$$

$$l_2 + s_2 = J_2 \quad (2,60)$$

$$j_1 + j_2 = \sum_i^n j_i = J \quad (2,61)$$

şeklinde yazılır. jj çiftlenimi ağır atomlarda uygulanır.



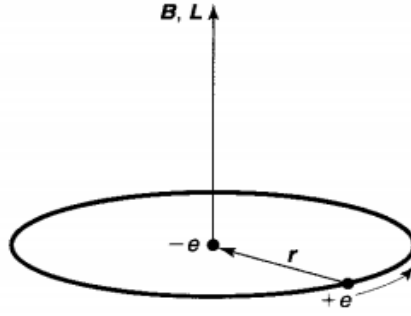
Şekil 2.5. jj çiftleniminin gösterimi [9]

Fiziksel olarak, LS-etkileşimi elektronun durgun çerçevesinde protonun oluşturduğu spin manyetik dipol momentini;

$$\vec{\mu}_S = -\frac{g_S \mu_B}{\hbar} \vec{S} = -\frac{e\hbar}{m_e c} \vec{S} \quad (2,62)$$

dır. Çekirdeğin etrafında bir yörüngede dönen elektrona göre proton onun etrafında dönüyor olsun, Şekil 2.6. Bu dönen pozitif yük, elektronun bulunduğu referans sisteminde bir B manyetik alanı oluşturur. Bu da dönen elektronun μ

spin manyetik momentini alan doğrultusunda yönlendirmeye çalışan bir tork'un oluşmasına neden olur.



Şekil.2.6. Elektronu göre hidrojen atomu [34]

Böyle bir etkileşmenin Hamilton işlemcisi;

$$\hat{H}' = \vec{\mu}_S \vec{B} \quad (2,63)$$

şeklindedir. Elektronun bulunduğu referans sisteminden baktığımızda protonun sürekli bir akım çevrimi olarak görürüz. Manyetik alan Biot-Savart yasasından;

$$B = \frac{\mu_0 I}{2r} = -\frac{1}{m_e r c^2} \frac{dU}{dr} \quad (2,64)$$

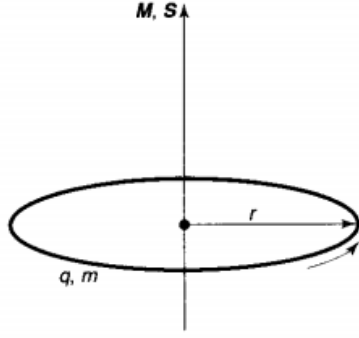
olur. Burada, $I = e/cT$ ve e protonun yükü, çekirdeğin durgun referans sisteminde elektronun yörüngesel açısal momentumu $L = rmv = 2\pi mr^2/T$ 'dir. Yörüngenin periyodu $T = 2\pi r/v = 2\pi m_e r^2/L$ olur. B ve L aynı yönde olup, $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ değerleri için manyetik alanı Biot-Savart yasasından;

$$B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{mc^2 r^3} L \quad (2,65)$$

olarak buluruz. Dönen bir yükü manyetik dipol momenti kendi spin açısal momenti ile orantılıdır ve bu orantı katsayısı jiromanyetik orandır. Şekil 2,7'de r yarıçaplı bir halka etrafında t periyodu ile dönen bir q yükünün manyetik dipol momenti;

$$\mu = I \cdot A = \frac{q\pi r^2}{T} \quad (2,66)$$

şeklinde olup, $I = q/T$ akımı ile πr^2 alanının çarpımıdır.



Şekil.2.7. Eksen etrafında dönen bir yük halkası [34]

Halkanın kütlesi m ise, açısal momentumu, mr^2 eylemsizlik momenti ile $2\pi/T$ açısal hızının çarpımıdır, S ise $S = \frac{2\pi mr^2}{T}$ dir. Jiromanyetik oranı ise $\mu/S = q/2m$ dir. μ ve S 'nin yönleri aynı (yük egatif ve zıt) olur. Burada,

$$\mu = \left(\frac{q}{2m}\right)S \quad (2,67)$$

dir. Elektronun manyetik momenti ise,

$$\mu_e = -\frac{e}{m}S \quad (2,68)$$

olup, bu durumda Hamiltonyen işlemcisi şu şekilde ifade edilebilir;

$$\vec{H}' = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2 r^3} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2,69)$$

olarak bulunur [26]. Elektron çekirdek etrafında dönerken ivmelenir ve böylece ,

$$H'_{SO} = \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0}\right) \frac{1}{m^2 c^2 r^3} S \cdot L \quad (2,70)$$

olur. Bu ifadeye spin-yörünge çiftlenimi denir. Kuantum mekaniğine göre ise, spin-yörünge çiftleniminin varlığında Hamiltonyen, L ve S ile sıra değiştirmez. Yani spin ve yörüngesel açısal momentumları ayrı ayrı korunmaz, Şekil 2.7 [7].

L^2 , S^2 , J^2 ve J_z 'nin öz durumları pertürbasyon teorisinde kullanılabilecek “uygun” durum fonsiyonlarıdır ve,

$$J^2 = (L + S) \cdot (L + S) = L^2 + S^2 + 2L \cdot S \quad (2,71)$$

olduğundan

$$L \cdot S = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (2,72)$$

şeklini alır. Böylece $L \cdot S$ 'nin özdeğerleri;

$$\frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (2,73)$$

olur. Bu durum da $s=1/2$ 'dir. $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ beklenen değeri;

$$\langle \frac{1}{r^3} \rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (2,74)$$

şeklinde olup sistemin Hamiltonyeni,

$$\hat{H}_{\text{Spin-Orbit}} = \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2,75)$$

olur [2]. Spin-yörünge etkileşmesinden kaynaklanan enerji farkı vektörel gösterimde;

$$H_{\text{SL}} = \xi(r) \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{g_s \mu_B}{2m_e c^2 \hbar} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2,76)$$

ile verilir. Burada $\vec{S} \cdot \vec{L}$ çarpımı, toplam açısal momentum terimleriyle;

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{1}{2} (J_2^2 - J_1^2) = \frac{\hbar^2}{2} [j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)] \quad (2,77)$$

olarak yazılır. Spin-yörünge etkileşme parametresinde Coulomb potansiyelinin kullanılmasıyla,

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(-\frac{kZe^2}{r} \right) = \frac{kZe^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r^3} = \quad (2,78)$$

ifadesi elde edilir. Bu parametrenin beklenen değeri $\xi(r(Xi));$

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{kZe^2}{2m^2 c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle \quad (2,79)$$

olur. Bu aşamadan sonra $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$ değerleri yerine yazılırsa,

$$\langle \xi(r) \rangle = \frac{kZe^2}{2m^2 c^2} \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} = \frac{ke^2 Z^4}{2m^2 c^2 a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (2,80)$$

şeklini alır. Buradan,

$$\xi_{nl} = \frac{(Ze^2/8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2)(Z/a_0)^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1)hc} = \frac{\alpha^2 R_\infty Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \quad (2,81)$$

α , ince yapı sabiti olup değeri, $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = 1/137.03604$ 'dir [9]. Bu seviyenin enerji değeri;

$$E_n = -\frac{k^2 Z^2 e^4 m}{2\hbar^2 n^2} \quad (2,82)$$

şeklinde yazılır ve Bohr yarıçapı $a_0 = \frac{\hbar^2}{mke^2}$ alınır,

$$\langle \Delta E_{SL} \rangle = \frac{Z^2 E_n \alpha^2}{2n} \frac{j(j+1) - l(l+1) - 3/4}{l(l+1)(l+1/2)} \quad (2,83)$$

elde edilir. Eşitlik 2.83'de spin-yörünge etkileşme enerjisinin değeri j kuantum sayısına bağlı olmaktadır. j 'nin alabileceği değerler $j = l + 1/2$ ve $j = l - 1/2$ olduğuna göre, spin-yörünge etkileşme terimi;

$$\langle \Delta E_{SL} \rangle = \begin{cases} \frac{Z^2 |E_n| \alpha^2}{n(2l+1)(l+1)}, & j = l + \frac{1}{2} \text{ ve } l \neq 0 \text{ için} \\ \frac{Z^2 |E_n| \alpha^2}{nl(2l+1)} & j = l - \frac{1}{2} \text{ ve } l \neq 0 \text{ için} \end{cases} \quad (2,84)$$

değerlerini alır. Atomda LS çiftlenimi için,

$$(\vec{S} \cdot \vec{L})_{1,2} = \frac{J_{1,2}^2 - L^2 - S^2}{2} \quad (2,85)$$

olur. Burada l ne olursa olsun, $s = \pm 1/2$ olduğu için iki tane J değeri ortaya çıkar ve ikili yapı söz konusu olur. O halde, Coulomb potansiyeli içindeki herhangi nl seviyeleri için enerji,

$$\langle \Delta E_{SL} \rangle_{nl} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl} \frac{1}{2} (J_2^2 - J_1^2) \quad (2,86)$$

yazılır. Burada, J_1^2 ve J_2^2 'nin kuantum mekaniksel özdeğerleri kullanılırsa;

$$\langle \Delta E_{SL} \rangle_{nl} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2} [j_2(j_2 + 1) - j_1(j_1 + 1)] \quad (2,87)$$

elde edilir. Spin-orbit etkileşiminin j değerine bağlılığı, spin-orbit çiftlenim sabiti (λ) ile ifade edilir. λ , genelde dalga sayısı cinsinden verilir. Enerji seviyeleri s, l ve j kuantum sayıları cinsinden yazarsak;

$$E_{l,s,j} = \lambda. L. S = \lambda(J^2 - L^2 - S^2)/2 \quad (2,88)$$

olur [35]. λ ; pozitif veya negatif olabilir.

$$\lambda(r) = -\frac{\mu_B}{\hbar m_e} \frac{1}{ec^2} \frac{dU}{dr} \quad (2,89)$$

olup, sistemin enerjisine;

$$\Delta E_J = \lambda \langle (L, S) \rangle = \frac{\lambda[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]}{2} \quad (2,90)$$

şeklinde bir katkı getirir[35] .

$$\Delta E_{J,J+1} = \lambda(J + 1) \quad (2,91)$$

olur [36]. λ 'nın bazı değerleri, Çizelge 2.12'de verilmiştir. Hund kuralına göre temel durumda yarı doludan az kabuklar için, $\sum m_l = M_L = L$ ve $\sum m_s = M_S = S$ olur. Bu durumda,

$$L.S.\lambda = \xi_{nl} \cdot 1/2 \sum m_l = \xi_{nl} \cdot 1/2.L \quad (2,92)$$

ve yarı doludan daha fazla kabuklar için ise,

$$L.S.\lambda = \xi_{nl} [1/2 \sum_{-l}^l m_l - 1/2 \sum m_l = -\xi_{nl} \cdot 1/2.L] \quad (2,92)$$

Atomik spektroskopide ince yapı terimi, ile spin-orbit çiftlenimi arasında;

$$\lambda = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \quad (2,93)$$

bağıntısı olur. Spin-orbit çiftlenimi λ , dikkate alındığında yörünge momenti spin yönünde çekilebilir. Eğer etkileşme spin ve yörünge momentinin paralel olmasını tercih ediyorsa toplam manyetik moment, sadece spinden gelen katkıdan daha büyük olur. Bu durumda g faktörü 2 değerinden daha büyüktür. Orbitaldeki elektronların sayısının yarı doludan az olması durumunda λ , pozitif. Orbitaldeki elektron sayısı yarı doludan fazla olması durumunda λ , negatiftir olup $E_{SL} = \lambda(r).L.S < 0$ dir [37].

Çizelge 2.12. Bazı 3d iyonları için taban durumlarındaki spin-orbit çiftlenim sabiti (λ) değerleri [11]

İyon	Elektron Konfigürasyonu	Taban Durumu	$\lambda(cm^{-1})$
Ti^{3+}	d^1	^2D	154
V^{3+}	d^2	^3F	104
V^{2+}	d^3	^4F	55
Cr^{3+}	d^3	^4F	87
Cr^{2+}	d^4	^5D	57
Mn^{3+}	d^4	^5D	85
Mn^{2+}, Fe^{3+}	d^5	^6S	0
Fe^{2+}	d^6	^5D	-100
Co^{2+}	d^7	^4F	-180
Ni^{2+}	d^8	^4F	-335
Cu^{2+}	d^9	^3D	-852

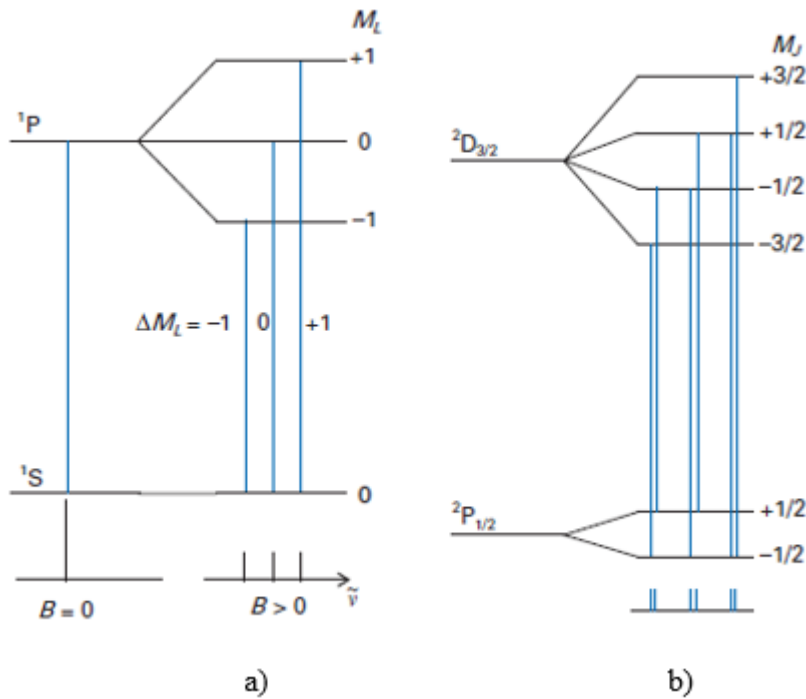
Çizelgeden de görüldüğü gibi, elektron konfigürasyonunda d^n de $n < 5$ için $\lambda > 0$, $n > 5$ için $\lambda < 0$ dır. d^5 için $L=0$ ve $\lambda=0$ 'dır. Ağır atomlarda λ , Z ile hızla artarak birkaç bin dalga sayısı (cm^{-1}) değerine ulaşır. Nadir toprak elementleri için bir yaklaşık deneysel formül ise,

$$\lambda = 200(Z - 55)cm^{-1} \quad (2,94)$$

şeklinde ifade edilir [11].

2.4.1. Zeeman Etkisi

Bu etki 1896'da Zeeman tarafından gözlemlendi. Elektronun spini ve yörüngesel hareketten doğan manyetik moment ile dış manyetik alan arasındaki etkileşmeye bağlıdır [38]. Yörünge açısal momentumunun dış manyetik alan etrafındaki kuantumlu yönelmeleri normal Zeeman olayı olarak bilinir (Şekil 2.8a). Her yönelme bir enerji seviyesine karşılık geldiğinden; bir l seviyesi $(2l + 1)$ tane Zeeman seviyesine yarılr. m_l ; ise $(2l + 1)$ farklı değer alır [39]. Elektronun spin manyetik momentinden kaynaklanan etkiye ise anormal Zeeman olayı denir (Şekil 2.8b) [40].



Şekil 2.8. a) $1P \leftrightarrow 1S$ geçişi için normal Zeeman olayı, b) $2D_{3/2} \leftrightarrow 2P_{1/2}$ geçişleri için anormal Zeeman olayı [29]

Herhangi bir atom, bir dış düzgün manyetik alan; $\vec{B}_{dış}$, içinde bulunduğunda enerji düzeylerinde yarılmalar meydana gelir [41]. Hidrojen atomu için bu etkiler; elektronun yörüngesel ($\vec{\mu}_l$) ve spin ($\vec{\mu}_s$) manyetik dipol momentinin dış manyetik alan $\vec{B}_{dış}$ ile

$$\hat{H}'_Z = -(\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s) \cdot \vec{B}_{dış} \quad (2,95)$$

$$\hat{H}'_{LS} = \frac{e}{2m_{ec}} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}_{dış} \quad (2,96)$$

şeklinde etkileşimleri sonucu oluşur. Sadece $\vec{\mu}_l$ ’den kaynaklanan etkiler sonucu oluşan yarılmalar klasik olarak da açıklanabildiğinden bu etkiler normal Zeeman etkileri olarak bilinmektedir. Fakat genellikle, $\vec{\mu}_s$ ’den ileri gelen etkiler de gözlemlere karıştığından, henüz spinin bilinmediği dönemlerde, bu etkiler anormal Zeeman etkileri olarak adlandırıldı. Zeeman etkileri sonucunda oluşan enerji katkıları $\vec{B}_{dış}$ ’ın büyüklüğüne bağlı olarak,

$$\hat{H}'_{LS} = \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \vec{L} \cdot 2\vec{S} \quad (2,97)$$

şeklinde dir. LS etkileşmesinden gelen katkılar ile birlikte ele alınmalıdır. Enerji katkılarının hesabında kullanılması gereken, bu iki terimden hangisinin daha baskın olduğuna bağlı olarak değişir. Bu yüzden, önce toplam pertürbe Hamiltonyen işlemcisi olarak,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'_{LS} + \hat{H}'_Z \quad (2,98)$$

ifadesi göz önüne alınmalıdır. Burada $\hat{H}_0 = (p^2/2m) - (e^2/r)$ pertürbe Hamiltonyen işlemcisidir. $\hat{H}'_Z$ ve $\hat{H}'_{LS}$ etkileşimleri benzer etkileşmeleri temsil ederler. İlki $\vec{B}_{dış}$ alanı ile ikincisi de

$$B_{iç} = \frac{eL}{mc^2r^3} \quad (2,99)$$

dir. İç manyetik alanı ile etkileşmeleri gösterir. Bu yüzden $\hat{H}'_Z$ ve $\hat{H}'_{LS}$ ’den hangisinin baskın olduğu bu iki alan $B_{iç}$ ve $B_{dış}$ karşılaştırılarak tesbit edilebilir [42].

2.4.2. Zayıf Alan Zeeman Etkisi

$B_{dış} \ll B_{iç}$ ise $\hat{H}'_{LS}$ terimi (ince yapı) $\hat{H}'_Z$ ’ye göre daha baskındır. Bu duruma zayıf alan Zeeman etkisi denir [42]. Spin-yörünge çiftlenimi varlığında L ve S ayrı ayrı korunmadığından m_l ve m_s uygun kuantum sayıları değildir. n, l, j ve m_j “uygun” kuantum sayılarıdır. Birinci dereceden pertürbasyon teorisindeki enerjideki Zeeman düzeltmesi,

$$E_Z^1 = \langle nljm_j | H'_Z | nljm_j \rangle = \frac{e}{2m} B_{dış} \cdot (L + 2S) \quad (2,100)$$

ile verilir [43]. Zayıf alan Zeeman katkıları hesaplanırsa;

$$\vec{\mu}_l = \frac{e}{2m_{ec}} g_l \vec{L}, \quad \vec{\mu}_s = \frac{e}{2m_{ec}} g_s \vec{S}, \quad \vec{\mu}_j = \frac{e}{2m_{ec}} g_j \vec{J} \quad (2,101)$$

olmak üzere,

$$\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad (2,102)$$

şeklinde toplam manyetik dipol momenti $\vec{\mu}_j$ 'yi tanımlar ve;

$$g_j \vec{J} = g_l \vec{L} + g_s \vec{S} \quad (2,103)$$

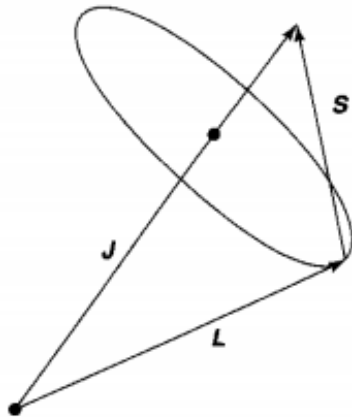
yazılır ve bunun her iki tarafı $\vec{J}$ ile skaler çarpılırsa; g

$$\begin{aligned} g_j \hat{J}^2 &= g_l \vec{L}(\vec{L} + \vec{S}) + g_s \vec{S}(\vec{L} + \vec{S}) \\ &= g_l \hat{L}^2 + (g_l + g_s) \vec{L}\vec{J} + g_s \hat{S}^2 \\ &= g_l \hat{L}^2 + \frac{1}{2} (g_l + g_s) (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) + g_s \hat{S}^2 \end{aligned} \quad (2,104)$$

bulunur [42]. Buradaki g_j , Lande g çarpanı olarak bilinir. Bu genel ifade;

$$g_j(L, S) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2,105)$$

şeklinde ifade edilir [9]. Burada $\vec{B}_{dış}$ 'i $\hat{z}$ yönünde olduğunu kabul ettik. Baş kuantum sayısı n 'den bağımsız olan bu katkı, belirli j değerlerine sahip olan bir düzeyin; $2j+1$ kere daha yarılmasına neden olur. Böylece ince yapı etkileşimleri ile yarılan düzeyler, zayıf-alan Zeeman etkileri ile ek yarılmalara uğrar,



Şekil 2.9. L ve S'nin toplam açısal momentumu J'nin etrafındaki presyon hareketi [43]

Toplam açısal momentum $J = L + S$ olup sabittir (Şekil 2.9). L ve S bu sabit vektör etrafında presyon yaparlar. Burada $L = J - S$ olup,

$$L^2 = J^2 + S^2 - 2J \cdot S \quad (2,106)$$

olur ve böylece

$$S \cdot J = \frac{1}{2} (J^2 + S^2 - L^2) = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)] \quad (2,107)$$

şeklini alır. Bu da;

$$\langle L + 2S \rangle = \left\langle \left(1 + \frac{S \cdot J}{J^2} \right) J \right\rangle = \left[1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + 3/4}{2j(j+1)} \right] \quad (2,108)$$

ifadesini verir. Köşeli parantez içerisindeki terim g_J , Landé g-çarpanı olarak tanımlanır. z-ekseni $B_{dış}$ doğrultusunda seçebiliriz. O zaman;

$$E_z^1 = \mu_B g_J B_{dış} m_j \quad (2,109)$$

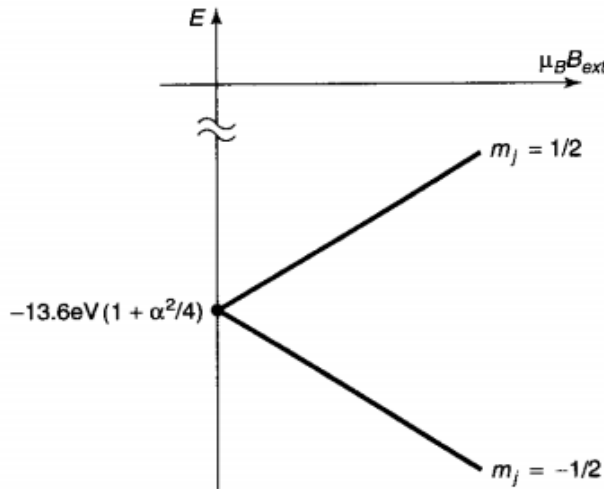
olur. Burada $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m} = 5.788 \times 10^{-5} \text{ eV/T}$, Bohr magnetonu olarak adlandırılır.

$n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$ ve $g_J = 2$ taban durumu enerjisi iki düzeye yarılır:

$$-13.6 \text{ eV} (1 + \alpha^2/4) \pm \mu_B B_{dış} \quad (2,110)$$

şeklinde yazılır. Buradaki artı işareti $m_j = 1/2$ için ve eksi işareti $m_j = -1/2$ içindir.

Bu enerjiler $B_{dış}$ alanın fonksiyonu olarak Şekil 2.10'da gösterilmiştir [43].



Şekil 2.10. Hidrojen atomunun taban durumunun zayıf alanlı yarılması [43]

2.4.3. Kuvvetli Alan Zeeman Etkisi

$B_{dış} \gg B_{iç}$ ise $\hat{H}'_Z$ etkileşme terimi $\hat{H}'_{LS}$ 'ye göre daha baskındır. Bu yüzden n, l, s, m_l, m_j iyi kuantum sayıları olup hesaplar $|n, l, m_l, m_s\rangle$ tabanında daha rahat yapılır. Bu taban birinci mertebeden Zeeman katkıları;

$$\begin{aligned}\hat{H}'_Z &= \langle n l m_l m_s | \hat{H}'_Z | n l m_l m_s \rangle \\ &= \frac{e\hbar}{2m_e} B_d (m_l + 2m_s)\end{aligned}\quad (2,111)$$

olarak bulunur ve Zeeman Hamiltonyeni ise;

$$\hat{H}'_Z = \frac{e}{2m} B_{dış} (L_z + 2S_z) \quad (2,112)$$

şeklinde yazılır. Birinci mertebeden LS-katkıları ise;

$$E_{SL} = \frac{E_n^2}{m_e c^2} \left[\frac{3}{4n} - \frac{l(l+1) - m_l m_s}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \right] \quad (2,113)$$

bulunur [2]. Spin-yörünge terimini;

$$\langle S \cdot L \rangle = \langle S_x \rangle \langle L_x \rangle + \langle S_y \rangle \langle L_y \rangle + \langle S_z \rangle \langle L_z \rangle = \hbar^2 m_l m_s \quad (2,114)$$

olup, enerji değerleri için;

$$E_{SL} = \frac{13.6 \text{ eV}}{n^3} \alpha^2 \left[\frac{3}{4n} - \frac{l(l+1) - m_l m_s}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \right] \quad (2,115)$$

sonucunu buluruz.

2.4.4. Ara- Alan değerleri için Zeeman Etkileri

Ara-alan durumunda ne $\hat{H}'_Z$ ne de $\hat{H}'_{LS}$ baskındır ve Bohr Hamiltonyenine uygulanan pertürbe olarak her ikisini de aynı ölçüde ele almalıyız dolayısıyla,

$$H' = \hat{H}'_Z + \hat{H}'_{LS} \quad (2,116)$$

dir. Dış manyetik alanın ara değerleri için $\hat{H}'_Z$ ve $\hat{H}'_{LS}$ terimleri birbirine yakın katkılar verdiğinden her ikisini birlikte ele alamayız. Ancak bu durumda birinci mertebeden tedirginme hesaplarını n, l değerleri için yapmak yerine sadece hidrojen atomunun $n = 2$ düzeyi için taban vektörleri olarak $|j m_j\rangle$ tabanını kullanacağız. Bu tabanda $\hat{H}'_{LS}$ matrisi köşegen olup, $n = 2$ için $l = 1, 0$ ve $j = \frac{3}{2}$ ve $1/2$ değerleri alınır (Çizelge

2.13). $j = 1/2$ için bu katkılar; $\beta = E_2/2mc^2$ olmak üzere; -5β ve $j = 3/2$ için de $-\beta$ dır. Buna göre $|jm_j\rangle$ tabanında $\hat{H}'_{LS}$ matrisi aşağıdaki gibidir:

Çizelge 2.13. $l = 0$ ve $l = 1$ için j ve m_j değerleri [42]

	$l = 0$		$l = 1$					
$j:$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
$m_j:$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

$$\hat{H}'_{LS} = \begin{bmatrix} -5\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -5\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -5\beta \end{bmatrix} \quad (2,117)$$

Bu tabanda $\hat{H}'_z$ matrisin hesabı için $|jm_j\rangle$ tabanının $|m_l m_s\rangle$ tabanı cinsinden aşağıdaki ifadesi kullanılmalıdır (Çizelge 2.14).

Çizelge 2.14. $\hat{H}'_z$ matrisin hesabı için $|jm_j\rangle$ tabanının $|m_l m_s\rangle$ tabanı cinsinden gösterimi [43]

$$\begin{aligned}
 & l = 0 \text{ için} \\
 & \psi_1 = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \psi_2 = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 & l = 1 \text{ için} \\
 & \psi_3 = \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \psi_4 = \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle = \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \psi_5 = \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left| -1, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \psi_6 = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \psi_7 = \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle \\
 & \psi_8 = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} \left| -1, \frac{1}{2} \right\rangle
 \end{aligned}$$

Bu tabanda $\hat{H}'_z$ matrisi $\eta = \frac{e\hbar}{2mec} B_{dış}$ olmak üzere aşağıdaki gibidir:

$$\hat{H}'_z = - \begin{bmatrix} \eta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\eta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2\eta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{3}\eta & -\frac{\sqrt{2}}{3}\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}\eta & \frac{1}{3}\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{3}\eta & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{3}\eta & -(\frac{1}{3}\eta + 5\beta) \end{bmatrix} \quad (2,118)$$

Bu matrisin ilk dört elemanı köşegen üzerinde olup, sağ alt tarafa 2x2'li iki tane blok köşegen dışındaki bütün elemanları sıfırdır. Bu matrisin satır ve sütunları da $|jm_j\rangle$ sayıları ile veya ψ_k ; $k = 1, 2, \dots, 8$ ile numaralanmıştır. Sonuç olarak; $\hat{H}'_z + \hat{H}'_{LS}$ tedirginmesinden oluşan birinci mertebeden enerji katkıları (2,117) ve (2,118) matrislerinin toplamı olan matrisin özdeğerleridir. Bu matris,

$$\hat{H}'_{LS} + \hat{H}'_z = \begin{bmatrix} \eta-5\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(\eta+5\beta) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\eta-\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -(2\eta+\beta) & \frac{2}{3}\eta-\beta & -\frac{\sqrt{2}}{3}\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{2}{3}\eta & \frac{1}{3}\eta & -5\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\left(\frac{\sqrt{2}}{3}\eta+\beta\right) & -\frac{\sqrt{2}}{3}\eta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3}\eta & -\left(\frac{1}{3}\eta+5\beta\right) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2,119)$$

şeklinde olup, ilk dört özdeğeri kısmen aşağıdaki gibi bulunur:

$$\eta - 5\beta, -(\eta + 5\beta), 2\eta - \beta, -(2\eta + \beta) \quad (2,120)$$

Sonraki özdeğerler 2x2'li blok köşegen matrislerinin karakteristik denklemleri olan

$$\lambda^2 - \lambda(\eta - 6\beta) - \frac{11}{3}\eta\beta + 5\beta^2 = 0 \quad (2,121)$$

$$\lambda^2 + \lambda(\eta + 6\beta) - \frac{11}{3}\eta\beta + 5\beta^2 = 0 \quad (2,122)$$

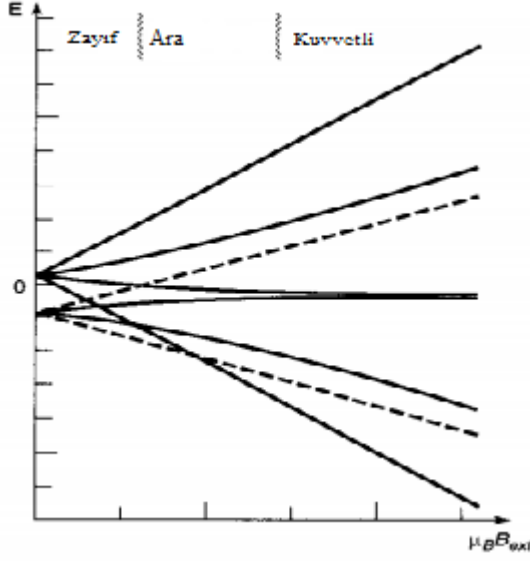
burada;

$$\eta \equiv \left(\frac{\alpha}{8}\right)^2 13.6 \text{ eV ve } \beta \equiv \mu_B B_{dış} \quad (2,123)$$

olarak verilir. Bulunan sekiz çözümün de düşük alan $\eta \ll \beta$ ve yüksek alan $\eta \gg \beta$ limitlerinde daha önce bulunan sonuçlarla uyduğu gösterilebilir [42]. Şekil 2.11'de $B_{dış}$ 'ın fonksiyonu olarak çizilmiştir.

$$\lambda_{\pm} = -3\eta + \left(\frac{\beta}{2}\right) \pm \sqrt{(4\eta^2 + (2/3)\eta\beta) + (\beta^2/4)} \quad (2,124)$$

İkinci bloğun özdeğerleri aynıdır fakat β 'nın işareti terstir.



Şekil 2.11. Hidrojen atomunun $n=2$ durumlarının zayıf, ara ve kuvvetli alanda zeeman yarılımları [34]

Çizelge 2.15. Hidrojen atomunun $n=2$ durumları için ince yapı ve Zeeman yarılmasını içeren enerji düzeyleri [43]

$$\epsilon_1 = E_2 - 5\eta + \beta$$

$$\epsilon_2 = E_2 - 5\eta - \beta$$

$$\epsilon_3 = E_2 - \eta + 2\beta$$

$$\epsilon_4 = E_2 - \eta - 2\beta$$

$$\epsilon_5 = E_2 - 3\eta + \beta/2 + \sqrt{(4\eta^2 + (2/3)\eta\beta) + (\beta^2/4)}$$

$$\epsilon_6 = E_2 - 3\eta + \beta/2 - \sqrt{(4\eta^2 + (2/3)\eta\beta) + (\beta^2/4)}$$

$$\epsilon_7 = E_2 - 3\eta - \beta/2 + \sqrt{(4\eta^2 + (2/3)\eta\beta) + (\beta^2/4)}$$

$$\epsilon_8 = E_2 - 3\eta - \beta/2 - \sqrt{(4\eta^2 + (2/3)\eta\beta) + (\beta^2/4)}$$

2.4.5. Çok İnce Yarılma

Protonun manyetik momenti,

$$\mu_p = \frac{g_p e}{2m_p} S_p, \quad \mu_e = -\frac{e}{m_e} S_e \quad (2,125)$$

Proton için g -çarpanı, g_p dır. Klasik elektrodinamiğe göre, bir μ dipol momenti aşağıdaki manyetik alanı oluşturur.

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\mu \cdot \hat{r})\hat{r} - \mu] + \frac{2\mu_0}{3} \mu \delta^3(r) \quad (2,126)$$

Böylece protonun manyetik dipol momentinin yol açtığı manyetik alanda bulunan elektron için Hamiltonyen ($H = -\mu B$) denklemi şu şekilde olur;

$$H'_{iy} = \frac{\mu_0 g_p e^2}{8\pi m_p m_e} \frac{[3(S_p \cdot \hat{r})(S_e \cdot \hat{r}) - S_e \cdot S_p]}{r^3} + \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_p m_e} S_e \cdot S_p \delta^3(r) \quad (2,127)$$

Pertürbasyon teorisine göre, enerjiye birinci dereceden olan düzeltme Hamiltonyeninin beklenen değeri;

$$E_{iy}^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{8\pi m_p m_e} \left\langle \frac{3(S_p \cdot \hat{r})(S_e \cdot \hat{r}) - S_e \cdot S_p}{r^3} \right\rangle + \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_p m_e} \langle S_e \cdot S_p \rangle |\psi(0)|^2 \quad (2,128)$$

şeklinde ifade edilir. Taban durumunda ya da $l = 0$ olan herhangi bir durumda dalga fonksiyonu küresel simetriktir ve ilk beklenen değer sıfır olur. $|\psi_{100}(0)|^2 = 1/(\pi a^3)$ olduğunu buluruz. Böylece taban durumunda Hamiltonyenin beklenen değeri,

$$E_{iy}^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{3\pi m_p m_e a^3} \langle S_p \cdot S_e \rangle \quad (2,129)$$

olur. İki spinin skaler çarpımını içerdiğinden bu ifadeye **spin-spin çiftlenimi** denir. Buna karşılık spin-yörünge çiftlenimi L.S çarpımını içerir.

Spin-spin çiftleniminde her bir spin açısal momentumu artık korunumlu bir büyüklük değildir. “Uygun” durumlar; toplam spinin özvektörleri yani;

$$S \equiv S_e + S_p \quad (2,130)$$

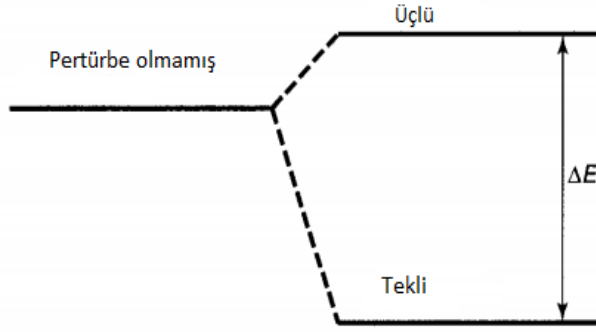
dir. Bunun karesini alırsak,

$$S_p \cdot S_e = \frac{1}{2} (S^2 - S_e^2 - S_p^2) \quad (2,131)$$

elde edilir. Elektronun ve protonun her ikisinin de spini $\frac{1}{2}$ 'dir. $S_e^2 = S_p^2 = (3/4)\hbar^2$ olur. Spinlerin “paralel” olduğu üçlü durumlarda toplam spin 1'dir ve $S^2 = 2\hbar^2$ olur. Tekli durumda toplam spin 0 ve $S^2 = 0$ olur. Böylece,

$$E_{iy}^1 = \frac{4g_p \hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a^4} \left\{ \begin{array}{l} +1/4, \text{ (üçlü)} \\ -3/4 \text{ (tekli)} \end{array} \right\} \quad (2,132)$$

dir. Spin-spin çiftlenimi üçlü durumu kaldırıp, tekli duruma zorlayarak taban durumundaki katlılığı bozar (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Hidrojen atomunun taban durumunun çok ince yarılması [43]

Bu durumda enerji aralığı:

$$\Delta E = \frac{4g_p \hbar^4}{3m_p m_e^2 c^2 a^4} = 5.88 \times 10^{-6} \text{ eV}. \quad (2,133)$$

olur. Üçlü durumda tekli duruma geçişte salınan fotonun frekansı;

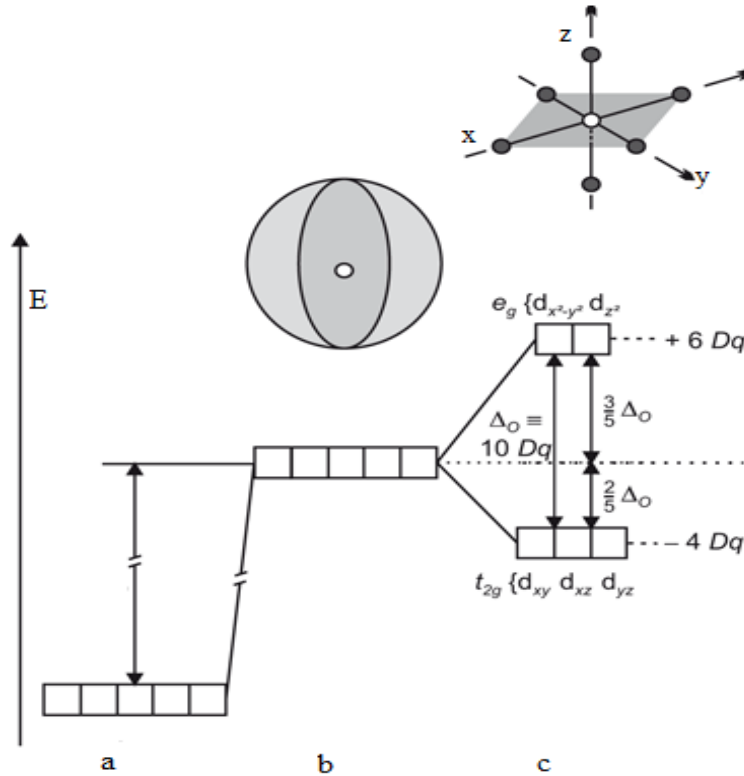
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = 1420 \text{ MHz} \quad (2,134)$$

olur. Buna karşılık gelen mikrodalga bölgesine düşen dalga boyu $c/\nu = 21 \text{ cm}$ 'dir [43].

2.5. Kristal Alan Kuramı

1929 yılında Bethe, bir kristal örgü içine konulan bir iyonun *d*-orbitallerinin örgünün simetrisine bağlı olarak farklı enerji düzeylerine yarıldığını önermiş ve yarılmanın büyüklüğünü hesaplamada elektrostatik etkileşmeyi kullanarak kristal alan kuramını geliştirmiştir. Kristal alan kuramı, başta bileşiklerin elektronik spektrumları olmak üzere; manyetik özelliklerini, geometrik yapılarını ve kararlılıklarını açıklamada kullanılmaktadır. Bu nedenle bazı yazarlar bu kuramı elektrostatik alan kuramı olarak adlandırırlar. Kristal alan kuramına katkıda bulunanlardan biri de J. H. Van Vleck'tir. Günümüzde de kristal alan kuramı koordinasyon bileşiklerinin birçok fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamada kullanılmaktadır.

Kristal alan kuramında, eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alan ile merkez atomunun d -orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, d -orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşmedir. Bu itmenin merkez atomunun d -orbitallerine etkisini anlayabilmek için d -orbitallerinin uzaydaki yönelimleri göz önüne alınmalıdır. Yalıtılmış bir geçiş metal atomunda beş d -orbitali eş enerjilidir. Bu metal atomu merkezinden, eşit uzaklıkta bulunan sonsuz sayıda noktasal eksi yükün oluşturduğu küresel bir elektrik alan içerisine konulduğunda, d -orbitalleri elektrik alanı arasındaki elektrostatik itmeden dolayı d -orbitallerinin enerjisi yükselir. Fakat sonsuz sayıda noktasal yükün oluşturduğu küresel simetrik bir elektrik alan beş d -orbitalini de eşit şekilde etkiler. Yani küresel elektrik alan içerisindeki beş d -orbitalinin eşit enerjili olma özelliği bozulmaz. Küresel simetriden dolayı daha düşük simetrlili bir elektrik alanda bulunan bir atomun d -orbitallerinin elektrik alanda farklı etkilenmesi ve enerjilerindeki yükselmenin de farklı olması beklenir [27]. Şekil 2.13’de merkez atomunun d orbitallerinin küresel alandan etkilenmesini göstermektedir.



Şekil 2.13. Merkez atomun d orbitallerinin kristal alandan etkilenmesi, a) Serbest (yalıtılmış) metal iyonu, b) Küresel alan, c) Oktahedral alan [25]

2.5.1. Ligand Alan Kuramı

Orgel ve Griffith tarafından nitel olarak açıklanan ligand alan kuramı, elektrostatik kristal alan kuramı ile molekül orbitali kuramlarının birleştirilmesi ile ortaya çıkmıştır. Sekizyüzlü komplekslerde molekül orbitalileri, merkez metal atomu ile altı tane σ verici ligandın elektron çiftlerinin etkileşimleri sonucunda oluşur. d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ligandlar ile bağ oluştururken, d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri bağ oluşturmazlar. Metalin s orbitalleri bütün ligandlarla zayıfça ve aynı şekilde etkileşirken, metalin her bir p orbitali ise çift ligand ile bağ orbitali oluşturur. Altı tane ligand verici orbitali, birlikte O_h nokta grubunda Γ indirgenemez gösterimi oluştururlar [16]. Bu indirgenemez gösterimler, Çizelge 2.16'da verilmiştir.

Çizelge 2.16. O_h nokta grubunun indirgenemez gösterimleri ve karakter tablosu [44]

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$(3C_2 = C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xy, xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		
Γ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2		$X^2+Y^2+Z^2$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$

Oktahedral komplekslerde, ligandlardan gelen elektronlar altı tane bağ orbitalini doldurduğu için, metal iyonundan gelen elektronlar bağ yapmayan t_{2g} ve karşıbağ e_g orbitallerine yerleşirler. Bu iki grup (t_{2g} ve e_g) arasındaki yarıлма Δ_0 olarak gösterilir. Metal orbitalleriyle kuvvetli etkileşime giren ligandlara kuvvetli alan ligandları denir; bu ligandlar, t_{2g} ve e_g orbitalleri arasında büyük yarıлма oluştururlar. Metal orbitalleri ile zayıf etkileşime giren ligandlara zayıf alan ligandları t_{2g} ve e_g orbitalleri arasında küçük yarılmalar oluştururlar.

2.5.2. Yüksek ve Düşük Spinli Durumlar

d^0-d^3 ile d^8-d^{10} arasındaki iyonlarda sadece tek bir elektron dizilişi mümkündür, böylece kuvvetli ve zayıf alanlardaki elektron spinleri aynıdır. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi, d^4-d^7 arasındaki iyonlar, yüksek spin veya düşük spin durumunda olabilirler. Kuvvetli-alan ligandları düşük spinli kompleksler, zayıf-alan ligandları yüksek spinli kompleksler oluşturma eğilimindedirler.

Elektronların orbitallere nasıl yerleşeceğini π , eşleşme enerjisi belirler. Eşleşme enerjisi π , bir orbitalde zıt spinli iki elektronun yerleşmesi için gereken enerjidir ve iyon yükü arttıkça eşleşme enerjisi artar. Eşleşme enerjisi,

$$\Pi = \Pi_c + \Pi_e \quad (2,135)$$

ile verilir. Burada Π_c , orbitaldeki elektronlar arası itmeden kaynaklanan Coulomb enerjisidir. Pozitif değerlidir ve sistemin kararlılığını azaltır. Π_e ise tamamen kuantum mekaniksel olarak açıklanan, değişim enerjisidir. Negatif değerlidir ve bu nedenle sistemin kararlılığını artırır.

Kompleksteki eşleşmemiş elektronların sayısı; Δ_0 ve π arasındaki dengeye bağlıdır. $\Delta_0 > \pi$ olduğu zaman, elektronların düşük enerjili düzeyde eşleşmesi net bir enerji düşmesine (kararlılıkta artma) neden olur ve düşük spinli hali daha kararlıdır. $\Delta_0 < \pi$ olduğu zaman, toplam enerji, eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça daha çok düşeceğinden, yüksek spin hali daha kararlı olacaktır.

Düşük Spinli İyonlar	Yüksek Spinli İyonlar
d^4 iyonları	
d^5 iyonları	
d^6 iyonları	
d^7 iyonları	

Şekil 2.14. d^4 - d^7 arasındaki yüksek ve düşük spinli durumlar [45]

Bir komplekste d orbitallerinde ligand alan yarılmaları sonucu oluşan elektron dizilişinin toplam enerjisi ile aynı komplekste d elektronların tüm d orbitallerine eşdeğer olarak dağıldığı düşünüldüğünde bulunan toplam enerji arasındaki farka ligand kararlılık enerjisi (LAKE) denir. LAKE metal-ligand çevresindeki d elektronların kararlılığını göstermektedir.

LAKE nin dikkate alınmasında iki önemli neden vardır. Birincisi, yüksek spin, düşük spin elektron dizilişlerine daha nicel bir yaklaşım sağlar ve hangi dizilişin daha

mümkün olduğunu gösterir. İkincisi ise, bu komplekslere ait spektrumların açıklanmasına bir temel sağlar [16].

Elektron eşleşme enerjisi π , Coulomb itme enerjisi π_c ile spin değiştirme enerjisi π_e 'nin toplamına eşittir. Coulomb itme enerjisi, elektronların eşleştiği orbitalin hacmi büyüdükçe azalır. Çünkü daha büyük hacimli orbitallerde elektron-elektron itmeleri daha azdır. Bu nedenledir ki, π_c , $5d < 4d < 3d$ sırasına göre artmaktadır. Diğer bir anlatımla, bir grupta aşağıya doğru inildikçe π_c , azalır. π_c 'yi etkileyen bir diğer etken, merkezi atomun yüküdür. Merkezi atomun yükü ile orbital daraldığından π_c artar. Değişim enerjisi, önemli ölçüde paralel spinli elektronların sayısına bağlıdır. Paralel spinli konfigürasyonlarının kararlılığı nedeniyle, spin değiştirme daha fazla enerji gerektirir. Örneğin, $Co^{2+} < Cr^{2+} < Mn^{2+}$ serisinde değişim enerjisinin soldan sağa doğru artması paralel spinli elektron sayısı nedeniyledir.

d orbitalleri ile ligand orbitallerinin örtüşmesinden oluşan moleküler orbitaller, saf d orbitallerinden daha büyük hacimlidirler. Büyük hacimli orbitallerde elektron-elektron itmelerinin azalmasına “nefeloksetik etki” denir. Elektron-elektron etkileşmelerinden kaynaklanan π_c , π_e , π ve $10Dq$ gibi parametreler elektronik spektrumlarının analizleriyle belirlenir. Bir grupta yukarıdan aşağıya doğru $10Dq$ artarken, π azalmaktadır.

Farklı geometriler ve farklı elektron sayıları için enerjilerin açılma örtüşme hesaplamaları komplekslerin bağıl kararlılıkları hakkında bilgi verir. Ayrıca, aynı ligand-metal çiftinin bağ uzunlukları komplekslerin geometrisine bağlıdır. d electron enerjisine ilave edilmesi gereken diğer bir faktör, ligand orbitalleri ile metalin s ve p orbitallerinin etkileşmesidir. Bu etkileşimden oluşan bağ orbitalleri, d orbital etkileşiminden daha az enerjiye sahiptir.

Kristal alan yarıma enerjisi büyük oranda liganlara ve metale bağlıdır. Bileşikteki eşleşmemiş elektron sayısı, yarıma enerjisi ve toplam eşleşme enerjisi arasındaki dengeye bağlıdır. $10Dq > \pi$ olduğunda elektronları düşük enerjili düzeyde eşleşmesi net bir enerji düşmesine yani kararlılıkla bir artışa neden olur ve düşük spin durumu daha kararlıdır. Bunun tersi olduğunda, toplam enerji eşleşmemiş elektron sayısı arttıkça daha çok düşeceğinden yüksek spin durumu daha kararlı olacaktır.

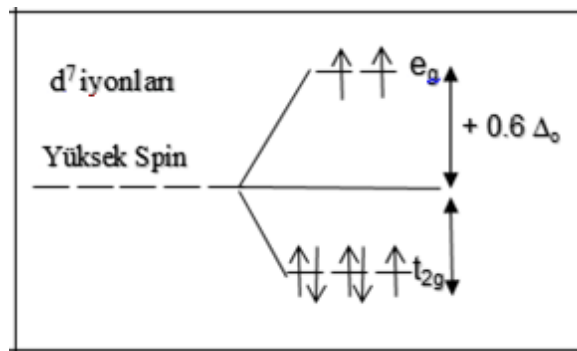
Bileşiğin elektron dizilişini ve dolayısıyla spin durumunu, metalin periyodik çizelgedeki yeri belirler. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri düşük spin bileşiklerini birinci sıra geçiş metallerine göre daha kolay oluşturur. Nedeni ise çapları daha büyük olan 4d ve 5d metal orbitalleri ile ligantların arasındaki örtüşmenin daha büyük olmasıdır [29].

Hangi enerji değerinde yüksek spin, hangilerinde düşük spin olduğunu göstermek için oktahedral d^7 iyonunu inceleyelim. Oktahedral d^7 iyonunda 7 elektron vardır. Bu elektronlar t_{2g} orbitallerine veya e_g düzeyindeki boş orbitallere girebilirler.

Oktahedral iyonunda bir elektron, e_g orbitallerinden biri yerine t_{2g} orbitallerinden birine yerleşmekle iyonun enerjisini $10 Dq$ kadar düşürmüş olur. Eğer kazanılan bu enerji, elektronun çiftlenmesi için gerekli olan π enerjisinden daha büyük ise, dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak yerleşir, aksi halde yüksek enerjili e_g orbitallerinde kalır. Dolayısıyla, elektronun iki yoldan hangisini seçeceğini yarıлма enerjisinin çiftlenme enerjisine göre bağlı değeri belirler [16].

2.5.2.1. Co(II) İyonu İçin Yüksek Spin Hali

Bizim çalışmamızda kullandığımız merkezi atom d^7 konfigürasyonuna sahip yüksek spinli oktahedral Co^{2+} iyonudur. Bu iyonun KAKE'sini bulalım. Bunun için önce Şekil 2.15'de gösterildiği gibi küresel ve zayıf oktahedral alanının, d -orbital enerji diyagramı çizilir. $10 Dq < \pi$ olması haline zayıf alan denir [46]. Çiftlenmemiş elektron sayısı büyük olduğundan bu hale zayıf alan (yüksek spin) hali denir. $t_{2g}^5 e_g^2$ elektron konfigürasyonu şeklinde gösterilir.



Şekil 2.15. Co^{2+} iyonu için d^7 (HS) elektron konfigürasyonu ($10Dq < \pi$) [45]

Yüksek spin oktahedral Co^{2+} kompleksi için KAKE ifadesi için,

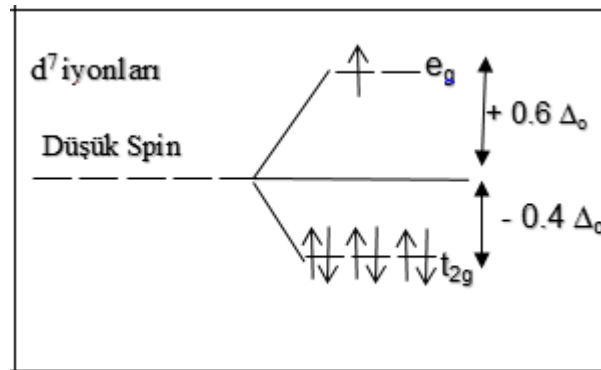
$$KAKE(O_h) = n_{t_{2g}}(-4Dq) + n_{e_g}(+6Dq) + n_f\pi \quad (2,136)$$

bağıntısı yazılabilir. Burada $n_{t_{2g}}$ ve n_{e_g} ; t_{2g} ve e_g orbitallerdeki elektron sayılarını; n_f ise küresel alana göre fazladan eşleşen elektron çifti sayısıdır [29].

2.5.2.2. Co(II) İyonu İçin Düşük Spin Hali:

Düşük spinli oktahedral d^7 iyonun da e_g düzeyinde Şekil 2.16'da görüldüğü üzere bir elektron bulunmaktadır. Bu bir elektron eşenerjili iki orbitalin birinde mevcuttur. Her orbitalinde enerjileri aynı değeri aldığı için ikiside eşenerjilidir [46].

$10Dq > \pi$ olması halinde dördüncü elektron düşük enerjili t_{2g} orbitallerinden birine ikinci elektron olarak girer, $10Dq < \pi$ olması haline kuvvetli alan denir. Elektronların çiftlenmesi nedeniyle, çiftlenmemiş tek elektronların sayısı azalacağından bu hale düşük spin hali denir [46]. $t_{2g}^6 e_g^1$ elektron konfigürasyonu şeklinde gösterilir.



Şekil.2.16. Co^{2+} iyonu için d^7 (LS) elektron konfigürasyonu ($10Dq > \pi$) [45]

Kuvvetli alan d^7 iyonunda yarılmasından sonra t_{2g} orbitallerinde üç elektron çiftlenmesi oluşmuştur ve bir elektron ise e_g orbitaline geçmiştir.

Düşük spin oktahedral Co^{2+} kompleksi için KAKE ifadesi için,

$$KAKE(O_h) = n_{t_{2g}}(-6Dq) + n_{e_g}(+4Dq) + n_f\pi \quad (2,137)$$

bağıntısı yazılabilir.

2.6. Ligand Alan Yarılma Enerjisi (10Dq Parametresi)

Dq değeri, kompleksten komplekse değişmektedir. Dq teorik olarak;

$$Dq = \frac{Ze^2\langle r \rangle^4}{6a^5} \quad (2,138)$$

bağıntısı ile verilir. Burada Z, metal iyonun yükseltgenme basamağı, e; elektron yükü, $\langle r \rangle$; orbitalin ortalama yarıçapı ile ilişkili bir parametre ve a, metal-ligand uzaklığıdır. Dq, metal iyonunu yükü arttıkça veya metal-ligand uzaklığı kısaldığı zaman artmaktadır. Oktahedral komplekslerin 10Dq değeri için ampirik bir bağıntı Jorgensen tarafından önerilmiştir.

$$10Dq = fg \quad (2,139)$$

Burada f ve g, sırasıyla, ligand ve merkezi atomun katkılarını veren çarpanlardır. 10Dq parametresinin denel değeri, komplekslerin elektronik absorpsiyon spektrumlarından bulunur. Komplekslerde, en büyük absorpsiyon pikine karşılık gelen enerji;

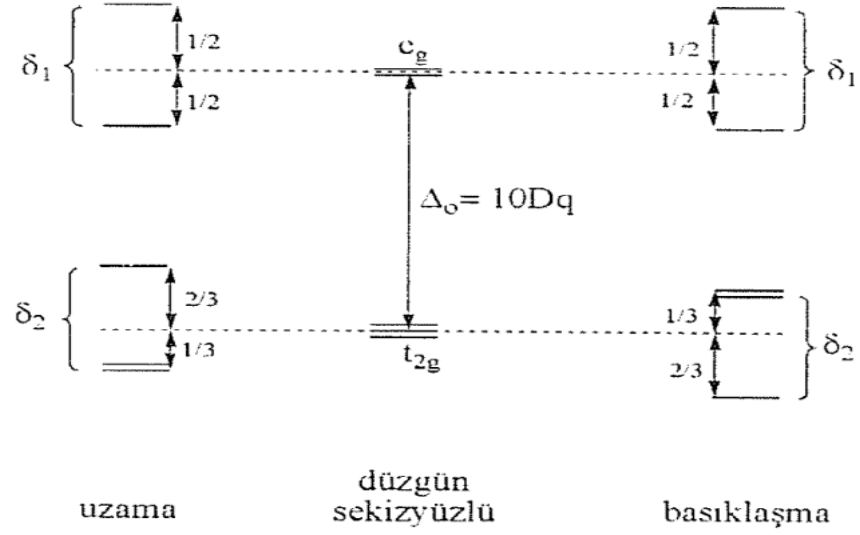
$$10Dq = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2,140)$$

Oktahedral geometrinin 10Dq değeri, tetrahedralinkinden büyüktür. $10Dq_t = \left(\frac{4}{9}\right) 10Dq$ şeklindedir. Burada $10Dq_t$ ve $10Dq$, sırasıyla, tetrahedral ve oktahedral geometrilerin kristal alan yarılma enerjileridir [30].

2.7. Jahn-Teller Etki

Oktahedral bir komplekste trans-konumdaki iki ligandın merkezi atoma yaklaşması ya da merkezi atomdan uzaklaşması tetragonal bozulma olarak adlandırılır. ML_6 tipi bir komplekste tetragonal bozulma, kompleksin daha düşük enerjili bir duruma geçmesi nedeniyledir. Böyle komplekslerde tetragonal bozulmaya Jahn-Teller Etki denir. Bu etki, “dejenere elektronik düzeyler içeren ve doğrusal olmayan bir molekülde, simetriyi azaltan, dejenerliği bozan ve enerjiyi düşüren bir bozulma gözlenir” şeklinde ifade edilir. Bu etkiye göre oktahedral bir kompleksin tetragonal bir yapıya dönüşebilmesi, bozulan elektronik dejenerliğin daha düşük enerjili bir durum oluşturmasıyla mümkün olabilir. Diğer bir anlatımla, tetragonal yapının oktahedral yapıdan daha büyük KAKE’ye sahip olması durumunda tetragonal bozulma ya da Jahn-Teller Etkisi gözlenir. Tetragonal bozulma ile oluşan uzamış oktahedral ve basık oktahedral yapıların d-orbital enei diyagramları Şekil 2.17’de görülmektedir. Diyagramlarda yer alan orbital yarılma parametreleri $\delta_1 < \delta_2 \ll 10Dq$ sırasına göre

artmaktadır. Bu, ekstra kararlılık enerjisi δ_1 ile ifade edilen komplekslerde tetragonal bozulmanın daha önemli olduğunu gösterir [30].



Şekil 2.17. Bir oktahedral komplekste tetragonal bozulma ile oluşan yapıların d -orbital enerji diyagramı [27]

Tetragonal bozulma Jahn-Teller etki nedeniyle olabildiği gibi, oktahedral ML_6 kompleksinde trans-konumdaki iki ligandın farklı ligandlarla yer değiştirmesi de tetragonal bozulmayı oluşturabilir. Bir oktahedral komplekste tetragonal bozunmanın olup olmadığı, elektronik spektrumundan anlaşılabilir.

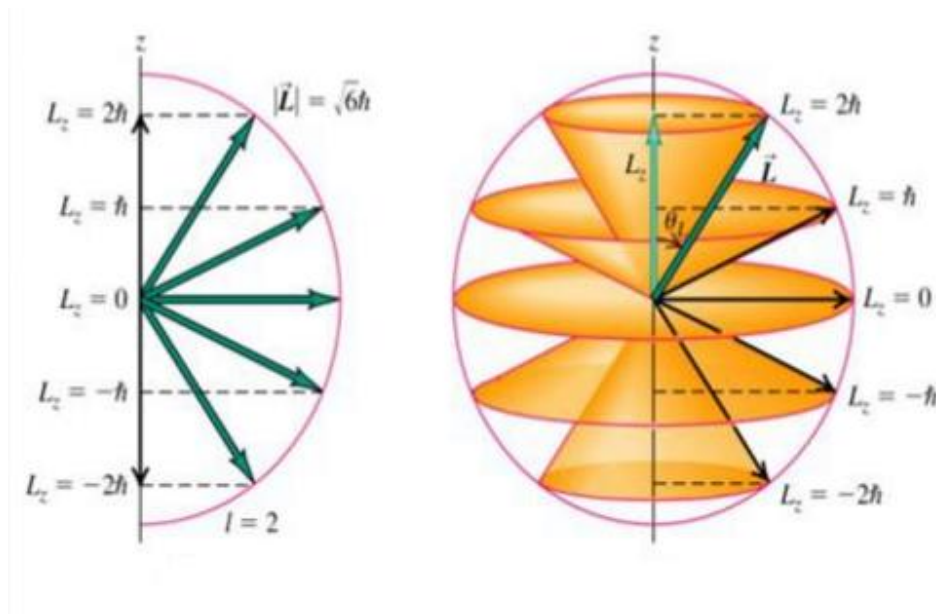
d^7 elektron dizilişine sahip sekizyüzlü Co(II) iyonu, Jahn-Teller etkisi olmadan önce, iki e_g orbitalinde iki elektrona sahiptir, bu diziliş Şekil 2.13'deki gibidir. Eksen konumundaki ligandlar daha kısa bağ uzaklıklarına sahip oldukları zaman da benzer etkiler ortaya çıkar. e_g orbitallerindeki yarılmalar t_{2g} orbitallerinkinden daha büyüktür.

Jahn-Teller etkisi, nedeniyle kompleksin geometrisi biraz bozulur. Böylece orbital enerjileri değişir. Bu bozulma çoğunlukla bir eksen boyunca uzama şeklindedir, ancak bir eksen boyunca yassılaşmada mümkündür. Sekizyüzlü komplekslerde, e_g orbitalleri ligandlara doğru yöneldiği için, kompleksin bozulması bu enerji seviyelerine daha çok etki eder, t_{2g} orbitallerinin enerjileri üzerindeki etkisi azdır. Şekil 2.17'de, d orbitalleri üzerinde hem uzama hem de yassılaşma görülmektedir.

2.8. Açısal Momentum Kısıtlanması

H.A.Jahn ve E.Teller 1937 yılında, eşenerjili elektronik hallerdeki doğrusal olmayan moleküllerin daha düşük bir enerji düzeyine ulaşabilmek için, düzenli yapılarının bozulacağını, simetrilerin düşeceğini ve eşenerjilerin ortadan kalkacağını ifade etmiştir. Bu teorem koordinasyon bileşiklerine başarıyla uygulanmaktadır [25].

Kristal içinde açısal momentumun z-ekseni yönünde (L_z) bir hareket sabit olmadığı halde (L^2) sabit olabilir. L_z 'nin ortalaması sıfır olduğunda açısal momentumun 'kısıtlandığı' söylenir. Bu durumun manyetik moment $\mu_B(L + 2S)$ manyetik moment operatörünün ortalama değeri ile verilir. Manyetik alan z yönünde ise manyetik momente yörünge katkısı L_z 'nin beklenen değeriyle orantılı olacaktır. O halde, L_z manyetik moment kısıtlanmıyorsa yörünge manyetik momentide kısıtlanmıştır, Şekil 2.18.



Şekil 2.18. Yörünge açısal momentumunun uzay kuantumlanması [15]

Spin-yörünge etkileşmesi dikkate alındığında, yörünge momentinin bir bölümü spin yönüne çekilebilir. Bu etkileşme spin ve yörünge momentinin paralel olmasını tercih ediyorsa toplam manyetik moment, sadece spinden gelen katkıdan daha büyük olacak ve g faktörü de 2 değerinden büyük olacaktır. Deneysel ölçümler spin-yörünge etkileşmesindeki işaret değişimini doğrulamaktadır, yani kabuk yarıdan fazla doluysa $g > 0$, tam yarı doluysa, $g = 2$ ve yarıdan az doluysa $g < 2$ olur.

Yörünge kuantum sayısı $L = 1$ olan çekirdek etrafında dönen bir elektronun; düzgün olmayan. Kristal alanı içinde olduğunu düşünelim. Manyetik kuantum sayıları $m_l = 1, 0, -1$ 'dir. Manyetik alanda bu düzeyler B alanına orantılı olarak yarırlar ve buda paramanyetik duyunluğun kaynağıdır. Kristal içinde ise etkileşmeleri taban durumu dalga fonksiyonları olarak; U_x, U_y, U_z olarak ele alalım. Bu dalga fonksiyonları dik ve birbirine normalize olduklarından; U fonksiyonlarının pertürbasyona göre köşegen oldukları görülür, çünkü simetri nedeniyle köşegen dışındaki elemanları sıfır olur ve,

$$\langle U_x | L_x | U_x \rangle = \langle U_y | L_y | U_y \rangle = \langle U_z | L_z | U_z \rangle = 0 \quad (2,141)$$

şeklinde yazılır. Bu etkiye kısıtlama denir. L^2 köşegen olup $L = 1$ verir. Ancak açısal momentum bileşenleri, hareket sabitleri olmayıp ortalama değeri sıfırdır. Buna göre manyetik momentin bileşenleri de sıfır olur. Kısıtlama olayında kristal alanın rolü, başlangıçta katlı olan düzeyleri, enerji aralıkları $\gg$ mH olan manyetik düzeylere ayırtırmaktır. Böylelikle kristal alanına kıyasla, manyetik alanda bir pertürbasyon olur. Ancak iyon çevresine göre yer değiştirir ve oktahedral olmayan ise bir potansiyel oluşturursa iyonun enerjisi azalır. Böyle kendiliğinden olan yer değiştirmeye Jahn-Teller etkisi denir. U_x fonksiyonu kristal alan içindeki atomun taban durumu yörünge dalga fonksiyonu olsun . $S=1/2$ spini için $S_z = \pm 1/2$ gibi iki özdeğere karşılık gelen α ve β spin fonksiyonları manyetik alan yokluğunda aynı enerjiye sahiptir [52].

Taban durumu dalga fonksiyonu $\psi_0 = U_x \alpha = x f(r) \alpha$ olsun. Birinci dereceden pertürbasyon teorisine göre $\lambda \vec{L} \vec{S}$ etkileşmesi sonucu dalga fonksiyonu,

$$\psi = \left[U_x - i \left(\frac{\lambda}{2\Delta_1} \right) U_y \right] \alpha - i \left(\frac{\lambda}{2\Delta_2} \right) U_z \beta \quad (2,142)$$

olur. Burada Δ_1, Δ_2 sırasıyla, U_x ile U_y ve U_x ile U_z durumları arasındaki enerji farkları olurlar. $U_z \beta$ terimi sonuca ancak ikinci dereceden etki edecektir. Buna göre yörünge açısal momentumun birinci dereceden beklenen değeri,

$$\langle \psi | L_z | \psi \rangle = -\lambda / \Delta_1 \quad (2,143)$$

ve z yönünde ölçülen manyetik momentin beklenen değeri;

$$\mu_B \langle \psi | L_z + 2S_z | \psi \rangle = \left[- \left(\frac{\lambda}{\Delta_1} \right) + 1 \right] \mu_B \quad (2,144)$$

olurlar. B manyetik alanında $S_z = \pm \frac{1}{2}$ durumları arasındaki enerji farkı;

$$\Delta E = g\mu_B B = 2 \left[-\left(\frac{\lambda}{\Delta_1}\right) + 1 \right] \mu_B B \quad (2,145)$$

olup, z yönündeki spektroskopik yarıma faktörü g ;

$$g = 2 \left[-\left(\frac{\lambda}{\Delta_1}\right) + 1 \right] \quad (2,146)$$

dir [47]. Kristal alanı, L-S uzayında $(2L + 1) \times (2S + 1)$ alt durumlarının hangi doğrusal kombinasyonlarının en düşük enerji durumlarını teşkil ettiğini karar vermede Hund'un üçüncü kuralından sorumlu spin-yörünge etkileşmesiyle ilgilidir. Eğer kristal alan etkisi baskınsa ki genellikle geçiş metal iyonları için böyledir. Bu durumda çevrenin simetrisi çoğu kez kristal alanı tarafından belirlenen öz durumlar için $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle = 0$ olacak şekildedir. Böylece yörüngesel hareketin manyetik momente katkısı sıfır olur.

Gözlenen manyetik moment değerleri μ_d , genel olarak manyetik moment değerlerine μ_s oldukça yakındır. Yani orbital açısal momentum, manyetik momente beklenen oranda etkili bir katkı yapamaz. Bu gözlemler, orbital açısal momentumun bastırılması (sönümlendirilmesi) olarak tanımlanır. Genel olarak deneysel μ_d değerleri μ_s değerlerinden daha büyüktür. Ancak, μ_{s+L} değerlerine nadir olarak ulaşır (Çizelge 2.17). Çünkü metal iyonların çevrelerinde bulunan diğer atom, iyon ve moleküllerin elektrik alanları, elektronların orbital hareketini kısmen veya tamamen bastırabilir. Bunun sonucu olarak, toplam manyetik momente orbital moment katkısı da kısmen veya tamamen bastırılmış olur. $\mu = g\sqrt{J(J + 1)}$ formülüyle hesaplanan ve deneysel olarak gözlenen manyetik moment değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur.

Spin-orbital eşleşmesi, d elektron sayıları beşten daha az olan sistemlerde spin manyetik moment değerlerinde bir miktar azalmaya neden olur, d elektron sayısı beşten fazla ise eşleşme spin manyetik moment değerlerini artırır [25]. Çizelge 2.17'de geçiş gurubu elementlerinin deneysel magneton değerleri gösterilmiştir. Deneysel değerler $g[J(J + 1)]^{1/2}$ 'den çok $2[S(S + 1)]^{1/2}$ ile daha iyi uyushmaktadır. Bu ifade bize, yörüngesel açısal momentumun kısıtlandığını göstermektedir [48].

Çizelge 2.17. Geçiş gurubu elementlerinin deneysel ve teorik magneton değeri [48]

İyon	3d elektronlarının sayısı	Hund kurallarından taban durum	Ölçülen p (deney)	$p(hesap)$ $= g[J(J + 1)]^{1/2}$	$p(hesap)$ $= 2[S(S + 1)]^{1/2}$
K^+	0	$^1S_0$	0	0	0
V^{4+}	1	$^2D_{3/2}$	1,8	1,55	1,73
V^{3+}	2	$^3F_2$	2,8	1,63	2,83
V^{2+}	3	$^4F_{3/2}$	3,8	0,77	3,87
Cr^{3+}	3	$^4F_{3/2}$	3,7	0,77	3,87
Mn^{4+}	3	$^4F_{3/2}$	4,0	0,77	3,87
Cr^{2+}	4	$^5D_0$	4,8	0	4,90
Mn^{3+}	4	$^5D_0$	5,0	0	4,90
Mn^{2+}	5	$^6S_{5/2}$	5,9	5,92	5,92
Fe^{3+}	5	$^6S_{5/2}$	5,9	5,92	5,92
Fe^{2+}	6	$^5D_4$	5,4	6,70	4,90
Co^{2+}	7	$^4F_{9/2}$	4,8	6,54	3,87
Ni^{2+}	8	$^3F_4$	3,2	5,59	2,83
Cu^{2+}	9	$^2D_{5/2}$	1,9	3,55	1,73

2.9. Yüksek Spinli Oktahedral Co(II) Komplekslerine Hacimsel Etki

Genel olarak, merkezi atomun yük/yarıçap oranı ile kompleksin kararlılığı artar. Çünkü, yük/yarıçap oranı ile merkezi atom-ligand etkileşmesi artmaktadır. Bunun sonucu daha çok enerji açığa çıkar. Yani, d -orbitallerinin yarılması ile ortaya çıkan Δ daha negatif olur. Diğeri ise, d elektronları üzerindeki etkin çekirdek yükünün büyük olmasıdır. Böylece ligandlar daha kuvvetli çekilmiş olur.

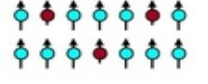
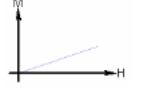
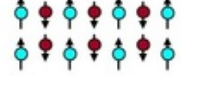
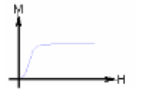
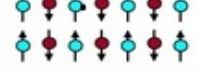
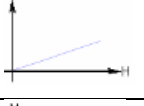
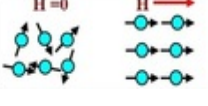
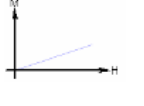
Elektrostatik çekim kuvvetinin artması, kompleksleri daha kararlı hale getirir. Elektrostatik ve sterik itmeler ise komplekslerin enerjisini artırır. Daha pozitif bir, merkezi atomun elektrostatik çekim gücü büyük olduğundan, daha fazla sayıda ligandı kendine bağlar. Ancak daha büyük ligandlar da sterik itmeler nedeniyle merkezi atoma yaklaşan ligand sayısı azalır. Co^{2+} 'de yedinci elektron t_{2g} orbitaline girer. t_{2g} 'nin ligandlarla etkileşimi az olduğundan, ligandlar merkezi atoma daha çok yaklaşır. Bu ise yarıçapın küçülmesine neden olur [25].

2.10. Manyetik Alınganlık

Manyetik alınganlık maddelerin manyetik alana verdikleri tepki olup bu tepki de diamanyetik ve paramanyetik olmak üzere ikiye ayrılır. Bizim ilgilendiğimiz sistemler belirli sıcaklığın altında düzenli manyetik yapılanmaya sahip paramanyetik sistemler olduğundan, bu sistemler için manyetik alınganlığı daha ayrıntılı bir şekilde ele almak uygun olacaktır. Kuantum mekaniğine göre elektronlar spinlerinden dolayı manyetik momentuma sahiptirler. Bilindiği gibi, paramanyetik dolayısıyla ferromanyetik maddelerdeki atomların her biri birer küçük manyetik momentum oluşturmaktadır. Bir dış alanı uygulanırsa bu rastgele yönelmiş küçük manyetik momentumlar, alan doğrultusuna yönelir ve böylece paramanyetik özellikler ortaya çıkar [11]. Maddelerin özelliklerinin büyüklükleri ve sıcaklıklara bağımlılıkları birbirinden farklıdır. Şekil 2.18'de çeşitli manyetizm tiplerinin şematik olarak gösterimi verilmiştir. Manyetik alan tarafından zayıfça itilen maddelere diamanyetik denir. Diamanyetik maddelerin elektronları eşleşmiştir ve manyetik duyarlılıkları negatif değerlidir. Bazı maddeler manyetik alan tarafından çekilirler. Bu maddeler, artan duyarlılıklarına göre, antiferromanyetik maddeler, paramanyetik maddeler ve ferromanyetik maddeler olarak sıralanabilir. Bu cins maddelerde eşleşmemiş elektron bulunur ve duyarlılıkları pozitif değerlidir.

Paramanyetizma eşleşmemiş elektronların spin ve orbital hareketinden kaynaklanır. Tek elektron sayısı arttıkça paramanyetik özellik de artar.

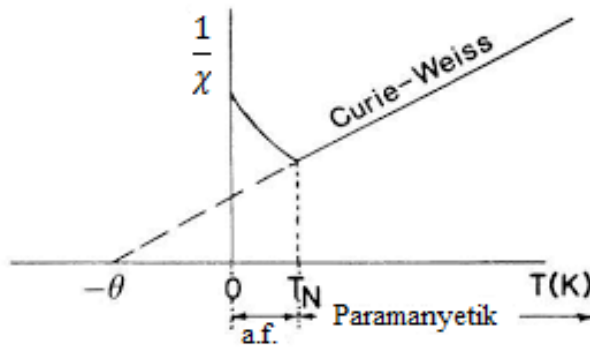
Çizelge 2.18. Manyetik alınganlık cinsinden manyetik davranış çeşitleri ve özellikleri [50, 51]

Manyetizm tipi	İşareti	$\chi(\text{cgs})$	Spin gösterimi	Örnekler	M-H grafiği
Ferromanyetik	Pozitif	10^2		Fe, Co, Ni, Gd, DY	
Ferrimanyetik	Pozitif	10^3		Fe_3O_4 , YIG, $GdCo_5$	
Antiferromanyetik	Pozitif	$10^{-5} \sim 10^{-7}$		FeMn, NiO	
Paramanyetik	Pozitif	10^{-4}		O_2 , Na, Al	
Diamanyetik	Negatif	10^{-6}		Cu, Au, Ag	

Paramanyetik maddelerin duyarlılığı sıcaklık artışıyla birlikte Curie-Weiss kanununa göre azalır. Manyetik duyarlık ise,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2,147)$$

şeklinde ifade edilir. Burada C; Curie sabiti, θ ; Weiss sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır. Şekil 2.19’da ise bazı manyetizma tiplerinde manyetik duyarlıkların sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir.



Şekil 2.19. Çeşitli manyetizim tiplerinin şematik gösterimi [52]

2.10.1. Paramanyetik Atomlarda Alınganlığın Kuantum Teorisi

Bir atomik sistemin paramanyetik alınganlığının genel teorisi, kuantum mekaniksel temellere dayanır [13]. Elektronik paramanyetiklik; sistemin toplam spinin sıfırdan farklı olduğu; elektron sayısı tek olan atomlarda, moleküllerde ve bazı iyon ve bileşiklerde görülür. Manyetik alınganlık ise bir manyetik alan içerisinde sistemin enerji seviyelerindeki değişimin termal popülasyonu ile alakalı olduğundan, herhangi bir sistemin enerji seviyelerinin alanın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini bilmek gerekmektedir [49]. Böyle bir değişimi anlamak kolay olmayacağından belli yaklaşımlar yapmak ve daha sonra gerçek durumu anlamaya çalışmak uygun olacaktır. Bu yaklaşımlardan ilki enerji seviyelerindeki değişimin,

$$W_i = W_i^0 + W_i^{(1)}H + W_i^{(2)}H^2 + \dots \quad (2,148)$$

şeklinde bir alana bağımlılık gösterdiğini farz edeceğiz. Burada $W_i^{(0)}$, sıfır alandaki enerji seviyesidir, yani pertürbe edilmemiş dalga fonksiyonunun enerjisidir. Manyetik alan tarafından pertürbe edilen enerji seviyeleri, $W_i^{(1)}$ ve $W_i^{(2)}$, sırası ile birinci ve ikinci mertebe Zeeman katsayılarıdır. Her bir enerji seviyesi için mikroskobik manyetizasyon;

$$\mu_i = -\partial W_i / \partial H \quad (2,149)$$

şeklinde tanımlanır. Makroskobik molar manyetizasyon $\bar{M}$ ise,

$$\bar{M} = N \frac{\sum_i (-\partial W_i / \partial H) \exp(-W_i / kT)}{\sum_i \exp(-W_i / kT)} \quad (2,150)$$

şeklinde mikroskobik manyetizasyonların Boltzmann dağılımına göre toplamı ile verilir (Eşitlik 2.150). Bu ifade moleküler manyetizmanın temel ifadelerinden biridir. $H/kT \ll 1$ olduğu durumda Denklem (2,135)'deki eksponansiyel ifade,

$$\exp(-W_i / kT) = \exp(-W_i^0 / kT) (1 - W_i^{(1)}H / kT) \quad (2,151)$$

şeklinde yazılır. Bu açılım Eşitlik 2.151'de yerine konulur ve alan olmadığında manyetizasyonun sıfır olacağı bilindiğinden;

$$\sum_i W_i^{(1)} \exp(-W_i^{(0)} / kT) = 0 \quad (2,152)$$

alınırsa, sadece uygulanan dış alana lineer olarak bağlı olan manyetizasyon ifadesi,

$$M = N \frac{H \sum_i (W_i^{(1)2} / kT - 2W_i^{(2)}) \exp(-W_i^{(0)} / kT)}{\sum_i \exp(-W_i^{(0)} / kT)} \quad (2,153)$$

şeklinde bulunur. Bu ifadeden de manyetik alınganlık,

$$\chi = N \frac{\sum_i (W_i^{(1)2} / kT - 2W_i^{(2)}) \exp(-W_i^{(0)} / kT)}{\sum_i \exp(-W_i^{(0)} / kT)} \quad (2,154)$$

şeklinde bulunur. Bu eşitlik, Van Vleck alınganlık denklemi olarak bilinir. Zeeman katsayıları, manyetik moment işlemcisinin uygulandığı dalga fonksiyonları ile ilgilidir ve z yönünde manyetik moment işlemcisi, $\mu_z = (L_z + 2S_z)\beta$ şeklindedir. Buna göre, birinci ve ikinci mertebe Zeeman katsayıları,

$$W_i^{(1)} = \langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_i \rangle \beta$$

$$W_i^{(2)} = \sum_j \left[\langle \psi_i | L_z + 2S_z | \psi_j \rangle \beta \right]^2 / (W_i^{(0)} - W_j^{(0)}) \quad i \neq j \quad (2,155)$$

şeklindedir. Pertürbasyon teorisi ikinci mertebe Zeeman katsayısının paydasının sıfır olmasını engeller. Sonlu bir ikinci mertebe Zeeman etkisi, i . enerji seviyesinde bir düşüşe ve j . enerji seviyesinde de eşdeğer miktarda bir artışa neden olur. Eğer $(W_i^{(1)} - W_j^{(1)})$ negatifse, onun χ 'ye katkısı pozitif olur yani paramanyetik katkı yapar. Eğer sıfır alanda dejenere olmayan seviyeler ikiden daha fazla ise, o zaman tüm olası etkileşimler hesaba katılmalıdır. Bundan dolayı Van Vleck Denklem (2.154)'ni dört genel durum altında inceleriz.

a) Manyetik alan olmadığında, sadece bir enerji seviyesi var ve bu dejenere dir.

Referans enerji seviyesi sıfır seçilebilir. Taban durum, birinci mertebeden açılal momentuma sahip değildir ve birinci uyarılmış durumlarla arasında enerji bakımından büyük bir fark vardır. Bu nedenle aralarında çiftlenim yoktur ve $W_i^{(2)} = 0$ dır. Dış manyetik alan olmadığında $(2S+1)$ spin dejenereliği korunur.

Alan uygulandığında, enerjiler alana lineer bağlı olduğu için $H/kT \ll 1$ koşuluyla Van Vleck eşitliği,

$$\chi = N \sum_i W_i^{(1)2} / kT \quad (2,156)$$

basit bir şekle dönüşür. Burada birinci mertebe Zeeman katsayısı,

$$W_i^{(1)} = M_s g \beta, \quad M_s = -S, S+1, \dots, S-1, S \quad (2,157)$$

şeklindedir. Manyetik alınganlık ifadesi,

$$\chi = \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \sum_{M_s=-S}^S M_s^2 / (2S+1) = \frac{Ng^2 \beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (2,158)$$

olarak bulunur. Bu sonuç,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2,159)$$

şeklinde basit halde Curie kanunu olarak bilinir. Burada C sabiti, taban durumun spin çokluğuna bağlı olan bir sabittir. Manyetik moment ise,

$$\mu = 2.828 \sqrt{\chi T} = 2.828 \sqrt{C} \quad (2,160)$$

şeklinde hesaplanır. Buradan da görüldüğü gibi eğer alınganlık Curie kanununa uyuyorsa manyetik moment sıcaklığa bağlı değildir.

b) Taban durum singlet ve taban durumun üzerindeki enerji seviyelerinin hepsi kT 'den çok büyük olduğu durumda (taban durum üzerinde tüm seviyeler $\gg kT$),

$W_i^{(1)} = 0$ olur, nedeni ise i . Seviye bir singlettir. Yine referans seviyeyi sıfır kabul edersek ($W_i^0 = 0$) bu durumda Eşitlik (2,154);

$$\chi = N \sum_i W_i^{(2)} = N\alpha \quad (2,161)$$

olur. $W_i^{(2)}$, sadece $(W_i^0 - W_j^0)$ farkına bağlı olduğu için χ bir sabittir. Burada α ,

$$\alpha = -\frac{2}{n} \sum_{i=1}^n W_i^{(2)} \quad (2,162)$$

şeklindedir. Bu, sıcaklığa bağlı olmayan paramanyetizmanın kaynağıdır. Buna “sıcaklıktan bağımsız paramanyetizma” denir.

c) Taban durum dejenere ve bunun üzerinde tüm uyarılmış durumlar $\gg kT$ ise,

Bu durumda a ve b durumlarının bir toplamı oluşur. Alınganlığa hem taban durum seviyelerinin hemde ikinci mertebeden Zeeman etkisinden katkı gelir. Bunun sonucunda,

$$\chi = C / T + Na \quad (2,163)$$

olur. Denklemdaki ikinci terim, yani ikinci mertebe Zeeman etkisinin katkısı, genellikle ilk terimle karşılaştırıldığında oldukça küçüktür.

d) Taban durum dejenere ve termal olarak erişilebilir dejenere uyarılmış mevcut olduğu durumda,

Yine referans seviyemizi sıfır kabul ederiz, ancak burada $W_i^{(1)}$ ve $W_i^{(2)}$ kadar sonlu olan $W_j^{(1)}$ ve $W_j^{(2)}$ durumları da ihtimal dahilinde olup ve $\exp(-W_j^0 / kT)$ ihmal edilemez. Bu durumda Van Vleck denkleminde hiçbir basitleştirme mümkün değildir ve alınganlık sıcaklığa karmaşık şekilde bağlıdır. Bu durum için alınganlık Curie-Weiss kanunu,

$$\chi = C / (T - \Theta) \quad (2,164)$$

şeklinde verilir. Burada Θ , Weiss sabittir. Yeterince yüksek sıcaklıklarda, çoğu durumdaki ferromanyetik ve antiferromanyetik maddelerin manyetik alınganlıkları sırasıyla negatif ve pozitif Θ değerli Curie-Weiss kanununa uyarlar [50]. Burada Θ ;

$$\Theta = \lambda C = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad (2,165)$$

olur [47]. λ ise,

$$\lambda = \frac{2 \sum_{j \neq i} J_{ij}}{N \mu_0 g^2 \mu_B^2} \quad (2,166)$$

dir. λ , bir spinin diğer spinler ile değiş- tokuş enerjisinin toplamıyla orantılıdır [55].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Manyetik Duyarlılık

Manyetik alana konulan bir maddenin içinden geçen manyetik alan yoğunluğundaki değişim, o maddenin manyetik duyarlılığı (süseptibilitesi) olarak adlandırılır. Manyetik alan yoğunluğundaki değişim ne kadar fazla ise maddenin manyetik duyarlılığı o denli yüksektir. Paramanyetik madde, manyetik alan tarafından çekilen yada manyetik alan kuvvet çizgilerini kendine doğru çeken maddedir. Yani, paramanyetik madde manyetik alan yoğunluğunu artırmaktadır. Diamanyetik madde ise manyetik alan tarafından itilir yada manyetik alan kuvvet çizgilerini iter. Diamanyetik maddede manyetik alan yoğunluğunda azalma olur.

Diamanyetizma, eşleşmiş elektronlardan kaynaklanır. Hidrojen atomları hariç tüm maddeler diyamanyetik özellik gösterir. Diyamanyetizma, eşleşmemiş elektronlardan kaynaklanan paramanyetizmadan oldukça zayıftır. Bu nedenle, hem eşleşmiş hem eşleşmemiş elektron içeren bir madde manyetik alana konulduğunda manyetik alan tarafından çekilir, yani paramanyetik davranır.

Manyetizasyon, H şiddetindeki bir alan ile doğru orantılıdır ve

$$M = \chi H \quad (3,1)$$

şeklinde verilir. χ , boyutsuz ve hacimsel manyetik süseptibilite adını alır. Molar manyetik süseptibilite ise,

$$\chi_m = \chi V_m \quad (3,2)$$

dir. Burada V_m maddenin molar hacmidir. Manyetik akı yoğunluğu (B) manyetizasyon ve alan şiddeti ile,

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \quad (3,3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_0 : vakumun permeabilitesidir. m , büyüklüğündeki kalıcı manyetik dipol molekülüne sahip moleküller, $m^2/3kT$ ile orantılı miktarda manyetizasyona katkıda bulunurlar. Uygulanan alan, moleküllerin manyetikleşebilirliği ($\xi(\text{ksi})$) ile belirlenen bir manyetik moment indükleyebilir,

$$\chi = N\mu_0\left(\xi + \frac{m^2}{3kT}\right) \quad (3,4)$$

şeklinde yazılır. $N_A = NV_m = \frac{NV_m}{V} = \frac{nN_A V_m}{nV_m}$ olmak üzere,

$$\chi_m = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{m^2}{3kT} \right) \quad (3,5)$$

yazılır ve χ_m ile ilgili bağıntı Curie yasası ile uyum halindedir:

$$\chi_m = A + \frac{C}{T} \quad (3,6)$$

olur. Burada, $A = N_A \mu_0 \xi$ ve $C = N_A \mu_0 \frac{m^2}{3k}$ 'dir. N; Avogadro sayısı, k; Boltzmann sabiti; T, mutlak sıcaklık ve μ_m , toplam paramanyetik momenttir olup m anyetik suseptibilite Gouy terazisi ile ölçülür. Eğer M ile H aynı yönde ise ($\chi > 0$) artar, M ile H zıt yönde ise ($\chi < 0$) azalır. χ 'nın pozitif olduğu maddeler paramanyetik, χ negatif olduğu maddeler ise diyamanyetik olarak adlandırılır [9]. Manyetik duyarlılık, manyetik alanda bir maddeye etki eden kuvvet ölçülerek belirlenir. Paramanyetik madde manyetik alan tarafından çekildiğinden normalden daha ağır tartılır. Bu fark, manyetik duyarlığın ölçüsüdür. Manyetik duyarlılık genellikle molar duyarlılıkla belirtilir. Tüm maddeler diyamanyetik olduklarından, ölçülen molar duyarlılıktan diyamanyetik duyarlılık çıkarılır. Sadece paramanyetizmadan kaynaklanan molar duyarlılık,

$$\chi_m = \frac{N}{3kT} B^2 \mu_m^2 \quad (3,7)$$

bağıntısı ile verilir. B, Bohr magneton olup,

$$B = (eh/4\pi mc) = 9.27 \times 10^{-11} \text{ erg/gauss} \quad (3,8)$$

dur. Eşitlik (3,8) bağıntısından μ_m için,

$$\mu_m = 2.83 \sqrt{\chi_m T} \quad (3,9)$$

elde edilir. Bu hesaplamada μ_m , Bohr magnetonu (BM) cinsindedir. Ölçülen χ_m , (3,6) bağıntısında yerine konulur ve μ_m hesaplanır. Manyetik duyarlılık ise,

$$\chi = \frac{N}{3kT} \mu_m^2 \{L(L+1) + 4S(S+1)\} \quad (3,10)$$

olur. Alınanlık Curié kanununda yerine yazılırsa,

$$C = \frac{N}{3kT} \mu_m^2 \{L(L+1) + 4S(S+1)\} \quad (3,11)$$

şeklinde ifade edilir [35].

Paramanyetizmaya neden olan eşleşmemiş elektron, spinden dolayı bir spin açısal momentuma ve orbital hareketinden dolayı bir orbital açısal momentumuna sahiptir. Her iki momentumdan ortaya çıkan manyetik momentlerin toplamı paramanyetik momenti verir. Toplam paramanyetik moment,

$$\mu_{eff} = \mu_{L+S} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}\mu_B = 5,20 \text{ BM} \quad (3,12)$$

bağıntısı ile verilir. Burada S , toplam spin açısal momentum kuantum katsayısıdır. L ve S değerlerini bulmak için verilen konfigürasyonun kısmen dolu alt kabuklarındaki elektronlar, ilgili alt kabukların orbitallerine en büyük μ_l değerinden başlayarak Hund kuralına göre yerleşir. Sadece spin açısal momentumu içeren bağıntısı,

$$\mu_{eff} = \mu_{(spin-only)} = 2\sqrt{S(S+1)} \quad (3,13)$$

şeklinde n , eşleşmemiş elektron sayısı olmak üzere $S = n(1/2)$ olduğundan,

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad (3,14)$$

şeklinde ifade edilir [51].

Bizim çalışmamızda d^7 elektron konfigürasyonuna sahip Co^{2+} iyonunda üç eşleşmemiş elektron olduğuna göre,

$$\mu_{eff} = \sqrt{3(3+2)} = 3,87 \text{ BM}. \quad (3,15)$$

olur. Paramanyetiklik, elektronların çok küçük mıknatıslar gibi davranmasından ileri gelir. Diğer atom ve iyonların uyguladığı alanlar bu komplekslerdeki orbital momentini belirgin şekilde azaltabilir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Mononükleer Co(II) Bileşikleri

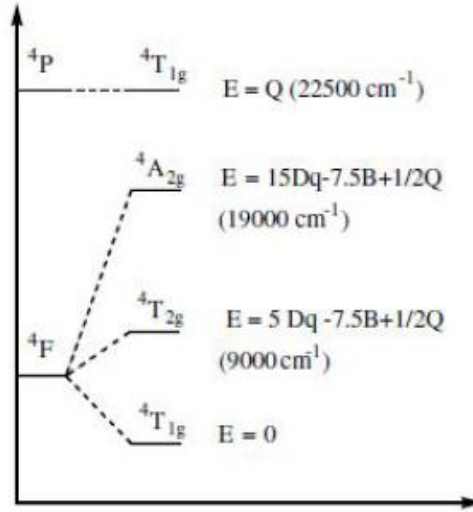
Oktahedral mononükleer Co(II) iyonları ($S_{Co} = 3/2$) içeren tek çekirdekli (mononuclear) bileşiklerinin manyetik özelliklerinin incelenmesi genelde sadece spinden kaynaklı (spin-only) manyetik özelliklere sahip bileşiklerde olduğundan çok karmaşıktır. Bu nedeni, manyetik momente güçlü bir orbital katkının eklenmesidir. Bunlar aynı zamanda güçlü bir manyetik anizotropi gösterirler. Bu orbital katkı, bir kübik kristal çevredeki her bir Co(II) iyonunun üçlü taban orbital (orbital triplet) ${}^4T_1$ teriminden gelmektedir [54]. Tek Co(II) iyonu $3d^7$ elektron konfigürasyonuna sahiptir ve taban durumu ${}^4F$ terimidir. Birinci uyarılmış durumu yaklaşık 15000 cm^{-1} kadar ve enerji aralığı ${}^4P$ terimidir. Bu uyarılmış durum oda sıcaklığında ısısal olarak doldurulmadığı için manyetik özellikler üzerine uyarılmış durumun etkisi ihmal edilebilir ve aynı çokluğa sahip bu iki terimin küçük bir karışımı ikinci bir merteye spin-orbit çiftleniminde yer alır. Her terimin dejeneriliği kendi simetrisinin bir fonksiyonu olarak ligand alan tarafından bozulur. Genel olarak, 6- koordinasyonlu Co(II) iyonları için iki durum göz önüne alınır:

a) Düzenli bir oktahedron (O_h)'a karşılık gelen yüksek simetrik durum (high symmetry),

b) Tetragonal (C_4) veya trigonal (C_3) bozulmayla ilişkili düşük simetrik durum (low symmetry) [11].

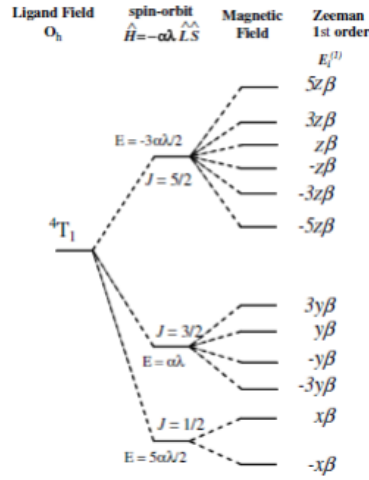
4.2.1. İdeal Oktahedral (O_h)

Co(II) bileşiklerinin çoğu kobalt atomu çevresinde altılı koordinasyon sergiler ve O_h simetrisi düzgün bir oktahedral yapı ${}^4F$ taban terimi, iki tane orbital triplet (üçlü) [${}^4T_{1g}$ ve ${}^4T_{2g}$] duruma ve bir tane orbital singlet (tekli) [${}^4A_{2g}$] duruma ayrılır. En düşük enerji seviyeli orbital, yani taban durumu ${}^4T_{1g}$ dir (Şekil 4.1). Uyarılmış ${}^4T_{2g}$ ve ${}^4A_{2g}$ durumları taban durumunun 8000 cm^{-1} üzerindedir ve oda sıcaklığında ısısal olarak doldurulamazlar. ${}^4T_{1g}$ taban durumu, triplet yapısı nedeniyle spin açısal momentumu ile birlikte birinci derece orbital momentumuna sahiptir. Birinci derece spin-orbit çiftlenimi bu taban durumu altılı (sextet) ($J=5/2$) duruma, dördü (quadruplet) ($J=3/2$) duruma ve ikili (doublet) ($J=1/2$) duruma ayırır. En düşük enerjili olan bu son durumdur (Şekil 4.2).



Şekil 4.1. Bir $3d^7$ elektron konfigürasyonuna sahip tekli iyon Co(II) deki ^4F ve ^4P terimlerinin oktahedral ligand alan yarılması [55]

$$(Dq \approx B \approx 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ ve } Q = [225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}) \quad (4,1)$$



Şekil 4.2. Spin- orbit çiftlenimi ve Zeeman etkisi tarafından bir oktahedral alanda yüksek –spin Co(II) iyonunun taban $^4T_1$ teriminin enerji yarılması [55]

4.2.2. Orbital İndirgeme Faktörü

Bu faktör α parametresi olarak karşımıza çıkar. Orbital indirgeme faktörü α ,

$$\alpha = \kappa A \quad (4,2)$$

şeklindedir. κ ve A parametrelerinin çarpımı olarak tanımlanır [45]. κ ve A orbital indirgemedir sorumlu parametrelerdir. κ parametresi, metal–ligand bağının

kovalentliğini göstermektedir. A parametresi ise ligand alanın gücünü gösterir. Ligand alanın güçlü olması terimler arasındaki etkileşmenin büyük olduğunu yani orbital indirgenmenin fazla olduğunu gösterir. κ , $0 \leq \kappa \leq 1$ aralığında değer alır ve kovalentlik ne kadar büyük ise κ 'nın değeri de o kadar küçüktür. 6-koordinasyonlu yüksek spin Co(II) iyonu için κ 'nın tipik değeri 0.70-0.95 aralığındadır [56, 55].

A parametresi, T ve P terimlerinin izomorf olmaları nedeniyle, ${}^4T_{1g}$ taban terim dalga fonksiyonu ile hesaplanan orbital açısal momentum işlemcisinin matris elemanları arasındaki ayrımı gösterir ve,

$$L(T_{1g}) = -AL(P) \quad (4,3)$$

denklemini tanımlanır. A ise,

$$A = \frac{3}{2} (c_1^2 - c_2^2) \quad (4,4)$$

şeklinde tanımlanır [46, 45]. Burada c_1 ve c_2 sırasıyla, taban durum dalga fonksiyonu $\psi^0({}^4T_{1g}, F)$ ve aynı simetrikli uyarılmış durum dalga fonksiyonu ve bileşiminde yer alan katsayılarıdır.

Bazı yazarlar, A parametresini 3/2 değerinde sabit tutar ve κ faktörünü her iki indirgenme kaynağını içeren bir tek değişken parametre olarak hesaba katarlar. Ancak bu durumda kovalent bağlar için beklenen sonuçtan daha küçük değerler elde edilmektedir. Bu nedenle A parametresinin değeri elektron dağılımından bağımsız belirlenebileceği için, iki parametreyi de değişken parametre olarak alabiliriz. Buna göre spin-orbit çiftlenimi ile ilgili Hamiltonyen,

$$H_{SO} = \alpha \lambda L S \quad (4,5)$$

olarak tanımlanır. A'nın değeri 3/2 (zayıf alan) ve 1 (güçlü alan) arasında değişir [56, 55].

${}^4F$ ve ${}^4P$ terimlerinden gelen ${}^4T_1$ seviyeleri aynı simetriye sahip oldukları için birbirleriyle etkileşirler.

Bu etkileşme ${}^4T_1(P)$ seviyesi ve ${}^4T_1(F)$ taban seviyesi arasında küçük bir karışıma neden olur. Böyle bir karışım düşük seviye tripletin orbital indirgenmesinin diğer bir kaynağıdır. Bu karışıma ligand neden olduğu için, alan ne kadar büyük ise karışım o kadar büyük ve orbital indirgenme de o ölçüde daha büyüktür. $\psi^0({}^4T_{1g}, F)$

ve $\psi^0(^4T_{1g}, P)$ terimleri için bunların bir lineer kombinasyonları olarak taban terim dalga fonksiyonu,

$$\psi(^4T_{1g}) = c_1 \psi^0(^4T_{1g}, F) + c_2 \psi^0(^4T_{1g}, P) \quad (4,6)$$

şeklinde [55]. Normalizasyon koşulundan $(c_1^2 - c_2^2 = 1)$ ve $(c = c_1/c_2)$ tanımından dalga fonksiyonu,

$$\psi(^4T_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{1+c^2}} \psi^0(^4T_{1g}, F) + c \psi^0(^4T_{1g}, P) \quad (4,7)$$

şekline dönüşür [57,55]. Her iki terimin ligand alanın enerji matrisinin çözümüyle c , değeri için,

$$c = 0.75 + 1.875 \frac{B}{Dq} - 1.25 \left[1 + 1.8 \frac{B}{Dq} + 2.25 \left(\frac{B}{Dq} \right)^2 \right]^2 \quad (4,8)$$

ifadesi elde edilir. c 'nin değeri $-\frac{1}{2} \leq c \leq 0$ aralığında değişir. Burada zayıf alan durumunda, $B \gg Dq$ ve $c = 0$ [$\psi^0(^4T_{1g}, F)$ 'ın %100'ü]. Güçlü alan durumunda $Dq \gg B$ ve $c = -1/2$ [$\psi^0(^4T_{1g}, F)$ ın %80'ü ve $\psi^0(^4T_{1g}, P)$ 'nin %20 si]'dir.

A parametresinin değeri,

$$A = \frac{\frac{3}{2} - c^2}{1 + c^2} \quad (4,9)$$

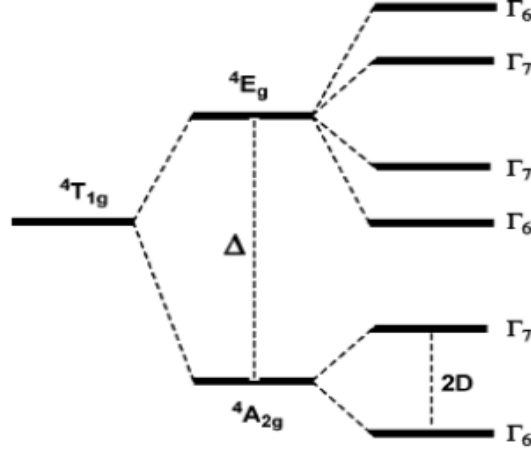
denklemine göre hesaplanır [57, 55]. A 'değeri önceden verildiği gibi, zayıf alan durumu için $A=3/2$ ($c=0$)'yi ve güçlü alan durumu için $A=1$ ($c=-1/2$)'i gösterir.

4.2.3. Eksenel Simetrik Çevrede $^4T_{1g}$ Teriminin Manyetik Davranışı

Simetri tamamen oktahedral (O_h) ise taban durumun $^4T_{1g}$ olduğunu belirtir. Bilindiği gibi gerçek bileşiklerde simetri en iyi ekseneldir ve eksenel bozulma altında triplet taban durumu genellikle bir orbital singlet (tekli) taban duruma ve orbital doublet (ikili) uyarılmış duruma ayrılır (Şekil 4.3). Bunlar arasındaki enerji aralığı eksenel yarılma parametresi Δ 'dır. Orbital singlet en düşük enerjili olduğunda Δ pozitif, orbital triplet en düşük enerjili olduğunda Δ negatiftir [56].

Bozulma tetragonal (D_{4h}) ise, $^4A_{2g}$ ve ^4E_g olarak etiketlenir [44]. Şekil 4.3'de gösterilen spektrumdaki seviyeler, double grup (çift grup) D_4 'ün indirgenemez temsilleri ile birlikte etiketlenmesiyle, spin-orbit çiftlenimi vasıtasıyla yarırlılar. Burada $r_6, M_s = \pm 1/2$ 'ye ve $r_7, M_s = \pm 3/2$ 'ye karşılık gelir. Simetri eksenel yerine

rombik ise, ${}^4E_g$ durumu iki bileşene ayrılır ve her biri spin-orbit çiftlenimi tarafından iki Kramer doubletine yarılır.



Şekil 4.3. Eksenel bozulma altında ${}^4T_{1g}$ teriminin yarılmaları [54, 56, 57, 59]

${}^4T_{1g}$ teriminin baz setleri 12 fonksiyondan oluşmaktadır. Böyle bir sistemin manyetik özelliklerini bulmak için, ${}^4T_{1g}$ teriminin 12 baz seti üzerine etki eden doğru Hamiltonyen tanımlanmalıdır. Tetragonal bozulma, spin-orbital etkileşimi ve Zeeman pertürbasyon terimini içeren doğru Hamiltonyen

$$H = \kappa\lambda L.S + V_{dis} + \beta(\kappa L + g_e S).H \quad (4,10)$$

olarak verilir [43]. Burada κ orbital indirgeme faktörü, λ Co(II) için d orbitalindeki elektronların sayısının yarıdan fazla dolu olması nedeniyle negatif diye anılan spin-orbit çiftlenim sabitidir [54]. β ; Bohr magnetonu, g_e serbest elektronun g değeridir. Tetragonal bozulma için eksenel bozulma ile ilgili işlemci,

$$V_{dis} = \Delta(L_z^2 - 2/3) \quad (4,11)$$

şeklinde tanımlanır [55, 53]. ${}^4T_{1g}$ teriminin, $t_{2g}^5 e_g^2$ konfigürasyonundan ve

$$\psi[{}^4T_{1g}] = \frac{2\sqrt{5}}{5} \psi^0[{}^4T_{1g}, ({}^4F)] + \frac{\sqrt{5}}{5} \psi^0[{}^4T_{1g}, ({}^4P)] \quad (4,12)$$

şeklindeki dalga fonksiyonundan ortaya çıktığı aşikardır [57]. Problemi çözmek için spin-orbit çiftlenimi ve eksenel bozulmanın birlikte köşegenleştirilip uygulanan manyetik alana paralel ve dik yönlerdeki Zeeman katsayılarının hesaplanması gerekir. Bu tip hesaplamalar için uygun Hamiltonyen,

$$H = \Delta \left(L_z^2 - \frac{2}{3} \right) - \left(\frac{3}{2} \right) \kappa \lambda L \cdot S + \beta \left[-\left(\frac{3}{2} \right) (\kappa L_u + g_e S_u) \cdot H_u \right] \quad (4,13)$$

dir [54, 56, 57, 59], burada $(-3/2)$ çarpanı $^4T_{1g}$ durumunun reel açısal momentumunun $(-3/2)$ ile çarpılmış ^4P serbest iyonunun açısal momentumuna eşit olduğunu gösterir. Bu hesaplamalar için dalga fonksiyonlarının uygun biçimi $|M_L, M_S\rangle$ şeklindeki baz setleridir. Burada $M_L = 0, \pm 1$ ve $M_S = \pm 1/2, \pm 3/2$ değerlerini alır. Dalga fonksiyonları, Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Dalga fonksiyonları [11]

$\psi_1 = 1, \frac{3}{2}\rangle$	$\psi_6 = 0, \frac{1}{2}\rangle$	$\psi_9 = -1, \frac{3}{2}\rangle$
$\psi_2 = 1, \frac{1}{2}\rangle$	$\psi_7 = 0, -\frac{1}{2}\rangle$	$\psi_{10} = -1, \frac{1}{2}\rangle$
$\psi_3 = 1, -\frac{1}{2}\rangle$	$\psi_7 = 0, -\frac{1}{2}\rangle$	$\psi_{11} = -1, -\frac{1}{2}\rangle$
$\psi_4 = 1, -\frac{3}{2}\rangle$	$\psi_8 = 0, -\frac{3}{2}\rangle$	$\psi_{12} = -1, -\frac{3}{2}\rangle$
$\psi_5 = 0, \frac{3}{2}\rangle$		

şeklinde. Problemi çözmek için spin- orbital etkileşimi ve eksenel bozulma birlikte köşegenleştirilmeli ve ondan sonra uygulanan manyetik alana paralel ve dik yönlü Zeeman katsayısı hesaplanır. Tanımlanan uygun dalga fonksiyonlarıyla, duygunluk ilkesinin türetilmesi zor değildir ve mikro bilgisayarlarla kolayca gerçekleştirilir. Diagonal (köşegen) matrislerin boyutu 12x12 dir. Sistemin anizotropik olmasından dolayı paralel ve dik yönde pertürbasyonlar birbirinden farklı olacaktır. Paralel ve dik yönde iki tane alınganlık değeri hesaplanır. Ortalama alınganlık,

$$\chi(T) = \frac{\chi_{//}(T) + 2\chi_{\perp}(T)}{3} \quad (4,14)$$

bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir. Ortalama alınganlıktan türetilen ortalama manyetik moment

$$\mu(T) = 2.828 \sqrt{\chi(T)} \cdot T \quad (4,15)$$

şeklinde [11].

Koordinasyon bileşiklerinde manyetik duyarlılık yöntemiyle ile deneysel olarak ölçülen manyetik moment, $\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$ formülünden hesaplanan spin manyetik moment karşılaştırılır. Hesaplanan manyetik moment, komplekslerin yapılarını açıklamada büyük önem taşır [60]. Açısal momentum kısıtlanması yüzünden manyetik momente katkı sadece spin-only durumu yani S 'den gelir [61]. Çizelge 4.2'de spin- orbit çiftlenim sabiti ve spin- only'den gelen katkılar verilmiştir.

Çizelge 4.2. Birinci sıra geçiş metal şekillerinin spin-only manyetik momentleri ve spin-orbit çiftlenim sabiti λ 'nın değerleri [62]

d-elektronları	L	S	Serbest iyon taban	λ	g_J	$g_J\sqrt{J(J+1)}$	$\mu_{SO} = 2\sqrt{S(S+1)}\text{BM}$	μ (Deneyel değer) (300 K)
1	2	1/2	² D	248	4/5	1.55	1.73	1.73
2	3	1	³ F	105	3/2	1.63	2.83	2.78
3	3	3/2	⁴ F	87	2/5	0.77	3.87	3.78
4	2	2	⁵ D	57	-	0.00	4.90	4.80
5	0	5/2	⁶ S	-	2	5.92	5.92	5.91
6	2	2	⁵ D	-100	3/2	6.70	4.90	5.33
7	3	3/2	⁴ F	-180	4/3	6.63	3.87	5.04
8	3	1	³ F	-335	5/4	5.59	2.83	3.22
9	2	1/2	² D	-852	6/5	3.55	1.73	1.94

4.2.5. Oktahedral Mononükleer Co(II) Kompleksleri

Bu çalışmanın esas alanı olan yüksek spinli oktahedral Co^{2+} komplekslerinin ligandlarının molekül ağırlıkları (M.WT.) ile ölçülen μ_{eff} değerleri, Çizelge 4.3’de belirtildi.

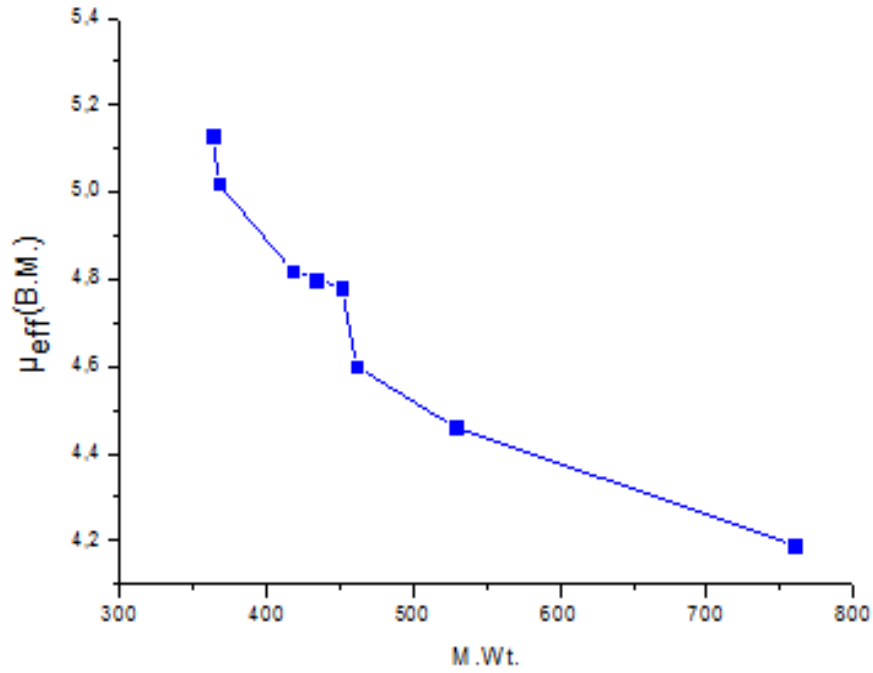
Çizelge 4.3. Oktahedral mononükleer Co^{2+} komplekslerinin molekül ağırlıkları ve manyetik momentleri [1, 2, 3, 4, 5]

	Compound(M.F.)	M.Wt.	$\mu_{eff}(B.M.)$	Kaynaklar
1	$\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{O}_9$	363.07	5.13	1
2	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$	367.2	5.02	1
3	$\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{O}_9$	417.24	4.82	1
4	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6$	433	4.80	2
5	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2$	451.12	4.78	3
6	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8$	461	4.60	2
7	$\text{CoC}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_3$	465	4.50	2
8	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$	528.24	4.46	4
9	$\text{CoC}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{S}$	760	4.19	5

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi hesapladığımız manyetik moment, μ ’ün değerleri 3.87 -5,20 arasında değişmektedir. Bu değerler bize molekül ağırlığı ile spin arasındaki ilişkiyi ifade etmektedirler.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Deneyssel olarak sentezlenmiş oktahedral mononükleer Co^{+2} komplekslerinin manyetik moment ile molekül ağırlıkları karşılaştırıldı. Çizelge 4.3'deki verileri kullanarak molekülün ağırlığı (M.Wt.) ve manyetik momentleri arasındaki değişim belirlendi. Hesaplanan bu değerler ile grafiği çizildi (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Oktahedral Mononükleer Co^{+2} kompleksinin molekül ağırlığının manyetik moment ile değişimi

Bu çalışmada, oktahedral mononükleer (tek çekirdekli) Co^{2+} komplekslerinin manyetik verileri araştırıldı. Oktahedral mononükleer Co^{2+} kompleks bileşiklerin molekül ağırlıkları hesaplandı. Orbital açısal momentum, manyetik momente fazla bir katkı yapmaz. Bu ise orbital açısal momentumun bastırılması olarak tanımlanır. Metal iyonlarının çevresinde bulunan diğer atom, iyon ve moleküllerin elektrik alanları, elektronların orbital hareketlerini tamamen ve kısmen bastırabilir. *d* orbitalinde bulunan elektron sayısı beşten fazla ise eşleşme spin manyetik moment değerlerini artırır.

Bir sistemin elektron konfigürasyonuna karşılık gelen terimlerin farklı enerjiye sahip olmaları sistem içindeki elektronlar arası itmelerin farklı olmasından

kaynaklanır. Elektron elektron arası itmelere Coulomb ve değişim (exchange) enerjileri sebep olurlar.

Ayrıca bu tez kapsamında literatürde elde edilen deneysel veriler ile manyetik momentin teorik değerleri ile karşılaştırıldı. Deneysel verilerde hesaplanan Co^{2+} manyetik momentin büyüklüğünün daha çok spinden kaynaklandığı görüldü. Bunun sebebi ise metale bağlanan liganların kütlesi arttıkça yani liganın hacimi daha büyüdükçe manyetik momentin değeri spinden gelen değere daha da yaklaştırmaktadır. Bütün bunlar dikkate alınıp manyetik momentin kaynağına inildiğinde, katkının en çok da spinden geldiğı rahatlıkla ifade edilir. Bu sonuç bize aynı zamanda şunu ifade etmektedir. Maddelerin moleköl ağırlıklarının artmasıyla, maddenin manyetik momentlerinin de azalığını ifade etmektedir.

Diğer bir ifade ile mononükleer oktahedral Co^{+2} iyonu kompleksinin manyetik momenti bulunursa kompleksin, elektron sayıları ve geometrik yapısı hakkında da fikir elde etmiş oluruz.

Kristal alan etkisinde d orbitallerinin aynı enerjide yarılması, d orbitallerinin elektron dizilişinde önemli sonuçlar doğurmaktadır. Yüksek spinli oktahedral komplekslerde ligan alan yarılmasının büyüklüğüne göre elektronlar d -orbitallerine yerleşirler. Yüksek spin d^n kompleksleri, düşük spin d^n komplekslerine göre daha çok eşleşmemiş elektrona sahiptirler. Yüksek spinli oktahedral Co(II) kompleksi düşük spinli oktahedral Co(II) kompleksine göre daha kuvvetli paramanyetik özellik gösterir ve bu nedenle de manyetik alan tarafından daha çok çekilir.

Son yıllarda büyük hacimli ligandlarla merkezi atomları d^5 , d^6 ve d^7 konfigürasyonuna sahip kompleksler sentezlenmiştir. Büyük hacimli ligandlar, sterik etki nedeniyle eksensel boyunca, doğrusal veya doğrusallığa yakın bir yapıya zorlanmaktadırlar. $4d$ ve $5d$ metallerinin daha hacimli olmaları, ligandlar arasındaki sterik itmeleri azaltır. Böyle metaller daha yüksek koordinasyonlu kompleks oluşturma eğilimi gösterirler. Komplekslerde koordinasyon sayısı ile geometrisi arasında çok yakın bir ilişki vardır. Kompleksler genellikle geometrileri ile tanımlanır (örneğin, tetrahedral yada oktahedral kompleksler gibi). Bazı hallerde bileşiklerdeki tek elektron sayısı biliniyorsa oktahedral yapıdaki komplekslerin iç ve dış orbital hakkında yorum yapılabilir.

Sonuç olarak şunu ifade edebiliriz ki; bir yüksek spin oktahedral Co(II) kompleksinin ligandlarının büyüklüğü değiştirilerek sistemin manyetik özelliklerinin değiştirilmesi mümkün olabilir. Ligand'ın kuvveti elektronların d orbitallerine yerleşme biçiminide etkiler. Ligand alanı küçük ise, yarıma daha az olacak ve iki enerji düzeyleri birbirine daha yakın olarak yarılacaktır. Eğer ligand alanı kuvvetli ise elde edilen iki enerji düzeyleri birbirinden daha uzak olarak yarılacaklardır. Ayrıca yüksek spin oktahedral Co(II) komplekslerinin paramanyetik davranışına bakarak da kompleksin ligand alanı hakkında fikir öngörebiliriz. Yüksek spin oktahedral Co(II) iyonundaki d orbitallerinin normal enerjisi t_{2g} ve e_g olmak üzere ikiye ayrılmış olup e_g orbitali yüksek enerjili t_{2g} orbitali ise düşük enerjilidir. Bu ayrılmanın nedenleri ise şu şekilde ifade edilebilir. Birincisi merkezde bulunan Co(II) iyonundan, ikincisi ise merkez iyonuna bağlanan ligandların büyüklüğü şeklinde ifade edilebilir. Eşleşmemiş elektron sayısı ne kadar çok olursa kompleks o kadar paramanyetik özellik taşır.

6. KAYNAKLAR

- [1] Sanchay J. Bora, Birinchi K.Das, *Synthesis and properties of a few 1-D cobaltus fumaretes*, **Journal of Solid State Chemistry** 192 (2012) 93-101
- [2] Sulekh Chandra, Meenakshi Pundir, *Spectral studies of cobalt(II) complexes of 12- membered macrocyclic ligands having thiosemicarbazone moieties*, **Spectrochimica acta Part A** 68(2007), 883-890
- [3] Amanda E. Hoffman, Nadia Marino, Francesc Lloret, Miguel Julve, robert P. Doyle, *Syntesis structural, thermal, and magnetic investigations of Co(II), Ni(II), and Mn(II) pyrophosphate chains*, **Inorganic Chimica Acta** 389 (2012) 151-158
- [4] Umendra Kumar, Sulekh Chandra, *Synthesis, spectroscopic characterization of some Schiff base complexes derived from 2-methylcyclohexanone and their activity against some fungi*, **Journal of Saudi Chemical Society** (2011) 15, 19-24
- [5] Abdou Saad El-Tabl, Moshira Mohamed Abd El-Wahed, Samar Edrahim Abd El-Razek, *Preparation, spectroscopic investigation and antiproliferative capacity of new metal complexes of (3E)-2-(hydroxyimino)-N-P-Tolyl-3-(P-tolylimino) butanamide*, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** 105 (2013) 600-611
- [6] Hüseyin Koç, *Lödwin- α fonksiyonları kullanılarak Slater tipi atom orbitai bazında bir elektronlu bir ve iki merkezli moleküler integrallerin hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 2007,
- [7] Emine Babur Şaş, *Steinborn B fonksiyonu ve Guseinov'un Q_{nn}^q yardımcı fonksiyonunu kullanarak slater tipi atom orbitali bazında bir elektronlu iki merkezli moleküler integrallerin hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, 2008,56
- [8] P.W. Atkins, Çeviri: Salih Yıldız, Hamza Yılmaz, Esmâ Kılıç, *Fizikokimya, Bilim* (6. Baskı), Ankara, 2001 Mehmet zengin, *Kuantum Fiziği*, Bilim (3.Baskı), Ankara, 1994
- [9] P.W.Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University (Second Edition), London,1984
- [10] Hafize Tokgöz, *2,6 Di-tert-butil-4-metilfenol ve 1-fenil-3-pirazolidinon maddelerinde gama ışınları ile oluşturulan serbest radikallerin esr yöntemiyle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi,2012,
- [11] Sevgi Güler, *Yogunluk fonksiyonel teorisi metoduyla ideal oktahedral Co(II) bileşiklerinde kovalensi faktör analizi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, 2011, 87
- [12] Mustafa Cebe, *Kuantum Kimyası (Atom ve Molekül Kimyası)*, Dora (3.Baskı), Bursa, 2011

- [13] D.F.Shriver, P.W. Atkins, çeviri: Saim Özkar, Bekir Çetinkaya, Ahmet Gül, Yaşar Gök, *Anorganik Kimya*, Bilim (3.Baskı), Ankara, 1999
- [14] Melike Kabasakaloğlu, Tuncer Çaykara, *Kuantum Kimyasına Giriş*, Bilim, Ankara, 2006.
- [15] Arthur Beiser, *Perspectives of Modern Physics*, McGraw-Hill, New York, 1969
- [16] Gary L. Miessler, Donald A. Tarr, çeviri: Nurcan Karacan, Perihan Gürkan, *İnorganik Kimya*, Palme (2.Baskı), Ankara, 2002
- [17] Ralf Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, Walter de Gruyter, Berlin, 1974
- [18] R. McWeeny, *Spins in Chemistry*, Dover, New York, 2004, Anonim, *Kimya teknolojisi; B grubu elementleri – 1*, Milli Eğitim Bakanlığı Yayınları, Ankara, 2012, p. 33,39.
- [19] Harry Mavromatis, *Exercises in Quantum Mechanics*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992
- [20] Eugenio Coronado, Pierre Delhaes, Dante Gatteschi, Joel S. Miller, *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1995
- [21] Gary L. Miessler, Donald A. Tarr, Çeviri: Nurcan Karacan, Perihan Gürkan, *İnorganik Kimya*, Palme (2.Baskı), Ankara, 2002
- [22] J.J.Sakurai, Jim Napolitano, Çeviri: Gülsen Önengüt, *Modern Kuantum Mekanik*, Palme (İkinci Baskı), Ankara, 2012
- [23] Hasan Tanak, *Slater tip yörüngeleri kullanarak bir-elektronlu iki merkezli moleküler integrallerin hesaplanması*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, 2005
- [24] Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey, çeviri: Tahsin Uyar, Serpil Aksoy, *Genel kimya İlkeler ve modern Uygulamalar 2*, Palme (8. Baskı), Ankara, 2005
- [25] Halis Ölmez, Veysel T. Yılmaz, *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*, Mkm (2. Baskı), Bursa, 2010
- [26] Erol Aygün, D: Mehmet Zengin, *Atom ve Molekül Fiziği*, Bilim (4.Baskı), Ankara, 1998
- [27] Namık K. Tunalı, Saim Özkar, *Anorganik Kimya*, Gazi (8.Baskı), Ankara, 2011
- [28] Fevzi Köksal, Rahmi Köseoğlu, *Kuantum Kimyası*, Nobel, Ankara, 2012
- [29] Fevzi Köksal, Rahmi Köseoğlu, *Fenciler İçin Kuantum Mekanik*, Nobel, Ankara, 2006
- [30] Cemal Kaya, *İnorganik Kimya Cilt 2*, Palme (3. Baskı), Ankara, 2011

- [31] Namık K. Tunalı, Saim Özkar, *Anorganik Kimya*, Gazi (8.Baskı), Ankara, 1993
- [32] Brian N. Figgis, Michael A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, Wiley-Vch, New York, 2000
- [33] Cemal Kaya, *İnorganik Kimya Cilt 1*, Palme, Ankara, 2009
- [34] David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 1995
- [35] Halis ölmez, Hasan İçbudak, *Kimyasal Yaklaşımlarla Simetri ve Grup Teoriye Giriş*, MKM (1.Baskı), Bursa, 2012
- [36] Şenay Yurdakul, *Spektroskopi ve Grup Teorisinin Temelleri Ders notları*, Gazi, Ankara, 2010
- [37] Carl J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962
- [38] F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons(Third Edition), New York, 1995
- [39] Mustafa Dikici, *Kuantum Fiziğine Giriş*, Seçkin, Ankara, 2013
- [40] John R. Taylor, Chris Zafaritos, Çeviri: Bekir Karaoğlu, *Fizik ve Matematikte Modern Fizik*, Bilgi Tek, İstanbul,
- [41] Erol Aygün, D. Mehmet Zengin, *Kuantum Fiziği*, Bilim(3.Baskı), Ankara, 1994
- [42] Tekin Dereli, Abdullah Verçin, *Kuantum Mekaniği 2*, Metu Press, Ankara, 2000
- [43] David J. Griffiths, Çeviri: Haluk Özbek, Sondan Durukanoğlu Feyiz, *Kuantum Mekaniğine Giriş*, Nobel (2. Baskı), Ankara, 2010
- [44] William L. Jolly, *Modern Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill(Second Edition), New York, 1986
- [45] F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Paul L. Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, John Willey and Sons (Third Edition), New York, 1995
- [46] Ahmet Tufan Akan, *Dinükleer Cu(II) bileşiklerde açığa bağlı değiş-tokuş çiftlenim sabiti (J) 'nin tayini: ligand alanın J üzerine etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Yüksek Lisans Tezi ,Trakya Üniversitesi, 2010, 79
- [47] Charles Kittel, çeviri: Bekir Karaoğlu, *Katıhal Fiziğine Giriş*, İstanbul, 1996
- [48] J.R. Hook, H.E. Hall, Çeviri: Fevzi Köksal, Muharrem Dinçer, Mustafa Altunbaş, Engin Başaran, *Katıhal Fiziği*, Literatür, İstanbul, 1998
- [49] Tahsin Nuri Durlu, *Katıhal Fiziğine Giriş*, Zirve (3. Baskı), Ankara, 1996

- [50] Fikret Işık, *CuCl₃ ve CuBr₃ Ailesinin Farklı Tür Değiş-Tokuş Etkileşmeleri*, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, 2003, 120
- [51] Fatma Emen, *+3 Değerli Demir ve Nikel İyonları İçeren LiFe_{1-x}Ni_xO₂ Bileşiklerinin Manyetik özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 2005, 59
- [52] ŞakirAydoğan, *Katıhal Fiziği*, Nobel, Ankara, 2011
- [53] Catherine E. Housecreft, Alan G. Sharpe, *Magnetic Chemistry*, Prentice Hall (Second edition), Harlow, 2005
- [54] Oliver Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Canada
- [55] Llorent F., Julve M., Cano J., Ruiz-Gracia R., and Pardo, E., 2008, *Magnetic Properties of Six-Cordinated High-Spin Cobalt(II) Complexes: Theoretical Backgroun and Its Aplication*, *Inorganic Chimia Acta*, 361;3432-3445.
- [56] Ali Bayri, A.R. Bahadır, F.M. Avcu and Ö. Aytekin, 2005, *Surprising magnetic behavior of Cobalt (II) ion in recently prepared macrocycle complexes. Distortion versus internolecular antiferromagnetic exchange interactions*, **Transition metal Chemistry**, 30, 987-991
- [57] Ali Bayri, Özlem Aytekin, 2008, *High probability of large orbital angular momentum contribution to the magnetic moment of Co(II) ion in newly reported macrocyling complex containing amide, Imine and Secondary Smine Functions*, **Reviews in Inorganic Chemistry**, 28;3,203-216
- [58] V. Mishra, F. Lorent, R. Mukherjee, *Coordination versality of 1,3-bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]propane: Co(II) and Ni(II) complexes*, **Inorganic Chimica Acta**, 2006, 359; 4053-4062
- [59] A. Rodriguez, H. Sakiyama, N. Masciocchi, S. Galli, N. Galvez, F. Lloret, and E. Cocalio , *Hexacyanocobaltate(III) anions as precursors of Co(II)-Ni(II) cyano-bridged multidimensional assemblies: hydrothermal syntheses, crystal and powder x-ray structures and magnetic properties*, **Inorganic Chemistry**, 2005,44; 23, 8399-8406
- [60] Bekir Çetinkaya, *Anorganik Kimya*, İnönü Üniversitesi Basımevi, Malatya, 1993
- [61] Allan H. Morish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Willey& Sons Inc, New York, 1965
- [62] Rollie J. Myers, *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy*, Prentice Hall Inc., New Jersey,1973

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Serdal GÜRSES ..

D. Yeri ve Tarihi: .Malatya, 01.01.1973

Adres: Aşağıbağlar Mah. 1.1 Ara Florya Evleri 3.Blok No:6 Daire
No:20 Yeşilyurt/Malatya

E-Posta: gursesserdal@gmail.com

Lisans: Hacettepe Üniversitesi (1999)

Yüksek Lisans: İnönü Üniversitesi(2004)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

1. Serdal Gürses, Ali Bayri, M. Akif Sabaner, *Spin-Only Magnetic Moment in Some Octahedral Co(II) complexes*, 9th International Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM15), Antalya-Turkey, 30 April – 3 May 2015, ps