



## **Orbital Açısal Momentumun Manyetik Momente Katkısının Önemi: Önemli Bir Örnek Olarak Oktahedral Macrocyclic Co(II) Kompleksleri**

Ali Bayri<sup>1\*</sup>, M. Akif Sabaner<sup>2</sup>, Nazlı Görücü Karaman<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Adiyaman Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü TR-02040 Adiyaman, Turkey

<sup>2</sup>Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü TR-22030 Edirne, Turkey

email: abayri@adiyaman.edu.tr

### **Özet**

Yeni sentezlenmiş macrocyclic ligantta  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun manyetik özellikleri yarı teorik bir yaklaşımla araştırılmıştır. Hesaplamalar göstermiştir ki gözlemlenen sonucun elde edilebilmesi için manyetik Hamilton operatöründe bazı parametreler değişik değerler almalıdır. Hesaplamalar ve literatürdeki deneysel veriler bu yapının bozulmuş oktahedral bir geometrik yapıda olduğunu göstermektedir. Yine hesaplamalar göstermiştir ki manyetik momente hatırı sayılır miktarda orbital katkı da mevcuttur.

*Anahtar kelimeler:* Manyetik moment, açısal momentum, Co(II) kompleksleri

**PACS:** 33.15.Kr, 33.15.Pw, 33.55.Be, 31.15.Md, 32.60.+i , 75.10.Dg

### **The Importance of Orbital Angular Momentum Contribution to Magnetic Moment: As an Important Example of Octahedral Macrocyclic Co(II) Complexes**

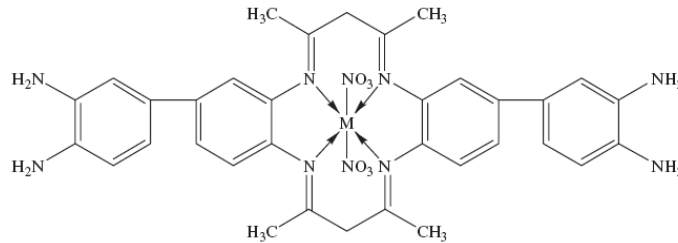
### **Abstract**

Magnetic properties of  $\text{Co}^{+2}$  ion on new synthesized macrocyclic ligand was investigated with semi-theoretical approach. Calculations have shown that some parameters of magnetic Hamilton operator must take different values in order to obtain observed results. Calculations and experimental datas in the literature show that this structure has distorted octehedral geometry. However, calculations show that there is considerable amount of orbital contribution to magnetic moment.

*Keywords:* Magnetic moment, angular momentum, Co(II) Complexes

## Giriş

Bir metal kompleksin karakterizasyonu kompleksi sentezlemekten daha da önemlidir. Metal kompleksin nasıl bir koordinasyona sahip olduğu pek çok spektroskopik analiz ile mümkündür. Tek bir spektroskopik analiz her zaman çok doğru bir geometrik analizleme için yeterli değildir. Bu nedenle mümkün olduğu kadar farklı spektroskopik methodlarla analizlemeleri desteklemek gerekmektedir. Bu çalışmada özel olarak oktahedral Co(II) kompleksleri üzerinde duracağız. Bu metal kompleksleri üzerinde durmamızın temel iki önemli nedeni vardır. Birincisi hemen lisans öğrencileri tarafından da rahatlıkla anlaşılabilir olan, duruma göre yüksek veya düşük spinli bir spin (state) durumunda bulunma olasılığıdır. İkinci bir önemli neden ise değişik ligantlar etkisinde oktahedral Co(II) komplekslerinin manyetik özelliklerinin uzun yıllardan beri çalışılıyor olmasıdır [1-12]. Bilindiği gibi magnetizasyon dolayısı ile de manyetik duygunluk maddenin elektronik yapısı ile direkt bağlantılı en önemli özelliktir [13,14]. Bir başka deyişle molekülün elektronik yapısı hakkındaki bilgi o molekülün manyetik momenti  $\mu$  içerisinde mevcuttur. Biz bu çalışmada daha çok yüksek spinli Co(II) komplekslerin manyetik özellikleri ile ilgileneceğiz. Çünkü manyetik momente orbital katkı sadece yüksek spinli durumlarda mevcuttur. Genel olarak ölçülen yüksek spin manyetik momentler 3.76 ile 5.2 B.M. arasında değişmektedir. Bilindiği gibi bivalent Co' nun oktahedral geometride taban terimi  $^4T_{1g}$ 'dir. T terimi için manyetik momente orbital katkı sıfırdan farklıdır [8-10,13,14]. T terimine sahip komplekslerin manyetik momenti uygun bir Hamiltonyenin uygun bir dalga fonksiyonu baz setine uygulanması ile elde edilir [8-10,13,14,16-19]. Bu çalışmada biz son zamanlarda sentezlenmiş olan makrocyclic Co(II)' nin manyetik özelliklerini analizlemeye çalışacağız. Çok yakın bir zamanda DNA ile ilişkilendirilmiş Co(II) içeren makrocyclic kompleksin sentezi ve karakterizasyonu rapor edilmiştir [15]. Detaylı karakterizasyon sonucu tavsiye edilen geometrik yapı Şekil 1'de verilmiştir.



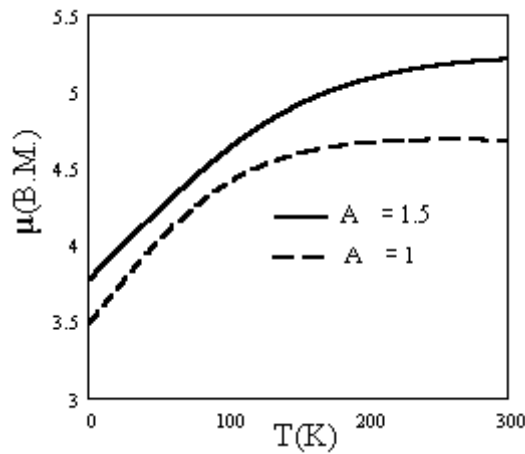
**Şekil 1.** [15] referansından alınan komplekslerin önerilen yapısı, burada M Co(II) iyonudur.

Yukarıda bahsedilen Co(II)'nin ölçülen manyetik momenti 4.59 B.M dir [15]. Bu çalışmanın esas alanı bu kompleksin manyetik özelliği olduğunu daha önce söylemiştik. Co(II)  $d^7$  veya üç boşluk (hole) iyonu olup serbest iyon terimi yedili dejenereye sahip  $^4F$ 'dür. Kübik bir alanda  $^4F$  terimi için manyetik moment hesabı bir çok çalışmada detaylı olarak verilmiştir [8-10]. Bu metodu kullanarak biz geometride bozulma ve kovalent etkiyi analizlemeye çalışacağız. Deneysel çalışmada verilen miktar sadece oda sıcaklığında olduğu için moleküller arası herhangi bir etkileşme durumu hesaplamalarımıza dahil edilmemiş olup bu etkinin de bir şekilde olasılık içerisinde olabileceği varsayımını da dışlamamak gerekir. Eğer sıcaklığa bağlı olarak detaylı bir veri bulunması halinde bu etkileşmelerde bir şekilde bir başka çalışmada ele alınacaktır. Bizim yaklaşımımız gösteriyor ki bu miktar bir manyetik moment spin ve biraz da orbital katkıdan kaynaklanmaktadır. Dolayısı ile moleküller arası bir manyetik etkileşme ihtimali oldukça uzak bir ihtimal gibi gözükmektedir.

## 1. İdeal Oktahedral Geometride $^4T_1$ teriminin manyetik davranışı

### a) Düşük Alan Durumu

İdeal bir oktahedral geometride Co(II)'nin taban durum dalga fonksiyonu terimi  $^4T_1$ 'dir [8-10,16-19]. Bu terimin manyetik uygunluğu spin-orbit etkileşmesi ve manyetik alan etkisinin ardışık pertürbasyonu ile elde edilir [8-10,13,14,16-19]. Bu terimin manyetik momenti birçok kaynakta verilmiştir [8-10,13,14,18].  $\mu$ 'nün sıcaklığa bağlı değişimi spin-orbit sabitinin serbest iyon terimi kullanılarak ( $\lambda = -170 \text{ cm}^{-1}$ ) Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Değişik alan şiddetleri için manyetik momentin sıcaklık değişimi

Oda sıcaklığında  $\mu$ 'nün beklenen değeri 5.2 B.M. olup mutlak sıfırda 3.76 değerine kadar düşmektedir. Açıkça görüldüğü gibi oda sıcaklığında 4.59 B.M. elde etmek bazı terimleri eklemekten mümkün gözükmemektedir.

### b) Yüksek Alan Durumu

Co(II) iyonu üç çiftlenmemiş elektrona sahip olduğu için alan şiddeti herhangi bir spin eşleşmesine neden olmayacak miktarda olmalıdır. Bu noktayı akılda tutmak kaydı ile manyetik özellik yine yukarıdaki method ile kolayca hesaplanabilir. Böyle bir durumda taban durum dalga fonksiyonu  ${}^4T_1(4F)$  ve  ${}^4T_1(4P)$  terimlerinin lineer toplamı şeklinde olacaktır [15-18]. Yani bu durumda dalga fonksiyonumuz

$$\psi(T_1) = (1 + c_i^2)^{-1/2} [\psi(T_1^0(F)) + c_i \psi(T_1^0(P))]$$

olmalıdır. Buradaki karışma terimi  $c_i = \frac{6Dq + E}{4Dq}$  eşitliğinde elde edilir [17,18].  ${}^4T_1$  terimin

manyetik davranışı yeni bir parametre  $A = \frac{1.5 - c_i^2}{1 + c_i^2}$  şeklinde tanımlayarak  $|L, ML\rangle$  baz

setinde kolayca hesaplanabilir[8-10,17,18]. Bu durumda dalga fonksiyonlarımız

$$|\pm A\rangle = (1 + c_i^2)^{-1/2} \left[ \sqrt{\frac{9}{24}} |3, \pm 3\rangle - \sqrt{\frac{9}{24}} |3, \mp 1\rangle + c_i |1, \mp 1\rangle \right]$$

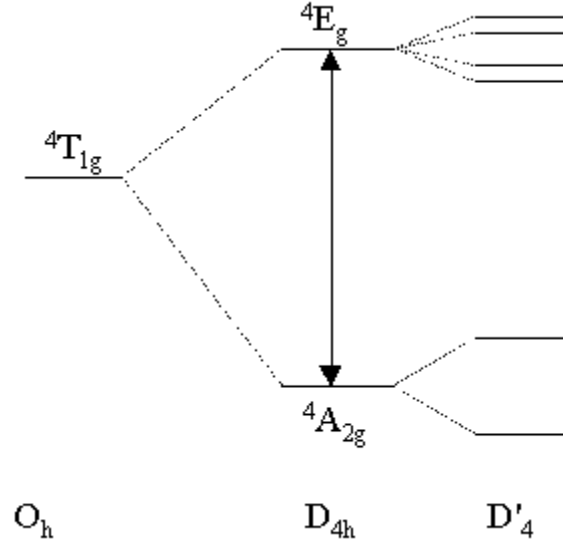
ve

$$|0\rangle = (1 + c_i^2)^{-1/2} [ |3, 0\rangle + c_i |1, 0\rangle ]$$

şeklinde olacaktır. Spin-orbit etkileşmesi bu terimi enerjileri  $-(3\lambda A/2)$ ,  $A\lambda$ , ve  $(5A\lambda/2)$  olan üç duruma ayırır. Değişik alan şiddetleri için manyetik momentin sıcaklığa bağlı değişimi Şekil.2'de verilmiştir. Burada açıkça görülmektedir ki alan şiddeti arttıkça manyetik moment azalmaktadır. Oda sıcaklığında ölçülen manyetik moment değeri ( 4.59 B.M.) alan şiddetinin 1.123 değerinde elde edilir. Bu değer bivalent oktahedral Co(II) kompleksi için oldukça yüksek gibi gözükmemektedir. Çünkü rapor edilen değer genellikle 1.4 ile 1.5 aralığındadır. Diğer taraftan eğer bu değere bir miktar kovalent katkı (örneğin  $\kappa = 0.8$ ) eklenirse bu değer pek ala 1.4'e ulaşır ki buda rapor edilen değerlerle uyum içindedir.

## 2. ${}^4T_1$ terimin eksensel bozulmuş bir geometride manyetik davranışı

Bilindiği gibi gerçek bir yapıda geometri en iyi ihtimalle eksensel bozulmuş bir simetriye sahip olacaktır. Bu durumda da taban durum terimi iki duruma yarılacaktır [8-10,16-19]. Eğer spin orbit etkiyi de işin içine katarsak taban durumu Şekil.3'de gösterildiği durumda olacaktır.

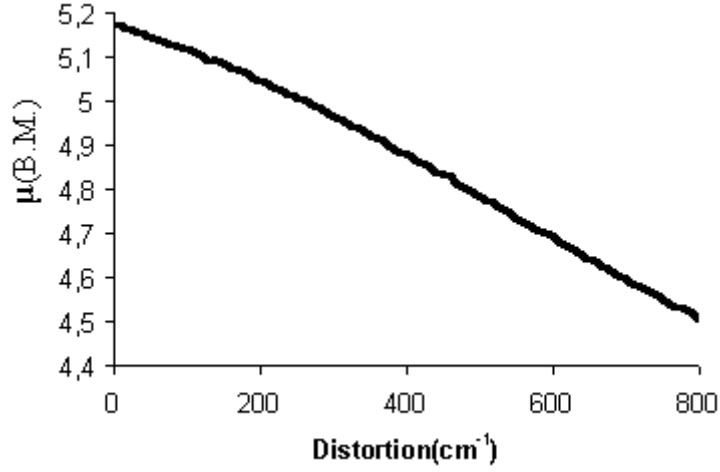


Şekil 3. Co(II) nin eksensel bozulmuş bir geometrideki enerji spektrumu

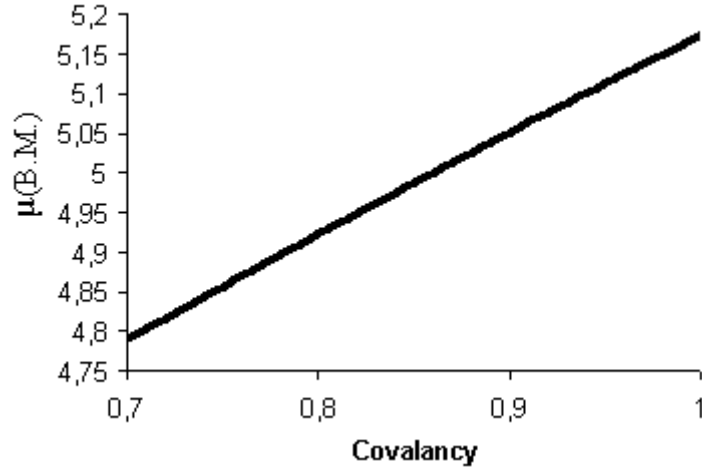
Böyle bir sistemde manyetik davranışı bulabilmek için doğru Hamiltonyeni taban durum baz setinin 12 dalga fonksiyonuna uygulamak gerekir [8-10,16-19]. Tüm olası parametreleri içeren Hamilton operatörü aşağıdaki şekilde verilir [8-10,14,16-19].

$$H = V_{dis} + \kappa\lambda\vec{L} \cdot \vec{S} + \beta(\kappa\vec{L} + g_e\vec{S}) \cdot \vec{H}$$

burada  $\kappa$  orbital indirgeme faktörü,  $\lambda$  spin-orbit etkileşme sabiti,  $\beta$  Bohr magnetonu ve  $g_e$  de serbest iyon  $g$  değeridir. Bu Hamiltonyen kullanılarak hesaplanan magnetizasyon bozulma etkisi ve kovalent faktör için ayrı ayrı Şekil 4 ve Şekil 5'de verilmiştir.



**Şekil 4.** Bozulma etkisi ile magnetizasyonun değişimi.

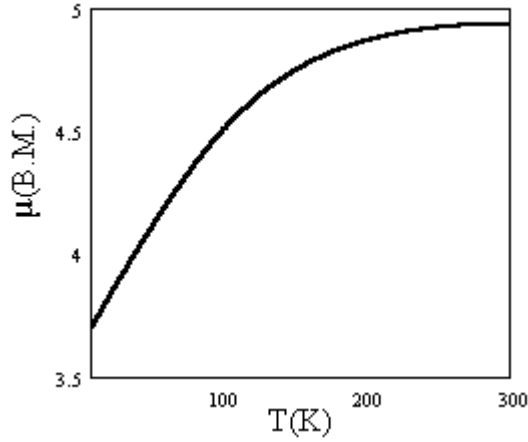


**Şekil 5.** Orbital indirgeme faktörüne göre magnetizasyonun değişimi.

## Sonuç ve Tartışma

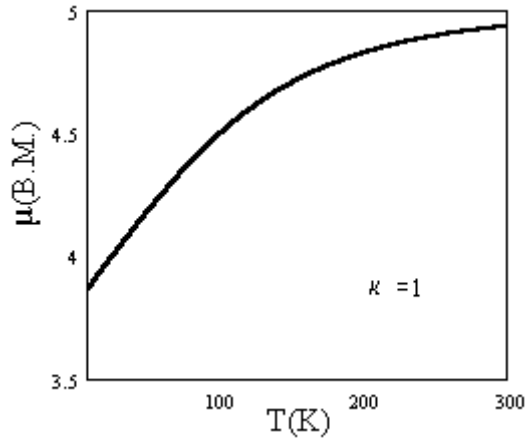
Deneysel olarak sentezlenmiş macrocyclic Co(II)' in manyetik momenti üç değişik yaklaşım ile analizlenmeye çalışılmıştır. Birinci yaklaşımda geometrinin ideal oktahedral olduğu ve hiç bir kovalent etkinin olmadığı durum göz önüne alınmıştır. Bu yaklaşımda gözlenen oda sıcaklık değerine ulaşılması için gerekli alan şiddetinin 1.123 değerinde olması gerekmektedir. Rapor edilen alan şiddeti genellikle 1.4-1.5 aralığında bulunduğu için bu kadar yüksek bir alan değerinin olma ihtimali yok gibi gözükmektedir. İkinci yaklaşımda ise düşük alan durumu için kovalent etki araştırıldı. Gözlemlenen değer elde edilmesi için gerekli kovalent katkını 0.8 civarında olması gerektiği ortaya konulmuştur. Bu değer literatürde rapor

edilen değerler (genellikle 0.9-1 aralığı) ile pek uyum içinde gözükmemektedir. Bu değer için manyetik momentin sıcaklık değişimi Şekil 6’da verilmiştir.



**Şekil 6.** Manyetik momentin  $\kappa = 0.8$  and  $\Delta = 0$  için sıcaklığa göre değişimi.

Son yaklaşımda ise geometrinin eksensel bozulmuş simetriye sahip olabileceği varsayımı ile hesaplamalar yapıldı. Boye bir geometrik yapıda ölçülen değeri elde etmek için gerekli bozulma (distortion) miktarı yaklaşık  $960 \text{ cm}^{-1}$  olmalıdır. Boye bir değer için manyetik moment değişimi Şekil 7’de verilmiştir.



**Şekil 7.**  $\Delta = 960 \text{ cm}^{-1}$  değeri için manyetik momentin sıcaklığa göre değişimi.

Açıkçası tüm bu analizleme ekstra deneysel verilerle desteklenmelidir. Burada hemen hemen açık olan tek Őeyin boye bir geometride kompleksin eksensel bozulmuş bir simetriye sahip olduğu ve alan Şiddetinin de orta seviyede bir yerde bulunduğudur. Son bir not olarak ta Őunu söyleyebiliriz ki, deneysel olarak karakterize edilen bu kompleks bizim bu yarı teorik modelle desteklenmektedir.

## Sonuç

Bu çalışmada  $\text{Co}^{2+}$  iyonunun manyetik özellikleri yeni sentezlenmiş bir makrocyclic komplekste değişik durumlar için analizlenmiştir. Değişik durumlar için hesaplanan manyetik moment bu yapının bozulmuş bir oktahedral olduğunu desteklemektedir. Kovalent etki hesaplamalara dahil edilmez ise bu etkini yaklaşık  $900 \text{ cm}^{-1}$  civarında olması gerekmektedir. Yani kısacası manyetik momentin kaynağı üç adet çiftlenmemiş spin ve biraz da orbital katkıdan kaynaklanmaktadır. Tabi ki tüm bu analizlemeler ekstra deneysel verilerle desteklenirse ancak kesin bir yorum yapmak mümkün olacaktır.

## Kaynaklar

- [1] J. Kisa, Z. Ciunik, K. Drabent, T. Ruman, S. Wolowiec, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1645.
- [2] W. Brzyska, W. Ozga, *Polish J. Chem.*, 2002, **76**, 1689.
- [3] W. Brzyska, A. Zamojska, *Polish J. Chem.*, 2002, **76**, 631.
- [4] C. Spinu, A. Kriza, *Acta Chim. Slov.*, 2000, **47**, 179.
- [5] A. Shigeki, S. Tyo, *Anal. Chim. Acta*, 1993, **274(1)**, 141.
- [6] T. A. Ramadan, H. M. Moawad, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **71**, 409.
- [7] B.S. Garg, M. Sarbhai, D.N. Kumar, *Transit. Metal Chem.*, 2003, **28**, 534.
- [8] A. Bayri, A.R. Bahadır, F. Avcu, Ö. Aytakin, *Transition Metal Chem.*, 2005, **30**, 987.
- [9] F. Isik, M. A. Sabaner, S. Gurler, A. Bayri, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2011, **24**, 641.
- [10] A. Bayri, O. Aytakin, *Rev. Inorg. Chem.*, 2008, **28**, 203.
- [11] S. Chandra, K. Gupta, *Transit. Metal Chem.*, 2002, **27**, 196.
- [12] S. Chandra, S. D. Sharma, *Transition Metal Chem.*, 2002, **27**, 732.
- [13] I.B. Bersuker, *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds*, Jhon Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [14] O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [15] M. Shakir, M. Azam S. Naseem, A. U. Khan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 2001, **41**, 1056.
- [16] C.J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962.
- [17] H. J. Zeiger, G. W. Pratt, *Magnetic Interactions in Solids*, Clarendon Pres. Oxford, 1973.
- [18] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, 1973.
- [19] B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, 1966.