



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**LANTANİD HALİD-ALKALİ HALİD İKİLİ SIVI
KARIŞIMLARIN YAPISININ İNCELENMESİ**

Nesrin ATMACA
Fizik Anabilim Dalı
Genel Fizik Programı

Danışman
Prof.Dr. K.Gediz AKDENİZ

II.Danışman
Prof.Dr. Zehra AKDENİZ

Mayıs, 2009

İSTANBUL

Bu alışma 29/05/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik programında Doktora / Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof.Dr.K.Gediz AKDENİZ(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof.Dr.Emine RIZAOĐLU
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç.Dr.Meriç BAKİLER
Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç.Dr.Nevin KALKAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Yrd.Doç.Dr.Zeynep .ÖNEM
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarımı görüşleriyle yönlendiren ve tezin şekillenmesinde yardımcı olan değerli tez danışmanım Prof. Dr. K.Gediz AKDENİZ'e, aydınlatıcı ve yönlendirici bilgilerini benden esirgemeyen ikinci danışmanım Prof. Dr. Zehra AKDENİZ'e, Prof. Dr. Turgay ARMAĞAN'a, Yrd. Doç. Dr. Ali KARAMAN'a, Yrd. Doç. Dr. Ayberk YILMAZ'a ve Yrd. Doç. Dr. Zeynep Ç.ÖNEM'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Sevilay UÇAR, Arş. G. Çiğdem YALÇIN, Filiz KAYADİBİ, Gülay GÜNDAY, Utku CANCI, Arş. G. Seçkin GÜNAY, Mine AK ve Hayal KARAKAŞ'a yanımda oldukları ve arkadaşlıkları için çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca bana gösterdikleri özveri, sabır ve desteklerinden dolayı annem Asiye ATMACA'ya, babam Ahmet ATMACA'ya, ablam Neşe ATMACA NAS'a, eniştem Özgür Nas'a, kardeşim Mehmet ATMACA'ya ve nişanlım Taylan ÇELEBİOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2009

Nesrin ATMACA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR.....	4
2.1. BAĞ KARAKTERİSTİĞİ.....	4
2.1.1 Bağ Enerjileri.....	4
2.1.2 Bağ Uzunluğu.....	4
2.1.3 Bağ	
2.2 KİMYASAL BAĞLAR.....	5
2.2.1 Kovalent Bağ.....	5
2.2.2 Metalik Bağ.....	6
2.2.3 İyonik Bağ.....	7
3.MALZEME VE YÖNTEM.....	9
3.1 İYONİK	
3.2 TEZDE KULLANILAN POTANSİYEL MODELİ.....	10
3.2.1 Coulomb Etkileşme Potansiyel Enerjisi.....	10
3.2.2 Kısa Mesafe İtici Potansiyel Enerjisi.....	11
3.2.3 Van Ders Waals Etkileşme Potansiyeli.....	11
3.2.4 Kabuk Deformasyon Potansiyel Enerjisi.....	12
3.2.5 Klasik Polarizasyon Potansiyel Enerjisi.....	13
3.2.6 Toplam Potansiyel Enerjisi.....	14
3.3 TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ.....	15
4.BULGULAR.....	17
4.1. LANTANİD HALİD – ALKALİ HALİD KARIŞIMLARDA İYONİK ETKİLEŞİMLER.....	17
5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	40
6.KAYNAKLAR.....	43
7.ÖZGEÇMİŞ.....	45

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 5.1	: ARX ₄ kümelerinin C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	19
Şekil 5.2	: ARX ₄ kümelerinin C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	19
Şekil 5.3	: NaLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	20
Şekil 5.4	: NaLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	20
Şekil 5.5	: NaLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	21
Şekil 5.6	: NaLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	21
Şekil 5.7	: NaLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	22
Şekil 5.8	: NaLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	22
Şekil 5.9	: NaLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	23
Şekil 5.10	: NaLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	23
Şekil 5.11	: LiLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	24
Şekil 5.12	: LiLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	24
Şekil 5.13	: LiLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	25
Şekil 5.14	: LiLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	25
Şekil 5.15	: LiLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	26
Şekil 5.16	: LiLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	26
Şekil 5.17	: LiLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	27
Şekil 5.18	: LiLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	27
Şekil 5.19	: KLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	28
Şekil 5.20	: KLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	28
Şekil 5.21	: KLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	29
Şekil 5.22	: KLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	29
Şekil 5.23	: KLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	30
Şekil 5.24	: KLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	30
Şekil 5.25	: KLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	31
Şekil 5.26	: KLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	31
Şekil 5.27	: CsLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	32
Şekil 5.28	: CsLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	32
Şekil 5.29	: CsLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	33
Şekil 5.30	: CsLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	33
Şekil 5.31	: CsLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	34
Şekil 5.32	: CsLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	34
Şekil 5.33	: CsLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	35
Şekil 5.34	: CsLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	35
Şekil 5.35	: LiCeCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	36

Şekil 5.36	: LiCeCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	36
Şekil 5.37	: LiCeF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	37
Şekil 5.38	: LiCeF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	37
Şekil 5.39	: LiCeBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	38
Şekil 5.40	: LiCeBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	38
Şekil 5.41	: LiCeI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	39
Şekil 5.42	: LiCeI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubuna göre denge yapısı.....	39

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	:Normal Titreşim modlarının çeşitli tiplerinin sunumu.....	16
Tablo 5.1	:Üç değerlikli lantanid halidler için iyonlar arası kuvvet parametreleri.....	17
Tablo 5.2	:Lantanid halidlerin potansiyel modelinde kullanılan iyonlar arası kuvvet parametreleri.....	18
Tablo 5.3	: Alkali metaller için iyonlar arası kuvvet parametreleri.....	18
Tablo 5.4	: NaLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	20
Tablo 5.5	: NaLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	20
Tablo 5.6	: NaLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	21
Tablo 5.7	: NaLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	21
Tablo 5.8	: NaLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	22
Tablo 5.9	: NaLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	22
Tablo 5.10	: NaLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	23
Tablo 5.11	: NaLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	23
Tablo 5.12	: LiLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	24
Tablo 5.13	: LiLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	24
Tablo 5.14	: LiLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	25
Tablo 5.15	: LiLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	25
Tablo 5.16	: LiLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	26
Tablo 5.17	: LiLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	26
Tablo 5.18	: LiLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için	

	geometrik parametreler.....	27
Tablo 5.19	: LiLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	27
Tablo 5.20	: KLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	28
Tablo 5.21	: KLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	28
Tablo 5.22	: KLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	29
Tablo 5.23	: KLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	29
Tablo 5.24	: KLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	30
Tablo 5.25	: KLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	30
Tablo 5.26	: KLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	31
Tablo 5.27	: KLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	31
Tablo 5.28	: CsLaCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	32
Tablo 5.29	: CsLaCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	32
Tablo 5.30	: CsLaF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	33
Tablo 5.31	: CsLaF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	33
Tablo 5.32	: CsLaBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	34
Tablo 5.33	: CsLaBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	34
Tablo 5.34	: CsLaI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	35
Tablo 5.35	: CsLaI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	35
Tablo 5.36	: LiCeCl ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	36
Tablo 5.37	: LiCeCl ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	36
Tablo 5.38	: LiCeF ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.....	37
Tablo 5.39	: LiCeF ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için	

	geometrik parametreler	37
Tablo 5.40	: LiCeBr ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler	38
Tablo 5.41	: LiCeBr ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler	38
Tablo 5.42	: LiCeI ₄ ' ün C _{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler	39
Tablo 5.43	: LiCeI ₄ ' ün C _{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler	39

SEMBOL LİSTESİ

r_{ij}	: i ve j ile karakterize edilen iyonlar arası bağ uzunluğu
p_i	: iyon dipol momenti
$U(\{r_{ij}\}, \{p_i\})$: toplam potansiyel enerji
U_{cc}	: coulomb etkileşme potansiyel enerjisi
U_r	: iyonlar arası kısa mesafe itici potansiyel enerjisi
U_{vw}	: van der waals etkileşme potansiyel enerjisi
U_s	: kabuk deformasyon potansiyel enerjisi
U_{cd}	: yük-dipol etkileşme potansiyel enerjisi
U_{dd}	: dipol- dipol etkileşme potansiyel enerjisi
U_{pol}^{cl}	: klasik polarizasyon potansiyel enerjisi
\vec{P}_h	: halojen iyonu üzerindeki denge dipol momenti vektörü
α_r	: lantanid iyonlarının polarizebilitesi
α_h	: halojen elektrik polarizebilitesi
α_s	: kısa mesafe polarizebilitesi
z_i, z_j	: etkin yükler
$\Phi_{ij}(r_{ij})$: bussing potansiyeli
R_i, R_j	: iyonik yarıçaplar
ρ_i, ρ_j	: sıkıştırılabilirlik katsayısı
C_i, C_j	: kuvvet sabitleri
$B(r_{ij})$: deformasyon dipolünün enerjisi
N	: gerilme modu
δ	: düzlem içi şekil değişikliği modu
γ	: düzlem dışı şekil değişikliği modu
τ	: dönme modu

ÖZET

LANTANİD HALİD-ALKALİ HALİD İKİLİ SIVI KARIŞIMLARIN YAPISININ İNCELENMESİ

Lantanid halidler (LnX_3) (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ; X: F, Cl, Br, I) ve bunların alkali halidlerle (AX) (A: Li, Na, K, Rb, Cs; X: F, Cl, Br, I) olan sıvı karışımları halojen lamba endüstrisi ve nükleer reaktör teknolojisinde önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Bu karışımların yapılarının anlaşılması, teknolojinin ilerlemesi doğrultusunda önem kazanmıştır.

Bu tez çalışmasında, bir iyonik potansiyel modeli ve iyonik kümelerin yapı analizi için uygun bir molekül dinamiği programıyla, lantanid halid ve bunların alkali halidlerle olan kompleks sıvı karışımlarının denge yapıları, bağ uzunlukları ve bağ açıları incelenmiştir.

Lantanid halidlerin alkali halidlerle olan karışımlarında, nadir toprak (lantanid) atomunun halojenlerle dörtlü koordine olarak oluşturduğu yapıların C_{2v} simetri ve C_{3v} simetri yapısında olduğu görülmüştür.

ALnX_4 sıvı karışımlarının bağ uzunlukları, bağ açıları ve denge yapılarının, polarizasyon enerjisi içeren potansiyel modeli kullanılarak incelenmesiyle, elde ettiğimiz sonuçların daha sonra yapılacak olan çalışmalara yardımcı olacağını umuyoruz.

SUMMARY

INVESTIGATION OF STRUCTURE OF LANTHANIDE HALIDE-ALKALI HALIDE BINARY LIQUID MIXTURES

Lanthanide halides (LnX_3) (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; X: F, Cl, Br, I) and their liquid mixtures with alkali halides (AX) (A: Li, Na, K, Rb, Cs; X: F, Cl, Br, I) have important usage area in nuclear reactor technology and halogen lamp industry. As the technology advances, structure of these mixtures should be well understood.

In this thesis study, we have studied equilibrium structures, bond lengths and bond angles of molecular clusters of lanthanide halides and their liquid mixtures with alkali halides by an ionic potential model and corresponding molecular dynamic program for analyzing ionic clusters structure.

In mixtures of lanthanide halides with alkali halides, structure of fourfold coordination rare earth (lanthanide) atom with halogens are C_{2v} and C_{3v} symmetry.

We hope that our results of investigation equilibrium structures, bond lengths and bond angles of liquid ALnX_4 mixtures with potential model that include polarization energy would help latter works.

1. GİRİŞ

Literatürdeki ergimiş tuzlar üzerine daha önce yapılmış kuramsal çalışmalara bakıldığında, geçmişte yapılmış çalışmaların çoğunun basit tuzlar ve bunların karışımları üzerine olduğu görülmektedir. Son zamanlarda bu çalışmaların yerini kompleks yapıları içeren sistemlere yönelik kuramsal ve deneysel çalışmalar almıştır [1,2].

İyonik sistemler olarak bilinen ergimiş tuz karışımları üzerindeki deneysel çalışmalar, teknolojik gereksinimleri nedeniyle literatürlerde önemli bir yer tutmaktadırlar. Sistemlerin yapısının ve ergime mekanizmasının anlaşılması için çeşitli deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Örnek olarak X-ışınları difraksiyonu deneyi, nötron difraksiyonu deneyi ve raman difraksiyonu deneyini verebiliriz [3].

Bugüne kadar yapılmış olan deneysel çalışmalar incelendiğinde; X-ışınları Difraksiyon yönteminin daha çok ağır atomlardan oluşan ve kristal yapıdaki moleküllerin incelenmesinde, Elektron Difraksiyonu yönteminin daha çok gaz fazdaki moleküllerin ve ince film şeklindeki katı cisim yüzeylerinin incelenmesinde, Nötron Difraksiyonu yönteminin daha çok hafif atomlardan oluşan moleküllerin yapısal parametrelerinin belirlenmesinde, Raman ve Kırmızı-altı (IR) Spektroskopisi yöntemlerinin daha çok moleküllerin yapısı ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Ancak günümüzde deneysel yöntemlerin zor ve pahalı olması bu konulara ilgi duyan birçok bilim adamını simülasyon yöntemleri ile çalışılmaya yönlendirmiştir.

Deneysel yöntemlerin yanı sıra materyalin yapısını anlamak için geliştirilen simülasyon yöntemlerinden biri olan Akdeniz ve Tosi [4] iyonik modeli temel alınarak basit ve kompleks yapılu tuz karışımlarının, yapısal özellikleri tüm iyonlar arasındaki ayrıntılı etkileşimleri içeren potansiyel enerjinin bulunması esasına

dayanır. Bu çalışmalarda bulunan iyonik potansiyeller yardımıyla yapılan moleküler düzeydeki çalışmalar ve yerel yapı analizi sistemlerin yapısını anlamamıza önemli katkılar sağlayacaktır.

Tez çalışmamızdaki öncelikli amaç lantanid halidlerin (LnX_3) (Ln : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ; X: F, Cl, Br, I) ve bunların alkali halidlerle (AX) (A: Li, Na, K, Rb, Cs; X: F, Cl, Br, I) olan karışımlarının yapı analizinde kullanılmak üzere kurulmuş olan ve sistemler arası transfer edilebilir halojen parametrelerine sahip bir potansiyel modelinin kullanıldığı uygun molekül dinamiği programı yardımıyla, bu karışımlardaki mevcut moleküler kümelerin varlığı ve geometrik yapısının belirlenmesidir. Potansiyel modelin kullanılmasıyla üzerinde teorik veya deneysel çalışma yapılmamış sistemlerde ayrıntılı sonuçlar elde edilecek ve mevcut verilerle karşılaştırılacaktır.

Kuvvetli yapı gösteren lantanid halidlerin alkali halidlerle olan sıvı karışımlarında, halojenlerin yanı sıra lantanidlerin de kutuplanabilirlik özelliği olması nedeniyle, polarizasyon enerjisinin etkisi vardır. Sistemlerdeki simulasyon çalışmalarında polarizasyon etkileşmelerini de içeren iyi bir potansiyel modelinin kullanılması bu sistemler üzerinde daha iyi sonuçlar elde etmemizi sağlayacaktır.

Lantanid halidler ve bunların alkali halidlerle olan sıvı karışımları halojen lamba endüstrisi ve nükleer reaktör teknolojisinde önemli kullanım alanlarına sahiptirler [5]. Bu karışımların yapılarının anlaşılması, teknolojinin ilerlemesi doğrultusunda önem kazanmıştır. Bu nedenle bu tez çalışması ile elde edilecek sonuçların iyonik sıvıların gereksinimi olan verilerin literatüre kazandırılması ve daha sonra yapılacak olan çalışmalara yol gösterici nitelikte olması amaçlanmaktadır.

Tezin genel kısımlar bölümünde bağ uzunluğu, bağ açısı terimlerinden ve bağlardan kısaca söz edilmiştir.

Tezin malzeme ve yöntem bölümünde iyonlar arası etkileşme türleri ve çalışmada kullanılan potansiyel modeli açıklanmaktadır. Ek olarak titreşim spektroskopisinden bahsedilmiştir.

Tezin bulgular bölümünde lantanid halid ve alkali halid karışım sistemlerinin moleküler yapısı, bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunmuştur. LnX_3/AX ikili sıvı karışımları için elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır.

Tartışma ve sonuç bölümünde tezde elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BAĞ KARAKTERİSTİĞİ

2.1.1. Bağlanma enerjisi

Bu tez çalışmasında bağlanma enerjisi iyonik veya moleküler kümelerin potansiyel enerjisine karşılık gelmektedir. Örgü modelinin uzantısı olan ve iyonların örtüşmesinden oluşan kovalent bağ katkısının da hesaba katıldığı potansiyel enerji modeli iyonlar arası bağ vektörleri ve elektrik dipol momentlerinin fonksiyonudur.

2.1.2. Bağ uzunlukları

Bir bileşiği oluşturan atomların arasındaki uzaklık, atomların titreşme hareketleri nedeniyle sürekli olarak değişir. Ama belirli bir bileşikte tam olarak belirli olan ortalama uzaklıktan (ortalama bağ uzunluğundan) söz edilebilir. Eğer madde kristalli ise, atomlar arasındaki uzaklık x-ışını kırınımıyla belirlenebilir. Kristalli olmayan bileşiklerde bağ uzunluklarını belirlemek için çeşitli yöntemler vardır. Bunların en önemlisi molekül spektrumlarının incelenmesine dayanmaktadır.

2.1.3. Bağ açıları

Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açığa bağ açısı denir. Atomların yaptığı titreşim hareketleri nedeniyle nasıl sabit bir bağ uzunluğundan söz edilemiyorsa, sabit bir bağ açısından da söz edilememektedir. Fakat belirli bir molekül yapısı için daima belirli bir ortalama açı vardır; bağ açısı bu ortalama açıdır. Bağ açıları da tıpkı bağ uzunlukları gibi, x ışını kırınımıyla veya molekül spektrumlarının incelenmesiyle belirlenmektedir [6].

2.2. KİMYASAL BAĞLAR

Atomlar bir araya geldiklerinde elektron düzenlerinde bazı değişikliklerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Ortaya çıkan bu yeni düzen düzen atomların bir arada durabilmesini sağlar. Bu oluşumlar kimyasal bağ olarak adlandırılır.

Bileşikler bir arada tutan kimyasal bağlar özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılır. Sodyum klorür, kalsiyum flüorür gibi genellikle tuz olarak adlandırılan iyonlu bileşiklerde atomları bir arada tutan etken iyonik bağ, hidrojen, oksijen gibi gaz elementlerin karbon, iyot gibi bazı katı elementlerin ve su, amonyak gibi moleküllü bileşiklerin moleküllerindeki atomları birarada tutan etken ise kovalent bağdır. Bakır, kurşun, kalay, çinko gibi metallere ve prunç, tunç gibi alaşımlarda atomları bir arada tutan etkene metalik bağ denir. Ayrıca kompleks iyonlar olarak adlandırılan karmaşık iyonlardaki atomları bir arada tutan bağlardan (bunlar kovalent ve iyonik bağ kavramıyla açıklanabilir) da söz edilebilmektedir. Bunlardan başka, moleküllü maddelerin (bazı element ve bileşiklerin) moleküllerini bir arada tutan dipol bağı, hidrojen bağı, dispersiyon (london) bağı gibi bağlardan da söz edilebilmektedir [7].

2.2.1. Kovalent Bağ

Kovalent bağ, iki atom arasında, bir veya daha fazla elektronun paylaşılmasıyla karakterize edilen kimyasal bağın tanımıdır. Genellikle bağ, ortaya çıkan moleküllü bir arada tutan ortak çekim gücü olarak tanımlanabilmektedir. Paylaşılan elektron ya da elektronlar, her iki çekirdek etrafında dolacaklar, iki çekirdek arasındaki bölgede daha uzun süre buldukları için bu bölgede (-) yüklü bir alan yaratacaklardır. Bu alan her iki çekirdeğe bir çekme kuvveti uygulayarak bir bağ yaratmaktadır.

Kovalent bağ, söz konusu atomların dış yörüngelerinin dolması ile meydana gelmektedir. Bu tür bağlar, moleküller arası hidrojen bağından daima daha güçlü, iyonik bağ ile ya aynı güçte ya da daha güçlüdür.

Bağ açılarının etkileşim gücü üzerinde etkisi büyüktür. Bu etkinin kaynağı, kovalent bağların, atomik yörüngelerinin üst üste binmesiyle oluşmasından ileri gelmektedir. Atomik yörüngeler (p,d ve f orbitalleri) hepsi yönlü karakterde olup, bağlanma esnasında önemli ölçüde yöne bağlı etkileşime neden olmaktadır.

Kovalent bağ, genellikle benzer elektronegatifliğe sahip atomlar arasında gerçekleşmektedir. Bu nedenle ametaller, daha kolaylıkla kovalent bağı tercih eder ve metaller de kolayca yerlerinden oynatılabilen elektronların daha serbestçe dolaşabildiği metalik bağ yapmaktadırlar.

Ametallerde bir elektronun serbest kalması zordur, dolayısıyla benzer elektronegatifliğe sahip bir madde ile birleşme söz konusu olduğunda o elektronun paylaşılması tek seçenek haline gelmektedir [8].

2.2.2. Metalik Bağ

Metalik bağ, esas olarak metaller arasındaki, bir ya da daha çok atomu bir arada tutan bir kimyasal bağ türüdür. Metal atomlarının latisindeki serbest elektronların yer değiştirmiş olarak paylaşılması esasına dayanmaktadır.

Metaller genellikle yüksek kaynama ve ergime noktalarına sahiptirler ve bu da atomlar arasında güçlü bir bağ olduğuna işaret etmektedir. Metalik bağ polar değildir ve bağlanma etkileşimi içerisindeki atomlar arasında ya elektronegatiflik farkı yoktur ya da çok az elektronegatiflik farkı vardır. Bu etkileşim içindeki elektronlar metalin kristal yapısı boyunca yer değiştirirler. Metalin dayanımı, ısı iletkenliği, elektrik iletkenliği ve parlaklığı gibi pek çok özelliğinin nedeni metalik bağdır.

Metalik bağ, metal atomları veya iyonlar ile yer değiştirmiş elektronlar arasındaki elektrostatik çekimdir. Bu nedenle, atomların veya tabakalarının birbiri üzerinde kayması gibi karakteristik özellikler ortaya çıkar. Metal atomlarının en az bir valans elektronu vardır ve bu elektronu ne bir komşu atomla paylaşır ne de iyon oluşturmak üzere verirler. Bunun yerine, metal atomlarının dış enerji seviyeleri üst üste biner ve bu anlamda kovalent bağa benzerlik göstermektedir [7].

2.2.3. İyonik Bağ

İyonik bağ, zıt ve eş yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik kuvvetlere dayanan bir kimyasal bağ türüdür.

En dıştaki elektron kabukları tamamen dolu olan atomlar oldukça kararlı durumdadırlar, başka atomlarla bileşik oluşturma eğilimi göstermezler. Sadece soygazların en dış elektron kabukları tamamen doludur, diğer tüm elementlerin dış kabuklarında eksik elektron bulunmaktadır. Oysa atom, tüm elektron kabuklarının dolu olması yönelimindedir ve eğer dolu değilse bunu sağlamaya yönelecektir. Bu durumda atomun başına iki farklı olay gelebilir, dış kabuktaki elektronlardan kurtularak zaten dolu olan bir alttaki kabuğu son kabuk haline getirmek ya da dış kabuğu dışarıdan elektron alarak tamamlamak.

Elektron verme eğiliminde olan bir atomla elektron alma eğilimindeki bir atom reaksiyon alanına girdiklerinde, aralarında elektron alış verişi olmaktadır. Bunun sonucunda elektron alan atom negatif iyon, elektron veren atom ise pozitif iyon haline gelmektedir. Bu şekilde aralarında elektrostatik çekim kuvveti yaratılan atomlar iyonik bağla bir bileşik oluşturmaktadır.

İyonik bağla oluşan bileşiklerin bir ortak özelliği, elektroliz edilebilmeleridir. Yani iyonik yapıdaki sıvı ve katı çözeltiler elektriği iletirler. İyonik yapıli katılar ise iletken değildirler. Bir diğer özellik de elektronların kuvvet ile tutulması nedeniyle iyonik kristallerin ısıyı ve elektriği iletmemesi, diğer bir deyişle yalıtkan olmalarıdır.

İyonik bağ oluşumunda, metal, düşük elektronegatifliğı nedeniyle bir elektron vererek pozitif bir iyon oluşturur. Normal sofratuzunda, sodyum ile klor iyonları birbirlerine iyonik bağ ile bağlıdır. İyonik bağ genellikle metallerle ametaller arasında gerçekleşmektedir. Ametal atomlarının elektronegatifliğı yüksektir ve kolayca elektron alıp negatif iyon oluşturabilirler. Dolayısıyla, iki veya daha fazla iyon, elektrostatik kuvvetlerin etkisiyle birbirlerini çekebilirler. Bu tür bağlar, hidrojen bağından daha kuvvetli fakat kovalent bağ ile hemen hemen aynı kuvvettedir.

İyonik bağlanma yalnızca, bağlanmış atomlar, serbest olanlardan daha düşük enerjiye sahip olduklarında ve reaksiyonun toplam enerji değişimi, reaksiyonun gerçekleşmesi yönünde ise meydana gelmektedir. Toplam enerji değişimi ne kadar büyükse, bağ o kadar güçlüdür. Tüm iyonik bağlar bir tür kovalent ya da metalik bağ özelliği taşımaktadırlar. İki atom arasındaki elektronegatiflik farkı ne kadar büyükse bağ da o kadar iyoniktir. İyonik bileşikler, ergidiklerinde veya suda çözündüklerinde elektriği iletebilirler. Genellikle yüksek ergime sıcaklığına sahip olup suda çözünmeye meyillidirler [9].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. İYONİK KÜMELER

İyonik kümeler; elektronegatifliği çok farklı elementlerin oluşturduğu bileşiklerden oluşan kümelerdir.

İyonik bileşikler; iyonik bağlarla iyonların bir arada tutulduğu kimyasal bileşiklerdir. Genellikle pozitif yüklü kısım metal katyonlarından, negatif yüklü kısım bir anyon ya da çok atomlu iyondan oluşur. Güçlü elektrostatik bağların sonucu olarak iyonik bileşikler genellikle yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptirler. İyonik yapıdaki sulu çözeltiler ve eriyikler ayrıca iyi elektriksel iletkenliğe sahiptirler. Bir diğer özellik de elektronların kuvvet ile tutulması nedeni ile iyonik kristallerin ısıyı ve elektriği iletmemesi, diğer bir deyişle yalıtkan olmalarıdır.

Halidler halojen atomu ve halojenden elektronegatifliği daha az olan elementin atomunun oluşturduğu ikili karışımlardır. Birçok tuz haliddir. Halid anyonları flor, klor, brom, iyottur, bu iyonlar iyonik halid tuzların hepsinde mevcuttur [10].

3.2. ÇALIŞMADA KULLANILAN POTANSİYEL MODELİ

Lantanid halid kümeleri için daha önceki Al klorid çalışmalarında kullanılan mikroskobik model, Born modeli [11] ile kristal kusurları ve titreşimsel hareketler için geçerli olan kabuk modelinin birleştirilmesiyle elde edilmiştir [5,12]. Elektron kabuk deformasyonu; etkin valans değeri (z_i), halojenlerin elektrik ve kısa mesafe polarizibiliteleri (α_h ve α_s) ve lantanid iyonlarının elektrik polarizibilitesi (α_R) ile tanımlanır. Kısa mesafe itici kuvvetin eksponansiyel formu iyonik yarıçap R_i ve sıkıştırılabilirlik katsayısı ρ_i içerir. Van der Waals dipol dipol etkileşimleri halojenler için dahil edilir.

Bir iyonik kümenin, iyonlar arası r_{ij} , bağ uzunluğu ve iyonların, p_i dipol momentlerinin fonksiyonu olarak $U(\{r_{ij}\}, \{p_i\})$, toplam potansiyel enerjisi,

$$U(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = U_{cc} + U_r + U_{vw} + U_s + U_{pol}^{cl} \quad (3.1)$$

bağıntısıyla verilir. Bu kısımlar sırasıyla Coulomb etkileşme potansiyel enerjisi (U_{cc}), iyonlar arası kısa mesafe itici potansiyel enerjisi (U_r), Van der Waals etkileşme potansiyel enerjisi (U_{vw}), kabuk deformasyon potansiyel enerjisi (U_s), yük-dipol (U_{cd}) ile dipol-dipol (U_{dd}) etkileşme potansiyel enerjilerinin toplamı olan klasik polarizasyon enerjisidir (U_{pol}^{cl}) [12].

3.2.1. Coulomb Etkileşme Potansiyel Enerjisi

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

$$U_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{z_i z_j}{r_{ij}} e^2 \quad (3.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada N , molekülün içerdiği toplam atom sayısını, z_i ve z_j , etkileşmekte olan i . ve j . atoma ait etkin yükleri, r_{ij} iyonlar arası uzaklığı ve e , elektron yükünü tanımlamaktadır. Formülün önüne $1/2$ çarpanı yazılmasının nedeni, i . atom ile j . atom arasındaki Coulomb etkileşme potansiyel enerjisini hesaba bir kez katmak içindir.

3.2.2. Kısa Mesafe İtici Potansiyel Enerjisi

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

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

(3.4)

bağıntısı ile verilir. Kısa mesafe itici potansiyel enerjinin (3.4) bağıntısı ile verilen toplam potansiyel enerjiye olan katkısı,

$$U_r = \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij})$$

(3.5)

bağıntısı ile verilir. Burada $f = 0.05 e^2 / A^2$ sabit bir değere sahip olan kuvvet sabiti, sırasıyla i ve j ile karakterize edilen atomların iyonik yarıçapları R_i ve R_j , iyonların birbirine yaklaşabilmesi sıkıştırılabilirlik katsayısı ρ_i ve ρ_j ile tanımlamaktadır [1,2,13].

3.2.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyel Enerjisi

Van der Waals kuvveti, atomlar ve moleküller arasındaki elektrostatik kökenli bir çekim kuvvetidir. Ani dipolleşmeden oluşmuştur. Bir moleküldeki elektronların hareketi diğer moleküldeki elektronların hareketini etkiler ve sonuçta apolar molekül de aynen polar moleküllerde olduğu gibi bir polarlık kazanır. Bu geçici bir

durumdur. Fakat bir molekülde oluşan bu dipol, etki ile elektriklenme sonucu komşu molekülü de dipol durumuna sokar ve bu durum diğer molekülleri de etkiler. 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 etkileşme potansiyel enerjisi,

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

(3.6)

bağıntısı ile verilir. Burada, C_i, C_j kuvvet sabitleridir. Van der Waals kuvvetleri, itici veya çekici karakterde olabilirler, atomlar veya moleküller arasındaki uzaklık ile çok çabuk değişirler. 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.

3.2.4. Kabuk Deformasyon Potansiyel Enerjisi

$U_s(\{r_{ij}\}, \{p_i\})$ Deformasyon potansiyel enerjisi ise pozitif ve negatif iyonların elektron kabuklarının örtüşme yapması durumunda ortaya çıkan enerji terimidir ve

$$U_s(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \sum_{i,j} \vec{p}_j \cdot B(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

(3.7)

bağıntısı ile verilir. Burada, $B(r_{ij})$, halojen ve metal iyonunun kısa mesafede üst üste gelmesiyle oluşan deformasyon dipolünün enerjisini tanımlamaktadır ve

$$B(r_{ij}) = \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right|$$

(3.8)

bağıntısı ile verilir. Buna göre $U_s(\{r_{ij}\}, \{p_i\})$ deformasyon potansiyel enerjisi; (3.7) ve (3.8) bağıntıları kullanılarak,

$$U_s(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \sum_{i,j} p_i \hat{r}_{ij} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right|$$

(3.9)

bağıntısı ile verilir.

3.2.5. Klasik Polarizasyon Potansiyel Enerjisi

Yüklerin ve dipollerin oluşturduğu elektrik alanlar nedeniyle U_{cd} , yük-dipol etkileşme potansiyel enerjisi ve U_{dd} , dipol-dipol etkileşme potansiyel enerjisi ortaya çıkar. Yük-dipol etkileşme potansiyel enerjisi, yüklerin oluşturduğu elektrik alanlar ile bu alanların dışındaki bir dipolün etkileşmesi sonucu oluşur ve

$$U_{cd} = - \sum_{i,j} \vec{p}_j \cdot z_i e \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}$$

(3.10)

bağıntısı ile verilir. Burada \vec{p}_j : dipol momentini temsil eder. İyonik sistemlerde dipol-dipol kuvvetleri pozitif ve negatif iyonların birbirlerini çekmeleri sonucu ortaya çıkar. Her bir iyon, bir bölümü negatif ve bir bölümü de pozitif yük kazanır ve böylece bir elektrik dipolü haline gelir böyle dipollere sahip bir sistemde iyonlar arası dipol-dipol çekim kuvvetleri oluşur. Dipol-dipol etkileşme potansiyel enerjisi,

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

(3.11)

bağıntısı ile verilir. Klasik polarizasyon enerjisi, (3.10) ve (3.11) bağıntıları ile tanımlanan bu iki etkileşme potansiyelinin toplamından elde edilir ve (3.12) denklemini ile verilir [14].

$$U_{pol}^{cl}(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \sum_{i \neq j} \left[-z_i e \frac{p_j r_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2} \frac{p_i p_j}{r_{ij}^3} - \frac{3 (p_i r_{ij})(p_j r_{ij})}{2 r_{ij}^5} \right] + \frac{1}{2} \sum_j \frac{p_j^2}{\alpha_j}$$

(3.12)

3.2.6. TOPLAM POTANSİYEL ENERJİSİ

Yukarıda yazdığımız ifadeleri toplarsak, moleküler bir yapının toplam potansiyel enerjisini,

$$\begin{aligned}
U = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + \sum_{i \neq j} f(\rho_i + \rho_j) \exp\left[\frac{(R_i + R_j - r)}{(\rho_i + \rho_j)}\right] - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \\
& - \sum_{i,j} \vec{p}_j \cdot z_i e^{\frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}} + \sum_{i,j} \left[\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] + \sum_j \frac{P_j^2}{2\alpha_j} \\
& + \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \sum_{i,j} p_i \hat{r}_{ij} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right|
\end{aligned}
\tag{3.13}$$

şeklinde yazabiliriz.

3.3. TİTREŞİM SPEKTROSKOPİSİ

Titreşim spektroskopisi inorganik ve organik bileşiklerin yapılarını, makroskopik ve mikroskopik özelliklerini ortaya çıkarmak için kullanılan yararlı bir yöntemdir. Spektroskopi, madde ve elektromagnetik dalga arasındaki etkileşmeye dayanmaktadır ve ilgilendiğimiz moleküllerin titreşim frekanslarını belirlememizi sağlamaktadır.

Titreşim spektrası deneyleri temel olarak ikiye ayrılır. İlki fotonun hedef tarafından emilmesi ve enerjisinin tamamen hedefin titreşimsel uyarmasına dönüşmesi, diğeri ise fotonun elastik olmayan saçılmaya uğramasıdır.


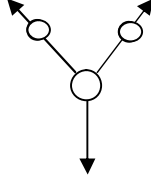
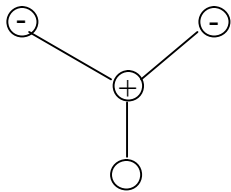
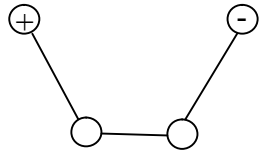
Bir molekülün hareketi tanımlanırken; molekülün uzayda bir bütün olarak yerdeğiştirmesi (yani ağırlık merkezinin ötelenmesi hareketi); ağırlık merkezi etrafında molekülün bir bütün olarak dönme hareketi; moleküldeki her bir atomun diğer atomlara göre bağıl hareketi veya diğer bir ifadeyle moleküldeki atomların bireysel titreşim hareketlerinin göz önüne alınması gerekir. Molekülün öteleme ve dönme enerjileri tamamiyle kinetiktir.

N tane atomdan oluşmuş bir molekül 3- boyutlu uzayda $3N$ serbestlik derecesiyle gösterilir. Öteleme veya dönme modlarıyla ilgili olmayan tüm serbestlik dereceleri titreşim doğasındadır. Bir molekülün öteleme ve dönme modları için serbestlik derecelerini çıkartıldığında lineer molekül için $3N-5$ ve nonlineer molekül için $3N-6$ serbestlik dereceleri titreşim hareketi için kalır.

Normal titreşim modunda bütün atomlar aynı fazda titreşirler, ayrıca herhangi bir titreşimi normal modlarının üst üste koymasıyla ayrıştırılabilmek mümkündür. Tablo 3.1’de Normal titreşim modlarının çeşitli şekilleri verilmiştir [15].

Tablo 3.1: Titreşim Normal Modlarının Çeşitli Tiplerinin Sunumu

Mod	Sembol	İçerdiği Bağ	
-----	--------	--------------	--

Gerilme	ν	1	
Düzlem İçi Şekil Değişikliği	δ	2	
Düzlem Dışı Şekil Değişikliği	γ	3	
Dönme	τ	3	

4. BULGULAR

4.1 LANTANİD HALİD-ALKALİ HALİD KARIŞIMLARDAKİ İYONİK ETKİLEŞMELER

İyonik potansiyel modeli kullanılarak yapılan önceki çalışmada [12] nadir-toprak metal halidlerin, RX_3 ($R=La, Pr, Nd, Gd, Lu$ ve $X=F, Cl, Br, I$) yapıları incelenmiş,

tablo 5.1’de verilen halojen parametreleri [16,17] kullanılarak, tablo 5.2’de verilen nadir-toprak metallerinin z_R , R_R ve α_R parametreleri tayin edilmiştir. Tablo 5.2’de görüldüğü gibi metal iyon parametresi R_R ’nin, iyonların son yörüngelerindeki 4f elektron sayısına (n_{4f}) bağlı olarak değiştiği ve buna bağlı olarak da metal iyon polarizabilitesi α_R ’nin de değiştiği görülmüştür.

Tablo 5.2’den de görüldüğü gibi PM hesaplarında genel olarak $R_m/\rho_m = 18.6$ oranı [18] sabit tutularak RCl_3 sistemlerinde tablo 5.1’de verilen halojen iyon kuvvet parametreleri kullanılarak ve deneysel r_{R-Cl} bağ uzunluğuna fit yapılarak tayin edilen metal iyon parametreleri RBr_3 sistemlerinde sabit tutularak transfer edilebilir parametreler olarak alınmıştır. Üç değerlikli lantanid halidler için iyonik potansiyel modeli kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçların mevcut deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür [12].

Tablo 5.1: Halojenler için kuvvet parametreleri.

X	$\rho(\text{Å})$	$R_i(\text{Å})$	$\alpha_h(\text{Å}^3)$	$\alpha_s(\text{Å}^3)$	$C_h(\text{Å}^{5/2})$
F	0.205	1.32	0.88	0.48	2.08
Cl	0.238	1.71	3.00	0.83	5.50
Br	0.258	1.84	4.17	1.2	7.17
I	0.289	2.02	6.17	1.7	10.1

Tablo 5.2: Nadir-toprak metal halidlerin potansiyel modelinde kullanılan iyonlar arası kuvvet parametreleri.

	z_R	$R_R(\text{Å})$	$\alpha_R(\text{Å}^3)$
RF_3	2.8	$1.42-0.01 n_{4f}$	$0.6 R_R^3$
RCl_3	2.6	$1.37-0.008 n_{4f}$	$0.85 R_R^3$
RBr_3	2.6	$1.37-0.008 n_{4f}$	$0.85 R_R^3$
RI_3	2.6	$1.43-0.05 n_{4f}$	$0.85 R_R^3$

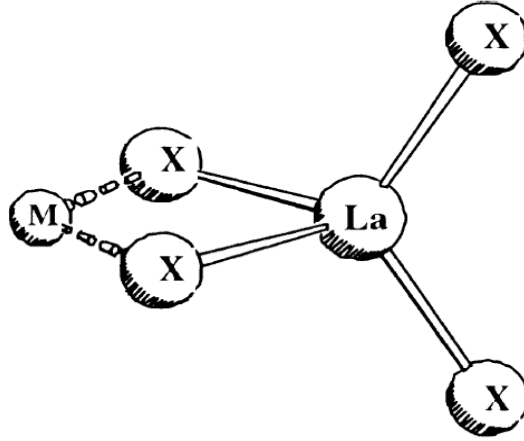
Alkali metaller için iyonik potansiyel modeli kullanılarak yapılan bir diğer çalışmada [19] tablo 5.1 deki halojen parametreleri ve tablo 5.3’de verilen metal parametreleri kullanılmış ve elde edilen sonuçların mevcut deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.

Tablo 5.3: Alkali metaller için kuvvet parametre değerleri

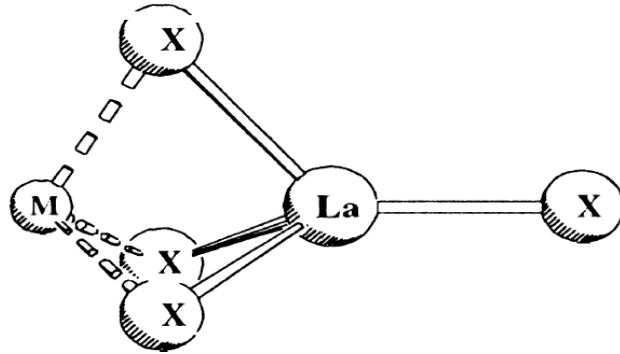
	$\rho_i(\text{Å})$	$R_i(\text{Å})$	$\alpha_i(\text{Å}^3)$
Li	0.073	0.82	0.017
K	0.175	1.46	1.33
Na	0.135	1.17	0.41
Cs	0.195	1.72	3.34

Bu çalışmada tablo 5.1, 5.2 ve 5.3’de verilen iyonik potansiyel parametreleri sistemler arası transfer edilebilir parametreler olarak alınarak sıvı lantanid halid ve alkali halid karışımlarının ARX_4 (R=La,Ce ve A: Li, Na, K, Cs; X: F, Cl, Br, I) geometrik yapısı hesaplanarak elde edilen sonuçlar mevcut teorik veriler ve önceki model sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tablolar halinde verilmiştir.

ARX_4 moleküler kümelerini için (C_{2v}) kenar paylaşımli ve (C_{3v}) yüzey paylaşımli iki tür denge yapısı bulduk. Denge yapılarının şekilleri şekil 5.1 ve 5.2 de verilmiştir.

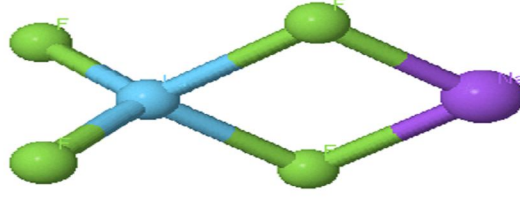


Şekil 5.1: Alkali metalin iki halojen ile bağlı denge yapısı (C_{2v}) kenar paylaşımı
[20]



Şekil 5.2: Alkali metalin üç halojen ile bağlı denge yapısı (C_{3v}) yüzey paylaşımı
[20]

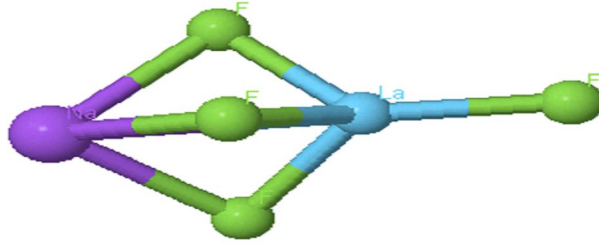
Sıvı lantanid halid ve alkali halid karışımlarının ARX_4 ($R=La,Ce$ ve $A: Li, Na, K, Cs$; $X: F, Cl, Br, I$) C_{2v} ve C_{3v} simetri grubu denge yapıları için hesaplanan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri tablolar halinde, mevcut veriler ile [20,21,22,23] birlikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablolarda bağ uzunluğu $\overset{\circ}{\text{Å}}$, bağ açısı derece cinsindedir. X halojen atomunu ve X^* paylaşılan halojen atomunu temsil etmektedir.



Şekil 5.3: NaLaF₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil F atomunu, mavi La atomunu, mor Na atomunu temsil eder.

Tablo 5.4: NaLaF₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

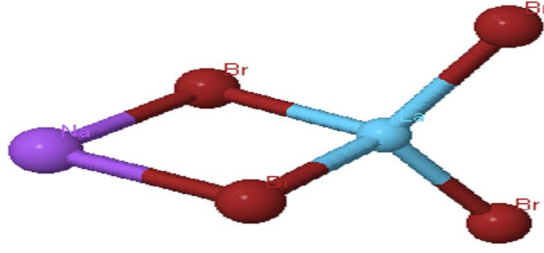
	La-X	La-X*	Na-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Na-X*	<La-X*-Na
PM	2.18	2.28	2.33	112.9	79.3	118.1	77.3	101.7
[20]	2.16	2.18	2.20	114.0	81.7	117.3	81.7	100.5
[21]	2.17	2.25	2.34		80.8	118.3		



Şekil 5.4: NaLaF₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı

Tablo 5.5: NaLaF₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

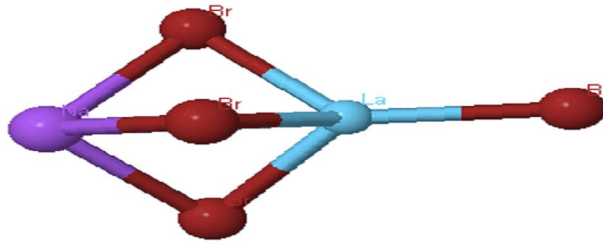
	La-X	La-X*	Na-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Na-X*	<La-X*-Na
PM	2.20	2.24	2.58	128.1	85.9	72.3	85.2
[20]	2.18	2.25	2.38	130.3	82.6	77.3	84.2
[21]	2.18	2.20	2.57	127.9			



Şekil 5.5: NaLaBr₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Kırmızı Br atomunu, mavi La atomunu, mor Na atomunu temsil eder.

Tablo 5.6: NaLaBr₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

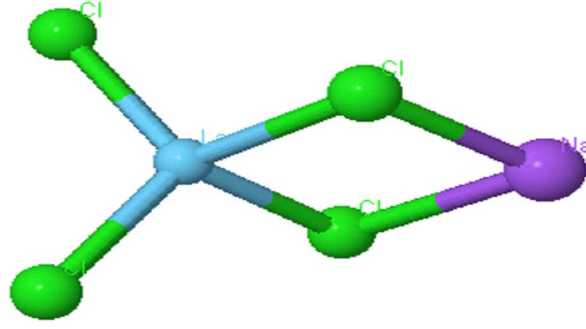
	La-X	La-X*	Na-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Na-X*	<La-X*-Na
PM	2.71	2.84	3.06	111.3	96.5	113.8	87.8	87.8
[20]	2.76	2.90	2.75	112.0	89.7	116.4	96.2	87.1



Şekil 5.6: NaLaBr₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı

Tablo 5.7: NaLaBr₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

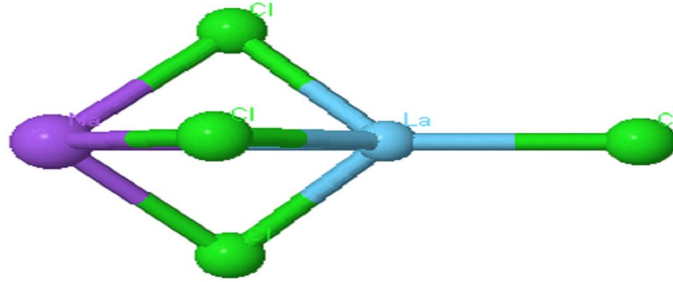
	La-X	La-X*	Na-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Na-X*	<La-X*-Na
PM	2.72	2.78	3.32	125.6	96.3	77.3	74.5
[20]	2.77	2.84	2.93	127.3	89.5	86.2	73.5



Şekil 5.7: NaLaCl₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil Cl atomunu, mavi La atomunu, mor Na atomunu temsil eder.

Tablo 5.8: NaLaCl₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

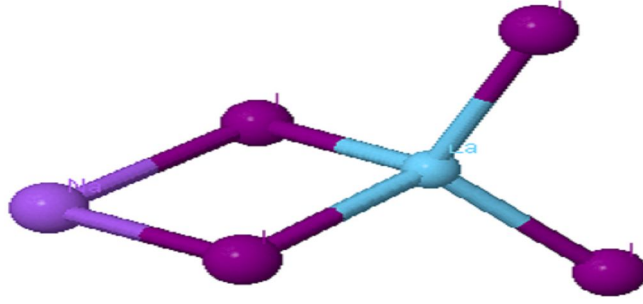
	La-X	La-X*	Na-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Na-X*	<La-X*-Na
PM	2.6	2.7	2.8	111.8	94.0	114.0	86.0	90.0
[20]	2.6	2.7	2.6	112.6	85.3	117.1	92.3	91.2
[21]	2.57	2.69	2.9		94.3	113.9		



Şekil 5.8: NaLaCl₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.9: NaLaCl₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

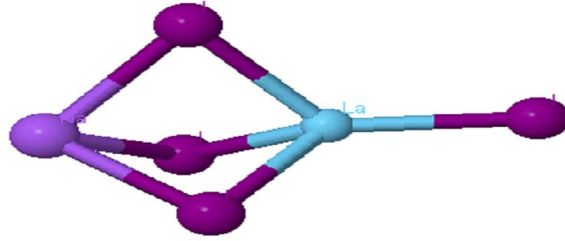
	La-X	La-X*	Na-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Na-X*	<La-X*-Na
PM	2.59	2.64	3.1	122.1	94.5	76.15	75.2
[20]	2.62	2.68	2.74	127.3	87.0	84.8	76.2
[21]	2.59	2.64	3.1	122.3			



Şekil 5.9: NaLaI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Eflatun I atomunu, mavi La atomunu, mor Na atomunu temsil eder.

Tablo 5.10: NaLaI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

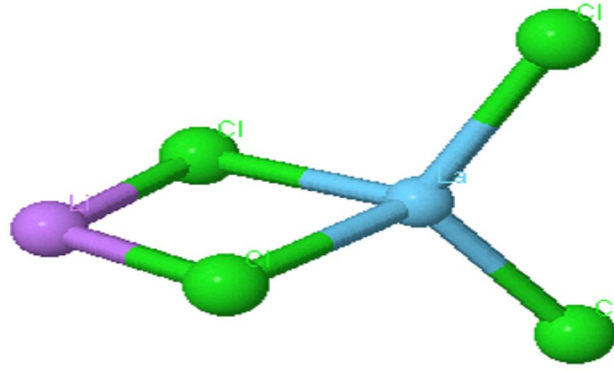
	La-X	La-X*	Na-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Na-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Na} \rangle$
PM	2.94	3.11	3.27	111.0	99.0	113.2	92.2	84.2
[20]	2.97	3.12	2.97	111.0	94.2	116.5	100.8	82.5



Şekil 5.10: NaLaI_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.11: NaLaI_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

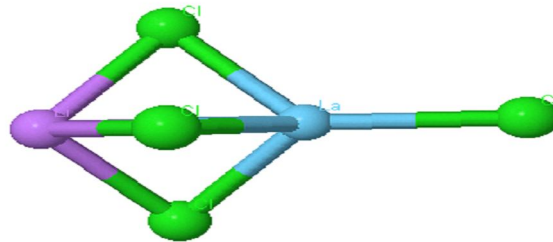
	La-X	La-X*	Na-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Na-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Na} \rangle$
PM	2.95	3.04	3.56	118.5	97.8	80.1	71.5
[20]	2.99	3.06	3.14	123.8	92.1	88.8	69.9



Şekil 5.11: LiLaCl_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil Cl atomunu, mavi La atomunu, mor Li atomunu temsil eder.

Tablo 5.12: LiLaCl_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

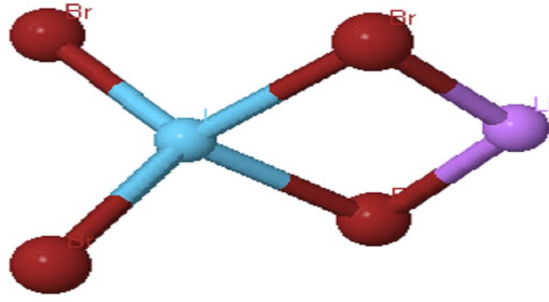
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.56	2.72	2.4	113.2	88.1	113.6	104.3	84.0
[22]	2.59	2.75	2.2	113.5	80.7	116.7	108.4	85.5
[21]	2.56	2.72	2.35		87.4	113.6		



Şekil 5.12: LiLaCl_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.13: LiLaCl_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

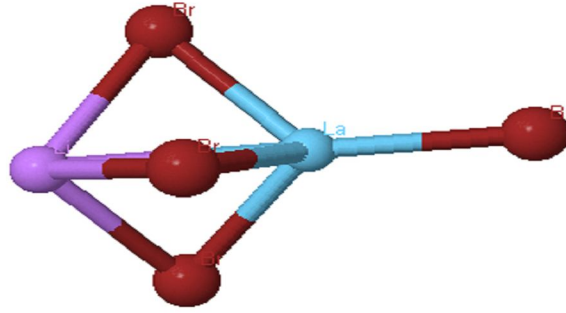
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.59	2.64	2.62	126.3	88.5	89.4	72.0
[22]	2.617	2.687	2.384	130.9	81.9	95.2	72.3
[21]	2.59	2.64	2.62	126.3			



Şekil 5.13: LiLaBr_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Kırmızı Br atomunu, mavi La atomunu, mor Li atomunu temsil eder.

Tablo 5.14: LiLaBr_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

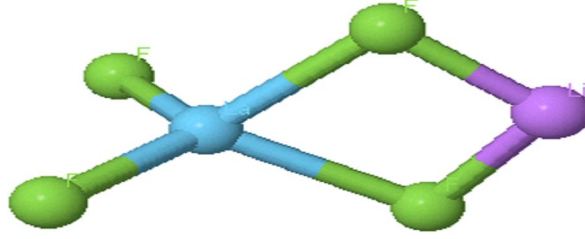
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.7	2.87	2.56	112.5	90.8	113.9	105.8	81.07
[22]	2.75	2.92	2.39	113.0	84.4	116.5	110.9	82.4



Şekil 5.14: LiLaBr_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.15: LiLaBr_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

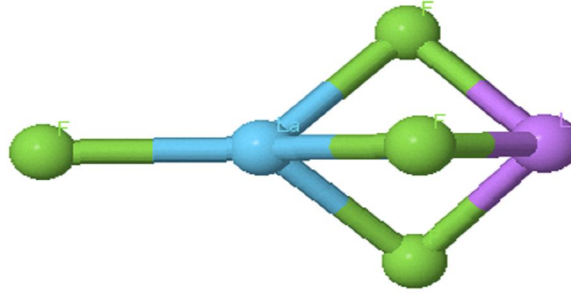
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.72	2.79	2.8	124.8	90.7	90.0	70.0
[22]	2.77	2.85	2.58	128.8	84.9	96.1	69.6



Şekil 5.15: LiLaF_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil F atomunu, mavi La atomunu, mor Li atomunu temsil eder.

Tablo 5.16: LiLaF_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

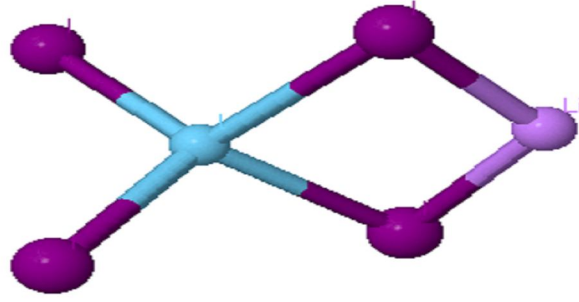
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.18	2.30	1.88	112.5	90.8	113.9	105.8	81.07
[22]	2.75	2.92	2.39	113.0	84.4	116.5	110.9	82.4
[21]	2.15	2.28	1.83		73.2	117.5		



Şekil 5.16: LiLaF_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.17: LiLaF_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

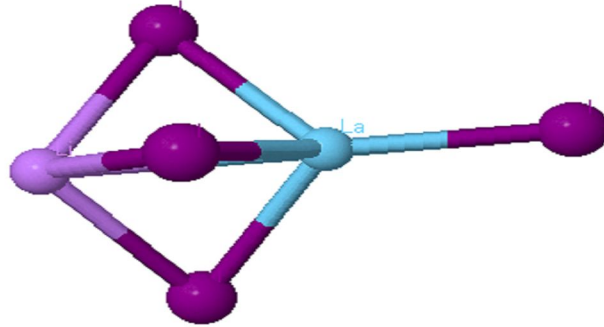
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.20	2.24	2.11	132.8	79.0	95.1	81.4	84.0
[22]	2.18	2.25	1.94	135.2	75.2	90.4	80.3	85.5
[21]	2.18	2.22	2.07	132.8				



Şekil 5.17: LiLaI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Eflatun I atomunu, mavi La atomunu, mor Li atomunu temsil eder.

Tablo 5.18: LiLaI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

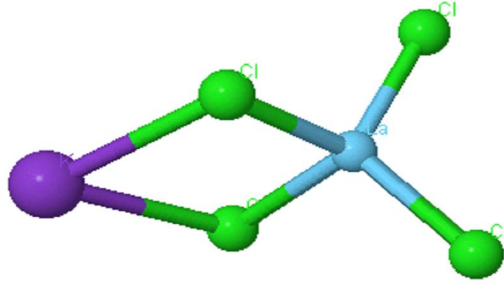
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.93	3.13	2.76	112.2	92.9	113.4	110.9	78.1
[22]	2.96	3.13	2.6	112.0	88.9	116.6	115.2	78.0



Şekil 5.18: LiLaI_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.20: LiLaI_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

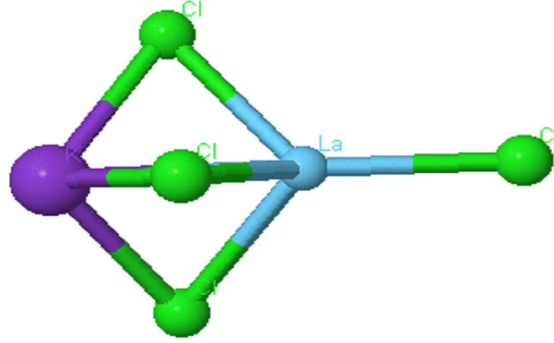
	La-X	La-X*	Li-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.95	3.04	3.04	123.7	92.2	92.4	67.2
[22]	2.99	3.07	2.81	126.8	87.8	98.5	65.8



Şekil 5.19: KLaCl_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil Cl atomunu, mavi La atomunu, mor K atomunu temsil eder.

Tablo 5.20: KLaCl_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

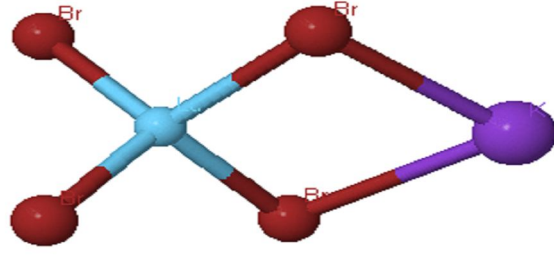
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.58	2.68	3.18	111.1	97.2	114.0	74.9	93.9
[20]	2.61	2.72	2.95	112.1	88.0	117.1	79.4	96.3



Şekil 5.20: KLaCl_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.21: KLaCl_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

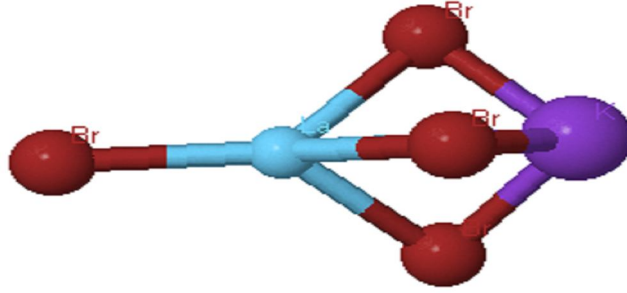
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.59	2.64	3.56	118.2	97.6	67.7	79.7
[20]	2.62	2.67	3.11	124.7	90.7	75.3	79.9



Şekil 5.21: KLaBr_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Kırmızı Br atomunu, mavi La atomunu, mor K atomunu temsil eder.

Tablo 5.22: KLaBr_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

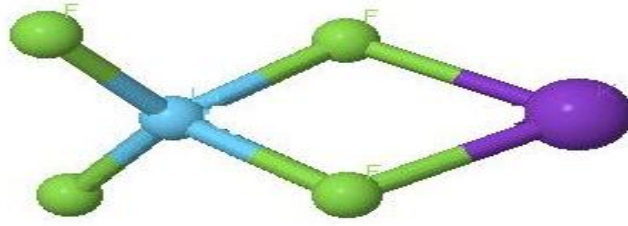
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.71	2.83	3.48	111.7	99.6	113.7	76.7	91.8
[20]	2.76	2.87	3.12	111.4	91.5	117.0	82.5	93.0



Şekil 5.22: KLaBr_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.23: KLaBr_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

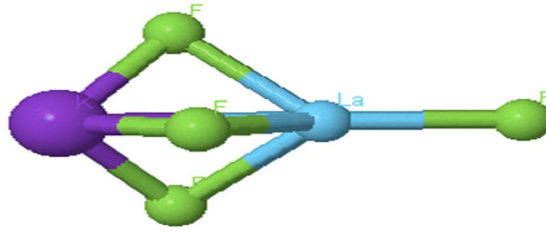
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.72	2.78	3.75	118.3	99.3	68.9	77.5
[20]	2.78	2.82	3.28	123.3	92.7	77.2	77.2



Şekil 5.23: KLaF_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil F atomunu, mavi La atomunu, mor K atomunu temsil eder.

Tablo 5.24: KLaF_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

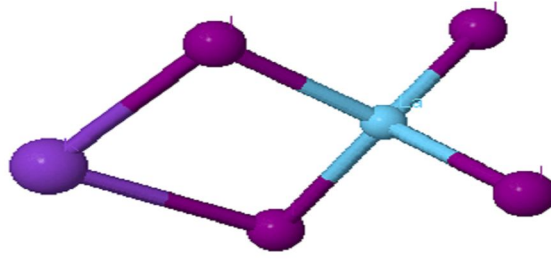
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.22	2.26	2.71	112.2	83.3	118.2	67.6	104.6
[20]	2.17	2.28	2.46	113.5	79.0	117.6	72.5	104.1
[21]	2.17	2.23	2.74		84.9	118.6		



Şekil 5.24: KLaF_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.25: KLaF_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

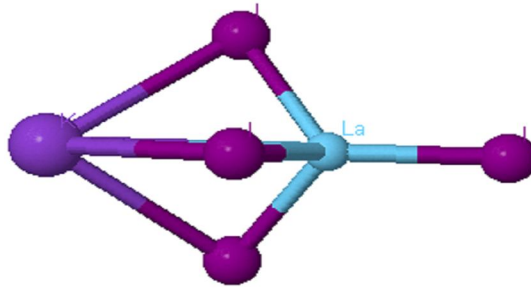
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.20	2.24	2.11	132.8	79.0	85.1	81.4	93.9
[20]	2.18	2.24	2.62	128.4	85.5	70.6	86.5	96.3
[21]	2.18	2.19	2.96	125.3				



Şekil 5.25: KLaI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Eflatun I atomunu, mavi La atomunu, mor K atomunu temsil eder.

Tablo 5.26: KLaI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

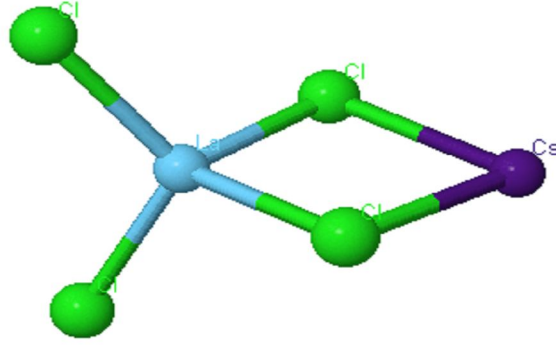
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-La-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.95	3.09	3.70	110.3	102.2	112.9	81.1	88.3
[20]	2.98	3.09	3.77	110.5	96.3	110.5	86.0	88.9



Şekil 5.26: KLaII_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.27: KLaII_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

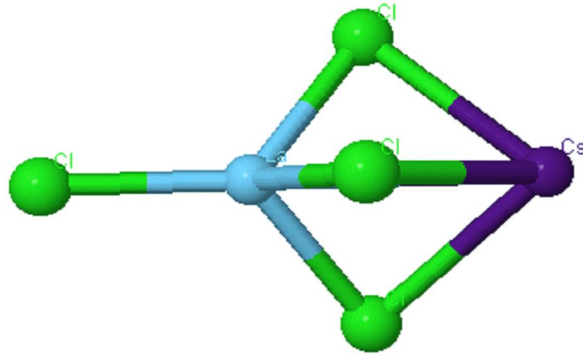
	La-X	La-X*	K-X*	$\langle X\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-La-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-K-X}^* \rangle$	$\langle \text{La-X}^*\text{-K} \rangle$
PM	2.95	3.04	3.99	117.32	100.8	71.7	74.6
[20]	2.99	3.05	3.54	120.4	95.4	79.1	74.1



Şekil 5.27: CsLaCl₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil Cl atomunu, mavi La atomunu, lacivert Cs atomunu temsil eder.

Tablo 5.28: CsLaCl₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

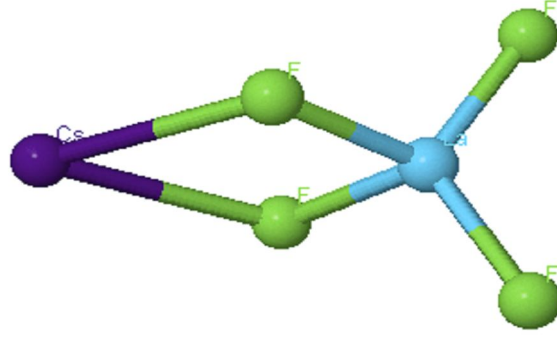
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.57	2.69	2.89	113.5	93.9	114.0	85.9	89.9
[20]	2.61	2.70	3.26	111.7	89.5	117.2	71.3	99.6



Şekil 5.28: CsLaCl₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.29: CsLaCl₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

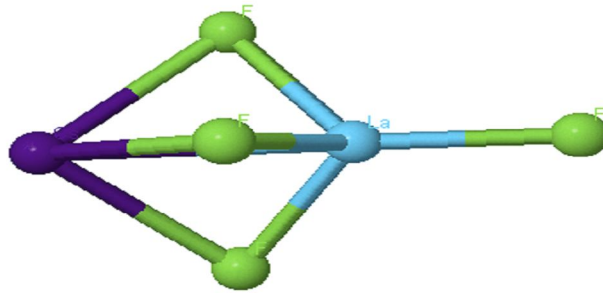
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.59	2.64	3.93	118.2	99.5	61.6	82.0
[20]	2.62	2.67	3.42	123.2	92.9	68.8	82.4



Şekil 5.29: CsLaF₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Yeşil F atomunu, mavi La atomunu, lacivert Cs atomunu temsil eder.

Tablo 5.30: CsLaF₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

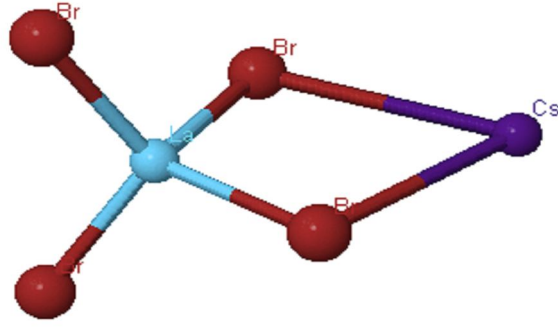
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.2	2.26	3.03	111.8	85.4	118.1	60.8	106.9
[20]	2.17	2.27	2.75	113.1	81.2	117.6	65.2	106.8
[21]	2.17	2.23	3.05		87.2	118.5		



Şekil 5.30: CsLaF₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.31: CsLaF₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

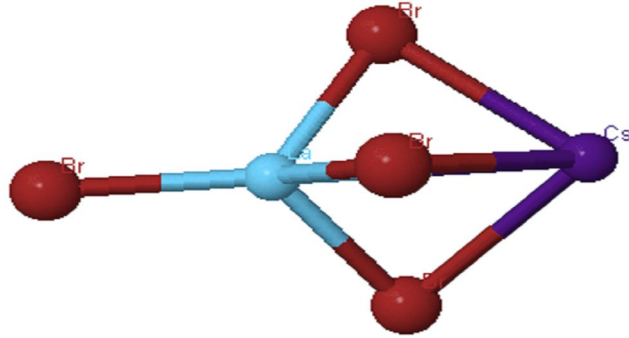
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.20	2.23	3.32	123.9	91.9	57.9	89.9
[20]	2.18	2.23	2.93	126.3	88.5	64.1	88.5
[21]	2.18	2.19	3.22	124.1			



Şekil 5.31: CsLaBr₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Kırmızı Br atomunu, mavi La atomunu, lacivert Cs atomunu temsil eder.

Tablo 5.32: CsLaBr₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

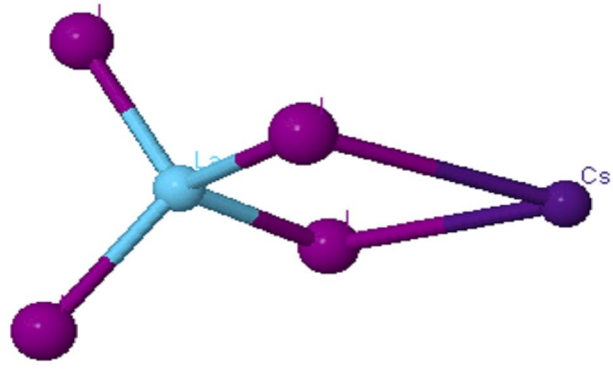
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.72	2.82	3.84	110.3	101.4	113.5	69.2	94.7
[20]	2.76	2.85	3.43	111.1	92.9	117.0	74.3	96.4



Şekil 5.32: CsLaBr₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.33: CsLaBr₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

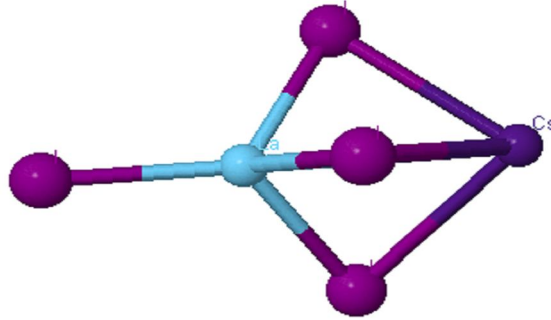
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.72	2.78	4.12	116.9	101.1	62.8	79.9
[20]	2.77	2.82	3.58	120.9	94.7	71.0	79.8



Şekil 5.33: CsLaI₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Eflatun I atomunu, mavi La atomunu, lacivert Cs atomunu temsil eder.

Tablo 5.34: CsLaI₄ C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

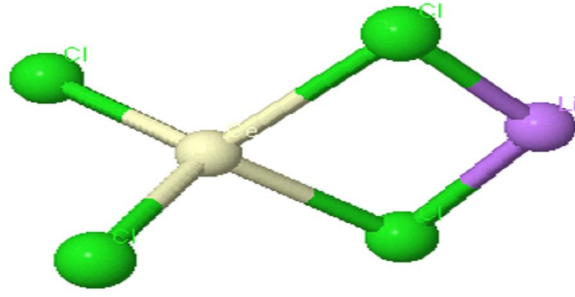
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X-La-X	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.96	3.09	4.07	109.9	103.9	112.8	73.3	91.4
[20]	2.98	3.08	3.68	110.3	97.0	116.9	77.7	92.6



Şekil 5.34: CsLaI₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.35: CsLaI₄ C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

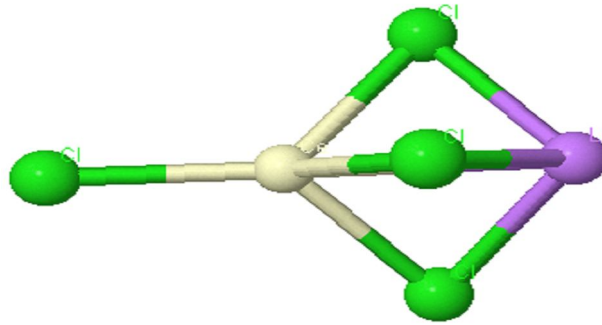
	La-X	La-X*	Cs-X*	<X-La-X*	<X*-La-X*	<X*-Cs-X*	<La-X*-Cs
PM	2.96	3.04	4.37	115.8	102.4	65.6	77.1
[20]	2.99	3.04	3.83	119.2	96.9	73.1	76.8



Şekil 5.35: LiCeCl_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Mor Li atomunu, yeşil Cl atomunu, beyaz Ce atomunu temsil eder.

Tablo 5.36: LiCeCl_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

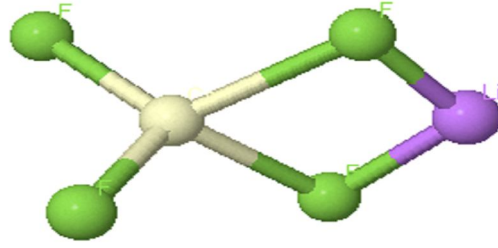
	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	$\langle X\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-Ce-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{Ce-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.55	2.71	2.4	113.1	88.4	113.6	104.1	83.7
[23]	2.61	2.79	2.22	113.4	80.7	117.3	109.0	85.2



Şekil 5.36: LiCeCl_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.37: LiCeCl_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

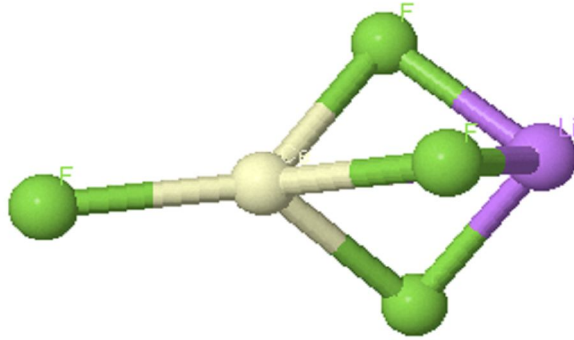
	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	$\langle X\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{Ce-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.58	2.63	2.62	126.1	88.8	89.2	71.9
[23]	2.64	2.71	2.44	130.1	83.0	95.4	71.4



Şekil 5.37: LiCeF_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Mor Li atomunu, yeşil F atomunu, beyaz Ce atomunu temsil eder.

Tablo 5.38: LiCeF_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

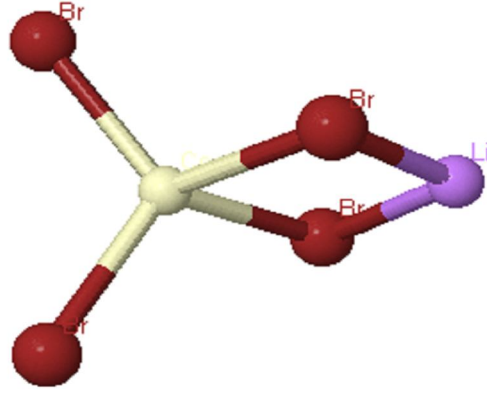
	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	$\angle\text{X-Ce-X}^*$	$\angle\text{X}^*\text{-Ce-X}^*$	$\angle\text{X-Ce-X}$	$\angle\text{X}^*\text{-Li-X}^*$	$\angle\text{Ce-X}^*\text{-Li}$
PM	2.17	2.29	1.88	114.3	73.2	118.3	93.0	96.9
[23]	2.17	2.34	1.75	114.9	69.5	118.3	95.7	99.0



Şekil 5.38: LiCeF_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.39: LiCeF_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

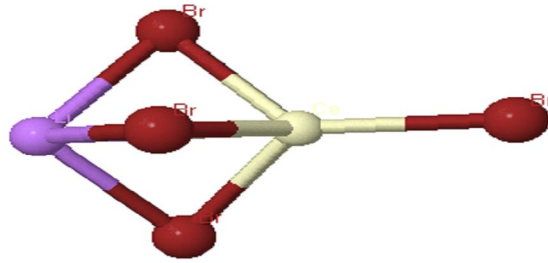
	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	$\angle\text{X-Ce-X}^*$	$\angle\text{X}^*\text{-Ce-X}^*$	$\angle\text{X}^*\text{-Li-X}^*$	$\angle\text{Ce-X}^*\text{-Li}$
PM	2.19	2.23	2.11	132.6	79.3	84.8	81.4
[23]	2.20	2.27	1.94	135.5	74.8	90.7	80.2



Şekil 5.39: LiCeBr_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Mor Li atomunu, kırmızı Br atomunu, beyaz Ce atomunu temsil eder.

Tablo 5.40: LiCeBr_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

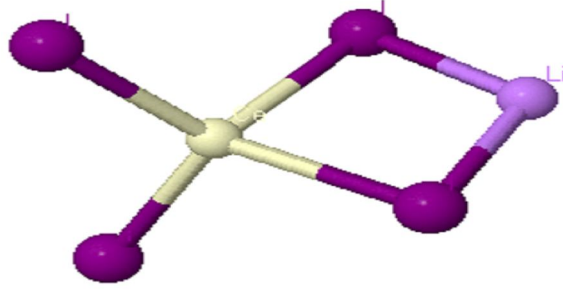
	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	<X-Ce-X*	<X*-Ce-X*	<X-Ce-X	<X*-Li-X*	<Ce-X*-Li
PM	2.69	2.86	2.56	112.5	91.0	113.9	105.6	81.7
[23]	2.77	2.95	2.38	113.4	83.9	115.5	112.3	81.9



Şekil 5.40: LiCeBr_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.41: LiCeBr_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

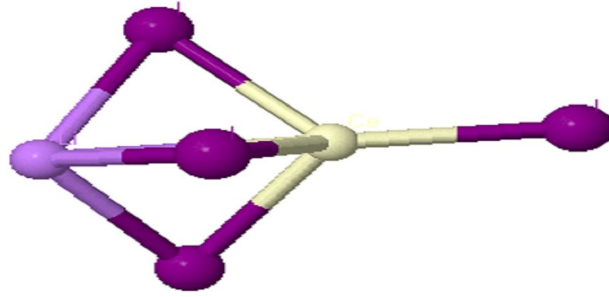
	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	<X-Ce-X*	<X*-Ce-X*	<X*-Li-X*	<Ce-X*-Li
PM	2.71	2.78	2.80	124.6	90.9	89.9	69.9
[23]	2.79	2.87	2.60	128.5	85.4	96.9	68.7



Şekil 5.41: LiCeI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı. Mor Li atomunu, eflatun I atomunu, beyaz Ce atomunu temsil eder.

Tablo 5.42: LiCeI_4 C_{2v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	$\langle X\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X\text{-Ce-X} \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{Ce-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	2.93	3.13	2.76	112.2	93.1	113.4	110.8	78.1
[23]	2.99	3.18	2.6	112.8	87.6	114.9	115.9	78.2



Şekil 5.42: LiCeI_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı.

Tablo 5.43: LiCeI_4 C_{3v} simetri grubu denge yapısı için geometrik parametreler.

	Ce-X	Ce-X*	Li-X*	$\langle X\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Ce-X}^* \rangle$	$\langle X^*\text{-Li-X}^* \rangle$	$\langle \text{Ce-X}^*\text{-Li} \rangle$
PM	3.04	3.04	2.95	123.6	92.4	92.4	67.2
[23]	3.01	3.10	2.84	126.8	87.9	98.8	65.5

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Lantanid halidlerin ve bunların alkali halidlerle olan sıvı karışımlarının geometrik yapısını daha iyi anlamak için günümüzde çeşitli klasik moleküler dinamik hesaplamalar ve deneyler yapılmaktadır. Papatheodorou'nun [24] belirttiği gibi, Lantanid halidlerin alkali halidlerle olan karışımlarının halojenlerle dörtlü koordine olarak oluşturduğu yapıların C_{2v} simetri ve C_{3v} simetri yapısında olduğu bu çalışmada da ortaya çıkmıştır.

Polarizasyon enerjisini de içeren bir potansiyel modelinin [12] kullanıldığı moleküler dinamik programıyla lantanid halidlerin ve bunların alkali halidlerle olan sıvı karışımlarının yerel yapısal özelliklerini analiz ettik. Sistemin başlangıç koordinatlarını kullanarak, moleküler kümeler üzerinde toplam kuvvetin, $F_{net}=0$ olduğu yapıya karşılık gelen statik denge durumu bulunmaktadır. Statik dengenin kararlı olup olmadığını anlayabilmek için titreşim frekansları hesaplanmaktadır. Tüm titreşim modları gerçek olan moleküler yapılar kararlı, bazı modları sanal olan moleküler yapılar ise dengede fakat kararsız yapıdadırlar.

Bu tez çalışmasında lantanid halidlerin ve bunların alkali halidlerle karışımlarının moleküler kümelerinin bağ uzunluğunu, bağ açılarını ve diğer mümkün olabilecek lokal yapılar ve tüm lokal yapıların kararlılığını inceledik.

Önceki çalışmalarda kullanılmış olan metal ve halojen iyonlarına ait parametreler gözden geçirilerek sistemler arası transfer edilebilir parametreler tayin edilmiştir. Model çalışmalarında Yuen ve arkadaşları [25] tarafından toprak alkali halidler için, R_x , ρ_x ve C_x halojen parametreleri, önceki çalışmalarda kullanıldığı gibi, sistemler arası transfer edilebilir parametreler olarak alınmıştır.

PM hesaplamalarında kullanılan nadir-toprak (lantanid) halidlerindeki halojen parametreleri tablo 5.1'de toplu olarak verilmiştir. Wang Li ve M.P. Tosi'nin [18] yapmış oldukları çalışmada ortaya koydukları $R/\rho=18,6$ oranı sabit tutulmuştur. Tablo 5.2'de lantanid halidler için ve tablo 5.3'de alkali metaller için kullanılan parametreler verilmiştir.

ARX_4 kümeleri için iki tür kararsız denge yapısı bulunmuştur. Bunlar; alkali metalin iki halojen ile bağlı (C_{2v}) kenar paylaşımli ve üç halojen ile bağlı (C_{3v}) yüzey paylaşımli denge yapılarıdır. Lantanid halidlerin ve bunların alkali halidlerle olan sıvı karışımlarında, halojenlerin yanı sıra lantanidlerin de kutuplanabilirlik özelliği olması nedeniyle, polarizasyon enerjisinin etkisi vardır.

Tablo 5.4 ve tablo 5.11 arasında $NaLaX_4$ (X= F, Br, Cl, I) , tablo 5.12 ve tablo 5.20 arasında $LiLaX_4$ (X= F, Br, Cl, I), tablo 5.20 ve tablo 5.27 arasında $KLaX_4$ (X= F, Br, Cl, I), tablo 5.28 ve tablo 5.35 arasında $CsLaX_4$ (X= F, Br, Cl, I) ve 5.36 ve tablo 5.43 arasında $LiCeX_4$ (X= F, Br, Cl, I), için C_{2v} ve C_{3v} simetri grubu denge yapısı için bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri PM sonuçları, önceki teorik çalışmaların sonuçları [20,21,22,23] karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu görülmüştür. Tablolardan da görüldüğü gibi daha önce iyonik model kullanılarak üzerinde çalışılmamış olan $NaLaX_4$ (X= Br, I), $LiLaX_4$ (X= Br, I), $KLaX_4$ (X=Br, Cl, I), $CsLaX_4$ (X= F, Br, Cl, I) ve $LiCeX_4$ (X= F, Br, Cl, I) sıvı karışımları için denge yapıları bu çalışma ile belirlenmiştir.

PM sonuçlarının mevcut verilerle uyumlu olması, kullanılan metal ve halojen parametrelerinin [12,19] sistemler arası transfer edilebilir olduğunu ve Lantanid halidler için kullanılan potansiyel modelinin [12] lantanid halidlerin alkali halidlerle olan karışımları için de kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca sonuçlarımız, potansiyel modeli ve model parametrelerinin, tüm lantanid halid ailesinin (Ln: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) alkali halidlerle olan karışımlarının yapılarının belirlenmesinde de kullanılabileceğini göstermektedir.

Tez çalışmamızda kullandığımız modelin, sistemler arası transfer edilebilir halojen ve metal parametrelerinin özellikle de hesaplamalar sonucunda elde ettiğimiz

lantanid halid-alkali halid sıvı karışım yapılarının literatürü zenginleştireceğini ve bu konuda yapılacak çalışmalarda kullanılacağını düşünmekteyiz.

6. KAYNAKLAR

- [1] AKDENİZ Z., PASTORE G. and TOSI M. P., 1996, An Ionic Molecular Units in Molten Aluminium Trichloride and Alkali Chloroaluminates, *Phys. Chem. Liq.*, 32, 191-209.
- [2] AKDENİZ Z., PASTORE G. and TOSI M. P., 1998, Structure and binding of Molecular Clusters of Trivalent Metal Halides in an Iyonic Model, *II Nuova Cimento*, 20, 595.
- [3] GILBERT B., MAMANTOV G., BEGUN G.M., (1975), Raman Spectra of Aluminium Floride Containing Melts and the Ionic Equilibrium in Molten Criyolite Type Mixtures, *J.Chem.Phys*, 62, 950-954.
- [4] AKDENİZ Z. and TOSI M. P., 1999, A Refined Ionic Model for Clusters Relevant to Molten Chloroaluminates, *Z. Naturforsch*, 54a, 180-186.
- [5] BOGHOSIAN S. and PAPTAEODOROU G. N., 1996, *in the Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol.23, ed. K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring (Elsevier, Amsterdam) Chapter 157.
- [6] ZEREN M. A., 2008, *Atomlar ve Moleküller*, Birsen Yayınevi, İstanbul, p. 206-213.
- [7] SERT Y., 2008, *Hatree Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metodlarıyla 2-3-4-Triflorometilbenzaldehit Moleküllerin Titreşimsel Analizleri ve Moleküler Yapıları*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [8] CLARK J., 2000, *covalent bonding - single bonds*, [online], www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/covalent.html, [Ziyaret Tarihi: 24 Şubat 2009].
- [9] KAYA C., 2008, *İnorganik Kimya 2*, Palme yayınevi, Ankara.
- [10] JOHNSTON R. L., 2002, *Atomic and Molacular Clusters*, London, Second Edution, 184–186.
- [11] TOSI M. P., 1964, *Solid State Phys.*, New York, Second Edution, 16, 1.
- [12] AKDENİZ Z., ÇİÇEK Z. and TOSI M. P., 2000, Ionic Interactions in Lanthanide Halides, *Z. Naturforsch*, 55a, 861-866.
- [13] AKDENİZ Z. and TOSI M. P., 1999, A Refined Ionic Model for Clusters Relevant to Molten Chloroaluminates, *Z. Naturforsch*, 54a, 180-186.
- [14] KARAMAN A., 2005, *Ağır-Metal Halidlerin Sıvı Fazdaki Yapıları Üzerine Bir Potansiyel Modeli*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.

- [15] OSSÍ P.M., 2006, *Disordered Materials*, Berlin, Springer Press, Second Edition, p.139-142.
- [16] TOSI M. P. and FUMI F. G., 1964, Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in the NaCl-Type Alkali Halides-II, *J. Phys. Chem. Solids*, 25, 45-52.
- [17] JASWAL S. and SHARMA T. P., 1973, Electronic Polarizabilities of Ions in Alkali Halide Crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 509.
- [18] LI W. and TOSI M. P., 1988, Binding of Tetrahedral Halocomplexes of Polyvalent Metal Ions in an Ionic Model, *Nuovo Cimento*, 10, 1497.
- [19] KARAMAN A., AKDENİZ Z. and TOSI M. P., 2006, Tests of the Deformation-Dipole Model for Metal Halide Molecular Clusters, *Physics and Chemistry of Liquids*, 44, 353-359
- [20] GROEN C. P., and OSKAM A., 2003, Theoretical Study of Mixed MLaX₄ (M= Na, K, Cs; X= F, Cl, Br, I) Rare Earth/Alkali Metal Halide Complexes, *Inorganic Chem.*, 42, 851-858.
- [21] ÇİÇEK ÖNEM Z., 2001, *Üç Değerlikli Metal-Alkali Halid Karışımlarının Sıvı Fazdaki Moleküler Yapılarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [22] GROEN C. P., and OSKAM A., 2000, Theoretical Study of Mixed LiLnX₄ (Ln= La, Dy, X= F, Cl, Br, I) Rare Earth/Alkali Metal Halide Complexes, *Inorganic Chem*, 39, 6001-6008.
- [23] GROEN P., OSKAM A., and KOVACS A., 2000, Theoretical Study of Mixed LiCeX₄ (X= F, Cl, Br, I) Rare Earth/Alkali Metal Halide Complexes, *The Journal of Molecular Structure*, 531, 23-31.
- [24] PAPANATHAN G.N., 1982, *Current Topics in Material Science*, Amsterdam, Springer Press, Second Edition, p.249.
- [25] YUEN P. S., MURFITT R. M. and COLLIN R. L., 1974, Interionic Forces and Ionic Polarization in Alkaline Earth Halide Crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 61, 2383-2393.

7.ÖZGEÇMİŞ

1983'de Tekirdađ'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi (Lüleburgaz) Kırklareli'de tamamladım. 2001'de başladığım Marmara Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fizik Öğretmenliği bölümünde lisans eğitimimi 2006'da bitirdim. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü'nde Genel Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimime başladım. 2008 yılından itibaren Namık Kemal Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.