



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SIVI İTRİYUM HALOJENÜRLERDE MOLEKÜLER
KÜMELERİN DENGİ GEOMETRİSİ VE YAPI ANALİZİ**

Mine AK

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof.Dr. K.Gediz AKDENİZ

2. Danışman

Prof.Dr. Zehra AKDENİZ

Kasım, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SIVI İTRİYUM HALOJENÜRLERDE MOLEKÜLER
KÜMELERİN DENGİ GEOMETRİSİ VE YAPI ANALİZİ**

Mine AK

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof.Dr. K.Gediz AKDENİZ

2. Danışman

Prof.Dr. Zehra AKDENİZ

Kasım, 2009

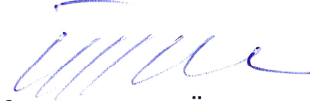
İSTANBUL

Bu çalışma 17/12/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Molekül Fiziği programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

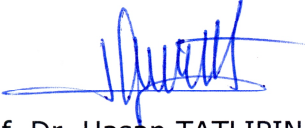
Tez Jürisi



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



Prof. Dr. Nurten ÖNCAN
İstanbul Üniversitesi



Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Nevin KALKAN
İstanbul Üniversitesi



Y. Doç. Dr. Zeynep ÇİÇEK ÖNEM
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 2416 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı çok değerli hocam Prof.Dr. Zehra AKDENİZ'e ve Prof.Dr. K. Gediz AKDENİZ'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Ali KARAMAN'a, çalışma arkadaşım Hayal KARAKAŞ'a ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Kasım, 2009

Mine AK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. SIVILARIN GENEL YAPISAL ÖZELLİKLERİ	3
2.2. İYONİK SIVILARIN ENDÜSTRİDEKİ UYGULAMALARI.....	6
3. MALZEME VE YÖNTEM	9
3.1. HALOJENLER	9
3.1.1. Grup Özellikleri.....	9
3.2. BAĞ KARAKTERİSTİĞİ	11
3.2.1. BAĞLANMA ENERJİSİ	11
3.2.2. BAĞ UZUNLUKLARI.....	11
3.2.3. BAĞ AÇILARI.....	11
3.3. KİMYASAL BAĞLAR.....	11
3.3.1. İYONİK BAĞ.....	13
3.3.2. KOVALENT BAĞ.....	14
3.3.3. METALİK BAĞ.....	15
3.4. DENEYSEL YÖNTEMLER	15

3.5. POTANSİYEL MODELİ.....	17
3.5.1. COULOMB ETKİLEŞME POTANSİYEL ENERJİSİ.....	19
3.5.2. KISA MESAFE İTİCİ POTANSİYEL ENERJİSİ.....	19
3.5.3. VAN DER WAALS ETKİLEŞME POTANSİYEL ENERJİSİ.....	20
3.5.4. KABUK DEFORMASYON POTANSİYEL ENERJİSİ.....	21
3.5.5. KLASİK POLARİZASYON POTANSİYEL ENERJİSİ	21
3.5.6. TOPLAM POTANSİYEL ENERJİSİ	22
3.6. BİLGİSAYAR PROGRAMI	23
4. BULGULAR	24
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	30
KAYNAKLAR	32
ÖZGEÇMİŞ	35

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Gaz, sıvı ve katı halde atom dizilişi	4
Şekil 4.1	: YX_3 için denge yapısı.....	26
Şekil 4.2	: Y_2F_6 denge yapısı	27
Şekil 4.3	: Y_2Cl_6 denge yapısı.....	28
Şekil 4.4	: Y_2Br_6 denge yapısı.....	28
Şekil 4.5	: Y_2I_6 denge yapısı	29

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1	:Üç değerlikli İttriyum halojenürler için iyonlar arası kuvvet parametreleri..	25
Tablo 4.2	:YX ₃ moleküllerinin bağ uzunluğu (r_{Y-X} (Å)) ve titreşim frekansları ve titreşim frekansları ($\nu(\text{cm}^{-1})$)	26
Tablo 4.3	:Y ₂ X ₆ moleküllerinin bağ uzunlukları (r_{Y-X}^T (Å) ve r_{Y-X}^B (Å)) ve geometrik parametreler	27

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
$\vec{P}_i$	: iyon dipol momenti
$\vec{P}_h$	: halojen iyonu üzerindeki denge dipol moment vektörü
$\vec{E}_h$	: halojen üzerindeki elektrik alan
α_h	: halojen elektrik polarizebilitesi
α_s	: kısa mesafe polarizebilitesi
z_i, z_j	: etkileşmekte olan i. ve j. atoma ait etkin yükler
e	: elektron yükü
$\Phi_{ij}(r_{ij})$	: Bussing Potansiyeli
R_i, R_j	: i ve j ile karakterize edilen atomların iyonik yarıçapları
ρ_i, ρ_j	: iyonların birbirine yaklaşabilme sertlik derecesi
C_i, C_j	: kuvvet sabitleri
$B(r_{ij})$	: deformasyon dipolünün enerjisi

ÖZET

SIVI İTRİYUM HALOJENÜRLERDE MOLEKÜLER KÜMELERİN DENG GEOMETRİSİ VE YAPI ANALİZİ

Tezde iyonlar arası ayrıntılı etkileşmeleri içeren potansiyel modeli ve bu modeli belirlemek için, bir molekül dinamiği programı ile yapılan modelleme çalışmaları tartışılacaktır. Modelleme çalışmaları sonucunda sistemlerdeki mevcut ayrıntılı etkileşmeleri içeren bir rafine iyonik potansiyelin parametreleri tayin edilecektir. Bu potansiyel modelin kullanıldığı bir molekül dinamiği programı yardımıyla tüm sıvı itriyum (Y) halojenürlerde YX_3 (X: F, Cl, Br ve I) moleküler kümelerin denge geometrisi belirlenecek ve yapı analizi çalışmaları yapılacaktır. Tez sonuçları mevcut deneysel veriler ve önceki iyonik model hesaplamaları ile karşılaştırılacaktır.

SUMMARY

THE EQUILIBRIUM GEOMETRY OF THE MOLECULAR CLUSTERS AND STRUCTURE ANALYSIS IN LIQUID YTTRIUM HALIDES

In this thesis detailed interactions between ions included potential model and modeling studies that have done with a molecular dynamics program to define this model will be discussed. As a result of modeling studies; parameters of a refined ionic potential that including detailed interactions that exist at the systems will be defined. By using this potential all of the liquid yttrium (Y) halides YX_3 (X: F, Cl, Br and I) the equilibrium geometry of the molecular clusters will be defined and structure analysis studies will be done with the help of a molecule dynamics program. The results of the thesis will be compared with existing experimental data and previous ionic model calculations.

1. GİRİŞ

İyonik sıvılar teknolojide önemli kullanım alanlarına sahiptir. Sıvı yapıdaki iyonlar arası etkileşimler, kimyasal bağların oluşumu ve sıvı düzeni günümüzde yaygın araştırma konusudur. Bu konularda çalışmalar, iyonlar arası ayrıntılı etkileşimleri içeren modellerin geliştirilmesiyle, X-ışınları, Nötron ve Elektron Difraksiyonu ve Raman Spektroskopisi gibi deneysel çalışmalarla önemli mesafeler almıştır [1,2,3,4]. Tez konusu olan yüksek sıcaklık sıvıları itriyum (Y) halojenürler (YX_3 ; $X=F, Cl, Br, I$) deneysel çalışmaların yoğunlaştığı teknolojik malzemelerdir [1]. Metal üretimi için endüstriyel önemi olan metal-halid eriyiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini daha iyi açıklayabilen yöntemlerin değeri artmıştır. Bu doğrultuda metal ve halojen iyonlarının iyonik yük, polarizebilite ve yarıçap gibi parametrelerinin yer aldığı iyi potansiyellerin kullanıldığı molekül dinamiği çalışmalarıyla, monovalent metal halidlerden polivalent ağır metal halidlere kadar sıvıların yapısı daha iyi açıklanacaktır.

Serbest haldeki bir molekülün yapısal özellikleri ile ilgili birçok önemli bilgi o molekülün titreşim hareketini inceleyerek elde edilebilmektedir. Bunun temel dayanak noktası, molekülü oluşturan atomların cinsleri, sahip oldukları elektronik özellikler, buna bağlı olarak molekülün sahip olduğu üç boyutlu geometrisi, elektron bulutunun uzaysal dağılımı, sahip olduğu kuvvet alanı, elektriksel dipol moment, kutuplanma ve molekülün kararlılığı gibi çok önemli fiziksel parametrelerin tümünün molekülün sahip olacağı titreşimsel davranışın belirleyicileri olmasıdır. Molekülün titreşim modlarını tanımlamanın bir yolu, titreşim sonucu gözlenen atomik yer değiştirmeler yerine iç koordinatları kullanmaktır. Herbir titreşim modu kendisini oluşturan iç koordinatlara ait kuvvet parametrelerinin alacağı değerlere göre bir titreşim frekansına sahiptir. Molekülün iç koordinatlarına ait kuvvet parametreleri ise molekülün sahip olduğu potansiyel enerjiye bağlı olarak ifade edildiğinden potansiyel modelleme çalışmalarında kullanılan modelin önemi çok büyüktür.

Tezde simülasyon çalışmalarında kullanılmak üzere bir rafine iyonik potansiyel modeli kurulmaktadır [5,6,7]. İyonlar arası ayrıntılı etkileşimleri içeren bu potansiyel modeli, bir molekül dinamiği programında kullanılarak, sistemlerdeki mevcut ayrıntılı etkileşimleri içeren bir rafine iyonik potansiyelin parametreleri tayin edilecek ve tüm sıvı itriyum halojenürlerde YX_3 (X: F, Cl, Br ve I) moleküler kümelerin denge geometrisi belirlenecek ve yapı analizi çalışmaları yapılacaktır.

Bu tezin amacı; ergimiş itriyum halojenürlerin (YX_3 ; X=F, Cl, Br, I) yapısını, moleküler seviyede, sistemler arası transfer edilebilir bir iyonik potansiyel yardımıyla incelemek ve ergime mekanizmasını anlamaktır. YX_3 iyonik sıvı ailesinde mevcut olabilecek moleküler yapıları ve metal iyonun koordinasyonunu araştırıp sistemdeki düzeni teorik hesaplamalar sonucunda elde ederek deneysel verilerle karşılaştırmaktır.

Tezin genel kısımlar bölümünde sıvıların genel yapısal özelliklerinden ve iyonik sıvıların endüstrideki uygulamalarından kısaca bahsedilmektedir.

Tezin malzeme ve yöntem bölümünde halojenler ve grup özelliklerinden, bağ uzunluğu, bağ açısı terimlerinden ve bağlardan kısaca söz edilmiştir. Ayrıca iyonlar arası etkileşme türleri ve çalışmada kullanılan potansiyel modeli açıklanmaktadır. Ek olarak deneysel yöntemler ve bilgisayar programından da kısaca bahsedilmektedir.

Tezin bulgular bölümünde itriyum halojenürlerin moleküler yapısı, bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunmuştur. İtriyum halojenürler için elde edilen sonuçlar literatürdeki verilerle karşılaştırılmıştır.

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

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SIVILARIN GENEL YAPISAL ÖZELLİKLERİ

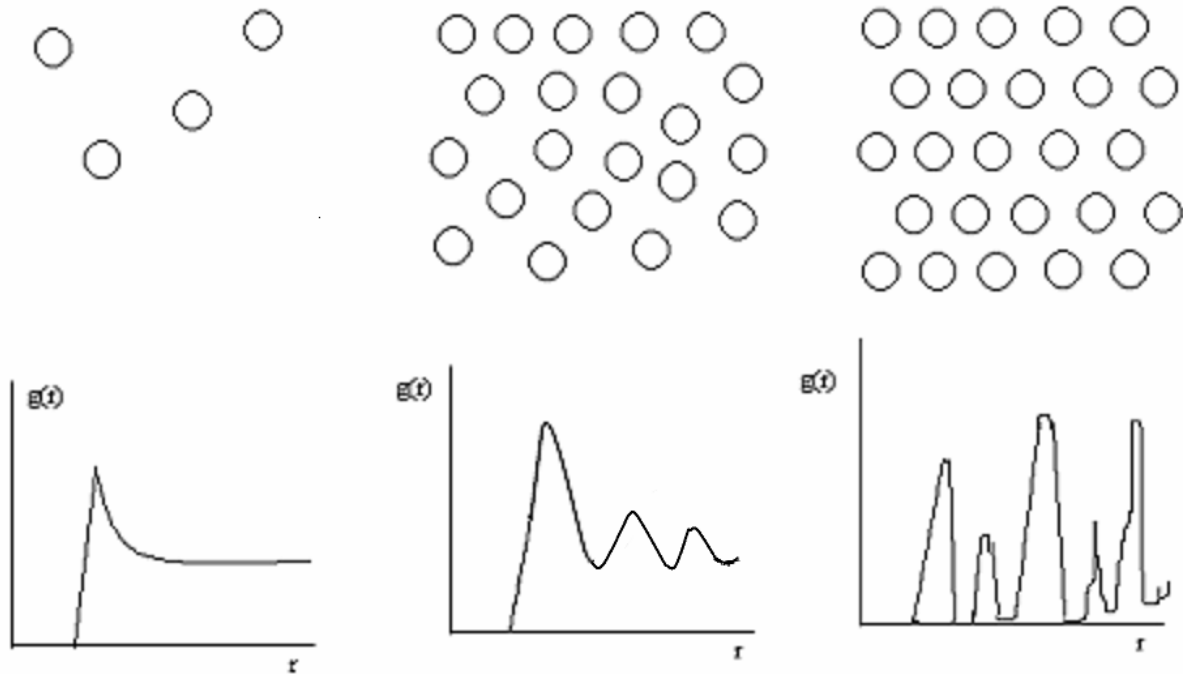
Maddenin katı, sıvı, gaz olmak üzere üç hali vardır. Genel olarak madde bu hallerden birinde bulunmaktadır ve ortam şartları değiştirilerek madde bulunduğu bir halden başka bir hale geçebilir. Katı halde, atom veya moleküller kristal örgüyü oluşturan örgü noktalarında bulunmaktadır ve tam bir düzen hakimdir. Moleküller örgü noktalarında titreşim yaparlar ve titreşim genlikleri moleküler çaplarına göre çok küçüktür. Gazlarda ise düşük yoğunluk yüksek sıcaklık koşullarındaki ideal limitte moleküllerin ortalama serbest yolları moleküler çaplara kıyasla çok uzundur ve termal hareketten dolayı düzensizlik moleküller arası kuvvetlerle kurulan düzene üstün gelmektedir. İdeal gazlardaki düzensizlik ve katı haldeki düzenli yapıdan dolayı bu halleri matematiksel ve fiziksel olarak tanımlayabiliriz. Sıvı hale baktığımız zaman kısa mesafelerde bir düzen hakimdir. Fakat mesafe büyüdükçe moleküller arasında korelasyon kaybolmakta ve yapı düzensiz bir hale dönüşmektedir. Bu ara durumdan dolayı hem deneysel hem de kuramsal olarak sıvı yapının belirlenmesine çalışılmasına rağmen bu güne kadar sıvı halin yapısını ve özelliklerini açıklayan nicel bir kuram katı haldeki ve gaz halindeki gibi geliştirilememiştir.

Sıvıların yapısını tartışmada iki temel problem vardır. Birincisi moleküler etkileşmenin doğasını anlama problemidir. Genel bir ifade ile kısa ve uzun mesafelerdeki kuvvetlerin doğasının ayrıntılı olarak bilinmesi sıvı özelliklerinin anlaşılması için gereklidir. İkinci problem bir sistemin makroskopik özelliklerini; mikroskopik özelliklerine ve molekülün potansiyel enerji fonksiyonuna bağlama problemidir.

Moleküller arası potansiyel enerjinin moleküllerin hareketini kontrol etme derecesi kinetik enerjiye bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda ortalama potansiyel enerji ortalama kinetik enerjiden daha büyüktür ve madde düzenli bir katıdır. Eğer ortalama kinetik enerji ortalama potansiyel enerjiden daha büyükse moleküller birbirlerinden bağımsız

hareket ederler ve maddede ideal gazlarda olduğu gibi tam bir düzensizlik hakimdir. Bir sıvıda moleküller arasındaki ortalama potansiyel enerji yerel düzenin ve az miktarda sıkışabilirliğin olmasına yetecek kadardır, ama ortalama kinetik enerjide uzun mesafelerde düzene engel olmaya yetecek kadar büyüktür. Yani sıvı halde ortalama kinetik enerji ve ortalama potansiyel enerji aynı mertebede değerlere sahiptir.

Bir sıvıda düzenin mertebesini anlamak için X-ışını kırınım deneylerinden faydalanırız. Bir kristal yapının X-ışını kırınım deseni belli yerlerde maksimum pikler vermektedir. Bu pik noktaları örgü noktalarına karşılık gelmektedir. Gazlarda ise tam bir düzensizlikten dolayı pikler kaybolmaktadır. Eğer bir sıvının yapısında hiçbir düzen olmasaydı X-ışını kırınım deseni maksimumsuz sürekli bir saçılma vermesi beklenmeliydi. Gerçekte sıvıların X-ışını kırınım örneğinde birkaç maksimum ve minimum vardır ve bunlar bazı düzenli sıkı istiflenmiş yapılardakine karşılık gelen mesafelerde meydana çıkarlar. Bu gerçek, sıvıların yeterince kısa mesafelerde düzene fakat uzun mesafelerde düzensizliğe sahip olduklarını gösteren bir kanıttır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Gaz, sıvı ve katı halde atom dizilişi [8]

Sıvı halin yapısını nitel ve nicel olarak anlatmanın çok zor olduğu ortaya çıktığından dolayı, çok farklı görüş noktalarıyla birkaç yöntem geliştirilmiştir. Zamandan bağımsız veya statik anlatım sadece termodinamik veya denge özelliklerini değil aynı zamanda self difüzyon katsayısı ve viskozite katsayısı gibi kararlı hal transport katsayılarını temel olarak alır. Bu katsayılar molekül ölçeğinde uzun olan zamanlar ve mesafeler üzerinde ölçülürler ve değerleri zamanla değişmez. Dinamik anlatım, ölçülen değerleri zaman ölçeğine veya gözlemin frekansına bağlı olan özellikleri temel olarak alır ve mesela ortalama olarak tipik bir molekülün çevresinin zamanla nasıl değiştiğini anlatır.

İdeal gazlarda veya harmonik katılarda olduğu gibi sıvıların yapısını anlatan ideal bir model yoktur. Bu nedenle sıvıların yapısı gazların ve katıların arasında bir durum olarak modellenir. Göz önüne alınacak özelliklere göre, sıvı yapısı modellenirken parametreler katı veya gaz fazından alınarak model geliştirilir [9].

İyonik sıvılar genel olarak suyun kaynama noktası göz önüne alındığında “düşük sıcaklıkta iyonik sıvılar” ve “yüksek sıcaklıkta iyonik sıvılar” olarak adlandırılabilir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvı çalışmaları oldukça eski tarihlerde başlamıştır. Bunlar basit eriyikler (solventler) gibi incelenebilir. İyonik sıvılar sözcüğü; düşük sıcaklıkta ergimiş tuzlar, yüksek sıcaklıkta ergimiş tuzlar, iyonik akışkanlar, sıvı organik tuzlar gibi tanımların hepsini kapsar.

Günümüzde iyonik sıvılar ile ilgili birçok uygulama alanı vardır. Biyolojide; biokütlenin islenmesinde, kimyada; metal elde etmede, kuru temizlemede, günlük ev işlerinde, elektrokimyada; pillerde, güneş panellerinde, yakıt pillerinde, elektro optikte, fizikte; ısı transferinde, maddenin difüzyon viskozite gibi fiziksel özelliklerinin bulunmasında iyonik sıvı sistemleri kullanılmaktadır.

İyonik sıvıların yapısı, düzensiz yapı olmasına rağmen bir iyon referans alındığında kısa ve orta mesafede bir düzenden bahsedilebilir. Kısa ve orta mesafe yapısı dağılım fonksiyonları belirlenerek incelenebilir.

Ergimiş metal tuzların yapısı ile ilgili çalışmalar, genel olarak bu tuzların kristal yapılarını, ergime noktası civarında ve ergimiş halde de korudukları varsayımına dayanır. Son 20-30 yıldaki deneysel çalışmalar bu varsayımın doğruluğunu kanıtlamıştır. Örneğin; $MgCl_2$ ve YCl_3 iyonik kristalden iyonik sıvıya geçişe örnek olarak verilebilir.

Ergimiş metal tuzlarının yapıları incelenirken genel olarak, alkali halojenürlerde ve süper iyonik iletken tuzlarda olduğu gibi, basit coulomb sıralanması, çok değerlikli metal tuzlarındaki ağ yapısının oluşumu (network structure), ergime sırasında yerel yapının değişimi, moleküler yapının oluşumu, çok değerlikli metal ve alkali metal karışımlarında uzun ömürlü yapının incelenmesi gibi konular üzerinde durulur [10,11].

Ergimiş metal tuzlarının yapılarıyla ilgili kuramsal çalışmalarda integral denklem yöntemi (analitik-yarı analitik) moleküler dinamik ve Monte Carlo gibi simülasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalar ise elektron saçılmaları, nötron saçılmaları ve X-ışını saçılmaları ile yapılmaktadır.

2.2. İYONİK SIVILARIN ENDÜSTRİDEKİ UYGULAMALARI

İyonik sıvılar günümüzde çok geniş bir sınıflamaya sahiptir, bu nedenle bu sistemlerin endüstrideki uygulamaları da çok geniş bir alanı kapsamaktadır. Genel olarak yüksek sıcaklık iyonik sıvılar olarak bilinen ergimiş tuzlarla ilgili teknoloji “Molten Salts Technology (MST)” ile oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların teknolojisi birbirinden ayrı ele alınır fakat birçok fiziksel ve kimyasal özellik ortak olduğundan bu iki sınıfı kesin olarak ayırmak da kolay değildir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar daha çok temiz kimya ya da çevreye uyumlu kimya “Green Chemistry” endüstrisinde kullanılmaktadır [12].

Bu tezde ele alınan sistemler ergimiş metal tuzları olduğu için, endüstriyel uygulamalara örnek olarak da yüksek sıcaklık iyonik sistemler seçilmiştir. Ergimiş tuz teknolojisi, ergimiş tuz reaktörlerinden, beyaz altın elde etmeye kadar oldukça geniş bir endüstriyel

uygulama yelpazesine sahiptir. Bu uygulama alanlarının her biri başlı başına bir araştırma konusudur. Burada ancak bu konulardan bazıları kısaca açıklanacaktır.

Endüstriyel uygulama birçok disiplinin bir araya gelerek oluşturduğu bir süreçtir. Bu nedenle tezde incelenen ergimiş tuzların yerel yapısal özellikleri, diğer kimyasal, transport, ticari, sağlık, güvenlik gibi birçok faktör ile bir araya geldiğinde ancak endüstriyel uygulama için anlamlı olacağı açıktır.

Ergimiş tuzlar endüstride çok yaygın kullanılmasının nedeni, bunların elektriği iletebilmesi, çözücü gibi davranabilmesi, akışkan özelliği göstermesi, yüksek sıcaklıklara ulaşabilir olması, bazı ergimiş tuzların kimyasal katalitik gibi davranması ve iyi ısı iletkenliklerinin olmasıdır. Bu özelliklere göre bazı uygulamalar şunlardır;

Ergimiş Tuz Güneş Güç Kuleleri: Ergimiş tuzlar birçok endüstride ısı transfer aracı olarak kullanılırlar. Bu uygulamalardan biri de güneş enerjisinin kontrol edilebilir aynalar yardımı ile ergimiş tuz bulunan bir tanka odaklanması ve güneş enerjisi ile çok yüksek sıcaklıklara çıkan tankın içindeki akışkandan faydalanılarak ısının bir buhar türbini yardımı ile elektrik enerjisi üretiminde kullanılmasıdır. Bu yöntemle Amerika’da Güney Kaliforniya gibi güneşin bol olduğu bölgelerde elektrik enerjisi üretimine geçilmiştir.

Demir Dışı Metallerin Elde Edilmesi: Ergimiş tuzlar aynı zamanda alüminyum, titanyum gibi demir dışı parlak metallerin üretilmesinde de kullanılır. Bu metallerin elde klasik olarak elektroliz gibi elektrik enerjisi maliyeti yüksek olan yöntemlerle elde edilmektedirler. Son yıllarda bu metalleri içeren bileşiklerin ergimiş tuzlarla karıştırılması ve bir seri kimyasal süreç sonunda istenilen metalin elde edilmesi yöntemi de kullanılmaktadır. Örneğin titanyum elde etmek için titanyum içeren cevher klor ve karbon ile reaksiyona sokularak titanyum tetraklorid ($TiCl_4$) elde edilir, bu ürün sodyum veya magnezyum ile temas ettirilerek sodyum veya magnezyum klorid ($NaCl$, $MgCl$) ve titanyum elde edilir.

Ergimiş Tuz Elektrolitik Yakıt Pilleri: Ergimiş tuzların yakıt pili (fuel cell) olarak kullanılması ilgili birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda temel olarak Na_2CO_3 ,

Li_2CO_3 , K_2CO_3 gibi çeşitli tuz karışımları pilin elektroliti olarak seçilir. Bu karışımların yüksek elektrik iletkenlikleri, bunların yüksek sıcaklık 600°C - 700°C de yakıt pil olarak kullanılmasını avantajlı yapmaktadır. Bu pillerin diğer düşük sıcaklık pillerine göre avantajları çevreyi kirletmemeleri ve elektrot malzemesi olarak da klasik pillerde kullanılan platin gibi pahalı soy metaller yerine daha ucuz nikel ve kobalt metallerinin kullanılmasıdır [13].

Metallerin Geri Kazanımı ve Atık Arıtma: Ergimiş tuzların kendilerine özgü kimyasal reaksiyon mekanizmaları, zararlı atıkların arıtılmasında ve atıklardaki kıymetli metallerin geri kazanılmasında kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu uygulamada atık özel olarak hazırlanmış ergimiş tuz tankına konur, yüksek sıcaklık ve kimyasal reaksiyonlar klor, flor, ağır metal gibi toksik elementlerin ayrışmasını sağlar, geriye kalan atık ve kullanılan karbonatlar, sodyum klorür, sodyum, soda gibi tuzlar hem çevreye zararsız hem de görece ucuzdurlar. Özellikle nükleer atıkların ayrıştırılması konusu önemli bir araştırma konusudur.

Ergimiş Tuz Oksidasyonu-Kömürün Gazlaştırılması: Ergimiş tuzlar 1900 lu yıllardan beri kömürün gazlaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Bu yöntem aynı zamanda savaşlarda kullanılan kimyasal gazların üretilmesinde de kullanılmaktadır.

Camsı Yapıların ve Yapma Malzemelerin Yapısının İncelenmesi: Kısmen sönümlü iyonik sistemlerin çeşitli potansiyel uygulama alanları vardır. Bu sistemler deneysel olarak ergime noktası civarında hazırlanması zor sistemlerdir, bu nedenle bu konuda daha çok kuramsal çalışmalar yapılmaktadır [14,15,16]. Kısmen sönümlü iyonik sıvıların günümüzde gerek kuramsal gerek deneysel olarak yoğun çalışılan iyonik ya da üstün iyonik camsı yapıların modellenmesinde kullanılacağı düşünülmektedir. Bu sistemler aynı zamanda yine günümüzde yaygın olarak bilgisayarda kuramsal olarak oluşturulan model malzemelerin yapılarının anlaşılması içinde kullanılacağı düşünülmektedir. Birkaç kısa özeti verilen bu durumların dışında nükleer reaktör olarak ergimiş tuz reaktörlerinin kullanılması oldukça önemli bir endüstriyel uygulamadır [17].

3. MALZEME VE YÖNTEM :

3.1. HALOJENLER

VII A grubu elementlerine (flor, klor, brom, iyot ve astatin) halojenler denir. Halojen adı Latince'den türetilmiştir ve "tuz oluşturan" anlamına gelir. Astatin dışında, bu elementler halojenür tuzları halinde doğada oldukça yaygın olarak bulunurlar. Astatin, radyoaktif parçalanma işlemlerinde, kısa ömürlü ara ürün olarak çok az miktarlarda oluşur. Çok az da olsa, astatin kimyası hakkındaki bilgiler, nükleer transmutasyon tepkimeleri sonunda elde edilen bu elementin radyoizotopu üzerinde yapılan çalışmalarla elde edilmiştir [18].

3.1.1. Grup Özellikleri

Her halojen atomu periyodik sistemde kendisini izleyen asal gazdan bir elektron az içerir. Bu nedenle halojenlerin, bir kovalent bağ veya bir negatif iyon oluşturmak suretiyle asal gaz konfigürasyonuna ulaşma eğilimleri büyüktür. Flor dışındaki elementler pozitif yükseltgenme basamağında bulunabilirler. Halojenler için genel olarak X simgesi kullanılır. Yer almış oldukları periyotlar içinde her bir halojen en aktif ametaldir; her halojen bulunduğu periyotta, aynı periyotta yer alan asal gazdan sonra, en yüksek iyonlaşma enerjisine sahiptir; grup içinde ise, iyonlaşma enerjisi atom yarıçapının büyümesiyle azalır. Normal koşullarda halojenler iki atomlu moleküllerdir; iki atom bir kovalent bağla bağlanmıştır. Katı ve sıvı halde moleküller London kuvvetleriyle bir arada tutulurlar. Halojen molekülleri içinde en büyük olanı iyottur. İyot en fazla elektron içeren halojen olup kolaylıkla polarlanabilir. Bu nedenle, bu molekülde, moleküller arası etkileşmelerin oldukça kuvvetli olması ve erime ve kaynama noktalarının da halojenler içinde en yüksek olması doğaldır.

Normal koşullarda iyot katı, brom sıvı, klor ve flor gazdır. Periyotları içinde her halojen en aktif ametal olup flor bu ametallerin en aktifidir. Flor elektronegatifliği en fazla olan

element olup bilinen en kuvvetli yükseltgenlerden birisidir. Halojenlerin elektronegatifliği $F > Cl > Br > I$ sırasına göre azalır. Halojenlerin yükseltgeme gücü de aynı sıraya göre azalmaktadır.

Elektron ilgisi (affinite) ve bağ enerji değerleri flordan iyoda doğru düzenli değişmez. Beklenildiği gibi, florun elektronegatifliği ve elektrot potansiyeli halojenler içinde en yüksektir. Florun elektron ilgisinin oldukça düşük ve $F-F$ bağ enerjisinin oldukça küçük oluşunu anlamak zordur. Flor atomunun küçük ve yoğun elektron bulutundaki bağ oluşturmamış elektronların birbirlerini itmeleri bu etkilerin nedeni olabilir.

En küçük halojenür iyonu olan florür iyonunun yük yoğunluğu halojenür iyonları içinde en büyük ve hidrasyon entalpisi en yüksektir. Florür iyonunun hidrasyonunda, elektron ilgisindeki farkı dengeleyecek miktardan daha fazla enerji açığa çıkar; bu nedenle sulu çözeltide flor en kolay indirgenen halojendir ve dolayısıyla en kuvvetli yükseltgendir .

Susuz ortamlarda oluşan tepkimelerde, flor yine en aktif halojendir; bu durum halojenürlerin oluşum entalpileriyle ortaya konulmuştur. Florür iyonunun nispeten küçük ve bunun yük yoğunluğunun büyük olması nedeniyle, kristal florürlerin örgü enerjileri yüksektir.

Halojenlerin bağlı yükseltgeme yeteneği, yer değiştirme tepkimelerinde gözlenebilir. Öyleki; flor, klor, brom ve iyodu tuzlarından uzaklaştırarak bunların yerine geçebilir. Klor, brom ve iyodla; brom da iyodla yer değiştirebilir.

Flor, O_2 oluşturmak suretiyle suyu yükseltgediğinden florun katıldığı yer değiştirme tepkimeleri sulu çözeltilerde oluşturulamaz [18].

3.2. BAĞ KARAKTERİSTİĞİ

3.2.1. 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.

3.2.2. 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.

3.2.3. Bağ açıları

Bir molekülde bir merkez atomuna bağlanan diğer iki atomun çekirdeklerini birleştiren doğruların arasındaki açıya 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 [19].

3.3. KİMYASAL BAĞLAR

Atomların bağlarla birbirlerine bağlanarak molekülleri oluşturmalarının sebebi, molekülün kendisini oluşturan atomlardan daha kararlı ve daha düşük enerjiye sahip olmasıdır.

Atomların elektronik yapıları ile kimyasal bağ arasında önemli bir ilişki vardır. Periyodik cetvelde sıfırıncı grubu oluşturan soy gazlar, bir atomlu moleküller, yani

atomlardan ibarettir ve normal olarak diğer atomlarla reaksiyon vermezler. Zaten düşük enerjili olan bu atomlar bileşik oluşturarak daha düşük enerji düzeyine ulaşamazlar. Soy gazların düşük enerjili olmalarının nedeni, değerlik tabakası orbitallerinin tam dolu olmasıdır. Bu yapıya soy gaz yapısı denir ve en kararlı elektron dizilişini, küresel simetrik elektron yük dağılımını temsil eder.

Normal olarak kimyasal bağın oluşumunda, sadece değerlik tabakası elektronlarının rol aldığı düşünülür ve oluşan molekülde birbirine bağlanan her atom da kararlı elektron yapısı kazanır. Birçok molekül bu yapıya sahiptir. Ancak bazı geçiş elementleri bileşiklerinde, soy gaz yapısından daha az kararlı yapılar mümkündür.

Atomlar üç farklı şekilde, yani, elektron kaybederek, elektron kazanarak veya elektron ortaklaşarak kararlı elektronik yapıya ulaşabilirler. Bu açıdan elementler üç gruba ayrılabilir:

1. Kolaylıkla bir veya daha fazla elektron verebilen elektropozitif elementler,
2. Elektron alabilen elektronegatif elementler,
3. Elektron alma veya verme eğilimi düşük olan elementler.

Atomların elektropozitif veya elektronegatif karakterli oluşlarına göre, üç farklı cins bağ mümkündür:

1. İyonik Bağ: Elektropozitif element + elektronegatif element,
2. Kovalent Bağ: Elektronegatif element + elektronegatif element,
3. Metalik Bağ: Elektropozitif element + elektropozitif element [20].

İyonik bağ oluşumunda, bir atomdan diğer atama elektron aktarılır. Kovalent bağda, iki atom arasında elektron çifti ortaklaşılır. Metalik bağda ise, atomların değerlik elektronları kristalin tamamında serbestçe hareket eder. Bu üç bağ cinsi ideal sınır hallerdir ve çok az bileşikte görülür. Bağların çoğu bu üç ana bağ cinsi arasında yer alır ve çeşitli oranlarda iki veya üç bağ cinsinin özelliklerini taşır.

3.3.1. 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 veriş i 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 deyiş ile yalıtkan olmalarıdır.

İyonik bağ oluşumunda, metal, düşük elektronegatifliğı nedeniyle bir elektron vererek pozitif bir iyon oluşturur. Normal sofr a tuzunda, 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 [21].

3.3.2. Kovalent Bağ

Kovalent bağ, iki atom arasında, bir veya daha fazla elektronun paylaşılmasıyla karakterize edilen kimyasal bağın tanımıdır. Genellikle bağ, ortaya çıkan molekülü bir arada tutan ortak çekim gücü olarak tanımlanabilmektedir. Paylaşılan elektron ya da elektronlar, her iki çekirdek etrafında dolanacaklar, iki çekirdek arasındaki bölgede daha uzun süre bulundukları 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 [22].

3.3.3. 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 [23].

3.4. DENEYSEL YÖNTEMLER :

Maddenin yapı taşı olan atomlar ve atomların bir araya gelerek oluşturdukları daha kararlı yapılar olan moleküller üzerinde inceleme yapmanın bilimsel yolu, ışınım ile madde arasındaki etkileşmeyi konu alan spektroskopi bilimidir. Karmaşık elektronik yapılarına, titreşim ve dönü serbestliklerine bağlı olarak, bir molekül ile bir ışınım arasındaki etkileşmenin sonucunda elde edilecek spektrum atomlarda gözlenilenden farklı olarak çizgisel spektrum değil, bir bant spektrumudur. Elde edilen moleküler spektrumun açıklanması ile, molekülün üç boyutlu geometrik yapısı, boyutu, sertliği,

elektronik özellikleri, kimyasal bağlarına ait kuvvet sabitleri ve daha bir çok önemli özellikleri ile ilişkili bilgi elde edilebilir.

Deneysel olarak bir molekülün yapısını belirlemek için kullanılabilecek olan spektroskopik yöntemler üç ana grup altında yer alır, bunlar sırasıyla “Difraksiyon (Kırınım) Metodları”, “Moleküler Spektroskopik Yöntemler” ve “Resonans Metodları” olarak adlandırılır. Bu üç deneysel yöntem de kendi içinde alt bölümlere ayrılmaktadır.

Difraksiyon (kırınım) metodları içinde yer alan “X-ışınları Difraksiyon” yöntemi özellikle ağır atomlardan oluşan ve kristal haldeki moleküler yapıların incelenmesinde etkili bir biçimde kullanılmaktadır. “X-ışınları” difraksiyon yönteminin kullanılmadığı durumlar olan gaz fazdaki moleküllerin, katı cisim yüzeylerinin ve ince filmlerin incelenmesinde “Elektron Difraksiyon” yöntemi kullanılmaktadır. Bir diğer yöntem ise, özellikle hafif atomlardan (atom numarası küçük) oluşan moleküllerin yapısal parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan “Nötron Difraksiyon” yöntemidir.

Spektroskopi bir molekül içindeki atomların dağılımı ile ilgili bilgi elde etmenin iyi bir yoludur. Günümüzde Optik (Görünür bölge) Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi, Kırmızı–altı (IR) Spektroskopisi ve Mikrodalga Spektroskopisi olarak adlandırılan moleküllerin yapısı ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgiler elde etmek amacıyla kullanılan farklı teknik özelliklere ve farklı teorik yaklaşımlara sahip olan deneysel spektroskopik metodlar kullanılmaktadır.

Bu spektroskopik yöntemler birbirlerine alternatif olarak değil, birbirini tamamlayan bir bütünün parçaları olarak görülmektedir. Bir metodun diğerine göre daha üstün olduğunu söylemek yanılı olacaktır. İnceleme konusu olacak olan moleküler özelliğe göre ve molekülün elektronik ve yapısal özellikleri göz önüne alınarak uygun spektroskopik yöntem kullanılır. Örneğin Mikrodalga, Uzak IR ve Yüksek çözünürlüklü Raman spektroskopik yöntemleri dönü enerjilerinin belirlenmesinde etkilidir. Diğer taraftan titreşim enerji düzeyleri arasındaki geçişler orta ve yakın kırmızı altı bölgede gerçekleşir ve bu geçişler IR spektroskopisi ve Raman spektroskopisi ile oldukça detaylı incelenebilir. Elektronik enerji düzeyleri arasında gözlenen geçişler “Optik Spektroskopi” ve “Mor ötesi Spektroskopisi” ile incelenmektedir.

Molekül içindeki atom çekirdeği hakkında detaylı bilgi elde etmek için NMR (Nükleer Magnetik Resonans) spektroskopik yönteminden faydalanılır. NMR yöntemi atom çekirdeğinin sahip olduğu çekirdek spini hakkında ve buna bağlı olarak da molekül hakkında çok önemli bilgiler vermektedir. NMR yöntemi kullanılarak molekül içinde yer alan atomların çekirdeklerine ait ince yapı yarılmaları hakkında da bilgi edinilebilmektedir.

3.5. POTANSİYEL MODELİ

Bir molekülün yapısını kuantum fiziği yöntemiyle açıklayabilmek için molekül içindeki tüm elektron ve çekirdekler dikkate alınarak toplam dalga fonksiyonu yazıldıktan sonra Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Ancak molekülün dalga fonksiyonu birbirinden bağımsız çok sayıda değişken içeren uzun bir ifade olarak karşımıza çıkar ve bu durumda Schrödinger denkleminin çözülmesi olanaksız duruma gelir.

Kuantum kimyası çalışmalarında çeşitli yaklaşıklıkların kullanıldığı modeller kullanılmaktadır. Klasik Fizik yaklaşımıyla molekülün yapısının incelenmesi atomlar arası farklı etkileşimleri içeren potansiyel modeline bağlıdır. Tüm moleküller sürekli hareket halindedir. Molekülün tamamında gözlenen bu hareket, valans bağları ve valans açıları üzerindeki titreşim hareketi ve valans bağlar üzerindeki burulma hareketi sonucu meydana gelir. Titreşim hareketi nedeniyle, valans bağları ve açıları denge noktasından küçük sapmalara uğramaktadırlar. Bu sapmalar, molekülün uzaysal yapısında çok az da olsa bir değişiklik yaratacağından, genel olarak molekülün enerjisini hesaplarken dikkate alınmalıdır. Molekülü oluşturan atomlar arasında, bağ oluşumu nedeniyle ortaya çıkan etkin yükler ve molekülde bulunan yüklü iyon grupları bir elektrostatik etkileşim içinde bulunurlar. Bunların dışında birbirleriyle doğrudan kimyasal bağ oluşturmeyen atomlar arasında çekme yada itme olarak kendini gösteren Van der Waals etkileşmesi de bulunmaktadır.

Tüm bu etkileşimler göz önüne alındığında 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,

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

bağıntısı ile verilir ve 5 kısımdan oluşmaktadır. 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) ve yük-dipol (U_{cd}) ile dipol-dipol (U_{dd}) etkileşme potansiyel enerjilerinin toplamı olan klasik polarizasyon enerjisidir (U_{pol}^{cl}).

Potansiyel enerjiyi oluşturan kısımlar tezin bu bölümünde alt başlıklar halinde kısaca açıklanmaktadır. (3.1) bağıntısı ile verilen toplam potansiyel enerji ifadesinin $\vec{P}_i$ 'ye göre minimizasyonu ile hesaplanan bir halojen iyonu üzerindeki denge dipol momentini $\vec{P}_h$,

$$\vec{P}_h = \alpha_h \vec{E}_h(\{\vec{r}_{ij}\}, \{\vec{P}_i\}) + \alpha_s \sum_{i,j} \hat{r}_{ih} \left| \frac{d\Phi_{ih}(r_{ih})}{dr_{ih}} \right| \quad (3.2)$$

bağıntısı ile verilir [5]. Burada, $\vec{E}_h$; halojen üzerindeki elektrik alanı, α_h ; halojen elektrik polarizebilitesini ve α_s ; kısa mesafe polarizebilitesini tanımlamaktadır. (3.2) eşitliğinin sağındaki ikinci terim ise, kısa mesafede elektron kabuklarının örtüşme yapması durumunda kesişim bölgesinde oluşan kabuk-deformasyon dipolüdür.

3.5.1. 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,

$$U_{cc} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{z_i z_j}{r_{ij}} e^2 \quad (3.3)$$

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

3.5.2. 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 Bussing potansiyeli yaygın olarak kullanılmaktadır ve

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = f(\rho_i + \rho_j) \exp[R_i + R_j - r]/(\rho_i + \rho_j) \quad (3.4)$$

bağıntısı ile verilir. Kısa mesafe itici potansiyel enerjinin (3.1) bağıntısı ile verilen toplam potansiyel enerjiye olan katkısı,

$$U_r = \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (3.5)$$

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 yaklaşabilme sertlik derecesi ρ_i ve ρ_j ile tanımlamaktadır.

3.5.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyel Enerjisi

Van der Waals kuvvetleri, maddeyi oluşturan atomlar veya moleküller arasındaki elektrostatik kökenli zayıf çekim kuvvetleridir. Çekirdeğin pozitif yükü, çekirdek çevresinde bir bulut oluşturan elektronların negatif yükleriyle denkleştigiinden, atomlar ve moleküller elektriksel olarak yansızdır. Pozitif ve negatif yükler aynı yerde olmadığından, moleküller bir elektrik dipolü oluşturabilirler. Bazı moleküller de, negatif yüklerin ağırlık merkezi ortalama olarak, pozitif yüklerin ağırlık merkezi ile çakışır ve kalıcı dipol yoktur. Bununla birlikte, belli bir anda elektronların konumundaki dalgalanmalar nedeni ile yüklerin ağırlık merkezi tam olarak çakışmaz ve molekül çevresindeki uzayda elektrik alanı yaratan bir dipole sahip olur. İki elektrik dipolü, birbirine birtakım kuvvetler uygularlar dipol-dipol etkileşimi ve kalıcı dipolleri olmayan iki atom yada molekül arasındaki dipol etkileşim kuvvetinin zaman içindeki ortalama değerine Van der Waals kuvveti denilir. Van der Waals çekici etkileşme potansiyel enerjisi,

$$U_{vw} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} \quad (3.6)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, C_i, C_j kuvvet sabitleridir. Van der Waals kuvvetleri, çekimsel kuvvetlerdir ve moleküller arasındaki uzaklık ile çok çabuk değışirler. Van der Waals kuvvetleri, elektron ve spinlere bağı 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.

3.5.4. 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

$$U_s(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \sum_{i,j} \vec{p}_j \cdot B(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (3.7)$$

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

$$B(r_{ij}) = \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \quad (3.8)$$

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

$$U_s(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \frac{\alpha_s}{\alpha_h} \sum_{i,j} p_i \hat{r}_{ij} \left| \frac{d\Phi_{ij}(r_{ij})}{dr_{ij}} \right| \quad (3.9)$$

bağıntısı ile verilir.

3.5.5. 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

$$U_{cd} = - \sum_{i,j} \vec{p}_j \cdot \vec{z}_i e \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (3.10)$$

bağıntısı ile verilir. 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,

$$U_{dd} = \sum_{i,j} \left[\frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3 (\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij}) (\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right] + \sum_j \frac{P_j^2}{2\alpha_j} \quad (3.11)$$

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

$$U_{pol}^{cl}(\{r_{ij}\}, \{p_i\}) = \sum_{i \neq j} \left[-z_i e \frac{p_j r_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2} \frac{p_i p_j}{r_{ij}^3} - \frac{3 (p_i r_{ij})(p_j r_{ij})}{2 r_{ij}^5} \right] + \frac{1}{2} \sum_j \frac{p_j^2}{\alpha_j} \quad (3.12)$$

bağıntısı ile verilir.

3.5.6. Toplam Potansiyel Enerjisi

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

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

şeklinde yazabiliriz.

3.6. BİLGİSAYAR PROGRAMI

Moleküler sistemlerin denge yapısı, bağlanma enerjisi ve frekans hesapları için kullandığımız "küçük moleküller için bir molekül dinamiği (MD) programı" olan bilgisayar programı [24], yapı ve frekans hesabı yapan iki temel kısımdan oluşmaktadır. İyonlar arası ayrıntılı etkileşimleri içeren potansiyellerin ele alındığı MD programı verilen başlangıç koordinatlarını kullanarak, içindeki minimizasyon algoritması ile moleküler kümeler üzerinde toplam kuvvetin sıfır olduğu ($F_{net}=0$) konfigürasyona karşılık gelen statik denge durumunu bulmaktır. Statik denge kararlı veya kararsız olabilir. Kararlı olup olmadığını görmek için moleküllerin titreşim frekansını hesaplıyoruz. Tüm titreşim modlarının gerçek olduğu molekül yapıları kararlı, bazı modların sanal(imajener) olduğu yapılar da dengede fakat kararsız yapılar olarak tesbit edilir.

Bilgisayar programı minimizasyon ve dinamik algoritmasına sahiptir. Statik denge için lokal minimizasyon algoritmasına, dinamik denge için verlet algoritmasına sahiptir. Sistemlerde mümkün olabilecek denge yapılarını ($F_{net}=0$) bulabilmek için dinamik algoritma ile denge yapıları araştırılır.

Bu program ile moleküler iyonik kümelerin geometrisi ve bağlanma enerjisi hesaplanarak, sıvılarda küçük kümeler üzerinde kararlılık analizleri ile yerel yapı çalışmaları yapılmaktadır.

4. BULGULAR

Sıvı-hal yapısındaki düzenin tamamıyla anlaşılabilmesi için klasik moleküler dinamik hesaplamaları gerekmektedir. Deneysel veriler, trivalent metal halidlerin ve bunların alkali halidlerle olan sıvı karışımlarının nötr ve iyonik moleküler yapılardan oluştuğunu ortaya koymuştur. Bu sistemler kuvvetli yapı gösteren ve moleküler iyonlardan oluşan karmaşık ve zorlu sistemlerdir. Trivalent metal halidlerin yerel yapısal özelliklerinin incelemesini potansiyel modelin kullanıldığı bir moleküler dinamiği programıyla (MD) yapmaktayız.

Kullandığımız program hesaplamalara polarizasyon enerjisini de katarak sistemlere ait potansiyel enerjinin hesaplanmasını mümkün kılar. Moleküler dinamiği proramında potansiyel enerji iki temel kısımdan oluşmaktadır ve bu da incelenen sistemlere ait başlangıç konumlarının verilebilmesi çok önemlidir. Programın içindeki minimizasyon algoritması ile statik denge araştırılmıştır. Burada iki durum söz konusudur statik dengenin kararlılığı veya kararsızlığı. Kararlı olup olmadığını görmek için frekans hesaplaması yapılması gerekmektedir. Bu hesaplamalar sistemin frekanslarının tüm modları gerçekse kararlı, imajinalse kararsız olduğunu tesbit etmemizi sağlar. Program statik denge için Lokal minimizasyon algoritmasına, dinamik denge için verlet algoritmasına sahiptir. Tüm sistemlerde mümkün denge yapılarını ($F_{net}=0$) bulabilmek için sistem dinamik algoritması ile denge yapıları araştırılmaktadır. Bu program ile moleküler iyonik kümelerin bağ uzunluğu, bağ açıları ve diğer tüm mümkün olabilecek lokal yapılar ve tüm lokal yapıların kararlılığı araştırılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında öncelikle monomer yapılar için potansiyel enerji parametreleri tayin edilerek trivalent metal halidlerin yapı analizinde kullanılmak üzere daha önce Z. Akdeniz ve M. P. Tosi tarafından Alüminyum triklorid için geliştirilen modelden yararlanarak [6,7,24] YX_3 ' ün ayrıntılı iyonik etkileşmelerini içeren mikroskopik rafine potansiyel modeli kurduk. YX_3 için yaptığımız hesaplamalarımızda tablo 4.1'deki halojen parametreleri kullanılmıştır.

Tablo 4.1'de İttriyum halojenürler (YX_3) için iyonlar arası kuvvet parametreleri [5,6] verilmiştir (X =F, Cl, Br, I olmak üzere halojen iyonunu göstermektedir.). Burada ρ_h sıkıştırılabilirlik katsayısı, R_h iyonik yarıçap, α_h halojen polarizebilitesi, α_s kısa mesafe polarizebilitesi, C_h van der waals kuvvet sabitidir.

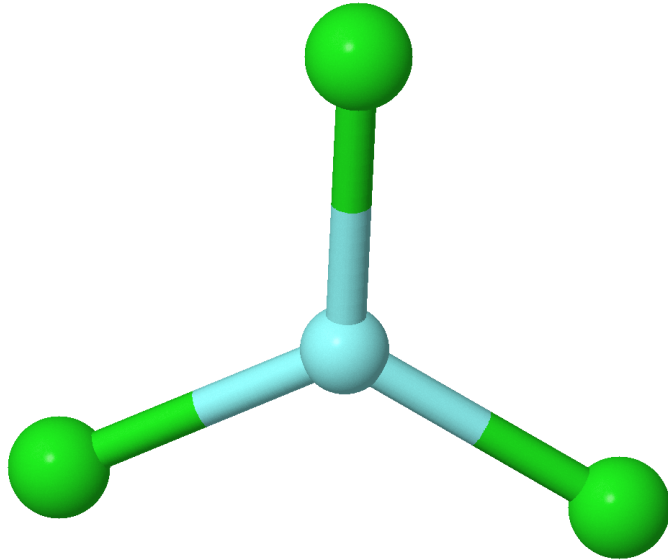
Tablo 4.1: Üç değerlikli İttriyum halojenürler için iyonlar arası kuvvet parametreleri.

X	$\rho_h(\text{\AA})$	$R_h(\text{\AA})$	$\alpha_h(\text{\AA}^3)$	$\alpha_s(\text{\AA}^3)$	$C_h(\text{\AA}^{5/2})$
F	0.215	1.32	0.64	0.40	2.08
Cl	0.238	1.71	2.96	0.83	5.50
Br	0.258	1.84	4.16	1.2	7.17
I	0.289	2.02	6.43	1.7	10.1

Tüm hesaplamalarda $R_m/\rho_m = 18.6$ oranı [27] sabit tutulurak ve ρ_m yeniden modife edilerek YCl_3 ve YI_3 molekülleri için mevcut deneysel r_{Y-X} bağ uzunluğu verilerine fit yapılmıştır. Her iki molekül için bulunan ρ_m değerlerinin ortalaması alınıp tüm sisteme uygulanmıştır. İyonik potansiyel modeli (PM) kullanılarak bu tezde yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen YX_3 moleküllerinin bağ uzunluğu ($r_{Y-X}(\text{\AA})$) ve titreşim frekansları ($\nu(\text{cm}^{-1})$) sonuçları (PM ile belirtilen) mevcut deneysel veriler [2] ile karşılaştırmalı olarak Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. YX_3 moleküllerinin bağ uzunluğu (r_{Y-X} ($\text{\AA}$)) ve titreşim frekansları ($\nu(\text{cm}^{-1})$).

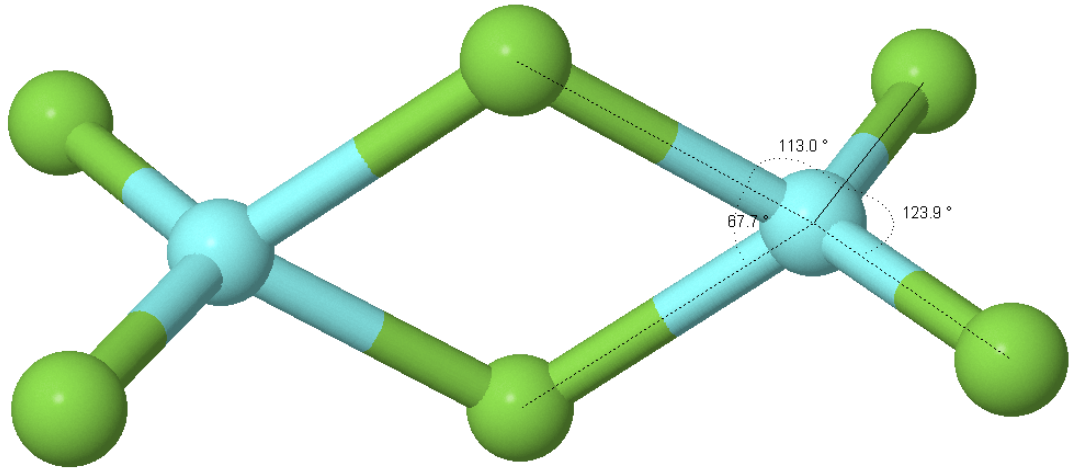
Molekül		ρ	r_{Y-X}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
YF_3	PM	0.0754	2.062	602,211	154,348	543,430	152,630
YCl_3	[2]		2.448	378	78	359	58.6
	PM	0.0754	2.492	462,973	108,576	390,430	98,342
YBr_3	PM	0.0754	2.621	350,566	89,533	245,360	67,253
YI_3	[2]		2.817				
	PM	0.0754	2.772	294,723	82,711	182,865	54,202

Şekil 4.1: YX_3 için denge yapısı

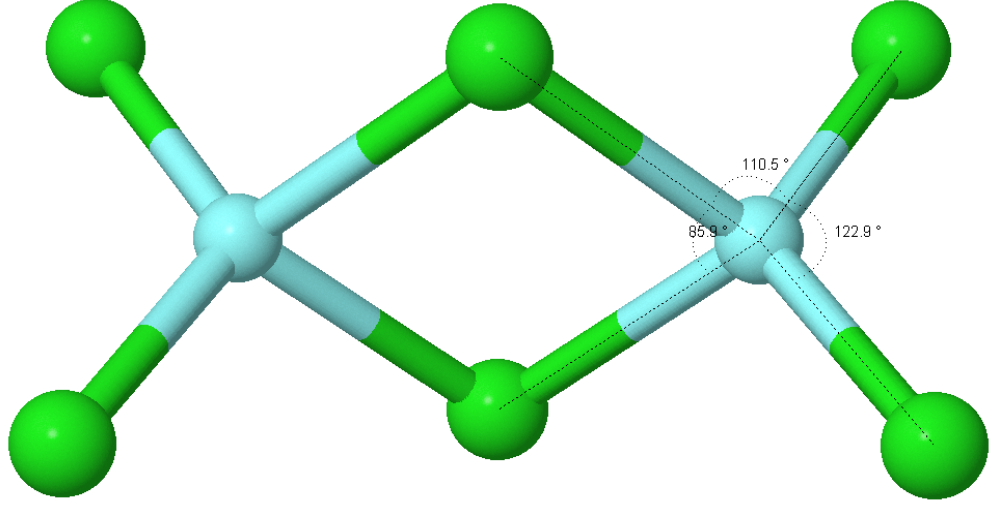
Tablo 4.1’de verilen halojen iyon kuvvet parametreleri kullanılarak Y_2Cl_6 ve Y_2I_6 moleküllerinin mevcut deneysel r_{Y-X}^T ve r_{Y-X}^B bağ uzunluklarına fit yapıp uygun ρ_m değerleri belirlenmiştir. Her iki molekül için bulunan ρ_m değerlerinin ortalaması alınıp tüm sisteme uygulanmış ve mevcut deneysel sonuçlarla [2] uyumlu olduğu görülmüştür. Y_2X_6 için elde edilen sonuçlar Tablo 4.3.’de verilmiştir. İlk satır deneysel veriler, ikinci satır bulduğumuz sonuçları ifade etmektedir. Burada X^T halojen, X^B ise paylaşılan halojen atomlarını göstermektedir.

Tablo 4.3. Y_2X_6 moleküllerinin bağ uzunlukları (r_{Y-X}^T (Å), r_{Y-X}^B (Å)) ve geometrik parametreler.

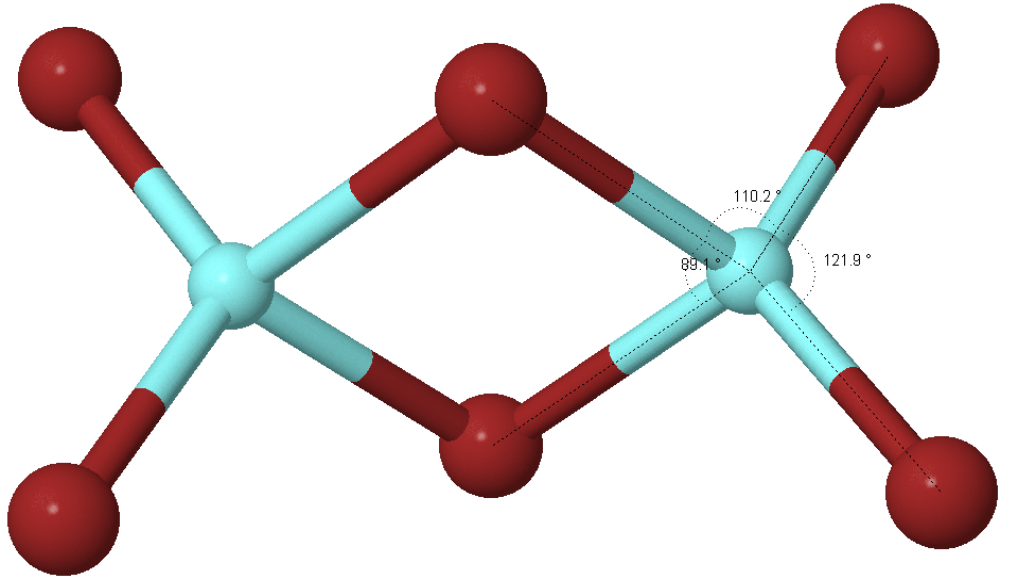
Molekül		ρ	r_{Y-X}^T	r_{Y-X}^B	$\angle X^B-Y-X^B$	$\angle X^B-Y-X^T$	$\angle X^T-Y-X^T$
Y_2F_6	PM	0.0749	2.053	2,225	67.7	113.0	123.9
Y_2Cl_6	[2]		2,438	2,657			
	PM	0.0749	2.482	2,672	85.9	110.5	122.9
Y_2Br_6	PM	0.0749	2.614	2,809	89.1	110.2	121.9
Y_2I_6	[2]		2,806	3,023			
	PM	0.0749	2.771	2,979	93.8	109.8	120.5



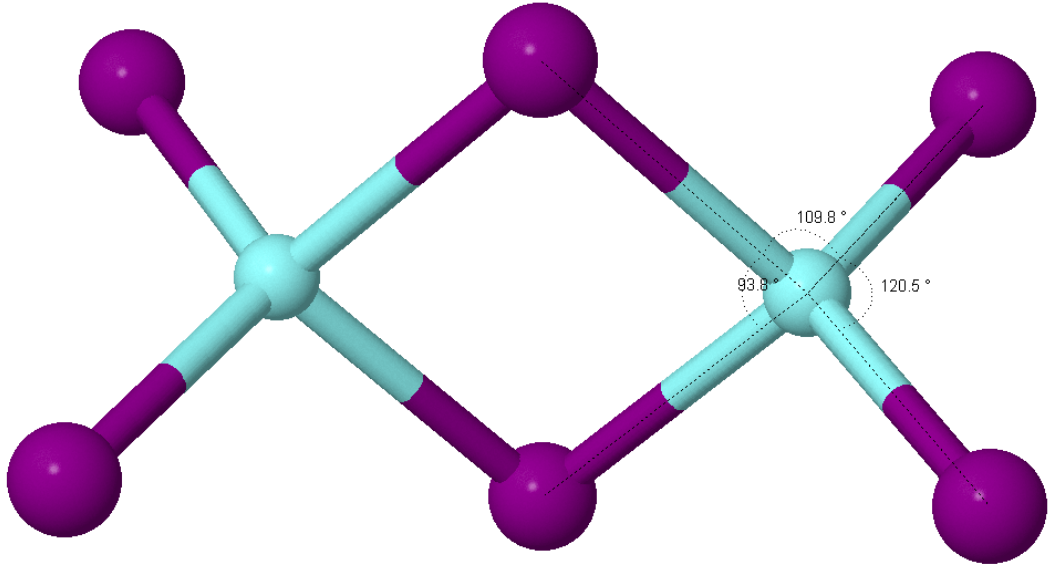
Şekil 4.2: Y_2F_6 denge yapısı



Şekil 4.3: Y_2Cl_6 denge yapısı



Şekil 4.4: Y_2Br_6 denge yapısı



Şekil 4.5: Y_2I_6 denge yapısı

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Endüstride ve teknolojik uygulamalarda yaygın kullanım alanına sahip ergimiş tuz ailesinden trivalent metal halidler ve bunların alkali halidlerle olan sıvı karışımları üzerinde son yıllarda yapılan yoğun X-ışınları, nötron difraksiyonu ve Raman spektroskopisi çalışmaları [7, 25] bu sistemlerdeki mevcut moleküler yapıları teorik olarak incelememiz için bizi motive etmiştir. Trivalent metal halidlerin ergime mekanizmaları deneysel verilerle birlikte değerlendirildiğinde, kristal yapıdan sıvı yapıya geçerken görülen farklılıklar deneysel verilerle birlikte moleküler yapıların teorik olarak incelenmesi ile tamamıyla anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasında İtiryum halojenürlerin yapılarının belirlenmesi için potansiyel modelleme çalışmaları yapılmıştır. İyonlar arası ayrıntılı etkileşimleri içeren bir potansiyel modeli bulunduktan sonra itiryum halojenürlerin titreşim frekansları da hesaplanmış ve mevcut deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

Önceki model çalışmalarda kullanılmış olan metal ve halojen iyonlarına ait parametreler tekrar gözden geçirilerek sistemler arası transfer edilebilir parametreler olup olmadıkları incelenmiştir. Model çalışmalarında Yuen ve diğerleri [26] tarafından tayin edilmiş olan tablo 4.1.'de verilen, R_h , ρ_h ve C_h halojen parametreleri sistemler arası transfer edilebilir parametreler olarak alınmıştır. Ayrıca tüm hesaplamalarda Wang Li ve M. P. Tosi'nin [27] yapmış oldukları çalışmada ortaya koydukları $R_M/\rho_M=18.6$ oranı sabit tutulmuştur.

YX_3 sistemi için, Tablo 4.1'de verilen halojen iyon kuvvet parametreleri kullanılarak, YBr_3 ve YF_3 molekülleri için deneysel veri mevcut olmadığından, YCl_3 ve YI_3 molekülleri için mevcut deneysel r_{Y-X} bağ uzunluğu verilerine fit yapılmıştır. Her iki molekül için bulunan ρ_m değerlerinin ortalaması alınıp tüm sisteme uygulanmış, itiryum halojenürlerin moleküler kümelerinin bağ uzunlukları, titreşim frekansları ve bağ açıları hesaplanmıştır.

Y_2X_6 sistemi için de yine aynı şekilde, Tablo 4.1’de verilen halojen iyon kuvvet parametreleri kullanılarak, Y_2Br_6 ve Y_2F_6 molekülleri için deneysel veri mevcut olmadığından, Y_2Cl_6 ve Y_2I_6 moleküllerinin mevcut deneysel r_{Y-X}^T ve r_{Y-X}^B bağ uzunluklarına fit yapıp uygun ρ_m değerleri belirlenmiştir. Her iki molekül için bulunan ρ_m değerlerinin ortalaması alınıp tüm sisteme uygulanmış, bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplanmıştır.

Yapılan model hesaplamaları sonucunda YX_3 molekülü için elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de ve Y_2X_6 molekülü için elde edilen sonuçlar Tablo 4.3’te mevcut deneysel verilerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Model sonuçları deneysel verilerle karşılaştırıldığında uyumlu olduğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasının sonuçları gelecekteki araştırmalara ve literatüre önemli katkılar sağlayabilir. Özellikle belirlenen potansiyel modeli parametrelerinin YX_3 sıvılarındaki MD simulasyon çalışmalarında kullanılmasıyla sistemlerin yapı ve spektral analizlerinde güzel sonuçlar alınması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] HARGITTAI M., (2000), “Molecular Structure of Metal Halides”, Chemical Reviews, Vol. 100, 2233-2301.
- [2] RÉFFY BALAZS, MARSDEN COLIN J. and HARGITTAI MAGDOLNA, (2003), “Molecular Geometry of Monomeric and Dimeric Yttrium Trichloride from Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations”, J. Phys. Chem. A, Vol. 107, 1840-1849.
- [3] ADYA A. K., (2003), “Neutron and X-Ray Diffraction Studies on Ionic Liquids”, Proceedings; International Symposium on Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard, Edit By: M. Gaune-Escard, 411.
- [4] YANNOPOULOS S.N., KALAMPOUNIAS A.G. and PAPATHEODOROU G.N., (2002), “Low-frequency Raman scattering from the $0.8\text{ZnCl}_2\text{-}0.2\text{AlCl}_3$ glass-forming system”, Journal of Non- Crystalline Solids, 307–310, 142–147.
- [5] AKDENİZ Z., KARAMAN A. and TOSI M. P., (2001), “Ionic Interactions in Actinide Tetrahalides”, Z. Naturforsch, 56a, 376-380.
- [6] KARAMAN A., AKDENİZ Z. and TOSI M. P., (2006), “Tests of the Deformation-Dipol Model for Metal Halide Molecular Clusters”, Physics and Chemistry of Liquids Vol. 44, No. 4, 353–359.
- [7] AKDENİZ Z., PASTORE G. and TOSI M. P., (1998), “Structure and binding of molecular clusters of trivalent metal halides in an ionic model”, II Nuova Cimento V.20D N.5, 595-605.

- [8] BARRAT J.L. and HANSEN J.P., (2003), *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*, Cambridge Univ. Pres, Cambridge.
- [9] HANSEN J. P., MCDONALD I. R., (1986), *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, Great Britain.
- [10] MAMATOV G., BRAUNSTEIN J., (1981), *Advanced in Molten Salt Chemistry* Vol. 4, Plenum, New York.
- [11] ENDERBY J. E., BIGGIN S., (1983), "In *Advanced in Molten Salt Chemistry*" Part 5, ed. G. Mamatov, pp. 1-25, New York: Elviesier.
- [12] WILKES J.S, (2002), "A Short History of Ionic Liquids-From Molten Salts to Neoteric Solvent", *Green Chemistry*, 4, 73–80.
- [13] CASSIR M, BELHOMME C, (1999), "Technological Applications of Molten Salts: The case of Molten Carbonate Fuel Cell", *Plasma and Ions*, 1, 3-15.
- [14] LOMBA E., GIVEN J. A., STELL G., WEIS J. J., and LEVESQUE D., (1993), "Ornstein-Zernike equations and simulation results for hard-sphere fluids adsorbed in porous media", *Phys. Rev. E* 48, 233-244.
- [15] PASTORE G., TATLIPINAR H., TOSI M. P., (1996), "Local Coordinatin and Medium Range Order in Molten Trivalent Metal Chlorides: The Role of Screening by the Chlorine Component", *Physics and Chemistry of Liquids*, Vol.31, 189-200.
- [16] URBIC T., VLACHY V., PIZIO O., DILL K. A., (2004), "Water-like fluid in the presence of Lennard-Jones obstacles: predictions of an associative replica Ornstein-Zernike theory", *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier Science, Amsterdam vol. 112, pp. 71-80.

- [17] MACPHERSON H. G., (1985), “The molten salt reactor adventure”, Nuclear Science and Engineering, Vol:90, 374-380.
- [18] MORTIMER C. E., (2004), Modern Üniversite Kimyası, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.
- [19] ZEREN M. A., (2008), Atomlar ve Moleküller, Birsen Yayınevi, İstanbul, p. 206-213.
- [20] ÖLMEZ H., YILMAZ V. T., (2004), Anorganik Kimya, Otak Form-Ofset Basım, Samsun, p. 74-75.
- [21] KAYA C., (2008), İnorganik Kimya 2, Palme yayınevi, Ankara.
- [22] CLARK J., (2000), covalent bonding - single bonds, [online], www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/covalent.html, [Ziyaret Tarihi: 9 Mart 2009].
- [23] SERT Y., (2008), “Hartree Fock ve Yoğunluk Fonksiyon Teori Metodlarıyla 2-3-4-Triflorometilbenzaldehit Moleküllerin Titreşimsel Analizleri ve Moleküler Yapıları”, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [24] AKDENİZ Z., PASTORE G. and TOSI M. P., (1996), “An Ionic Molecular Units in Molten Aluminium Trichloride and Alkali Chloroaluminates”, Phys. Chem. Liq., Vol.32, 191-209.
- [25] PASTORE G., AKDENİZ Z., TOSI M. P., (1991), “Structure of Molten Yttrium Chloride in an Ionic Model”, J. Phys.: Condens. Matter, 3, 8297-8304.
- [26] 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.

- [27] LI W. and TOSI M. P., (1988), "Binding of Tetrahedral Halocomplexes of Polyvalent Metal Ions in an Ionic Model", *Nuovo Cim.*, D 10, 1497.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi İbrahim Alaettin Gövsa İlköğretim Ortaokul'unda bitirdim ve Cibali Süper Lisesinden mezun oldum. 2002'de başladığım İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü'nde Lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı yıl 'Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimime başladım ve halen bu kurumda çalışmalarımı sürdürmekteyim.