



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SIVI AlF_3/NaF KARIŞIMININ YAPI ANALİZİ: TEORİK
RAMAN SPEKTRA**

Serpil ÇIKIT
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman
Prof.Dr. Zehra AKDENİZ

Haziran, 2008

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SIVI AlF_3/NaF KARIŞIMININ YAPI ANALİZİ: TEORİK
RAMAN SPEKTRA**

Serpil ÇIKIT

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Programı

Danışman

Prof.Dr. Zehra AKDENİZ

İSTANBUL

Bu çalışma 02/07/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Atom ve Moekül Fiziğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof.Dr.Zehra AKDENİZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof.Dr. Nurten ÖNCAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof.Dr.Emine RIZAOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof.Dr.HasanTATLIPINAR
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fizik Bölümü

Yard.Doç.Dr. Ali KARAMAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

**Bu alışma İstanbul Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü
Sekreterlięi Tarafından Desteklenmiřtir.**

Proje No: T-826

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Zehra AKDENİZ'e en içten dileklerle teşekkür ederim. Yine yüksek lisans öğrenimim sırasında aydınlatıcı fikirlerini ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. K. Gediz AKDENİZ'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ali KARAMAN'a teşekkür ederim.

Yüksel lisans öğrenimim boyunca her zaman bana destek olan Fatma AYDOĞMUŞ'a, lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her zaman yanımda olarak bana destek olan Deniz ŞENGÖNÜL'e ve yüksek lisans öğrenimim boyunca her türlü bilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Ayberk YILMAZ'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan Aileme ve Rahmetli Babama sonsuz teşekkürlerimle...

Haziran, 2008

Serpil ÇIKIT

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ.....	İİİ
TABLO LİSTESİ	VI
SEMBOL LİSTESİ	VII
ÖZET	İX
SUMMARY.....	X
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. BİR ARAÇ OLARAK SİMÜLASYON.....	4
2.2. İYONİK SIVILARIN YAPI ANALİZİ	5
2.2.1 Raman Spektrumu	6
2.2.2 NaF/AlF ₃ Karışımlarının Simüle Edilmiş Raman Spektrası.....	7
3. MALZEME VE YÖNTEM	12
3.1. SPEKTRAL YÖNTEMLER.....	12
3.1.1 Nötron Difraksiyonu.....	12
3.1.2 X Işınları Difraksiyonu.....	16
3.1.3 Elektron Difraksiyonu.....	18
3.1.4 Raman Spektroskopisi.....	20
3.2. POTANSİYEL MODELİ.....	24
3.3. MOLEKÜLER DİNAMİK.....	26

3.3.1 Verlet Algoritması.....	27
3.3.2 Simulasyon Hücresi.....	29
3.4. RADYAL DAĞILIM FONKSİYONLARI.....	30
3.5 ORTALAMA KARE YERDEĞİŞTİRME ve DİFÜZYON KATSAYISI.....	31
4. BULGULAR	33
4.1.POTANSİYEL MODELİ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ.....	33
4.2. Na ₃ AlF ₆ YAPISI ÜZERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	35
4.3.NaAlF ₄ YAPISI ÜZERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	43
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	53

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Çiyolit ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) kompozisyonunun iyonik konumların anlık fotoğrafı.....	8
Şekil 2.2 : Dört, beş ve altılı koordine olmuş komplekslerin asimetrik nefes alma titreşimleri ve kısa-mesafe(SR) mekanizması için hesaplanan izotropik Raman spektra	9
Şekil 2.3 : Dört, beş ve altılı koordine olmuş komplekslerin simetrik nefes alma titreşimleri ve gama hiperpolarizibilite mekanizması için hesaplanan izotropik Raman spektra	9
Şekil 2.4 : Kısa mesafe ve gamma mekanizmalarının sıcaklıkla olan değişimlerinin gösterimi.....	10
Şekil 2.5 : Al-Al, Al-Na, Al-F iyonlarının radyal dağılım fonksiyonları.....	11
Şekil 2.6 : 4 ve 6'lı kompleks yapılar için normal modların durum yoğunluğu ve $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ kompozisyonunda hesaplanan depolarize Raman altspektrası arasındaki ilişki.....	11
Şekil 3.1 : Saçılma vektörü \vec{Q} ve geliş doğrultusu ile 2θ açısı yaparak saçılmaya uğrayan nötronun hız ve dalga vektörlerindeki değişim.....	13
Şekil 3.2 : UCl_3 sistemi için deneysel Nötron Difraksiyonu (ND) ve x-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmalarından elde edilmiş olan $G(r)$, toplam açısız dağılım fonksiyonları ve $g_{\alpha\beta}(r)$, kısmi çift dağılım fonksiyonları	16
Şekil 3.3 : Gelen x-ışınının ardışık iki düzlem kristal tabakasından saçılımı.....	17
Şekil 3.4 : (a)Raman olayının şematik açıklaması. (b) Raman spektrumu şematik açıklaması.....	23
Şekil 3.5 : Periyodik Sınır Koşulları uygulaması.....	29
Şekil 3.6 : En Yakın Komşu Hesaplaması.....	29
Şekil 3.7 : LiCl 'ün hem kristal hem eriyik fazı için kısmi radyal dağılım fonksiyonu	30
Şekil 3.8 : AlCl_3 ve FeCl_3 eriyikleri için zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirme grafik gösterimi.....	32
Şekil 4.1 : Lindsay potansiyeli ile hesaplanan sıvı Na_3AlF_6 kompozisyonunun Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	36
Şekil 4.2 : Sıvı Na_3AlF_6 karışımının Radyal Dağılım Fonksiyonu	36
Şekil 4.3 : Na_3AlF_6 kompozisyonu için Lindsay potansiyeli ile elde edilen titreşim modları.....	37
Şekil 4.4 : Na_3AlF_6 karışımının titreşim modları	38
Şekil 4.5 : Na_3AlF_6 için İzotropik Raman spektra.....	39
Şekil 4.6 : Na_3AlF_6 karışımının γ mekanizması için izotropik Raman spektrası.....	39
Şekil 4.7 : Na_3AlF_6 kompozisyonunun yapı faktörü grafiği	40
Şekil 4.8 : Na_3AlF_6 için Lindsay potansiyeli [42] ile hesaplanan ortalama kare yer değiştirme.....	41
Şekil 4.9 : Na_3AlF_6 eriyiği için hesaplanan ortalama kare yer değiştirme.....	41

Şekil 4.10 :	Na₃AlF₆ yapısının simülasyondan elde edilen anlık görüntüsü	42
Şekil 4.11 :	NaAlF₄ kompozisyonunun [42] potansiyeli elde edilen radyal dağılım fonksiyonu.....	43
Şekil 4.12 :	Sıvı NaAlF₄ karışımının Radyal Dağılım Fonksiyonu.....	44
Şekil 4.13 :	NaAlF₄ eriyiği için kare ortalama yer değiştirme(MSD).....	45
Şekil 4.14 :	NaAlF₄ yapısının simülasyondan elde edilen anlık görüntüsü.....	46

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Çift Potansiyel Parametreleri [7]	7
Tablo 4.1	: Çift Potansiyel Parametreleri [42].....	34
Tablo 4.2	: Potansiyel modellemesi sonucu elde edilen çift potansiyel parametreleri.....	35
Tablo 4.3	: AlF ₃ /NaF karışımının 1250 K deki simetrik sıkışma frekans durum yoğunlukları pikleri.....	38
Tablo 4.4	: İyon çiftleri için bağ uzunlukları.....	38

SEMBOL LİSTESİ

\vec{Q}	: saçılma vektörü
Π	: kutuplanma tensörü
$I(Q)$: ışın şiddeti
λ	: dalga boyu
h	: planck sabiti
v	: hız
m	: kütle
E	: kinetik enerji
\vec{k}	: dalga vektörü
θ	: saçılma açısı
V	: toplam hacim
N	: toplam tanecik sayısı
ρ	: ortalama atom sayı yoğunluğu
$g_{\alpha\beta}(r)$: kısmi çift dağılım fonksiyonu
$S_{\alpha\beta}(Q)$: kısmi çift yapı faktörü
c_{α}, c_{β}	: α ve β ile karakterize edilen atomların konsantrasyonları
b_{α}, b_{β}	: α ve β ile karakterize edilen atomların saçılma uzunlukları
$F(Q)$: toplam yapı faktörü
$G(r)$: toplam açısal dağılım fonksiyonu
d	: kristal düzlemleri arasındaki uzaklık
V	: potansiyel farkı
e	: elektron yükü
φ	: saçılma açısının yarısı
$\vec{E}(t)$: elektrik alan vektörü
w_L	: elektrik alan vektörünün açısal frekansı
\vec{M}	: molekülün elektrik dipol moment vektörü
q_i	: i. normal titreşim modu ($i=1 \dots K$)
ν_L	: lazer frekansı
ν_i	: molekülün titreşim frekansı

$\bar{\mu}$: indüklenmiş dipol moment
$V_{ij}(r_{ij})$: i . ve j . iki iyon arasındaki etkileşim potansiyeli
z_i, z_j	: etkin yükler
r_{ij}	: i ve j ile karakterize edilen iyonlar arası bağ uzunluğu
B_{ij}	: itmenin büyüklüğünü kontrol eden terim
α_{ij}	: itmenin azalması
C_{ij}^6	: dipol-dipol dispersiyon etkisi
C_{ij}^8	: dipol-kuadrupol dispersiyon etkisi
α_i	: i . iyonun polarizebilitesi
P_i	: i . iyonun elektron sayısı
f_{ij}^6, f_{ij}^8	: sönüm parametreleri
b	: sönüm fonksiyonunun şiddetini kontrol eden parametre
K	: molekülün normal titreşim koordinatlarının sayısı
F	: iki parçacığa etkiyen kuvvet
δ	: uygun bir sabit
$F_{il}[x^{(n)}]$: l . kartezyen koordinatlarında n . adımda i . iyona etki eden kuvvet
$n_{\alpha\beta}$: α türünün merkez iyonundan $r \rightarrow r + \delta r$ aralığındaki mesafede β türlerinin iyon sayısı
n_{id}	: ideal bir gazda aynı aralıktaki iyon sayısı
D	: difüzyon sabiti
C	: sabit
P_{ij}	: olasılık dağılım fonksiyonu

ÖZET

SIVI AlF_3/NaF KARIŞIMLARININ YAPI ANALİZİ: TEORİK RAMAN SPEKTRA

AlF_3/NaF karışımlarının sıvı fazını nümerik olarak incelemek için sıvının dinamik özelliklerini verecek bir hesaplama metoduna ihtiyacımız vardır. Sıvı yapısını daha iyi tanımlamak için sıvıhal simülasyonlarında kullanılan potansiyel sıvı ve katı fazlar arası transfer edilebilir olmalıdır. Bu tez çalışmasında katı ve sıvı durumlarını verecek uygun bir potansiyel, Paul Madden'nin simülasyon metodu (Castiglione, M.; Wilson, M., Madden, P.A. Phys. Chem. Phys. 1999, 1, 165.) kullanılarak bir molekül dinamiği çalışması içerisinde oluşturuldu. Karışımların çeşitli kompozisyonları için Al-Al, Al-Na, Al-F ve Na-F radyal dağılım fonksiyonları ve Al^{3+} iyonunun koordinasyon sayıları bulundu. Sistemlerin kristalleşmediği ve tüm kompozisyonların sıvı fazda olduğu, difüzyon katsayıları analiz edilerek, belirlendi.

Bu tezde sıvı Na_3AlF_6 (Cryolite)'nin teorik Raman spektra'sı bilgisayar simülasyonundan hesaplanmış ve potansiyel modelinin sonuçlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Kriyolit spektrasında ortaya çıkan band yapısıyla bu eriyiklerde mevcut olan AlF_6 , AlF_5 ve AlF_4 kompleks iyonlarının titreşim modları arasındaki bağlantı tartışılmıştır.

SUMMARY

A STRUCTURAL ANALYSIS OF LIQUID AlF_3/NaF MIXTURES: THEORETICAL RAMAN SPECTRA

In order to study the nature of the liquid phase of AlF_3/NaF mixtures numerically we need a computer simulation method which will yield the dynamical properties of the liquid. To get a better description of the liquid structure the potential used in the liquid state simulation calculations should be transferable between the liquid and solid phases. In this thesis the method of Madden et al. (Castiglione, M.; Wilson, M., Madden, P.A. Phys. Chem. Phys. 1999, 1, 165.) was used within a molecular dynamics calculation to build a suitable potential model which produces the solid and liquid states. The Al-Al, Al-Na, Al-F and Na-F radial distribution functions and the coordination numbers of Al^{3+} ion are obtained for various compositions of the mixtures. By analyzing the diffusion coefficients it was determined that the systems which are not crystalized are in the liquid phase for all compositions.

In this thesis study the theoretical Raman spectra of liquid Na_3AlF_6 (Cryolite) was calculated by computer simulation and the effects of the potential model on the results are examined in detail. The relationship, between the bands appearing in the spectra and the vibrational modes of the AlF_6 , AlF_5 and AlF_4 complex ions which are present in these melts, is discussed.

1. GİRİŞ

Ergimiş tuz ailesinin en basit sınıfını AX (A: Li, Na, K, Cs , Rb ve X: F,Cl, Br, I) formülü ile bilinen alkali halojenürler oluşturur. Alkali halojenürler; 1000 K (Kelvin) civarında büyük hacim değişimi göstererek ergirler. Sıvı alkali halojenürler, termodinamik, transport, elektrokimyasal özellikleri ve yapılarının belirlenmesi ile ilgili birçok çalışmanın konusunu oluşturur [1,2,3,4,5].

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

İyonik sistemler olarak bilinen ergimiş tuz karışımları üzerindeki deneysel çalışmalar; teknolojik gereksinimleri nedeniyle literatürlerde önemli yer tutmaktadır. Sistemlerin yapısının ve ergime mekanizmasının anlaşılması için çeşitli deneysel ölçümler yapılmaktadır. Bunlardan bazıları X-ışını Difraksiyonu, nötron difraksiyonu, Raman spektroskopisi, elektron difraksiyonu deneyleridir.

Deneysel yöntemlerin yanı sıra materyalin yapısını anlamak için geliştirilen simülasyon yöntemlerinden biri olan Akdeniz ve Tosi [6] iyonik modeli temel alınarak basit ve kompleks yapılu tuz karışımları üzerindeki kuramsal potansiyel iyileştirme çalışmaları iyonlar arasındaki ayrıntılı etkileşimleri içeren bir rafine potansiyel enerjinin oluşturulması esasına dayanır. Bu çalışmalarda bulunan iyonik potansiyeller yardımıyla yapılan moleküler düzeydeki çalışmalardan ve yerel yapı analizlerinden elde edilen sonuçlar birçok sistemlerin yapısının anlaşılmasında yardımcı olmuştur.

Son zamanlarda, ergimiş tuzlardan üç-değerlikli halojenürlerin ve bunların alkali halojenürlerle olan karışımlarının yapılarının incelenmesi deneysel ve simülasyon

çalışmalarının ilgisini çekmiştir[7]. Ergime süresince hacim ve entropi değişimi ile difüzyon katsayıları gibi fiziksel parametreler incelendiğinde, bu sistemleri ergime mekanizmaları ve sahip oldukları sıvı yapısı bakımından sınıflandırmak mümkündür [8,9]. Mevcut deneysel ve simülasyon çalışmalarının [10,11,12,13] sonuçları gözönüne alındığında güncel önemini koruyan bazı üç değerlikli halojenler için ortaya şu sonuçlar çıkmaktadır:

i) $AlCl_3$ ve $FeCl_3$ büyük bir hacim ve entropi değişimi ile düzlem tipi kristal yapıdan kısmen iyonize olmuş moleküler yapıdaki sıvı forma sahip olan Al_2Cl_6 ve Fe_2Cl_6 yapılarına dönüşür. Bu yapı ideal olarak düşünüldüğünde metal iyonu etrafında koordine olmuş klorların oluşturduğu iki tetrahedral yapının bir klor-klor kenarının paylaşılması sonucu ortaya çıkar[10].

ii) YCl_3 çok az hacim değişim ile düzlem tipi yapıdan iyonik yapıya geçer ve bu iyonik yapı nötron difraksiyonu sonuçları ile incelendiğinde difraksiyon eğrisindeki ilk keskin maksimumun $k = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$ dalga sayısı değeri ara mesafede oktahedral tipi bir koordinasyonun varlığını belirler [11].

iii) UCl_3 gibi tipik iyonik kristal yapıya sahip $LaCl_3$, $PrCl_3$, $SmCl_3$ ve $GdCl_3$ lantanid metal klorürler, belirgin bir hacim değişimi göstererek tamamen iyonize olmuş sıvı yapıya ergirler [12].

iv) $SbCl_3$ küçük bir entropi değişimi ile moleküler tipi kristal yapıdan, kısmen iyonize olmuş, moleküller arası güçlü etkileşmeye sahip moleküler sıvı yapısına geçer [13].

Bu sistemler için kristal yapıdan sıvı yapıya geçiş ve sıvı yapıdaki iyonlararası etkileşmeler, kimyasal bağların oluşumu, günümüzün yaygın araştırma konularındandır.

Bu tezde konu olan sistemler, tuz eriyiklerinin genel kompozisyonu MX_3/AX (burada M: üç-değerlikli metal, A: alkali metal ve X: halojen) birçok elektrokimya teknolojisinin ilgi alanındadırlar. Ergimiş kriyolit (Na_3AlF_6) alüminyum endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Bu sistemlerin ergime sıcaklıkları yüksek olduğundan dolayı ortaya çıkan zorluklar nedeniyle Al^{+3} iyonları çevresindeki koordinasyonu direkt olarak

verecek nötron ve X-ışınları deneyleri yoktur. Buna karşılık yaygın çalışmalar Raman Spektroskopisi yöntemi kullanılarak Gilbert ve çalışma gurubu [14,15] tarafından yapılmıştır.

Ergimiş NaF/AlF₃ karışımının Al⁺³ iyonu etrafındaki koordinasyonunu veren teorik Raman spektrası bilgisayar simülasyonu yardımıyla elde edilmiştir [7]. Bu çalışmada Na₃AlF₆ ve NaAlF₄ sistemlerindeki iyonların ve mevcut moleküler yapıların dağılımları molekül dinamiği simülasyon çalışmaları ile incelenmektedir. Akdeniz ve Madden'in [7], Na₃AlF₆ kriyolit kompozisyonu için teorik Raman spektra sonuçları 2. Bölüm'de anlatılmaktadır.

3. Bölüm'de ergimiş tuzların yapılarının incelenmesinde kullanılan teorik ve deneysel yöntemler anlatılmaktadır. Akdeniz ve Madden'in teorik Raman spektra [7] çalışmasında kullandıkları iyonlararası ayrıntılı etkileşmeler için geliştirilen potansiyel modeli anlatılmakta ve yapılan simülasyon çalışmasının algoritması verilmektedir.

4. Bölüm'de, iyonlararası ayrıntılı etkileşmeleri içeren potansiyel modeli kullanılarak hesaplanan; sıvı NaF/AlF₃ karışımlarının teorik Raman spektra sonuçları, mevcut deneysel ve teorik çalışmaların sonuçları ile birlikte karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

5. Bölüm'de yer alan tartışma ve sonuç bölümü'nde; sıvı NaF/AlF₃ karışımlarının teorik Raman spektra sonuçlarının mevcut deneysel ve teorik verilerle karşılaştırması yapılarak, çalışmada kullanılan iyonik potansiyel modelinin tartışması yapılmaktadır.

Sistemler arası transfer edilebilir parametrelere sahip, teknolojide kullanılan deneysel verileri ortaya koyan bir simülasyon modelinin geliştirilmesi, endüstriyel üretim teknolojisinde önemli gelişmelere neden olacak, çok değerlikli metal-halidlerin ve bunların alkali halidlerle olan karışımlarının yapılarının daha iyi anlaşılmasını ve bu konuda yapılacak olan teorik ve deneysel çalışmalara önemli katkılar sağlayacaktır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. BİR ARAÇ OLARAK SİMÜLASYON

Bir materyalin özelliklerini doğru bir şekilde öngörmek ve onun şekillerini çıkarmayı veya nasıl geliştirileceğini elde etmek için materyalin mikroskopik yapısı hakkında ayrıntılar bilinmelidir. Örneğin; parçacıkların yerel yapısının açık bir resmi ve komşu parçacıkların etkisi altındaki dinamikleri. Bu hareketin ve yapının açık bir resmini anlamak için materyalin makroskopik özelliklerini daha iyi anlamak gereklidir.

İleri deneysel tekniklere rağmen, en yoğun fazlı materyallerde atomik yapıyı araştıran deneyçiler için bu hala çalışılması zor bir konudur. Atomlar tarama tünelleme mikroskopisiyle katı yüzeyler üzerinde ya da yüksek çözünürlükte iletken elektron mikroskopisiyle belli yüksek simetri kristallerinde gözlenebilir. Buna karşın bunlar genel kural çıkarımlarıdır. Ayrıca burada uzaysal ve zamansal ortalamadan dolayı deneysel bilgide mikroskopik bilginin önemli bir bölümü de kesin olarak ölçülemez. Bu nedenle deneysel çalışmaların kompleks materyallerin yapısını tamamıyla anlamak ve davranışının modellerini önermek için söylenebilen bütün bilgileri sağlayamadığı açıktır. Modeller deneysel sonuçların temeli üzerine önerilebilir ama onların doğruluğu, çok cisim problemlerinin getirdiği zorluklar nedeniyle, tam olarak ispatlanamaz.

Bilgisayar simülasyonları bir diğer şekilde mikroskopik yapının ve atomların ya da iyonların bireysel davranışlarının direkt olarak gözlemlenmesine izin verir. Ve böylece mikroskopik ve makroskopik davranışlar arasındaki ilişki çalışılabilir. Bileşiklerin yararlı özellikleri yanında fiziksel olayların bu büyük anlamı ile teorik olarak bileşimlere uyarlamak ve istenen uygulamalar için en etkili bileşikleri elde etmek için metotlar hazırlamak mümkündür.

2.2. İYONİK SIVILARIN YAPI ANALİZİ

Yakın zamanda yapılan çalışmalar; kısmen kompleks eriyik tuzların Raman spektrasını simüle etmenin mümkün olduğunu göstermiştir [16,17]. İyonik yapıdaki eriyiklerin elektronik yapılarının hesaplanmasında kullanılan modelin, iyon polarizebilitelerini de içermesi bu tip iyonik sıvıların yapılarının daha iyi açıklanmasını sağlamıştır [18,19,20]. Üç değerlikli LaCl_3 ve ScCl_3 'in saf eriyikleri veya CsCl ve NaCl ile olan karışımlarının iyonik yapı hesaplamaları sonuçları [21,22,23], ile deneysel Raman spektra sonuçları [24,25] uyumlu sonuçlar vermiştir.

Ergimiş MX_3/AX (M; üç değerlikli metal, X; halojen, A; alkali metal) karışımları elektrokimya teknolojisinde önemli kullanım alanlarına sahiptir [24,25], saf metaller ve alaşımlar halinde üretilip metalurji, petrol, seramik ve cam başta olmak üzere çeşitli endüstri dallarında tüketilirler. Sıvı kriyolit gibi yüksek erime sıcaklığına sahip karışımlarla, X-ışını ya da nötron difraksiyonu gibi deneysel yöntemlerle çalışmanın büyük zorlukları vardır. Buna karşın Gilbert ve arkadaşları tarafından, sıvı kriyolit üzerine yapılan [14,15] Raman çalışmaları, bu karışımların yapılarının daha iyi açıklanmasını sağlamıştır.

MD (Moleküler Dinamik) simülasyonları çeşitli kutuplanabilir iyon etkileşim potansiyeli ile iyonik sıvılardaki yapıyı ergime sıcaklığı civarında açıklamaya yardımcı olmuştur [18,26]. Kristal yapıları bilinmeyen sistemin kararlı durumlarında kutuplanabilirlik etkileri önemli rol oynar. Potansiyeller sistemi oluşturan izole edilmiş moleküllerinin titreşim frekanslarını bulmak için de kullanılmıştır ve titreşim frekanslarının deneysel spektrayla iyi uyumlu olduğu görülmüştür [7].

Alkali halid solüsyonlarındaki simülasyon çalışmalarında çok değerlikli katyonların koordinasyon yapısı tartışmasında, katyonların koordinasyon sayısının verilen bir anyon için önerilen koordinasyon sayısına karşı geleceği tahmin edilmiştir.

2.2.1 Raman Spektrumu :

Saçılma vektörü \vec{Q} ile karakterize edilen saçılma geometrisi için ışık saçılma spektrumu ile gelen ve saçılan radyasyonun polarizasyonları, kartezyen koordinatları a ve b olmak üzere, sistemin Π_{ab} kutuplanmasının Q . uzaysal Fourier bileşeninin korelasyon fonksiyonunun spektrumuyla doğru orantılıdır [27,28,29]. Yani, I_{ab}

$$I_{ab}(Q, \omega) \propto \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \Pi_{ab}(Q, t) \Pi_{ab}(Q, 0)^* \rangle \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. İyonik bir materyal için kutuplanma tensörü dört bileşene ayrılır:

$$\Pi_{ab} = \Pi_{ab}^{SR} + \Pi_{ab}^{\gamma} + \Pi_{ab}^B + \Pi_{ab}^{DID} \quad (2.6)$$

Π_{ab}^B ve Π_{ab}^{γ} terimi, iyonlar arası Coulomb etkileşmeleri nedeniyle hiperpolarizasyon ile anyon kutuplanmasındaki değişimleri gösterir. B : İyonların dipol-kuadropol hiperpolarizebilitelerini, γ : İyonların dipol-dipol-dipol hiperpolarizebilitelerini, Π_{ab}^{DID} : dipollerce indüklenmiş dipollerin katkısını, Π_{ab}^{SR} : kısa mesafe (SR) etkileşmelerinden dolayı iyonun deformasyonu ve sıkışmasıyla polarizebilitesindeki değişimlerden kaynaklanır.

İyonlararası farklı etkileşmelerden dolayı karmaşık olan iyonik bir sistemin ışık saçılma spektrumuna bu dört ayrı mekanizmanın katkıda bulunması beklenir. İzotropik spektrum; kutuplanma yoğunluğu tensörünün izi ile ifade edilir.

$$\Pi_I \equiv \Pi_{xx} + \Pi_{yy} + \Pi_{zz} \quad (2.7)$$

(2.7) denklemini polarize spektranın baskın olduğu durumu gösterir. Π_{ab}^{SR} ve Π_{ab}^{γ} , Coulomb alan gradyenti ve dipol-dipol etkileşim tensörünün izsiz doğasından dolayı, Π 'nin izine katkıda bulunan mekanizmalardır. İzotropik spektrum, SR ve γ

'altspektra'sı denilen Π_I^{SR} ve Π_I' 'nin otokorelasyon fonksiyonlarının spektrası ve onların karşı-korelasyon fonksiyonunun spektrumu gibi üç terimin toplamı olarak görülebilir. Depolarize spektrum ise Π_{xy} gibi Π 'nin anizotropik bileşenleriyle hesaplanır.

2.2.2 NaF/AlF₃ Karışımlarının Simüle Edilmiş Raman Spektrası :

Na₃AlF₆, Na₅Al₃F₁₄, NaAlF₄ sınırları üzerindeki yakın zamanda yapılan simülasyon çalışmalarında kullanılan potansiyel parametreleri, önceki çalışmalarda kullanılan parametrelerin modifiye edilmesiyle bulunmuştur [30]. Aynı sabit basınçta simüle edilen sistemlerde polarizebilite yalnızca F⁻ ve Na⁺ iyonlarıyla sağlanır, Al⁺³ iyonunun polarizebilitesi zayıftır.

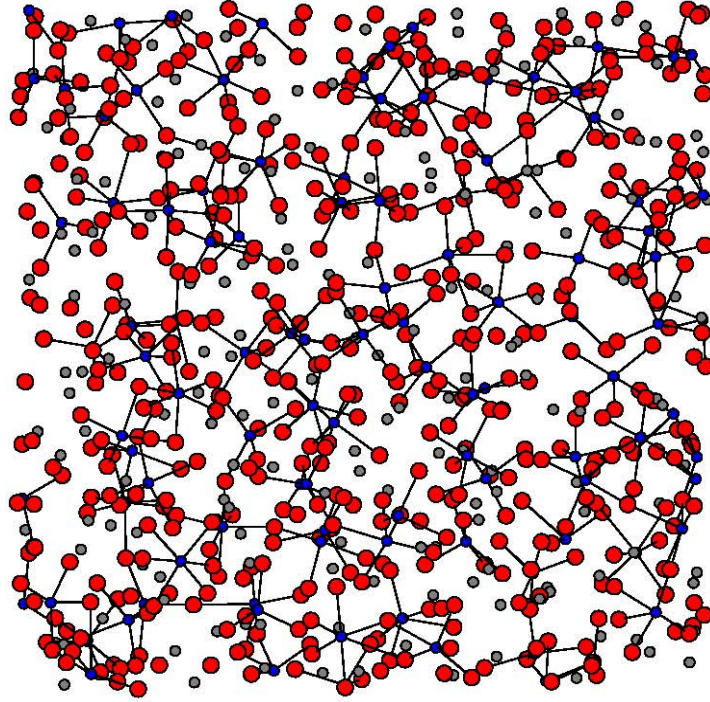
Erime noktasına yakın, 1250 K sıcaklığında 500-600 arasında iyon içeren AlF₃/NaF karışımlarının uzun süreler sonucunda elde edilen ve Raman spektrası simülasyonunda kullanılan potansiyel parametreleri Tablo 2.1.'de verilmektedir [7].

Tablo 2.1. : Çift Potansiyel Parametreleri [7]

İyon çifti	B _{ij}	α _{ij}	C _{ij} ⁶	C _{ij} ⁸	b _{ij} ⁶	b _{ij} ⁸
F ⁻ - F ⁻	30.53	1.63	63.337	777.897	1.6	1.6
Al ⁺³ - F ⁻	99.50	2.2	0.0	0.0	2.9	2.9
Na ⁺ -F ⁻	3.40	1.903	12.061	45.0	1.9	1.9
Al ⁺³ -Al ⁺³	50.0	2.2	0.0	0.0	1.5	1.0
Na ⁺ -Na ⁺	11.57	1.603	1.588	0.0	2.9	2.9
Al ⁺³ -Na ⁺	0.0	2.2	0.0	0.0	1.5	1.0

* Bütün parametreler atomik birimde verilmiştir.

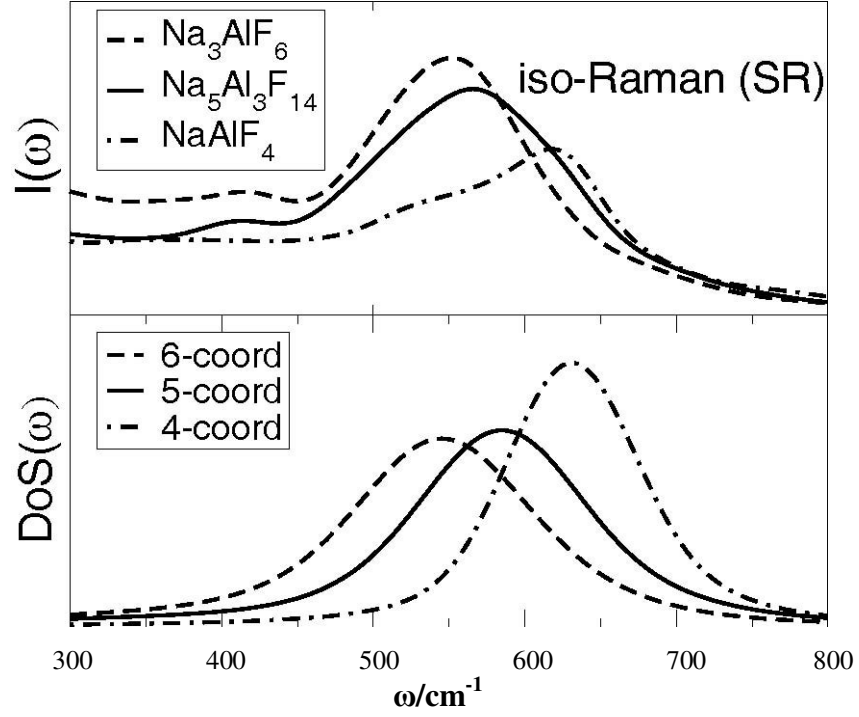
Şekil 2.1.'de, 1350 K'de ve çiyolit (Na₅Al₃F₁₄) kompozisyonu içinde simülasyondan [7] alınan iyonik konumların anlık bir fotoğrafı gösterilmiştir. F⁻ iyonları kırmızı, Al⁺³ iyonları mavi ve Na⁺ iyonları gridir. Çizgiler radyal dağılım fonksiyonunda olduğu gibi Al ve F iyonları arasındaki bağları gösterir. Bu fotoğraf bu kompozisyondaki eriyiğin, Al türlerinin 4, 5 ve 6'lı yapı içerdiğini göstermektedir.



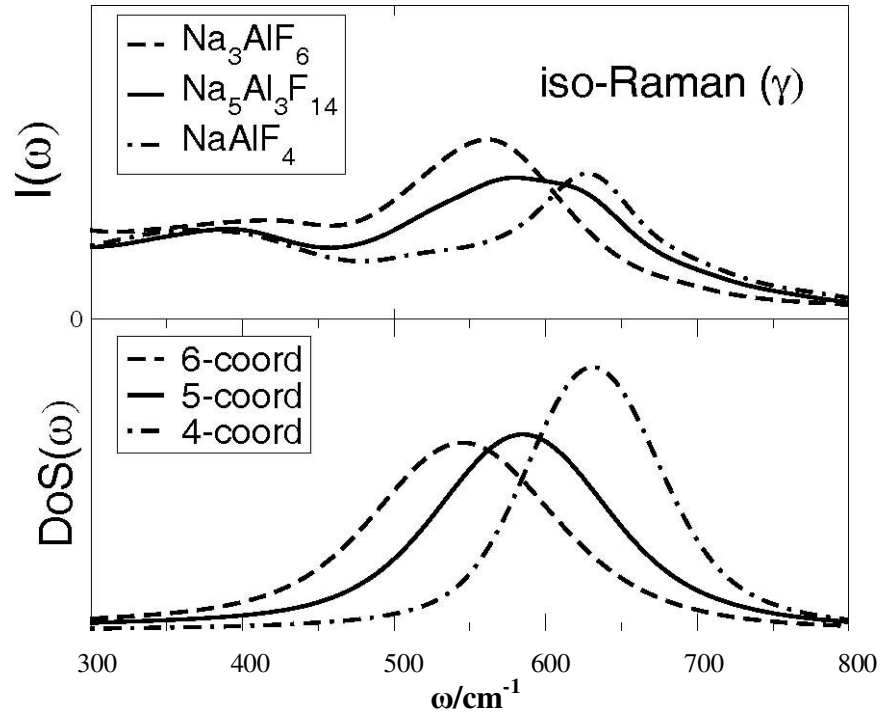
Şekil 2.1 Çiyolit ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) kompozisyonunun bir simülasyonunda iyonik konumların anlık gösterimi [7]. F iyonları kırmızı, Al^{+3} iyonları mavi ve Na^+ iyonları gridir.

Daha önce 1350 K de yapılmış olan MD çalışmasından hesaplanan izotropik spektra sonuçları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir [7]. Şekil 2.2. ve Şekil 2.3.'ün üst panellerinde ayrı olarak SR ve gamma kutuplanma mekanizmasıyla ilişkilendirilen altspektra gösterilmiştir. Buradaki ana band Al merkezli koordinasyon kompleksinin simetrik nefes alma moduyla ilişkilendirilmiştir [7].

Alt panelde ise durum yoğunlukları görülmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi durum yoğunluğu pikleri azalan frekans sırasıyla AlF_4^- , AlF_5^{-2} , AlF_6^{-3} dür ve bu durum yoğunlukları pikleri ile Raman bandlarında görülen davranışlar arasında iyi bir uyum vardır. Bunların sonucunda Na_3AlF_6 için SR Raman bandında görülen 6'lı koordinasyon kompleksi (AlF_6^{-3}) baskındır [7].

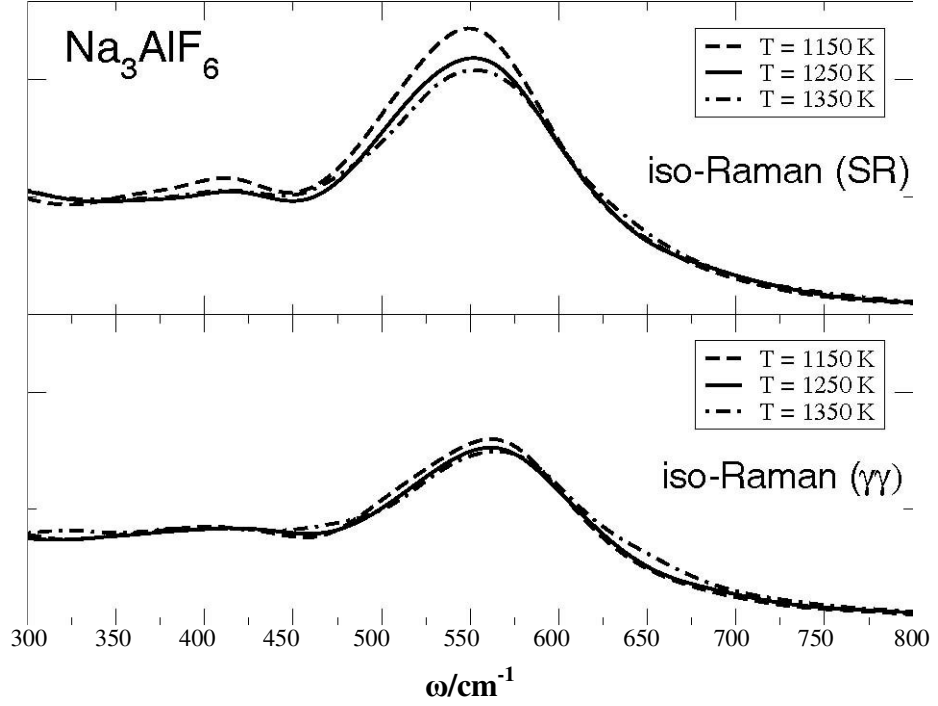


Şekil 2.2. Dört, beş ve altılı koordine olmuş komplekslerin asimetrik nefes alma titreşimleriyle karşılaştırılan üç farklı eriyik kompozisyonunda kısa-mesafe(SR) mekanizması için hesaplanan izotropik Raman spektra (üst panelde) [7].



Şekil 2.3. Dört, beş ve altılı koordine olmuş komplekslerin simetrik nefes alma titreşimleriyle karşılaştırılan üç farklı eriyik kompozisyonunda gamma hiperpolarizibilite mekanizması için hesaplanan izotropik Raman spektra (alt panelde) [7].

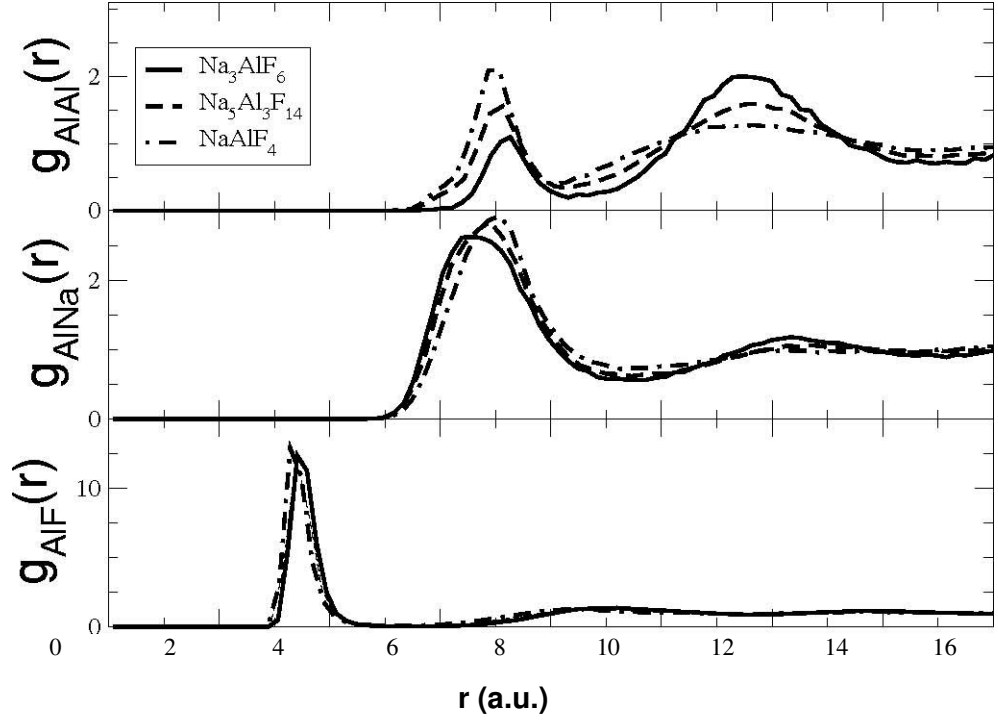
Sıcaklığın Raman spektrumuna etkisi daha önce Gilbert ve çalışma grubu tarafından tartışılmıştır. Şekil 2.4'te kriyolit kompozisyonu için sıcaklığın SR ve Gamma mekanizmalarına etkisi gösterilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla beraber ana banttaki pikin azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında sıcaklığın artmasıyla 400 cm^{-1} civarında zayıf bir pikin varlığı deneysel sonuçlarla uyumlu olarak elde edilmiştir [7].



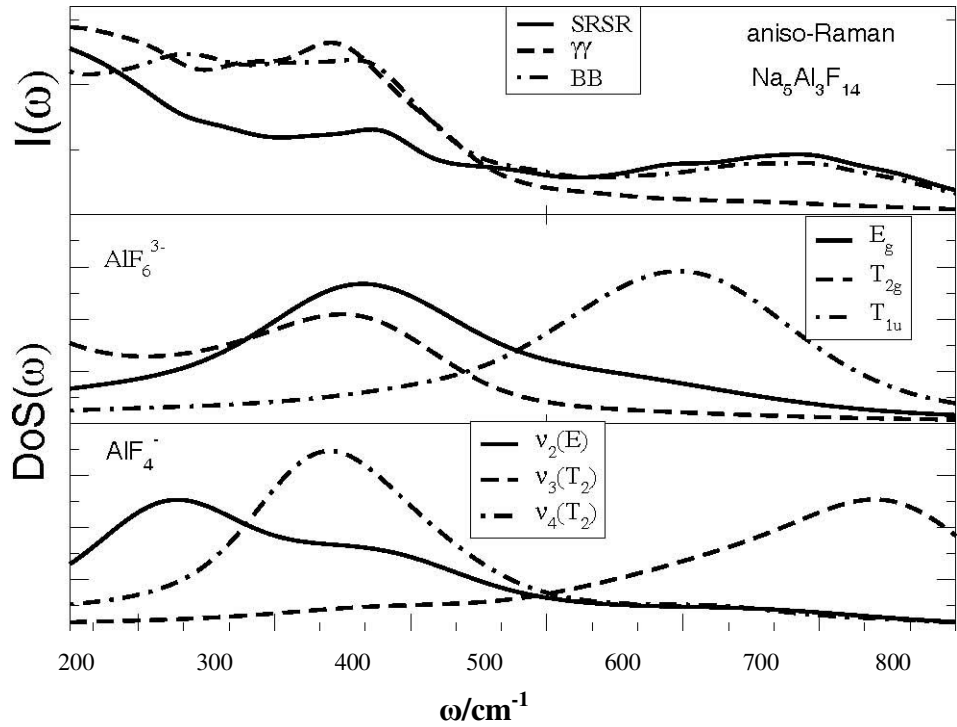
Şekil 2.4 Kısa mesafe ve gamma mekanizmalarının sıcaklıkla olan değişimlerinin gösterimi

Şekil 2.5'te NaAlF_4 , Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ karışımlarının radyal dağılım fonksiyonları gösterimi sunulmaktadır. Şekillerde Al^{+3} iyonunun karışımdaki bütün iyonlarla arasındaki radyal dağılımı gösterilmiştir. Atomik yarıçapı 4.8 au olan Al^{+3} iyonunun bu mesafede komşu iyonların bulunma olasılığı hesaplanmıştır. Komşu iyonlar bu mesafe içinde bulunan F^- iyonlarıdır [7].

Şekil 2.6.'da eriyikteki 4 ve 6'lı kompleks yapılar için normal modların durum yoğunluğu ve $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ çiyolit kompozisyonunda hesaplanan depolarize Raman altspektrası arasındaki ilişki gösterilmiştir. İzole edilmiş kompleksler için depolarize spektraya katkıda bulunmayan simetrik sıkışma modları atılmıştır [7].



Şekil 2.5 Karşılaştırmalı olarak verilen Al-Al, Al-Na, Al-F iyonlarının radyal dağılım fonksiyonları [7].



Şekil 2.6 4 ve 6'lı kompleks yapılar için normal modların durum yoğunluğu ve $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ kompozisyonunda hesaplanan depolarize Raman altspektrasi arasındaki ilişki. ((üst) $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ karışımının anizotropik altspektrasi (tam çizgi, SR; kesikli çizgi, gamma; noktali-kesikli çizgi, B-tansörü) (orta) oktahedral normal titreşim modunun DoS (durum yoğunluğu) spektrasi (alt) NaAlF_4 karışımının tetrahedral durum yoğunluğunun spektrasi) [7].

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 SPEKTRAL YÖNTEMLER

Spektroskopi, maddelerin ışıkla olan etkileşimlerini çalışarak, maddelerin soğurduğu ve yaydığı ışığı veya daha genel bir ifadeyle elektromanyetik dalgaları tespit ederek maddenin yapısı hakkında çıkarımlar yapan tekniktir. Bu yönüyle spektroskopi bilimi maddelerin yapıtaşlarını oluşturan atomlar ve atomların birleşerek meydana getirdiği daha kararlı yapılar üzerinde bilgi edinmemizi sağlar. Karmaşık elektronik yapılarına, titreşim ve dönü serbestliklerine bağlı olarak, bir molekül ile bir ışınım arasındaki etkileşimin 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 birçok önemli özellikleri ile ilişkili bilgi elde edilebilir.

3.1.1. Nötron Difraksiyonu :

Nötronlar elektriksel olarak yüksüz parçacıklar olduklarından Coulomb etkileşimi göstermezler bu nedenle madde içinde derinlere nüfus edebilirler. Madde içinde iyonların ve elektronların oluşturduğu elektrostatik potansiyel alanları ile ve çekirdeklerle elastik çarpışmalar yaparak etkileşimlerde bulunurlar ve madde tarafından soğrulabilirler. Çekirdeğin nötronları yakalaması kararsız izotopların oluşmasına neden olur. Uygun deneysel düzenekler ile soğrulan ve saçılan nötronları inceleyerek madde hakkında bilgiler elde edebiliriz. Nötronların de Broglie dalga boyları X-ışını ile karşılaştırılabilecek büyüklükte olduğundan, deneysel düzeneklerin farklı olmasına karşın kullanılan yöntem ve yaklaşımlar X-ışınları difraksiyonu yöntemiyle benzerlik göstermektedir. Ancak nötronlar nükleer reaktörlerden ve hızlandırıcılardan elde edilebildiklerinden bu yöntemle çalışmak her zaman tercih edilememektedir.

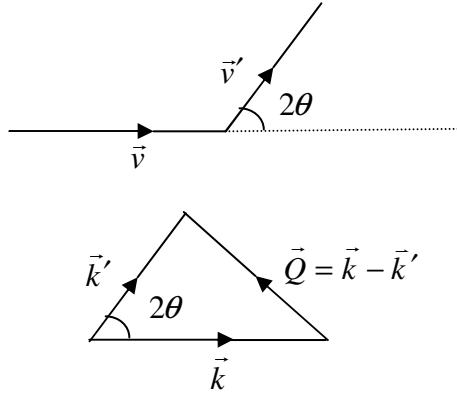
Dalga boyu, λ ölçülebilir bir büyüklüktür. h Planck sabiti olmak üzere, m kütleli bir nötronun sahip olduğu v hızı ile dalga boyu arasındaki ilişki de Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (3.1)$$

bağıntısı ile açıklanır. Dalga vektörü büyüklüğü $k = 2\pi/\lambda$ olan nötronun sahip olduğu kinetik enerji,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.2)$$

bağıntısı ile verilir. Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi dalga vektörü \vec{k} , hızı \vec{v} olan nötron hedefe çarptıktan sonra geliş doğrultusu ile 2θ açı yaparak saçılmaya uğruyor, saçılan nötronun dalga vektörü \vec{k}' hızı \vec{v}' ile verilmektedir. Nötron demetinin kinetik enerjisindeki değişim,



Şekil 3.1. Saçılma vektörü \vec{Q} ve geliş doğrultusu ile 2θ açı yaparak saçılmaya uğrayan nötronun hız ve dalga vektörlerindeki değişim [31].

$$\Delta E = E - E' = \frac{1}{2}(mv^2 - mv'^2) = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) \quad (3.3)$$

bağıntısı ile ve saçılma vektörü \vec{Q} ,

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (3.4)$$

bağıntısı ile verilir. (3.4) bağıntısı ile verilen saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$Q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos(2\theta) \quad (3.5)$$

bağıntısı ile verilir. Elastik saçılmaya uğrayan nötron demetinin enerjisindeki değişim ΔE sıfır olacağından $E = E'$ ve $k = k'$ olur. Dalga vektörünün büyüklüğü değişmez sadece yönü değişirse, saçılma vektörü \vec{Q} 'nin büyüklüğü,

$$Q = 2k \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (3.6)$$

bağıntısı ile verilir. V toplam hacim ve N toplam atom sayısına sahip iyonik bir sıvı için ortalama atom sayı yoğunluğu $\rho = N/V$ dir. α ve β ile karakterize edilen çok atomlu bir molekül için kısmi yapı faktörleri ($S_{\alpha\beta}(Q)$) ile kısmi çift dağılım fonksiyonları ($g_{\alpha\beta}(r)$) arasındaki ilişki,

$$S_{\alpha\beta}(Q) = 1 + \rho \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \exp(iQr) dr \quad (3.7)$$

bağıntısı ile verilir [31,32,33]. Saçılma deneylerinden elde edilen ışın şiddeti ($I(Q)$) ile kısmi yapı faktörleri arasındaki ilişki,

$$I(Q) = N \left[\sum_{\alpha} c_{\alpha} b_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \right] \quad (3.8)$$

bağıntısı ile tanımlanır [31,32,33]. Burada $c_{\alpha} = N_{\alpha} / N$, $c_{\beta} = N_{\beta} / N$ sırasıyla α ve β ile karakterize edilen atomların konsantrasyonlarını ve b_{α} , b_{β} saçılma uzunluklarını tanımlamaktadır.

Çift dağılım fonksiyonu ($g_{\alpha\beta}(r)$) (3.9) bağıntısı ile tanımlanır [31,32,33] ve orijinde bulunan α ile tanımlanan bir atomdan r kadar uzaklıkta β ile tanımlanan atomların bulunma olasılıklarını verir.

$$g_{\alpha\beta}(r) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 Nr} \int dQ (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) Q \sin Qr \quad (3.9)$$

(3.8) eşitliğinin sağındaki son bağıntı,

$$F(Q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} (S_{\alpha\beta}(Q) - 1) \quad (3.10)$$

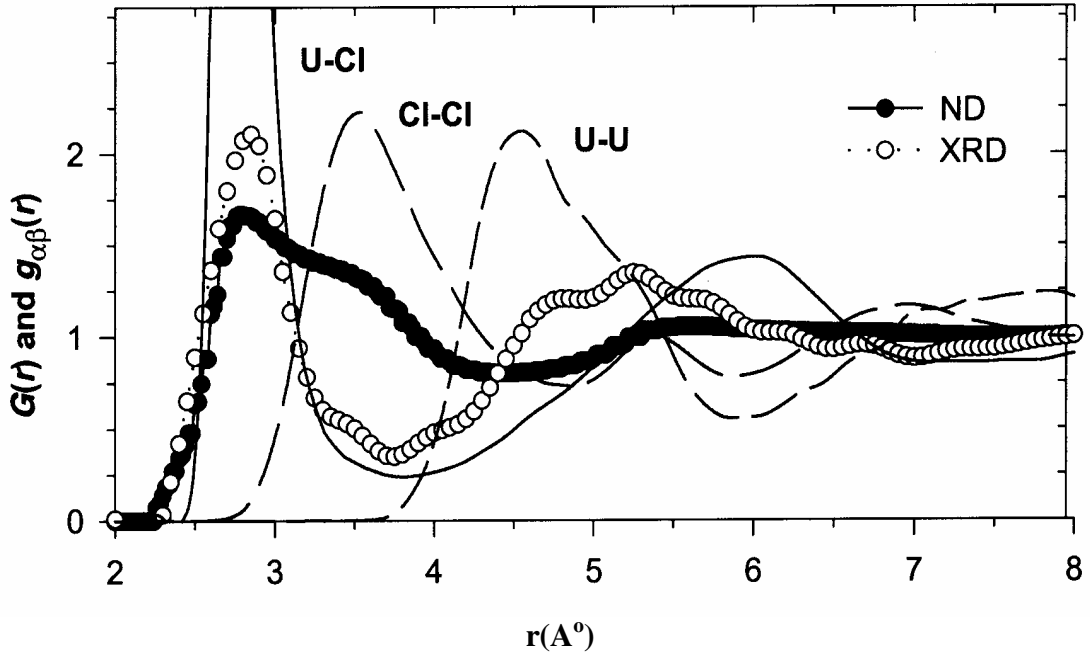
bağıntısı ile verilen toplam yapı faktörünü ($F(Q)$) tanımlamaktadır [31,32,33]. Örneğin; MX_n yapıdaki iyonik bir sıvı için kısmi yapı faktörleri $S_{MM}(Q)$, $S_{XX}(Q)$ ve $S_{MX}(Q)$ olacağından (3.10) bağıntısı ile verilen toplam yapı faktörü,

$$F(Q) = c_M^2 b_M^2 [S_{MM}(Q) - 1] + c_X^2 b_X^2 [S_{XX}(Q) - 1] + 2c_M c_X b_M b_X [S_{MX}(Q) - 1] \quad (3.11)$$

bağıntısı şeklinde yazılır. c_{α} , c_{β} konsantrasyonlarına sahip α ve β ile karakterize edilen farklı atom tiplerinin liner kombinezyonu olan $F(Q)$ 'nin Fourier transformu,

$$G(r) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} \overline{b_{\alpha} b_{\beta}} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \quad (3.12)$$

bağıntısı ile verilen toplam açılal dağılım fonksiyonu olan $G(r)$ 'yi tanımlar [31,32,33]. UCl_3 sistemi için, deneysel Nötron difraksiyonu (ND) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmalarından [31,32] elde edilmiş olan $G(r)$ açılal dağılım fonksiyonları ve $g_{\alpha\beta}(r)$ kısmi çift dağılım fonksiyonları Şekil 3.2.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.2. UCl_3 sistemi için deneysel Nötron difraksiyonu (ND) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmalarından elde edilmiş olan $G(r)$, toplam açısız dağılım fonksiyonları ve $g_{\alpha\beta}(r)$, kısmi çift dağılım fonksiyonları [32].

3.1.2 X Işınları Difraksiyonu :

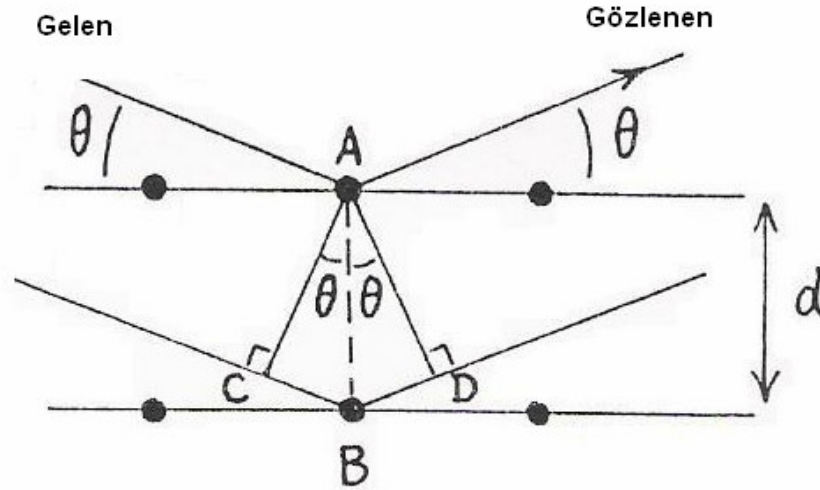
Bir X-ışınları tüpünde katot ile anot arasına uygulanan potansiyel farkı elektronların ivmelenmesine dolayısı ile enerji kazanmalarına yol açar, elektronların anot'a çarpıp aniden durmaları sonucunda X-ışınları üretilir. X-ışınları radyoizotop kullanılarak elektron yakalanması ve beta bozunması yollarıyla da elde edilebilir. Uygulanan potansiyel farkı etkisiyle hızlandırılmış elektronların madde içinde atom çekirdekleri yakınından geçerken atomların frenleyici etkisiyle enerjilerini ışın şeklinde yayarak yavaşlamaları sonucu X-ışınları meydana geldiği görülür. Bu tip X-ışınları sürekli X-ışınları olarak adlandırılır. Hızlandırılmış elektronlar atomların iç yörüngelerindeki elektronlardan birini kopartacak olursa, üst yörüngedeki elektronlar boşalan bu yeri doldururlar. Bu arada yer değiştiren elektron iki enerji düzeyi arasındaki fark kadar bir enerjiye sahip x-ışını yayımlar. Meydana gelen bu x-ışınları da karakteristik x-ışınları olarak adlandırılır.

X-ışınları difraksiyon (kırınım) yöntemi özellikle ağır atomlardan oluşan ve kristal haldeki moleküler yapıların incelenmesinde kullanılmaktadır. X-ışınları ile madde arasındaki etkileşmeyi inceleyen X-ışını spektroskopik yöntemleri, X-ışını ışıma

spektroskopisi (X-ışını floresans spektroskopisi) ve X-ışını soğurma spektroskopisi olarak adlandırılan iki spektroskopik yöntem olarak kullanılmaktadır.

X-ışını spektroskopisinde, bir X-ışını kaynağına (X-ışını tüpü veya radyoizotop), difraksiyon için kristale (genellikle NaCl veya LiF kristalleri kullanılır) ve sayım için bir dedektör'e (genellikle Ar ve Ne gibi asal gazlar içeren gazlı dedektörler) ihtiyaç duyulur. X-ışınları tüpünden örnek numune üzerine yollanan X-ışınlarına birincil X-ışınları adı verilir. Birincil X-ışınları numunenin atomlarını uyarır, numune tekrar eski haline geçerken kendisinde karakteristik x-ışınları yayınlar, numunenin yayınladığı X-ışınlarına madde floresans yaptığından floresans X-ışınları yada ikincil X-ışınları adı verilir. Kolimatörden geçtikten sonra döner tabla üzerindeki kristale ulaşan her farklı frekanstaki ışın dedektöre yollanır.

Herhangi bir metotla üretilen bir kristalde yapılacak ilk iş, bu kristalin birim hücrenin simetrisini ve boyutunu tanımlamaktır. X-ışınları Difraksiyon metodu ile birim hücrenin şekli, simetrisi ve boyutu tayin edilebilir. Bunlara ilaveten numunenin kimyasal bileşenleri, kristal tabakanın kalınlığı, örgü kusurları ve örgü uyumsuzluğu gibi özellikleri de belirlenebilmektedir.



Şekil 3.3. Gelen x-ışınının ardışık iki düzlem kristal tabakasından saçılımı [34].

Şekil 3.3.'de görüldüğü gibi ardışık iki kristal tabakadan saçılan ışınlar arasındaki yol farkı de Broglie dalga boyunun tam katlarına eşit ise yapıcı girişim olayı gerçekleşir. Yol farkı,

$$\overline{CB} + \overline{BD} = n\lambda \quad (3.13)$$

bağıntısı ile verilir. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi,

$$\overline{CB} = \overline{BD} = d \sin \theta \quad (3.14)$$

bağıntısı yazılabilir. (3.13) ve (3.14) bağıntıları kullanılarak,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.15)$$

bağıntısı elde edilir [31,33,34]. (3.15) bağıntısı ile verilen eşitlik Bragg yasası olarak bilinir. Bragg yasasını kullanılarak ardışık iki kristal tabakası arasındaki mesafe olan d belirlenebilir.

3.1.3 Elektron Difraksiyonu :

Elektron yüklü ve ağır bir parçacık olduğundan katı iyonları ile elektrostatik etkileşmelerde bulunur ve katı içinde girişkenliği düşüktür. X-ışınları difraksiyonu metodunun az kullanıldığı durumlarda genellikle ince filim şeklindeki katı cisim yüzeylerinin incelenmesinde, çok ince kristallerin yapısı ve gaz fazdaki moleküler yapılar hakkında bilgi edinebilmek için bu yöntem kullanılmaktadır.

Hızlandırılmış elektron (3.1) bağıntısı ile verilen de Broglie dalga boyu ile molekülün atomları arasındaki mesafede difraksiyona uğrar. V potansiyel farkı altında hızlandırılmış elektronun kinetik enerjisi,

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (3.16)$$

bağıntısı ile verilir. Burada m , elektronun kütesini ve v , sahip olduğu hızı göstermektedir.

(3.1) ve (3.16) bağıntıları kullanılarak elektronun de Broglie dalga boyu,

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \quad (3.17)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Kristal etrafında hareket edebilen dedektör yerleştirilerek saçılan ışın yoğunluğu, saçılma açısı $\theta = 2\varphi$ nin fonksiyonu olarak ölçülür. Bragg difraksiyon şartını yazacak olursak,

$$n\lambda = 2\Delta \cos\varphi \quad (3.18)$$

$$\Delta = d \sin\varphi \quad (3.19)$$

olduğundan (3.18) ve (3.19) bağıntıları kullanılarak,

$$n\lambda = d \sin\theta \quad (3.20)$$

bağıntısı elde edilir [31,33]. X-ışınları difraksiyonu metodunda olduğu gibi gelen elektronların dalga boyunu biliyorsak θ 'yı ölçerek (3.20) bağıntısından kristal parametresi d 'yi hesaplayabiliriz. Saçılma deneylerinde Q_1 ve Q_2 ile tanımlanan, saçılma açısının fonksiyonu olan saçılma vektörünün limit değerlerinde ölçülen $I(Q)$, ışın şiddeti ile $g(r_{ij})$, çift dağılım fonksiyonları arasında bir bağıntı,

$$g(r_{ij}) = \int_{Q_1}^{Q_2} I(Q) Q \exp(-aQ^2) \sin(Qr_{ij}) dQ \quad (3.21)$$

eşitliği ile verilmektedir [31,33]. Burada a uygun bir sabit ve Q saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\varphi \quad (3.22)$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır. Molekülü oluşturan i ve j ile karakterize edilen atomlar arasındaki bağ uzunluğunun (r_{ij}) fonksiyonu olan (3.21) bağıntısının şekil 3.2.'deki gibi grafiği çizildiğinde her zaman açıkça birbirlerinden ayrılan pikler elde edilememektedir. Bu nedenle bu deneysel yöntem ile yapıları önceden bilinen moleküllerle çalışmak daha çok tercih edilmektedir. Deneysel çalışma ile aynı anda teorik hesaplamalarda yapılarak ve böylece elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak molekül hakkında daha çok bilgi elde edilebilmekte ve moleküler parametreler belirlenebilmektedir.

3.1.4. Raman Spektroskopisi :

Raman olayında genellikle şiddetli bir ışık kaynağı olması nedeniyle Lazer kaynağı kullanılmaktadır. Lazerden gelen tüm ışınlar lens tarafından numune üzerine odaklanır, numuneden çıkan ışınlar toplayıcı lens tarafından toplanarak dalga boyu ayırmalı sistemden geçirilerek dedektöre ulaştırılır.

Dipol momenti olmayan bir molekülün pozitif ve negatif yük merkezleri üst üstedir. Bu tip bir moleküle,

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos \omega_L t \quad (3.23)$$

bağıntısı ile verilen büyüklükte, elektrik alan vektörü bir kosinüs fonksiyonu şeklinde harmonik olarak değişen bir elektrik alan uyguladığımızda, elektrik alan etkisiyle yüklerde titreşir. Burada ω_L terimi elektrik alan vektörünün açısal frekansını, E_0 terimi ise elektrik alanın genliğini göstermektedir. Molekül içinde yer alan elektron ve çekirdekler elektromanyetik dalganın oluşturduğu elektrik alan etkisinde Coulomb yasası'na uygun olarak zıt yönlerde hareket ederler bunun sonucu olarak molekülün yük dağılımı ve kutuplanması değişir. Böylece dipol momenti olmayan bir molekülde indüklenmiş dipol moment oluşturmuş oluruz.

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

$$\vec{\mu}_{\text{indüklenmiş}} = \Pi \vec{E}(t) \quad (3.24)$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıda verilen Π katsayısı molekül için karakteristik bir nicelik olan kutuplanma tensörünü temsil etmektedir. Kutuplanma tensörü elektromanyetik dalganın geliş doğrultusuna bağlı bir büyüklük olup, üç boyutlu bir matris formunda,

$$\Pi = \begin{pmatrix} \Pi_{xx} & \Pi_{xy} & \Pi_{xz} \\ \Pi_{yx} & \Pi_{yy} & \Pi_{yz} \\ \Pi_{zx} & \Pi_{zy} & \Pi_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

bağıntısı ile verilir. Kutuplanma tensörü molekülün denge konumu civarındaki küçük titreşimleri göz önünde tutularak, molekülün normal titreşim koordinatlarında kuvvet serisine açılacak olursa,

$$\Pi(q_i) = \Pi_0 + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial \Pi}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial q_i^2} \right)_0 q_i^2 + \dots \quad (3.26)$$

bağıntısı elde edilir. (3.26) bağıntısında verilen birinci terim olan Π_0 terimi denge konumunda ($q_i = 0$) molekülün kutuplanmasını, ikinci terim içinde verilen $(\partial \Pi / \partial q_i)_0$ terimi i'inci normal titreşim moduna (q_i) göre kutuplanmanın birinci türevini yani i'nci titreşim modunun kutuplanma üzerinde yarattığı değişimi ifade etmektedir. Üçüncü ve sonraki terimlerin kutuplanmaya katkısı birinci ve ikinci terimlerin katkısına kıyasla çok küçük olduğundan genellikle ihmal edilmektedir.

(3.23), (3.24) ve (3.26) de verilen bağıntılar kullanılarak, bir elektromanyetik dalganın etkisi altında kalan molekülün sahip olacağı toplam indüklenmiş dipol moment,

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{indüklenmiş} = & \Pi_0 \vec{E}_0 \cos \omega_L t + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial \Pi}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_0 q_i \cos [(\omega_L - \omega_i) t] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial \Pi}{\partial q_i} \right)_0 \vec{E}_0 q_i \cos [(\omega_L + \omega_i) t] + \dots \end{aligned} \quad (3.27)$$

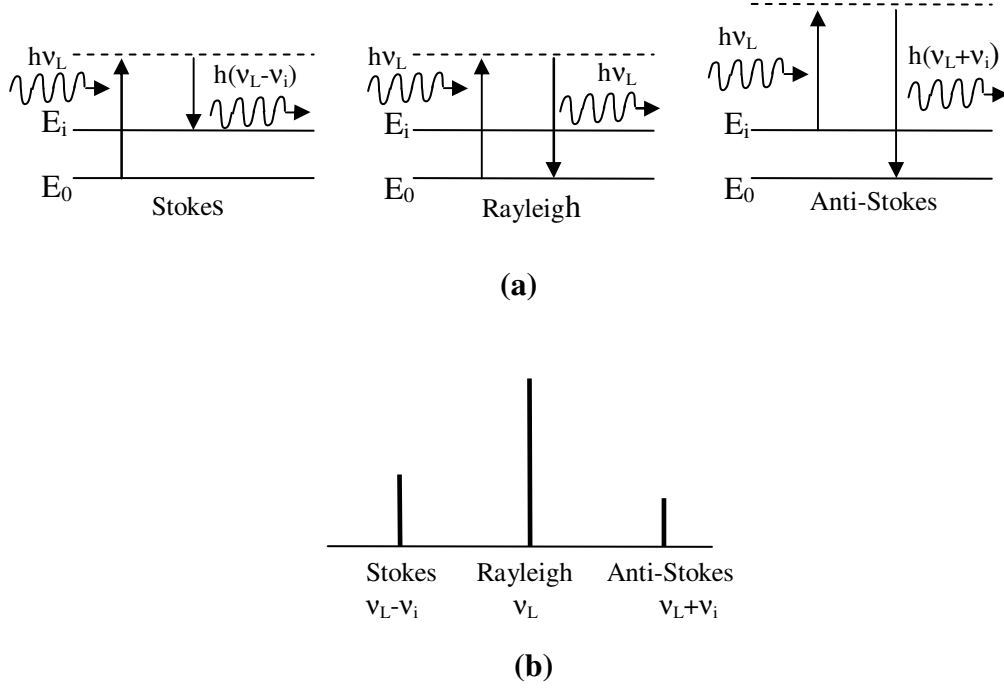
bağıntısı ile verilir [29]. N tane atoma sahip olan açısız bir molekülün $3N-6$, doğrusal bir molekülün $3N-5$ tane normal titreşim koordinatı vardır. (3.26) ve (3.27) bağıntılarında kesikli toplam sınırını gösteren K terimi molekülün normal titreşim koordinatlarının sayısını ifade etmektedir. (3.27) bağıntısında eşitliğin sağındaki bağıntılar sırasıyla Rayleigh, Stokes ve anti-Stokes terimleri olarak adlandırılır. Molekülün deneysel Raman spektrumunda frekansı ν_L olan gelen ışının yanında, frekansı $\nu_L \pm \nu_i$ olan saçılan ışınlar gözlenir. Burada ν_i molekülün titreşim frekansdır. Gözlenen bu ışınlar için frekans ifadeleri,

$$\nu_1 = \nu_L \quad (\text{Rayleigh}) \quad (3.28)$$

$$\nu_2 = \nu_L - \nu_i \quad (\text{Stokes}) \quad (3.29)$$

$$\nu_3 = \nu_L + \nu_i \quad (\text{anti-Stokes}) \quad (3.30)$$

bağıntıları ile verilir. (3.27) bağıntısında gösterilen Stokes teriminin sonucu olarak ortaya çıktıklarından dolayı, frekans ifadesi (3.29) bağıntısı ile verilen saçılan ışınların saçılma spektrumunda oluşturdukları bandlar Stokes bileşenleri olarak adlandırılır. Diğer taraftan, (3.27) bağıntısında gösterilen anti-Stokes teriminin sonucu olarak ortaya çıktıkları için frekans ifadeleri (3.30) bağıntısı ile verilen saçılan ışınların saçılma spektrumunda oluşturdukları bandlar anti-Stokes bileşenleri olarak adlandırılır. Klasik mekanik görüş altında, saçılma spektrumunda gözlenecek olan Stokes ve anti-Stokes bileşenlerinin şiddetlerinin eşit olması gereklidir. Ancak deneysel sonuçlar Stokes bileşenlerinin, anti-Stokes bileşenlerinden daha şiddetli olarak gözlemlendiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 3.4. (a) Raman olayının şematik açıklaması. (b) Raman spektrumu şematik açıklaması [31].

Şekil 3.4. (a)'da görüldüğü gibi kesikli çizgi molekülün sanal (gerçekte var olmayan, olduğunu varsaydığımız bir düzey) enerji düzeyini göstermektedir. Şekil 3.4. (b)'de Stokes ve anti-Stokes çizgilerinin Rayleigh çizgisine olan uzaklığı molekülün titreşim frekansı, ν_i 'yi vermektedir.

Raman olayına kuantum mekaniksel açıdan bakıldığında, olayın gözlenmesi için şiddetli bir ışınım etkisi ile değişen kutuplanmasına bağlı olarak, molekülün bir indüklenmiş dipol momentine sahip olması ve molekülün iki titreşim enerji düzeyi arasında gerçekleştireceği geçiş ile ilişkili geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı değer alması gerekir. Bu ifadenin matematiksel karşılığı (3.31) bağıntısıyla verilir [31].

$$\int \psi_i^* \vec{\mu}_{\text{induklenmis}} \psi_j dq > 0 \quad (3.31)$$

Bir ortamdaki tanecik (atom veya molekül) nüfusunun enerji düzeylerine göre dağılımı Boltzman dağılım fonksiyonu ile verilir. Boltzman dağılımına göre üst enerji düzeylerindeki tanecik nüfusu daha alt enerji düzeylerine kıyasla çok daha azdır. Bunun sonucu olarak, anti-Stokes geçişlerine kıyasla daha büyük geçiş olasılığına sahip olan Stokes geçişleri, Raman spektrumunda daha şiddetli bandlar verirler. Ortamın sıcaklığı arttırılırsa, üst enerji düzeylerinin nüfusları da Boltzman dağılımına bağlı olarak artacaktır. Üst enerji düzeylerinin nüfuslarındaki artışın sonucu olarak Raman spektrumunda gözlenen anti-Stokes bileşenlerine ait bandlar düşük sıcaklıklardaki band şiddetlerine kıyasla daha şiddetli olarak gözlenecektir. Kuantum mekaniksel olarak ortaya koyulan bu açıklama, deneysel sonuçlarla tamamen uyum içindedir.

3.2. POTANSİYEL MODELİ

Bilgisayar simülasyonlarını molekül kümelerinin özelliklerini, bunların yapılarına ve aralarındaki mikroskopik etkileşmelere bakarak, anlamayı umarak yapmaktayız. Bu çalışmalar olağan deneyleri tamamlayıcı olmalarının yanısıra herhangi bir yöntemle bulunamayan yeni şeyleri öğrenmemize yardımcı olmaktadır.

Bir molekülün yapısını kuantum fiziği yöntemiyle açıklayabilmek için molekül içindeki tüm elektron ve çekirdekler dikkate alınarak toplam dalga fonksiyonu yazıldıktan sonra Schrödinger denklemi çözülmelidir. Ancak molekülün dalga fonksiyonu birbirinden bağımsız çok sayıda değişken içeren uzun bir ifade olarak karşımıza çıkar ve bu durumda Schrödinger denkleminin çözülmesi olanaksız hale gelir. Atom-atom potansiyellerini baz alan Schrödinger denkleminin çözümüne dayalı kuantum kimyası simülasyonları çalışmalarında çeşitli yaklaşımların kullanıldığı modeller kullanılmaktadır. Klasik molekül dinamiği kullanarak yapıların incelenmesi atomlar arası ayrıntılı etkileşimleri içeren klasik potansiyel modellerine bağlıdır. 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 oluşturmayan atomlar arasında çekme ya da itme olarak kendini gösteren zayıf fakat önemli etkileşmeler de

bulunmaktadır. Literatürde deneysel verilerle fitleme yoluyla bulunan yarı deneysel potansiyeller birçok alanda yararlı sonuçlar vermiştir. Simulasyon sonuçlarının deneysel verilerle tam uyum beklenmesi iyi potansiyellerin bulunmasıyla doğrudan ilgilidir.

i . ve j . iki iyon arasındaki etkileşim potansiyeli iyonlararası polarizasyonu da içine alan Born-Huggins-Mayer formunda[35];

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + B_{ij} \exp(-\alpha_{ij} r_{ij}) - \sum_{n=6,8} \frac{C_{ij}^n f_{ij}^n}{r_{ij}^n} \quad (3.32)$$

bağıntısı ile verilmektedir. Birinci terim yüklü iyonlar arasındaki Coulomb etkileşmesidir. İyonik sistemlerde Coulomb etkileşmesi en temel etkileşme türüdür. Elektrik yükleri arasındaki itme veya çekme kuvvetleri, yüklerin çarpımı ile doğru, aralarındaki uzaklık ile ters orantılıdır. z_i ve z_j her bir iyonun sahip olduğu etkin yükü, r_{ij} iki iyon türü arasındaki uzaklığı göstermektedir.

İkinci terim türler arasındaki kısa mesafe etkileşmesidir. Bu etkileşme tüm kısa mesafe etkileşmelerini düzenler. İki iyon birbirine yeterince yaklaşınca elektron yoğunlukları birbirini örtmeye başlar. Pauli dışarlama ilkesinden dolayı aynı enerji ve aynı spin durumunda olan iki elektron bir arada bulunamayacağı için itici etkileşmeler ortaya çıkar. B_{ij} parametresi itmenin büyüklüğünü kontrol eden terimdir. α_{ij} terimi; itmenin azalmasını gösterir.

Son terim; iyonlar arasındaki etkileşmelerin model dispersiyonudur ve çekici etkidir, C_{ij}^6 terimi dipol-dipol dispersiyon etkisine karşılık gelir ve C_{ij}^8 terimi dipol-kuadrupol dispersiyon etkisine karşılık gelir. Yüklerin ve dipollerin oluşturduğu elektrik alanlar nedeniyle yük-dipol etkileşme potansiyel enerjisi ve 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. 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.

C_{ij}^6 katsayısı, Slater-Kirkwood formülüyle tanımlanır [36].

$$C_{ij}^6 = \frac{\frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j}{\left(\frac{\alpha_i}{P_i}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\alpha_j}{P_j}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.33)$$

α_i , i . iyonun kristal polarizebilitesidir ve P_i onun elektron sayısıdır. C_{ij}^8 katsayıları; Starkschall-Gordon formülüyle C_{ij}^6 katsayılarından elde edilir [37].

$$C_{ij}^8 = \frac{\frac{3}{2} C_{ij}^6 \langle r_{ij}^4 \rangle}{\langle r_{ij}^2 \rangle} \quad (3.34)$$

f_{ij}^6 ve f_{ij}^8 terimleri, dispersiyon terimlerinin $r \rightarrow 0$ iken sonsuza gitmesini önlemek için tasarlanan sönüm parametreleridir. Bunlar uygun olarak Tang-Toennies formülüyle verilir[38].

$$f_{ij}^n(ij) = 1 - e^{-br_{ij}} \sum_{l=0}^n \frac{(br_{ij})^l}{l!} \quad (3.35)$$

Buradaki b parametresi verilen bir mesafedeki sönüm fonksiyonunun şiddetini kontrol eder. Simülasyonlarda b 'nin farklı değerleri için C_{ij} terimlerinin farklı sönümleri elde edilir.

3.3. MOLEKÜLER DİNAMİK

Moleküler iyonik kümelerin geometrisi ve bağlanma enerjileri hesaplanarak, sıvılarda küçük kümeler üzerinde kararlılık analizi ve yerel yapı belirleme çalışmaları yapılabilmektedir. Herhangi bir materyal üzerinde yani gerçek sistemde moleküler

dinamik çalışması yapmak için verilen bütün türler arasındaki ayrıntılı etkileşmeleri bilmek gerekir. Bunun için öncelikle iyi bir $V(r)$ potansiyel enerjisi tanımlanmalıdır. Moleküler iyonik yapılardaki iyonlar arası ayrıntılı etkileşmeleri içeren polarizebil potansiyel modelinin (PM) kullanıldığı Molekül Dinamiği programı, verilen başlangıç koordinatlarını kullanarak, içerdiği dinamik ve minimizasyon algoritmaları ile moleküler kümeler üzerinde toplam kuvvetin, $F_{\text{net}}=0$ olduğu yapıya karşılık gelen statik denge durumunu bulmak için kullanılmaktadır. Statik denge kararlı veya kararsız olabilir. Molekülün mekaniksel denge durumunun analizi titreşim frekansları hesaplanarak yapılmaktadır. Tüm titreşim modları gerçek olan moleküler yapılar kararlı, bazı modları sanal olan moleküler yapılar dengede fakat kararsız yapıdadırlar. Sistemlerde mümkün olabilecek denge yapılarını bulabilmek için dinamik algoritma ile denge yapıları araştırılmaktadır.

İki parçacık arasındaki kuvvet parçacıklar arası uzaklığa bağlı olarak, F ,

$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \quad (3.36)$$

ile verilir.

Parçacıklar arasındaki kuvvet verildiğinde belli bir zaman sonra parçacıkların konum ve hızlarını elde etmek için Verlet algoritması kullanılır [35].

3.3.1 Verlet Algoritması :

Moleküler yapıların geometrileri kartezyen koordinatları kullanılarak belirlenmektedir. Lokal minimizasyon algoritmasında sabit adımlarla adım adım molekülün kartezyen koordinatlarının değişimi incelenmektedir. n . adımda i . iyon l . kartezyen koordinatlarına sahiptir. x kordinatı $n+1$. adımda,

$$x_{il}^{(n+1)} = x_{il}^{(n)} + \delta F_{il} [x^{(n)}] \quad (3.37)$$

bağıntısı ile verilir [31,39]. Burada $F_{il} [x^{(n)}]$ n .adımda l . kartezyen koordinatlarındaki i . iyona etki eden kuvveti tanımlamaktadır ve δ uygun bir sabittir. Bilgisayar

programında adım adım bu öteleme devam ettirildiğinde molekülün sahip olduğu toplam potansiyel enerjisi düzenli olarak minimum değerine inecek ve denge durumu belirlenecektir. Yani moleküler kümeler üzerinde toplam kuvvetin, $F_{\text{net}}=0$ olduğu yapıya karşılık gelen başlangıç koordinatlarına en yakın statik denge durumu belirlenecektir. Verlet algoritmasında x kordinatı $n+1$. adımda,

$$x_{ii}^{(n+1)} = 2x_{ii}^{(n)} - x_{ii}^{(n-1)} + m_i^{-1} (dt)^2 F_{ii} [x^{(n)}] \quad (3.38)$$

bağıntısı ile verilir [31,39]. Burada m_i i. iyonun kütesini tanımlamaktadır. Verlet algoritması, t anında konumu $r(t)$, hızı $v(t)$ ve ivmesi $a(t)$ olan atomun küçük bir δt zaman değişiminde adım adım konumunun, hızının ve ivmesinin belirlenmesine dayanan bir yöntemdir. (3.38) bağıntısı kullanılarak küçük bir δt zaman değişiminde konum,

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (3.39)$$

bağıntısıyla verilir [31,40]. (3.39) bağıntısı kullanılacak ve küçük bir $\pm \delta t$ zaman değişiminde Taylor serisi açılımları yapılacak olursa,

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + 1/2 \delta t^2 a(t) + \dots \quad (3.40)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t v(t) + 1/2 \delta t^2 a(t) - \dots \quad (3.41)$$

bağıntıları elde edilir. (3.40) ve (3.41) bağıntıları kullanılarak atomun t anındaki hızı,

$$v(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (3.42)$$

bağıntısı ile ifade edilir [31,40]. (3.39) bağıntısı kullanılarak $t + \delta t$ anındaki hız,

$$v(t + \delta t) = \frac{r(t + 2\delta t) - r(t)}{2\delta t} \quad (3.43)$$

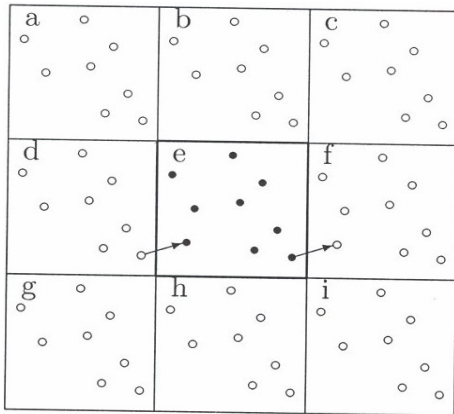
bağıntısı ile tanımlanır. Benzer şekilde (3.39) bağıntısı kullanılarak $2\delta t$ zaman değişiminde konum,

$$r(t + 2\delta t) = 2r(t + \delta t) - r(t) + a(t + \delta t)\delta t^2 \quad (3.44)$$

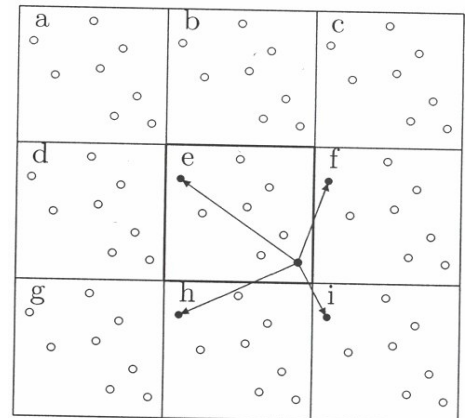
bağıntısı ile ifade edilir.

3.3.2 Simülasyon Hücresi :

Simülasyon hesaplamalarında periyodik sınır koşulları (PBC) kullanıldığında tüm sistemler için yüzey etkileri ihmal edilebilir. Periyodik sınır koşullarında, kübik simülasyon kutusu bütün uzayda tekrarlanarak bir sonsuz latis formu oluşturur. Burada merkez simülasyon hücresi Şekil 3.5’de gösterildiği gibi bütün doğrultularda kendisinin kopyalarıyla çevrelenmiştir. Simülasyon süresinde bir merkez kutudaki molekül hareket ettiği zaman onun diğer kutuların herbirindeki periyodik imajı tamamen aynı yolda tamamen aynı oryantasyonla hareket eder. Yani bir molekül merkez kutuyu terkederken onun imajlarından biri zıt yüzeyden doğru giriş yapacaktır. Merkez kutunun sınırında duvarlar yoktur ve sistem yüzeye sahip değildir. Merkez kutu basitçe N tane molekülün lokasyonlarını ölçmek için uygun bir koordinat sistemi oluşturur. Merkez kutuda ve sistemin tamamına parçacık sayıları korunur.



Şekil 3.5. Periyodik Sınır Koşulları uygulaması



Şekil 3.6. En Yakın Komşu Hesaplaması

3.4. RADYAL DAĞILIM FONKSİYONLARI

Simülasyonların yerel yapısı genel olarak Radyal Dağılım Fonksiyonu terimleriyle açıklanabilir. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF)

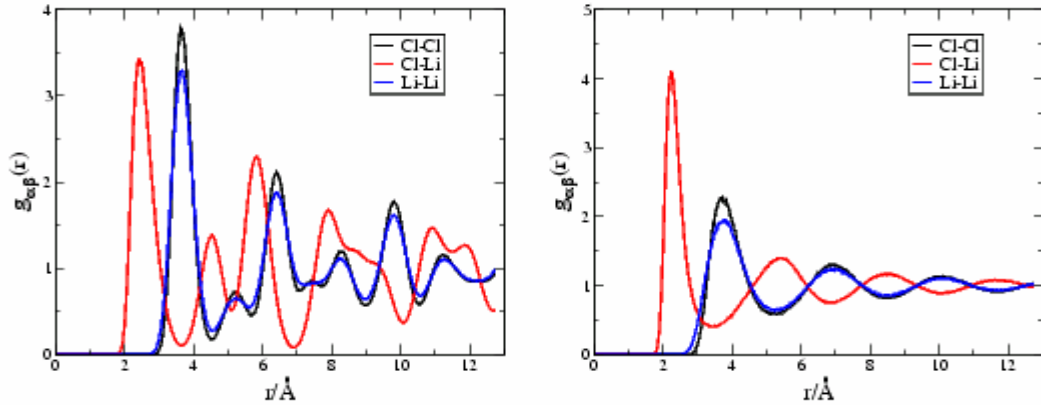
$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}(r)}{n_{id}(r)} \quad (3.45)$$

ile tanımlanır.

$n_{\alpha\beta}$, α türünün merkez iyonundan $r \rightarrow r + \delta r$ aralığındaki mesafede β türlerinin iyon sayısıdır ve n_{id} aynı yoğunluktaki bir ideal gazda aynı aralıktaki iyonların sayısıdır. Bu ayrıca şu şekilde yazılabilir.

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.46)$$

$r_{ij} = r_j - r_i$ ve $\rho = \frac{N}{V}$ iyon yoğunluğudur. α ve β iyonlarıyla ikili bir karışımda üç kısmi radyal dağılım fonksiyonunu, $g_{\alpha\alpha}(r)$, $g_{\alpha\beta}(r)$, $g_{\beta\beta}(r)$ şeklinde tanımlamak mümkündür. Bu kısmi radyal dağılım fonksiyonlarının bir örneği kristal ve sıvı fazın her ikisinde LiCl için Şekil 3.7.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. LiCl 'ün hem kristal hem eriyik fazı için kısmi radyal dağılım fonksiyonu. Soldaki kristal fazı, sağdaki eriyik fazı göstermektedir. Her iki simülasyonda 775K de yapılmıştır [35].

RDF nin integrasyonu yapılarak α ile tanımlanan merkez iyondan r kadar uzaklıktaki, R yarıçaplı bir küre içindeki β ile tanımlanan iyonların sayısı ölçülebilir. Bu olasılık dağılım fonksiyonu, P_{ij} ,

$$\int_0^R P_{\alpha\beta}(r)dr = 4\pi\rho_{\beta}\int_0^R g_{\alpha\beta}(r)dr \quad (3.47)$$

bağıntısı ile ifade edilir, burada $\rho_{\beta} = \frac{N_{\beta}}{V}$ (β tür iyonların yoğunluğudur).

3.5 ORTALAMA KARE YERDEĞİŞTİRME ve DİFÜZYON KATSAYISI

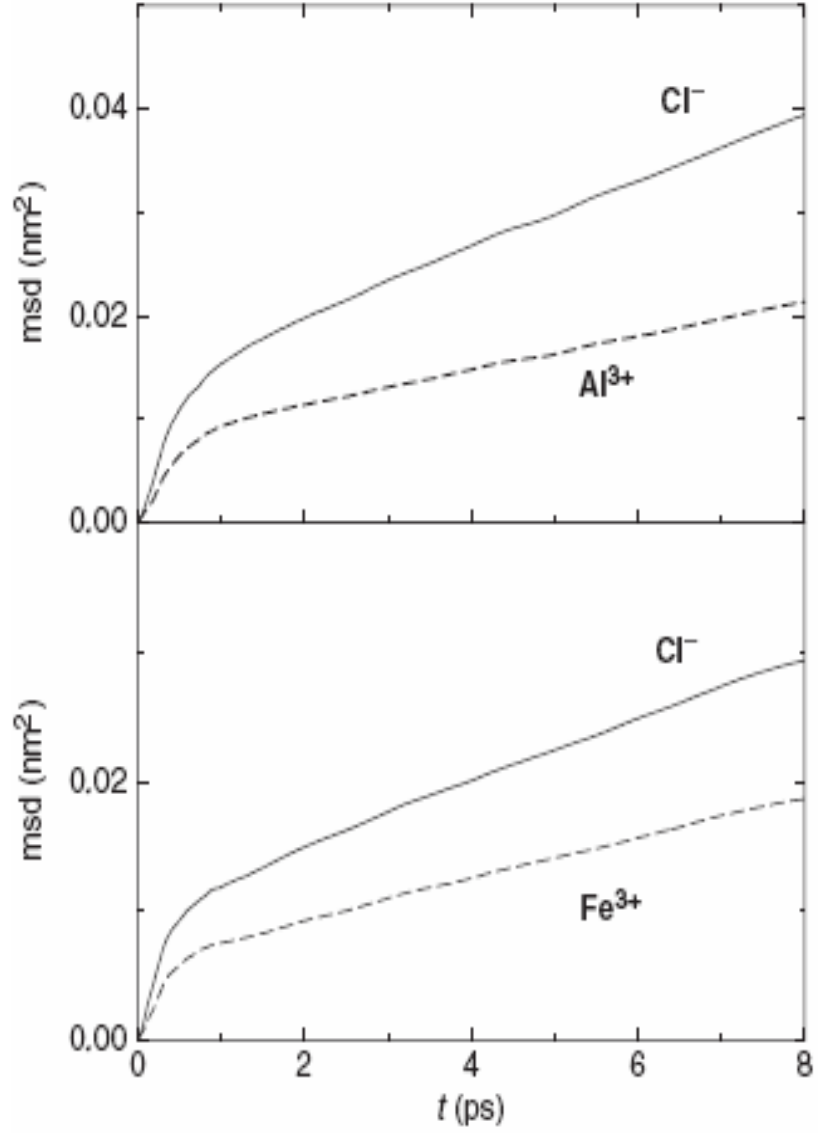
Ortalama kare yer değiştirme (MSD), bir sıvıda, katıda ya da gazda moleküllerin ortalama hareketini belirleme anlamına gelir. Direkt olarak deneysel olarak ölçülebilen difüzyon ile ilişkilendirilebilir ve bir MD simülasyonundan kolayca hesaplanabilir. Bu sebeple, MSD gerçek materyal ile modelleme arasında önemli bir köprüdür.

Parçacıklar, hareket etmelerinin yanı sıra birbirleriyle çarpışabilirler ve rastgele hareket ederler. Rastgele bir hareketin zaman ile doğru orantılı olduğu söylenebilir. MSD' de doğrunun eğimi difüzyon katsayısının kendisidir. Bu ilişki,

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt + C \quad (3.48)$$

olarak yazılabilir. D ve C sabitlerdir. D sabiti bunların en önemlisidir ve difüzyon hızını tanımlar. Buna difüzyon katsayısı denir. İyonik hareketi karakterize etmede büyük önem taşır.

Şekil 3.8.'de $AlCl_3$ ve $FeCl_3$ eriyiklerindeki iyonik türler için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan kare ortalama yerdeğiştirmenin grafik gösterimi sunulmuştur. Eğrilerin eğimi ile difüzyon katsayısı $AlCl_3$ 'de $D_{Al}=2.32$, $D_{Cl}=4.42$ ve $FeCl_3$ $D_{Fe}=1.72$, $D_{Cl}= 2.65$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak iyonik eriyiklerdeki hareketliliği sağlayan iyonların halojen iyonları olduğu söylenebilir.[41]



Şekil 3.8. AlCl₃ ve FeCl₃ eriyikleri için zamanın bir fonksiyonu olarak hesaplanan ortalama kare yerdeğiştirme grafik gösterimi [41]

4.BULGULAR

4.1.POTANSİYEL MODELİ PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Ergimiş kriyolit (Na_3AlF_6) üzerinde yapılan çok sayıdaki Raman spektra ve termodinamik ölçümler bu sistemde $(\text{AlF}_6)^{-3}$ ve $(\text{AlF}_5)^{-2}$ kompleks iyonlarının birarada dengede bulduklarını göstermiştir[7]. Bu parçacık kümelerinin hangisinin sistemde çoğunluk kümesi olduğu halen tartışılmaktadır. Yakın zamanda Gilbert ve çalışma grubu [15] tarafından elde edilen Raman spektra sonuçları ile $(\text{AlF}_5)^{-2}$ kompleks iyonunun kriyolit sisteminde başlıca iyon tipi olduğu öne sürülmüştür.

Bu çalışmada, kristal kriyolitdeki iyonik hareketi açıklamada başarılı sonuçlar veren [42] ve parametreleri Tablo 4.1’de gösterilen Born-Mayer çift potansiyel formunu içeren etkileşmeler baz alınarak sıvı fazda potansiyel modelleme çalışmaları yapıldı. Bu tezdeki bütün simülasyonlar, eriyikler için uygun bir sıcaklık olan 1250K’de yapıldı. Çalışmalar için stokiyometriye bağlı olarak 300-500 sayıda iyon kullanıldı. NPT (tanecik sayısı, basınç, sıcaklık) topluluğunda 100000 step sayısı ile Martyna [7] tarafından önerilen integrasyon algoritması kullanılarak sistemin basıncı sıfır basınçta sabit tutuldu. Bütün durumlar için iyonlarını bir kübün içerisine hapsedtiğimizi düşündüğümüz sistemin yoğunluğu deneysel yoğunluğa yakın bir değer olan 1.97g/cm^3 olarak ayarlandı [7]. NVT (tanecik sayısı, hacim, sıcaklık) hesaplamasında 500000 step uygulanarak korelasyon fonksiyon süresi boyunca sıfır basınçta dengeye getirilen sistemin birim hücresi hesaplandı. Bütün polar ve multipolar etkileşmeler için Ewald toplamı kullanılmıştır [7]. Uzun simülasyon hesaplamaları sonucunda Tablo 4.2’deki parametreler belirlendi (PM hesaplamaları) ve sıvı fazda deneysel yoğunluk kompozisyonundaki Na_3AlF_6 ve NaAlF_4 moleküllerinin denge konumunu belirleme çalışmaları uzun step sayıları sonucunda elde edildi. Tablo 4.2.’deki parametreler kullanılarak sıvı NaF/AlF_3 karışımlarının Na_3AlF_6 ve NaAlF_4 kompozisyonlarının teorik

Raman spektrası yapılarak bu sistemlerin yapısı analiz edildi ve Al^{+3} iyonu etrafındaki koordinasyon yapısından nasıl yansıdığı araştırıldı.

Bu tür iyonik sistemlerin hem polarize hem de depolarize olduğu bilinmektedir [7]. Bu yüzden çalıştığımız iyonik sistemlerin Raman Spektrası hesaplamasında polarizibilitiyi de dikkate aldık. Sistemdeki iyon türlerinin polarizebiliteleri; $\alpha_F = 6.80$ au , $\alpha_{Al} = 0.192$ au , $\alpha_{Na} = 1.0$ au olarak alınmıştır. B hiperpolarizebilitesi $B = -54.8$, γ hiperpolarizibilitesi $\gamma = 283$ ve anyon için SR hiperpolarizibilitesi $SR = 8.025$ olarak alınmıştır [7].

Bu tez çalışmasında kriyolit ve $NaAlF_4$ kompozisyonları içerisindeki kompleks iyon oluşumunu araştırarak hangi kompleks iyon türünün baskın olduğunu inceledik.

Tablo 4.1.'de bu simülasyon çalışmasında baz olarak alınan potansiyel parametreleri, Tablo 4.2.'de bu tez çalışmasında uzun stepler sonucunda oluşturulan potansiyel modeli [PM] parametreleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

TABLO 4.1. : Çift Potansiyel Parametreleri (*) [42]

İyon çifti	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b_{ij}^6	b_{ij}^8
$F^- - F^-$	120.93	2.20	0.0	0.0	0.0	0.0
$Al^{+3} - F^-$	111.43	2.35	0.0	0.0	0.0	0.0
$Na^+ - F^-$	73.79	2.10	0.0	0.0	0.0	0.0
$Al^{+3} - Al^{+3}$	93.26	2.91	0.0	0.0	0.0	0.0
$Na^+ - Na^+$	163.76	4.73	0.0	0.0	0.0	0.0
$Al^{+3} - Na^+$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

* Bütün parametreler atomik birimde verilmiştir.

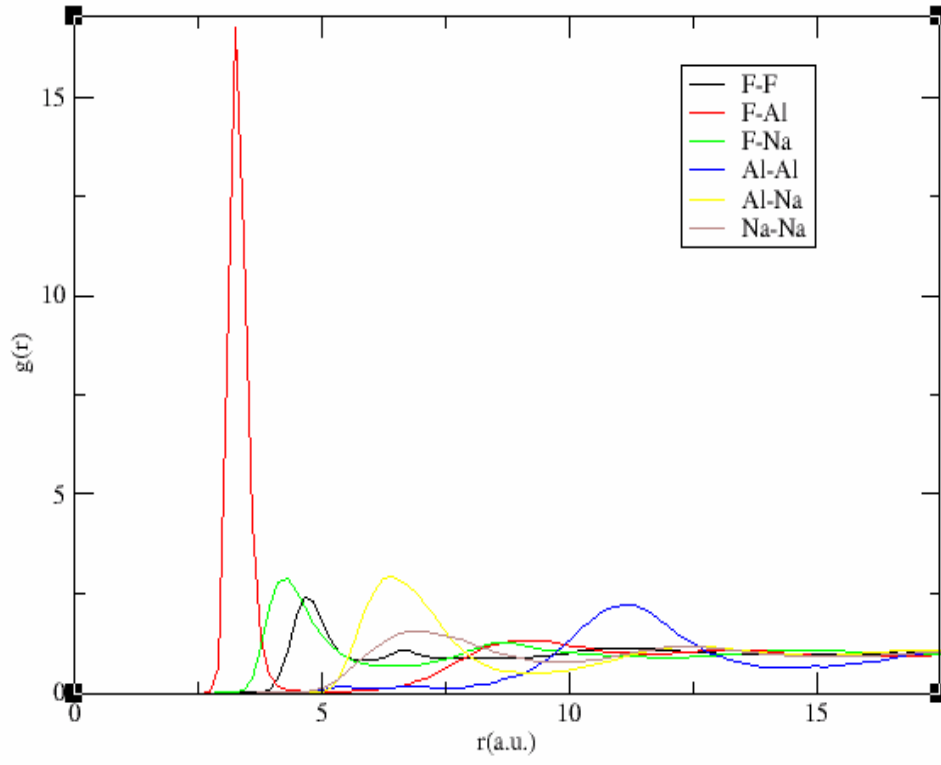
TABLO 4.2. : Çift Potansiyel Parametreleri [PM] (*).

İyon çifti	B_{ij}	α_{ij}	C_{ij}^6	C_{ij}^8	b_{ij}^6	b_{ij}^8
F ⁻ - F ⁻	30.0	1.96	0.001	0.001	0.001	0.001
Al ⁺³ - F ⁻	69.0	2.30	0.0	0.001	0.001	0.001
Na ⁺ - F ⁻	30.0	2.15	0.001	0.001	0.001	0.001
Al ⁺³ - Al ⁺³	40.0	2.2	0.0	0.001	0.001	0.001
Na ⁺ - Na ⁺	1.637	4.734	0.001	0.001	0.001	0.001
Al ⁺³ - Na ⁺	0.0	0.001	0.0	0.001	0.001	0.001

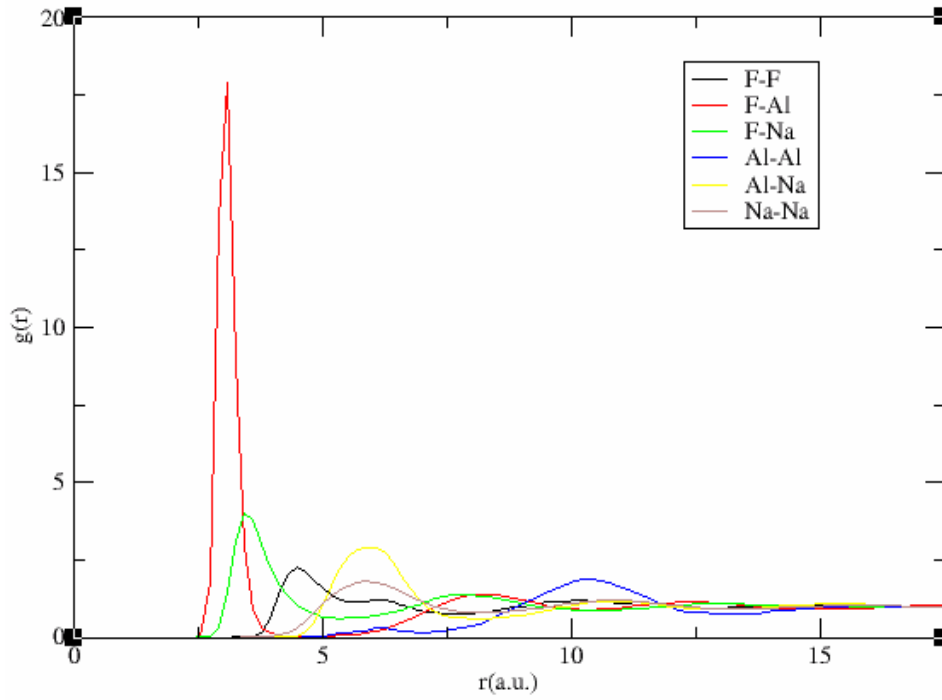
* Bütün parametreler atomik birimde verilmiştir.

4.2. Na₃AlF₆ YAPISI ÜZERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu yapı için en iyi sonucu veren, uzun stepler sonucunda elde edilen ve parametreleri tablo 4.2. de verilen PM ile çalıştık. Kriyolit yapısını analiz etmek için çeşitli hesaplamalar yaptık. Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de kriyolit iyonik sistemi için sırasıyla Lindsay potansiyeli [42] ile ve parametreleri tablo 4.2.'de verilen PM ile hesaplanan çift dağılım fonksiyonlarının grafik gösterimleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Şekillerde görülen keskin piklere karşılık r değerleri iyonik türler arasındaki bağ uzunluklarına karşılık gelmektedir. Buna göre bu iyonik sitemlerde en güçlü etkileşme Al⁺³ ve F⁻ iyonu arasında gerçekleşmektedir. Komşu iyonlar atomik yarıçapı $r_c = 4.8\text{au}$ olan Al⁺³ iyonunun atomik yarıçapı içerisinde yer almaktadır. Çift dağılım fonksiyonlarına bakıldığında Al-F arasındaki pikin bu mesafe içerisinde olduğu görülmüş ve bu mesafenin Al-F arasındaki ilk minimuma karşı geldiği elde edilmiştir.

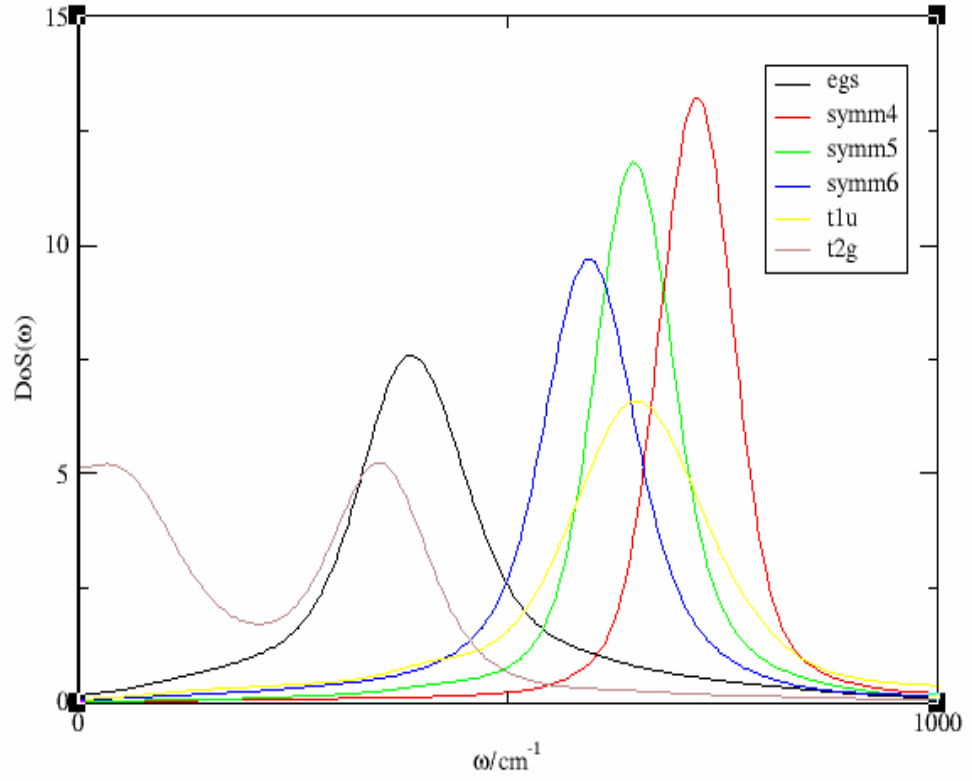


Şekil 4.1. Lindsay potansiyeli [42] ile hesaplanan sıvı Na_3AlF_6 kompozisyonunun Radyal dağılım fonksiyonu

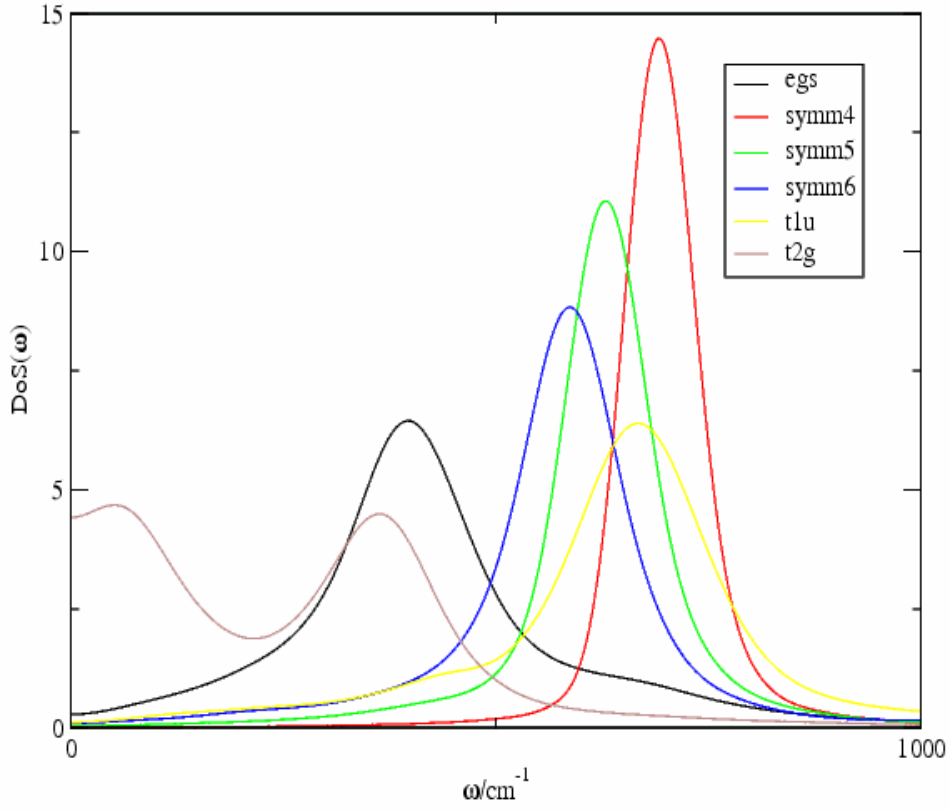


Şekil 4.2. Sıvı Na_3AlF_6 karışımının Radyal dağılım fonksiyonu

Şekil 4.3. ve Şekil 4.4'te sırasıyla kriyolit iyonik sisteminin Lindsay potansiyeli ve PM'den elde edilen titreşim modlarının durum yoğunlukları gösterilmiştir. Şekillerde simetrik modlarla gösterilen pikler, yapının içerisindeki dörtlü, beşli ve altılı koordinasyon yapısına karşılık gelmektedir. $(AlF_4)^-$, $(AlF_6)^{-3}$ ve $(AlF_5)^{-2}$ kompleks anyon yapılarının varlığı ve bunların karşıt alkali iyonlarla etkileştikleri bilinmektedir. Simülasyondan bulduğumuz sonuçlar, daha önceki çalışmalarla uyumludur. Tablo 4.3.'de simülasyon çalışması sonucunda bulduğumuz frekans değerleri deneysel verilerle ve bölüm 2.2'de verilen simülasyon çalışmasında elde edilen verilerle [7] birlikte verilmiştir.



Şekil 4.3 Na₃AlF₆ kompozisyonu için Lindsay potansiyeli [42] ile elde DoS spektrasi.



Şekil 4.4. Na_3AlF_6 karışımının titreşim modları

Tablo 4.3 : AlF_3/NaF karışımının 1250 K deki simetrik sıkışma frekans durum yoğunlukları pikleri (*)

$\text{AlF}_3/3\text{NaF}$	6'lı koord.	5'li koord.	4'lü koord.
DeneySEL	510	560	622
Na_3AlF_6 [7]	545	579	628
Na_3AlF_6 PM	587	630	693

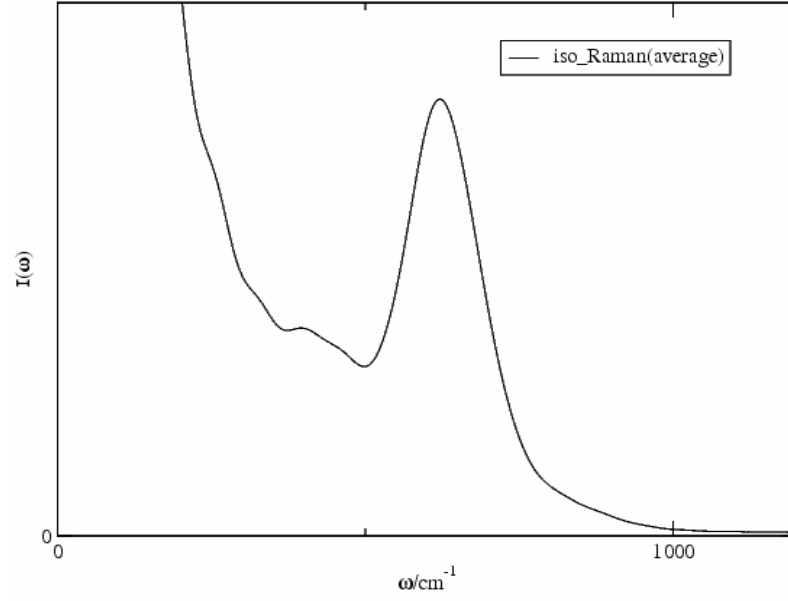
* simetrik sıkışma modları cm^{-1}

Tablo 4.4.'de Na_3AlF_6 ve NaAlF_4 için çift dağılım fonksiyonun birinci pikine karşılık gelen iyon türleri arasındaki bağ uzunlukları deneysel verilerle ve karşılaştırılmalı olarak verilmiştir

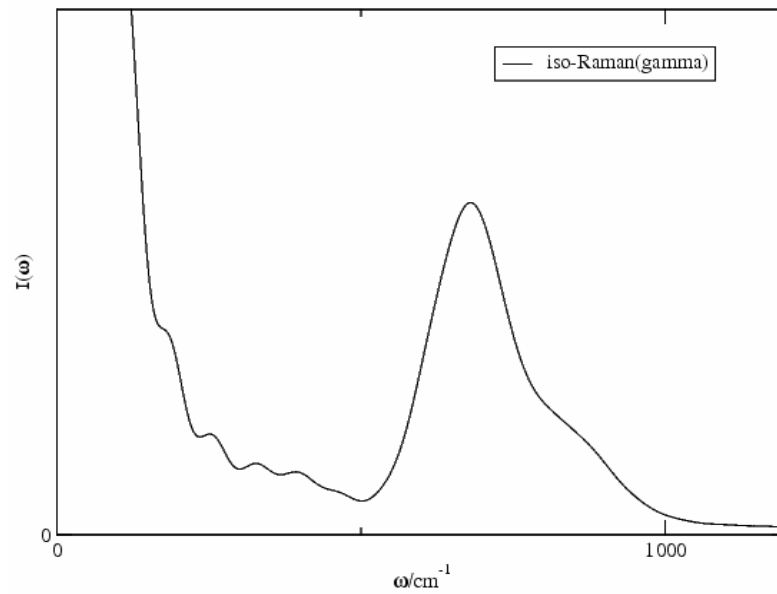
Tablo 4.4: İyon çiftleri için bağ uzunlukları (Å^0)

İyon çiftleri	F-Al	F-Na	Al-Na
NaAlF_4 [43]	1.646	2.12	-
Na_3AlF_6 [42]	1.73	2.26	3.36
Na_3AlF_6 PM	1.64	1.85	3.14

Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'da kriyolit yapısı için SR ve γ hiperpolarizibilite mekanizmasına bağlı olarak ω frekansına bağlı Raman spektrumu gösterilmektedir. Her iki gösterimde baskın band genişliği $500-700\text{cm}^{-1}$ arasındadır. Bu daha önce yapılmış [7] sonuçlarıyla uyumludur. SR ve γ mekanizmalarına bağlı olarak çizilen bu spektrum gösterimlerinde görülen pikler ile koordinasyon yapısı arasında yakın ilişki vardır.

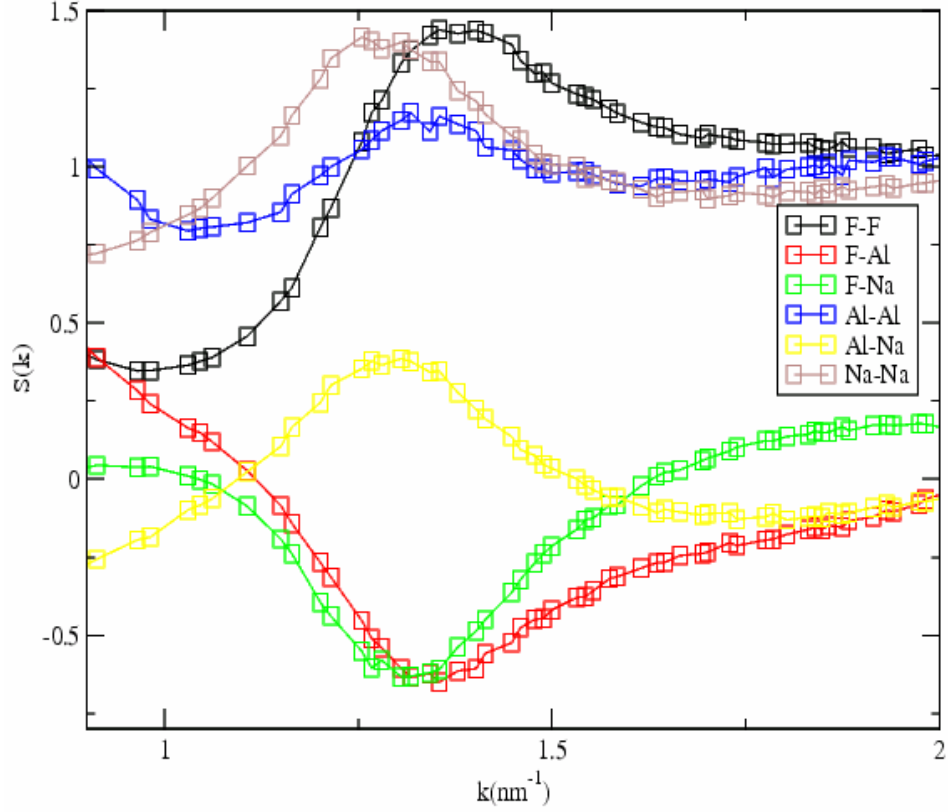


Şekil 4.5 Na₃AlF₆ için İzotropik Raman SR spektrarı



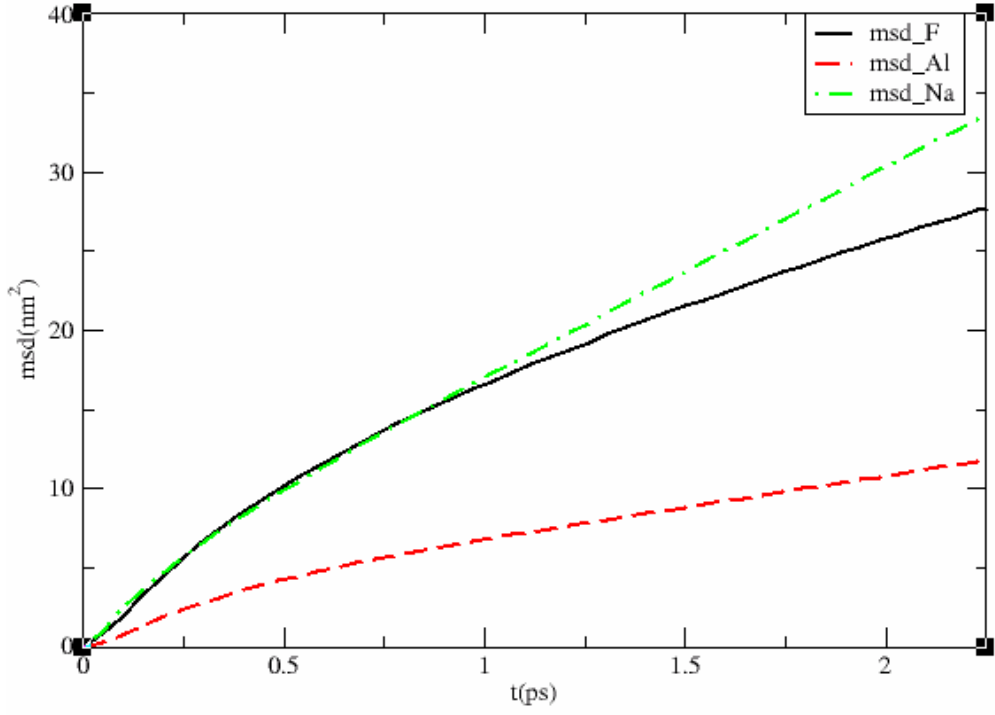
Şekil 4.6. Na₃AlF₆ karışımının γ mekanizması için izotropik Raman spektrarı

Şekil 4.7.'de kriyolit yapısı için çift dağılım fonksiyonunun Fourier Transformuyla elde edilen $S(k)$ yapı faktörünün grafik gösterimi sunulmuştur. k uzayında çizilen grafik gösteriminde yer alan pikler çift dağılım pikleriyle uyumlu olarak elde edilmiştir. Şekilde her bir iyon çiftinin yapı faktörü birlikte verilmiştir.

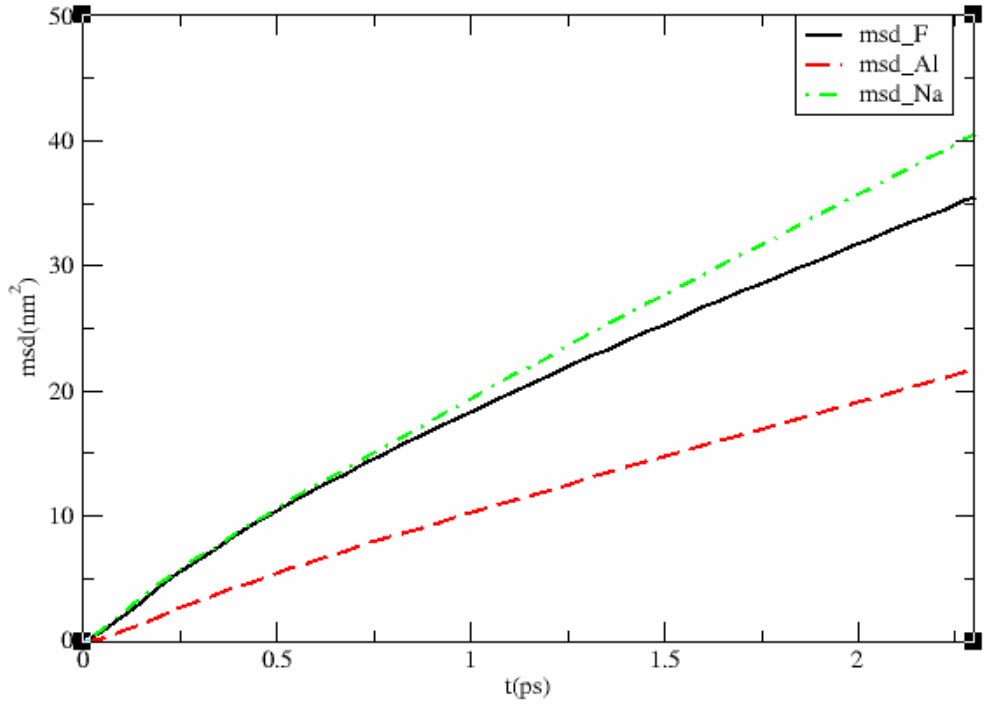


Şekil 4.7. Na_3AlF_6 kompozisyonunun yapı faktörü grafiği

Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da Na_3AlF_6 iyonik sistemi için [42] potansiyeli ve PM ile hesaplanan, iyonların ortalama kare yerdeğiştirme (MSD) hesaplamaları sonuçları verilmiştir. MSD grafiklerindeki eğrilerin eğimi iyonlara ait difüzyon katsayılarını verir. Dolayısı ile iyonik sistemdeki hareketliliğin daha çok hangi iyondan kaynaklandığı elde edilebilir. Elde ettiğimiz şekillerde F^- iyonlarının difüzyon hızlarının büyük olduğu görülmektedir. Her iki potansiyel için elde edilen bulgularda bu iyonik sistemdeki hareketliliği sağlayan iyonun daha önce yapılmış çalışmalarla uyumlu olarak F^- halojen iyonundan kaynaklandığı görülmektedir.

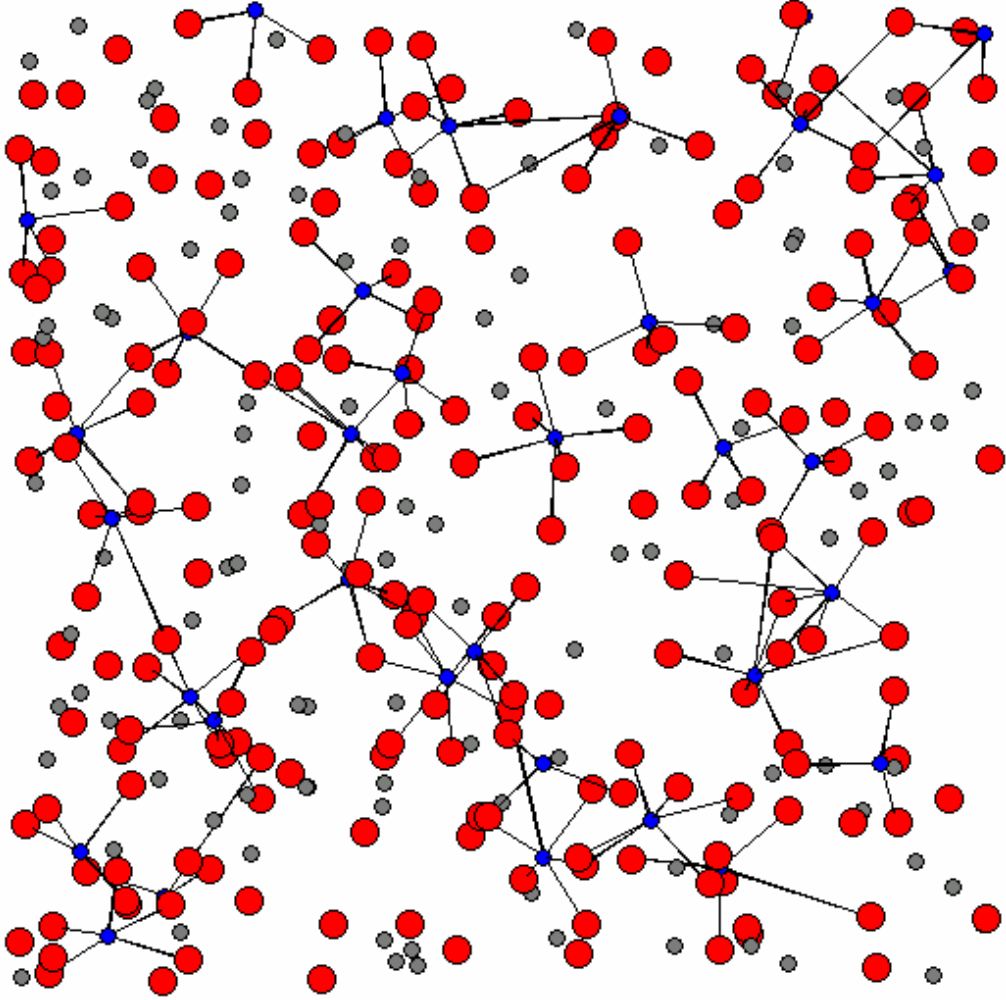


Şekil 4.8. Na_3AlF_6 için Lindsay potansiyeli [42] ile hesaplanan ortalama kare yer değiştirme



Şekil 4.9. Na_3AlF_6 eriřięi için hesaplanan ortalama kare yerdeğiştirme

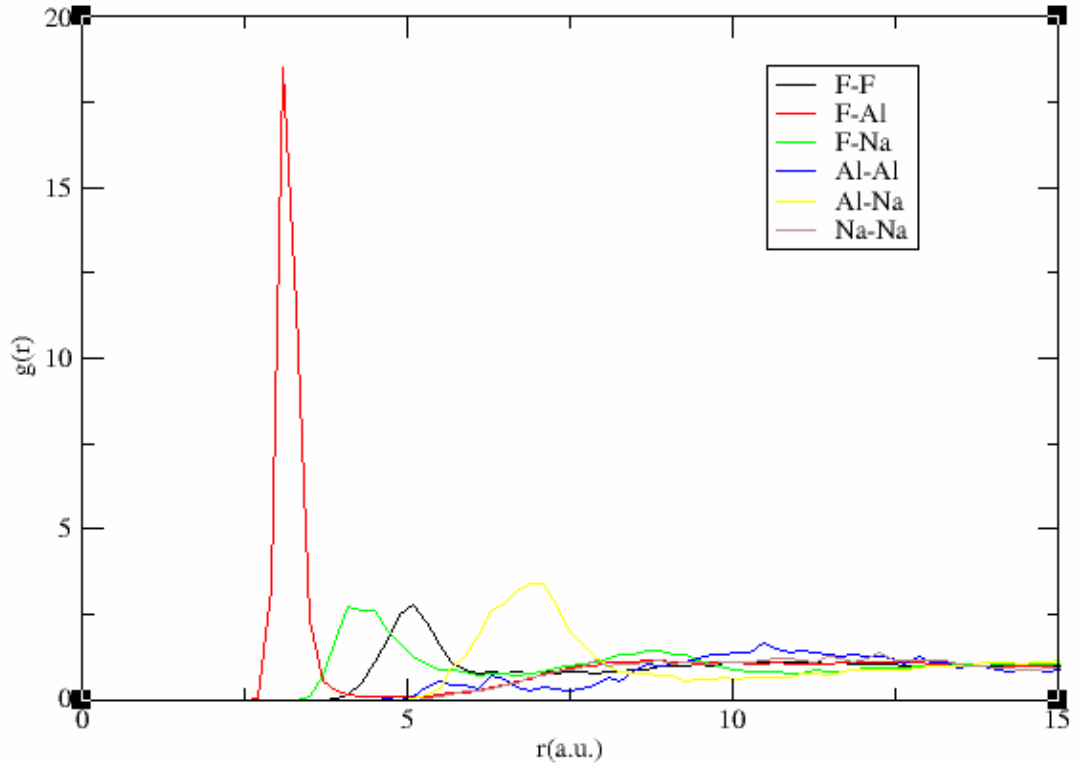
Şekil 4.10. kiryolit sistemi için, sistemde yer alan iyonik türlerin anlık bir resmini göstermektedir. Bulduğumuz bu sonuç ile daha önce yapılmış diğer çalışmalarla uyumlu olarak [7] bu sistemlerin içerisinde $(\text{AlF}_4)^-$, $(\text{AlF}_6)^{3-}$ ve $(\text{AlF}_5)^{2-}$ koordinasyon yapılarının birlikte varlığını göstermektedir.



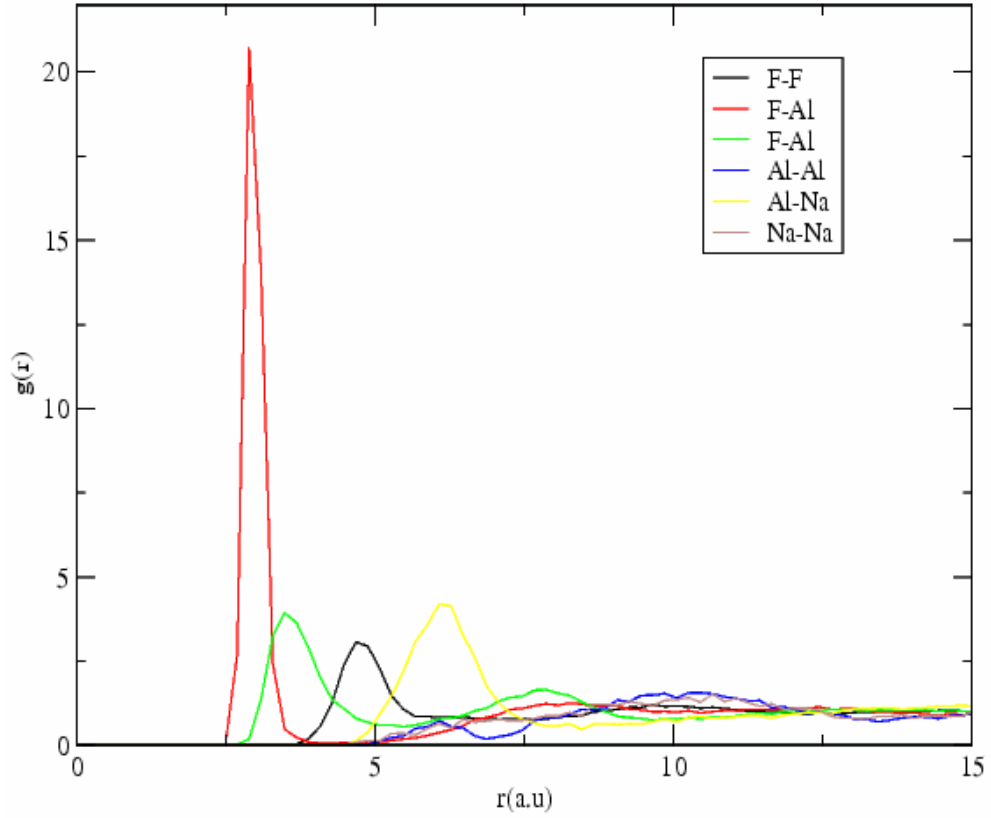
Şekil 4.10. Na_3AlF_6 yapısının simülasyondan elde edilen snapshotu (anlık görüntüsü). F^- iyonları kırmızı, Al^{+3} iyonları mavi ve Na^+ iyonları gridir.

4.3. NaAlF₄ YAPISI ÜZERİNDE ELDE EDİLEN SONUÇLAR

NaAlF₄ için yapılan hesaplamalarda parametreleri Tablo 4.2. ile verilen PM kullanılarak uzun stepler sonucunda sistemin çift dağılım fonksiyonları ile MSD hesaplamaları yapılmış ve bu iyonik sistemin yapısını resmedebilmek ve Na₃AlF₆ ile sonuçları karşılaştırabilmek amacıyla anlık resimleri çizilmiştir. Şekil 4.11.ve 4.12’de NaAlF₄ kompozisyonu için [42]’den ve PM ’den elde edilen çift dağılım fonksiyonu gösterimi karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Her iki potansiyel için elde edilen bulgular arasında yakın ilişki vardır. NaAlF₄ kompozisyonu için gösterilen çift dağılım fonksiyonunda Al-F arasındaki bağ uzunluğu keskin pike karşılık gelmektedir. Al⁺³ iyonunun komşu iyonunun F iyonu olduğu görülmektedir.

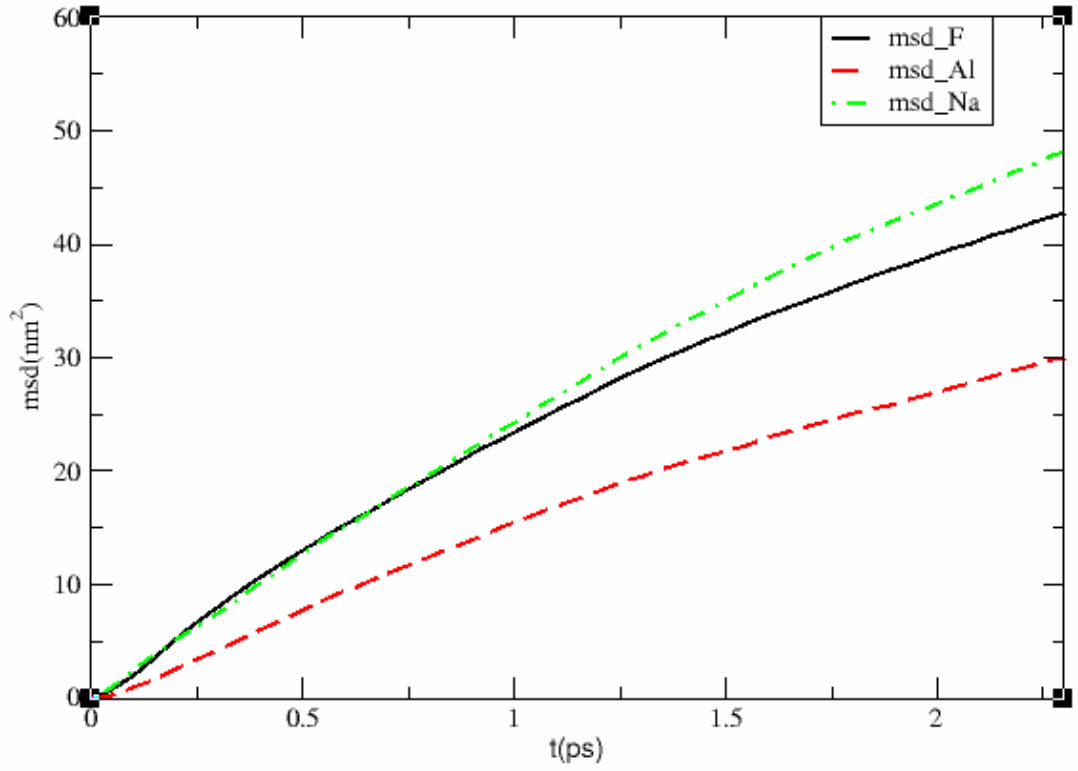


Şekil 4.11. NaAlF₄ kompozisyonunun [42] potansiyeli elde edilen radyal dağılım fonksiyonu.



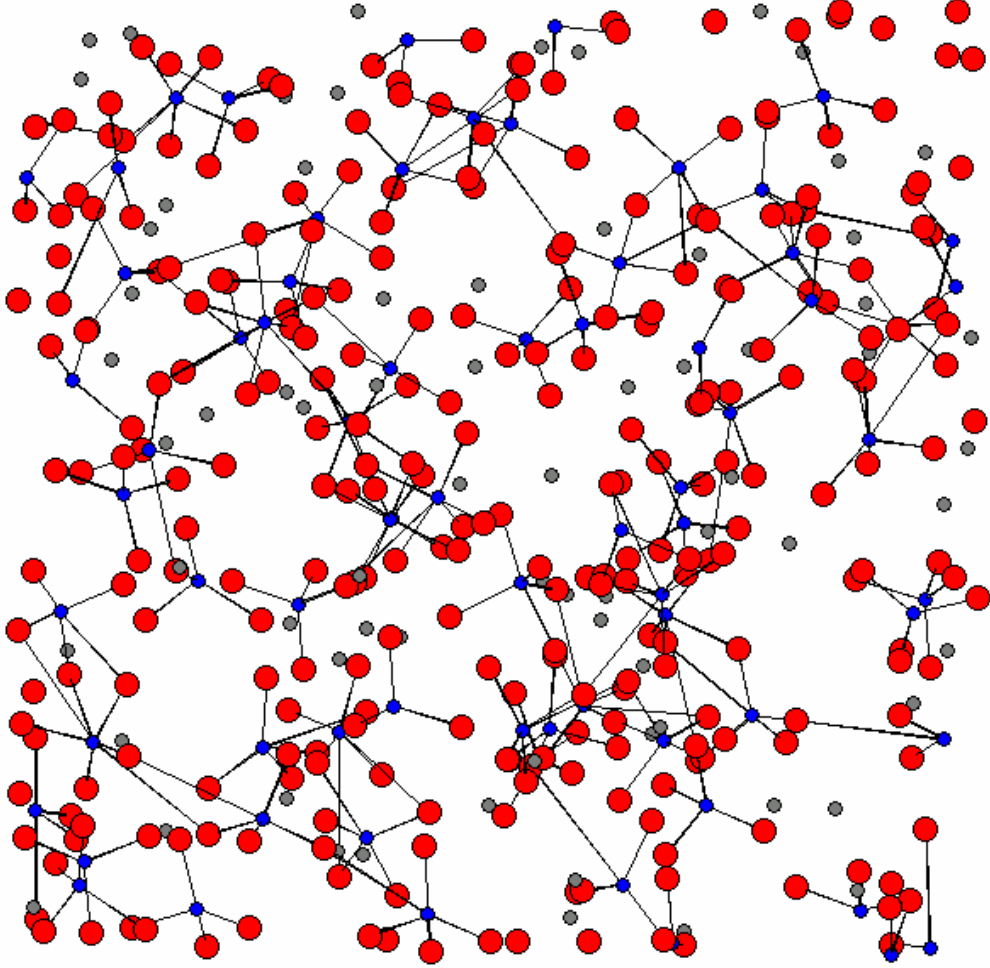
Şekil 4.12. Sıvı NaAlF_4 karışımının Radyal Dağılım Fonksiyonu.

Şekil 4.13.'te ortalama kare yer değiştirme grafik gösterimi sunulmuştur. Bu kompozisyonda hareketliliği sağlayan iyonlarının kompleks anyon yapıları içerisindeki F^- iyonu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. NaAlF₄ eriyiği için ortalama kare yer değiştirme (MSD)

Şekil 4.14.'te NaAlF₄ kompozisyonunun anlık bir resmi gösterilmiştir. Bu yapı içerisinde 4, 5 ve 6'lı koordinasyon yapılarının varlığı ve 4'lü kompleks iyon oluşumunun baskın olduğu bilinmektedir [7]. Şekilde bu kompleks iyonların da bulunmasına karşın 4'lü yapıların baskın olduğu görülmektedir. Bu da deneysel verilerle uyumludur.



Şekil 4.14. NaAlF₄ yapısının simülasyondan elde edilen anlık görüntüsü. F⁻ iyonları kırmızı, Al⁺³ iyonları mavi ve Na⁺ iyonları gridir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında Na_3AlF_6 ve NaAlF_4 kompozisyonlarının yapı analizleri yapılmıştır. Born-Mayer çift potansiyel formunu içeren etkileşim potansiyelini kullanarak ve potansiyel modelleme sonucunda bulunan uygun parametrelerin uygulanmasıyla elde edilen potansiyel modelini (PM) içeren bir molekül dinamiği programı ile yapılan simülasyon çalışmasında elde edilen sonuçların, daha önce yapılmış simülasyon çalışmasıyla ve deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bu da kullandığımız potansiyelin doğru çalıştığını göstermektedir. Bunun yanı sıra iyonlarası polarizebilite etkileşimleri dikkate alınarak yapılan bu çalışmada polarizabilitenin Raman spektrumunda önemli rol oynadığı görülmektedir.

Yine bu çalışmada ortalama kare yerdeğiştirme (MSD) hesabı yapılarak çizilen eğrilerin eğimi dikkate alınarak sistemdeki alkali iyonlarıyla etkileşen $(\text{AlF}_4)^-$, $(\text{AlF}_6)^{-3}$ ve $(\text{AlF}_5)^{-2}$ kümelerindeki hareketliliği sağlayan iyonun F^- iyonu olduğu sonucu daha önce yapılmış teorik sonuçlarla [7] uyumlu olarak elde edilmiştir.

Yapılan yapı analizi sonucunda Na_3AlF_6 ve NaAlF_4 eriyiklerinin içerisindeki altılı, beşli ve dörtlü koordinasyon yapılarının varlığı araştırılarak bu iyonik kümeler içerisinde hangisinin baskın olduğu araştırılmıştır. Sonuç olarak bu iyonik sistemlerden Na_3AlF_6 kriyolit kompozisyonunun deneyle uyumlu olarak her üç yapılanmayı da içerdiği Şekil 3.9. görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 3.10'da NaAlF_4 için gösterilen iyonik anlık resimde sistemde dörtlü koordine iyonlarının konsantrasyonlarının daha fazla olduğu gözlenmektedir .

Bu tezde elde edilen PM potansiyelinin kullanılmasıyla Na_3AlF_6 ve NaAlF_4 sıvıları için yapılan molekül dinamiği simülasyon sonuçları sistemlerin moleküler yapılarının

dağılımlarını deneyle uyumlu olarak vermektedir. İyonların hareketini veren MSD hesaplamaları da sıvıda beklenen gerçek iyon hareketlerini göstermiştir. Radyal dağılım fonksiyonları ve bunların piklerinden elde edilen bağ uzunlukları tablolarda verilmiş ve Al-F bağ uzunluğu deneysel değerle uyumlu bulunmuştur. DoS spektralarının piklerinden elde edilen titreşim modları deneysel değerlere kalitatif yakınlık göstermektedir. Raman spektralarından Na_3AlF_6 için bulunan izotropik Raman SR spektrası simetrik sıkışma modlarından yalnızca 6'lı koordine yapıyı belirtmesine karşın Na_3AlF_6 için izotropik Raman gamma spektrası sistemdeki 5'li ve 4'lü yapıları da belirgin olarak göstermektedir. Bu sonuçlar teorik Raman spektraların sistemdeki yapıyı deneyle uyumlu olarak gösterdiğini vermektedir.

Bu tez çalışması sonuçları NaF/AlF₃ karışımlarının çeşitli kompozisyonlarda yapılacak gelecek araştırmalarda yararlı katkılar sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

- [1] MARCH N. H., TOSI M. P., 1984, Coulomb Liquids, Academic Press, London, ISBN: 0124705200.
- [2] BLANDER M., 1964, Molten Salt Chemistry, Interscience, New York, First edition.
- [3] SUNDHEIM B., 1964, Fused Salts, McGraw-Hill, New York, First edition.
- [4] MAMANTOV G., 1969, Molten Salt, Dekker, New York, ISBN:0824714350.
- [5] MAMANTOV G., BRAUNSTEIN J., 1981, Advances in Molten Salt Chemistry vol.4, Plenum, New York.
- [6] AKDENİZ Z., TOSI M. P., 1999, A Refined Ionic Model for Cluster Relevant To Molten Chloroaluminates, Z. Naturforsch. 54a,180.
- [7] AKDENİZ Z., MADDEN P. A., 2006, Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of AlF_3 and Its Mixtures with NaF, J. Phys.Chem. B. (110), 6683.
- [8] AKDENİZ Z., TOSI M. P., 1992, Correlation Between Entropy and Volume of Melting in Halide Salts, Proc.R. Soc. Lond. A(437), 85-96.
- [9] TOSI M. P., PASTORE G., SABOUNGI M-L., PRICE D.L., 1991, Liquid Structure and Melting of Trivalent Metal Chlorides., Physica Scripta T(39), 367-371.
- [10] PASTORE G., AKDENİZ Z., TOSI M. P., 1991, Structure of Molten Yttrium Chloride in an Ionic Model, J. Phys.: Condens Matter(3), 8297-8304.
- [11] SABOUNGI M-L., PRICE D.L., SCAMEHORN C., TOSI M.P., 1991, Melting in Trivalent Metal Chlorides, Europhys.Lett. (15), 283-285.
- [12] WILSON M., MADDEN P.A., 1993, Short and Intermediate Range Order in MCl_2 Melts : The Importance of Ionic Polarization , J. Phys.; Condens. Matter , (5), 6883-6844.

- [13] MARCH N. H., TOSÌ M. P., 1980, Melting and Boiling from Ionic to Molecular Phase, *Phys. Chem. Liq.*, (10), 39-48.
- [14] GILBERT B., ROBERT E., TÌXHON E., OLSEN J., OSTVOLD T., 1996, Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride-Aluminum Fluoride Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility and Raman Spectroscopic Studies, *Inorg. Chem.* (35), 4198; 1997, *J.Phys.Chem. B* (101), 9447.
- [15] GILBERT B., MATERNE T., 1990, Reinvestigation of Molten Fluoroaluminate Raman Spectra: The Question of The Existence of AlF_5^{-2} Ions, *Appl. Spectrosc.* (44), 2.
- [16] MADDEN P. A., WILSON M., HUTCHINSON F., 2004, Raman Spectra of Ionic Liquids: Interpretation Via Computer Simulation, *J. Chem. Phys.* (120), 6609.
- [17] GLOVER W. J., MADDEN P. A., 2004, Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of $LaCl_3$ and Its Mixtures with Alkali Chlorides, *J. Chem. Phys.* (121), 7293.
- [18] MADDEN P. A., BOARD J., O'SULLIVAN K., FOWLER P. W., 1991, Light Scattering by alkali halide melts: A computer simulation study, *J.Chem. Phys.*, (94), 918.
- [19] MADDEN P. A., BOARD J., 1987, Light Scattering by Liquid an Solid Sodium Chloride. A Simulation Study, *J.Chem. Soc., Faraday Trans 2* (83), 1891.
- [20] HUTCHINSON F., WILSON M., MADDEN P. A., 2001, A Unified Description of MCl_3 Systems with A Polarization Ion Model, *Mol. Phys.*, (99), 811.
- [21] BROOKER H. M., PAPATHEODOROU, G. N., MAMANTOV G., 1983, Vibrational Spectroscopy of Molten Salts and Related Glasses and Vapors, Eds. *Advanceds in Molten Salt Chemistry*, (5), p.27, New York.
- [22] TOSÌ M. P., PRICE D.L., SABOUNGI M.-L., 1993, Ordering Metal Halides *Annu. Rev. Phys. Chem.* (44), 173.
- [23] ROVERE M., TOSÌ M. P., 1986, Structure and Dynamics of Molten Salts, *Rep.Prog.Phys.*, (49), 1001.
- [24] GRJOTHEIM K., KROHN C., MALÌNOVSKY M., MATLASOVSKY K., THONSTAD J., 1982, *Alumium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Herault Process*, Alumium-verlag: Düsseldorf, Germany.
- [25] MATSUURA H., TAKAGÌ R., ZBALOCKA-MALÌCKA M., RYCERZ L., SZCZEPANIAK W., 1997, High Enrichment of Uranium and Rare Earth Elements in Ionic Salt Bath by Countercurrent Electromigration *J. Nuc.sci.Technol.* (33), 895.

- [26] MADDEN P. A., WILSON M., 1996, 'Covalent' Effects in 'Ionic' Systems, *Chem. Soc. Rev.* (25), 339.
- [27] BENE B. J., PECORA R., 1976, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York , ISBN: 0-486-41155-9.
- [28] MADDEN P. A., In *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, Les Session LI; Hansen J.P., et al., North Holland, Amsterdam: 199; pp 547-627.
- [29] PAPTAEODOROU G. N., YANNOPOULOS, 2002, *Light Scattering from Molten Salts: Structure and Dynamics*, Molten Salts: From Fundamental to Applications, Edit By: M. Gaune-Escard, Kluwer Academic Publishers, Netherland, ISBN:1-4020-0459-1, 47-106.
- [30] PAPTAEODOROU G. N., 1982, Spectroscopy, structure and bonding of high-temperature metal halide vapor complexes, *Cur. Top. Mater. Sci.* (10), 249.
- [31] KARAMAN A., 2005, Ağır-Metal Halidlerin Sıvı Fazdaki Yapıları Üzerine Bir Potansiyel Modeli, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32] 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.
- [33] ADYA A. K., 2002, Neutron Scattering: Technique and Applications to Molten Salts, *Molten Salts: From Fundamental to Applications*, Edit By: M. Gaune-Escard, Kluwer Academic Publishers, Netherland, ISBN:1-4020-0459-1, 107-148.
- [34] BUYANA T., 1997, *Molecular Physics*, World Scientific Publishing Co., Singapore, ISBN: 9810208308.
- [35] BROOKES R., 2002, *Structure and Dynamics in Network Liquids Thesis (PhD)*. Oxford University.
- [36] SLATER J.C., KIRKWOOD J. G., 1931, The Van Der Waals Forces in Gases *Phys. Rev.*, (37), 682.
- [37] STARKSCHALL G., GORDON R. G., 1972, Calculation of Coefficients in the Power Series Expansion of The Long Range Dispersion Force Between Atoms, *J. Chem Phys.* (56), 2801.
- [38] TANG K. T. , TOENNIES J. P., 1984, An Improved Simple Model for The Van Der Waals Potential Based Universal Damping Functions for the Dispersion Coefficients, *J. Chem. Phys.* (80), 3726.
- [39] 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.

- [40] ALLEN M. P. and TILDESLEY D. J., 1987, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, ISBN: 0-19-855645-4.
- [41] GOAT E., RUBERTO R., PASTORE G., AKDENİZ Z., TOSİ M.P., 2007, From Molecular Clusters to Liquid Structure in AlCl_3 and FeCl_3 , J. Phys. Chem. Liq. (45), 487.
- [42] FOY L., MADDEN P. A., 2006, Ionic Motion in Crystalline Cryolite, J. Phys. Chem. B, (110), 15303-15311.
- [43] AKDENİZ Z., ÇİÇEK Z., TOSİ M. P., 1999, Theoretical Evidence For the Stability of the $(\text{AlF}_5)^{-2}$ Complex Anion, J.Chem. Phys., (308), 479.

6. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Tarihi: 26.08.1982

Doğum Yeri : İstanbul

ÖĞRENİM DURUMU

Yüksek Lisans 2005- İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği
Ana Bilim Dalı Vezneciler/İSTANBUL

Lisans 2001-2005 İ.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü
Vezneciler/İSTANBUL

YABANCI DİL İngilizce

KATILDIĞI SEMPOZYUMLAR

- 1- İ.Ü. Fizik Bölümü Tarihi Sempozyumu,10-11Haziran 2006
İstanbul Üniversitesi, Baltalimanı Tesisleri, İstanbul
- 2- X.Ulusal Sıvihal Fiziği Sempozyumu,28Eylül-1Ekim 2006
İstanbul Üniversitesi, Baltalimanı Tesisleri, İstanbul
- 3- II. İ.Ü. Fizik Bölümü Tarihi Sempozyumu,19 Mayıs 2007
İstanbul Üniversitesi, Baltalimanı Tesisleri, İstanbul
- 4- XIV.İstanbul İstatistik Fizik Günleri;21-23Haziran 2007
Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul
- 5- VII.Düzensiz Sistemler Teori ve Uygulamaları Çalışma
Grubu Sempozyumu,21-27 Ağustos 2007, Karaburun, İzmir
- 6- XI.Ulusal Sıvihal Fiziği Sempozyumu,27-30 Eylül 2007
İstanbul Üniversitesi, Baltalimanı Tesisleri, İstanbul