

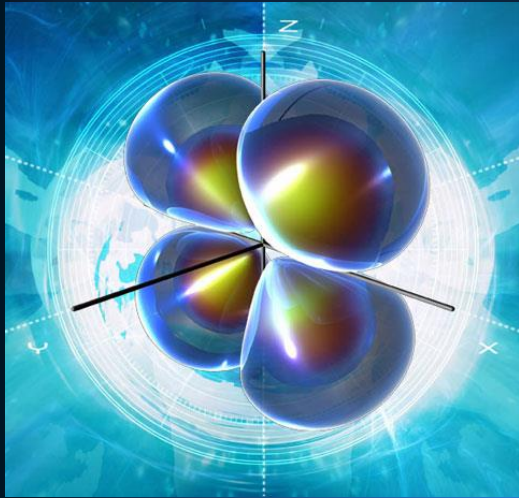
Kristal Alan Teorisi

Kristal alan kuramında ligandların iç yapıları dikkate alınmaz. Onlar sadece noktasal eksi yüklerdir.

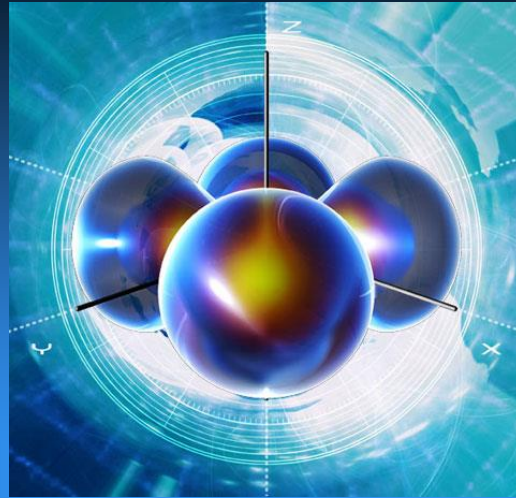
Ligandlar ile merkez atomu arasındaki etkileşim sadece elektrostatik etkileşimdir.

Eksi yüklü noktaların oluşturduğu elektrik alanı ile merkez atomunun «d» orbitallerindeki elektronlar arasındaki itme, «d» orbitallerinin bağıl enerjilerini belirleyen tek etkileşimdir.

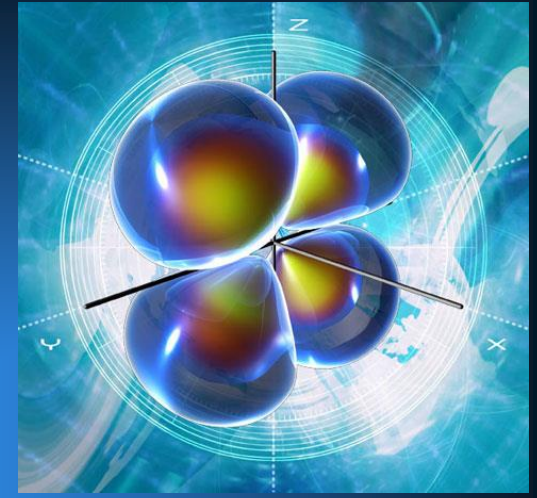
Bu itmenin merkez atomunun «d» orbitallerine etkisini anlayabilmek için «d» orbitallerinin uzaydaki yönelmelerini hatırlamalıyız.



d_{xz}



d_{xy}



d_{yz}



$d_{x^2-y^2}$



d_{z^2}



sekizyüzlü

d¹ iyonu

mor

paramanyetik



sekizyüzlü

d⁶ iyonu

düşük spin

sarı

diyamanyetik



sekizyüzlü

d⁶ iyonu

yeşil-mavi

paramanyetik

yüksek spin

manyetizma

yükseltgenme sayısı

renk

Kristal Alan Teorisi

örgü enerjisi

hidrasyon entalpisi

iyon yarıçapı



bozulmuş oktahedral

d⁹ iyonu

mavi

paramanyetik



kare düzlem

d⁸ iyonu

sarı

diyamanyetik



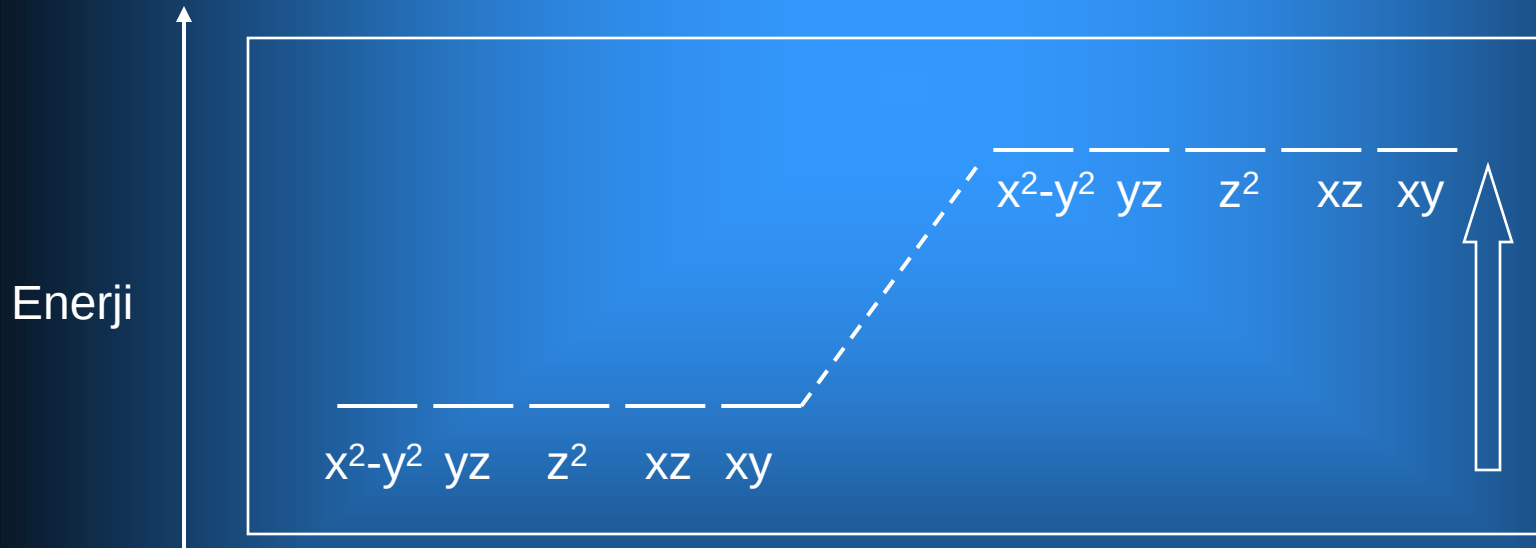
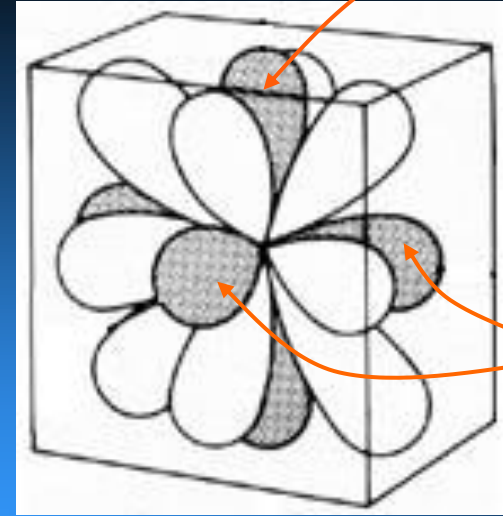
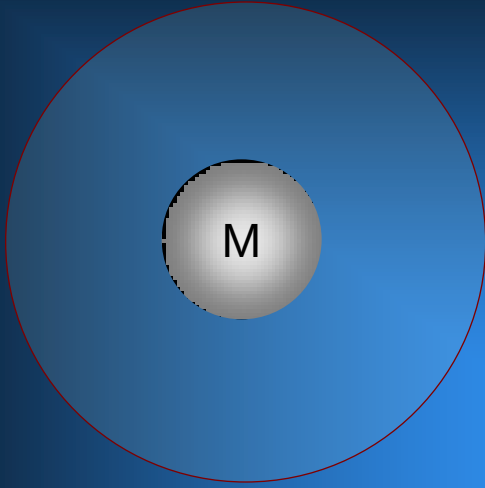
dörtüzlü

d¹⁰ iyonu

renksiz

diyamanyetik

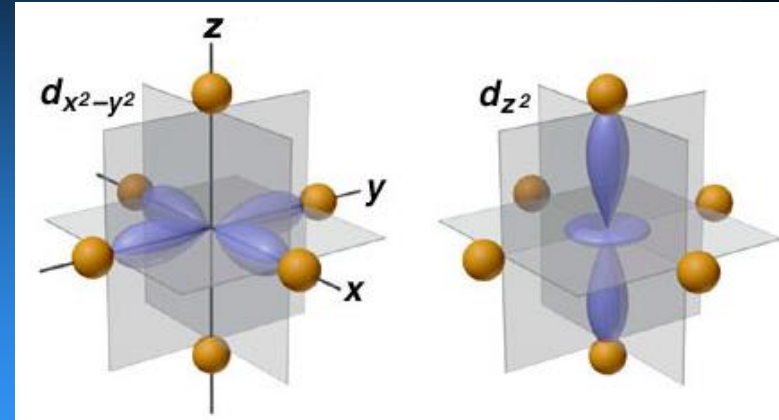
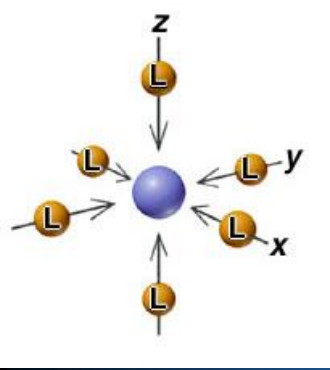
Simetrik alan



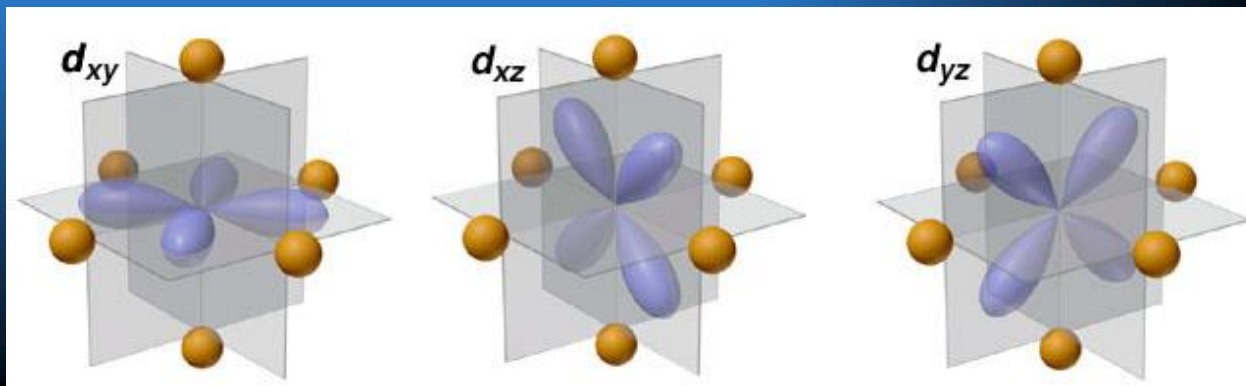
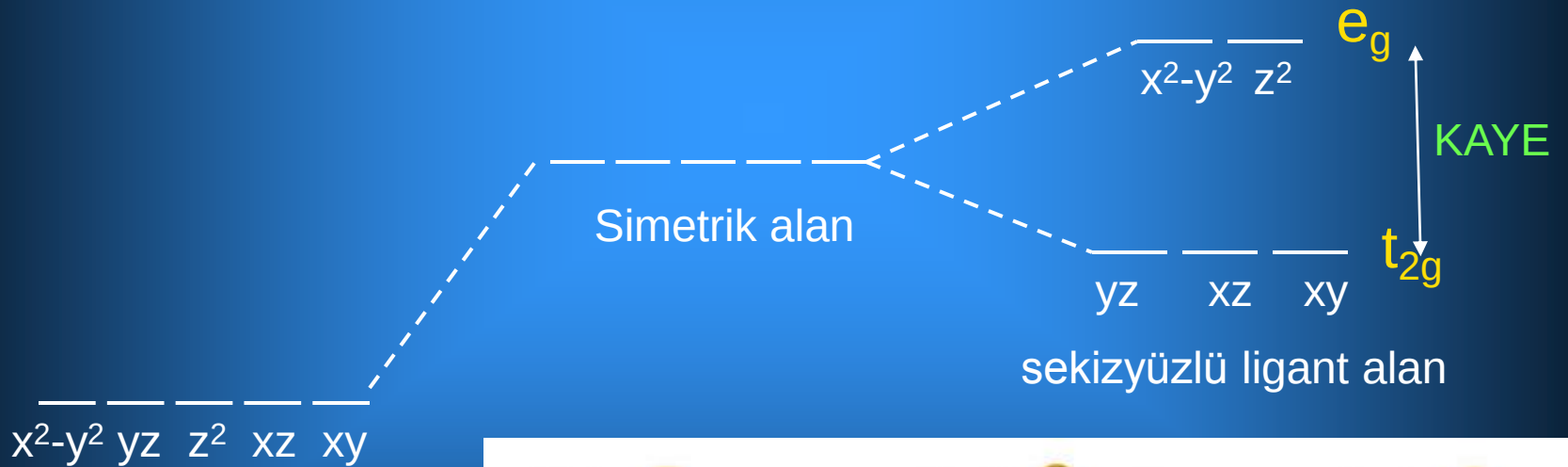
Küresel elektrik alanında orbitallerin enerjisi yükselir

kararsızlaşır

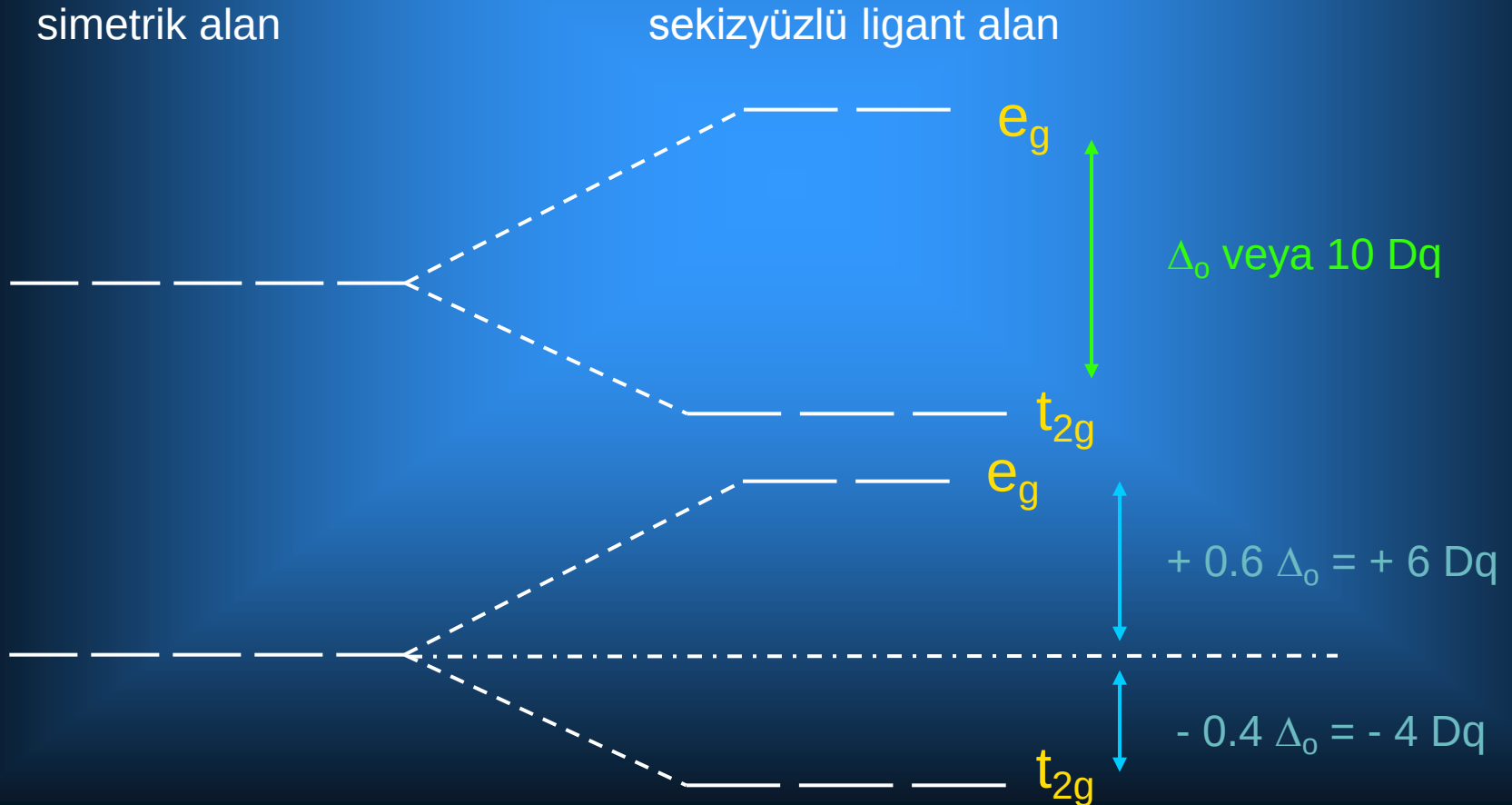
Sekizyüzlü komplekslerde kristal alan yarılmaları



KAYE : Kristal Alan Yarıлма Enerjisi



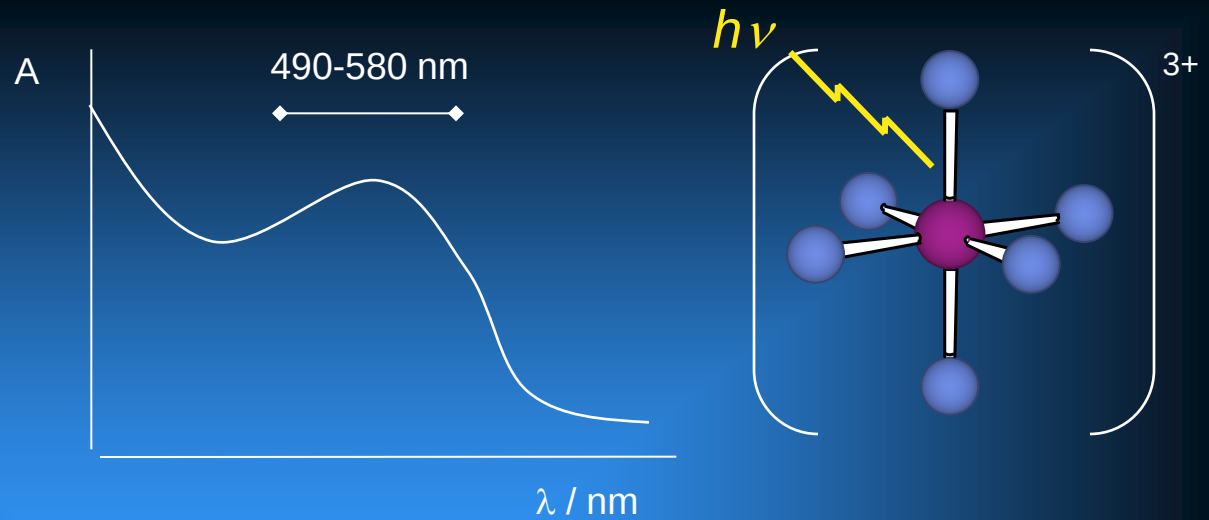
Sekizyüzlü komplekslerde e_g ve t_{2g} enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına **Oktahedral kristal alan yarıлма enerjisi**, Δ_o , (veya $10 Dq$) adı verilir. Beş d orbitalinde en çok on elektron bulunur. d orbitallerindeki toplam enerji değişmediğinden **eg** orbitallerinin enerjisindeki artışın, t_{2g} orbitallerinin enerjisindeki azalmaya eşit olması gerekir. Buna göre enerji düşmesi $-4Dq$, enerji yükselmesi de $+6Dq$ kadar olur.



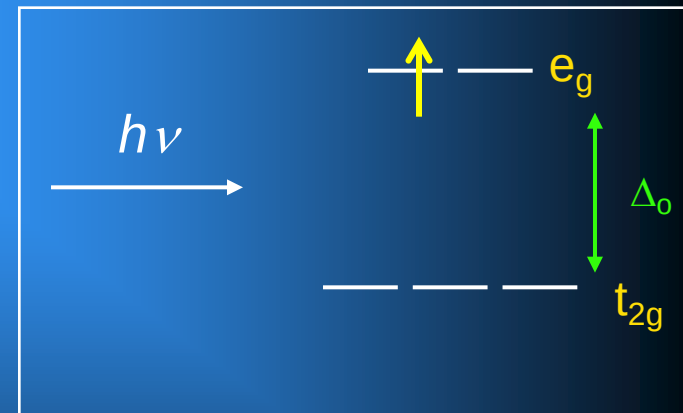
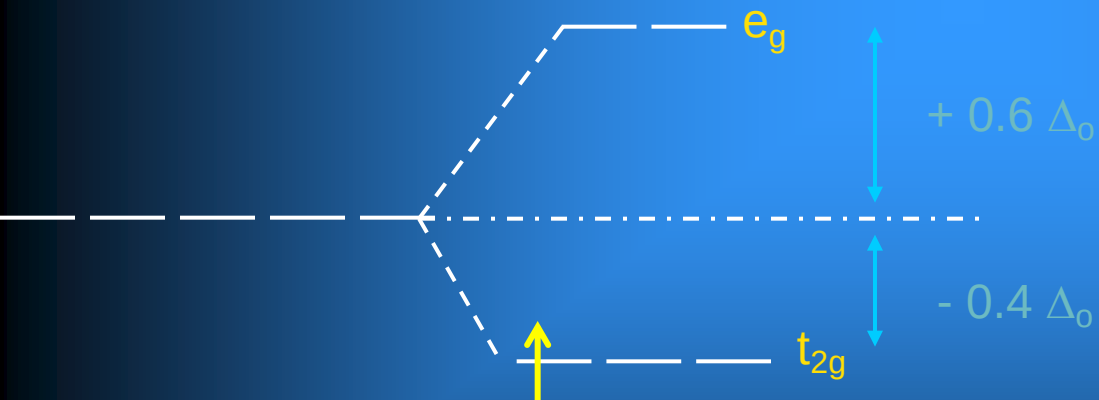
Elektron dizilişi: d^1 iyonu

e.g. $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

Suda mor renkli



$$\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm} = 243 \text{ kJ mol}^{-1} (\Delta_o)$$

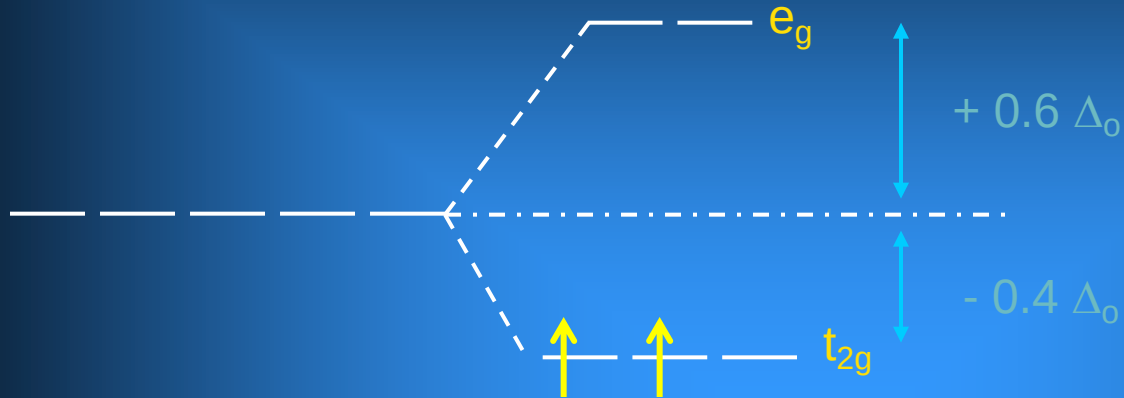


Uyarılmış hal

Kristal Alan Kararlılık Enerjisi, $\text{KAKE} = -0.4 \Delta_o$

d² iyonları

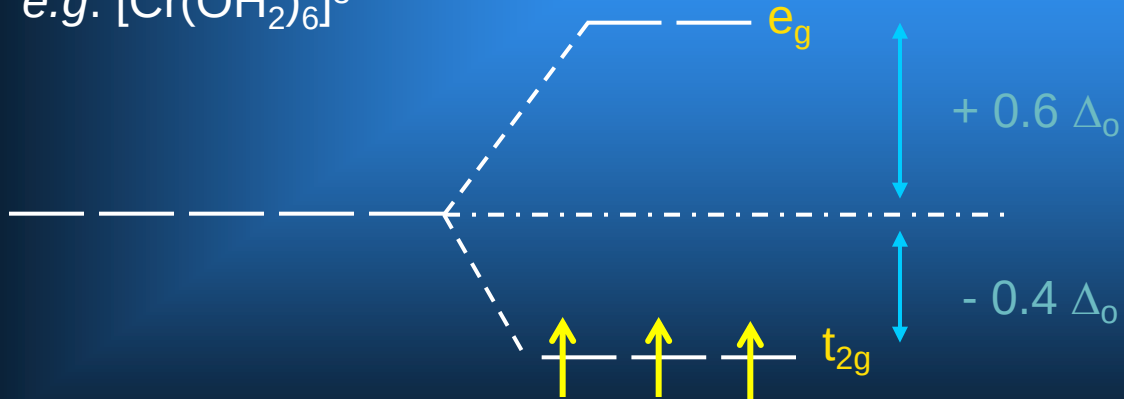
e.g. $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$



$$\text{KAKE} = -0.8 \Delta_o + \Pi_e$$

d³ iyonları

e.g. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$

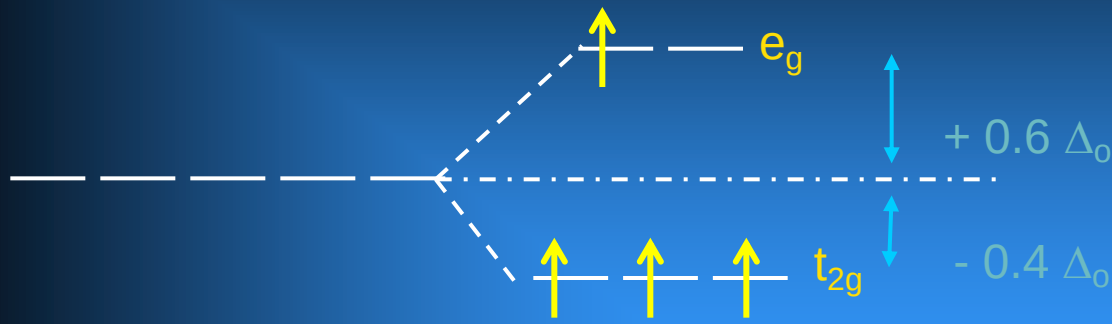


$$\text{KAKE} = -1.2 \Delta_o + 3 \Pi_e$$

d⁴ iyonları

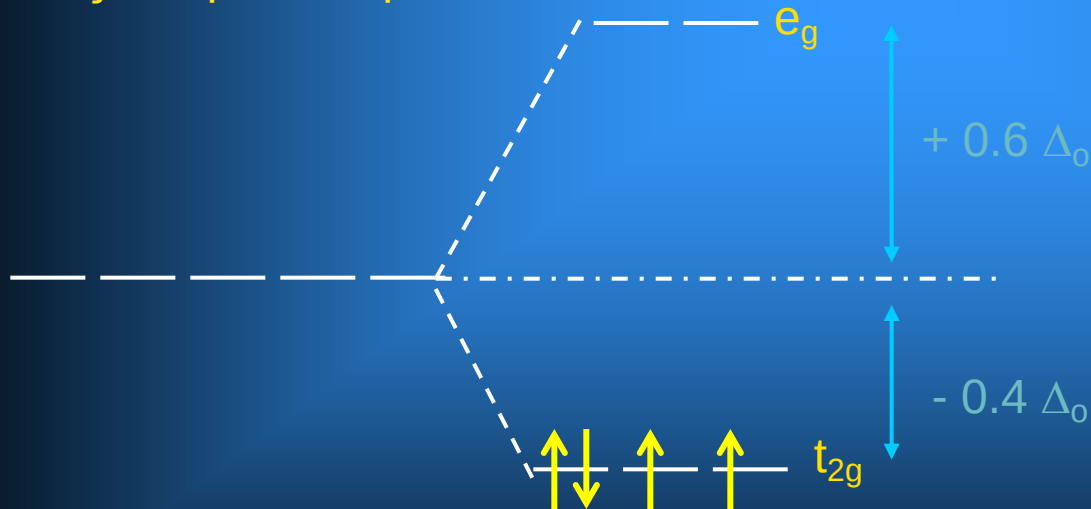
İki düzenlenme mevcuttur

Yüksek Spin Kompleksi



$$\begin{aligned} \text{KAKE} &= \\ 3 \times -0.4 \Delta_o + 1 \times 0.6 \Delta_o \\ &= -0.6 \Delta_o + 3\Pi e \end{aligned}$$

Düşük Spin Kompleksi



$$\begin{aligned} \text{KAKE} &= \\ 4 \times -0.4 \Delta_o \\ &= -1.6 \Delta_o + 3\Pi e + \Pi c \end{aligned}$$

d⁴

$$ds \quad E_{\text{KAKE}} = -1.6 \Delta_o + 3\Pi_e + \Pi_c$$

$$ys \quad E_{\text{KAKE}} = -0.6 \Delta_o + 3\Pi_e$$

$$E_{ys-ds} = -\Delta_o + \Pi_c$$

d⁶

$$ds \quad E_{\text{KAKE}} = -2.4 \Delta_o + 6\Pi_e + 3\Pi_c$$

$$ys \quad E_{\text{KAKE}} = -0.4 \Delta_o + 4\Pi_e + \Pi_c$$

$$E_{ys-ds} = -2\Delta_o + 2\Pi_e + 2\Pi_c$$

$$d^4, d^5 \implies \Delta_o > \Pi_c \quad ds$$

$$d^6, d^7 \implies \Delta_o > \Pi_e + \Pi_c \quad ds$$

pairing energy, P: $M^{2+} > 15000 \text{ cm}^{-1}$; $M^{3+} > 18000 \text{ cm}^{-1}$

$\Delta_o > P$ yields a *ls* complex; π -acceptor ligands, 4d and 5d metals

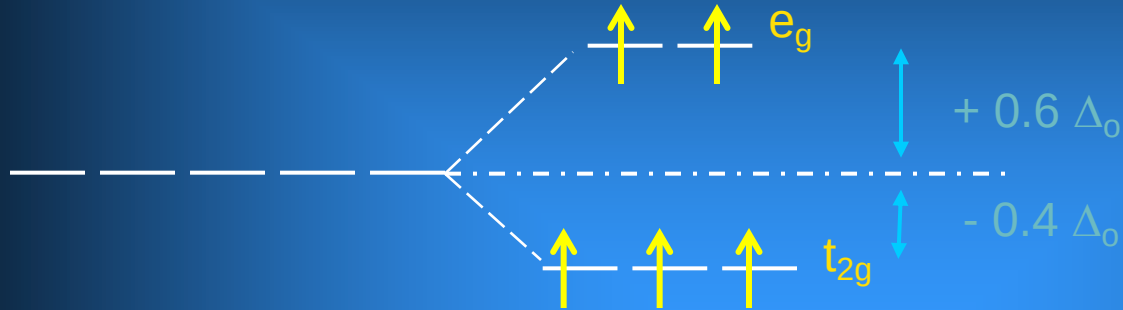
$\Delta_o < P$ yields a *hs* complex; π -donor ligands, only in 3d metals

$\Delta_o \approx P$ yields a spin transition complex; spin state determined by kT

d^5 iyonları, O_h alanda

Yüksek Spin

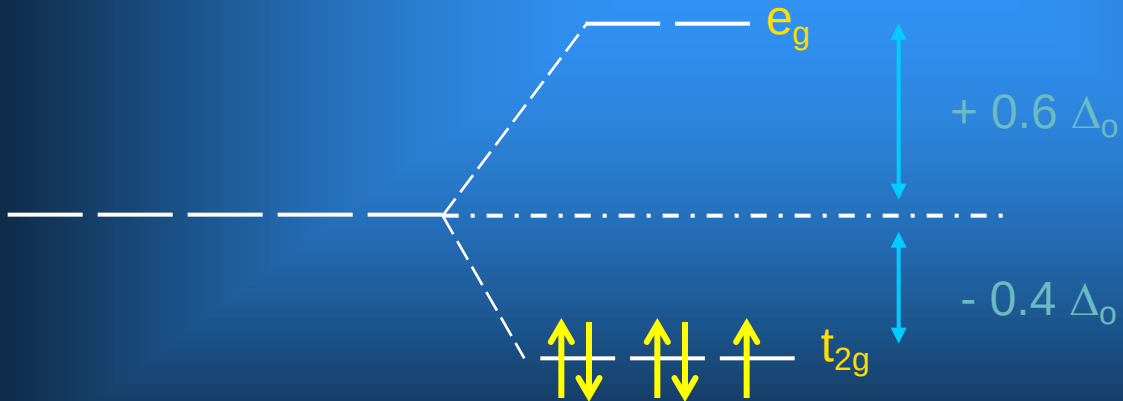
e.e : eşleşmemiş elektron



$$KAKE = 0 + 4 \Pi e$$

e.e 5

Düşük Spin



$$KAKE =$$

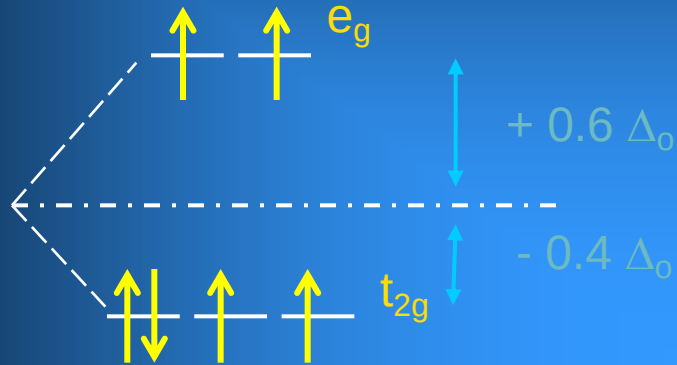
$$5 \times -0.4 \Delta_o$$

$$= -2.0 \Delta_o + 2 \Pi c + 4 \Pi e$$

e.e 1

d^6 iyonları, O_h alanda

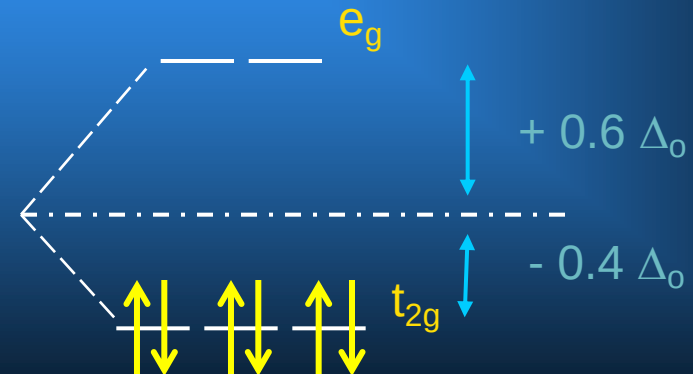
Yüksek Spin



$$KAKE = -0.4 \Delta_o + \Pi c + 4 \Pi e$$

4 e.e

Düşük Spin

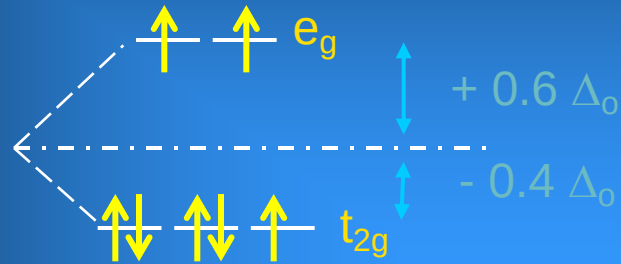


$$KAKE = -2.4 \Delta_o + 3 \Pi c + 6 \Pi e$$

e.e yok

d^7 iyonları, O_h alanda

Yüksek Spin



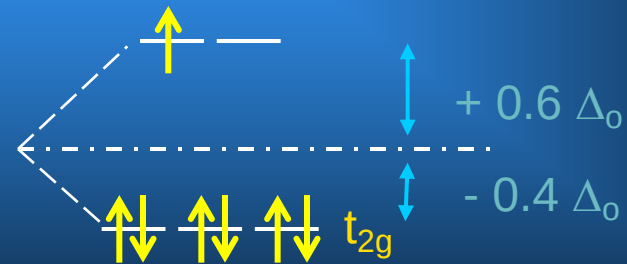
$$KAKE = -0.8 \Delta_o + 2\Pi_c + 5\Pi_e$$

3 e.e

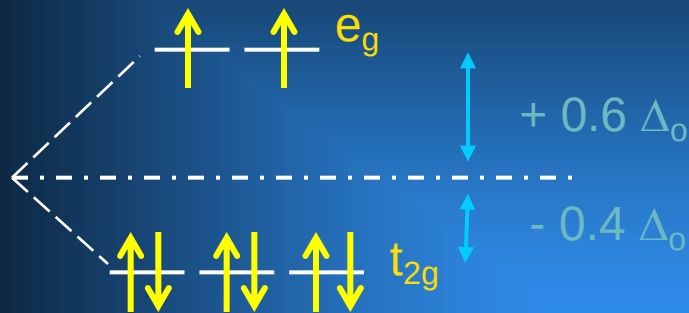
Düşük Spin

$$KAKE = -1.8 \Delta_o + 3\Pi_c + 6\Pi_e$$

1 e.e



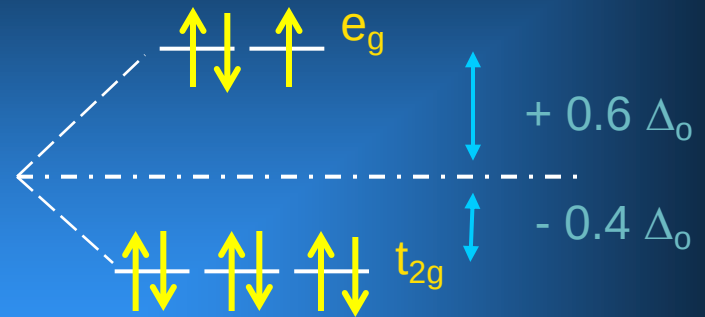
d^8 iyonları, O_h alanda



$$KAKE = -1.2 \Delta_o + 3\Pi c + 7\Pi e$$

$2 e.e^-$

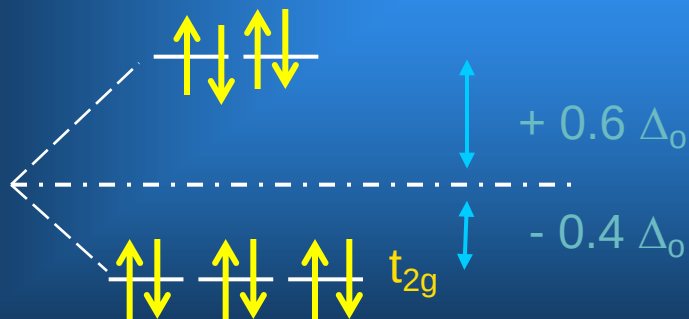
d^9 iyonları, O_h alanda



$$KAKE = -0.6 \Delta_o + 4\Pi c + 7\Pi e$$

$1 e.e^-$

d^{10} iyonları, O_h alanda



$$KAKE = 0 + 5\Pi c + 8\Pi e$$

$e.e. \text{ yok}$

Yüksek veya düşük spin
Sadece $d^4 - d^7$ dizilişinde
mevcuttur

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ iyonunda KAKE nedir?

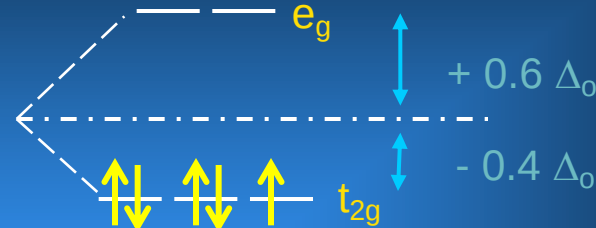
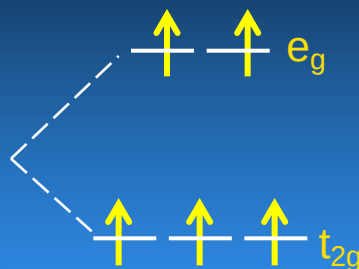
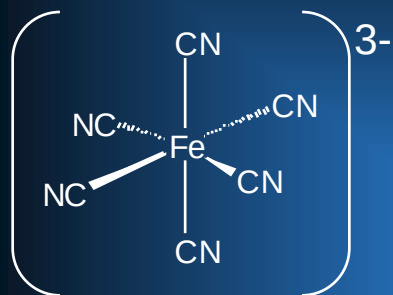
K.S. = 6 $\therefore$ O_h

Fe(III) $\therefore$ d^5

y.s.

d.s.

$\text{CN}^- = \text{s.f.l.}$



$$\text{KAKE} = 5 \times (-0.4 \Delta_o) = -2.0 \Delta_o + 2\Pi c + 4\Pi e$$

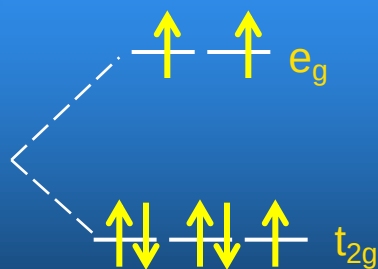
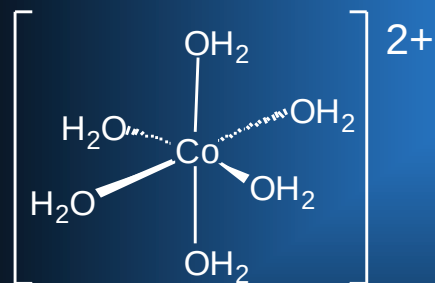
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in KAKE si $-0.8 \Delta_o$ dir. Spin durumu nedir?

K.S. = 6 $\therefore$ O_h

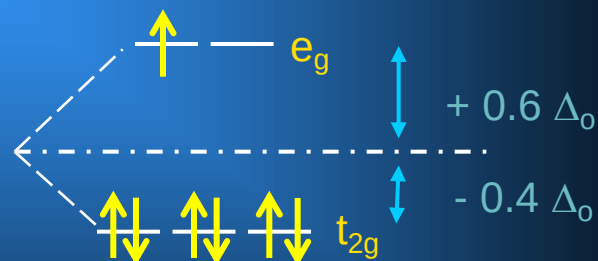
Co(II) $\therefore$ d^7

y.s.

d.s.



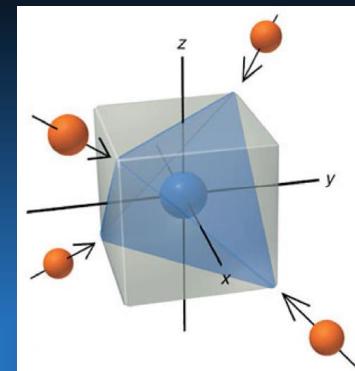
$$\begin{aligned} \text{KAKE} &= (5 \times -0.4 \Delta_o) \\ &+ (2 \times 0.6 \Delta_o) = -0.8 \Delta_o \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{KAKE} &= (6 \times -0.4 \Delta_o) \\ &+ (0.6 \Delta_o) = -1.8 \Delta_o \end{aligned}$$

Dörtüzlü kompleksler

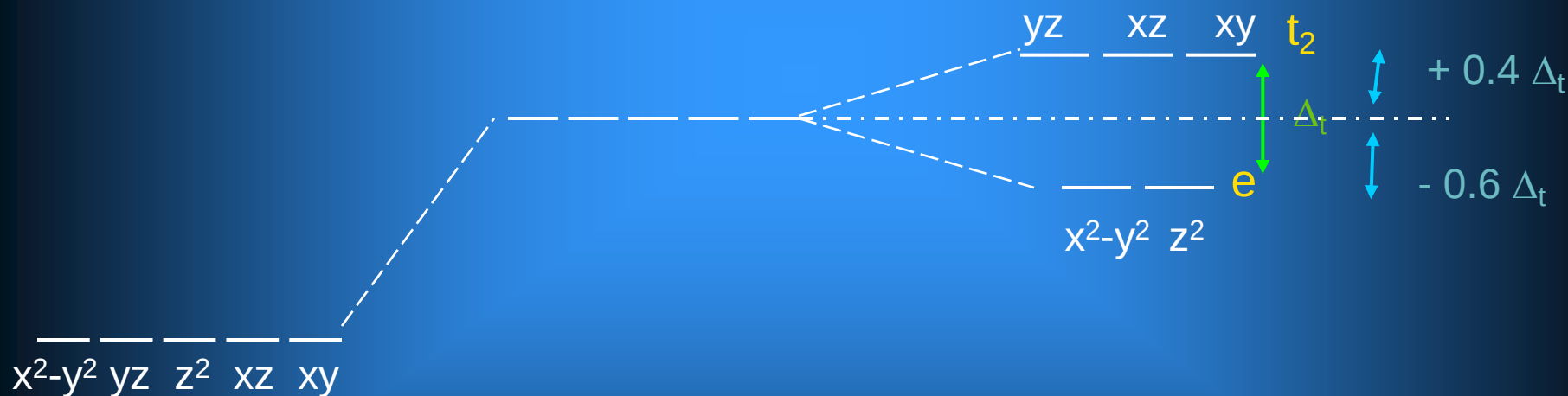
Δ_t : Dörtüzlü kristal alan yarıлма enerjisi



metal iyonları
(serbest)

Simetrik alan

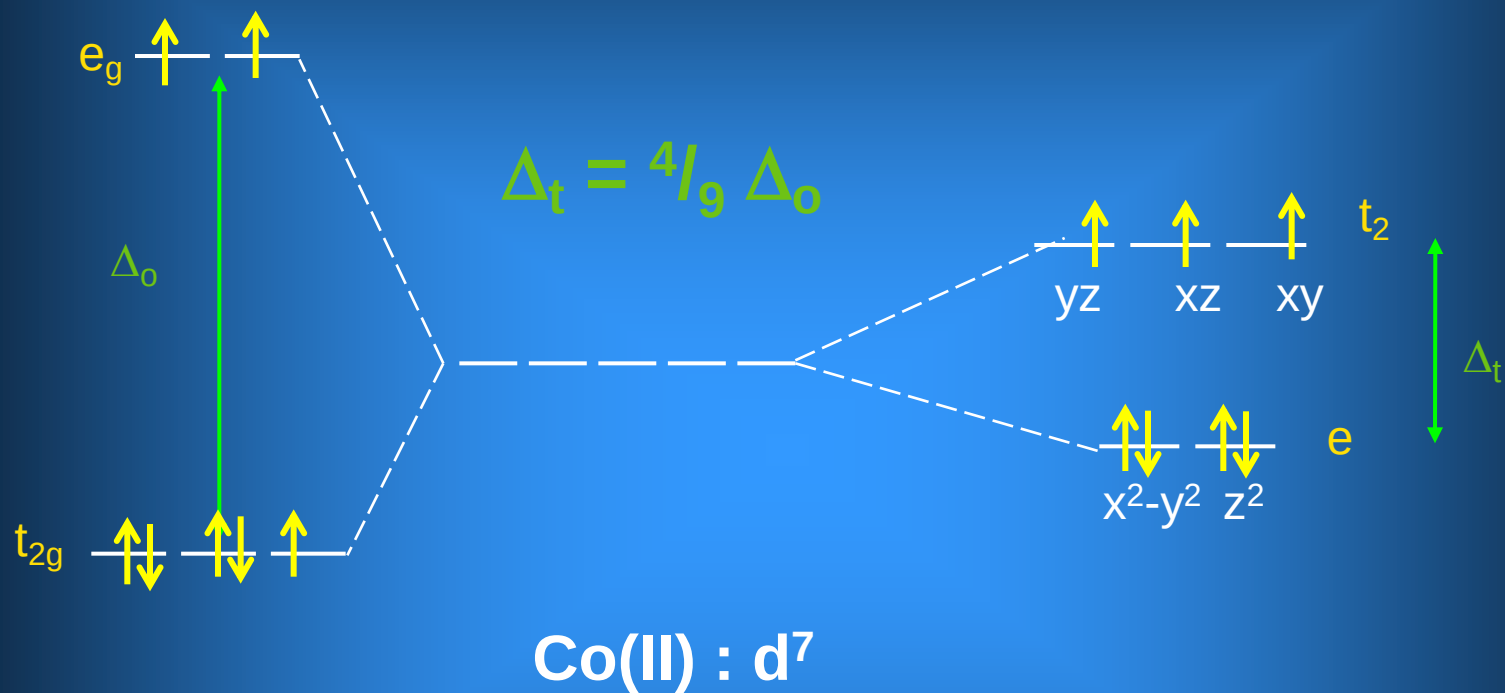
dörtüzlü ligant alan



$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

Dörtüzlü kompleksler daima yüksek spindir: $\Delta_t < \Pi$

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ve $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ bileşiğinin KAKE sini hesaplayınız?



$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ KAKE = $- 0.8 \Delta_o + 2P$

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ KAKE = $- 1.2 \Delta_t + 2P$

Kristal Alan yarıлма Enerjisinin (Δ_o) büyüklüğüne etki eden faktörler

1. metal iyonunun yükseltgenme sayısı ve metal iyonun büyüklüğü

Metal iyonun yüksek yükseltgenme sayısı $\uparrow \Rightarrow \Delta_o \uparrow$

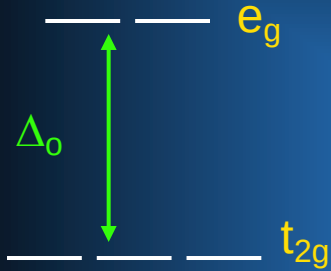
e.g.	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$\Delta_o = 10\,000\text{ cm}^{-1}$	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	$\Delta_o = 14\,000\text{ cm}^{-1}$
	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$\Delta_o = 9\,700\text{ cm}^{-1}$	$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	$\Delta_o = 18\,000\text{ cm}^{-1}$

metal iyonunun büyüklüğü Aynı grupta $\downarrow \Rightarrow \Delta_o \uparrow$

e.g.	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\Delta_o = 22\,900\text{ cm}^{-1}$
	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\Delta_o = 34\,100\text{ cm}^{-1}$
	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\Delta_o = 41\,000\text{ cm}^{-1}$

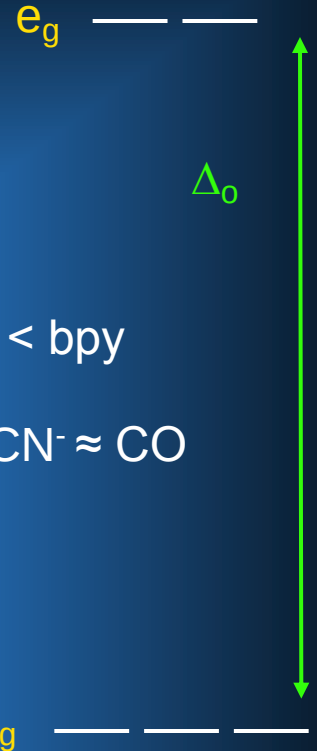
————— increasing Δ_o —————→
 $\text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{V}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$

2. Ligandın türü



Zayıf Alan Ligandı

Yüksek Spin Kompleksi



Kuvvetli Alan Ligandı

Düşük Spin Kompleksi

Spektrokimyasal Seri

3. Geometri ve koordinasyon sayısı :

Oktahedral geometrinin 10Dq değeri, tetrahedral geometrininkinden büyüktür.

İki geometrinin yarıлма değerleri arasında kuramsal olarak türetilen bağıntı;

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o \quad \text{şeklindedir.}$$

Burada Δ_t tetrahedral geometrilerinin kristal alan yarıлма enerjisi.

Δ_o , oktahedral geometrilerinin kristal alan yarıлма enerjisi.

Sekizyüzlü komplekslerde KAYE

Ions	Ligands (cm^{-1})			
	Cl^-	NH_3	en	CN^-
Cr^{3+}	13700	21500	21900	26600
Mn^{2+}	7500		10100	30000
Fe^{3+}	11000			35000
Fe^{2+}				32800
Co^{3+}		22900	23200	34800
Rh^{3+}	20400	34000	34600	45500
Ni^{2+}	7500	10800	11500	

bold numbers correspond to low-spin complexes

Sulu çözeltilerde Δ_o (KAYE) ve Π eşleşme enerjisi

d^n	<i>Ion</i>	Δ_o	Π	<i>Ion</i>	Δ_o	Π
d^1				Ti ³⁺	18,800	
d^2				V ³⁺	18,400	
d^3	V ²⁺	12,300		Cr ³⁺	17,400	
d^4	Cr ²⁺	9,250	23,500	Mn ³⁺	15,800	28,000
d^5	Mn ²⁺	7,850 ^b	25,500	Fe ³⁺	14,000	30,000
d^6	Fe ²⁺	9,350	17,600	Co ³⁺	16,750	21,000
d^7	Co ²⁺	8,400	22,500	Ni ³⁺		27,000
d^8	Ni ²⁺	8,600				
d^9	Cu ²⁺	7,850				
d^{10}	Zn ²⁺	0				

İyon yükü arttıkça, eşleşme enerjisi artar.

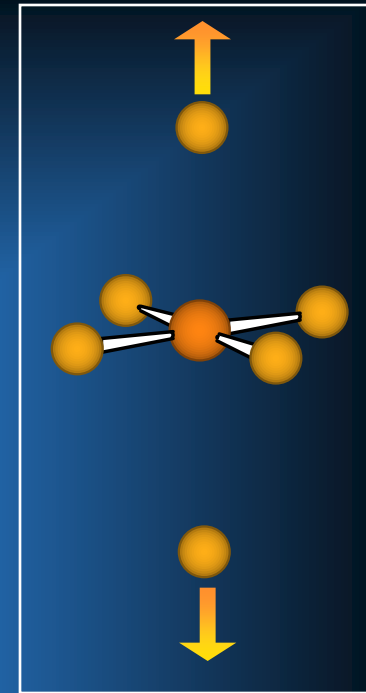
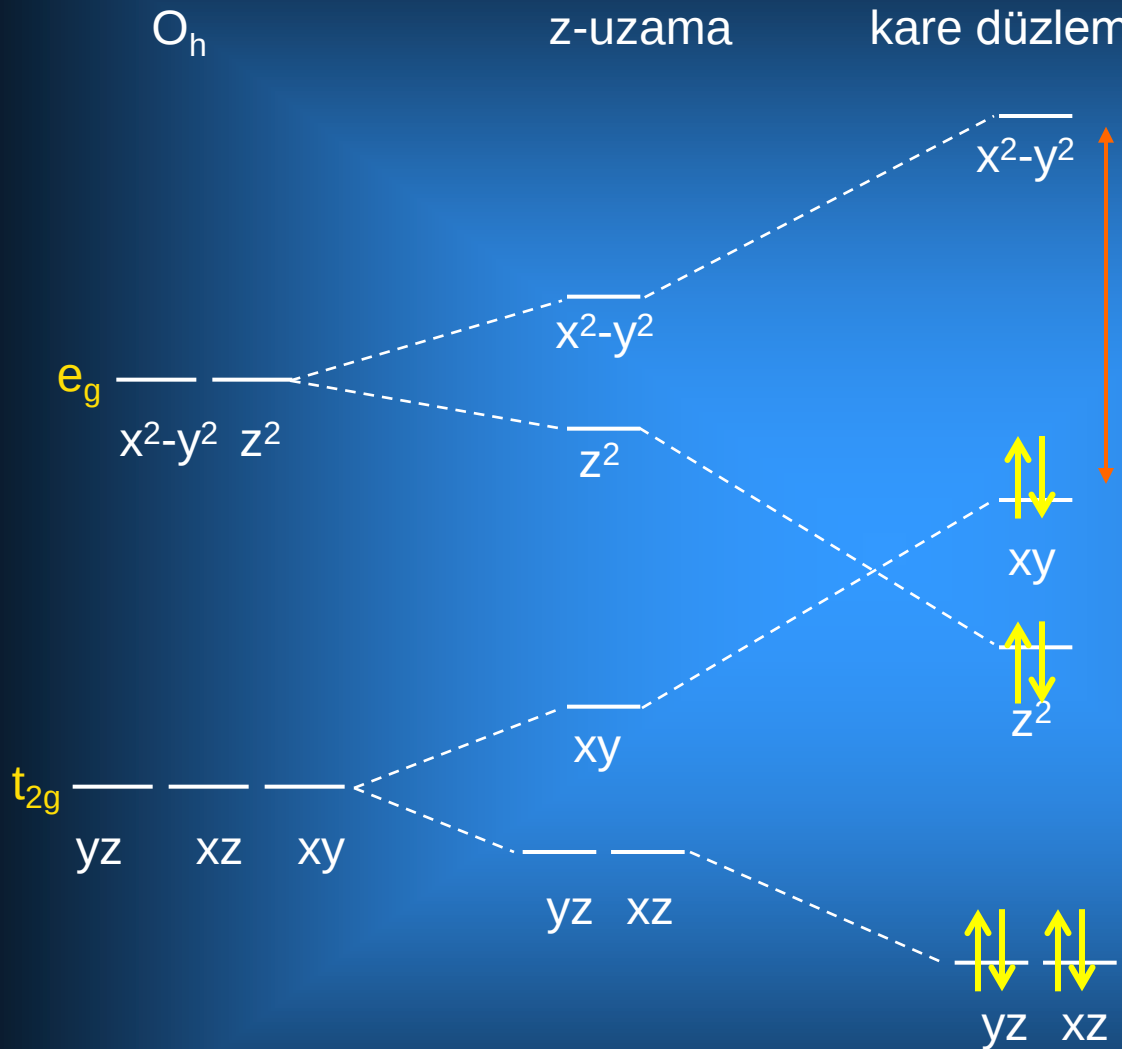
SORU: **a.** Merkez atomun d orbitallerinin şekillerini dikkate alarak, KAT göre; oktahedral ligand alanda d orbitallerinin niçin t_{2g} ve e_g orbitallerine yarıldığını açıklayınız.

b. Aşağıdaki komplekslerde orbitallerin doluşunu, Kristal alan enerji düzey şemalarını çizerek açıklayınız. KAYE lerini hesaplayınız.

1. d^6 düşük spin oktahedral kompleks

2. d^6 tetrahedral kompleks

Kare düzlem geometri: ML_4



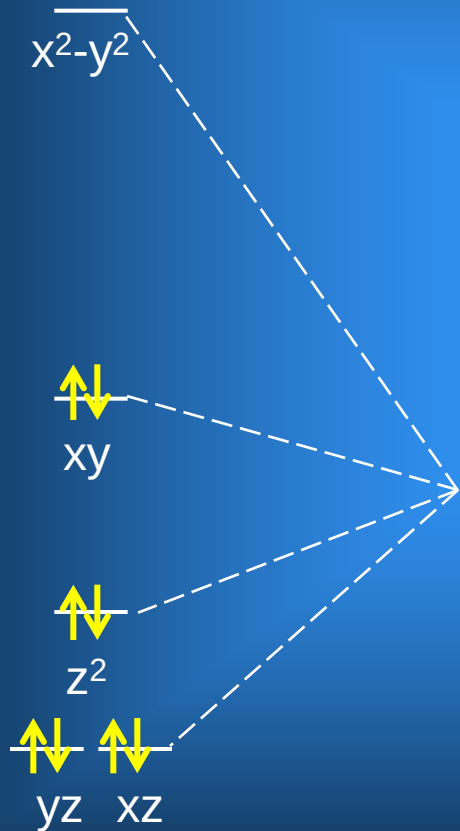
d^8 kompleksleri: Pd(II), Pt(II) ve bazı Ni(II)



Soru: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ve $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ komplekslerinin manyetik özelliklerini mukayese ediniz.

Kare düzlem $\text{Ni}(\text{II})$

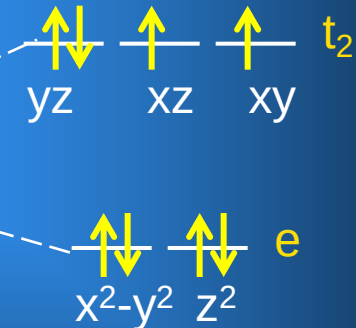
e.g. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



Diyamanyetik

Dörtüzlü $\text{Ni}(\text{II})$

e.g. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$



Paramanyetik

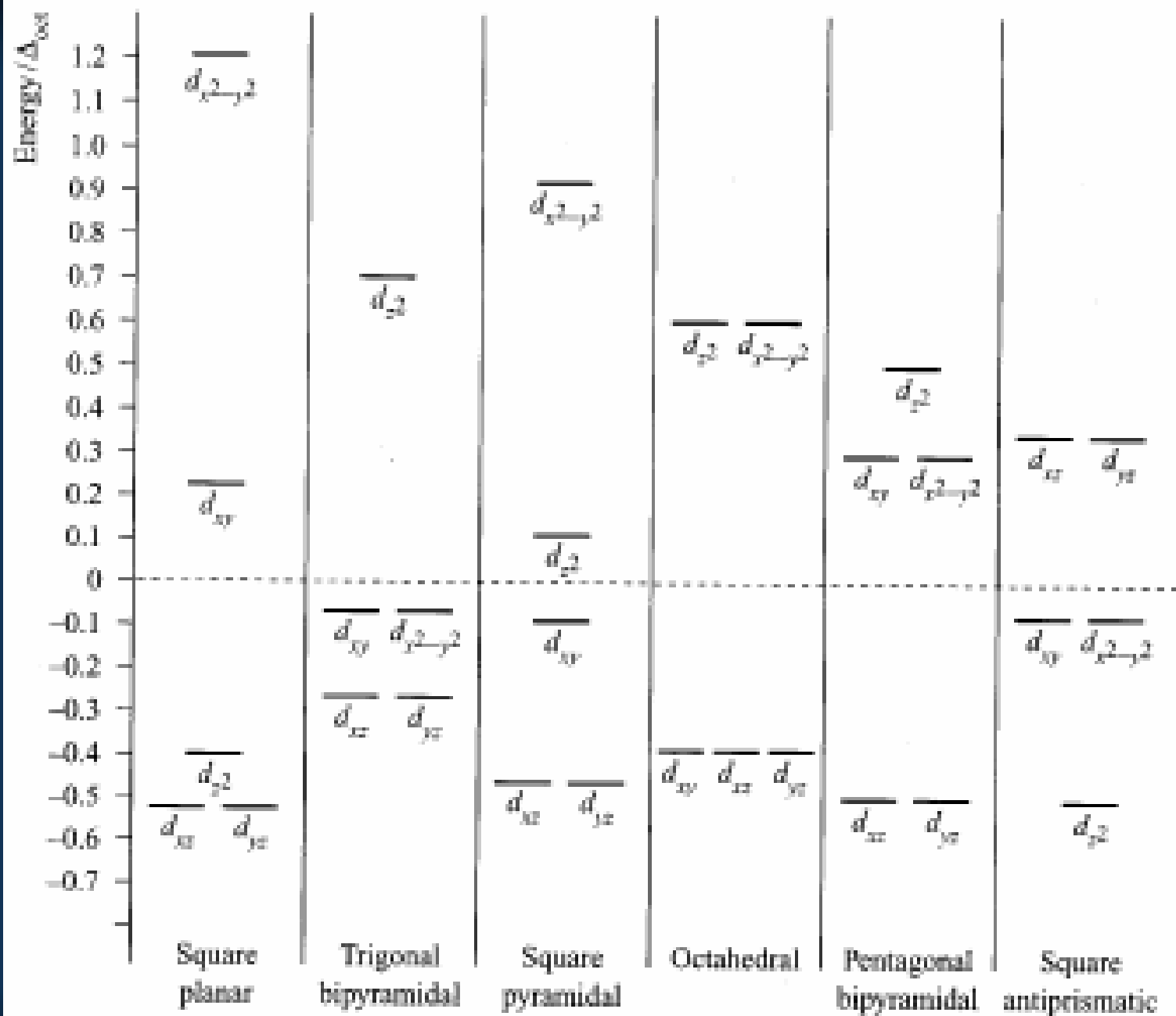
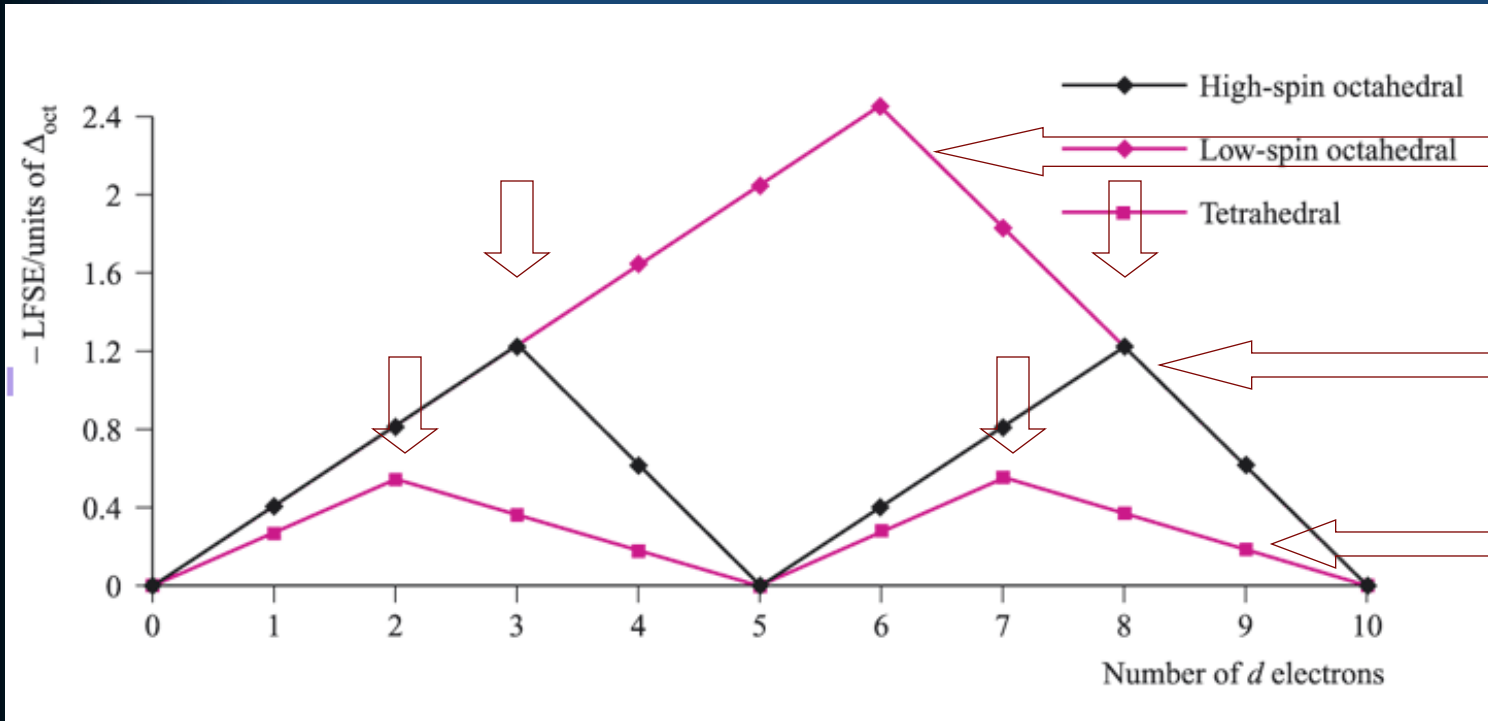


Figure 2 Crystal field splittings of d orbitals

KAKE ve KAYE (P hariç)



Düşük spin O_h

Yüksek spin O_h

T_d

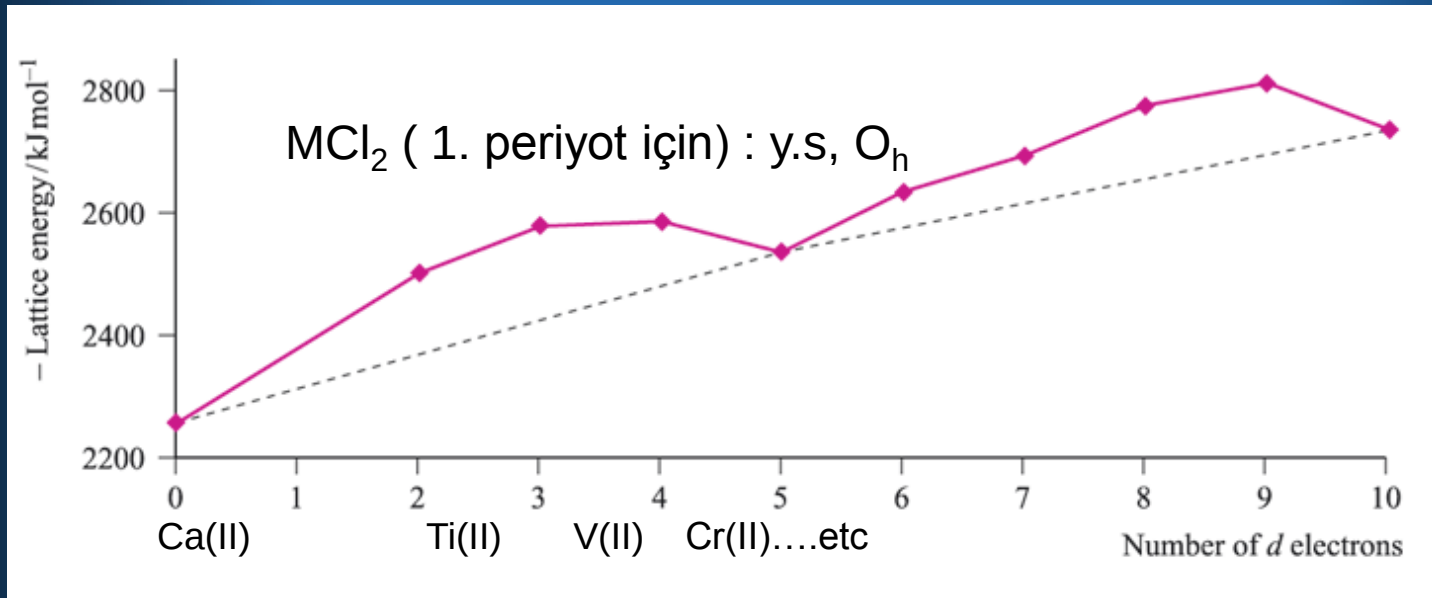
d.s. d^6 : en büyük KAKE

y.s. d^0, d^5, d^{10} : sıfır KAKE

y.s. d^3, d^8 : en düşük KAKE (O_h larda)

KAT açıkladığı kavramlar

1. Örgü Enerjisi (Born Haber çevriminden)



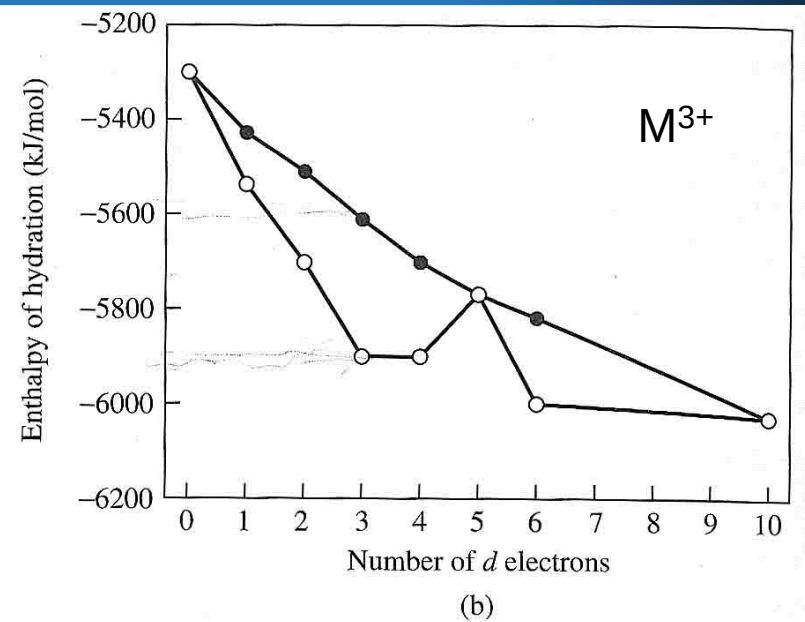
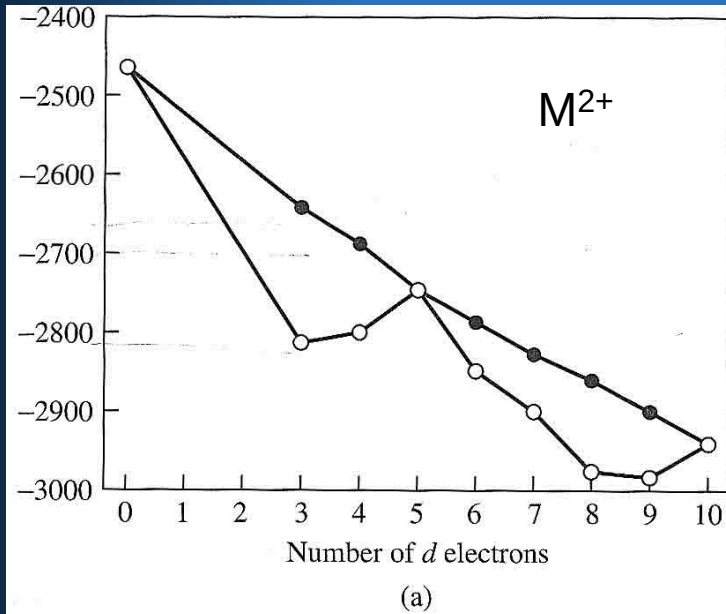
Örgü Enerjisi: Gaz halindeki anyon ve katyonlardan kristal oluşumu sırasında açığa çıkan enerjidir.



Örgü enerjisindeki düzensizlikler KAKE den kaynaklanır.

2. Hidrasyon Entalpisi değişimi

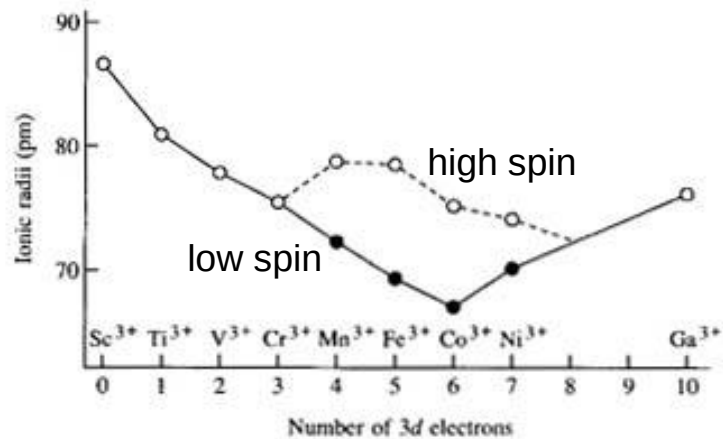
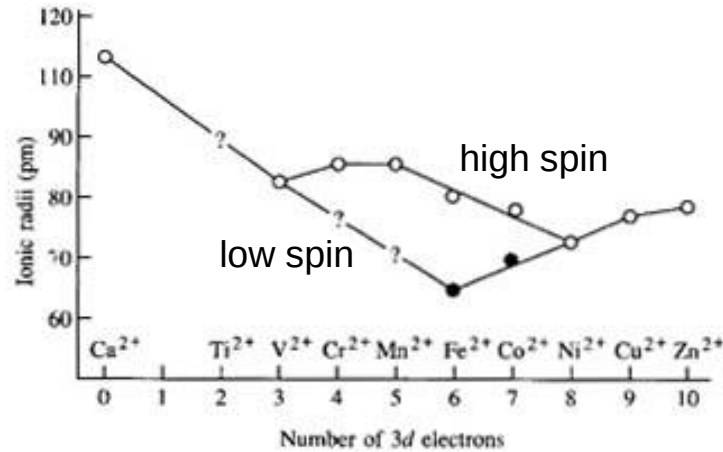
$$\Delta H_{\text{hid}} \propto z/r$$



M^{+2} hidrasyon entalpisi :

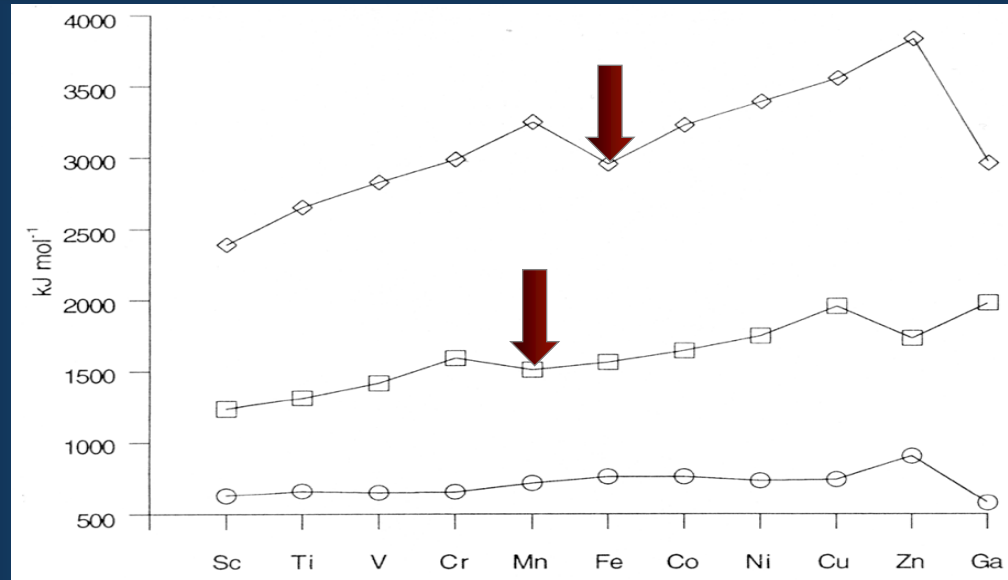


3. İyon Yarıçapı Değişimi



düşük spin: t_{2g}^6 kadar yavaşça azalır, $t_{2g}^6 e_g^1$ den sonra artar
yüksek spin: t_{2g}^3 kadar yavaşça azalır, $t_{2g}^3 e_g^1$ den sonra artar

4. İyonlaşma Enerjisi, birinci periyot geçiş metal iyonları, yüksek spin, O_h



I₃

d⁶ ve d⁵ de
azalma

I₂

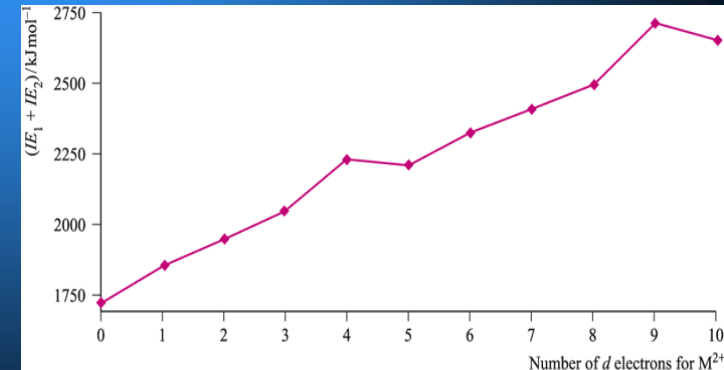
I₁

Irving-Williams serisi

d⁵ d⁶ d⁷ d⁸ d⁹ d¹⁰

$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$

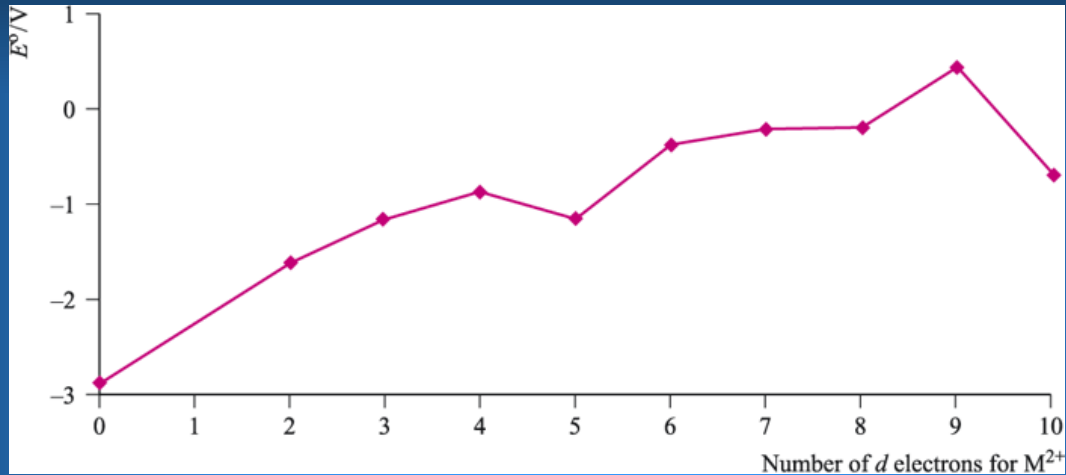
En fazla KAKE



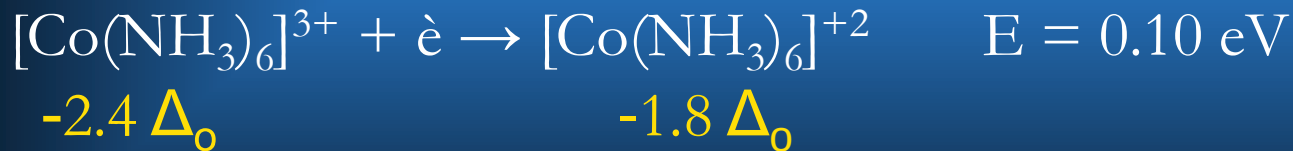
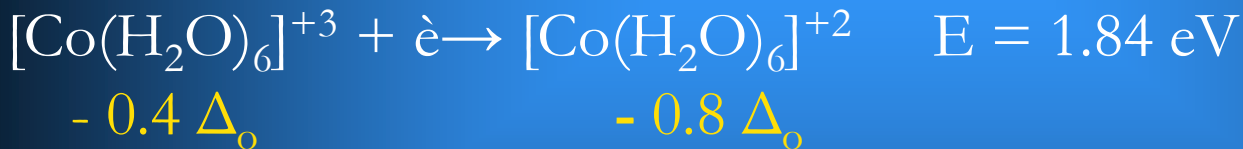
I₁ ve I₂ toplamaları

İlave kararlılık Jahn-Teller etkisinden kaynaklanır

5. d^n fonksiyonu olarak E_0 değişimi



Aşağıdaki elektrot potansiyellerindeki değişimi KAKE kavramı ile açıklayınız.



KAT kabulleri

1. Ligantlar nokta yükler gibi kabul edilir.
2. Etkileşimler tamamen elektrostatiktir, yani, bağlar iyoniktir.

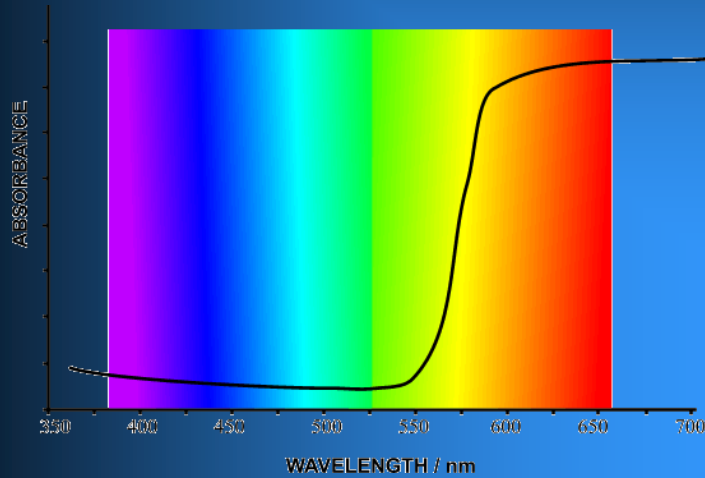
Açıklayabilir

1. Geometri
2. Manyetizma
3. Renk

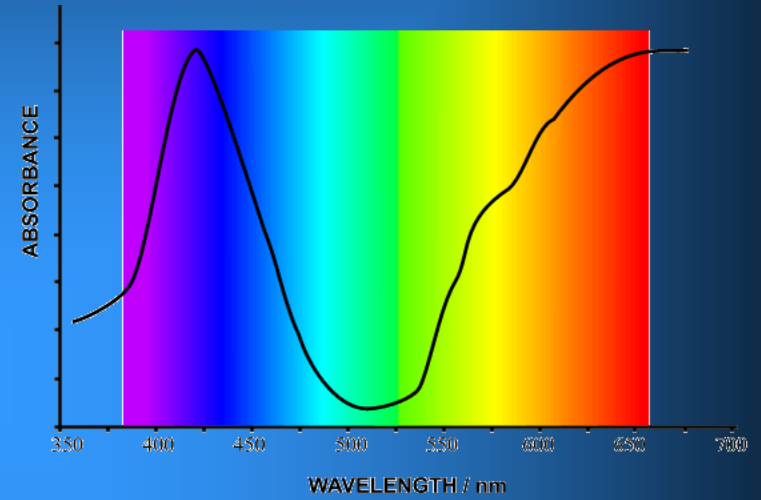
Açıklayamaz

1. Ligantlardaki Spektrokimyasal Seri
2. Bulut Genişleme Etkisi (Nefelauxetic Effect)

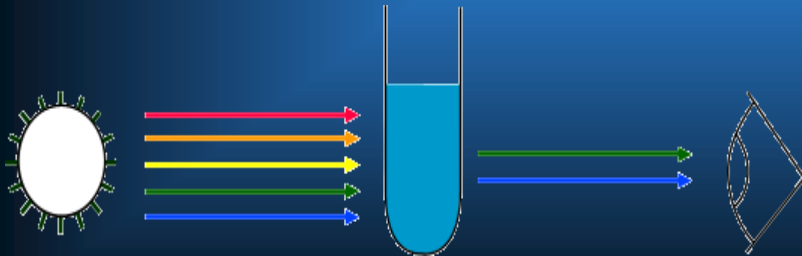
Renk

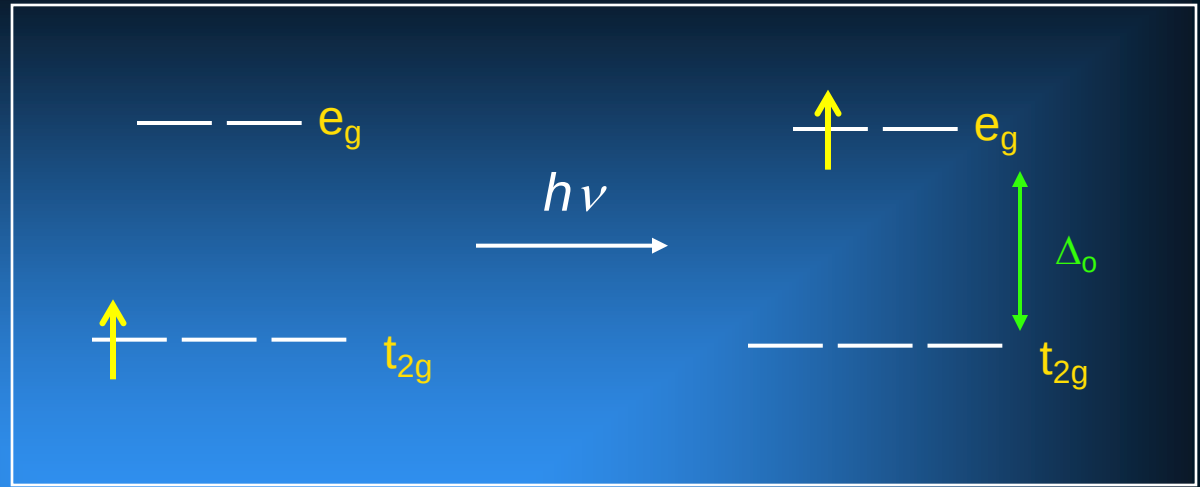
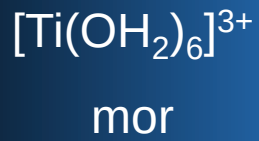
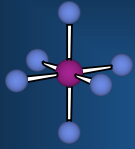


CuSO_4 çözeltisi
mavi

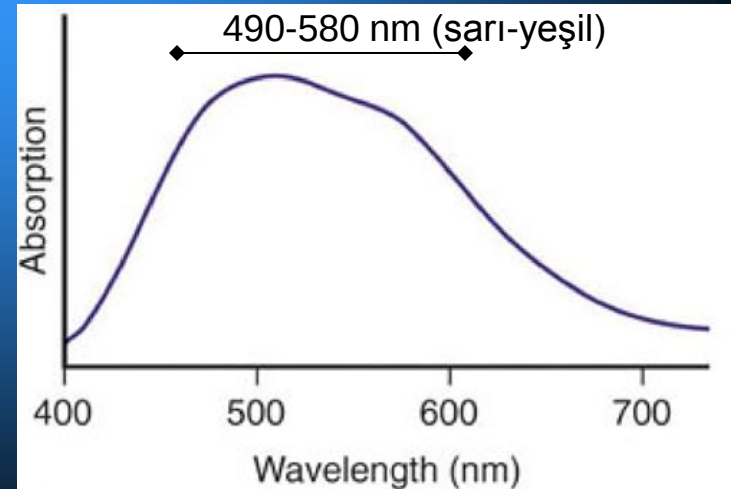
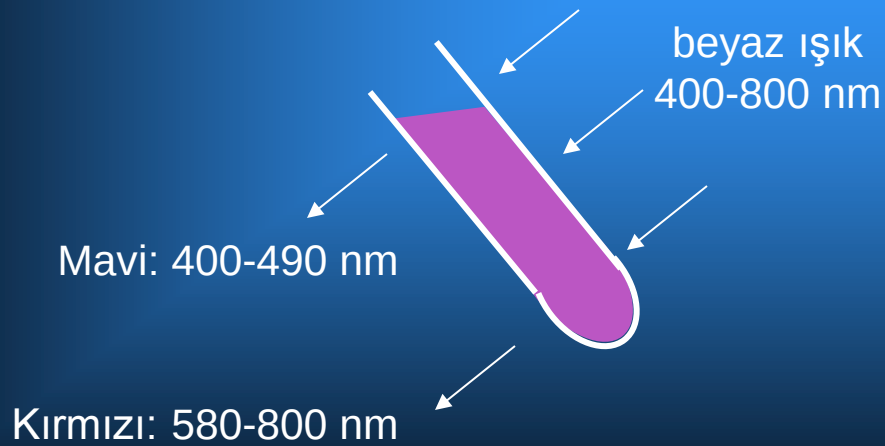


NiSO_4 çözeltisi
yeşil

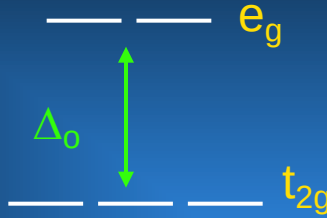




Soğurma spektrumu: $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$

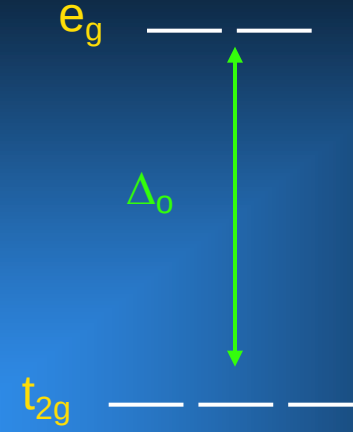


Δ büyüklüğünün renk üzerine etkisi



Δ küçük

düşük enerji kırmızı ışığı soğurur



Δ büyük

yüksek enerji mavi ışığı soğurur

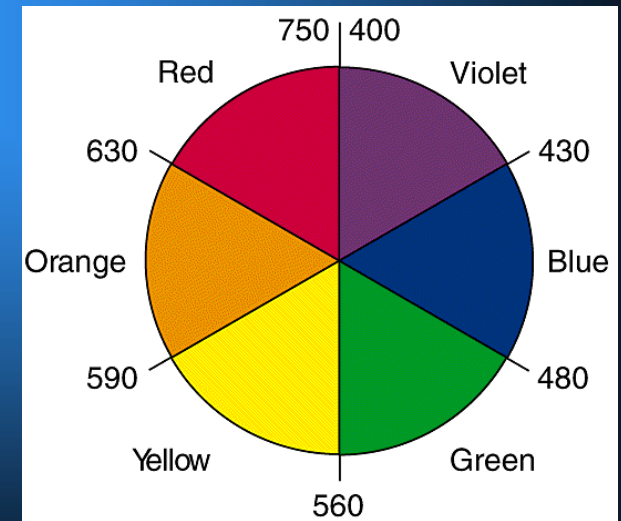
Renk Çemberi

Kırmızı ışık soğurulursa

⇒ kompleks **yeşil** görünür

Mor ışık soğurulursa

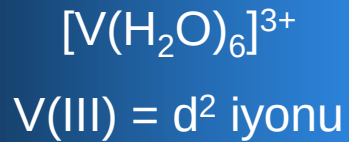
⇒ kompleks **sarı** görünür



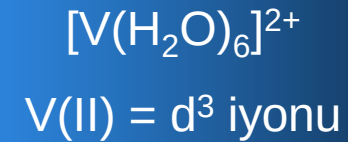
dalga boyu, λ (nm)

Δ büyüklüğünün renk üzerine etkisi

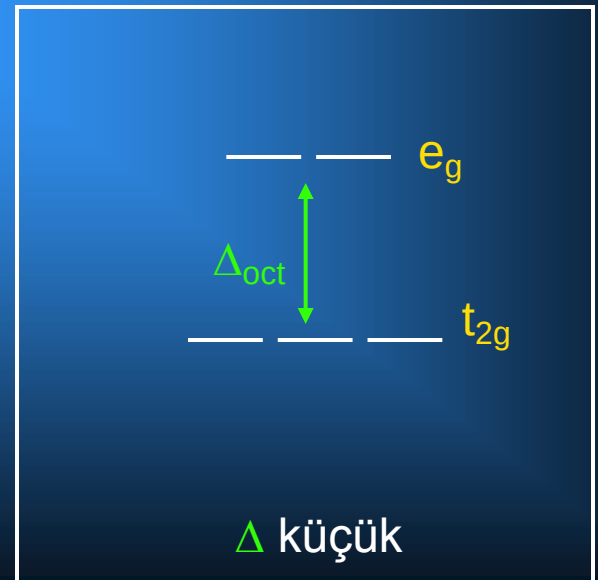
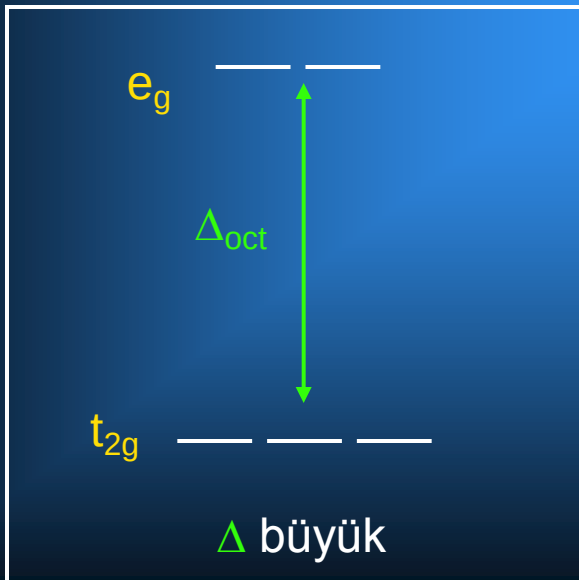
Belli bir ligant için, renk metal iyonun değerliğine bağlıdır



Mor ışık soğurulursa
Kompleks sarı görülür

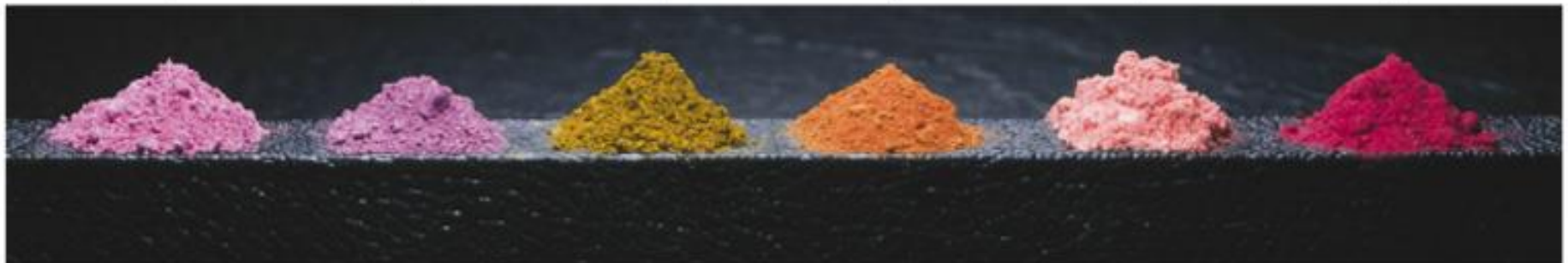
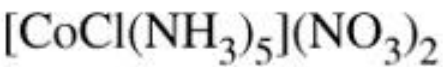
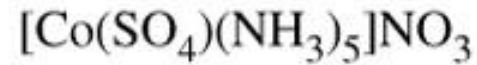
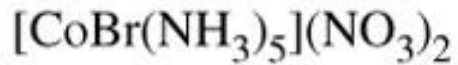
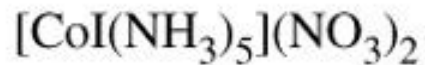
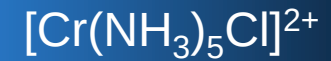


Sarı ışık soğurulursa
Kompleks mor görülür



Δ büyüklüğünün renk üzerine etkisi

Belli bir metal iyonu için, renk ligant türüne bağlıdır



Geçiş metalleri genellikle renkli bileşikler oluştururlar

renk şunlara bağlıdır....

- geçiş metal cinsi
- metalin yükseltgenme sayısı
- ligant cinsi
- kompleksin koordinasyon sayısı

Dörtüyüzlü kompleksler, sekizyüzlü komplekslerden daha koyu renklidir

Sekizyüzlü komplekslerde simetri merkezi vardır ve

Laporte seçim kuralına göre d-d geçişleri yasaktır

Dörtüyüzlü komplekslerde simetri merkezi yoktur ve

Laporte seçim kuralı uygulanmaz

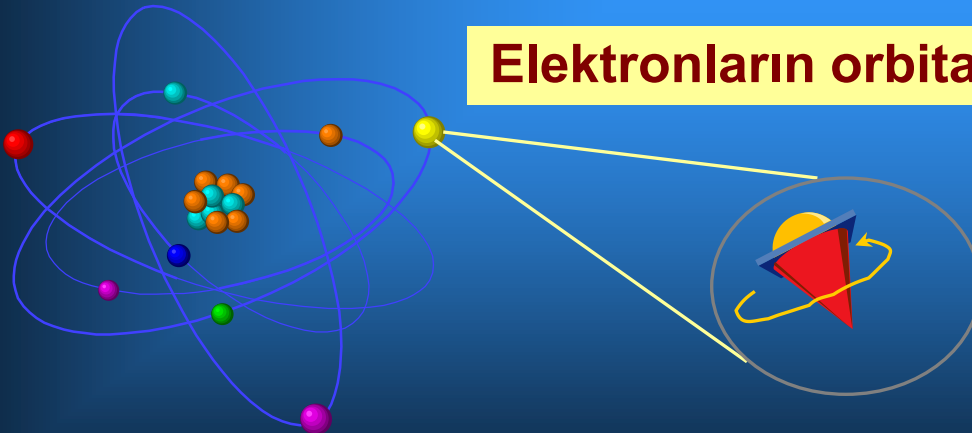
Manyetizma

Soru: Manyetik alanın kaynağı nedir?

Cevap: Hareket halindeki elektrik yükü

orbital açısal momentum

Elektronların orbitaldeki hareketi



**Elektronların spini
(etkisi daha önemlidir)**

spin açısal momentum

Manyetik Duyarlık

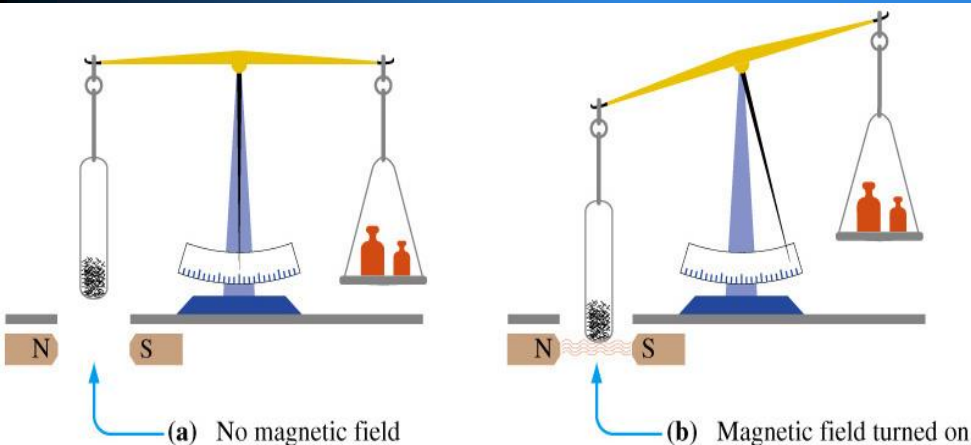
Maddelerin manyetik özellikleri manyetik duyarlık ölçümleri ile incelenir.
(Gouy Terazisi, Faraday Terazisi, NMR v.s.....)



Manyetik Duyarlık(χ), manyetik alana konan maddelerin manyetikleşme derecesidir.

χ
orantı sabiti,
boyutsuz bir büyüklük

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \begin{array}{l} \text{Manyetikleşme} \\ \text{Uygulanan manyetik alan} \end{array}$$



Diyamanyetik maddeler manyetik alan tarafından itilir.

Paramanyetik maddeler manyetik alan tarafından çekilir.

Manyetik Moment

Manyetizma birim hacim başına düşen toplam *manyetik moment* tir.

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 \sqrt{\chi_m T} \quad \text{BM}$$

μ_{eff} : Etkin manyetik moment , birimi Bohr Magneton (BM)

χ_m : Molar manyetik duyarlık (denel yöntemlerle tayin edilir)

T : Sıcaklık

Manyetik moment = μ_{eff}

Her bir elektron manyetik momente sahiptir



spin açısal momentum

Spin manyetik moment, μ_S



orbital açısal momentum

Orbital manyetik moment, m_L

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)}$$

n = eşleşmemiş elektron sayısı

veya

$$\mu_S = 2 \sqrt{S(S+1)}$$

S = toplam spin kuantum sayısı

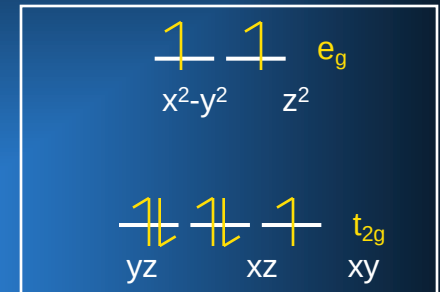
μ_{eff} de spin açısal momentum katkısı

orbital açısal momentum katkısına göre daha baskındır "

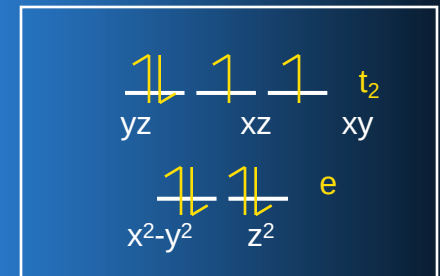
Aşağıdaki komplekslerin spin manyetik momentleri nedir ?



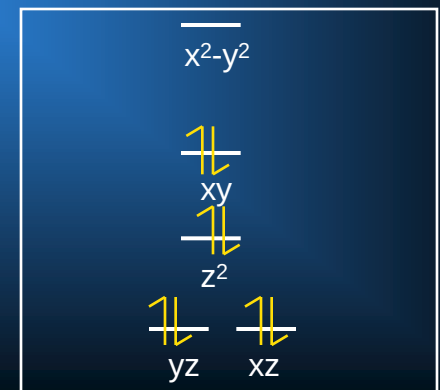
$$n = 3 \quad \mu_S = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ BM}$$



$$n = 2 \quad \mu_S = \sqrt{2(2+2)} = 2.83 \text{ BM}$$



$$n = 0 \quad \mu_S = \sqrt{0(0+2)} = 0 \text{ BM}$$



electron configuration	weak ligand field		μ_{eff}	strong ligand field		μ_{eff}
	t_{2g}	e_g		t_{2g}	e_g	
d^1		---	1.73	---	---	
d^2		---	2.83	---	---	
d^3		---	3.87	---	---	
d^4			4.90		---	
d^5			5.92		---	2.83
d^6			4.90		---	1.73
d^7			3.87			0
d^8			2.83	---	---	1.73
d^9			1.73	---	---	

Oktahedral komplekslerde

Spin manyetik moment

$\mu_{denel} \cong \mu_S$ Temel hali S (L = 0) olan sistemlerde

$\mu_{denel} > \mu_S$ Temel hali D (L=2) veya F (L = 3) olan sistemlerde
Orbital manyetik moment katkısı mevcut

Toplam manyetik moment

$$\mu_{L+S} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} B.M.$$

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots$$

Ion	n	S	L	μ_S	μ_{S+L}	Observed
V^{4+}	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7-1.8
Cu^{2+}	1	$\frac{1}{2}$	2	1.73	3.00	1.7-2.2
V^{3+}	2	1	3	2.83	4.47	2.6-2.8
Ni^{2+}	2	1	3	2.83	4.47	2.8-4.0
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	~3.8
Co^{2+}	3	$\frac{3}{2}$	3	3.87	5.20	4.1-5.2
Fe^{2+}	4	2	2	4.90	5.48	5.1-5.5
Co^{3+}	4	2	2	4.90	5.48	~5.4
Mn^{2+}	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	0	5.92	5.92	~5.9

$\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$	d^4	${}^3\text{T}_{1g}$	$\mu_S = 2.83 \text{ BM}$	$\mu_d = 3.2 \text{ BM}$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	d^5	${}^2\text{T}_{2g}$	$\mu_S = 1.73 \text{ BM}$	$\mu_d = 2.4 \text{ BM}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	d^6	${}^2\text{T}_{2g}$	$\mu_S = 4.90 \text{ BM}$	$\mu_d = 5.5 \text{ BM}$
Cs_2CoCl_4	d^7	${}^4\text{A}_2$	$\mu_S = 3.87 \text{ BM}$	$\mu_d = 4.6 \text{ BM}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	d^8	${}^2\text{T}_{2g}$	$\mu_S = 2.83 \text{ BM}$	$\mu_d = 3.3 \text{ BM}$
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{NiCl}_4$	d^8	${}^3\text{T}_2$	$\mu_S = 2.83 \text{ BM}$	$\mu_d = 3.8 \text{ BM}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	d^9	${}^2\text{E}_g$	$\mu_S = 1.73 \text{ BM}$	$\mu_d = 1.9 \text{ BM}$
VCl_4	d^1	${}^2\text{E}$	$\mu_S = 1.73 \text{ BM}$	$\mu_d = 1.9 \text{ BM}$
VCl_6^{2-}	d^1	${}^2\text{T}_{2g}$	$\mu_S = 1.73 \text{ BM}$	$\mu_d = 1.8 \text{ BM}$

a) Fe(II) iyonunun manyetik momenti nedir?

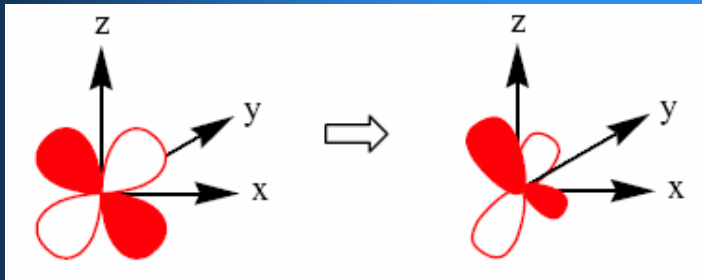
b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ manyetik momenti nedir?

a) $\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad n=4 \quad S=2 \quad L=2 \quad \mu_{S+L} = 5.48 \text{ BM}$
 $5.1-5.5 \text{ BM (denel)}$

b) $\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad t_{2g}^5 \quad n=1 \quad S = \frac{1}{2} \quad L=2 \quad \mu_S = 1.73 \text{ BM}$

$$\mu_{L+S} = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \text{ B.M.}$$

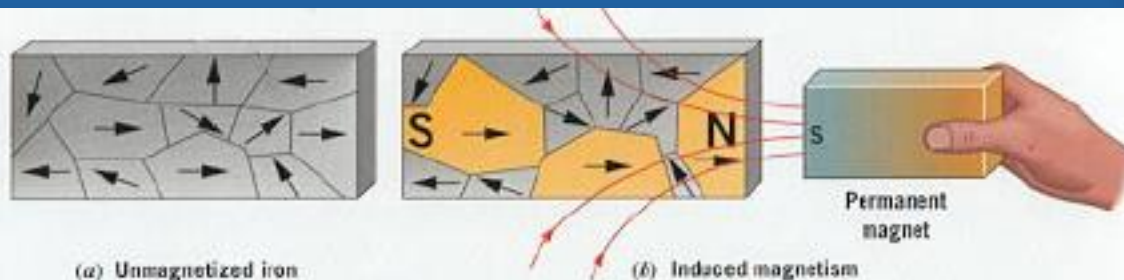
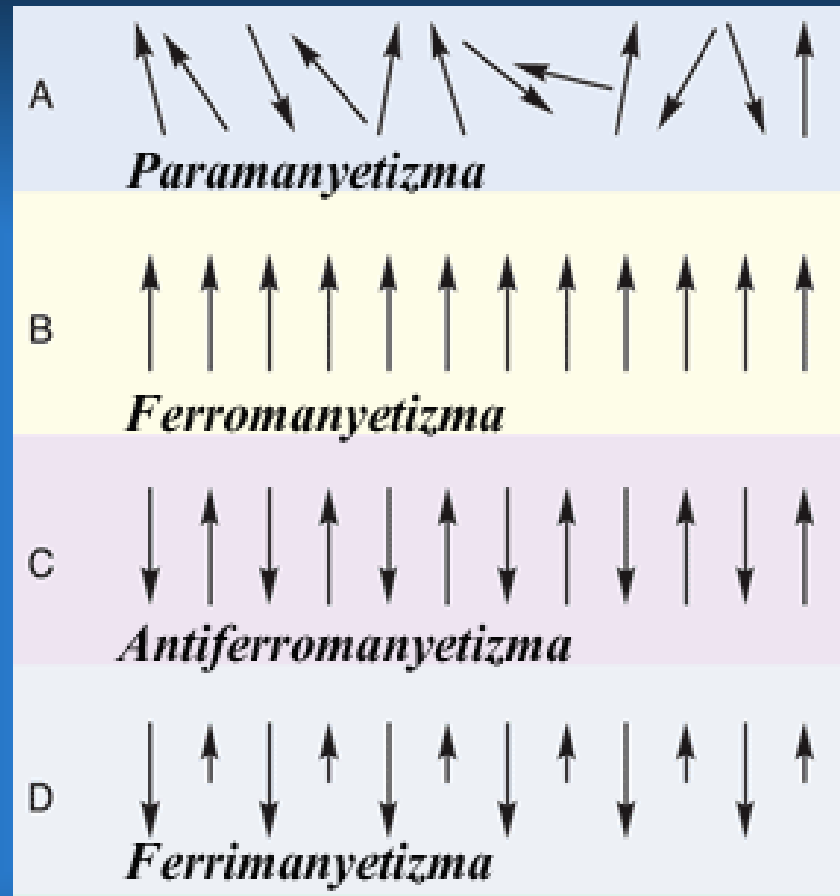
$$\mu_{S+L} = \sqrt{(9)} = 3 \text{ B.M.}$$

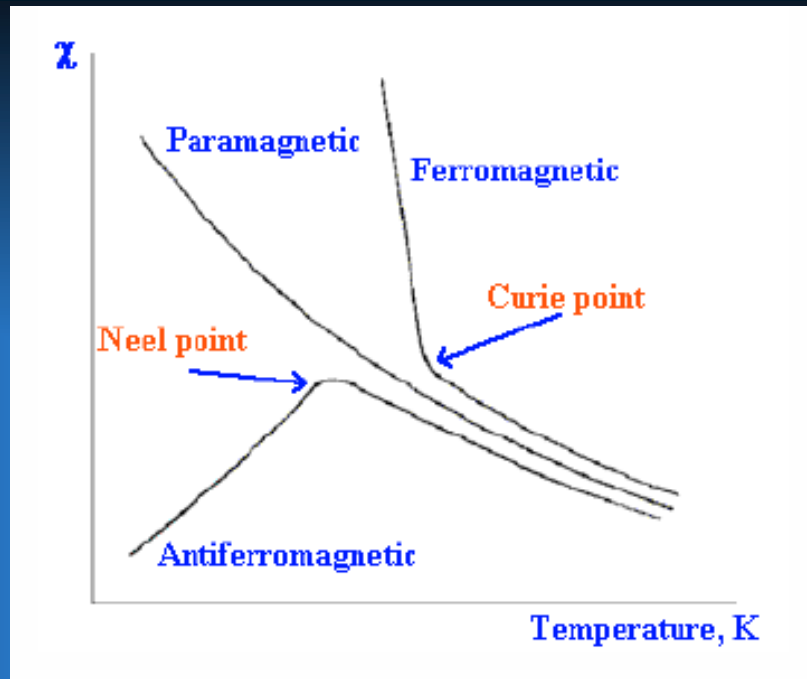


$$\mu_{\text{denel}} = 2.3 \text{ BM}$$

d_{xz} orbitalinin z-ekseni etrafında 90° dönmesi d_{yz} orbitalini verir.

Manyetizma türleri





Paramanyetik maddelerde, sıcaklık arttıkça χ değeri değişmez veya azalır.

Ferromanyetik ve antiferromanyetik maddeler ısıtıldıklarında manyetik özelliklerini kaybederek paramanyetik maddelere dönüşürler.

Curie sıcaklığı (T_C) : Ferromanyetizma $\longleftrightarrow$ paramanyetizma

Néel sıcaklığı (T_N) Ferromanyetizma $\longleftrightarrow$ paramanyetizma

Lantanitler, sıcaklık azaldıkça, paramanyetikten antiferromanyetiğe sonra ferromanyetiğe geçer.

Manyetik maddeler

Maddeler uygulanan manyetik alana karşı davranışlarına göre sınıflandırılabilir

Diyamanyetik maddeler, Au, Cu, H₂O, N₂ (g)

Manyetik momente sahip değildirler, manyetik alan tarafından itilirler.

Paramanyetik maddeler, Al, O₂, Gd

Manyetik momente sahiptirler, alan tarafından zayıfça çekilirler. Eşleşmemiş elektronlara sahiptirler. Alan kalktığında manyetizmaları yok olur.

Ferromanyetik maddeler, Fe, Ni, Co

Manyetik momente sahiptirler, alan tarafından kuvvetle çekilirler. Curie noktası altında kalıcı manyetik özelliğe sahiptirler, yani, uygulanan manyetik alan kalktığında manyetik özelliklerini korurlar.

Antiferromanyetik maddeler

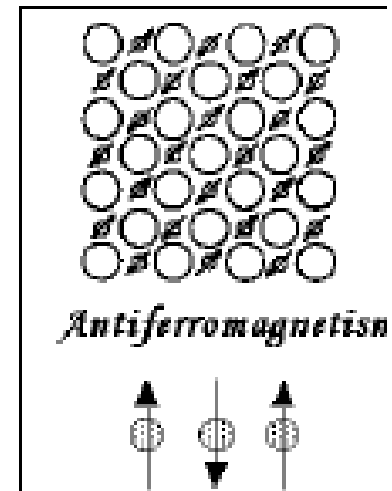
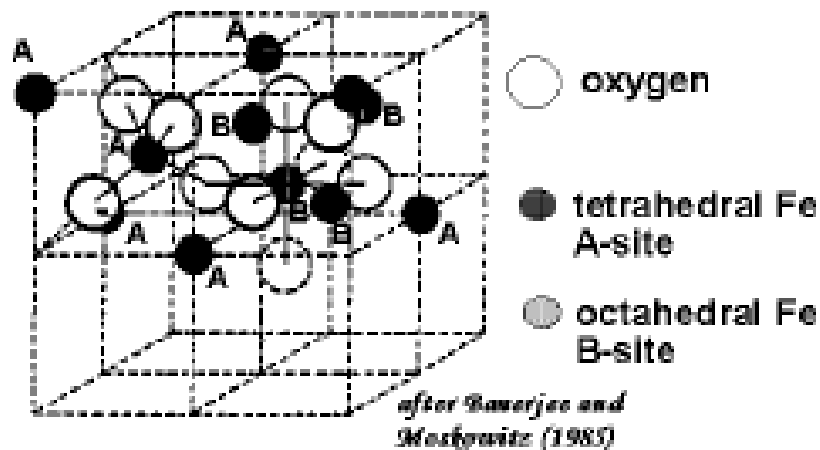
Net manyetik momentleri sıfırdır.

Ferrimanyetik maddeler, magnetit (Fe₃O₄)

Net manyetik momentleri sıfır değildir.

Ferrimagnetic Material

- Subset of ferromagnetic materials
- Two “magnetic lattices” generally with opposite spins



Fe_3O_4 (magnetite)
Lattices
 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$

Summary

