T.C.

TRAKYA ÜNIVERSITESI

FEN BILIMLERI ENSTITÜSÜ

GERMANYUM HALOJANÜR ATOMIK KÜMELERININ MOLEKÜLER YAPILARININ INCELENMESI

YÜKSEK LISANS TEZI
FIZIK ANABILIM DALI

SAHIN ÇELIK

DANISMAN: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALISKAN

EDIRNE - 2008

T.C.

TRAKYA ÜNIVERSITESI

FEN BILIMLERI ENSTITÜSÜ

GERMANYUM HALOJANÜR ATOMIK KÜMELERININ MOLEKÜLER YAPILARININ INCELENMESI

YÜKSEK LISANS TEZI

FIZIK ANABILIMDALI

SAHIN ÇELIK

DANISMAN: Yrd. Doç. Dr. MUSTAFA ÇALISKAN

EDIRNE - 2008

T.C.

TRAKYA ÜNIVERSITESI

FEN BILIMLERI ENSTITÜSÜ

GERMANYUM HALOJANÜR ATOMIK KÜMELERININ MOLEKÜLER YAPILARININ INCELENMESI

YÜKSEK LISANS TEZI
FIZIK ANABILIM DALI

SAHIN ÇELIK

Bu tez ……. Tarihinde asagidaki juri tarafindan kabul edilmistir.

……	……	……....
Prof.Dr.SerapDALGIÇ	Yrd.Doç.Dr.MustafaÇALISKAN	Yrd.Doç.Dr.MuratTÜRKYILMAZ
Üye	Danisman	Üye

IÇINDEKILER

Sayfa No

ÖZET **i**

ABSTRACT **ii**

TESEKKÜR **iii**

SEKILLERIN LISTESI **iv**

TABLOLARIN LISTESI **v**

KISALTMALAR **vi**

1. GIRIS **1**

2. MX_2 MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSIYELININ HESAPLANMASI **3**

2.1. Yumusak Küre Potansiyeli 4

2.2. Baglanma Potansiyeli 7

2.3. Van der Waals Etkilesme Potansiyeli 9

2.4. Elektrik Potansiyeli 11

2.5. Dipol-Dipol Etkilesme Potansiyeli 13

2.6. Toplam Etkilesme Potansiyeli 15

3. MX_4 MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSIYELININ HESAPLANMASI **16**

3.1. Yumusak Küre Potansiyeli 17

3.2. Baglanma Potansiyeli 20

3.3. Van der Waals Etkilesme Potansiyeli 21

3.4. Elektrik Potansiyeli 22

3.5. Dipol-Dipol Etkilesme Potansiyeli 25

3.6. Toplam Etkilesme Potansiyeli 26

4. SONUÇ VE TARTISMA **27**

4.1. MX_2 molekülünün yapisi **27**

4.1.1. Germanyum Diflorür 27

4.1.2. Germanyum Diklorür 30

4.1.3. Germanyum Dibromür 33

4.1.4. Germanyum Diiyodür 36

4.2. MX_4 Molekülünün Yapisi **40**

4.2.1. Germanyum Tetraflorür 40

4.2.2. Germanyum Tetraklorür 44

4.2.3. Germanyum Tetrabromür 48

4.2.4. Germanyum Tetraiyodür 52

KAYNAKLAR **56**

ÖZGEÇMIS **58**

ÖZET

Bu çalismada, germanyum halojenürler (GeF_2,$GeCl_2$,$GeBr_2$,GeI_2,GeF_4,$GeCl_4$, $GeBr_4$,GeI_4) için ilk olarak sistemlerin yerel yapisi incelenmis ve böylece germanyum halojenürlerin sivi fazdaki yapilarin anlasilmasi için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren molekül dinamigi simülasyonu metodu ile mikroskobik potansiyel model elde edilmistir.

Bu potansiyel model kullanilarak, germanyum halojenürlerin yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektrik potansiyeli (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}) ve baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam potansiyel enerjileri hesaplanmistir.

Bu potansiyel model kullanilarak, germanyum halojenürlerin bag uzunluklari, titresim frekanslari, bag açilari ve baglanma enerjileri hesaplanarak, denge durumundaki moleküler yapilari ve geometrik sekilleri bulunmustur. Bulunan bu bag uzunluklari ve titresim frekanslari mevcut verilerle karsilastirilmistir.

Bu çalismada, germanyum halojenür atomik kümelerinin denge durumundaki moleküler yapilari, Iyonlar arasi Kuvvet Modeli kullanilarak ilk olarak hesaplanmistir.

ABSTRACT

In this work first, ionic interactions model potential have obtained to investigated local and liquid structure of Germanium halides (GeF_2, $GeCl_2$, $GeBr_2$, GeI_2, GeF_4, $GeCl_4$, $GeBr_4$, GeI_4) by molecular dynamics simulation method.

The total potential energy including soft sphere potential (U_{CSS}), Van der Walls interactions potential (U_{VW}), Electrical potential (U_{EL}), Dipol-Dipol interactions potential (U_{DD}), and Binding potential (U_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 Germanium halides in equilibrium state moleculer structure have investigated firstly by using Interionic Force Model.

TESEKKÜR

Bu çalismanin hazirlanmasinda danismanligimi üstelenen ve çalismalarim sirasinda bilgilerinden yararlandigim sayin hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÇALISKAN ’a tesekkür ve saygilarimi sunarim.

Çalismalarim sirasinda yardimlarini esirgemeyen Prof. Dr. Serap DALGIÇ’a verdikleri destekten dolayi tesekkür ve saygilarimi sunarim.

Ayrica hayatimin her alaninda benimle beraber tüm zorluklara gögüs geren aileme ve ögretmen arkadasim Selçuk YILMAZ ’a tesekkürlerimi sunarim.

SEKILLERIN LISTESI

Sekil 2.1. MX_2 molekülünün yapisi 5

Sekil 3.1. MX_4 molekülünün yapisi 17

Sekil 4.1.1.1. GeF_2 'nin denge durumundaki molekül yapisi 29

Sekil 4.1.2.1. $GeCl_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi 31

Sekil 4.1.3.1. $GeBr_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi 34

Sekil 4.1.4.1. GeI_2 'nin denge durumundaki molekül yapisi 37

Sekil 4.1.4.2. GeX_2 'nin toplam enerji degisimi 38

Sekil 4.1.4.3. GeX_2 'nin bag uzunlugu degisimi 39

Sekil 4.2.1.1. GeF_4 'nin denge durumundaki molekül yapisi 42

Sekil 4.2.2.1. $GeCl_4$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi 46

Sekil 4.2.3.1. $GeBr_4$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi 50

Sekil 4.2.4.1. GeI_4 'nin denge durumundaki geometrik yapisi 54

TABLOLARIN LISTESI

Tablo 4.1.1.1. Germanyum diflorür molekülü (GeF_2) için giris parametreleri 28
Tablo 4.1.1.2. GeF_2 monomeri için hesaplanan bag uzunlugu ve bag açisi 28
Tablo 4.1.1.3. GeF_2 molekülünün hesaplanan enerjileri (enerjiler eV birimindedir) 29
Tablo 4.1.2.1. Germanyum diklorür molekülü ($GeCl_2$) için giris parametreleri 30
Tablo 4.1.2.2. $GeCl_2$ monomeri için hesaplanan bag uzunlugu ve bag açisi 31
Tablo 4.1.2.3. $GeCl_2$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 32
Tablo 4.1.3.1. Germanyum dibromür molekülü ($GeBr_2$) için giris parametreleri 33
Tablo 4.1.3.2. $GeBr_2$ monomeri için hesaplanan bag uzunlugu ve bag açisi 34
Tablo 4.1.3.3. $GeBr_2$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 35
Tablo 4.1.4.1. Germanyum diiyodür molekülü (GeI_2) için giris parametreleri 36
Tablo 4.1.4.2. GeI_2 monomeri için hesaplanan bag uzunlugu ve bag açisi 37
Tablo 4.1.4.3. GeI_2 molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 38
Tablo 4.2.1.1. Germanyum tetraflorür molekülü (GeF_4) için giris parametreleri 41
Tablo 4.2.1.2. GeF_4 molekülü için hesaplanan bag uzunlugu (Å) ve açilari 41
Tablo 4.2.1.3. GeF_4 molekülünün frekans degerleri (cm^{-1} birimindedir) 43
Tablo 4.2.1.4. GeF_4 molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 43
Tablo 4.2.2.1. Germanyum tetraklorür molekülü ($GeCl_4$) için giris parametreleri 44
Tablo 4.2.2.2. $GeCl_4$ molekülü için hesaplanan bag uzunlugu (Å) ve açilari 45
Tablo 4.2.2.3. $GeCl_4$ molekülünün frekans degerleri (cm^{-1} birimindedir) 46
Tablo 4.2.2.4. $GeCl_4$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 47
Tablo 4.2.3.1. Germanyum tetrabromür molekülü ($GeBr_4$) için giris parametreleri 48
Tablo 4.2.3.2. $GeBr_4$ molekülü için hesaplanan bag uzunlugu(Å) ve açilari 49
Tablo 4.2.3.3. $GeBr_4$ molekülünün frekans degerleri (cm^{-1} birimindedir) 50
Tablo 4.2.3.4. $GeBr_4$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 51
Tablo 4.2.4.1. Germanyum tetraiyodür molekülü (GeI_4) için giris parametreleri 52
Tablo 4.2.4.2. GeI_4 molekülü için hesaplanan bag uzunlugu (Å) ve açilari 53
Tablo 4.2.4.3. GeI_4 molekülünün hesaplanan frekans degerleri (cm^{-1}) 54
Tablo 4.2.4.4. GeI_4 molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir) 55
Tablo 4.2.4.5. GeX_4 'ün enerji degerleri (eV birimindedir) 55

KISALTMALAR

I K M : Iyonlar arasi Kuvvet Modeli (Interionic Force Model).

E D : Elektron Kirinim Deneyi (Electron Diffraction).

H F : Hartree-Fook Hesaplama Yöntemi (Hartree-Fook Level Computation).

Q R : Quasirelativistic.

MRSDCI : Çok Kaynakli Tek ve Çift Konfigurasyonlu Etkilesim Modeli (Multireference Single and Double Configuration Interaction Method).

MRSDCI (+Q) : Çok Kaynakli Davidson Düzelmelerini Içeren Tek ve Çift Konfigurasyonlu Etkilesim Modeli (As Above Incuding the multireference Davidson correction).

M W : Mikrodalga Spektroskopisi (Microwave Specroscopy).

CCSD : Birlestirilmis Tek ve Çiftli Kümeler (Coupled Cluster Singles and Doubles).

BÖLÜM 1

1. GIRIS

Serbest haldeki bir molekülün yapisal özellikleri ile ilgili birçok önemli bilgi molekülün titresim hareketini inceleyerek elde edilebilmektedir. Bunu temel dayanak noktasi, molekülü olusturan atomlarin cinsleri, sahip olduklari elektronik özellikler, buna bagli olarak molekülün sahip oldugu üç boyutlu geometrisi, elektron bulutunun uzaysal dagilimi gibi çok önemli fiziksel parametrelerin tümünün molekülün sahip olacagi titresimsel davranisin belirleyicileri olmasidir. Molekülün titresim modlarini tanimlamanin bir yolu, titresim sonucu gözlenen atomik yer degistirmeler iç koordinatlari kullanmaktir. Her bir titresim modu kendisini olusturan iç koordinatlara ait kuvvet parametrelerinin alacagi degerlere göre bir titresim frekansina sahiptir. Molekülün iç koordinatlarina ait kuvvet parametreleri ise molekülün sahip oldugu potansiyel enerjiye bagli olarak ifade edildiginden potansiyel modelleme çalismalarinda kullanilan modelin önemi çok büyüktür.

Bu çalismada metallerin yapi analizlerinde her zaman kullanilabilecek parametrelere sahip bir potansiyel model olusturulmakta ve bu potansiyel modeli içeren küçük molekül kümeleri için gelistirilmis moleküler dinamigi programi yardimiyla metal halojenür moleküllerinin bag açilari, bag uzunluklari geometrileri ve titresim frekanslari hesaplanmaktadir. Hesaplanan sonuçlar diger deneysel veri ve teorik modellerin sonuçlari ile karsilastirilmaktadir. Böylece modelin dogrulugunu ve kullanilan parametrelerin diger metaller içinde kullanilabilirligi kanitlanmaktadir. Çalismamizda MX_2 ve MX_4 yapisindaki moleküllerin moleküler ve statik yapisinin incelenmesi amaçlanmistir. Burada M: metal (Ge), X: halojenür (F,Cl,Br,I) olmak üzere sivi germanyum halojenürlerin moleküler geometrileri iyonlar arasi kuvvet modeli kullanilarak bulunmustur. Öncelikle her molekül için yumusak küre potansiyeli, baglanma potansiyeli, Van der Waals etkilesme potansiyeli, elektrik potansiyeli, dipol

dipol etkilesme potansiyeli hesaplanmis ve bunlardan yararlanarak toplam potansiyel enerjisi bulunmustur.

Magdolna Hargittai'nin yayinlanmis olan ''Molecular Structure of Metal Halides (metal halojenlerin moleküler yapilari)'' baslikli deneysel çalismasinda [M. Hargittai, 2000], GeF_2 (MW), $GeCl_2$ (ED), $GeBr_2$ (ED) ve GeI_2 (ED, HF, QR) halojenleri için deneysel ve teorik olarak bag uzunluklari ve bag açilari bulunmustur. Ayrica yine ayni çalismada, GeF_4 (HF, gas- Ra), $GeCl_4$ (ED, HF, gas- Ra), $GeBr_4$ (ED, HF, gas- Ra) ve GeI_4 (ED, HF, gas- Ra) halojenleri için deneysel ve teorik bag uzunluklari ve titresim frekanslari bulunmustur.

Bu çalismada, daha önce birçok sisteme uygulanip, iyi sonuçlar vermis olan, küçük moleküler kümeler için gelistirilen, molekül dinamigi programini (IKM) [Z. Akdeniz ve ark. 1996], Magdolna Hargittai'nin çalismasinda [M. Hargittai, 2000] yer alan Germanyum dihalidleri ve Germanyum tetrahalidlerine uygulayarak; bag uzunluklari, bag açilari ve titresim frekanslari hesaplanmis, elde edilen sonuçlar Hargittai'nin elde ettigi sonuçlar ile karsilastirilmistir.

Daha önce birçok kez, IKM kullanilarak yapilmis çalismalarin, iyi sonuçlar vermis olmasi sebebiyle, bu model tercih edilmistir. Bu model kullanilarak kalgojen sistemler üzerine yapilmis bazi çalismalar:

Bakir oksit (CuO) ve bakir sülfürün (CuS) denge durumundaki yapilari [S. Dalgiç, M. Çaliskan ve ark. 2007]. Germamyum sülfür (Ge_nS_m) kümelerinin denge durumundaki yapilari [S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan, 2007]. Tantal oksijen (TaO_n: n = 1, 2, 3 için TaO, TaO_2, TaO_3) kümelerinin denge durumundaki yapilari [S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan, 2007].

Bu moleküllerin geometrik yapisinin incelenmesinde kullandigimiz programin iyonlar arasi etkilesme potansiyeli Bölüm kuramsal temeller bölümünde (bölüm 2 ve bölüm 3) ayrintili olarak verilmistir. Sonuç ve tartisma bölümünde (Bölüm 4) ise MX_2 ve MX_4 molekül sistemlerinin atomlar arasi bag uzunluklari, bag açilari ve titresim frekanslari detayli olarak tablolar halinde verilmistir. Bu veriler kullanilarak molekülün geometrik sekli olusturulmustur. Bulunan sonuçlar kaynaklarimizdaki veriler ile karsilastirilmis ve uyumlu olup olmadigi incelenmistir. Sonuç olarak bulunan sonuçlarin uyumlu oldugu ve IKM'nin bu sistemlerde iyi çalistigi anlasilmistir.

BÖLÜM 2

MX_2 MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSIYELININ HESAPLANMASI

Merkezi atom çevresinde iki elektronun dagilmasiyla olusan kimyasal bag sekline üçlü yapi denir. Üçlü yapi daha genis incelendiginde, genel fizigin bölümlerinden biri olan optik fizigin içerdigi konulardan, kirilma, kizilötesi emisyon, raman saçilma olaylari, absorbsiyon, elektronik geçisler, optik aberasyonu içeren deneyler basta olmak üzere sivi polivalent metal ve alkali halojenür karisimlarinin sinanmasi için uygun ortam olusturmuslardir.

Bu konuda M. Hargittai'nin deneysel ve teorik birçok çalismasi vardir. Bu çalismalardan bizimde referans aldigimiz iki tanesi: Metal halojenür Moleküler Yapilari [M. Hargittai, 2000], Gaz Fazindaki Metal halojenlerin Moleküler Geometrisi [M. Hargittai, 1988].

Bu konu ile ilgili Z. Akdeniz'in çok sayida çalismasi vardir. Bunlardan bizimde referans aldigimiz birkaç tanesi: Alüminyum ve Galyum halojenürün Polimerik Yapilari [Z. Akdeniz, M. Çaliskan ve ark. 2000], Aktinit Tetrahalojenürler için iyonik etkilesimler [Z. Akdeniz ve ark. 2000], Erimis Itriyum KloridinYapisi Için Bir Iyonik Model [Z. Akdeniz ve ark. 1991], Zirkonyum ve Toryum Tetrakloridin Moleküler Kümeleri [Z. Akdeniz ve M. P. Tosi, 2002].

S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan'in bu konuda birçok çalismasi bulunmaktadir. Bunlardan bazilari: Bakir Oksit ve Bakir Sülfürün denge durumundaki yapilari [S. S. Dalgiç, M. Çaliskan ve ark. 2007], Ge_nS_m Germanyum Sülfür kümelerinin denge durumundaki yapilari [S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan, 2007], TaO_n Tantal Oksijen kümelerinin denge durumundaki yapilari [S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan, 2007], Bakir Iyot Için Semi- Empirical Potansiyeller [S. S. Dalgiç, M. Çaliskan ve ark. 2005], Monomerik Kadmiyum-Dihalojenürler, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdF_2, CdI_2'lerin moleküler yapilari [S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan, 2005], Mangan Triflorid MnF_3 molekülünün

denge yapisi [S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan, 2004], Baryum Dibromidin Statik ve moleküler yapilari [S. S. Dalgiç, M. Çaliskan ve ark. 2004], Monomer YBr_3 ve Dimer Y_2Br_6 'nin denge yapilari [M. Çaliskan, S. S. Dalgiç ve ark. 2004], Monomerik ve Dimerik Altin Trifloridin denge yapisi [M. Çaliskan ve S. S. Dalgiç, 2005], P_2Se 'nin etkilesim potansiyeli ve moleküler yapisi [S. S. Dalgiç, M. Çaliskan ve ark. 2008].

Genel olarak,

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

M : Metal (Ge, Al, Ga)

elementlerinden olusan yapilardirlar.

Çesitli sistemler göz önüne alindiginda, her degisik polivalent iyonlarinin, yerel koordinasyonunun farkli sekillerde oldugu düsünülürse, bazi temel alternatiflerle karsilasiriz.

Serbest iyonlarla iliskili olarak ve M-X bag uzunlugunun(r) , dipol momentin büyüklügünün (P) oldugu toplam potansiyel enerji [$U(p, r)$] yazilacaktir.

2. 1. Yumusak Küre Potansiyeli

Genel olarak yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), kisa mesafe Coulomb etkilesme potansiyeli ve itici potansiyel toplami oldugunu hatirlarsak, kisa mesafe Coulomb etkilesme potansiyeli, itici potansiyel ve yumusak küre potansiyeli sirasiyla;

Z_i : Iyonik valans

r_{ij} : Iyonlar arasi uzaklik

f_{ij} : Itici potansiyel ($U_r \equiv f_{ij}$)

f : Kuvvet sabiti($e^2 / Å^2$)

r_i : Iyonlarin birbirine yaklasabilme sertlik derecesi (etkin yariçap yada iyonlarin etkinlik sikistirilabilirlik mesafesi)

R_i : Iyonik yariçap

olmak üzere, coulomb potansiyeli,

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

ve örten itici potansiyel,

$$f_{ij} = f(r_i + r_j) \exp\left[\frac{R_i + R_j - r_{ij}}{r_i + r_j}\right] \tag{2.1.2}$$

olarak verilir. Böylece yumusak küre potansiyeli,

$$U_{CSS} = U_C + U_r \tag{2.1.3}$$

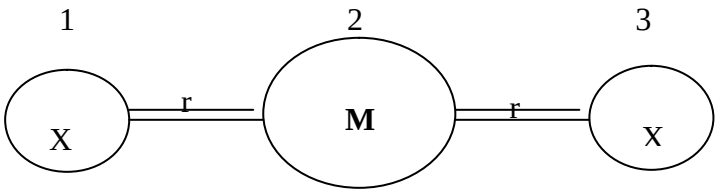
veya

$$U_{CSS} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + f_{ij} \tag{2.1.4}$$

seklinde yazilabilir. Burada $f_{ij}(r_{ij})$ (2.1.4) bagintisindan yerine yazilip, $q_i = eZ_i$ oldugu da göz önüne alinirsa, yumusak küre potansiyelinin en son genel biçim,

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

seklini alir. Simdi bunu MX_2 yapisina uygulayalim:



Sekil 2. 1. MX_2 Molekülünün yapisi (M: Metal, X: Halojen 1, 2, 3 sirasiyla 1. halojen, 2. metal ve 3. halojen Atomlarini göstermektedir) .

Buna göre (Sekil 2.1),

1) M-X arasinda r mesafede, 2 etkilesme

2) X-X arasinda 2 r mesafede, 1 etkilesme

olmak üzere, toplam 3 etkilesme terimi yazacagiz. Bunlarin toplami bize bu yapi için yumusak küre potansiyelini verecektir. Buna göre,

$$U_{CSS} = \sum^{X-X}\left[\frac{Z_{X_1}Z_{X_3}}{r_{X_1X_3}}e^2 + f\left(r_{X_1}+r_{X_3}\right)\exp\left(\frac{R_{X_1}+R_{X_3}-r_{X_1X_3}}{r_{X_1}+r_{X_3}}\right)\right] +$$

$$\sum^{X-M}\left[\frac{Z_{X_1}Z_M}{r_{X_1M}}e^2 + f\left(r_{X_1}+r_M\right)\exp\left(\frac{R_{X_1}+R_M-r_{X_1M}}{r_{X_1}+r_M}\right)\right] +$$

$$\sum^{X-M}\left[\frac{Z_{X_3}Z_M}{r_{X_3M}}e^2 + f\left(r_{X_3}+r_M\right)\exp\left(\frac{R_{X_3}+R_M-r_{X_3M}}{r_{X_3}+r_M}\right)\right] \qquad (2.1.6)$$

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

$$U_{CSS} = \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{2r} + f(2r)\ \exp\left(\frac{2R-2r}{2r}\right)\right]^{(1,3)} +$$

$$\sum^{X-M}\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r\ +r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r\ +r_M}\right)\right]^{(1,M)} +$$

$$\sum^{X-M}\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r\ +r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r\ +r_M}\right)\right]^{(3,M)} \qquad (2.1.7)$$

olur. Burada ayni olan terimler göz önüne alinirsa, üçlü yapi için yumusak küre potansiyeli;

$$U_{CSS} = \left[\frac{Z^2e^2}{2r} + f(2r)\exp\left(\frac{2R-2r}{2r}\right)\right] +$$

$$2\left[\frac{Z\ Z_M\ e^2}{r} + f(\ r\ +r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r\ +r_M}\right)\right] \qquad (2.1.8)$$

olarak bulunur.

2 . 2. Baglanma Potansiyeli

Bir atom daima kendisini olusturan parçaciklarin kütleleri toplamindan daha küçük bir kütleye sahiptir. Bir çekirdekte kütle kaybina esdeger enerjiye o çekirdegin baglanma enerjisi denir. Baglanma enerjisi çekirdegin kararliliginin bir ölçüsüdür. Atomlarda hareketli elektronlarin uzaklasmasini engelleyen elektrostatik kuvvetlerden dolayi olusan iyonizasyon enerjileri gibi çekirdekleri olusturan nükleonlari bir arada tutan etkilesme kuvvetlerinden baglanma enerjileri ortaya çikar.

$\vec{P}_j$: Dipol momenti

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

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

olur. Burada deformasyon dipolün enerjisi,

$$B(r_{ij}) = \frac{|Y|}{a_x K}\left|\frac{df_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}}\right| \qquad (2.2.2)$$

seklindedir.

Burada, Y etkin halojen kabuk yükü ve K kabuk çeperi kuvvet sabitidir. a_x ise halojen polarizasyonunu gösteren bir sabittir. Ayrica $a_s = \frac{|Y|}{K}$ alinir. a_s Kisa mesafe polarizasyon katsayisidir. Böylece baglanma potansiyelinin son genel biçimi,

$$U_B = \sum_{i,j} \vec{P}_j . \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \frac{|Y|}{a_x K} \left| \frac{d f_{ij}(r_{ij})}{d r_{ij}} \right| \qquad (2.2.3)$$

veya

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

olarak yazilabilir.

MX_2 Molekülü için metal ile halojen arasindaki uzaklik r dir. Halojenler arasindaki uzaklikta $2r$ cinsinden ifade edilebilir. Buna göre i, j = 1, 2, 3 için,

$B(r_{MX_i}) = B(r)$,

$r_{MX_i} = r$, $|\vec{P}_j| = P$ olacagindan,

$\vec{P}_1 . \vec{r}_2 = P_1 r_2 Cos 90^0 = 0$ (Farkli indisliler skaler çarpimi sifir)

$\vec{P}_1 . \vec{r}_1 = P_1 r_1 Cos 180^0 = -P r$ (Ayni indisliler skaler çarpimi negatif)

seklindedir.

Buna göre, bu yapi için baglanma potansiyeli,

$$U_B = \frac{\vec{P}_1 . \vec{r}_1}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_2 . \vec{r}_2}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_3 . \vec{r}_3}{r} B(r) \qquad (2.2.5)$$

olur. Burada, benzer terimler göz önüne alinirsa,

$$U_B = 3\,\frac{P\ r\ Cos\,180^0}{r}\ B(r) \qquad (2.2.6)$$

seklini alir. Böylece MX_2 için Metal-Halojen baglanma potansiyeli,

$$U_B = -3\ P\ B(r) \qquad (2.2.7)$$

olarak bulunur.

2. 3. Van Der Waals Etkilesme Potansiyeli

Bütün atom veya moleküller, hatta helyum ve argon gibi asal gaz atomlari Van der Waals kuvvetlerinden dolayi birbirlerini zayif, kisa mesafeli çekimlerle etkilerler. Bu kuvvetler, iyonik, kovalent veya metalik baglanma mekanizmalari olmadan, gazlarin sivilara dönüsümü ve sivilarin donarak katilasmalarindan sorumludurlar. Sürtünme, yüzey gerilimi, viskozite, adezyon, kohezyon v.b. Van der Waals kuvvetlerinden dogarlar. r uzakligindaki iki molekül arasindaki Van der Waals çekim kuvveti, r^{-7} ile, potansiyeli ise r^{-6} ile orantilidir. Böylece bu kuvvet birbirine çok yakin moleküller için önemlidir.

Polar moleküller kendilerini o sekilde yönlendirirler ki, zit uçlar yan yana gelirler ve bu konumda moleküller birbirlerini kuvvetli bir sekilde çekerler.

Bir polar molekül, sabit bir dipol momente sahip olmayan molekülleri elektrik alaniyla diger bir molekülde bir yük ayrilmasina sebep olarak çeker. Etkiyle olusan moment, polar molekül ile ayni dogrultudadir. Sonuç bir çekici kuvvettir. Bir polar molekülün sabit yük asimetrisine karsit olarak, polar olmayan (nonpolar) molekül devamli olarak kayan bir asimetriye sahiptir. Iki nonpolar molekül yeterince yakin oldugu zaman, bunlarin degisen yük dagilimlari beraberce kayma egiliminde olurlar, yandas uçlar daima zit isaretlere sahip olur ve böylece daimi bir çekici kuvvet dogar.

Van der Waals kuvvetleri, kimyasal açidan bagli olmayan bütün atom ve molekül çiftleri arasinda görülen, moleküller arasi zayif kuvvetleri belirten terimdir.
Kati ve sivilarin, temel özelliklerinden olan bu kuvvet, sivilarin yüzey gerilimi ve viskozitesini etkiler. Birdenbire genisleyen gazlarin sogumasina neden olur. Van der Waals kuvvetlerinin, ortaya çikmasindaki en büyük neden, komsu iki molekülün ortak

hareketleri etkisiyle, birbirlerini çekmeleridir. Bir moleküldeki elektronlar, baska bir molekülün elektronlarini ancak iki molekül birbirine çok yakin ise etkileyebildiklerinden, Van der Waals kuvvetleri, ancak çok küçük mesafelerde ortaya çikar (elektron korelasyonlari). Moleküllerdeki elektron sayisi arttigi zaman, bu kuvvette arttigindan, halojenlerin kaynama noktasi, flordan iyoda dogru, alkanlarda ise karbon zincirinin uzunluguna bagli olarak yükselir.

Van der Waals kuvveti, maddeyi olusturan moleküller arasindaki, elektrostatik kökenli bir çekim kuvvetidir. Çekirdegin pozitif yükü, çekirdek çevresinde bir bulut olusturan, elektronlarin negatif yükleriyle denklestiginden, atomlar ve moleküller elektriksel olarak yansizdir. Pozitif ve negatif yükler, ayni yerde olmadigindan, moleküller bir elektrik dipolü olusturabilirler. Su molekülü gibi bakisimsiz moleküller de, negatif yüklerin agirlik merkezi ortalama olarak, pozitif yüklerin agirlik merkezi ile çakisir ve kalici dipol yoktur. Bununla birlikte, belli bir anda elektronlarin, konumundaki dalgalanmalar nedeni ile yüklerin agirlik merkezi, tam olarak çakismaz ve molekül, çevresindeki uzayda, elektrik alani yaratan, bir dipole sahip olur. Iki elektrik dipolü, birbirine birtakim kuvvetler uygularlar (dipol-dipol etkilesimi) ve kalici dipolleri olmayan, iki atom ya da molekül arasindaki, dipol etkilesim kuvvetinin, zaman içindeki ortalama degerine Van der Waals kuvveti denilir.

Van der Waals kuvvetleri, çekimsel kuvvetlerdir ve moleküller arasindaki r uzakligi ile çok çabuk degisirler (r^{-7} ile orantili degisim). Van der Waals kuvvetleri, elektron ve spinlere bagli olan iyonik ve kovalent baglarda bulunan kuvvetlerden çok daha zayiftirlar. Van der Waals kuvvetleri, zayif olmalarina karsin sivilarin ve bazi katilarin kohezyonunu saglamada çok önemli bir rol oynarlar.

C : Van der Waals kuvvet sabitleri

olmak üzere, Van der Waals etkilesmesi potansiyeli,

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

olarak verilir.

MX_2 molekülünün Van der Waals kuvvet sabitleri: metal için C_M, halojenler için $(i = 1, 2)$ $C_{X_i} = C_X$ olarak alinir. Buna göre Van der Waals etkilesme potansiyeli,

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

olur. Burada,

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

olduklari göz önüne alinirsa,

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

olur. Burada, benzer terimler göz önüne alinirsa, MX_2 molekülü için Van der Waals etkilesme potansiyeli,

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

olarak bulunur.

2. 4. Elektrik Potansiyeli

Yükler ve dipoller elektrik alan olusturur. Buda elektriksel potansiyeli (U_{EL}) ve dipol-dipol etkilesme potansiyelini (U_{dd}) ortaya çikarir. Elektrik potansiyel dis alandaki bir dipolün potansiyelinden elde edilir. Buna göre elektriksel potansiyel,

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

(dipol elektrik alan etkilesmesi) olarak verilir.

(2.4.1) Bagintisi kullanilarak üçlü MX_2 molekülü için elektrik potansiyeli,

$$U_{EL} = -e\left[\frac{\vec{P}_{X_1}\cdot\vec{r}_{MX_1}}{r_{MX_1}^{3}}Z_M\right] - e\left[\frac{\vec{P}_{X_1}\cdot\vec{r}_{X_3X_1}}{r_{X_3X_1}^{3}}Z_{X_3}\right]$$

$$-e\left[\frac{\vec{P}_{X_3}\cdot\vec{r}_{MX_3}}{r_{MX_3}^{3}}Z_M\right] - e\left[\frac{\vec{P}_{X_3}\cdot\vec{r}_{X_1X_3}}{r_{X_1X_3}^{3}}Z_{X_1}\right] \qquad (2.4.2)$$

olur. (2.4.2) Bagintisinda MX_2 molekülünün iyonlarinin dipol momentleri ile yer vektörleri arasindaki skaler çarpim yapilip denklem tekrar düzenlenirse, bu molekül için elektrik potansiyeli,

$$U_{EL} = -e\left\{\left[Z_M\left(\frac{P_{X_1}\ r\ Cos180^0}{r^3}+\frac{P_{X_3}\ r\ Cos180^0}{r^3}\right)\right]+\right.$$

$$\left.+Z_1\left(\frac{P_{X_3}\ 2r\ Cos180^0}{(2r)^3}\right)+Z_3\left(\frac{P_{X_1}\ 2r\ Cos180^0}{(2r)^3}\right)\right\} \qquad (2.4.3)$$

seklini alir. Buna göre MX_2 molekülünün elektrik potansiyeli,

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

olarak bulunur. Burada,

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

halojen içi iyonik yüklerle olusturulan elektrik alaninin büyüklügüdür. Böylece MX_2 molekülünün elektrik potansiyelinin son sekli,

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

olur.

2. 5. Dipol-Dipol Etkilesme Potansiyeli

Dipol-dipol kuvvetleri moleküllerin pozitif ve negatif kutuplarinin birbirlerini çekmeleri sonucu ortaya çikar. Molekül içinde pozitif ve negatif iyonlardan olusan dipoller arasindaki etkilesmelerdir. Pozitif ve negatif yüklerin merkezleri ayni noktada olmayan moleküllerde ortaya çikan özelliktir. Negatif yük elektronegatifligi en yüksek olan elementte bulunur. Sonuçta molekülün bir bölümü negatif, bir bölümü de pozitif yük kazanir ve bir elektrik iki kutuplusu olusur. Iki kutuplunun büyüklügü her yükün degeri ile aralarindaki etkin uzakligin çarpimina esit olan iki kutuplu momenti gösterir. Iki kutuplu momentin birimi $3.3356\ 10^{-30}$ (C.m) Coulomb metreye esit olan DEBYE 'dir (D).

Örnek :

Hidrojen Florür iki kutuplu momenti = 6.36 D
Hidrojen Klorür iki kutuplu momenti = 3.43 D
dir. Hidrojen Florürün degerinin daha büyük olmasina karsilik, her iki molekülde de iki kutuplunun pozitif ucunda hidrojen atomu yer alir.

a_x: Halojen polarizasyon sabiti

$\sum_j \frac{P_j^{\,2}}{2a_x}$: Yaklasiklik sabiti

olmak üzere, dipol-dipol etkilesme potansiyeli,

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

ile verilir.

(2.5.1) Bagintisi kullanilarak bu yapidaki MX_2 molekülü için dipol-dipol etkilesme potansiyeli,

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

olarak bulunur. (2.5.1) deklemini,

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

seklinde düzenleyebiliriz. Buna göre,

$$U_{dd_1} = -3\left(\frac{P\ 2\,r\ Cos180^0\ \ P\ 2\,r\ Cos180^0}{(2\,r)^5} \right)$$

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

$$U_{dd_2} = \frac{P\ P\ Cos180^0}{(2r)^3}$$

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

$$U_{dd_3} = \frac{P^2 + P^2}{2\,a_X} = \frac{P^2}{a_X} \qquad (2.5.5)$$

olur. Buna göre bu yapidaki MX_2 molekülü için dipol-dipol etkilesme potansiyeli,

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

$$U_{dd} = -\frac{P^2}{2r^3} + \frac{P^2}{a_X} \tag{2.5.6}$$

seklini alir.

2.6. Toplam Etkilesme Potansiyeli

MX_2 moleküler yapisinin toplam etkilesme potansiyeli,

$$U = U_{CSS} + U_B + U_{VW} + U_{EL} + U_{dd} \tag{2.6.1}$$

bagintisindan,

$$U = \left[\frac{Z^2e^2}{2r} + f(2r)\exp\left(\frac{2R-2r}{2r}\right)\right] +$$

$$2\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r + r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r + r_M}\right)\right] - 3\ P\ B(r) -$$

$$\left[2\frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_X^2}{(2r)^6}\right] + \frac{5}{2}P\frac{e}{r^2} - \frac{P^2}{2r^3} + \frac{P^2}{a_X} \tag{2.6.2}$$

olarak bulunur.

Toplam potansiyeli hesaplayan bir moleküler dinamikprogrami yapilirsa, *r* belirli araliklarla arttirilarak bunlara karsilik gelen potansiyel enerjiler bulunur. Bu potansiyel enerjilerin minimum olani, kararli yapidaki MX_2 molekülünün bag uzunlugunu verir.

BÖLÜM 3

MX_4 MOLEKÜLÜNÜN TOPLAM POTANSIYELININ HESAPLANMASI

Merkezi atom çevresinde dört elektronun dagilmasiyla olusan kimyasal bag sekline tetrahedral yapi denir. Tetrahedral yapi daha genis incelendiginde, genel fizigin bölümlerinden biri olan optik fizigin içerdigi konulardan, kirilma, kizilötesi emisyon, raman saçilma olaylari, absorbsiyon, elektronik geçisler, optik aberasyonu içeren deneyler basta olmak üzere sivi polivalent metal ve alkali halojen karisimlarinin sinanmasi için uygun ortam olusturmuslardir.

M. Hargittai'nin deneysel ve teorik bir çok çalismasi bu konu ile ilgilidir. Bu çalismalardan ikisini, MX_4 molekülü için, bizim çalismamizdaki sonuçlar ile karsilastirmak için referans olarak almis bulunmaktayiz [3, 23].

Bu konuda, Z. Akdeniz'in çok sayidaki çalismasindan dört tanesini çalismamiza yön vermesi amaciyla referans olarak almis bulunmaktayiz [1, 2, 24, 25].

S. S. Dalgiç ve M. Çaliskan'in bu konu ile ilgili birçok çalismasi, MX_4 molekülünün, denge durumundaki, moleküler yapisinin incelenmesi için, referans olarak alinmistir [20, 21, 22, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32].

Genel olarak,

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

M : Metal (Ge, Al, Ga)

olmak üzere tetrahedral yapi, bir küpün merkezinde metal ve dört yüzeyine halojen olan yapidir.

Tetrahedral yapi için toplam potansiyel enerjiyi olusturulurken; çift iç etkilesmeler, bag boyunca disariya yönelik, her halojende yerlestirilmis elektronik kutuplasma çift kutbuda alinacaktir.

Serbest iyonlarla iliskili olarak ve M-X bag uzunlugunun (r), dipol momentin büyüklügünün (p) oldugu toplam potansiyel enerji $U(p, r)$ yazilacaktir.

3.1. Yumusak Küre Potansiyeli

Genel olarak yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), kisa mesafe Coulomb etkilesme potansiyeli ve itici potansiyel toplami oldugunu hatirlarsak,

$$U_{CSS} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + f_{ij} \tag{3.1.1}$$

Seklinde yazilabilir. Burada $f_{ij}(r_{ij})$ (3.1.1) bagintisindan yerine yazilip, $q_i = eZ_i$ olduguda göz önüne alinirsa, yumusak küre potansiyelinin en son genel biçimi,

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

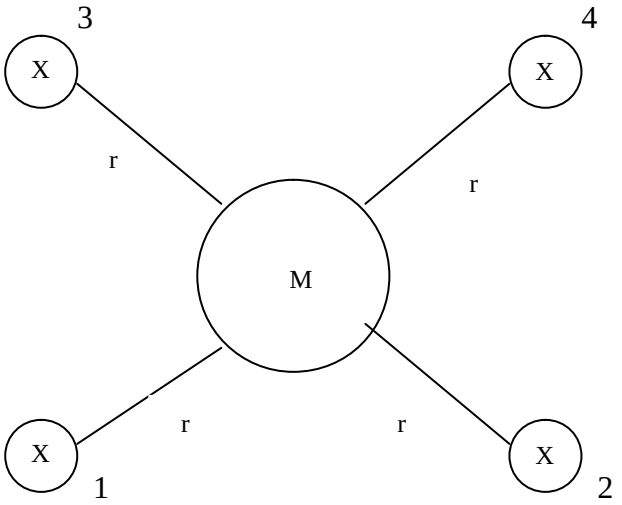
seklini alir. Simdi bunu MX_4 yapisina uygulayalim. Buna göre,

1) 4 etkilesme M-X arasinda r mesafede,

2) 4 etkilesme X-X arasinda $\sqrt{2}\,r$ mesafede,

3) 2 etkilesme X-X arasinda $2\,r$ mesafede

olmak üzere, toplam 10 etkilesme terimi yazacagiz. Bunlarin toplami bize tetrahedral yapi için yumusak küre potansiyelini verecek (M: metal atomu, X: halojen atomunu göstermektedir).



Sekil 3.1. MX_4 Molekülünün Yapisi (M: Metal, X: Halojen ve 1, 2, 3, 4 Halojen atomlarini göstermektedir).

Buna göre ,

$$U_{CSS} = \overset{X-X}{\left[\frac{Z_{X_1} Z_{X_2}}{r_{X_1X_2}} e^2 + f\left(r_{X_1} + r_{X_2}\right) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_2} - r_{X_1X_2}}{r_{X_1} + r_{X_2}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-X}{\left[\frac{Z_{X_1} Z_{X_3}}{r_{X_1X_3}} e^2 + f\left(r_{X_1} + r_{X_3}\right) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_3} - r_{X_1X_3}}{r_{X_1} + r_{X_3}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-X}{\left[\frac{Z_{X_1} Z_{X_4}}{r_{X_1X_4}} e^2 + f\left(r_{X_1} + r_{X_4}\right) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_4} - r_{X_1X_4}}{r_{X_1} + r_{X_4}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-M}{\left[\frac{Z_{X_1} Z_{X_M}}{r_{X_1X_M}} e^2 + f\left(r_{X_1} + r_{X_M}\right) \exp\left(\frac{R_{X_1} + R_{X_M} - r_{X_1X_M}}{r_{X_1} + r_{X_M}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-X}{\left[\frac{Z_{X_2} Z_{X_3}}{r_{X_2X_3}} e^2 + f\left(r_{X_2} + r_{X_3}\right) \exp\left(\frac{R_{X_2} + R_{X_3} - r_{X_2X_3}}{r_{X_2} + r_{X_3}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-X}{\left[\frac{Z_{X_2} Z_{X_4}}{r_{X_2X_4}} e^2 + f\left(r_{X_2} + r_{X_4}\right) \exp\left(\frac{R_{X_2} + R_{X_4} - r_{X_2X_4}}{r_{X_2} + r_{X_4}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-M}{\left[\frac{Z_{X_2} Z_{X_M}}{r_{X_2X_M}} e^2 + f\left(r_{X_2} + r_{X_M}\right) \exp\left(\frac{R_{X_2} + R_{X_M} - r_{X_2X_M}}{r_{X_2} + r_{X_M}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-X}{\left[\frac{Z_{X_3} Z_{X_4}}{r_{X_3X_4}} e^2 + f\left(r_{X_3} + r_{X_4}\right) \exp\left(\frac{R_{X_3} + R_{X_4} - r_{X_3X_4}}{r_{X_3} + r_{X_4}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-M}{\left[\frac{Z_{X_3} Z_{X_M}}{r_{X_3X_M}} e^2 + f\left(r_{X_3} + r_{X_M}\right) \exp\left(\frac{R_{X_3} + R_{X_M} - r_{X_3X_M}}{r_{X_3} + r_{X_M}} \right) \right]} +$$

$$\overset{X-M}{\left[\frac{Z_{X_4} Z_{X_M}}{r_{X_4X_M}} e^2 + f\left(r_{X_4} + r_{X_M}\right) \exp\left(\frac{R_{X_4} + R_{X_M} - r_{X_4X_M}}{r_{X_4} + r_{X_M}} \right) \right]} \qquad (3.1.3)$$

olur. Burada $Z_{X_i} \equiv Z$; $r_{X_i} \equiv r$, $2r$, $\sqrt{2}r$; $r_{X_i} \equiv r$; $R_{X_i} \equiv R$, ($i = 1,2,3,4$) olarak alabiliriz. Buna göre,

$$
\begin{aligned}
U_{CSS} = & \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{\sqrt{2}\,r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-\sqrt{2}\,r}{2r}\right)\right]^{(1,2)} + \\
& \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{2r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-2r}{2r}\right)\right]^{(1,3)} + \\
& \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{\sqrt{2}\,r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-\sqrt{2}\,r}{2r}\right)\right]^{(1,4)} + \\
& \sum^{X-M}\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r+r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r+r_M}\right)\right]^{(1,M)} + \\
& \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{\sqrt{2}\,r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-\sqrt{2}\,r}{2r}\right)\right]^{(2,3)} + \\
& \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{2r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-2r}{2r}\right)\right]^{(2,4)} + \\
& \sum^{X-M}\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r+r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r+r_M}\right)\right]^{(2,M)} + \\
& \sum^{X-X}\left[\frac{Z^2e^2}{\sqrt{2}\,r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-\sqrt{2}\,r}{2r}\right)\right]^{(3,4)} + \\
& \sum^{X-M}\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r+r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r+r_M}\right)\right]^{(3,M)} + \\
& \sum^{X-M}\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r+r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r+r_M}\right)\right]^{(4,M)}
\end{aligned}
\qquad (3.1.4)
$$

olur. Burada ayni olan terimler göz önüne alinirsa, tetrahedral yapi için yumusak küre potansiyeli;

$$U_{CSS} = 4\left[\frac{Z^2e^2}{\sqrt{2}\,r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-\sqrt{2}\,r}{2r}\right)\right] + 2\left[\frac{Z^2e^2}{2\,r} + f(2r)\,\exp\left(\frac{2R-2\,r}{2r}\right)\right] + 4\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r+r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r+r_M}\right)\right] \quad (3.1.5)$$

olarak bulunur.

3. 2. Baglanma Potansiyeli

MX_4 molekülü için metal ile halojen arasindaki uzaklik r dir. Halojenler arasindaki uzaklikta r cinsinden ifade edilebilir. Buna göre i , j = 1, 2, 3, 4 için

$B(r_{MX_i}) = B(r)$, $r_{MX_i} = r$, $|\vec{P}_j| = P$ olacagindan,

$\vec{P}_1 . \vec{r}_2 = P_1 r_2 \cos 90^0 = 0$ (Farkli indisliler skaler çarpimi sifir)

$\vec{P}_1 . \vec{r}_1 = P_1 r_1 \cos 180^0 = -P\,r$ (Ayni indisliler skaler çarpimi negatif)

seklindedir. Buna göre, tetrahedral yapi için baglanma potansiyeli,

$$U_B = \frac{\vec{P}_1 . \vec{r}_1}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_2 . \vec{r}_2}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_3 . \vec{r}_3}{r} B(r) + \frac{\vec{P}_4 . \vec{r}_4}{r} B(r) \quad (3.2.1)$$

olur. Burada, benzer terimler göz önüne alinirsa,

$$U_B = 4\,\frac{P\,r\,\cos 180^0}{r} B(r) \quad (3.2.2)$$

seklini alir. Böylece tetrahedral yapi için nonmetal halojen baglanma potansiyeli,

$$U_B = -4\ P\ B(r) \tag{3.2.3}$$

olarak bulunur.

3. 3. Van Der Waals Etkilesme Potansiyeli

MX_4 molekülü kuvvet sabitleri metal için C_M, halojenler için $C_{X_i} = C_X$ olarak alinir. Buna göre Van der Waals etkilesme potansiyeli,

$$\begin{aligned} U_{VW} = & -\left[\frac{C_M C_{X_1}}{r_{MX_1}^{\,6}} + \frac{C_M C_{X_2}}{r_{MX_2}^{\,6}} + \frac{C_M C_{X_3}}{r_{MX_3}^{\,6}} + \frac{C_M C_{X_4}}{r_{MX_4}^{\,6}}\right] \\ & -\left[\frac{C_{X_1} C_{X_2}}{r_{X_1X_2}^{\,6}} + \frac{C_{X_1} C_{X_3}}{r_{X_1X_3}^{\,6}} + \frac{C_{X_1} C_{X_4}}{r_{X_1X_4}^{\,6}}\right] \\ & -\left[\frac{C_{X_2} C_{X_3}}{r_{X_2X_3}^{\,6}} + \frac{C_{X_2} C_{X_4}}{r_{X_2X_4}^{\,6}}\right] \\ & -\left[\frac{C_{X_3} C_{X_4}}{r_{X_3X_4}^{\,6}}\right] \end{aligned} \tag{3.3.1}$$

olur. Burada,

$r_{X_1X_2} = r_{X_1X_4} = r_{X_2X_3} = r_{X_3X_4} = \sqrt{2}\,r$,

$r_{X_1X_3} = r_{X_2X_4} = 2r$,

$r_{X_1X_M} = r_{X_2X_M} = r_{X_3X_M} = r_{X_4X_M} = r$ ve

$C_{X_1} = C_{X_2} = C_{X_3} = C_{X_4} = C_X$ oldugu göz önüne alinirsa,

$$\begin{aligned} U_{VW} = & -\left[\frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_M C_X}{r^6} + \frac{C_M C_X}{r^6}\right] - \\ & \left[\frac{C_X^{\,2}}{(\sqrt{2}\,r)^6} + \frac{C_X^{\,2}}{(2\,r)^6} + \frac{C_X^{\,2}}{(\sqrt{2}\,r)^6}\right] - \end{aligned}$$

$$\left[\frac{C_X{}^2}{(\sqrt{2}\,r)^6}+\frac{C_X{}^2}{(2\,r)^6}\right]-$$

$$\left[\frac{C_X{}^2}{(\sqrt{2}\,r)^6}\right] \qquad (3.3.2)$$

olur. Burada, benzer terimler göz önüne alinirsa, MX_4 molekülü için Van Der Waals etkilesme potansiyeli,

$$U_{VW} = -\left[\,4\frac{C_M\,C_X}{r^6}\,+2\,\frac{C_X{}^2}{(2\,r)^6}\,+4\,\frac{C_X{}^2}{(\sqrt{2}\,r)^6}\,\right] \qquad (3.3.3)$$

olarak bulunur.

3. 4. Elektrik Potansiyeli

(2.4.1) Bagintisi kullanilarak tetrahedral yapidaki MX_4 molekülü için elektrik potansiyeli,

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

$$-e\left[\frac{\vec{P}_{X_1}\cdot\vec{r}_{X_4\,X_1}}{r_{X_4\,X_1}^{\,3}}\,Z_{X_4}\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_2}\cdot\vec{r}_{M\,X_2}}{r_{M\,X_2}^{\,3}}\,Z_M\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_2}\cdot\vec{r}_{X_1\,X_2}}{r_{X_1\,X_2}^{\,3}}\,Z_{X_1}\right]$$

$$-e\left[\frac{\vec{P}_{X_2}\cdot\vec{r}_{X_3\,X_2}}{r_{X_3\,X_2}^{\,3}}\,Z_{X_3}\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_2}\cdot\vec{r}_{X_4\,X_2}}{r_{X_4\,X_2}^{\,3}}\,Z_{X_4}\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_3}\cdot\vec{r}_{M\,X_3}}{r_{M\,X_3}^{\,3}}\,Z_M\right]$$

$$-e\left[\frac{\vec{P}_{X_3}\cdot\vec{r}_{X_1\,X_3}}{r_{X_1\,X_3}^{\,3}}\,Z_{X_1}\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_3}\cdot\vec{r}_{X_2\,X_3}}{r_{X_2\,X_3}^{\,3}}\,Z_{X_2}\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_3}\cdot\vec{r}_{X_4\,X_3}}{r_{X_4\,X_3}^{\,3}}\,Z_{X_4}\right]$$

$$-e\left[\frac{\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{M X_4}}{r_{M X_4}^{3}} Z_M\right] -e\left[\frac{\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{X_1 X_4}}{r_{X_1 X_4}^{3}} Z_{X_1}\right]-e\left[\frac{\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{X_2 X_4}}{r_{X_2 X_4}^{3}} Z_{X_2}\right]$$

$$-e\left[\frac{\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{X_3 X_4}}{r_{X_3 X_4}^{3}} Z_{X_3}\right] \qquad (3.4.1)$$

olur. (3.4.1) Bagintisinda MX_4 molekülünün iyonlarinin dipol momentleri ile yer vektörleri arasindaki skaler çarpim yapilip denklem tekrar düzenlenirse, bu molekül için elektrik potansiyeli,

$$U_{EL} = -e\Bigg\{ \left[Z_M\left(\frac{P_{X_1} r\, Cos180^0}{r^3}+\frac{P_{X_2} r\, Cos180^0}{r^3}+\frac{P_{X_3} r\, Cos180^0}{r^3}+\frac{P_{X_4} r\, Cos180^0}{r^3}\right)\right]+$$

$$Z_{X_1}\left(\frac{P_{X_2}\sqrt{2}\, r\, Cos\ 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}+\frac{P_{X_3}\sqrt{2}\, r\, Cos\ 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}+\frac{P_{X_4} 2\, r\, Cos\ 180^0}{(2\, r)^3}\right)+$$

$$Z_{X_2}\left(\frac{P_{X_1}\sqrt{2}\, r\, Cos\ 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}+\frac{P_{X_3} 2r\, Cos\, 180^0}{(2r)^3}+\frac{P_{X_4}\sqrt{2}\, r\, Cos\ 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}\right)+$$

$$Z_{X_3}\left(\frac{P_{X_1}\sqrt{2}\, r\, Cos\, 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}+\frac{P_{X_2} 2r\, Cos\, 180^0}{(2r)^3}+\frac{P_{X_4}\sqrt{2} r\, Cos\ 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}\right)+$$

$$Z_{X_4}\left(\frac{P_{X_1}\sqrt{2}\, r\, Cos\, 180^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}+\frac{P_{X_2}\sqrt{2}\, r\, Cos\, 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}+\frac{P_{X_3}\sqrt{2}\, r\, Cos\, 90^0}{\left(\sqrt{2}\, r\right)^3}\right)\Bigg\} \qquad (3.4.2)$$

seklini alir. Buna göre MX_4 molekülünün elektrik potansiyeli,

$$U_{EL} = -e\left[-\frac{24\ P}{2\sqrt{2}r^{2}}+\frac{18\ P}{r^{2}}-\frac{6P}{4\ r^{2}}\right]$$

$$= -\ e\left[-\frac{24\ P}{2\sqrt{2}r^{2}}+\frac{18\ P}{r^{2}}-\frac{6P}{4\ r^{2}}\right]$$

$$= \frac{5}{2}\ P\ \frac{e}{r^{2}} \qquad (3.4.3)$$

olarak bulunur. Burada,

$$E(r) = \left(3-\sqrt{2}-\frac{1}{4}\right)\ \frac{e}{r^{2}} \qquad (3.4.4)$$

halojen içi iyonik yüklerle olusturulan elektrik alaninin büyüklügüdür. Böylece MX_4 molekülünün elektrik potansiyelinin son sekli,

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

3. 5. Dipol - Dipol Etkilesme Potansiyeli

(2.5.1) Bagintisi kullanilarak tetrahedral yapidaki MX_4 molekülü için dipol-dipol etkilesme potansiyeli,

$$U_{dd}=\left(\frac{\vec{P}_{X_1}.\vec{P}_{X_2}}{(r_{X_1X_2})^3}+\frac{\vec{P}_{X_1}.\vec{P}_{X_3}}{(r_{X_1X_3})^3}+\frac{\vec{P}_{X_1}.\vec{P}_{X_4}}{(r_{X_1X_4})^3}+\frac{\vec{P}_{X_2}.\vec{P}_{X_3}}{(r_{X_2X_3})^3}+\frac{\vec{P}_{X_2}.\vec{P}_{X_4}}{(r_{X_2X_4})^3}+\frac{\vec{P}_{X_3}.\vec{P}_{X_4}}{(r_{X_3X_4})^3}\right)-$$

$$3\left(\frac{(\vec{P}_{X_1}.\vec{r}_{X_1X_2})\,(\vec{P}_{X_2}.\vec{r}_{X_1X_2})}{(r_{X_1X_2})^5}+\frac{(\vec{P}_{X_1}.\vec{r}_{X_1X_3})\,(\vec{P}_{X_3}.\vec{r}_{X_1X_3})}{(r_{X_1X_3})^5}+\frac{(\vec{P}_{X_1}.\vec{r}_{X_1X_4})\,(\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{X_1X_4})}{(r_{X_1X_4})^5}\right)+$$

$$3\left(\frac{(\vec{P}_{X_2}.\vec{r}_{X_2X_3})\,(\vec{P}_{X_3}.\vec{r}_{X_2X_3})}{(r_{X_2X_3})^5}+\frac{(\vec{P}_{X_2}.\vec{r}_{X_2X_4})\,(\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{X_2X_4})}{(r_{X_2X_4})^5}+\frac{(\vec{P}_{X_3}.\vec{r}_{X_3X_4})\,(\vec{P}_{X_4}.\vec{r}_{X_3X_4})}{(r_{X_3X_4})^5}\right)+$$

$$\left(\frac{P_{X_1}^{\,2}}{2\,a_X}+\frac{P_{X_2}^{\,2}}{2\,a_X}+\frac{P_{X_3}^{\,2}}{2\,a_X}+\frac{P_{X_4}^{\,2}}{2\,a_X}\right) \qquad (3.5.1)$$

olarak bulunur. (3.5.1) deklemini,

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

seklinde düzenleyebiliriz.

Buna göre,

$$U_{dd_1}=-3\left(\frac{2\,P\;2\,r\;Cos\,180^{\,0}\;\;P\;2\,r\;Cos\,180^{\,0}}{(\,2\,r\,)^{\,5}}\right)$$

$$U_{dd_1}=-\,6\,\frac{P^{\,2}}{8\,r^{\,3}} \qquad (3.5.3)$$

$$U_{dd_2}=2\,\frac{P\;\;P\;\;Cos\;\;180^{\,0}}{(\,2\,r\,)^{\,3}}=\;-\;2\,\frac{P^{\,2}}{8\;\;r^{\,3}} \qquad (3.5.4)$$

$$U_{dd_3} = \frac{P^2 + P^2 + P^2 + P^2}{2\,a_X} = \frac{2P^2}{a_X} \tag{3.5.5}$$

olur. Buna göre tetrahedral yapidaki MX_4 molekülü için dipol-dipol etkilesme potansiyeli,

$$U_{dd} = -6\,\frac{P^2}{8\,r^3} - 2\frac{P^2}{8\,r^3} + \frac{2\,P^2}{a_X}$$

$$U_{dd} = -\frac{P^2}{r^3} + \frac{2\,P^2}{a_X} \tag{3.5.6}$$

seklini alir.

3. 6. Toplam etkilesme potansiyeli

MX_4 molekülü için toplam etkilesme potansiyeli,

$$U = U_{CSS} + U_B + U_{VW} + U_{EL} + U_{dd} \tag{3.5.7}$$

bagintisindan,

$$U = 4\left[\frac{Z^2e^2}{\sqrt{2}\,r} + f(2r)\exp\left(\frac{2R-\sqrt{2}\,r}{2r}\right)\right] + 2\left[\frac{Z^2e^2}{2\,r} + f(2r)\exp\left(\frac{2R-2r}{2r}\right)\right] +$$

$$+ 4\left[\frac{Z\,Z_M\,e^2}{r} + f(r + r_M)\exp\left(\frac{R+R_M-r}{r + r_M}\right)\right] - 4\,P\,B(r) -$$

$$- \left[4\frac{C_M\,C_X}{r^6} + 2\,\frac{C_X{}^2}{(2\,r)^6} + 4\,\frac{C_X{}^2}{(\sqrt{2}\,r)^6}\right] - \frac{P^2}{r^3} + \frac{2P^2}{a_X} \tag{3.5.8}$$

olarak bulunur.

Toplam potansiyeli hesaplayan bir moleküler dinamikprogrami yapilirsa, *r* belirli araliklarla arttirilarak bunlara karsilik gelen potansiyel enerjiler bulunur. Bu potansiyel enerjilerin minimum olani, kararli yapidaki MX_4 molekülünün bag uzunlugunu verir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTISMA

MX_2 MOLEKÜLÜNÜN YAPISI

4 . 1. 1. Germanyum Diflorür (GeF_2)

Bu çalismada germanyum diflorür (GeF_2) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak GeF_2'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari ve yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol potansiyeli (U_{dd}), baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum diflorür (GeF_2) molekülünün denge durumundaki moleküler yapisinin bulunmasi hesabinda kullanilan parametreler Tablo 4.1.1.1'de verilmistir. Burada;

Z_M : metalin valans degeri,

Z_X : halojenürün valans degeri,

R_M (Å) : metalin iyonik yariçapi,

R_X (Å) : halojenürün iyonik yariçapi,

r_M (Å) : metalin sertlik parametresi,

r_X (Å) : halojenürün sertlik parametresi,

C_X (eÅ$^{5/2}$) : halojenürün Van der Waals katsayisi,

a_X (Å^3) : halojen polarizasyonu,

a_s (Å^3/e) : kisa mesafe polarizasyon katsayisidir.

Tablo 4.1.1.1. Germanyum diflorür molekülü (GeF_2) için giris parametreleri (M metal iyonu ve X halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X ($eÅ^{5/2}$)	a_X ($Å^3$)	a_S ($Å^3$/e)
1.213	-0.606	0.98 [a]	0.0527 [a]	1.32 [b,c]	0.215 [b,c]	2.08 [b,c]	0.88 [b,c]	0.2 [b]

[a][1] , [b][2] , [c][6] . Burada $Z_M = -2\ Z_X$ dir .

Germanyum diflorürün geometrik yapisini bulmak için, moleküler dinamik programi kullanilarak yapilan hesaplamalarin sonuçlari Tablo 3.1.2 'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM (iyonlar arasi kuvvet modeli) metodu kullanarak yapilmistir ve MW, MRSDCI(+Q), CCSD, HF, QR metotlariyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.1.1.2 'de karsilastirilmaktadir.

Tablo 4.1.1.2. GeF_2 molekülü için hesaplanan bag uzunlugu ve bag açisi.

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar			
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi	MW (Å)	MRSDCI(+Q) (Å)	CCSD (Å)	HF, QR (Å)
Ge-F_1	1.715	180^0	1.732 [a]	1.715 [a,b]	1.727 [a,c]	1.755 [a]
Ge-F_2	1.715		1.732	1.715	1.727	1.755
F_1-F_2	3.430		3.464	3.430	3.454	3.51

[a][3] , [b][4] , [c][5] .

Tablo 4.1.1.2 'de görüldügü gibi GeF_2 monomeri için bag uzunlugu 1.715 (Å) degerine fit edilmis ve maksimum titresim frekansi 615 cm^{-1} olarak bulunmustur . Görüldügü gibi diger metotlarla hesaplanan degerler ile bizim hesapladigimiz degerler birbirine yakin ve uyum içindedir. Ayrica, F-Ge-F bag açisina bakildiginda GeF_2 'nin lineer yapida oldugu görülmektedir. Fit ettigimiz deger Ge-F_1'dir. Molekül lineer ve merkez atoma göre simetrik yapida oldugu için, Ge-F_2 bag uzunlugu Ge-F_1 'e esit ve F_1-F_2 bag uzunlugu da Ge-F_1'nin iki kati alinmistir. Molekülün 3 boyutlu geometrisi Sekil 4.1.1.1 'de görülmektedir.



Sekil 4.1.1.1. GeF_2 'nin denge durumundaki moleküler yapisi.

GeF_2 molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri Tablo 4.1.1.3 'de verilmektedir.

Tablo 4.1.1.3. GeF_2 molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri (Enerjiler eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{dd}	U_B	U_{TOP}
GeF_2	- 0.938	- 0.002	- 0.446	0.183	0.079	- 1.124

Burada ;

U_{CSS} : Yumusak küre potansiyel enerjisi

U_{VW} : Van der waals potansiyel enerjisi

U_{EL} : Elektriksel potansiyel enerjisi

U_{dd} : Dipol-dipol potansiyel enerjisi

U_B : Baglanma potansiyel enerjisi

U_{TOP} : Toplam potansiyel enerji

4.1.2. Germanyum Diklorür ($GeCl_2$)

Bu kisimda germanyum diklorür ($GeCl_2$) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak $GeCl_2$ 'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari ve yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), Elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}), baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum diklorür molekülünün hesabinda kullanilan parametreler Tablo 4.1.2.1 'de verilmistir.

Tablo 4.1.2.1. Germanyum diklorür molekülü ($GeCl_2$) için giris parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å$^{4.1}$)	a_S (Å^3/e)
1.461	-0.730_5	0.98 [a]	0.0527 [a]	1.71 [b,c]	0.238 [b,c]	5.50 [b,c]	1.36 [b,d]	0.46 [b,d]

[a][1], [b][2], [c][6], [d][7]. Burada $Z_M = -2\,Z_X$ dir.

Germanyum di klorürün geometrik yapisini bulmak için, moleküler dinamikprogrami kullanilarak yapilan hesaplamalarin sonuçlari Tablo 4.1.2.2 'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM (iyonlar arasi kuvvet modeli) metotu kullanarak yapilmistir ve ED, MRSDLI, HF metotlariyla bulunan sonuçlarla Tablo 4.1.2.2 'de karsilastirilmaktadir.

Tablo 4.1.2.2. $GeCl_2$ molekülü için hesaplanan bag uzunlugu ve bag açisi.

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar			
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi	ED (Å)	MRSDCI (Å)	HF (Å)	HF (Å)
$Ge\text{-}Cl_1$	2.145	179.78^0	2.186 [a, c]	2.040 [a, b]	2.177 [a, b]	2.145 [a, b]
$Ge\text{-}Cl_2$	2.145		2.186	2.040	2.177	2.145
$Cl_1\text{-}Cl_2$	4.290		4.372	4.080	4.354	4.290

[a][3] , [b][8] , [c][9].

Tablo 4.1.2.2 'de görüldügü gibi $GeCl_2$ molekülü için bag uzunlugu 2.145 (Å) degerine fit edilmis ve maksimum titresim frekansi 460 cm^{-1} olarak bulunmustur. Görüldügü gibi diger metotlarla hesaplanan degerler ile bizim hesapladigimiz degerler birbirine yakin ve uyum içindedir. Ayrica, Cl-Ge-Cl bag açisina bakildiginda $GeCl_2$ 'nin lineer yapida oldugu görülmektedir. Fit ettigimiz deger $Ge\text{-}Cl_1$'dir. Molekül lineer ve merkez atoma göre simetrik yapida oldugu için $Ge\text{-}Cl_2$ bag uzunlugu $Ge\text{-}Cl_1$ 'e esit alinmistir. $Cl_1\text{-}Cl_2$ bag uzunlugu da $Ge\text{-}Cl_1$'un iki kati alinmistir. Molekülün 3 boyutlu geometrisi Sekil 4.1.2.1 'de görülmektedir .



Sekil 4.1.2.1. $GeCl_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi.

$GeCl_2$ molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri Tablo 4.1.2.3 'de verilmektedir.

Tablo 4.1.2.3. $GeCl_2$ molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri (Enerjiler eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{dd}	U_B	U_{TOP}
$GeCl_2$	- 1.174	- 0.004	- 0.374	0.139	0.094	- 1.319

4.1. 3. Germanyum Dibromür ($GeBr_2$)

Bu kisimda germanyum dibromür ($GeBr_2$) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak $GeBr_2$'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari ve yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}), baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum dibromür molekülünün moleküler yapisi için moleküler dinamik programinda kullanilan parametreler Tablo 4.1.3.1 'de verilmistir.

Tablo 4.1.3.1. Germanyum dibromür molekülü ($GeBr_2$) için giris parametreleri (M: metal iyonunu, X: halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å^3)	a_S (Å^3/e)
1.400	-0.700	0.98 [a]	0.0527 [a]	1.84 [b,c]	0.258 [b,c]	7.17 [b,c]	1.70 [b]	0.76 [a]

[a][1], [b][2], [c][6]. Burada $Z_M = -2\ Z_X$ dir.

Germanyum dibromürün geometrik yapisini bulmak için, moleküler dinamik programi kullanilarak yapilan hesaplamalarin sonuçlari Tablo 4.1.3.2 'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM (iyonlar arasi kuvvet modeli) metodu kullanarak yapilmistir ve ED, MRSDCI, HF metotlariyla bulunmus olan sonuçlarla, Tablo 4.1.3.2 'de karsilastirilmis bulunmaktadir.

Tablo 4.1.3.2. $GeBr_2$ molekülü için hesaplanan bag uzunluklari ve bag açisi.

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar			
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi	ED (Å)	MRSDCI (Å)	HF (Å)	HF (Å)
$Ge\text{-}Br_1$	2.348	174.71 ^{0}	2.359 [a,d]	2.348 [a,b]	2.327 [a,c]	2.287 [a,c]
$Ge\text{-}Br_2$	2.348		2.359	2.348	2.327	2.287
$Br_1\text{-}Br_2$	4.691		4.718	4.696	4.654	4.574

[a][3] , [b][10] , [c][8] , [d][11].

Tablo 4.1.3.2 'de görüldügü gibi $GeBr_2$ molekülü için bag uzunlugu 2.348 (Å) degerine fit edilmis ve maksimum titresim frekansi 320 cm^{-1} olarak bulunmustur. Görüldügü gibi diger metotlarla hesaplanan degerler ile bizim hesapladigimiz degerler birbirine yakin ve uyum içindedir. Ayrica, Br-Ge-Br bag açisina bakildiginda $GeBr_2$ 'nin lineer yapida oldugu görülmektedir. Fit ettigimiz deger $Ge\text{-}Br_1$'dir. Molekül lineer ve merkez atoma göre simetrik yapida oldugu için $Ge\text{-}Br_2$ bag uzunlugu $Ge\text{-}Br_1$ 'e esit ve $Br_1\text{-}Br_2$ bag uzunlugu da $Ge\text{-}Br_1$ 'nin iki kati alinmistir. Molekülün 3 boyutlu geometrisi Sekil4.1.3.1 'de görülmektedir.



Sekil 4.1.3.1. $GeBr_2$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi .

$GeBr_2$ molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri Tablo 4.1.3.3 ’de verilmektedir .

Tablo 4.1.3.3. $GeBr_2$ molekülünün denge durumundaki enerjileri degerleri (Enerjiler eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{dd}	U_B	U_{TOP}
$GeBr_2$	- 1.003	- 0.004	- 0.283	0.100	0.083	- 1.107

4.1. 4. Germanyum Diiyodür (GeI_2)

Bu kisimda germanyum diiyodür (GeI_2) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak GeI_2 'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari ve yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}), baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum diiyodür molekülünün denge durumundaki yapi hesabinda kullanilan parametreler Tablo 4.1.4.1 'de görülmektedir.

Tablo 4.1.4.1. Germanyum diiyodür molekülü (GeI_2) için giris parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å^3)	a_S (Å^3/e)
1.332	-0.666	0.98 [a]	0.0527 [a]	2.02 [b,c]	0.289 [b,c]	10.10 [b,c]	3.04 [b]	1.24 [b]

[a][1], [b][2], [c][6]. Burada $Z_M = -2\ Z_X$ dir.

Germanyum diiyodürün geometrik yapisini bulmak için, moleküler dinamik programi kullanilarak yapilan hesaplamalarin sonuçlari Tablo 4.1.4.2'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM (iyonlar arasi kuvvet modeli metodu kullanarak yapilmistir ve ED, MRSDCI, HF, QR metodlari kullanilarak bulunmus sonuçlar ile Tablo 4.1.4.2'de karsilastirilmis bulunmaktadir.

Tablo 4.1.4.2. GeI_2 molekülü için hesaplanan bag uzunluklari ve bag açisi .

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar			
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi	ED (Å)	MRSDCI (Å)	MRSDCI (Å)	HF,QR (Å)
Ge-I_1	2.556	165.25 ^{0}	2.540 [a,c]	2.556 [a,b]	2.574 [a,e]	2.606 [a,d]
Ge-I_2	2.556		2.540	2.556	2.574	2.606
I_1-I_2	5.069		5.080	5.112	5.148	5.212

[a][3] , [b][10] , [c][12] , [d][13] , [e][10] .

Tablo 4.1.4.2 'de görüldügü gibi GeI_2 molekülü için bag uzunlugu 2.556 (Å) degerine fit edilmis ve maksimum titresim frekansi 260 cm^{-1} olarak bulunmustur. Görüldügü gibi diger metotlarla hesaplanan degerler ile bizim hesapladigimiz degerler birbirine yakin ve uyum içindedir. Ayrica, I-Ge-I bag açisina bakildiginda GeI_2 'nin lineer yapida kabul edilebilir oldugu görülmektedir. Fit ettigimiz deger Ge-I_1 'dir. GeI_2 molekülü lineer ve merkez atoma göre simetrik yapida oldugu için, Ge-I_2 bag uzunlugu Ge-I_1'e esit ve I_1-I_2 bag uzunlugu da Ge-I_1 'nin iki kati olarak alinmistir. Molekülün 3 boyutlu geometrisi Sekil 4.1.4.1'de görülmektedir.



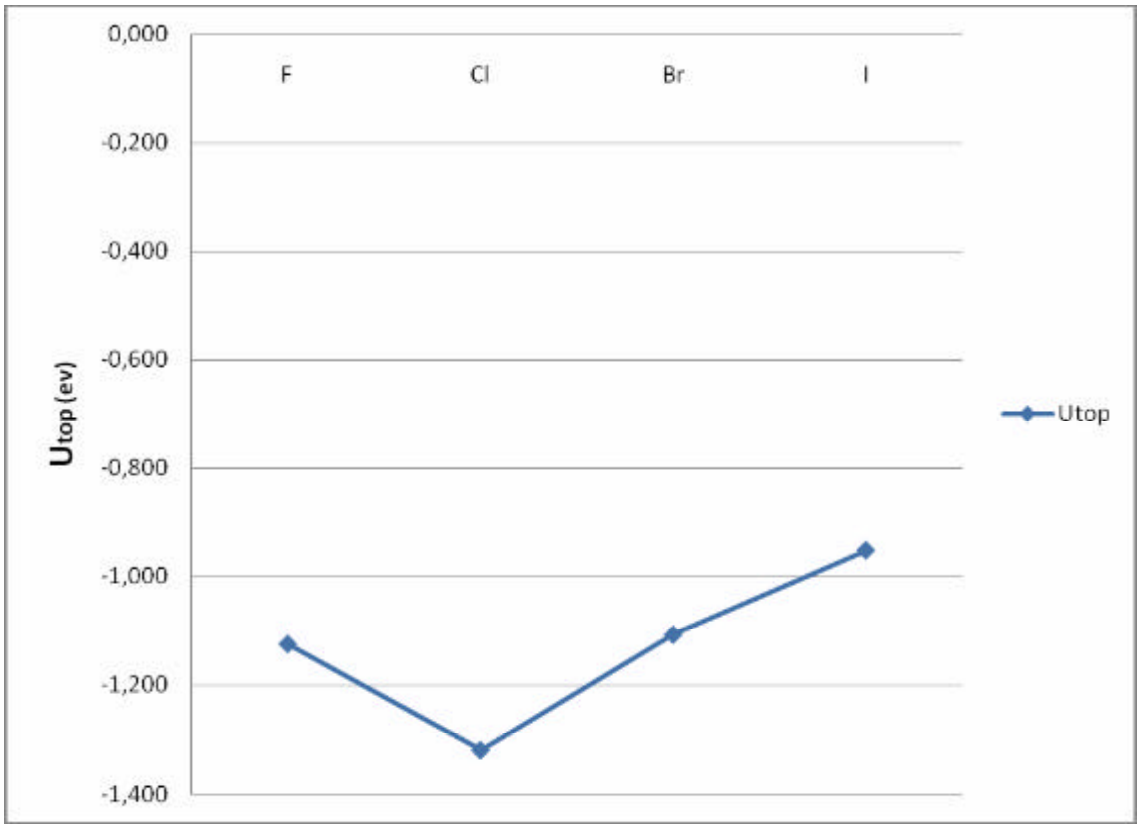
Sekil 4.1.4.1. GeI_2 'nin denge durumundaki molekül yapisi .

GeI_2 molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri Tablo 4.1.4.3 'de verilmektedir.

Tablo 4.1.4.3. GeI_2 molekülünün hesaplanan enerji degerleri (Enerjiler eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{dd}	U_B	U_{TOP}
GeI_2	- 0.823	- 0.006	- 0.334	0.122	0.089	- 0.952

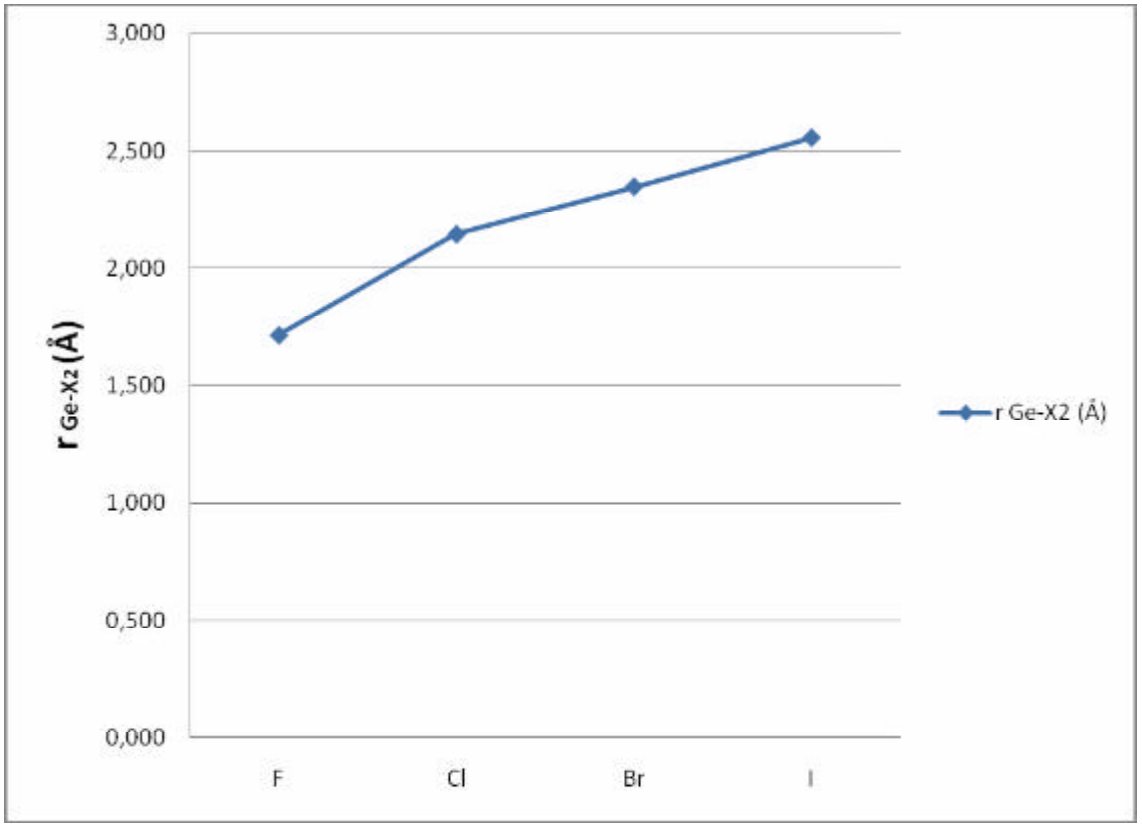
Sekil 4.1.4.2 'de germanyum dihalojenürlerin toplam enerji (U_{top}) degisim grafigi görülmektedir.



Sekil 4.1.4.2. GeX_2 'nin toplam enerji degisimi.

Sekil 4.1.4.2 'de görüldügü gibi germanyum dihalojenürlerin toplam enerjileri (U_{top}) halojenlerin periyodik cetveldeki sirasina göre (F, Cl, Br, I) artmaktadir. Yaklasik olarak bu lineer artisi görmek için GeF_2 'nin toplam enerjisinin sapma gösterdigi ve grafikte bu noktanin ihmal edilmesi gerektigi görülmektedir.

Sekil 4.1.4.3 ’de germanyum dihalojenürlerin bag uzunluklari (r_{Ge-X_2}) degisimi grafigi görülmektedir.



Sekil 4.1.4.3. GeX_2 ’nin bag uzunlugu degisimi.

Sekil 4.1.4.3 ’de görüldügü gibi germanyum dihalojenürlerin bag uzunluklari halojenlerin periyodik cetveldeki sirasina göre (F, Cl, Br, I) artmaktadir. Bu artis beklendigi gibi flordan iyota dogru yaklasik olarak lineer bir artis olarak kabul edilebilir.

Ayrica, germanyum dihalojenürlerin bag açilarininda beklendigi gibi periyodik cetvele uygun olarak azaldigi tablolara bakarak görülebilir (GeF_2 ? 180^0, $GeCl_2$? 179.78^0, $GeBr_2$? 174.71^0, GeI_2 ? 165.25^0). Magdolna Hargittai’nin çalismalarindan [M. Hargittai, 2000], [M. Hargittai, 1988] bilindigi üzere MX_2 yapisindaki moleküler için 180^0 -165^0 arasinda bag açisina sahip olanlarin simetrisine lineer simetri denilmektedir. Buna göre, germanyum dihalojenürler lineer simetriye sahiptir sonucuna varmamiz mümkündür.

MX_4 Molekülünün Yapisi

4 .2.1. Germanyum Tetraflorür (GeF_4)

Bu çalismada germanyum tetraflorür (GeF_4) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak GeF_4 'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari, yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}) ve baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum tetraflorür molekülünün denge durumundaki moleküler yapisinin hesaplanmasinda kullanilan parametreler Tablo 4.2.1.1 'de verilmistir. Bunlar;

Z_M : Metalin valans degeri,

Z_X : Halojenürün valans degeri,

R_M (Å) : Metalin iyonik yariçapi,

R_X (Å) : Halojenürün iyonik yariçapi,

r_M (Å) : Metalin sertlik parametresi,

r_X (Å) : Halojenürün sertlik parametresi,

C_X (eÅ$^{5/2}$) : Halojenürün Van der Waals katsayisi,

a_X (Å^3) : Halojen polarizasyonu,

a_s (Å^3/e) : Kisa mesafe polarizasyon katsayisidir.

Tablo 4.2.1.1. Germanyum tetraflorür molekülü (GeF_4) için giris parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å^3)	a_S (Å^3)
4.448	-1.1120	0.98 [a]	0.0644 [a]	1.32 [b,c]	0.215 [b,c]	2.08 [b,c]	0.88 [b,c]	0.2 [c]

[a][1] , [b][2] , [c][6] . Burada $Z_M = -4\,Z_X$ dir .

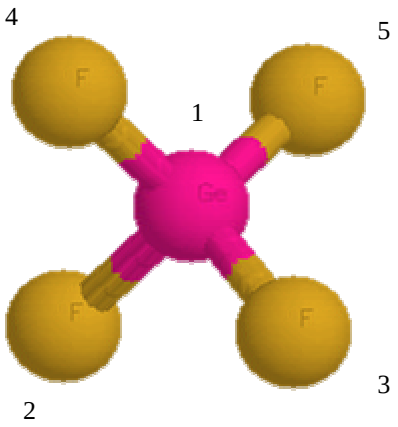
Germanyum tetraflorürün geometrik yapisini bulmak için yapilan moleküler dinamik hesaplamalari sonuçlari Tablo 4.2.1.1'de verilmistir. Bu hesaplar IKM metotunu kullanilarak yapilmistir ve bulunan sonuçlar HF metotuyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.2.1.2'de karsilastirilmistir.

Tablo 4.2.1.2. GeF_4 için hesaplanan bag uzunluklari (Å) ve bag açilari (derece).

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metot
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi (^{0})	HF (Å)
Ge-F_2	1.876		<u>1.689</u> [a]
Ge-F_3	<u>1.689</u>		
Ge-F_4	<u>1.689</u>		
Ge-F_5	<u>1.689</u>		
F_2-F_3	2.849		
F_2-F_4	2.849		
F_2-F_5	2.849		
F_3-F_4	2.812		
F_3-F_5	2.812		
F_4-F_5	2.812		
F_2-Ge-F_3		106.08	
F_3-Ge-F_5		112.60	
F_4-Ge-F_2		105.93	
F_5-Ge-F_4		112.76	

[a][13] .

Tablo 4.2.1.2'de görüldügü gibi GeF_4 molekülü için bag uzunlugu 1.689 – 1.876 Å araliginda bulunmustur. Böylece, HF metotuyla hesaplanan degerler ile IKM yöntemi ile hesaplanan degerlerin birbirleriyle uyum içinde olduklari görülmektedir. GeF_4 molekülünün 3 boyutlu geometrik sekli Sekil 4.2.1.1'de görülmektedir. IKM yöntemi ile hesaplanmis bag uzunluklarinin üç tanesi HF metodu ile hesaplanan ayni degerdedir. Sekil 4.2.1.1'deki geometrik yapinin açilari hesaplanmistir.



Sekil 4.2.1.1. GeF_4'nin denge durumundaki molekül yapisi.

Kullandigiz metod ile (IKM) buldugumuz frekans degerleri Tablo 4.2.1.3 'de verilmistir.

Tablo 4.2.1.3. GeF_4 Molekülünün frekans degerleri (cm^{-1} birimindedir).

GeF_4	Kullanilan Metot (IKM)	Karsilastirilan Metotlar (gas- Ra)
$?_1$	764.7	738.0
$?_2$	217.9	205.0
$?_3$	800.0	800.0 [a,b]
$?_4$	319.2	260.0

[a][14], [b][15] .

Bir molekülün yapisini incelerken, bilinmesi gereken önemli bir verinin, frekans oldugundan, giris bölümünde bahsetmistik. Tablo 4.2.1.3'de görüldügü gibi IKM metotu ile hesaplanan GeF_4 molekülünün frekans degerleri 217.9 – 800.0 cm^{-1} arasindadir. Tablo 4.2.1.3'e dikkat edilirse, IKM ile hesaplanan frekans degerleri, gas- Ra yöntemi ile hesaplanan frekans degerleri uyum içindedir. Burada frekans, maksimum deger olan $?_3$ = 800.0 cm^{-1} degerine fit edilerek bag uzunliklari ve açilari hesaplanmistir. Bag uzunluklarinin ve frekans degerlerin uyum içinde olmasi, kullanilmis olan IKM'nin bu sistemler için uyumlu ve dogru bir seçim oldugunu göstermektedir.

Hesaplanmis olan potansiyel enerji degerleri Tablo 4.2.1.4'de görülmektedi .

Tablo 4.2.1.4. GeF_4 molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{DD}	U_B	U_{TOP}
GeF_4	- 4.895	- 5.047	- 1.313	5.397	3.626	- 5.356

U_{CSS} : Yumusak küre potansiyel enerjisi.
U_{VW} : Van der Waals potansiyel enerjisi.
U_{EL} : Elektriksel potansiyel enerjisi.
U_{dd} : Dipol-dipol potansiyel enerjisi.
U_B : Baglanma potansiyel enerjisi.
U_{TOP} : Toplam potansiyel enerji.

4.2 .2. Germanyum Tetraklorür ($GeCl_4$)

Bu kisimda germanyum tetraklorür ($GeCl_4$) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak $GeCl_4$ 'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari, yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}) ve baglanma potansiyeli (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum tetraklorür molekülünün denge durumu yapisinin bulunmasi hesabinda kullanilan parametreler Tablo 4.2.2.1'de verilmistir.

Tablo 4.2.2.1. Germanyum tetraklorür molekülü ($GeCl_4$) için giris parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å^3)	a_S (Å^3/e)
3.9708	-0.9927	0.98 [a]	0.05487 [a]	1.71 [b,c]	0.238 [b,c]	5.50 [b,c]	1.36 [b,d]	0.46 [b,d]

[a][1], [b][2], [c][6], [d][7]. Burada $Z_M = -4\ Z_X$ dir.

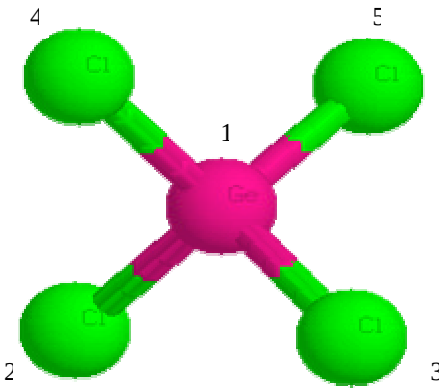
Germanyum tetraklorürün geometrik yapisini bulmak için, moleküler dinamik programi kullanilarak yapilan hesaplamalarin sonuçlari Tablo 4.2.2.2'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM (iyonlar arasi kuvvet modeli) metotu kullanarak yapilmistir ve HF metotuyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.2.2.2'de karsilastirilmali olarak verilmektedir.

Tablo 4.2.2.2. $GeCl_4$ molekülü için hesaplanmis bag uzunluklari (Å) ve bag açilari (derece).

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar	
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi (^{0})	HF (Å)	HF (Å)
Ge-Cl_2	2.207			
Ge-Cl_3	2.113		2.115 [a]	2.129 [b]
Ge-Cl_4	2.113			
Ge-Cl_5	2.113			
Cl_2-Cl_3	3.498			
Cl_2-Cl_4	3.498			
Cl_2-Cl_5	3.498			
Cl_3-Cl_4	3.478			
Cl_3-Cl_5	3.478			
Cl_4-Cl_5	3.478			
Cl_2-Ge-Cl_3		107.98		
Cl_3-Ge-Cl_5		108.20		
Cl_4-Ge-Cl_2		110.72		
Cl_5-Ge-Cl_4		110.80		

[a][16] , [b][13] .

Tablo 4.2.2.2'de görüldügü gibi $GeCl_4$ monomeri için bag uzunlugu 2.113 - 2.207 (Å) araliginda bulunmustur. Böylece HF metotu ile hesaplanan degerler ile IKM ile hesaplanmis olan degerler birbirine yakin ve uyum içindedir. Molekülün 3 boyutlu geometrik sekli, Sekil 4.2.2.1'de görülmektedir. IKM ile hesaplanmis olan bag uzunluklarinin üçü HF metotu ile hesaplanmis olan degerler ile aynidir.
Tablo 4.2.2.2'de, Sekil 4.2.2.1'deki geometrik yapinin açilari bulunmaktadir.



Sekil 4.2.2.1. $GeCl_4$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi.

Kullandigimiz metot (IKM) ile buldugumuz frekans degerleri Tablo 4.2.2.3'de verilmistir.

Tablo 4.2.2.3. $GeCl_4$ molekülünün frekans degerleri (cm^{-1} birimindedir).

$GeCl_4$	Kullanilan Metot (IKM)	Karsilastirilan Metotlar (gas-Ra)
$?_1$	459.1	396.9
$?_2$	116.5	125.0
$?_3$	459.1	459.1 [a]
$?_4$	175.9	171.0

[a][16] .

Bir molekülün yapisini incelerken bilinmesi gereken en önemli verilerden birin de frekans oldugundan giris bölümünde bahsetmistik, Tablo 4.2.2.3 'de görüldügü gibi IKM ile hesaplanmis frekans degeri 116.5 – 459.1 cm^{-1} arasindadir. Tablo 4.2.2.3'ye dikkat edilirse IKM ile hesaplanmis frekans degerleri HF Metodu ile hesaplanmis olan frekans degerleri ile uyum içindedir. Burada frekans, maksimum deger olan $?_3$ = 459.1 cm^{-1} degerine fit edilerek bag uzunliklari ve açilari hesaplanmistir. Bag uzunluklarinin ve frekans degerlerin uyum içinde olmasi, kullanilmis olan IKM'nin bu sistemler için uyumlu ve dogru bir seçim oldugunu göstermektedir.

$GeCl_4$ molekülünün denge durumunda hesaplanan enerji degerleri Tablo 4.2.2.4 'de verilmektedir .

Tablo 4.2.2.4. $GeCl_4$ molekülünün hesaplanmis enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{dd}	U_B	U_{TOP}
$GeCl_4$	-3.268	-1.007	-6.027	2.266	1.942	-3.550

4.2 .3. Germanyum Tetrabromür ($GeBr_4$)

Bu kisimda germanyum tetrabromür ($GeBr_4$) için ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren mikroskobik potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak $GeBr_4$'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari, yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}) ve baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum tetrabromür molekülünün denge durumu yapisinin bulunmasinda kullanilan parametreler Tablo 4.2.3.1'de verilmektedir.

Tablo 4.2.3.1. Germanyum tetrabromür molekülü ($GeBr_4$) için giris parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir).

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å^3)	a_S (Å^3/e)
3.9136	-0.9784	0.98 [a]	0.05376 [a]	1.84 [b, c]	0.258 [b, c]	7.17 [b, c]	1.70 [b]	0.76 [a]

[a][1], [b][2], [c][6]. Burada $Z_M = -4\ Z_X$ dir.

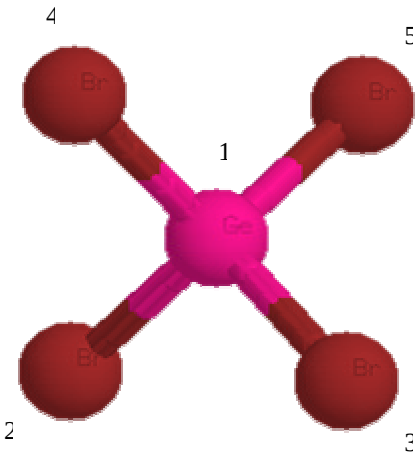
Germanyum tetrabromürün geometrik yapisini bulmak için, moleküler dinamik programi kullanilarak yapilan hesaplamalarin sonuçlari Tablo 4.2.3.2 'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM (iyonlar arasi kuvvet modeli) metotu kullanarak yapilmistir, ED ve HF metotlariyla bulunan sonuçlarla Tablo 4.2.3.2'de karsilastirilmaktadir.

Tablo 4.2.3.2. $GeBr_4$ molekülü için hesaplanan bag uzunlugu (Å) ve açilari (derece).

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar	
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi (^{0})	ED (Å)	HF (Å)
Ge-Br_2	2.333			
Ge- Br_3	2.272		2.272 [a]	2.296 [b]
Ge- Br_4	2.272			
Ge- Br_5	2.272			
F_2- Br_3	3.743			
F_2- Br_4	3.743			
F_2- Br_5	3.743			
F_3- Br_4	3.726			
F_3- Br_5	3.726			
F_4- Br_5	3.726			
Br_2-Ge- Br_3		108.69		
Br_3-Ge- Br_5		108.89		
Br_4-Ge- Br_2		110.06		
Br_5-Ge- Br_4		110.12		

[a][17] , [b][13] .

Tablo 4.2.3.2. 'de görüldügü, gibi $GeBr_4$ molekülü için, denge durumundaki bag uzunluklari 2.272 – 2.333 Å araliginda bulunmustur. Böylece, ED (deneysel) ve HF (teorik) yöntemler ile hesaplanan degerler ile IKM kullanarak hesapladigimiz degerler birbirine çok yakin ve uyum içindedir. $GeBr_4$ molekülünün, 3 boyutlu geometrik sekli, Sekil 4.2.3.1 'de görülmektedir. Hesapladigimiz bag uzunluklarinin üç tanesi , ED ve HF yöntemleriyle bulunan degerle örtüsmektedir. Tablo 4.2.3.2. 'de , Sekil 4.2.3.1'deki $GeBr_4$ molekülünün denge durumundaki geometrik yapisinin açilari görülmektedir.



Sekil 4.2.3.1. $GeBr_4$ 'nin denge durumundaki molekül yapisi.

Kullandigiz metotla (IKM) buldugumuz titresim frekanslari, gas-Ra metodu ile karsilastirilmali olarak, Tablo 4.2.3.3'de verilmektedir.

Tablo 4.2.3.3. $GeBr_4$ molekülünün frekans degerleri (cm^{-1} birimindedir).

$GeBr_4$	Kullanilan Metot (IKM)	Karsilastirilan Metot (gas-Ra)
$?_1$	209.4	235.7
$?_2$	70.7	74.7
$?_3$	332.0	332.0 [a]
$?_4$	114.6	111.1

[a][16] .

Bir molekülün yapisinin incelenmesinde tiresim frekansin bilinmesinin önemi giris bölümünde verilmisti, Tablo 4.2.3.3'de görüldügü gibi frekans degerleri 70.7 – 332.0 cm^{-1} arasindadir. Tablo 4.2.3.3'e dikkat edilirse, IKM ile hesaplanan frekans degerleri ile gas-Ra metotu ile hesaplanan frekans degerleri uyum içindedir. Burada, frekanslar $?_3$=332.0 cm^{-1} maksimum frekans degerine fit edilerek bag uzunliklari ve açilari hesaplanmistir. Titresim frekanslarinin ve bag uzunluklarinin degerlerinin uyum içinde olmasi, IKM 'nin bu sistemler için uygun bir model oldugunu göstermektedir.

$GeBr_4$ molekülünün, denge durumunda hesaplanan, potansiyel enerji degerleri, Tablo 4.2.3.4'de verilmektedir.

Tablo 4.2.3.4. $GeBr_4$ molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{dd}	U_B	U_{TOP}
$GeBr_4$	-2.977	-1.137	-4.906	1.670	1.900	-3.224

4.2 .4. Germanyum Tetraiyodür (GeI_4)

Bu kisimda, germanyum tetraiyodür (GeI_4) için, ayrintili iyonik etkilesmeleri içeren, mikroskobik bir potansiyel model kurulmustur.

Bu potansiyel model kullanilarak GeI_4 'nin bag uzunluklari, bag açilari, titresim frekanslari, yumusak küre potansiyeli (U_{CSS}), Van der Waals etkilesim potansiyeli (U_{VW}), elektriksel potansiyel (U_{EL}), dipol-dipol etkilesme potansiyeli (U_{dd}) ve baglanma potansiyelini (U_B) içeren toplam enerjisi hesaplanmistir.

Germanyum tetraiyodür molekülünün hesabinda kullanilan parametreler Tablo 4.2.4.1 'de verilmistir .

Tablo 4.2.4.1. Germanyum tetraiyodür molekülü (GeI_4) için giris parametreleri (M: metal iyonu ve X: halojen iyonunu göstermektedir) .

Z_M	Z_X	R_M (Å)	r_M (Å)	R_X (Å)	r_X (Å)	C_X (eÅ$^{5/2}$)	a_X (Å^3)	a_S (Å^3)
3.8796	-0.9699	0.98[a]	0.05662[a]	2.02[b,c]	0.289[b,c]	10.10[b,c]	3.04[b]	1.24[b]

[a][1] , [b][2] , [c][6] . Burada $Z_M = -4\,Z_X$ dir .

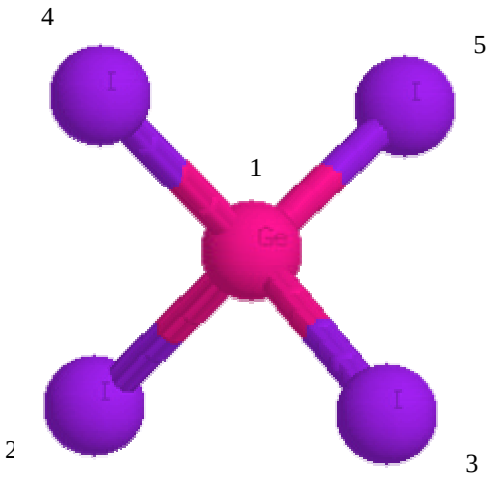
Germanyum tetraiyodürün geometrik yapisini bulmak için yapilan moleküler dinamik hesaplamalarinin sonuçlari Tablo 4.2.4.2'de verilmistir. Bu hesaplamalar IKM metodu kullanilarak yapilmis ve ED, HF medotlariyla bulunan sonuçlar ile Tablo 4.2.4.2 'de karsilastirilmali olarak görülmektedir.

Tablo 4.2.4.2. GeI_4 molekülü için hesaplanan bag uzunluklari (Å) ve açilari (derece).

Parametre	Kullanilan Metot (IKM)		Karsilastirilan Metotlar	
	Bag uzunlugu (Å)	Bag Açisi (^{0})	ED (Å)	HF (Å)
$Ge-I_2$	2.671			
$Ge-I_3$	2.515		2.515 [a]	2.547 [b]
$Ge-I_4$	2.515			
$Ge-I_5$	2.515			
I_2-I_3	4.193			
I_2-I_4	4.193			
I_2-I_5	4.193			
I_3-I_4	4.145			
I_3-I_5	4.145			
I_4-I_5	4.145			
I_2-Ge-I_3		107.85		
I_3-Ge-I_4		110.97		
I_4-Ge-I_5		110.90		
I_2-Ge-I_5		107.99		

[a][18], [b][13] .

Tablo 4.2.4.2 'de görüldügü gibi, GeI_4 molekülü için bag uzunlugu 2.671 – 2.515 Å bulunmustur . Böylece, ED ve HF metotlariyla hesaplanan degerlerin, IKM ile hesapladigimiz degerler ile birbirine çok yakin ve uyum içinde olduklari görülmektedir. GeI_4 molekülünün 3 boyutlu geometrik sekli Sekil 4.2.4.1 'de görülmektedir .



Sekil 4.2.4.1. GeI_4 Molekülünün denge durumundaki geometrik yapisi .

GeI_4 molekülünün, IKM ile hesaplanmis olan, denge durumundaki titresim frekanslari Tablo 4.2.4.3 'de verilmektedir .

Tablo 4.2.4.3. GeI_4 molekülünün hesaplanan frekans degerleri(cm^{-1} birimindedir).

GeI_4	Kullanilan Metot (IKM)	Karsilastirilan Metotlar (gas-Ra)
$?_1$	138.7	156.0
$?_2$	48.9	51.6
$?_3$	273.0	273.0 [a]
$?_4$	81.9	77.3

[a][16] .

Her hangi bir molekülün yapisini incelerken, frekansin önemini daha önce incelemisti, Tablo 4.2.4.3 'de görüldügü gibi frekans degerlerimiz 48.9 – 273.0 cm^{-1} arasindadir. Tablo 4.2.4.3 'e dikkat edilirse IKM ile hesaplanan frekanslar ile gas-Ra yöntemiyle elde edilmis olan frekans degerleri uyum içindedir. IKM ile frekans hesaplari yapilirken, gas-Ra yöntemiyle elde edilmis olan maksimum frekans degeri $?_3$ =273.0 cm^{-1} degerine fit edilerek bag uzunliklari ve açilari hesaplanmistir. IKM ve gas-Ra yöntemleri kullanilarak elde edilmis olan titresim frekansi ve bag uzunluklari degerlerinin uyum içinde olmasi kullandigimiz modelin bu tip sistemler için uygun oldugunu göstermektedir.

Iyonlar arasi kuvvet modeli kullanilarak elde edilen GeI_4 molekülünün denge durumundaki potansiyel enerji degerleri, Tablo 4.2.4.4 'de verilmistir.

Tablo 4.2.4.4. GeI_4 molekülünün hesaplanan enerjileri (eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{DD}	U_B	U_{TOP}
GeI_4	-2.614	- 1.166	6.135	2.269	2.173	-2.900

Tablo 4.2.4.5. GeX_4 'ün enerji degerleri (eV birimindedir).

Molekül	U_{CSS}	U_{VW}	U_{EL}	U_{DD}	U_B	U_{TOP}
GeF_4	- 4.895	- 5.047	- 1.313	5.397	3.626	- 5.356
$GeCl_4$	-3.268	-1.007	-6.027	2.266	1.942	-3.550
$GeBr_4$	-2.977	-1.137	-4.906	1.670	1.900	-3.224
GeI4	-2.614	- 1.166	6.135	2.269	2.173	-2.900

Tablo 4.2.4.5 'de görüldügü gibi germanyum tetrahalojanürlerin (GeX_4) denge durumundaki toplam potansiyelleri beklendigi gibi periyodik cetvele uygun olarak flordan iyota dogru attigi gözlenmistir.

KAYNAKLAR

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

[2] Z. Akdeniz, A. Karaman, and M.P.Tosi, Z. Naturforsch. **56a**, 376 (2001).

[3] M. Hargittai, Chem. Rev. **100**, 2233 (2000).

[4] D. Dai, M. M. Al-Zahrani, K. Balasubramanian, J. Phys. chem. **98**, 9233 (1994).

[5] J. Karolczak, R. S. Grev, D. J. Clouthier, J. Phys. chem. Phys. **10**, 891 (1994).

[6] Wang Li, M.P. Tosi, N. Cimento D **10**, 1497 (1988).

[7] Z. Akdeniz, Z. Çiçek, M.P. Tosi, J. Molec. Liq. **88**, 175 (2000).

[8] J. M. Coffin, T. P. Hamilton, P. Pulay, I. Hargittai, Inorg. Chem. **28**, 4092 (1989).

[9] Gy. Schultz , J. Tremmel , I. Hargittai , S. Bohatka , N. D. Kagramanov , A. K. Maltsev, O. M. Nefedov, J. Mol. Struct. **55**, 207 (1979).

[10] M. Benavides-Garcia, K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **97**, 7537 (1992).

[11] Gy. Schultz , M. Kolonits, M. Hargittai, Struct. Chem. **11**, 161 (2000).

[12] N. I. Giricheva , G. V. Girichev , S. A. Shlykov , V. A. Titov , T. P. Chusova , J. Mol. Struct. **344**, 127 (1995).

[13] S. Escalante, R. Vargas, A. Vela, J. Chem. Phys. **103**, 5590 (1999).

[14] Caunt, A. D.; Short, L. N.; Woodward, L. A. *Trans. Faraday Soc*. **1952**, *48*, 873.

[15] Armstrong, R. S.; Clark, R. J. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 11.

[16] Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *J. Comp. Chem.* **1992**, *13*, 935.

[17] Souza, G. G. B.; Wieser, J. D. *J. Mol. Struct*. **1975**, *25*, 442.

[18] N. I.; Girichev, G. V.; Shlykov, S. A.; Titov, V. A.; Chusova, T. P. *Zh. Strukt. Khim*. **1988**, *29* (2), 50; *Russ. J. Struct. Chem*. *(Engl. Transl.)* **1988**, *29*, 207.

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

[20] S. Senturk Dalgic , C. Canan , M. Caliskan , Journal of Optoelectronics and Advanced Marerials Vol. **9** , No . 6 , June 2007 , P : 1719 - 1722 .

[21] S. Senturk Dalgic and M. Caliskan , Journal of Optoelectronics and Advanced Marerials Vol. **9** , No. 10 , October 2007, P: 3054 - 3063 .

[22] S. Senturk Dalgic and M. Caliskan, 2007 American Institute of Physics, 30 Apr 2007, P : 559 .

[23] M. Hargittai, Coordination Chemistry Reviews, **91**, (1988) 35-88 .

[24] G. Pastore, Z. Akdeniz, and M.P. Tosi, J. Phys.: Condens. Matter **3**, (1991) 8297-8304 .

[25] Z. Akdeniz, and M.P. Tosi, Journal of Molecular Liquids **96-97** (2002) 439-443 .

[26] S. Senturk Dalgic, H. Gurbuz, M. Caliskan, O.Ozgec, Journal of Optoelectronics and Advanced Marerials Vol . **7**, No . 4, August 2005, P : 2059 - 2068 .

[27] M . Caliskan, S . Senturk Dalgic, IX . Ulusal Sivihal Fizigi Sempozyumu, 22-25-Eylül 2005, Istanbul Üniversitesi Baltalimani Tesisleri Istanbul .

[28] M . Caliskan, S. Senturk Dalgic, TFD 22 . Fizik Kongresi, 14-17-Eylül 2004, Bodrum Türkiye .

[29] H. Gurbuz, M. Caliskan, S Senturk Dalgic, TFD 22 . Fizik Kongresi, 14-17-Eylül 2004, Bodrum Türkiye .

[30] M. Caliskan, Y. Ozguven, S. Dalgic, S. Senturk Dalgic, TFD 22 . Fizik Kongresi, 14-17-Eylül 2004, Bodrum Türkiye .

[31] M. Caliskan, S. Senturk Dalgic, TFD 23 . Uluslararasi Fizik Kongresi, 13-16-Eylül 2005, Mugla Üniversitesi, Mugla Türkiye .

[32] S. Senturk Dalgic, M. Caliskan, C. Canan, ISNOG 2008, Fransa .

ÖZGEÇMIS

1982 Yilinda Bitlis'in Mutki ilçesine bagli Erler köyünde dogdum. 1988-96 yillari arasinda Mutki Y.I.B.O (yatili ilk ögretim bölge okulu)'unda ilk ve orta egitim ve ögretimimi tamamladim. 1996-99 yillari arasinda Karaman lisesini bitirdim. 2000-2004 yillari arasinda Trakya üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 'nü bitirdim.