

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇOK MERKEZLİ Fe^{+2} İYONU İÇEREN
KOMPLEKSLERDE MANYETİK ETKİLEŞMELERİN
TEORİK İNCELENMESİ

HINCAL GÖKHAN BAKIR

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

MALATYA

Haziran 2012

Tezin Başlığı: Çok Merkezli Fe^{+2} İyonu İçeren Komplekslerde Manyetik Etkileşmelerin Teorik İncelenmesi

Tezi Hazırlayan: Hıncal Gökhan Bakır

Sınav Tarihi: 28 06 2012

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

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Servet EKMEKÇİ (Başkan)

Prof. Dr. Ali BAYRİ (Danışman)

Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Prof. Dr. H. İbrahim ADIGÜZEL

Prof. Dr. Mehmet Ali AKSAN

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Çok Merkezli Fe⁺² İyonu İçeren Komplekslerde Manyetik Etkileşmelerin Teorik İncelenmesi**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Hıncal Gökhan BAKIR

ÖZET

Doktora Tezi

ÇOK MERKEZLİ Fe^{+2} İYONU İÇEREN KOMPLEKSLERDE MANYETİK ETKİLEŞMELERİN TEORİK İNCELENMESİ

Hıncal Gökhan BAKIR

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

112 + ix sayfa

2012

Danışman: Prof. Dr. Ali BAYRİ

Bu tezde Fe^{2+} bileşiklerinin manyetik etkileşimleri teorik olarak incelenmiştir. Çok merkezli Fe^{2+} kompleksleri bilgisayarda modellenmiş, yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak çok merkezli Fe^{2+} komplekslerinin yapısal parametreleri ve değiş tokuş etkileşimleri araştırılmıştır.

Farklı fonksiyonel ve baz setlerinin manyetik etkileşimleri hesaplamada ne kadar başarılı oldukları test edilmiş, açı, uzaklık, ligand çevresi gibi parametrelerinin manyetik etkileşmelere olan etkisi araştırılmıştır.

Deneysel manyetizasyon eğrilerinde görülen davranışlar teorik olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Spin durumu geçişleri, spin-orbit etkileşmesi, sıfır alan yarılması gibi faktörlerin manyetik davranışa etkisi tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Değiş tokuş etkileşimleri, Moleküler manyetizma, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THEORETICAL INVESTIGATION OF MAGNETIC PROPERTIES OF POLYNUCLEAR Fe^{2+} COMPLEXES

Hıncal Gökhan BAKIR

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

112 + ix pages

2012

Supervisor: Prof. Dr. Ali BAYRİ

In this thesis magnetic interactions of Fe^{2+} complexes theoretically investigated Polynuclear Fe^{2+} complexes computationally modeled and with Density Functional Theory structural parameters and exchange couplings of polynuclear Fe^{2+} complexes are examined.

Different basis sets and functionals are employed in DFT calculations and their efficiency has been tested. Effect of parameters like angle, distance, coordination ligands to the magnetic properties evaluated.

Magnetic behaviors observed in experimental magnetization curves researched theoretically. Effects of spin-orbit coupling, spin crossover, zero field splitting to magnetic behavior has been discussed.

Keywords: Exchange interactions, Molecular magnetism, Density Functional Theory

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve destekleri için danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali BAYRI'ye;

Tez çalışması süresince önerileriyle ve bilgisiyle bana anlayışla yardımcı olan Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ'ye;

Her zaman yanımda olan aileme ve beni her zaman destekleyen eşim Aslı ve kızım Duru'ya

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Kuantum Mekaniksel Temeller: Açısal Momentum ve Spin	5
2.2 Temel Manyetizma	8
2.2.1 Spin Hamiltonyenleri	14
2.3 Serbest İyon Terimleri	16
2.4 Spin-Orbit Etkileşmesi	18
2.5 Kristal Alanın Katkısı	20
2.6 Moleküler Manyetizma	23
2.7 DFT (Density Functional Theory)	24
2.8 Geçiş Metalleri ve Koordinasyon Bileşikleri	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1 Demir ve Bileşikleri	32
3.2 Değiş tokuş Etkileşimleri, J Hesaplamaları ve Kırık Simetri (Broken Symmetry - BS) Yaklaşımı	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	40
4.1 DFT ile Enerji ve Geometri Optimizasyonu	40
4.2 Dinükleer Fe ²⁺ Bileşiklerinin Değiş tokuş Sabitleri	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	90
6. KAYNAKLAR	101
7. ÖZGEÇMİŞ	112

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1	ORCA programının komut satırından çalıştırılması	39
Şekil 4.1	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ merkezinin yapısı	47
Şekil 4.2	Fe..Fe mesafesine bağlı olarak J'nin değişimi	50
Şekil 4.3	Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak J'nin ferromanyetik – antiferromanyetik fazlarda salınım davranışı	51
Şekil 4.4	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{X})_2]$ bileşiklerinin genel yapısı	52
Şekil 4.5	1,3-dimesitylimidazole-2-ylidene = IMes	53
Şekil 4.6	Şekil 4.6 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ J (1) ve J (2) değerlerinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimleri	55
Şekil 4.7	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ J (1) ve J (2) değerlerinin Fe - Cl - Fe açısına bağlı olarak değişimleri	56
Şekil 4.8	1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene = IPr	56
Şekil 4.9	$(\text{IPr}^{\text{Cl}})_2$	57
Şekil 4.10	$\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$	58
Şekil 4.11	$[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$ için J (1) ve J (2) değerlerinin Fe - Br - Fe açısına bağlı olarak değişimleri	60
Şekil 4.12	$[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$ için J (1) ve J (2) değerlerinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimleri	60
Şekil 4.13	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})]^{4+}$ ve $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})][\text{SO}_4]$ bileşiklerinin köprü ligandı biprimidin ve Fe^{2+} iyonunun koordinasyon çevreleri	61
Şekil 4.14	$[\text{Fe}_2\text{L}3(1\text{-meim})_4](1\text{-meim})_4$ bileşiğinin merkezi	64
Şekil 4.15	$[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{MeOH})_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin merkezi	66
Şekil 4.16	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{NCCH}_3)_2]^{3+}$ katyonu'nun merkezi	67
Şekil 4.17	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{Cl})(\text{HOCH}_3)]^{2+}$ katyonunun merkezi	69
Şekil 4.18	$[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ bileşiğinin merkezi	70
Şekil 4.19	$[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Cbiph})_4(\text{py})_2]$ bileşiğinin merkez	72
Şekil 4.20	$[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ bileşiği	73
Şekil 4.21	$[\text{Fe}_2(\text{acypentO})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NCS})_2]$ bileşiği	76
Şekil 4.22	$[\text{Fe}_2(\text{acypentO})(\text{NCO})_3]$ bileşiğinin merkezi	77
Şekil 4.23	$\{\text{ArOFe}(\mu\text{-NMe}_2)\}_2$ bileşiği	79
Şekil 4.24	$\{\text{Ar}'\text{Fe}(\mu\text{-NH}_2)\}_2$ bileşiği bileşiğinin merkezi ve ligand yapısı	80
Şekil 4.25	$[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{pldpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ katyonunun merkezi	82
Şekil 4.26	$[\{\text{FeCl}(\text{tmen})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ bileşiğinin merkezi	84
Şekil 4.27	$[\{\text{Fe}(\text{dpia})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpe})]$ bileşiğinde Fe^{2+} koordinasyon çevresi ve köprü ligandı bpe	86
Şekil 4.28	$[\text{Fe}_2\text{L}_4(\mu\text{-MeOH})]$ bileşiğinin merkezi	87
Şekil 5.1	Kare tetranükleer yapı	90
Şekil 5.2	Farklı değerlerde J etkileşmelerine sahip kare yapı	91
Şekil 5.3	Tetranükleer molekülünün modelinin yandan ve üstten görünüşü	93
Şekil 5.4	J hesabında kullanılan spin durumu	94
Şekil 5.5	J_1 ve J_2 etkileşmeleri için tetranükleer modeller	94

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1	Temel ORCA komutları, baz setleri ve fonksiyoneller	38
Tablo 4.1	BP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama süresi	41
Tablo 4.2	BLYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	42
Tablo 4.3	B3PW ve PW91 fonksiyonelleri ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	42
Tablo 4.4	B3LYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	43
Tablo 4.5	B3LYP fonksiyoneli 3-21G baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	44
Tablo 4.6	B3LYP fonksiyoneli 6-311G baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	44
Tablo 4.7	B3LYP fonksiyoneli Def2-svp baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	45
Tablo 4.8	B3LYP fonksiyoneli Def2-TZVP baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	45
Tablo 4.9	B3LYP fonksiyoneli DZ baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı	46
Tablo 4.10	Cl köprülü $\text{Fe}_2\text{Cl}_6^{2-}$ yapıları için Fe – Fe mesafeleri ve Fe – Cl – Fe açıları	47
Tablo 4.11	Bazı baz setleri ile elde edilen yapısal değerlerin deneysel verilerle karşılaştırılması	48
Tablo 4.12	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ molekülü optimize edilmeden gerçek kristal yapı değerleri kullanılarak farklı tuzlarla hesaplanmış J değerleri ve deneysel J değerlerinin karşılaştırılması	48
Tablo 4.13	Fe..Fe mesafesine bağlı olarak J'nin değişimi	50
Tablo 4.14	Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak J'nin değişimi	51
Tablo 4.15	Farklı halojenler ve Fe^{3+} değerliğinde optimizasyon ve J değerleri	52
Tablo 4.16	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması	53
Tablo 4.17	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	54
Tablo 4.18	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimi	54
Tablo 4.19	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak değişimi	55
Tablo 4.20	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IPr})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	57
Tablo 4.21	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IPr}^{\text{Cl}})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	58
Tablo 4.22	$[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-BR})_2(\text{IMes})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	59
Tablo 4.23	$[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-BR})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe-Br-Fe açısına bağlı olarak değişimi	59

Tablo 4.24	[Fe ₂ Br ₂ (μ-BR) ₂ (IMes) ₂] bileşiği için J sabitinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimi	60
Tablo 4.25	[Fe ₂ (H ₂ O) ₈ (bipym)][SO ₄] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	62
Tablo 4.26	[Fe ₂ (H ₂ O) ₆ (bipym)(SO ₄) ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	63
Tablo 4.27	[Fe ₂ L3(1-meim) ₄].(1-meim) ₄ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	65
Tablo 4.28	[Fe ₂ (bpt) ₂ (MeOH) ₂ Cl ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	66
Tablo 4.29	[Fe ^{II} Fe ^{III} (N-Et-HPTB)(O ₂ CPh)(NCCH ₃) ₂] ³ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	68
Tablo 4.30	[Fe ^{II} Fe ^{III} (N-Et-HPTB)(O ₂ CPh)(Cl)(HOCH ₃)] ²⁺ katyonu için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	69
Tablo 4.31	[{Fe(NCBH ₃)(py)} ₂ (μ-bpypz) ₂] için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması	70
Tablo 4.32	[{Fe(NCBH ₃)(py)} ₂ (μ-bpypz) ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	71
Tablo 4.33	[Fe ₂ (μ ₂ -O ₂ Cbiph) ₄ (py) ₂] için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması	72
Tablo 4.34	[Fe ₂ (μ ₂ -O ₂ Cbiph) ₄ (py) ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	72
Tablo 4.35	[Fe ₂ (μ ₂ -S- <i>p</i> -tol) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) ₂ (THF) ₂] için BP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	74
Tablo 4.36	[Fe ₂ (μ ₂ -S- <i>p</i> -tol) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) ₂ (THF) ₂] için B3LYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	74
Tablo 4.37	[Fe ₂ (μ ₂ -S- <i>p</i> -tol) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) ₂ (THF) ₂] için PW91 fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	74
Tablo 4.38	[Fe ₂ (μ ₂ -S- <i>p</i> -tol) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) ₂ (THF) ₂] için BLYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	75
Tablo 4.39	[Fe ₂ (μ ₂ -S- <i>p</i> -tol) ₂ (N(SiMe ₃) ₂) ₂ (THF) ₂] için B3PW fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	75
Tablo 4.40	[Fe ₂ (acpypentO)(O ₂ CMe)(NCS) ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	77
Tablo 4.41	[Fe ₂ (acpypentO)(O ₂ CMe)(NCS) ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	78
Tablo 4.42	[Fe ₂ (acpypentO)(O ₂ CMe)(NCS) ₂] için d orbitalleri spin ve yük dağılımları	79
Tablo 4.43	{ArOFe(μ-NMe ₂)} ₂ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	80
Tablo 4.44	{Ar`Fe(μ-NH ₂)} ₂ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	81
Tablo 4.45	{Ar`Fe(μ-NH ₂)} ₂ modeli için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	82
Tablo 4.46	[Fe ^{II} ₂ (pdpdpt) ₂ (H ₂ O) ₂ (CH ₃ CN) ₂] ⁴⁺ katyonu için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	83

Tablo 4.47	[{FeCl(tmen) ₂ } ₂ (μ-Cl) ₂] için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması	84
Tablo 4.48	[{FeCl(tmen) ₂ } ₂ (μ-m-Cl) ₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	85
Tablo 4.49	[{Fe(dpia)(NCS) ₂ } ₂ (bpe)] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	86
Tablo 4.50	[Fe ₂ L ₄ (μ-MeOH)] için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması	87
Tablo 4.50	[Fe ₂ L ₄ (l-MeOH)] katyonu için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları	88
Tablo 5.1	J ₁ ve J ₂ için modellerden elde edilen sonuçlar	95
Tablo 5.2	J ₁ ve J ₂ için d ₁ ve d ₂ değiştirilerek elde edilen sonuçlar	95

SİMGELER VE KISALTMALAR

DFT	Density Functional Theory – Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.
χ_M	Molar manyetik alınganlık
B	Manyetik indüksiyon
H	Manyetik alan
M	Manyetizasyon
I	Manyetizasyon şiddeti
μ	Manyetik moment
J	Değiştokuş (Exchange) sabiti
κ	Hacimsel manyetik alınganlık
B.M.	Bohr magnetonu
T _N	Neel sıcaklığı
T _C	Curie sıcaklığın
HF	Hartree-Fock
BS	Broken Symmetry – Kırık simetri
ZFS	Zero Field Splitting – Sıfır Alan Yarılması
D	ZFS parametresi
UHF	Unrestricted Hartree-Fock (Kısıtlamasız Hartree-Fock)
LDA	Local Density Approximation (Yerel Yoğunluk Yaklaşımı)
GGA	Generalised Gradient Aproximation (Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı)
STO	Slater Type Orbitals (Slater Tipi Orbitalller)
GTO	Gaussian tipi orbitaller
Δ_{oct}	Oktahedral kristal alan parametresi
Δ_{tet}	Tetrahedral kristal alan parametresi

1. GİRİŞ

Manyetizma, insanlık tarihinde, gözlemlenen ve pratik amaçlarla kullanılan en eski fiziksel olgulardan biridir. Doğal mıknatısların bazı nesneleri çekme özelliği 3000 yıla yakın bir süredir bilinmekte, ilk pusulalara dair kayıtlar 2000 yıldan daha eski zamanlara kadar uzanmaktadır [1]. Zamanla gelişen ve son yüzyılda büyük bir önem kazanan manyetik malzemeler ve manyetik teknoloji günlük yaşamı kolaylaştıran birçok teknolojik uygulamada kullanılmaktadır. Sabit diskler, manyetik kasetler gibi veri depolama cihazları, televizyonlar, monitörler, banka kartları, ses alıcı ve vericileri, askeri teknolojiler, tıbbi görüntüleme cihazları, elektrik üreteç ve motorları, hızlı trenler, pusulalar ve benzeri birçok cihaz ve teknoloji temelinde manyetizmaya dayanır. Teknolojinin gelişimine paralel olarak manyetizma giderek daha küçük boyutlarda incelenmeye başlanmıştır. 20. yüzyılın ikinci yarısından itibaren gelişen mikroelettronik ve onun bilişim teknolojileri ekseninde yarattığı değişimin bir benzerinin yakın gelecekte nanoteknolojiyle de yaşanması beklenmektedir. Yunanca kökenli bir kelime olan ve “cüce” anlamına gelen, “Nano” ifadesi bir çarpan olarak önüne geldiği fiziksel nicelikleri 10^{-9} mertebesinde küçültür. Ancak nano-teknoloji net bir boyut tanımına sahip değildir ve farklı tanımlamalar yapılabilir. Moleküler fizik açısından bakıldığında birçok molekülün boyutları 1-100 nm arasındadır ve nanobilimin sınırları içerisinde [2]. Fizik bakış açısından ise nano sistemler çoğunlukla kuantum mekaniksel temelde değerlendirilirler.

Nanoteknolojik gelişmelere paralel olarak, kuantum mekaniği ilkelerine dayanan ve teknolojik malzeme üretme potansiyeline sahip olan moleküler malzeme fiziği önem kazanmış ve hızlı bir gelişim göstermiştir [3-5]. Bir molekül, kendi iç özelliklerinden dolayı veya kimi durumlarda dış bir alanın etkisinden kaynaklanan kalıcı bir manyetik dipol momente sahipse moleküler magnet olarak adlandırılır. Bu tanıma göre, bu davranışın gerçekleşmesi için moleküller arası etkileşmelere ihtiyaç yoktur ve molekül kendi başına da bu özelliğe sahiptir. Bu moleküler magnetler bir veya birçok manyetik merkezden oluşabilirler. Bu magnetlerin üretilmeleri ve üzerlerinde yapılan çalışmalar sadece getireceği teknolojik yararlar açısından değil, manyetizmanın temel ilkelerinin daha iyi anlaşılması açısından da önemlidir. Moleküler ve nano düzeyde manyetizma tıptan [6], bilişim sistemlerine [7-8] uzanan geniş bir uygulama alanına sahiptir. Özellikle manyetik veri depolama alanı nanomanyetizmanın en başarılı olduğu

alanlardan biridir ve potansiyel olarak da gelişime açıktır [9]. Temel bir yaklaşımla bir molekülün iki farklı durumu iki farklı değişkene karşılık getirildiğinde moleküllerin ilkesel olarak veri bitleri olarak kullanılabilmesi olasıdır. Herhangi bir malzemenin bir molünde $\sim 10^{23}$ adet molekül olduğu düşünüldüğünde çok küçük bir malzemede bile büyük miktarlarda veri depolanması mümkündür. Diğer bir önemli potansiyel uygulama alanı ise elektronik devrelerdir. Moleküler magnetler belirgin bazı kuantum manyetik özellikler gösterirler ve bu özellikler farklı fiziksel değişimlere manipüle edilebilir. Moleküller çeşitli fiziksel değişkenler kullanılarak anahtar olarak kullanılabilirler. Örneğin manyetik özellikler birçok malzemede sıcaklıkla değişim göstermektedir. Bu özellikten faydalanılarak devre anahtarları veya hassas sensörler tasarlamak mümkündür.

Moleküler manyetik sistemler teorik bilgi ve deneysel verilerin uyumunu sınamak için önemli fırsatlar sunarlar. Kuantum mekaniği bilgisinin gerçek sistemlere uygulanmasının iyi bir örneğidir [3]. Bu tür sistemlerin incelenmesi fizik, kimya, biyoloji, materyal bilimi, hesaplamalı temel bilimler vb. birçok farklı alanın ortak çalışma konusudur. Materyal bilimi ve biyolojik bilimler gibi birbirinden oldukça farklı görünen iki alanın arasında da bir köprü kurması açısından önemlidir [3].

Nanomagnet özelliği gösteren moleküllerin çoğunluğu özellikle geçiş metali iyonları içerir. Çoğu durumda geçiş metali iyonları köprü ligandları üzerinden etkileşerek manyetik özellik gösterirler. Uygun metaller, ligandlar ve geometrik parametreler seçilerek istenilen davranışı sergileyen moleküller tasarlamak olasıdır. Ancak bunun için gözlemlenen manyetik etkileşmelerin altında yatan fiziksel süreçleri iyi anlamak ve farklı parametrelerde yapılacak değişikliklerin gözlemlenecek davranışlara olası etkilerini tahmin edebilmek gerekir. Bu nedenle moleküler manyetizma konusunda yapılacak teorik çalışmalar hem mevcut deneysel verilerin açıklanmasında ve anlaşılmasında önemli rol oynar hem de ileride yapılacak deneysel çalışmalar için aydınlatıcı bilgiler sağlar. Bu bilgiler ışığında bu çalışmada Fe^{2+} içeren moleküllerin manyetik davranışları hesaplamalı yöntemler kullanılarak teorik olarak incelenmiştir.

Bu boyutlardaki manyetizmayı anlayabilmek için önce manyetizmanın genel bir perspektifini çizmek gerekmektedir. Manyetik malzemeler en genel ifadeyle

paramanyetik ve diyamanyetik olmak üzere iki ana grupta toplanabilirler. Doğada bulunan temel malzemelerin çoğu diyamanyetikdir ve diyamanyetik malzemeler süperiletkenlikle ilgili bazı uygulama alanları dışında manyetik teknoloji açısından çok fazla kullanım alanına sahip değildirler. Bu malzemeler ayrıntılı olarak incelendiğinde, yapıyı oluşturan en küçük birimlerde çiftlenmemiş elektron sayısının sıfır olduğu görülmektedir. Yani en küçük birim üzerinde net bir manyetik moment yoktur. Paramanyetik malzemeler ise diyamanyetik malzemelerin tersine en temel birimde bile net bir manyetik momente sahiptirler. Paramanyetik malzemeler içerdikleri bu manyetik merkezlerin birbirleriyle olan etkileşmelerine göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar ferromanyetik, antiferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler olarak adlandırılırlar. Antiferromanyetik yapılarda farklı merkezler spinlerini birbirlerinin göre anti-paralel yapma eğilimindedirler. Bu çalışmada daha çok antiferromanyetik olarak etkileşen sistemler ele alınmıştır. Yine bu çalışmada çok merkezli Fe^{2+} iyonu içeren kompleksler ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Bu yapılar manyetik değiş tokuş, sıfır alan yarılmaları, spin durumu geçişi gibi farklı etkileşmelerin aynı anda ortaya çıkması nedeniyle çoğu benzer sistemlerden farklı davranışlar sergilerler ve bu alanda teorik olarak ayrıntılı inceleme sayısı sınırlıdır.

Birçok manyetik merkezden oluşan sistemleri anlamak için öncelikle bu magnetlerin içerdiği iyon türlerini ve bunların geometrisini ortaya koymak gerekmektedir. Dolayısıyla tek bir birimin hangi durumda bir manyetik momente sahip olacağını ve bu manyetik momentin ne kadarının spin ve ne kadarının orbital kaynaklı olacağını anlamak gerekir. Manyetizmanın temeli elektronların davranışı ile ilgilidir ve elektron her zaman bir sisteme bağlı durumdadır. Bu durumda öncelikle bir atom veya iyonun manyetizmaya katkısı olan elektronların anlaşılması gerekmektedir.

Atomik manyetik moment birçok kaynakta ayrıntılı olarak incelenmiştir [10-12]. Ancak gerçek bir yapı içerisinde gözlemlenen manyetik özellikler birçok etken nedeniyle farklılıklar gösterir. Bu nedenle daha çok bir sistem içerisinde, iyonik durumda, yapının simetrisine bağlı olarak manyetik momentin ne olduğunu ve bu ortam içerisinde hangi fiziksel parametrelerle nasıl değiştiğini anlamak gerekmektedir. Tek bir iyonik merkez için manyetik momenti değerlendirdikten sonra birden fazla merkez için olası manyetik etkileşme modellerini incelemek gerekir. Etkileşmenin gözlemlenebileceği en temel yapı olan dinükleer Fe^{2+} sistemlerin teorik olarak

incelenmesi hem mevcut deneysel gözlemleri açıklamada, hem de deneysel verilerde gözlemlenen beklenmedik sapmaların nedenlerini anlamada önemlidir. Birden çok manyetik merkez içeren sistemlerde manyetizasyon kavramını anlamak için birçok değişik model Hamiltonyen kullanılmaktadır ve bu modellerin ele alınan yapıya göre seçilmesi deneysel verileri değerlendirirken dikkat edilmesi gereken bir noktadır.

Giriş bölümünü takiben tezin ikinci bölümünde çalışmanın dayandığı kuramsal temeller verilmiştir. Temel kuantum mekaniği, genel manyetizasyon kavramları, geçiş metali komplekslerinin manyetik davranışlarına etki eden farklı pertürbasyonlar, çok elektronlu sistemlerin değerlendirilmesi için kullanılan teoriler ve geçiş metali bileşiklerine dair genel bilgiler bu bölümde verilmiştir. Üçüncü bölümde ise inceleme konusu olan, Fe^{2+} iyonları, çok merkezli sistemler arasındaki etkileşmelere kısaca değinilerek bu tür yapılarda kullanılan kompütasyonel yaklaşımlar detaylandırılmıştır. Dördüncü bölümde öncelikle yoğunluk fonksiyonel teorisi'nin (Density Functional Theory- DFT) farklı baz setleri ve fonksiyoneller üzerinden genel bir performans değerlendirmesi yapılmış, daha sonra farklı Fe^{2+} bileşikleri için farklı DFT yaklaşımlarının ürettiği sonuçlar incelenmiş, olası etkileşim mekanizmaları, ligand türü, açı ve mesafe gibi yapısal parametreler ve benzeri etkilerin değiş tokuş etkileşimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Son bölümde bu etkilerin farklı sistemlerdeki manyetik davranışları açıklayıp açıklayamayacağı ortaya konarak, tetranükleer bir yapı için ayrıntılı kompütasyonel (DFT) ve teorik incelemeler yapılmış, bu tür yapılarda görülen farklı manyetik davranışlara ve model Hamiltonyen seçimine dair bir tartışma yapılarak gelecek çalışmalar için öneriler sunulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kuantum Mekaniksel Temeller: Açısal Momentum ve Spin Kavramları

20. yüzyılın başlarına kadar klasik fizik makro dünyadaki hareketleri ve gök cisimlerinin davranışlarını büyük bir başarıyla açıklamıştır. Ancak teknolojik gelişmeye paralel olarak yapılan yeni çalışmalar ve gözlemler klasik mekaniğin bazı olayları açıklamada yeterli olmayabileceğini göstermiştir. 20. yüzyılın başlarında ortaya çıkan bu yetersizlikler yeni bir fizik paradigmasına ihtiyaç olduğunu göstermiştir. Klasik fizik özellikle boyutlar küçüldükçe ve ışık hızına yaklaşıldıkça gözlemlenen fiziksel olguları açıklamada başarılı olmamış, bu da kuantum fiziğin doğmasına sebep olmuştur.

Klasik mekanikte bir sistemi matematiksel olarak ifade etmek için Newton'un ikinci yasası kullanılır. Benzer bir şekilde kuantum mekaniksel bir sistemin durumunu belirlemek için Schrödinger [13] denklemi kullanılır. Schrödinger denkleminin en genel hali

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad 2.1$$

olarak ifade edilir. Çoğunlukla denklemin zamandan bağımsız kısmı çözülüp daha sonra bu çözümün zaman içinde değişimini incelemek kullanışlı bir yaklaşımdır. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi ise

$$H\Psi = E\Psi \quad 2.2$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitliğe göre H =Hamilton operatörü bir dalga fonksiyonuna uygulandığında elde edilen sonuç dalga fonksiyonun E ile çarpımına eşitse E değeri o durumun enerjisidir.

$$H\Psi_n(r) = E_n\Psi_n(r) \quad 2.3$$

Hamilton operatörü

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad 2.4$$

ile gösterilir ve bir çok problem için küresel koordinatlarda yazılması gerekir. Küresel koordinatlarda Hamilton operatörü

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r) \quad 2.5$$

ile ifade edilir. Sınırlandırılmış durumlar için genel çözüm (örneğin H atomu)

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad 2.6$$

ile ifade edilir. Küresel simetriye sahip potansiyeller için dalga fonksiyonu radyal ve açısal fonksiyonların çarpımı olarak ifade edilebilir.

Radyal kısım n ve l gibi iki sayıya bağlı olarak değişir. Bu kısmın çözümü Laguerre fonksiyonlarıyla ilişkilidir. n baş kuantum sayısı olarak adlandırılır ve n değeri arttıkça dalgafonksiyonları çekirdekten uzaklaşır değeri ise açısal momentum kuantum sayısı olarak adlandırılır ve 0'dan n-1'e kadar değişir. Bir enerji düzeyindeki alt kabukları (s,p,d orbitalleri gibi) ifade eder. Açısal momentumun büyüklüğü ise

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad 2.7$$

l kuantum sayısı ile ilişkilidir. Dalga denkleminin açısal kısmı kendi içinde değişkenlere ayırma metodu ile çözümlendiğinde Legendre fonksiyonları da kullanılarak θ ve φ 'ta bağlı açısal dalga fonksiyonları elde edilir [14]. Küresel harmonikler, normlanmış açısal dalga fonksiyonlarıdır. $Y_l^m(\theta, \varphi)$ ile gösterilirler ve aşağıdaki ifadeye eşittirler [14].

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad 2.8$$

m manyetik kuantum sayısıdır ve $-l, \dots, +l$ arasında değerler alır. Bir manyetik alan uygulandığında açısal orbital momentumun kuantize olmasını gösterir.

Kristal alan veya ligand alan kuramlarını ya da geçiş metali komplekslerinin manyetik özelliklerini incelerken en temel düzeyde değerlendirilmesi gereken d orbitalleri ve bunların enerji seviyeleridir.

Açısal momentum klasik mekanikte $L = r \times p$ ile tanımlanır. Kuantum mekaniğinde x yönündeki momentum için operatör $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ şeklinde gösterilir. L^2 ve L_z 'nin özdeğerleri l ve m kuantum sayılarıyla karakterize edilirler. Kuantum mekaniğinde toplam açısal momentuma katkı sadece L'den gelenle sınırlı değildir. Elektronların veya daha genel temel parçacıkların herhangi bir hareketle bağlantısı olmayan bir i açısal momentumları vardır. Stern ve Gerlach deneysel olarak elektron için bu i açısal momentumun varlığını göstermişlerdir [15]. Spin (S) olarak adlandırılan bu açısal momentum, her bir parçacık türü için kendine özgüdür (rneğin elektron için $\frac{1}{2}$ gibi). Spin manyetik moment açısal momentumla ilişkilendirilebilir.

$$m_s = -2\mu_B S \quad 2.9$$

L için yapılan matematiksel işlemler S için de aynen yapılabilir. Dalga fonksiyonları uzaysal fonksiyonla, spin fonksiyonunun çarpımı olarak ifade edilebilir.

$$\Psi_{n,l,m,s} = \phi_{n,l,m}(r) \cdot \chi_s \quad 2.10$$

Elektronların spini $\frac{1}{2}$ değerindedir ve spin yukarı ($\uparrow$ veya $\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$) ve spin aşağı ($\downarrow$ veya $\left| \frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2} \right) \right\rangle$) olmak üzere iki farklı özdeğere sahiptir. Bu iki durum baz vektörü olarak kullanılarak spin vektörünü bir matris olarak ifade etmek mümkündür [14].

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_-$$

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad 2.11(a,b,c)$$

$$\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Spin operatörlerinin bu spinler üzerine olan etkilerine bakarak S 'nin x,y ve z bileşenleri elde edilir. Pauli spin matrisleri olarak bilinen bu matrisler

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad 2.12$$

olarak ifade edilirler.

Spine ve yüke sahip bir parçacık, klasik elektrodinamikteki dönen yüklü cisim örneği gibi, manyetik moment oluşturur. Manyetik moment spin açısal momentum ile doğru orantılıdır. Manyetik dipoller manyetik alan içine yerleştirildiğinde alanla aynı yöne dönmeye çalışır ve bu tork etkisiyle enerji depolanır. Dolayısıyla Hamiltonyen ifadesi manyetik alanı ve spini içeren bir terime sahip olmalıdır.

Birden fazla spinli parçacık bulunduğunda toplam spin açısal momentumu toplanarak bulunabilir. Örneğin iki $\frac{1}{2}$ spinli iki parçacık için iki ayrı toplam spin ifadesi bulunur. Toplam spin singlet($L=0, S=0$) ya da triplet olabilir. Triplet terim $L=1$ 'karşılık gelir ve üç ayrı spin durumunu içerir($S=1, 0, -1$).

2.2 Temel Manyetizma

Manyetizmanın yüklü cisimlerin hareketi ile ilişkili olduğu, Oersted'in elektrik akımının pusula iğnesini saptırmasını gözlemlemesinden beri bilinmektedir. Daha sonraları Maxwell bu ilişkiyi matematiksel olarak formüle etmiştir. Ancak yüklü cisimlerin hareketleri manyetizmaya dair bazı gözlemleri tek başına açıklamakta yetersiz kalmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar birçok temel parçacığın doğal bir içsel açısal momentuma (spin) sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Manyetik bir cisimde manyetizmanın kaynağı, elektronların yörüngesel hareketleri ve spinleridir. Çekirdeğin de bir manyetik momenti vardır ancak elektronun manyetik momentinden çok daha küçük olduğundan çok düşük sıcaklıklar söz konusu olmadığında ihmal edilebilir. Dolayısıyla manyetik davranışın büyük oranda elektronik konfigürasyondan ve özellikle de spinlerin eşlenip eşlenmemesinden kaynaklandığı söylenebilir.

Manyetik bir alanın içindeki bir cismin davranışı birçok farklı araştırmacı tarafından incelenmiştir [3,16]. Homojen bir H manyetik alanı içerisine yerleştirilen bir cismin içindeki manyetik alanın büyüklüğü, manyetik alan ve açısal momentumun etkileşmesinden dolayı, H'dan farklı bir değer alır. Cismin içindeki alan, manyetik indüksiyon B

$$B = H + \Delta H \quad 2.13$$

ile ifade edilir. Bu durumdaki cisim manyetize olmuş durumdadır ve bu manyetizasyonun şiddeti I, ΔH ile şu şekilde ilişkilidir.

$$B = H + 4\pi I \quad 2.14$$

Birim hacim başına düşen manyetik moment olarak tanımlanabilecek I'yı ifade etmenin bir başka yolu da hacimsel manyetik alınganlık κ ile tanımlamaktır.

$$\kappa = I/H \quad 2.15$$

Eşitlik 2.14'ü H'a bölerek ve eşitlik 2.15'ü yerine koyarak

$$B/H = 1 + 4\pi \kappa \quad 2.16$$

eşitliğini elde ederiz. O halde bir şekilde B/H'ın ölçümü deneysel olarak gerçekleştirilebilirse manyetik alınganlığa dair bilgi edinmek mümkündür. Maddenin yoğunluğunu ρ olarak alırsak gram başına düşen manyetik alınganlık [3,16]

$$\chi_g = \kappa / \rho \quad 2.17$$

ile verilir. Benzer şekilde molar manyetik alınganlık ise

$$\chi_M = \chi_g M_w \quad 2.18$$

ile bulunur. Çoğu durumda sağladığı bazı grafik avantajlar nedeniyle χ_M yerine $\chi_M T$ değerinin sıcaklıkla değişimi incelenir. M_w cismin mol ağırlığıdır. Ölçülen alınganlık değerleri geçekte diyamanyetik ve paramanyetik alınganlık değerlerinin toplamıdır. Diyamanyetizma tüm cisimlerde mevcuttur ancak değeri çoğunlukla paramanyetizmaya oranla çok daha küçüktür.

Molar manyetik alınganlık ile molar manyetizasyon M manyetik alan H kullanılarak [3,16]

$$\chi_M = \partial M / \partial H \quad 2.19$$

birbiriyle ilişkilendirilir. Manyetik alanın çok zayıf olduğu durumlarda alınganlık alandan bağımsız kabul edilerek

$$M = \chi H \quad 2.20$$

şeklinde yazılabilir. Manyetizasyonun şiddetini manyetik alandaki cismin enerjisindeki değişimle ($\partial W / \partial H$) ilişkilendirmek de olasıdır.

$$I = -\partial W / \partial H \quad 2.21$$

Eşitlik 2.21'deki I 'nın işaretine bakarak farklı iki manyetik davranıştan bahsedilebilir. Eğer I negatifse bu durum diyamanyetizma olarak adlandırılır. Bir başka ifadeyle örneğin içindeki kuvvet çizgileri, dışarıya göre daha güçlüdür. Manyetizasyon çok zayıftır ve uygulanan alana ters yönlüdür. Manyetik alanın homojen olmadığı bir ortamda böyle bir cisim alanın en zayıf olduğu yere gitme eğilimi taşıyacaktır. Diyamanyetik davranış en dış orbitaldeki tüm elektronların çiftlenmiş olmasından kaynaklanır. Bu durumda elektron çiftinin toplam spini sıfır olacak, orbital açısal momentumları ise uygulanan manyetik alana göre birbirinden farklılaşacaktır [1,3,16].

I 'nın pozitif olması durumunda cisim homojen olmayan bir manyetik alan içerisinde alanın en güçlü olduğu bölgeye hareket etme eğilimi taşıyacaktır ve bu durum paramanyetizma olarak adlandırılır.

Paramanyetizma uygulanan manyetik alanla, çiftlenmemiş elektronların spin ve/veya yörüngesel açısal momentumlarının etkileşmesinin bir sonucudur. Paramanyetik malzemelerde manyetik momentler alanla paralel yönelecek şekilde kendilerini düzenler. Çoğunlukla manyetizasyon uygulanan alanın şiddetiyle doğru, sıcaklıkla ise ters orantılı olarak değişir [3]. Curie yasası olarak bilinen bu yasada C malzemeye göre değişen Curie sabitidir.

$$M = C \frac{B}{T} \quad 2.22$$

Manyetik davranış alınganlıkla ve daha uygun olarak manyetik momentle ifade edilir. Manyetik moment alınganlık üzerinden tanımlanarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\mu = \left(\frac{3k}{N\beta^2} \right)^{1/2} (\chi T)^{1/2} = 2.828(\chi T)^{1/2} \text{ Bohr Magnetonu}; \quad 2.23$$

β Bohr magnetonu ise $\beta = \frac{eh}{4\pi mc} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg.gauss}^{-1}$ değerindedir.

Birden fazla manyetik merkez içeren paramanyetik yapılarda komşu manyetik merkezler manyetik olarak birbirleri ile bir şekilde etkileşme eğiliminde iseler, merkezler arasındaki etkileşmenin türüne göre bu yapıların manyetik davranışı adlandırılır. Antiferromanyetizma komşu merkezlerin manyetik vektörlerinin anti-paralel olma eğilimiyle ortaya çıkan manyetik davranıştır. 0 K'ya yakın sıcaklıklar için manyetik alınganlık diyamanyetik malzemenin alınganlığı gibi davranır. Sıcaklık arttırılırsa alınganlık belirli bir sıcaklık değerinde (Neel sıcaklığı - T_N) maksimuma ulaşacak ve daha sonra Curie-Weiss yasasına uyarak azalacaktır. Neel sıcaklığının üzerinde termal enerji antiferromanyetik etkileşmeyi sağlayan değiş tokuş enerjisine baskın gelmekte ve yapı paramanyetik bir davranış sergilemektedir. Antiferromanyetik malzemeler basitçe antiparalel iki alt yüzeyden oluşabilecekleri gibi çok daha farklı ve karmaşık şekilde de düzenlenebilirler [1,3,16].

Ferromanyetizma ise antiferromanyetizmanın tersine, komşu merkezlerin manyetik momentlerini birbirlerine göre paralel duruma getirme eğilimidir. Alınganlık belirgin bir Curie sıcaklığının (T_C) altında hızlı biçimde artar. Yine T_C 'nin altındaki

sıcaklıklarda alınganlık güçlü bir biçimde alana bağlıdır. Çoğu ferromanyetik malzeme yüksek manyetik alınganlığa ve kalıcı bir manyetik momente sahiptir. Ferromanyetik malzemelerin manyetizasyon eğrilerinde gözlemlenen histerezis halkaları birçok teknolojik uygulamanın temelinde yatar. Ferrimanyetizmada ise iki ayrı tür moment grubu vardır ancak bunlardan biri diğerinden büyük olduğundan birbirlerini yok etmezler. Hem ferromanyetik hem de antiferromanyetik malzemeler çoğunlukla yüksek sıcaklıkla birlikte paramanyetik hale gelir. Termal enerji manyetik momentlerdeki düzeni ortadan kaldırır ve rastgele bir yapılanmaya yol açar. Toplamda bir manyetik moment yine vardır ancak değeri ferromanyetik duruma göre çok daha düşüktür.

Manyetik alan içerisine konulan bir atom veya molekülün enerji seviyeleri manyetik alanla girilen etkileşmeler nedeniyle değişecektir. Paramanyetizmanın temelinde de bu değişiklikler yatar. Manyetik alan ile termal olarak yerleşilmiş (populated) açısal momentum durumları etkileşir. Dolayısıyla manyetik alandaki her bir atom için yeni enerji seviyelerini bulup, N atomu Boltzmann istatistiğine göre termal olarak dağıtarak mol başına düşen alınganlığı türetmek gerekir. Klasik olarak uygulanan manyetik alanla enerji değişimi

$$M = \frac{-\partial E}{\partial H} \quad 2.24$$

eşitliğinden bulunur. Toplam molar manyetizasyon M ise Boltzman dağılımına uyan tüm bu alt durumların toplanmasıyla elde edilir [3].

$$M = N \frac{\sum_i \exp(-\partial E_i / \partial H) \exp(-\partial E_i / kT)}{\sum_i \exp(-\partial E_i / \partial H)} \quad 2.25$$

Ancak bu eşitliğin uygulanması kimi zorluklar içerir. Van Vleck bazı kabuller yaparak daha basit ve uygulanabilir bir eşitlik geliştirmiştir [3,16]. İlk olarak enerjinin H'a bağlı bir kuvvet serisi olarak yazılabileceğini kabul etmiştir.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 \quad 2.26$$

İkinci olarak H'nin çok büyük T'nin ise çok küçük olmadığını ve dolayısıyla H/kT'nin bire yakın olduğunu varsaymıştır. Bu kabullerden elde edilen ilgili eşitlik Van Vleck eşitliği olarak bilinir ve aşağıdaki gibi verilir [3,16].

$$\chi_A = N \frac{\sum_i \frac{E_i^{(1)2}}{kT} - 2E_i^{(2)} \exp\left(\frac{-E_i^0}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{-E_i^0}{kT}\right)} \quad 2.27$$

Van Vleck eşitliğinde E_i^0 i'inci enerji seviyesinin manyetik alan yokluğundaki enerjisini gösterir. $E_i^{(1)}$ ve $E_i^{(2)}$ sırasıyla birinci ve ikinci dereceden Zeeman katsayılarıdır. Eşitliğin bu hali uygulanmasında büyük kolaylıklar sağlar çünkü artık sadece enerji terimlerinin bilinmesi yeterlidir. Eğer ele alınan manyetik alan uygulanmadan önceki enerji özdeğerleri E_i^0 ve özfonksiyonları biliniyorsa Zeeman katsayıları pertürbasyon teorisi uygulanarak bulunabilir.

Van Vleck eşitliğinden elde edilen manyetik alınganlık ifadesi iyonun manyetik alan içerisindeki enerji seviyelerindeki değişimin sonucudur. Manyetik momenti kuantum sayıları ile ilişkilendirerek alınganlık (ya da manyetik moment) için aşağıdaki şekilde bir eşitlik yazılabilir.

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad 2.28$$

Eğer spin-orbit etkileşmesi yeteri kadar baskın ise L ve S yerine J kuantum sayısı kullanılır. Bu durumda magnetik moment aşağıdaki şekilde olacaktır [16].

$$\mu = \left[\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \sqrt{J(J+1)} \quad 2.29$$

Eğer orbital açısal momentum katkısı yok ise, ki bu çoğu 3d iyonlarında olan bir durumdur, bu durumda sadece S kuantum sayısı kullanılarak $\mu = \sqrt{4S(S+1)}$ sadece-spin kaynaklı manyetik momentlerde hesaplanabilir. Örneğin d^1 ve d^2 konfigürasyonları

için manyetik moment değerlerini yukarıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplırsak, orbital katkı yokken sırasıyla 1.73 ve 2.83 B.M. (Bohr magnetonu) değerlerinde, orbital katkı varken ise sırasıyla 3.00 ve 4.447 B.M. değerindedir. Gözlemlenen veriler sadece spin değerlerine çok yakın olduğundan orbital katkının olmadığı söylenebilir. Elbette burada taban durum konfigürasyonu önemlidir. Örneğin tetrahedral d^1 ve d^2 konfigürasyonları için orbital katkı beklenmezken oktahedral yapılarda orbital katkı beklenir [16]. Ayrıca yapının düşük spin veya yüksek spin konfigürasyonunda olması da orbital katkısı etkiler. Örneğin d^6 ve d^7 konfigürasyonlarındaki oktahedral bir yapı için düşük spin durumlarında orbital katkı beklenmezken yüksek spin durumlarında orbital gözlemlenecektir.

Deneysel olarak gözlemlenen değerlerin sadece-spin denkleminde elde edilen değerlere daha yakın olduğu durumlar şu şekilde açıklanabilir. Belirli bir orbitaldeki bir elektronu bir eksende çevirdiğimizde dejenere özdeş bir orbitale yerleşmelidir. Örneğin d_{x-y} orbitali 45 derece çevrildiğinde $d_{x^2-y^2}$ orbitaline yerleşebilir. Dolayısıyla orbital katkı bu orbitallerin herhangi birinde bulunan bir elektrondan gelebilir [16]. Yani bir anlamda elektronun orbital bir açısal momentum için izleyeceği yol artık farklı enerji seviyelerine sahip bölgelerden oluşacaktır. Dolayısıyla da elektron bu anlamda bir hareket yapamayacaktır

Taban durumun spin çokluğunun 2'den büyük olduğu durumlarda, ortada hiç manyetik alan yokken bile taban ve uyarılmış durumların etkileşmesi sıfır alan yarılması (Zero Field Splitting -ZFS) adı verilen bir enerji seviyesi yarılmasına yol açar. Spin-Orbit etkileşmesinden kaynaklanan bu yarıma manyetik etkilerde anizotropi gözlemlenmesine neden olur. ZFS için Hamiltonyen

$$H_{ZFS} = S.D.S \quad 2.30$$

şeklinde ifade edilir [3]. Özellikle D ve J değerlerinin birbirine yakın olduğu durumlarda Hamiltonyen'e spin teriminin yanı sıra ZFS teriminin de eklenmesi gerekir.

2.2.1 Spin Hamiltonyenleri

Farklı manyetik merkezlerin birbirleriyle olan etkileşmelerinin matematiksel ifadesi için spin Hamiltonyen'leri kullanılır. Spin Hamiltonyeni sistem hakkında tam bir

bilgi vermez ancak farklı spin durumlarının ve bunların enerjilerinin belirlenmesinde kullanışlıdır. Fiziksel bir sistemde, sisteme ait bir parametredeki küçük bir değişikliğin büyük boyutlarda değişime neden olmasına faz geçişi denir ve bu faz geçişi sonrasında sistem yeni bir duruma veya düzenlemeye kavuşur [17]. Spin Hamiltonyenleri üzerine çalışmalar Ernst Ising'in faz geçişlerine dair bir problemi incelemesiyle başlar. Ising'in adıyla anılan bu çalışma önceleri sadece ferromagnetlerde Curie sıcaklığındaki faz geçişlerini açıklamada kullanıldı. Daha sonraları ise bazı değişikliklerle başka faz geçişlerini açıklamada da kullanılabileceği anlaşıldı.

Ising'in modeli temel olarak bir yüzeyi ele alır bu yüzeyde sıralı olarak spin merkezlerinin bulunduğunu varsayar. Her bir merkezin seçilecek bir eksene göre bir yönde veya tam zıddında yönelebileceğini kabul eder. Paralel spinli konfigürasyonla antiparalel spinli konfigürasyon arasındaki enerji farkı $-2J_{ij}$ ile verilir ve $-2J_{ij} > 0$ paralel düzenli spin konfigürasyonu $-2J_{ij} < 0$ ise antiparalel düzenli spin konfigürasyonu tercih edilir [18]. Birbiriyle etkileşen bu merkezlerinin her birinin sahip olduğu yönelim sistemin belirli bir durumuna karşılık gelir.

Dış bir manyetik alanın etkisi olmadığını varsayarsak Hamiltonyen

$$H(\sigma_1, \dots, \sigma_n) = -J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_k \quad \sigma = \pm 1 \quad 2.31$$

olacak şekilde tüm komşulukların toplamı şeklinde ifade edilir [17-18]. Bu tanım gereği Hamiltonyen doğal olarak koordinasyon sayısı ya da diğer bir ifadeyle en yakın komşuluk sayısına bağlıdır [18].

Belirli bir T_c sıcaklığında faz geçişinin gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini görmek için $H(\sigma_1, \dots, \sigma_n) = -J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_k \quad \sigma = \pm 1$ denkleminin dağılım fonksiyonunun hesaplanması gerekmektedir ancak bu hesap boyut sayısı arttıkça oldukça karmaşık hale gelmektedir [18]. Tek boyutta çözümü Ising kendisi hesaplamıştır fakat ferromanyetik bir faz geçişine ulaşamamış ve bu nedenle Ising, modelini ferromanyetizmayı açıklamakta yetersiz olarak nitelendirmiştir. 1928'de Heisenberg kuantum mekaniğine dayanan daha ileri bir model sundu. Heisenberg modelinin Hamiltonyeni [19] şu şekillerde ifade edilir

$$\begin{aligned}
H(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_n) &= -2J \sum_{nn} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_k \\
H(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_n) &= J \sum_{nn} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_k \\
H(\vec{s}_1, \dots, \vec{s}_n) &= -J \sum_{nn} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_k
\end{aligned}
\tag{2.32 a,b,c}$$

Çok merkezli sistemler arası manyetik etkileşmeleri gerçeğe yakın olarak en iyi şekilde açıklayabilen model Heisenberg modelidir. Bunun da başlıca nedeni Heisenberg modelde spinlerin üç boyutlu evrende her olası yöne yönelebilmek serbestlik derecesine sahip olmasından kaynaklıdır. Diğer birçok modelde spinler ya tek boyutlu bir evrende yada iki boyutlu evrende yönelme serbestlik derecelerine sahiptir. Ayrıca çoğu gözlemlenmiş manyetik faz geçişleri için kritik faz geçişi sıcaklığını gözlemlenen geçişi sıcaklığına en yakın değer Heisenberg modeli ile elde edilir.

Değiş tokuş etkileşmesinin yanı sıra kimi durumlarda ihmal edilemeyecek başka etkileşmeler varsa (ZFS gibi) bunları da spin Hamiltonyeni'ne eklemek gerekir. Birden fazla magnetik merkez içeren sistemlerde faz geçişlerini açıklamak için geliştirilen teoriler bu iki modelle sınırlı değildir. Yine bu iki Hamiltonyene şekil olarak benzeyen birçok model daha geliştirilmiştir.

2.3 Serbest İyon Terimleri

Geçiş metali komplekslerinde d elektronlarının orbitallere belirli bir şekilde dağıldığı her bir durum bir konfigürasyon olarak adlandırılır. Örneğin d orbitalinde dört elektron bulunan bir yapı d^4 konfigürasyonunda bulunur. Tam dolu kabuklar tüm enerji düzeylerini eşit miktarda arttırmalar ve bu nedenle birçok özellik için yapılan işlemlerde dikkate alınmazlar. Terim ise her bir konfigürasyondan kaynaklanan enerji seviyelerinin kümesidir. Genel olarak her konfigürasyon belirli enerji seviyelerine ve dolayısıyla belirli terimlere yol açar ve bir terim genellikle dejeneredir.

Kuantum mekaniğinde H atomu için elde edilen çözüm temel alınarak, bir elektronun enerji seviyesi n, l, m_l ve m_s kuantum sayılarıyla ilişkilendirilir. En dıştaki bir d orbitalinde bulunan elektronlar için n ve l sayıları aynı olacağından enerji farklılıkları

m_l ve m_s sayılarından kaynaklanacaktır. Çok elektronlu bir yapı için spin ve açısal momentumların nasıl etkileşeceğini belirlenmesi gerekir.

Bu durumda spin-spin, spin-orbit ve orbit-orbit olmak üzere üç farklı etkileşme mevcuttur. Bu etkileşmeler ele alınırken ise Russell-Saunders [20] ya da j-j etkileşmesi adı verilen iki farklı model kullanılır. Çok elektronlu atomlarda spin ve orbital hareketten kaynaklanan açısal momentumun birleştirilmesinde Russell ve Saunders, spin-spin etkileşmesinin en güçlü, spin-orbit etkileşmesinin ise en zayıf olduğunu kabul etmişlerdir.. Bu kabul hafif elementler için (birinci sıra geçiş metalleri de dahil olmak üzere) doğru sonuçlar verse de daha büyük atom numaralı iyonlar için spin-orbit etkileşmesi baskın olmaktadır ve j-j etkileşim şeması kullanılmalıdır.

Çok elektronlu bir yapıda S bu sistem için toplam spin kuantum sayısıdır. Toplam spin S tek tek m_s 'lerin toplanmasıyla elde edilir. L toplam açısal momentum kuantum sayısı da benzer şekilde m_l 'lerin toplanmasıyla elde edilir ve bu değerler kullanılarak bir elektronlar sistemi için enerji durumları tanımlanır.

Terim sembolleri $^{2S+1}L_J$ şeklinde gösterilir. J toplam açısal momentum kuantum sayısıdır ve $L+S$ 'ye eşittir. $2S+1$ sistemin çokkatlılığı (multiplicity) olarak tanımlanır. m_s 'ler $-S$ 'den $+S$ 'ye m_l 'ler ise $-L$ 'den $+L$ 'ye kadar değiştiğinden bir terim $(2L+1)(2S+1)$ kere dejeneredir. Taban durum konfigürasyonunu bulmak için Hund kuralları kullanılır [16,22]. Buna göre bir sistemin en düşük enerjili hali çokkatlılığın en yüksek olduğu durumdur. Buna karşılık gelen birden fazla durum varsa L'si en büyük olan en düşük enerjilidir. Örneğin d^1 konfigürasyonu için $S = +\frac{1}{2}$ olduğundan $(2S+1) = 2$ olur. $L=2$ ise taban durum terimi ^2D olarak yazılır. Kabuğu yarıdan daha az dolu olan atomlar için J'si en düşük olan (yarıdan fazla dolu olanlar için tersi) durum taban durumdur.

Kuantum mikro durumların toplam sayısı belirli bir d^n konfigürasyonu için d'nin n'li kombinasyonu ile bulunur. Eşlenmemiş elektron sayısı aynı olan konfigürasyonların mikro durum sayısı da eşittir. Örneğin d^2 ve d^8 için olası 45, d^3 ve d^7 için olası 120, d^4 ve d^6 için olası 210 ve d^5 için olası 252 durum vardır [16,21]. Aynı şekilde taban durum terimleri de eşlenmemiş elektron sayısı eşit olan konfigürasyonlar için aynıdır. d^2 ve d^8 ^3F , d^3 ve d^7 ^4F , d^4 ve d^6 ^5D ve d^5 ^6S taban durumundadır [16,21]. Taban durumun yanı

sıra birçok uyarılmış durum terimi de bulunur. Örneğin d^5 için olası uyarılmış durumlar ^4G , ^4F , ^4D , ^4P , ^2I , ^2H , 2 adet ^2G , 2 adet ^2F , 3 adet ^2D , ^2P , ^2S şeklindedir [21].

2.4 Spin-Orbit Etkileşmesi

Daha öncede belirtildiği gibi iyonik manyetik momentin kaynağı elektrondur. Atomda elektron iki tür harekete sahiptir. Bunlardan ilki çekirdek etrafında orbital hareketi ikincisi ise kendi iç özelliğinden kaynaklanan spin hareketidir. İki hareketten kaynaklı manyetik momentin birbirini etkilemesi kaçınılmazdır. Bu olaya spin-orbit etkileşmesi denir.

Spin-orbit etkileşmesi daha ayrıntılı incelenirse temelinin elektronun orbital hareketinden kaynaklanan manyetik alanla elektronun spininin birbirleriyle olan ilişkisine dayandığını gözlemlenir. Diğer bir ifadeyle tek bir elektron için geçerli olan l ve s kuantum sayıları asında bir ilişki kurmak ve enerji durumlarını açıklamak için yeni bir kuantum sayısına ihtiyaç vardır. j olarak adlandırılan bu kuantum sayısı l ve s 'nin vektörel toplamından oluşur. Tek bir elektron için spin-orbit etkileşim operatörü aşağıdaki gibi tanımlanır [16,21,22].

$$H = \xi(r)\hat{L}\cdot\hat{S} \quad 2.33$$

Burada $\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U(r)}{\partial r}$, dir ve $U(r)$ elektronun içinde bulunduğu potansiyeli gösterir. Spin-orbit etkileşmesini bir pertürbasyon olarak uygularsak aşağıdaki şekilde ifade edilir [16,21].

$$E(n, l, j, m_j) = E(n, l) + \zeta_{n,l} \int (n, l, j, m_j)^* \hat{L}\cdot\hat{S} (n, l, j, m_j) d\tau \quad 2.34$$

Açısal ve radyal kısım birbirinde ayrılıp operatör işlemleri yapıldığında

$$E(n, l, j, m_j) = E(n, l) + \frac{1}{2} (\zeta_{n,l}) [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad 2.35$$

elde edilir. Buradan $\zeta_{n,l}$ tek elektronun spin-orbit etkileşme sabiti olup aşağıdaki gibi hesaplanır [16,21].

$$\zeta_{n,l} = \hbar^2 \int_0^\infty R(n, l)^2 \xi(r) r^2 dr \quad 2.36$$

Tek bir elektron için $s=1/2$ ve $j= l \pm 1/2$ olduğundan enerjiler birbirlerinden $(1 \pm 1/2) \zeta_{n,l}$ ile ayrılırlar. Çok sayıda elektronun olduğu durumda pertürbasyon hamiltonyeni için [16,21]

$$H^1 = \sum_i \xi_i(r) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad 2.37$$

ifadesi geçerli olur burada problem tek elektron fonksiyonlarını çok elektronlu bir sistem için L ve S ile belirtilen bir operatöre aktarmaktır. Condon ve Shortley

$$E^1 = \int (L, M_L, S, M_S) * H^1(L, M_L, S, M_S) d\tau \quad 2.38$$

matris elemanının

$$E^1 = \lambda \int (L, M_L, S, M_S) * \hat{L} \cdot \hat{S} (L, M_L, S, M_S) d\tau \quad 2.39$$

ile orantılı olduğunu ispatlamışlardır [23]. Burada λ spin-orbit etkileşim sabiti olarak adlandırılır. Bu durumda λ ve $\zeta_{n,l}$ arasındaki ilişki yarıdan daha az dolu olan kabuklar için

$$\lambda = \frac{\zeta_{n,l}}{2S} \quad 2.40$$

ile ve yarıdan fazla dolu olan kabuklar için ters işaretlisi olur [14].

λ işaretini kabuğun yarıdan az veya daha fazla dolu olması durumuna göre değiştirir. Kabuk yarı dolu olduğunda $L=0$ ve $\lambda=0$ olur. Aynı elementte oksidasyon basamağı arttıkça spin-orbit etkileşme sabitinin büyüdüğü gözlemlenir. Örneğin Mn için 0-6 arası oksidasyon basamağı için sabitin değeri 190, 255, 300, 355, 415, 475, 540 cm^{-1} , Fe için ise 275, 335, 400, 460, 520, 590, 665 cm^{-1} değerindedir [21]. Aynı oksidasyon basamağında farklı elementler için ise periyodik bir artış mevcuttur. Örneğin M(II) oksidasyon basamağında sırasıyla Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni ve Cu için spin-orbit etkileşme sabiti değerleri 90, 135, 170, 230, 300, 400, 515, 630 ve 830 cm^{-1} 'dir [21].

Spin orbit etkileşmesi serbest bir iyondaki elektronların yörüngelere yerleşmesinde etkin bir rol oynar. Fakat iyon bir ortam içerisinde ise genellikle ortamın ortalama enerjisi ile spin-orbit etkileşmesinin karşılaştırılması gerekmektedir. Her iki etki de birer pertürbasyon olmasına karşın, hangisinin elektronların düzenlenmelerinde baskın olabileceğini büyüklüklerine bakarak karara bağlamak gerekir. Birinci geçiş metallerinde genellikle kristal alan etki spin-orbit etkisinden daha büyüktür. Dolayısı ile elektron yerleşiminde baskın olan terim kristal alandır.

2.5 Kristal ve Ligand Alanı Teorileri

Ligand ve kristal alan teorilerinin başlangıcı [21] Bethe'nin Na-Cl iyonları üzerine yaptığı bir çalışmaya dayanır [24]. Bethe bir iyonu çevreleyen iyonların, o iyon üzerindeki elektron dağılımını nasıl etkilediğini o dönemde yeni geliştirilmiş olan kuantum mekaniğini kullanarak incelemiştir [24]. Bu çalışmanın geçiş metalleri ve onların manyetik ve elektronik özelliklerini açıklamadaki önemi ise daha sonraları farklı araştırmacılarca ele alınmıştır [25-29].

Kristal alan teorisi geçiş metali komplekslerini iyonik etkileşen yapılar olarak ele alır. İyonlar küreler şeklinde ele alınır ve tüm yükler kürenin merkezindeymiş gibi kabul edilir. Bethe'nin orijinal çalışması kristal yapı (kristal alan isimlendirmesinin kaynağı da budur) [21] üzerine yapılmıştır ancak bu çalışmayı merkezi bir yapı ve çevre iyonlarından oluşan bir koordinasyon küresine modellemek ve net bir elektrik yükü taşıyan bir birim olarak ele almak sonuçlar açısından büyük değişikliklere yol açmaz

[21]. Kompleksteki merkez atom çevredeki ligandlardan kaynaklanan elektrik alanlara maruz kalmış gibi düşünülürler. Bu durumda serbest atomun küresel simetrisi bozulacaktır ve bu durumun sonuçlarının açıklaması kristal alan kuramı ile yapılır. Ligandların elektronlarının metal iyonunun elektronlarıyla üst üste gelmediği (ortaklaşa bağ gibi) veya karışmadığı düşünülür. Ligandlar daha çok sabit ve sürekli elektrik kaynakları olarak ele alınırlar. Birinci komşuluk dışındaki iyonların ise etkisi son derece zayıftır ve ihmal edilebilir.

Daha kapsayıcı bir model merkez iyonunun sadece ligandlardan kaynaklanan elektrostatik bir potansiyel yerine daha genel bir potansiyele ya da diğer bir ifade şekliyle bir ligand alanına maruz kaldığı bir modeldir. Ligand alanı kavramı çevre ligandlardan kaynaklanan tüm etkileri kapsayıcı bir ifadedir.

Böyle bir sistemde Hamiltonyen serbest elektron terimi ile ligandlardan kaynaklanan potansiyel alanın toplanması olarak yazılabilir [16,21].

$$H = H + V \quad 2.41$$

H'nin özdeğer ve özfonksiyonlarının bilindiği varsayılmaktadır. V potansiyeli ise metal iyonunun elektronik hareketlerini ve terim değerlerini belirleyen bir pertürbasyon olarak ele alınır. Serbest iyon için olan çözümü V ile pertürbe etmeden önce V'nin büyüklüğü ile elektronik itmeden kaynaklanan $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ 'nın ve spin-orbit etkileşmesinden kaynaklanan $\sum_i \xi_i(r) l_i \cdot s_i$ 'nın büyüklüğünü kıyaslamak gerekir [16,21].

Bu kıyaslamada üç olasılık mevcuttur. Elektronlararası etkileşimler, kristal alanı etkilerine göre güçlüyse kristal alan zayıf olarak, tam tersi durumda ise güçlü kristal alan olarak adlandırılır. Bu kıyaslamayı yapmak hangi pertürbasyonunun önce uygulanacağını belirlemek açısından önemlidir, çünkü büyük olan pertürbasyonu önce uygulamak her zaman için doğru bir yaklaşımdır. İki etki birbirleriyle kıyaslanabilir ise bu durumda pertürbasyonlar birlikte uygulanabilir ve orta şiddette bir kristal alandan bahsetmek mümkündür.

Farklı geometrideki ligand alanları d terimleri üzerinde farklı etkilere yol açar. Bu geometrilerin yaygın olarak karşılaşılanlarını ve d terimleri üzerlerindeki etkilerini incelemek enerji seviyelerindeki değişimleri görmek açısından önemlidir. Bu tezde özellikle ele alınan bileşikler çoğunlukla oktahedral geometriye sahip olduğundan bu geometrideki fiziksel durumun ayrıntılı olarak ele alınması gerekir.

Kristal alanın orbitallere etkisi oktahedral alanda d orbitallerinin t_{2g} ve e_g bileşenlerine yarılması ve D taban durum terimlerinin T_{2g} ve E_g terimlerine yarılmasıyla sonuçlanır. f orbitalleri ise t_{1g} , t_{2g} ve a_{2g} bileşenlerine yarırlar Enerji yarılmasının büyüklüğü d orbitalleri için genellikle Δ_{oct} veya $10Dq$ olarak ifade edilir. Serbest iyonlar için taban durum enerjileri de kristal alanın varlığından etkilenirler [16,21,30]. Güçlü kristal alanlarda elektronlar arası etkileşmeler baskılanır ve spin-orbit etkileşmesi azalır. Kuantum sayıları L ve S yerine yerleşme sayıları için e_g ve t_{2g} 'yi kullanmak daha avantajlıdır. Elektronlar önce t_{2g} seviyelerini doldurmaya başlayacak, altı elektrondan sonra daha az kararlı e_g orbitallerine geçecektir.

Fiziksel bir özelliğin yöne bağlı davranması anizotropi olarak adlandırır. Fe, Ni ve Co kristalleri üzerine yapılan gözlemlerde manyetizasyonun kolay ve zor gerçekleştiği yönler gözlemlenmiştir [31]. Orbital baskılanma çoğu zaman orbital momentum katkısını azaltsa da etki genellikle tam olarak sıfırlanmaz. Kalan L ve S arasındaki gerçekleşen spin-orbit etkileşmesi manyetik anizotropiyi doğurur. Simetrinin düşük, kristal alanın spin-orbit etkileşmesine göre görece zayıf olduğu yapılarda manyetik anizotropi şiddetliken, güçlü kristal alanlarda ve yüksek simetrlili yapılarda anizotropi görece zayıftır.

Bir kompleksteki metal iyonunun dalgafonksiyonları kompleksin moleküler orbitallerini oluşturan ligandın dalgafonksiyonlarıyla karıştığında elektron delokalizasyonu meydana gelir [16]. Bu delokalizasyon özellikle t_{2g} orbitallerinde meydana geldiğinde merkezi metal iyonunda orbital açısal momentumda meydana gelebilecek azalmayı da hesaba katmak gerekir. Genel olarak, L operatörüyle hesaplanan orbital açısal momentumun matriks elemanlarının, κ çarpanı kadar azaldığı kabul edilir. Diğer bir deyişle x yönündeki orbital açısal momentum operatörü κL_x şeklini alır. Eğer hiç delokalizasyon gerçekleşmemişse κ 'nın değeri bire giderken genel olarak 1'den daha küçük bir sayıdır [16]. Yukarıda kuramsal temelleri verilen etkiler

hesaplanmalara dahil edilerek tek bir merkez için magnetik momentin ne olabileceği tahmin edilebilir.

Kristal alanın serbest iyon terim enerjileri üzerindeki etkilerini anlamak için pertürbasyon teorisini kullanmak gerekir. Bu yöntem s çözümü bilinen bir probleme küçük pertürbasyonlar eklenmesine dayanır [14]. En büyük pertürbasyon en önce uygulanır. Enerjide birbirine yakın miktarda değişimler yapan pertürbasyonlar eş zamanlı uygulanmalıdır. Elektron konfigürasyonuna etki edebilecek olası pertürbasyonlardan bazıları; elektrostatik itme, kristal alan, spin-orbit etkileşmesi ve manyetik alandır. Manyetik alan bu sayılan etkiler arasında en küçük olanı olduğunda en sona bırakılabilir. Spin-orbit etkileşmesi ise d-elektronları söz konusu olduğunda zayıf f-elektronları içinse kuvvetlidir. Kristal alan etkisi d-orbitalleri için özellikle önemlidir.

2.6 Moleküler Manyetizma

Moleküler manyetizma adından da anlaşılacağı gibi moleküler materyallerin manyetik özelliklerini anlamaya çalışan bir bilim alanıdır. Her yıl bu alanda çalışanlar tarafından birçok yeni materyal sentezlenmekte, deneyler yapılmaktadır. Moleküler materyaller konusunda yapılan bu kimyasal çalışmalar kadar önemli diğer bir çalışma alanı ise teorisyenlerin kimi zaman bilgisayar desteğiyle yaptığı çalışmalardır. Yakın zamana kadar bilgisayar destekli teorik çalışmalar çoğunlukla deneysel sonuçlara yakın sonuçlar elde etmeye çalışmakla sınırlı kalırken, son yıllarda bazı manyetik olguları deney olmadan tahmin etmede oldukça iyi sonuçlar vermeye başlamıştır (manyetik exchange etkileşmeleri, manyetik anizotropi enerjileri gibi). İlerleyen yıllarda özellikle moleküler nanomagnetlerin tasarımında bilgisayar modellemelerinin önemli bir rol oynaması beklenmektedir [3,32-33].

Bu türden çalışmaların istenilen düzeyde sonuçlara ulaşamadığı durumlarda birçok etken vardır. Çoğunlukla nanomagnet moleküller yüzlerce atom içerir. Bu nedenle de magnetik özellikleri analitik olarak kestirmek kolay gözükmemektedir. Bu tür sorunların üstesinde gelmede daha etkin baz setleri, yeni algoritmalar ve işlem gücü yüksek yeni nesil bilgisayarlar önemli rol oynarlar. Anca bu yöndeki yoğun çalışmalara

rağmen moleküler magnet olarak nitelendirilebilen malzeme sayısı oldukça azdır ve bunlar çoğunlukla pratik uygulamalar için uygun değildir.

Manyetik moleküller, çoğunlukla bir ya da daha fazla geçiş metali içeren merkezlere sahiptir. Bu çalışmada özel olarak 3d geçiş metali içeren moleküler magnetler ele alınmıştır. Moleküller arası etkileşmelerin zayıf olduğu, özellikle molekül içi kuvvetlerin baskın olduğu moleküler nanomagnetler veya tek molekül magnet (SMM-Single Molecule Magnet)'ler Sessoli et al. tarafından 1993 yılında gözlemlenen Mn-12 molekülünün gösterdiği histerezisten sonra yoğun biçimde çalışılmıştır [34]. Moleküler manyetik malzemeler özellikle spesifik bazı alanlarda önemli uygulama potansiyeline sahiptirler.

Manyetik veri depolamada moleküler magnetlerin kullanımı her bir moleküler magnetin bir bilgiye karşılık gelmesi esasına dayanır. Teknolojik olarak uygulamasında teoride önemli aşamalar kaydedilmiştir ve yakın gelecekte pratik uygulamalara geçilmesi olasıdır. Kuantum bilgisayarları bir diğer önemli uygulama potansiyelidir. Oda sıcaklığında moleküler magnetlerin ise geleneksel uygulamalarda dahil olmak üzere birçok değişik kullanım alanı vardır. Ayrıca ışık, basınç, sıcaklık ya da diğer herhangi bir fiziksel etkileşimle tetiklenen ve manyetik anahtar özelliği gösteren birçok sistem bulunmaktadır [35-37].

2.7 DFT (Density Functional Theory)

DFT çok elektronlu sistemlerin fiziksel ya da kimyasal incelenmesinde, özellikle elektronik ve moleküler özelliklerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan kuantum mekaniksel bir yaklaşım metodudur. Çok parçacıklı kuantum sistemlerde Schrödinger denklemini analitik olarak çözmek mümkün değildir. Ancak bazı yaklaşıklıklar yardımıyla belirli bir dereceye kadar doğru sonuçlar elde edilebilir. Fizikçiler bu konuda farklı teorik yaklaşımlar getirmişse de yüksek işlem güçlü bilgisayarlar ortaya çıkana kadar başarılı sonuçlar elde etmek mümkün olmamıştır. Bu yaklaşımlar arasında en önemlilerinden biri Hartree–Fock (HF) yaklaşımıdır. HF metodu böyle bir çoklu sistemin en düşük enerjili durumunu belirlemede kullanılan bir yaklaşıklık yöntemidir. Bu yaklaşımda moleküler orbital teorisi gibi her bir elektronun davranışının diğer elektronların hareketlerinden bağımsız bir dalga fonksiyonuyla tanımlayabileceğimizi

varsayar. Yine bu varsayıma göre her bir parçacık diğer tüm parçacıkların oluşturduğu ortalama bir alanın etkisindeymiş gibi davranır.

HF metodu elektron dalga fonksiyonunu farklı bir biçimde ele alır. N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonunu

$$\Psi(\vec{r}_1, S_{z1}, \vec{r}_2, S_{z2}, \dots, \vec{r}_i, S_{zi}, \dots, \vec{r}_N, S_{zN})$$

ile tanımlayabiliriz. $\vec{r}_i$ i. elektronun pozisyon vektörünü S_{zi} ise o elektronun spinin z yönündeki bileşenini gösterir.

Bunun sonucunda dalgafonksiyonu her bir elektron için

$$\psi_1(\vec{r})(S_1), \psi_2(\vec{r})(S_2), \psi_3(\vec{r})(S_3),$$

şeklinde konum ve spin durumunun çarpımı olarak gösterilebilir. Tekli elektron fonksiyonları çarpılarak çok elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu elde edilir.

$$a_{n_1, n_2, \dots, n_n} \psi_1(\vec{r})(S_1) \psi_2(\vec{r})(S_2) \dots \psi_n(\vec{r})(S_n),$$

$a_{n_1, n_2, \dots, n_n}$ uygun bir nümerik sabite karşılık gelmektedir. Bu çarpım Hartree çarpımı olarak adlandırılır. Ancak antisimetri ilkesini sağlama zorunluluğu nedeniyle bir Slater determinantı tanımlamak uygun olacaktır.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r})(S_1) & \psi_1(\vec{r})(S_2) & \dots & \psi_1(\vec{r})(S_N) \\ \psi_2(\vec{r})(S_1) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_N(\vec{r})(S_1) & \cdot & \cdot & \psi_N(\vec{r})(S_N) \end{pmatrix} \quad 2.42$$

Pertürbasyon teorisi kullanılarak N spin orbitali için N tane etkileşme denklemi yazılır. Bu denklemler çözülerek sistemin HF dalgafonksiyonu ve enerjisi yaklaşık olarak elde edilir. Varyasyon teoremine göre en düşük enerjili tek Slater determinantı sistemin gerçek dalgafonksiyonuna en yakın duruma karşılık gelecektir. Elde edilen sonuçlar kendi çözümüne bağlı olduğundan HF metodu öz uyumlu alan (Self Consistent Field - SCF) olarak da adlandırılır.

Moleküller için HF tek başına çok başarılı olamasa da diğer bir çok hesaplama yöntemi için iyi bir başlangıç noktası oluşturur. Orbitalerde çiftlenmemiş elektronların olduğu durumlarda sınırlandırılmamış HF (unrestricted HF- UHF) yöntemi kullanılır.

Thomas ve Fermi, DFT'ye öncülük eden bir model geliştirmişlerdir [38-39]. Bu model gerçek sistemler için sınırlıdır ancak DFT gibi sistemlere temel oluşturması açısından önemlidir. Adından da anlaşılacağı üzere DFT çok elektronlu sistemleri fonksiyoneller kullanarak inceler. Fonksiyonel kavramı bir fonksiyonun fonksiyonları olarak tanımlanabilir. DFT'de bir molekülün enerjisi elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli ve esas hesaplanmak istenen değerdir. Bunun için çeşitli yaklaşıklık yöntemleri kullanmak gerekir. Enerji yaklaşıklıkları için farklı yöntemler olduğundan, DFT'de de farklı yaklaşımlar bulunur.

Hohenberg ve Kohn'un iki teorisi DFT'nin gelişiminde önemli rol oynamıştır. Birinci H-K teoremi çok elektronlu bir sistemin taban durum özelliklerinin 3 koordinata bağlı olan elektron yoğunluğuyla direkt olarak ilişkili olduğunu göstermiştir. İkinci H-K teoremi ise sistem için bir enerji fonksiyoneli tanımlar ve doğru taban durum elektron yoğunluğunun sistemin enerji fonksiyoneli minimum yapacağını gösterir [40].

Kohn ve Sham bu teoremleri daha pratik hale getirmişlerdir [41]. Kohn-Sham denklemi hayali bir sistemin Schrödinger denklemidir. Bu sistemde birbirleriyle etkileşmeyen N elektron, etkileşimli parçacıkların oluşturduğu sistemin yoğunluğunun aynısı oluştururlar. Bu sistemin enerji fonksiyoneli

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{dış}[\rho] + V_{el}[\rho] \quad 2.43$$

ile tanımlanır. Kohn-Sham denkleminde etkileşmeyen parçacıkların hareket ettiği bir dış Kohn-Sham potansiyeli tanımlanır. $V_{dış}[\rho] = \int V_{dış}(r)\rho(r)dr$ terimi bu dış potansiyeli simgeler. Bu denklemde kinetik enerji $T[\rho]$ terimi ile ve elektronlar arası etkileşim $V_{el}[\rho]$ ile gösterilir. $V_{el}[\rho]$ terimi ikiye ayrılır ve bu etkileşmelerinde baskın kısım basitçe Coulomb etkileşmeleridir. Geriye kalan kısım ise kinetik enerjileri etkileşimsiz kabul etmekten $V_c[\rho]$ ve elektron elektron etkileşimi klasik ele almaktan meydana gelen

hataların toplamıdır $E_{xc}[\rho]$. Bu fonksiyon ise kendi içinde değiştokuş (exchange) ve korelasyon (correlation) terimlerinin toplamı olarak yazılır.

Serbest elektron gazı dışında değiştokuş ve korelasyon fonksiyonlarının tam olarak bilinmediğinde DFT'nin temel amacı bu terimleri belirlemektir. Bu amaçla bazı yaklaşıklıklar yapmak mümkündür.

DFT'de kullanılan yaklaşım metotlarından en çok kullanılanı yerel yoğunluk yaklaşımıdır(local density approximation-LDA) [42]. Bu yaklaşımın temel varsayımı çok elektronlu gaz halindeki bir molekülde yoğunluğın molekül boyunca düzgün dağıldığıdır. Katıların elektronik bant yapıları hakkında iyi sonuç veren bu yaklaşım, bunun dışında çok başarılı değildir.

Lokal yoğunluğu değerlendirdikten sonra bir sonraki adım olarak yük yoğunluğunun gradyenti de hesaba katılmıştır. Bu yöntemler genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları (Generalised Gradient Approximation - GGA) olarak adlandırılırlar. Gradyent matematikte bir özelliğin değişim oranını ölçmede kullanılır. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımları ek olarak o koordinatlardaki yoğunluğın gradyentini de hesaba katar. Zamanla birçok farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. Yaygın olarak kabul görmüş olan bazı yaklaşımlar Volko-Wilk-Nusair (VWN) [43], Becke (B88) [44], Perdew – Wang (PW91) [45]'dir.

Günümüzde en yaygın kullanılan ve en iyi sonuçları veren fonksiyoneller hibrit fonksiyonellerdir. Değiştokuş enerjisi Hartree-Fock teorisiyle elde edilen bir terimle ifade edilir. Ab initio metotlarla sonuç almanın zor olduğu geçiş metalleri için özellikle iyi sonuçlar verir. Kuantum hesaplamalarında en yaygın olarak kullanılan B3LYP fonksiyoneliidir. Lee-Young-Parr (LYP) GGA korelasyonu [46] ile değiştokuş için Becke'nin üç parameterli hibrit fonksiyonunu [47] kombine eder. Bu tür hibrit fonksiyoneller belirli bir oranda H-F değiştokuşunu DFT değiştokuşuna katar. Bu oranlar kısmen deney ve gözlem sonuçlarından belirlenir. Moleküler manyetizma için birçok farklı uygulaması vardır ve çoğunlukla iyi sonuçlar elde edilir.

DFT hesaplarında moleküler orbitalleri elde etmek için bir başlangıç orbital setine ihtiyaç vardır. Bu başlangıç setlerine baz fonksiyonu adı verilir. Bu bazların

kombinasyonu kullanılarak başlangıç moleküler orbitalleri oluşturulur. Baz setleri ana olarak Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) olmak üzere iki grupta toplanabilirler. Günümüzde yaygın olarak GTO'lar kullanılmaktadır ve yüzlerce farklı baz seti geliştirilmiştir.

Yaygın olarak kullanılan bazı baz seti grupları Pople baz setleri (3-21G, 6-311G vb.) değerlik bölünmesi (Split Valence – SVP, DZV, TZV) baz setleridir (Kullanılan baz setlerine dair kısa açıklamalar Bölüm 3 - Tablo 3.1'de verilmiştir.). Baz seti büyüdükçe hesaplamanın daha kesin olması beklenir. Ancak büyük baz setleri özellikle büyük moleküller için hesap süresini yüksek miktarlarda arttırmaktadır. Bu nedenle baz seti seçiminde kesinlik ve hesap süresi arasında makul bir denge kurmak önemlidir.

Manyetik merkezlerin arasındaki etkileşmelerin en temel düzeyde incelenmesi fizikçiler açısından uzun süreden beri ilgi çekici bir konudur. DFT bu konuda önemli imkânlar sunar. Paramanyetik merkezler arasındaki güçlü etkileşmeler diyamanyetik moleküller oluşmasına neden olurken, manyetik etkileşmeler zayıf bağlardan kaynaklanır ve bu zayıf etkileşmeleri uygun biçimde tanımlayacak hesaplama tekniğini bulmak önemlidir [48]. Manyetik etkileşmelerin ve karşılık gelen parametreler yarı nicel incelenmeleri daha basit bir Hamiltonyen ve kısıtlı baz setlerinin kullanıldığı orbital etkileşim metodu ile incelenebilir. Nitel değerlendirmeler ise HF (Hartree-Fock), HF-sonrası (post Hartree-Fock) ve DFT (Density Functional Theory) analizleriyle yapılabilir.

Orbital etkileşim metodları kullanılırken sadece eşlenmemiş elektronlar etkinmiş gibi düşünülür ve içte kalan tüm elektronların etkileşmediği varsayılır [48]. Spin-orbit etkileşmesi çoğunlukla ihmal edilir. Bu alanda en önemli modeller Hoffman ve Kahn'ın modelleridir [49-50]. Yarı-ampirik modeller bazı dezavantajları günümüzde pek fazla kullanılmamaktadır. Bunun yerine DFT giderek daha yaygın olarak kullanılmakta ve deneysel değerlerle daha uyum içinde sonuçlar üretmektedir.

2.8 Geçiş Metalleri ve Koordinasyon Bileşikleri

Geçiş elementleri tam dolu olmayan d ve f kabuklarına sahip metal elementlerdir. Geçiş metalleri olarak da bilinirler ve. periyodik tabloda Sc'den Cu'ya kadar olan 3d metalleri ile 4d ve 5d metalleri (buna göre lantanoidlerle aktinoidlerden oluşan f bloğu da dahil) elementlerinden oluşurlar. d-blok ve f blok geçiş metallerinin özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Geçiş metalleri $4s^2 3d^n$ elektron konfigürasyonuna sahiptirler ve elektron kaybederken çoğunlukla ilk olarak 4s elektronlarından başlarlar. Bu şekilde oluşan metal iyonları ve bağlı gruplar koordinasyon bileşikleri, koordinasyon kompleksleri veya sadece kompleks olarak adlandırılan bileşikler sınıfını oluştururlar [22,30,51].

Manyetik momentler birinci sıra geçiş elementlerinde orbital kısıtlanma yüzünden çoğunlukla sadece-spin (spin only) değerine yakındır ancak diğer geçiş metallerinde spin orbit etkileşmesi de hesaba katılmalıdır.. Genellikle bağlarını köprü ligandları üzerinden yaparlar. Metal – metal bağları çok nadirdir. [22,30,51]

Bir kompleks bileşiğinde merkez atomuna bağlanan gruba ligand adı verilir. Çoğunlukla anyon veya nötr, nadirense katyondurlar. Anyonların çoğu Lewis bazlarıdır. Genel olarak ligand'ın elektronu veren metal'in ise alan taraf olduğu söylenebilir. Tek bir noktadan metale bağlanan ligandlar olduğu gibi, birden fazla noktadan bağlanan ligandlar da mevcuttur (kelat -chelate). Birçok farklı yapı, hidrit (H^-), karbonil (CO), siyano (CN^-), bipridin (bipy - $C_{10}H_8N_2$), tiosianat (SCN^-), kloro (Cl^-) vb. gibi, geçiş metali komplekslerinde ligand görevi görebilir. Belirli bir moleküler yapı için spesifik ligandlar seçilip sadece metal değiştirildiğinde elde edilen Δ sıralaması başka bir yapı ve ligand seçildiğinde de yaklaşık olarak aynı kalırken, benzer şekilde moleküler yapı ve metal seçimi sabit tutulup ligandlar değiştirildiğinde elde edilen sıralama da başka metal ve yapı seçildiğinde de benzer kalır [21]. Bazı ligandlar için deneysel olarak gözlemlenen yarıma miktarları küçükten büyüğe şu şekildedir [21] (Farklı kaynaklarda spektrokimyasal seri sıralamaları farklı şekilde verilmişlerdir, örneğin [16,52]).

$I^- < Br^- < NCS^- < F^- < OH^- < RCOO^- < N_3^- < Ox^- < ONO^- < H_2O < SCN^- < glycine \sim edta < py \sim NH_3 << en < bipy < NO_2^- < CN^-$

Geçiş metali bileşiklerinde merkez atoma bağlanan ligand sayısı koordinasyon sayısı olarak adlandırılır. Koordinasyon sayısı aynı iyonun farklı bileşiklerinde dahi değişebilir. Bağ yapan metal ve ligandın fiziksel büyüklükleri önemlidir. Ayrıca dolu ve boş d orbitallerinin sayısı da koordinasyon sayısına etki eder. Koordinasyon sayısı 2 ile 9 arasında değişen koordinasyon bileşikleri bilinmektedir. Hem elektronik hem de yapısal olarak 4-6 arası koordinasyon sayısı en kararlıdır. Özellikle dört koordinasyonlu tetrahedral (T_d) ve 6 koordinasyonlu oktahedral (O_h) yapılar yaygın ve kararlılardır.

Enerji seviyelerindeki yarılma beraberinde bazı ilginç fiziksel özellikler getirir. d orbitalinde 0-3 veya 8-10 elektron bulunan metal iyonlarında elektronlar t_{2g} ve e_g orbitallerine sadece bir şekilde yerleşebilirler. Ancak $d^4 - d^7$ elektronlu yapılarda iki ayrı elektron konfigürasyonu olasıdır. Düşük spin durumu en çok sayıda eşlenmiş elektrona sahip durumdur. Yüksek spinde ise durum tam tersidir. Büyük bir enerji yarılmasına yol açan ligandlar güçlü alan ligandları olarak bilinirler. Enerji farkı spin eşleşme enerjisinden daha büyükse elektronlar bir üst enerji seviyesine geçmek yerine eşlenerek daha düşük enerji seviyesinde yer alabilirler. Bu tür kompleksler düşük spin, diğerleri ise yüksek spin kompleksler olarak bilinirler. Aynı metal ve aynı ligandlar için tetrahedral metal kompleksin yarılma enerjisi $\Delta_{tet} = 4/9 \Delta_{oct}$ 'a eşittir. Bu nedenle tetrahedral kompleksler genellikle yüksek spin bileşiklerdir. Enerji yarılmalarına ilişkin diyagramlar maddenin manyetik özellikleri hakkında da bilgi vermektedir. Eşlenmemiş elektronlara sahip bir bileşik paramanyetik olacak ve manyetik alan tarafından çekilecektir. Buna karşılık düşük spinli ve elektronları eşlenmiş bir kompleks diyamanyetik olacak ve alan tarafından itilecektir. Geçiş metali komplekslerinin renkleri kristal alanda enerji yarılmasıyla ilişkilidir. Elektronlar bu fark kadar enerjiye sahip bir fotonu soğurup eski konumlarına döndüklerinde saldıkları foton komplekse rengini verir.

Bir geçiş metali kompleksinin fiziksel özelliklerini incelerken metalin enerji seviyelerini ve bu enerji seviyelerinde çeşitli nedenlerle oluşabilecek değişimleri göz önüne almak gerekir. Genel yöntem serbest iyon çözümünü temel alıp diğer etkileri pertürbasyon olarak değerlendirmektir. Örneğin bir manyetik alanın uygulanmasının enerji seviyelerinde yapacağı değişimleri ele alırken d orbitallerinin dalga fonksiyonları manyetik moment operatörüyle işleme sokulur. Elde edilen determinantın çözümünden enerji seviyelerindeki yarılma belirlenir ve bu değerler Van Vleck eşitliğinde yerine

konularak(bu durum için enerji değişimleri birinci dereceden Zeeman terimlerine karşılık gelecektir) manyetik alınganlık tahmin edilebilir. Enerji seviyelerinin beşli dejenere olmadığı durumda, örneğın bir kristal alan etkisindeki gibi ikiye yarılmış olsaydı, determinantı alt enerji düzeyi için kurmak yeterli olacaktır. Ancak bu durumda farklı enerji seviyelerinin etkileşmelerinden ikinci dereceden bir terim gelecek ve bunun da alınganlık ifadesine eklenmesi gerekecektir [16]. Spin orbit etkileşmesi açısal momentumun önemli olduğı sistemlerde taban durum enerji yarılmalarına yol açabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Demir ve Bileşikleri

Atom numarası 26 olan demir hem dünya üzerinde hem de evrende yaygın olarak bulunan bir geçiş metalidir. İnsanlığın keşfettiği ve kullandığı en eski metallerden biri olan demirin dünya çekirdeğinde de büyük oranda bulunduğu tahmin edilir. Demir geniş ölçekli bir koordinasyon kimyasına sahiptir ve birçok farklı uygulama alanına sahip olan bileşikleri vardır. Oda sıcaklığında ferromanyetik olan demir manyetizma ve etkilerine dair ilk gözlemlerin yapılmasını mümkün kılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (Curie sıcaklığının üzerinde - 768°C) paramanyetik davranış gösterir. Dördü doğal olmak üzere 9 ayrı izotopu vardır ve en yaygın bulunan izotopu Fe 56'dır. Tüm elementler içinde en kararlı nükleer yapıya sahiptir. Yıldızlarda füzyon tepkimelerinde ortaya çıkan son üründür ve dünya gibi gezegenlerde bulunan demir süpernova patlamalarından saçılan demirdir. Fe-57 izotopu ise birçok pratik uygulamaya sahiptir ve Mossbauer spektroskopisinde demir içeren bileşikleri karakterize etmede önemli rol oynar. Demir canlı yaşamı için de hayati bir öneme sahiptir. İnsanlarda kan hücrelerinde oksijen taşıyan hemoglobin molekülünde bulunur [53].

Geçiş metali komplekslerinde demir yaygın olarak 2+ ve 3+ değerliğindedir. Ancak daha yüksek ve daha düşük değerlik taşıdığı birçok örnek vardır. Koordinasyon sayısı değişken olmakla beraber oktahedral ve tetrahedral yapılar görece daha fazla sayıda mevcuttur. Çok merkezli Fe²⁺ sistemler Fe³⁺ sistemler kadar çok incelenmemiştir. Bunun bir nedeni yüksek ZFS, spin durumu geçişleri ve manyetik aşırı ince yapı etkileşimleri nedeniyle manyetik verilerin yorumlanmasının zorluğudur [54]. Ancak bu özellikleri bu tür bileşikleri bilimsel açıdan ilgi çekici kılmaktadır.

Bilindiği üzere birinci geçiş metalleri çiftlenmemiş 3d elektronlarına sahip sistemlerdir. Elektron sayıları bir ile dokuz arasında değişir. Serbest Fe²⁺ iyonunu 3d yörüngesinde 6 elektron bulundurmaktadır. 3d yörüngesi beşli dejenere bir yörüngedir. Yani beş farklı uzaysal yönelim de aynı enerjiye karşılık gelmektedir. Eş enerjili yörüngelere elektron yerleşimi Hund kuralına göre olacağından serbest durumda Fe²⁺ iyonu ⁵D taban durum terimine sahip olacaktır. Böyle bir durumda bu iyonun manyetik momenti $\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$ olacaktır. Burada L elektronların sahip olduğu toplam açısal momentum ve S'de toplam spindir. Doğal koşullarda hiçbir iyon tek

başına bulunamayacağı için bir ortam içinde bu durumun nasıl etkileneceğini ortaya koymak gerekir. Yani Fe^{2+} iyonunu değişik geometrilerde incelemek gerekir. Literatürde Fe^{2+} içeren kompleksler incelendiğinde genellikle oktahedral, tetrahedral ve kare düzlem geometrilerde oldukları görülür. Daha farklı geometrilere sahip kompleksler mevcutsa da bunlar oranca azdır. Çoğunukla incelenen sistemler bozulmuş oktahedral olduğundan Fe^{2+} 'yi böyle bir geometride ayrıntılı olarak anlayıp daha sonra diğer merkezlerle etkileşmelerini tartışmak doğru bir yöntemdir.

Bu geometride tek bir Fe^{2+} iyonu için manyetik momentin ne olacağını anladıktan sonra birden fazla eş merkeze sahip bir sistemde manyetik etkileşme türleri ve böyle sistemler için toplam manyetizasyon tanımlanabilir. Birden çok manyetik merkez içeren sistemlerde manyetizasyon kavramını anlamak için birçok değişik model Hamiltonyen kullanılmaktadır.

Fe^{2+} iyonları için iki olası spin durumu mevcuttur. Yüksek spin durumunda 4 eşlenmemiş elektron bulunur ($S=2$, ${}^5T_2$). Düşük spin durumunda ise tüm elektronlar eşlenmiştir ($S=0$, ${}^1A_1$). Fe^{3+} iyonları için yüksek spin ($S=5/2$, ${}^6A_1$) ve düşük spin ($S=1/2$, ${}^2T_2$) durumları olduğu gibi bazı örneklerde ara spin ($S=3/2$) durumu da gözlenmiştir. Her iki durum için de spin durum geçişleri (yüksek spin- düşük spin) gözlenmiştir ve bu konu önemli bir potansiyel uygulama alanına sahiptir. Yüksek – düşük spin durumları arasında geçişler farklı manyetik ve yapısal özelliklere yol açtığından moleküler devre sistemleri için ideal bir adaydır [55]. Spin durumu geçişleri ışık, manyetik etkiler, sıcaklık, basınç gibi fiziksel pertürbasyonlardan kaynaklanmaktadır [56]. İyonun içinde bulunduğu ligand alanı bu açıdan önemlidir. Ligandların, bağ uzunluklarının veya açıların değişimi bu geçişleri belirleme de önemli rol oynar. Bu açıdan Fe^{2+} iyonlarının manyetizmalarının detaylı anlaşılması uzun vadede birçok teknolojik uygulama fırsatını içerir.

Spin geçişi gösteren Fe^{2+} bileşiklerinin kristal yapıları, titreşim ve Mossbauer spektroskopileri, manyetik özellikleri farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir [57,58]. Fe^{2+} bir çok farklı grupta birleşerek, çok çeşitli geometrilerde bileşikler oluşturabilir [59-61].

Bir Fe^{2+} bileşiği düşük spin durumundayken ($S=0$) diamanyetik, yüksek spin durumundayken de ($S=2$) paramanyetik özellik gösterir. Yüksek ve düşük spin

durumlarında bağ uzunlukları ve yapısı, molekül geometrisi gibi bazı parametreler farklılık gösterir. Bir molekülde ne kadar Fe^{2+} 'nin düşük ne kadarının yüksek spin olduğunu gözlemlemek direkt olası olmadığından manyetik alınganlık eğrisi veya Mossbauer spektroskopisi yorumlanarak bu değer elde edilir.

Tek merkezli Fe^{2+} kompleksinin manyetik davranışı çevresindeki ligandlarla yakından ilgilidir. Örneğin $[\text{Fe}(\text{bpym})_3]^{2-}$ molekülü yüksek sıcaklıklarda diamanyetik davranış gösterir. Ancak orta-güçlü seviyede olan bu ligandlar daha zayıf pyridine ve thiocyanite ile değiştirilirse paramanyetik davranan bir kompleks elde edilir [62-64].

Doğru reaksiyon koşulları ile bu yapıların dinükleer halleri elde edilebilir. Bu tür sistemlerde de köprü ligandı ve çevre ligandlarının değişmesi maddenin manyetik özelliklerini değiştirecektir [65]. Yapılan modellemelerde elde edilen sonuçlar da bunu desteklemektedir. Bu tür yapıların teorik modellemesiyle deneysel verileri arasında spin geçiş etkisi nedeniyle farklar ortaya çıkmaktadır. Sıcaklık, basınç gibi bazı sebeplerle manyetizasyon eğrisinin alımı esnasında yüksek spin düşük spin değişimi meydana gelmektedir. Bu da manyetizasyon eğrisinde platolar gözlemlenmesine sebep olmaktadır.

3.2 Değiş tokuş Etkileşimleri, J Hesaplamaları ve Kırık Simetri (Broken Symmetry - BS) Yaklaşımı

Manyetizmanın oluşmasının temelinde manyetik momentlerin belirli bir düzenli davranış oluşturacak şekilde etkileşmeleri yatar. Daha da temel düzlemde ise Pauli dışarlama ilkesi gereği elektronların spinlerini düzenleme çabaları ve elektronların dalga fonksiyonlarının üst üste gelmesi bulunur. Paramanyetik, ferromanyetik veya antiferromanyetik davranışların temelinde de manyetik momentleri düzenleyen bu değiş tokuş etkileşimleri yatar. Değiş tokuş etkileşimlerinin klasik mekanikte karşılığı yoktur ve tamamen kuantum mekaniksel olarak açıklanırlar.

Doğrudan değiş tokuş en temel değiş tokuş şeklidir ve fiziksel olarak yakın iki parçacığın dalga fonksiyonunun üst üste gelmesiyle oluşur [66]. Örneğin birbirine yakın tek elektronlu iki atom ele alınırsa, iki elektron Coulomb etkileşmesini minimum yapmak için mümkün olduğunca iki çekirdeğin arasındaki bölgede bulunmak isteyeceklerdir. Aynı bölgede birbirine yakın bulunan elektronlar aynı orbitaldeki iki

elektron gibi Pauli ilkesi uyarınca spinlerini birbirine zıt olacak şekilde düzenleyeceklerdir. Atomlar birbirinden uzaklaşmaya başladığında ise bu defa elektronlar arası itmeyi minimum yapmak için elektronlar atomlar arasındaki bölgeden uzaklaşacak bu da paralel bir spin düzenlenmesine yol açacaktır. Atom içi doğrudan değiştokuş etkileşmelerinde J Coulomb ve kinetik enerji değerlerine bağlı olarak pozitif ya da negatif değer alabilir. Aynı atomun içinde yer alan elektronlar daha çok paralel spinli düzenlemeyi tercih ederlerken, farklı atomlarda bulunan elektronların antiparalel düzenlemeyi tercih ettikleri gözlemlenmiştir.

Komşu elektronlar arası dalga fonksiyonu örtüşmesinin çok az olduğu ya da hiç olmadığı durumlarda da değiştokuş etkileşmeleri gözlemlenebilir. Dolaylı değiştokuş adı verilen bu etkileşme türü ile görece daha uzun mesafelerden manyetik momentlerin birbirleriyle etkileştiği gözlemlenmiştir. Bu etkileşme Ruderman, Kittel, Kasuya ve Yoshida (RKKY) etkileşmesi olarak da bilinir [67-69]. RKKY etkileşmesinde J iyonlar arası mesafe değiştikçe pozitif ve negatif değerler arasında salınır. Merkezler arasında çoğunlukla metallerdeki gezici elektronlar aracılığıyla sağlanır. Manyetik merkezlerden biri iletim elektronlarının spinlerini polarize eder ve bu polarizasyon iletilerek diğer manyetik merkezin spinin düzenlemesine yol açar.

Birbirinden doğrudan etkileşme için fazlasıyla uzakta bulunan ancak manyetik olmayan bir atom aracılığıyla birbirine bağlı atomlar arasında da manyetik değiştokuş etkileşimi gözlemlenir (örneğin oksijen atomu veya benzeri non-manyetik bir köprü ligandı üzerinden). Süper-değiştokuş olarak adlandırılan (Kramers –Anderson) bu etkileşmenin manyetik olmayan merkezden manyetik merkeze elektron transferi ile gerçekleştiği düşünülmektedir [70-71]. Geçiş metali komplekslerinde manyetik olmayan köprü atomları üzerinden süper değiştokuş etkileşimine sıkça rastlanılır. Süper değiştokuş etkileşmelerinin doğasını tahmin için deneysel sonuçların gözleminden yola çıkarak bazı çıkarımlar yapılmıştır [48]. Goodenough – Kanamori kuralları olarak bilinen ve simetri ilkeleri ile orbital örtüşmesi temelinden yola çıkan bu tahminler birçok gözlemsel veriyi açıklamaktadır [72-74]. Buna göre manyetik orbitaller birbirleriyle direkt örtüşüklerinde antiferromanyetik güçlü bir etkileşme ortaya çıkarken, manyetik orbitaller boş veya dik manyetik orbitallerle örtüşüklerinde ferromanyetik bir etkileşme meydana gelmektedir [48]. Pauli dışarlama ilkesine

dayanan bu yaklaşım lineer ve yalın etkileşimli sistemler için başarılı tahminlerde bulunmuştur.

Değiş tokuş etkileşmelerinin bilgisayarla modellenmesi son 30 yılda geliştirilmiş ve artan bilgisayar gücü ve yeni yaklaşımlarla birçok farklı sistem için hesaplanmaya başlanmıştır. DFT bu konuda yaygın olarak kullanılan popüler ve çoğu durumda güvenilir bir yöntemdir. Temel yaklaşım farklı spin durumlarını (spin multiplets) hesaplamak ve bunlar arasındaki enerji farkına bakarak manyetik davranışı kestirmektir. Özellikle kırık simetri (broken-symmetry) yaklaşımı birçok durumda deneysel verilere yakın sonuçlar üreten bir yaklaşımdır.

Noodleman tarafından geliştirilen bu metod kırık simetri durumu denilen yapay bir durumla yüksek spin durumu arasındaki enerji farkından yola çıkarak değiş tokuş etkileşmesinin büyüklüğünün kompütasyonle olarak hesaplanabileceğini öngören bir yaklaşımdır [75-77]. Bu yaklaşım Heisenberg Hamiltonyen'ine dayanmaktadır ve bu Hamiltonyenle tanımlanmayan sistemler için hata payı içerir [48].

Farklı spin durumları için enerji farklı birbirine yakındır ve bir dinükleer sistem için Hamiltonyen [78]

$$H = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B \quad 3.15$$

şeklinde yazılabilir. Bu teknikte J için aşağıdaki eşitlik yazılabilir

$$E_{(highspin)} - E_{(BrokenSymmetry)} = 2JS_AS_B \quad 3.17$$

Bu eşitlik manyetik orbitallerin ortogonal olduğu durumlar için geçerlidir ancak gerçekte manyetik orbitaller arasında bir üst üste binme mevcuttur ve bu nedenle bir düzeltme yapmak gerekir [48]. Örneğin dimerler için J değeri

$$J = \frac{E_{(highspin)} - E_{(BrokenSymmetry)}}{2S_AS_B(1 - S_{AB}^2)} \quad 3.17$$

ile verilir ve S_{AB} manyetik orbitaller arasındaki üst üste gelmeyi simgeler. S_{AB}^2 'nin değerine bağlı olarak tamamen lokalize ($S_{AB}^2=0$) ve tamamen delokalize ($S_{AB}^2=1$)

durumlar için J hesaplanabilir [48]. Zaman içerisinde J'yi elde etmede, temel yaklaşım aynı kalarak, farklı formüller türetilmiştir.

Bu çalışmada üç ayrı J formülünden faydalanılmıştır (ORCA programında kullanıldığı şekliyle).

$$\begin{aligned}
 J(1) = J &= \frac{E_{(high\ spin)} - E_{(Broken\ Symmetry)}}{S_{max}^2} \\
 J(2) = J &= \frac{E_{(high\ spin)} - E_{(Broken\ Symmetry)}}{S_{max} * (S_{max} + 1)} \\
 J(3) = J &= \frac{E_{(high\ spin)} - E_{(Broken\ Symmetry)}}{S_{HS}^2 - S_{BS}^2}
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

Bu çalışmada J(1) [77,79-80], J(2) [81] ve J(3) [82,83] yukarıdaki formüllerle hesaplanan J değerine karşılık gelmektedir.

Çalışmada tüm bilgisayar gerektiren hesaplar ORCA (2.9 ve 2.91 versiyonları) programıyla yapılmıştır [84]. ORCA akademik kullanıcılar için ücretsiz, komut satırından kullanılan, gelişmiş bir DFT programıdır. Max Planck Institute for Bioinorganic Chemistry bölümünde Frank Neese ve ekibi tarafından yürütülen bir projedir. Ticari olarak sunulan yüksek ücretli DFT yazılımlarına ücretsiz, yüksek performanslı ve kullanıcı dostu bir yazılımdır. Linux ve Windows ortamlarında kullanılabilir. Birçok ayrı işlemler için modüler bir yapıdadır ve herhangi bir kurulum gerektirmez. Hesaplamaya ait girdi ve molekül bilgileri herhangi bir editörle hazırlanabilir. Ya da herhangi bir başka programla hazırlanan girdi dosyaları kolaylıkla ORCA'ya adapte edilebilir. Hazırlanan girdi dosyası komut satırından Şekil 3.1'deki gibi çalıştırılır. Çalışma esnasında işlemlerin hangi aşamada olduğu görüntülenebilir. Bu çalışmada kullanılan temel ORCA kodları ve açıklamaları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Temel ORCA komutları, baz setleri ve fonksiyoneller [85’den uyarlanmıştır]

DFT	DFT hesaplamaları için kullanılır (alternatif HF – Hartree Fock)
ENERGY	Enerji değeri hesaplamak için kullanılır
OPT	Geometri optimizasyonu için kullanılır
UKS	Spin kısıtlamasız (unrestricted) SCF hesapları için kullanılır.
RI	Hesaplamaları hızlandırmak için Resolution of Identity yaklaşımını başlatmada kullanılır [86-88]
COSX	Hesaplamaları hızlandırmak için Chain of Spheres algoritmasını başlatmada kullanılır [89-93]
GRIDX	X = 0,7 aralığında DFT integrasyon gridini seçer (Bu çalışmada çoğunlukla GRID4)
TIGHT/LOOSE OPT	Optimizasyon kriterlerini zorlaştırır veya azaltır
MAXCORE	Kullanılacak maksimum bellek miktarını belirler
MAXITER	Maksimum iterasyon sayısını belirler
ECP	Etkin çekirdek potansiyeli seçilmesini sağlar
Fonksiyoneller	
BP – Becke değiştokuş ve Perdew korelasyon fonksiyonunun birleşimi [44,95]	
BLYP – Becke değiştokuş ve Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonunun birleşimi [44 -47]	
B3LYP – Becke’nin üçlü değiştokuş ve Lee-Young-Parr korelasyon fonksiyonunun birleşimi [44 - 47]	
B3PW – Becke’nin üçlü değiştokuş ve Perdew-Wang korelasyon fonksiyonunun birleşimi [45,47,96-98]	
PBE0 - Perdew---Burke---Erzerhoff fonksiyonelinin bir parametrelili hibrit versiyonu [99]	
PW91 – Perdew Wang fonksiyoneli [100]	
O3LYP – Handy hibrit fonksiyoneli [46,101]	
Baz Setleri	
SVP – Ahlrichs split- valence baz seti + polarizasyon fonksiyonu [102,103]	
DZ - Ahlrichs double zeta baz seti [102,103]	
TZVP – Ahlrichs triple zeta valence baz seti + polarizasyon fonksiyonu [102,103]	
DEF2-SVP – Yeni polarizasyon fonksiyonlarıyla SV baz seti [102,104]	
DEF2-TZVP – Yeni polarizasyon fonksiyonlarıyla TZV baz seti [102,104]	
3-21G – Pople 3-21G baz seti [105]	
6-311G – Pople 6-311G baz seti [106-109]	
WACHTERS – Birinci sıra geçiş metallerine özel baz seti [110]	

Çalışmada molekül şekilleri aksi belirtilmediği sürece ORTEP programı ile çizilmiştir [111]. ORTEP akademik amaçlarla kullanım için ücretsiz bir görüntüleme programıdır.



Şekil 3.1 ORCA programının komut satırından çalıştırılması

Çalışmada Intel i5 işlemcili, 4 gb ramli ve 4 çekirdekli kişisel bilgisayar kullanılmıştır. Tüm işlemlerde def2-tzvp etkin çekirdek potansiyeli (ecp), RIJCOSX algoritması, Grid 4 kullanılmıştır. Optimizasyon işlemlerinde looseopt seçeneği, B3LYP / Def2-svp kombinasyonu kullanılmıştır. Farklı kompütasyonel detaylar metin içinde verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 DFT ile Enerji ve Geometri Optimizasyonu

DFT ile yapılan hesaplamalarda göz önünde tutulması gereken en önemli faktörlerden biri farklı baz seti – fonksiyonel kombinasyonlarında hangisinin seçileceğidir. Küçük bir baz seti ve hibrit olmayan fonksiyonellerle hesaplama süresi kısaltmaktaysa da, bunun karşılığında elde edilen değerlerin kesinliği azalmaktadır. Ancak çok geniş baz setleri ile yapılan hesaplamalar ise özellikle büyük moleküller söz konusu olduğunda uzun zaman alabilmektedir. Bu nedenle bir örnek molekül üzerinde geniş bir baz seti fonksiyonel değerlendirmesi yapmak önemlidir.

Ayrıca gerek tez çalışmasında kullanılan ORCA programında gerekse diğer DFT veya moleküler hesaplama programlarında birçok farklı yöntem, yakınsama kriteri ve benzeri faktörler hesaplama süresi ve kesinliğine etki etmektedir.

Manyetik özellik hesaplamalarında da kullanılan $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşiği büyüklüğünün ve dolayısıyla hesaplama süresinin orta düzeyde olması bakımından bu çalışma için uygun bir örnektir. Deneysel veriler gerçek yapı içindeki $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşiği içindir ve dolayısıyla tamamen yalıtılmış yapı için hesaplanan değerler belirli bir hata payı içermektedir. Ancak dış yapılar uzak Cl atomları üzerinde etkileştikleri için merkez Fe-Fe etkileşimleri ve bağları üzerinde gözlemlenebilir etkilerinin çok düşük olduğu kabul edilebilir.

DFT hesapları temelinde enerji optimizasyonuna dayanır. Temel amaç belirli bir geometrideki molekül için olası en düşük enerjili durumu bulmaktır. Diğer hesaplamalar değiş tokuş sabitleri örneğinde olduğu gibi çoğunlukla enerji optimizasyonunun kullanılmasıyla elde edilir. Yüksek spin ve düşük spin gibi iki farklı durumunun enerjileri arasındaki farktan bulunur. Geometri optimizasyonu ise defalarca tekrarlanan bir enerji optimizasyonudur. Yapı belirli bir enerji değerine yakınsadıktan sonra bu defa geometride küçük değişimlerle iki ardışık durumun belirli değer aralığında kalıp kalmadığı kontrol edilir. ORCA programında aksi belirtilmediği sürece bu işlem atom sayısının üç katı kadar tekrarlanır. Geometri optimizasyonu çoğunlukla uzun süre alır ve her zaman yakınsamaya ulaşmak mümkün olmaz.

Bu bölümde model bir yapı için farklı baz seti ve fonksiyoneller uygulanmış, hız ve deneysel verilerle uyum açısından değerlendirilmiştir. Tüm setlerde en uzun hesap süresi 1 kabul edilerek hesap sürelerinin oranı verilmiştir. BP fonksiyoneli Becke'nin değiş tokuş ve Perdew'in korelasyon fonksiyonlarının birleşiminden oluşur. Uzun süre yaygın biçimde kullanılan bu fonksiyonel hızlı sonuçlar vermektedir ancak kesinlik açısından geçiş metali komplekslerinde çok güvenilir değildir. Tablo 4.1'de BP fonksiyonelinin farklı baz setleri ile hesaplanmış geometri optimizasyonu değerleri verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi sonuçlar hızlı ancak kesinlik açısından zayıftır. En iyi sonuçlar Def2-SVP ve Def2-TZVP baz setlerinden elde edilmiştir. DZ, Def2-SVP ve Def2-TZVP baz setleri Alrichs grubu tarafından geliştirilmiştir ve Def2-TZVP baz seti oldukça tutarlı sonuçlar üretmektedir. Ancak Def2-TZVP baz seti ile işlem süresi görece uzundur. BP fonksiyoneli ve 3-21G Pople türü baz seti ile yakınsama elde edilememiştir. BP Def2-SVP kombinasyonu süre-kesinlik açısından en optimum sonuç gibi görünmektedir. 6-311G Pople türü baz seti ise çoğu zaman ilk tercih edilen baz seti olmasına rağmen BP ile uyumlu bir sonuç üretememiştir. BP fonksiyoneli genelde öncül bir hesaplamada kullanmak mantıklıdır. Yani hibrit fonksiyonel ve geniş baz seti ile kesin bir hesaplama yapmadan önce bir ön optimizasyon yapmak çoğu durumda faydalı olacaktır. DFT hesaplamalarında geometri yakınsamama problemlerinin temel sebebi başlangıç geometrisinin ilgili problemlerden kaynaklanır.

Tablo 4.1 BP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama süresi

Fonksiyonel / Baz Seti	Fe..Fe mesafesi (Å) - (Deneysel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneysel~91.8) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
BP 6-311G	3.77	97.84	0.018
BP Def2-SVP	3.57	94.03	0.016
BP Def2-TZVP	3.55	93.22	0.053
BP DZ	3.70	97.13	0.020

BLYP fonksiyoneli Becke ve Lee Young Parr karışımından oluşan hibrit bir fonksiyoneldir. Özellikle metal içeren yapılar için 6-311G baz seti ile birlikte iyi sonuçlar verdiği gözlenmemiştir (Tablo 4.2). Ancak bu fonksiyonel ile sonuçlar hızlı da olsa sonuçlar Def2-TZVP baz seti dışında uygun değildir.

Tablo 4.2 BLYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Fonksiyonel / Baz Seti		Fe..Fe mesafesi (Å°) - (Deneysel 3.42-3.45 Å°) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneysel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
BLYP	6-311G	3,83	97,71	0,046
BLYP	Def2-TZVP	3,62	94,41	0,075
BLYP	DZ	3,74	97,07	0,014

B3PW baz seti Becke'nin üçlü değiş tokuş fonksiyonu ile Perdew-Wang'ın korelasyon fonksiyonun birleşiminde oluşan hibrit bir fonksiyoneldir. Def2-SVP ve – TZVP baz setleri elde edilen sonuçlar oldukça başarılıdır. TZVP baz seti ile olan hesaplama SVP baz seti ile olan hesaplama yaklaşık 10 kat daha uzun sürdüğünden ve sonuçlar hemen hemen birbirine yakın olduğundan SVP baz setinin en azından başlangıç için B3PW ile çok uygun bir seçim olduğu değerlendirilebilir. Gerçekte bu örnek ile elde edilen sonuçlarda SVP baz seti çok az da olsa daha iyi sonuç vermiştir. Ancak tek bir örneğe bakarak karar vermek yanıltıcıdır ve tezin diğer kısımlarında yapılan hesaplamalarda daha geniş bir baz setinin çoğu zaman daha gerçekçi sonuçlar ürettiği gözlemlenmiştir. PW91 fonksiyoneli ise kısa hesap sürelerine rağmen uygun değerler üretememiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3 B3PW ve PW91 fonksiyonelleri ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Fonksiyonel / Baz Seti		Fe..Fe mesafesi (Å°) (Deneysel 3.42-3.45 Å°) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneysel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
B3PW	3-21G	3,73	96,55	0,028
B3PW	6-311G	3,76	97,19	0,078
B3PW	Def2-svp	3,54	92,25	0,069
B3PW	Def2-TZVP	3,55	93,10	0,728
B3PW	DZ	3,67	95,98	0,047
PW91	Def2-TZVP	3,53	94,10	0,031
PW91	DZ	3,69	97,15	0,011

Literatürde geçiş metalleri ile yapılan hesaplamalarda en çok kullanılan fonksiyonel B3LYP fonksiyoneldir. Özellikle 6-311G baz seti ile birlikte

kullanıldığında çok iyi sonuçlar vermektedir (Tablo 4.4). Bu örnekte ise Def2 baz setlerinin daha iyi sonuçlar ürettiği gözlemlenmektedir. Ancak Def2-TZVP baz setinin işlem süresinin diğer tüm baz setlerinin toplamından daha fazla olduğuna da dikkat edilmelidir.

Tablo 4.4 B3LYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Fonksiyonel / Baz Seti		Fe..Fe mesafesi (Å) - (Deneysel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneysel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
B3LYP	3-21G	3,75	96,22	0,031
B3LYP	6-311G	3,80	97,01	0,073
B3LYP	Def2-TZVP	3,60	93,35	1,000
B3LYP	Def2-svp	3,57	92,40	0,071
B3LYP	DZ	3,69	95,73	0,044

ORCA programında ve diğer birçok DFT programında hesaplamayla ilgili yakınsama kriterlerinin ve diğer değişkenleri kontrol etmek için özel komutlar bulunur. Bu komutlar çok uzun süren bazı işlemlerde kesinlik kaybı olmaksızın süreyi azaltmaya yarayabileceği gibi, yakınsama problemlerine de çözüm getirebilirler. Örneğin aşağıdaki Tablo 4.5'ten de görülebileceği gibi SCF yakınsamasının daha düşük düzeyde seçildiği bir durumda (loosescf) program daha kısa sürede hemen hemen aynı değerlere ulaşmaktadır. Etkin çekirdek potansiyelleri yaklaşımı (ecp) merkezi elektronları bir potansiyel olarak kabul ederek işlem yapar ve özellikle ağır elementlerin çok olduğu moleküllerle ilgili hesaplamalarda kullanılabilir. Küçük moleküllerde ise değerler açısından etkisi çok azdır. Çok büyük ve çok küçük moleküllerde etkisi az olsa da Resolution of the Identity (RI) yaklaşımı birçok durumda DFT hesaplarını hızlandırır. ORCA programında ise DFT için bu yaklaşımın özel bir türü olan Chain of Spheres yaklaşımı kullanılmıştır (RJCOSX). Optimizasyon kriterlerini sertleştirilmesi ve gevşetilmesi tightopt ve looseopt seçenekleri ile sağlanabilir. Bu örnekte looseopt komutu ile aynı değerler yaklaşık yarı yarıya bir sürede elde edilmiştir.

Tablo 4.5 B3LYP fonksiyoneli 3-21G baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Özel Komut	Fonksiyonel	Baz Seti	Fe..Fe mesafesi (Å) (Deneyisel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneyisel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplamaya oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
normal scf	B3LYP	3-21G	3,74	96,35	0,055
	B3LYP	3-21G	3,75	96,22	0,031
loosescf	B3LYP	3-21G	3,74	96,25	0,029
ecp	B3LYP	3-21G	3,74	96,25	0,055
rjcosx	B3LYP	3-21G	3,75	96,40	0,035
tightopt	B3LYP	3-21G	3,74	96,25	0,053
looseopt	B3LYP	3-21G	3,76	96,97	0,024

Benzer bir tablo B3LYP ve 6-311G baz seti ile oluşturulduğunda (Tablo 4.6) hemen hemen aynı değerlere farklı hesaplama sürelerinde ulaşılmıştır. Daha büyük moleküllerde yapısal parametreler arasındaki farkların biraz daha yüksek olması beklenebilir.

Tablo 4.6 B3LYP fonksiyoneli 6-311G baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Özel Komut	Fonksiyonel	Baz Seti	Fe..Fe mesafesi (Å) (Deneyisel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneyisel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplamaya oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
Grid3	B3LYP	6-311G	3,77	96,02	0,043
usesym	B3LYP	6-311G	3,79	96,09	0,088
ecp	B3LYP	6-311G	3,80	97,01	0,093
	B3LYP	6-311G	3,80	97,01	0,073
Loose scf	B3LYP	6-311G	3,80	97,07	0,095
nrscf	B3LYP	6-311G	3,80	97,05	0,119
Normal scf	B3LYP	6-311G	3,80	97,07	0,092
Tightopt	B3LYP	6-311G	3,80	97,13	0,102

B3LYP ve Def2-SVP baz seti kullanılarak elde edilen sonuçlar kısa hesaplama süreleri de göz önüne alındığında oldukça başarılıdır (Tablo 4.7).

Tablo 4.7 B3LYP fonksiyoneli Def2-svp baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Özel Komut	Fonksiyonel	Baz Seti	Fe..Fe mesafesi (Å) (Deneysel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneysel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
	B3LYP	Def2-svp	3,57	92,40	0,071
looseopt	B3LYP	Def2-svp	3,57	92,40	0,071
tightopt	B3LYP	Def2-svp	3,57	92,35	0,105
loosescf	B3LYP	Def2-svp	3,57	92,40	0,075
RIJCOSX	B3LYP	Def2-svp	3,53	91,11	0,054
normalscf	B3LYP	Def2-svp	3,57	93,20	0,065

B3LYP ve Def2-TZVP baz seti kullanılarak elde edilen sonuçlar olumlu da olsa hesaplama süresinin diğer hesaplama sürelerine kıyasla çok yükseldiği gözlemlenmiştir (Tablo 4.8).

Tablo 4.8 B3LYP fonksiyoneli Def2-TZVP baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Özel Komut	Fonksiyonel	Baz Seti	Fe..Fe mesafesi (Å) (Deneysel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneysel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
RIJCOSX	B3LYP	Def2-TZVP	3,58	92,51	0,140
GRID5	B3LYP	Def2-TZVP	3,58	93,10	1,000
GRID3	B3LYP	Def2-TZVP	3,55	92,50	0,501
	B3LYP	Def2-TZVP	3,60	93,35	1,000
tightscf	B3LYP	Def2-TZVP	3,60	93,35	0,931
usesym	B3LYP	Def2-TZVP	3,59	93,24	0,895
loosescf	B3LYP	Def2-TZVP	3,60	93,35	0,755
looseopt	B3LYP	Def2-TZVP	3,60	93,52	0,719
ecp	B3LYP	Def2-TZVP	3,60	93,35	0,947

B3LYP ve DZ baz seti kullanılarak elde edilen sonuçlar ise hem süre hem de elde edilen değerler bakımında diğer yöntemlerin arasında yer almaktadır.

Tablo 4.9 B3LYP fonksiyoneli DZ baz seti ve farklı özel komut setleri ile elde edilen yapı parametreleri ve hesaplama zamanı

Özel Komut	Fonksiyonel	Baz Seti	Fe..Fe mesafesi (Å) (Deneyisel 3.42-3.45 Å) [54,112]	Fe-Cl-Fe Açısı (°) (Deneyisel~91.8°) [54,112]	En uzun hesaplama oranla süresi (B3LYP/G Def2/TZVP-Grid5)
	B3LYP	DZ	3,69	95,73	0,044
RIJCOSX	B3LYP	DZ	3,64	94,13	0,022
ECP	B3LYP	DZ	3,69	95,73	0,042
normalscf	B3LYP	DZ	3,69	95,73	0,042
tightopt	B3LYP	DZ	3,69	95,79	0,049
looseopt	B3LYP	DZ	3,69	95,59	0,035
	B3LYP	DZ	3,69	95,73	0,044
RIJCOSX	B3LYP	DZ	3,64	94,13	0,022
ECP	B3LYP	DZ	3,69	95,73	0,042

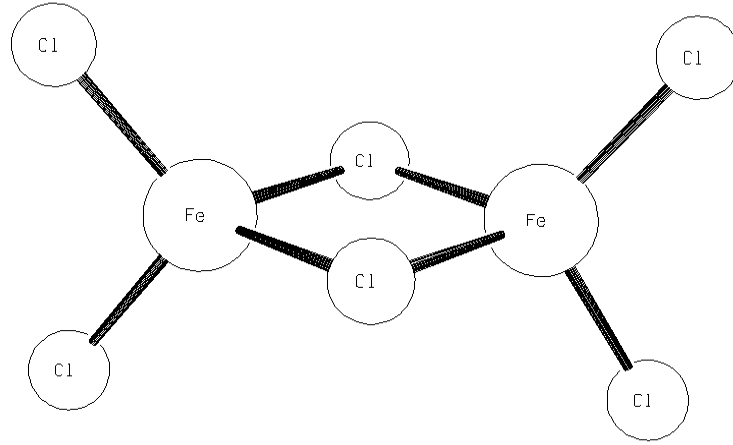
Sonuç olarak yapısal özellik hesaplamalarında elde edilen sonuçları göz önüne alarak genel bir değerlendirme yapıldığında, baz seti ve fonksiyonel seçimine dair bazı genel çıkarımlar yapmak mümkündür.

Tek bir set kombinasyonu ile çalışmak değerler diğer verilerle uyum içinde olsa da çoğu zaman yanıltıcı olabilir. Bu nedenle birkaç farklı deneme yapmak her zaman gereklidir. Küçük baz setleri hibrit olmayan fonksiyonellerle yapılacak ön optimizasyonlar her zaman için geniş baz setleri ile yapılacak hesaplamalara iyi bir öncül teşkil etmektedir. B3LYP fonksiyoneli geçiş metali içeren DFT hesaplamalarında çoğu zaman olumlu değerler üretmektedir. Özellikle geometri optimizasyonlarında yakınsama kriterleri ve yaklaşım yöntemleriyle oynanarak çoğu zaman yakın değerler çok daha kısa sürede elde edilmektedir. Ancak her zaman için DFT'nin bir yaklaşım yöntemi olduğunu ve elde edilen teorik verilerin belirli bir düzeyde hata payını içerdiğini not etmek gerekmektedir.

4.2 Dinükleer Fe²⁺ Bileşiklerinin Değiş tokuş sabitleri

Çok merkezli Fe²⁺ molekülleri Fe³⁺ içeren yapılara veya mononükleer yapılara oranla daha nadir rastlanılan bileşiklerdir. Son yıllarda giderek artan sayıda çok

merkezli ferro bileşikler sentezlenmeye başlanmıştır. Bu bölümde literatürden derlenen dinükleer Fe^{2+} bileşikleri DFT ile modellenmiş ve değiş tokuş sabitleri hesaplanmıştır. Dinükleer Fe^{2+} bileşiklerinin ilk örneklerinden biri Cl köprülü $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşikleridir[54,112]. Bu tür bileşikler $\text{A}_2[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]$ tuzları yapısındadır (A= H-TMPP= H-P($\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe}_3)_3$), PPb, Et_4N , AsPh₄, ppn, PPh₄) [54,112]. Fe atomları iki Cl atomu üzerinden köprü kurarken, ikişer Cl atomu da Fe atomlarına dıştan bağlanmıştır (Şekil 4.1). Fe-Cl merkezi yaklaşık olarak düzlemseldir (dihedral açı~0).



Şekil 4.1 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ merkezinin yapısı[54,112]

Dış tuzlar ve moleküllerin dizilim motifleri yapısal parametrelere düşük düzeyde de olsa etki etmektedir. Cl köprülü Fe^{2+} iyonları için Fe – Fe mesafeleri ve Fe – Cl – Fe açıları Tablo 4.10’da verilmiştir. Fe..Fe arası mesafe en fazla 0,03 Å ve köprü Cl atomların arasındaki mesafe ise yine en fazla 0,03 Å’değişim göstermektedir. Tablo 4.10 incelendiğinde bu değişimler gözlenebilir.. Fe-Cl-Fe açıları arasındaki fark ise en çok 0.7° derecedir. Buradan merkez yapı için çıkarılacak genel sonuçların diğer yapılar için de geçerli olduğu varsayılabilir.

Tablo 4.10 Cl köprülü $\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ yapıları için Fe – Fe mesafeleri ve Fe – Cl – Fe açıları

Bileşik	Fe .. Fe (Å)	Fe-Cl-Fe (°)	Kaynak
[PPh ₄] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3.45	91.79	112
[AsPh ₄] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3.43	91.12	112
[Et ₄ N] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3.42	91.12	54,112
[ppn] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3.45	91.80	112

Bu merkezin geometrisinin DFT ile optimizasyonu bir önceki bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu nedenle bu bölümde sadece bazı baz setleri ile elde edilen yapısal değerlerin deneysel verilerle karşılaştırması yapılmıştır (Tablo 4.11)

Tablo 4.11 Bazı baz setleri ile elde edilen yapısal değerlerin deneysel verilerle karşılaştırılması (* = bu çalışma)

Bileşik veya Fonksiyonel- Baz seti	Fe .. Fe (Å)	Fe-Cl-Fe (°)	Kaynak
BP - Def2-TZVP	3,55	93,22	*
BLYP - Def2-TZVP	3,62	94,41	*
B3PW - Def2-svp	3,54	92,25	*
B3PW - Def2-TZVP	3,55	93,10	*
B3LYP - 6-311G	3,80	97,01	*
B3LYP - Def2-TZVP	3,60	93,35	*
B3LYP - Def2-svp	3,57	92,40	*
[PPh ₄] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3,45	91,79	112
[AsPh ₄] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3,43	91,12	112
[Et ₄ N] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3,42	91,12	54,112
[ppn] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	3,45	91,80	112

Tablo 4.11’den görüleceği gibi birçok baz seti geometriyi yakın biçimde tahmin etmiştir. Dış bileşiklerin etkilerinin, intermoleküler etkileşimlerin ve çözücü etkilerinin katkılarının da eklenmesi gerçek yapıya çok daha yakın bir sonuç elde edilmesini sağlayacaktır. Ancak DFT hesaplamalarında asıl amaç rakamsal kesinlikten daha çok eğilimleri belirlemedir.

[Fe₂Cl₆]²⁻ molekülü optimize edilmeden gerçek kristal yapı değerleri kullanılarak ve B3LYP ve Def2-TZVP setleri ile farklı tuzlarla hesaplanmış J değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Her ne kadar deneysel eğri fit etme çalışmaları 0’a çok yakın ve işareti önemsiz bir etkileşme sabiti tahmin etse de, deney grubunun da belirttiği gibi manyetizasyon eğrilerinde gözlenen azalma çok küçük bir antiferromanyetik bir etkileşmeyi işaret etmektedir [112].

Tablo 4.12 [Fe₂Cl₆]²⁻ molekülü optimize edilmeden gerçek kristal yapı değerleri kullanılarak farklı tuzlarla hesaplanmış J değerleri ve deneysel J değerlerinin karşılaştırılması

Bileşik	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)	J(Deneysel) (113)
[PPh ₄] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	-0.73	-0.58	-0.73	~0(0.07)
[AsPh ₄] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	-1.03	-0.82	-1.03	~0(0.10)
[Et ₄ N] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	-1.17	-0.94	-1.17	~0(0.07)
[ppn] ₂ [Fe ₂ Cl ₆]	-0.70	-0.56	-0.70	~0(0.05)

Deneyisel değerlerin sıfıra çok yakın olması önemli bir noktadır. Manyetik etkileşmenin bu derece düşük olduğu bir yapıda düşük sıcaklıklarda diğer spin Hamiltonyeni terimlerinin de göz ardı edilmemesi gerekir. Bu nedenle deneyisel çalışmada, eğriye J ile beraber D sıfır alan yarılması (ZFS) teriminin katkısı da katılmıştır. ZFS çoğu durumda $1-10 \text{ cm}^{-1}$ mertebesinde dir. J'nin 100 cm^{-1} değerinde olduğu bir komplekste etkisinin fazla olması beklenmez. Ancak bu örnekteki gibi etkileşmenin çok küçük olduğu durumlarda D değerini de hesaba katmak gerekir.

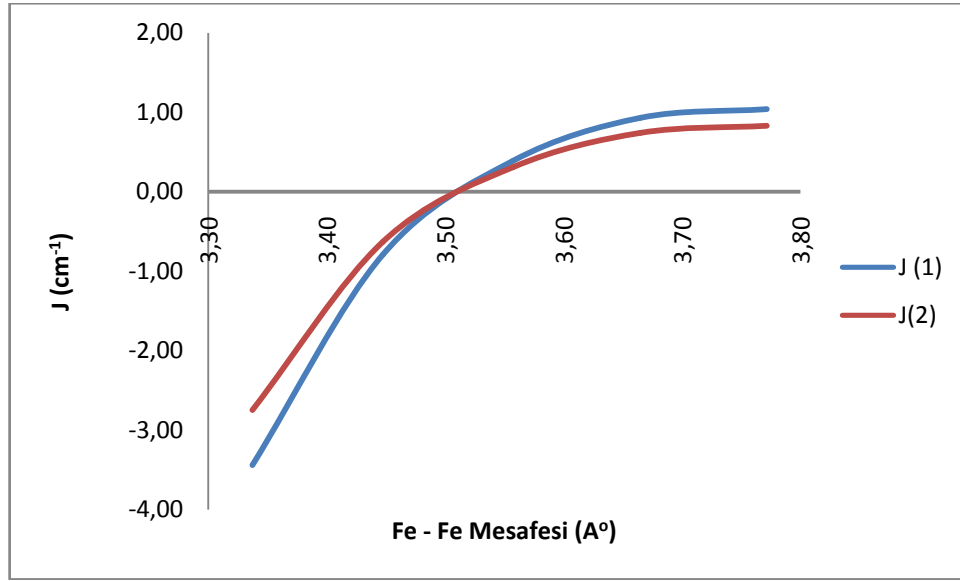
Dinükleer bir yapıda D değerini DFT ile hesaplamak hem teknik hem metodolojik bazı sorunlar içerir. Literatürde çok fazla örneği bulunmamaktadır. Ancak DFT ile anizotropiyi tahmin etmek yine de mümkündür. ZFS terimleri iki manyetik merkezdeki lokal anizotropilerden ve iki merkez arasındaki anizotropik etkileşmelerin toplamından kaynaklanır. Yapıyı iki ayrı parçaya bölerek her bir merkez üzerindeki D'yi hesaplamak anizotropi hakkında fikir verecektir. Simetrik moleküllerde her bir merkezdeki D değerleri birbirlerine eşit olacaktır. Bu da sistemin D değerini tam olarak yansıtmasa da J değeriyle kıyaslama açısından önemlidir. $(\text{FeCl}_4)^{2-}$ için DFT ile yapılan D hesaplamaları tek merkez için (B3LYP-Def2) 4.61 cm^{-1} bulunmuştur. Bu da D değerinin düşük sıcaklık bölgesinde manyetik davranışı belirlemede etkin olduğunu gösterir.

J değiş tokuş değeri manyetik merkezler arasındaki mesafeye hassas biçimde bağlıdır. Fe..Fe mesafesine bağlı olarak J'nin değişimi Tablo 4.13'te verilmiştir. Fe..Fe mesafesi değiştirilirken Fe-Cl-Fe açısı sabit (92.3°) tutulmuştur. Mesafe kısaldıkça antiferromanyetik etkileşme güçlenmiştir (Şekil 4.2). Bu etkileşmenin artmasını ligand alan etkisi ile ilişkilendirmek mümkündür. Bilindiği gibi ligand alanı uzaklığa sıkıca bağlıdır. Fe-Fe mesafesi artıkça örtüşme oranları da değişecektir. Bu değişme sonucu moleküler orbitaller arası enerji farkları da değişecek demektir. İki metal merkezin yaklaşması bağlayıcı ve anti bağlayıcı moleküler orbitaller arası enerji farkını artıracığından sistem antiferromagnetik etkileşmeyi tercihe zorlanacaktır.

Tablo 4.13 Fe..Fe mesafesine bağı olarak J'nin değişimi.

Fe-Fe Mesafesi (Å ⁰)	J (1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
3.77	1.04	0.83	1.04
3.67	0.93	0.74	0.93
3.56	0.39	0.31	0.39
3.45	-0.79	-0.63	-0.79
3.34	-3.44	-2.75	-3.44

Fe.. Fe mesafesine bağı J sabitinin değişim grafiğı ise aşağıdaki gibidir.



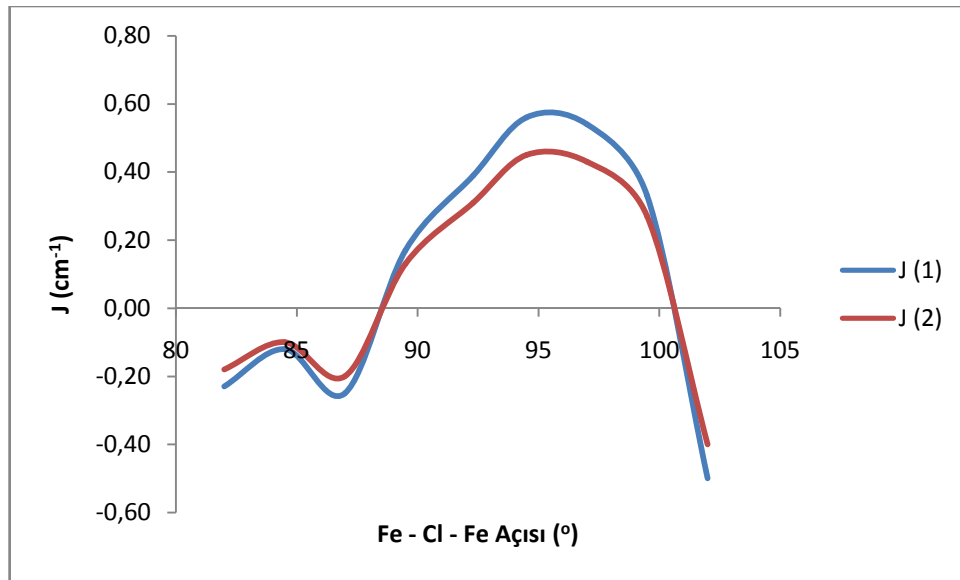
Şekil 4.2 Fe..Fe mesafesine bağı olarak J'nin değişimi

Öte yandan açıya bağı değişim incelendiğinde manyetik davranışın salınımlı bir yapı gösterdiği gözlenmiştir(Tablo 4.14). Bu değişim esnasında sadece açısal etkileri gözlemleyebilmek için Fe-Fe mesafesi sabit tutulmuştur (3.55Å⁰). Fe-Cl-Fe açısı daraldığında veya genişlediğinde manyetik etkileşme ferromanyetikten antiferromanyetiğe doğru değişmektedir. Açı düşük değerlerde iken moleküler orbitaller arası enerji farkları Hund kuralını bozma eğiliminde iken, açı artıkça ligand orbitalden kaynaklı örtüşme miktarı azalacağından orbitaller arası enerji farkları azalacak ve sistem Hund kuralını tercihe doğru bir eğilim gösterecektir. Açı daha da artığı zaman ise metal metal örtüşmesi ve ligand-orbital örtüşmesinin aynı anda ortaya çıkacağı değerlendirilebilir. Bu bölgedeki davranışın tam olarak anlaşılabilmesi ancak deneysel veriler ışığında değerlendirilebilir.

Tablo 4.14 Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak J'nin değişimi.

Fe-Cl-Fe Açısı ($^{\circ}$)	J (1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
102	-0.50	-0.40	-0.50
99.5	0.33	0.27	0.33
97	0.54	0.43	0.54
94.5	0.56	0.45	0.56
92.3	0.39	0.31	0.39
89.5	0.17	0.13	0.17
87	-0.25	-0.20	-0.25
84.5	-0.12	-0.10	-0.10
82	-0.23	-0.18	-0.23

Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak J'nin değişimi aşağıda Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak J'nin ferromanyetik-antiferromanyetik fazlarda salınım davranışı

Teorik hesaplamalar tüm bileşiklerde manyetik etkileşmenin çok düşük olduğu yönündeki deneysel verilerle uyuşmaktadır [112]. Ancak deneysel çok düşük sıcaklıklarda küçük safsızlıkların dahi manyetik davranışı etkileyeceği de göz önünde bulundurulmalıdır [112].

Cl köprülü bu yapılarda açı ve mesafe gibi parametrelerin önemli rol oynamasının sonucu olarak bu çalışmada incelenen antiferromanyetik yapılar gibi ferromanyetik sistemler de gözlemlenmiştir [113].

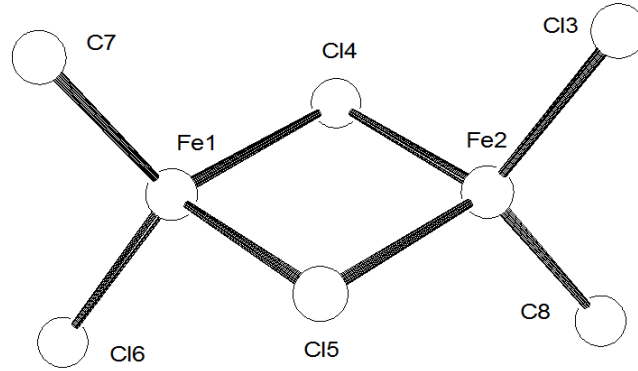
Cl atomları farklı halojenlerle değiştirildiğinde ve Fe^{3+} değerliğinde dinükleer yapı ele alındığında elde edilen optimizasyon ve J değerleri Tablo 4.15'de verilmiştir. Farklı halojenler bileşiğin yapısında değişiklikler meydana getirmiştir. Fe atomları

arasındaki mesafe fiziksel olarak Cl'a göre daha büyük bir atom olan Br atomları konulduğunda artmış, F daha küçük ve elektron aktifliği yüksek olan Cl'da ise düşmüştür. Köprü açısı ise F atomu konulduğunda artmış Br atomunda ise azalmıştır. J değerinin küçük yapısal değişmelere ve köprü atomuna hassas biçimde bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Fe atomu 3+ değerliğindeyken ise beklendiği gibi atomlar arası mesafeler kısalmış, açı daralmıştır. Antiferromanyetizma ise belirgin biçimde artmıştır.

Tablo 4.15 Farklı halojenler ve Fe³⁺ değerliğinde optimizasyon ve J değerleri

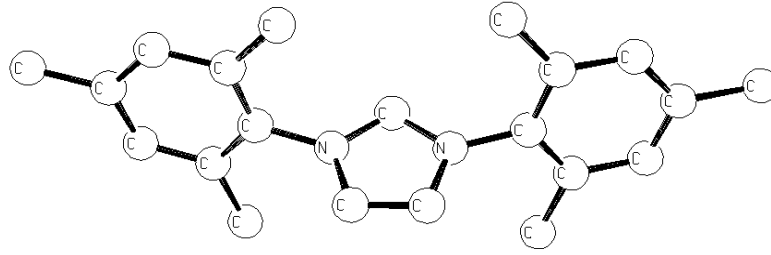
	Fe-Fe Mesafesi (Å)	Fe-Hal-Fe açısı (°)	J(1) (cm ⁻¹)
Fe ²⁺ Cl	3.56	92.3	0.39
Fe ²⁺ Br	3.70	90.51	-0.6
Fe ²⁺ F	3.18	99.41	4.17
Fe ³⁺ Cl	3.29	86.70	-17.35

Cl köprülü dinükleer Fe²⁺ bileşiklerine yakın zamanda sentezlenmiş olan diğer iki örnek ise [Fe₂Cl₂(μ-Cl)₂(IMes)₂] (1,3-dimesitylimidazole-2-ylidene = IMes) ve [Fe₂Cl₂(μ-Cl)₂(IPr)₂] (1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene = IPr) bileşikleridir [114]. Bu bileşiklerin merkezlerinin genel yapısı Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4 [Fe₂Cl₂(μ-Cl)₂(X)₂] bileşiklerinin merkezinin genel yapısı [114]

[Fe₂Cl₂(μ-Cl)₂(IMes)₂] bileşiğinde merkezde iki Fe²⁺ atomu birbirine iki Cl üzerinde kurdukları köprü ile bağlıdır. Her bir Fe²⁺ atomunun dış çevresinde birer Cl ve karbon üzerinden bağlı 1,3-dimesitylimidazole-2-ylidene (Şekil 4.5) bulunur.



Şekil 4.5 1,3-dimesitylimidazole-2-ylidene = IMes [114]

Bu bileşikte Fe..Fe mesafesi 3.28 Å'dır. Bir önceki bölümde incelenen $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşiklerindeki 3.40-3.42 Å'lık mesafe ile kıyaslandığında Fe atomlarının birbirlerine daha yakın oldukları görülür [114]. Bileşikte Fe-Cl-Fe açısı ise 87.50 derecedir. Yine $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşiklerindeki 91.12-91.80 derecelik açılarla kıyaslandığında Fe-Fe arasındaki mesafe kışalmasına paralel olarak açının da daraldığını gözlemlemek mümkündür. Bu bileşik için B3LYP / Def2-SVP seviyesinde yapılan geometri optimizasyonunun sonuçları Tablo 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.16 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması [Parantez içindeki rakamlar deneysel verileri gösterir. Deneysel parametreler 114'ten alınmıştır]

Fe (1) – Cl (4)	2.41 (2.37) Å°	Fe (2) – Cl (3)	2.41 (2.36) Å°
Fe (1) – Cl (5)	2.47 (2.38) Å°	Fe (2) – Cl (4)	2.47 (2.38) Å°
Fe (1) – Cl (6)	2.26 (2.23) Å°	Fe (2) – Cl (5)	2.26 (2.23) Å°
Fe (1) – C (7)	2.13 (2.09) Å°	Fe (2) – C (8)	2.13 (2.09) Å°
Fe .. Fe	3.42 (3.28) Å°	Cl (4) – Fe (1) – Cl (6)	120.83 (113.69)°
Fe (1) – Cl (4) – Fe (2)	88.98 (87.51)°	Cl (4) – Fe (1) – C (7)	113.84 (109.37)°

Bir önceki bölüm sonuçları incelendiğinde hem mesafe kışalmasının hem de açının daralmasının daha yüksek bir antiferromanyetik etkileşime yol açacağı tahmin edilmiştir. Nitekim deneysel sonuçlar incelendiğinde, μ_B 'nin 6.5 B.M. olduğu tespit edilmiştir [114]. bu değer iki yüksek spin Fe değerinin altındadır ve görülen azalma antiferromanyetik bir etkileşmeye işaret etmektedir [114]. Bu bileşik için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları Tablo 4.17'deki gibidir.

Tablo 4.17 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları (* Wachters baz seti geçiş metalleri için özel olarak geliştirildiğinde sadece Fe için kullanılmış, diğer elementler için Def2-svp baz seti kullanılmıştır.)

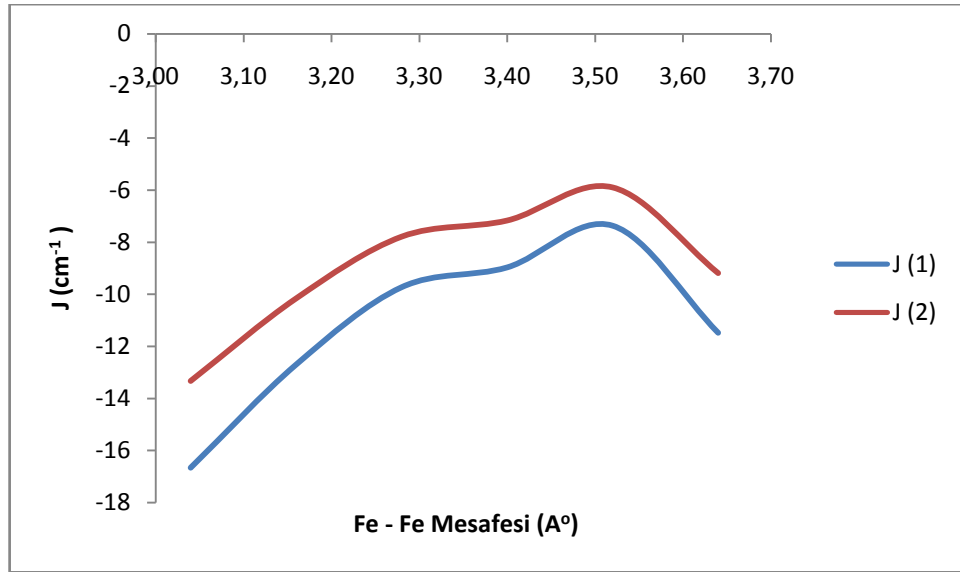
Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-6208.814799	-6208.816740	-26.61	-21.29	-26.57
O3LYP – 6-311G	-6210.923167	-6210.923886	-9.87	-7.89	-9.85
O3LYP – DZ	-6210.166490	-6210.166852	-4.97	-3.98	-4.97
B3LYP - SVP	-6213.984954	-6213.986571	-22.18	-17.74	-22.16
B3LYP – Def2-TZVP	-6213.675879	-6213.676269	-5.35	-4.28	-5.35
B3LYP - TZVP	-6217.074490	-6217.074929	-6.03	-4.82	-6.02
B3LYP - 6-311G	-6216.151781	-6216.152491	-9.73	-7.79	-9.73
B3LYP – WACHTERS*	-6214.237100	-6214.237560	-6.31	-5.05	-6.31
B3LYP - DZ	-6215.320561	-6215.321072	-7.01	-5.61	-7.00
PBE0 - SVP	-6210.680667	-6210.682718	-28.13	-22.50	-28.11
PBE0 - 6-311G	-6212.744505	-6212.745068	-7.73	-6.19	-7.73
PBE0 - Def2-TZVP	-6213.675879	-6213.676269	-5.35	-4.28	-5.35
PBE0 – WACHTERS*	-6210.928304	-6210.928712	-5.59	-4.47	-5.59
PBE0 – DZ	-6212.002432	-6212.002848	-5.71	-4.57	-5.70

SVP baz seti dışındaki sonuçlar birbirleriyle uyumlu ve beklenildiği gibi $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşiklerine göre daha antiferromanyetiktir. SVP gibi küçük baz setleri atom sayısı yüksek olan moleküllerde diğer baz setlerinde farklı sonuçlar üretebilmektedir. Bu bileşik için merkezdeki Fe .. Fe uzaklığı değiştirilerek yapılan bir dizi hesaplamada elde edilen sonuçlar Tablo 4.18’de gösterilmiştir. Bu tablodan faydalanılarak çizilen antiferromanyetik etkileşme sabitinin, Fe .. Fe uzaklığına bağlı değişimi ise Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

Tablo 4.18 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimi

Fe-Fe Mesafesi ($\text{\AA}$)	J (1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
3.04	-16.66	-13.33	-16.64
3.16	-12.70	-10.16	-12.69
3.28	-9.73	-7.79	-9.73
3.40	-8.97	-7.17	-8.96
3.52	-7.37	-5.90	-7.36
3.64	-11.48	-9.19	-11.48

Şekil 4.6 ve Tablo 4.18 incelendiğinde beklenildiği gibi Fe .. Fe mesafesi azaldıkça antiferromanyetik etkileşmenin arttığı gözlemlenmiştir. Mesafeyle azalan antiferromanyetik etkileşme belirli bir mesafeden sonra tekrar artmaya başlamıştır.

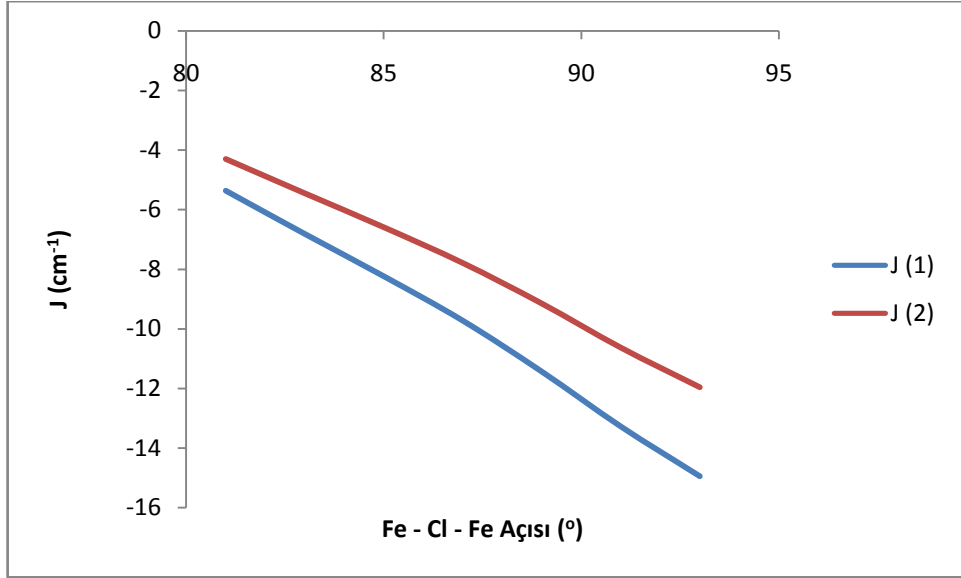


Şekil 4.6 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ J (1) ve J (2) değerlerinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimleri

Tablo 4.19 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe-Cl-Fe açısına bağlı olarak değişimi

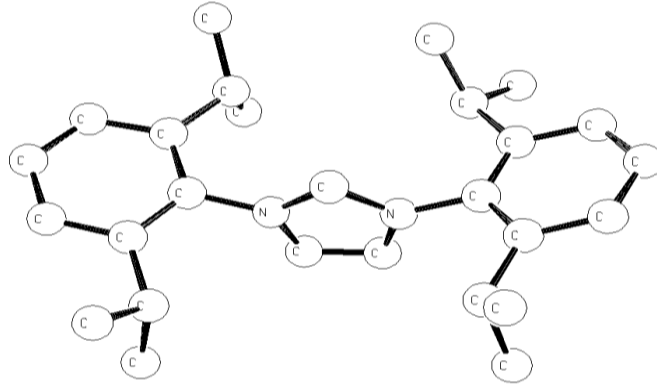
Fe-Cl-Fe Açısı (°)	J (1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
81	-5.37	-4.30	-5.37
83	-6.82	-5.45	-6.81
85	-8.24	-6.59	-8.23
87	-9.73	-7.79	-9.73
89	-11.44	-9.15	-11.43
91	-13.28	-10.63	-13.27
93	-14.95	-11.96	-14.94

Bu bileşik için merkezdeki Fe-Cl-Fe açısına uzaklığı değiştirilerek yapılan bir dizi hesaplamada elde edilen sonuçlar Tablo 4.19’da gösterilmiştir. Bu tablodan faydalanılarak çizilen antiferromanyetik etkileşme sabitinin, Fe-Cl-Fe açısına uzaklığına bağlı değişimi ise Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ J (1) ve J (2) değerlerinin Fe - Cl - Fe açısına bağlı olarak değişimleri

$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiğinde dış çevrede bulunan ligand IMes oldukça benzer olan IPr (Şekil 4.8) ile değiştirildiğine beklenildiği gibi yeni ligand alanı küçük yapısal değişiklere ve sonucunda manyetik özelliklerde farklılaşmaya yol açar.



Şekil 4.8 1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene = IPr [114].

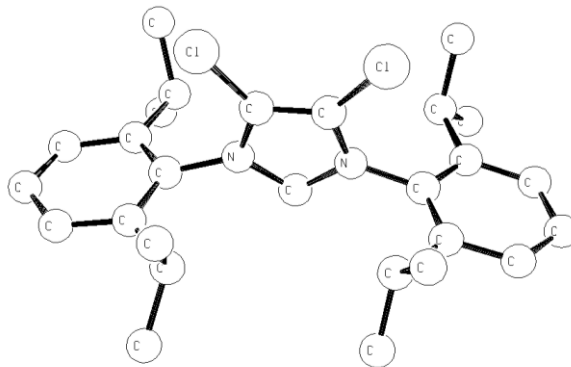
Manyetik etkileşmeler geçiş metal iyonları ve köprü atomları üzerinde gerçekleşir. Ancak dış çevre metal üzerindeki yük ve spin dağılımını etkiler. Bu nedenle yapısal ve manyetik özelliklerde büyük değişiklikler beklenmese de dış ligandan kaynaklanan değişiminin etkisini gözlemlemek mümkündür. Bileşikte farklı ligandların konumları ve özellikleri Fe..Fe mesafesini 3.28 Å'dan 3.20 Å'ya düşürmüştür. Bileşikte Fe-Cl-Fe açısı ise 87.50°'den 85.00° dereceye düşmüştür [114]. Bu durumda antiferromanyetik etkileşmenin bir önceki bileşiğe göre çok az da olsa daha güçlü

olacağını tahmin etmek mümkündür. Tablo 4.20’de verilen hesaplama sonuçları incelendiğinde bu tahminin doğru olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 4.20 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IPr})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-6678.724639	-6678.725139	-6.86	-5.49	-6.85
O3LYP – 6-311G	-6681.182239	-6681.183007	-10.55	-8.44	-10.53
O3LYP – DZ	-6680.209698	-6680.210133	-5.97	-4.78	-5.96
B3LYP - SVP	-6682.986246	-6682.987073	-11.34	-9.07	-11.33
B3LYP - 6-311G	-6687.549191	-6687.550026	-11.45	-9.16	-11.44
B3LYP – Def2-TZVP	-6688.655872	-6688.656451	-7.93	-6.35	-7.92
B3LYP – WACHTERS*	-6683.228813	-6683.229388	-7.90	-6.32	-7.89
B3LYP - DZ	-6684.447264	-6684.447866	-8.26	-6.61	-8.25
PBE0 - SVP	-6681.137166	-6681.137863	-9.56	-7.65	-9.55
PBE0 - 6-311G	-6683.545953	-6683.546642	-9.45	-7.56	-9.45
PBE0 - Def2-TZVP	-6684.656506	-6684.657024	-7.11	-5.69	-7.10
PBE0 – WACHTERS*	-6681.375968	-6681.376504	-7.35	-5.88	-7.34
PBE0 – DZ	-6682.590248	-6682.590766	-7.11	-5.69	-7.11

Bir önceki bileşikteki karben omurgasına iki adet Cl eklenmesiyle elde edilen $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IPr}^{\text{Cl}})_2]$ yapısında da benzer şekilde küçük değişimler gözlemlenir. Fe..Fe mesafesini $3.2528 \text{ \AA}$, Fe-Cl-Fe açısı ise 86.16° derecedir. Bu değerler diğer iki bileşikteki değerlere göre ortadadır. Tablo 4.21’de verilen hesaplama sonuçlarına bakıldığında önceki iki bileşiğin değerlerinin arasında J değeri bulunduğu görülür. Eklenen Cl atomlarının manyetik etkileşim üzerindeki beklendiği gibi çok düşüktür.

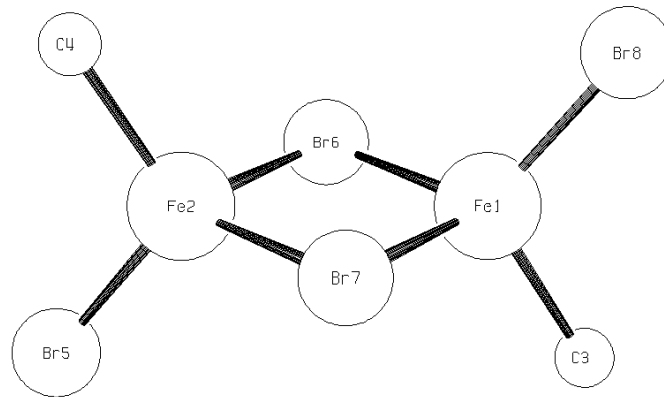


Şekil 4.9 $(\text{IPr}^{\text{Cl}})_2$ [114]

Tablo 4.21 $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IPr}^{\text{Cl}})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-8515.817808	-8515.818402	-8.14	-6.51	-8.13
O3LYP – 6-311G	-8518.783740	-8518.784512	-10.58	--8.46	-10.57
O3LYP – DZ	-8517.680758	-8517.681219	-6.32	-5.06	-6.32
B3LYP - SVP	-8520.662735	-8520.663652	-12.58	-10.07	-12.57
B3LYP - 6-311G	-8525.979901	-8525.980725	-11.31	-9.04	-11.30
B3LYP – WACHTERS*	-8520.904823	-8520.905422	-8.21	-6.57	-8.21
B3LYP - DZ	-8522.501322	-8522.501921	-8.22	-6.58	-8.21
PBE0 - SVP	-8518.433342	-8518.434112	-10.57	-8.45	-10.56
PBE0 - 6-311G	-8521.342368	-8521.343027	-9.04	-7.23	-9.03
PBE0 - Def2-TZVP	-8522.569627	-8522.570131	-6.91	-5.52	-6.90
PBE0 – WACHTERS*	-8518.671757	-8518.672278	-7.15	-5.72	-7.14
PBE0 – DZ	-8520.255328	-8520.255828	-6.86	-5.49	-6.86

Bir önceki bölümde $[\text{Fe}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ bileşiğindeki Cl atomları yerine Br atomları kullanılarak elde edilen psedo $[\text{Fe}_2\text{Br}_6]^{2-}$ bileşiğinde Fe..Fe mesafesinin arttığı, açısının ise azaldığı DFT optimizasyonu ile elde edilmişti. $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiğindeki Cl atomları Br ile değiştirildiğinde [114]. DFT'nin öngördüğü şekilde Fe..Fe mesafesinin $3.28 \text{ \AA}$ 'dan $3.44 \text{ \AA}$ 'ya çıktığını, 87.50 derece olan Fe-Cl-Fe açısının ise Fe-Br-Fe bileşiğinde 86.47 olarak gerçekleştiği deneysel olarak gözlemlenmiştir [114]. DFT ile elde edilen optimizasyon sonuçları değişiminin yönünü başarılı biçimde tahmin etmiştir.



Şekil 4.10 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$ [114]

Bu yapı için elde edilen J değerleri Tablo 4.22'deki gibidir. Tablo 4.10 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-BR})_2(\text{IMes})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

değerlerin çok fazla değişmediğini göstermiştir. Yapısal değişiklikler ve köprü ligandının değişiminin aynı anda gerçekleşmesinin hiç etkisi olmadığı düşünmektense birbirlerine zıt etkiler yaptıklarını düşünmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır.

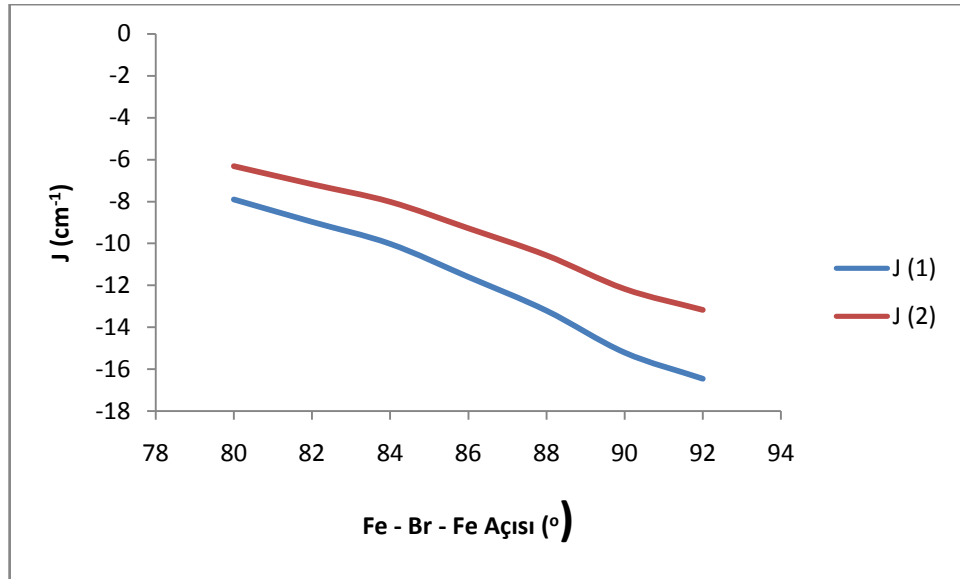
Tablo 4.22 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-BR})_2(\text{IMes})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-15135.508038	-15135.508648	-8.36	-6.69	-8.35
O3LYP – 6-311G	-15137.376766	-15137.377610	-11.57	-9.26	-11.56
O3LYP – WACHTERS*	-15135.750077	-15135.750276	-2.74	-2.19	-2.74
O3LYP – DZ	-15137.488444	-15137.489058	-8.42	-6.74	-8.41
B3LYP - SVP	-15137.883655	-15137.884455	-10.98	-8.78	-10.97
B3LYP - 6-311G	-15142.126933	-15142.127779	-11.60	-9.28	-11.59
B3LYP – Def2-TZVP	-15142.151559	-15142.152180	-8.51	-6.81	-8.51
B3LYP – WACHTERS*	-15138.122953	-15138.123527	-7.86	-6.29	-7.85
B3LYP - DZ	-15139.838507	-15139.839183	-9.27	-7.42	-9.26
PBE0 - SVP	-15135.698393	-15135.699069	-9.27	-7.42	-9.27
PBE0 - 6-311G	-15137.444279	-15137.444954	-9.26	-7.41	-9.26
PBE0 – WACHTERS*	-15135.933757	-15135.934282	-7.20	-5.76	-7.20
PBE0 – DZ	-15137.642464	-15137.643042	-7.93	-6.34	-7.93

Bu bileşik için manyetik değiş tokuş'un açığa ve uzaklığa bağlı olarak değişimi Tablo 4.23 ve 4.24'te ve Şekil 4.11 ve 4.12'de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi eş yapılı olan klor bileşiğine benzer davranışlar sergilemiştir.

Tablo 4.23 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-BR})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe-Br-Fe açısına bağlı olarak değişimi

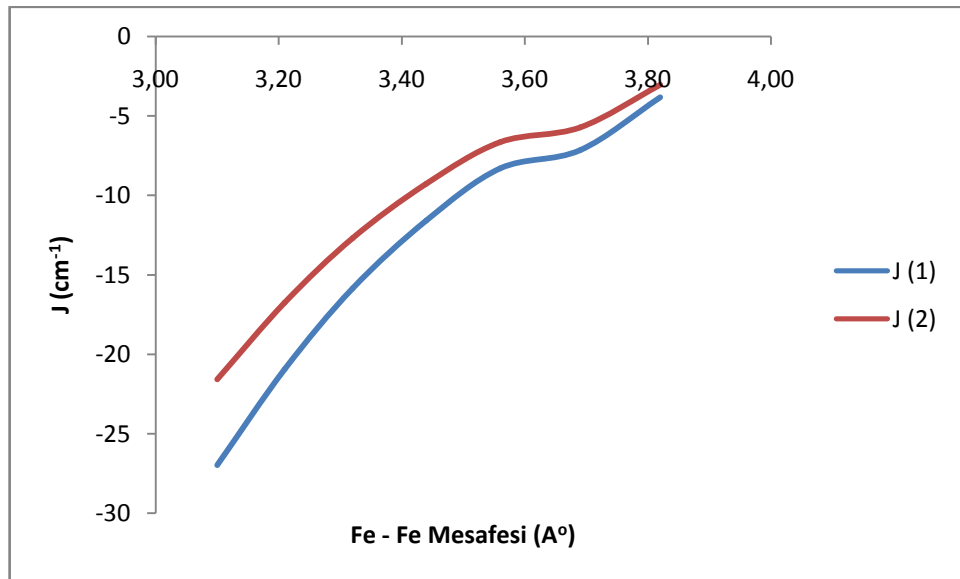
Fe-Cl-Fe Açısı ($^\circ$)	J (1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
80	-7.90	-6.32	-7.90
82	-8.97	-7.18	-8.96
84	-10.02	-8.02	-10.02
86	-11.60	-9.28	-11.59
88	-13.21	-10.57	-13.20
90	-15.21	-12.17	-15.20
92	-16.46	-13.17	-16.44



Şekil 4.11 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$ için J (1) ve J (2) değerlerinin Fe - Br - Fe açısına bağlı olarak değişimleri

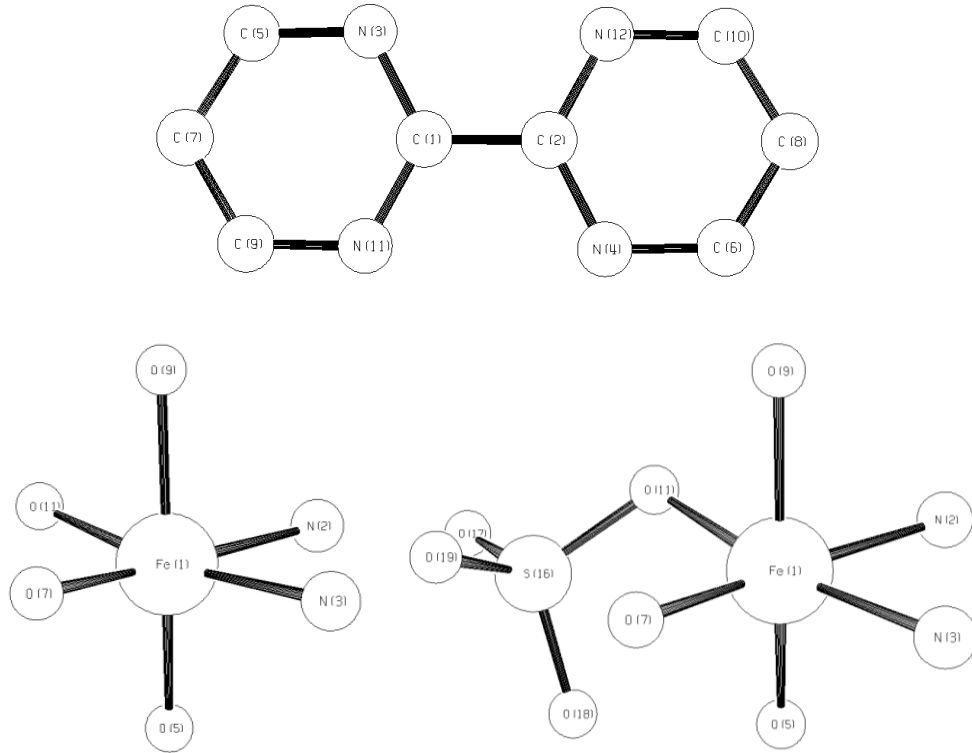
Tablo 4.24 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$ bileşiği için J sabitinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimi

Fe-Fe Mesafesi (Å)	J (1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
3.10	-26.98	-21.58	-26.93
3.21	-20.95	-16.76	-20.92
3.32	-15.87	-12.70	-15.85
3.44	-11.60	-9.28	-11.59
3.56	-8.32	-6.66	-8.32
3.69	-7.16	-5.73	-7.16
3.82	-3.83	-3.06	-3.83



Şekil 4.12 $[\text{Fe}_2\text{Br}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{IMes})_2]$ için J (1) ve J (2) değerlerinin Fe .. Fe mesafesine bağlı olarak değişimleri

Hem Fe^{2+} iyonlarının hem de diğer geçiş metali iyonlarının dinükleer yapı oluştururken köprü olarak bipym ligandını kullanmalarına yaygın olarak rastlanılır ve bu tür yapılar uzun zamandan beri araştırma konusudur [115-118]. Primidin benzen halkası gibi 6 üyeli ancak 1 ve 3 konumlarında N atomu bulunan organik bir bileşiktir. İki primidin halkasının birleşmesiyle oluşan biprimidin (bipym) özellikle geçiş metali kompleksleriyle kelat bağ yapan bir ligandır. Biprimidin ligandının önemli bir özelliği de çift manyetik merkez içeren dinükleer yapılarda değiş tokuş etkileşmelerine izin vermesidir. Biprimidin köprülü Cu^{2+} komplekslerinde -200 cm^{-1} mertebesinde değiş tokuş sabitleri elde edilmiştir [117-121]. Ancak tüm geçiş metali komplekslerinde bu derece güçlü bir antiferromanyetik etkileşme ede etmek mümkün değildir. Örneğin iki merkezli Ni^{2+} bileşiklerinde antiferromanyetik etkileşme sabitleri -14 cm^{-1} mertebesinde [117]. Bu düşüşün nedenleri bazı araştırmacılar tarafından çiftlenmemiş elektron sayısı, bağ uzunlukları, ferromanyetik etkileşmeler ve d orbital enerjileri faktörlerle açıklanmıştır [117]. Benzer etkiler nedeniyle Fe^{2+} merkezleri arasındaki etkileşmenin de zayıf antiferromanyetik olması beklenir.



Şekil 4.13 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})]^{4+}$ ve $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})][\text{SO}_4]$ bileşiklerinin köprü ligandı biprimidin ve Fe^{2+} iyonunun koordinasyon çevreleri [117]

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})][\text{SO}_4]$ (Şekil 4.13) bileşiği bipym köprülü dinükleer geçiş metali komplekslerine iyi bir örnektir. Andres et al. tarafından sentezlenmiş ve çeşitli özellikleri ile birlikte manyetik davranışı da incelenmiştir [117]. Bileşiğin çekirdeğini $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})]^{4+}$ katyonu oluşturur. Her iki Fe^{2+} merkezi de 6 koordinasyonludur ve bozulmuş bir oktahedron geometriye sahiptir [117]. İki Fe^{2+} atomu arasındaki uzaklık 5.836 Å'dır ve Fe-O bağları Fe-N bağlarına göre görece daha uzundur [117].

Fe atomları biprimidin ligandının N atomları üzerinden köprüye bağlıdır. Her bir Fe'ye dıştan dört su molekülü bağlıdır. Fe-N mesafeleri 2.19-2.25 Å arasında, Fe-O mesafeleri ise 2.09-2.14 Å arasındadır [117]. Biprimidin iki Fe arasında yaklaşık olarak düzlemsel bir konumda bulunur. Deneysel olarak yapılan çalışmada $\chi.T$ 'nin azalan sıcaklıkla birlikte düzenli olarak azaldığı rapor edilmiştir ve rakamsal değerler yüksek spin durumundaki iki Fe atomunun antiferromanyetik olarak etkileştiğini göstermektedir. Antiferromanyetik etkileşme sabiti J alınganlık eğrisinden -3.4 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir[117]. Bu molekül için farklı fonksiyonel – baz seti kombinasyonları ile yapılan hesaplar Tablo 4.25'de gösterilmiştir.

Tablo 4.25 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})][\text{SO}_4]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
BP - SVP	-3664.390882	-3664.391189	-4.20	-3.36	-4.20
BP – Def2-TZVP	-3666.029463	-3666.029785	-4.41	-3.53	-4.41
O3LYP - SVP	-3661.682488	-3661.682635	-2.02	-1.61	-2.02
O3LYP – 6-311G	-3662.727774	-3662.727932	-2.18	-1.74	-2.18
O3LYP – Def2-TZVP	-3663.300347	-3663.300494	-2.01	-1.61	-2.01
O3LYP – WACHTERS*	-3661.936693	-3661.936828	-1.86	-1.49	-1.86
O3LYP – DZ	-3662.300956	-3662.301120	-2.24	-1.79	-2.24
B3LYP - SVP	-3664.051918	-3664.052011	-1.27	-1.02	-1.27
B3LYP - 6-311G	-3665.125656	-3665.125738	-1.12	-0.89	-1.12
B3LYP – Def2-TZVP	-3665.693481	-3665.693582	-1.39	-1.11	-1.39
B3LYP – WACHTERS*	-3664.305806	-3664.305890	-1.14	-0.92	-1.14
B3LYP - DZ	-3664.675166	-3664.675254	-1.20	-0.96	-1.20
PBE0 - SVP	-3662.312214	-3662.312279	-0.89	-0.71	-0.89
PBE0 - 6-311G	-3663.336462	-3663.336516	-0.74	-0.59	-0.74
PBE0 – Def2-TZVP	-3663.922237	-3663.922307	-0.97	-0.77	-0.97
PBE0 – WACHTERS*	-3662.559343	-3662.559397	-0.74	-0.59	-0.74
PBE0 – DZ	-3662.920408	-3662.920466	-0.80	-0.64	-0.80

Tablo 4.25’den de görüleceği gibi DFT hesaplamaları manyetik etkileşmenin işaretini ve büyüklüğünü belirli bir hata payıyla doğru tahmin etmiştir. Genel olarak Def2-TZVP baz setinin diğer baz setlerine göre deneysel sonuca daha yakın sonuçlar verdiği görülebilir. BP fonksiyoneli bu örnekte deneysel sonuca daha yakın değerler üretmiştir. Ancak bu örnek üzerinden BP’nin genel olarak daha iyi sonuçlar üreteceğini söylemek hatalı olabilir. DFT spesifik olarak bazı örnekler için genel eğilimlerin dışına çıksa da yapı karmaşıktıkça ve yapıdaki elementler ağırlaştıkça daha büyük baz setlerinin ve hibrit fonksiyonellerin daha gerçekçi sonuçlar üretmesi beklenir.

$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipym})](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molekülüne çok benzer bir yapı dıştaki H_2O moleküllerinin ikisinin SO_4 ile değiştirilmesiyle elde edilir. $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipym})](\text{SO}_4)_2$ molekülündeki yeni dış çevre metal merkezler etrafındaki oktahedron yapının daha fazla bozulmasına yol açmıştır.

Yapılan manyetik karakterizasyon ölçümlerinde J etkileşim sabiti bir önceki bileşiğe çok yakın olarak -3.1 cm^{-1} bulunmuştur. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.26’de verilmiştir.

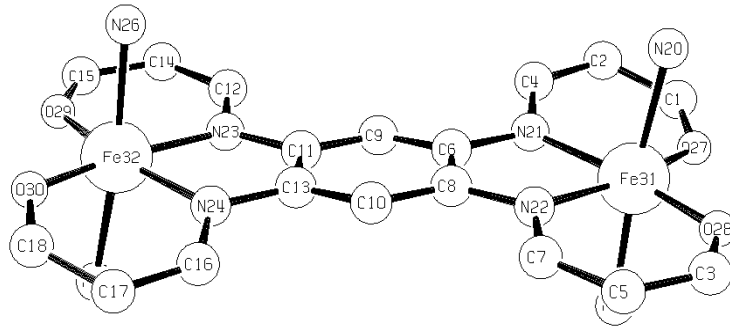
Tablo 4.26 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipym})](\text{SO}_4)_2$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-4906.654269	-4906.654835	-7.76	-6.21	-7.74
O3LYP – 6-311G	-4907.848481	-4907.849169	-9.44	-7.55	-9.42
O3LYP – Def2-TZVP	-4909.225651	-4909.225961	-4.26	-3.40	-4.25
O3LYP – WACHTERS*	-4906.915466	-4906.915900	-5.95	-4.76	-5.93
O3LYP – DZ	-4907.267175	-4907.267912	-10.10	-8.08	-10.08
B3LYP - SVP	-4910.090634	-4910.090848	-2.95	-2.36	-2.94
B3LYP - 6-311G	-4911.330666	-4911.330947	-3.85	-3.08	-3.84
B3LYP – Def2-TZVP	-4912.696061	-4912.696166	-1.44	-1.15	-1.44
B3LYP – WACHTERS*	-4909.254799	-4909.254877	-1.07	-0.86	-1.07
B3LYP - DZ	-4909.614379	-4909.614678	-4.11	-3.28	-4.10
PBE0 - SVP	-4907.613258	-4907.613364	-1.45	-1.16	-1.45
PBE0 - 6-311G	-4908.773365	-4908.773537	-2.35	-1.88	-2.35
PBE0 – Def2-TZVP	-4910.178665	-4910.178676	-0.15	-0.12	-0.15
PBE0 – WACHTERS*	-4907.868484	-4907.868505	-0.28	-0.23	-0.28
PBE0 – DZ	-4908.204296	-4908.204490	-2.65	-2.12	-2.65

DFT ile yapılan hesaplarda tüm baz seti- fonksiyonel kombinasyonları etkileşmenin işaretini doğru tahmin etmiştir. Ancak BP fonksiyoneli kullanılarak

yapılan hesaplamalarda farklı baz setleri denenmesine rağmen yakınsama elde edilememiş ve dolayısıyla etkileşme sabiti hesaplanmamıştır. B3LYP ile elde edilen sonuçlar, PBE0'ya göre gerçek değerlere daha yakındır. Özellikle literatürde yaygın olarak kullanılan B3LYP- 6-311G kombinasyonunun J(2) formülü kullanılarak gerçek değere oldukça yakın sonuçlar ürettiği Tablo 4.26'dan görülebilir.

2008 yılında Weber ve Bauer dinükleer bir Fe^{2+} bileşiği* ($[\text{Fe}_2\text{L}_3(1\text{-meim})_4](1\text{-meim})_4$) sentezlemişlerdir. [122]. Merkez-simetrik olan bu yapıda Fe atomları altılı koordinasyona sahiptir. Bağ uzunlukları iki yüksek spinli Fe^{2+} ile uyumludur [122]. Fe çevreleri özdeştir ve bozulmuş oktahedron yapıya sahiptir. Köprü atomları ise yaklaşık olarak düzlemseldir.



Şekil 4.14 $[\text{Fe}_2\text{L}_3(1\text{-meim})_4](1\text{-meim})_4$ bileşiğinin merkezi [122]

Bu dinükleer komplekste χ .T grafiği yaklaşık olarak 75 K'ya kadar sabit gelmiş 75 K'dan itibaren ise düşük bir antiferromanyetik etkileşmeyi işaret edecek şekilde azalmıştır. Deneysel olarak gözlemlenen veri $S_1= 2$, $S_2=2$ alınarak ve manyetik etkileşmeler için $H = -JS_1S_2$ formülü kullanılarak değerlendirildiğinde $J = -1.84 \text{ cm}^{-1}$ ve $g = 2.26$ değerleri elde edilmiştir [122]. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.27'de verilmiştir.

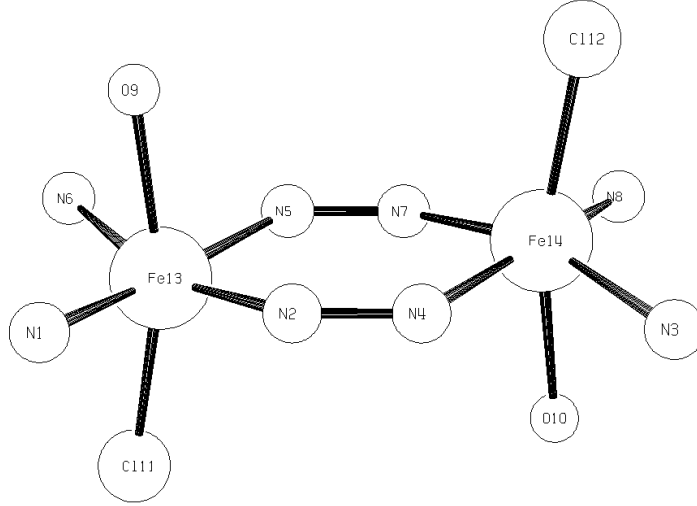
* (L3=({tetraethyl-(E,E,E,E) 2,2',2'',2'''[1,2,4,5phenyltetra(iminomethylidene)]-tetra[3-oxobutanoato] ve 1-meim= 1-methylimidazole)

Tablo 4.27 $[\text{Fe}_2\text{L}_3(1\text{-meim})_4].(1\text{-meim})_4$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-6019.227215	-6019.227301	-1.18	-0.95	-1.18
O3LYP – 6-311G	-6021.852847	-6021.852990	-1.96	-1.57	-1.96
O3LYP – Def2-TZVP	-6023.450471	-6023.450558	-1.19	-0.95	-1.19
O3LYP – WACHTERS*	-6019.470175	-6019.470263	-1.21	-0.97	-1.21
O3LYP – DZ	-6020.664891	-6020.665010	-1.63	-1.30	-1.63
B3LYP - SVP	-6026.444021	-6026.444057	-0.50	-0.40	-0.50
B3LYP - 6-311G	-6029.153927	-6029.153975	-0.66	-0.53	-0.66
B3LYP – Def2-TZVP	-6030.788403	-6030.788441	-0.52	-0.41	-0.52
B3LYP – WACHTERS*	-6026.685111	-6026.685143	-0.44	-0.35	-0.44
B3LYP - DZ	-6027.865813	-6027.865856	-0.59	-0.47	-0.59
PBE0 - SVP	-6022.026267	-6022.026296	-0.39	-0.31	-0.39
PBE0 - 6-311G	-6024.593444	-6024.593480	-0.50	-0.40	-0.50
PBE0 – Def2-TZVP	-6026.250932	-6026.250965	-0.46	-0.37	-0.46

Tablo 4.27 incelendiğinde bu bileşik yapılan tüm DFT hesaplamalarında zayıf bir antiferromanyetik etkileşme bulunduğu görülecektir. Gözlemlenen ve hesaplanan J değerleri uyum içindedir. Çözücü etkileri, intermoleküler etkileşmeler, eğri uydurma çalışmalarından kaynaklanan gibi faktörler göz önüne alındığında teorik hesaplamaların deneysel davranışı kestirmede kullanılabileceği görülebilir. B3LYP setleri PBE0 setlerine göre mutlak değerce daha büyük sonuçlar üretmiştir. 6-311G seti B3LYP fonksiyoneli ile birlikte en yakın değerleri üretmiştir.

Chen et.al tarafından 2005 yılında $[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{MeOH})_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin sentezlenmesi, kristal yapı ve manyetik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir [123]. Merkez-simetrik olan bu bileşikte her bir Fe atomu $\text{N}_4\text{-Cl-O}$ çevresiyle altılı koordinasyona sahiptir. Dış N atomlarıyla olan uzaklık 2.30- 2.34 Å, köprü N atomlarıyla olan uzaklık ise ~2.11 Å'dır [123]. Bağ uzunlukları yüksek spin durumundaki Fe atomuna ve bozulmuş bir oktahedron çevreye işaret eder. Fe—Fe mesafesi 4.24 Å'dır. MeOH ve Cl dışındaki tüm atomlar yaklaşık olarak düzlemsel bir konumda bulunurlar.



Şekil 4.15 $[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{MeOH})_2\text{Cl}_2]$ bileşiğinin merkezi [123]

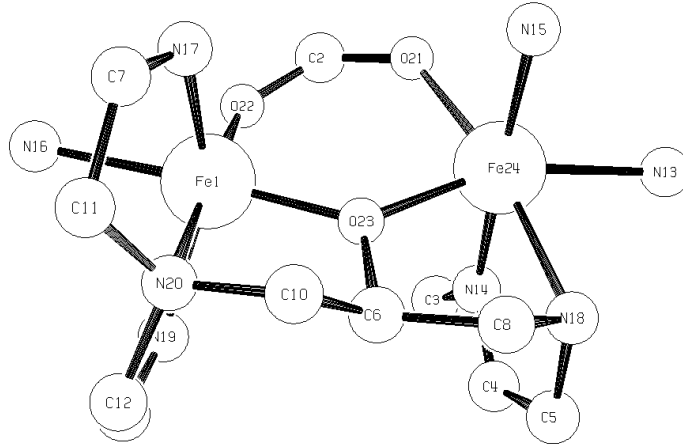
Bu dinükleer komplekste $\chi.T$ değeri oda sıcaklığında $6.69 \text{ cm K mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur ki bu değer yüksek spin $S_1=S_2=2$ durumlu Fe^{2+} bileşikler için ölçülen $\sim 6.0 \text{ cm.K.mol}^{-1}$ değerine çok yakındır [123]. 60 K'dan sonra $\chi.T$ değeri bir antiferromanyetik etkileşmeyi işaret edecek şekilde azalmıştır. Deneysel olarak gözlemlenen veri $S_1=2$, $S_2=2$ alınarak ve manyetik etkileşmeler için $H = -JS_1S_2$ formülü kullanılarak değerlendirildiğinde $J = -2.14 \text{ cm}^{-1}$ ve $g = 2.10$ değerleri elde edilmiştir [123]. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4.28 $[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{MeOH})_2\text{Cl}_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
B3LYP - SVP	-5149.047154	-5149.047266	-1.53	-1.23	-1.53
B3LYP - 6-311G	-5150.765487	-5150.765554	-0.92	-0.74	-0.92
B3LYP – Def2-TZVP	-5151.636534	-5151.636624	-1.23	-0.98	-1.23
B3LYP – WACHTERS*	-5149.296599	-5149.296711	-1.53	-1.23	-1.53
PBE0 - SVP	-5146.308943	-5146.309034	-1.25	-1.00	-1.25
PBE0 - 6-311G	-5147.950173	-5147.950227	-0.74	-0.59	-0.74
PBE0 – Def2-TZVP	-5148.837207	-5148.837280	-1.00	-0.80	-1.00
PBE0 – WACHTERS*	-5146.553305	-5146.553398	-1.27	-1.02	-1.27
PBE0 – DZ	-5147.363919	-5147.363971	-0.72	-0.57	-0.72

$[\text{Fe}_2(\text{bpt})_2(\text{MeOH})_2\text{Cl}_2]$ için elde edilen deneysel J değeri -2.14 cm^{-1} 'dir. Farklı baz seti ve fonksiyonellerle yapılan DFT hesaplamalarında zayıf bir antiferromanyetik etkileşme bulunduğu görülecektir. Hesaplarda ihmal edilen etkiler de dikkate alındığında gözlemlenen ve hesaplanan J değerleri uyum içindedir. B3LYP setleri PBE0 setlerine göre mutlak değerce kısmen büyük sonuçlar üretmiştir.

Dinükleer Fe bileşikler çoğunlukla 2^+ ve ya 3^+ durumunda bulunurlar. Ancak daha nadir de olsa iki merkezin ayrı değerlikler taşıdığı da gözlemlenmiştir. Çoğunlukla bu durumlarda çevreler birbirinden farklı yapı ve koordinasyondadır. Li et.al tarafından 2012 yılında [124] farklı değerlikte Fe merkezlerine sahip $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{NCCH}_3)_2](\text{ClO}_4)_3$ bileşiği sentezlenmiş, çeşitli yapısal ve manyetik ölçümler gerçekleştirilmiştir [124]. $\text{Fe}^{\text{II}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$ mesafesi 3.60 Å 'dır. 3^+ değerlikte olan Fe N_4O_2 şeklinde altılı koordinasyona sahiptir. Fe–O mesafeleri $1.92\text{-}1.94 \text{ Å}$ Fe–N mesafeleri ise $2.08\text{-}2.29 \text{ Å}$ arasında değişmektedir. Diğer Fe ise 2^+ değerliktedir ve aynı şekilde N_4O_2 şeklinde altılı koordinasyona sahiptir. Ancak bağ uzunlukları belirgin biçimde farklıdır. Fe–O mesafeleri $2.07\text{-}2.09 \text{ Å}$ Fe–N mesafeleri ise $2.13\text{-}2.28 \text{ Å}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.16 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{NCCH}_3)_2]^{3+}$ katyonunun merkezi [124]

Bu dinükleer komplekste J etkileşme sabiti Mossbauer ve EPR dataları incelenerek bulunmuştur. Deneysel J değeri -22.5 cm^{-1} 'dir [124]. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.29'da verilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmayı gerçekleştiren grup bu molekül için DFT'yi farklı bir programla B3LYP ve 6-311G baz setini kullanarak -5.6 cm^{-1}

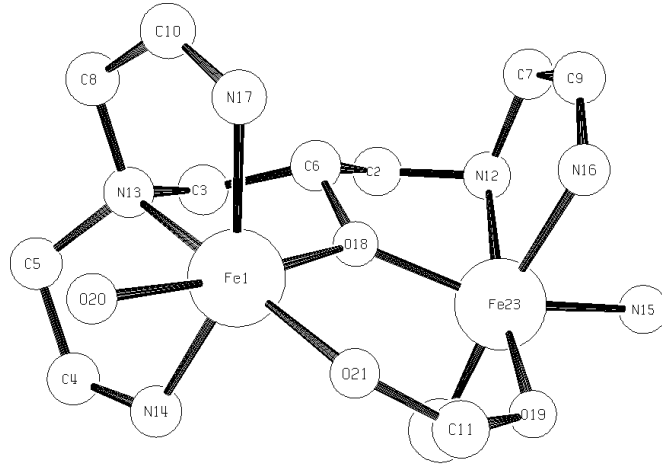
hesaplamışlardır. ORCA ve DFT kodunun değiş tokuş sabitinin hesaplanmasında birçok ticari paket programdan daha başarılı sonuçlar üretmesi dikkat çekicidir.

Tablo 4.29 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{NCCH}_3)_2]^3$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
B3LYP - SVP	-5500.379153	-5500.380898	-18.91	-15.47	-19.09
B3LYP - 6-311G	-5502.740301	-5502.741404	-11.96	-9.79	-12.08
B3LYP – Def2-TZVP	-5504.057353	-5504.058391	-11.25	-9.20	-11.36
B3LYP – WACHTERS*	-5500.620718	-5500.621503	-8.51	-6.96	-8.59
B3LYP - DZ	-5501.694670	-5501.695057	-4.19	-3.42	-4.23
PBE0 - SVP	-5496.499936	-5496.501154	-13.20	-10.80	-13.35
PBE0 - 6-311G	-5498.741735	-5498.744452	-29.45	-24.10	-29.77
PBE0 – Def2-TZVP	-5500.070559	-5500.071921	-14.76	-12.07	-14.92
PBE0 – WACHTERS*	-5496.736851	-5496.738084	-13.36	-10.93	-13.51
PBE0 – DZ	-5497.803431	-5497.804623	-12.92	-10.57	-13.05

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{NCCH}_3)_2]^3$ için elde edilen deneysel J değeri - 22.5 cm^{-1} 'dir [124]. Farklı baz seti ve fonksiyonellerle yapılan DFT hesaplamalarında orta düzeyde bir antiferromanyetik etkileşme bulunduğu görülecektir. DFT ile yapılan bu hesaplamalarda zorluk yaratan kısımlardan biri değerlik, spin multiplisite ve her bir Fe üzerindeki spin yoğunluğunu doğru tahmin edebilmektir. B3LYP PBE0 ile kıyaslandığında daha küçük değerler üretmiştir. PBE0 – 6-311G kombinasyonu J(2) formülüyle kullanıldığında deneysel değere en yakın sonucu vermiştir.

Yine Li et.al tarafından [124] farklı değerlikte Fe merkezlerine sahip $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{Cl})(\text{HOCH}_3)](\text{ClO}_4)_2$ bileşiği sentezlenmiş, çeşitli yapısal ve manyetik ölçümler gerçekleştirilmiştir [124]. $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$ mesafesi 3.63 Å'dır, bu da bir önceki bileşikten çok az fazladır. 3+ değerliğe sahip Fe $\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ şeklinde altılı koordinasyona sahiptir. Fe–O mesafeleri 1.95-2.03 Å Fe–N mesafeleri ise 2.13-2.28 Å arasında değişmektedir. Fe 2 ise 2+ değerliktedir ve N_3O_3 şeklinde altılı koordinasyona sahiptir. Bağ uzunlukları çevre yapılara bağlı olarak belirgin biçimde farklıdır. Fe–O mesafeleri 2.06-2.15 Å Fe–N mesafeleri ise 2.13-2.27 Å arasında değişmektedir.



Şekil 4.17 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{Cl})(\text{HOCH}_3)]^{2+}$ katyonunun merkezi [124].

Bu dinükleer komplekste J etkileşme sabiti için herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Ancak bir önceki molekülle yapısal benzerlik göz önüne alındığında etkileşim sabiti değerlerinin çok yüksek çıkmaması beklenir. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiştokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.30’da verilmiştir.

Tablo 4.30 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{Cl})(\text{HOCH}_3)]^{2+}$ katyonu için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
B3LYP - SVP	-5811.118666	-5811.120347	-18.22	-14.91	-18.41
B3LYP - 6-311G	-5813.523011	-5813.524263	-13.56	-11.10	-13.70
B3LYP – Def2-TZVP	-5814.784079	-5814.785713	-17.70	-14.48	-17.89
B3LYP – WACHTERS*	-5811.361917	-5811.363531	-17.49	-14.31	-17.68
B3LYP - DZ	-5812.484040	-5812.485577	-16.67	-13.64	-16.84
PBE0 - SVP	-5807.260772	-5807.262189	-15.36	-12.56	-15.53
PBE0 - 6-311G	-5809.551250	-5809.552510	-13.66	-11.18	-13.81
PBE0 – Def2-TZVP	-5810.824262	-5810.825612	-14.63	-11.97	-14.79
PBE0 – WACHTERS*	-5807.500222	-5807.501495	-13.79	-11.29	-13.95
PBE0 – DZ	-5808.614983	-5808.616324	-14.53	-11.89	-14.69

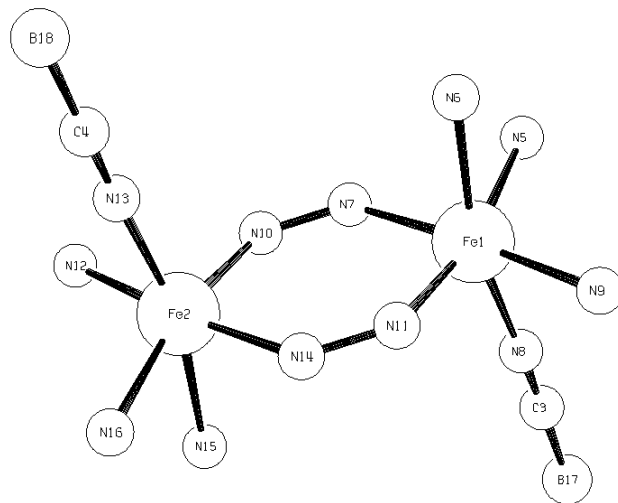
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Et-HPTB})(\text{O}_2\text{CPh})(\text{Cl})(\text{HOCH}_3)]^{2+}$ katyonu için deneysel veri olmadığından teorik modelin ne derece doğru olduğunu kestirmek zordur. Ancak bir önceki molekülle olan yapısal benzerlik ve etkileşim yollarının hemen hemen aynı olması bu molekülde de benzer bir J değeri bulunacağına işaretler. Nitekim elde edilen teorik veriler bir önceki bileşiğe çok yakın olarak -10cm^{-1} - -20cm^{-1} arasında bulunmuştur. Farklı baz seti ve fonksiyonellerle yapılan hesaplamalarda orta düzeyde bir antiferromanyetik etkileşme bulunduğu görülecektir. B3LYP ve PBE0 ile birbirine

yakın değerler elde edilmiştir. Baz setleri açısından da belirgin bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Bir diğer dinükleer Fe^{2+} bileşiği Nakano et al. tarafından 2005 yılında sentezlenen $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ bileşiğidir [125]. Merkez-simetrik olan bu bileşikte her bir Fe atomu 6N atomuna bağlıdır çevresiyle altılı koordinasyona sahiptir. N atomlarıyla olan uzaklık 2.10- 2.26 Å° arasında değişmektedir [125]. Bağ uzunlukları yüksek spin durumundaki Fe atomuna ve bozulmuş bir oktahedron çevreye işaret eder. Fe—Fe mesafesi 4.24 Å°'dır. Aynı bileşiğin 100 K sıcaklıkta alınan kristalografik verilerinde ise yapısal parametrelerde değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta N atomlarıyla olan uzaklık 1.94 - 2.08 Å° arasında değişmektedir [125]. Fe—Fe mesafesi ise 4.24 Å°'dan 4.07 Å°'ya gerilemiştir. Bu veriler ve alınganlık eğrisi incelendiğinde molekülün bir spin durumu geçiş yaşadığını gösterir. Bu bileşik için yüksek durumu optimizasyon verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması Tablo 4.31'de verilmiştir. DFT geometrik parametreleri büyük bir doğrulukla tahmin etmiştir.

Tablo 4.31 $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması [Parantez içindeki rakamlar deneysel verileri gösterir. Deneysel parametreler 125'ten alınmıştır]

Fe (1) – N (5)	2.39 (2.26) Å°	Fe (1) – N (8)	2.08 (2.15) Å°
Fe (1) – N (6)	2.30 (2.10) Å°	Fe (1) – N (9)	2.37 (2.26) Å°
Fe (1) – N (7)	2.14 (2.10) Å°	Fe (1) – N (11)	2.14 (2.10) Å°
Fe .. Fe	4.17 (4.24) Å°	N (7) – Fe (1) – N (6)	89.60 (91.85)°
N (7)– Fe (1) – N (11)	96.32 (93.09) °	N (7) – Fe (1) – N (9)	168.01 (169.85)°



Şekil 4.18 $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ bileşiğinin merkezi [125]

Bu dinökleer komplekste spin durumu geçişi nedeniyle χ .T eğrisinden manyetik etkileşme değeri elde etmek mümkün değildir. Spin durumu geçiş komplekslerinde çoğu zaman değiş tokuş etkileşmeleri de aynı anda ortaya çıkmaktadır. Aynı merkeze ve benzer bir çevreye sahip $[\{\text{Fe}(\text{NCS})(\text{dmso})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ bileşiğinde spin geçişi gözlenmez ve buradan elde edilen değiş tokuş değerinin $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ ile yakın olması beklenir. $[\{\text{Fe}(\text{NCS})(\text{dmso})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ için deneysel olarak gözlemlenen veri $S_1 = 2$, $S_2 = 2$ alınarak ve manyetik etkileşmeler için $H = -JS_1S_2$ formülü kullanılarak değerlendirildiğinde $J = -3.44 \text{ cm}^{-1}$ ve $g = 2.09$ değerleri elde edilmiştir [125]. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.32’de verilmiştir.

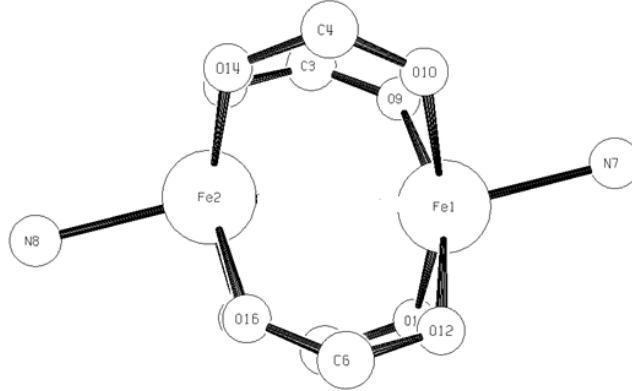
Tablo 4.32 $[\{\text{Fe}(\text{NCBH}_3)(\text{py})\}_2(\mu\text{-bpypz})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
B3LYP - SVP	-4699.977499	-4699.979219	-23.59	-18.87	-23.56
B3LYP - 6-311G	-4701.798149	-4701.798076	1.00	0.80	1.00
B3LYP – Def2-TZVP	-4702.989771	-4702.990154	-5.26	-4.21	-5.26
B3LYP – WACHTERS*	-4700.215946	-4700.216007	-0.84	-0.67	-0.84
B3LYP - DZ	-4701.073742	-4701.073829	-1.20	-0.96	-1.20
PBE0 - SVP	-4696.956121	-4696.956223	-1.39	-1.11	-1.39
PBE0 - 6-311G	-4698.039726	-4698.039776	-0.70	-0.56	-0.70
PBE0 – Def2-TZVP	-4698.685795	-4698.685859	-0.88	-0.70	-0.88
PBE0 – WACHTERS*	-4699.696934	-4699.696935	-0.02	-0.01	-0.02
PBE0 – DZ	-4697.188042	-4697.188067	-0.34	-0.27	-0.34

Dinökleer Fe^{2+} bileşiklerine farklı yapıda bir örnek çark şeklindeki (Şekil 4.19) $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Cbiph})_4(\text{py})_2]$ bileşiğidir. Kristal yapı ve manyetik karakterizasyonu Reisner et al. tarafından 2007 yılında gerçekleştirilmiştir [126]. Fe atomu merkezleri özdeşdir ve dört karboksilat bağıyla beraber kare piramit bir yapıya sahiptir. Ortalama Fe..Fe mesafesi 2.913 Å Fe-N mesafeleri ise 2.106 Å ’dır [126]. Bu bileşik için yüksek durumu optimizasyon verileriyle deneysel verilerin karşılaştırılması Tablo 4.33’de verilmiştir.

Tablo 4.33 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Cbiph})_4(\text{py})_2]$ için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması [Parantez içindeki rakamlar deneysel verileri gösterir. Deneysel parametreler 126'dan alınmıştır]

Fe (1) – N (7)	2.15 (2.10) Å	Fe (1) – O (10)	2.08 (2.09) Å
Fe .. Fe	2.86 (2.93) Å		
N (7)– Fe (1) – O (10)	107.01 (113.04) °	O (10) – Fe (1) – O (12)	87.14 (87.62) °



Şekil 4.19 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Cbiph})_4(\text{py})_2]$ bileşiğinin merkezi [126]

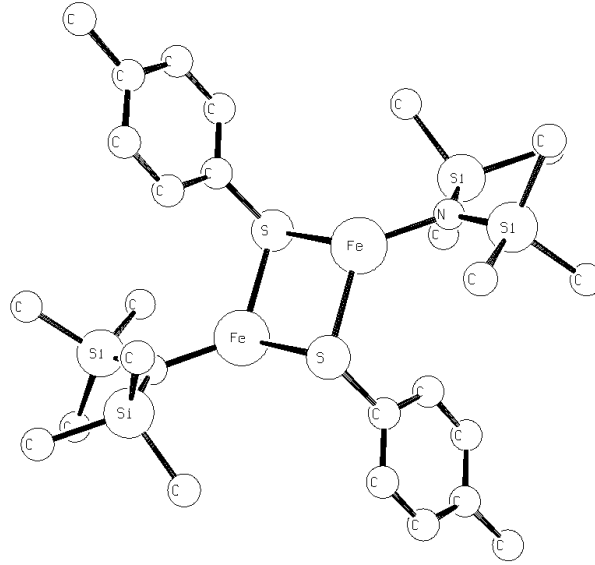
Manyetik karakterizasyon ölçümlerinde μ_{etkin} 'in azalan T ile birlikte azaldığı gözlemlenmiştir ve bu da antiferromanyetik bir etkileşmeyi göstermektedir [126]. Ancak manyetik dataya eğri uydurma işleminde tek başına J parametresi yeterli olmamıştır. Bu nedenle eğri tek iyon sıfır alan yarılama sabiti D'de katılarak uydurulmuştur. Bu işlem sonunda elde edilen J değeri = -22 cm^{-1} ve D değeri -8 cm^{-1} ($g=2.3$) olarak bulunmuştur [126]. Bu kompleks için farklı baz seti ve fonksiyonellerle DFT kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.34'te verilmiştir.

Tablo 4.34 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Cbiph})_4(\text{py})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP – DZ	-5620.907923	-5620.908895	-13.33	-10.67	-13.29
B3LYP - SVP	-5626.078637	-5626.079973	-18.32	-14.66	-18.29
B3LYP - 6-311G	-5628.569396	-5628.570721	-18.17	-14.53	-18.13
B3LYP – Def2-TZVP	-5629.909933	-5629.911416	-20.34	-16.27	-20.30
B3LYP – WACHTERS*	-5626.318988	-5626.320551	-21.44	-17.15	-21.39
B3LYP - DZ	-5627.562597	-5627.563946	-18.51	-14.81	-18.47
PBE0 - SVP	-5622.040856	-5622.041933	-14.77	-11.82	-14.75
PBE0 - 6-311G	-5624.418343	-5624.419402	-14.52	-11.62	-14.50
PBE0 - WACHTERS*	-5622.275638	-5622.276886	-17.11	-13.69	-17.08
PBE0 - DZ	-5623.512163	-5623.513241	-14.78	-11.83	-14.76

$[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{Cbiph})_4(\text{py})_2]$ için elde edilen deneysel J değeri -22 cm^{-1} 'dir. Farklı baz seti ve fonksiyonellerle yapılan DFT hesaplamalarında orta-zayıf bir antiferromanyetik etkileşme bulunduğu görülecektir. Hesaplanan J değerleri deneysel değerlerle oldukça başarılı uyum göstermiştir. B3LYP – Def2-TZVP kombinasyonu deneysel sonuçlara çok yakındır.

Dinükleer Fe^{2+} bileşikler bir çok farklı atom üzerinden köprü kurarak etkileşebilirler. Thiolat üzerinden köprü kurarak dinükleer yapı oluşturan Fe^{2+} bileşiklerine bir örnek $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ bileşiğidir(Şekil 4.20). Molekül 2007 yılında Holm et al. tarafından sentezlenmiştir [127]. Molekül merkezi simetrik ve her bir Fe atomu dördü koordinasyona sahiptir. Fe çevreleri bozulmuş tetragonal yapıdadır. Fe..Fe mesafesi 3.145 Å ve Fe-S uzunlukları 2.403 Å 'dır. Fe-S-Fe açısı 81.74 derecedir [127]. Büyük mesitil gruplarından kaynaklanan sterik etkiler nedeniyle açıda bu derece daralmıştır.



Şekil 4.20 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ bileşiği [127]

BP fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda $-47 \text{ cm}^{-1} - 80 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen değiş tokuş sabitleri bulunmuştur(Tablo 4.35). 6-311G seti en küçük DZ seti ise en büyük değiş tokuş sabiti değerlerini üretmiştir. Genel olarak $J(1)$ ve $J(3)$ formülleri ile elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyumlu $J(2)$ ile elde edilen sonuçlar ise mutlak değerce daha küçüktür.

Tablo 4.35 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ için BP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS)	E(BS)	J(1)	J(2)	J(3)
BP - 6-311G	-5612.290363 Eh	-5612.294633 Eh	-58.57	-46.86	-58.03
BP – Def2-SVP	-5610.687530 Eh	-5610.692722 Eh	-71.21	-56.97	-70.36
BP – Def2-TZVP	-5613.062748 Eh	-5613.068489 Eh	-78.75	-63.00	-77.63
BP- DZ	-5611.691996 Eh	-5611.697853 Eh	-80.33	-64.26	-79.54

B3LYP fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda -31 cm⁻¹ – -53 cm⁻¹ aralığında değişen değıştokuş sabitleri bulunmuştur(Tablo 4.36). BP fonksiyoneline olduğu gibi 6-311G seti en küçük, farklı olarak Def2-TZVP baz seti ise en büyük değıştokuş sabiti değerlerini üretmiştir.

Tablo 4.36 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ için B3LYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS)	E(BS)	J(1)	J(2)	J(3)
B3LYP - 3-21G	-5582.212605 Eh	-5582.215496 Eh	-39.65	-31.72	-39.57
B3LYP – Def2-SVP	-5608.997424 Eh	-5609.001106 Eh	-50.51	-40.41	-50.34
B3LYP – Def2-TZVP	-5611.376665 Eh	-5611.380545 Eh	-53.23	-42.58	-53.03
B3LYP- DZ	-5609.952926 Eh	-5609.955933 Eh	-41.24	-32.99	-41.13

PW91 fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda $-47 \text{ cm}^{-1} - -79 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen değiş tokuş sabitleri bulunmuştur (Tablo 4.37). B3LYP baz setinde olduğu gibi 6-311G seti en küçük, Def2-TZVP baz seti ise en büyük değiş tokuş sabiti değerlerini üretmiştir.

Tablo 4.37 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ için PW91 fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS)	E(BS)	J(1)	J(2)	J(3)
PW91 - 6-311G	-5611.352119 Eh	-5611.356378 Eh	-58.41	-46.73	-57.87
PW91 – Def2-SVP	-5609.753153 Eh	-5609.758389 Eh	-71.82	-57.46	-70.94
PW91 – Def2-TZVP	-5612.124274 Eh	-5612.130029 Eh	-78.93	-63.14	-77.79
PW91 - DZ	-5610.748835 Eh	-5610.753659 Eh	-66.16	-52.93	-65.49

B3LYP fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda $-55 \text{ cm}^{-1} - 93 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen değiştokuş sabitleri bulunmuştur(Tablo 4.38). Bu fonksiyonel diğer tüm fonksiyonel setlerine göre en yüksek değerleri üretmiştir.

Tablo 4.38 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ için BLYP fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS)	E(BS)	J(1)	J(2)	J(3)
BLYP – 3-21G	-5582.703316 Eh	-5582.708367 Eh	-69.28	-55.42	-68.67
BLYP - 6-311G	-5611.196540 Eh	-5611.201621 Eh	-69.69	-55.75	-68.96
BLYP – Def2-SVP	-5609.529539 Eh	-5609.535831 Eh	-86.29	-69.03	-85.10
BLYP – Def2-TZVP	-5611.968009 Eh	-5611.974794 Eh	-93.05	-74.44	-91.59
BLYP - DZ	-5610.532851 Eh	-5610.539386 Eh	-89.63	-71.71	-88.62

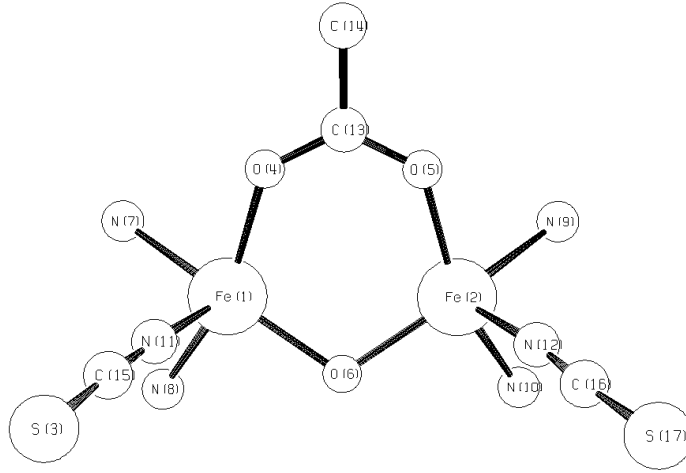
B3PW fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda $-27 \text{ cm}^{-1} - -48 \text{ cm}^{-1}$ aralığında değişen değiştokuş sabitleri bulunmuştur(Tablo 4.39). Bu fonksiyonelde tüm farklı baz setleri dar bir aralıkta değerler üretmiştir.

Tablo 4.39 $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-S-}p\text{-tol})_2(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2(\text{THF})_2]$ için B3PW fonksiyoneli ve farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS)	E(BS)	J(1)	J(2)	J(3)
B3PW – 3-21G	-5582.771615 E	-5582.774104 Eh	-34.14	-27.31	-34.08
B3PW - 6-311G	-5611.075505 Eh	-5611.077935 Eh	-33.33	-26.66	-33.25
B3PW – Def2-SVP	-5609.566067 Eh	-5609.569305 Eh	-44.41	-35.53	-44.28
B3PW – Def2-TZVP	-5611.886962 Eh	-5611.890445 Eh	-47.78	-38.22	-47.61
B3PW - DZ	-5610.522110 Eh	-5610.524707 Eh	-35.62	-28.49	-35.53

Genel olarak tüm kombinasyonların orta düzeyde antiferromanyetik bir etkileşmeyi işaret ettikleri söylenebilir.

Boudalis ve arkadaşları moleküler magnet yapılar elde etmek amacıyla bir grup çok merkezli Fe bileşiği sentezlemişlerdir [128]. şekil 4.21‘de görüldüğü gibi bileşik oksijen atomları üzerinden bağ yapan iki Fe merkezinden oluşur. Her iki demir merkezi de bozulmuş tetragonal bir koordinasyona sahiptir. Fe atomları içten O ile köprü kurarken dıştan N atomlarına bağlanmıştır. Fe...Fe mesafesi 3.287 Å° , Fe-O-Fe açısı ise 100.69° derecedir [128].



Şekil 4.21 $[\text{Fe}_2(\text{acpypentO})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NCS})_2]$ bileşiği [128]

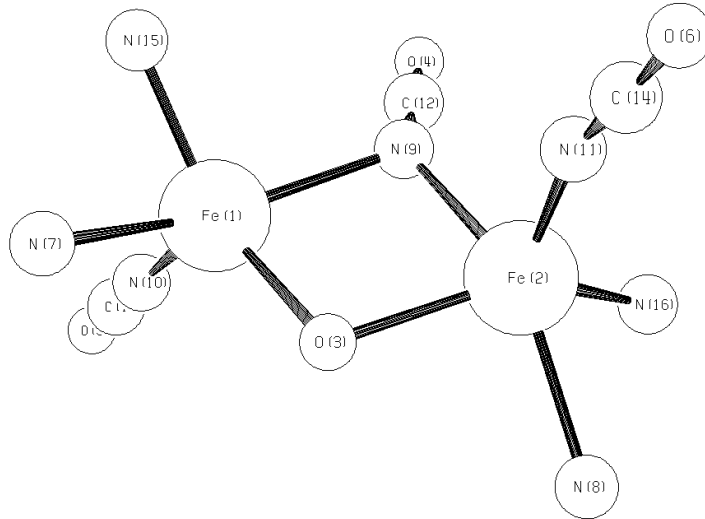
Gerek alınganlık grafiğinde ortaya çıkan maksimum gerekse $\chi.T$ değerinin sadece spin değerinden daha düşük olması antiferromanyetik bir etkileşmeyi göstermektedir. Düşük sıcaklıkta gözlemlenen düşük artış bir safsızlık sonucu olabilir. Bu tür bileşiklerde ZFS önemli bir faktördür ve eğriye alınganlık eğrisine parametre uydururken hesaba katılması gerekir. Deneysel çalışmada en iyi sonuçlar $J = -13.75 \text{ cm}^{-1}$ ve $D = -1.8 \text{ cm}^{-1}$ değerlerinde alınmıştır [128].

Bu yapıyla ilgili DFT çalışmaları farklı baz setleri fonksiyonellerle yapılmıştır. Aşağıdaki tablo'da sonuçların özeti görülmektedir. Tüm kombinasyonlar antiferromanyetik etkileşmeyi doğru biçimde tahmin etmiştir. BP fonksiyoneliyle yapılan hesaplamaların, hangi baz setiyle olursa olsun J değerini olduğundan yüksek tahmin ettiği gözlenmiştir. B3LYP hibrit fonksiyoneli tüm baz setleri ile gerçeğe oldukça yakın sonuçlar üretmiştir. Özellikle B3LYP/6-311G kombinasyonunun iki numaralı J yaklaşımı ile birlikte en iyi sonucu verdiği bulunmuştur ($J = -15.54 \text{ cm}^{-1}$). Yine DFT verilerinden Fe elektron konfigürasyonunun $d_x^2 - y^2$ şeklinde olduğu bulunabilir.

Tablo 4.40 [Fe₂(acpypentO)(O₂CMe)(NCS)₂] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
BP SVP	-4768.844733	-4768.847985	-44.61	-35.69	-44.33
BP 6-311G	-4770.375772	-4770.379029	-44.67	-35.73	-44.40
BP Def2-TZVP	-4771.100277	-4771.103804	-48.38	-38.70	-48.04
O3LYP - SVP	-4764.841807	-4764.843466	-22.75	-18.20	-22.71
O3LYP – 6-311G	-4766.306077	-4766.307715	-22.47	-17.97	-22.43
O3LYP – Def2-TZVP	-4767.056502	-4767.058197	-23.24	-18.60	-23.20
O3LYP – WACHTERS*	-4765.092305	-4765.093938	-22.40	-17.92	-22.35
O3LYP – DZ	-4765.800599	-4765.802227	-22.34	-17.87	-22.30
B3LYP/G SVP	-4768.465763	-4768.467235	-20.19	-16.16	-20.17
B3LYP/G 6-311G	-4769.964980	-4769.966396	-19.42	-15.54	-19.40
B3LYP/G Def2-TZVP	-4770.734436	-4770.735935	-20.55	-16.44	-20.52
B3LYP - DZ	-4768.235126	-4768.236555	-19.60	-15.68	-19.57
PBE0 - DZ	-4766.944350	-4766.945496	-15.71	-12.57	-15.70

Yine Boudalis et al. Tarafından sentezlenen bir başka dinükleer Fe²⁺ bileşiği Şekil 4.22’de gösterilen [Fe₂(acpypentO)(NCO)₃] bileşiğidir [128]. Fe atomları bu bileşikte O ve N üzerinde köprü kurmuşlardır. Her bir atom tetragonal piramidal bir koordinasyon çevresine sahiptir.



Şekil 4.22 [Fe₂(acpypentO)(NCO)₃] bileşiğinin merkezi [128]

Fe atomları arasındaki mesafe 3.172 Å’dır (Bir önceki bileşiğe göre daha kısa). Köprü açıları ise birbirinden oldukça farklıdır. Fe1-O1-Fe2 açısı 104.53° Fe1-N5-Fe2 açısı ise 94.21° derecedir [128]. İki Fe merkezinin geometrisi birbirinden farklıdır.

Bu molekülün geometrisi bir önceki molekül ile benzerlikler gösterse de küçük değişimler manyetik davranışları farklılaştırmaktadır. Şekil 4.23'deki deneysel veriden de gözlemlenebileceği gibi bu bileşikte manyetik davranış daha çok ferromanyetik bir etkileşmeyi işaret etmektedir. manyetizasyon eğrisinin deneysel değerlendirilmesinde $J=2.7 \text{ cm}^{-1}$ bulunmuştur Bu yapı için ZFS terimi iki merkez için ayrı ayrı hesaplandığında deneysel veri ile daha iyi uyum gösterdiği bulunmuştur($D_1=1.6$, $D_2=12.4$, $g=2.140$) [128].

Yapılan DFT hesaplamalarının sonuçları Tablo 4.41'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi DFT ferromanyetik etkileşmeyi doğru biçimde tahmin etmiştir. PBE0/Def2TZVP kombinasyonu deneysel veriye en yakın sonucu üretmiştir

Tablo 4.41 $[\text{Fe}_2(\text{acpypentO})(\text{O}_2\text{CMe})(\text{NCS})_2]$ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

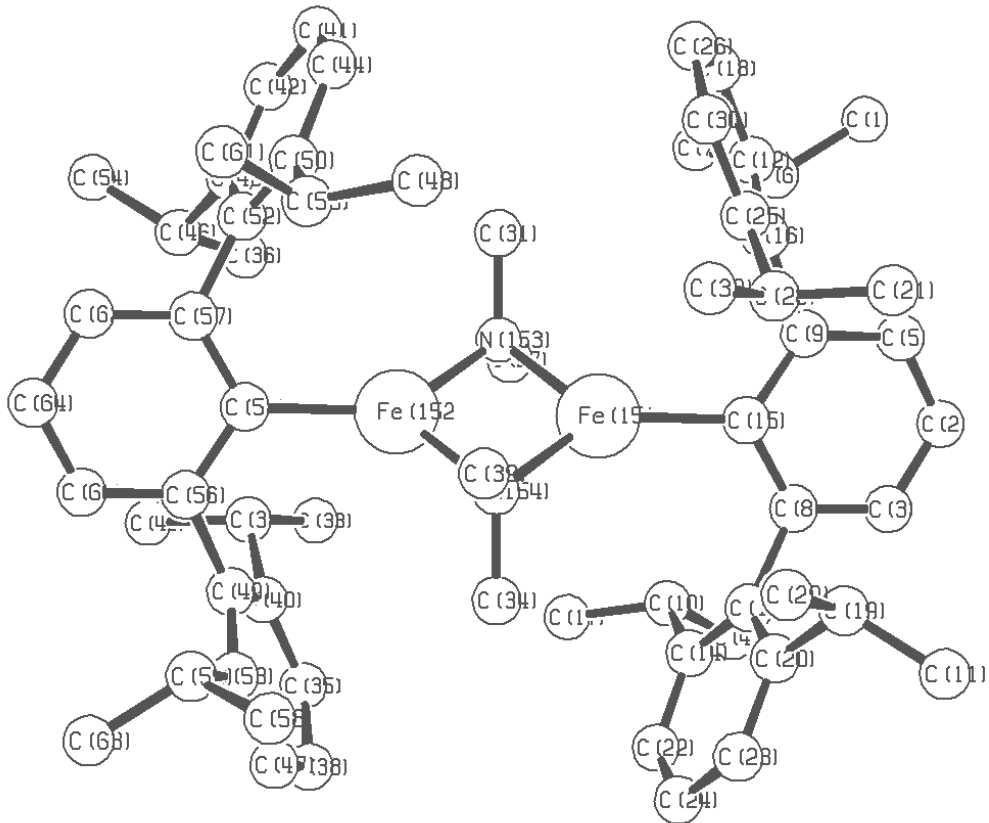
Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
B3LYP - SVP	-4062.324273	-4062.324225	0.65	0.52	0.65
B3LYP - 6-311G	-4062.551621	-4062.551649	-0.38	-0.30	-0.38
B3LYP – Def2-TZVP	-4064.431566	-4064.431479	1.20	0.96	1.19
B3LYP – WACHTERS*	-4061.495123	-4061.495035	1.21	0.97	1.21
PBE0 - SVP	-4060.094216	-4060.094102	1.56	1.25	1.56
PBE0 - 6-311G	-4061.334145	-4061.334087	0.80	0.64	0.80
PBE0 - Def2-TZVP	-4062.146949	-4062.146785	2.24	1.80	2.24
PBE0 - WACHTERS*	-4060.339146	-4060.339001	1.99	1.59	1.99
PBE0 - DZ	-4060.878547	-4060.878503	0.62	0.49	0.61

DFT ile hesaplanan d orbitallerinin yüksek spin ve düşük spin durumları için Mulliken yük ve spin analiz değerleri Tablo 4.42'deki gibidir. Görüldüğü gibi ikinci durumda bir merkez üzerinde bulunan Fe atomların spinleri ters çevrilmiştir. İki merkezde spin yoğunluğunun orbitallere dağılımı farklıdır. Bu da iki merkezin tetrahedral bozulma oranlarının farklı olduğunu gösteren deneysel veriyi desteklemektedir.

Tablo 4.42 [Fe₂(acpypentO)(O₂CMe)(NCS)₂] için d orbitalleri spin ve yük dağılımları

Orbital	Yüksek Spin				Düşük Spin (Broken Symmetry)			
	Fe ₁		Fe ₂		Fe ₁		Fe ₂	
	Yük	Spin	Yük	Spin	Yük	Spin	Yük	Spin
dz ²	1.152656	0.817854	1.087117	0.893693	1.152171	0.817926	1.085783	-0.894612
dxz	1.374753	0.603132	1.209846	0.764525	1.374674	0.602531	1.210642	-0.763464
dyz	1.099629	0.884934	1.166663	0.809294	1.099229	0.884754	1.166378	-0.808253
dx ² -y ²	1.355926	0.604430	1.543413	0.415940	1.357941	0.601599	1.546201	-0.412442
dxy	1.077222	0.904714	1.055340	0.924320	1.077151	0.904674	1.054918	-0.924299

Chemgbao et al. 2009 yılında birinci seri geçiş metalleri ile Aril bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirdi [129] {ArOM(μ-NMe₂)}₂ genel formüllü bu bileşiklerin tamamı manyetik ölçümlerde antiferromanyetik karakter gösterdi. Bu bileşiklerden Fe²⁺ iyonu içeren {ArOFe(μ-NMe₂)}₂ bileşiği J= -75 cm⁻¹ etkileşme sabitine sahiptir ve bu değer dinükleer Fe²⁺ bileşikleri için oldukça yüksek bir değerdir [129].



Şekil 4.23 {ArOFe(μ-NMe₂)}₂ bileşiği [129]

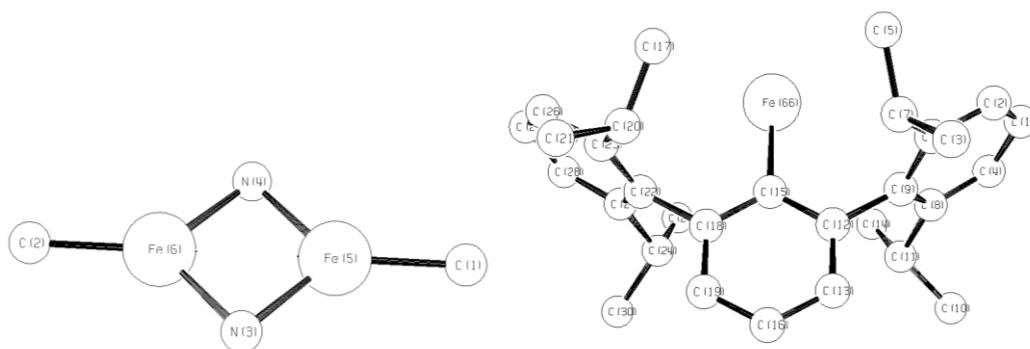
Fe^{2+} ve N atomlarında oluşan merkez düzlemseldir (dihedral~0). Fe N arası bağ uzunluğu 2.0208 Å ve Fe C bağ uzunluğu 2.056 Å'dır [129]. Fe..Fe mesafesi 2.72370 Å'dır ve bu değer diğer Fe^{2+} bileşiklerine göre daha kısadır[129]. Antiferromanyetik etkileşmenin güçlü olma sebeplerinden biri merkez geometrisini farklı yapıda olmasıdır. Fe-N-Fe açısı 84.35062 °'dir ve diğer bileşiklere kıyasla daha küçük bir açıdır [129].

Bu molekül için farklı baz setleri ile elde edilen etkileşme sabitlerinin değerleri Tablo 4.43'te verilmiştir. DFT hesaplarının J değerini olduğundan fazla tahmin ettiği bilinmektedir. Sonuçlar yine de 75 cm⁻¹ değerli deneysel veriyi başarılı sayılabilecek ölçüde tahmin etmiştir.

Tablo 4.43 {ArOFe(μ -NMe₂)₂} için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
O3LYP - SVP	-5118.290240	-5118.302375	-166.45	-133.16	-164.38
O3LYP – 6-311G	-5120.413557	-5120.425476	-163.49	-130.79	-161.76
O3LYP – DZ	-5119.489949	-5119.501982	-165.05	-132.04	-163.22
B3LYP - SVP	-5124.414847	-5124.426880	-165.04	-132.04	-163.50
B3LYP - 6-311G	-5126.617145	-5126.628106	-150.34	-120.27	-149.10
PBE0 - SVP	-5120.836360	-5120.846389	-137.55	-110.04	-136.66
PBE0 - 6-311G	-5122.913751	-5122.922922	-125.79	-100.63	-125.07

Yakın zamanlarda bildirilen bir çalışmada NH₃üzerinden bağ kuran dinükleer Fe^{2+} bileşikleri rapor edilmiştir. [130]



Şekil 4.24 {Ar`Fe(μ -NH₂)₂} bileşiği bileşiğinin merkezi ve ligand yapısı [130]

Molekülde iki Fe^{2+} atomu NH₂ 86.43°'lik simetrik bir bağ kurmuşlardır. Bu bağ açısı ele alınan diğer yapılara kıyasla daha dardır. Ayrıca x-ray kristalografi

çalışmalarında Fe...Fe mesafesi 2.7334 Å olarak bulunmuştur [130]. Bu da diğer Fe²⁺ bileşiklerine göre oldukça yakın sayılabilecek bir mesafedir ve dolayısıyla etkileşmelerin güçlü olması beklenir. Her bir Fe merkezi üçlü koordinasyona sahiptir. Deneysel çalışmada d_z² orbitaline çift elektron yerleştiği tahmin edilmiştir [130]. Kompleksin merkezi yaklaşık olarak tam bir düzlemdir(dihedral açı~0). Ölçülen etkin manyetik moment değeri antiferromanyetik bir etkileşmeye işaret etmektedir(270C'de 4.42 μ_B).

Bu molekül için farklı baz setleri ile elde edilen etkileşme sabitlerinin değerleri Tablo 4.44'te verilmiştir. BP fonksiyoneli kullanılarak farklı baz setleri ile yapılan çalışmalarda yakınsama elde edilememiştir. Bu durumda sonuç elde etmek ancak çok uzun iterasyon sayısı ile mümkün olabilir. Bu da süreyi hesaplama süresini arttıracaktır. Bunun yerine hibrit bir baz setiyle hesap yapmak sürece aynı olsa bilse sonuçların kesinliğini arttıracığından daha uygun olacaktır.

Tablo 4.44 {Ar'Fe(μ -NH₂)}₂ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

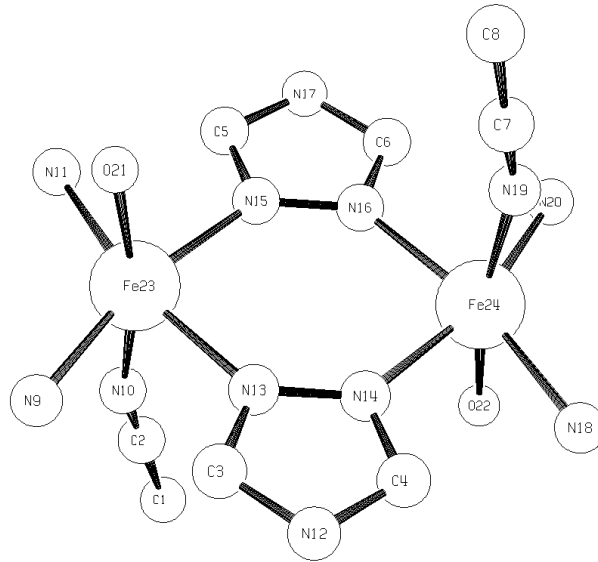
Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
O3LYP – 6-311G	-4963.712006	-4963.723091	-152.04	-121.63	-150.66
O3LYP – DZ	-4962.847507	-4962.859147	-159.65	-127.72	-158.10
B3LYP - SVP	-4967.443692	-4967.455102	-156.49	-125.19	-155.20
B3LYP - 6-311G	-4969.533250	-4969.543452	-139.94	-111.95	-138.95
PBE0 - SVP	-4964.057913	-4964.069818	-163.29	-130.63	-162.34
PBE0 - 6-311G	-4966.032912	-4966.041526	-118.14	-94.51	-117.55
PBE0 - Def2-TZVP	-4967.063836	-4967.074011	-139.55	-111.64	-138.71

Atom sayısı fazla olan birçok molekül için DFT hesaplama süreleri, özellikle de paralel programlamayla çalışan yüksek hızlı süper bilgisayarlara sahip olmayan araştırmacılar için, çok uzun zaman almaktadır. Dahası çoğu zaman büyük moleküller için yakınsama elde etmek kolay olmayabilir. Özellikle J gibi belirli özellikler araştırtırken bazı modellemeler yapmak kimi durumlarda uygundur. Manyetik etkileşmeler köprü ligandları üzerinden gerçekleşir ancak koordinasyon küresinde Fe atomuna bağlı birinci komşuluk atomları elektron konfigürasyonuna etki edeceklerinden modelleme yaparken ihmal edilmemelidir. Daha dışta bulunan, fiziksel olarak uzak ve Fe atomuna etkisi görece daha az olan atom gruplarını yerine ise daha küçük ligandlar yerleştirilebilir. Bu örnekte de benzen halkasına bağlı atomlar sadeleştirilerek molekül modellenmiştir.

Tablo 4.45 {Ar⁺Fe(μ -NH₂)}₂ modeli için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
B3LYP/G - SVP	-3101.376810	--3101.388734	-163.55	-130.84	-162.02
B3LYP/G - Def2-TZVP	-3102.937588	-3102.949894	-168.79	-135.03	-167.13
PBE0 - SVP	-3100.767978	-3100.777975	-137.12	-109.69	-136.22
PBE0 - 6-311G	-3101.382968	-3101.391529	-117.42	-93.94	-116.77
PBE0 - Def2-TZVP	-3101.730214	-3101.740496	-141.03	-112.82	-140.05

Bu çalışmada DFT ile incelenen bir diğer molekül Broker et.al. tarafından 2008’de sentezlenmiş [131] [Fe^{II}₂(pldpt)₂(H₂O)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₄ (pldpt = 4-pyrrolyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazol) bileşiğidir (Şekil 4.25). Bileşiğin manyetik merkezini [Fe^{II}₂(pldpt)₂(H₂O)₂(CH₃CN)₂]⁴⁺ katyonu oluşturmaktadır. Yapı merkez-simetriktir ve her bir Fe altılı koordinasyona sahiptir. Fe-N bağ uzunlukları 2.13 - 2.25 Å° arasındadır ve yüksek spin Fe²⁺’ya işaret eder [131]. Her iki Fe çevresi kısmen bozulmuş oktahedron yapıya sahiptir ve yaklaşık olarak özdeşdir. Köprü atomları yaklaşık olarak düzlemseldir ancak dış pirol halkaları köprü düzlemiyle ~88° açıyla konumlanmışlardır [131].



Şekil 4.25[Fe^{II}₂(pldpt)₂(H₂O)₂(CH₃CN)₂]⁴⁺ katyonunun merkezi [131]

Yapılan manyetik karakterizasyon ölçümlerinde [131] J etkileşim sabiti alınganlık eğrisinden -0.44 cm⁻¹ (g=2.29) bulunmuştur. Bileşik düşük sıcaklıklara kadar iki yüksek spinli Fe atomu davranışı göstermiş, düşük sıcaklıklarda ise çok düşük bir antiferromanyetik etkileşme göstermiştir. Fe atomlarına bağlı düşük ligand alanlı su

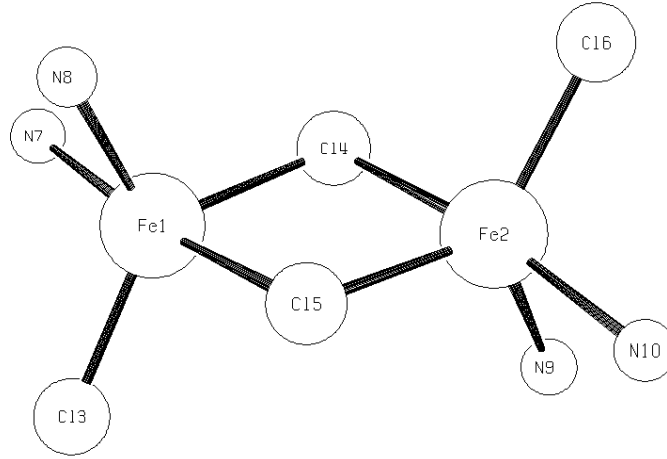
molekülleri sürekli yüksek spin davranışının nedendi olabilir [131]. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.46’da verilmiştir.

Tablo 4.46 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{pldpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{4+}$ katyonu için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
O3LYP - SVP	-4828.069163	-4828.069462	-4.11	-3.29	-4.11
O3LYP – 6-311G	-4829.867072	-4829.867338	-3.64	-2.91	-3.64
O3LYP – Def2-TZVP	-4830.932556	-4830.932829	-3.75	-3.00	-3.75
O3LYP – WACHTERS*	-4828.315068	-4828.315374	-4.20	-3.36	-4.20
O3LYP – DZ	-4829.140997	-4829.141246	-3.41	-2.73	-3.41
B3LYP - SVP	-4833.002659	-4833.002827	-2.30	-1.84	-2.30
B3LYP - 6-311G	-4834.853172	-4834.853305	-1.82	-1.45	-1.82
B3LYP – Def2-TZVP	-4835.941558	-4835.941716	-2.16	-1.73	-2.16
B3LYP – WACHTERS*	-4833.246926	-4833.247096	-2.34	-1.87	-2.34
B3LYP - DZ	-4834.068361	-4834.068487	-1.74	-1.39	-1.74
PBE0 - SVP	-4829.902194	-4829.902329	-1.86	-1.49	-1.86
PBE0 - 6-311G	-4831.664047	-4831.664158	-1.52	-1.21	-1.52
PBE0 – Def2-TZVP	-4832.769920	-4832.770043	-1.68	-1.34	-1.68
PBE0 – WACHTERS*	-4833.246926	-4833.247096	-2.34	-1.87	-2.34
PBE0 – DZ	-4834.068361	-4834.068487	-1.74	-1.39	-1.74

Bu bileşik yapılan tüm DFT hesaplamalarında zayıf bir antiferromanyetik etkileşme bulmuştur. Gözlemlenen ve hesaplanan J değerleri uyum içindedir. Tüm kombinasyonlar J’yi deneysel değer üzerinde tahmin etmiştir. Bunun nedeni muhtemel çözücü etkileri, intermoleküler etkileşmeler, eğri uydurma çalışmalarından kaynaklanan hatalar vb. olabilir. B3LYP setleri PBE0 setlerine göre mutlak değerce daha büyük sonuçlar üretmiştir. 6-311G seti J(2) formülüyle beraber en yakın değerleri üretmiştir. Görece daha küçük olan SVP setleri ise bu molekülde deneysel veriye en uzak sonuçları üretmiştir.

Cl köprülü bir diğer Fe^{2+} bileşiği Davies et.al tarafından sentezlenen $[\{\text{FeCl}(\text{tmen})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (tmen=*N,N,N',N'*-tetra-methylethylenediamine) bileşiğidir [132].



Şekil 4.26 [{FeCl(tmen)₂}]₂(m-Cl)₂ bileşiğinin merkezi[132]

Bileşikte her bir Fe²⁺ atomu beşli koordinasyondadır ve trigonal-bipiramidal bir yapıya sahip olmakla beraber sterik zorlama nedeniyle ideal yapıdan bir hayli sapmıştır. Fe..Fe mesafesi ise 3.726 Å'dır. Diğer Cl köprülü bileşiklerle kıyaslandığında bu mesafenin daha uzun olduğu görülebilir. Fe-Cl-Fe köprü açısı ise 96.26 derecedir. Bu açı da diğer bileşiklere göre daha geniştir. Bu bileşik için yapılan geometri optimizasyonunu sonuçları ve deneysel veriyle karşılaştırılması Tablo 4.47 de verilmiştir. Optimizasyon sonuçları deneysel veriyle uyum içindedir. Gerek uzak mesafe gerekse geniş açının antiferromanyetizmayı azaltıcı bir etki yapması beklenebilir. Deneysel olarak ölçülen katıhal fazındaki μ_{etkin} ölçümü çok önemsiz değişimler dışında neredeyse sabit kalmıştır. Çözelti içinde ise zayıf bir ferromanyetik davranış göstermiştir.

Tablo 4.47 [{FeCl(tmen)₂}]₂(m-Cl)₂ için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması [Parantez içindeki rakamlar deneysel verileri gösterir. Deneysel parametreler 132'den alınmıştır]

Fe (1) – Cl (3)	2.27 (2.34) Å°	Fe (2) – Cl (4)	2.40 (2.36) Å°
Fe (1) – Cl (4)	2.65 (2.65) Å°	Fe (2) – Cl (5)	2.66 (2.67) Å°
Fe (1) – Cl (5)	2.40 (2.26) Å°	Fe (2) – Cl (6)	2.26 (2.26) Å°
Fe (1) – N (7)	2.41 (2.28) Å°	Fe (2) – N (1)	2.37 (2.27) Å°
Fe (1) – N (8)	2.25 (2.17) Å°	Fe (2) – N (10)	2.25 (2.16) Å°
Fe .. Fe	3.70 (3.73) Å°		
Fe (1) – Cl (4) – Fe (2)	94.27 (96.26) °	Cl (4) – Fe (1) – Cl (3)	93.27 (90.97)°
Cl (4) – Fe (1) – N (7)	170.63 (169.95)°	Cl (4) – Fe (1) – N (8)	90.83 (89.40)°

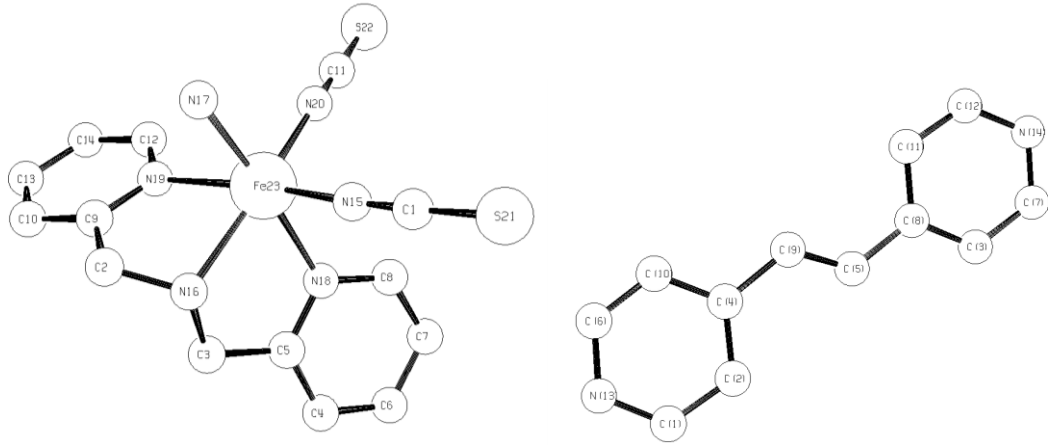
Bu molekül için farklı baz seti ve fonksiyonellerle yapılmış değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.48'de verilmiştir. B3LYP fonksiyoneli ile kullanılan SVP ve 6-

311G baz setleri yaklaşık olarak aynı sonucu üretmişlerdir. TZVP baz seti görece daha küçük değerler üretmiştir. Aynı eğilim PBE0 fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda da gözlemlenmiştir. PBE0 fonksiyonelleri ile elde edilen değerler genel olarak B3LYP ile elde edilen değerlerden küçüktür. DFT hesaplamalarında çözücü etkileri hesaba katılmadığından, çözücü etkisiyle ortaya çıkan ferromanyetik davranışı gözlemlemek mümkün olmamıştır. Hesaplanan tüm J değerleri 0-1 cm⁻¹ mertebesinde ve katıhal fazında deneye veriyi uyumludur. Ancak DFT bu derece küçük etkileşmelerde yüksek güvenilirliğe sahip değildir.

Tablo 4.48 [{FeCl(tmen)₂}]₂(μ-m-Cl)₂ için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm ⁻¹)	J(2) (cm ⁻¹)	J(3) (cm ⁻¹)
O3LYP - SVP	-5059.693735	-5059.693755	-0.27	-0.22	-0.27
O3LYP – 6-311G	-5060.998472	-5060.998505	-0.44	-0.36	-0.44
O3LYP – DZ	-5060.582615	-5060.582658	-0.59	-0.48	-0.59
B3LYP - SVP	-5062.378424	-5062.378480	-0.78	-0.62	-0.78
B3LYP - 6-311G	-5063.710400	-5063.710457	-0.77	-0.62	-0.77
B3LYP –TZVP	-5064.141759	-5064.141780	-0.29	-0.23	-0.29
B3LYP – WACHTERS*	-5061.677543	-5061.677563	-0.27	-0.22	-0.27
B3LYP - DZ	-5062.303337	-5062.303412	-1.02	-0.82	-1.02
PBE0 - SVP	-5060.405646	-5060.405678	-0.44	-0.35	-0.44
PBE0 - 6-311G	-5061.676936	-5061.676978	-0.58	-0.46	-0.58
PBE0 - TZVP	-5062.120606	-5062.120614	-0.11	-0.09	-0.11
PBE0 – WACHTERS*	-5060.404009	-5060.404043	-0.46	-0.37	-0.46
PBE0 – DZ	-5061.280438	-5061.280470	-0.44	-0.35	-0.44

Gerek tek merkezli gerekse çok merkezli Fe²⁺ bileşiklerinde gözlemlenen bir diğer ilginç davranış spin durumu geçişleridir. Elektronik konfigürasyonu d⁴-d⁷ ile sonlanan geçiş metali komplekslerinde birden fazla spin konfigürasyonu olasılığı mevcuttur. Bu tür bileşikler de küçük yapısal değişiklikler spin durumu geçişi davranışının geçişini mümkün kılar. Bu tür yapılarda spin durumu geçişiyle beraber manyetik etkileşmeler ve sıfır alan yarılması da gözlemlenebilir. Örneğin şekilde görülen [{Fe(dpia)(NCS)₂}]₂(bpe)] (Şekil 4.27) bileşiğinde NCS yapılarının yerleşimlerine göre spin geçişi gözlemlenmekte veya gözlenmemektedir [133].



Şekil 4.27[$\{\text{Fe}(\text{dpia})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpe})$] bileşiğinde Fe^{2+} koordinasyon çevresi ve köprü ligandı bpe [133]

Bu bileşikte iki ayrı Fe merkezi birbirinde çok uzakta ayrı ayrı yapılar gibi bulunmaktadır. Böyle bir yapıda beklenen etkileşme miktarı çok düşük olmalıdır. Her bir demir merkezi bozulmuş altılı koordinasyona ve oktahedral bir çevreye sahiptir. Çevreler birbirine benzer yapıdadır ancak ideal geometriden uzaklaşma oranları farklıdır. Birinci merkezdeki Fe atomu 6 N atomuna bağlanmıştır ve Fe–N arası bağ uzunlukları 2.09-2.29 Å arasında değişmektedir [133]. İkinci Fe merkezinde ise Fe–N bağ uzunlukları 2.10-2.22 Å arasındadır ve bu bağ uzunlukları yüksek spin durumundaki Fe atomlarına işaret eder [133].

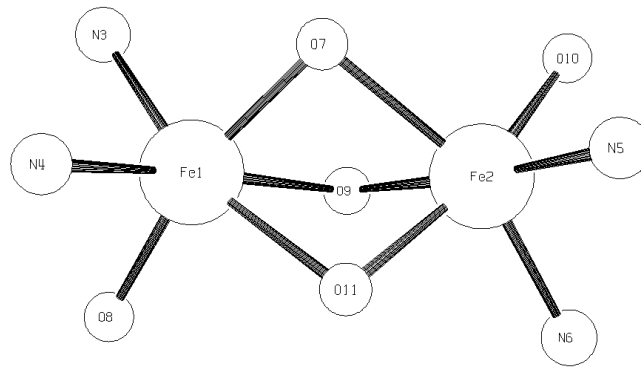
DeneySEL χ -T-T ölçümlerinde eğri 100 K'ya kadar yaklaşık olarak sabit kalmış buradan sonra ise muhtemel zayıf bir antiferromanyetik etkileşme ve sıfır alan nedeniyle azalmıştır [133]. Bu bileşik için farklı fonksiyonel ve baz seti kombinasyonları ile yapılan J değiş tokuş sabiti hesaplamaları Tablo 4.49'da verilmiştir.

Tablo 4.49 [$\{\text{Fe}(\text{dpia})(\text{NCS})_2\}_2(\text{bpe})$] için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS) (Hartree)	E(BS) (Hartree)	J(1) (cm^{-1})	J(2) (cm^{-1})	J(3) (cm^{-1})
B3LYP - SVP	-6320.300138	-6320.300139	-0.01	-0.01	-0.01
B3LYP - 6-311G	-6322.583669	-6322.583666	0.05	0.04	0.05
B3LYP – Def2-TZVP	-6323.712941	-6323.712943	-0.02	-0.02	-0.02
PBE0 - SVP	-6316.641406	-6316.641406	-0.00	-0.00	-0.00
PBE0 - 6-311G	-6318.819946	-6318.819952	-0.08	-0.07	-0.08
PBE0 – Def2-TZVP	-6319.966707	-6319.966703	0.05	0.04	0.05

Bu bileşik yapılan tüm DFT hesaplamalarında 0'a yakın, işaret olarak ise çoğunlukla(B3LYP – SVP, B3LYP – Def2-TZVP, PBE0 – SVP, PBE0 - 6-311G) antiferromanyetik bir etkileşme bulmuştur. DFT çoğu baz seti- fonksiyonel kombinasyonu için işareti doğru tahmin etmiş olsa da bu derece küçük etkileşmelerde işaretin tahmini çok büyük bir önem taşımamaktadır. Değerlerin bu derece zayıf olması etkileşmenin küçük olmasının yanı sıra DFT 'nin çok uzun mesafeli manyetik merkezler arasındaki etkileşmeyi tahmin etmekte yetersiz kalması da olabilir. DFT'nin bu tür köprülü bileşiklerde test edilmesi ancak deneysel olarak yüksek J değerine sahip bir molekülün modellenmesiyle mümkündür. Mevcut literatürde ise bu tür Fe^{2+} kompleksleri gözlemlenmemiştir.

$[Fe_2L_4(\mu-MeOH)]$ nötr dinükleer bir bileşiktir ve Fe atomları üçlü oksijen bağıyla birbirlerine bağlanmıştır [134]. Simetrik olmayan bu bileşikte her bir Fe atomu N_2O_4 çevresiyle altılı koordinasyona sahiptir ve bu çevre bozulmuş bir oktahedron yapıya sahiptir. Fe-O bağları 1.95-2.36 Å boyundadır [134]. Fe-N atomları arası uzaklık ise 2.11- 2.12 Å'dır (Şekil 4.28). Bu molekül için yapılan geometri optimizasyonunun sonuçları Tablo 4.50'de verilmiştir.



Şekil 4.28 $[Fe_2L_4(\mu-MeOH)]$ bileşiğinin merkezi [134]

Tablo 4.50 $[Fe_2L_4(\mu-MeOH)]$ için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu ile yapılan geometri optimizasyonu ve deneysel verilerin karşılaştırılması [Parantez içindeki rakamlar deneysel verileri gösterir. Deneysel parametreler 134'den alınmıştır]

Fe (1) – O (7)	2.03 (2.03) Å°	Fe (1) – O (8)	1.97 (1.95) Å°
Fe (1) – O (9)	2.49 (2.35) Å°	Fe (1) – N (4)	2.16 (2.11) Å°
Fe (1) – O (11)	2.41 (2.26) Å°	Fe (1) – N (3)	2.17 (2.12) Å°
Fe .. Fe	3.20 (3.14) Å°		
Fe (1) – O (7) – Fe (2)	93.79 (95.92) °	Fe (1) – O (11) – Fe (2)	92.73 (94.86) °
Fe (1) – O (9) – Fe (2)	80.80 (80.52) °	N (3) – Fe (1) – O (7)	87.25 (87.27) °

Bu dinökleer komplekse ait manyetik alınganlık veya benzeri bir ölçüm yoktur. Ancak EPR spektrumundaki sinyaller ferromanyetik etkileşen iki yüksek spin durumundaki Fe atomuna işaret eder. Kristal yapı birçok yapılan hesaplamalar yüksek atom sayısı ve büyük yapı nedeniyle çoğu baz seti için yakınsama problemi yaşamıştır. Bu nedenle yapının daha basitleştirilmiş bir modeli kullanılarak DFT çalışması yapılmıştır. Bu kompleks için farklı baz seti ve fonksiyonellerle DFT kullanılarak yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuçlar Tablo 4.51’de verilmiştir.

Tablo 4.51 [Fe₂L₄(l-MeOH)] katyonu için farklı baz setleri ile yapılan J sabiti hesaplamaları

Fonksiyonel- Baz seti	E(HS)	E(BS)	J(1)	J(2)	J(3)
B3LYP – SVP(model)	-4556.772936 Eh	-4556.772910 Eh	0.35	0.28	0.35
B3LYP - 6-311G(kristal yapı)	-7690.170855 Eh	-7690.170818 Eh	0.51	0.40	0.51
PBE0 – SVP(model)	-4553.940073 Eh	-4553.940035 Eh	0.53	0.42	0.52

Tablo 4.51’den göröleceği gibi DFT çok düşük bir ferromanyetizmayı doğru biçimde tahmin etmiştir. Yapının modeli alındığında da sonuçlar işaret olarak değişmemiş rakamsal olarak çok az oynamıştır. Bu da hesaplamada sorunlara yol açan çok büyük ya da çok fazla elektron içeren yapılarda etkileşme yolları ve birinci koordinasyon küresi değiştirilmeden modellemenin değıştokuş etkileşmelerine çok büyük düzeyde etki etmeyeceğini gösterir. Tablo 4.51’deki enerji değerlerine bakıldığında model yapı ile gerçek kristal yapı arasında büyük bir fark mevcuttur. Ancak DFT ile fiziksel özellikler incelenirken enerjinin rakamsal değerinden ziyade farklı fiziksel durumlara karşılık gelen enerji değerleri arasındaki fark önemlidir.

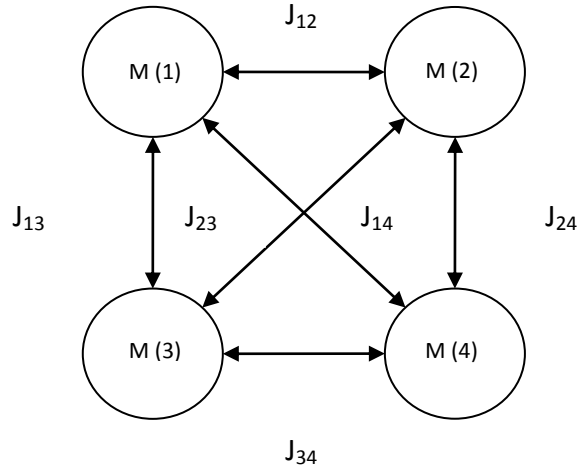
Bu bölümde 20’nin üzerinde dinökleer yapı için değıştokuş sabitleri, yapısal parametreler ve kimi yapılar için manyetik davranışın yapısal parametrelerle değişimi farklı baz seti – fonksiyonel kombinasyonları kullanılarak incelenmiştir. Genel olarak B3LYP ve PBE0 fonksiyonellerinin O3LYP fonksiyoneline göre deneysel sonuçlarla daha uyum içinde sonuçlar ürettiği görölmüştür. BP fonksiyoneli büyük moleküller için çoğu zaman yakınsama problemi yaşamıştır. O3LYP ile elde edilen sonuçlar çoğu durumda deneysel veriyle uyumsuzdur ve kısmi yakınsama problemleri bu

fonksiyonelde de gözlemlenmiştir. 6-311G ve Def2-TZVP baz setleri diğerlerinden ayrılarak özellikle iyi sonuçlar üretmiştir. Zaten B3LYP / 6-311G kombinasyonu hali hazırda oldukça yaygın biçimde tercih edilen bir kombinasyondur. Def2-TZVP ile hesaplama süreleri oldukça uzamıştır. Kimi durumlarda tek bir değiş tokuş sabiti için işlem süresinin bir haftayı geçtiği gözlemlenmiştir. Def2-SVP ve DZ baz setleri çok uzun hesaplama sürelerinden kaçınmak ve makul bir sürede kabul edilebilir bir kesinlik yakalamak için büyük sistemlerde tercih edilebilir. Wachters baz seti özellikle geçiş metali elementleri için üretilmiş bir settir. Ancak bu baz setiyle elde edilen sonuçlar genelden ayrılmakta ve görece daha düşük değerler elde edilmektedir. Bu baz seti geçiş metallerine özel bir baz seti olduğundan beraberinde diğer elementler için de bir baz seti kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada geçiş metalleri dışındaki elementler için Def2-svp baz seti kullanılmıştır. Daha geniş bir baz seti yardımıyla sonuçlar da iyileşme beklenebilir.

DFT ile optimizasyonda elde edilen sonuçlar çoğu durumda gerçek kristal yapıya kabul edilebilir derecede yakındır. DFT'nin geometrik yapı tahminlerinde belirli bir hata payı içerdiği literatürde daha önce de gözlenmiştir. Geometri optimizasyonları 100 – 120 atom sayılı moleküller için, i5 işlemcili ve 4 GB ram'lı bir makinede uzun süre almaktadır (2-4 hafta arası). Bu optimizasyonların süper-bilgisayarlar kullanılarak yapılması hem süre açısından önemli kazanç sağlayacak, hem de daha geniş baz setleri kullanılmasına imkân verecektir. Bu çalışmada optimizasyon için B3LYP / Def2-svp kombinasyonu kullanılmıştır. Kesinlikten kısmen feda edilerek hızlı optimizasyonlar için BP / SVP kombinasyonu düşük optimizasyon kriterleri seçilerek kullanılabilir. Daha hassas bir optimizasyon içinse B3LYP / 6-311G veya Def2-TZVP kombinasyonu daha zor optimizasyon kriterleri kullanılabilir. Teknik (elektriksel veya bilgisayarlardan kaynaklı) arızalardan dolayı yarım kalan işlemler için ORCA kısmen de olsa kalınan yerden devam imkânı sağlamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çok merkezli geçiş metali komplekslerinin manyetik özellikleri popüler ve önemli bir çalışma alanıdır [3,21]. Her yıl birçok farklı bileşik sentezlenmekte ve karakterize edilmektedir. Bu çok merkezli yapılar arasında tetranükleer yapılar sayıca dinükleer yapılar kadar çok olmasalar da uzun zamandan beri ilgi konusu olmuşlardır [135]. Bu tür bileşiklerin görece zor olan sentezleri önemli ve ilginç bir alandır ve yine bu tür tetranükleer yapılar daha büyük manyetik yapılar için yapıtaş olma açısından da önemlidirler [135]. Böyle bir dörtlü yapı bir karenin, dörtyüzlünün, eşkenar dörtgenin köşelerine veya bir küpün çapraz köşelerine yerleşmiş geometrilerde olabilir. Örneğin kare bir tetranükleer yapının şematik gösteri Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Kare tetranükleer yapı

Böyle bir yapı için Hamiltonyen

$$\begin{aligned} H &= -2J \sum_{nn} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_k = \\ &-2J_{12} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - 2J_{13} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_3 - 2J_{14} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_4 \\ &-2J_{23} \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_3 - 2J_{24} \vec{s}_2 \cdot \vec{s}_4 - 2J_{34} \vec{s}_3 \cdot \vec{s}_4 \end{aligned} \quad 5.1$$

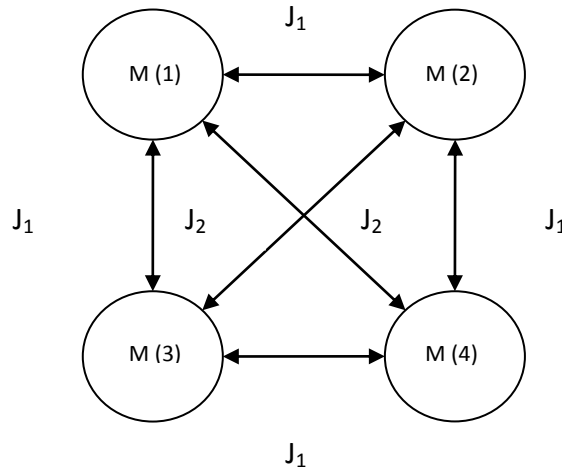
şeklinde yazılır [135]. Eğer tüm etkileşimler eşit büyüklükte olursa (örneğin düzgün dörtyüzlünün köşelerine yerleştirilmiş dört metal için) Hamiltonyen şu şekilde yazılır [135]

$$H = -2J(\vec{s}_1.\vec{s}_2 + \vec{s}_1.\vec{s}_3 + \vec{s}_1.\vec{s}_4 + \vec{s}_2.\vec{s}_3 + \vec{s}_2.\vec{s}_4 + \vec{s}_3.\vec{s}_4) \quad 5.2$$

Kare düzlem bir yapıda diyagonal etkileşmeler ve düz etkileşmeler birbirinden farklı ise (Şekil 5.2) Hamiltonyen bu defa

$$H = -2J_1(\vec{s}_1.\vec{s}_2 + \vec{s}_1.\vec{s}_3 + \vec{s}_2.\vec{s}_4 + \vec{s}_3.\vec{s}_4) - 2J_2(\vec{s}_1.\vec{s}_4 + \vec{s}_2.\vec{s}_3) \quad 5.3$$

halini alır



Şekil 5.2 Farklı değerde J etkileşmelerine sahip kare yapı

Eğer diyagonal etkileşmeler mevcut değilse veya ihmal edilebilecek kadar düşükse Hamiltonyen sadeleştirilerek

$$H = -2J(\vec{s}_1.\vec{s}_2 + \vec{s}_1.\vec{s}_3 + \vec{s}_2.\vec{s}_4 + \vec{s}_3.\vec{s}_4) \quad 5.4$$

şeklinde yazılabilir.

Tetranükleer Fe bileşikler diğer tetranükleer geçiş metalleri bileşikler kadar yaygın değildir ve Fe²⁺ bileşikler daha da nadirdir. Bu türden Fe³⁺ bileşikler için kelebek [136], dimer çifti [137], zigzag çizerek doğrusal [138] ve adamantane benzeri [139] yapılar gözlenmiştir. Fe²⁺ bileşikler için ise küp benzeri [140-142] ve kare [143-146] geometriler elde edilmiştir. Hem Fe²⁺ hem Fe³⁺ içeren karışık değerlikli tetranükleer yapılar da sentezlenmiştir [147]. Fe²⁺ bileşikler spin durumu geçişlerinin yaygın olarak gözlemlendiği yapılardır. Tetranükleer Fe²⁺ yapılarda da spin durumu geçişi gözlemlenmiştir [143-146]. Desroches et. al tarafından sentezlenen tetranükleer

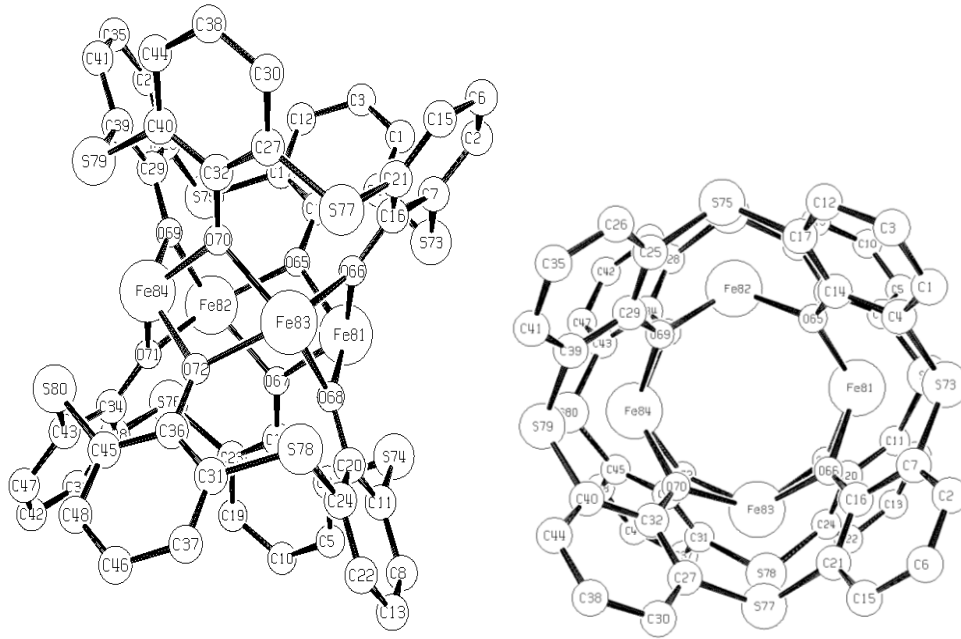
dört merkezli Fe^{2+} bileşiklerinin manyetik özellikleri üzerine yapılan bir araştırmada [148] molekülün molar manyetik alınganlığının sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde 100-120K arasında deney grubu tarafından açıklanamayan bir plato gözlemlenmiştir [148]. Benzer alınganlık eğrileri iki tetranükleer [149-150] ve bir trinükleer [151] yapıda gözlemlenmiştir. Trinükleer yapıdaki plato yayvandır ve spin durum geçişini işaret etmektedir. Nitekim plato bölgesinde alınan kristal verisi ortadaki Fe iyonunun düşük spin geometrisine sahip olduğunu göstermiştir. Tetranükleer [150] yapıda da benzer şekilde alınan kristal verisi üç yüksek spin ve bir düşük spin Fe^{2+} ’ye işaret eder. Desroches et. al tarafından gözlemlenen plato diğerlerine göre daha yüksek sıcaklıkta ve dar bir yapıdadır. Fe^{2+} yapılarda ZFS ve antiferromanyetik etkileşme kıyaslanabilir boyuttadır ve bu manyetik veriler yorumlamayı oldukça zorlaştırmaktadır. ZFS genel olarak 50 K ve altında alınganlık eğrisinde keskin düşüşlerle kendini gösterse de, Fe^{2+} yapılarda 20 cm^{-1} derecesinde büyüklüklerde yüksek sayılabilecek sıcaklıklarda dahi manyetik davranışı etkilemesi mümkündür [149]. Sürekli bir anizotropik etkinin böyle bir davranışa sebep olması beklenmez ancak birçok etkinin aynı anda ortaya çıkması karmaşık davranışlara yol açabilir. Spin durumu geçişi yapısal parametrelere etki eder.

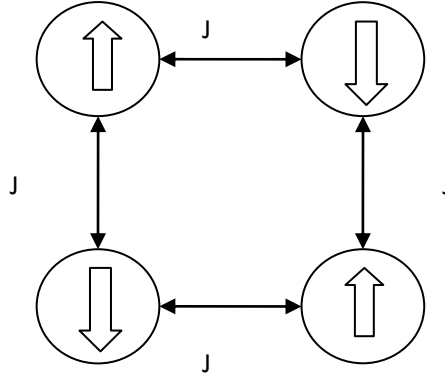
Dinükleer Fe^{2+} önceki bölümde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Gerek bu çalışmada ele alınan dinükleer yapılarda gerekse literatürdeki diğer dinükleer yapılarda bu tarz bir plato gözlenmemiştir. Dinükleer yapılarda spin durumu geçişlerinden dolayı geniş veya ani platolar ise yaygındır. Bu davranışı tek bir merkez kaynaklı etkilerle açıklamak mümkün olmadığı gibi, iki merkezli bir manyetik etkileşme sonucu gözlenmesi de uzak ihtimaldir. Merkezler arası bir antiferromanyetik etkileşmenin olduğu gerek Desroches et. al [148] tarafından yapılan çalışmada tespit edilmiştir

Plato veya spin geçişi davranışı gösteren tetranükleer Fe^{2+} yapıların hemen hepsi kare ya da bozulmuş kare yapıdadır İkinci yakın komşuluklarla girilen manyetik etkileşmelerin manyetik davranışa etki ettiği bilinmektedir. Bu sistemde böyle bir olasılık manyetik etkileşmelerin aktarılabilceği uygun köprü ligandların olmaması nedeniyle düşük ihtimallidir. Fe –Fe arası diyagonal etkileşmenin ise çok zayıf olması beklenir. Bu varsayımın doğru olup olmadığını belirlemek için bir takım hesaplar yapılmıştır.

Tetranükleer yapılarda değiş tokuş etkileşmelerini modellemek için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Çok merkezli bir yapıda BS yaklaşımını uygulamak için Ruiz

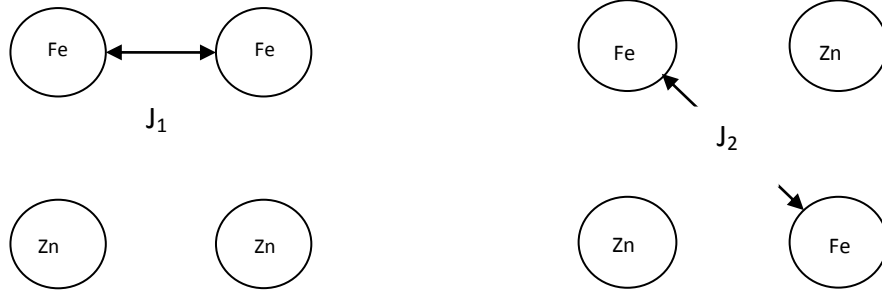
[152] bir yaklaşım önermiştir. Bu yaklaşımın temeli belirli merkezler üzerindeki spinleri ters çevirerek birden fazla spin durumu elde etmek ve buradan lineer bir denklem sistemi elde ederek olası etkileşme sabitlerini hesaplamaktır. Gerçek kristal yapı kullanılarak farklı sayıda spin merkezini ters çevirip spin durumları elde etme çalışmaları, yakınsama problemleri nedeniyle sonuçsuz kalmış, yakınsama elde edilen durumlarda spin dağılımları istenilen şekilde olmamıştır. Bu nedenle geometri optimizasyonu yapılmış ve elde edilen yapıyla bir spin durumu elde edilebilmiştir. Geometri optimizasyonu yapı basitleştirilerek model bir yapı üzerinde yapılmıştır (Şekil 5.3). Optimizasyon sonucu deneysel değeri $2.04 \text{ \AA}^\circ$ olan Fe – O mesafesi $2.08 \text{ \AA}^\circ$ deneysel değeri $3.19 \text{ \AA}^\circ$ olan Fe – O mesafesi $3.22 \text{ \AA}^\circ$ deneysel değeri 102.53° olan Fe – O mesafesi 101.34° bulunmuştur. Optimizasyon BP / Def2-SVP düzeyinde yapılmış olup elde edilen sonuçlar deneysel verilerle yüksek uyum içindedir.





Şekil 5.4 J hesabında kullanılan spin durumu

İkinci yakın komşuluk etkisinin DFT ile de değerlendirilmesi yapılabilir. Dört merkezli bir yapıda DFT'nin olası etkileşimleri direkt hesaplaması olanaksızdır. Ancak bunun için orijinal molekülde bazı modifikasyonlar yapılarak değiştokuş parametreleri tahmin edilebilir. Bunun için kullanılabilecek bir yöntem Fe atomlarının bazılarını atom numarası 30 olan ve tüm d orbitalleri dolu olan ve bu nedenle manyetik etkileşimler açısından soruna yol açmayacak Zn atomlarıyla değiştirilmesidir [153]. Bu çalışmada dört Fe merkezinden ilk önce yan yana olan ikisi Zn atomu ile değiştirilmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 J_1 ve J_2 etkileşimleri için tetranükleer modeller

Zn atomunun seçilmesinin sebebi atom numarası 30 olan Zn atomunun d orbitallerinin dolu olması ve böylelikle sadece Fe atomları arasındaki etkileşimin incelenmesine izin vermesidir. Daha sonra ise çapraz iki Fe atomu Zn atomu ile değiştirilerek ikinci yakın komşuluklar arasındaki J etkileşimleri tahmin edilmeye çalışılmıştır. Burada yine rakamsal kesinlikten ziyade iki farklı J değerlerinin birbirlerine olan oranları önemlidir. Deneysel çalışmada [148] alınganlık eğrisinden

$H = -J_1 (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_3 + \vec{S}_3 \cdot \vec{S}_4 + \vec{S}_4 \cdot \vec{S}_1)$ formülüyle edilen J değeri -4.0 cm^{-1} 'dir. Teorik hesaplamalarda elde edilen değerler bu değer yakındır (Tablo 5.1).

Tablo 5.1 J_1 ve J_2 için modellerden elde edilen sonuçlar

B3LYP – 6-311G	J_1	J_2
E(HS) Hartree	-11717.091385	-11717.092569
E(BS) Hartree	-11717.092014	-11717.092602
J(1)	-8.64 cm^{-1}	-0.45 cm^{-1}
J(2)	-6.91 cm^{-1}	-0.36 cm^{-1}
J(3)	-8.63 cm^{-1}	-0.45 cm^{-1}

Tablo 5.1'den elde edilen sonuçlar incelendiğinde J_2 değerlerinin J_1 ile kıyaslandığında çok küçük kaldığı ve ihmal edilebilecek düzeyde oldukları gözlemlenmiştir. Bu da ikinci yakın komşuluk etkisinin sistem üzerinde çok az etkisi olduğuna dair varsayımı destekler niteliktedir.

Yapısal parametrelerdeki değişikliklerin etkileşme sabitine etki ettiği bir önceki bölümde yapılan hesaplamalarda görülmüştü. Özellikle spin durumu geçişlerinde bağ uzunluklarının değiştiği bilinmektedir. Kare kenarlarını oluşturan d_1 ve köşegen uzunlukları d_2 değiştirilerek yapılan DFT hesaplamalarıyla bu türden değişimlerin olup olmadığı tespit edilmeye çalışılmıştır

Tablo 5.2 J_1 ve J_2 için d_1 ve d_2 değiştirilerek elde edilen sonuçlar (B3LYP / 6-311G kombinasyonu ve J(2) formülü kullanılmıştır)

$d_1 \text{ Å}^\circ$	J_1	J_2	$d_2 \text{ Å}^\circ$	J_1	J_2
3.00	-2.51	-0.45	4.10	-4.29	-0.43
3.10	-5.15	-0.40	4.30	-5.78	-0.38
3.20	-6.91	-0.33	4.50	-6.91	-0.33
3.30	-6.96	-0.36	4.70	-7.92	-0.36
3.40	-9.24	-0.43	4.90	-8.76	-0.45

Tablo 5.2'den elde edilen sonuçlar J_2 'nin bu mesafe değişimlerinden neredeyse etkilenmediğini ve J_1 'e kıyasla katkısının düşük olduğunu göstermiştir.

Deneyisel veriler modellenirken dört merkez arası manyetik etkileşme için Heisenberg modeli kullanılmıştır [148]. Deneyisel gözlemlerden de açıkça anlaşılacağı gibi bu model bu hali ile 100-120K arasındaki davranışı açıklamaktan uzak görünmektedir. Bu davranışı anlayabilmek için kullanılan Hamiltonyeni modifiye edip sisteme yeniden uygulayarak davranışın elde edilip edilemeyeceğinin kontrolü mümkündür. Birden fazla manyetik merkez içeren manyetik sistemlerin manyetik davranışlarını anlamak için birçok manyetik model geliştirilmiştir. Bunlar arasında Heisenberg modeli incelenen yapı da dahil olmak üzere birçok yapı için en uygun modeldir. Heisenberg modelini daha gerçeğe yakın sonuçlar vermesi için modifiye etmek ve ona yeni parametreler eklemekle mümkündür. Bu tez çalışması kapsamında yapılan bir çalışmada özetle şu sonuçlar bulunmuştur [154].

Plato nedenlerinden biri olabileceği değerlendirilen ikinci yakın komşuluk (İYK) etkileşmesinin incelenmesinin nedeni spin düzenlenmelerine spin karmaşası yaratması gibi ilginç fiziksel etkileri olmasıdır. Bu türden spin karmaşalarının düşük sıcaklıklarda taban durumun yüksek dejenereliği nedeniyle sık sık beklenmedik davranışlara yol açtıkları bilinmektedir. Bir başka sebep ise hesaplanan manyetizasyonun spin Hamiltonyeni'ne bazı terimler ilave edilerek geliştirilebilecek olmasıdır. Bir diğer neden ise bazı metal kümelerinde orta dereceli antiferromanyetik etkileşmelerde spin karmaşasının kararlılığa katkı yapabilecek olmasıdır. Son neden ise bu geometrik yapı için küçük miktarda metal-metal üst üste binmesinin ihtimal dışı olmamasıdır. Sıfır alan enerjileri $x = \frac{J_2}{J_1}$ eşitliğinin bir fonksiyonu olarak kolaylıkla hesaplanabilir [154].

J_2 'nin varlığında alınganlığın sıcaklığa olan bağımlılığından şu sonuçlar çıkarılabilir [120]. Çok küçük J_2 değerleri dahi ortalama manyetik momenti azaltmaktadır. Ferromanyetik bir J_2 ise deneyisel veriyle uyumu azaltmaktadır J_2 'nin doğası düzenlenmeye karşı olsa da, ikinci yakın komşuluğun dahil olduğu ve olmadığı hesaplanan ortalama manyetik momentten de görüleceği gibi [154], düşük sıcaklık ölçeğinde düzensizliğe karşı gibi davranmış ve antiferromanyetizasyona yardım etmiştir. Ancak tüm etkilerin sadece belirli bir bölgede platoya neden olması değil tüm manyetik davranışa etki etmesi beklenir. Sonuç olarak spin Hamiltonyenine yeterli miktarda antiferromanyetik J_2 katılmasıyla bazı farklılıklar elde edilmişse de platonun tek başına bu etki ile elde edilmesi mümkün değildir . Bu nedenle gözlemlenen platonun

açıklanabilmesi için ihmal edilen diğer etkilerinde hesaba katılması gerekmektedir. Ancak olası eklenilmesi gereken pertürbe terimlerin hemen hemen hepsi Hamiltonyen'e lineer bir katkı getireceği için bu gözlemlenen aykırı durumun elde edilmesi pek olası gibi gözükmemektedir. Bu nedenle model Hamiltonyen bu sistemler için ne kadar uygun olup olmadığı da tartışılmalıdır. Model spin hamiltonyenleri sadece spin terimi içermekte dolayısı ile de orbital katkı içeren sistemleri modelleme de kısmen yetersi kalabilmektedirler.

Mononükleer bir Fe^{2+} iyonu için manyetik davranış ligand alanı teorisi kullanılarak incelenebilir. Kristal alan parametresinin çok küçük seçildiği ve dolayısıyla sisteme hiç etki etmediği varsayılmıştır. , λ literatürde yaygın olarak bilinen değeri olan -100 cm^{-1} [21] alınmış, T ise oda sıcaklığı olarak alınarak κ - μ (orbital delokalizasyon – manyetik moment) değişimi incelendiğinde manyetik momentin sadece-spin değerine ancak κ 'nın çok küçük değerleri için yaklaştığı görülmüştür. Ancak literatürde Fe^{2+} merkezler için κ 'nın katkısının 0.7 ile 1 aralığında olduğu düşünülürse[16] sadece spin etkileşmelerini hesaba katan bir Hamiltonyen'in böyle bir sistemi tanımlamada yetersiz kalması olasıdır.

Bu verilerin ışığı altında bu model Hamiltonyen ile gözlenen plato'nun açıklanması olası değildir Heisenberg model Hamiltonyen ile deneysel olarak elde edilen J değeri -4 cm^{-1} 'dir [148]. Bu değer oldukça küçük bir değer olduğu için özellikle düşük sıcaklıklarda ZFS ve dolayısı ile de anizotropi bir şekilde etkileşme Hamiltonyen'ine eklenmelidir. ZFS parametresi de çoğu Fe bileşikleri için $0-10 \text{ cm}^{-1}$ mertebesinde dir. Bu nedenle ZFS katkısının tam olarak dahil edilmediği bir çalışmanın manyetik davranışı tam olarak açıklaması beklenemez.

Bu çalışmada dinükleer Fe^{2+} içeren birçok molekül göz önüne alınarak nümerik olarak (DFT) spin merkezleri arasındaki değiş-tokuş enerji farkları hesaplandı. Hesaplanan değerler ile deneysel veri değerlerinin büyük oranda uyum içinde oldukları bulundu. Manyetik davranışa ilişkin teorik bazı hesaplamalar ve yine DFT hesaplamaları yapılarak bir grup bileşikte gözlemlenen manyetik eğri platosu açıklanmaya çalışıldı. Dinükleer yapılar üzerine yapılan çalışmalarda manyetik davranışın köprü veya dış ligand değişimi, köprü açısı değişimi, manyetik merkezlerin birbirine uzaklığı gibi parametrelere hassas biçimde bağlı olduğu bilinmektedir ve bu durum teorik düzeyde gözlemlendi. Yapılan nümerik hesaplamalar sonucu elde edilen

J(değiş tokuş enerji farkı) değerlerinin çok küçük olduğu görüldü ki, bu da deneysel veriler ile uyum içindedir. Ayrıca dinükleer Fe^{2+} yapılarda manyetik değiştokuş etkileşmelerinin çoğu zaman ZFS etkileşmeleriyle kıyaslanabilir büyüklükte oldukları yine teorik düzeyde gözlemlenmiştir. Bu J değerlerinin küçük olması özellikle spin Hamiltoniyeni'nde çoğunlukla ihmal edilen D (Zero field splitting parameter) değerinin rolünü baskın hale getirmektedir ki bu terimin çok merkezli yapılar için DFT ile doğru biçimde elde edilmesi zordur. Yine Fe^{2+} komplekslerinde sık rastlanılan bir etki spin durumu geçişleridir (spin crossover). Özellikle düşük sıcaklıklara inildiğinde termal hareketlerin azalması sonucu ligand alan kaynaklı d enerji seviyeleri arası yarılmalar artacak ve dolayısıyla bir kısım molekülde belki de yüksek spinden düşük spine yeni bir spin düzenlenmesine gidilecektir. Dinükleer yapılardaki spin geçişleri karakteristiktir. Dar bir sıcaklık aralığında gözlemlenen bu davranış ikiden fazla merkezli Fe^{2+} komplekslerinde gözlemlenmektedir. Bu da tamamlanmamış bir kısmi yüksek spin düşük spin geçişi ihtimalini getirmektedir. DFT ve teorik yapılan hesaplarla ikinci yakın komşuluk etkisinin manyetik davranışa etkisi hesaplanmış, tetranükleer yapı için değiştokuş sabiti hesaplanmıştır. ~100 K sıcaklığında gerçekleşen bu davranış özellikle spin durumu geçişlerinin yaygın olduğu ve ZFS etkilerinin manyetik etkileşmelerle kıyaslanabilir olduğu Fe^{2+} sistemlerinde gerçekleşmektedir. Gerek ZFS, gerekse yüksek-düşük spin geçişleri yapısal parametrelerde değişikliklere yol açabilmektedir. Bu sistemlerde birçoğ etkileşmenin aynı anda ortaya çıktığı, birbirleriyle kıyaslanabilir büyüklükte oldukları ve yapısal parametrelerde bazı değişikliklerin eşlik ettiği düşünülebilir.

DFT'nin moleküler modelleme ve moleküler özellikleri tahmin etmede etkin bir araç olduğu gözlemlenmiştir. Gerek yapısal parametreleri, gerekse fiziksel bazı özellikleri (manyetik etkileşme) tahmin etmede deneysel verilerden çok uzak olmayan sonuçlar üretmiştir. Ancak DFT hesaplamalarını rakamsal kesin değerler elde etme amacıyla kullanmak doğru bir yaklaşım gibi görünmemektedir. DFT içinde farklı fonksiyonel baz seti kombinasyonuyla elde edilen değerler belirli bir değer aralığındadır. Bunların içinden deneysel veriye en yakın olanını seçip DFT'nin deneysel değerleri büyük bir kesinlikle tahmin ettiğini söylemek doğru bir yaklaşım değildir. Ancak DFT davranıştaki eğilimleri büyük bir başarıyla yakalamaktadır (kimi durumlarda rakamsal tahminler de oldukça başarılıdır). Belirli amaçlar için molekül sentezlemeden önce, mevcut deneysel verilerle DFT arasındaki korelasyon ortaya

konulursa, DFT parameterlerdeki değişikler sonucu aranılan özelliklerdeki değişimin ne yöne doğru olacağını tahmin etmede kullanılabilir. DFT'nin bir yaklaşıklık yöntemi olduğu düşünülürse mevcut alternatifler içinde teorik hesaplamalar için en uygun adaylardan biri olduğu değerlendirilebilir.

Manyetik özelliklerin araştırılmasında teorik tahmin, kimyasal sentez, deneysel ölçüm, kompütasyonel hesaplama ve teorik değerlendirmenin bir arada yürütülmesi tam ve verimli değerlendirmeler açısından önemlidir. Ayrıca kompütasyonel hesapların süperbilgisayarlarla paralel hesaplama yöntemleriyle gerçekleştirilmesi süre ve kesinlik açısından çok büyük önem taşımaktadır. Örneğin 120 atomlu bir molekülün optimizasyonunun çok geniş olmayan bir fonksiyonel baz seti kombinasyonu ile hesaplanması (B3YLP – def2svp) i5 işlemcili ve 4 gb ramli bir makineye yaklaşık olarak 20-25 gün sürmektedir. Paralel çalışan bir süper bilgisayarla daha büyük bir molekül, daha yüksek kesinlik içeren geniş bir baz seti ile (örneğin def2-tzvp) daha kısa sürelerde değerlendirmek olasıdır. Yurtdışı kaynaklı bu türden çalışmalarda süperbilgisayarlar kullanıldığı literatürde bildirilmiştir.

İleride düşünülen çalışmalar arasında DFT kullanılarak farklı manyetik davranışta bulunacağı tahmin edilen tri-tetra ve daha çok merkez içeren Fe^{2+} yapıların sentezlenmesi, alınganlık ve yüksek frekans EPR ölçümleri ile karakterizasyonu ve manyetik davranışta farklılaşma gözlemlenen sıcaklıklarda x-ışını analizi düşünülmektedir. Ayrıca plato gözlemlenen bir sistemde aynı yapı içinde sadece merkez atomu değiştirerek gözlemlenen davranışla atom türü arasında ilişki kurmak mümkündür. Benzer şekilde ligand değişimleri ve özellikle farklı köprü ligandları kullanılarak manyetik davranışın incelenmesinin önemli olduğu düşünülmektedir. Merkez atomun mümkün olduğunca benzer çevrelerde farklı koordinasyon sayısı (4-6) ve geometrilerde (oktahedral – tetrahedral – kare düzlem) değerlendirilmesi hem manyetik davranış anlama hem de ligand alanı teorisi açısından önemli bilgiler içerecektir. Belirli bir spin merkezinin düşük diğerlerinin yüksek spin durumunda olduğu DFT çalışmalarında yakınsamanın elde edilmesi büyük moleküller için çok uzun hesaplama süreleri ve yüksek işlem gücüne sahip bilgisayarlar gerektirmektedir. Bu nedenle ancak ileri düzey süper-bilgisayar sistemleri yardımıyla, daha geniş baz setleri ve yüksek iterasyon sayıları kullanılarak bu alanda DFT ile bilgi elde etmek mümkündür. Son olarak manyetik davranışlarda gözlemlenen değişimlerin yüksek

sıcaklıklarda gözlemlenmesi ve pratik amaçlarla nasıl kullanılacağını belirlenmesi önemli bir çalışma alanıdır.

KAYNAKLAR

- [1] É. T. de Lacheisserie, D. Gignoux, M. Schlenker, *Magnetism: Fundamentals*, Springer, 2002.
- [2] A. P. Guimaraes, *Principles of nanomagnetism*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [3] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, 1993.
- [4] D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, and F. Palacio, *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI, Ser. E, Kluwer, Boston, Vol. 198, 1990.
- [5] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2006.
- [6] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J.J. Dobson, *Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine*, **Phys. D: Appl. Phys.**, 36 (2003) R167.
- [7] M. Affronte, *Molecular nanomagnets for information technologies*, **J Mater Chem.**, (2009) 19 1731.
- [8] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, S. Carretta, P. Santini, R. Sschiecker, G. Timco, and R. E. P. Winpenny, *Single molecule magnets for quantum computation*, **J Phys D Appl Phys.**, 40 (2007) 2999.
- [9] S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler, A. J. Heinrich, *Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets*, **Science**, 335 (2012) 196-199.
- [10] RJD Tilley, *Understanding Solids*, John Wiley and Sons, 2004.
- [11] M S Vijaya, G Rangarajan, *Materials science*, Tata McGraw-Hill Delhi, 2006.
- [12] P. A. Tipler, R. A. Llewellyn, *Modern Physics* (4 ed.). Macmillan, 2002.
- [13] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, **Physical Review**, 28:6 (1926) 1049–1070.
- [14] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Pearson Prentice-Hall, second edition, 2005.
- [15] W. Gerlach, O. Stern, *Das magnetische Moment des Silberatoms*, **Zeitschrift für Physik**, 9 (1922) 353.
- [16] F.E. Mabbs and D.J. Machin, *Magnetism and transition metal complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [17] B.A. Cypra, *An introduction to the Ising model*, **Am. Math Mon.**, 94 (1987) 937–954.

- [18] W. Greiner, L. Neise, and H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [19] J.H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.
- [20] H.N. Russell, F.A. Saunders, *New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths*, **Ap.J.**, 61 (1925) 38-69.
- [21] B.N. Figgis and M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
- [22] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory* McGraw-Hill, New York, 1962.
- [23] E. U. Condon, and G. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, England: Cambridge University Press, 1951.
- [24] H. Bethe, *Splitting of Terms in Crystals*, **Ann. Physik.**, 3 (1929) 133-206.
- [25] W. G. Penney and R. Schlapp, *The Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. I. The Rare Earths, Especially Pr and Nd*, **Phys. Rev.**, 41, (1932) 194.
- [26] W. G. Penney and R. Schlapp, *Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. II. The Iron Group, Especially Ni, Cr and Co*, **Phys. Rev.**, 42, (1932) 666.
- [27] W. G. Penney, *Crystalline Fields of Pr, Nd and Yb from Paramagnetic Susceptibilities*, **Phys. Rev.**, 43 (1933) 485.
- [28] J. H. Van Vleck, *The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence*, **J. Chem. Phys.**, 3 (1935) 803.
- [29] J. H. Van Vleck, *Valence Strength and the Magnetism of Complex Salts*, **J. Chem. Phys.**, 3 (1935) 807.
- [30] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-metal Ions*, Cambridge University Press, 1961.
- [31] R.C. O'Handley, *Modern magnetic materials*, John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [32] W. Linert, and M. Verdaguer, *Molecular Magnets*, Springer Verlag, Wien. **Special Edition of Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, (2003) 134:2.
- [33] A. V. Postnikov, J. Kortus, M. R. Pederson, *Density functional Studies of Molecular Magnets*, **Phys. Status Solidi**, (B) 243 (2006) 2533.

- [34] R. Sessoli, H. Tsai, A. Schake, S. Y. Wang et al. *High-spin molecules* [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄]. **J. Am. Chem. Soc.**, 115 (1993) 1804.
- [35] B. Barbara and L. Gunther, *Magnets, molecules and quantum mechanics*, **Physics World**, 2:3 (1999) 35.
- [36] D. Gatteschi and R. Sessoli, *Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials*, **Angew. Chem. Int.**, (2003) Ed. 42, 268.
- [37] M. Verdaguer, *Rational synthesis of molecular magnetic materials: a tribute to Olivier Kahn*. **Polyhedron**, (2001) 20, 1115.
- [38] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*. **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 23 (5): (1927) 542–548.,
- [39] E. Fermi, *Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo*" **Rend. Accad. Naz. Lincei**, (1927) 6: 602–607.
- [40] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. **Physical Review**, 136: (3B): (1964) B864–B871.
- [41] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. **Physical Review**, 140:4A (1965) A1133–A1138.
- [42] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. **Phys. Rev. Lett.**, 45: 7 (1980) 566–569.
- [43] S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*. **Can. J. Phys.**, 58:8 (1980) 1200.
- [44] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*". **Phys. Rev. A**, 38:6 (1988) 3098–3100.
- [45] J.P. Perdew and Y. Wang, *Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit*, **Phy. Rev. B**, 45 (1991) 13244.
- [46] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, **Phys. Rev. B**, 37 (1988) 785.
- [47] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry, III. The role of exact exchange* **J. Chem. Phys.**, 98 (1993) 5648.
- [48] I. Ciofini, C. A. Daul, *DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds*, **Coordination Chemistry Reviews**, 238/239 (2003) 187.

- [49] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffman, *Orbital Interactions in Metal Dimer Complexes*, **J. Am. Chem. Soc.**, 97 (1975) 4884.
- [50] B. Briat, O. Kahn, *Exchange interaction in polynuclear complexes. Part 1.— Principles, model and application to the binuclear complexes of chromium(III)*, **J. Chem. Soc. Faraday**, II 72 (1976) 268.
- [51] I. B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*; Wiley, 1996.
- [52] D. Nicholls, *Complexes and First Row Elements*, American Springer, 1975.
- [53] M. Anthea, et al, *Human Biology and Health*, Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice Hall, 1993.
- [54] K. R. Dunbar, J. Sun, *Magnetic Studies of Polynuclear Iron (ii) Complexes and Their Application to the Synthesis of Extended Structures*, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** 274:51 (1995) 62.
- [55] P. Gutlich, A. Hauser, H. Spiering, *Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes* **Angew. Chem., Int. Ed. Engl.** 33(1994) 20.
- [56] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [57] H. Toftlund, *Spin equilibria in iron(II) complexes*, **Coord. Chem. Rev.**, 94 (1989) 67.
- [58] P. Gutlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Spin crossover phenomena in Fe(II) complexes* **Chem. Soc. Rev.**, 29 (2000) 419.
- [59] N. N. Nair, E. Schreiner, R. Pollet, V. Staemmler and D. Marx, *Magnetostructural Dynamics with the Extended Broken Symmetry Formalism: Antiferromagnetic [2Fe-2S] Complexes*, **J. Chem. Theory Comput.**, 4: 8 (2008) 1174–1188.
- [60] Y. Yamada, *Iron Halide Species Produced by Laser-Evaporation* **Hyperfine Interactions**, 139-140:1-4 (2002) 77-85.
- [61] P. Belanzoni et al., *Electronic-Structure, Heisenberg Coupling-Constants, And Metal-Metal Bond In Dimeric Iron(I) Organometallics With The Metal Centers At Variable Distances - A Density-Functional Approach*, **Inorganic chemistry**, 35:26 (1996) 7776-7785
- [62] A. B. Gaspar, M. C. Muñoz. *Dinuclear iron(II) spin crossover compounds: singular molecular materials for electronics*, **J. A. Chem.**, 16 (2006) 2522-2533.

- [63] G. De Munno, M. Julve and J. A. Real, *Synthesis and crystal structure of the low-spin iron(II) complex* **Inorg. Chim. Acta**, 255 (1997) 185.
- [64] R. Claude, J. A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, L. Ouahab, D. Grandjean, K. Boukheddaden, F. Varret and A. Dworkin, **Inorg. Chem.** 29 (1990) 4442
- [65] E. Andre's, G. De Munno, M. Julve, J. A. Real and F. Lloret, 2,2'-Bipyrimidine (bipym)-bridged dinuclear complexes. Part 2. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{bipym})][\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{bipym})(\text{SO}_4)_2]$, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (1993) 2169.
- [66] M. Getzla, *Fundamentals of magnetism*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2008
- [67] M.A. Ruderman and C. Kittel, *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*, **Phys. Rev.** 96 (1954) 99,
- [68] T. Kasuya, *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model*, **Prog. Theor. Phys.** 16 (1956) 45.
- [69] K. Yosida, *Magnetic properties of Cu-Mn alloys* **Phys. Rev.** 106 (1957) 893.
- [70] H. A. Kramers, *L'interaction entre les atomes magnétogènes dans un cristal paramagnétique*, **Physica**, 1 (1934) 182.
- [71] P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction*, **Phys. Rev.** 79 (1950) 350.
- [72] J. B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites $[\text{La}, \text{M(II)}]\text{MnO}_3$* , **Phys. Rev.** 100 (1955) 564.
- [73] J. B. Goodenough, *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$* , **J. Phys. Chem. Solids**, (6 1958) 287.
- [74] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, **J. Phys. Chem. Solids**, 10 (1959) 87.
- [75] L. Noodleman, J.G. Norman, *The X α valence bond theory of weak electronic coupling. Application to the low-lying states of $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$* **J. Chem. Phys.** 70 (1979) 4903
- [76] L. Noodleman, D.A. Case, *Density-Functional Theory of Spin Polarization and Spin Coupling in Iron—Sulfur Clusters* **Adv. Inorg. Chem.** 38 (1992) 423.
- [77] L. Noodleman, *Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers*, **J. Chem. Phys.** 74 (1981) 5737.

- [78] F. Neese, *Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling*, **Coordination Chemistry Reviews**, 253 (2009) 526.
- [79] A.P. Ginsberg, Magnetic exchange in transition metal complexes. 12. Calculation of cluster exchange coupling constants with the X.alpha.-scattered wave method **J. Am. Chem. Soc.** 102 (1980) 111.
- [80] L. Noodleman, E.R. Davidson, *Ligand spin polarization and antiferromagnetic coupling in transition metal dimers*, **Chem. Phys.** 109 (1986), 131.
- [81] A. Bencini, D. Gatteschi "X α -SW Calculation of the Electronic Structure and Magnetic Properties of Planar and Pseudotetrahedral Cu₂Cl₆²⁻-Dimers", **J. Am. Chem. Soc.**, 108 (1986) 5763.
- [82] Y. Yamaguchi T. Takahara Fueno in: V.H. Smith (Ed.) *Applied Quantum Chemistry*. Reidel, Dordrecht (1986) 155.
- [83] T.Soda et al. *Ab initio computations of effective exchange integrals for H–H, H–He–H and Mn₂O₂ complex: comparison of broken-symmetry approaches* **Chem. Phys. Lett.**, 319 (2000) 223
- [84] F. Neese, ORCA—An Ab-initio, DFT and Semiempirical Electronic Structure Package, version 2.6; Universität Bonn: Bonn, Germany, 2008.
- [85] http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/downloads/OrcaManual_2_9.pdf., Son Erişim: 23.06.2012
- [86] R.A.; Kendall, H.A. Früchtl, *The impact of the resolution of the identity approximate integral method on modern ab initio algorithm development*, **Theor.Chem.Acc.**, 97 (1997) 158.
- [88] K. Eichkorn et al, *Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials*, **Chem.Phys.Lett.** 240 (1995) 283.
- [89] K. Eichkorn et al, *Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potential,s* **R. Theor.Chem.Acc.** 97 (1997) 119.
- [90] J.L. Whitten, *Coulombic potential energy integrals and approximations*, **J. Chem. Phys.** 58 (1973) 4496.
- [91] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Self-consistent molecular Hartree–Fock—Slater calculations I. The computational procedure* **Chem.Phys.** 2 (1973) 41.
- [92] Dunlap, B.I.; Connolly, Neese, F.; Wennmohs, F.; Hansen, A.; Becker, U. *Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chainOfTspheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange*, **Chem. Phys.** 356 (2009) 98–109.

- [93] B.I. Dunlap, J.W.D. Connolly and J.R. Sabin, *On Some Approximations In Applications of $X\alpha$ Theory*, **J. Chem. Phys.** 71 (1979) 3396.
- [94] C. J. Van Alsenoy, *Ab initio calculations on large molecules: The multiplicative integral approximation* **Comp. Chem.** 9 (1988) 620.
- [95] J.P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation-energy of the inhomogenous electron gas. **Phys. Rev. B**, 33(12), (1986) 8822-8824.
- [96] JP. Perdew, W. Yue, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*, **Phys Rev B**, 33 (1986) 8800–8802
- [97] JP. Perdew, *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation*, **Phys Rev B**, (40 1989) 3399–3399.
- [98] JP. Perdew, *Electronic structure of solids*, AkademieVerlag, Berlin, 1991.
- [99] C. Adamo, V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*, **J. Chem. Phys.** 110 (1999) 6158.
- [100] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*, **Phys. Rev. B**, 54 (1996) 16533.
- [101] NC. Handy, AJ. Cohen, *Left-right correlation energy*, **Mol Phys.** 99 (2001) 403–412.
- [102] A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr,” *J. Chem. Phys.*, 97 (1992) 2571-77.
- [103] A. Schaefer, C. Huber, and R. Ahlrichs, “Fully optimized contracted Gaussian-basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr,” **J. Chem. Phys.** 100 (1994) 5829-35.
- [104] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*.**Phys. Chem. Chem. Phys.** 7 (2005) 3297.
- [105] K.D. Dobbs, W.J. Hehre, *Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 4. Extended basis sets for third-and fourth-row, main-group elements* **J. Comput. Chem.** 7 (1986) 359.
- [106] R. Krishnan et al, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions* **J. Chem. Phys.**, 72 (1980) 650.

- [107] A.D. McLean and G.S. Chandler, *Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18*, **J. Chem. Phys.**, 72 (1980) 5639.
- [108] J-P. Blaudeau et al., *Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca*, **J. Chem. Phys.**, 107 (1997) 5016.
- [109] L. A. Curtiss et.al, *Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga–Kr*, **J. Chem. Phys.**, 103 (1995) 6104.
- [110] A. J. H. Wachters, *Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms*, **J. Chem. Phys.**, 52 (1970) 1033.
- [111] Michael N. Burnett and Carroll K. Johnson, ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.
- [112] J. Sun et.al, *Structures, Magnetic Properties, and Reactivity Studies of Salts Containing the Dinuclear Anion $[M_2Cl_6]^{2-}$ (M) Mn, Fe, Co)*, **Inorg. Chem.**, 38 (1999) 5841-5855.
- [113] Y. Zang, H. Jang, Y. Chiou, M. P. Hendrich and L. Que, *Structures and properties of ferromagnetically coupled bis(p-halo)diiron(II) complexes* **Inorganica Chimica Acta**, 213 (1993) 4148.
- [114] A. Przyojski, H. D. Arman, and Z. J. Tonzetich, *Complexes of Iron(II) and Iron(III) Containing Aryl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Ligands* **Organometallics**, 31 (2012) 3264–3271.
- [115] G Brewer, E Sinn, *2'-Bipyrimidine-bridged homobinuclear complexes* **Inorg. Chem.**, 24:26 (1985) 4580–4584.
- [116] M. Julve, G. de Munno, G. Bruno, M. Verdager, *Synthesis, structure, and magnetic properties of μ -2,2'-bipyrimidine- N,N',N'',N''' -copper(II) complexes* **Inorg. Chem.**, 27:18 (1988) 3160–3165.
- [117] Andres, G. De Munno, M, Julve, J. Real and F. Lloreta, *2,2'-Bipyrimidine (bipym)-bridged Dinuclear Complexes. Part 2*, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (1993) 2169.
- [118] J. A Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M.C. Muñoz *Communication between iron(II) building blocks in cooperative spin transition phenomena* **Coordination Chemistry Reviews**, (2003) 121–141.
- [119] M. Julve, M. Verdager, G. De Munno, J. A. Real and G. Bruno, *Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $(\mu$ -bipyrimidine)(cyanato)copper(II) and $-(thiocyanato)copper(II)$ complexes* **Inorg. Chem.**, 32 (1993) 795.

- [120] L. W. Morgan, K. V. Goodwin, W. T. Pennington and J. D. Petersen, **Inorg. Chem.**, 31 (1992) 1103.
- [121] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret and A. Derory, **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, (1993) 1179.
- [122] W. Bauer, B. Weber X-ray structure and magnetic properties of dinuclear and polymer iron(II) complexes **Inorganica Chimica Acta**, 362 (2009) 2341–2346.
- [123] C. Chen, S. Hu, A. J. Zhou, M. Tong, and Y. Tong Z. Anorg. *Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Three New Iron Complexes Derived from 3,5-Bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole* **Jing- Allg. Chem.**, 632 (2006) 475-481.
- [124] F. Li, M. Chakrabarti, Y. Dong, K. Kauffmann, E. L. Bominaar, E. Münck, and L. Que, Jr. *Structural, EPR, and Mössbauer Characterization of (μ -Alkoxo)(μ -Carboxylato)Diiron(II,III) Model Complexes for the Active Sites of Mixed-Valent Diiron Enzymes* | **Inorg. Chem.**, 51 (2012) 2917–2929.
- [125] K. Nakano, *et al*, *Magnetic behavior and Mössbauer spectra of spin-crossover pyrazolate bridged dinuclear diiron(II) complexes: X-ray structures of high-spin and low-spin [$\{Fe(NCBH_3)(py)\}_2(\mu-bpypz)_2$]*, **Dalton Trans.**, (2004) 982 – 988.
- [126] E. Reisner, J. Telser, and S. J. Lippard, *A Planar Carboxylate-Rich Tetrairon(II) Complex and Its Conversion to Linear Triiron(II) and Paddlewheel Diiron(II) Complexes*, **Inorganic Chemistry**, 46:25 (2007) 10754–10770.
- [127] R. Pryadun and R. H. Holm *A New Class of Binuclear and Trinuclear Iron-Sulfur Clusters Derived from Bis[bis(trimethylsilyl)amido]iron(II)* **Inorganic Chemistry**, 47:8 (2008) 3366–3370
- [128] K. Boudalis, J. Clemente, F. Dahan, and J. Tuchagues *New Poly-Iron(II) Complexes of N4O Dinucleating Schiff Bases and Pseudohalides: Syntheses, Structures, and Magnetic and Mössbauer Properties*, **Inorganic Chemistry**, 43:4 (2004) 1574-86
- [129] C. Ni, G. J. Long, F. Grandjean and P. P. Power *Synthesis, Characterization, and Magnetism of Divalent Aryl Transition-Metal Complexes of the Simplest Dialkylamide, NMe₂: Rare T-Shaped Coordination at Chromium* **Inorg. Chem.**, 48:24 (2009) 11594–11600.
- [130] C. Ni, H. Lei, and P. P. Power *Reaction of M(II) Diaryls (M = Mn or Fe) with Ammonia to Afford Parent Amido Complexes* **Organometallics**, 29:8 (2010) 1988–1991.
- [131] J. A. Kitchen, A. Noble, C. D. Brandt, B. Moubaraki, K. S. Murray, and S. Brooke *High and Low Spin Mononuclear and Dinuclear Iron(II) Complexes of*

4-Amino and 4-Pyrrolyl-3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles, **Inorg. Chem.**, 47 (2008), 9450-9458.

- [132] S. C. Davies,^a D. L. Hughes,^a G. J. Leigh,^b J. R. Sanders ^a and J. S. de Souza, *Mono-, di-, and tri-nuclear complexes of iron(II) with N,N,N',N'-tetra-Methylethylenediamine*, , **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, (1997) 1981–1988.
- [133] G.S. Matouzenko, E. Jeanneau, A. Yu. Verata and A. Bousseksou, *Spin crossover and polymorphism in a family of 1,2-bis(4-pyridyl)ethene-bridged binuclear iron(II) complexes. A key role of structural distortions*, **Dalton Trans.**, 40 (2011) 9608.
- [134] A. L. Smith, C. S. Day ^a, L. Que Jr. ^b, Y. Zhou ^b, U. Bierbach, *Unexpected assembly of a novel triply bridged diiron(II) core by a bidentate Schiff base ligand* , **Inorganica Chimica Acta**, 360 (2007) 2824–2828.
- [135] K. S. Murray, *The Magnetochemistry Of Homo and Hetero-Tetranuclear First-Row&Block Complexes*, **Advances In Inorganic Chemistry**, Vol. 43.
- [136] K. J. McCusker et.al *Molecular spin frustration in the [Fe₄O₂]⁸⁺ core: synthesis, structure, and magnetochemistry of tetranuclear iron-oxo complex [Fe₄O₂(O₂CR)₇(bpy)₂](C₁₀A) (R = Me, Ph)*, **J . Am. Chem. Soc.**, 113 (1991) 3012.
- [137] R. Ishikawa et al, *Water adsorption–desorption property of stable porous supramolecular assembly composed of discrete tetranuclear iron(III) complex using interactions*, **Inorganica Chimica Acta**, 386 (2012) 122–128.
- [138] T. Taguchi et.al, *New Fe₄, Fe₆, and Fe₈ Clusters of Iron(III) from the Use of 2-PyridylAlcohols: Structural, Magnetic, and Computational Characterization*, **Inorg. Chem.**, 47 (2008) 4095-4108.
- [139] P. B. Murch et al.*Iron-oxo aggregates. Crystal structures and solution characterization of 2-hydroxy-1,3-xylylenediaminetetraacetic acid complexes*, **J . Am.Chem. Soc.**, 109 (1987) 7993.
- [140] R. H. Holm, S. Ciurli and J. A. Weigel, *Subsite-Specific Structures and Reactions in Native and Synthetic [4Fe-4S] Cubane-Type Clusters* **Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry**, (2007) Volume 38, p.1
- [141] J. R. Arino, T. Baruah, and M.R. Pederson, *Toward the Control of the Magnetic Anisotropy of FeII Cubes: A DFT Study*, **J. Am. Chem. Soc.**, 128 (2006) 9497-9505.
- [142] M. Chakrabarti, E. Munck, and E L. Bominaar, *Density Functional Theory Study of an All Ferrous 4Fe-4S Cluster*, **Inorg. Chem.**, 50 (2011) 4322–4326.

- [143] D. Wu, O. Sato, Y. Einaga and C. Duan, *A Spin-Crossover Cluster of Iron(II) Exhibiting a Mixed-Spin Structure and Synergy between Spin Transition and Magnetic Interaction*, **Angewandte Chemie**, 121, 8, (2009) 1503–1506.
- [144] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto and H. Oshio, *Two-Step Spin Conversion in a Cyanide-Bridged Ferrous Square*, **Angewandte Chemie International Edition**, 44:40 (2005) 6484–6487.
- [145] M. Ruben, E. Breuning, J. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Güthlich, and B. M. Vaughan, *Supramolecular Spintronic Devices: Spin Transitions and Magnetostructural Correlations in [Fe₄II L₄]₈[2-2]-Grid-Type Complexes*, **Chem. Eur. J.**, 9 (2003) 4422–4429.
- [146] R. Wei, Q. Huo, J. Tao, R. Huang and L. Zheng, *Spin-Crossover FeII₄ Squares: Two-Step Complete Spin Transition and Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation*, **Angew. Chem.**, 123 (2011) 9102–9105.
- [147] P. Albor and E. Rentschler, *cis-2,20-Bipyrimidine-Bridged Polynuclear Complex: A Stairway-like Mixed-Valent {Fe₄} Cluster*, **Inorg. Chem.**, 49 (2010) 8953–8961.
- [148] C. Desroches, G. Pilet, P. Á. Szilágyi, G. Molnár, S. A. Borshch, A. Bousseksou, S. Parola and D. Luneau, *1,4 Tetra- and Decanuclear Iron(II) Complexes of Thiocalixarene Macrocycles: Synthesis, Structure, Mössbauer Spectroscopy and Magnetic Properties*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2006) 357–365.
- [149] D. Lee, L. Sorace, A. Caneschi, and S. J. Lippard, *Hydroxo-Bridged Cubane-Type Tetrairon(II) Clusters Supported by Sterically-Hindered Carboxylate Ligands*, **J. Inorg. Chem.** (2001) 40, 6774–6781.
- [150] K. V. Shuvaev, L. N. Dawe and L. K. Thompson, *Formation of unusual molecular rectangles and squares containing low spin and high spin Co(II) and Fe(II) centers*, **Dalton Trans.**, 39 (2010) 4768–4776.
- [151] D. Savard , C. Cook , G. D. Enright , I. Korobkov , T. J. Burchell and M. Murugesu *Gradual spin crossover behaviour in a linear trinuclear FeII complex*, **Cryst. Eng. Comm.**, (2011) 13.
- [152] E. Ruiz, et.al *About The Calculation of Exchange Coupling Constants in Polynuclear Transition Metal Complexes*, **Comput Chem.**, 24 (2003) 982–989.
- [153] E. Ruiz, *Theoretical Study of the Exchange Coupling in Large Polynuclear Transition Metal Complexes Using DFT Methods*, **Structure and Bonding**, 113:71 (2004) 102.
- [154] A. Bayri, H.G. Bakır, M. Sulu, *An attempt to understand the observed plateau of the magnetization in tetranuclear iron(II) complexes of thiocalixarene macrocycles*, **Pramana J. Phys.**, 74:3 (2010) 391–397.

7. ÖZGEÇMİŞ

Hıncal Gökhan BAKIR 1979 Malatya doğumludur. İlk ve orta öğrenimini Malatya’da tamamladıktan sonra lisans derecesini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü’nden almıştır. Yüksek Lisans’ını İnönü Üniversitesi’nde tamamlamıştır. 2004-2011 yılları arasında İnönü Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışmıştır. İyi derecede İngilizce bilmektedir. Halen aynı üniversitede öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.