

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İYONİK SIVILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ VE
ENDÜSTRİDEKİ BAZI UYGULAMALARI**

Fizikçi Melek UYGUN

**FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iii
KISALTMA LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
1. İYONİK SIVILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	1
1.1 Radyal Dağılım Fonksiyonu $g(r)$ ve Sıvının Termodinamik Büyüklükleri Olan İlişkisi	2
1.2 Toplam Korelasyon Fonksiyonu, Radyal Dağılım Fonksiyonu ve Çift Etkileşme Potansiyeli	7
1.3 Dielektrik Sıvılarda Çift Potansiyeli	8
1.4 İki Bileşenli Sıvı Sistemi İçin O-Z Denklemi	11
2. YÜKSEK SICAKLIK İYONİK SIVILARIN VEYA ERGİMİŞ METAL HALOJEN SIVILARIN GENEL YAPISAL ÖZELLİKLERİ	14
2.1 Yerel Yapının İncelenmesi	15
2.2 Soy-Metal Halojenleri	15
3. KISMEN SÖNÜMLÜ İYONİK SIVILAR.....	27
4. İYONİK SIVILARIN ENDÜSTRİDEKİ BAZI UYGULAMALARI	32
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	35
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	40

SİMGE LİSTESİ

λ	De Broglie dalga boyu
β	Sıcaklık parametresi
K_N	Kinetik enerji
V_N	Potansiyel enerji
σ	Etkileşme mesafesi
ε	Etkileşme derinliği
H	N parçacıklı sistemin hamiltoniyeni
$g(r)$	Çift radyal dağılım fonksiyonu
χ_T	Sabit sıcaklıktaki sıkıştırılabilirlik
P	Basınç
$h(r)$	Toplam korelasyon fonksiyonu
$c(r)$	İkili korelasyon fonksiyonu
$S(k)$	Yapı faktörü
N_{ij}	Kısmi komşuluk sayısı

KISALTMA LİSTESİ

O-Z	Ornstein Zernike Denklemi
HNC	Hypernetted-Chain
PY	Percus-Yevick
OKY	Ortalama Küresel Yaklaşım
SCF	Self Consistent Field
MST	Molten Salt Technology
M-H	Metal halojen

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 CuCl için $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonları.....	18
Şekil 2.2 CuCl sistemi için Şekil 2.1 deki gösterime uygun kısmi yapı faktörleri	19
Şekil 2.3 YCl_3 sistemi için kısmi radyal dağılım fonksiyonları	21
Şekil 2.4 YCl_3 sistemi için Şekil 2.3 te verilen gösterime uygun kısmi yapı faktörleri.....	22
Şekil 2.5 $AlCl_3$ sistemi için Şekil 2.3 teki gösterime uygun kısmi radyal dağılım fonksiyonları	23
Şekil 2.6 $AlCl_3$ Sistemi için Şekil 2.3 teki gösterime uygun kısmi yapı faktörleri	24
Şekil 2.7 YCl_3 sistemi için koordinasyon (komşuluk) sayıları.	25
Şekil 2.8 YCl_3 sistemi için Şekil 2.7 deki gösterime uygun kısmi radyal dağılım fonksiyonları.	26
Şekil 2.9 Ergimiş $AlCl_3$ ve $LaCl_3$ sisteminde, Al-Al radyal dağılım fonksiyonu ve La-La yapı faktörü	28
Şekil 2.10 Ergimiş $LaCl_3$ ve YCl_3 sistemlerinde Şekil 2.9 daki gösterime uygun La-La ve Y-Y radyal dağılım fonksiyonları	29
Şekil 2.11 Kısmen sönümlü iyonik sıvı sisteminde NaCl sisteminin Na-Na radyal dağılım fonksiyonu	30
Şekil 2.12 Ergimiş tuz sisteminde $N(r)$ koordinasyon sayıları.....	31

ÖNSÖZ

Bana iyonik sıvılarla ilgili bu çalışmayı öneren, yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen hocam Prof. Dr. Hasan Tatlıpınar'a çok teşekkür ederim.

Öncelikle çok değerli aileme ve sonra YTÜ Fizik Bölümü öğretim üyelerine ve arkadaşlarıma yüksek lisans eğitimim süresince gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim için bana burs desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım.

İYONİK SIVILARIN YAPISI VE BAZI ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

Melek UYGUN
Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi

Son otuz yıldır iyonik sıvılar kuramsal ve deneysel olarak yoğun şekilde çalışılmaktadır. Genel olarak iyonik sıvıları yüksek sıcaklık iyonik sıvılar ve oda sıcaklığı iyonik sıvılar olarak tanımlamak uygundur. Yüksek sıcaklık iyonik sıvılar ergimiş tuzlar olarak da adlandırılabilir. Bu tezde yüksek sıcaklık iyonik sıvılar göz önüne alınmıştır, diğer taraftan düşük sıcaklık iyonik sıvılarla ilgili çalışmalar temiz-kimya sanayinde kullanımlarından dolayı günümüzde önemli olmuştur. Yüksek sıcaklık iyonik sıvılarla ilgili kuramsal çalışmalar integral denklem teorisi ve simülasyon deneylerine dayanır.

Bu tezde iyonik sıvı yapısında olan çok değerlikli metal halidlerin yerel yapıları integral denklem teorisi kullanılarak incelendi. Polivalent metal halidlere örnek olarak NaCl, CuCl, YCl₃ ve AlCl₃ ele alındı. Bu sistemler için Ornstein-Zernike (O-Z) denklemi Hypernetted-Chain kapalılık (HNC) bağıntısı ve her sisteme uygun model çift etkileşme potansiyeli kullanılarak nümerik olarak çözüldü.

Bu sistemlerin iyonik bağ uzunluğu, koordinasyon sayısı gibi yerel yapı özellikleri kısmi radyal dağılım fonksiyonları, kısmi yapı faktörleri ve koordinasyon sayısı bağıntılarından elde edildi. Diğer çok değerlikli metal halidlerin yapısal ve bazı termodinamik özellikleri de tartışıldı. Ergimiş tuzların endüstrideki çok geniş uygulamaları arasından bazıları ele alınarak tartışıldı.

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvılar, ergimiş tuzlar, radyal dağılım fonksiyonları, AlCl₃, YCl₃, CuCl, kısmen sönümlü iyonik sıvılar

STRUCTURE OF IONIC LIQUID AND SOME INDUSTRIAL APPLICATION

Melek UYGUN
Physics , M.S Thesis

Ionic liquids are studied intensively during last three decades both theoretical and experimental. In general it is convenient to refer ionic liquids as high temperature ionic liquids and room temperature ionic liquids. High temperature ionic liquids also can be called molten salts. In this thesis molten salts are considered, on the other hand low temperature ionic liquids nowadays become very important subjects because of their importance in green chemistry industry. Theoretical study of high temperature ionic liquids is based on integral equation theory and simulation experiments. In this thesis local structure of polyvalent metal halides which are ionic liquids are studied by using integral equation theory. As an example of polyvalent metal halides NaCl, CuCl, YCl₃, AlCl₃ are considered. For these systems Ornstein-Zernike (O-Z) equations was solved numerical with Hypernetted chain closure (HNC) by choosing appropriate model pair interactions for each system. Local structural properties of these system such as ionic bond length and coordination numbers was obtained from partial radial distribution functions, structure factors and coordination number. Structural properties of other polyvalent metal halides and some thermodynamics properties in equilibrium also discussed. Among very wide application of molten salts in industry some of them are discussed.

Keywords: Ionic liquids, molten salts, radial distribution functions, AlCl₃, CuCl, YCl₃ partly quenched ionic liquids

1. İYONİK SIVILARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sıvı ile ilgili yapılan çalışmalar, akışkanlar mekaniği bir tarafa bırakılacak olursa son çeyrek yüzyılda bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sonucu hız kazanmıştır. Günümüzde sıvıları klasik sıvılar ve kuantum sıvıları olarak ayırmak mümkündür. Kuantum sıvıları bu tezde gözönüne alınmayacaktır.

Klasik sıvıları tanımlamak için, basit bir parametre tanımlanabilir, bu ise De Broglie

dalgaboyu λ dır. $\lambda = \left(\frac{2\pi\beta\hbar^2}{m} \right)^{1/2}$ parametresinin alacağı değere bakarak sistemin klasik

sıvı gibi davranıp davranmayacağını anlayabiliriz. Buna göre sıvıların statik özelliklerini

incelemek için $\frac{\lambda}{a} \ll 1$ olmalı. Burada $a \cong \rho^{-1/3}$ ortalama en yakın komşu uzaklığı m

atomik kütle $\beta = \frac{1}{kT}$ dır. Bu klasik yaklaşımı kullanmak bize önemli bir basitlik sağlar,

buna göre parçacıkların termal hareketlerden kaynaklanan katkıları ile etkileşmelerden gelen katkıları birbirinden ayrılabilir.

Sistemin toplam etkileşme potansiyel enerjisi V_N , toplam kinetik enerjisi K_N ise sıvı

durumunda $\frac{K_N}{|V_N|} \approx 1$, gaz durumunda $\frac{K_N}{|V_N|} \gg 1$, katı durumunda ise $\frac{K_N}{|V_N|} \ll 1$ dır.

Başka bir yaklaşım da sistemdeki parçacıklar arası etkileşme mesafesi σ ve etkileşme derinliği ε ise, faz diyagramının sıvı bölgesinde indirgenmiş yoğunluk $\rho^* = N\sigma^3/V$ ve indirgenmiş sıcaklık $T^* = k_b T / \varepsilon$ 1 mertebesinde dir.

Sıvılar ve yoğun akışkanlar, seyrek gazlardan saçılma süreçlerin önemli olmasına göre, katılardan da uzun mesafede düzenlerinin olmamasına göre ayrılırlar.

Sıvıların yapısı, istiflenmiş katı kürelerle karşılaştırıldığında fazlalık hacmin miktarı yapısının oluşumunda etkin olur. İdeal gazlarda veya harmonik katılarda olduğu gibi sıvıların yapısını anlatan ideal bir model yoktur. Bu nedenle sıvıların yapısı gazların ve katıların arasında bir durum olarak modellenir. Göz önüne alınacak özelliklere göre, sıvı yapısı modellenirken parametreler katı veya gaz fazından alınarak model geliştirilir (Hansen ve Mc Donald, 1986, 2003).

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

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

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

Bu çalışmada yüksek sıcaklıkta iyonik sıvılar ile bu sıvılara örnek olarak ergimiş tuzlar ele alınmaktadır.

1.1. Radyal Dağılım Fonksiyonu $g(r)$ ve Sıvının Termodinamik Büyüklükleri ile Olan İlişkisi

Sıvıların statik yapısı, moleküler dağılım fonksiyonları kullanılarak belirlenebilir. V hacmine, T sıcaklığına sahip N parçacıklı bir sıvı sisteminin hamiltoniyeni;

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2M} \vec{P}_i^2 + U\{N\}$$

şeklinde yazılabilir.

Burada M moleküler kütle, $\vec{P}_i$ i ninci parçacığın momentumu $U\{N\}$ ise N parçacıktan oluşan sistemin potansiyel enerjisidir.

Kanonik topluluğa göre tanımlanan n parçacık dağılım fonksiyonu,

$$n_N^{(n)}(1,2,...,n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Q_N} \int_V \dots \int_V e^{-U\{N\}/k_B T} d\{N-n\} \quad (1.1)$$

şeklinde dir. Dağılım fonksiyonu parçacık koordinatlarının yanında v atomik hacim ve sıcaklık gibi iki yapısal parametreye bağlıdır. Normalizasyon koşuluna göre;

$$\int_V \dots \int_V n_N^{(n)}(1,2,...,n) d\{n\} = \frac{N!}{(N-n)!} \quad (1.2)$$

Özel olarak bir ve iki parçacık için;

$$\int_V n_N^{(1)}(1) d1 = N \quad (1.3)$$

$$\int_V \int_V n_N^{(2)}(1,2) d1 d2 = N(N-1) \quad (1.4)$$

şeklinde dir. Homojen ve izotropik bir sıvı sisteminde $n_N^{(1)}(1)$ konuma bağlı olmadığı için sabittir. Bu nedenle sayı yoğunluğuna $n_0 = \frac{N}{V}$ eşittir. Ayrıca,

$$\int_V n_N^{(2)}(1,2) d(1,2) = \frac{1}{V} N(N-1) = n_N^{(1)}(1)(N-1) \quad (1.5)$$

olmalıdır. Buradan,

$$n_N^{(n)}(1,2,...,n) = \frac{1}{V^n} \frac{N!}{(N-n)!} = \left(\frac{N}{V}\right)^n \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right] \quad (1.6)$$

şeklinde yazılabilir. (1.6) ile verilen rastgele dağılım $T \rightarrow \infty$ limiti için ya da çok seyrek gazlar için düşünüldü. Bu durumda moleküller arası korelasyon tamamen ihmal edildi. n parçacık korelasyon fonksiyonu $g_N^{(n)}(1,2,...,n)$ olarak tanımlanırsa dağılım fonksiyonu,

$$n_N^{(n)}(1,2,...,n) = \left(\frac{N}{V}\right)^n g_N^{(n)}(1,2,...,n) \quad (1.7)$$

bağıntısı yazılabilir. (1.3) ve (1.7) karşılaştırıldığında;

$$g_N^{(1)} = 1 \quad (1.8)$$

olduğu görülür.

$$g_N^{(2)}(1,2) = g_N^{(2)}(12) \text{ dir.} \\ \left(\frac{N}{V}\right) \int g_N^{(2)}(12) d(12) = N - 1 \quad (1.9)$$

Eğer parçacık sayısı N nin değiştiği bir sistem göz önüne alınırsa, başlangıçta parçacık sayısının sabit kabul edildiği kanonik topluluk yerine, büyük kanonik topluluklardan oluşan sistem inceleniyor demektir.

Büyük kanonik topluluğa göre n dağılım fonksiyonu,

$$n^{(n)}(1,2,...,n) = \sum_{N \geq n} n_N^{(n)}(1,2,...,n) P_N(V,T) \quad (1.10)$$

şeklinde tanımlanır. Burada;

$$P_N(V,T) = Z^N \frac{Q_N}{N!} \quad \text{ve} \quad \Xi = \sum_N Z^N \frac{Q_N}{N!} \quad \text{ve} \quad Z = \exp(\mu / kT) \quad (1.11)$$

dir. (1.10) bağıntısına göre;

$$\int_V n^{(n)}(1,2,...,n) d\{n\} = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle_{\text{bütün } N} \quad (1.12)$$

olduğu görülür. Özel olarak sıvı sisteminde bir sıvıda n=1,2 alındığında,

$$n^{(1)}(1) = \frac{\langle N \rangle}{V} = \rho \quad (1.13)$$

İki parçacık için ise ;

$$\int_V \int_V n^{(2)}(1,2) d1 d2 = V \int_V n^{(2)}(12) d(12) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \quad (1.14)$$

dir.

Sistem iri ölçekli ise $V \rightarrow \infty$ ve $N \rightarrow \infty$ olmasına rağmen $\frac{N}{V} = \rho = \text{sabit}$ kalır, N için dağılım fonksiyonu $\langle N \rangle$ civarında keskin bir pike sahip olur.

$$\int_V \dots \int_V n^{(n)}(1,2,\dots,n) d\{n\} = \langle N^n \rangle \left[1 + O\left(\frac{1}{\langle N \rangle}\right) \right] \quad (1.15)$$

şeklini alır. Daha önce belirtildiği gibi korelasyon fonksiyonu,

$$n^{(n)}(1,2,\dots,n) = \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^n g^{(n)}(1,2,\dots,n) \quad (1.16)$$

ile ifade edilir. $g^{(n)}(1,2)$ korelasyon fonksiyonu özel olarak $g(r)$ şeklinde yazılabilir. $g(r)$ fonksiyonuna “statik çift korelasyon fonksiyonu” denir. Saçılma deneylerinin sonuçları ile karşılaştırılabilen bir büyüklüktür. $g(r)$, aynı zamanda “radyal dağılım fonksiyonu” olarak da adlandırılır. Sıvılarda,

$$n^{(1)}(1) = \rho \quad (1.17)$$

$$n^{(2)}(1,2) d1 d2 = \rho^2 g(r_{12}) \vec{r}_{12} d\vec{r}_1 \quad (1.18)$$

şeklindedir. Buna göre,

$g(r)4\pi r^2 dr$ ifadesi orjinde bir molekül alındığında r mesafede r ile $r+dr$ aralığındaki ortalama moleküllerin sayısıdır. Böylece $g(r)$ boyutsuz büyüklüğü orjinde bir molekül alındığında radyal doğrultuda bakıldığında molekülün dağılımını verir.

Bir sıvıda eğer molekül yarıçapı σ ise ve $r < \sigma$ için $g(r)=0$ olacaktır. $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ çok büyük olduğunda moleküller arasında korelasyon olmayacağından,

$$n^{(2)}(1,2) = n^{(1)}(1)n^{(1)}(2) = \rho^2 \text{ dir.}$$

İki parçacık arası korelasyon $g(r)$, r çok büyük olduğunda asimptotik olarak 1'e gider.

Ornstein-Zernike Fluctuation Teoremine göre $g(r)$ ile sabit sıcaklıktaki sıkıştırılabilirlik χ_T katsayısı arasında ;

$$\rho \int_0^\infty (g(r) - 1) 4\pi r^2 dr = \rho k_B T \chi_T - 1 \quad (1.19)$$

şeklinde bir ilişki vardır. Kalorik durum denklemi;

$$\frac{E}{V} = \frac{3}{2} \rho k_B T + \frac{1}{2} \rho^2 \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.20)$$

olmak üzere, sıcaklık ve yoğunluk cinsinden hacim başına enerji miktarı ile $g(r)$ arasındaki ilişkiyi vermektedir. Ayrıca,

Virial durum denklemi ile de $g(r)$ ile p arasında ;

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{6} \rho^2 \int_0^\infty r \left(\frac{du}{dr} \right) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (1.21)$$

şeklinde bir bağıntı yazılabilir.

1.2. Toplam Korelasyon Fonksiyonu, Radyal Dağılım Fonksiyonu ve Çift Etkileşme Potansiyeli

Parçacıklar arası çift etkileşme potansiyeli $u(r)$ sıvıların denge durumu özelliklerinin hesaplanmasında temel bir girdidir. Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ sıvının toplam potansiyelinden aşağıdaki şekilde elde edilmektedir.

Toplam korelasyon fonksiyonu $h(r) = g(r) - 1$ olmak üzere, iki parçacık arasındaki doğrudan korelasyon fonksiyonunu $c(r)$ olmak üzere, $c(r)$ ile $h(r)$ arasında;

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d\vec{r}' \quad (1.2.1)$$

ifadesi yazılabilir. Bu Ornstein-Zernike tarafından ortaya atılmıştır. $c(r)$ doğrudan korelasyon fonksiyonu herhangi iki parçacık arasındaki doğrudan etkileşmelerden kaynaklanmaktadır. Denklemdaki ikinci terim doğrudan olmayan korelasyonları ifade etmektedir. Fiziksel olarak düşünüldüğünde $c(r)$, $h(r)$ 'ye göre daha kısa mesafelidir.

$u(r)$ ve $h(r)$ arasında bağıntıyı veren üç yaklaşıklık bağıntısı vardır. Bunlar;

Born-Green denklemi,

$$\frac{u(r)}{k_B T} = -\ln[1 + h(r)] + \rho \int E(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d\vec{r}' \quad (1.2.2)$$

Burada,

$$E(r) = \int_r^\infty \frac{u'(x)}{k_B T} [1 + h(x)] dx \quad (1.2.3)$$

büyük r ler için $\rightarrow \frac{u(r)}{k_B T}$ dir.

Hyperchain denklemi,

$$\begin{aligned}\frac{u(r)}{k_B T} &= -\ln[1 + h(r)] + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d\vec{r}' \\ &= -\ln[1 + h(r)] + [h(r) - c(r)]\end{aligned}\quad (1.2.4)$$

Percus-Yevick,

$$\frac{u(r)}{k_B T} = -\ln[1 + h(r)] + \ln[1 + h(r) - c(r)] \quad (1.2.5)$$

denklemleridir. Bu üç denklemde (1.2.1) bağıntısı ile beraber kullanılarak $u(r)$ biliniyor ise $h(r)$ ile $c(r)$ 'nin bulunmasını sağlar.

1.3. Dielektrik Sıvılarda Çift Potansiyeli

$U\{N\}$, N parçacığın uzaysal dağılımına bağlı etkileşme potansiyel enerjisidir. Bunun yazılması oldukça zordur. Bu nedenle bu büyüklük çift etkileşmeler cinsinden yazılabilir.

$$U\{N\} = \sum_{i>j}^N u(r_{ij}) \quad (1.3.1)$$

Burada $u(r_{ij})$ parçacıklar arası ikili veya çift etkileşme potansiyel enerjisidir. Bu yaklaşım gazlar gibi düşük yoğunluklu sistemlerde çok fazla problem yaratmaz. Fakat sıvılar gibi yüksek yoğunluklu sistemlerde gerçek ikili etkileşmelerin yanında üçlü, dörtlü,... etkileşmelerin terimleri hesaba katılmalıdır. Bu nedenle her sıvı yapısına uygun gerçek çift etkileşme potansiyelleri yerine “model çift etkileşme potansiyelleri” seçilir. Dolayısıyla ikili etkileşmelerin dışındaki katkılar bu model potansiyellerde parametre olarak bulunur.

Genel olarak model potansiyel, basamak şeklindeki itici bir terim ile zayıf çekici terimden oluşturulur. Katı küreler gözönüne alındığında itici terim orjindeki katı kürenin

kapladığı hacimden kaynaklanır. Daha gerçekçi durumda, itici terim elektron dağılımının üstüste gelmesi durumunda Pauli dışarlama ilkesinden kaynaklanır. Kuantum mekaniksel hesaplar itici terimin Modifiye Buckingham potansiyelinde olduğu gibi eksponansiyel olması gerektiğini belirtmektedir. Fakat pratikte bu terim Lennard-Jones potansiyelinde r^{-12} ve katı küre durumunda sonsuz alınır.

Çekici terim ise moleküllerdeki iki dipol arasındaki Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanır ve r^{-6} ile orantılı olduğu gösterilebilir. Argon gibi basit atomlar dışında moleküller arası çift etkileşmeler daha karmaşık yapıdadır. Bu nedenle denge durumunda sıvıyı oluşturan parçacıklar arası çift etkileşme potansiyelinin bulunması önemli bir araştırma konusudur.

Her sıvı yapısına uygun olarak gerçek çift etkileşme potansiyelleri yerine model çift etkileşme potansiyelleri seçilir.

Küresel moleküllere sahip dielektrik sıvılarda bazı basit model çift potansiyelleri şunlardır;

Katı küre potansiyeli

$$\begin{aligned} u(r) &= +\infty & r < \sigma \\ u(r) &= 0 & r \geq \sigma \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

Lennard-Jones potansiyeli

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \begin{aligned} \epsilon &> 0 \\ \sigma &> 0 \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

Modifiye Buckingham potansiyeli

$$u(r) = \frac{\epsilon}{1 - \left(\frac{6}{\alpha} \right)} \left[\frac{6}{\alpha} \exp \alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]_{r > r_{\max}} \quad (1.3.4)$$

Dielektrik sıvıların dışında “ergimiş sıvı metallerde” çift etkileşme potansiyeli her bir metal atomunun etrafındaki elektron dağılımının karmaşıklığından kaynaklanan karmaşık bir yapısı vardır ve aşağıdaki forma sahiptir.

$$u(r) = \left(\frac{Z_{etk}}{r} \right) + \left(\frac{V}{\pi^2} \right) \int_0^\infty F(q) \frac{\sin q}{qr} q^2 dq \quad (1.3.5)$$

Daha önce tanımladığımız Ornstein-Zernike denklemini tekrar ele alacak olursak; Sıvılar gibi düzensiz yapıların anlaşılmasında O-Z integral denklemi kullanılabilir:

$$h(r) = c(r) + n \int dr' c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(\vec{r}') \quad (1.3.6)$$

$h(r) = g(r) - 1$ toplam korelasyon fonksiyonudur. $g(r)$ ise çift dağılım fonksiyonu ya da radyal dağılım fonksiyonudur.

O-Z integral denklemi $N \rightarrow \infty$ için sonsuz sayıda etkileşme içerir. Bu denkleme ek olarak bir kapalılık bağıntısı yazılmalıdır.

Bu kapalılık bağıntıları daha önce de belirtilen Percus-Yevick (PY) ve Hypernetted-Chain (HNC) kapalılık bağıntılarıdır. Buna göre doğrudan korelasyon fonksiyonu $c(r)$ ile $U(r)$ arasında da;

$$\begin{aligned} \text{PY: } c(r) &= 1 + v(r)(\exp(-\beta U(r)) - 1) \\ \text{HNC: } c(r) &= \exp(-\beta U(r) + v(r)) - v(r) - 1 \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

Percus-Yevick kapalılık bağıntısı kısa mesafeli etkileşmeler için; HNC kapalılık bağıntısı ise uzun mesafeli etkileşmeler için geçerlidir.

O-Z denkleminin HNC veya PY yaklaşıklığı kullanılarak kesin çözümleri katı küre yaklaşıklığı olarak basit model çift etkileşme potansiyelleri için mümkündür, çift etkileşme potansiyeli karmaşıktıkça O-Z denklemi ancak nümerik olarak çözülebilir.

Nümerik olarak çözmek için önce bu denklemin Fourier dönüşümünü almak uygundur. Konum uzayında bir integral denklem olan O-Z denklemi, Fourier uzayında bir lineer denklem sistemine dönüşür.

Momentum uzayında toplam korelasyon fonksiyonu $h(r)$ ile sıvı sisteminin deneysel olarak ölçülebilen yapı faktörleri arasında da,

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi}{k} (n) \int (g(r) - 1) \sin(kr) r dr \quad (1.3.8)$$

bağıntısı vardır. Bu bize model çift potansiyel kullanılarak bulunduğumuz yapı faktörü $S(k)$ ile deneysel olarak ölçülebilen $S(k)$ ları karşılaştırma olanağı sağlamaktadır.

1.4. İki Bileşenli Sıvı Sistemi için O-Z Denklemi

$h_{ij}(\vec{r}) = g_{ij}(\vec{r}) - 1$ kısmi toplam korelasyon fonksiyonu olmak üzere, iki bileşenli sistemler için O-Z denklemi;

$$h_{ij}[\vec{r}] = c_{ij}(\vec{r}) + \sum_k dr' c_{ik}(|\vec{r} - \vec{r}'|) h_{kj}(\vec{r}) \quad (1.4.1)$$

şeklinde ifade edilir. Problemin simetrisinden dolayı,

$$g_{ij}(\vec{r}) = g_{ji}(\vec{r}) \text{ dir.}$$

HNC kapalılık bağıntısı için ise,

$$g_{ij}(r) = \exp[-\phi_{ij}(r)/k_B T + h_{ij}(r) - c_{ij}(r)] \quad (1.4.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\phi_{ij}(r)$ kısmi çift etkileşme potansiyel enerjisidir. O-Z denkleminin nümerik çözümü için $v_{ij}(r) = h_{ij}(r) - c_{ij}(r)$ şeklinde bir v tanımlayabiliriz.

Kapalılık bağıntısı bu durumda,

$$c_s(r) = \exp[-\beta\phi_s(r) + \nu_s(r)] - \nu_s(r) - 1 \quad (1.4.3)$$

gibi yazılabilir. n_k sayı yoğunluğudur. İki bileşenli iyonik sıvılar için, $n_1 z_1 + n_2 z_2 = 0$ koşulunu sağlamalıdır.

O-Z integral denklemini konum uzayında çözmek zor olduğu için Fourier dönüşümünü alacak olursak k uzayında integral denkleminiz bir lineer denklem sistemine dönüşür.

$s=1$ ise $i=1, j=1$; $s=2$ ise $i=1, j=2$; $s=3$ ise $i=2, j=2$ diyecek olursak, buna göre O-Z denklemi Fourier uzayında;

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_1(k) &= \Delta^{-1} [n_1 \tilde{c}_1^2 (1 - n_2 \tilde{c}_2) + n_2 \tilde{c}_3^2 (1 + n_1 \tilde{c}_1)] \\ \tilde{\gamma}_2(k) &= \Delta^{-1} [n_2 \tilde{c}_2^2 (1 - n_1 \tilde{c}_1) + n_1 \tilde{c}_3^2 (1 + n_2 \tilde{c}_2)] \\ \tilde{\gamma}_3(k) &= (\Delta^{-1} - 1) \tilde{c}_3 \end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$$\Delta(k) = (1 - n_1 \tilde{c}_1)(1 - n_2 \tilde{c}_2) - n_1 n_2 \tilde{c}_3 \quad (1.4.4)$$

şeklinde olup

$$\tilde{c}_s(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty dr c_s(r) r \sin kr .$$

dir . Denklemin nümerik çözümü için keyfi bir başlangıç $\tilde{\gamma}_s(k)$ alınarak

$$\gamma'_s(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty dk \tilde{\gamma}_s(k) k \sin kr$$

eşitliği yardımıyla $\gamma'_s(r)$ elde edilir.

O-Z denkleminin kesin çözümü $\gamma'_s(r) = \gamma_s(r)$ olana kadar işlem iteratif olarak devam ettirilir. Bu yöntem özuyumlu alan yöntemi (self consistent field SCF) olarak bilinir. Nümerik olarak bulunan $\gamma_s(r)$ nin tanımı kullanılarak $c_s(r)$ veya $g_s(r)$ ler bulunabilir. Bu tezde Gillan (Abernethy ve Gillan, 1980) tarafından oluşturulan algoritma temel alınarak nümerik çözümler elde edildi. Nümerik olarak bulunan $g(r)$ lerin fourier dönüşümü alınarak $S(k)$ yapı faktörleri elde edilir. DeneySEL $S(k)$ lar ile karşılaştırılarak O-Z denkleminin çözümü kontrol edilebilir.

Sıvıların genel yapısının incelenmesinde kullanılan başka bir büyüklük de koordinasyon veya komşuluk sayısıdır. Buna göre iki bileşenli sistemlerde koordinasyon sayısı

$$N_{ij} = 4\pi n_j \int_0^{r_i} g_{ij}(r') r'^2 dr' \text{ şeklinde tanımlanır.} \quad (1.4.5)$$

2. YÜKSEK SICAKLIK İYONİK SIVILARIN VEYA ERGİMİŞ METAL TUZLARIN GENEL YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Ergimiş metal tuzların yapısı ile ilgili çalışmalar, genel olarak bu tuzların kristal yapılarını, ergime noktası civarında ve ergimiş halde de korudukları varsayımına dayanır. Son 20-30 yıldaki deneysel çalışmalar bu varsayımın doğruluğunu kanıtlamıştır. Örneğin $MgCl_2$ ve YCl_3 iyonik kristalden iyonik sıvıya geçişe örnek olarak verilebilir. Benzer şekilde $SbCl_3$ ve $AlBr_3$ moleküler katıdan moleküler sıvıya geçiş olarak örnek olarak verilebilir.

Ergimiş metal tuzlarının yapıları incelenirken genel olarak, alkali halojenirlerde ve süper iyonik iletken tuzlarda olduğu gibi, basit coulomb sıralanması, çok değerlikli metal tuzlarındaki ağ yapısının oluşumu (network structure), ergime sırasında yerel yapının değişimi, moleküler yapının oluşumu, çok değerlikli metal ve alkali metal karışımlarında uzun ömürlü yapının incelenmesi gibi konular üzerinde durulur (Mamantov&Braunstein, 1981, Enderby&Biggin, 1983).

Ergime süresince katı fazdaki entropi ile hacim göz önüne alındığında katı-sıvı faz geçişi için

$$\Delta S = \nu R \ln 2 + \nu C_v \frac{\Delta V}{V} \quad (2.1)$$

bağıntısı yazılabilir.

Bu bağıntı bize metal tuzlarının ergime mekanizması hakkında makroskopik parametreler cinsinden bilgi verir (Akdeniz&Tosi, 1992).

Ergimiş metal tuzlarının yapılarıyla ilgili kuramsal çalışmalarda integral denklem yöntemi (analitik-yarı analitik) moleküler dinamik ve Monte Carlo gibi simülasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Deneysel çalışmalarda ise nötron saçılmaları ve X-ışını saçılmaları ile yapılmaktadır. Bu tezde ergimiş metal halojenür tuzlara örnek olarak $NaCl$, $CuCl$, YCl_3 , $AlCl_3$, $LaCl_3$ sistemleri incelenecektir.

2.1 Yerel Yapının İncelenmesi

Göz önüne aldığımız sistemlere ait model çift etkileşme potansiyelleri biliniyor ise daha önce (1.4.1) bağıntısında tanımladığımız O-Z integral denklemi ve buna uygun kapalılık bağıntıları kullanılarak radyal dağılım fonksiyonları ve yapı faktörleri elde edilir. Her bir sisteme ait model çift etkileşme potansiyelinin bulunması başlı başına bir problemdir. Bu potansiyelin formu ve parametrelerin değerleri, bu sistemlerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak bulunur.

Ergimiş NaCl sistemi için Tosi-Fumi rigid iyon çift-etkileşme potansiyeli (Tosi-Fumi, 1964) veya Born-Huygins-Mayer tipi polarizasyon etkisi göz önüne alınmış çift etkileşme potansiyeli kullanılabilir (M.J. Gillan, 1981). Bu çalışmada polarize olmuş iyon model kullanıldı. Bu çift etkileşme potansiyeli;

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = z_{\alpha}z_{\beta} \frac{e^2}{r} + B_{\alpha\beta} \exp(-\alpha r) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r^8} \quad (2.2)$$

şeklinde dir. Bu sabitlerin değerleri ise NaCl için aşağıdaki gibidir.

$$\begin{aligned} C_{++} &= 1.68 \cdot 10^{-12} \text{ erg } \text{\AA}^6 & C_{+-} &= 11.2 \cdot 10^{-12} \text{ erg } \text{\AA}^6 & C_{--} &= 116.0 \cdot 10^{-12} \text{ erg } \text{\AA}^6 \\ D_{++} &= 0.8 \cdot 10^{-12} \text{ erg } \text{\AA}^8 & D_{+-} &= 13.9 \cdot 10^{-12} \text{ erg } \text{\AA}^8 & D_{--} &= 223.0 \cdot 10^{-12} \text{ erg } \text{\AA}^8 \end{aligned}$$

(2.2) bağıntısındaki ilk terim Coulomb etkileşmeleri, ikinci terim kısa mesafeli itici etkileşmeleri, üçüncü ve dördüncü terim Van der Waals tarzı polarizasyon etkileşmeleri belirtmektedir.

2.2 Soy-Metal Halojenler

Soy metallerden Cu^+ ve Ag^+ tek değerlikli iyonları 10 elektronlu d dış kabuğuna sahiptirler. Bu iyonlar alkali iyonlar ile karşılaştırıldığında küçük iyon yarıçapına ve geniş polarizabiliteye sahiptirler. Bu özellikler Ag ve Cu halojenürlerde bazı

hibridizasyon ve bazı kovalent bağlanmalara neden olurlar. Bu sistemlerden CuBr, CuI, AgI, CuCl düşük sıcaklıklarda dört komşuluklu koordinasyona sahip olacak şekilde kristalize olurlar.

CuBr ve CuI iyonik iletkenlikleri düşük sıcaklık kristal fazında sıcaklıkla hızla artarlar. $0.1 \Omega^{-1}cm^{-1}$ değerine ulaşır. Bu değer ise CuCl sisteminde süperiyonik α fazı olmamasına rağmen, bu fazdaki iyonik iletkenlik ile karşılaştırılabilecek büyüklüktedir.

AgCl ve AgBr ergime noktasına kadar NaCl kristal tipinde bulunur fakat bu yapı ergime süresince büyük değişikliğe uğrar. Özellikle iyonik iletkenliği $0.1-0.5 \Omega^{-1}cm^{-1}$ değerine ulaşır. Bu, Ag^+ nın Frenkel (defect) kusurlarının konstrasyonlarının artmasından kaynaklanır.

CuCl için ise, Trullas ve Giro (1990) önerdiği çift etkileşme potansiyeli kullanıldı. Bu potansiyel Vashishta ve Rahman (1978) tarafından önerilen çift potansiyelden yola çıkılarak parametrize edilmiş bir potansiyeldir. Potansiyelin formu ve parametreleri aşağıdaki gibidir.

$$\phi_{ij}(r) = A \frac{(\sigma_i + \sigma_j)^n}{r^n} + \frac{z_i z_j e^2}{r} + \frac{1}{2} (\alpha_i z_j^2 + \alpha_j z_i^2) \frac{e^2}{r^4} - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (2.3)$$

Burada σ lar iyon yarıçapları, α lar iyonların polarizibiliteleri, C ler indüklenmiş dipol (veya Van der Waalls) katsayılarıdır. Bu çift potansiyele uygun parametrelerle ergimiş Ag halojenür tuzları için de kullanılabilir.

Bu potansiyeli CuCl sistemi için tekrar düzenleyecek olursak;

$$\begin{aligned} \phi_{MM}(r) &= \frac{H_{MM}}{r^n} + \frac{z^2 e^2}{r} \\ \phi_{XX}(r) &= \frac{H_{XX}}{r^n} + \frac{z^2 e^2}{r} - \alpha_x \frac{z^2 e^2}{r^4} - \frac{c_{xx}}{r^6} \\ \phi_{MX}(r) &= \frac{H_{MX}}{r^n} - \frac{z^2 e^2}{r} - \frac{1}{2} \alpha_x \frac{z^2 e^2}{r^4} \end{aligned} \quad (2.4)$$

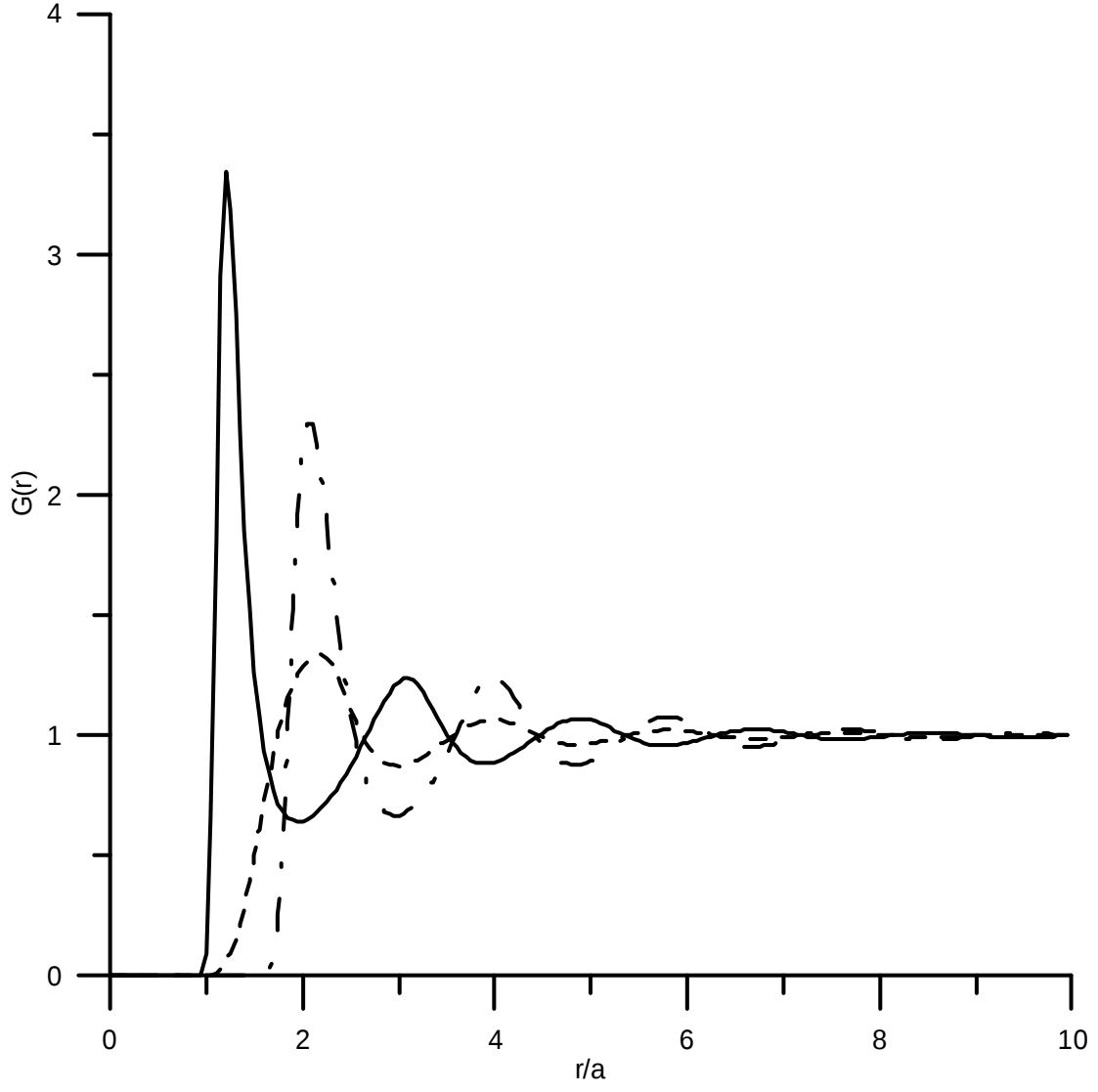
Burada $n=7$, $\frac{e^2}{A^2} = 14,39$ eV olacak şekilde seçilmiştir. Buna göre boyutsuz parametreler;

$$\begin{aligned} H_{MM} &= 0.0389 & \alpha_x &= 3.45 \\ H_{XX} &= 132.614 & c_{xx} &= 5.773 \\ H_{MX} &= 4.292 & T &= 773K \\ |z| &= 0.501 \end{aligned}$$

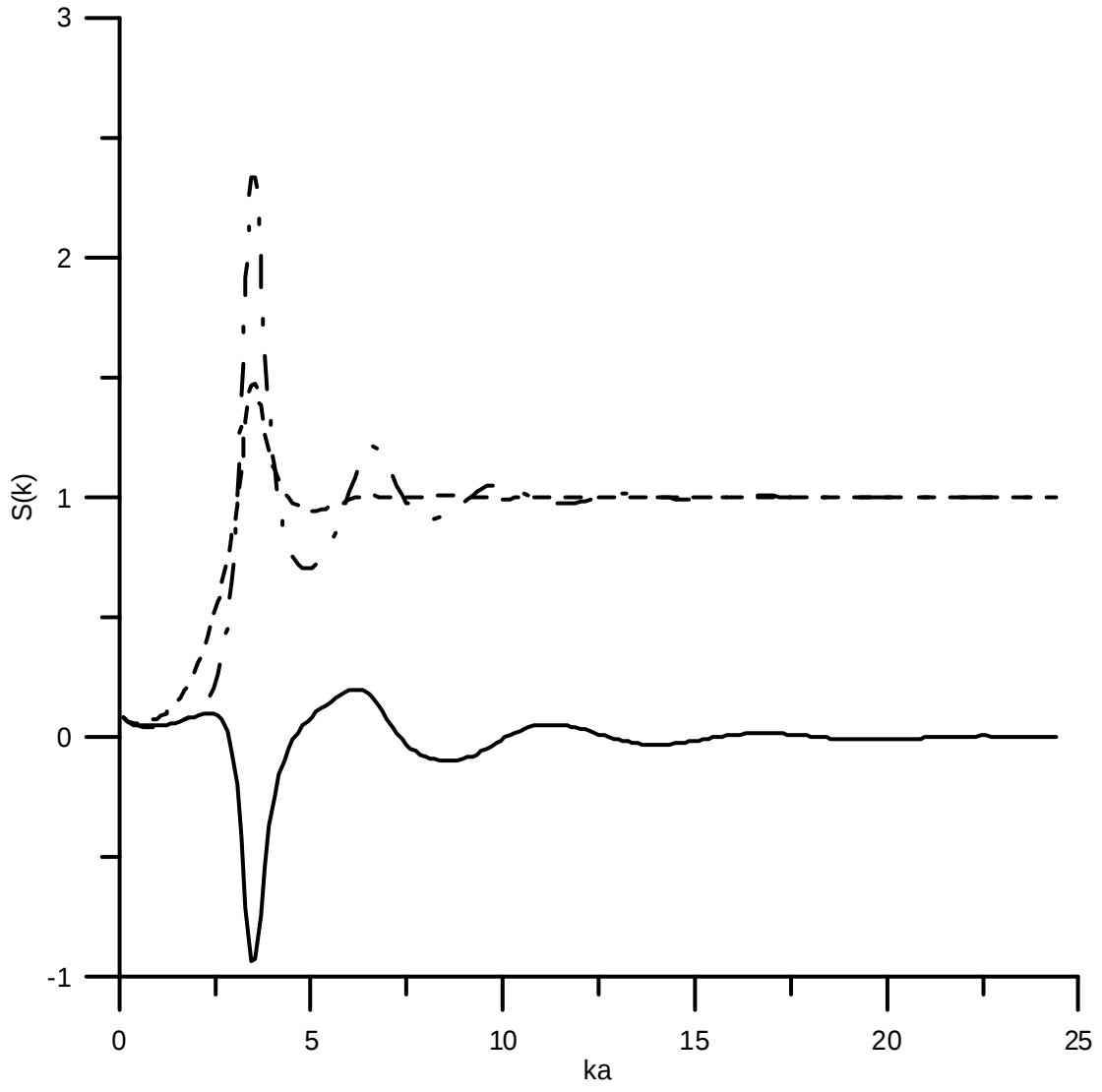
ve iyon yoğunluğu $=0.041 \text{ A}^{-3}$ şeklindedir.

Bu potansiyel kullanılarak elde edilen radyal dağılım fonksiyonları Şekil 2.1 de kısmi yapı faktörleri Şekil 2.2 de verilmiştir.

MCl₂ ergimiş tuzları için de Born-Mayer tipi çift potansiyeli kullanılarak bu tuzların yerel yapısının özellikleri P.A. Madden tarafından incelenmiştir (Madden, 1993). Mg²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ gibi iki değerlikli metal tuzlarının klor iyonu ile oluşturdukları yapı incelenmiştir. Yapılan simülasyon çalışmalarının sonucu metal iyonunun yarıçapının klor iyonu yarıçapına göre azalmaya başlaması ile tamamen iyonik yerel yapının, polarizasyon etkilerinin önemli olduğu moleküler yapıya doğru değiştiğini göstermiştir. Bu yapısal özellik üç değerlikli tuzlarda da kendisini gösterecektir.



Şekil 2.1 CuCl için $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonları. Düz çizgi Cu-Cl, kesik çizgi Cu-Cu, kesik ve noktalı çizgi Cl-Cl yi belirtmektedir.



Şekil 2.2 CuCl sistemi için Şekil 2.1 deki gösterime uygun kısmi yapı faktörleri.

MCl₃ tipindeki üç değerlikli metal tuzlarının genel davranışını verecek yüklü yumuşak küre isimli çift potansiyel şu şekildedir:

$$\phi_{ij}(r) = z_i z_j \frac{e^2}{r} + f(\rho_i + \rho_j) \exp \left[\frac{(R_i + R_j - r)}{\rho_i + \rho_j} \right] \quad (2.5)$$

Bu ifadede z_i valansı, ρ_i etkin sertliği, R_i ise etkin iyon yarıçapıdır. f ise yumuşak kürelerin üst üste gelme parametresidir. Bu parametrelerin değerleri YCl₃ sistemi için

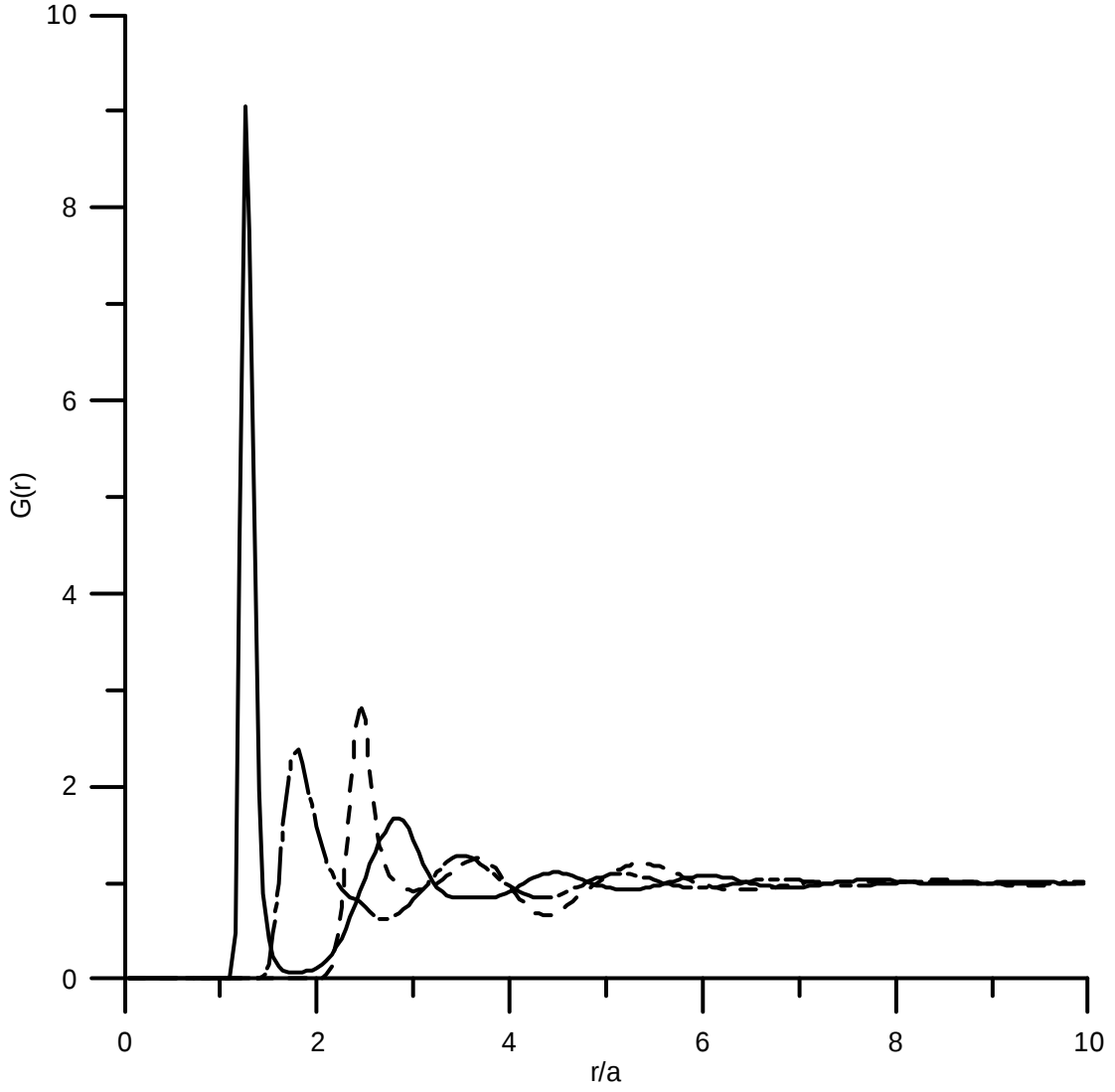
$$z_M = +3, z_{Cl} = -1, f = 0,05 \left(e^2 A^{-2} \right), R_{Cl} = 1,71 \overset{0}{A}, \rho_{Cl} = 0,238 \overset{0}{A}, \rho_M = 0,007 \overset{0}{A}$$

$$R_Y = 1,20 \overset{0}{A} \text{ şeklindedir. } a = (4\pi n)^{-1/3} = 1,96 \overset{0}{A} \text{ (a ortalama iyon yarıçapıdır.)}$$

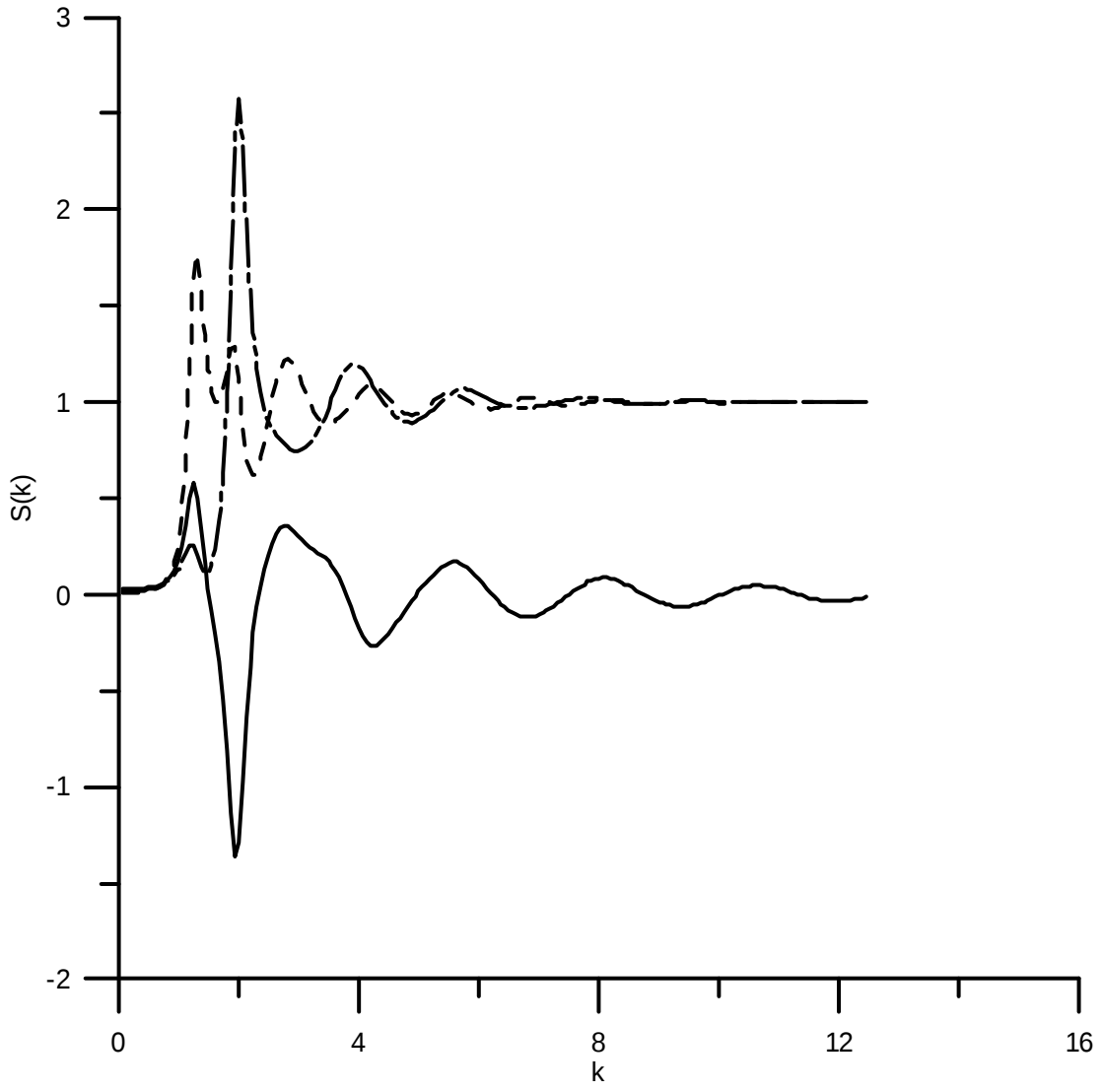
MCl₃ ergimiş tuzlarında metal iyonu yarıçapı $R_M = 0,82 \overset{0}{A}$ (Al³⁺ iyonuna karşılık gelecektir) ile $R_M = 1,42 \overset{0}{A}$ (La³⁺ iyonuna karşılık gelecektir) arasında değiştirilerek, üç değerlikli tuzların yerel yapısı incelendi.

Üç değerlikli metal tuzlarıyla ilgili çalışmalar son 20 yıldır yoğun bir şekilde yapılmaktadır. Bu konuda Tosi (1986, 1993) ve grubunun yaptığı çalışmalar incelenebilir. Üç değerlikli metal tuzları için basit bir iyonik model önerilebilir (Tatlıpınar, 1993). Bu modelde metal iyonunun yarıçapı değiştirilerek üç değerlikli metal tuzlarının yerel yapısının genel özellikleri elde edilebilir. Buna göre yukarıda verilen parametreler YCl₃ sistemi için verilen parametrelerdir

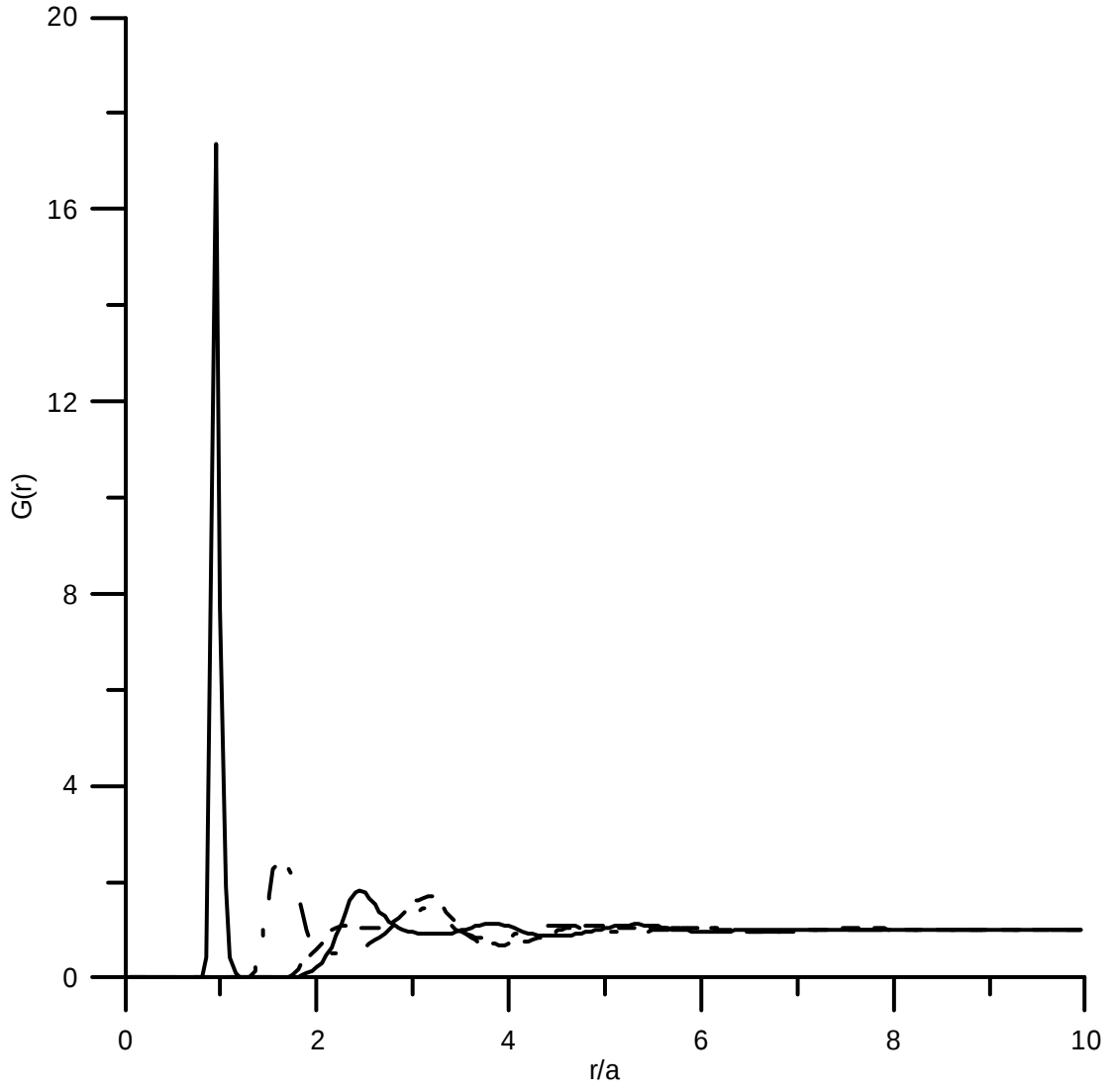
(2.5) bağıntısında verilen yüklü yumuşak küre modeli kullanılarak YCl₃ ve AlCl₃ sistemleri için elde edilen dağılım fonksiyonları ve yapı faktörleri Şekil 2-10 da verilmiştir.



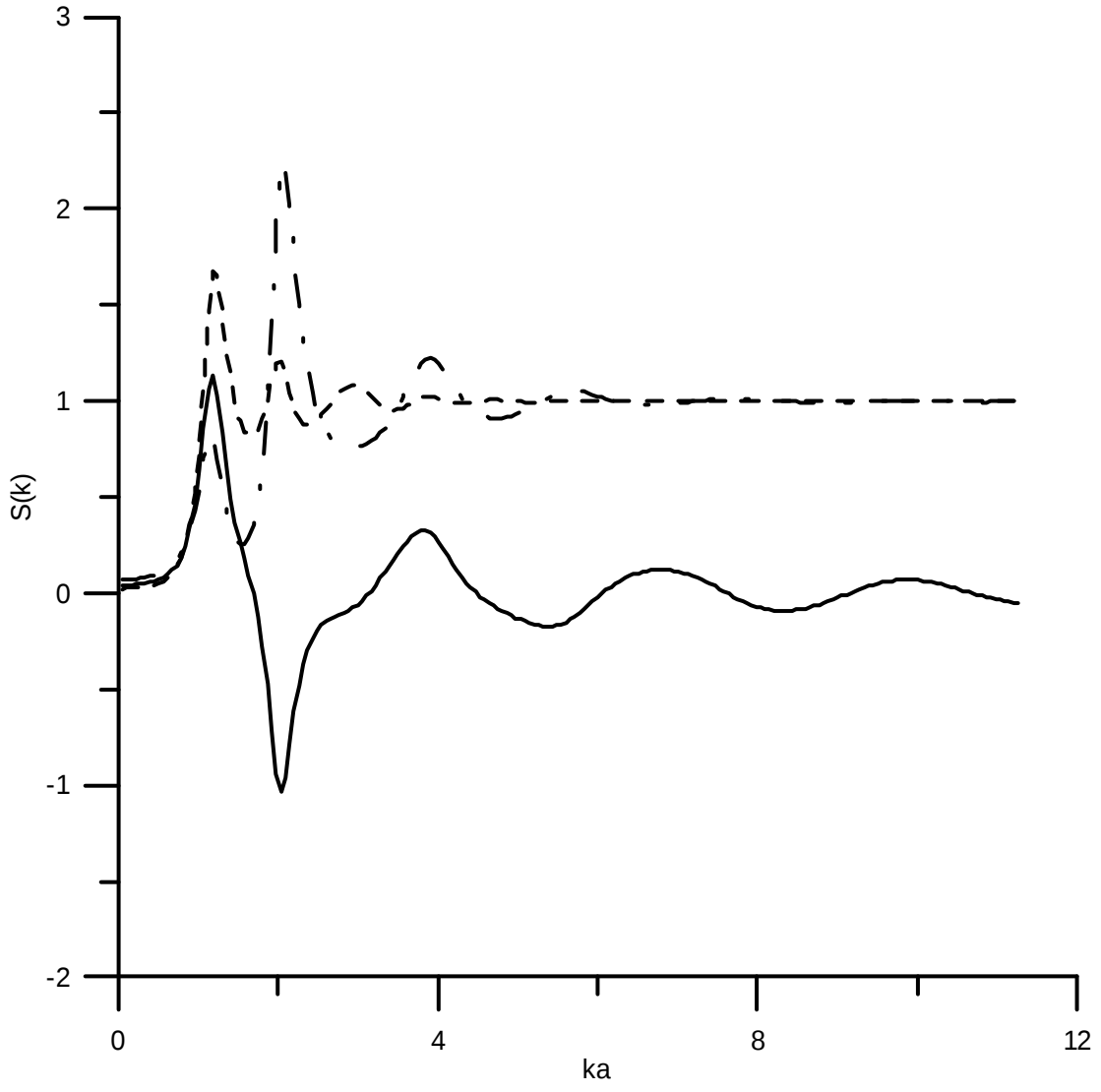
Şekil 2.3 YCl_3 sistemi için kısmi radyal dağılım fonksiyonları. Düz çizgi Y-Cl, kesikli çizgi Y-Y, kesikli noktalı çizgi Cl-Cl yi belirtmektedir.



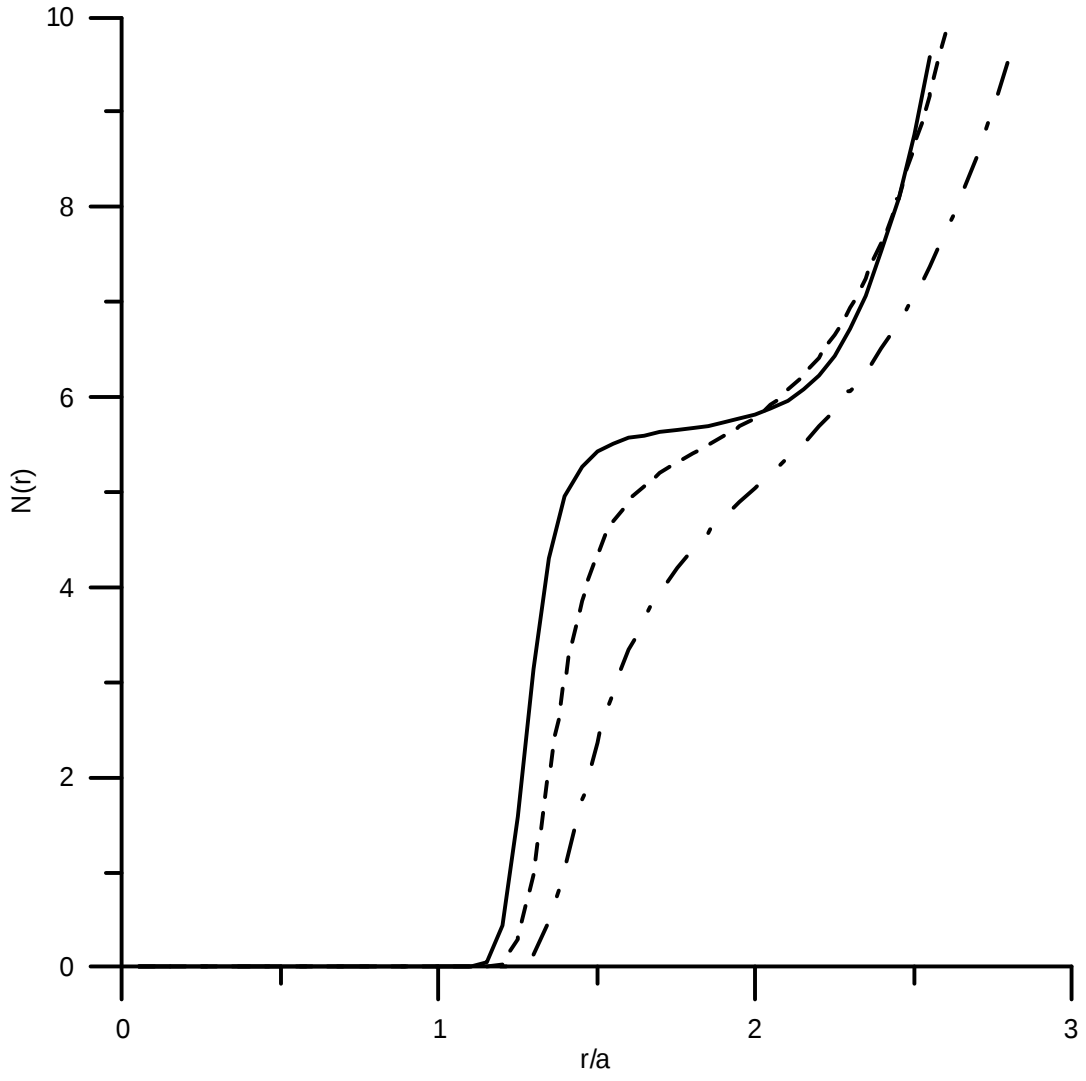
Şekil 2.4 YCl_3 sistemi için Şekil 2.3 te verilen gösterime uygun kısmi yapı faktörleri.



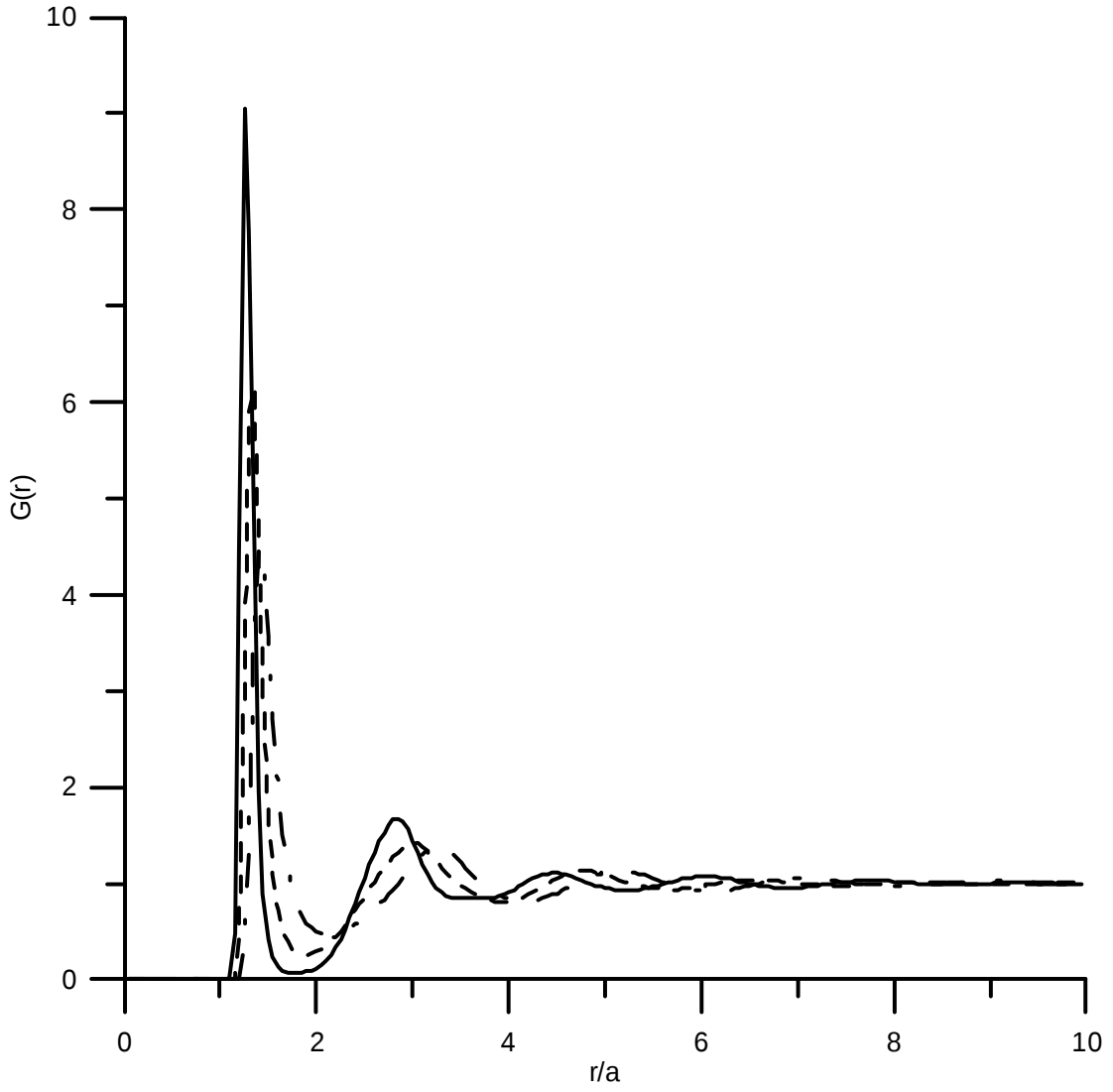
Şekil 2.5 AlCl_3 sistemi için Şekil 2.3 teki gösterime uygun kısmi radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 2.6 AlCl_3 Sistemi için Şekil 2.3 teki gösterime uygun kısmi yapı faktörleri.



Şekil 2.7 YCl_3 sistemi için koordinasyon (komşuluk) sayıları. Düz çizgi $z_M=3$, kesik çizgi $z_M=2$, kesik ve noktalı çizgi $z_M=1$.



Şekil 2.8 YCl_3 sistemi için Şekil 2.7 deki gösterime uygun kısmi radyal dağılım fonksiyonları.

3- KISMEN SÖNÜMLÜ İYONİK SIVILAR

İyonik sıvıların kuramsal olarak incelenmesinde önemli bir gelişme de son 20 yıldır geliştirilen bir kuram olan kısmen sönümlü iyonik sıvıların yapısının incelenmesidir. Buna göre çok bileşenli iyonik sıvıların bir veya iki bileşeni daha az hareketli veya sabit, diğer bileşenleri ise daha hareketli veya akışkan alınabilir. Bu yaklaşımın matris-akışkan sistemleri adı altında inşaat sektöründe, malzeme biliminde, elektrolitik sistemler gibi birçok alanda uygulaması vardır. Bu tür yapılar dengede olmayan sistemler olarak da adlandırılabilir, dolayısıyla dağılım fonksiyonları hesaplandığında dengedeki sistemler için hesaplanan topluluk ortalamaları, her bir bileşen için ayrı ayrı hesaplanmalıdır. Bu yaklaşımlar altında bu tür sistemler için de Ornstein-Zernike (O-Z) denklemleri yazılabilir. İki bileşenli iyonik sistemlere uygulanan bu yöntem (Tatlıpınar, 1993) bu tezde üç bileşenli sistemlere uygulandı, buna göre üç bileşenli sistem için k uzayında O-Z denklemleri ;

$$h_{11} = c_{11}[1 + n_1 h_{11}]$$

$$h_{12} = c_{12} + n_1 c_{11} h_{12} + n_2 c_{12} h_{22}^c + n_3 c_{13} h_{23}$$

$$h_{13} = c_{13} + n_1 c_{11} h_{13} + n_3 c_{13} h_{33}^c + n_2 c_{12} h_{23}^c$$

$$h_{22} = c_{22} + n_1 c_{12} h_{12} + n_2 c_{22} h_{22}^c + n_2 c_{22}^b h_{22}^c + n_3 c_{23}^c h_{23} + n_3 c_{23}^b h_{23}^c$$

$$h_{22}^c = c_{22}^c + n_2 c_{22}^c h_{22}^c + n_3 c_{23}^c h_{23}^c ,$$

$$h_{23} = c_{23} + n_1 c_{12} h_{13} + n_2 c_{22}^c h_{23} + n_2 c_{22}^b h_{23}^c + n_3 c_{23}^c h_{33} + n_3 c_{23}^b h_{33}^c$$

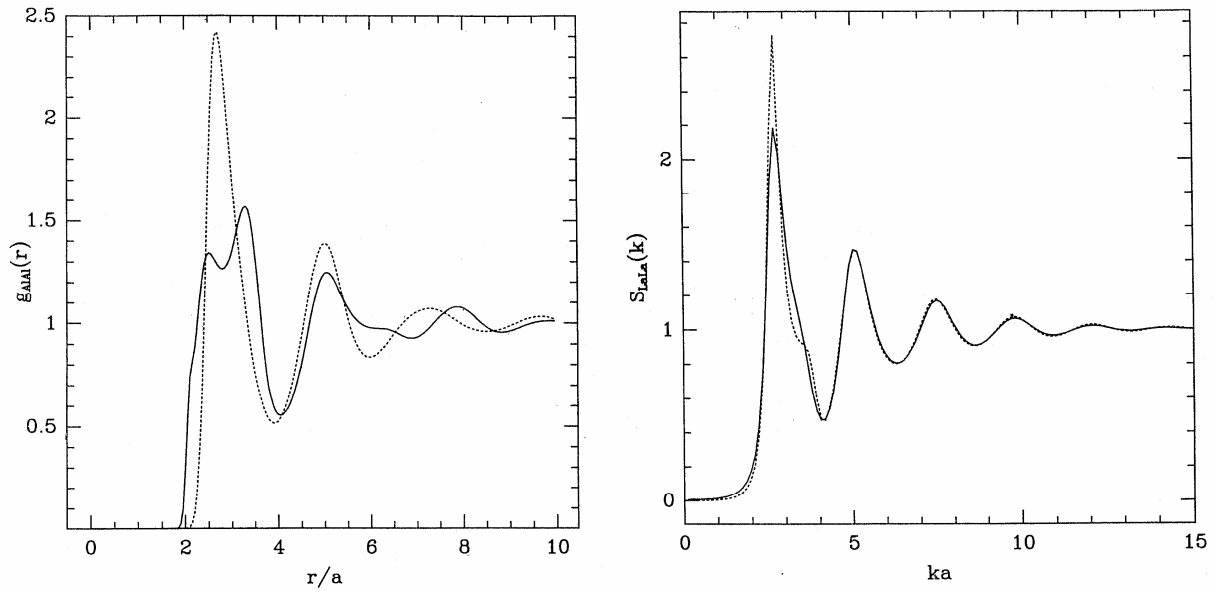
$$h_{23}^c = c_{23}^c + n_2 c_{23}^c h_{23}^c + n_3 c_{23}^c h_{33}^c$$

$$h_{33} = c_{33} + n_1 c_{13} h_{13} + n_3 c_{33}^c h_{33} + n_3 c_{33}^b h_{33}^c + n_2 c_{23}^c h_{23} + n_2 c_{23}^b h_{23}^c$$

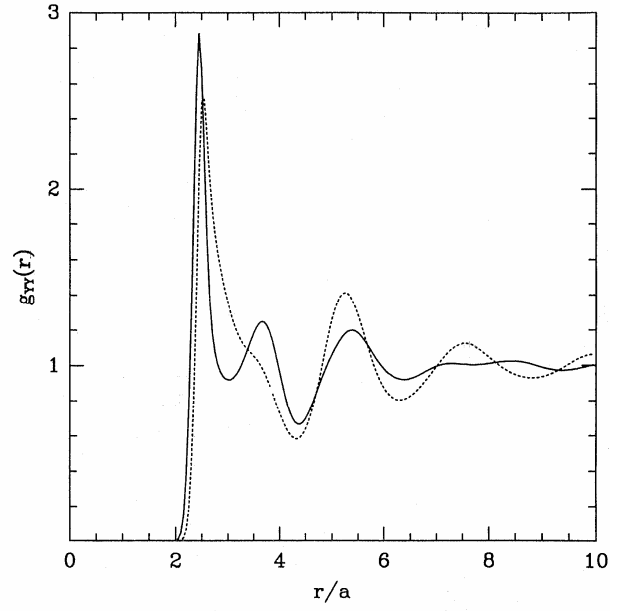
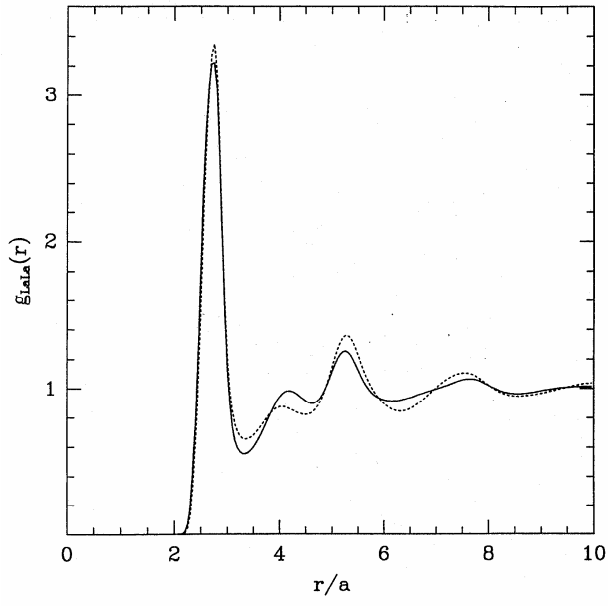
$$h_{33}^c = c_{33}^c + n_3 c_{33}^c h_{33}^c + n_2 c_{23}^c h_{23}^c \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir.

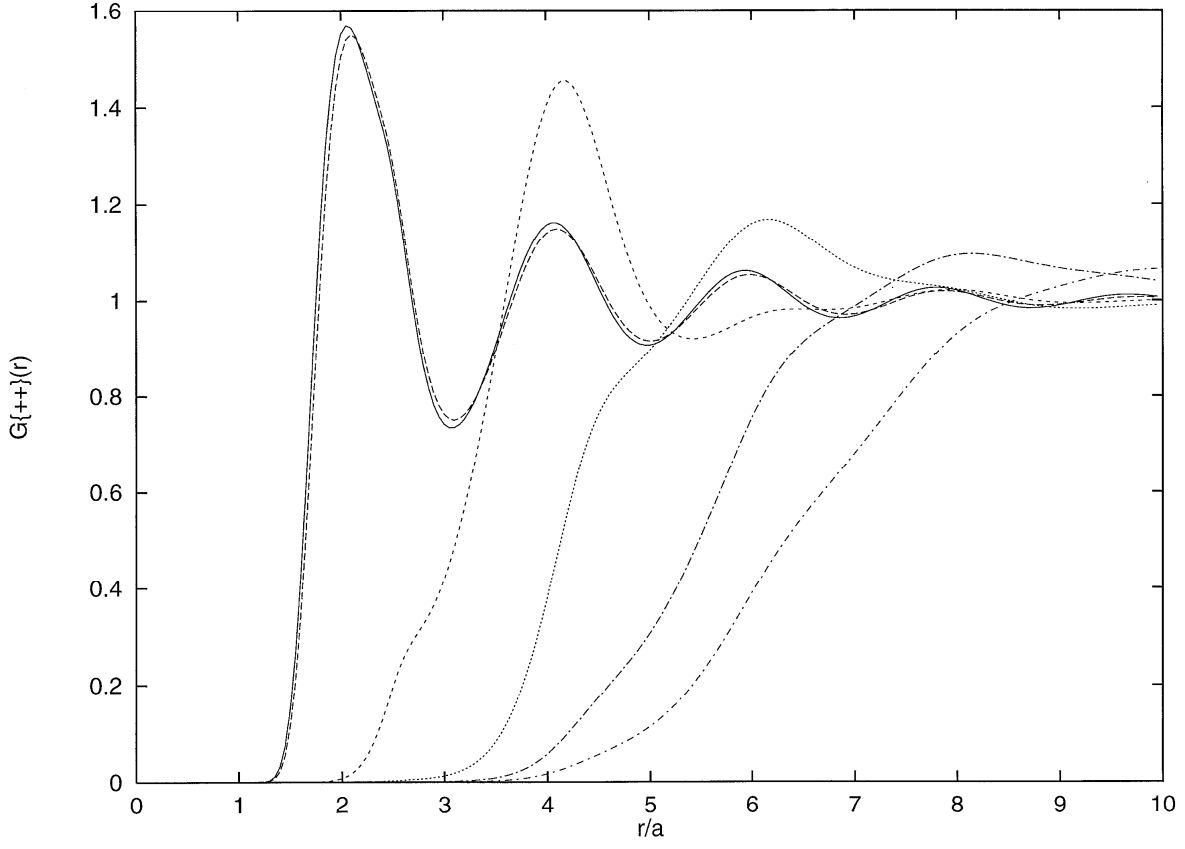
Bu denklem sisteminde $h_{11}, h_{12}, h_{13}, h_{22}, h_{22}^c, h_{23}, h_{23}^c, h_{33}, h_{33}^c$ dokuz tane kısmi toplam korelasyon fonksiyonu elde edilir. (3.1) denklem sisteminin analitik çözümleri ortalama küresel yaklaşım için bile oldukça karmaşıktır. Bu nedenle bu denklem sisteminin gerçekçi model potansiyeller için ancak nümerik çözümleri yapılabilir. İki bileşenli değişik sistemler için yukarıdaki dokuz denklem dört denkleme indirgenir ve bu durum iki bileşenli sistemler için uygulamaları mevcuttur (Tatlıpınar, 1996; Urbic, 2004; Uygun, 2006). Bu tezde ele alınan sistemlerin bu tür yapısı da incelenmiştir. Bu denklemlerin üç bileşenli iyonik sistemler için çözümleri literatürde mevcut değildir. Tezin devamı olacak bir çalışma için uygun görülmektedir.



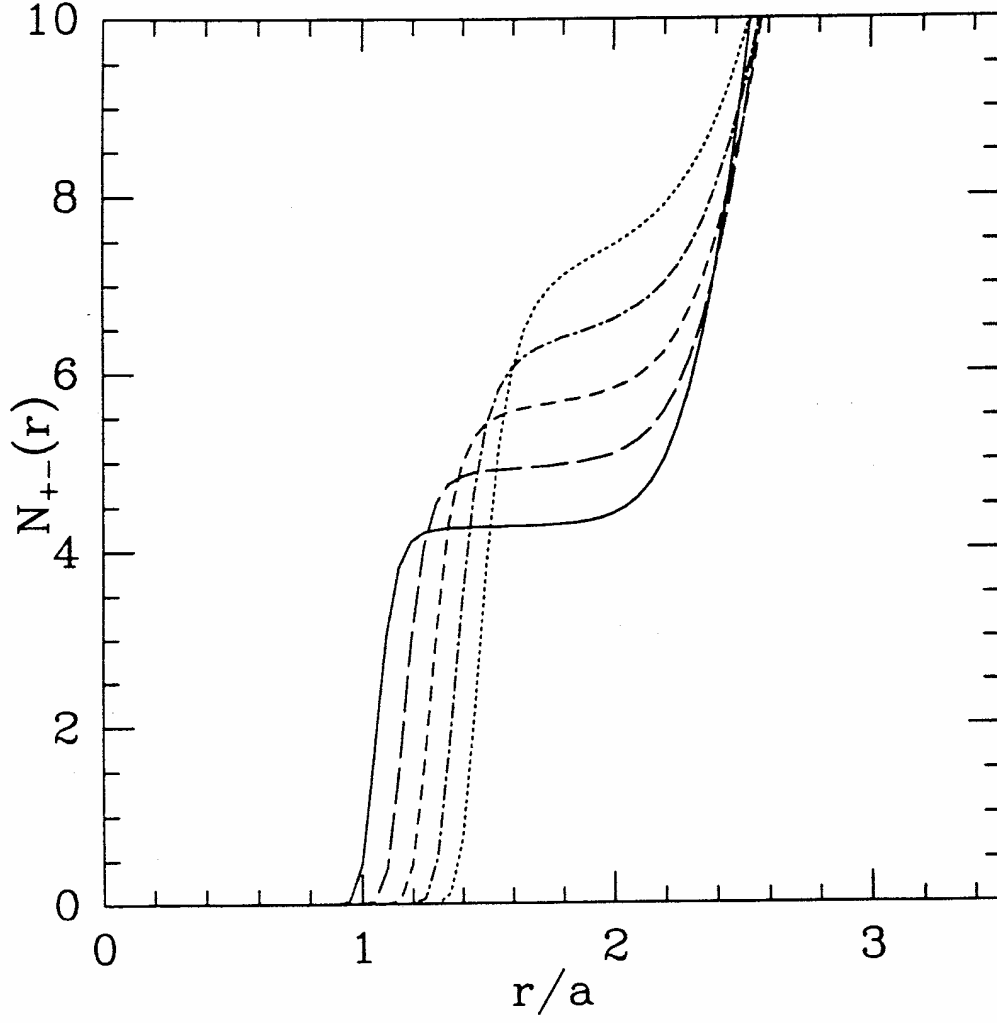
Şekil 2.9 Ergimiş $AlCl_3$ ve $LaCl_3$ sisteminde, Al-Al radyal dağılım fonksiyonu ve La-La yapı faktörü. Düz çizgi denge durumu sıvı sistemini, noktalı çizgi kısmen sönümlü sıvı sistemini belirtmektedir.



Şekil 2.10. Ergimiş $LaCl_3$ ve YCl_3 sistemlerinde Şekil 2.9 daki gösterime uygun La-La ve Y-Y radyal dağılım fonksiyonları.



Şekil 2.11 Kısmen sönümlü iyonik sıvı sisteminde NaCl sisteminin Na-Na radyal dağılım fonksiyonu. Düz çizgi denge durumu iyonik yapıyı belirtmektedir. Diğer çizgiler sırasıyla metal iyonu yoğunluğu rasgele $1/2^n$ ($n=0,1,2,3,4$) olacak şekilde değiştirilerek kısmen sönümlü durum için Na-Na radyal dağılım fonksiyonunu belirtmektedir.



Şekil 2.12 Ergimiş tuz sisteminde $N(r)$ koordinasyon sayıları. Yukarıdan aşağıya doğru sırasıyla, LaCl_3 , GdCl_3 , YCl_3 , ScCl_3 , ve AlCl_3 sistemleri gösterilmektedir.

4. İYONİK SIVILARIN ENDÜSTRİDEKİ UYGULAMALARI

İyonik sıvılar günümüzde çok geniş bir sınıflamaya sahiptir, bu nedenle bu sistemlerin endüstrideki uygulamaları da çok geniş bir alanı kapsamaktadır. Genel olarak yüksek sıcaklık iyonik sıvılar olarak bilinen ergimiş tuzlarla ilgili teknoloji “Molten Salts Technology (MST)” ile oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların teknolojisi birbirinden ayrı ele alınır fakat birçok fiziksel ve kimyasal özellik ortak olduğundan bu iki sınıfı kesin olarak ayırmak da kolay değildir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar daha çok temiz kimya ya da çevreye uyumlu kimya “Green Chemistry” endüstrisinde kullanılmaktadır (Wilkes, 2002).

Bu tezde ele alınan sistemler ergimiş metal tuzları olduğu için, endüstriyel uygulamalara örnek olarak da yüksek sıcaklık iyonik sistemler seçilmiştir. Ergimiş tuz teknolojisi, ergimiş tuz reaktörlerinden, beyaz altın elde etmeye kadar oldukça geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesine sahiptir. Bu uygulama alanlarının her biri başlı başına bir araştırma konusudur. Burada ancak bu konulardan bazıları kısaca açıklanacaktır.

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

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

a) Ergimiş Tuz Güneş Güç Kuleleri

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

b) Demir Dışı Metallerin Elde Edilmesi

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

c) Ergimiş Tuz Elektrolitik Yakıt Pilleri

Ergimiş tuzların yakıt pili (fuel cell) olarak kullanılması ilgili birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda temel olarak Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 gibi çeşitli tuz karışımları pilin elektroliti olarak seçilir. Bu karışımların yüksek elektrik iletkenlikleri, bunların yüksek sıcaklık $600^{\circ}C$ - $700^{\circ}C$ de yakıt pil olarak kullanılmasını avantajlı yapmaktadır. Bu pillerin diğer düşük sıcaklık pillerine göre avantajları çevreyi kirletmemeleri ve elektrot malzemesi olarak da klasik pillerde kullanılan platin gibi pahalı soy metaller yerine daha ucuz nikel ve kobalt metallerinin kullanılmasıdır (M. Cassir, 1999).

d) Metallerin Geri Kazanımı ve Atık Arıtma

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

e) Ergimiş Tuz Oksidasyonu-Kömürün Gazlaştırılması

Ergimiş tuzlar 1900 lu yıllardan beri kömürün gazlaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Bu yöntem aynı zamanda savaşlarda kullanılan kimyasal gazların üretilmesinde de kullanılmaktadır.

f) Camsı Yapıların ve Yapma Malzemelerin Yapısının İncelenmesi

Şekil 2.2 NaCl sisteminde kısmen sönümlü durumda, metal iyonu yoğunluğu rasgele $1/2^n$ ($n=1,2,3,4$) şeklinde azaltılarak metal-metal iyonlarının dağılımını göstermektedir. Kısmen sönümlü iyonik sistemlerin çeşitli potansiyel uygulama alanları vardır. Bu sistemler deneysel olarak ergime noktası civarında hazırlanması zor sistemlerdir, bu nedenle bu konuda daha çok kuramsal çalışmalar yapılmaktadır (Stell, 1993; Tatlıpınar, 1996; Urbic, 2004). Kısmen sönümlü iyonik sıvıların günümüzde gerek kuramsal gerek deneysel olarak yoğun çalışılan iyonik ya da üstün iyonik camsı yapıların modellenmesinde kullanılacağı düşünülmektedir. Bu sistemler aynı zamanda yine günümüzde yaygın olarak bilgisayarda kuramsal olarak oluşturulan model malzemelerin yapılarının anlaşılması içinde kullanılacağı düşünülmektedir.

Birkaç kısa özeti verilen bu durumların dışında nükleer reaktör olarak ergimiş tuz reaktörlerinin kullanılması oldukça önemli bir endüstriyel uygulamadır (Mac Pherson, 1985).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ergimiş CuCl sistemi için kısmi radyal dağılım fonksiyonları Şekil 2.1 de ve kısmi yapı faktörleri Şekil 2.2 de verildi. Bunun için (2.4) bağıntılarına göre tanımlanan model çift potansiyeli kullanıldı. Vashishta ve Rahman tarafında önerilen model potansiyel aynı zamanda CuI, CuBr, AgI gibi sistemler için de kullanılabilir. Bu sistemler katı fazda süper iyonik tuzlar olarak adlandırılırlar, eridiklerinde metal-metal (M-M) ve halojen-halojen (H-H) iyonlarına ait dağılım fonksiyonları arasında geniş bir asimetri vardır bunu Şekil 2.1 deki dağılım fonksiyonlarının birinci pikinin konumundan kolayca görebiliriz. Halbuki NaCl tipi ergimiş tuzda Na-Na ve Cl-Cl dağılım fonksiyonları aynı fazdadır, yani birinci pikin konumları yaklaşık aynıdır. Benzer asimetri yapı faktörlerinde de vardır. Yapıdaki bu asimetri özellikle metal iyonunun mobilitesini artırmaktadır. (2.4) bağıntısı ile tanımlanan model potansiyel 2:1 süper iyonik ergimiş tuzların yapısını da incelemekte kullanılabilir.

(2.5) bağıntısı ile verilen yüklü yumuşak küre modeli kullanılarak MCl₃ ergimiş tuzlarına örnek olarak LaCl₃, YCl₃ ve AlCl₃ sistemleri incelendi. La³⁺ iyonu metal iyon yarıçapı büyük olan üç değerlikli metallere, Y³⁺ iyonu orta büyüklükteki metallere ve Al³⁺ iyonu da küçük yarıçaplı iyonlara örnek olarak alındı. Bu sistemlerden YCl₃ ve AlCl₃ için radyal dağılım fonksiyonları ve yapı faktörleri Şekil 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 da verildi.

Radyal dağılım fonksiyonunun birinci pikinin konumu bağ uzunluğunu, bu eğrinin altında kalan alan ise (1.4.5) bağıntısı ile tanımlanan komşuluk sayısını verir. Komşuluk sayısı bir iyon referans alındığında bu iyonla en yakın iyonların oluşturduğu sayıdır. Birinci minimumu ise iyonik boşlukları belirlemektedir ve aynı zamanda yapının kararlılığını belirtir. Buna göre Metal-Halojen (M-H) radyal dağılım fonksiyonunun birinci minimumu yatay eksene ne kadar yakın ise yapı o kadar kararlıdır. Benzer davranışı komşuluk sayısını veren eğride de görebiliriz, bu eğrideki platonun uzunluğu yapının kararlılığını belirtmektedir. Buna göre La, Y, Al üç değerlikli metal iyonlarının Cl ile oluşturdukları iyonik sıvıdaki yerel yapılara bakılacak olursa LaCl₃ tamamen iyonik yapıda komşuluk sayısı sekiz civarında ve kısa mesafeli yerel yapı çok kararsızdır.

YCl₃ kısa mesafe yerel yapıya sahip, bu yapı Y³⁺ iyonu merkez alındığında birinci komşulukta 6 tane Cl⁻ iyonunun oluşturduğu oktahedral yapıdır. Yapı tamamen kararlı

olmayıp iyonik iletkenlik mevcuttur. AlCl_3 sisteminde ise iki tane oktahedralin bir kenarını paylaşacak şekilde oluşan Al_2Cl_6 dimer şeklindeki orta mesafe yapı mevcuttur. Bu orta mesafede oluşan moleküler tipli yerel yapı yüksek valans değerine ve küçük metal iyonu yarıçapına sahip sistemlerin ortak davranışdır. Bulunan Al_2Cl_6 yapısının YCl_3 yapısından daha kararlı olduğunu radyal dağılım fonksiyonunun birinci minimumunun yatay eksene yakınlığı ve komşuluk sayısı eğrisinin platosunun uzunluğunda görüleceği gibi Tablo 1 de verilen iyonik iletkenlik ve öz difüzyon katsayılarının karşılaştırılması ile de uyum içindedir.

Tablo 1 de kısa ve orta mesafede kısmen kararlı veya daha kararlı yerel yapıya sahip ergimiş tuzlara ait erime sıcaklıkları, iyonik iletkenlikler, sıvı yoğunlukları, metal iyonuna ait öz difüzyon katsayıları, yerel yapıda maksimum titreşim frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen zaman sabitleri verilmiştir. Dağılım fonksiyonlarından elde edilen yerel yapı kullanılarak iyonik iletkenlik gibi sıvı sisteminin dinamik özellikleri de kuramsal olarak hesaplanır. Tablo 1 de yerel yapıları çok kararsız olan dolayısı ile iyonik iletkenlikleri yüksek olan NaCl , CuCl gibi ergimiş tuzlar belirtilmemiştir.

	T_m (K)	σ (10^{11} s^{-1})	n (10^{23} cm^{-3})	D_{tr} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	ω (10^{13} s^{-1})	τ (10^{-13} s)
PbCl_2	771	13.5	0.21	2.7×10^{-5}	3.8	0.30
CdBr_2	841	9.9	0.18	1.4×10^{-5}	6.0	0.21
SnCl_2	520	6.8	0.21	9.9×10^{-6}	6.3	0.21
CdI_2	661	1.8	0.14	4.5×10^{-6}	5.7	0.50
YCl_3	994	3.5	0.077	2.6×10^{-5}	4.9	0.24
BeCl_2	688	1.8×10^{-4}	0.12	6.2×10^{-9}	21.4	0.30
ZnCl_2	570	9.0×10^{-3}	0.11	2.6×10^{-10}	9.6	0.94
HgCl_2	554	2.7×10^{-4}	0.097	8.4×10^{-10}	7.6	1.1
HgBr_2	514	9.0×10^{-4}	0.086	3.2×10^{-9}	5.5	1.4
HgI_2	530	9.0×10^{-4}	0.070	4.0×10^{-9}	4.8	1.6
SbCl_3	346	1.8×10^{-3}	0.070	5.2×10^{-9}	6.7	1.0
SbI_3	444	1.8×10^{-3}	0.050	9.5×10^{-9}	2.8	2.6
GaCl_3	351	1.8×10^{-5}	0.035	1.1×10^{-10}	8.9	1.0
AlCl_3	466	4.5×10^{-6}	0.059	2.0×10^{-11}	11.4	0.92
AlBr_3	371	9.0×10^{-8}	0.060	6.0×10^{-11}	9.6	1.0
FeCl_3	573	0.36	0.033	3.7×10^{-5}	7.1	0.32

Tablo 1. Yerel yapıya sahip bazı ergimiş tuzların erime sıcaklıkları, iyonik iletkenlikleri sıvı yoğunlukları, metal iyonuna ait öz difüzyon katsayıları, yerel yapıda maksimum titreşim frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen zaman sabitleri (Tatlıpınar, 2000).

Yüklü yumuşak küre modelinde metal iyonu valans değeri değiştirilerek 3:1 ergimiş tuzları için geçerli modelin, çok kaba yaklaşımla tamamen iyonik yapıdaki 2:1 ve 1:1 ergimiş tuzlarının davranışını da verdiği görüldü. Bu sonuçlar Şekil 2.7 ve Şekil 2.8 de verildi. Şekil 2.7 YCl_3 sistemi için komşuluk sayısını vermektedir, daha önce de belirtildiği gibi bu sayı 6 dır ve bu sayıya karşılık gelen bölgede bir plato mevcuttur. Bu platonun varlığı kısmen kararlı olsa da bir yerel yapıya işaret eder. Eğer z_M 3 değerinden 1 değerine azaltılırsa yerel yapı tamamen yok olur, sistem tamamen iyonlaşmış NaCl gibi davranır. Benzer davranış Şekil 2.8 de M-Cl radyal dağılım fonksiyonunda gözlemlendi.

İyonik yapıya sahip sıvıların yapısal incelenmesinde başka bir uygulama alanı da bölüm 3 te belirtilen kısmen sönümlü iyonik sıvıların yapısıdır. Bu durumda bir bileşen donmuş veya kafes olarak ele alınır diğer bileşen ise serbest veya akışkan olarak ele alınarak O-Z denklemleri çözülür. Bu tezde donmuş bileşen olarak Cl^{1-} iyonu seçildi, akışkan olarak ise metal iyonları alındı. Bulunan sonuçlar Şekil 2.9, 2.10 ve 2.11 de gösterildi.

Şekil 2.9 da $AlCl_3$ sisteminde Al-Al radyal dağılım fonksiyonu ve $LaCl_3$ sisteminde La-La yapı faktörü verilmiştir. Dengedeki iyonik sıvı sistemindeki moleküler dimer yapıdan dolayı düz çizgi ile belirtilen Al-Al radyal dağılım fonksiyonunun ilk piki ikiye ayrılmıştır. Bu ise moleküler yapıyı belirtmektedir. Kısmen sönümlü durumda bu yapının tamamen ortada kalktığını görmek mümkündür. Birinci pikteki ikili yapı yerine tek pikli bir yapı vardır. YCl_3 ergimiş tuz sistemi kısa mesafeli yerel oktohedral yapıya sahip, kısmen sönümlü durumda Y-Y radyal dağılım fonksiyonu bu yerel yapının zayıfladığını ve Y^{3+} iyonunun daha mobil olduğunu belirtmektedir. Bu davranış $LaCl_3$ sistemi için daha zayıf olarak gerçekleşmektedir.

Bu tezde incelenen yerel yapıya ait özellikler, bu sistemlerin için yapılan termodinamik, dinamik, fizikokimyasal, çalışmalarla birleştirildiğinde günümüzde yukarıda kısa özeti verilen endüstriyel uygulamalar için önemli olacaktır.

KAYNAKLAR

Hansen, J. P., McDonald, I. R., 1986, Theory of Simple Liquids, Academic Press, Great Britain

Mamatov, G., Braunstein, J., (1981), Advanced in Molten Salt Chemistry Vol. 4, Plenum, New York

Akdeniz, Z., Tosi, M.P., (1992), Proc. R. Soc. London Ser. A437: 85-96

Enderby, J. E., Biggin, S., (1983), "In Advanced in Molten Salt. Chemistry" , Part 5, ed. G. Mamatov, pp. 1-25, New York: Elviesier

Dixon, M., Gillan, M. J., (1980), Philosophical Magazine B, 1981, Vol.43, No.6, 1099-1112

Fumi, F. G. and Tosi, M. P., (1964), "Ionic Sizes and Born Repulsive Parameters in the NaCl-type Alkali Halides": The Huygens-Mayer and Pauling Forms, J. Phys. Chem. Solids 25, 31-44

Trullas, J., Giro, A., and Silbert, M., (1990), J. Phys: condens. Matter, 2, 6643

Vashishta, P., and Rahman, A., (1978), Phys. Rev. Lett. 40 139

Madden, P. A., and Wilson, M., (1993), J. Phys.: Condens. Matter 5 (1993) 6833-6844. Printed in the UK

Rovere, M., Tosi, M. P., (1986), " Structure and Dynamics of Molten Salts" , Rep. Prof. Phys. (49), 1001-1081

Tatlipinar, H., Akdeniz, Z., Postore, G., and Tosi, M. P., (1992), "Atomic Size Effects on Local Coordination and Medium-Range Order in Molten Trivalent Metal Halides" , J. Phys. : Condens. Matter 4 8933-8944

Tosi, M. P., Saboungi, M. L., Price, D. L., (1993), "Ordering in Metal Halide Melts" , Annu. Rev. Phys. Chem. 1993. 44: 173-211

Wilkes J.S, (2002), "A Short History of Ionic Liquids-From Molten Salts to Neoteric Solvent", Green Chemistry, 4, 73–80.

Cassir M, Belhomme C, (1999), "Technological Applications of Molten Salts: The case of Molten Carbonate Fuel Cell", Plasma and Ions, 1, 3-15,

MacPherson, (1985), Nuclear Science and Engineering, Vol:90, 374-380.

Tatlıpınar, H., Akdeniz, Z., G., Pastore, M.P. Tosi, (1992), "Atomic size effects on local Coordination and Medium-range Order in Molten Trivalent Metal Chlorides." , J. Physics: Condensed Matter, Vol.4, 8933-8944.

Pastore, G., H.Tatlıpınar, M. P. Tosi " Local Coordinatin and Medium Range Order in Molten Trivalent Metal Chlorides: The Role of Screening by the Chlorine Component.", (1996), Physics and Chemistry of Liquids, Vol.31, 189-200.

Urbic, T., Vlachy, V., Pizio, O., 2004, Journal Of Molecular Liquids 112 (1-2): 71-80
JUN 15 2004

Uygun, M., Tatlıpınar, H., (2006), 6th International Conference of the Balkan Physical Union, 22-26 August 2006, Istanbul-Turkey.

Lomba, E., Given, J. A., Stell, J. J., at all, (1993), Phys. Rev E, 48, 233.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	02.11.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997-2000	Yahya Kemal Beyatlı Lisesi
Lisans	2000-2004	İstanbul Üniversitesi Fen Edebiyat Fak. Fizik Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2005-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Öğrenci Asist.
2006-2007	Tübitak Yurtiçi Yüksek Lisans Bursu