T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞADA NADİR BULUNAN TOPRAK METAL TUZLARININ DENGE YAPISI

YILDIRAY ÖZGÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. SEYFETTİN DALGIÇ

EDİRNE – 2006

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞADA NADİR BULUNAN TOPRAK METAL TUZLARININ DENGE YAPISI

YILDIRAY ÖZGÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:YRD. DOÇ. DR. SEYFETTİN DALGIÇ

EDİRNE-2006

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞADA NADİR BULUNAN TOPRAK METAL TUZLARININ DENGE YAPISI

YILDIRAY ÖZGÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 21.03.2006 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

…….	……	……..
Yrd. Doç. Dr.Seyfettin DALGIÇ	Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŞKAN	Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ
Danışman	Üye	Üye

ÖZET

Bu çalışmada, seçilen MX_3 $(M = Y, Ce, Dy\ ;\ X = Br)$ molekülleri ve dimerleri iyonlararası kuvvet modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Bu modelleme çalışmalarında, sistemlerdeki tüm ayrıntılı etkileşmeleri içeren iyonlar arası kuvvet model potansiyelin parametreleri seçilen metal tuzları için tayin edildi. İyonlararası kuvvet modelini kullanan bir bilgisayar programı ile metal tuz moleküllerinin monomer ve dimerlerinin bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Hesaplanan moleküllerin denge yapıları için sonuçlar diğer teorik hesaplama sonuçları ve deneysel veriler ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak, hesaplanan ve literatürdeki çalışmalar arasındaki uyum iyonlararası kuvvet model potansiyeli seçilen moleküllerin denge yapılarının hesaplamasında kullanılabileceğini gösterir.

ABSTRACT

In this work, we have calculated the equilibrium structure of selected molecules MX_3 $(M = Y, Ce, Dy\ ;\ X = Br)$ and its dimer using the interionic force model. In the modelling studies, parameters of interionic force model potential that includes all detailed interactions available in the systems, is structured for selected metal halides. By using interionic force model, the bond lenghts, bond angles and vibrational frequencies of monomers and dimers of metal halides are calculated through a computer program. Our results for the equilibrium structure of calculated molecules are compared with experimental data and the results of other theoretical calculations. Finally, the good agreement between the calculated results and literature shows that interionic force model potential can be used in the calculations for the equilibrium structure of selected molecules.

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışma ortamını sağlayan, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmamın her adımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisayar programlarını kullanmamda bana yardımcı olan ve bilgilerini benim ile paylaşan hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŞKAN'a teşekkür ederim.

Çalışmanın yapıldığı T.Ü. Fen–Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Başkanı Prof. Dr. S. Askeri BARAN'a ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a teşekkür ederim.

Kaynak bulmamda yardımcı olan İstanbul Üniversitesinden Arş. Görv. Ali KARAMAN'a ve Montana Üniversitesinden Prof. Dr. Recep AVCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma boyunca maddi ve manevi desteğini üzerimden eksik etmeyen Trakya Üniversitesi Tıp Fakültesi Radyasyon Onkolojisi A.D. çalışanlarına ve her zaman yanımda olan AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
TABLOLARIN LİSTESİ vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ vii
1. GİRİŞ 1
2. DENEYSEL YÖNTEMLER VE SİMETRİ 5
2.1. Deneysel Yöntemler 5
2.1.1. X-Işınları Kırınımı Yöntemi 6
2.1.2. Elektron Kırınımı Yöntemi 9
2.1.3. Nötron Kırınımı Yöntemi 11
2.1.4. Raman Spektroskopisi Yöntemi 14
2.2. Simetri ve Grup Kuramı 17
2.2.1. Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri 17
2.2.2. Nokta Grupları 24
2.3. MX_3 ve M_2X_6 Moleküllerinin Simetrileri 28
3. İYONLARARASI KUVVET MODELİ 31
3.1. Coulomb Etkileşme Potansiyeli 32
3.2. Kısa Mesafe İtici Potansiyeli 32
3.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyeli 33
3.4. Klasik Polarizasyon Potansiyeli 34
3.4.1. Elektriksel Potansiyel 34
3.4.2. Dipol-Dipol Etkileşme Potansiyeli 34

3.5. Kabuk Deformasyon Potansiyeli 35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 38
4.1. İtriyum Bromür 39
4.2. Seryum Bromür 44
4.3. Disprosiyum Bromür 49
4.4. Sonuçlar 54
KAYNAKLAR 55
ÖZGEÇMİŞ 57

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Nokta gruplarının temel elemanları 26

Tablo 4.1. İtriyum Bromür molekülü için giriş parametreleri 39

Tablo 4.2. YBr_3 monomeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri 40

Tablo 4.3. Y_2Br_6 dimeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri 42

Tablo 4.4. YBr_3 ve Y_2Br_6 moleküllerinin hesaplanan molekül enerjileri 43

Tablo 4.5. Seryum Bromür molekülü için giriş parametreleri 44

Tablo 4.6. $CeBr_3$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri 45

Tablo 4.7. Ce_2Br_6 dimeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri 47

Tablo 4.8. $CeBr_3$ ve Ce_2Br_6 moleküllerinin hesaplanan molekül enerjileri 48

Tablo 4.9. Disprosiyum Bromür molekülü için giriş parametreleri 49

Tablo 4.10. $DyBr_3$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri 50

Tablo 4.11. Dy_2Br_6 dimeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri 52

Tablo 4.12. $DyBr_3$ ve Dy_2Br_6 moleküllerinin hesaplanan molekül enerjileri 53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. X- ışını spektroskopisinin şematik gösterimi 7

Şekil 2.2. X- ışınlarının özdeş kristal düzlemlerinden saçılması 8

Şekil 2.3. Elektronların kristal düzlemlerinden yansıması ve kırılması 11

Şekil 2.4. Saçılmaya uğrayan nötronun hız ve dalga vektörlerindeki değişim 12

Şekil 2.5. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi 14

Şekil 2.6. Simetri merkezine sahip C_6H_6 molekülü diğer simetri işlemlerini gösteren simetri operatörleri 21

Şekil 2.7. a) D_{3h} nokta grubu simetrisine sahip olan tutuk C_2H_6 (etan) molekülünün, b) D_{3d} nokta grubu simetrisine sahip olan serbest C_2H_6 molekülünün simetri operatörleri 22

Şekil 2.8. a) C_{2v} nokta grubu simetrisine sahip olan H_2O molekülünün, b) C_{3v} nokta grubu simetrisine sahip NH_3 molekülünün, c) $C_{\infty v}$ nokta grubu simetrisine sahip HCl molekülünün simetri operatörleri 23

Şekil 2.9. BH_3 molekülünün özel simetri eksenleri 25

Şekil 2.10. Simetri elemanlarına göre moleküllerin nokta gruplarının şematik gösrerimi 27

Şekil 2.11. MX_3 molekülünün özel simetri eksenleri 28

Şekil 2.12. M_2X_6 molekülünün özel simetri eksenleri 29

Şekil 2.13. M_2X_6 molekülünün σ_v düzlemleri 30

Şekil 2.14. M_2X_6 molekülünün σ_h düzlemi 30

Şekil 4.1. YBr_3 molekülünün monomer yapısı 41

Şekil 4.2. Y_2Br_6 molekülünün dimer yapısı 43

Şekil 4.3. $CeBr_3$ molekülünün monomer yapısı 46

Şekil 4.4. Ce_2Br_6 molekülünün dimer yapısı 48

Şekil 4.5: $DyBr_3$ molekülünün monomer yapısı 51

Şekil 4.6. Dy_2Br_6 molekülünün dimer yapısı 53

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Endüstriyel ve teknik uygulamalar son yıllarda doğada seyrek bulunan tuzlara olan ilgiyi arttırmıştır. En büyük ilgi, onların buharlarına ve kompleks hale getirilmiş aniden değişen buhar komplekslerinedir. Örneğin alkali tuzlara yada Al üçlü tuzlara, yeni enerji kaynaklarına bağlı olarak potansiyel uygulama serilerinden dolayı idareli enerji kullanımına, tekrar kullanılmak üzere ayrıştırma yöntemlerine verilmiştir. Doğada seyrek bulunan metallerin elde ediliş ve yöntemleri erimiş-tuz teknolojilerine dayanır (Boghosian ve Papatheodorou, 1996). Hem deneysel, hem de simülasyon metotlarıyla doğada seyrek bulunan tuz eriyiklerinin termodinamik ve yapısal özelliklerinin saptanmasındaki çabalar teşvik edilmiştir (Adya vd, 2000).

Doğada seyrek bulunan tuzların iyonik etkileşmeler için geliştirilen sadeleştirilmiş modelde girişimler Al kloridler ve alkali kloraluminatlar için geliştirilen yaklaşımların gerçeğe yakınlığı görülmüştür (Akdeniz ve Tosi, 1999). Molnár ve Hargittai çalışmalarında bu moleküllerin biçimleri tartışılmıştır (Molnár ve Hargittai, 1995). Dataların çoğu MX_3 gibi gaz molekülleri için piramidal biçimi doğrulasa da şüphelenildiği gibi düzlem (D_{3h} simetrisi) biçimi ve piramidal (C_{3v} simetrisi) biçimi tümüyle deneysel olarak gözlenememiştir (Boghosian ve Papatheodorou, 1996). C_{3v} simetrisi esas olarak titreşim frekansı tayini ν_2 modunun frekansı için oldukça düşük değerler verir (Boghosian ve Papatheodorou, 1996). İlgilenilen konu moleküler biçimin hesaplanmasında iyonik polarizebilitenin rolünü göstermektir. Basit iyonik model değişimi dışında piramidal biçimin düzlemsel biçimden MX_3 molekülü için değişimin doğada seyrek bulunan iyonun elektrik polarizasyonundaki enerji kazancına gider. Piramidal biçimi kısa X-M bağ uzunluğundan ve doğada seyrek iyonun yüksek polarizebilitesinden dolayı kolaylaşır. Myers ve arkadaşlarının öngördüğü molekül orbital hesapları tüm yönelimleri açığa vurmaktadır (Myers vd., 1978). Bununla birlikte, kullanılan değerlerin temel amacı olan Pauling tarafından sağlanan Lantanit–iyon polarizebilitelerini olabildiğince düşürülmüştür (Pauling, 1927).

Nadir toprak iyonları hakkında, Tessman, Kahn ve Shockley (Tessman ve Kahn, 1953) birçok çalışmalar yapmışlardır. Bu yazarların çalışması tüm diğer pozitif iyonlar için Pauling değerleri üzerinde polarizebilitenin oldukça yükseldiğini gösterir. Onun için bu konuda yapılan çalışmaların birinci amacı Lantanit iyonlarının elektrik polarizebiliteleri için yeni tahmini değerler elde etmektir. X-M-X bağ açısı için değeri ve piramidal biçimi için sağlanan kanıtlar elde edilebildiği için onların MX_3 gibi gaz moleküllerinde de bu amaca odaklanılmıştır. Ölçülen piramidal bağ açıların kesin olmadığı kabul edilir, esas amaç her bir sistemde onların özel değerlerinden çok, üçlü iyonların karşısında doğada seyrek bulunan seriler için iyonik model parametrelerin yönelimlerinin bulunmasıdır. Bu parametreler elektrik polarizebilite, efektif valans ve itici iç kabuğun başladığı iyonik yarıçaptır (Akdeniz vd., 2000).

İyonlar arası ayrıntılı etkileşmeleri içeren modellerin geliştirilmesiyle, X-Işınları Kırınımı, Nötron Kırınımı, Elektron Kırınımı, Raman Spektroskopisi ve Kızılötesi (Infrared Raman) Spektroskopisi gibi deneysel çalışmalarla önemli aşamalar kaydedilmiştir. Bu çalışmalarada ağır atomlardan (atom numarası büyük) oluşan ve kristal yapıdaki moleküllerin incelenmesinde X-Işını Kırınımı kullanılır. Gaz fazındaki moleküllerin ve ince film şeklindeki katı cisim yüzeylerinin incelenmesinde Elektron Kırınımı kullanılır. Hafif atomlardan (atom numarası küçük) oluşan moleküllerin yapısal parametrelerinin belirlenmesin çalışmalarında Nötron Kırınımı ile daha iyi sonuç alınmaktadır. Moleküllerin yapısı ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi konularında Raman ve Kızılötesi (IR) Spektroskopisi kullanıldığı görülmektedir. Ancak molekül incelemede kullanılan deneysel yöntemlerin zor ve pahalı olması bu konulara ilgi duyan birçok bilimadamlarını simulasyon yöntemleri ile çalışmaya yönlendirmiştir.

Lantanitler ile yapılmış çalışmalarda, deneysel yöntemler ile ölçülen ve teorik metotlarla hesaplanan M-X bağ uzunluklarının yönelimlerindeki temel farklar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

i) Hem deneysel hem de hesaplanan datalar “ Lantanit küçülmesi ” olarak bilinen lantanit serisi boyunca M-X uzunlukları düzgün bir şekilde azalmaktadır (Zasorin vd., 1988, Krasnov vd., 1976, Hargittai vd., 1988).

ii) Sistematik şekilde yapılan bilgisayar hesaplamalarında, tuzun tipine bağlı olan M-X bağ uzunluğunun büyüklüğüne fazla değer verilir. Çünkü daha önceki

ölçümlerin Elektron Kırınımı sonuçları ve ampirik bir yaklaşıma dayanmaktadır (Kovács ve Konings, 2004).

iii) Hesaplama hatalarının büyüklüğü Lantanit serisi boyunca sabit değildir. Deneysel ve hesaplama metotları arasındaki değişim LaX_3 molekülünde en büyük değerde ve LuX_3 molekülüne doğru gidildikçe azar azar küçülmektedir (Kovács ve Konings, 2004).

Önceki çalışmalarda elde edilen datalar tüm seriler için istenen M-X denge bağ uzunlukları tahmini kolaylaştırırken, deneysel ve teorik X-M-X açı değerlerini daha da belirsizleştirir. Çekim etkisinin sonucu olarak Elektron Kırınımı çalışmalarında elde edilen bağ açıları gerçek denge değerlerinden daha küçüktür. Çekim için uygun hesap, düşük frekanslar için hem teorik hem deneysel olarak sağlanması zor olan bağlayıcı titreşimlerin kesin bilgileri gerekmektedir (Kovács ve Konings, 2004). Bağ açılarının kesin büyüklükleri kuşkulu iken MX_3 molekülünün biçiminin temel yönelimi saptanabilir. Sonuçların bir çoğuna uyan,

i) Halojen atomlarında Flor'dan İyot'a gidildikçe bağ açıları artmakta,
ii) Lantanit atomlarında La'dan Lu'a gidildikçe bağ açıları artmaktadır.

Bu davranış en ağır halojenlerin en zayıf polarize edilebilmesi ve Lantanit serisi boyunca polarizebilitelerin artmasından ortaya çıkmaktadır (Saxena ve Fraga, 1972).

Polarizasyon, piramit biçiminde geometrilerinin sonucu olan metal etrafındaki elektron yoğunluklarının dağılımının bozulmasına yol açar. Bu ise sonraki yapılarda ağır iyonların desteklediği artan iyon iticilikleri ile dengelenir (Joubert vd., 2000).

Serbest haldeki bir molekülün yapısal özellikleri ile ilgili bir çok önemli bilgi molekülün titreşim hareketini inceleyerek elde edilebilmektedir. Bunun temel dayanak noktası, molekülü oluşturan atomların cinsleri, sahip oldukları elektronik özellikler, buna bağlı olarak molekülün sahip olduğu üç boyutlu geometrisi, elektron bulutunun uzaysal dağılımı gibi çok önemli fiziksel parametrelerin tümünün molekülün sahip olacağı titreşimsel davranışın belirleyicileri olmasıdır. Molekülün titreşim modlarını tanımlamanın bir yolu, titreşim sonucu gözlenen atomik yer değiştirmeler yerine iç koordinatları kullanmaktır. Her bir titreşim modu kendisini oluşturan iç koordinatlara ait kuvvet parametrelerinin alacağı değerlere göre bir titreşim frekansına sahiptir. Molekülün iç koordinatlarına ait kuvvet parametreleri ise molekülün sahip olduğu

potansiyel enerjiye bağlı olarak ifade edildiğinden potansiyel modelleme çalışmalarında kullanılan modelin önemi çok büyüktür (Karaman A, 2005).

Bu çalışmada metallerin yapı analizlerinde her zaman kullanılabilecek parametrelere sahip bir potansiyel model oluşturulmakta ve bu potansiyel modeli içeren küçük molekül kümeleri için geliştirilmiş moleküler dinamiği programı yardımıyla metal tuzlarının moleküllerinin geometrileri ve titreşim frekansları hesaplanmaktır. Hesaplanan sonuçlar diğer deneysel data ve teorik modellerin sonuçları ile karşılaştırılmaktadır. Böylece modelin doğruluğunu ve kullanılan parametrelerin diğer metaller içinde kullanılabilirliği kanıtlanmaktadır.

Bölüm 2'de ağır metal tuzların yapılarının incelenmesinde kullanılan deneysel yöntemleri hakkında açıklayıcı bilgiler verilmekte ve moleküllerin moleküler simetrileri konusu ele alınmaktadır. Bölüm 3'de iyonlar arası kuvvet modeli tanıtılmakta ve iyonlar arasındaki etkileşmeler ayrıntılı bir şekilde verilmektedir. Bölüm 4'de seçtiğimiz MX_3 $\left(M = Y, Ce, Dy\ ;\ X = Br\right)$ gibi metal tuzlarının potansiyel model ile elde edilen geometrileri ve titreşim frekansları deneysel sonuçları ve diğer teorik modeller ile bulunan sonuçlar karşılaştırılmalı olarak verilmektedir.

BÖLÜM 2

DENEYSEL YÖNTEMLER VE SİMETRİ

2.1. Deneysel Yöntemler

Maddeyi oluşturan atom ve atomların bir araya gelerek oluşturdukları moleküller üzerinde inceleme yapmanın bilimsel yolu, elektromagnetik ışımanın madde ile etkileşmesini konu alan bilim dalına spektroskopi bilimi adı verilir. Karmaşık yapılarına, titreşimlerine ve diğer özelliklerine bağlı olarak bir molekül ve ışınım arasındaki etkileşme ile elde edilen spektrum atomlardaki gibi çizgi spektrumunun yerine band spektrumunu almıştır. Moleküler spektrum iyi analiz edilirse molekülün üç boyutlu geometrik yapısını, boyutunu, elektronik özelliklerini, kimyasal bağlarına ait kuvvet sabitlerini ve diğer bir çok önemli özelliklerini açığa çıkarır.

Molekülün yapısını belirlemek için kullanılan deneysel metotlar üç ana grup altında verilebilir. Bunlar; Kırınım Metotları, Moleküler Spektroskopik Yöntemleri ve Rezonans Metotları olarak adlandırılır.

Bu metotlardan birinci grubu olan kırınım metotları içinde yer alan " X-ışınları Kırınımı" özellikle ağır atomlardan oluşan ve kristal haldeki moleküler yapıların incelenmesinde kullanılır. Gaz fazdaki moleküllerin, katı cisim yüzeylerinin ve ince filmlerin incelenmesinde "Elektron Kırınımı" yöntemi kullanılır. Bu yöntemlerin dışında "Nötron Kırınımı" hafif atomlardan oluşan moleküllerin yapısal parametrelerinin belirlenmesinde kullanılır.

Moleküllerin yapısını ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgi elde etmek amacıyla kullanılan farklı teknik özelliklere ve farklı teorik yaklaşımlara sahip olan deneysel spektroskopik metotlar kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları Optik (Görünür bölge) Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi, Kızılötesi (IR) Spektroskopisi ve Mikrodalga Spektroskopisidir. Bu spektroskopik yöntemler birbirinin alternatifi değil, birbirlerini tamamlayan bir bütünün parçaları olarak algılanmalıdır. Çünkü incelecek molekülün elektronik ve yapısal özellikleri göz önüne alınarak ve molekülün incelenmek istenen özelliklerine uygun spektroskopik yöntemi kullanılır. Örneğin,

titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler orta ve yakın kızılötesi bölgede gerçekleşir. Bu geçişler için IR spektroskopisi ve Raman spektroskopisi kullanılmalıdır. Molekülün dönü enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan Mikrodalga, Uzak IR ve Raman spektroskopi yöntemleridir. Elektronik enerji düzeyleri arasında gözlenen geçişler için Optik Spektroskopi ve Morötesi Spektroskopi etkili yöntemler arasındadır.

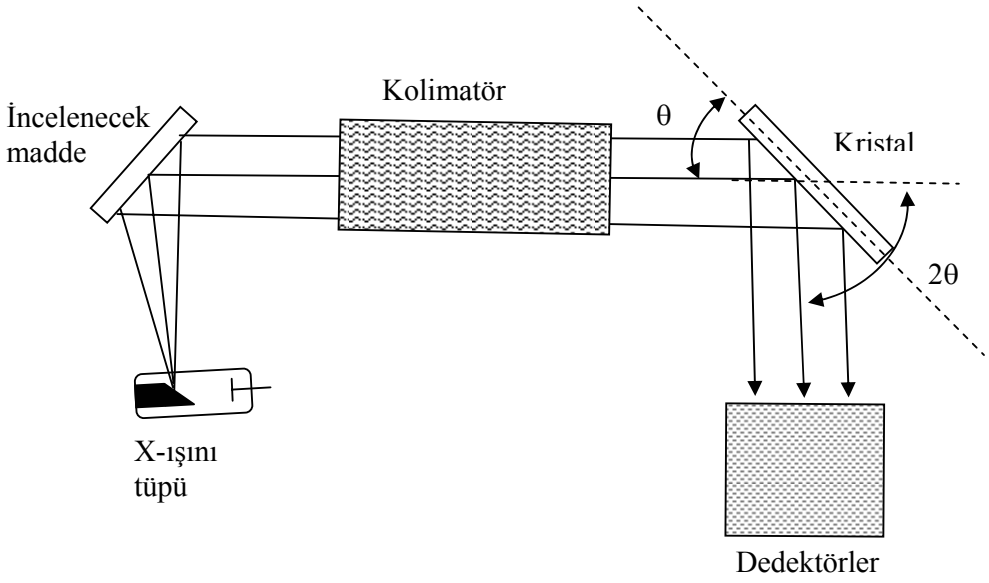
Deneysel inceleme metotların üçüncü grubu olan Rezonans Metotlarına en iyi örnek Nükleer Magnetik Resonans (NMR) spektroskopisidir. NMR yöntemi kullanılarak atom çekirdeğinin sahip olduğu çekirdek spini, çekirdeklere ait ince yapı yarılmaları ve bunlara bağlı olarak molekül hakkında çok önemli bilgiler edinilmektedir.

2.1.1. X- Işınları Kırınımı Yöntemi

Bir X-ışını tüpünde katot ve anot arasına uygulanan potansiyel farkı elektronların ivmelenerek enerji kazanmasına neden olur. İvmelenen elektronlar anot'a çarparak aniden durmaları nedeniyle ivmelenerek kazandıkları enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşürken diğer bir kısmı ise X-ışını olarak salınır. İvmelenen elektronların çok küçük bir kısmı çekirdek ile çarpışarak kazandığı kinetik enerjinin tümünü X-ışını olarak yayınlar. İkinci enerji kaybetme türü ivmelenen elektronlar madde içinde atom çekirdekleri yakınından geçerken atomların frenleyici etkisiyle kaybettiği enerjileri kadarını X-ışını olarak dışarıya yayınlar. Meydana gelen X-ışınlarına Bremsstrahlung (frenlenme ışınımı) X-ışınları denir. Üçüncü enerji kaybetme türü ise ivmelenen elektronların atomların iç yörüngelerdeki elektronlardan birini kopartacak olursa, üst yörüngedeki elektronlar boşalan bu yeri doldururlar. Bu arada yer değiştiren elektron iki enerji düzeyi arasındaki fark kadar bir enerjiye sahip X-ışını yayınlar. Meydana gelen bu ışınlara karakteristik X-ışınları adı verilir.

X-ışınları ağır atomlardan oluşan ve kristal haldeki moleküler yapıların incelenmesi için kullanılmaktadır. X-ışını spektroskopisinde X-ışını kaynağına, kırınım için kristale (genellikle NaCl ve LiF kristalleri kullanılır) ve saçılan ışınların sayımı için dedektöre (genellikle Ar ve Ne gibi asal gazlar içeren gazlı dedektörler) ihtiyaç vardır. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi X-ışınları incelenmek istenen numunenin üzerine

gönderilir. X-ışınlarının numune üzerine gönderildikten sonra numunenin atomları uyarılır. Atomlar tekrar eski haline geçerken karakteristik X-ışınları yayınlarlar. X-ışınlarına madde floresans yaptığından floresans ışınları denilir. Bu ışınlar kolimatörden geçirildikten sonra döner bir tabla üzerinde bulunan kristale ulaşan her farklı frekanstaki ışın dedektöre yollanarak sayısal bilgiye çevrilir.



Şekil 2.1. X-ışını spektroskopisinin şematik gösterimi (Karaman, 2005).

X-ışınları kırınım metotu ile kristalin birim hücresinin şekli, simetrisi, boyutu tayin edilebilir. Ayrıca numunenin kimyasal bileşenleri, kristal düzlemlerinin kalınlığı ve örgü kusurları gibi özellikleri belirlenebilmektedir.

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi bir kristal üzerine gönderilen monokromatik X-ışınları kendi dalga boylarına ve kristalin düzlemleri arasındaki d_{hkl} uzaklığa bağlı olarak belli bir θ açılarında saçılmaktadır. Birinci ve ikinci düzlemlerdeki örgü noktalarına çarparak saçılan X-ışınları arasındaki yol farkı X-ışınlarının λ dalga boyunun tam katları olduğunda yapıcı girişim yapabilmektedir(Karaman A., 2005). Buna göre, sözü edilen yol farkı dalga boylarının tam katlarına eşitlenirse,

$$\overline{CB} = \overline{BD} = d_{hkl} \sin\theta \qquad (2.1)$$

formunda ifade edilir. Toplamları ise,

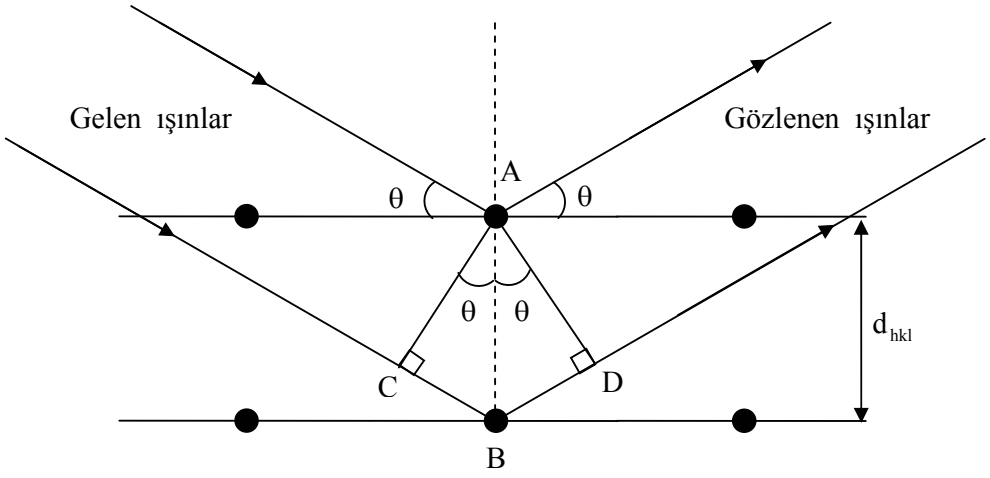
$$\overline{CB} + \overline{BD} = 2\, d_{hkl}\, \sin\theta = n\lambda \tag{2.2}$$

$$2\, d_{hkl}\, \sin\theta = n\lambda \tag{2.3}$$

formunda ifade edilir. Bu Bragg yasası olarak bilinir (Buyana, 1997). Dalga boyu belli X-ışınlarının kristal düzlemlerinde θ saçılmaları ölçülerek ard arda gelen özdeş düzlemler arasındaki d_{hkl} uzaklığı Bragg denkleminden hesaplanır. Kübik kristaller için ise Bragg denkleminden ve geometrik yoldan bulunan düzlemler arası uzaklıkların birbirine eşitlenmesiyle,

$$\left(\sin^2\theta\right)/\left(h^2 + k^2 + l^2\right) = \lambda^2/4a^2 \tag{2.4}$$

bağıntısı elde edilir (Sarıkaya, 1997). Bu eşitlik kübik kristallerin örgü tipinin belirlenmesinde kullanılır.



Şekil 2.2. X-ışınlarının özdeş kristal düzlemlerinden saçılması (Buyana, 1997).

2.1.2. Elektron Kırınımı Yöntemi

Elektronlar yüklü ve parçacık olduğundan katıların iyonlar ile elektrostatik etkileşimlerde bulunurlar. Ortama girişlerinden kısa bir süre sonra enerjilerinin kaybederler. Böyle oldukları içinde girişkenlikleri azdır. Girişkenliklerinin az oluşlarından dolayı ince film şeklindeki katı cisimlerin yüzeysel incelemelerinde, çok ince kristal düzlemlerin incelenmesinde ve gaz fazındaki moleküler yapılar hakkında bilgi edinmek için kullanılır.

Lineer hızlandırıcılarda V potansiyel fark altında hızlandırılan elektronun kinetik enerjisi,

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \tag{2.5}$$

bağıntısı ile verilir. Burada hızlandırılan elektronların de Broglie dalga boyu $\lambda = \frac{h}{mv}$ ifadesindeki mv yerine kinetik enerjideki $mv = \sqrt{2meV}$ değerinin konulmasıyla,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \tag{2.6}$$

elektronların de Broglie dalga boyu bağıntısını elde edilir. Burada m elektronun kütlesi, v elektronun sahip olduğu hızı, V ise elektronu hızlandırmak için kullanılan potansiyel farkı göstermektedir.

Kristal düzlemlerine hızlandırılmış elektronlar çarparak etrafa saçılmakta ve saçılan elektronlar kristal etrafında dönebilen dedektör veya birkaç dedektör tarafından toplanarak sayısal bilgiye çevrilmektedir. Böylece saçılan ışın yoğunluğu saçılma açısına $\theta = 2\varphi$ nin fonksiyonu olarak ölçülmektedir. (2.3) bağıntısındaki gibi Bragg kırınım şartına göre,

$$n\lambda = 2\Delta Cos\varphi \tag{2.7}$$

bağıntısı ile verilir. Burada Δ Şekil 2.3' de görüldüğü gibi,

$$\Delta = d\sin\varphi \tag{2.8}$$

olur. Bu (2.7) bağıntısında yerine yazılırsa,

$$n\lambda = d\sin\theta \tag{2.9}$$

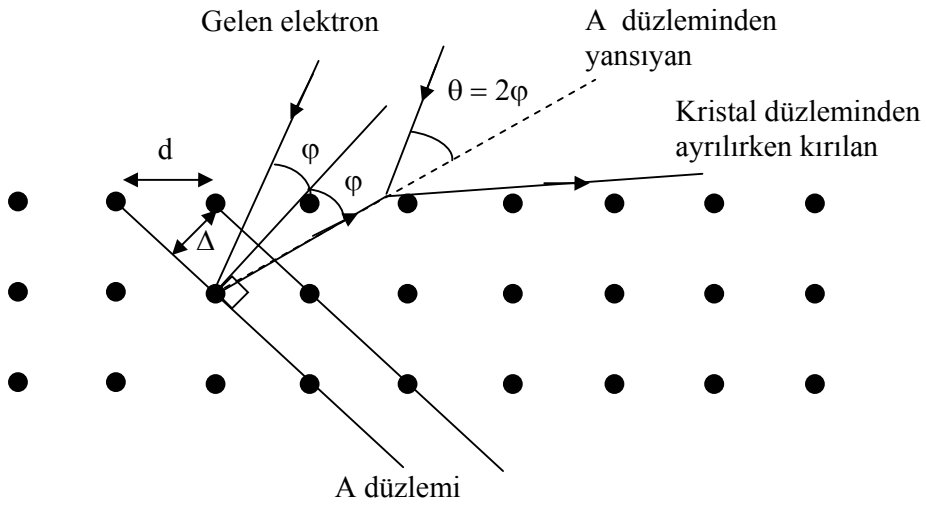
bağıntısı elde edilir. Gelen elektronların dalga boyunu biliyorsa θ açısını ölçerek bağıntısını kullanarak kristal parametresi d kolayca hesaplanabilir. Saçılma deneylerinde Q_1 ve Q_2 ile tanımlanan saçılma açısının fonksiyonu olan saçılma vektörünün limit değerlerinde ölçülen I(Q) ışın şiddeti ile $g(r_{ij})$, çift dağılım fonksiyonları arasındaki bağıntı,

$$g(r_{ij}) = \int_{Q_1}^{Q_2} I(Q)\,Q\exp(-aQ^2)\sin(Qr_{ij})dQ \tag{2.10}$$

eşitliği ile verilmektedir (Buyana, 1997). Burada a uygun bir sabit ve Q saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\varphi \tag{2.11}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Molekülü oluşturan i ve j ile adlandırılan atomlar arasındaki bağ uzunluğu (r_{ij}) fonksiyonu olan $g(r_{ij})$ bağıntısının grafiği çizildiğinde her zaman açıkça birbirinden ayıran pikler elde edilememektedir. Bu nedenle bu deneysel çalışma ile yapıları önceden bilinen moleküller ile çalışmak daha çok tercih edilmektedir. Deneysel ve teorik çalışmalar aynı anda çalışılarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak moleküler parametreler daha iyi belirlenebilmektedir.



Şekil 2.3. Elektronların kristal düzlemlerinden yansıması ve kırılması (Buyana, 1997).

2.1.3. Nötron Kırınımı Yöntemi

Moleküler yapının inceleme yöntemleri arasında nötron difraksiyon yöntemi nükleer reaktörlerde kullanılan hızlandırıcılar gibi büyük hızlandırıcılar gerektirdiği için pek tercih edilmemektedir. İncelemede kullanılan nötronlar elektriksel olarak yüksüz parçacıklar oldukları için atom içindeki yüklü parçacıklardan etkilenmediği için maddenin derinliklerine kadar gidebilirler, çekirdekler ile elastik çarpışmalar ile etkileşimde bulunurlar ve madde tarafından soğurulabilirler. Uygun deneysel düzenekler hazırlanarak saçılan ve soğurulan nötronlar belirlenerek madde hakkında bilgiler elde edilebilir.

Nötronların hızını ölçülebilindiği için de Broglie dalga boyu da ölçülebilir bir büyüklük olmaktadır. Nötronların de Broglie dalga boyu,

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{2.12}$$

bilinen ifade ile verilir. Burada m nötronların kütlesi, v nötronların sahip olduğu hız, h ise Planck sabitidir.Dalga vektörü büyüklüğü $k = 2\pi/\lambda$ olan nötronların kinetik enerjisi,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{2.13}$$

bağıntısı ile verilir.



Şekil 2.4. Saçılmaya uğrayan nötronun hız ve dalga vektörlerindeki değişim (Adya, 2003).

Şekil 2.4' ten de görüldüğü gibi kinetik enerjideki değişimi incelenirse,

$$\Delta E = E - E' = \frac{1}{2}\left(mv^2 - mv'^2\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 - k'^2\right) \tag{2.14}$$

olur. Burada saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$Q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk'\cos(2\theta) \tag{2.15}$$

bağıntısı ile verilir. Eğer enerji değişimi olmayan ($\Delta E = 0$ yani $k = k'$) sadece yön değişimi yani elastik çarpışma yapan nötron demetinin saçılma vektörü,

$$Q = 2k\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{2.16}$$

formu ile ifade edilir.

N atomlu, V hacimli iyonik bir sıvının ortalama sayı yoğunluğu $\rho = N/V$ dir. α ve β ile tanımlanan çok atomlu bir molekül için kısmı yapı fonksiyonu ($S_{\alpha\beta}(Q)$) ve kısmi çiftler dağılım fonksiyonu ($g_{\alpha\beta}(r)$) arasındaki ilişki,

$$S_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \rho \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \exp(iQr)\, dr \tag{2.17}$$

bağıntısı ile verilir (Adya, 2003). Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu orjinde bulunan bir α ile tanımlanan atomdan r kadar uzaklıkta β ile tanımlanan atomların bulunma olasılıklarını verir ve $S_{\alpha\beta}(Q)$ ' nun Fourier dönüşümü,

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 Nr} \int (S_{\alpha\beta}(Q) - 1)\, Q \sin(Qr) dQ \tag{2.20}$$

formunda $g_{\alpha\beta}(r)$ ' yi verir (Adya, 2002). Saçılma deneylerinde elde edilen ışın şiddeti I(Q) ile kısmi yapı faktörü arasındaki ilişki ise,

$$I(Q) = N\left[\sum_{\alpha} c_\alpha b_\alpha^2 + \sum_{\alpha}\sum_{\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta \left[S_{\alpha\beta}(Q) - 1\right]\right] \tag{2.21}$$

ile ifade edilir. Burada $c_\alpha = N_\alpha / N$, $c_\beta = N_\beta / N$ sırasıyla α ve β ile tanımlanan atomların konsantrasyonları ve b_α ve b_β saçılma uzunluklarını tanımlamaktadır (Karaman A, 2005). Buradan toplam yapı faktörü $F(Q)$,

$$F(Q) = \sum_{\alpha}\sum_{\beta} c_\alpha c_\beta b_\alpha b_\beta \left[S_{\alpha\beta}(Q) - 1\right] \tag{2.22}$$

formunda tanımlanır (Adya, 2003). Bu bağıntının Fourier dönüşümü,

$$G(r) = \sum_{\alpha}\sum_{\beta} c_\alpha c_\beta \overline{b_\alpha b_\beta}\left[g_{\alpha\beta}(r) - 1\right] \tag{2.23}$$

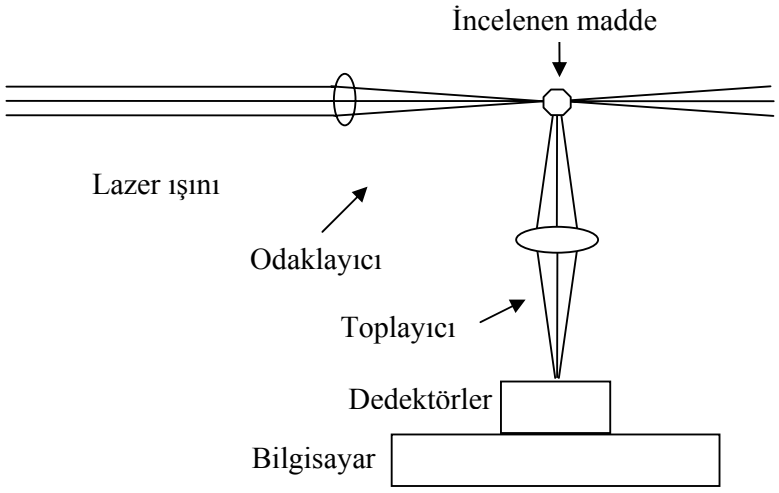
bağıntısı ile verilen toplam açısal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanır. Örneğin, MX_n yapıdaki iyonik bir sıvı için kısmi yapı faktörleri $S_{MM}(Q)$, $S_{XX}(Q)$, $S_{MX}(Q)$ olur ve bu durumda toplam yapı faktörü ise,

$$F(Q) = c_M^2 b_M^2\left[S_{MM}(Q) - 1\right] + c_X^2 b_X^2\left[S_{XX}(Q) - 1\right] + 2c_M c_X b_M b_X\left[S_{MX}(Q) - 1\right] \tag{2.24}$$

bağıntısı ile verilir.

2.1.4. Raman Spektroskopisi Yöntemi

Raman Spektroskopisinde incelenmek istenen maddenin üzerine lazer ışınları gönderilerek saçılan ışınlar izlenir. Gelen ışınlara dik olarak saçılan ışınlar toplayıcı lensler ile toplanarak dedektöre gönderilir. Dedektörler tarafından algılanan ışınlar bilgisayarlar yardımı ile sayısal bilgilere çevrilir. Bu sayısal bilgiler analiz edilerek maddenin özellikleri hakkında bilgiler elde edilmektedir. Şekil 2.5' de Raman spektrumu şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.5. Raman spektroskopisinin şematik gösterimi (Papatheodorou, 2002)

Dipol momenti olmayan bir molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri üst üstedir. Böyle bir moleküle $\vec{E}(t)$ elektrik alan uyguladığımızda elektrik alan etkisiyle yükler titreşirler.Bu alanın,

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos w_L t \tag{2.24}$$

formundadır. Molekül içinde yer alan elektron ve çekirdekler elektromanyetik dalgaların oluşturduğu elektrik alan etkisiyle zıt yönlerde hareket ederler. Bunun sonucu olarak molekülün yük dağılımı ve kutuplaşmasında değişimler olur. Böylece molekülde indüklenmiş dipol moment oluşturulmuş olur.

Dipol momenti olan bir moleküle elektrik uygulanırsa, elektrik alanın artması veya azalması durumuna göre dipol moment değişir. Elektrik alan nedeniyle oluşan yada elektrik alandan etkilenen indüklenmiş dipol moment, gelen elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörüyle,

$$\vec{\mu}_{indük} = \overline{\alpha}\,\vec{E}(t) \tag{2.25}$$

şeklinde bağıntılıdır. Buradaki $\overline{\alpha}$ katsayısı molekül için karakteristik bir nicelik olan ve elektromanyetik dalganın geliş doğrultusuna bağlı olan bir büyüklük olan kutuplanma tensörünü ifade etmektedir. Kutuplanma tensörü,

$$\overline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \tag{2.26}$$

üç boyutlu matris formunda verilir. Kutuplanma tensörü molekülün denge konumu civarındaki küçük titreşimleri göz önünde tutularak, molekülün normal titreşim koordinatlarında kuvvet serisine açılacak olursa,

$$\bar{\alpha}(q_i) = \bar{\alpha}_0 + \sum_{i=1}^{K}\left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{K}\left(\frac{\partial^2\bar{\alpha}}{\partial {q_i}^2}\right)_0 {q_i}^2 + \cdots \tag{2.27}$$

bağıntısı elde edilir. Burada $\bar{\alpha}_0$ terimi denge konumunda (q_i) molekülün kutuplanmasını, ikinci terim içinde verilen $\left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial q_i}\right)_0$ terimi i'inci titreşim modunun kutuplanma üzerine yarattığı değişimi ifade etmektedir. Diğer terimlerin kutuplanmaya katkısı çok az olacağından ihmal edilebilir. Elektromanyetik dalganın etkisi altında kalan molekülün toplam indüklenmiş dipol momenti,

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_{\text{indük}} = {} & \bar{\alpha}_0\vec{E}_0\cos w_L t + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{K}\left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial q_i}\right)_0 \vec{E}_0 q_i \cos[(w_L - w_i)t] \\ & + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{K}\left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial q_i}\right)_0 \vec{E}_0 q_i \cos[(w_L + w_i)t] + \cdots\end{aligned} \tag{2.28}$$

bağıntısı ile verilir (Papatheodorou, 2002). Burada K terimi molekülün toplam titreşim koordinatlarının sayısını ifade etmektedir. N tane atoma sahip olan açısal bir molekülün 3N-6, doğrusal bir molekülün 3N-5 tane normal titreşim koordinatı vardır. Deneysel olarak Raman spektrumunda gelen ışının frekansı ν_L yanında $\nu_L \pm \nu_i$ frekanslarına sahip saçılan ışınlar gözlenir. Bunlar (2.28) bağıntısındaki terimlere sırasıyla Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes terimlerinin frekansına karşılık gelir. Burada ν_i molekülün titreşim frekansıdır. Gözlenen ışınlar Rayleigh (ν_L), Stokes ($\nu_L - \nu_i$) ve anti-Stokes ($\nu_L + \nu_i$) frekanslarına sahiptir.

Klasik mekanikte saçılma spektrumunda gözlenecek olan Stokes ve anti- Stokes bileşenlerinin şiddetlerinin eşit olması gereklidir. Ancak deneysel sonuçlar Stokes bileşenlerinin, anti-Stokes bilşenlerinden daha şiddetli olarak gözlendiğini ortaya koymaktadır. Raman olayı kuantum mekaniği açısından incelendiğinde, olayın gözlenmesi için şiddetli ışınımın etkisi ile değişen kutuplanmasına bağlı olarak molekülün bir indüklenmiş dipol momentine sahip olması ve molekülün iki titreşim enerji düzeyi arasında gerçekleştirebileceği geçiş ile ilişkili geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı değer alması gerekir. Bu ifadenin matematiksel karşılığı,

$$\int \psi_i^* \vec{\mu}_{indük} \psi_j dq > 0 \qquad (2.29)$$

bağıntısı ile ifade edilir (Balcı, 2003). Bir ortamdaki tanecik (atom veya molekül) nüfusunun enerji düzeylerine göre dağılımı Boltzman dağılım fonksiyonu,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \qquad (2.30)$$

ile verilir. Burada E_f Fermi enerjisini tanımlamaktadır. Boltzman dağılımına göre üst enerji düzeylerindeki tanecik nüfusu daha alt enerji düzelerine kıyasla çok daha azdır. Bunun sonucu olarak, anti-Stokes geçişlerine kıyasla daha büyük geçiş olasılığına sahip olan Stokes geçişleri, Raman spektrumunda daha şiddetli bandlar verirler.

2.2. Simetri ve Grup Kuramı

Moleküler yapının kuramsal ve deneysel yoldan aydınlatılmasında simetri olgusu büyük önem taşımaktadır. Simetri göz önüne alınarak moleküllere ilişkin bazı hesaplamalarda basitleştirilebilir. Örneğin, simetri olgusu kullanılarak moleküllerin optikçe aktifliği, dipol momenti ve dalga fonksiyonları yanında dönme titreşim ve elektronik spektrumları açıklanabilmektedir.

2.2.1. Simetri Elemanları ve Simetri İşlemleri

Bir sistemin herhangi bir yoldan ilk görünümünden ayırt edilemeyen yani ona eşdeğer başka bir görünüme getirilmesine simetri işlemi denir. Simetri işlemi, bir nokta, bir doğru yada bir düzleme göre yapılmaktadır. Simetri, bir noktaya göre yapılıyorsa simetri noktası, bir doğruya göre yapılıyorsa simetri ekseni, bir düzleme göre yapılıyorsa simetri düzlemi denilen bu geometrik konumlara simetri elemanı adı verilir. Herhangi bir geometrik şekli andıran bir cisim, bir molekül yada bir kristalin bir yada en çok beş olmak üzere birden fazla simetri elemanı bulunmaktadır. Farklı simgelerle

gösterilen bu simetri elemanlarını özdeşlik elemanı (E), simetri merkezi (i), özel simetri ekseni (C_n), simetri düzlemi (σ) ve dönme-yansıma simetri ekseni (S_n) şeklinde sıralayabiliriz. Özdeşlik elemanından başka simetri elemanı bulunmayan cisim, molekül yada kristaller anti simetrik, özdeşlik elemanın yanında en az bir diğer simetri elemanı olanlar ise simetrik olarak nitelendirilir.

Bazı simetri elemanlarına göre birden fazla simetri işlemi yapılabilir. Simetri işlemleri simetri operatörleri ile gösterilir. Bir cisim, bir molekül yada bir kristalin simetri operatörleri çarpma işlemine göre bir matematiksel grup oluşturduğundan simetri olgusu grup kuramı ile incelenir. Kapalılık, birleşme birim elemanın varlığı ve ters elemanın varlığı koşullarını sağlayan operatörler kümesine grup denir. Elemanları komütatif olan gruba Abel grubu adı verilir. Ana grup içinde kapalılık, birim elemanın varlığı ve ters elemanın varlığı koşullarını sağlayan operatörler kümesine alt grup denir. Grubu oluşturan elemanların sayısına grubun mertebesi adı verilir. Ana grubun mertebesinin alt grubun mertebesine oranı daima tam sayı olmak zorundadır. Bu grup içinde aynı elemanla eşlenik olan elemanlar bir sınıf oluşturmaktadır (Sarıkaya, 2002).

Simetri elemanları, bunlara göre yapılan simetri işlemleri ve bu işlemleri gösteren simetri operatörleri aşağıda daha ayrıntılı bir şekilde incelenecektir.

Özdeşlik elemanı (E) ve özdeşlik işlemi

Hiçbir işlemi olmayan simetri elemanına özdeşlik elemanı denir. Bir matematiksel operatör niteliğinde olan E uygulandığında molekülün konumunu hiç değiştirmediğinden simetri elemanlarının oluşturduğu grubun birim elemanıdır. Bir moleküle ardı ardına uygulanan diğer işlemler sonucu orijinal hale dönülüyorsa, bu işlemleri gösteren operatörlerin çarpımı E birim operatörüne eşit olmaktadır. Buna göre, daha sonra görecek C_1 işlemini göz önüne alındığında molekül bir eksen çevresinde 360° döndürülür. Molekül bu işlem sonrası yine ilk durumuna gelmiştir. Buna göre C_1 işlemi bir özdeşlik elemanıdır.

Su molekülünde olduğu gibi moleküle C_2 işlemi uygulandığında ayırt edilemeyen bir konuma varılır. C_2 işlemi ikinci kez tekrarladığında ilk duruma dönülür.

Molekül üzerinde birbiri ardı sıra uygulanan simetri işlemleri çarpım halinde gösterilir. Arka arkaya uygulanan iki C_2 işlemi molekülü kendisine dönüştürdüğüne göre, bu iki simetri işleminin çarpımı özdeşliğe eşit olmalıdır ($C_2C_2 = {C_2}^2 = E$). Amonyak molekülünde C_3 işlemi uygulandığında yani molekül 120° döndürüldüğünde, başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen bir duruma dönüşür. C_3 işlemi tekrarlandığında toplam dönme 240° olduğundan molekül yine başlangıçtaki ile ayırt edilemeyen bir duruma dönüşür. Ancak işlem üçüncü kez tekrarlanırsa molekülün ilk durumuna varılır. Buna göre $C_3C_3C_3 = {C_3}^3 = E$ yazılabilir.

Simetri merkezi (i) ve inversiyon işlemi

Bir moleküldeki özdeş atomların eşit uzaklıkta bulunduğu molekül merkezine simetri merkezi, bu merkeze göre yapılan tersine çevirme işlemine ise inversiyon işlemi denir. Her ikisi de i ile gösterilir. Bir molekül tersine çevrildiğinde $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,-z)$ konumuna dönüşür. Son konumdaki molekül yeniden tersine çevrildiğinde ilk orijinal konuma ulaşacağından $i^2 = E$ olur. Ardı ardına iki döndürme ile ilk hale dönüleceğinde k döndürme sayısı çift olduğunda $i^k = E$, tek olduğunda ise $i^k = i$ olur.

Özel simetri ekseni (C_n) ve döndürme işlemi

Saat ibreleri yönünde yada ters yönde, n bir tam sayı olmak üzere etrafında $2\pi/n$ radyan ($360/n$ derece) döndürülen molekülün ilk görünümünü aldığı eksene özel simetri ekseni yada döndürme ekseni denir. Bir özel simetri ekseni tarafından n tam sayısının değerlerine bağlı olarak değişen her döndürme ayrı bir simetri işlemidir. Sayısı bir den fazla olabilen özel simetri eksenleri etrafındaki döndürme işlemini yapan operatör genel olarak C_n şeklinde gösterilir. C_n gösterimindeki n tamsayısının 2,3,4,5 ve 6 değerleri için sırasıyla C_2 ikili, C_3 üçlü, C_4 dörtlü, C_5 beşli ve C_6 altılı özel

simetri eksenlerinden söz edilir. Buna göre, C_n gösterimindeki n tam sayısı molekülün ilk konumuna ulaşmak için yapılan toplam 2π radyanlık çevirme içinde kaç eşdeğer basamak bulunduğunu göstermektedir. Örneğin n=2 olduğunda $2\pi / 2 = \pi$ olmak üzere iki eşdeğer basamaktan oluşan bir çevirme ile ilk hale ulaşmaktadır (Sarıkaya, 2002).

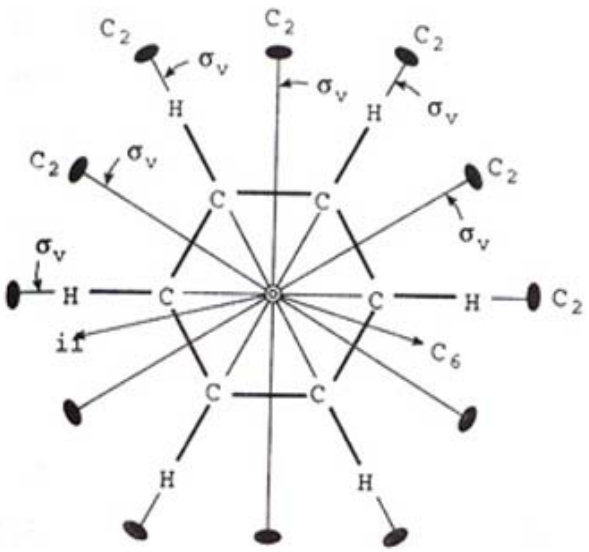
Özel simetri eksenlerine göre yapılan işlemlerin operatörleri k döndürme yapılan basamak sayısı olmak üzere genel olarak C_n^k şeklinde gösterilmektedir. Örneğin, C_2^1 ve C_2^2 sırasıyla ikili özel simetri eksenine göre bir basamak π radyan ve iki basamak yani 2π radyan döndürme operatörlerini simgelemektedir. Moleküle C_2^2 operatörü uygulandığında ilk konuma geri dönüleceğinden $C_2^1 C_2^1 = C_2^2 = E$ yazılabilir. Benzer şekilde düşünürsek $C_2^1 C_2^1 C_2^1 = C_2^3 = C_2^1$ olacağı açıktır. Aynı şekilde diğer döndürme operatörleri ve bunlar arasındaki bağıntılar sırasıyla C_3^1, $C_3^1 C_3^1 = C_3^2$, $C_3^1 C_3^1 C_3^1 = C_3^3 = E$; C_4^1, $C_4^1 C_4^1 = C_4^2 = C_2^1$, C_4^3, $C_4^4 = E$ ve C_6^1, $C_6^2 = C_3^1$, $C_6^2 = C_3^1$, $C_6^4 = C_3^2$, C_6^5, $C_6^6 = E$ şeklinde yazılabilir. Bu döndürme operatörleri arasında diğer operatörlerin çarpımıyla bulunamayan C_3^1, C_3^2, C_4^1, C_4^3, C_6^1 ve C_6^5 operatörleri karakteristiktir. Basamak sayısı n'nin en büyük olan eksenine ana eksen denir. Eğer bu özellikte birden fazla eksen varsa, doğrultusunda en çok atom bulunan ana eksen olarak seçilir.

Simetri düzlemi (σ) ve yansıma işlemi

Bir molekülün bir tarafı diğer tarafının aynadaki görüntüsü gibi ise o molekülün en az bir simetri düzlemi vardır. Bir simetri elemanı olan simetri düzlemine göre yapılan işleme yansıma işlemi denir. Simetri düzlemi ve yansıma operatörü genel olarak σ ile gösterilir. Simetri operatörü bir moleküle bir kez uygulandığında ilk konuma eşdeğer bir konum, iki kez ardı ardına uygulandığında ise ilk konuma özdeş bir konum yani ilk konumun kendisi bulunur. Buna göre, k uygulama sayısı tek olduğuna $\sigma^k = \sigma$, çift olduğuna ise $\sigma^k = E$ olur.

Molekülün C_n ana eksenine dik olan simetri düzlemine yatay (horizontal) simetri düzlemi denir ve σ_h şeklinde gösterilir. Yatay simetri düzlemi yalnızca bir tanedir. Şekil 2.6' da görülen benzen molekülünün bütün atomları C_6 ana eksenine dik

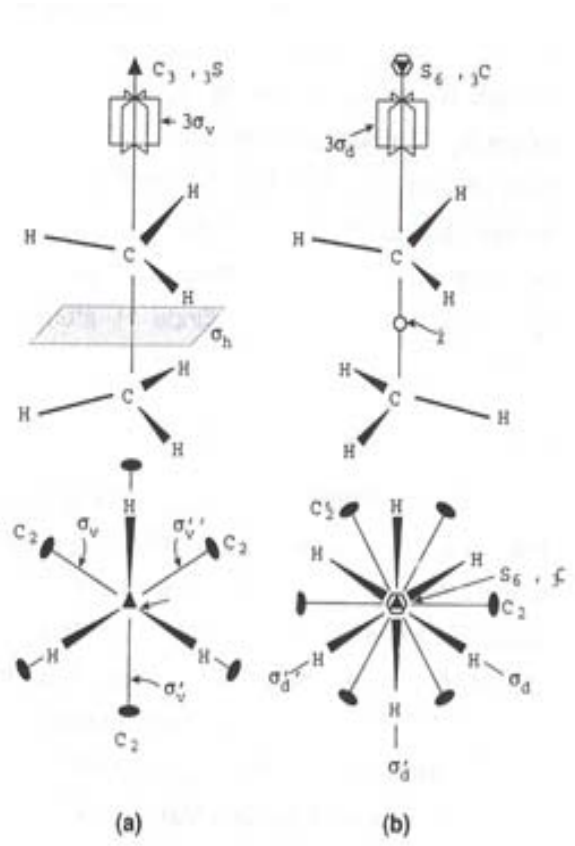
olan σ_h üzerinde bulunmaktadır. Ana eksen doğrultusundan bakıldığında atomlarının izdüşümleri çakışan molekül yapısına tutuk yapı denir, çakışmayan molekül yapısına ise serbest yapı denir.



Şekil 2.6. Simetri merkezine sahip C_6H_6 molekülü diğer simetri işlemlerini gösteren simetri operatörleri (Sarıkaya, 2002).

Şekil 2.7.a ve b sırasıyla etan molekülü için tutuk yapı ve serbest yapı şematik olarak gösterilmiştir. Tutuk yapıda C_3 ana eksenine dik bir σ_h yatay simetri düzlemi, serbest yapıda ise bir i simetri merkezi bulunmaktadır.

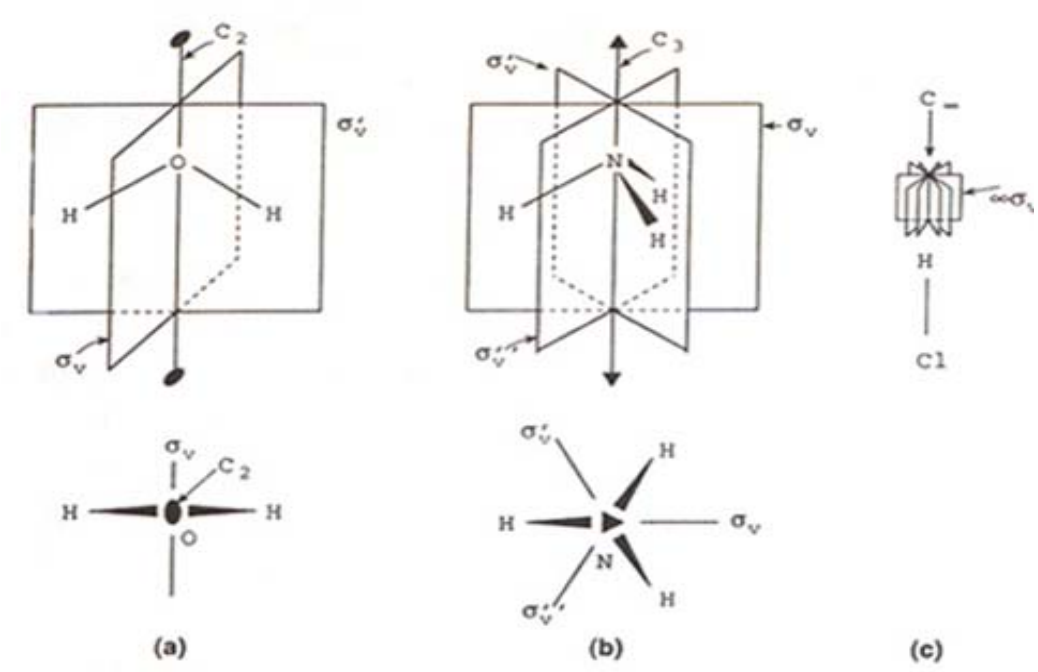
Molekülün C_n ana eksenini içine alan ve bu eksen üzerinde kesişen simetri düzlemlerine düşey (vertical) simetri düzlemi denir ve σ_v şeklinde gösterilir. Eşdeğer olanların hepsi de σ_v şeklinde gösterildiği halde eşdeğer olmayanlar sırasıyla $\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \ldots$ şeklinde gösterilmektedir.



Şekil 2.7. a) D_{3h} nokta grubu simetrisine sahip olan tutuk C_2H_6 (etan) molekülünün,
b) D_{3d} nokta grubu simetrisine sahip olan serbest C_2H_6 molekülünün simetri operatörleri (Sarıkaya, 2002).

Şekil 2.6' de benzenin eşdeğer altı σ_v düzlemi vardır, Şekil 2.8.b de amonyağın eşdeğer olmayan σ_v, σ_v' ve σ_v'' düzlemleri, Şekil 2.7.a' da ise tutuk etan molekülünün yine eşdeğer olmayan σ_v, σ_v' ve σ_v'' düzlemleri görülmektedir. Şekil 2.8.c' de görüldüğü gibi HCl molekülünün birbirine eşdeğer sonsuz sayıda σ_v düzlemi bulunmaktadır.

Bir molekülde C_2 eksenleri arasındaki açıyı ikiye bölen ve yine ana eksen üzerinde kesişen simetri düzlemlerine dihedral düzlem denir ve σ_d ile gösterilir. Şekil 2.7.b' de serbest etan molekülünün eşdeğer olmayan σ_d, σ_d' ve σ_d'' dihedral düzlemleri görülmektedir.



Şekil 2.8. a) C_{2v} nokta grubu simetrisine sahip olan H_2O molekülünün, b) C_{3v} nokta grubu simetrisine sahip NH_3 molekülünün, c) $C_{\infty v}$ nokta grubu simetrisine sahip HCl molekülünün simetri operatörleri (Sarıkaya, 2002).

Dönme -yansıma simetri ekseni (S_n)ve dönme–yansıma simetri işlemi

Etrafında döndürüldükten sonra kendisine dik düzlem üzerinden yansıtıldığında molekülün ilk konumuna eşdeğer bir konumunun bulunmasına yol açan eksenlere dönme-yansıma simetri ekseni denir. Beşinci simetri elemanı olan dönme-yansıma

simetri eksenine göre yapılan işleme dönme-yansıma işlemi, bu işlemi gösteren her S_n^k işlemcisine ise dönme- yansıma operatörü adı verilir. dönme-yansıma simetri eksen ve buna dik olan ayna düzlemi molekülün özel eksenleri ve özel simetri düzlemleri olabildiği gibi onlardan bağımsızda olabilir. Eğer, dönme-yansıma simetri ekseni olarak molekülün C_n özel eksenlerinden ve σ özel simetri düzlemlerinden biri alınırsa $S_n \equiv \sigma C_n$ eşitliğinin sağlandığı görülür. Esas olarak bu işlem dönme ile yansıma işlemlerinin birleşimidir.

S_n dönme-yansıma simetri eksenlerine göre yapılan dönme-yansıma işlemlerinin çoğu diğer simetri işlemleri ile aynı sonucu verdiği halde bazıları bağımsızdır. Örneğin, $S_1 \equiv \sigma$ ve $S_2 \equiv i$ olduğu kolaylıkla görülebilir. Bunun yanında, S_3 operatörü ile yapılan S_3^1, $S_3^2 \equiv C_3^2$, $S_3^3 \equiv \sigma_h$, $S_3^4 \equiv C_3^1$, S_3^5 ve $S_3^6 \equiv E$ işlemlerinden ancak S_3^1 ve S_3^5 diğer simetri elemanlarına göre yapılan işlemlerinden bağımsızdır.

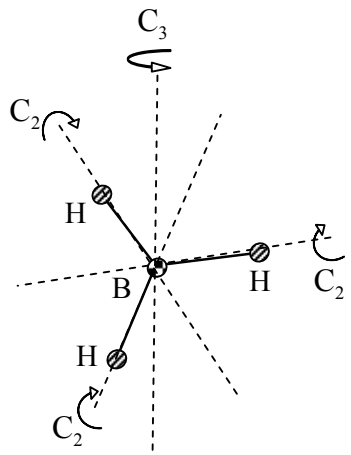
2.2.2. Nokta Grupları

Bir moleküldeki simetri işlemlerini gösteren operatörler çarpma işlemine göre bir matematiksel grup oluşturmaktadır. Bir grup içinde aynı elemanla eşlenik olan elemanlar kümesine sınıf adı verilmektedir. Bir molekülün tüm simetri elemanları bir nokta kesiştiği için simetri gruplarına nokta grupları da denilmektedir. Nokta grupları, moleküller için Schönflies simgeleri ile kristaller için ise bunlara karşılık gelen Hermann-Mauguin simgeleri ile gösterilir. Örneğin Şekil 2.8.a' da su molekülünde E, C_2, ve $2\sigma_v$ simetri elemanları vardır. Bu dört simetri elemanını içeren nokta grubu C_{2v} dir ve C_{2v}: E, C_2, $2\sigma_v$ şeklinde sembolize edilir.

Şekil 2.8.b' de ise amonyak molekülünde E özdeşlik elemanına ek olarak, C_3 ekseni ve bu eksenden geçen üç tane σ_v düzlemi vardır. Molekülün nokta grubu C_{3v} dir ve C_{3v}: E, C_3, $3\sigma_v$ şeklinde sembolize edilir.

Şekil 2.9' de düzlem üçgen şeklindeki Bor Hidrür molekülünde ana eksen C_3 tür. Bu eksene dik üç tane C_2 ekseni ve ana eksene dik bir σ_h yatay düzlemi vardır. Ayrıca ana eksen C_3 ve C_2 eksenlerinin her birinde geçen üç tane σ_v düşey düzlemi

bulunur. Ana eksen C_3' e dik σ_h düzlemi olduğu için bir tane dönme-yansıma ekseni S_3 olur. Bu simetri elemanlarının oluşturdukları nokta grubu D_{3h}'dır ve D_{3h}: E, C_3, $3C_2$, σ_h, S_3, $3\sigma_v$ şeklinde sembolize edilir.



Şekil 2.9. BH_3 molekülünün özel simetri eksenleri (Sarıkaya, 2002).

Bor Hidrür molekülünde olduğu gibi ana eksene dik C_2 eksenleri varsa, nokta grubunun sembolü büyük harf D ile gösterilir. Şeklinde görüldüğü gibi C_2 eksenlerinin sayısı ana eksenin katsayısına eşittir. C_3 eksenine dik üç tane C_2 ekseni olduğundan ve nokta grubunda σ_h yatay düzleminin bulunması, sembolün ön alt kısmına h yazılarak gösterilir.

Nokta Gruplarının Sınıflandırılması

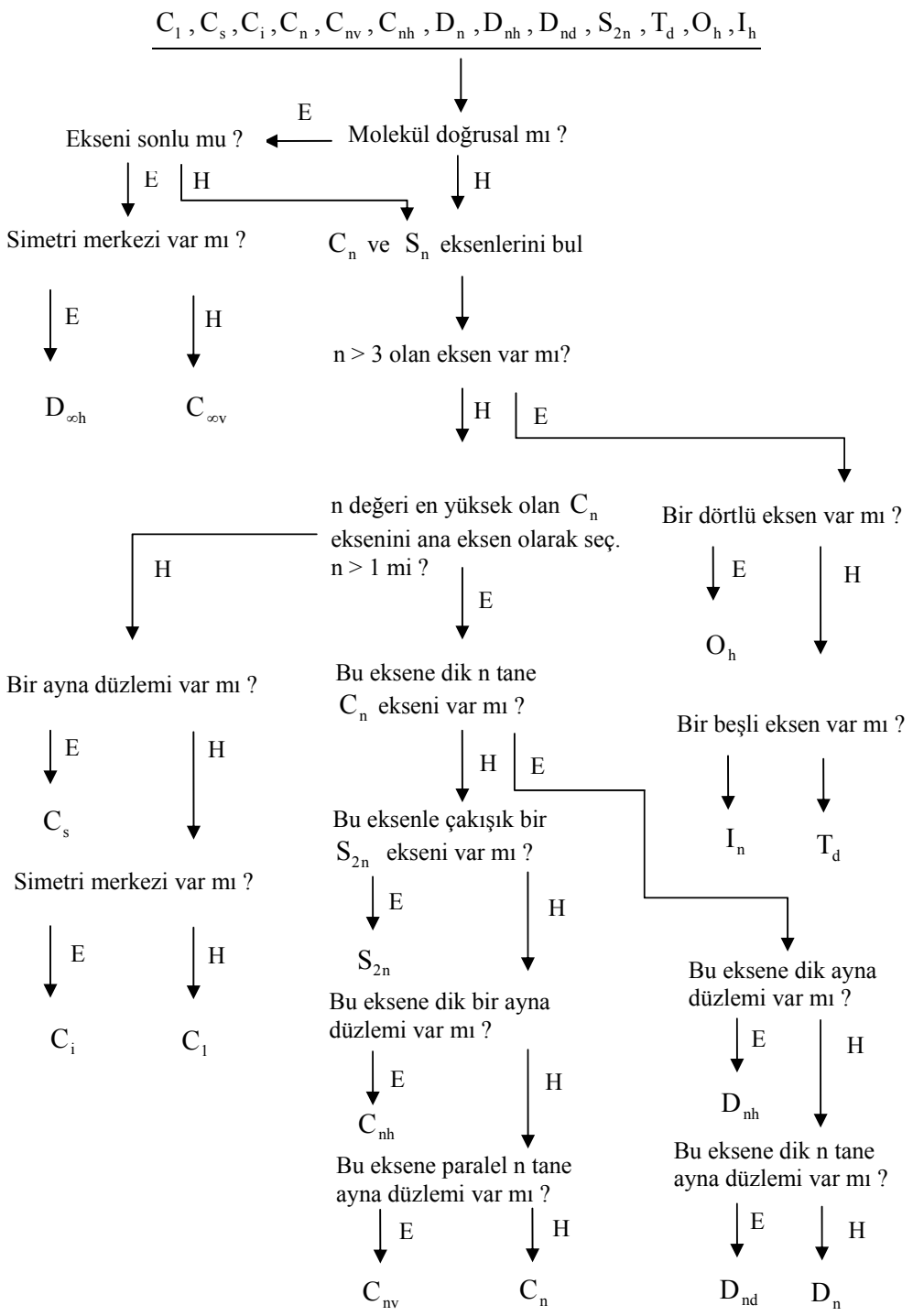
Nokta grupları C grubu, D grubu ve özel grup olmak üzere sınıflandırılır. Özel grup yüksek simetrili tetrahedral T_d, Oktahedral O_h, İkozahedral I_h, nokta gruplarını içerir. Tablo 2.1' de nokta gruplarının temel elemanları verilmektedir.

Bir molekün nokta grubunun bilinmesi o molekülde hangi simetri işlemlerinin yapılabileceğini gösterir. Moleküllerin yapılarını aydınlatmasında kızılötesi (IR)

spektroskopisinden yararlanılır. IR spektrumlarında gözlenen soğurma bandları, molekülün değişik titreşim hareketlerinden ileri gelir. Farklı atom ve gruplarının titreşimleri farklı enerjilerde soğurma bandı verecekleri gibi, aynı grubun farklı titreşim hareketleri de soğurmalara neden olabilir. Moleküllerin titreşim hareketleri ile ilgili enerjiler ışık spektrumunun IR bölgesindedir. Hangi titreşim hareketinin spektrumdaki hangi bandlara karşılık olduğunu bulabilmek için molekül simetrisinin bilinmesi gerekir. Bu nedenle özellikle IR spektrumlarının açıklanmasında molekülün nokta grubunun ve simetri elemanlarının bilinmesinin önemi büyüktür.

C Grupları	C_1	E, özdeşlik
	C_s	E, Simetri düzlemi
	C_i	E, Yansıma noktası
	C_n	E, n katlı dönme ekseni
	C_{nv}	E, n katlı dönme ekseni, n tane düşey düzlem
	C_{nh}	E, n katlı dönme ekseni, yatay düzlem
	$C_{\infty v}$	E, ∞ katlı dönme ekseni, ∞ tane düşey düzlem (simetrik olmayan doğrusal moleküller)
D Grupları	D_n	E, C_n ekseni ve ona dik n tane C_2 ekseni
	D_{nh}	E, C_n ekseni , ona dik n tane C_2 ekseni ve σ_v, σ_h düzlemleri
	D_{nd}	E, C_n ekseni, ona dik n tane C_2 ekseni ve bunların açıortaylarından geçen σ_d düşey düzlemler
	$D_{\infty d}$	E, C_∞ ekseni , ona dik ∞ tane C_2 ekseni ve σ_h yatay düzlemi (doğrusal simetrik moleküller)
Özel Gruplar	T_d	E, Dört tane C_3 ekseni, üç tane S_4 ekseni, bir kenar ve karşı kenarortayını içeren altı tane düzlem
	O_h	E, Üç tane C_4 ekseni, dört tane C_3 ekseni ve altı tane düzlem
	I_h	E, O_h grubuna ait simetri elemanlarına ek olarak altı tane C_5 ekseni

Tablo 2.1. Nokta gruplarının temel elemanları



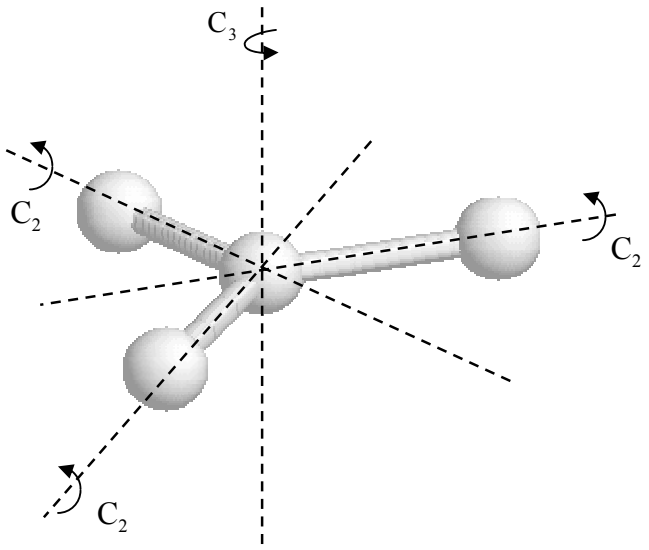
Şekil 2.10. Simetri elemanlarına göre moleküllerin nokta gruplarının şematik gösterimi (E:Evet, H:Hayır).

Nokta grubu tayini

Verilen bir molekül nokta grubunu bilmekle o molekül üzerinde yapılabilecek simetri işlemleri belirlenmiş olur. Böylece molekülün kimyasal ve spektroskopik davranışlarının çoğu açıklanabilir. Bir molekülün nokta grubu belirlerken izlenecek Şekil 2.10' da şematik olarak verilmiştir.

2.3. MX_3 ve M_2X_6 Moleküllerinin Simetrileri

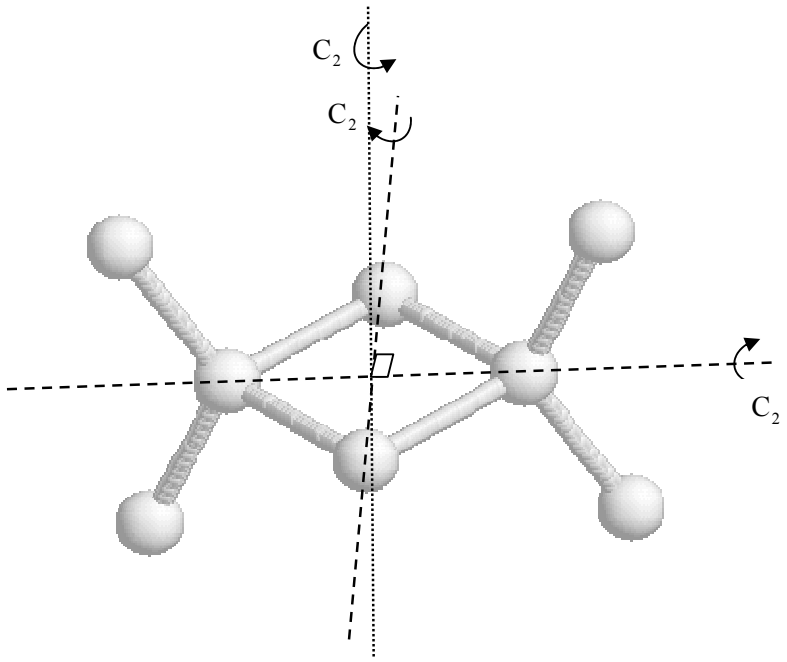
Bu çalışmada ele alınan moleküllerin simetrileri incelenirse şu sonuçlar ortaya çıkar. Düzlem üçgen şeklindeki MX_3 molekülünde ana eksen C_3 tür. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi C_3 eksenine dik üç tane C_2 ekseni vardır.



Şekil 2.11. MX_3 molekülünün özel simetri eksenleri

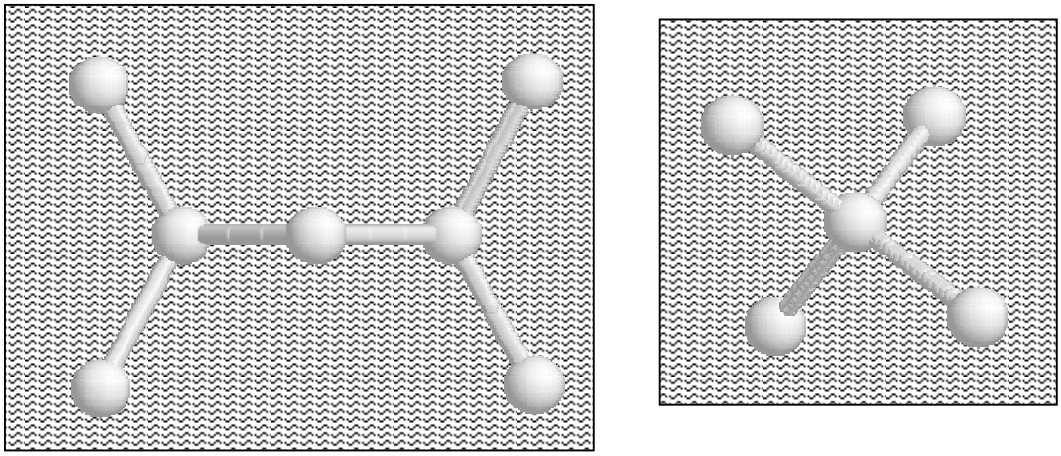
C_3 ana eksenine dik olan bir σ_h yatay düzlemi ve ayrıca ana eksen C_3 ve C_2 eksenlerinin her birinde geçen üç tane σ_v düşey düzlemi bulunur Ana eksen C_3' e dik σ_h düzlemi olduğu için bir tane dönme-yansıma ekseni S_3 olur. Bu simetri elemanlarının oluşturdukları nokta grubu D_{3h} ise D_{3h}: E, C_3, $3C_2$, σ_h, S_3, $3\sigma_v$ sembolize edilir.

Şekil 2.12' de gösterildiği gibi M_2X_6 molekülü yapısında birbirine dik iki C_2 ekseni vardır. Bu eksenlerden geçen ve yine birbirlerine dik iki σ_v düzlemi bulunur.



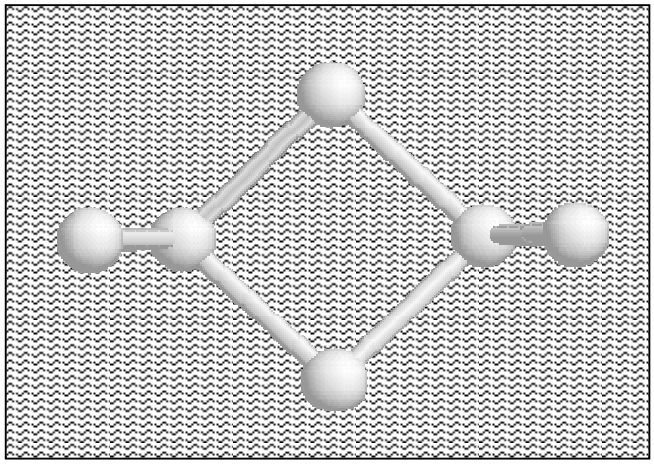
Şekil 2.12. M_2X_6 molekülünün özel simetri eksenleri

Bu düzlemler molekülü simetrik olarak ikiye böler. Düzlemlere dik olarak bakıldığında Şekil 2.13 'deki görüntü elde edilir.



Şekil 2.13. M_2X_6 molekülünün σ_v düzlemleri

Ayrıca ana eksen olarak alınabilecek molekülün simetri merkezinden geçen ve hiçbir atoma denk gelmeyen bir C_2 ekseni daha vardır. Bu eksene dik ve simetri merkezini içeren σ_h düzlemi bulunur. Bu düzleme dik olarak bakıldığında Şekil 2.14' deki gibi görüntülenir. Ayrıca D_{2h} simetri elemanlarının oluşturdukları nokta grubu $D_{2h}: E, 3C_2, i, \sigma_h, 2\sigma_v$ şeklinde sembolize edilir.



Şekil 2.14. M_2X_6 molekülünün σ_h düzlemi

BÖLÜM 3

İYONLARARASI KUVVET MODELİ

Bir molekülün yapısını kuantum fiziği yöntemiyle açıklayabilmek için, molekül içindeki tüm elektron ve çekirdekler göz önüne alınarak, toplam dalga fonksiyonu yazıldıktan sonra Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak molekülün dalga fonksiyonu birbirinden bağımsız çok sayıda değişken içeren ve çözülmesi olanaksız bir ifade olarak karşımıza çıkar. Bu durumda, klasik fizik yaklaşımı ile molekülün yapısını incelemek için çeşitli yaklaşıklıkların kullanıldığı, kuantum kimyası çalışmalarında modeller üretilmektedir. Bu modeller, atomlar arası farklı etkileşmeleri içerir ve tüm moleküller sürekli hareket halindedir. Moleküllerin bu hareketliliği, valans bağları ve valans açıları üzerindeki titreşim hareketi ve yine valans bağları üzerindeki burulma hareketi sonucu meydana gelir. Bu titreşim hareketi nedeniyle, valans bağları ve açıları denge noktalarından küçük sapmalara uğramaktadır. Bu sapmalar küçükte olsa yine de moleküllerin toplam enerjilerine dahil edilmelidir.

Bir iyonik kümenin, iyonlararası bağ uzunluğu ve iyonların dipol momentlerinin fonksiyonu olarak $U[(\vec{r}_{ij}),(\vec{p}_i)]$ potansiyel enerjisi,

$$U(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = U_{Coulomb}(r_{ij}) + U_{K.iti.etk}(r_{ij}) + U_{VdW}(r_{ij}) + U_{Klpol}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) + U_{Kabuk}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) \quad (3.1)$$

şeklinde ayrıntılı etkileşme türlerinin toplamı olarak yazılabilir. Burada birinci terim Coulomb etkileşme potansiyeli, ikinci terim kısa mesafe itici potansiyeli, üçüncü terim Van der Waals etkileşme potansiyeli, dördüncü terim klasik polarizasyon potansiyeli ve sonuncu terim ise kabuk deformasyon potansiyelidir. Şimdi bu etkileşme potansiyellerini daha ayrıntılı şekilde ele alalım.

3.1. Coulomb Etkileşme Potansiyeli

Elektrik yükleri arasındaki kuvveti tanımlayan temel yasa Coulomb yasadır. İyonik sistemlerde Coulomb etkileşmesi en temel etkileşme türüdür. Elektrik yükleri arasındaki itme veya çekme kuvvetleri, yüklerin çarpımı ile doğru, aralarındaki uzaklığın karesi ile ters orantılıdır. Buna göre Coulomb etkileşme potansiyeli,

$$U_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(\frac{z_i z_j}{r_{ij}} e^2\right) \tag{3.2}$$

formunda olur. Burada, z_i, z_j iyonik valanslar ve e ise elektron yüküdür.

3.2. Kısa Mesafe İtici Potansiyeli

Bu etkileşme tüm kısa mesafe etkileşmelerini düzenler. İki iyon birbirine yeterince yaklaşınca, elektron yoğunlukları birbirini örtmeye başlar. Pauli dışarlama ilkesinden dolayı aynı enerji ve aynı spin durumunda olan iki elektron bir arada bulunamayacağı için itici etkileşmeler ortaya çıkar. İyonik sıvılarda kısa mesafe etkileşmeleri için Bussing potansiyeli yaygın olarak kullanılmaktadır (Busing, 1970) ve

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = f(\rho_i + \rho_j)\exp[(R_i + R_j - r_{ij})/(\rho_i + \rho_j)] \tag{3.3}$$

bağıntısı ile verilir. Bu potansiyelin toplam enerjiye katkısı,

$$U_{K.iti.etk}(r_{ij}) = \sum_{i\neq j}\frac{1}{2}\Phi_{ij}(r_{ij}) \tag{3.4}$$

olarak verilir. Burada $f = 0.05$ değerinde ve $e^2/\text{Å}^2$ biriminde bir sabit, R_i, R_j iyonik yarıçaplar ve ρ_i, ρ_j etkin yarıçaptır (İyonların birbirine yaklaşabilme sertlik derecesi veya iyonların etkin sıkışabilirlik mesafesi olarakta bilinir).

Ergimiş tuzlar üzerinde integral denklemleri yaklaşıklık modelleri kullanılarak yapılan yapı çalışmalarında yumuşak küre modeli olarak bilinen potansiyel (3.2) ve (3.4) denklemlerinin toplamlarından oluşmaktadır. Buna göre Yumuşak küre model potansiyeli,

$$U_{YK}(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} \left\{ \left(\frac{1}{2} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} e^2 \right) + \frac{1}{2} f(\rho_i + \rho_j) \exp\left[\frac{(R_i + R_j - r_{ij})}{(\rho_i + \rho_j)} \right] \right\} \tag{3.5}$$

olarak yazılır (Akdeniz ve Tosi, 1999).

3.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyeli

Van der Waals kuvveti**,** maddeyi oluşturan moleküller arasındaki, elektrostatik kökenli bir çekim kuvvetidir. Çekirdeğin pozitif yükü, çekirdek çevresinde bir bulut oluşturan, elektronların negatif yükleriyle eşitlendiğinde, atomlar ve moleküller elektriksel olarak nötr olur. Pozitif ve negatif yükler aynı yerde olamayacağından moleküller bir elektrik dipolu oluşturabilirler. Su molekülü gibi kimi moleküllerde, negatif yüklerin ağırlık merkezi ortalama olarak, pozitif yüklerin ağırlık merkeziyle çakışır ve kalıcı bir dipol yoktur. Bununla birlikte belli bir anda elektronların konumundaki dalgalanmalar nedeni ile yüklerin ağırlık merkezi, tam olarak çakışmaz ve molekül, çevresindeki uzayda elektrik alanı yaratan bir dipole sahip olur. İki elektrik dipolu birbirine birtakım kuvvetler uygularlar. Dipol-dipol etkileşmesi ve kalıcı dipolleri olmayan iki atom yada moleküller arasında dipol etkileşim kuvvetinin zaman içindeki ortalama değerine Van der Waals kuvveti denir.

Van der Waals Kuvvetleri çekici kuvvetlerdir ve moleküller arasındaki r uzaklığıyla çok çabuk değişirler. Van der Waals kuvvetleri, elektron ve spinlere bağlı olan iyonik ve kovalent bağlarda bulunan kuvvetlerden çok daha zayıftırlar. Zayıf olmalarına karşın sıvılar ve bazı katıların kohezyonunu sağlamada çok önemli bir rol oynarlar. Buna göre Van der Waals etkileşme potansiyeli,

$$U_{VdW}(r_{ij}) = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\left(\frac{C_i C_j}{r_{ij}^6}\right) \tag{3.6}$$

formundadır (Akdeniz ve Tosi, 1999). Burada C_i ve C_j kuvvet sabitleridir.

3.4. Klasik Polarizasyon Potansiyeli

Klasik polarizasyon potansiyelini iki potansiyelin toplamı şeklinde yazılabilir. Bunlar sırasıyla elektriksel potansiyel ve dipol-dipol etkileşme potansiyelidir.

3.4.1. Elektriksel Potansiyel

Yükler ve dipoller elektrik alan oluştururlar bu durumda elektriksel potansiyelini ve dipol-dipol etkileşme potansiyelini ortaya çıkarır. Elektriksel potansiyel, yüklerin oluşturduğu elektrik alanlar ile bu alanların dışındaki bir dipolün etkileşmesi sonucu oluşur. Bu durumda elektriksel potansiyel,

$$U_{EL}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = -\sum_{i\neq j}\left[z_i e\frac{\vec{p}_j.\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}\right] \tag{3.7}$$

formunda yazılabilir. Burada $\vec{p}_j$ dipol moment, z_i iyonik valans ve e elektron yüküdür.

3.4.2. Dipol-Dipol Etkileşme Potansiyeli

İyonik sistemlerde, dipol-dipol kuvvetleri, pozitif ve negatif iyonların birbirlerini çekmeleri sonucu ortaya çıkar. Her bir iyonun bir bölümü negatif, bir bölümü de pozitif yük kazanır ve bir elektrik dipol haline gelir. Böyle dipollere sahip bir sistemde, iyonlar arası dipol-dipol çekim kuvvetleri oluşur. Buna göre, dipol-dipol etkileşme potansiyeli,

$$U_{DD}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = \sum_{i\neq j}\left[\frac{1}{2}\frac{\vec{p}_i.\vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3}{2}\frac{(\vec{p}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{p}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right] + \frac{1}{2\alpha_h}\sum_j p_j^2 \qquad (3.8)$$

formunu alır. Burada α_h halojenin elektrik polarizasyon sabitidir (Akdeniz ve Tosi, 1999). Bu tanımlardan sonra klasik polarizasyon potansiyeli,

$$U_{Kl.pol}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = \sum_{i\neq j}\left[-z_i e\frac{\vec{p}_j.\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2}\frac{\vec{p}_i.\vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3}{2}\frac{(\vec{p}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{p}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}\right] + \frac{1}{2\alpha_h}\sum_j p_j^2 \qquad (3.9)$$

formunda bulunmuş olur.

3.5. Kabuk Deformasyon Potansiyeli

Pozitif ve negatif iyonların elektron kabuklarının birbirleri üzerinde örtüşme yapması durumunda ortaya çıkan enerji kabuk deformasyon potansiyeli olarak tanımlanır. Bu potansiyeli,

$$U_{Kabuk}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = \sum_{i_j,j} B(r_{ij})\frac{\vec{p}_j.\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \qquad (3.10)$$

şeklinde yazılabilir. (3.10) denklemindeki i_j indisi j. halojenin en yakın komşu metal iyonlarını göstermektedir ve böylece denklem sadece halojenin en yakın metal komşu iyonlarını içermesi için sınırlandırmaktadır. Burada, $B(r_{ij})$ halojen ve metal iyonun kısa mesafede üst üste gelmesiyle oluşan deformasyon dipolünün enerjisi olup,

$$B(r_{ij}) = \frac{|Y|}{\alpha_h K}\left|\frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}}\right| \qquad (3.11)$$

formunda verilir. (3.11) denklemi (3.10) denkleminde yerine yazılırsa kabuk deformasyon potansiyeli,

$$U_{Kabuk}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = \sum_{i_j,j} \frac{\vec{p}_j.\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{|Y|}{\alpha_h K} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \tag{3.12}$$

şeklini alır . Burada $|Y|$ etkin halojen kabuk yükü ve K kabuk çeperi kuvvet sabitidir. $|Y|/K$ oranı α_s ile tanımlanan kısa mesafe polarizabilitesi (kısa mesafe kutuplanma yatkınlığı) olmak üzere, kabuk deformasyon potansiyeli,

$$U_{Kabuk}(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) = \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \sum_{i_j,j} \vec{p}_j.\hat{r}_{ij} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \tag{3.13}$$

formuna gelir (Akdeniz ve Tosi, 1999). Burada α_h halojenin elektrik polarizebilitesidir (elektrik kutuplanma yatkınlığı).

Böylece, moleküler yapının toplam potansiyel enerjisi, tanımlanan tüm potansiyellerin toplamına eşittir. Bunun açık ifadesi,

$$\begin{aligned} U_{Top} = & \left\{ \sum_{i\neq j} \left(\frac{1}{2} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} e^2 \right) + \sum_{i\neq j} \left[\frac{1}{2} f(\rho_i + \rho_j) \exp\left(\frac{(R_i + R_j - r_{ij})}{(\rho_i + \rho_j)} \right) \right] \right\}_{YK} \\ & + \left\{ \sum_{i\neq j} \left[-z_i e \frac{\vec{p}_j.\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2} \frac{\vec{p}_i.\vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3}{2} \frac{(\vec{p}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{p}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] + \frac{1}{2\alpha_h} \sum_j p_j^2 \right\}_{Kl.pol} \\ & + \left\{ \sum_{i\neq j} \left(-\frac{1}{2} \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \right) \right\}_{VdW} + \left\{ \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \sum_{i_j,j} \vec{p}_j.\hat{r}_{ij} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \right\}_{Kabuk} \end{aligned} \tag{3.14}$$

formundadır. Bu toplam potansiyel enerji ifadesinin, dipollere göre minimizasyonu ile bir halojen iyonu üzerindeki dipolü ,

$$\vec{p}_h = \alpha_h \vec{E}_h(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}) + \alpha_s \sum_{i_j} \hat{r}_{ih} \left| \frac{d\Phi_{ih}(r_{ih})}{dr_{ih}} \right| \tag{3.15}$$

şeklinde tanımlanır. Burada, $\vec{E}_h$ halojen üzerindeki elektrik alandır.

Bu eşitliğinin sağındaki ikinci terim kabuk deformasyon dipolüdür. Kısa mesafede elektron kabuklarının örtüşme yapması durumunda oluşan kesişim bölgesindeki elektrik dipollerine zıt doğrultuda indüklenmiştir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Z. Akdeniz ve M. P. Tosi yaptıkları çalışmalarda elektrik dipol momentinin ve iyonlar arası bağ vektörlerinin fonksiyonu olarak, iyonik bir kümenin potansiyel enerjisi için bir iyonik model kurmuşlardır (Akdeniz vd., 1996). Bu model iyonik ve yarıiletken kristallerin örgü dinamiği için kullanılan kabuk modelin veya deformasyon dipol modelinin genişletilmiş ifadesini içerir.

Bu tezde iyonlar arası kuvvet modelinden elde edilen molekülünün denge yapısının incelenmesi için yoğun bilgisayar kullanımı ile MX_3 $(M = Y, Ce, Dy\ ; X = Br)$ moleküllerin monomeri ve dimeri hesaplanmıştır. Bu hesaplamada deneysel giriş parametreleri kullanarak bağ uzunlukları , bağ açıları ve moleküllerin titreşim frekansları elde edilmiştir. Ayrıca moleküllerin enerjileri yumuşak küre model potansiyeli (U_{YK}), Van der Waals etkileşim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkileşme potansiyeli (U_{DD}), kabuk deformasyon potansiyeli (U_{Kabuk}) içeren toplam enerji hesaplanmıştır.

Herhangi bir molekülün potansiyel enerji hesabında iki önemli durum vardır. Bunlar;

i) Durgun yada durgun olmayan bir molekülün enerjisinin statik dengeye doğru minimize edilmesi,

ii) Molekülün potansiyel enerjisi sabit tutularak molekülün titreşim frekansları ve dinamik değişimleri için molekülün dinamik deformasyonu ve statik çalışması yoluyla yapılır.

Statik ve dinamik algoritmaların çözümü yoğun bilgisayar kullanımına dayanmaktadır. Ayrıca halojen iyonları içeren kısa mesafe örtüşme etkileşim hesabında kullanılan parametreler daha önce yapılmış literatür çalışmalarından alınmıştır (Akdeniz vd., 2000, Jaswal ve Sharma, 1973, Li ve Tosi, 1988). Metal iyon parametreleri için $R_M / \rho_M = 18.6$ değeri Wang Li – M.P. Tosi tarafından verilmiştir. Buna Li-Tosi tutarlılığı denir (Li ve Tosi, 1988).

İyonlar arası kuvvet modelinin basitleştirmesinde, metal iyonunun iyonik yarıçapı R_M, metal iyonunun efektif valansı Z_M ve halojen iyonunun elektrik polarizibilitesi α_X gibi üç önemli parametre vardır. Bu parametrelerin değerlerin literatür değerleri kullanılarak diğer giriş parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır.

Tezin bu bölümünde ele alınan MX_3 moleküllerinin hesaplanan özellikleri sırasıyla açıklanacaktır.

4.1. İtriyum Bromür

İtriyum Bromür molekülünün hesabında kullanılacak parametreler Tablo 4.1' de verilmiştir. Bunlar sırasıyla metalin ve halojenürün valans değerleri, iyonik yarıçapları, sertlik parametreleri ve halojenür Van der Waals katsayısıdır. Bu parametrelerden başka kısa mesafe polarizasyon katsayısı ($\alpha_s = 0.76 Å^3/e$) ve elektrik polarizebilite katsayısıdır ($\alpha_X = 3.05 Å^3$). Bu parametreler Z. Akdeniz (Akdeniz vd., 2000) ve G. Pastore (Pastore vd., 1991) 'ün çalışmalarından alınmıştır.

Tablo 4.1. İtriyum Bromür molekülü için giriş parametreleri
(M üçlü-metal iyonunu ve X halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	$R_M(Å)$	$\rho_M(Å)$	$R_X(Å)$	$\rho_X(Å)$	$C_X(e Å^{5/2})$
1.8	-0.6	1.12	0.0602	1.84	0.258	7.17

İtriyum Bromürün monomer ve dimerleri içinde aynı parametreler kullanıldı. YBr_3 monomerinin geometrik yapısını bulmak için yapılan bilgisayar hesaplamaların sonuçları Tablo 4.2' de verilmiştir. Bu sonuçlarda monomerin D_{3h} simetrisine uygun

olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hesaplanan değerler 2. derece Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP2) ile bulunan sonuçlar ve HF/3-21G modeli ile hesaplanan değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2' de listelenmiştir.

Tablo 4.2. YBr_3 monomeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri

(Tabloda verilen bağ uzunlukları $\mathring{A}$, bağ açıları ise derece birimindedir).

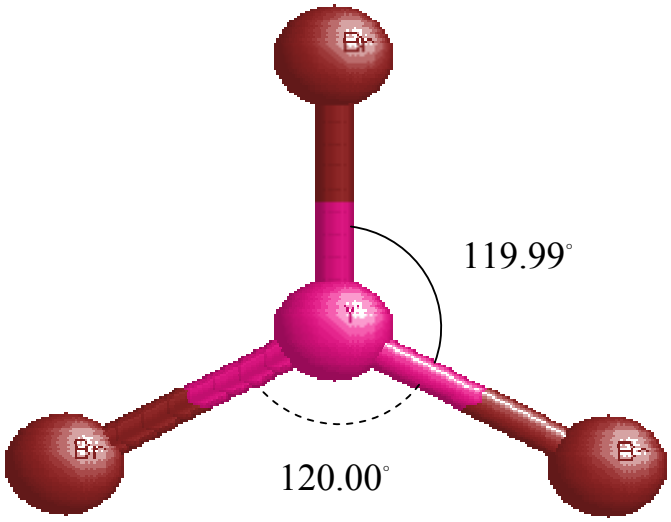
Parametre	Hesaplanan	HF/3 - 21G[a]	MP2[b]
r ($Y\text{-}Br_1$)	2.628	2.638	2.620
r ($Y\text{-}Br_2$)	2.628	-	-
r ($Y\text{-}Br_3$)	2.628	-	-
r ($Br_1\text{-}Br_2$)	4.552	-	-
r ($Br_1\text{-}Br_3$)	4.552	-	-
r ($Br_2\text{-}Br_3$)	4.552	-	-
$\angle$ ($Br_1\text{-}Y_1\text{-}Br_2$)	120.00	120.00	120.00
$\angle$ ($Br_2\text{-}Y_1\text{-}Br_3$)	119.99	-	-

[a] (Kovács, 1999)

[b] (Wadt ve Hay, 1985); (Hay ve Wadt, 1985)

Tablodan görüldüğü gibi YBr_3 monomeri için bağ uzunluğu 2.628 $\mathring{A}$ bulundu. Buna karşın MP2 modelinde 2.620 $\mathring{A}$ ve HF/3-21G modelinde ise 2.638 $\mathring{A}$ bulunmuştur. Görüldüğü gibi değerler birbirine çok yakın yada iyi bir uyum içindedir. Yapılan hesaplamada molekülün frekansı $\nu = 207\,cm^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Diğer teorik metotlarla hesaplanan değerler ise MP2 metoduyla $\nu = 202\,cm^{-1}$ ve HF/3-21G metoduyla ν = 199 cm^{-1} olarak bulunmuştur. Hesaplanan frekans değerinin MP2 metoduna daha yakın olması, bağ uzunluklarının aynı olmasına bağlanabilir.

Ayrıca bağ açılarına bakıldığında bütün modellerde 120° bulunmuştur. Yine beklenildiği gibi YBr_3 monomerinin D_{3h} simetrisine uygundur. Monomerin üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. YBr_3 molekülünün monomer yapısı

Benzer şekilde Y_2Br_6 molekülünün dimer yapısı değişik çalışmalarla karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3' te verilmiştir. Tabloya dikkatlice bakıldığında gerek bağ uzunlukları gerekse bağ açıları çok az farklarla birbirine yakındır. Örneğin Y_2Br_6 dimeri için bağ uzunlukları sırasıyla 2.631 Å ve 2.857 Å olarak hesaplanan değerler, HF/3-21G modeli ile 2.623 Å, 2.878 Å ve MP2 modeli ile 2.608 Å, 2.835 Å olarak bulunmuştur. 88.22° hesaplanan bağ açısı, HF/3-21G modelinde 84.00° ve MP2 modelinde 86.80° değerinde verilmiştir.

Tablo 4.3. Y_2Br_6 dimeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri

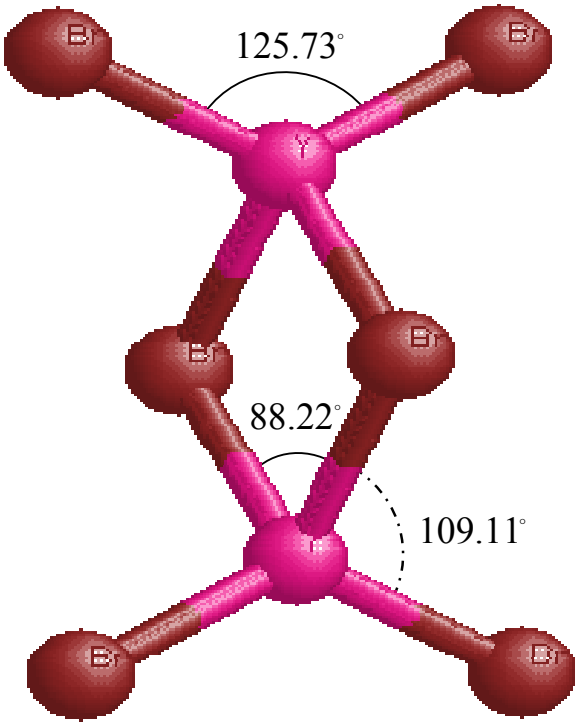
(Tabloda verilen bağ uzunlukları $\mathring{A}$, bağ açıları ise derece birimindedir).

Parametre	Hesaplanan	HF/3 - 21G[a]	MP2[b]
r (Y_1-Y_2)	4.100	-	-
r (Y_1-$Br_{1,2}$)= r (Y_2-$Br_{5,6}$)	2.631	2.623	2.608
r (Y_1-$Br_{3,4}$)= r (Y_2-$Br_{3,4}$)	2.857	2.878	2.835
r (Y_1-$Br_{5,6}$)= r (Y_2-$Br_{1,2}$)	5.793	-	-
r (Br_1-Br_2)= r (Br_5-Br_6)	4.685	-	-
r (Br_1-$Br_{3,4}$)= r (Br_2-$Br_{3,4}$)	4.472	-	-
r (Br_3-$Br_{5,6}$)= r (Br_4-$Br_{5,6}$)	4.472	-	-
r (Br_1-Br_5)= r (Br_2-Br_6)	6.496	-	-
r (Br_1-Br_6)= r (Br_2-Br_5)	8.010	-	-
r (Br_3-Br_4)	3.979	-	-
$\angle$ (Br_1-Y_1-Br_2)= $\angle$ (Br_5-Y_2-Br_6)	125.73	116.40	116.80
$\angle$ (Br_3-Y_1-Br_4)= $\angle$ (Br_3-Y_2-Br_4)	88.22	84.00	86.80
$\angle$ (Br_2-Y_1-Br_4)= $\angle$ (Br_5-Y_2-Br_6	109.11	113.00	112.40

[a] (Kovács, 1999)

[b] (Wadt ve Hay, 1985); (Hay ve Wadt, 1985)

Ayrıca Y_2Br_6 dimerinin yapısı beklenildiği gibi D_{2h} simetrisine uymaktadır. Bu yapının üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.2. Y_2Br_6 molekülünün dimer yapısı

Moleküllerin frekansları 207 cm^{-1} değerinde iken hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.4' te verilmiştir.

Tablo 4.4. YBr_3 ve Y_2Br_6 moleküllerinin hesaplanan molekül enerjileri (enerjiler eV birimindedir ve U_{TOP} toplam enerjidir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{DD}	U_{Kabuk}	U_{TOP}
YBr_3	-0.846	-0.017	-0.303	0.126	0.051	-0.989
Y_2Br_6	-1.686	-0.076	-0.613	0.262	0.090	-2.025

4.2. Seryum Bromür

Seryum Bromür molekülünün hesabında kullanılacak parametreler Tablo 4.5' de verilmiştir. Bunlar sırasıyla metalin ve halojenürün valans değerleri, iyonik yarıçapları, sertlik parametreleri ve halojenür Van der Waals katsayısıdır. Bu parametrelerden başka kısa mesafe polarizasyon katsayısı ($\alpha_s = 1.2\,\text{Å}^3/\text{e}$) ve elektrik polarizebilite katsayısıdır ($\alpha_X = 4.17\text{Å}^3$). Bu parametreler H. Tatlipinar (Tatlipinar vd, 1992), S.S. Jaswal (Jaswal ve Sharma, 1973) ve W.Li (Li ve Tosi, 1988)' nin çalışmalarından alınmıştır.

Tablo 4.5. Seryum Bromür molekülü için giriş parametreleri
(M üçlü-metal iyonunu ve X halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	$R_M(\text{Å})$	$\rho_M(\text{Å})$	$R_X(\text{Å})$	$\rho_X(\text{Å})$	$C_X(\text{eÅ}^{5/2})$
2.4	-0.8	1.41	0.0758	1.84	0.258	7.17

Seryum Bromürün monomer ve dimerleri içinde aynı parametreler kullanıldı. $CeBr_3$ monomerinin geometrik yapısını bulmak için yapılan bilgisayar hesaplamaların sonuçları Tablo 4.6' da verilmiştir. Bu sonuçlarda monomerin D_{3h} simetrisine uygundur. Ayrıca hesaplanan değerler 2. derece Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP2) ile bulunan sonuçlar ile hesaplanan değerlerle karşılaştırmalı olarak Tablo 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6. $CeBr_3$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri

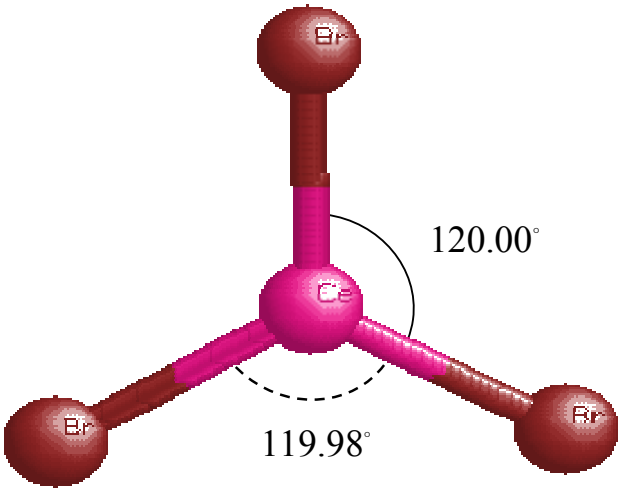
(Tabloda verilen bağ uzunlukları $\mathring{A}$, bağ açıları ise derece birimindedir).

Parametre	Hesaplanan	MP2[a]
r (Ce-Br_1)	2.795	2.797
r (Ce -Br_2)	2.795	-
r (Ce -Br_3)	2.795	-
r (Br_1-Br_2)	4.841	-
r (Br_1-Br_3)	4.841	-
r (Br_2-Br_3)	4.841	-
$\angle$ (Br_1- Ce_1-Br_2)	120.00	120.00
$\angle$ (Br_2- Ce_1-Br_3)	119.98	-

[a] (Wadt ve Hay, 1985); (Hay ve Wadt, 1985)

Tablodan görüldüğü gibi $CeBr_3$ monomeri için bağ uzunluğu 2.795 $\mathring{A}$ hesaplandı. Buna karşın MP2 modelinde 2.797 $\mathring{A}$ bulunmuştur. Görüldüğü gibi değerler birbiri ile hemen hemen aynıdır. Bunun sonucu frekans hesaplamalarına yansımıştır. Örneğin hesaplanan frekans değeri ile MP2 metodu ile hesaplanan değer bire bir çakışmaktadır ve $\nu = 237\ cm^{-1}$ değerindedir.

Ayrıca bağ açılarına bakıldığında bütün modellerde 120° bulunmuştur. Yine beklenildiği gibi $CeBr_3$ monomerinin D_{3h} simetrisine uygundur. Monomerin üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.3' te verilmiştir.



Şekil 4.3. $CeBr_3$ molekülünün monomer yapısı

Benzer şekilde Ce_2Br_6 molekülünün dimer yapısı MP2 modeli hesabından bulunan sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.7' de verilmiştir. Tabloda bağ uzunlukları, bağ açıları birbirlerine oldukça yakındır. Ce_2Br_6 dimeri için bağ uzunlukları sırasıyla 2.798 $\mathring{A}$ ve 3.000 $\mathring{A}$ olarak hesaplanan değerler, MP2 modeli ile hesaplanan 2.781 $\mathring{A}$ ve 3.013 $\mathring{A}$ değerlerine karşılık gelmektedir. Molekülün hesaplanan bağ açısı 87.09 °, MP2 modelinde 83.90° değer olarak verilmiştir

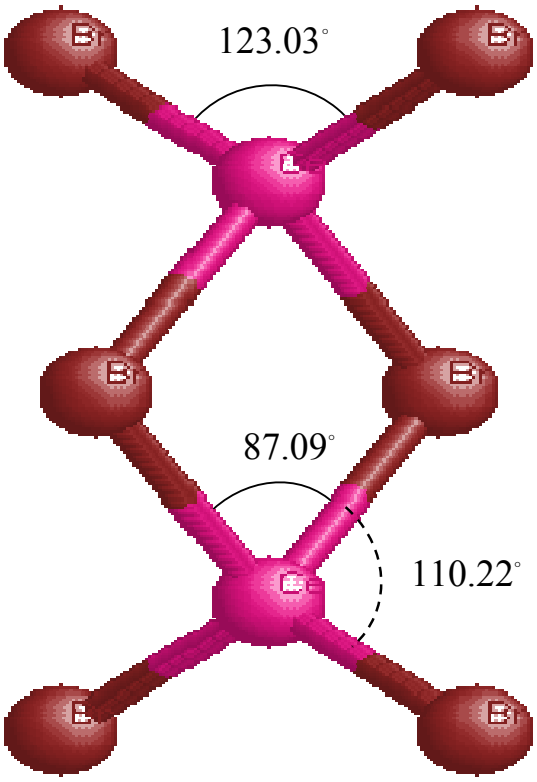
Tablo 4.7. Ce_2Br_6 dimeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri

(Tabloda verilen bağ uzunlukları $\mathring{A}$, bağ açıları ise derece birimindedir).

Parametre	Hesaplanan	MP2[a]
r (Ce_1- Ce_2)	4.346	-
r (Ce_1-$Br_{1,2}$)= r (Ce_2-$Br_{5,6}$)	2.798	2.781
r (Ce_1-$Br_{3,4}$)= r (Ce_2-$Br_{3,4}$)	3.000	3.013
r (Ce_1-$Br_{5,6}$)= r (Ce_2-$Br_{1,2}$)	6.190	-
r (Br_1-Br_2)= r (Br_5-Br_6)	4.920	-
r (Br_1-$Br_{3,4}$)= r (Br_2-$Br_{3,4}$)	4.757	-
r (Br_3-$Br_{5,6}$)= r (Br_4-$Br_{5,6}$)	4.757	-
r (Br_1-Br_5)= r (Br_2-Br_6)	7.140	-
r (Br_1-Br_6)= r (Br_2-Br_5)	7.967	-
r (Br_3-Br_4)	4.138	-
$\angle$ (Br_1- Ce_1-Br_2)= $\angle$ (Br_5-Ce_2-Br_6)	123.03	117.00
$\angle$ (Br_3- Ce_1-Br_4)= $\angle$ (Br_3- Ce_2-Br_4)	87.09	83.90
$\angle$ (Br_2- Ce_1-Br_4)= $\angle$ (Br_5- Ce_2-Br_6	110.22	112.90

[a] (Wadt ve Hay, 1985); (Hay ve Wadt, 1985)

Ayrıca Ce_2Br_6 dimerinin geometrik yapısı beklenildiği gibi D_{2h} simetrisine uymaktadır. Bu yapının üç boyutlu geometrik yapısı Şekil 4.4' de verilmiştir



Şekil 4.4. Ce_2Br_6 molekülünün dimer yapısı

Moleküllerin 237 cm^{-1} sabit frekans değerinde hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.8' de verilmiştir.

Tablo 4.8. $CeBr_3$ ve Ce_2Br_6 moleküllerinin hesaplanan molekül enerjileri (enerjiler eV birimindedir ve U_{TOP} toplam enerjidir).

Molekül	U_{YK}	U_{VW}	U_{EL}	U_{DD}	U_{Kabuk}	U_{TOP}
$CeBr_3$	-1.460	-0.012	-0.527	0.204	0.120	-1.676
Ce_2Br_6	-2.955	-0.054	-1.075	0.430	0.216	-3.439

4.3. Disprosiyum Bromür

Disprosiyum Bromür molekülünün hesabında kullanılacak parametreler Tablo 4.9' da verilmiştir. Bunlar sırasıyla metalin ve halojenürün valans değerleri, iyonik yarıçapları, sertlik parametreleri ve halojenür Van der Waals katsayısıdır. Bu parametrelerden başka kısa mesafe polarizasyon katsayısı ($\alpha_s = 1.2 Å^3/e$) ve elektrik polarizebilite katsayısıdır ($\alpha_X = 4.17 Å^3$). Bu parametreler S.S. Jaswal (Jaswal ve Sharma, 1973) ve W.Li (Li ve Tosi, 1988)' nin çalışmalarından alınmıştır.

Tablo 4.9. Disprosiyum Bromür molekülü için giriş parametreleri
(M üçlü-metal iyonunu ve X halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	$R_M(Å)$	$\rho_M(Å)$	$R_X(Å)$	$\rho_X(Å)$	$C_X(eÅ^{5/2})$
2.385	-0.795	1.3	0.07	1.84	0.258	7.17

Öncelikle molekülün titreşim frekansı olarak A. Feltrin çalışmasında IR/MI (Ar) yöntemi ile bulunan deneysel frekans değeri $\nu = 243.3\,cm^{-1}$'a fit edilmiştir (Feltrin vd, 1996). Daha sonra Disprosiyum Bromürün monomer ve dimerleri içinde aynı parametreler kullanılmıştır. $DyBr_3$ monomerinin geometrik yapısını bulmak için yapılan yoğun bilgisayar hesaplamaların sonuçları 2. derece Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (MP2) ile bulunan sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.10' da listelenmiştir. Bu sonuçlarda monomerin D_{3h} simetrisine uygun olduğu gözlenmiştir

Tablo 4.10. $DyBr_3$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri

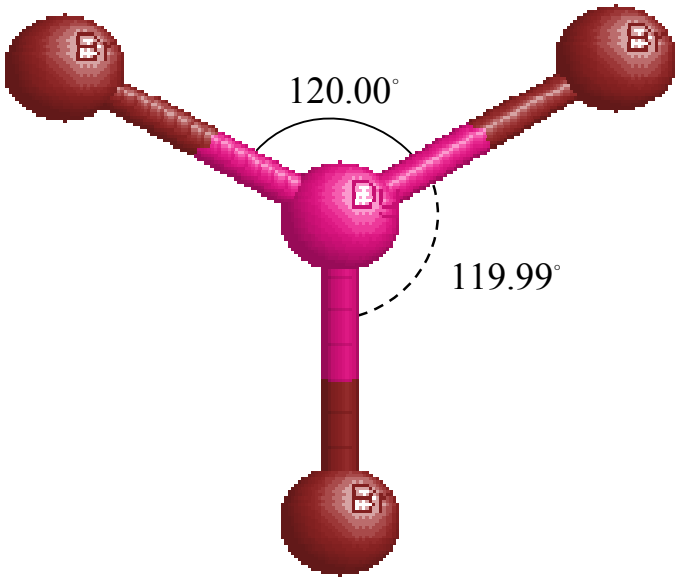
(Tabloda verilen bağ uzunlukları $\mathring{A}$, bağ açıları ise derece birimindedir.)

Parametre	Hesaplanan	MP2[a]
r (Dy-Br_1)	2.662	2.668
r (Dy -Br_2)	2.662	-
r (Dy -Br_3)	2.662	-
R (Br_1- Br_2)	4.610	-
R (Br_1-Br_3)	4.610	-
R (Br_2- Br_3)	4.610	-
$\angle$ (Br_1- Dy $_1$-Br_2)	119.99	120.00
$\angle$ (Br_2- Dy $_1$-Br_3)	120.00	-

[a] (Wadt ve Hay, 1985); (Hay ve Wadt, 1985)

Tablodan görüldüğü gibi $DyBr_3$ monomeri için bağ uzunluğu 2.662 $\mathring{A}$ bulundu. Buna karşın MP2 modelinde 2.668 $\mathring{A}$ değerinde verilmiştir. Görüldüğü gibi değerler birbirine çok yakındır.

Ayrıca bağ açılarına bakıldığında bütün modellerde 120° bulunmuştur. Beklenildiği gibi $DyBr_3$ monomerinin D_{3h} simetrisine uygun sonuçlar vermektedir. Monomerin üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.5. $DyBr_3$ molekülünün monomer yapısı

Benzer şekilde Dy_2Br_6 molekülünün dimer yapısı MP2 modeli hesabından bulunan sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.11' de verilmiştir. Karşılaştırılan değerler bakıldığında bağ uzunlukları ve bağ açıları birbirine oldukça yakındır. Örneğin Dy_2Br_6 dimeri için bağ uzunlukları sırasıyla $2.646\ \mathring{A}$ ve $2.856\ \mathring{A}$ olarak hesaplanan değerler, MP2 modeli ile $2.654\ \mathring{A}$ ve $2.872\ \mathring{A}$ olarak bulunmuştur. Molekülün bağ açılarında hesaplanan değer 90.01°, MP2 modelinde ise 93.20° hesaplanmıştır.

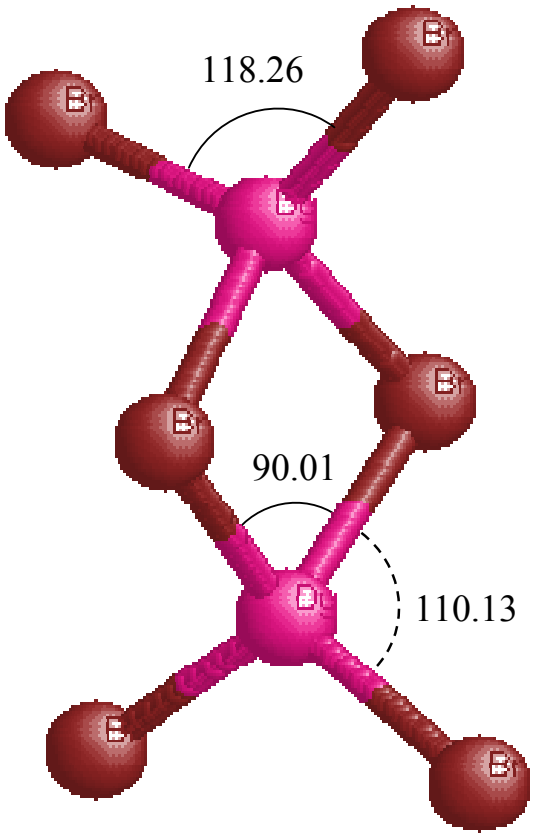
Tablo 4.11. Dy_2Br_6 dimeri için hesaplanan bağ uzunluk ve açı değerleri

(Tabloda verilen bağ uzunlukları $\mathring{A}$, bağ açıları ise derece birimindir).

Parametre	Hesaplanan	MP2[a]
r (Dy_1- Dy_2)	4.024	-
r (Dy_1-$Br_{1,2}$)= r (Dy_2-$Br_{5,6}$)	2.646	2.654
r (Dy_1-$Br_{3,4}$)= r (Dy_2-$Br_{3,4}$)	2.856	2.872
r (Dy_1-$Br_{5,6}$)= r (Dy_2-$Br_{1,2}$)	5.949	-
r (Br_1-Br_2)= r (Br_5-Br_6)	4.603	-
r (Br_1-$Br_{3,4}$)= r (Br_2-$Br_{3,4}$)	4.662	-
r (Br_3-$Br_{5,6}$)= r (Br_4-$Br_{5,6}$)	4.506	-
r (Br_1-Br_5)= r (Br_2-Br_6)	7.079	-
r (Br_1-Br_6)= r (Br_2-Br_5)	8.029	-
r (Br_3-Br_4)	4.018	-
$\angle$ (Br_1- Dy_1-Br_2)= $\angle$ (Br_5- Dy_2-Br_6)	118.26	117.90
$\angle$ (Br_3- Dy_1-Br_4)= $\angle$ (Br_3- Dy_2-Br_4)	90.01	93.20
$\angle$ (Br_2- Dy_1-Br_4)= $\angle$ (Br_5- Dy_2-Br_6	110.13	112.00

[a] (Wadt ve Hay, 1985); (Hay ve Wadt, 1985

Ayrıca Dy_2Br_6 dimerinin yapısı beklenildiği gibi D_{2h} simetrisine uymaktadır. Bu yapının üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. Dy_2Br_6 molekülünün dimer yapısı

Moleküllerin $\nu = 243.3\,cm^{-1}$ frekans değerine fitlenerek hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.12' de verilmektedir.

Tablo 4.12. $DyBr_3$ ve Dy_2Br_6 moleküllerinin hesaplanan molekül enerjileri (enerjiler eV birimindedir ve U_{TOP} toplam enerjidir).

Molekül	U_{YK}	U_{VW}	U_{EL}	U_{DD}	U_{Kabuk}	U_{TOP}
$DyBr_3$	-1.501	-0.016	-0.620	0.240	0.141	-1.757
Dy_2Br_6	-1.591	-0.072	-0.741	0.389	0.105	-1.909

4.4. Sonuçlar

Bu çalışmada metallerin yapı analizlerinde her zaman kullanılabilecek parametrelere sahip bir potansiyel model oluşturulmuştur. Bir molekül dinamik bilgisayar programı yardımıyla metal tuzlarının moleküllerinin geometrileri ve titreşim frekansları hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçları, diğer deneysel veriler ve teorik modellerin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Böylece modelin doğruluğu ve kullanılan parametrelerin diğer metal tuzları içinde kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.

Bu tezde kullanılan parametrelerin bazıları literatürden alınarak diğer parametreler hesabında Li-Tosi tutarlılığına uyulmuştur. Bu parametrelerle yapılan hesaplamalar MX_3 ve M_2X_6 molekülleri için uygun ve tutarlı sonuçlar vermiştir.

Periyodik tablodan iki farklı gruptan metal seçilmiştir. Bunlardan birincisi 3B grubundan Y, diğerleri ise Lantanit serisine ait Ce ve Dy' dir. Halojen ise her metal için Br seçilmiştir. Çünkü literatürde bunlarla yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Hesaplamalar bu çalışmalarda yapılanlar ile karşılaştırılarak, kullanılan modelin doğruluğu test edilmiştir.

Vurgulanması gereken bir diğer sonuç ise deneysel frekans değerine fitlenerek yapılan hesaplamalarda molekülün geometrik yapısı daha uygun sonuç bulunmuştur. Ayrıca Lantanit serisinde görülen ve seri boyunca M-X uzunluklarının düzgün bir şekilde azalması olan Lantanit küçülmesi gözlenmiştir.

Bu tezde kullanılan parametreler özellikle Lantanit serileri için iyi sonuçlar vermiştir. Bunun için gelecekteki çalışmalarda Lantanit serisinin tüm halojenler ile yaptığı moleküllerin değişik özelliklerinin hesaplanması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Adya A. K., Matsuura H., F., Hutchinson M. Gaune-Escard, Madden P.A., Barnes A. C.,and Fischer H. E.,in: Berg R.W. and Hjuler H.A. (Eds.), Progr. Molten Salt Chem., Vol. 1, Elsevier,Paris, 37 (2000)

Adya A. K., Neutron Scattering:Technique and Applications to Molten Salts, Molten Salts: From Fundamental to Aplications,, Kluwer Academic Publisher, Netherland, ISBN:1-4020-0459-1, 107-148 (2002)

Adya A. K., Neutron and X-Ray Diffraction Studies on Ionic Liquids, International Syposium On Ionic Liquids in Honour of Marcella Gauena-Escard, 411 (2003)

Akdeniz Z., Pastore G., Tosi M.P., Phys. Chem. Liq. **32**, 191 (1996)

Akdeniz Z., Tosi M. P., Z. Naturforsch . **54a**, 180 (1999)

Akdeniz Z., Çaliskan M. , Çiçek Z., Tosi M.P., Z. Naturforsch. **55a**, 575 (2000)

Akdeniz Z., Çiçek Z. ve Tosi M. P., Z. Naturforsch. **55a**, 861 (2000)

Balcı K., Primidin ve Aminoprimidin Moleküllerinin Serbest Halde ve Kompleks Yapıdaki Titreşim Frekanslarının Hesaplanması, Tez (PhD), İstanbul Üniversitesi (2003).

Boghosian S., Papatheodorou G. N., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. **23** ed. K.A.Gschneidner,Jr. And L.Eyring (Elsevier,Amsterdam) Chapter 157 (1996)

Busing W. R., Trans. Amer. Crystallogr. Assoc. **6**, 57 (1970)

Buyana T., World Scientific Publishing Co. ISBN:9810208308 (1997)

Feltrin A., Cesaro S. N., High Temp. Mater. Sci. **35**, 203 (1996)

Hargittai M., Coord. Chem. Rev. **91**, 35 (1988)

Hay P. J., Wadt W. R., J. Chem. Phys. **82** , 299 (1985)

Jaswal S. S., Sharma T. P., J. Phys. Chem. Solids **34**, 509 (1973)

Joubert L., Silvi B., Picard G., Theor. Chem. Acc. **104**, 109 (2000)

Karaman A., Ağır Metal-Halidlerin Sıvı Fazdaki Yapıları Üzerine Bir Potansiyel Modeli, Tez (PhD) , İstanbul Üniversitesi (2005).

Kovács A., J. Mol. Struct. **482-483** , 403 (1999)

Kovács A., Konings R. J. M., J. Phys. Chem. Ref. Data **33**, 377 (2004)

Krasnov A. V., Giricheva N. I., Giricheva G. V., Zh. Strukt. Khim. **17**, 667 (1976)

Li W.,Tosi M.P., Nuovo Cim. **D10**, 1497 (1988)

Molnár J. , Hargittai M., J. Phys. Chem. **99**, 10780 (1995)

Myers C. E., Norman II L. J., Loew L. M. , Inorg. Chem. **17**, 1581 (1978)

Papatheodorou G. N., Light Scattering from Molten Salts: Structure and Dynamics, Kluwer Academic Publisher, Netherland, ISBN:1-4020-0459-1, 47-106 (2002)

Pastore G., Akdeniz Z. , Tosi M. P. , J. Phys.: Condens. Matter **3**, 8297 (1991)

Pauling, Proc. Roy. Soc. London **A14**, 181 (1927)

Sarıkaya Y.,Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara, ISBN: 975-7313-00-9, 973-992 (2002)

Saxena K.M.S. ve S. Fraga, J. Chem. Phys.**57**, 1800 (1972)

Tatlipinar H., Akdeniz Z., Pastore G., Tosi M. P., J. Phys.: Condens. Matter **4**, 8933 (1992)

Tessman J., Kahn A., Shockley W., Phys. Rev. **92**, 890 (1953)

Wadt W. R., Hay P. J., J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985)

Zasorin E. Z., Russ. J. Chem. (Engl. Transl.) **62**, 441 (1988)

ÖZGEÇMİŞ

24.02.1979 tarihinde Edirne'nin Süloğlu ilçesinde doğdum. İlköğrenimimi Süloğlu İlköğretim Okulunda tamamladım. Orta öğrenimimi Edirne Lisesinde tamamladım. Üniversite öğrenimime 1998-1999 öğretim yılında Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde başladım. İkinci yarıyılda Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne yatay geçiş yaparak 2002 yılında tamamladım. 2003 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde hem Orta öğretim Alan Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans eğitimime hem de Fizik Tezli Yüksek Lisans eğitimime başladım. 2005 yılında Tezsiz Yüksek Lisans eğitimimi bitirdim.