T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERGİMİŞ MCl_3 (M=Al, La, Y) SİSTEMLERİNİN YAPISI VE RAMAN SPEKTRASI

BATU HUNCA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN DOÇ.DR. ŞABAN AKTAŞ

EDİRNE-2011

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERGİMİŞ MCl_3 (M=Al, La, Y) SİSTEMLERİNİN YAPISI VE RAMAN SPEKTRASI

BATU HUNCA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN DOÇ.DR. ŞABAN AKTAŞ

EDİRNE-2011

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERGİMİŞ MCl_3 (M=Al, La, Y) SİSTEMLERİNİN YAPISI VE RAMAN SPEKTRASI

BATU HUNCA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

Doç.Dr. Şaban AKTAŞ	Prof.Dr. Ş.Erol OKAN	Prof.Dr. Zehra AKDENİZ
DANIŞMAN	**ÜYE**	**ÜYE**

ÖZET

MX_3 halojenürlerinin yapısal özelliklerinin incelenmesi teknolojik açıdan çok önemlidir. Bu yapıların teorik olarak anlaşılması ancak doğru tanımlanan bir etkileşme potansiyeli ve nümerik çözüm metodu ile sağlanabilmektedir.

Bu çalışmada ilgilenilen ergimiş MX_3 (X = La, Al, Y) sistemlerinin yapısı Paul Madden'in moleküler dinamik simülasyonu metoduyla incelenmiştir. Kutuplanabilir iyon potansiyel modeli, ilgili sistemler için kullanılarak literatürde bulunan etkileşme parametreleri ile hesaplanan yapılar için elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bilgisayar simülasyonlarından elde edilen denge yapıları sonuçların literatürdeki deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.

ABSTRACT

It is very important to be able to analyse the structre of MX_3 halides for technological improvements. The structures can only be pictured theoritically with the right potential model and numerical methods.

In this work, structures of molten MX_3 (X = La, Al, Y) systems of interest are investigated by Paul Madden's molecular dynamics program. Polirizable ion potential model was used for the systems mentioned above and results from the simulations were compared with the results obtained from the previous studies. These results showed good agreement with the experimental results.

TEŞEKKÜR

Lisans öğrenimime adım attığım günden beri benden hiçbir bilgi ve yardımı esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç.Dr. Şaban Aktaş'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Yine lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca beni yönlendiren ve yardımını esirgemeyen Prof.Dr. Ş. Erol Okan' a teşekkür ederim. Yüksek lisans öğrenimim boyunca kendisinden sonsuz bilgi ve öneri aldığım ve çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Prof.Dr. Zehra Akdeniz'e teşekkür ederim.

Beni yetiştiren ve bugunlere hazırlayan, herşeyimi borçlu olduğum anneannem Fikriye Aybar, annem Ayşegül Aybar ve babam Mustafa Fatih Hunca'ya teşekkür ederim.

Her daim yanımda olan, hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Deniz Ekşi, Dr. Engin Çiçek ve Dr. Ali İhsan Meşe'ye teşekkür ederim.Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yaptığım hesaplamalarda kullandığım programı benimle paylaşan sayın Prof.Dr. Paul A. Madden e sonsuz teşekkürü borç bilirim. Sevgili arkadaşım Hilal Esen 'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ocak 2011 Batu HUNCA

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vii
1. GİRİŞ 1
2. SAYISAL YÖNTEMLER 5
2.1. Moleküler Dinamik Simülasyon 5
2.2. Simülasyon Hücresi 6
2.3. Moleküler Dinamik Algoritması 7
2.4. Radyal Dağılım Fonksiyonları 10
2.5. Koordinasyon Sayısı 13
2.6. Ortalama Kare Yer Değiştirme ve Difüzyon Katsayısı 14
3. İYONLARARASI POTANSİYEL MODELİ 17
3.1. Coulomb Etkileşme Potansiyeli 19
3.2. Kısa Mesafe İtici Potansiyeli 19
3.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyeli 21
3.4. Çalışmada Kullanılan Etkileşim Potansiyeli 22
4. ERGİMİŞ TUZLARDA DENEYSEL YÖNTEMLER 24
4.1. Işık Saçılması 24
4.2. X ışınları Difraksiyonu 26
4.3. Nötron Kırınımı Yöntemi 27
4.4. Raman Spectroskopisi 30
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 36
5.1. Radyal Dağılım Fonksiyonları 36
5.2. Difüzyon Katsayıları 43
5.3. Raman Spektrumu 46
KAYNAKLAR 50
ÖZGEÇMİŞ 52

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 3.1. MCl_3 sistemleri için potansiyel parametreleri 23

Tablo 5.1. MCl_3 sistemleri için koordinasyon analizi 40

Tablo 5.2. MCl_3 sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayıları 45

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Al_2Cl_6 dimerinin şematik gösterimi 2
Şekil 2.1. Periyodik sınır koşullarının uygulanması 7
Şekil 2.2. Verlet Simülasyonu için zaman akışı 10
Şekil 2.3. $Mg(OH)_2$ molekülünün simülasyonunda atomların radyal dağılım fonksiyonları 11
Şekil 2.4. $LaCl_3$ için gerçek uzaydaki çiftler dağılım fonksiyonu ve kısmı radyal dağılım fonksiyonları 12
Şekil 2.5. $TbCl_3$ için gerçek uzaydaki çiftler dağılım fonksiyonu ve kısmı radyal dağılım fonksiyonları 12
Şekil 2.6. Kriyolit içerisindeki Na^+ difüzyonunun artan sıcaklıkla değişimi 15
Şekil 4.1. Çeşitli ışık saçılmalarının şematik gösterimi 24
Şekil 4.2. Ardışık iki düzlem kristal tabakasından x-ışınının saçılımı 26
Şekil 4.3. Saçılmaya uğrayan nötronun hız ve dalga vektörlerindeki değişim 28
Şekil 4.4. Simülasyondan elde edilen kısmi ve toplam radyal fonksiyonları 29
Şekil 4.5. Raman spektrumunun şematik gösterimi 34
Şekil 5.1. 473K sıcaklığında, $\rho = 1.27 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $AlCl_3$ sıvısı için toplam radyal dağılım fonksiyonu 36
Şekil 5.2. 473K sıcaklığında, $\rho = 1.27 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $AlCl_3$ sıvısı için kısmi radyal dağılım fonksiyonları 37
Şekil 5.3. 1033K sıcaklığında, $\rho = 2.492 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan YCl_3 sıvısı için toplam radyal dağılım fonksiyonları 38
Şekil 5.4. 1033K sıcaklığında, $\rho = 2.492 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan YCl_3 sıvısı için kısmi radyal dağılım fonksiyonları 39
Şekil 5.5. 1150K sıcaklığında, $\rho = 3.196 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $LaCl_3$ sıvısı için toplam radyal dağılım fonksiyonu 41
Şekil 5.6. 1150K sıcaklığında, $\rho = 3.196 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $LaCl_3$ sıvısı için kısmi radyal dağılım fonksiyonları 42

Şekil 5.7. $LaCl_3$ eriyiği için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan MSD gösterimi 43

Şekil 5.8. YCl_3 eriyiği için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan MSD gösterimi 44

Şekil 5.9. $AlCl_3$ eriyiği için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan MSD gösterimi 44

Şekil 5.10. 473K sıcaklığında, $\rho = 1.27 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $AlCl_3$ sıvısı için izotropik kısa erimli ve γ raman spektrası 46

Şekil 5.11. 1150K sıcaklığında, $\rho = 3.196 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $LaCl_3$ sıvısı için izotropik kısa erimli ve γ raman spektrası 47

Şekil 5.12. 1033K sıcaklığında, $\rho = 2.492 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan YCl_3 sıvısı için izotropik kısa erimli ve γ raman spektrası 48

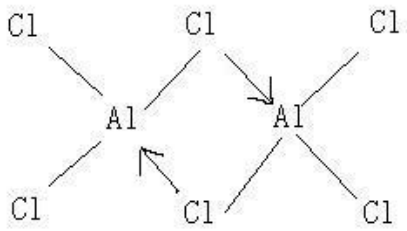
BÖLÜM 1

GİRİŞ: ERGİMİŞ TUZLAR

Alkali halojenürlerin kristal yapısı, elektronik yük iletiminden ve kimyasal yapının düzenin dizilişinden kaynaklanan pozitif ve negatif yüklü iyonların yerel olarak dengelenmesinden doğar. Bu yük dengesi doğa tarafından nitelik olarak belirgin iki farklı yol ile yoğun iyonik evrelerde elde edilir. Birincisi halojen paylaşımı ve metal iyonların yüksek koordinasyonunu içerir. İkincisi de iyi tanımlanmış moleküler birimlerde yük dengesi ile monoremik ($HgCl_2$ ve $SbCl_3$) veya dimerik ($AlBr_3$) ortamda gerçekleşir [Hutchinson vd. 1999, Hutchinson vd., 2001].

Sistemlerin yapısının ve ergime düzeninin anlaşılmasına yardımcı çeşitli deneysel yöntemler kullanılmaktadır. Bunların en çok bilinenleri X-ışını difraksiyonu, nötron difraksiyonu ve Raman spektroskopisidir [Okamoto ve Madden 2005, March ve Tosi 1980]. Ağır atomlardan (atom numarası büyük) oluşan moleküllerin incelenmesi söz konusu olduğunda X-Işını Kırınımı kullanılır. Hafif atomlardan (atom numarası küçük) oluşan moleküllerin yapısal parametrelerinin belirlenmesin çalışmalarında Nötron Kırınımı ile daha iyi sonuç alınmaktadır. Moleküllerin yapısı ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi konularında Raman ve Kızılötesi (IR) Spektroskopisi kullanıldığı görülmektedir. Ergimiş metalik halojenürlerin X-ışını ve nötron difraksiyonu ile yapılan çalışmalar genelde erimenin kristalde görülen tipte kimyasal

düzenin korunduğunu göstermiştir [Akdeniz vd., 1998]. Örnek olarak NaCl, $MgCl_2$ veya YCl_3 erimesi iyonik kristalden iyonik sıvıya geçiş olarak görülebilir. $AlCl_3$ ve $FeCl_3$, hacim ve entropi değişimi ile kristal yapıdan kısmen iyonize olmuş moleküler yapıya geçiş örneği olarak bilinirler [Hutchinson vd.,1999, Goat vd., 2007]. Bu iki tip örnek bize iyonik ve moleküler tip halidlerin bağ karakterlerinde önemli temel bir farkın olmadığını söyler. Al_2Cl_6, $AlCl_3$ 'ün sıvı veya buhar fazlarında bulunmaktadır. Bu dimerde alüminyum atomlarına koordine bağlar yapan klorür köprüleri bulunur. Yüksek sıcaklıkta Al_2Cl_6 molekülleri buharda $AlCl_3$ moleküllerine ayrışırlar [Daintith, 2004].



Şekil 1.1. Al_2Cl_6 dimerinin şematik gösterimi

Eriyiğin içinde $AlCl_3$ tetrahedral yapıdaki Al_2Cl_6 dimeri olarak bulunur. Yapıdaki bu değişiklik sıvı haldeki düşük yoğunluğun (1.78g/cm3) katı haldeki yüksek yoğunluğa (2.48g/cm3) oranına bağlıdır. Al_2Cl_6 dimerleri, önceden bahsettiğimiz gibi gaz halinde de bulunabilirler. Yüksek sıcaklıklarda Al_2Cl_6 dimerleri düzlem üzerinde üçgensi $AlCl_3$ yapısını alacak şekilde ayrışırlar ve bu yapı BF_3 yapısına benzer. Eriyiğin iletkenliği Sodyum Klorür gibi iyonik halidlere göre zayıftır.

Bu tarz bileşiklerin dimer oluşumu basitçe şu şekildedir; iki $AlCl_3$ molekülü gaz fazında koordine kovalent bağ yaparak dimeri oluşturur. Buradaki koordine kovalent

bağ elektronegatif atom üzerindeki eşleşmemiş elektronların her ikisinin de bu bağda kullanılmasıyla oluşur. Yani elektronların her ikisinin de bir atomdan gelmesiyle oluşan bağa koordine kovalent bağ diyoruz. Normalde koordine kovalent bağda bir elektron birinci atomdan diğer elektron ikinci atomdan gelecek şekilde bağ oluşturuyorlardı.

Al_2Cl_6 'nın dimerizasyon reaksiyonları incelendiğinde, $2AlCl_3 \rightarrow Al_2Cl_6$ bu reaksiyon için 298K 'de hesaplanan termodinamik veriler sırasıyla ΔH=-132.9kJ/mol ve ΔS=-149.6 J/K olarak hesaplanmaktadır. YCl_3 çok az hacim ve entropi değişimi ile düzlem tipi yapıdan iyonik yapıya geçişe örnek verilebilir [Goat vd., 2007, Akdeniz ve Madden 2006, Pastore vd., 1991]. $SbCl_3$ ise çok küçük bir entropi değişimi ile moleküler tipi kristal yapıdan moleküler sıvı yapısına geçiş yaptığı gözlenmiştir [Adya 2003].

Erimiş $LaCl_3$ 'ün yapısı moleküler dinamik (MD) simülasyon teknikleri ile yüksek sıcaklıkta X-ışını difraksiyonu kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Erimiş $LaCl_3$ 'ün yapısının izomorf olduğu sonucuna varılmıştır. Erimiş $LaCl_3$ 'ün yerel yapısı $(LaCl_6)^{-6}$ oktahedral koordinasyonu ile karakterize edilir. Bu sonuç X-ışını difraksiyonu ve Raman Spektroskopisine dayandırılır. Diğer taraftan, nötron difraksiyon (ND) ve moleküler dinamik (MD) teknikleri farklı bir yapı önerir. Bu ND ve MD çalışmaları ile erimiş trikloridin katyon boyu ile koordinasyon davranışının değişiklik göstermesi sonucu çıkarılmıştır. Okamoto ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada erimiş $LaCl_3$ 'ün yapısını yüksek sıcaklıkta X-ışını difraksiyonu ve moleküler simülasyon teknikleri ile incelemiştir. $LaCl_3$ için daha önceden XRD ve Raman spektroskopisi sonuçları tarafından önerilen oktahedral koordinasyon ile uyumlu değildir. XRD verilerinin karşılaştırılması sonucu $LaCl_3$ 'ün izomorf olduğu sonucuna varılmıştır [Okamoto ve

Madden, 2005]. Bu tür metalik halojenürler için kristal yapı özelliğinden sıvı yapıya geçiş özellikleri ve sıvı halde iyonlar arası etkileşmeler ve iyonlar arası bağlar günümüzde önemli bir araştırma konusudur [Madden ve Wilson 1996].

Tezin ikinci bölümünde, çalışmada kullanılan moleküler dinamik simülasyonun işleyiş mantığı kısaca açıklanmıştır. Literatürde bu yöntem ile elde edilen kısmi ve toplam radyal dağılım fonksiyonları örneklendirilmiştir [Hutchinson vd., 1999].

Üçüncü bölümde İyonlar arası etkileşmeyi tanımlayan potansiyel türleri incelenmiş ve çalışmada kullanılan Born-Mayer potansiyelinin tanımı ve hesaplanması anlatılmıştır [Born ve Mayer 1932].

Dördüncü bölümde ergimiş tuzların yapısının incelenmesinde kullanılan nötron difraksiyonu, x-ışını difraksiyonu ve raman spektroskopisi gibi deneysel yöntemler hakkında genel bilgi verilmiştir.

Beşinci bölümde ise, Born-Mayer potansiyeli kullanılarak MX_3 bileşiklerinin yapısal özellikleri moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonları, ortalama kare yer değiştirme eğrileri ve raman spektraları hesaplanmıştır. Bulgular literatürle uyum göstermektedir.

BÖLÜM 2

SAYISAL YÖNTEMLER

2.1. Moleküler Dinamik Simülasyon

Herhangi bir materyalin özelliklerini anlamak, şeklini belirlemek ve geliştirilmesini sağlamak materyalin mikroskobik yapısı hakkında ayrıntılı bilgi gerektirir. Örneğin, Parçacıkların yerel yapısının açık resmi ve komşu parçacıkların etkisi altındaki dinamikleri. Bu açık resmi anlamak için materyalin makroskobik özelliklerini analiz edebilme yeteneği önem kazanır [Allen 2004].

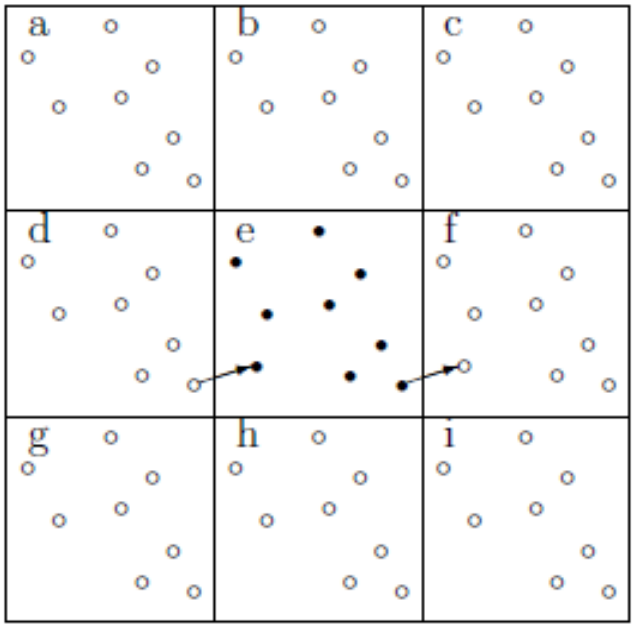
Bu, ileri deneysel tekniklere rağmen, en yoğun fazlı materyallerde atomik yapıyı araştıran deneyciler için hala çalışılması zor bir konudur. Atomlar, katı yüzeyler üzerinde tarama tünelleme mikroskopisiyle ya da iletken elektron mikroskopisiyle yüksek çözünürlükte belirli yüksek simetri kristallerinde gözlenebilir olmasına rağmen bunlar genelleştirilmiş kural çıkarımlarıdır. Ayrıca uzaysal ve zamansal ortalama nedeniyle deneysel bilgide mikroskobik bilginin büyük bir bölümüne de kesin çözüm bulunamamaktadır. Bu yönüyle deneysel çalışmalar karmaşık materyallerin yapısını tümüyle anlamak ve davranış modellerini önermek için yetersizdir. Modeller deneysel sonuçların temeli üzerine önerilebilir fakat doğruluğunu tam olarak ispatlayamaz.

Bilgisayar simülasyonları gibi tahmin gücü yüksek hesaplamalar sayesinde mümkün senaryolar denenerek gözlemlerin açıklanmasına çalışılır [Allen 1987]. Asıl

amaç, mevcut deneysel sonuçları daha iyi anlamak ve böylece yeni deneyler düzenleyerek araştırma sürecine hız kazandırmaktır. Mikroskobik ve makroskobik davranışlar arasındaki ilişki bu şekilde çalışılabilir ve ayrıca bileşiklerin yararlı özellikleri yanında fiziksel olayların bu büyük anlamını bileşimlere uyarlamak ve istenen uygulamalar için en etkili bileşikleri elde etmede uygun metotlar hazırlamak mümkündür.

2.2. Simülasyon Hücresi

Kendini kübik kutular halinde tekrarlayan bir katı formunu simüle edebilmek oldukça yorucu ve büyüklüğüne göre belki de imkânsız olabilir. Bunun yerine tüm kafesin özelliğini tanımlayan merkez bir simülasyon hücresi seçilerek bu hücrenin simüle edilmesi yeterli olacaktır. Simülasyon hesaplarında periyodik sınır koşulları kullanıldığında tüm sistem için yüzey etkileri ihmal edilebilir. Simülasyon hücresindeki bir molekül komşuluğundaki bir hücreye hareket ettiğinde, zıt yöndeki komşu hücreden sanal bir molekül aynı hareketle boşalan simülasyon hücresine yönelir. Böylelikle simüle edilecek hücre ve diğer hücrelerdeki molekül sayıları korunur ve yapı bozulmamış olur.



Şekil 2.1. Periyodik sınır koşullarının uygulanması [Foy 2008]

Periyodik sınır koşullarının uygulaması. Örnek olarak “e” hücresinin sağ alt köşesinde bulunan iyon, “e” hücresinden sanal “f” hücresine doğru ayrıldığında, “d” sanal hücresinden ters yönde gelen eşit bir iyon ile yer değiştirir.

2.3. Moleküler Dinamik Algoritması

Bir malzeme üzerinden simülasyon yapabilmemiz için sistemde bulunan tüm parçacıklar arasındaki etkileşimleri tanımlamamız çok önemlidir. Bu etkileşimler uygun potansiyel (V) formu altında tanımlanabilir ve yine bu potansiyel formunu kullanarak sistemde bulunan atomlar üzerindeki kuvvetler hesaplanabilir. Burada potansiyeli tanımlarken önemli olan olabildiğince basit olmasını fakat sistemde bulunan fiziği tam

olarak yansıtmasını sağlamaktır. Sistemdeki istatistiksel mekanik Gibbs in topluluk kavramına dayanır. Bu da, birçok özel mikroskobik konfigürasyonun aynı makroskobik özelliklere sahip olması ile ilgilidir. Buradan anlaşılması gereken sistemin özelliklerini tahmin edebilmek için sistemdeki her parçacığın detaylı ve kesin hareketini bilmemiz gerekmediğidir. Örneğin bir sistemin izlenebilir makroskobik değerleri topluluk ortalamalarına dayanarak formüle edilir.

İstatistiksel gruplar Enerji (E), sıcaklık (T), Basınç (P), Hacim (V), Parçacık sayısı (N) veya Kimyasal potansiyel (μ) gibi değerleri sabitlenmiş termodinamik değişkenler ile karakterize edilir. Sabit hacim, parçacık sayısı, toplam enerji ile gösterilen topluluk NVE topluluğudur. Diğer örnekler, kanonik veya NVT topluluğunu, izotermal-izobarik veya NPT topluluğunu ve büyük kanonik veya μVT topluluğunu içerir. Bir topluluğu tanımlayan termodinamik değişkenler, bir deneyin hangi şartlar altında yapıldığını belirleyen deneysel kontrol parametreleri olarak düşünülebilir.

Sayısal integrasyon tekniği, zamanın dilimlenmiş olarak incelenmesi ve parçacıklar üzerindeki kuvvetlerin tekrarlanarak hesaplanması üzerine kurulmuştur. Bu tekniğin uzun süreli enerji korunumuna sahip ve kısa zaman aralığında tersinir olması beklenmektedir. Uzun süreli enerji korunumu sabit enerji hiperyüzeyinin üzerinde kalmamızı sağlarken zaman tersinirliği ise parçalanmış denklemlerin oluşturduğu orijinal diferansiyel denklemin zaman simetrisini gösterir.

Sistemde kuvvet aşağıdaki gibi potansiyel enerjinin konuma göre değişiminden hesaplanabilir,

$$F(r) = -\frac{\partial V(r)}{\partial r} \tag{2.1}$$

Newton hareket kanunları yardımı ile kuvveti kullanarak atomların konum, hız ve ivmeleri adım adım hesaplanabilir,

$$r_i(t+\tau) = r_i(t) + v_i(t)\tau + \frac{1}{2}\frac{f_i(t)}{m_i}\tau^2 + \frac{1}{6}\frac{\dddot{r}_i(t)}{m_i}\tau^3 \tag{2.2}$$

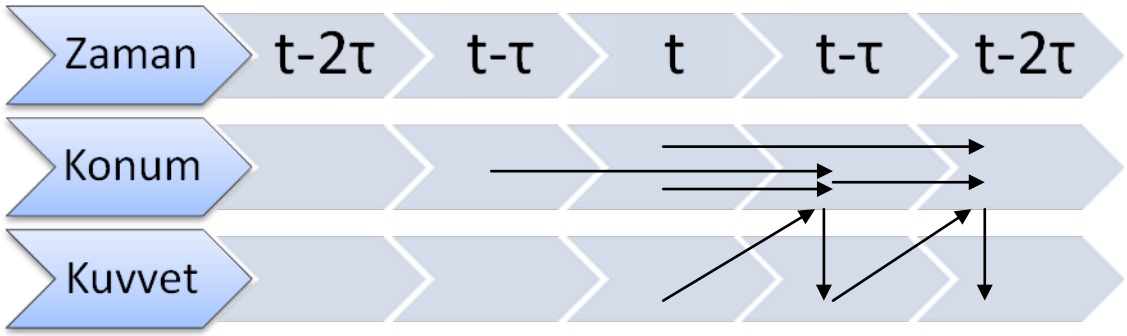
$$r_i(t-\tau) = r_i(t) - v_i(t)\tau + \frac{1}{2}\frac{f_i(t)}{m_i}\tau^2 - \frac{1}{6}\frac{\dddot{r}_i(t)}{m_i}\tau^3 \tag{2.3}$$

.

Yukarıda Taylor açılımının ilk kısmı görülmektedir. Burada zaman simetriktir. τ zaman adımını ifade etmektedir. Bu iki denklemi taraf tarafa eklediğimiz zaman hız hesabını ortadan kaldırarak daha kolay hesaplanabilir bir denklem elde edilir.

Böylelikle herhangi bir yörüngedeki atomun bir sonraki konumu aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$r_i(t+\tau) = 2r_i(t) - r_i(t-\tau) + \frac{f_i(t)}{m_i}\tau^2 \tag{2.4}$$



Şekil 2.2. Verlet Simülasyonu için zaman akışı

2.4. Radyal Dağılım Fonksiyonu

Ele alınan sistemin yerel yapısı simülasyon hesaplamalarında Radyal dağılım fonksiyonları ile açıklanır. Çalışılan sistem için radyal dağılım fonksiyonu şöyle tanımlanır;

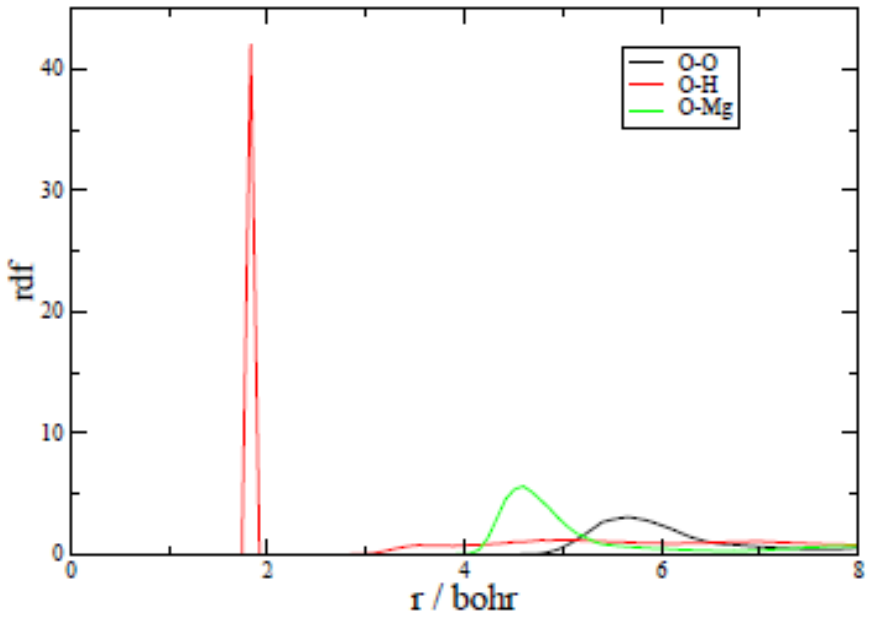
$$g_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 (n_i n_j)^{\frac{1}{2}}} \tag{2.5}$$

Burada n_{ij} i cinsi iyondan $r \to r + \delta r$ kadar mesafede bulunan j cinsi iyon sayısıdır.

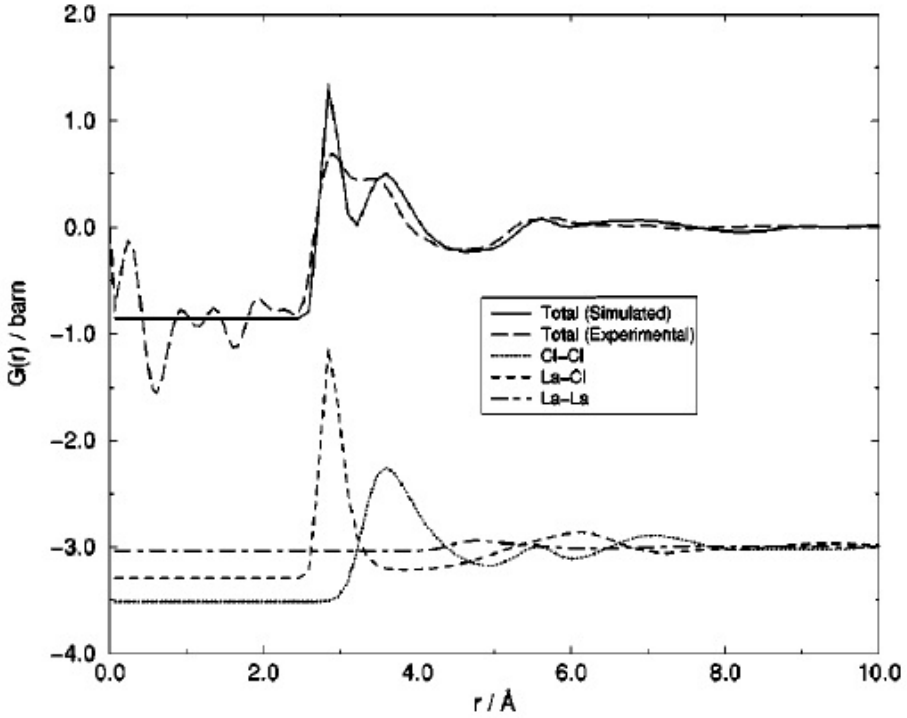
Radyal dağılım fonksiyonu şöyle de tanımlanabilir.

$$n_{ij}(r) = \frac{1}{N_i}\frac{1}{N_j}\sum_{timestep=1}^{N_t}\sum_{i=1}^{N_i}\sum_{j=1}^{N_j}\delta\left(\vec{r} - \left(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)\right)\right) \tag{2.6}$$

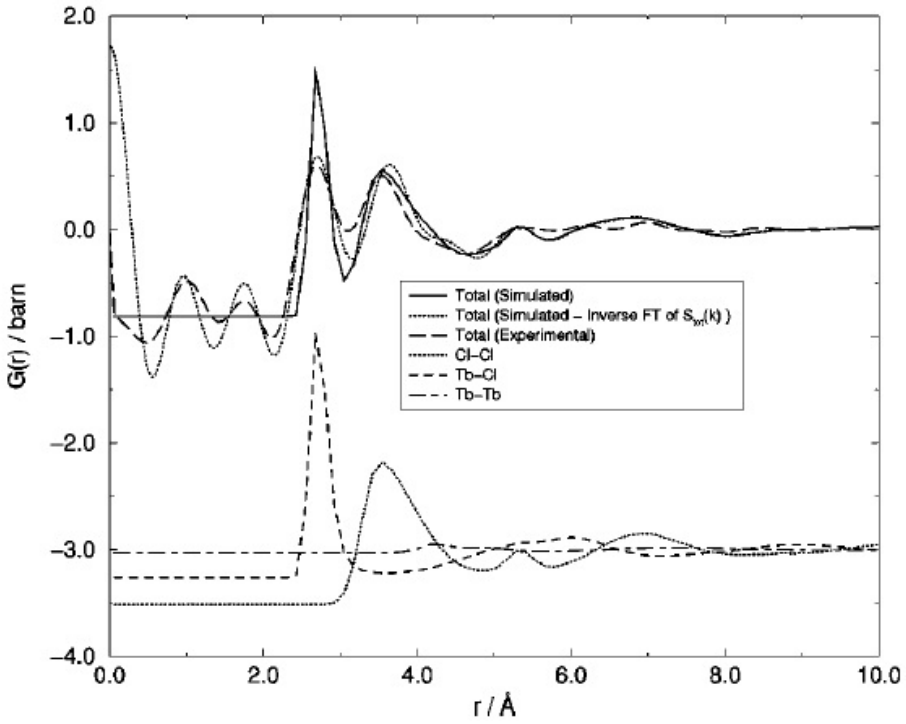
Radyal dağılım fonksiyonunun integrali alınarak *i* ile tanımlanan merkez iyondan *r* kadar uzaklıktaki, R yarıçaplı küre içindeki *j* cinsi iyonların sayısı bulunur. Radyal dağılım fonksiyonlarına bir örnek $Mg(OH)_2$ için aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.3. $Mg(OH)_2$ molekülünün simülasyonunda atomların radyal dağılım fonksiyonları [Foy 2008]



Şekil 2.4. $LaCl_3$ için gerçek uzaydaki çiftler dağılım fonksiyonu ve kısmı radyal dağılım fonksiyonları [Madden vd., 1999].



Şekil 2.5. $TbCl_3$ için gerçek uzaydaki çiftler dağılım fonksiyonu ve kısmı radyal dağılım fonksiyonları [Madden vd., 1999].

2.5. Koordinasyon Sayısı

İyonik sıvıların birinci koordinasyon numarası, bu sıvıların yoğunluk, viskozite ve difüzyon katsayısı gibi birçok özelliği hakkında bilgi edinmemize yarayan önemli bir parametredir. İyonik bir sıvının birinci koordinasyon sayısı prensip olarak kısmı radyal dağılım fonksiyonundan hesaplanır. Birinci koordinasyon sayısı farklı sonuçlar veren birbirinden farklı yöntemler ile hesaplanabilir. Birinci koordinasyon sayısının hesaplanması atomik çap *d* ve atomik hacim V_A 'ya bağlıdır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıdaki gibidir;

1. Eğer *r* radyal uzaklık ve *g(r)* kısmi potansiyel fonksiyonu ise *rg(r)* büyüklüğünün ilk pik yakınlarında simetrik olduğu varsayılır ve birinci koordinasyon numarası n_1^A aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$n_1^A = 2\int_{r_0^{pp}}^{r_{\max}^{pp}} 4\pi\rho_0 r\left[rg(r)\right]dr \tag{2.7}$$

   Burada ρ_0 atomik yoğunluk $r_{\max}^{pp}$ ve r_0^{pp} sırasıyla *rg(r)* eğrisinin maksimum olduğu nokta ve pikin solda kalan başlangıç noktasıdır.

2. Eğer kısmi radyal fonksiyonunun ilk piki simetrik ise en yakın komşu sayısı aşağıdaki gibidir;

$$n_1^B = 2\int_{r_0}^{r_{\max}} 4\pi\rho_0\left[r^2 g(r)\right]dr \tag{2.8}$$

Burada r_0 ve $r_{\max}$ sırasıyla radyal dağılım fonksiyon ilk pikinin sol köşesi ve bu pikin maksimum olduğu noktadır.

3. Radyal dağılım fonksiyonun ilk pikinin altındaki alanı bulmak için bu pikin her iki tarafında da eğri 0 değerine götürülür.

4. Radyal dağılım fonksiyonun ilk pikinin altında kalan alan ilk minimuma, r_{min} kadar altında kalan alan aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$n_1^D = \int_{r_0}^{r_{\min}} 4\pi\rho_0 \left[r^2 g(r)\right] dr \tag{2.9}$$

5. Radyal dağılım fonksiyonunun ilk pikinin altındaki alandan ikinci pikin eğrisinin sol kenarı 0 'a götürülerek çıkarılır. Bu şekilde birinci koordinasyon numarası hesaplanmış olur.

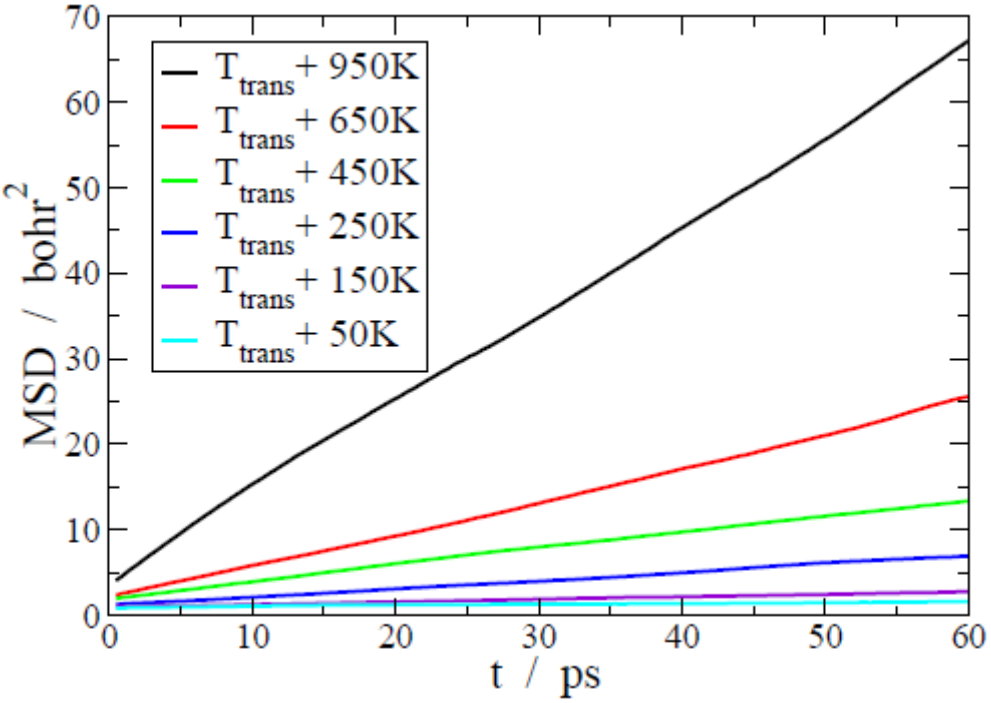
2.6. Ortalama Kare Yer Değiştirme ve Difüzyon Katsayısı

Katı, sıvı ya da gazda moleküllerin ortalama hareketi ortalama kare yer değiştirme (MSD) ile hesaplanabilir. Simülasyon ile hesaplanan MSD, deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilecek difüzyon katsayısını doğrudan vermektedir.

$$\left\langle r^2(t)\right\rangle = \left\langle \frac{1}{N}\sum_{i=0}^{N}\left(r_i(t) - r_i(0)\right)^2 \right\rangle \tag{2.10}$$

Burada, N parçacık sayısını, t zamanı ve $r_i(t)-r_i(0)$ verilen zaman aralığında ele alınan parçacığın hareketi sonrası konumundaki değişimdir. Eğer parçacık balistik olarak hareket ediyorsa (başka bir parçacık ile çarpışmıyorsa) alınan yol zaman aralığı ile orantılıdır. Bu sebeple MSD kuadratik olarak artış gösterir. Yoğun fazlarda bu balistik hareket sadece çok kısa bir zaman diliminde gözlenir. Balistik rejimden sonra MSD zaman ile lineer olarak artış gösterecektir. MSD fonksiyonunun eğimi uzun zaman aralıklarında difüzyon sabiti D ile doğrudan ilişkilendirilir. Einstein denklemi ile başlarsak $\langle r^2(t)\rangle = 2dDt$, burada d boyutluluğu ifade eder. Üç boyutlu bir sistem için ise aşağıdaki ifade bulunur.

$$D = \frac{1}{6}\lim_{t\to\infty}\frac{d}{dt}(MSD) \tag{2.11}$$



Şekil 2.6. Kriyolit içerisindeki Na^+ difüzyonunun artan sıcaklıkla değişimi [Foy 2008].

Difüzyon, bir maddenin konsantrasyonunun yüksek olduğu yerden düşük olduğu yere doğru hareketine denir. Örneğin bir kokunun bütün odaya yayılması veya bir damla mürekkebin bir bardak suya atılınca bütün bardağı boyaması gibi. Gaz molekülleri aralarındaki çekim kuvvetlerinden kurtulmuş olup aralarından geçerek difüze olurlar (Yayılırlar). Sıvılarda ise moleküller birbirleri üzerinde serbestçe kayıp yuvarlana bilirler. Fakat aralarındaki çekim kuvvetleri onları birbirlerine yakın tutar ve difüzyonları orta hızlı sayılır. Katılarda moleküller katı bir yapı içinde büyük ölçüde titreşim hareketi yaparlar ve moleküllerin ferdi difüzyonları oldukça yavaştır. Moleküllerin hareket veya kinetik enerjileri mutlak sıcaklıkla doğru orantılıdır. Sıcaklık yükseldikçe hareket artar. Dolayısı ile sıcaklık artınca difüzyon hızı artar.

BÖLÜM 3

İYONLARARASI POTANSİYEL MODELİ

Öncelikle, bir sistemin evrimindeki genel problemler veya geniş ölçekli sistemlerin gösterdiği eğilimler belirlenmek istenmektedir. Sistemleri tanımlarken zaman ve uzunluk ölçeklerinin tanımlanması önemli bir problemdir. Peki, potansiyeli oluştururken ne gibi problemler ile karşılaşılabilir? En önemli problem oluşturduğunuz özel potansiyelin farklı sistemlerde kullanılamamasıdır. Bir başka engel, ilgilenilen problemin elektronik yapıya dayalı olmasıdır.

Potansiyeller enerji yüzeyleri yaratan algoritmalardır. Bu bağlamda potansiyeller açısından taban durumu ve uyarılmış durumların problemlerini çözmek mümkündür. Potansiyeller genelde fiziksel yaklaşımlar içerirler ve bu sistem davranışının modeli ile alakalıdır. Bu yaklaşımlar bir gruba özgü ya da bir materyal için özel olabilirler.

Potansiyeldeki terimler sistemin fiziğini yansıtmalıdır. Potansiyeli olabildiğince basit tutmamız gereklidir ama sistemi en iyi şekilde tanımlayacak kadar da karmaşık olabilir.

Enerji ve kuvvetleri kullandığınız potansiyel ile hesaplatmak için ne kadar zaman ve bilgisayar desteğine ihtiyaç duyduğunuz size hesaplanabilirlik ile ilgili bilgi verir. Sonuçların doğruluğu ve hassasiyeti bir başka önemli noktadır. Farklı

yapılandırmalarda, fazlarda ve çeşitli sistemler üzerinde mantıklı sonuç elde etmeniz ise potansiyeliniz hakkında çözümlemeniz gereken önemli unsurlardan biridir. Bu unsurlar potansiyelin ne kadar iyi yapılandırılmış olduğunu gösterir.

Kuantum mekaniksel yöntemlerle bir molekülün yapısını açıklayabilmek için o molekülü oluşturan bütün değişkenler göz önüne alınarak sistemi tanımlayan toplam dalga fonksiyonu tanımlandıktan sonra Schrödinger denklemi çözülmelidir. Ancak böyle bir sistemi tanımlayan dalga fonksiyonu birbirinden bağımsız çok sayıda parametre içeren uzun bir ifade halini alır ve bu durumda Schrödinger denkleminin analitik olarak çözülmesi olanaksız hale gelir. Atom-atom etkileşmelerini temel alan potansiyellerin kullanıldığı Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşıklıkların kullanıldığı modeller Literatürde bulunmaktadır [Salanne vd., 2008]. Böyle bir sistemi Klasik molekül dinamiği ile tanımlamakta mümkündür.

Molekülde bulunan yüklü iyon grupları ve molekülü oluşturan atomlar arasında, bağ oluşumu nedeniyle ortaya çıkan etkin yükler bir elektrostatik etkileşim içinde bulunurlar. Bunların dışında birbirleriyle doğrudan kimyasal bağ oluşturmayan atomlar arasında çekme ya da itme olarak ortaya çıkan zayıf fakat önemli etkileşimler de vardır. Deneysel sonuçların fitlenmesi sonucu bulunan yarı deneysel sonuçların kullanıldığı hesaplamalar literatürde önemli bir yere sahiptir.

Sistemi tanımlayan potansiyel enerji iyonlar arası bağ uzunluğu ve dipol momentlerinin fonksiyonu olarak şöyle tanımlanır;

$$U\left(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}\right)=U_{Coulomb}\left(r_{ij}\right)+U_{Kinetik}\left(r_{ij}\right)+U_{VdW}\left(r_{ij}\right)+U_{Dipol}\left(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}\right)+U_{Kabuk}\left(\{\vec{r}_{ij}\},\{\vec{p}_i\}\right) \quad (3.1)$$

Burada birinci terim Coulomb etkileşme potansiyeli, ikinci terim kısa mesafe itici potansiyeli, üçüncü terim Van der Waals etkileşme potansiyeli, dördüncü terim klasik polarizasyon potansiyeli ve sonuncu terim ise kabuk deformasyon potansiyelidir.

3.1. Coulomb Etkileşme Potansiyeli

Geleneksel olarak pozitif ve negatif olarak isimlendirilen iki tür yük vardır. Genellikle cisimler, taşıdıkları negatif ve pozitif yükler birbirlerini dengeledikleri için yüksüz görünürler. Cisimlerde pozitif yükler protonlar, negatif yükler elektronlar tarafından taşınır. Doğada yükler daima (+e), (-e)olarak toplam yük sıfır olmak üzere yer alırlar. İyonik sistemlerde Coulomb etkileşmesi en temel etkileşme türüdür. Coulomb etkileşme potansiyeli;

$$U_{coulomb}(r_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{3.2}$$

olarak tanımlanır. Burada q_i *ve* q_j iyonik yükler ve r_{ij} yükler arası mesafeyi tanımlamaktadır.

3.2. Kısa Mesafe İtici Potansiyeli

İki iyon birbirine yeterince yaklaşınca, elektron yoğunlukları birbirini örtmeye başlar. Pauli dışlama ilkesinden dolayı bütün kuantum durumları aynı olan iki elektron bir arada bulunamayacağı için itici etkileşmeler ortaya çıkar [fumi ve Tosi 1964,

Hutchinson vd., 2000]. Bussing potansiyeli iyonik sıvılarda kısa mesafe etkileşmelerini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır ve en genel olarak,

$$B_{ij} = f\left(\rho_i + \rho_j\right)e^{a_{ij}\left(\sigma_i+\sigma_j\right)} \tag{3.3}$$

gibi tanımlanır. Burada f bir sabiti σ_i ve σ_j iyonik yarıçaplar,

$$a_{ij} = \frac{1}{\rho_i + \rho_j} \tag{3.4}$$

ise etkin yarıçapları toplamının tersidir.

Ergimiş tuzlar üzerinde ise yapı çalışmalarında yumuşak küre modeli olarak bilinen (Akdeniz ve Tosi 1999),

$$U_{YK}(r_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} f\left(\rho_i + \rho_j\right)e^{a_{ij}\left(\sigma_i+\sigma_j\right)} \tag{3.5}$$

potansiyel ifadesi yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.3. Van der Waals Etkileşme Potansiyeli

Van der Waals tipi bağlanma, dışarıya karşı nötr olan gaz ortamlarda görülür. Örneğin; (H2)2, (O2)2, Ar-HF, Ar-HCl, H2-Ne, H2-Ar, H2-Kr ve H2-Xe gibi ikili molekül bağları oluşturan yapılar (dimerler) sayılabilir. Bu tip, atom ya da moleküller belli bir uzaklığa geldiğinde aralarında etkileşme başlar [Slater vd., 1931]. Bir atomun dipol momentinin zaman ortalaması sıfır olmasına rağmen çok küçük bir zaman aralığında ise sıfır olmaz. Bu nedenle atomlar arası uzaklık belli bir r_0 değerine geldiğinde kararlı bir bağlanma oluşur. İşte buna Van der Waals bağlanma denir. Bu durumda elektrik dipollerinin oluşturduğu potansiyel enerji,

$$U_{VdW}\left(r_{ij}\right) = -\frac{2P_1P_2}{r^3} = -\frac{B}{r^6} \tag{3.6}$$

gibidir. P dipol momenti ve r ise uzaklıktır. Bu enerji çekici Van der Waals etkileşme potansiyelidir. Atomlar bir birlerine daha da yaklaştıklarında (+) ve (-) iyon bulutlarının katlanması sonucunda $Ae^{-r/\rho}$ itici potansiyel etkili olmaya başlar ve bu durumda gerçek potansiyel enerji

$$U_{VdW}\left(r_{ij}\right) = -\frac{B}{r^6} + Ae^{-r/\rho} \tag{3.7}$$

gibi olur.

3.4. Çalışmada Kullanılan Etkileşim Potansiyeli

Bu çalışmada ele alınan etkileşme potansiyeli Born-Mayer denkleminin çiftler potansiyelinden oluşan katı iyon modelidir [Born ve Mayer 1932]. Bu çiftler potansiyeli şöyle tanımlanır,

$$V(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + B^{ij} e^{-(\alpha^{ij} r_{ij})} - f_{ij}^{\,6}(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} - f_{ij}^{\,8}(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} \tag{3.8}$$

Denklemdeki ilk terim yükler arası etkileşmeyi tanımlayan Coulomb Potansiyelidir [March ve Tosi 1984]. Burada Q iyonların yüklerini ifade etmektedir. İkinci terim ise Fumi-Tosi tarafından Pauli dışlama ilkesi altında elektron yoğunluğunda örtüşmeyi göz önüne alan kısa erimli itici terimdir [Fumi ve Tosi 1964]. Üçüncü ve dördüncü terimler ise, çekici ve atomlar arası dispersiyon etkileşimlerini göz önüne alan terimlerdir. Bu ifadelerde C_6^{ij} ve C_8^{ij} dispersiyon katsayılarıdır.

$f_{ij}^{\,6}$ ve $f_{ij}^{\,8}$ dispersiyon terimlerinin $r \to 0$ iken sonsuza gitmelerini önlemek için tanımlanan sönüm katsayılarıdır. Bu katsayılar Tang-Toennies formülü ile tanımlanmıştır [Tang vd., 1984].

$$f_{ij}^{\,n}(r_{ij}) = 1 - e^{-(b_{ij}^n r_{ij})} \sum_{k=0}^{n} \frac{(b_{ij}^n r_{ij})^k}{k!} \tag{3.9}$$

Buradaki b_{ij}^{n} parametresi tanımlanan bir mesafede sönüm fonksiyonunun şiddetini ayarlamaya yarar. Simülasyon hesaplarında b_{ij}^{n} 'nin farklı değerleri için C_{n}^{ij} terimleri belirlenir. Tabloda MCl_3 sistemleri için kullanılan potansiyel parametreleri verilmiştir.

Ion Pair	a_{ij} (a.u.)	B_{ij} (a.u.)	C_6^{ij} (a.u.)	C_8^{ij} (a.u.)	b (a.u.)
Cl–Cl	1.260	36.437	200.0	5000.0	⋯
La–Cl	2.439	10075.457	102.220	0.0	1.258
Ce–Cl	2.439	9188.352	102.220	0.0	1.267
Tb–Cl	2.439	5795.647	102.220	0.0	1.309
Y–Cl	2.439	3655.663	47.062	0.0	1.354
La–La	37.798	0.000	66.666	0.0	⋯
Ce–Ce	37.798	0.000	66.666	0.0	⋯
Tb–Tb	37.798	0.000	66.666	0.0	⋯
Y–Y	37.798	0.000	16.217	0.0	⋯

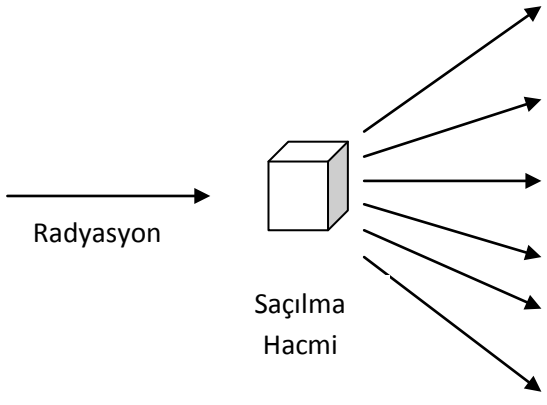
Tablo 3.1. MCl_3 sistemleri için potansiyel parametreleri [Hutchinson vd., 1999]

BÖLÜM 4

ERGİMİŞ TUZLARDA DENEYSEL YÖNTEMLER

4.1. Işık Saçılması

Katı, sıvı ve gazların dinamiği hakkındaki bilgimizin büyük kısmı çalıştığımız sistem il dışarıdan bir uyarıcının etkileşmesi ile elde edilmektedir. Işık, geniş bir uzayda ve geçici aralıklarda çok önemli bilgiler sağlaması yüzünden en iyi uyarıcılardan biri olduğunu kanıtlamıştır. Kuşkusuz, nötron ve x ışınları gibi diğer saçılma teknikleri de başka uzay ve zaman rejimlerine uygulanarak ışık saçılmasına tamamlayıcı bilgi sağlarlar [Papatheodorou vd., 2002, Madden vd., 1991].



Effect	E(eV)	E(cm^{-1})
Rayleigh	0	0
PCS	$1x10^{-5}$	0-0.1
Brillouin	$4x10^{-5}$	0.1-1.5
LFR (QE)	$2x10^{-3}$	0-20
LFR (BP)	$4x10^{-3}$	10-15
Raman	0.01-0.3	50-3000

Şekil 4.1. Çeşitli ışık saçılmalarının şematik gösterimi

Bir saçılma sürecinde uygun parçacıklar seçilip çalışılan sistemin üzerine gönderilerek sorgulama yapılır ve etkileşmeden sonra yoğunluk, polarizasyon ve enerjide ki değişimlere bakılır. Bu uygun parçacıklar fotonlar, nötronlar, elektronlar, helyum atomları ve hatta fononlar olabilirler. Parçacığın dalga vektörü ile enerjisini bağlayan dispersiyon ilişkisi söz konusu parçacıkların her birini karakterize eden etkendir.

Fononlar: $E_{fon} = \hbar\omega_j(\vec{q})$ (4.1)

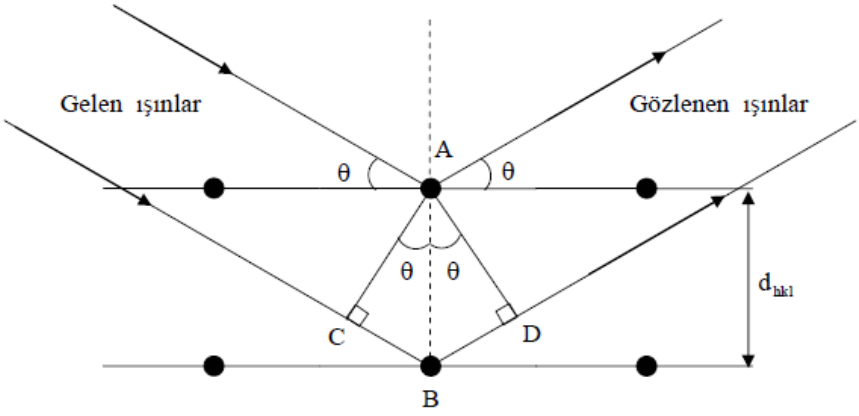
Fotonlar: $E_{fot} = \hbar ck$ (4.2)

Nötron, Elektron ve Atomlar: $E_{par} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ (4.3)

Burada $\vec{q}$ dalga vektörü, j fononun dalı, k $\vec{k}$ ışığı için dalga vektörünün genliği ve m problemdeki parçacığın kütlesidir. Işık saçılmasının çok önemli bir avantajı sistemin hem yapı hem de dinamiğini sorgulayabilmesidir. Kristal yapıdaki katılar yapıları belirlendikten sonra yeterli olarak tanımlanırken, amorf kopyaları ya da ergimişleri ancak dinamikleri elde edildiğinde yeterince anlaşılabilir. Bu sebeple Raman Spektroskopisi katıların ve sıvıların yapı çalışmalarında uygulanabilir [Madden vd., 2004].

4.2. X - ışınları Difraksiyon

X ışınları yardımı ile bir kristalde atom düzlemleri arasındaki etkileşim ve malzemenin kafes parametreleri belirlenebilir. X-ışınları difraksiyonu tekniği ile aynı zamanda bilinmeyen malzemelerin tanımlanması veya kafes yapıları belirlenebilir. X-ışınlarının rastladığı her atomdan, aynı dalga boyunda fakat düşük şiddette ikincil dalgalar saçılır. Küresel olarak yayılan bu dalgalar, aralarındaki girişim sonucu belirli açılarda birbirlerini yok eder veya kuvvetlendirir. Söz konusu kuvvetlendirme yayınan dalgalar arasındaki faz farkının dalga boyunun tam katları olması halinde gerçekleşir. Bu koşul λ dalga boyu, d kafes düzlemleri uzaklığı ve θ geliş açısı arasındaki bragg yansıma denklemi olarak anılan $n\lambda = 2dsin\theta$ bağıntısının sağlanması durumunda gerçekleşir. Burada n birinci, ikinci ve üçüncü vs mertebeden difraksiyon dalgalarını tanımlar.



Şekil 4.2. Ardışık iki düzlem kristal tabakasından x-ışınının saçılımı

θ açısı genellikle bragg açısı olarak tanımlanır. Buna karşın 2θ açısı difraksiyon açısı olarak tanımlanır.

4.3. Nötron Kırınımı Yöntemi

Nötron kırınım spektroskopisi de öteki spektroskopi dalları (IR, UV, VIS, vb.) gibi madde de iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiştir Elektriksel olarak yüksüz parçacıklar olan nötronlar Coulomb etkileşmesi göstermezler bu yüzden atom içindeki yüklü parçacıklardan etkilenmediği için maddenin derinliklerine kadar gidebilirler. Böylece nötronlar, çekirdekler ile elastik çarpışmalar yoluyla etkileşimde bulunurlar ve madde tarafından soğurulabilirler. Nötron ışını kırınımı yöntemi, X-ışını kırınımı gibi malzemenin kristal yapısındaki atomik düzlemler arasındaki mesafeyi ölçerek kalıntı gerilimlerin hesaplanmasını sağlar. Fakat bu yöntemde malzemeye X-ışınları yerine daha yüksek enerjili nötronlar gönderilir. Bunun sonucunda malzemenin daha derin noktalarından ölçümler alınabilir. Bu yöntem, sadece laboratuar ortamında gerçekleştirilebilmektedir ve kullanılan cihazlar oldukça pahalıdır. Bu nedenle genellikle araştırma geliştirme çalışmalarında kullanılmaktadır.

Nötron dalga boyu ölçülebilir bir büyüklük olduğundan m kütleli bir nötron Broglie dalga boyu arasındaki ilişki,

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{4.4}$$

gibi tanımlanır. Burada h Planck sabiti *v* nötronun hızıdır. Dalga vektörünün büyüklüğü $k = 2\pi/\lambda$ olan bir nötronun kinetik enerjisi denklem 4.3 'de gösterildiği gibi,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Şekil 4.3 'de gösterildiği gibi



Şekil 4.3. Saçılmaya uğrayan nötronun hız ve dalga vektörlerindeki değişim

Nötron demetinin kinetik enerjisindeki değişim

$$\Delta E = E - E' = \frac{1}{2}\left(mv^2 - mv'^2\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k^2 - k'^2\right) \qquad (4.5)$$

halini alır. Şekilde tanımlanan saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$Q^2 = k^2 + k'^2 - 2kk'\cos(2\theta) \qquad (4.6)$$

ile tanımlanır. Enerji değişimi olmayan ($k = k'$) durumda elastik çarpışma yapan nötronların saçılma vektörünün büyüklüğü,

$$Q = 2k\sin\theta = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \tag{4.7}$$

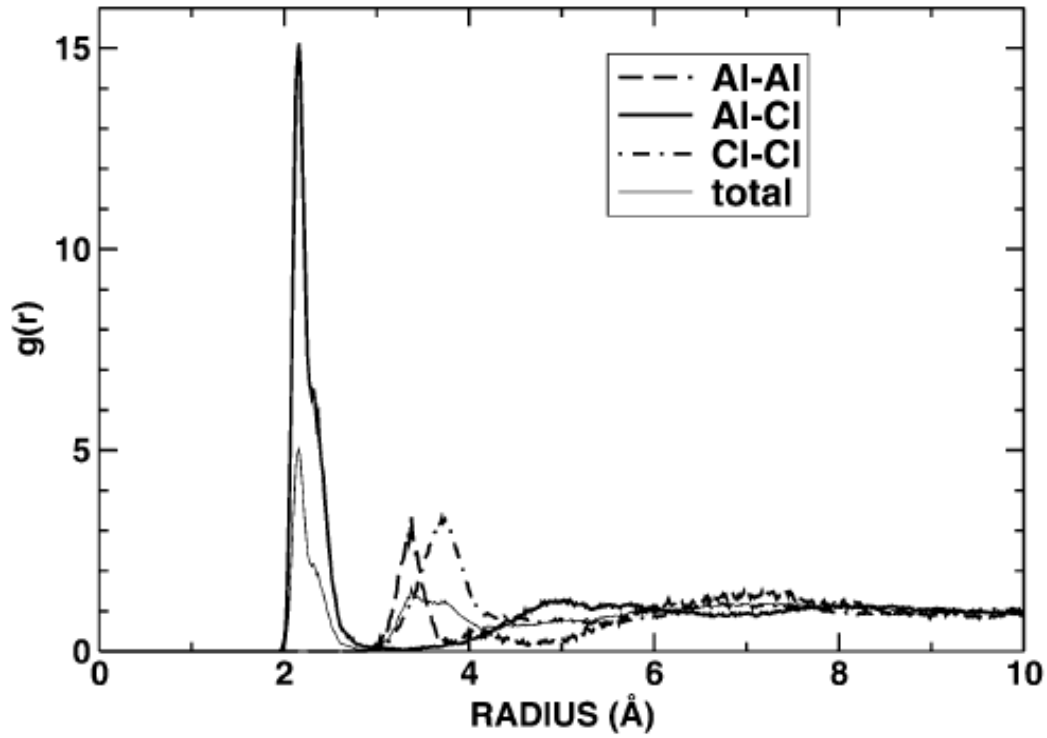
denklemi ile tanımlanır. N atomlu, V hacimli iyonik bir sıvı için ortalama sayı yoğunluğu $\rho = N/V$ 'dir. i ve j ile tanımlanan çok atomlu bir molekül için kısmı yapı faktörü ($S_{ij}(Q)$) ile çift dağılım fonksiyonları arasındaki ilişki,

$$S_{ij}(Q) = 1 + \rho\int\left(g_{ij}(r) - 1\right)\exp(iQr)dr \tag{4.8}$$

bağıntısı ile ifade edilir. Kısmı çiftler dağılım fonksiyonu orijinde bulunan i atomundan r kadar uzaklıkta j ile tanımlanan atomların bulunma olasılığını verir ve yapı faktörünün fourier dönüşümü ile

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{V}{2\pi^2 Nr}\int\left(S_{ij}(Q) - 1\right)Q\sin(Qr)dQ \tag{4.9}$$

şeklinde tanımlanır. Şekilde 4.4 'de $AlCl_3$ için kısmı ve toplam radyal dağılım fonksiyonları elde edilmiştir [Kirchner 2006].



Şekil 4.4 Simülasyondan elde edilen kısmi ve toplam radyal fonksiyonları [Kirchner vd., 2006].

4.4. Raman Spektroskopisi

Raman saçılmasının esnek olmayan yapısından dolayı saçılan fotonun enerjisi gelen radyasyondan farklıdır. Bu etki üzerinde detaylı bir çalışma yapıldığında Raman ışımasının ya da Raman saçılmasının en belirgin özelliklerinin klasik bir yaklaşımla bulunamayacağını, bu yüzden de kapsamlı kuantum kavramlarının kullanılması gerektiği görülür.

Raman ışımasının klasik teorisini oluşturan temel fizik şu şekildedir.

I. Elektromagnetik radyasyon sisteme zamana bağlı bir dipol moment **P**(t) yükler. Titreşen dipoller ikinci radyasyonu tekrar emerler ya da ışık saçarlar.

II. Görünen ve ultraviyoledeki ana ışık kaynağı kuasi-statik çekirdek değil moleküllerin oluşturduğu elektron bulutudur.

III. Raman ışıması çekirdek ile elektronların hareketindeki eşleşmeye dayanır. Alternatif olarak elektronlar çekirdek veya elektron bulutunun şekil değiştirebilmesi sayesinde her an elektron konfigürasyonuna göre belirlenen bir moleküller arası alana maruz kalırlar.

Anlık şiddeti $\vec{E}(t)=\vec{E}_0 \cos w_L t$ olan bir sinüsodial elektrik alanın moleküle çarptığını düşünelim. Bu durumda indüklenen dipol moment $\vec{P}(t)=\overline{\alpha}\vec{E}+\left(\frac{1}{2}\right)\hat{\beta}\vec{E}^2$ ile tanımlanır. Burada $\overline{\alpha}$ moleküler polarizibilite ve $\hat{\beta}$ hiperpolarizibilitedir. Saçılma anizotropisini ifade eden ikinci kademe tensör $\overline{\alpha}$ genelde, indüklenen dipol momentin herhangi bir yöndeki bileşenleri ile aynı yöndeki elektrik alan vektöründen gelmez. $\overline{\alpha}$ simetrik bir tensör olarak yazılabilir.

$$\overline{\alpha}=\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \qquad (4.10)$$

Polarizibilite tensörü $\overline{\alpha}$ genellikle simetrik ve anti simetrik parçaların kombinasyonu olarak değerlendirilir. Simetrik parça α sabiti ile tanımlanır.

$$\alpha = \frac{1}{2}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) = \frac{1}{3} Tr\,\overline{\alpha} \tag{4.11}$$

Asimetrik parça ise polarizibilite anizotropisi β ile tanımlanır.

$$2\beta^2 = \left[\left(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}\right)^2 + \left(\alpha_{yy} - \alpha_{zz}\right)^2 + \left(\alpha_{xx} - \alpha_{xx}\right)^2 + 6\left(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2 + \alpha_{zx}^2\right)\right] \tag{4.12}$$

Molekülde baz vektörler ve polarizibilite tensörünün köşegen elemanlara sahip olacağı ve $2\beta^2$ ifadesinin oldukça sadeleşeceği eksen setlerine her zaman rastlanabilir. Bu eksenler bir elipsoidi tanımlar ve polarizibilitenin asıl eksenleri olarak adlandırılırlar. Bu eksenlerde $\vec{P}$ ve $\vec{E}$ aynı yöndedirler. Kutuplanabilirlik elipsoidi normalde çekirdeksel pozisyonlarla belirlenen yük dağılımı ile aynı simetriye sahip olacaktır. Küresel bir tepe molekülün izotropik kutuplanabilirliğe ve $\beta = 0$'a sahip olduğu gözlenir. İki ya da daha fazla eksen farklı olduğunda kutuplanabilirlik anizotropiktir ($\beta > 0$).

$\overline{\alpha}$ çekirdekler arası mesafeye bağlı olduğundan bu bağımlılığı ölçen genelleştirilmiş titreşimsel koordinatın fonksiyonu olarak $\overline{\alpha} = \overline{\alpha}\left(q_i\right)$ şeklinde yazılabilir.

$\overline{\alpha}$ 'nın denge değeri, $\overline{\alpha}_0$ civarında titreşimsel koordinatların kuvvet serisine açılımı aşağıdaki ifadeyi verir;

$$\overline{\alpha}(q_i)=\overline{\alpha}_0+\left(\frac{\partial\overline{\alpha}}{\partial q_1}\right)_0 q_1+\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\partial^2\overline{\alpha}}{\partial^2 q_1}\right)_0 q_1^2+\ldots \qquad (4.13)$$

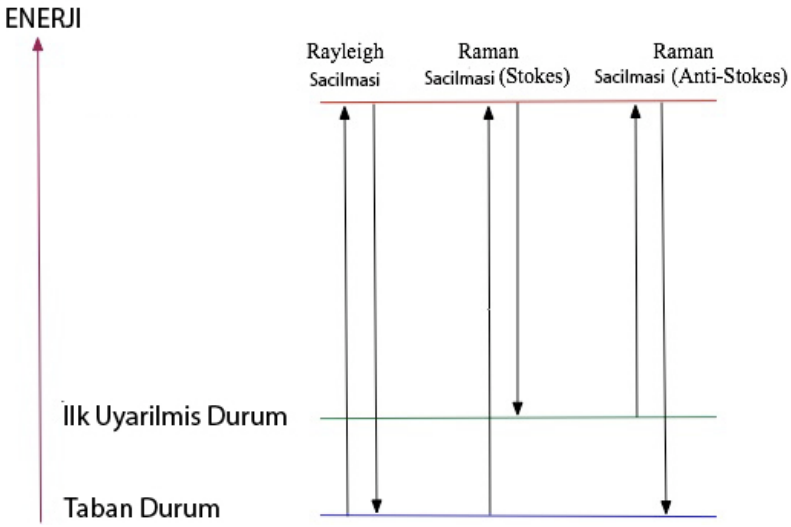
q_i içinde bulunan çizgisel terim birinci derece raman etkisini belirlerken ikinci derece terim ikinci derece raman etkisini doğurur. Diğer terimlerin kutuplanmaya katkısı çok az olacağından ihmal edilebilir. Bir elektromanyetik dalganın etkisi altında kalan molekülün toplam indüklenmiş dipol momenti,

$$\vec{P}(t)=\overline{\alpha}_0\vec{E}_0\cos\omega_L t+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\overline{\alpha}}{\partial q_i}\right)_0\vec{E}_0 q_{i0}\cos[(\omega_L-\omega)t]+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\overline{\alpha}}{\partial q_i}\right)_0\vec{E}_0 q_{i0}\cos[(\omega_L+\omega)t] \qquad (4.14)$$

denklemi ile verilir. Denklemde toplam sınırı gösteren K terimi molekülün toplam titreşim koordinatlarının sayısını ifade etmektedir. Yukarıdaki denklem 4.14 'de eşitliğin sağındaki bağıntılar sırasıyla Rayleigh, Stokes ve anti-stokes terimlerini ifade etmektedir. Burada ω molekülün titreşim frekansı , ω_L gelen ışının frekansı ve $\omega_L+\omega$ ise saçılan ışınların frekansıdır [Brooker vd., 1983]. Bu ışınımlar için frekanslar,

$$\omega_L = \omega_s \qquad Rayleigh$$
$$\omega_L = \omega_s - \omega \qquad Stokes \qquad (4.15)$$
$$\omega_L = \omega_s + \omega \qquad anti - Stokes$$

denklemleri ile tanımlanır.



Şekil 4.5 Raman spektrumunun şematik gösterimi

Klasik olarak saçılma spektrumunda gözlenecek olan Stokes ve anti-Stokes bileşenlerinin şiddetleri eşit olmalıdır. Ancak deneysel sonuçlar Stokes bileşenlerinin, anti-Stokes bileşenlerinden daha şiddetli olarak gözlendiğini ortaya koymaktadır. Raman saçılması kuantum mekaniği açısından ele alındığında, olayın gözlenmesi için şiddetli ışınımın etkisi ile değişen kutuplanmasına bağlı olarak molekülün bir indüklenmiş dipol momentine sahip olması ve molekülün iki titreşim enerji düzeyi arasında gerçekleştirebileceği geçiş ile ilişkili geçiş dipol momentinin sıfırdan farklı değer alması gerekmektedir. Bu fiziksel farklılığın matematiksel karşılığı,

$$\int \psi_i^* \vec{P}(t) \psi_j dq > 0 \tag{4.16}$$

bağıntısı ile verilir. Bir ortamdaki tanecik (atom veya molekül) yoğunluğunun enerji düzeylerine göre dağılımı,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \tag{4.17}$$

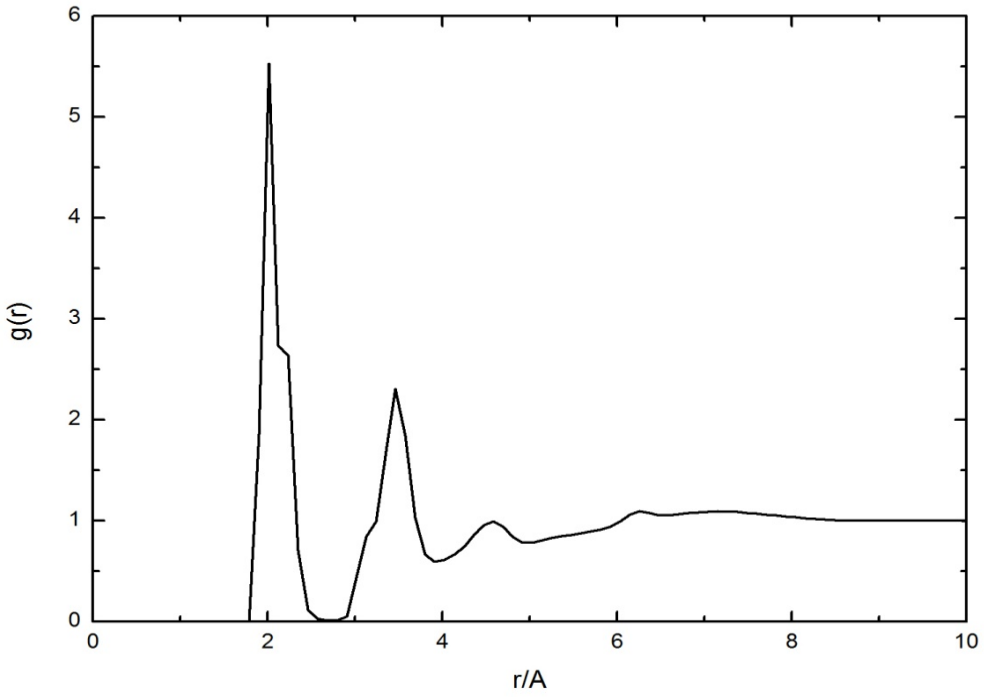
Boltzmann dağılım fonksiyonu ile belirlenir. Boltzmann dağılımına göre, üst enerji seviyelerindeki parçacık yoğunluğu alt seviyelere kıyasla çok daha azdır. Bunun sonucu olarak, Stokes geçişlerinin anti-Stokes geçişlerine göre daha büyük olasılığa sahip olmasından dolayı Raman spektrumunda daha şiddetli enerji bantları verirler.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

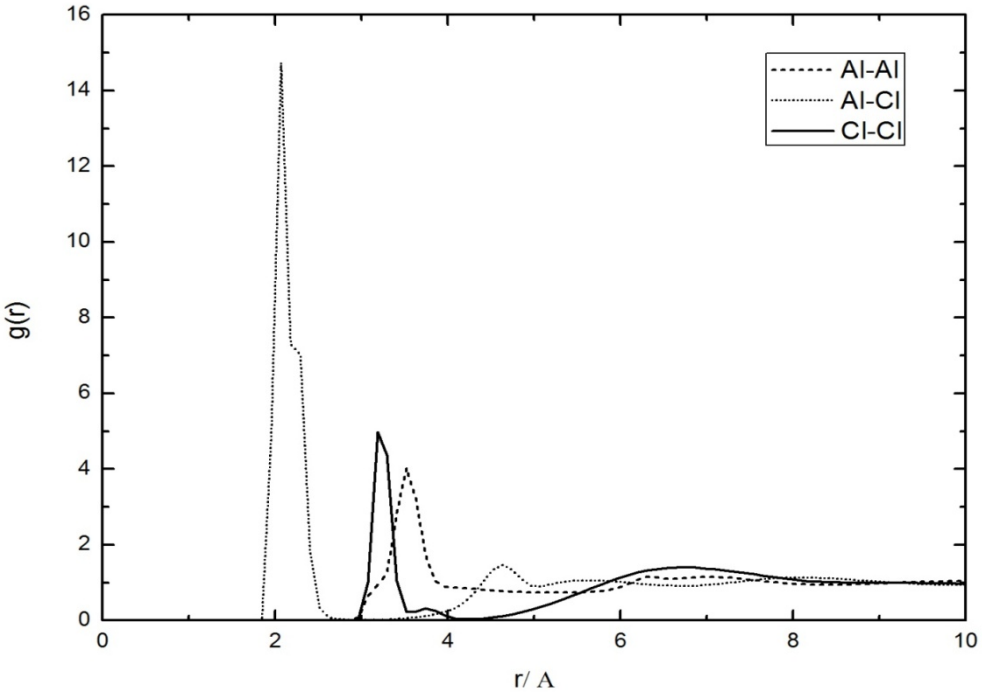
5.1. Radyal Dağılım Fonksiyonları

Bu tezde MCl_3 ergimiş tuzlarının M katyonunun değiştirilmesi ile fiziksel özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek üzere Al, Y ve La örnekleri üzerinde durulmuştur.



Şekil 5.1 473K sıcaklığında, $\rho = 1.27 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $AlCl_3$ sıvısı için toplam radyal dağılım fonksiyonu

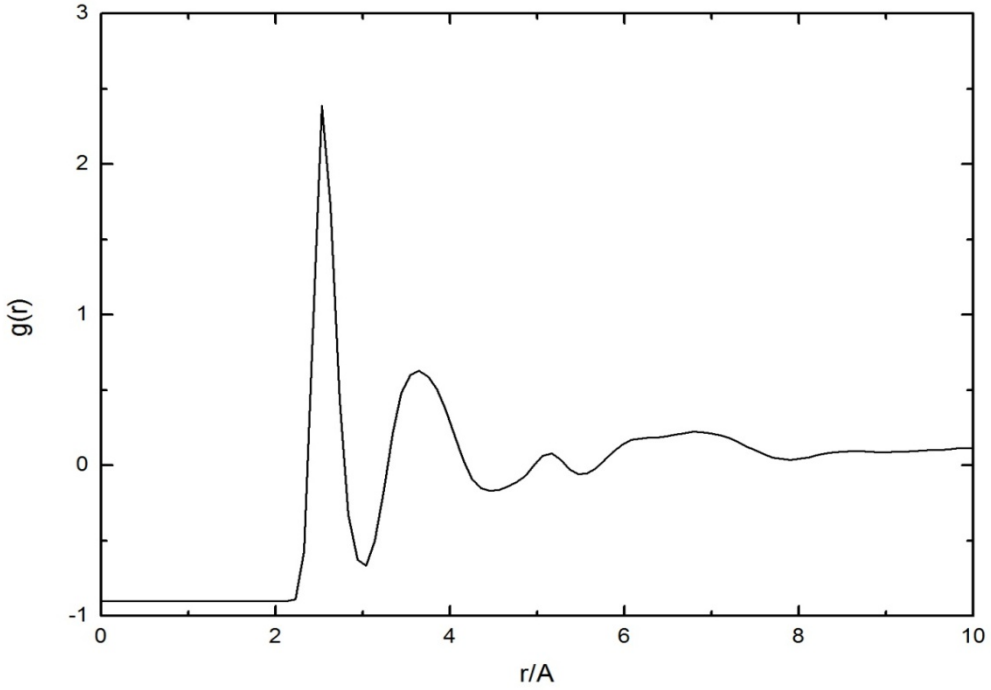
Şekil 5.1 ‘de $AlCl_3$ tuzunun 473 K sıvı durumundaki radyal çift dağılım fonksiyonu verilmiştir. Al-Cl, Cl-Cl ve Al-Al kısmi radyal dağılım fonksiyonları ise Şekil 5.2 ‘de verilmektedir.



Şekil 5.2 473K sıcaklığında, $\rho = 1.27 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $AlCl_3$ sıvısı için kısmi radyal dağılım fonksiyonları

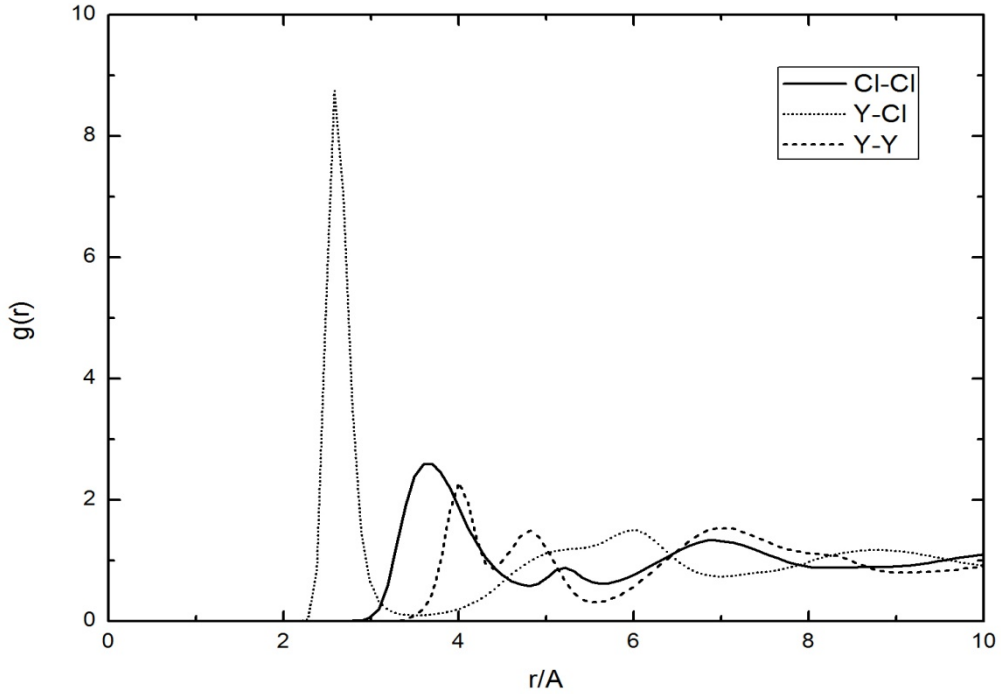
Şekillerden kristal yapıya benzer keskinlikte Al-Cl ve Cl-Cl dağılımı gözlenebilmektedir. Al çevresindeki koordinasyon oluşturan Cl iyonlarının kinetik engellemeler dolayısıyla birbirleriyle yer değiştirmelerinin güçleştiği anlamına gelmektedir. Al-Cl koordinasyonunda gözlenen omuz oluşan Al_2Cl_3 dimerinde Cl iyonlarının yapıya bağlanmalarına veya yapıdan uzaklaşmalarına göre değişim gösteren bağ uzunluklarındaki küçük farklılıklardan kaynaklanan noktadır. Ayni omuz Cl-Cl koordinasyonunda da gözlenmektedir. Bu defa ayni mekanizma verilen bir ciftin dimere

bağlanan iki atom veya dimerden uzaklaşan iki atomlu Cl-Cl mesafesinin farklı olmasından kaynaklanır.



Şekil 5.3 1033K sıcaklığında, $\rho = 2.492 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan YCl_3 sıvısı için toplam radyal dağılım fonksiyonları

Şekil 5.3 ve 5.4 YCl_3 sıvısı için toplam ve kısmi radyal fonksiyonları vermektedir. Burada $AlCl_3$ 'de gözlenen yapının büyük katyon yarıçapı yüzünden bozulduğu ve uzun menzilli Coulomb etkileşmeleri nedeniyle sıvı fazın çevresindeki Cl iyonlarının, Cl-Cl iyon koordinasyonuyla ilişkili olduğunda daha belirgin olarak vurgulandığı gözlenmektedir.



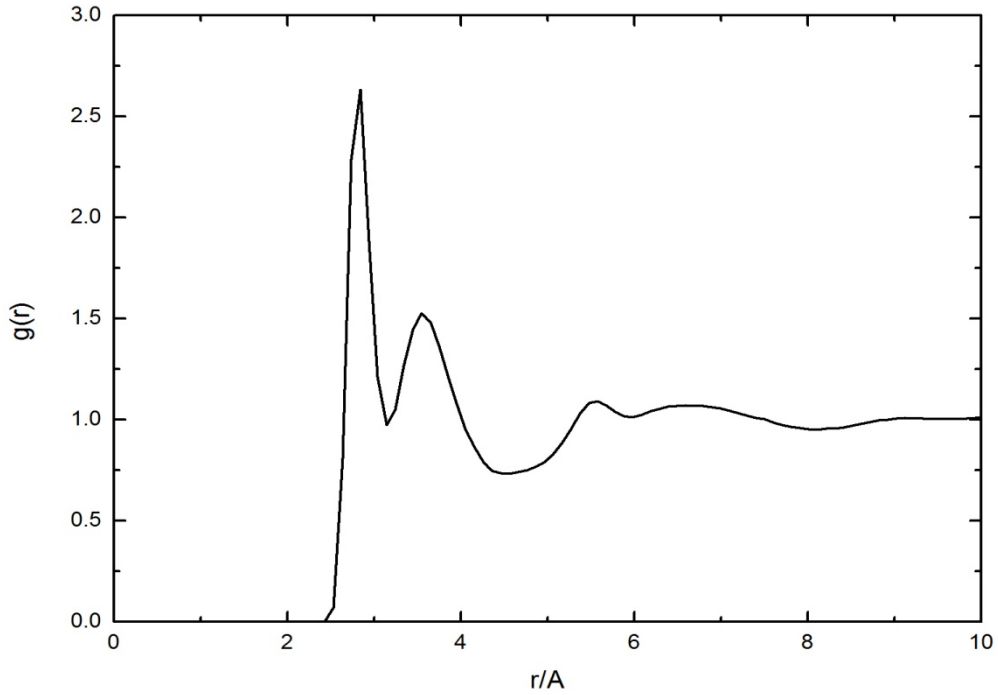
Şekil 5.4 1033K sıcaklığında, $\rho = 2.492 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan YCl_3 sıvısı için kısmi radyal dağılım fonksiyonları

Ele alınan sistemler için yapı analizi gerçekleştirildiğinde bu sistemlerin kısmi radyal dağılım fonksiyonları kullanılarak koordinasyon numaraları hesaplanmıştır. En küçük katyon olan $AlCl_3$.için koordinasyon sayısı 5.2 olarak hesaplanmıştır. Önceki çalışmalarda bu sayının 4 ile 6 arasında değiştiği gözlenmiştir. Aynı hesaplamalar $LaCl_3$ için gerçekleştirildiğinde koordinasyon sayı 7.7 olarak bulunmuştur. $LaCl_3$ için bu değer önceki çalışmalarda 7.3 ve deneysel sonuçlarda 8.2 olarak tespit edilmiştir. YCl_3 'ün koordinasyon sayısı, hesaplamalarımızdan 5.1 olarak belirlenmiştir. YCl_3 için önceki hesaplamalardan koordinasyon sayısı 5.9 olarak belirlenmiştir. Aynı molekül için deneysel koordinasyon sayısı ise 6.2 'dir.

Sistem		R_{+-} (A)	Mesafe (A)	N_{+-}	R_{--} (A)	Mesafe (A)	N_{--}
$LaCl_3$	SIM	2.88	2.37-3.87	7.7	3.63	2.71-4.94	9.8
	EXP	2.93	2.50-3.86	8.2	3.58	3.01-4.79	10.3
YCl_3	SIM	2.57	2.18-3.44	5.1	3.65	2.87-479	12.3
	EXP	2.64	2.27-2.95	6.2	3.53	2.95-4.54	10.4
$AlCl_3$	SIM	2.06	1.80-2.85	5.2	3.21	2.92-4.24	4.1
	EXP	2.07	-	4	3.60	-	-

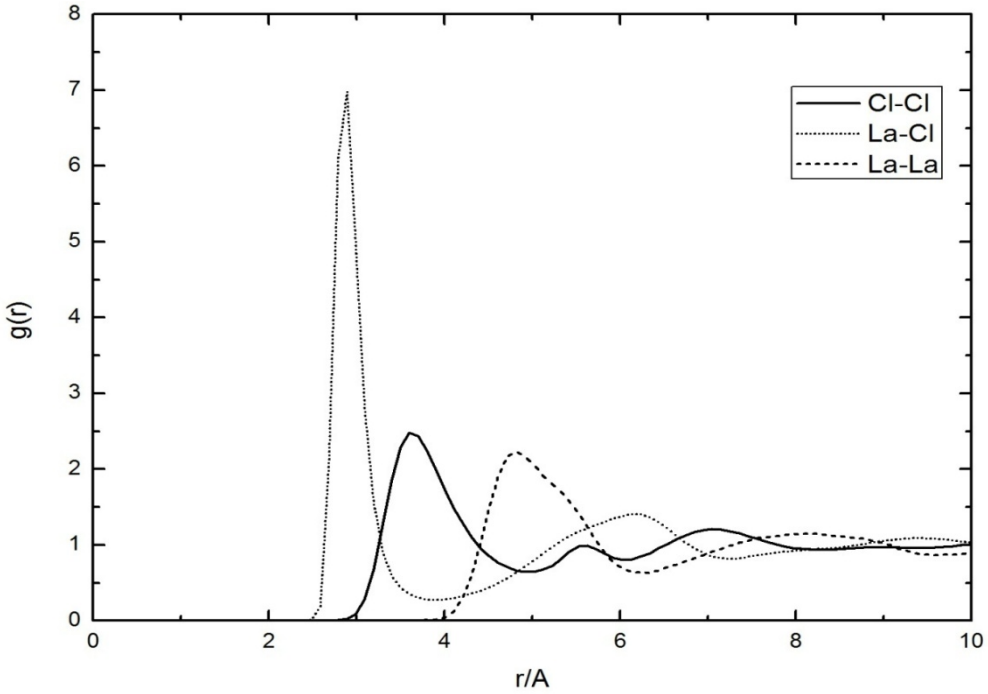
Tablo 5.1. MCl_3 sistemleri için koordinasyon analizi

Tablo 5.1 ‘de MCl_3 sistemleri için koordinasyon analizi verilmiştir. Burada R_{ij} pik pozisyonunu ve N_{ij} simülasyon ve deneyden elde edilen koordinasyon numaralarını ifade etmektedir. Mesafe koordinasyon numaraları bulunurken hesaplanan integralin sınırlarını göstermektedir.



Şekil 5.5 1150K sıcaklığında, $\rho = 3.196 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $LaCl_3$ sıvısı için toplam radyal dağılım fonksiyonu

Şekil 5.5 ve 5.6 'da $LaCl_3$ sıvısı için verilen toplam ve kısmi dağılım fonksiyonlarında sıvı özelliklerinin artan uzun menzilli Coulomb etkileşmeleri nedeniyle çok daha belirgin hale geldiği gözlenmektedir.

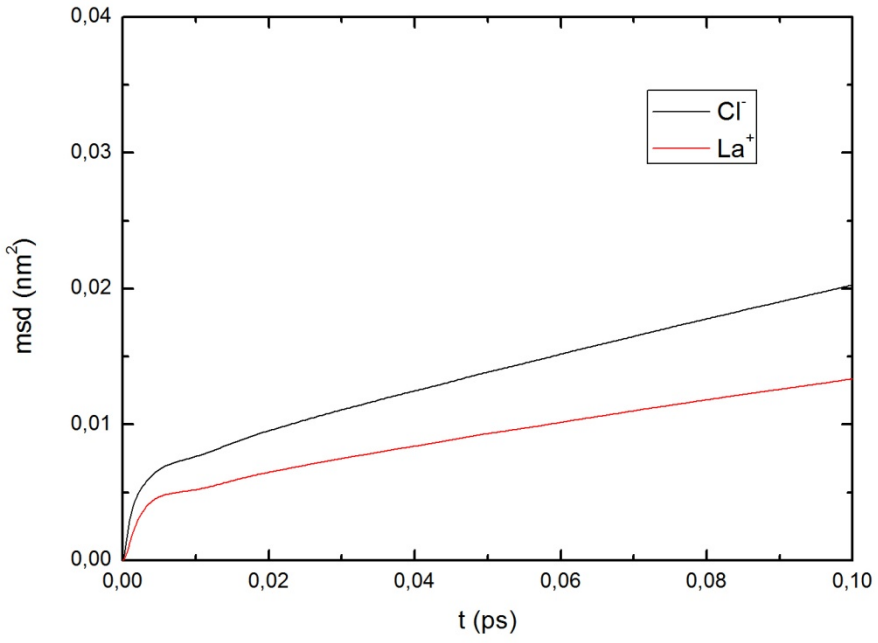


Şekil 5.6 1150K sıcaklığında, $\rho = 3.196 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $LaCl_3$ sıvısı için kısmi radyal dağılım fonksiyonları

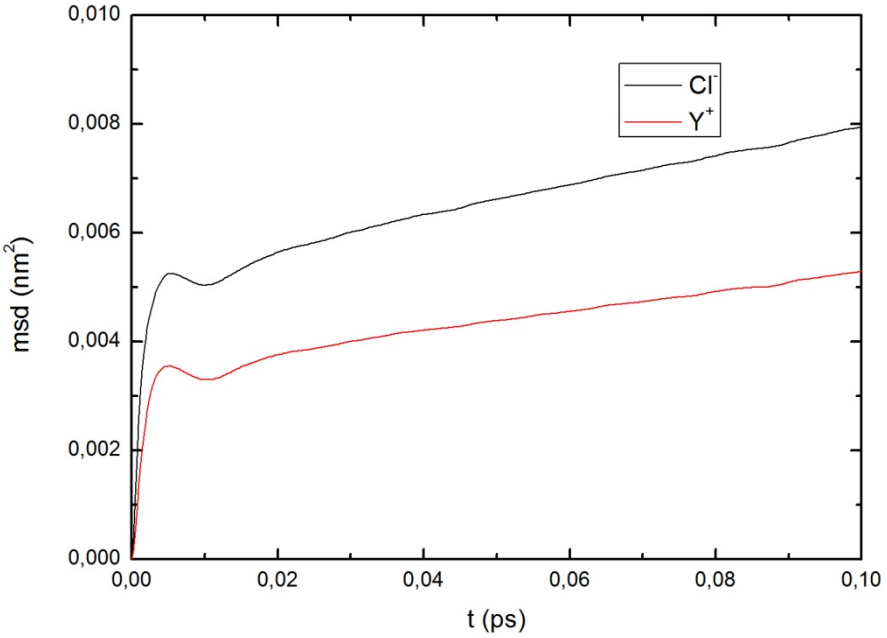
Kısmı radyal dağılım fonksiyonlarından açıkça görülmektedir ki katyon büyüklüğü ile ilginç bir değişim söz konusudur. Katyon – anyon ($g_{MCl}(r)$) dağılımlarını göz önüne alalım. İlk pik, La- Y-Al sırasıyla içe doğru daralan bir değişim göstermektedir. Aynı şekilde ilk minimumun derinliği artmaktadır. Buradan çıkarılan sonuç; ilk koordinasyon kabuğunun daha sıkı bağlandığı ve anyon takasına daha az yatkın olduğudur.

5.2. Difüzyon Katsayıları

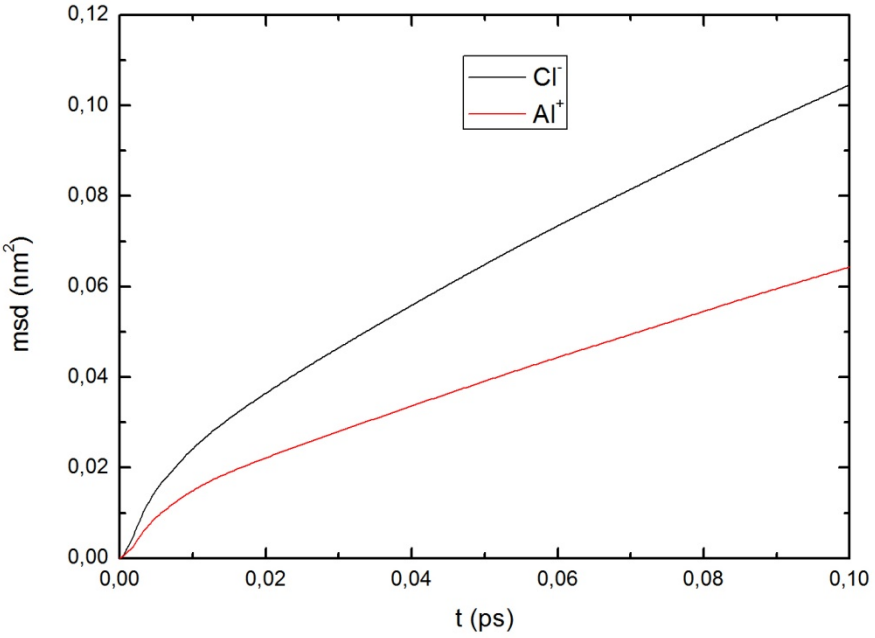
Bu bölümde $AlCl_3$, YCl_3 ve $LaCl_3$ iyonik sistemleri için hesaplanan iyonların ortalama kare yer değiştirme bulguları gösterilmiştir. Ortalama kare yer değiştirme eğrisinin asimptotik kısmının eğimi iyona ait difüzyon katsayısını verir. MSD eğrileri sistemlerin yapısı hakkında bilgi sahibi olmada önemli bir yere sahiptirler. Eğer sistem katı halde (donmuş) ise MSD dolmuş durumdadır ve kinetik enerji difüzyon olacak kadar yeterli değildir. Bunun yanında eğer sistem donmuş durumda değilse yani sıvı halde ise MSD zaman ile lineer olarak artış gösterecektir. MSD eğrileri sistemin hangi fazda bulunduğunu anlamamıza yarar.



Şekil 5.7. $LaCl_3$ eriyiği için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan MSD gösterimi



Şekil 5.8. YCl_3 eriyiği için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan MSD gösterimi



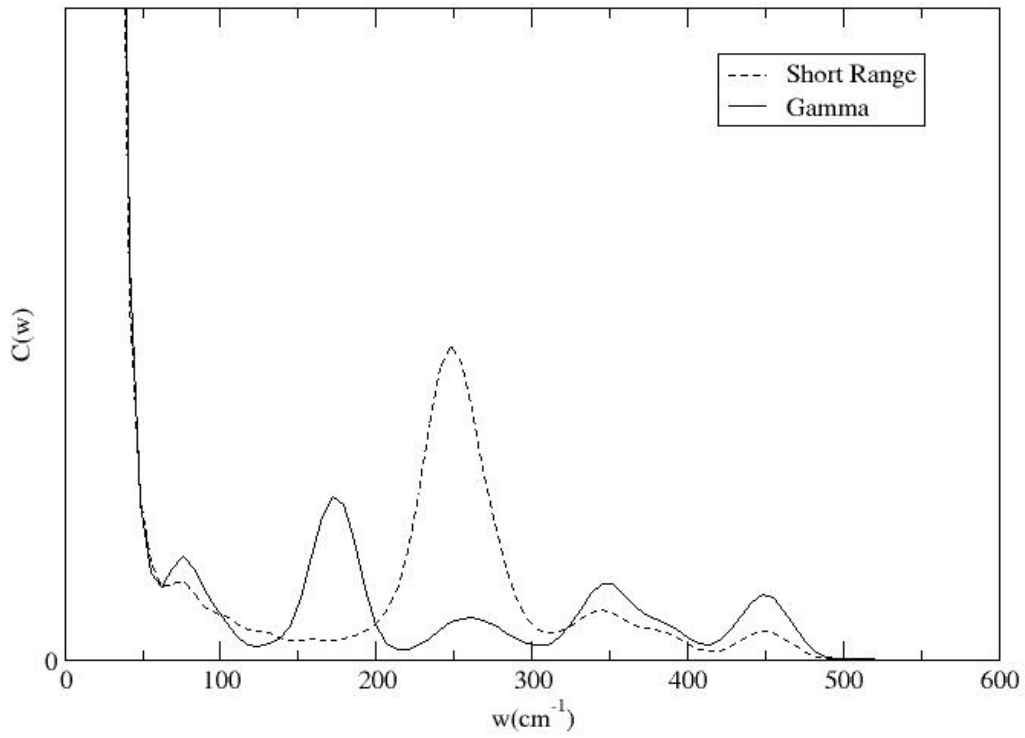
Şekil 5.9. $AlCl_3$ eriyiği için zamanın fonksiyonu olarak hesaplanan MSD gösterimi

Msd eğrilerinden hesaplanan difüzyon sabitleri $AlCl_3$, $LaCl_3$ ve YCl_3 için aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

	Difüzyon Sabiti ($nm^2.s^{-1}$)	
$AlCl_3$	Anyon	1.22x10-7
	Katyon	0.85x10-7
$LaCl_3$	Anyon	2.62x10-8
	Katyon	1.44x10-8
YCl_3	Anyon	3.03x10-9
	Katyon	3.09x10-9

Tablo 5.2. MCl_3 sistemleri için hesaplanan difüzyon katsayıları

5.3. Raman Spektrumu

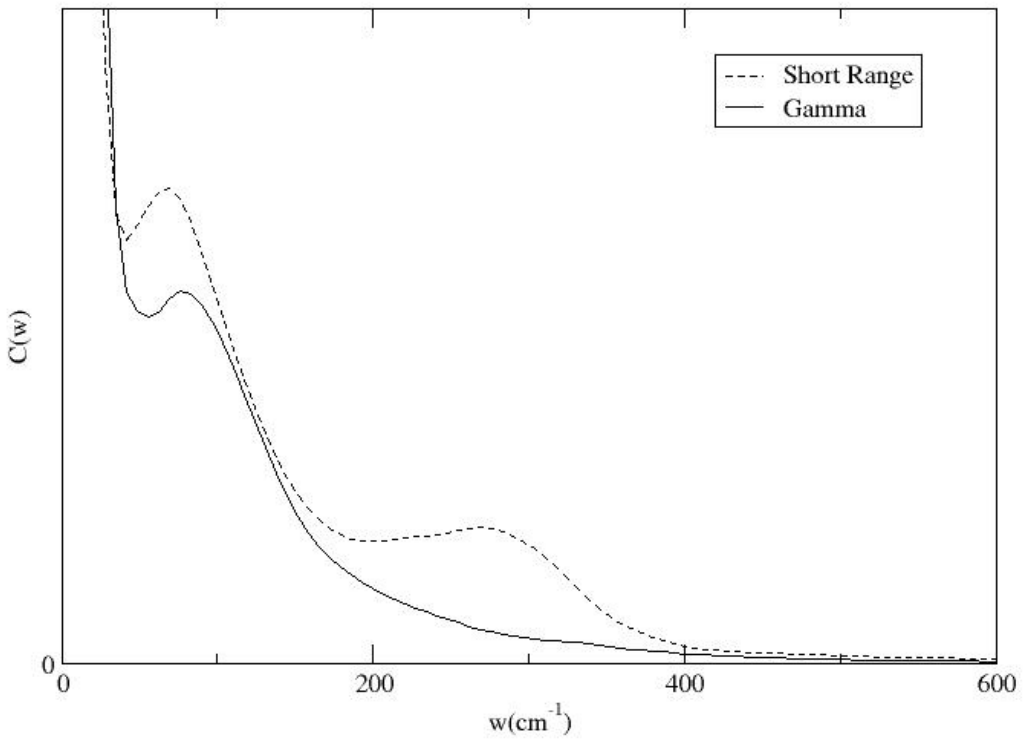


Şekil 5.10. 473K sıcaklığında, $\rho = 1.27 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $AlCl_3$ sıvısı için izotropik kısa erimli ve γ raman spektrası

Şekil 5.10' da 473 K sıcaklığında $AlCl_3$ için hesaplanan kısa erimli ve γ raman spektrasi gösterilmektedir. Bu sonuçlarda spektrum, Cl^- iyonunun izotropik kısa erimli deformasyonu ve anyonlardan kaynaklanan iyonlar arası elektrik alanın yarattığı hiperpolarizasyon ile şekillenir. Sonuçlarda iki polarizasyondan gelen katkıları ayrı ayrı gösterdik. Bunun amacı bu iki katkının dinamik davranışlarındaki farkı göstermektir.

Her spektrum deneysel spektrada bulunan belirgin bantları göstermektedir fakat iki setteki bantların pozisyonları oldukça farklıdır. Bu sonuçlarda SR spektrası Cl^-

iyonunu sıkıştıran yerel yapıdaki dalgalanmaların dinamiğini gösterirken γ terimi Cl^- iyonu etrafında güçlü bir elektrik alan oluşturan dalgalanmaların dinamiğini göstermektedir.

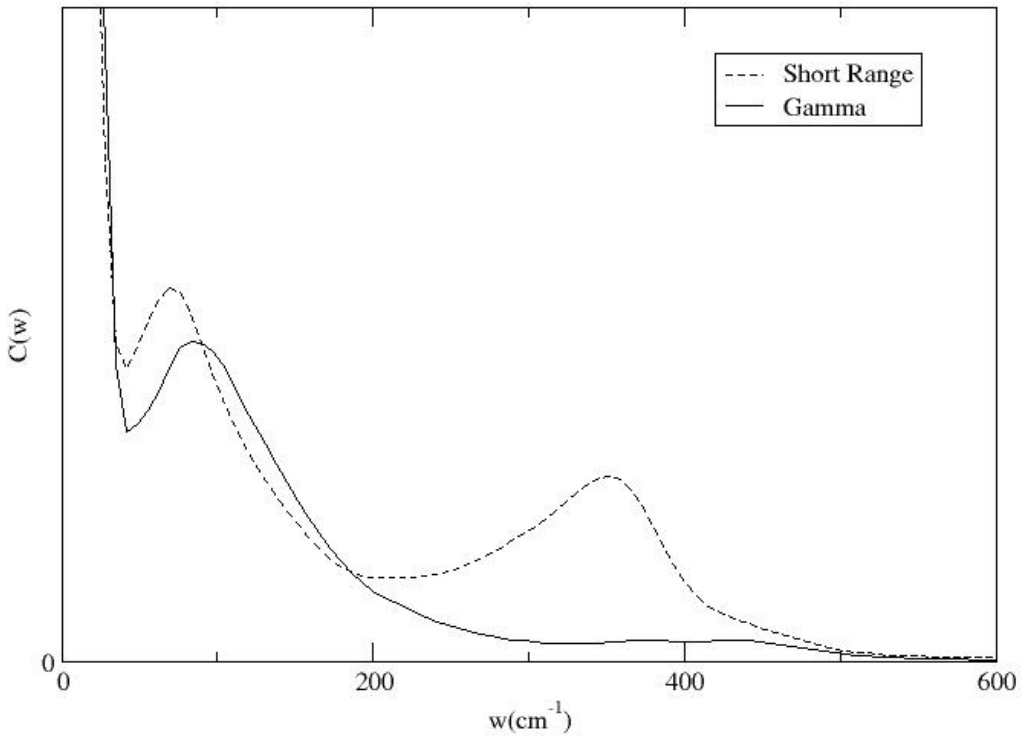


Şekil 5.11 1150K sıcaklığında, $\rho = 3.196 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan $LaCl_3$ sıvısı için izotropik kısa erimli ve γ raman spektrası

Şekil 5.11' de 1150 K sıcaklığında $LaCl_3$ için hesaplanan kısa erimli ve γ raman spektrası gösterilmektedir. Kısa erimli spektra 270 cm^{-1} civarında kuvvetli bir özellik göstermektedir. Buna karşılık olarak γ spektrası hemen hemen özelliksiz davranmakta ve kısa erimli spektranın güçlü banda sahip olduğu bölgede çok düşük genliğe sahiptir.

Kısa erimli ile γ spektralarının toplamının bize toplam spektrumu vermesini bekleriz. Buradan çıkaracağımız sonuç Raman spektrumunun büyük katyon sistemleri için baskın olarak kısa erimli mekanizma ile değişmekte olduğudur. γ spektrasının toplam spektruma belirgin herhangi bir katkı sağlamadığı gözlenmektedir.

$LaCl_3$ ve YCl_3 için hesaplanan spektralarda Rayleigh bölgesinde de geniş banda sahip titreşimlerin gözlendiği görülmektedir. Şekil 5.12' de 1033 K sıcaklığında YCl_3 için hesaplanan Raman spektrası gösterilmektedir. Kısa erimli spektra 350 cm^{-1} civarında kuvvetli bir karakter göstermektedir ancak γ spektrası neredeyse özelliksiz davranmaktadır.



Şekil 5.12 1033K sıcaklığında, $\rho = 2.492 gm.cm^{-3}$ yoğunluğa sahip N=256 iyondan oluşan YCl_3 sıvısı için izotropik kısa erimli ve γ raman spektrası

$LaCl_3$ ve YCl_3 için hesaplanan spektralar karşılaştırıldığında titreşimlerin daha belirgin hale geldikleri gözlenmektedir. Bu sistemler üzerindeki incelemeler sonucunda anlıyoruz ki kısa erimli spektrum her durumda basit bir şekilde betimlenmektedir. γ spektrası ise küçük katyonlu sistemlerde aktif hale gelerek farklı titreşimler için Raman spektrumunu etkilemektedir. Küçük katyonlu sistemlerin spektralarına örnekler şekiller 5.10 'da verilmiştir.

KAYNAKLAR

M. Allen and D. Tildesley. Computer Simulation of Liquids. Clarendon, (1987).
M. Born and J. Mayer. "The lattice theory of ionic crystal" Zeits. F. Physsik, 75, 1 (1932).
F. Fumi and M. Tosi." Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—I: The Huggins-Mayer and Pauling forms " J. Phys. Chem. Solids, 25, 31 (1964)
F. Fumi and M. Tosi. "Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—II: The generalized Huggins-Mayer form " J. Phys. Chem. Solids, 25, 45 (1964)
K. Tang and J. Toennies. "An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients" J. Chem. Phys., 80,3726(1984)
Francis Hutchinson, Mark Wilson and Paul A.Madden A unified description of MCL_3 systems with a polarizable ion simulation model Molecular Physics 99, 10, 811-824,(2001)
E. Goat, R. Ruberto, G. Pastore, Z. Akdeniz and M.P. Tosi From molecular clusters to liquid structure in $AlCl_3$ and $FeCl_3$ Physics and Chemistry of Liquids 45,5,487-501,(2007)
Francis Hutchinson, Adrian J. Rowley, Malcolm K. Walters, Mark Wilson, Paul A. Madden, Jonathan C. Wasse and Philip S. Salmon, Structure of molten MCl_3 systems from a polarizable ion simulation model, Journal of Chemical Physics, 111,5, 1999

Barbara Kirchner, Ari P. Sietsonen and Jürg Hutter, Ionic liquids from Car-Parinello simulations, Part I: liquid $AlCl_3$, J. Phys. Chem. B, 110,11475-11480, 2006
Y. Okamoto, P.A.Madden, Structural study of molten lanthanum halides by X-ray diffraction and computer simulation techniques, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, 448-451, 2005
Francis Hutchinson, Mark Wilson and Paul A. Madden, Short- and intermediate-range order in molten tribromides: a computer simulation study, J. Phys..: Condens. Matter 12,10389*10410, 2000
Z. Akdeniz, D.L. Price, M.L. Saboungi, M.P.Tosi, The molten state of trivalent metal halides and oxides: recent progress, Plasmas & Ions, 1, 3-11, 1998
Richard Brookes, Alun Davies, Gyanprakash Ketwaroo and Paul A. Madden, Diffusion Coefficients in Ionic Liquids: Relationship to the Viscosity,J. Phys. Chem. B, 109, 6485-6490, 2005
Mathieu Salanne, Christian Simon, Pierre Turq and Paul A. Madden, Conductivity-Viscosity-Structure: Unpicking the Relationship in an Ionic Liquid, J. Phys. Chem. B, 111, 4678-4684, 2007
Francis Hutchinson, Malcolm K. Walters, Adrian J.Rowley and Paul A. Madden, The "ionic" to "molecular" transitions in $AlCl_3$ and $FeCl_3$ as predicted by an ionic interaction model, Journal of Chemical Physics, 110, 5821, 1999

Mathieu Salanne, Christian Simon, Pierre Turq and Paul A. Madden, Calculation of Activities of Ions in Molten Salts with Potential Application to the Pyroprecessing of Nuclear Waste, J. Phys. Chem. B, 112, 1177-1183,2008

March N. H., Tosi M. P., 1984, Coulomb Liquids, Academic Press, London, ISBN: 0124705200.

Akdeniz 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.

Pastore G., Akdeniz Z., Tosi M. P., 1991, Structure of Molten Yttrium Chloride in an Ionic Model, J. Phys.: Condents Matter(3), 8297-8304.

March N. H., Tosi M. P., 1980, Melting and Boiling from Ionic to Molecular Phase , Phys. Chem. Liq., (10), 39-48.

Madden P. A., Wilson M., Hutchinson F., 2004, Raman Spectra of Ionic Liquids: Interpretation Via Computer Simulation, J. Chem. Phys. (120), 6609.

Glover W. J., Madden P. A., 2004, Raman Spectra of Ionic Liquids: A Simulation Study of LaCl3 and Its Mixtures with Alkali Chlorides, J. Chem. Phys. (121), 7293.

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.

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.

Madden P. A., Wilson M., 1996, 'Covalent' Effects in 'Ionic' Systems, Chem. Soc. Rev. (25), 339.

Papatheodorou 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.

Adya A. K., 2003, Neutron and X-Ray Diffraction Studies on Ionic Liquids, Proccedings; International Symposium on Ionic Liquids in Honour of Marcelle Gaune-Escard, Edit By: M. Gaune-Escard, 411.

Slater J.C., Kirkwood J. G., 1931, The Van Der Waals Forces in Gases Phys. Rev., (37), 682.

Foy L., Madden P. A., 2006, Ionic Motion in Crystalline Cryolite, J. Phys. Chem. B, (110), 15303-15311.

Foy L., 2008, Developing Interaction Potentials From First Principles, Doktora Tezi, The University of Edinburgh, Scotland,

Michael P. Allen, 2004, Introduction to Molecular Dynamics Simulation, NIC Series, Vol. 23, ISBN 3-00-012641-4, pp. 1-28.John Daintith, 2004, Dictionary of Chemistry, P.26

ÖZGEÇMİŞ

18 Nisan 1982 yılında İstanbul'da doğdum. İlköğretimi Nurettin Teksan İlköğretim okulunda, ortaokul ve liseyi Özel Kalamış Lisesinde tamamladım. Eylül 2000 'de Trakya Üniversitesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başladım. Eylül 2008 tarihinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenime başladım.

Halen, Aralık 2008 tarihinde atanmış olduğum Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığının kadrosuna bağlı Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım.