

**T.C.**  
**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ALÜMİNYUM HALOJANÜRLERİNİN POLİMERİK YAPILARININ**  
**KARARLILIĞININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**DEMET ÇELEN**

**DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŞKAN**  
**EDİRNE – 2012**

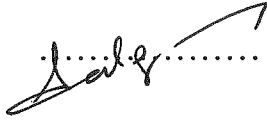
T.C.  
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM HALOJANÜRLERİNİN POLİMERİK YAPILARININ  
KARARLILIĞININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

DEMET ÇELEN

Bu tez 10.02.2012 Tarihinde aşağıdaki juri tarafından kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Serap DALGIÇ

Üye



Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŞKAN

Danışman



Yrd. Doç. Dr. Murat TÜRKYILMAZ

Üye

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>ÖZET</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>	<b>iii</b>
<b>ŞEKİLLERİN LİSTESİ</b>	<b>iv</b>
<b>TABLULARIN LİSTESİ</b>	<b>v</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. MX<sub>2</sub> MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSİYELİNİN HESAPLANMASI</b>	<b>3</b>
2.1. Yumuşak Küre Potansiyeli	3
2.2. Bağlanma Potansiyeli	6
2.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyeli	8
2.4. Elektrik Potansiyeli	11
2.5. Dipol-Dipol Etkileşme Potansiyeli	12
2.6. Toplam Etkileşme Potansiyeli	14
<b>3. MX<sub>3</sub> MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSİYELİNİN HESAPLANMASI</b>	<b>16</b>
3.1. Yumuşak Küre Potansiyeli	17
3.2. Bağlanma Potansiyeli	20
3.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyeli	21
3.4. Elektrik Potansiyeli	22
3.5. Dipol-Dipol Etkileşme Potansiyeli	24
3.6. Toplam Etkileşme Potansiyeli	25

<b>4. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>26</b>
<b>4.1. MX<sub>2</sub> molekülünün yapısı</b>	<b>26</b>
4.1.1. Alüminyum Diflorür	26
4.1.2. Alüminyum Diklorür	28
4.1.3 Alüminyum Dibromür	31
4.1.4. Alüminyum Diiyodür	33
<b>4.2. MX<sub>3</sub> Molekülünün Yapısı</b>	<b>36</b>
4.2.1 Alüminyum Triflorür	36
4.2.2. Alüminyum Triklorür	39
4.2.3. Alüminyum Tribromür	42
4.2.4. Alüminyum Triiyodür	45
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>52</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>54</b>

## ÖZET

Bu çalışmada, alüminyum halojenürler ( $\text{AlF}_2, \text{AlCl}_2, \text{AlBr}_2, \text{AlI}_2, \text{AlF}_3, \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{AlI}_3$ ) için ilk olarak sistemlerin yerel yapısı incelenmiş ve böylece alüminyum halojenürlerin sıvı fazdaki yapıların anlaşılması için ayrıntılı iyonik etkileşimleri içeren molekül dinamiği simülasyonu metodu ile mikroskobik potansiyel model elde edilmiştir.

Bu potansiyel model kullanılarak, alüminyum halojenürlerin yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ), elektrik potansiyeli ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ) ve bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam potansiyel enerjileri hesaplanmıştır.

Bu potansiyel model kullanılarak, alüminyum halojenürlerin bağ uzunlukları, titreşim frekansları, bağ açıları ve bağlanma enerjileri hesaplanarak, denge durumundaki moleküler yapıları ve geometrik şekilleri bulunmuştur. Bulunan bu bağ uzunlukları ve titreşim frekansları mevcut verilerle karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada, alüminyum halojenür atomik kümelerinin denge durumundaki moleküler yapıları, İyonlar arası Kuvvet Modeli kullanılarak hesaplanmıştır.

## ABSTRACT

In this work first, ionic interactions model potential have obtained to investigated local and liquid structure of Aluminium halides ( $\text{AlF}_2, \text{AlCl}_2, \text{AlBr}_2, \text{AlI}_2, \text{AlF}_3, \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3, \text{AlI}_3$ ) by molecular dynamics simulation method.

The total potential energy including soft sphere potential ( $U_{\text{CSS}}$ ), Van der Walls interactions potential ( $U_{\text{VW}}$ ), Electrical potential ( $U_{\text{EL}}$ ), Dipol-Dipol interactions potential ( $U_{\text{DD}}$ ), and Binding potential ( $U_{\text{B}}$ ) calculated using this model potential.

In equilibrium state molecular structure and geometric shapes have obtained which bond lengths, vibrational frequencies, bond angle and binding energy for germanium halides calculated using this model potential computed bond lengths and vibrational frequencies are compare with literature.

In this work, atomic clusters of Aluminium halides in equilibrium state molecular structure have investigated by using Interionic Force Model.

## **TEŐEKKÖR**

Bu çalıőmanın hazırlanmasında danıőmanlıđını űstlenen ve çalıőmalarım sırasında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALIŐKAN 'a teőekkűr ve saygılarımı sunarım.

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a verdikleri destekten dolayı teőekkűr ve saygılarımı sunarım.

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. $\text{MX}_2$ molekülünün yapısı	5
Şekil 3.1. $\text{MX}_3$ molekülünün yapısı	17
Şekil 4.1. $\text{AlF}_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	28
Şekil 4.2. $\text{AlCl}_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	30
Şekil 4.3. $\text{AlBr}_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	32
Şekil 4.4. $\text{AlI}_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	34
Şekil 4.5. $\text{AlX}_2$ 'nin bağ uzunluğu grafiği	35
Şekil 4.6. $\text{AlX}_2$ 'nin toplam enerji grafiği	35
Şekil 4.7. $\text{AlF}_3$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	38
Şekil 4.8. $\text{AlCl}_3$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	41
Şekil 4.9. $\text{AlBr}_3$ 'nin denge durumundaki molekül yapısı	44
Şekil 4.10. $\text{AlI}_3$ 'nin denge durumundaki geometrik yapısı	47
Şekil 4.11. $\text{AlX}_3$ 'nin toplam enerji grafiği	49
Şekil 4.12. $\text{AlX}_3$ 'nin bağ uzunluğu grafiği	50



## TABLOLARIN LİSTESİ

<b>Tablo 4.1.</b> Alüminyum diflorür molekülü ( $\text{AlF}_2$ ) için giriş parametreleri	27
<b>Tablo 4.2.</b> $\text{AlF}_2$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı	27
<b>Tablo 4.3.</b> $\text{AlF}_2$ molekülünün hesaplanan enerjileri (enerjiler eV birimindedir)	28
<b>Tablo 4.4.</b> Alüminyum diklorür molekülü ( $\text{AlCl}_2$ ) için giriş parametreleri	29
<b>Tablo 4.5.</b> $\text{AlCl}_2$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı	29
<b>Tablo 4.6.</b> $\text{AlCl}_2$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	30
<b>Tablo 4.7.</b> Alüminyum dibromür molekülü ( $\text{AlBr}_2$ ) için giriş parametreleri	31
<b>Tablo 4.8.</b> $\text{AlBr}_2$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı	31
<b>Tablo 4.9.</b> $\text{AlBr}_2$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	32
<b>Tablo 4.10.</b> Alüminyum diiyodür molekülü ( $\text{AlI}_2$ ) için giriş parametreleri	33
<b>Tablo 4.11.</b> $\text{AlI}_2$ monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı	33
<b>Tablo 4.12.</b> $\text{AlI}_2$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	34
<b>Tablo 4.13.</b> Alüminyum triflorür molekülü ( $\text{AlF}_3$ ) için giriş parametreleri	37
<b>Tablo 4.14.</b> $\text{AlF}_3$ molekülü için hesaplanan bağ uzunluğu (Å) ve açıları	37
<b>Tablo 4.15.</b> $\text{AlF}_3$ molekülünün frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ birimindedir)	38
<b>Tablo 4.16.</b> $\text{AlF}_3$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	39
<b>Tablo 4.17.</b> Alüminyum triklorür molekülü ( $\text{AlCl}_3$ ) için giriş parametreleri	40
<b>Tablo 4.18.</b> $\text{AlCl}_3$ molekülü için hesaplanan bağ uzunluğu (Å) ve açıları	40
<b>Tablo 4.19.</b> $\text{AlCl}_3$ molekülünün frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ birimindedir)	41
<b>Tablo 4.20.</b> $\text{AlCl}_3$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	42
<b>Tablo 4.21.</b> Alüminyum tribromür molekülü ( $\text{AlBr}_3$ ) için giriş parametreleri	42
<b>Tablo 4.22.</b> $\text{AlBr}_3$ molekülü için hesaplanan bağ uzunluğu(Å) ve açıları	43
<b>Tablo 4.23.</b> $\text{AlBr}_3$ molekülünün frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ birimindedir)	44
<b>Tablo 4.24.</b> $\text{AlBr}_3$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	45
<b>Tablo 4.25.</b> Alüminyum triiyodür molekülü ( $\text{AlI}_3$ ) için giriş parametreleri	45
<b>Tablo 4.26.</b> $\text{AlI}_3$ molekülü için hesaplanan bağ uzunluğu (Å) ve açıları	46
<b>Tablo 4.27.</b> $\text{AlI}_3$ molekülünün hesaplanan frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$ )	47
<b>Tablo 4.28.</b> $\text{AlI}_3$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir)	48
<b>Tablo 4.29.</b> $\text{AlX}_3$ 'ün enerji değerleri (eV birimindedir)	48
<b>Tablo 4.30.</b> $\text{AlX}_3$ 'ün bağ uzunlukları, maksimum frekansları ve enerjileri	49

## 1. GİRİŞ

Serbest haldeki bir molekülün yapısal özellikleri ile ilgili birçok 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 için 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.

Bu çalışmada metallerin yapı analizlerinde her zaman kullanılacak parametrelere sahip bir potansiyel model oluşturulmakta ve bu potansiyel modeli içeren küçük molekül kümeleri için geliştirilmiş moleküler dinamiği programı yardımıyla alüminyum halojenür moleküllerinin bağ açıları, bağ uzunlukları geometrileri ve titreşim frekansları hesaplanmaktadır. Hesaplanan sonuçlar diğer deneysel veri ve teorik modellerin sonuçları ile karşılaştırılmaktadır. Böylece modelin doğruluğunu ve kullanılan parametrelerin diğer metaller içinde kullanılabilirliği kanıtlanmaktadır. Çalışmamızda  $MX_2$  ve  $MX_3$  yapısındaki moleküllerin moleküler ve statik yapısının incelenmesi amaçlanmıştır. Burada M: metal (Al), X: halojenür (F,Cl,Br,I) olmak üzere sıvı alüminyum halojenürlerin moleküler geometrileri iyonlar arası kuvvet modeli kullanılarak bulunmuştur. Öncelikle her molekül için yumuşak küre potansiyeli, bağlanma potansiyeli, Van der Waals etkileşme potansiyeli, elektrik potansiyeli, dipol dipol etkileşme potansiyeli hesaplanmış ve bunlardan yararlanarak toplam potansiyel enerjisi bulunmuştur.

Magdolna Hargittai'nın yayınlanmış olan "Molecular Structure of Metal Halides (metal halojenlerin moleküler yapıları)" başlıklı çalışmasında [Hargittai, 2000],  $AlF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$  ve  $AlI_3$  halojenleri için deneysel ve teorik olarak bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları bulunmuştur.

Bu çalışmada, daha önce birçok sisteme uygulanıp, iyi sonuçlar vermiş olan, küçük moleküler kümeler için geliştirilen, molekül dinamiği programını (İKM) (Akdeniz ve ark. 1996), Magdolna Hargittai'nın çalışmasında ( Hargittai, 2000) yer alan alüminyum dihalojenürleri ve alüminyum trihalojenürlerine uygulayarak; bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları hesaplanmış, elde edilen sonuçlar Hargittai'nın elde ettiği sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Bu moleküllerin geometrik yapısının incelenmesinde kullandığımız programın iyonlar arası etkileşme potansiyeli kuramsal temeller bölümünde (bölüm 2 ve bölüm 3) ayrıntılı olarak verilmiştir. Sonuç ve tartışma bölümünde (bölüm 4) ise  $MX_2$  ve  $MX_3$  molekül sistemlerinin atomlar arası bağ uzunlukları, bağ açıları ve titreşim frekansları detaylı olarak tablolar halinde verilmiştir. Bu veriler kullanılarak molekülün geometrik şekli oluşturulmuştur. Bulunan sonuçlar kaynaklarımızdaki veriler ile karşılaştırılmış ve uyumlu olup olmadığı incelenmiştir. Sonuç olarak bulunan sonuçların uyumlu olduğu ve İKM 'nin bu sistemlerde iyi çalıştığı anlaşılmıştır.

## 2. $MX_2$ MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSİYELİNİN BULUNMASI

Merkezi atom çevresinde iki elektronun dağılmasıyla oluşan kimyasal bağ şekline üçlü yapı denir. Üçlü yapı daha geniş incelendiğinde, genel fiziğin bölümlerinden biri olan optik fiziğin içerdiği konulardan, kırılma, kızılötesi emisyon, raman saçılma olayları, absorpsiyon, elektronik geçişler, optik aberasyonu içeren deneyler başta olmak üzere sıvı polivalent ( çok etkili - çok birleşme değerli ) metal ve alkali halojen karışımlarının sınanması için uygun ortam oluşturmuşlardır.

Genel olarak,

$X_i$  : Halojen ( F, Cl, Br ve I )

$M$  : Metal (Al )

elementlerinden oluşan yapılarıdır.

Çeşitli sistemler göz önüne alındığında, her değişik polivalent iyonlarının, yerel koordinasyonunun farklı şekillerde olduğu düşünülürse, bazı temel alternatiflerle karşılaşırız.

Serbest iyonlarla ilişkili olarak ve M-X bağ uzunluğunun ( $r$ ) , dipol momentin büyüklüğünün ( $P$ ) olduğu toplam potansiyel enerji [ $U(p, r)$ ] yazılacaktır.

### 2. 1 Yumuşak Küre Potansiyeli

Genel olarak  $U_{CCS}$  yumuşak küre potansiyelinin ( $U_{CCS}$ ) , kısa mesafe Coulomb etkileşme potansiyeli ve itici potansiyel toplamı olduğunu hatırlarsak , kısa mesafe Coulomb etkileşme potansiyeli, itici potansiyel ve yumuşak küre potansiyeli sırasıyla;

$Z_i$  : İyonik valans

$r_{ij}$  : İyonlar arası uzaklık

$\phi_{ij}$  : İtici potansiyel ( $U_r \equiv \phi_{ij}$ )

$f$  : Kuvvet sabiti ( $e^2 / \text{\AA}^2$ )

$\rho_i$  : İyonların birbirine yaklaşabilme sertlik derecesi (etkin yarıçap ya da iyonların etkinlik sıkıştırılabilirlik mesafesi) .

$R_i$  : İyonik yarıçap

olmak üzere, coulomb potansiyeli,

$$U_C = \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^2 \quad (2.1.1)$$

ve örten itici potansiyel,

$$\phi_{ij} = f(\rho_i + \rho_j) \exp \left[ \frac{R_i + R_j - r_{ij}}{\rho_i + \rho_j} \right] \quad (2.1.2)$$

olarak verilir. Böylece yumuşak küre potansiyeli,

$$U_{CSS} = U_C + U_r \quad (2.1.3)$$

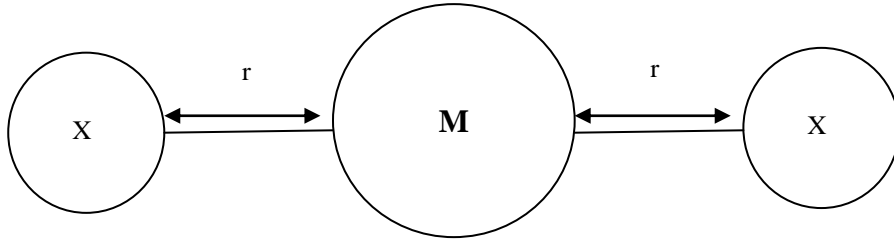
veya

$$U_{CSS} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \phi_{ij} \quad (2.1.4)$$

Şeklinde yazılabilir. Burada  $\phi_{ij}(r_{ij})$  (2.1.4) bağıntısından yerine yazılıp,  $q_i = eZ_i$  olduğu da göz önüne alınırsa, yumuşak küre potansiyelinin genel ifadesi,

$$U_{CSS} = \sum_{i,j} \left[ \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^2 + f(\rho_i + \rho_j) \exp \left( \frac{R_i + R_j - r_{ij}}{\rho_i + \rho_j} \right) \right] \quad (2.1.5)$$

şeklini alır. Şimdi bunu  $\text{MX}_2$  yapısına uygulayalım.



Şekil 2.1  $MX_2$  Molekülünün yapısı ( M : Metal , X : Halojen )

Buna göre ,

1 ) 2 etkileşme M-H arasında  $r$  mesafede,

2 ) 1 etkileşme H-H arasında  $2r$  mesafede,

olmak üzere, toplam 3 etkileşme terimi yazacağız . Bunların toplamı bize bu yapı için yumuşak küre potansiyelini verecek . Buna göre ,

$$\begin{aligned}
 U_{CSS} = & \left[ \frac{Z_{X_1} Z_{X_3}}{r_{X_1 X_3}} e^2 + f(\rho_{X_1} + \rho_{X_3}) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_3} - r_{X_1 X_3}}{\rho_{X_1} + \rho_{X_3}}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_1} Z_M}{r_{X_1 M}} e^2 + f(\rho_{X_1} + \rho_M) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_M - r_{X_1 M}}{\rho_{X_1} + \rho_M}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_3} Z_M}{r_{X_3 M}} e^2 + f(\rho_{X_3} + \rho_M) \exp\left(\frac{R_{X_3} + R_M - r_{X_3 M}}{\rho_{X_3} + \rho_M}\right) \right] \quad (2.1.6)
 \end{aligned}$$

olur.

Burada  $Z_{X_i} \equiv Z$  ;  $r_{X_i} \equiv r, 2r$  ;  $\rho_{X_i} \equiv \rho$  ;  $R_{X_i} \equiv R$  , ( $i = 1,2,3$ ) olarak alabiliriz .

Buna göre ,

$$\begin{aligned}
 U_{CSS} = & \left[ \frac{Z^2 e^2}{2r} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-2r}{2\rho}\right) \right]^{(1,3)} \\
 & \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right]^{(1,M)} \\
 & \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right]^{(3,M)} \quad (2.1.7)
 \end{aligned}$$

olur. Burada aynı olan terimler göz önüne alınırsa, üçlü yapı için yumuşak küre potansiyeli ;

$$\begin{aligned}
 U_{CSS} = & \left[ \frac{Z^2 e^2}{2r} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-2r}{2\rho}\right) \right] + \\
 & + \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right] \quad (2.1.8)
 \end{aligned}$$

olarak bulunur .

## 2.2 Bağlanma Potansiyeli

Bir atom daima kendisini oluşturan parçacıkların kütleleri toplamından daha küçük bir kütleye sahiptir. Bir çekirdekte kütle kaybına eşdeğer enerjiye o çekirdeğin bağlanma enerjisi denir. Bağlanma enerjisi çekirdeğin kararlılığının bir ölçüsüdür. Atomlarda hareketli elektronların uzaklaşmasını engelleyen elektrostatik kuvvetlerden dolayı oluşan iyonizasyon

enerjileri gibi çekirdekleri oluşturan nükleonları bir arada tutan etkileşme kuvvetlerinden bağlanma enerjileri ortaya çıkar.

$\vec{P}_j$  : Dipol momenti

$B=B(r_{ij})$ : Halojen ve metal iyonunun kısa mesafede üst üste gelmesiyle oluşan deformasyon dipolün enerjisi olmak üzere bağlanma potansiyeli ,

$$U_B = \sum_{i,j} \vec{P}_j \cdot B(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.2.1)$$

olur. Burada deformasyon dipolün enerjisi ,

$$B(r_{ij}) = \frac{|Y|}{\alpha_x K} \left| \frac{d\phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \quad (2.2.2)$$

şeklindedir.

Burada ,  $Y$  etkin halojen kabuk yükü ve  $K$  kabuk çeperi kuvvet sabitidir.  $\alpha_x$  ise halojen polarizasyonunu gösteren bir sabittir . Ayrıca  $\alpha_s = \frac{|Y|}{K}$  alınır .  $\alpha_s$  Kısa mesafe polarizasyon katsayısıdır . Böylece bağlanma potansiyelinin son genel biçimi ,

$$U_B = \sum_{i,j} \vec{P}_j \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{|Y|}{\alpha_x K} \left| \frac{d\phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \quad (2.2.3)$$

veya

$$U_B = \sum_{i,j} \vec{P}_j \cdot B(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.2.4)$$

olarak yazılabilir .



$MX_2$  Molekülü için metal ile halojen arasındaki uzaklık  $r$  dir . Halojenler arasındaki uzaklıkta  $2r$  cinsinden ifade edilebilir . Buna göre  $i, j = 1,2,3$  için  $B(r_{MX_i}) = B(r)$  ,

$$r_{MX_i} = r , \quad |\vec{P}_j| = P \text{ olacağından ,}$$

$$\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_2 = P_1 r_2 \cos 90^\circ = 0 \text{ ( Farklı indisliiler skaler çarpımı sıfır )}$$

$$\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_1 = P_1 r_1 \cos 180^\circ = -P r \text{ ( Aynı indisliiler skaler çarpımı negatif )}$$

şeklindedir . Buna göre , bu yapı için bağlanma potansiyeli ,

$$U_B = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_1}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_2 \cdot \vec{r}_2}{r} B(r) \quad (2.2.5)$$

olur . Burada , benzer terimler göz önüne alınırsa ,

$$U_B = 2 \frac{P r \cos 180^\circ}{r} B(r) \quad (2.2.6)$$

şeklini alır . Böylece  $MX_2$  için Metal-Halojen bağlanma potansiyeli ,

$$U_B = -2 P B(r) \quad (2.2.7)$$

olarak bulunur .

### 2.3 Van Der Waals Etkileşme Potansiyeli

Bütün atom veya moleküller, hatta helyum ve argon gibi asal gaz (etkileşmeye girmeyen, son yörüngesinde elektron sayısı tam dolu olan) atomları Van der Waals kuvvetlerinden dolayı birbirlerini zayıf, kısa mesafeli çekimlerle etkilerler. Bu kuvvetler, iyonik, kovalent veya metalik bağlanma mekanizmaları olmadan, gazların sıvılara dönüşümü

ve sıvıların donarak katılaşmalarından sorumludurlar. Sürtünme, yüzey gerilimi, viskozite, adezyon, kohezyon v.b.

Van der Waals kuvvetlerinden doğarlar.  $r$  uzaklığındaki iki molekül arasındaki Van der Waals çekim kuvveti,  $r^{-7}$  ile, potansiyeli ise  $r^{-6}$  ile orantılıdır. Böylece bu kuvvet birbirine çok yakın moleküller için önemlidir. Polar moleküller (sürekli elektrik dipol momentleri vardır) kendilerini o şekilde yönlendirirler ki, zıt uçlar yan yana gelirler ve bu konumda moleküller birbirlerini kuvvetli bir şekilde çekerler.

Bir polar molekül, sabit bir dipol momente sahip olmayan molekülleri elektrik alanıyla diğer bir molekülde bir yük ayrılmasına sebep olarak çeker. Etkiyle oluşan moment, polar molekül ile aynı doğrultudadır. Sonuç bir çekici kuvvettir. Bir polar molekülün sabit yük asimetrisine karşıt olarak, polar olmayan (nonpolar) molekül devamlı olarak kayan bir asimetriye sahiptir. İki nonpolar molekül yeterince yakın olduğu zaman, bunların değişen yük dağılımları beraberce kayma eğiliminde olurlar, yandaş uçlar daima zıt işaretlere sahip olur ve böylece daimi bir çekici kuvvet doğar.

Van der Waals kuvvetleri, kimyasal açıdan bağlı olmayan bütün atom ve molekül çiftleri arasında görülen, moleküller arası zayıf kuvvetleri belirten terimdir. Katı ve sıvıların, temel özelliklerinden olan bu kuvvet, sıvıların yüzey gerilimi ve viskozitesini etkiler. Birdenbire genişleyen gazların soğumasına neden olur. Van der Waals kuvvetlerinin, ortaya çıkmasındaki en büyük neden, komşu iki molekülün ortak hareketleri etkisiyle, birbirlerini çekmeleridir. Bir moleküldeki elektronlar, başka bir molekülün elektronlarını ancak iki molekül birbirine çok yakın ise etkileyebildiklerinden, Van der Waals kuvvetleri, ancak çok küçük mesafelerde ortaya çıkar (elektron korelasyonları). Moleküllerdeki elektron sayısı arttığı zaman, bu kuvvette arttığından, halojenlerin kaynama noktası, florndan iyoda doğru, alkanlarda ise karbon zincirinin uzunluğuna bağlı olarak yükselir.

Van der Waals kuvveti, maddeyi oluşturan moleküller arasındaki, elektrostatik kökenli bir çekim kuvvetidir. Çekirdeğin pozitif yükü, çekirdek çevresinde bir bulut oluşturan, elektronların negatif yükleriyle denkleştiğinden, atomlar ve moleküller elektriksel olarak yansızdır. Pozitif ve negatif yükler, aynı yerde olmadığından, moleküller bir elektrik dipolü oluşturabilirler. Su molekülü gibi bakışımsız moleküller de, negatif yüklerin ağırlık merkezi ortalama olarak, pozitif yüklerin ağırlık merkezi ile çakışır ve kalıcı 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 dipolü , birbirine birtakım kuvvetler uygularlar ( dipol- dipol etkileşimi ) ve kalıcı dipolleri olmayan , iki atom ya da molekül arasındaki , dipol etkileşim kuvvetinin , zaman içindeki ortalama değerine Van der Waals kuvveti denilir .

Van der Waals kuvvetleri, çekimsel kuvvetlerdir ve moleküller arasındaki  $r$  uzaklığı ile çok çabuk değişirler (  $r^{-7}$  ile orantılı değişim ) . Van der Waals kuvvetleri , elektron ve spinlere bağlı olan iyonik ve kovalent bağlarda bulunan kuvvetlerden çok daha zayıftırlar. Van der Waals kuvvetleri, zayıf olmalarına karşın sıvıların ve bazı katıların kohezyonunu sağlamada çok önemli bir rol oynarlar .

$C_i$  ve  $C_j$  : Kuvvet sabitleri

olmak üzere , Van Der Waals etkileşmesi potansiyeli ,

$$U_{VW} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \quad (2.3.1)$$

olarak verilir .

$M X_2$  Molekülü kuvvet sabitleri metal için  $C_M$ , halojenler için  $C_{X_i} = C_X$  olarak alınır. Buna göre Van der Waals etkileşme potansiyeli ,

$$U_{VW} = -\left[ \frac{C_M C_{X_1}}{r_{M X_1}^6} + \frac{C_M C_{X_3}}{r_{M X_3}^6} \right] - \left[ \frac{C_{X_1} C_{X_3}}{r_{X_1 X_3}^6} \right] \quad (2.3.2)$$

olur . Burada  $C_{X_1}$  1. halojen için kuvvet sabitini ,  $C_{X_3}$  ise 2. halojen için kuvvet sabitini gösterir .

$$r_{X_1 X_3} = 2r, \quad r_{X_1 X_M} = r_{X_3 X_M} = r \quad \text{ve} \quad C_{X_1} = C_{X_3} = C_X$$

oldukları göz önüne alınırsa ,

$$U_{VW} = -\left[ \frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_M C_X}{r^6} \right] - \left[ \frac{C_X^2}{(2r)^6} \right] \quad (2.3.3)$$

olur . Burada , benzer terimler göz önüne alınırsa ,  $M X_2$  molekülü için Van Der Waals etkileşme potansiyeli ,

$$U_{VW} = - \left[ 2 \frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_X^2}{(2r)^6} \right] \quad (2.3.4)$$

olarak bulunur .

## 2.4 Elektrik Potansiyeli

Yükler ve dipoller elektrik alan oluşturur . Buda elektriksel potansiyeli ( $U_{EL}$ ) ve dipol-dipol etkileşme potansiyelini ( $U_{dd}$ ) ortaya çıkarır . Elektrik potansiyel dış alandaki bir dipolün potansiyelinden elde edilir . Buna göre elektriksel potansiyel ,

$$U_{EL} = - \sum_{i,j} \vec{P}_j \cdot Z_i e \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (2.4.1)$$

( dipol elektrik alan etkileşmesi ) olarak verilir .

(2.4.1) Bağıntısı kullanılarak üçlü  $M X_2$  molekülü için elektrik potansiyeli ,

$$U_{EL} = -e \left[ \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{M X_1}}{r_{M X_1}^3} Z_M \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{X_3 X_1}}{r_{X_3 X_1}^3} Z_{X_3} \right] \\ - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{M X_3}}{r_{M X_3}^3} Z_M \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{X_2 X_3}}{r_{X_2 X_3}^3} Z_{X_2} \right] \quad (2.4.2)$$

olur . (2.4.2) Bağıntısında  $M X_2$  molekülünün iyonlarının dipol momentleri ile yer vektörleri arasındaki skaler çarpım yapıp denklem tekrar düzenlenirse , bu molekül için elektrik potansiyeli ,

$$U_{EL} = -e \left\{ \left[ Z_M \left( \frac{P_{X_1} r \cos 180^\circ}{r^3} + \frac{P_{X_3} r \cos 180^\circ}{r^3} \right) \right] + \right.$$

$$+ Z_1 \left( \frac{P_{X_3} 2r \cos 180^\circ}{(2r)^3} \right) + Z_3 \left( \frac{P_{X_1} 2r \cos 180^\circ}{(2r)^3} \right) \} \quad (2.4.3)$$

şeklini alır . Buna göre  $MX_2$  molekülünün elektrik potansiyeli ,

$$U_{EL} = -e \left[ -\frac{2P}{r^2} - \frac{P}{2r^2} \right] = \frac{5}{2} P \frac{e}{r^2} \quad (2.4.4)$$

olarak bulunur . Burada ,

$$E(r) = \frac{5}{2} \frac{e}{r^2} \quad (2.4.5)$$

halojen içi iyonik yüklerle oluşturulan elektrik alanının büyüklüğüdür . Böylece  $MX_2$  molekülünün elektrik potansiyelinin son şekli ,

$$U_{EL} = P E(r) \quad (2.4.6)$$

olur .

## 2.5 Dipol-Dipol Etkileşme Potansiyeli

Dipol-dipol kuvvetleri moleküllerin pozitif ve negatif kutuplarının birbirlerini çekmeleri sonucu ortaya çıkar. Molekül içinde pozitif ve negatif iyonlardan oluşan dipoller arasındaki etkileşmelerdir. Pozitif ve negatif yüklerin merkezleri aynı noktada olmayan moleküllerde ortaya çıkan özelliktir. Negatif yük elektronegatifliği en yüksek olan elementte bulunur. Sonuçta molekülün bir bölümü negatif, bir bölümü de pozitif yük kazanır ve bir elektrik iki kutuplusu oluşur. İki kutuplunun büyüklüğü her yükün değeri ile aralarındaki etkin uzaklığın çarpımına eşit olan iki kutuplu momenti gösterir. İki kutuplu momentin birimi  $3.3356 \cdot 10^{-30}$  (C . m) Coulomb metreye eşit olan DEBYE'dir (D) .

$\alpha_x$ : Halojen polarizasyon sabiti

$\sum_j \frac{P_j^2}{2\alpha_x}$  : Yaklaşıklık sabiti

olmak üzere , dipol-dipol etkileşme potansiyeli ,

$$U_{dd} = \sum_{i,j} \left[ \frac{\vec{P}_i \cdot \vec{P}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{P}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{P}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] + \sum_j \frac{P_j^2}{2\alpha_x} \quad (2.5.1)$$

ile verilir .

(2.5.1) Bağıntısı kullanılarak bu yapıdaki  $M X_2$  molekülü için dipol-dipol etkileşme potansiyeli ,

$$U_{dd} = \left[ \left( \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{P}_{X_3}}{(r_{X_1 X_3})^3} - 3 \frac{(\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{X_1 X_3})(\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{X_1 X_3})}{(r_{X_1 X_3})^5} \right) \right] + \left( \frac{P_{X_1}^2}{2\alpha_x} + \frac{P_{X_3}^2}{2\alpha_x} \right) \quad (2.5.1)$$

olarak bulunur . (2.5.1) deklemini ,

$$U_{dd} = U_{dd_1} + U_{dd_2} + U_{dd_3} \quad (2.5.2)$$

şeklinde düzenleyebiliriz . Buna göre ,

$$U_{dd_1} = -3 \left( \frac{P_2 r \cos 180^\circ P_2 r \cos 180^\circ}{(2r)^5} \right)$$

$$U_{dd_1} = -3 \frac{P^2}{8r^3} \quad (2.5.3)$$

$$U_{dd_2} = \frac{P P \cos 180^\circ}{(2r)^3}$$

$$U_{dd_2} = -\frac{P^2}{8r^3} \quad (2.5.4)$$

$$U_{dd_3} = \frac{P^2 + P^2}{2\alpha_X} = \frac{P^2}{\alpha_X} \quad (2.5.5)$$

olur. Buna göre bu yapıdaki  $MX_2$  molekülü için dipol-dipol etkileşme potansiyeli ,

$$U_{dd} = -3 \frac{P^2}{8r^3} - \frac{P^2}{8r^3} + \frac{P^2}{\alpha_X}$$

$$U_{dd} = -\frac{P^2}{2r^3} + \frac{P^2}{\alpha_X} \quad (2.5.6)$$

şeklini alır .

## 2.6 Toplam Etkileşme Potansiyeli

$MX_2$  moleküler yapısının toplam etkileşme potansiyeli ,

$$U = U_{CSS} + U_B + U_{VW} + U_{EL} + U_{dd} \quad (2.6.1)$$

Bağıntısından ,

$$\begin{aligned}
U = & \left[ \frac{Z^2 e^2}{2r} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-2r}{2\rho}\right) \right] + \\
& + 2 \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right] - 2 P B(r) - \\
& + \frac{5}{2} P \frac{e}{r^2} - \frac{P^2}{2 r^3} + \frac{P^2}{\alpha_x}
\end{aligned} \tag{2.6.2}$$

olarak bulunur .

Toplam potansiyeli hesaplayan bir bilgisayar programı yapılırsa,  $r$  belirli aralıklarla arttırılarak bunlara karşılık gelen potansiyel enerjiler bulunur. Bu potansiyel enerjilerin minimum olanı, kararlı yapıdaki  $M X_2$  molekülünün bağ uzunluğunu verir.



### 3.MX<sub>3</sub> MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSİYELİNİN HESAPLANMASI

Merkezi atom çevresinde üç elektronun dağılmasıyla oluşan kimyasal bağ şekline üçlü yapı denir. Üçlü yapı daha geniş incelendiğinde, genel fiziğin bölümlerinden biri olan optik fiziğin içerdiği konulardan, kırılma, kızılötesi emisyon, raman saçılma olayları, absorpsiyon, elektronik geçişler, optik aberasyonu içeren deneyler başta olmak üzere sıvı polivalent metal ve alkali halojen karışımlarının sınanması için uygun ortam oluşturmuşlardır.

Hargittai'nin deneysel ve teorik birçok çalışması bu konu ile ilgilidir. Bu çalışmalardan ikisini, MX<sub>3</sub> molekülü için, bizim çalışmamızdaki sonuçlar ile karşılaştırmak üzere referans olarak almış bulunmaktayız ( Hargittai ve ark. 1996; Hargittai ve ark. 1990; Hargittai 1988; Hargittai 2000)

Bu konuda, Akdeniz'in çok sayıdaki çalışmasından dört tanesini çalışmamıza yön vermesi amacıyla referans olarak almış bulunmaktayız. (Akdeniz ve ark. 2000; Akdeniz ve ark. 2001; Li ve ark. 1988; Akdeniz ve ark. 2000; Pastore ve ark. 1991; Akdeniz ve Tosi 2002)

S. Dalgic ve Caliskan'ın bu konu ile ilgili birçok çalışması, MX<sub>3</sub> molekülünün, denge durumundaki, moleküler yapısının incelenmesi için, referans olarak alınmıştır. (Pastore ve ark. 1991; Akdeniz ve Tosi 2002; Senturk Dalgic ve ark. 2007; Senturk Dalgic ve Caliskan,2007; Senturk Dalgic ve Caliskan, 2007; Senturk Dalgic ve ark. 2005; Caliskan ve Senturk Dalgic 2005; ; Caliskan ve Senturk Dalgic, 2004; Gürbüz ve ark. 2004; Caliskan ve ark. 2004; ; Caliskan ve Senturk Dalgic 2005; Senturk Dalgic ve ark. 2008 )

Genel olarak,

$X_i$  : Halojen (F, Cl, Br, I)

$M$  : Metal (Al, Ge, Ga)

olmak üzere trihedral yapı, bir üçgenin merkezinde metal ve üç yüzeyinde halojen olan yapıdır.

Trihedral yapı için toplam potansiyel enerjiyi oluşturulurken; çift iç etkileşmeler, bağ boyunca dışarıya yönelik, her halojende yerleştirilmiş elektronik kutuplaşma çift kutbuda alınacaktır.

Serbest iyonlarla ilişkili olarak ve M-X bağ uzunluğunun ( $r$ ), dipol momentin büyüklüğünün ( $p$ ) olduğu toplam potansiyel enerji  $U(p, r)$  yazılacaktır.

### 3.1. Yumuşak Küre Potansiyeli

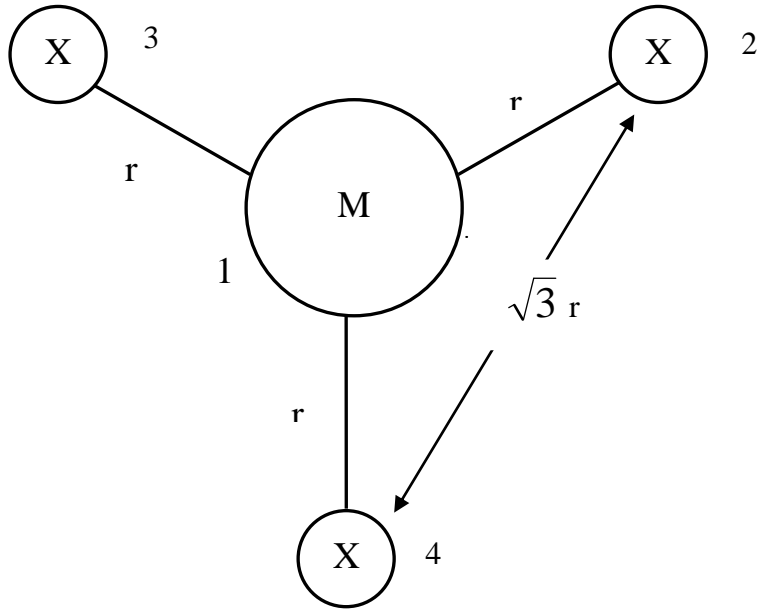
Genel olarak yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ), kısa mesafe Coulomb etkileşme potansiyeli ve itici potansiyel toplamı olduğunu hatırlarsak,

$$U_{CSS} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \phi_{ij} \quad (3.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\phi_{ij}(r_{ij})$  (3.1.1) bağıntısından yerine yazılıp,  $q_i = eZ_i$  olduğunda göz önüne alınırsa, yumuşak küre potansiyelinin en son genel biçimi,

$$U_{CSS} = \sum_{i,j} \left[ \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^2 + f(\rho_i + \rho_j) \exp\left(\frac{R_i + R_j - r_{ij}}{\rho_i + \rho_j}\right) \right] \quad (3.1.2)$$

şeklini alır. Şimdi bunu  $MX_3$  yapısına uygulayalım.



Şekil-3.1.  $MX_3$  Molekülünün Yapısı .

Buna göre,

1) 3 etkileşme M-X arasında  $r$  mesafede ,

2) 3 etkileşme X-X arasında  $\sqrt{3}r$  mesafede ,

olmak üzere , toplam 6 etkileşme terimi yazacağız . Bunların toplamı bize MX3 yapısı için yumuşak küre potansiyelini verecek ( M : metal atomu, X : halojen atomunu göstermektedir ) .

$$\begin{aligned}
 U_{CSS} = & \left[ \frac{Z_{X_1} Z_{X_2}}{r_{X_1 X_2}} e^2 + f(\rho_{X_1} + \rho_{X_2}) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_2} - r_{X_1 X_2}}{\rho_{X_1} + \rho_{X_2}}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_1} Z_{X_3}}{r_{X_1 X_3}} e^2 + f(\rho_{X_1} + \rho_{X_3}) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_3} - r_{X_1 X_3}}{\rho_{X_1} + \rho_{X_3}}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_2} Z_{X_3}}{r_{X_2 X_3}} e^2 + f(\rho_{X_2} + \rho_{X_3}) \exp\left(\frac{R_{X_2} + R_{X_3} - r_{X_2 X_3}}{\rho_{X_2} + \rho_{X_3}}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_1} Z_{X_M}}{r_{X_1 X_M}} e^2 + f(\rho_{X_1} + \rho_{X_M}) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_M} - r_{X_1 X_M}}{\rho_{X_1} + \rho_{X_M}}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_2} Z_{X_M}}{r_{X_2 X_M}} e^2 + f(\rho_{X_2} + \rho_{X_M}) \exp\left(\frac{R_{X_2} + R_{X_M} - r_{X_2 X_M}}{\rho_{X_2} + \rho_{X_M}}\right) \right] + \\
 & \left[ \frac{Z_{X_3} Z_{X_M}}{r_{X_3 X_M}} e^2 + f(\rho_{X_3} + \rho_{X_M}) \exp\left(\frac{R_{X_3} + R_{X_M} - r_{X_3 X_M}}{\rho_{X_3} + \rho_{X_M}}\right) \right] \quad (3.1.3)
 \end{aligned}$$

olur . Burada  $Z_{X_i} \equiv Z$  ;  $r_{X_i} \equiv r$  ,  $\sqrt{3}r$  ;  $\rho_{X_i} \equiv \rho$  ;  $R_{X_i} \equiv R$  , (  $i = 1,2,3$  ) olarak alabiliriz .

Buna göre ,

$$\begin{aligned}
U_{CSS} = & \left[ \frac{Z^2 e^2}{r\sqrt{3}} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-r\sqrt{3}}{2\rho}\right) \right]^{(1,2)} + \\
& \left[ \frac{Z^2 e^2}{r\sqrt{3}} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-r\sqrt{3}}{2\rho}\right) \right]^{(1,3)} + \\
& \left[ \frac{Z^2 e^2}{r\sqrt{3}} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-r\sqrt{3}}{2\rho}\right) \right]^{(2,3)} + \\
& \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right]^{(1,M)} + \\
& \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right]^{(2,M)} + \\
& \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right]^{(3,M)}
\end{aligned} \tag{3.1.4}$$

olur. Burada aynı olan terimler gözönüne alınırsa üçlü yapı için yumuşak küre potansiyeli ;

$$\begin{aligned}
U_{CSS} = & 3 \left[ \frac{Z^2 e^2}{r\sqrt{3}} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R-r\sqrt{3}}{2\rho}\right) \right] + \\
& 3 \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R+R_M-r}{\rho + \rho_M}\right) \right]
\end{aligned} \tag{3.1.5}$$

şeklinde düzenlenir .

### 3.2 Bağlanma Potansiyeli

$MX_3$  molekülü için metal ile halojen arasındaki uzaklık  $r$  dir. Halojenler arasındaki uzaklık  $r\sqrt{3}$  cinsinden ifade edilir. Buna göre  $i, j = 1, 2, 3$ , için  $B(r_{MX_i}) = B(r)$ ,  $r_{MX_i} = r$

$|\vec{P}_j| = P$  olacağından ,

$$\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_2 = P_1 r_2 \cos 90^\circ = 0 \quad (\text{Farklı indisli ler skaler çarpımı sıfır})$$

$$\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_1 = P_1 r_1 \cos 180^\circ = -P r \quad (\text{Aynı indisli ler skaler çarpımı negatif})$$

şeklindedir . Buna göre ,  $MX_3$  yapısı için bağlanma potansiyeli ,

$$U_B = \frac{\vec{P}_1 \cdot \vec{r}_1}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_2 \cdot \vec{r}_2}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_3 \cdot \vec{r}_3}{r} B(r) \quad (3.2.1)$$

olur . Burada , benzer terimler göz önüne alınırsa ,

$$U_B = 3 \frac{P r \cos 180^\circ}{r} B(r) \quad (3.2.2)$$

şeklını alır . Böylece  $MX_3$  yapısı için metal halojen bağlanma potansiyeli ,

$$U_B = -3P B(r) \quad (3.2.3)$$

olarak bulunur .

### 3.3 Van der Waals Etkileşme Potansiyeli

$MX_3$  molekülü kuvvet sabitleri metal için  $C_M$ , halojenler için  $C_{X_i} = C_X$  olarak alınır.

Buna göre Van der Waals etkileşme potansiyeli,

$$U_{VW} = - \left[ \frac{C_M C_{X_1}}{r_{M X_1}^6} + \frac{C_M C_{X_2}}{r_{M X_2}^6} + \frac{C_M C_{X_3}}{r_{M X_3}^6} \right] - \left[ \frac{C_{X_1} C_{X_2}}{r_{X_1 X_2}^6} + \frac{C_{X_1} C_{X_3}}{r_{X_1 X_3}^6} + \frac{C_{X_2} C_{X_3}}{r_{X_2 X_3}^6} \right] \quad (3.3.1)$$

olur. Burada,

$$r_{X_1 X_2} = r_{X_1 X_3} = r_{X_2 X_3} = r\sqrt{3},$$

$$r_{X_1 X_M} = r_{X_2 X_M} = r_{X_3 X_M} = r \quad \text{ve}$$

$$C_{X_1} = C_{X_2} = C_{X_3} = C_X \quad \text{olduğu göz önüne alınırsa,}$$

$$U_{VW} = - \left[ \frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_M C_X}{r^6} \right] - \left[ \frac{C_X^2}{(\sqrt{3} r)^6} + \frac{C_X^2}{(\sqrt{3} r)^6} + \frac{C_X^2}{(\sqrt{3} r)^6} \right] \quad (3.3.2)$$

olur. Burada, benzer terimler göz önüne alınırsa,  $MX_3$  molekülü için Van der Waals etkileşme potansiyeli,

$$U_{VW} = - \left[ 3 \frac{C_M C_X}{r^6} + 3 \frac{C_X^2}{(\sqrt{3} r)^6} \right] \quad (3.3.3)$$

olarak bulunur.

### 3.4 Elektrik Potansiyeli

(2.4.1) Bağıntısı kullanılarak trihedral yapıdaki  $\text{MX}_3$  molekülü için elektrik potansiyeli,

$$\begin{aligned}
 U_{EL} = & -e \left[ \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{MX_1}}{r_{MX_1}^3} Z_M \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{X_2X_1}}{r_{X_2X_1}^3} Z_{X_2} \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{X_3X_1}}{r_{X_3X_1}^3} Z_{X_3} \right] \\
 & - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_2} \cdot \vec{r}_{MX_2}}{r_{MX_2}^3} Z_M \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_2} \cdot \vec{r}_{X_1X_2}}{r_{X_1X_2}^3} Z_{X_1} \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_2} \cdot \vec{r}_{X_3X_2}}{r_{X_3X_2}^3} Z_{X_3} \right] \\
 & - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{MX_3}}{r_{MX_3}^3} Z_M \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{X_1X_3}}{r_{X_1X_3}^3} Z_{X_1} \right] - e \left[ \frac{\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{X_2X_3}}{r_{X_2X_3}^3} Z_{X_2} \right] \quad (3.4.1)
 \end{aligned}$$

Bağıntısında  $\text{MX}_3$  molekülünün iyonlarının dipol momentleri ile yer vektörleri arasındaki skaler çarpım yapıлып denklem tekrar düzenlenirse, bu molekül için elektrik potansiyeli,

$$\begin{aligned}
 U_{EL} = & -e \left\{ \left[ Z_M \left( \frac{P_{X_1} r \cos 180^\circ}{r^3} + \frac{P_{X_2} r \cos 180^\circ}{r^3} + \frac{P_{X_3} r \cos 180^\circ}{r^3} \right) \right] + \right. \\
 & Z_{X_1} \left( \frac{P_{X_2} \sqrt{3} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} + \frac{P_{X_3} \sqrt{3} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} \right) + \\
 & \left. Z_{X_2} \left( \frac{P_{X_1} \sqrt{3} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} + \frac{P_{X_3} \sqrt{3} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} \right) \right\}
 \end{aligned}$$

$$Z_{X_3} \left( \frac{P_{X_1} \sqrt{2} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} + \frac{P_{X_2} \sqrt{3} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} \right) \quad (3.4.2)$$

şeklini alır. Buna göre  $MX_3$  molekülünün elektrik potansiyeli,

$$\begin{aligned} U_{EL} &= -e \left[ -\frac{3P}{r^2} - \frac{P}{r^2} \right] \\ &= -e \left[ -\frac{4P}{r^2} \right] \\ &= 4P \frac{e}{r^2} \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

olarak bulunur. Burada,

$$E(r) = 4 \frac{e}{r^2} \quad (3.4.4)$$

halojen içi iyonik yüklerle oluşturulan elektrik alanının büyüklüğüdür. Böylece  $MX_3$  molekülünün elektrik potansiyelinin son şekli ,

$$U_{EL} = 4P E(r) \quad (3.4.5)$$

olur.



### 3.5 Dipol - Dipol Etkileşme Potansiyeli

(2.5.1) Bağıntısı kullanılarak MX<sub>3</sub> yapıdaki MX<sub>3</sub> molekülü için dipol-dipol etkileşme potansiyeli,

$$U_{dd} = \left( \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{P}_{X_2}}{(r_{X_1 X_2})^3} + \frac{\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{P}_{X_3}}{(r_{X_1 X_3})^3} + \frac{\vec{P}_{X_2} \cdot \vec{P}_{X_3}}{(r_{X_2 X_3})^3} \right) -$$

$$3 \left( \frac{(\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{X_1 X_2})(\vec{P}_{X_2} \cdot \vec{r}_{X_1 X_2})}{(r_{X_1 X_2})^5} + \frac{(\vec{P}_{X_1} \cdot \vec{r}_{X_1 X_3})(\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{X_1 X_3})}{(r_{X_1 X_3})^5} + \frac{(\vec{P}_{X_2} \cdot \vec{r}_{X_2 X_3})(\vec{P}_{X_3} \cdot \vec{r}_{X_2 X_3})}{(r_{X_2 X_3})^5} \right) + \left( \frac{P_{X_1}^2}{2\alpha_X} + \frac{P_{X_2}^2}{2\alpha_X} + \frac{P_{X_3}^2}{2\alpha_X} \right)$$

(3.5.1)

olarak bulunur . Bu deklemi ,

$$U_{dd} = U_{dd_1} + U_{dd_2} + U_{dd_3} \quad (3.5.2)$$

şeklinde düzenleyebiliriz.

Buna göre,

$$U_{dd_1} = -3 \left( 3 \frac{P \sqrt{3} r \cos 120^\circ P \sqrt{3} r \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^5} \right)$$

$$U_{dd_1} = -9 \frac{P^2}{4\sqrt{3} r^3} \quad (3.5.3)$$

$$U_{dd_2} = 3 \frac{P P \cos 120^\circ}{(\sqrt{3} r)^3} = -\frac{P^2}{2\sqrt{3} r^3} \quad (3.5.4)$$

$$U_{dd_3} = \frac{P^2 + P^2 + P^2}{2\alpha_X} = \frac{3P^2}{2\alpha_X} \quad (3.5.5)$$

olur. Buna göre trihedral yapıdaki MX<sub>3</sub> molekülü için dipol-dipol etkileşme potansiyeli,

$$U_{dd} = -6 \frac{P^2}{8 r^3} - 2 \frac{P^2}{8 r^3} + \frac{2 P^2}{\alpha_x} \quad (3.5.6)$$

$$U_{dd} = -\frac{11P^2}{4\sqrt{3}r^3} + \frac{3P^2}{2\alpha_x} \quad (3.5.7)$$

şeklini alır .

### 3.6 Toplam etkileşme potansiyeli

$MX_3$  molekülü için toplam etkileşme potansiyeli ,

$$U = U_{CSS} + U_B + U_{VW} + U_{EL} + U_{dd} \quad (3.6.1)$$

bağıntısından,

$$\begin{aligned} U_T = & 3 \left[ \frac{Z^2 e^2}{r\sqrt{3}} + f(2\rho) \exp\left(\frac{2R - r\sqrt{3}}{2\rho}\right) \right] + \\ & 3 \left[ \frac{Z Z_M e^2}{r} + f(\rho + \rho_M) \exp\left(\frac{R + R_M - r}{\rho + \rho_M}\right) \right] - 3P B(r) \\ & - \left[ 3 \frac{C_M C_X}{r^6} + 3 \frac{C_X^2}{(\sqrt{3} r)^6} \right] - 4P E(r) - \frac{11P^2}{4\sqrt{3}r^3} + \frac{3P^2}{2\alpha_x} \end{aligned} \quad (3.6.2)$$

olarak bulunur.

Toplam potansiyeli hesaplayan bir bilgisayar programı yapılırsa,  $r$  belirli aralıklarla arttırılarak bunlara karşılık gelen potansiyel enerjiler bulunur. Bu potansiyel enerjilerin minimum olanı , kararlı yapıdaki  $MX_3$  molekülünün bağ uzunluğunu verir .

## 4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1.MX<sub>2</sub> MOLEKÜLÜNÜN YAPISI

#### 4.1.1 Alüminyum Diflorür

Bu çalışmada alüminyum diflorür ( AlF<sub>2</sub> ) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur .

Bu potansiyel model kullanılarak AlF<sub>2</sub>'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları ve Yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ) , Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ) , Elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ) , dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ) , bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır .

Alüminyum diflorür molekülünün hesabında kullanılan parametreler Tablo 4.1.'de verilmiştir .

Bunlar ;

$Z_M$  : metalin valans değeri ,

$Z_X$  : halojenürün valans değeri ,

$R_M$  (Å) : metalin iyonik yarıçapı ,

$R_X$  (Å) : halojenürün iyonik yarıçapı ,

$\rho_M$  (Å) : metalin sertlik parametresi ,

$\rho_X$  (Å) : halojenürün sertlik parametresi ,

$C_X$  ( $e\text{Å}^{5/2}$ ) : halojenürün Van der Waals katsayısıdır .

**Tablo 4.1.** Alüminyum diflorür molekülü ( $AlF_2$ ) için giriş parametreleri  
( M metal iyonu ve X halojen iyonunu göstermektedir ).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M$ (Å)	$\rho_M$ (Å)	$R_X$ (Å)	$\rho_X$ (Å)	$C_X$ ( $e\text{Å}^{5/2}$ )	$\alpha_X$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_S$ (Å <sup>3</sup> /e)
1.200	- 0.600	0.950 <sup>a</sup>	0.051	1.32 <sup>b,c</sup>	0.215 <sup>b,c</sup>	2.08 <sup>b,c</sup>	0.88 <sup>b,c</sup>	0.20 <sup>b</sup>

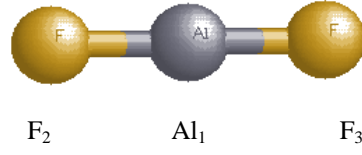
<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001) ,<sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) Burada  $Z_M = -2 Z_X$  dir .

Alüminyum diflorür geometrik yapısını bulmak için, bilgisayar programı kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.2. 'de verilmiştir . Bu hesaplamalar İKM ( İyonlar arası Kuvvet Modeli ) metodu kullanılarak yapılmıştır .

**Tablo 4.2.**  $AlF_2$  Monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı

Parametre	Kullanılan Metot ( İKM )	
	Bağ uzunluğu (Å)	Bağ Açısı
Al-F <sub>2</sub>	1.679	180 <sup>0</sup>
Al-F <sub>3</sub>	1.679	
F <sub>2</sub> -F <sub>3</sub>	3.358	

Tablo 4.2. 'de görüldüğü gibi  $AlF_2$  monomeri için bağ uzunluğu 1.679 (Å) ve maksimum titreşim frekansı  $786.36\text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca,  $F_2$ -Al-F<sub>3</sub> bağ açısına bakıldığında  $AlF_2$  'nin lineer yapıda olduğu görülmektedir. Molekülümüz lineer ve merkez atoma göre simetrik yapıda olduğu için, Al-F<sub>2</sub> 'nin bağ uzunluğu Al-F<sub>3</sub> 'nin bağ uzunluğuna eşittir. F<sub>2</sub>-F<sub>3</sub> bağ uzunluğu da Al-F<sub>2</sub>'nin iki katı olmaktadır. Monomerin 3 boyutlu geometrisi Şekil 4.1. 'de görülmektedir .



**Şekil 4.1.**  $\text{AlF}_2$  'nin denge durumundaki molekül yapısı .

$\text{AlF}_2$  molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.3. 'de verilmektedir .

**Tablo 4.3.**  $\text{AlF}_2$  Molekülünün hesaplanan enerjileri (enerjiler eV birimindedir)

Molekül	$U_{CSS}$	$U_{VW}$	$U_{EL}$	$U_{dd}$	$-U_B$	$U_{TOP}$
$\text{AlF}_2$	- 0.9295	- 0.0030	- 0.4727	0.1939	0.0847	- 1.1265

Burada ;

$U_{CSS}$  : Yumuşak küre potansiyel enerjisi

$U_{VW}$  : Van der waals potansiyel enerjisi

$U_{EL}$  : Elektriksel potansiyel enerjisi

$U_{dd}$  : Dipol-dipol potansiyel enerjisi

$U_B$  : Bağlanma potansiyel enerjisi

$U_{TOP}$  : Toplam potansiyel enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

#### 4.1.2 Alüminyum Diklorür

Bu kısımda alüminyum diklorür (  $\text{AlCl}_2$  ) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur .

Bu potansiyel model kullanılarak  $\text{AlCl}_2$ 'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları ve yumuşak küre potansiyeli (  $U_{CSS}$  ), Van der Waals etkileşim potansiyeli

( $U_{VW}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ), bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır .

Alüminyum diklorür molekülünün hesabında kullanılan parametreler Tablo 4.4.'de verilmiştir .

**Tablo 4.4** Alüminyum diklorür molekülü ( $AlCl_2$ ) için giriş parametreleri  
( M metal iyonu ve X halojen iyonunu göstermektedir ) .

$Z_M$	$Z_X$	$R_M$ (Å)	$\rho_M$ (Å)	$R_X$ (Å)	$\rho_X$ (Å)	$C_X$ ( $e\text{Å}^{5/2}$ )	$\alpha_X$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_s$ (Å <sup>3</sup> /e)
1.300	-0.650	0.950 <sup>a</sup>	0.051 <sup>a</sup>	1.71 <sup>b,c</sup>	0.238 <sup>b,c</sup>	5.50 <sup>b,c</sup>	1.36 <sup>b,d</sup>	0.46 <sup>b,d</sup>

<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001), <sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) <sup>d</sup>(Akdeniz ve ark. 2000)

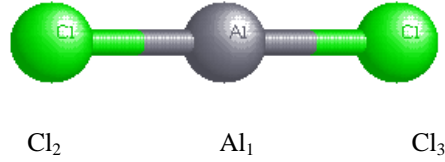
Burada  $Z_M = -2 Z_X$  dir .

Alüminyum diklorürün geometrik yapısını bulmak için, bilgisayar programı kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.5. 'de verilmiştir . Bu hesaplamalar İKM metodu kullanılarak yapılmıştır.

**Tablo 4.5.**  $AlCl_2$  Monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı

Parametre	Kullanılan Metot ( İKM )	
	Bağ uzunluğu (Å)	Bağ Açısı
Al-Cl <sub>2</sub>	2.189	180 <sup>0</sup>
Al-Cl <sub>3</sub>	2.189	
Cl <sub>2</sub> -Cl <sub>3</sub>	4.379	

Tablo 4.5. 'de görüldüğü gibi  $\text{AlCl}_2$  monomeri için bağ uzunluğu 2.189 (Å) ve maksimum titreşim frekansı  $545.87 \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur . Ayrıca,  $\text{Cl}_2\text{-Al-Cl}_3$  bağ açısına bakıldığında  $\text{AlCl}_2$  'nin lineer yapıda olduğu görülmektedir. Molekülümüz lineer ve merkez atoma göre simetrik yapıda olduğu için,  $\text{Al-Cl}_2$  'nin bağ uzunluğu  $\text{Al-Cl}_3$  'nin bağ uzunluğuna eşittir.  $\text{Cl}_2\text{-Cl}_3$  bağ uzunluğu da  $\text{Al-Cl}_2$  'nin iki katı olmaktadır. Monomerin 3 boyutlu geometrisi Şekil 4.2. 'de görülmektedir .



**Şekil 4.2.**  $\text{AlCl}_2$  'nin denge durumundaki molekül yapısı

$\text{AlCl}_2$  molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.6. 'de verilmektedir .

**Tablo 4.6.**  $\text{AlCl}_2$  molekülünün hesaplanan enerjileri ( eV birimindedir )

Molekül	$U_{CSS}$	$U_{VW}$	$U_{EL}$	$U_{dd}$	$-U_B$	$U_{TOP}$
$\text{AlCl}_2$	- 0.9107	- 0.0043	- 0.2815	0.1082	0.0651	- 1.0232

### 4.1.3 Alüminyum Dibromür

Bu kısımda alüminyum dibromür ( $\text{AlBr}_2$ ) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur.

Bu potansiyel model kullanılarak  $\text{AlBr}_2$  'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları ve yumuşak küre potansiyeli ( $U_{C\ S\ S}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ), bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır.

Alüminyum dibromür molekülünün geometrik yapı hesabında kullanılan giriş parametreleri Tablo 4.7.'de verilmiştir.

**Tablo 4.7.** Alüminyum dibromür molekülü ( $\text{AlBr}_2$ ) için giriş parametreleri  
( M metal iyonu ve X halojen iyonunu göstermektedir ).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M$ (Å)	$\rho_M$ (Å)	$R_X$ (Å)	$\rho_X$ (Å)	$C_X$ ( $e\text{Å}^{5/2}$ )	$\alpha_X$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_S$ (Å <sup>3</sup> /e)
1.400	-0.700	0.95 <sup>a</sup>	0.051 <sup>a</sup>	1.84 <sup>b,c</sup>	0.258 <sup>b,c</sup>	7.17 <sup>b,c</sup>	1.70 <sup>b</sup>	0.76 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001), <sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) Burada  $Z_M = -2 Z_X$  dir.

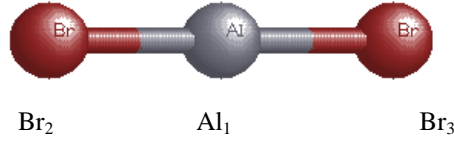
Alüminyum dibromürün geometrik yapısını bulmak için, bilgisayar programı kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.8. 'de verilmiştir. Bu hesaplamalar İKM metodu kullanılarak yapılmıştır.

**Tablo 4.8.**  $\text{AlBr}_2$  Monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı

Parametre	Kullanılan Metot ( İKM )	
	Bağ uzunluğu (Å)	Bağ Açısı
Al-Br <sub>2</sub>	2.310	179.60 <sup>0</sup>
Al-Br <sub>3</sub>	2.310	
Br <sub>2</sub> -Br <sub>3</sub>	4.621	



Tablo 4.8. 'de görüldüğü gibi  $\text{AlBr}_2$  monomeri için bağ uzunluğu 2.310 (Å) ve maksimum titreşim frekansı  $477.92 \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur . Ayrıca,  $\text{Br}_2\text{-Al-Br}_3$  bağ açısına bakıldığında  $\text{AlBr}_2$  'nin lineer yapıda olduğu görülmektedir. Molekülümüz lineer ve merkez atoma göre simetrik yapıda olduğu için,  $\text{Al-Br}_2$  'nin bağ uzunluğu  $\text{Al-Br}_3$  'nin bağ uzunluğuna eşittir.  $\text{Br}_2\text{-Br}_3$  bağ uzunluğu da  $\text{Al-Br}_2$ 'nin iki katı olmaktadır. Monomerin 3 boyutlu geometrisi Şekil 4.3. 'de görülmektedir .



**Şekil 4.3.**  $\text{AlBr}_2$  'nin denge durumundaki molekül yapısı .

$\text{AlBr}_2$  molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.9.'de verilmektedir .

**Tablo 4.9.**  $\text{AlBr}_2$  Molekülünün hesaplanan enerjileri ( eV birimindedir )

Molekül	$U_{CSS}$	$U_{VW}$	$U_{EL}$	$U_{dd}$	$-U_B$	$U_{TOP}$
$\text{AlBr}_2$	- 1.0162	- 0.0052	- 0.3022	0.1068	0.0885	- 1.1283

#### 4.1.4 Alüminyum Diiodür

Bu kısımda alüminyum diiodür ( $\text{AlI}_2$ ) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur.

Bu potansiyel model kullanılarak  $\text{AlI}_2$  'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları ve yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ), bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır.

Alüminyum diiodür molekülünün geometrik yapı hesabında kullanılan parametreler Tablo 4.10. 'de verilmiştir.

**Tablo 4.10.** Alüminyum diiodür molekülü ( $\text{AlI}_2$ ) için giriş parametreleri (M metal iyonu ve X halojen iyonunu göstermektedir).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M$ (Å)	$\rho_M$ (Å)	$R_X$ (Å)	$\rho_X$ (Å)	$C_X$ ( $e\text{Å}^{5/2}$ )	$\alpha_X$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_s$ (Å <sup>3</sup> /e)
1.500	- 0.750	0.950 <sup>a</sup>	0.051 <sup>a</sup>	2.02 <sup>b,c</sup>	0.289 <sup>b,c</sup>	10.10 <sup>b,c</sup>	3.04 <sup>b</sup>	1.24 <sup>b</sup>

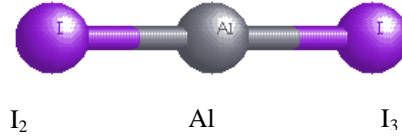
<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001), <sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) Burada  $Z_M = -2 Z_X$  dir.

Alüminyum diiodürün geometrik yapısını bulmak için bilgisayar programı kullanılarak yapılan hesaplamaların sonuçları Tablo 4.11. 'de verilmiştir. Bu hesaplamalar İKM metodu kullanarak yapılmıştır.

**Tablo 4.11.**  $\text{AlI}_2$  Monomeri için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı

Parametre	Kullanılan Metot (İKM)	
	Bağ uzunluğu (Å)	Bağ Açısı
Al-I <sub>2</sub>	2.426	179.62 <sup>0</sup>
Al-I <sub>3</sub>	2.426	
I <sub>2</sub> -I <sub>3</sub>	4.851	

Tablo 4.11.'de görüldüğü gibi  $AlI_2$  monomeri için bağ uzunluğu 2.426 (Å) ve maksimum titreşim frekansı  $466.80 \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur . Ayrıca,  $I_2-Al-I_3$  bağ açısına bakıldığında  $AlI_2$  'nin lineer yapıda olduğu görülmektedir. Molekülümüz lineer ve merkez atoma göre simetrik yapıda olduğu için,  $Al-I_2$  'nin bağ uzunluğu  $Al-I_3$  'nin bağ uzunluğuna eşittir.  $I_2-I_3$  bağ uzunluğu da  $Al-I_2$ 'nin iki katı olmaktadır. Monomerin 3 boyutlu geometrisi Şekil 4.4.'de görülmektedir .

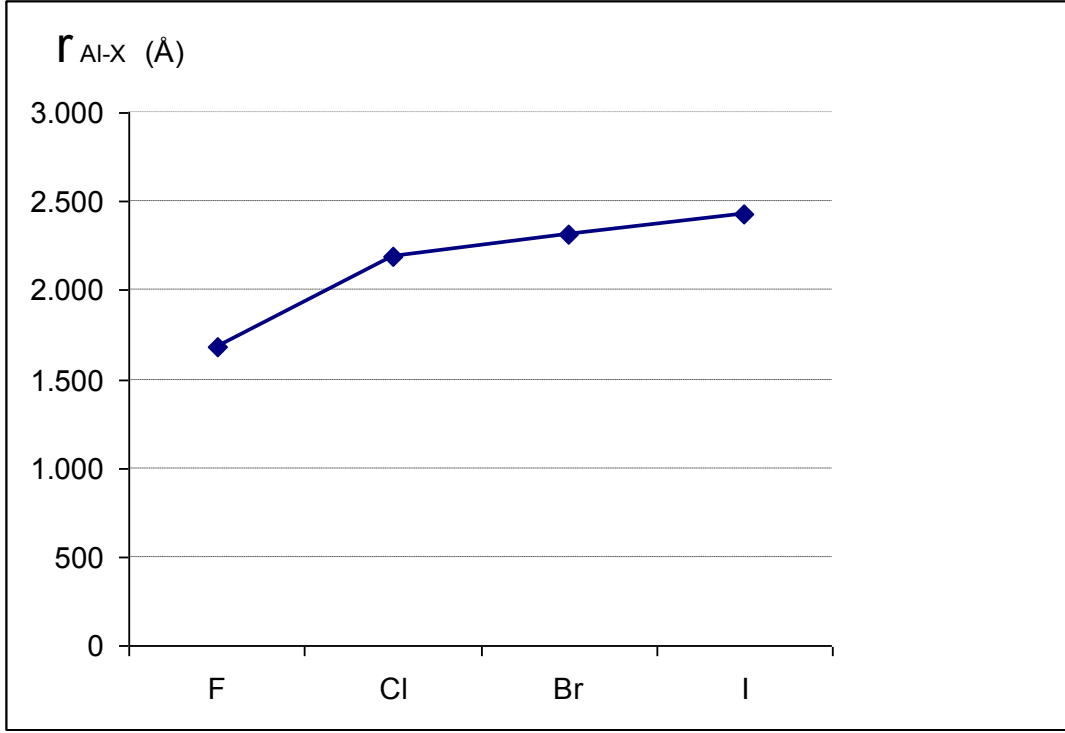


**Şekil 4.4.**  $AlI_2$  'nin denge durumundaki molekül yapısı .

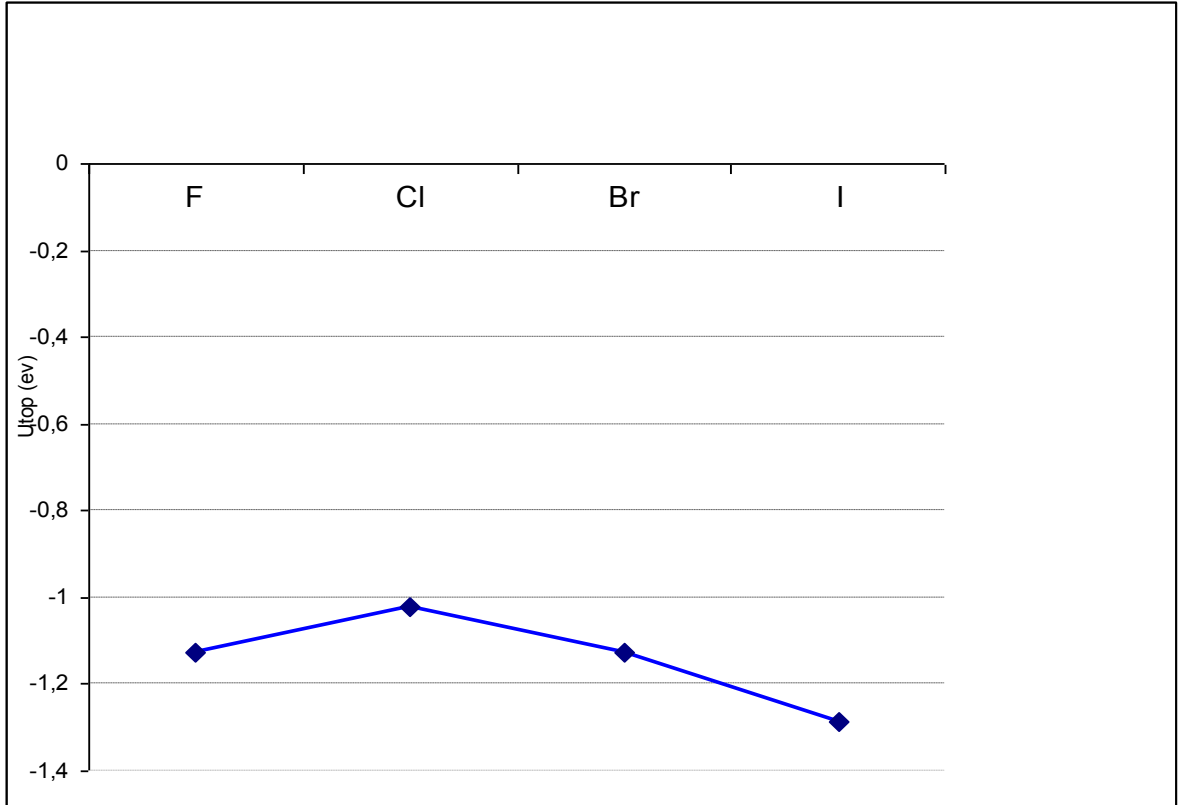
$AlI_2$  molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.12 'de verilmektedir .

**Tablo 4.12.**  $AlI_2$  Molekülünün hesaplanan enerjileri ( eV birimindedir )

Molekül	$U_{CSS}$	$U_{VW}$	$U_{EL}$	$U_{dd}$	$-U_B$	$U_{TOP}$
$AlI_2$	- 1.0995	- 0.0078	- 0.5044	0.1793	0.1457	- 1.2867



Şekil 4.5.  $AlX_2$  Molekülünün bağ uzunlukları değişim grafiği .



Şekil 4.6  $AlX_2$  Molekülünün enerji değişim grafiği .

## 4.2.MX<sub>3</sub> MOLEKÜLÜNÜN YAPISI

### 4.2.1 Alüminyum Triflorür (AlF<sub>3</sub>)

Bu çalışmada alüminyum triflorür (AlF<sub>3</sub>) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur.

Bu potansiyel model kullanılarak AlF<sub>3</sub> 'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ) ve bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır.

Alüminyum triflorür molekülünün denge durumundaki moleküler yapısının hesaplanmasında kullanılan parametreler Tablo 4.13'de verilmiştir . Bunlar ;

$Z_M$  : Metalin valans değeri,

$Z_X$  : Halojenürün valans değeri,

$R_M$  (Å): Metalin iyonik yarıçapı,

$R_X$  (Å): Halojenürün iyonik yarıçapı,

$\rho_M$  (Å): Metalin sertlik parametresi,

$\rho_X$  (Å): Halojenürün sertlik parametresi,

$C_X$  ( $e\text{Å}^{5/2}$ ): Halojenürün Van der Waals katsayısı,

$\alpha_X$  (Å<sup>3</sup>): Halojen polarizasyonu,

$\alpha_s$  (Å<sup>3</sup>/e): Kısa mesafe polarizasyon katsayısıdır.

**Tablo 4.13.** Alüminyum triflorür molekülü ( $AlF_3$ ) için giriş parametreleri ( M: alüminyum iyonu ve X: flor iyonunu göstermektedir ).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M$ (Å)	$\rho_M$ (Å)	$R_X$ (Å)	$\rho_X$ (Å)	$C_X$ ( $e\text{Å}^{5/2}$ )	$\alpha_X$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_s$ (Å <sup>3</sup> /e)
2.187	- 0.729	0.95 <sup>a</sup>	0.044 <sup>a</sup>	1.32 <sup>b,c</sup>	0.215 <sup>b,c</sup>	2.08 <sup>b,c</sup>	0.88 <sup>b,c</sup>	0.2 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001) ,<sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) Burada  $Z_M = -3 Z_X$  dir .

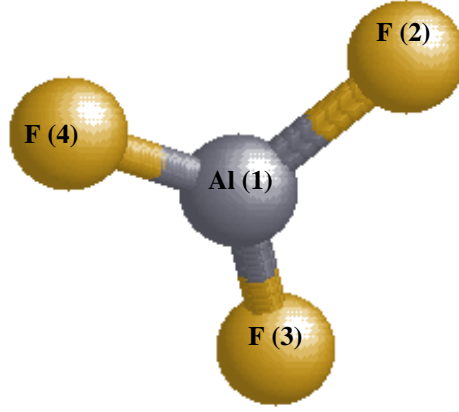
Alüminyum triflorür geometrik yapısını bulmak için yapılan moleküler dinamik hesaplamaları sonuçları Tablo 4.14'de verilmiştir. Bu hesaplar İKM metotunu kullanılarak yapılmıştır ve bulunan sonuçlar HF, ED, ED/SP, RHF, MP2 metotlarıyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.14.'de karşılaştırılmıştır.

**Tablo 4.14.**  $AlF_3$  için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).

Parametre	Kullanılan Metot ( İ K M )	Karşılaştırılan Metotlar (Å)					
	Bağ uzunluğu (Å)	HF <sup>a</sup>	ED, ED/SP <sup>b</sup>	RHF <sup>c</sup>	MP2 <sup>d</sup>	ED <sup>e</sup>	HF <sup>f</sup>
$Al_1-F_2$	1.810	1.612	1.626	1.620	1.645	1.627	1.615
$Al_1-F_3$	<u>1.612</u>						
$Al_1-F_4$	<u>1.612</u>						
$F_2-F_3$	2.890						
$F_2-F_4$	2.890						
$F_3-F_4$	2.918						
	Bağ Açısı (°)						
$\angle F_2-Al_1-F_3$	115.03						
$\angle F_3-Al_1-F_4$	129.78						
$\angle F_4-Al_1-F_2$	115.17						

<sup>a</sup>(Hargittai ve ark. 1996), <sup>b</sup>(Utkin ve ark. 1986), <sup>c</sup>(Bock ve ark. 1993), <sup>d</sup>(Bock ve ark. 1993; Petrie 1988), <sup>e</sup>( Hargittai ve ark. 1990), <sup>f</sup>(Solomonik ve ark. 1996)

Tablo 4.14.'de görüldüğü gibi  $\text{AlF}_3$  molekülü için bağ uzunluğu 1.612 – 1.810 Å aralığında bulunmuştur. Böylece, HF, ED, ED/SP, RHF, MP2 metotlarıyla hesaplanan değerler ile İKM yöntemi ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmektedir.  $\text{AlF}_3$  molekülünün 3 boyutlu geometrik şekli Şekil 4.7'de görülmektedir. İKM yöntemi ile hesaplanmış bağ uzunluğu 1.612Å değerine fit edilmiştir. Şekil 4.7'deki geometrik yapının açıları hesaplanmıştır.



Şekil 4.7.  $\text{AlF}_3$  Molekülünün geometrik yapısı .

Kullandığımız İKM metodu ile bulduğumuz frekans değerleri tablo 4.15.'te verilmiştir.

**Tablo 4.15.**  $\text{AlF}_3$  Molekülünün frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$  birimindedir) .

$\text{AlF}_3$	Kullanılan Metot ( İ K M )	Karşılaştırılan Metotlar		
		gas – IR <sup>a</sup>	est. gas - phase <sup>b</sup>	MI(Ar) – IR <sup>c</sup>
$\nu_1$	710.5	-	673	-
$\nu_2$	251.3	297	-	286.2
$\nu_3$	850.4	935	-	909.4
$\nu_4$	216.4	263	-	276.9

<sup>a</sup>(Büchler ve ark. 1967), <sup>b</sup>(Hargittai, 2000), <sup>c</sup>(Yang ve Shirk, 1975)

Bir molekülün yapısını incelerken, bilinmesi gereken önemli bir verinin frekans olduğundan, giriş bölümünde bahsetmiştik. Tablo 4.15.'de görüldüğü gibi İKM metodu ile hesaplanan  $\text{AlF}_3$  molekülünün frekans değerleri  $216.4 - 850.4 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Tablo 4.15.'e dikkat edilirse, İKM ile hesaplanan frekans değerleri, gas-Ra, est.gas-phase ve MI(Ar)-IR yöntemleri ile hesaplanan frekans değerleri uyum içindedir. Burada frekans, maksimum değer olan  $\nu_3 = 850.4 \text{ cm}^{-1}$  değerine fit edilerek bağ uzunlukları ve açıları hesaplanmıştır. Bağ uzunluklarının ve frekans değerlerin uyum içinde olması, kullanılmış olan İKM'nin bu sistemler için uyumlu ve doğru bir seçim olduğunu göstermektedir. Hesaplanmış olan potansiyel enerji değerleri Tablo 4.16.'de görülmektedir

**Tablo 4.16.**  $\text{AlF}_3$  molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	$U_{CSS}$	$U_{VW}$	$U_{EL}$	$U_{DD}$	$-U_B$	$U_{TOP}$
$\text{AlF}_3$	- 1.868	- 0.022	- 0.661	0.276	0.142	- 2.133

$U_{CSS}$  : Yumuşak küre potansiyel enerjisi.       $U_{VW}$  : Van der Waals potansiyel enerjisi.

$U_{EL}$  : Elektriksel potansiyel enerjisi.       $U_{dd}$  : Dipol-dipol potansiyel enerjisi.

$U_B$  : Bağlanma potansiyel enerjisi.       $U_{TOP}$  : Toplam potansiyel enerji.

#### 4.2.2. Alüminyum Triklorür ( $\text{AlCl}_3$ )

Bu kısımda alüminyum triklorür ( $\text{AlCl}_3$ ) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur.

Bu potansiyel model kullanılarak  $\text{AlCl}_3$  'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ) ve bağlanma potansiyeli ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır.

Alüminyum triklorür molekülünün denge durumu yapısının bulunması hesabında kullanılan parametreler Tablo 4.17.'de verilmiştir.



**Tablo 4.17.** Alüminyum triklorür molekülü ( $\text{AlCl}_3$ ) için giriş parametreleri  
(M : metal iyonu ve X : halojen iyonunu göstermektedir).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M (\text{Å})$	$\rho_M (\text{Å})$	$R_X (\text{Å})$	$\rho_X (\text{Å})$	$C_X (e\text{Å}^{5/2})$	$\alpha_X (\text{Å}^3)$	$\alpha_s (\text{Å}^3/e)$
2.607	-0.869	0.95 <sup>a</sup>	0.044 <sup>a</sup>	1.71 <sup>b,c</sup>	0.238 <sup>b,c</sup>	5.50	1.36 <sup>b,c</sup>	0.46 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001), <sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) <sup>d</sup>(Akdeniz ve ark. 2000)  
Burada  $Z_M = -3 Z_X$  dir .

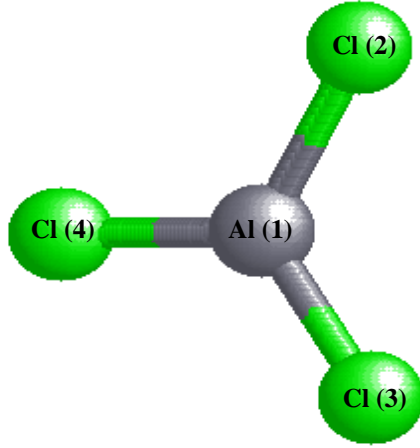
Alüminyum triklorür geometrik yapısını bulmak için yapılan moleküler dinamik hesaplamaları sonuçları Tablo 4.18.'de verilmiştir. Bu hesaplar İKM metotunu kullanılarak yapılmıştır ve bulunan sonuçlar ED, MP2 metotlarıyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.18.'de karşılaştırılmıştır.

**Tablo 4.18.**  $\text{AlCl}_3$  için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece) .

Parametre	Kullanılan Metot ( İ K M )	Karşılaştırılan Metot ( Å )			
	Bağ uzunluğu (Å)	MP2 <sup>a</sup>	ED <sup>b</sup>	ED <sup>b</sup>	ED <sup>c</sup>
$\text{Al}_1\text{-Cl}_2$	2.124	<u>2.069</u>	2.074	2.068	2.063
$\text{Al}_1\text{-Cl}_3$	<u>2.069</u>				
$\text{Al}_1\text{-Cl}_4$	<u>2.069</u>				
$\text{Cl}_2\text{-Cl}_3$	3.605				
$\text{Cl}_2\text{-Cl}_4$	3.605				
$\text{Cl}_3\text{-Cl}_4$	3.632				
	Bağ Açısı ( ° )				
$\angle\text{Cl}_2\text{-Al}_1\text{-Cl}_3$	118.74				
$\angle\text{Cl}_3\text{-Al}_1\text{-Cl}_4$	122.63				
$\angle\text{Cl}_4\text{-Al}_1\text{-Cl}_2$	118.62				

<sup>a</sup>(Bock ve ark. 1993; Petrie 1988), <sup>b</sup>(Spiridonov ve ark. 1981) <sup>c</sup>(Aarset ve ark. 1999)

Tablo 4.18’de görüldüğü gibi  $\text{AlCl}_3$  molekülü için bağ uzunluğu 1.612 – 1.810 Å aralığında bulunmuştur. Böylece, ED, MP2 metotlarıyla hesaplanan değerler ile İKM yöntemi ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmektedir.  $\text{AlCl}_3$  molekülünün üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.8.’de görülmektedir. İKM yöntemi ile hesaplanmış bağ uzunluğu 2.069Å değerine fit edilmiştir. Şekil 4.8’deki geometrik yapının açıları hesaplanmıştır.



Şekil 4.8.  $\text{AlCl}_3$  molekülünün geometrik yapısı .

Kullandığımız İKM metodu ile bulduğumuz frekans değerleri tablo 4.8’te verilmiştir.

**Tablo 4.19.**  $\text{AlCl}_3$  Molekülünün frekans değerleri ( $\text{cm}^{-1}$  birimindedir).

$\text{AlCl}_3$	Kullanılan Metot (İ K M)	Karşılaştırılan Metotlar						
		gas-RA <sup>a</sup>	gas-RA <sup>b</sup>	gas-IR <sup>b</sup>	gas-IR <sup>c</sup>	gas-IR <sup>d</sup>	gas-IR <sup>e</sup>	MI(X <sub>e</sub> )-IR <sup>f</sup>
$\nu_1$	372.4	371	375	-	-	-	-	-
$\nu_2$	192.1	-	-	214	-	-	212.1	174
$\nu_3$	677.4	-	610	616	600	615	617.5	-
$\nu_4$	137.7	146	148	151	-	-	149.8	142

<sup>a</sup>(Beattie ve Horder, 1969) <sup>b</sup>(Tomita ve ark. 1983) , <sup>c</sup>(Klemper, 1956), <sup>d</sup>(Selivanov ve Maltsev, 1973), <sup>e</sup>(Konings ve Booji, 1992), <sup>f</sup>(Perov ve ark. 1974)

Tablo 4.19.'de görüldüğü gibi İKM metodu ile hesaplanan  $\text{AlCl}_3$  molekülünün frekans değerleri  $137.7 - 677.4 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Tablo 4.19.'a dikkat edilirse, İKM ile hesaplanan frekans değerleri, karşılaştırılan metotlardaki yöntemler ile hesaplanan frekans değerleri uyum içindedir. Burada bağ uzunluğu  $2.069 \text{ (\AA)}$  değerine fit edilerek, frekans maksimum değeri olan  $\nu_3 = 677.4 \text{ cm}^{-1}$  değeri elde edilmiş ve diğer bağ uzunlukları ve açıları hesaplanmıştır. Bağ uzunluklarının ve frekans değerlerin uyum içinde olması, kullanılmış olan İKM'nin bu sistemler için uyumlu ve doğru bir seçim olduğunu göstermektedir. Hesaplanmış olan potansiyel enerji değerleri Tablo 4.20.'de görülmektedir.

**Tablo 4.20.**  $\text{AlCl}_3$  Molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	$U_{\text{CSS}}$	$U_{\text{VW}}$	$U_{\text{EL}}$	$U_{\text{DD}}$	$-U_{\text{B}}$	$U_{\text{TOP}}$
$\text{AlCl}_3$	- 2.258	- 0.041	- 0.465	0.171	0.138	- 2.453

### 4.2.3 Alüminyum Tribromür ( $\text{AlBr}_3$ )

Bu çalışmada alüminyum tribromür ( $\text{AlBr}_3$ ) için ayrıntılı iyonik etkileşimleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur.

Bu potansiyel model kullanılarak  $\text{AlBr}_3$  'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, yumuşak küre potansiyeli ( $U_{\text{CSS}}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{\text{VW}}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{\text{EL}}$ ), dipol-dipol etkileşim potansiyeli ( $U_{\text{dd}}$ ) ve bağlanma potansiyelini ( $U_{\text{B}}$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır.

Alüminyum tribromür molekülünün denge durumundaki moleküler yapısının hesaplanmasında kullanılan parametreler Tablo 4.21. 'de verilmiştir. Bunlar;

**Tablo 4.21.** Alüminyum tribromür molekülü ( $\text{AlBr}_3$ ) için giriş parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M (\text{\AA})$	$\rho_M (\text{\AA})$	$R_X (\text{\AA})$	$\rho_X (\text{\AA})$	$C_X (e\text{\AA}^{5/2})$	$\alpha_X (\text{\AA}^3)$	$\alpha_S (\text{\AA}^3/e)$
2.622	-0.874	0.95 <sup>a</sup>	0.044 <sup>a</sup>	1.84 <sup>b,c</sup>	0.258 <sup>b,c</sup>	7.17	1.7 <sup>b,c</sup>	0.76 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001), <sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) <sup>d</sup>(Akdeniz ve ark. 2000)  
Burada  $Z_M = -3 Z_X$  dir .

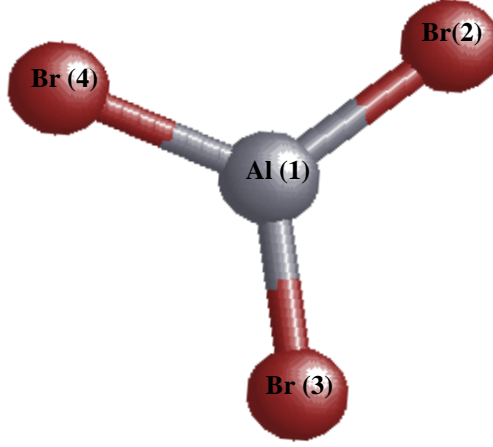
Alüminyum tribromür geometrik yapısını bulmak için yapılan moleküler dinamik hesaplamaları sonuçları Tablo 4.22’de verilmiştir. Bu hesaplar İKM metotunu kullanılarak yapılmıştır ve bulunan sonuçlar ED, MP2 metotlarıyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.22.’de karşılaştırılmıştır.

**Tablo 4.22.** AlBr<sub>3</sub> için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece).

Parametre	Kullanılan Metot ( İ K M )	Karşılaştırılan Metot (Å)		
	Bağ uzunluğu (Å)	MP2 <sup>a</sup>	ED <sup>b</sup>	ED <sup>c</sup>
Al <sub>1</sub> -Br <sub>2</sub>	2.247	2.238	2.214	2.221
Al <sub>1</sub> -Br <sub>3</sub>	2.238			
Al <sub>1</sub> -Br <sub>4</sub>	2.238			
Br <sub>2</sub> -Br <sub>3</sub>	3.875			
Br <sub>2</sub> -Br <sub>4</sub>	3.875			
Br <sub>3</sub> -Br <sub>4</sub>	3.893			
	Bağ Açısı (°)			
∠Br <sub>2</sub> -Al <sub>1</sub> -Br <sub>3</sub>	119.54			
∠Br <sub>3</sub> -Al <sub>1</sub> -Br <sub>4</sub>	120.84			
∠Br <sub>4</sub> -Al <sub>1</sub> -Br <sub>2</sub>	119.60			

<sup>a</sup>(Petrie, 1998), <sup>b</sup>(Hargittai ve ark. 1996), <sup>c</sup>(Aarset ve ark. 1999)

Tablo 4.22’de görüldüğü gibi AlBr<sub>3</sub> molekülü için bağ uzunluğu 2.238 – 2.247 (Å) aralığında bulunmuştur. Böylece, ED, MP2 metotlarıyla hesaplanan değerler ile İKM yöntemi ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmektedir. AlBr<sub>3</sub> molekülünün üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.9’da görülmektedir. İKM yöntemi ile hesaplanmış bağ uzunluğu 2.238 (Å) değerine fit edilmiştir. Şekil 4.9’deki geometrik yapının açıları hesaplanmıştır.



**Şekil 4.9.** AlBr<sub>3</sub> Geometrik Yapısı

Kullandığımız İKM metodu ile bulduğumuz frekans değerleri tblo 4.23.'te verilmiştir.

**Tablo 4.23.** AlBr<sub>3</sub> Molekülünün frekans değerleri (cm<sup>-1</sup> birimindedir).

AlBr <sub>3</sub>	Kullanılan Metot (İKM )	Karşılaştırılan Metotlar			
		gas-Ra <sup>a</sup>	gas-IR <sup>b</sup>	gas-IR <sup>c</sup>	MI(X <sub>e</sub> )-IR <sup>d</sup>
v <sub>1</sub>	225.6	228	-	-	-
v <sub>2</sub>	166.1	-	176	107	109
v <sub>3</sub>	538.7	-	503	-	-
v <sub>4</sub>	89.0	93	83	95	92

<sup>a</sup>(Beattie ve Horder,1969), <sup>b</sup>(Sjogren ve ark. 1984), <sup>c</sup>(Selivanov ve Maltsev,1973), <sup>d</sup>(Perov ve ark. 1974)

Tablo 4.23.'de görüldüğü gibi İKM metodu ile hesaplanan AlBr<sub>3</sub> molekülünün frekans değerleri 166.1 – 538.7 cm<sup>-1</sup> arasındadır. Tablo 4.23'e dikkat edilirse, İKM ile hesaplanan frekans değerleri, karşılaştırılan metotlardaki yöntemler ile hesaplanan frekans değerleri uyum içindedir. Burada bağ uzunluğu 2.238 (Å) değerine fit edilerek, frekans maksimum değeri olan v<sub>3</sub> = 538.1 cm<sup>-1</sup> değeri elde edilmiş ve diğer bağ uzunlukları ve açıları hesaplanmıştır.

Bağ uzunluklarının ve frekans değerlerin uyum içinde olması, kullanılmış olan İKM'nin bu sistemler için uyumlu ve doğru bir seçim olduğunu göstermektedir. Hesaplanmış olan potansiyel enerji değerleri Tablo 4.24.'te görülmektedir.

**Tablo 4.24.** AlBr<sub>3</sub> molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	$U_{CSS}$	$U_{VW}$	$U_{EL}$	$U_{DD}$	$-U_B$	$U_{TOP}$
AlBr <sub>3</sub>	- 2.145	- 0.045	- 0.389	0.131	0.140	- 2.308

#### 4.2.4 Alüminyum Triiyodür (AlI<sub>3</sub>)

Bu çalışmada alüminyum triiyodür (AlI<sub>3</sub>) için ayrıntılı iyonik etkileşmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmuştur.

Bu potansiyel model kullanılarak AlI<sub>3</sub> 'nin bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, yumuşak küre potansiyeli ( $U_{CSS}$ ), Van der Waals etkileşim potansiyeli ( $U_{VW}$ ), elektriksel potansiyel ( $U_{EL}$ ), dipol-dipol etkileşme potansiyeli ( $U_{dd}$ ) ve bağlanma potansiyelini ( $U_B$ ) içeren toplam enerjisi hesaplanmıştır.

Alüminyum triiyodür molekülünün denge durumundaki moleküler yapısının hesaplanmasında kullanılan parametreler Tablo 4.25. 'de verilmiştir. Bunlar;

**Tablo 4.25.** Alüminyum triiyodür molekülü (AlI<sub>3</sub>) için giriş parametreleri  
(M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

$Z_M$	$Z_X$	$R_M$ (Å)	$\rho_M$ (Å)	$R_X$ (Å)	$\rho_X$ (Å)	$C_X$ ( $e\text{Å}^{5/2}$ )	$\alpha_X$ (Å <sup>3</sup> )	$\alpha_s$ (Å <sup>3</sup> /e)
2.427	-0.809	0.95 <sup>a</sup>	0.044 <sup>a</sup>	2.02 <sup>b,c</sup>	0.289 <sup>b,c</sup>	10.10	3.04 <sup>b,c</sup>	1.24 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>(Akdeniz ve ark. 2000), <sup>b</sup>(Akdeniz ve ark. 2001), <sup>c</sup>(Li ve ark. 1988) <sup>d</sup>(Akdeniz ve ark. 2000)  
Burada  $Z_M = -3 Z_X$  dir .

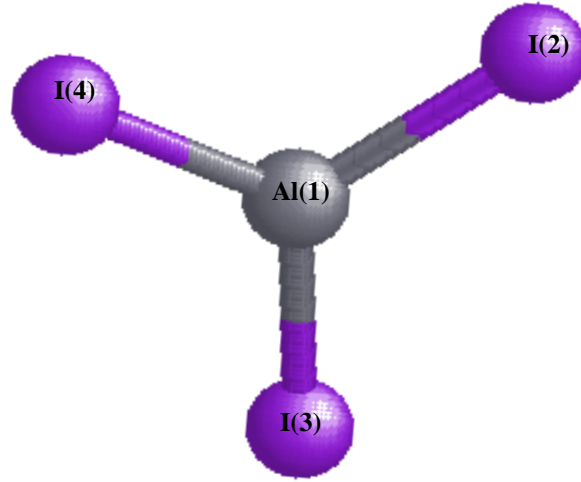
Alüminyum triiyodür geometrik yapısını bulmak için yapılan moleküler dinamik hesaplamaları sonuçları Tablo 4.26.'de verilmiştir. Bu hesaplar İKM metotunu kullanılarak yapılmıştır ve bulunan sonuçlar ED, metodu ile bulunan sonuçlar ile Tablo 4.26'da karşılaştırılmıştır.

**Tablo 4.26.**  $AlI_3$  için hesaplanan bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (derece)

Parametre	Kullanılan Metot ( İ K M )	Karşılaştırılan Metot (Å)
	Bağ uzunluğu (Å)	ED <sup>a</sup>
$Al_1-I_2$	2.543	<u>2.461</u>
$Al_1-I_3$	<u>2.461</u>	
$Al_1-I_4$	<u>2.461</u>	
$Br_2-I_3$	4.308	
$Br_2-I_4$	4.307	
$Br_3-I_4$	4.313	
	Bağ Açısı (°)	
$\angle I_2-Al_1-I_3$	118.87	
$\angle I_3-Al_1-I_4$	122.36	
$\angle I_4-Al_1-I_2$	118.76	

<sup>a</sup>(Aarset ve ark. 1999)

Tablo 4.26'da görüldüğü gibi  $AlI_3$  molekülü için bağ uzunluğu 2.461 – 4.313 Å aralığında bulunmuştur. Böylece, ED metotlarıyla hesaplanan değerler ile İKM yöntemi ile hesaplanan değerlerin birbirleriyle uyum içinde oldukları görülmektedir.  $AlI_3$  molekülünün üç boyutlu geometrik şekli Şekil 4.10'da görülmektedir. İKM yöntemi ile hesaplanmış bağ uzunluğu 2.461 (Å) değerine fit edilmiştir. Şekil 4.10'daki geometrik yapının açıları hesaplanmıştır.



**Şekil 4.10.** AlI<sub>3</sub> Molekülünün Geometrik Yapısı

Kullandığımız İKM metodu ile bulduğumuz frekans değerleri tablo 4.27.'de verilmiştir.

**Tablo 4.27.** AlI<sub>3</sub> Molekülünün frekans değerleri (cm<sup>-1</sup> birimindedir).

AlI <sub>3</sub>	Kullanılan Metot (İKM)	Karşılaştırılan Metotlar		
		gas-Ra <sup>a</sup>	gas-IR <sup>b</sup>	gas-IR <sup>c</sup>
v <sub>1</sub>	144.1	156	-	-
v <sub>2</sub>	137.1	-	147	77
v <sub>3</sub>	439.7	-	427	-
v <sub>4</sub>	60.4	64	66	65

<sup>a</sup>(Beattie ve Horder, 1969), <sup>b</sup>(Sjogren ve ark. 1984), <sup>c</sup>(Selivanov ve Maltsev, 1973)



Tablo 4.27.'de görüldüğü gibi frekans değerlerimiz  $137.1 - 439.7 \text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Tablo 4.27'ye dikkat edilirse İKM ile hesaplanan frekanslar ile gas-Ra ve gas-IR yöntemiyle elde edilmiş olan frekans değerleri uyum içindedir. İKM ile frekans hesapları yapılırken, gas-IR yöntemiyle elde edilmiş olan maksimum frekans değeri olan  $\nu_3 = 427 \text{ cm}^{-1}$  değerine yakın bir değer bulunmuştur. İKM, gas-Ra gas-IR yöntemleri kullanılarak elde edilmiş olan titreşim frekansı ve bağ uzunlukları değerlerinin uyum içinde olması kullandığımız modelin bu tip sistemler için uygun olduğunu göstermektedir.

İyonlar arası kuvvet modeli (İKM) kullanılarak elde edilen  $\text{AlI}_3$  molekülünün denge durumundaki potansiyel enerji değerleri, Tablo 4.28.'de verilmiştir.

**Tablo 4.28.**  $\text{AlI}_3$  molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	$U_{\text{CSS}}$	$U_{\text{VW}}$	$U_{\text{EL}}$	$U_{\text{DD}}$	$-U_{\text{B}}$	$U_{\text{TOP}}$
$\text{AlI}_3$	- 1.643	- 0.047	- 0.435	0.157	0.140	-1.828

$\text{AlX}_3$ 'ün karşılaştırılan enerji değerleri tablo 4.29'da verilmiştir.

**Tablo 4.29.**  $\text{AlX}_3$  'ün enerji değerleri (eV birimindedir)

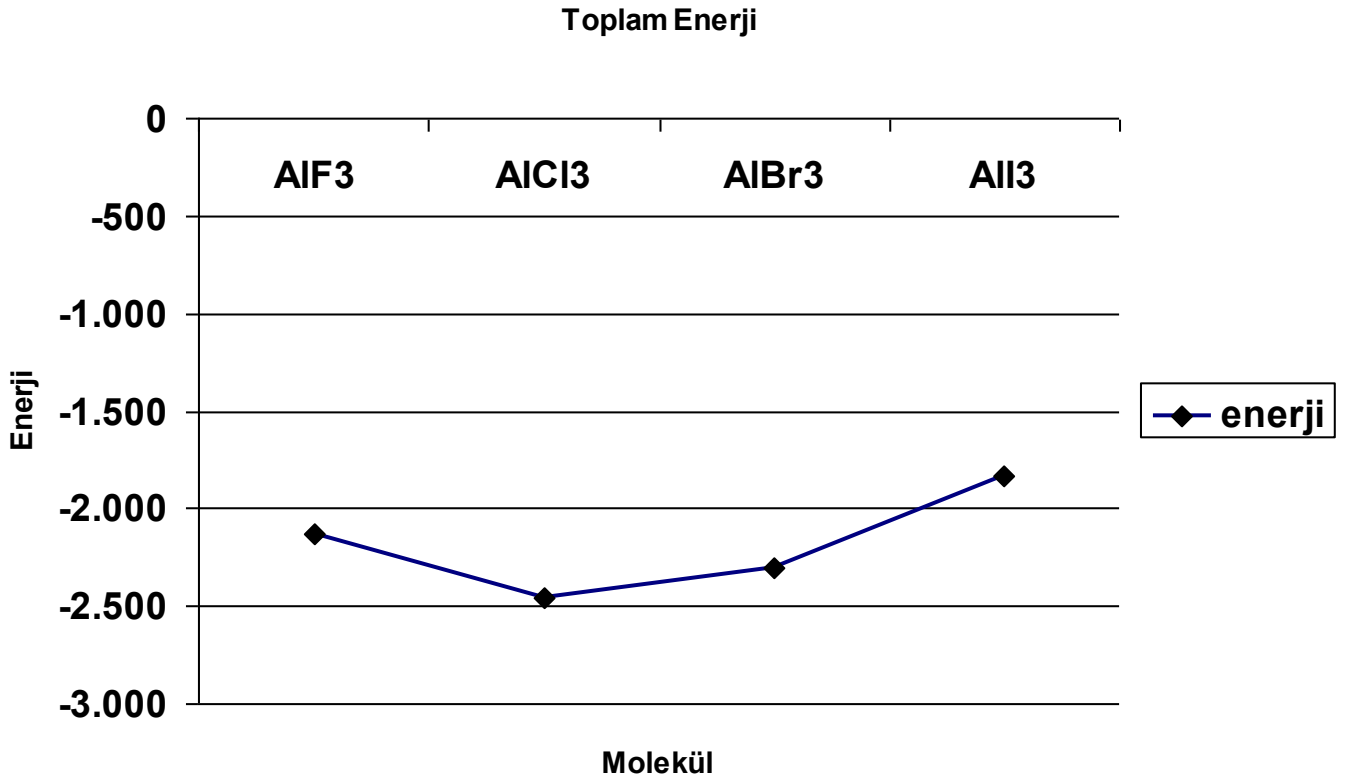
Molekül	$U_{\text{CSS}}$	$U_{\text{VW}}$	$U_{\text{EL}}$	$U_{\text{DD}}$	$-U_{\text{B}}$	$U_{\text{TOP}}$
$\text{AlF}_3$	- 1.868	- 0.022	- 0.661	0.276	0.142	-2.133
$\text{AlCl}_3$	-2.258	-0.041	-0.465	0.171	0.138	-2.453
$\text{AlBr}_3$	-2.145	-0.045	-0.389	0.131	0.140	-2.308
$\text{AlI}_3$	- 1.643	- 0.047	- 0.435	0.157	0.140	-1.828

$AlX_3$  moleküllerinin karşılaştırılan bağ uzunlukları, maksimum frekans ve toplam etkileşme potansiyeli değerleri tablo 4.30.da verilmiştir.

**Tablo 4.30.**  $AlX_3$  'ün Hesaplanan Bağ Uzunlukları, Maksimum Frekans Değerleri ve Toplam Enerji

Molekül	Fit Edilen Bağ Uzunluğu ( $\text{Å}^\circ$ )	Maksimum Frekans( $\text{cm}^{-1}$ )	$U_{\text{TOP}}$ (ev)
$AlF_3$	1.612	850.4	-2.133
$AlCl_3$	2.069	677.4	-2.453
$AlBr_3$	2.238	538.7	-2.308
$AlI_3$	2.461	439.7	-1.828

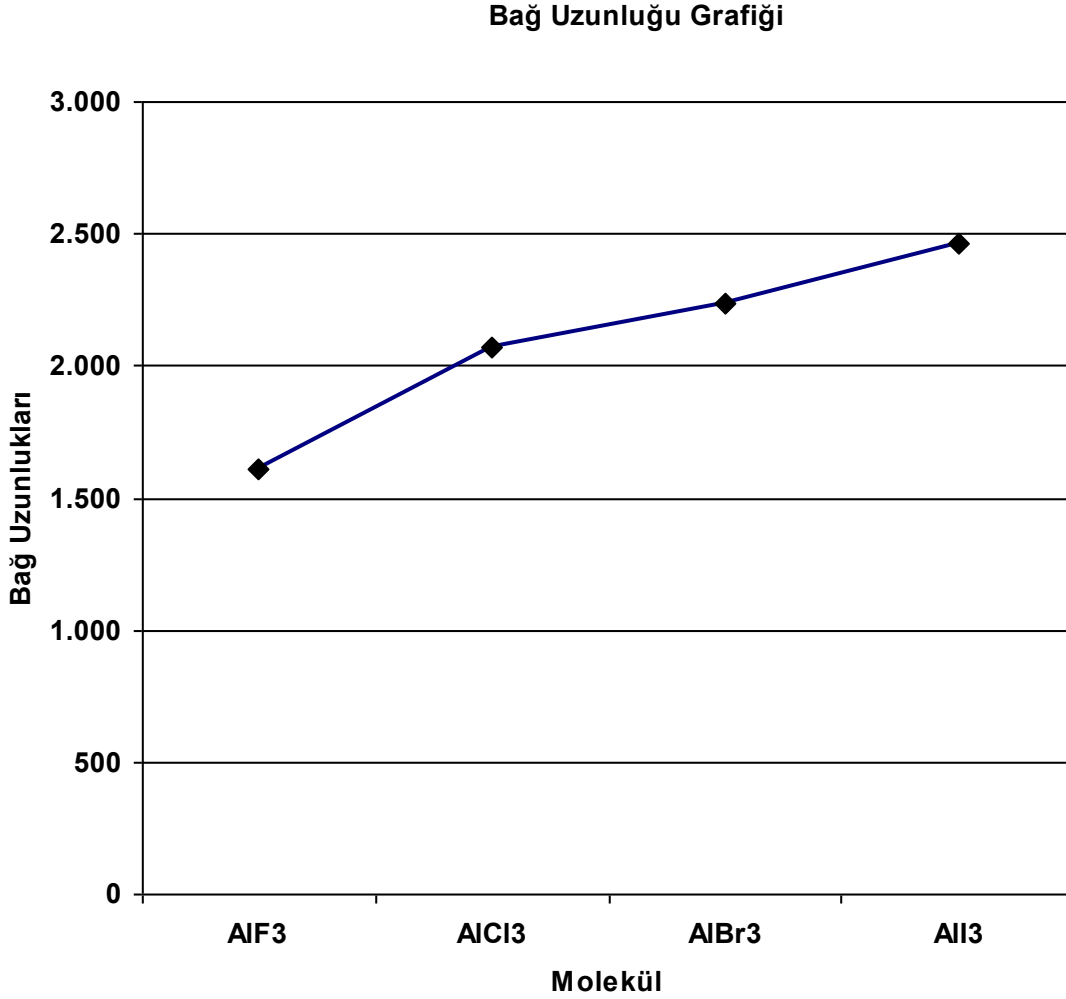
$AlX_3$  moleküllerinin toplam enerji grafiği şekil 4.11'de verilmiştir.



**Şekil 4.11.**  $AlX_3$  Molekülünün Toplam Enerji Grafiği

Tablo 4.29 ve şekil 4.11’de de görüldüğü üzere alüminyum trihalojenür ( $AlX_3$ ) moleküllerinin hesaplanan toplam enerji değerleri beklenildiği gibi periyodik cetvele uygun olarak flor dan iyota doğru düzenli bir artış göstermemiştir. Klor ve bromda sapma olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise florun elektron ilgisinin klordan küçük olmasıdır. Bunun açıklaması flor atomunun 2p elektronlarının birbirleri arasındaki itme kuvvetinin daha fazla olmasıdır. Klor atomu (3p orbitalindeki elektronlar) daha geniş olduğu için elektronlar birbirlerinden daha uzaktır ve birbirlerine uyguladıkları kuvvet florda olduğu kadar çok değildir.

$AlX_3$  moleküllerinin bağ uzunlukları grafiği şekil 4.12’de verilmiştir.



**Şekil-4.12.**  $AlX_3$  Molekülünün Hesaplanan Bağ Uzunlukları Grafiği

Sonuç olarak alüminyum dihalojenür ( $AlX_2$ ) ve alüminyum trihalojenür ( $AlX_3$ ) moleküllerinin bağ uzunluklarının periyodik cetvele uygun olarak aynı trendi gösterdiği gözlemlenmesine rağmen bu moleküllerinin toplam enerjileri karşılaştırıldığında (F ve Cl'un elektron ilgileri arasındaki fark da göz önüne alınarak ) aynı trendi göstermedikleri gözlemlenmiştir. Bunun sebebi alüminyum trihalojenürlerinin ( $AlX_3$ ) kararlı bir yapıya sahip olup alüminyum dihalojenür ( $AlX_2$ ) dimerlerinin kararsız bir yapıya sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Hargittai M., Kolonits M., Gödörházi L., Chem. Phys. Lett., **257**, 321 (1996).
- Hargittai M., Kolonits M., Tremmel J., Fourquet J.-L., Ferey G., Struct. Chem., **1**, 75(1990).
- Hargittai M., Coordination Chemistry Reviews , **91**, 35–88 (1988) .
- Hargittai M., Chem. Rev. **100**, 2233 (2000).
- Akdeniz Z., Çaliskan M., Çiçek Z., Tosi M.P., Naturforsch Z. **55a**, 575 (2000).
- Akdeniz Z., Karaman A., and Tosi M.P., Naturforsch Z. **56a**, 376 (2001).
- Li Wang , TosiM.P., Cimento N. **D 10**, 1497 (1988).
- Akdeniz Z., Çiçek Z., Tosi M.P., Molec J. Liq. **88**, 175 (2000).
- Pastore G., Akdeniz Z., Tosi M.P., J. Phys.: Condens. Matter **3**, 8297–8304 (1991) .
- Akdeniz Z., Tosi M.P., Journal of Molecular Liquids **96–97**, 439–443 (2002) .
- Senturk Dalgic S., Canan C. , Caliskan M., Journal of Optoelectronics and Advanced Marerials Vol . **9** , No . 6 , P : 1719 – 1722 , June (2007) .
- Senturk Dalgic S., Caliskan M. Journal of Optoelectronics and Advanced Marerials Vol . **9** , No. 10 , P: 3054 – 3063, October (2007) .
- Senturk Dalgic S., Caliskan M.,, 2007 American Institute of Physics , P : 559, 30.Apr. (2007) .
- Senturk Dalgic S., Gurbuz H., Caliskan M., Ozgec O., Journal of Optoelectronics and Advanced Marerials Vol . **7** , No . 4 , P : 2059 – 2068 August (2005) .
- Caliskan M., Senturk Dalgic S., IX . Ulusal Sıvihal Fiziği Sempozyumu , 22–25–Eylül 2005 , İstanbul Üniversitesi Baltalimanı Tesisleri İstanbul (2005) .
- Caliskan M., Senturk Dalgic S., TFD 22 . Fizik Kongresi , 14–17–Eylül 2004 , Bodrum Türkiye (2004) .
- Gurbuz H., Caliskan M., Senturk Dalgic S. TFD 22 . Fizik Kongresi , 14–17–Eylül 2004 , Bodrum Türkiye (2004) .
- Caliskan M., Ozguven Y., Dalgic S., Senturk Dalgic S. TFD 22 . Fizik Kongresi , 14–17–Eylül 2004 , Bodrum Türkiye (2004) .
- Caliskan M., Senturk Dalgic S., TFD 23 . Uluslararası Fizik Kongresi , 13–16–Eylül 2005 , Muğla Üniversitesi , Muğla Türkiye (2005) .
- Senturk Dalgic S., Caliskan M.,Canan C. ISNOG 2008 , Fransa (2008) .
- Utkin A.N., Girichev G. V., Giricheva N. I., Khaustov S. V, Zh. Strukt. Khim., **27** (2), 43 (1986).

- Bock C. W., Trachtman M., Mains G. J. *J. Phys. Chem.*, **97**, 2546 (1993).
- Petrie S., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7828, (1998).
- Solomonik V. G., Sliznev V. V., Smorodin S. V. *Zh. Fiz. Khim.*, **70**, 1077, (1996).
- Büchler A., Marram E. P., Stauffer J. L. *J. Phys. Chem.*, **71**, 4139 (1967).
- Yang Y. S., Shirk J. S. *J. Mol. Spectrosc.*, **54**, 39 (1975).
- Spiridonov V. P., Gershikov A. G., Zasorin E. Z., Popenko N. I., Ivanov A. A., Ermolayeva L. I., *High. Temp. Sci.*, **14**, 285 (1981).
- Aarset K., Shen Q., Thomassen H., Richardson A. D., Hedberg K. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1644 (1999).
- Beattie I. R., Horder J. R. *J. Chem. Soc. A*, 2655 (1969).
- Tomita T., Sjoegren C. E., Klaboe P., Papatheodorou G. N., Rytter E. J., Raman J. *Spectrosc.*, **14**, 415 (1983).
- Klemperer W., *J. Chem. Phys.*, **24**, 353 (1956).
- Selivanov G. K., Maltsev A. A. *Zh. Strukt. Khim.*, **14**, 943 (1973).
- Konings R. J. M., Booiij A. S. *J. Chem. Thermodyn.*, **24**, 1181 (1992).
- Perov P. A., Nedyak C. B., Maltsev A. A., *Vestn. Mosk. Univ. Khim.*, **29**, 2901 (1974).
- Sjogren C. E., Klaboe P., Rytter E. *Spectrochim. Acta*, **40A**, 457 (1984).

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Doğum Yeri :** İstanbul

**Doğum Tarihi :** 03.06.1982

**İlköğretim :** 50.Yıl Besim Kadırgan İlköğretim Okulu

**Lise :** Maltepe Lisesi

**Mezuniyet Yılı :** 1999

**Üniversite :** Trakya Üniversitesi

**Mezuniyet Yılı :** 2008