

EGE ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA  
PROJE KESİN RAPORU  
EGE UNIVERSITY SCIENTIFIC  
RESEARCH PROJECT REPORT

**PROJE NO: 10-FEN-024**

**BAZI YARIİLETKEN MALZEMELERİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİSİ KULLANARAK İNCELENMESİ**

**PROJE YÖNETİCİSİ**  
Yrd. Doç. Dr. Metin Bilge

**Fen Fakültesi Fizik Bölümü**  
Faculty of Science  
Department of Physics

**BORNOVA-İZMİR  
2015**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmadaki amacımız geniş bant aralıklı bazı yarıiletken malzemelerin ( $\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{ZnBr}_4$  ve  $\text{ZnI}_4$ ) belirli termodinamik parametrelerini, titreşim frekanslarını, infrared ve raman spektrumlarını, HOMO-LUMO analizlerini yoğunluk fonksiyonel teorisini (DFT-density functional theory) kullanarak incelemektir.

İleri malzemelerin bilimsel olarak çalışılması ve teknolojiye uygulanması ülkemizin ihtiyaç duyduğu öncelikli konular arasındadır. Özellikle yapısal uygulamalar için üzerinde çalışılacak olan yarıiletken malzemelerin teknolojinin ihtiyaç duyduğu birçok alanda uygulamaları mevcuttur.

Transistörler, lazerler ve güneş pilleri gibi kullanımlarından dolayı bilgisayar ve fotovoltaiik alanlarda kullanılmak üzere yeni yarıiletken malzemelerin arayışı ve mevcut malzemelerin iyileştirilmesi, malzeme biliminde çok önemli bir bölüme sahiptir.

Üstün özellikli malzemeler üretilmesi için malzemelerin özelliklerini belirleyen faktörlerin geniş yönlü araştırılması önemlidir. Yeni ileri malzemelerin tasarlanması ve üretilmesi teori-simülasyon ve deneysel çalışmalarının birlikte yürütülmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için 10-FEN-024 nolu projemize destek olan Ege Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığına çok teşekkür ederiz.

# İÇİNDEKİLER

|                                                                           | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ÖNSÖZ.....                                                                | ii           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                      | v            |
| 1. ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                 | vi           |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                                       | vii          |
| Özet.....                                                                 | viii         |
| ABSTRACT .....                                                            | ix           |
| 1. GİRİŞ .....                                                            | 1            |
| 1.1. Yarıiletken Malzemeler .....                                         | 1            |
| 1.2. Yarıiletken Malzemelerin Yapısı.....                                 | 2            |
| 1.3. Yarıiletken Malzeme Çeşitleri.....                                   | 4            |
| 1.4. $ZnCl_4$ .....                                                       | 6            |
| 1.5. $ZnBr_4$ .....                                                       | 6            |
| 1.6. $ZnI_4$ .....                                                        | 7            |
| 1.7. Ab-initio Hesaplama Yöntemi .....                                    | 7            |
| 1.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi .....                                   | 8            |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ.....                                                   | 10           |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                | 12           |
| 3.1. $ZnCl_4$ , $ZnBr_4$ ve $ZnI_4$ Moleküllerinin Ortak Özellikleri..... | 12           |
| 3.2. Yapıların Oluşturulması ve Hesaplanması .....                        | 12           |
| 3.3. Baz Seti ve Yöntem .....                                             | 12           |
| 3.4. HOMO - LUMO .....                                                    | 12           |
| 4. BULGULAR.....                                                          | 14           |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 4.1. Termodinamik Parametreler ..... | 14 |
| 4.1.1. $\text{ZnCl}_4$ .....         | 14 |
| 4.1.2. $\text{ZnBr}_4$ .....         | 15 |
| 4.1.3. $\text{ZnI}_4$ .....          | 16 |
| 4.2. Optimize Parametreler .....     | 17 |
| 4.2.1. $\text{ZnCl}_4$ .....         | 18 |
| 4.2.2. $\text{ZnBr}_4$ .....         | 19 |
| 4.2.3. $\text{ZnI}_4$ .....          | 20 |
| 4.3. Titreşim Frekansları .....      | 21 |
| 4.3.1. $\text{ZnCl}_4$ .....         | 21 |
| 4.3.2. $\text{ZnBr}_4$ .....         | 23 |
| 4.3.3. $\text{ZnI}_4$ .....          | 24 |
| 4.4. Spektrumlar .....               | 26 |
| 4.4.1. IR Spektrum .....             | 26 |
| 4.4.1.1. $\text{ZnCl}_4$ .....       | 27 |
| 4.4.1.2. $\text{ZnBr}_4$ .....       | 27 |
| 4.4.1.3. $\text{ZnI}_4$ .....        | 28 |
| 4.4.2. Raman Spektrumu .....         | 28 |
| 4.4.2.1. $\text{ZnCl}_4$ .....       | 29 |
| 4.4.2.2. $\text{ZnBr}_4$ .....       | 29 |
| 4.4.2.3. $\text{ZnI}_4$ .....        | 30 |
| 4.5. HOMO – LUMO Analizi .....       | 30 |
| 4.5.1. $\text{ZnCl}_4$ .....         | 31 |
| 4.5.2. $\text{ZnBr}_4$ .....         | 31 |
| 4.5.3. $\text{ZnI}_4$ .....          | 32 |
| 5. TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER .....  | 33 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ .....               | 37 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Şekil 1.1. Silikon kristali .....                                                                             | 1                   |
| Şekil 1.2. Yarıiletkenlerin kullanıldığı PNP tipi bir transistörün fiziksel ve şematik gösterimi .....        | 3                   |
| Şekil 1.3. Tetrahedral yapıdaki çinko tetraklorür molekülünün grafiksel gösterimi .....                       | 6                   |
| Şekil 1.4. Tetrahedral yapıdaki çinko tetrabromür molekülünün grafiksel gösterimi .....                       | 6                   |
| Şekil 1.5. Tetrahedral yapıdaki çinko tetraiyodür molekülünün grafiksel gösterimi .....                       | 7                   |
| Şekil 4.1. (a) $ZnCl_4$ , (b) $ZnBr_4$ , (c) $ZnI_4$ moleküllerinin atomlarının numaralarıyla gösterimi ..... | 17                  |
| Şekil 4.2. $ZnCl_4$ molekülünün infrared spektrumunu gösteren grafik.....                                     | 27                  |
| Şekil 4.3. $ZnBr_4$ molekülünün infrared spektrumunu gösteren grafik .....                                    | 27                  |
| Şekil 4.4. $ZnI_4$ molekülünün infrared spektrumunu gösteren grafik .....                                     | 28                  |
| Şekil 4.5. $ZnCl_4$ molekülünün Raman aktiflik spektrumunu gösteren grafik .....                              | 29                  |
| Şekil 4.6. $ZnBr_4$ molekülünün Raman aktiflik spektrumunu gösteren grafik .....                              | 29                  |
| Şekil 4.7. $ZnI_4$ molekülünün Raman aktiflik spektrumunu gösteren grafik.....                                | 30                  |
| Şekil 4.8. $ZnCl_4$ molekülünün (a) HOMO ve (b) LUMO orbitallerini gösteren grafik .                          | 31                  |
| Şekil 4.9. $ZnBr_4$ molekülünün (a) HOMO ve (b) LUMO orbitallerini gösteren grafik .                          | 31                  |
| Şekil 4.10. $ZnI_4$ molekülünün (a) HOMO ve (b) LUMO orbitallerini gösteren grafik..                          | 32                  |

### 1.

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                     | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Tablo 4.1. $\text{ZnCl}_4$ molekülünün bazı termodinamik parametreleri                              | 14                  |
| Tablo 4.2. $\text{ZnBr}_4$ molekülünün bazı termodinamik parametreleri                              | 15                  |
| Tablo 4.3. $\text{ZnI}_4$ molekülünün bazı termodinamik parametreleri                               | 16                  |
| Tablo 4.4. $\text{ZnCl}_4$ molekülünün optimize parametreleri                                       | 18                  |
| Tablo 4.5. $\text{ZnBr}_4$ molekülünün optimize parametreleri                                       | 19                  |
| Tablo 4.6. $\text{ZnI}_4$ molekülünün optimize parametreleri                                        | 20                  |
| Tablo 4.7. $\text{ZnCl}_4$ molekülünün kuramsal titreşim frekansları ve bunlara bağlı parametreleri | 21                  |
| Tablo 4.8. $\text{ZnBr}_4$ molekülünün kuramsal titreşim frekansları ve bunlara bağlı parametreleri | 23                  |
| Tablo 4.9. $\text{ZnI}_4$ molekülünün kuramsal titreşim frekansları ve bunlara bağlı parametreleri  | 24                  |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| <u>Simgeler</u>   | <u>Açıklama</u>                                                                |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| DFT               | Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi)                       |
| LED               | Light Emitting Diode (Işık Yayan Diyod)                                        |
| ZnCl <sub>4</sub> | Çinko Tetraklorür                                                              |
| ZnBr <sub>4</sub> | Çinko Tetrabromür                                                              |
| ZnI <sub>4</sub>  | Çinko Tetraiyodür                                                              |
| HF                | Hartree-Fock                                                                   |
| B3LYP             | Becke-3-Lee-Yang-Parr                                                          |
| LANL2DZ           | Los Alamos National Laboratory 2 Double Zeta                                   |
| HOMO orbital)     | Highest Occupied Molecular Orbital (En yüksek enerjili dolu moleküler orbital) |
| LUMO orbital)     | Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En düşük enerjili moleküler orbital)      |
| $\Delta G$        | Gibbs Serbest Enerjisi                                                         |
| IR                | Infrared (Kızılötesi)                                                          |
| T <sub>m</sub>    | Esas geçiş sıcaklığı                                                           |
| L <sub>C</sub>    | sub-jel faz                                                                    |

## **Bazı Yarıiletken Malzemelerin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Kullanarak İncelenmesi**

### **Özet**

Geniş bant aralıklı yarıiletken malzemeler sanayi ve çeşitli ileri teknoloji uygulamalarında çok kullanışlıdır. Sensörler, güneş pilleri, lazerler, elektronik gösterge panelleri, yüksek yoğunluklu optiksel bellekler, bilgisayarlar, cep telefonları ve daha saymadığımız birçok ürün geniş bant aralıklı yarıiletkenlerden yapılmaktadır. Fakat yarıiletken malzemelerin büyük kristallerinin üretimi kritik büyütme şartlarından dolayı büyük problem teşkil etmektedir. Bu durumda hızlı gelişen bilgisayar teknolojisi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), malzemelerin çeşitli özelliklerindeki başlangıç prensibi hesapları bu problemleri çözmeyi mümkün kılar. Uygun basınç altında bu yarıiletken malzemelerin kristalleri farklı fazlarda olmaktadır. Kısaca bir basınç uygulandığında faz değiştirirler. Bu polimorfik yapısal değişim, araştırmacılara malzemenin nano yapısında birçok problemi inceleme fırsatı verir. Bu sayede incelenen malzemenin yapısal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri belirlenir. Bunun sonucunda malzemenin temel karakteristiği belirlenmiş olur.

**Anahtar Sözcükler:** Yarıiletken, ab-initio hesaplamalar, elastik ve elektronik özellikler

# **The Investigation of Some Semiconductor Materials Using Density Functional Theory**

## **ABSTRACT**

Semiconductors with wide band gaps are practical in industry and applications of advanced technology. Sensors, photovoltaic cells, lasers, electronic displays, high density optical memories, computers, cellphones and many more products are produced using semiconductors with wide band gap. But, the growth of the semiconductor crystals creates a big problem, due to critical growing conditions. Rapidly developed computer technology and density functional theory (DFT) makes possible to solve this problem using ab-initio methods. Under proper pressure, this semiconductor crystals appear to be in different phases. Briefly; when a pressure is applied, they shift phases. This polymorphic structural change allows the researchers to study a lot of problems in nano structure of material. Thus, material's structural, mechanical, electronic and optical properties can be determined. By this means, the basic characteristics of the material are determined.

**Keywords:** Semiconductor, ab-initio calculations, elastic and electronic properties

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Yarıiletken Malzemeler

Yarıiletken malzemeler, elektrik iletkenliği bakımından, iletken ile yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Normal durumda yalıtkan olan bu maddeler ısı, ışık, manyetik etki ve ya elektriksel gerilim gibi dış etkiler uygulandığında bir miktar değerlik elektronlarını serbest hale geçirerek iletken duruma gelirler (Kasap ve Capper, 2006). Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Bir yarıiletkenin özelliklerinin tam olarak anlaşılması, elektronların ve boşlukların kristal örgüdeki hareketlerinin kuantum fiziksel açıklanmasıyla mümkündür (Kittel, 1996). Bu açıklama kesinleştikçe, mikroişlemcilerin ve bellek cihazlarının özelliklerinin ve hızlarının da artması mümkündür (Osborne, 1980).



Şekil 1.1. Silikon kristali

Güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmede yarıiletkenlerden azami ölçüde faydalanılır. Bu fotovoltaiik etkiyi ilk defa 1839 yılında Franız fizikçi Alexandre-

Edmond Becquerel incelemiştir. 1883 yılında ise Charless Fritts ilk güneş hücresini üretmiştir. Zira güneşten gelen foton tanecikleri yarıiletkenlerin atomik yapısındaki zayıf moleküler bağlar sayesinde elektronların serbest kalmalarını sağlarlar ve bu da diğer bir yarıiletken yapıya elektron akışını mümkün kılar (Chaar ve arkadaşları, 2011). Günümüzde kullanılan bazı hesap makineleri, bu yapı ile çalışmaktadır. Yarıiletkenler germanyum, silisyum, selenyum gibi elementler olabildiği gibi; bakır oksit, çinko oksit, çinko tellür, çinko sülfür, galyum arsenid, çinko iyodür, indiyum fosfür, çinko klorür, kurşun sülfür gibi bileşikler de olabilir.

### *1.2. Yarıiletken Malzemelerin Yapısı*

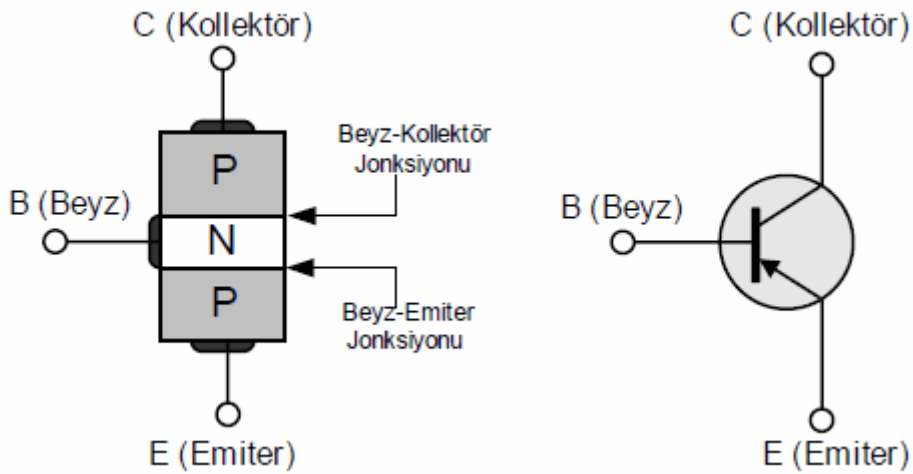
Kristal örgülerindeki özellik nedeniyle en çok kullanılan yarıiletkenler silisyum ve germanyum içerir. Tüm yarıiletkenler son yörüngelerindeki elektron sayısını sekize çıkarma çabasıdadırlar. Bu nedenle saf bir germanyum elementinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Atomlar arasındaki bu kovalent bağ germanyum elementine kristal özelliğini kazandırır. Silisyum da özellik olarak germanyum ile hemen hemen aynıdır.

Yarıiletkenli elektronik devre elemanlarında daha çok silisyum kullanılır. Silisyum ve germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz. Bu maddelere katkı katılarak değerlik bandı enerji seviyesi yukarıya veya iletkenlik bandı enerji seviyesi aşağıya çekilir. Değerlik bandının yukarı çekildiği yarıiletkenlere p tipi yarıiletken, iletkenlik bandının aşağıya çekildiği yarıiletkenlere ise n tipi yarıiletken denir. p tipi yarıiletkende yüklü boşluk derişimi, n tipi yarıiletkende ise elektron derişimi görelî olarak daha yüksektir (Yacobi, 2003)..

Günümüzde kullanılan teknolojik cihazların hemen hepsi yarıiletken malzeme içerir. Bunların en kullanılan türü entegre devreler (mikroçipler) olarak karşımıza çıkar. Toplu üretilen bu yarıiletken malzemelerde kimyasal saflık çok önemlidir (Landers, 2008). En ufak kusur, yarıiletkenin davranışında önemli etkilere sebep olur. Yüksek derecede kristal düzeni de sağlanmalıdır. Kristalin yapısındaki bozukluklar, malzemenin yarıiletken özellikleriyle karışıklığa sebep olur. Kristal kusurları, hatalı yarıiletken üretimindeki bozuklukların başlıca sebebidir. Üretilen büyük kristallerde kusursuzluğu

sağlamak çok daha zordur (Crafford ve Slifkin, 1975). Günümüzde toplu üretilen kristaller, 100 ile 300 mm çapındaki silindir külçeler halinde üretilip katmanlar halinde kesilir (Tao ve arkadaşları, 2004).

Mikroişlemciler için yarıiletken malzemelerin hazırlanmasında bazı işlemlerin kombinasyonları kullanılır. Bunlardan biri termal oksidasyon olarak isimlendirilir. Silikon yüzey üzerine silikon dioksit oluşturularak gate yalıtıcısı oluşturulur. Diğer yöntemler ise fotomask ve fotolitografi olarak adlandırılır. Bunlar ise entegre devrenin içerisindeki desenleri oluştururlar. Işık direnci yüksek bir katmanla ultraviyole ışık kullanarak kimyasal değişim yoluyla devreyi oluşturan bu desenler meydana getirilir. Ardından ışık direnci yüksek olan tabaka tarafından kapatılmamış silikon kısmı, plazma oyucu kullanılarak oyulur. Son olarak ise yarıiletken malzemeye istenilen özellikleri verecek difüzyon işlemi uygulanır. Bu işleme katkılama da denir. p-n eklemeni oluşturacak saf olmayan atom eklenir. Bu katkının kalıcı olması için silikon katman 1100°C'ye kadar ısıtılır. Bu sıcaklıkta atomlar silikonla difüze olur. İşlem tamamlandıktan ve silikon oda sıcaklığına ulaştıktan sonra katkılama bitmiş olur.



Şekil 1.2. Yarıiletkenlerin kullanıldığı PNP tipi bir transistörün fiziksel ve şematik gösterimi

### 1.3. Yarıiletken Malzeme Çeşitleri

En geniş kullanıma sahip yarıiletken malzeme cinsi, inorganik katı kristallerdir. Bu malzemeler, oluşturuldukları atomların periyodik tablodaki yerlerine sınıflandırılır.

Farklı yarıiletken malzemeler, farklı özellikler gösterir. Silikonla karşılaştırıldığında, bileşik yarıiletkenlerin avantajları ve dezavantajları vardır. Örneğin; galyum arsenit (GaAs) yarıiletkeninin silikona göre altı kat daha yüksek elektron hareketliği bulunduğundan dolayı daha hızlı işlem yapma, daha geniş bant aralığına sahip olduğu için yüksek sıcaklıkta güçlü aygıtlarda kullanılmasına, oda sıcaklığında düşük güçlü aygıtlarda daha az ısı gürültüye sebep olur. Buna karşılık GaAs kırılkan ve pahalıdır, ayrıca yalıtkan tabakalar sadece oksit tabakası büyütülerek oluşturulamaz. Silikon ise güçlü, ucuz ve işlenmesi kolaydır, bu nedenle GaAs sadece silikonun yeterli olmadığı durumlarda kullanılır.

Çoklu bileşen kullanarak bazı yarıiletkenlerin bant genişliği ve örgü sabiti değiştirilebilir. Üçlü, dördü ve hatta beşli bileşikler yapılabilir. AlGaAs kullanılarak yapılan LED'ler 660nm bant genişliğine sınırlandırılabilir. Örgü sabitleri değiştiği için de ışınım oranı artar, böylece aygıtın daha verimli çalışması sağlanmış olur (Chen, 1997).

Dördü ve daha çok bileşikler ise hem örgü sabitinin, hem de bant genişliğinin artırılmasını sağlar. Böylece daha geniş dalga boyunda daha verimli çalışan aygıtlar üretilir.

Yarıiletken türleri şu şekilde sıralanabilir:

- IV. grup elemensel yarıiletkenler
- IV. grup bileşiksel yarıiletkenler

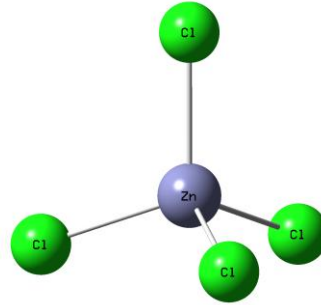
- VI. grup elemensel yarıiletkenler
- III-V. grup yarıiletkenleri
- II-VI. grup yarıiletkenleri
- I-VII. grup yarıiletkenleri
- IV-VI. grup yarıiletkenleri
- IV-VI. grup yarıiletkenleri
- V-VI. grup yarıiletkenleri
- II-V. grup yarıiletkenleri
- Oksitler
- Katmanlı yarıiletkenler
- Manyetik yarıiletkenler
- Organik yarıiletkenler
- Yük aktarma bileşikler

Her bir grubun farklı fiziksel özellik gösterdiği bilinmektedir. III-V. grup yarıiletkenleri yüksek derecede stokiometriyle kristalize olurlar ve çoğu hem n-tipi hem de p-tipi olarak elde edilebilirler. Bir çoğunun yüksek taşıma kapasitesi ve doğrudan enerji boşluğu vardır, bu da optoelektronikte kullanılmalarını uygun kılar. II-VI. grup yarıiletkenleri ise genellikle p-tipinde üretilirler, ancak ZnTe ve ZnO n-tipinde üretilir. Çinko içeren farklı bileşiklerinin farklı yarıiletken özellikler göstermesi,

kullanım alanını artırır. Bu nedenle yapılan araştırmalar, daha farklı kullanım alanlarını keşfetmeyi de destekler.

#### 1.4. $ZnCl_4$

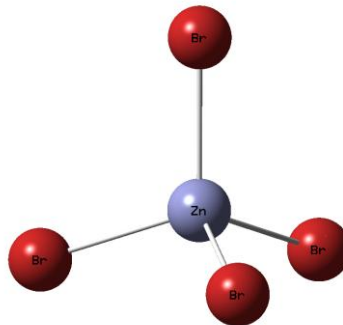
Tetrahedral yapıda bulunan bu molekülün merkezinde çinko atomu ve ona tek baē yapmış dört adet klor atomu bulunur. Elektron değeriği olarak -2 yüklüdür.



şekil 1.3. Tetrahedral yapıdaki çinko tetraklorür molekülünün grafiksel gösterimi

#### 1.5. $ZnBr_4$

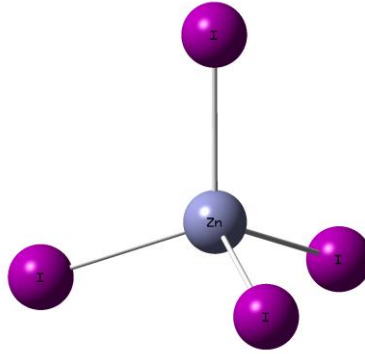
Tetrahedral yapıda bulunan bu molekülün merkezinde çinko atomu ve ona tek baē yapmış dört adet brom atomu bulunur. Elektron değeriği olarak -2 yüklüdür.



şekil 1.4. Tetrahedral yapıdaki çinko tetrabromür molekülünün grafiksel gösterimi

### 1.6. $ZnI_4$

Tetrahedral yapıda bulunan bu molekülün merkezinde çinko atomu ve ona tek bağ yapmış dört adet iyot atomu bulunur. Elektron değeriği olarak -2 yüklüdür.



Şekil 1.5. Tetrahedral yapıdaki çinko tetraiyodür molekülünün grafiksel gösterimi

### 1.7. *Ab-initio Hesaplama Yöntemi*

Ab-initio Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelmektedir. Bu yöntem moleküler mekanik ve yarı-deneysel yöntemlerden farklı olarak, hesaplamalarında ışık hızı, Planck sabiti, elektron ve çekirdeğin kütleleri ve yükleri gibi temel fizik sabitlerini kullanır, deneysel parametrelere ihtiyaç duymaz. Hartree-Fock (HF) teorisi kullanan Ab-initio yöntemlerde elektron korelasyonları ihmal edilmeyip, sadece ortalama bir değeri olarak hesaba katılmaktadır (Wang, 2006; Monkhorst ve Martins, 1976; Kresse ve Hafner, 1973; Chen ve arkadaşları, 2006). Bu yöntemler kuantum mekanik temellere dayandığından, moleküler yapı ve özellikler hesaplanabilir. Bu yüzden hesaplama süresi moleküler mekanik yöntemlere göre çok daha fazladır. Ab-initio yöntemler hesaplama maliyetleri bakımından yarı-deneysel yöntemlere göre dezavantajlı olmalarına rağmen, incelenen birçok sistem için yüksek kaliteli yaklaşımlar sunarlar (Jaffe ve arkadaşları, 1993; Gangadharan ve arkadaşları, 2003; Kresse ve Furthmuller, 1996).

### 1.8. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (density functional theory: DFT)'nin temeli, 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT'de esas olarak etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için; elektron yoğunluğu, temel değişken olarak kabul edilir (Perdew ve arkadaşları, 1996). Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütesinin elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülerek bu ayrım yapılabilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir (Wolley, 1977).

Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$$

Burada,  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi,  $E^V$  çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjidir.  $E^J$  elektron-elektron itme terimi,  $E^{XC}=E^X + E^C$  ise  $E^X$  değiş tokuş ve  $E^C$  korelasyon terimi olup elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını içerir. Değiş tokuş enerjisi, zıt spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Eğer enerjinin açık ifadesi, moleküler dalga fonksiyonu  $\Psi$ 'ye bağımlı ise bu, Hartree-Fock (HF) modeli olarak bilinir (Moshinsky, 1968). HF modeli, korelasyon yani etkileşim enerjilerini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağımlı ise buna da yoğunluk fonksiyonu modeli denir ve DFT ile tanımlanır (Becke, 1993).

Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı şöyledir:

*Elektron yoğunluğu*  $\rho=\rho(r)$ : Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar (Shusterman ve Shusterman, 1997).

*Homojen elektron gaz modeli:* Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış  $n$  tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayanan bir modeldir (Kassel, 1928). DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının  $V$  hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho=n/V$  ile verildiği sistemde  $n$  ve  $V$ 'nin sonsuza yaklaştığı varsayımı yapılmıştır. Burada  $\rho$  sabit kabul edilmiştir.

*Fonksiyonel:* Fonksiyonel kavramı DFT'de sıkça kullanılmaktadır. Bağımsız  $x$  değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve  $f(x)$  ile gösterilir. Bir  $F$  fonksiyonu  $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve  $F[f]$  ile gösterilir (Chermette, 1999).

Günümüzde yaygın olarak kullanılan yöntemler ab-initio ve DFT yöntemlerinin birleştirilmesinden yapılan, karma baz setleri taşıyan ve hibrit fonksiyonları kullanan hibrit yöntemlerdir(Grimme, 2006;Graham, 2009). Örneğin, B3LYP yöntemi Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonunu ve Becke tipi 3 parametrelili DFT kullanmaktadır (Stephens ve arkadaşları, 1994).

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu çalışmadaki çinko bazlı malzeme olarak  $ZnCl_4$ ,  $ZnBr_4$  ve  $ZnI_4$  ele alınmıştır. Bu malzemeler kristal yapıların özelliklerinin belirlenmesinde yapı taşı görevi yaparlar. Ferroelektriklerin oluşmasında ve elde edilmesinde kullanılırlar (Yunakova ve arkadaşları, 2008; Oh ve arkadaşları, 2000). Organik-inorganik hibrit kompleksler yeni tip malzemelerin elde edilmesini sağlarlar. Elektrolimünesant aletler, elektronik ve optoelektronik malzemeler, yakıt hücreleri, ince film alan etkileşmeli transistörler ve daha birçok buna benzer yapılar organik-inorganik yapılardan oluşur (Glavcheva ve arkadaşları, 2004). Organik-inorganik hibrit metal halojenürlerde hidrojen bağlarının sağlamlığı ve istikrarı önemlidir. Çünkü bunlar organların çevresini saran çerçeve gibidirler ve sağlamlığı çinko halojenürler sağlarlar. İnorganik kompleks olarak çinko bazlı yapılar bol miktarda kullanılır. Ayrıca kristal yapıli malzemelerin elde edilmesinde molekül olarak yapıya katkı sağlarlar.

$ZnCl_4$ 'ün molekül yapısi Gaussian03 ile optimize edilmiş ve toplam enerjileri hesaplanmıştır. DFT ve HF için bağ uzunlukları bulunmuştur. (Fujii ve arkadaşları, 2010). Kaotik dinamik sistemler kullanılarak ab-initio metoduyla  $ZnCl_4$ 'ün titreşim frekansları bulunmuştur (Lu ve arkadaşları, 2002). Raman ve IR spektroskopisi ile  $ZnCl_4$ 'ün titreşim modları bulunmuştur (Alves ve arkadaşları, 2008). Aynı molekül farklı ortamlar için Raman ve IR spektroskopisi ile titreşim modları bulunmuştur (Morris ve arkadaşları, 1963; Quicksal ve Spiro, 1966; Walha ve arkadaşları, 1998). Yaptığımız çalışmadakine benzer yöntemle  $ZnCl_2$  ve  $ZnBr_2$  incelenmiştir (Özel ve arkadaşları, 2010).  $ZnCl_4$ 'ün bulunduğu kristal yapı kusurlarında basıncın etkisi incelenmiş, frekans ve şiddet hesaplanmıştır (Wong, 1977). 25 Co ile 600 Co arasında ab-initio molekül dinamikten bir termodinamik model elde edilmiş, böylece yüksek sıcaklıklarda simülasyonların termodinamik hesaplarda veriminin yüksek olduğu görülmüştür (Mei ve arkadaşları, 2015).

$ZnBr_4$ 'ün HF ve DFT metotlarıyla optimizasyonundan sonra geometrik parametreleri hesaplanmış (Karoui ve arkadaşları, 2014). 25-150 Co sıcaklıklar için  $ZnBr_4$ 'ün kompleksleri belirlenmiştir (Liu ve arkadaşları 2012). Simetrik yapılarda 3d

ve 4s orbitalleri arasında büyük enerji ayrılması görülmüştür (Huheey ve arkadaşları, 1983). Bu yapının simetrik gerilme titreşimleri belirlenmiş (Yokota ve arkadaşları, 1996). Moleküler orbital hesapları iyi yorumlanmış ve Raman spektrum analizleri yapılmıştır (Fukushima ve arkadaşları, 1998).

Kaotik dinamik sistem için ANN (artificial neural networks) algoritmasından CGANN (ANN training by GA with the help of chaotic approach) algoritmasına geçilerek  $\text{ZnI}_4$ 'ün titreşim modları çalışılmış (Lu ve arkadaşları, 2002). Raman çalışmalarıyla  $\text{ZnI}_4$ 'ün tetrahedral yapısı elde edilmiş (Delwaulle, 1955).  $\text{ZnI}_4$  kristalinin yapısı gösterilmiştir (Glavcheva ve arkadaşları, 2004).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. *ZnCl<sub>4</sub>, ZnBr<sub>4</sub> ve ZnI<sub>4</sub> Moleküllerinin Ortak Özellikleri*

Her üç yapı da inorganik özellikler gösterip merkezde bulunan çinko atomuna tetrahedral yapıda bağlanmış dört adet atomdan oluşur. Yapı, iyon halinde bulunup -2 değerlidir (Sharp, 1974).

#### 3.2. *Yapıların Oluşturulması ve Hesaplanması*

GaussView 5.0 programı kullanılarak üç boyutlu oluşturulan moleküller, Gaussian 09W programı kullanılarak hesaplandı (Tomberg, 2009; Frisch, 2009; Young, 2001). Elde edilen sonuçlar OriginPro 8 programı kullanılarak grafik haline getirildi (OriginLab Corporation, 2007).

#### 3.3. *Baz Seti ve Yöntem*

Çalışmamızda kullanılan baz seti, literatürde LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double zeta) olarak geçmektedir. Neon (Ne) atomundan daha ağır atomlar için çalışan bu baz seti, özellikle geçiş metalleri için sıklıkla tercih edilmektedir (Chiodo ve arkadaşları, 2006).

#### 3.4. *HOMO - LUMO*

Moleküller arasındaki kimyasal reaksiyonların açıklanmasında daha çok molekülün sınır orbitalleri kullanılır. Sınır orbitallerden kasıt; en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'dur. Kimyasal reaksiyonların çoğu elektron alınarak veya verilerek gerçekleştiğine göre, sınır orbitaller molekülün kimyasal davranışlarına doğrudan etki eder. Alınacak elektronun yerleşeceği yer olan en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO)'nin enerjisi ne kadar düşük ise elektronun alınması ve molekülün bünyesinde barındırılması o kadar kolaydır. Benzer düşünce ile elektron verilirken en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO)'nden verileceğine göre, bu orbitalin enerjisi ne kadar yüksek ise elektron verme yatkınlığı da o kadar fazladır (McNaught, Wilkinson, 1997).

Gaussian gibi programlarla bazı yaklaşımlar kullanılarak moleküllerin en düşük enerjili halleri tahmin edilebilmekte ve elektron dağılımı çıkarılabilmektedir. Elektron dağılımı, iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi açısından oldukça önemlidir (Sjölander ve Stott, 1972). Yani molekülden koparılacak olan elektronun hangi orbitalden geleceği, bu orbitalin enerjisi ve hangi atomlar üzerinde olduğu gibi bilgiler ortaya çıkar. HOMO'daki elektronlar, iyonlaşma esnasında ilk olarak kopacak olan elektronlardır. Elektronun sonsuzdaki enerjisi sıfır ve molekülde iyonlaşmadan sonra orbital düzeyinde çok fazla yeni düzenleme olmadığı da kabul edilirse, iyonlaşma enerjisi =  $-HOMO$  ve elektron ilgisi =  $-LUMO$  olduğu görülür. İyonlaşma enerjisi ya da elektron ilgisi hakkında elimizde herhangi bir deneysel bulgu bulunmadığı durumlarda özellikle teorik kimyacı ve fizikçiler için çok değerli bilgiler elde edilmektedir.

## 4. BULGULAR

### 4.1. Termodinamik Parametreler

Çalışmamızda bu üç molekülle ilgili molar hacim, toplam termal enerji, ısı kapasitesi, entropi gibi bazı termodinamik parametreler elde edilmiş ve tablo halinde verilmiştir. Her biri sisteme özgü olan bu parametrelerin, sadece fizikçiler için değil, malzeme bilimiyle uğraşan her biliminsanı için önemi yadsınamaz.

#### 4.1.1. $ZnCl_4$

Tablo 4.1.  $ZnCl_4$  molekülünün bazı termodinamik parametreleri

|                                     |                                                 |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\Delta G$ (Gibbs Serbest Enerjisi) | -125.701635 Hartree                             |
| Molar Hacim                         | 82.76 cm <sup>3</sup> /mol                      |
| Toplam Termal Enerji                | 7.439 kcal/mol                                  |
| Isı Kapasitesi                      | 22.784 kcal/mol.K                               |
| Entropi                             | 93.614 kcal/mol.K                               |
| Titreşim Enerjisi                   | 5.661 kcal/mol                                  |
| Sıfır Nokta Titreşim Enerjisi       | 2.13573 kcal/mol                                |
| Titreşim Sabitleri                  | a=0.92152 GHz<br>b=0.92035 GHz<br>c=0.92035 GHz |

#### 4.1.2. $ZnBr_4$

Tablo 4.2.  $ZnBr_4$  molekülünün bazı termodinamik parametreleri

|                                     |                                                 |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\Delta G$ (Gibbs Serbest Enerjisi) | -118.589181 Hartree                             |
| Molar Hacim                         | 134.698 cm <sup>3</sup> /mol                    |
| Toplam Termal Enerji                | 7.266 kcal/mol                                  |
| Isı Kapasitesi                      | 23.333 kcal/mol.K                               |
| Entropi                             | 105.805 kcal/mol.K                              |
| Titreşim Enerjisi                   | 5.489 kcal/mol                                  |
| Sıfır Nokta Titreşim Enerjisi       | 1.42924 kcal/mol                                |
| Titreşim Sabitleri                  | a=0.35183 GHz<br>b=0.35181 GHz<br>c=0.35181 GHz |

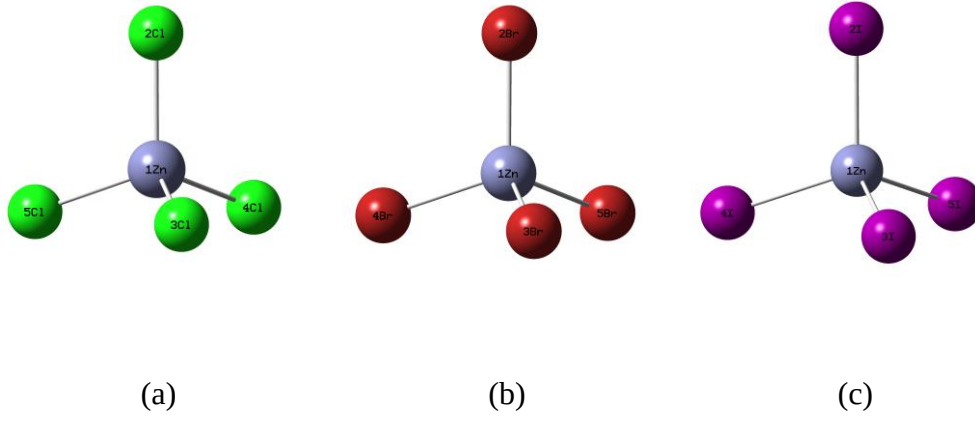
#### 4.1.3. $ZnI_4$

Tablo 4.3.  $ZnI_4$  molekülünün bazı termodinamik parametreleri

|                                     |                                                 |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\Delta G$ (Gibbs Serbest Enerjisi) | -111.472319 Hartree                             |
| Molar Hacim                         | 104.995 cm <sup>3</sup> /mol                    |
| Toplam Termal Enerji                | 7.205 kcal/mol                                  |
| Isı Kapasitesi                      | 23.531 kcal/mol.K                               |
| Entropi                             | 114.186 kcal/mol.K                              |
| Titreşim Enerjisi                   | 5.428 kcal/mol                                  |
| Sıfır Nokta Titreşim Enerjisi       | 1.08956 kcal/mol                                |
| Titreşim Sabitleri                  | a=0.18558 GHz<br>b=0.18558 GHz<br>c=0.18557 GHz |

#### 4.2. Optimize Parametreler

Çalışmamızın bu bölümünde moleküllerin en kararlı durumlarındaki bağ uzunlukları ve açıları araştırdık. Moleküllerin bu durumlarındaki geometrileri minimum enerjiye sahip olduğu için bu parametreler oldukça önemlidir. İncelenen atom numaraları Şekil 4.1’de belirtilmiştir.



Şekil 4.1. (a)  $\text{ZnCl}_4$ , (b)  $\text{ZnBr}_4$ , (c)  $\text{ZnI}_4$  moleküllerinin atomlarının numaralarıyla gösterimi

#### 4.2.1. $ZnCl_4$

Tablo 4.4.  $ZnCl_4$  molekülünün optimize parametreleri

|            |                 |          |
|------------|-----------------|----------|
| R(1,2)     | Zn1-Cl2         | 2.4261   |
| R(1,3)     | Zn1-Cl3         | 2.4261   |
| R(1,4)     | Zn1-Cl4         | 2.4261   |
| R(1,5)     | Zn1-Cl5         | 2.4261   |
| A(2,1,3)   | Cl2-Zn1-Cl3     | 109.5055 |
| A(2,1,4)   | Cl2-Zn1-Cl4     | 109.5055 |
| A(2,1,5)   | Cl2-Zn1-Cl5     | 109.4026 |
| A(3,1,4)   | Cl3-Zn1-Cl4     | 109.4026 |
| A(3,1,5)   | Cl3-Zn1-Cl5     | 109.5055 |
| A(4,1,5)   | Cl4-Zn1-Cl5     | 109.5055 |
| D(2,1,4,3) | Cl2-Zn1-Cl4-Cl3 | 120.021  |
| D(2,1,5,3) | Cl2-Zn1-Cl5-Cl3 | -120.021 |
| D(2,1,5,4) | Cl2-Zn1-Cl5-Cl4 | 120.021  |
| D(3,1,5,4) | Cl3-Zn1-Cl5-Cl4 | -119.958 |

#### 4.2.2. $ZnBr_4$

Tablo 4.5.  $ZnBr_4$  molekülünün optimize parametreleri

|            |                 |           |
|------------|-----------------|-----------|
| R(1,2)     | Zn1-Br2         | 2.6126    |
| R(1,3)     | Zn1-Br3         | 2.6126    |
| R(1,4)     | Zn1-Br4         | 2.6126    |
| R(1,5)     | Zn1-Br5         | 2.6126    |
| A(2,1,3)   | Br2-Zn1-Br3     | 109.4722  |
| A(2,1,4)   | Br2-Zn1-Br4     | 109.4693  |
| A(2,1,5)   | Br2-Zn1-Br5     | 109.4722  |
| A(3,1,4)   | Br3-Zn1-Br4     | 109.4722  |
| A(3,1,5)   | Br3-Zn1-Br5     | 109.4693  |
| A(4,1,5)   | Br4-Zn1-Br5     | 109.4722  |
| D(2,1,4,3) | Br2-Zn1-Br4-Br3 | -120.0006 |
| D(2,1,5,3) | Br2-Zn1-Br5-Br3 | 120.0006  |
| D(2,1,5,4) | Br2-Zn1-Br5-Br4 | -119.9988 |
| D(3,1,5,4) | Br3-Zn1-Br5-Br4 | 120.0006  |

#### 4.2.3. $ZnI_4$

Tablo 4.6.  $ZnI_4$  molekülünün optimize parametreleri

|            |              |           |
|------------|--------------|-----------|
| R(1,2)     | Zn1-I2       | 2.8368    |
| R(1,3)     | Zn1-I3       | 2.8368    |
| R(1,4)     | Zn1-I4       | 2.8368    |
| R(1,5)     | Zn1-I5       | 2.8368    |
| A(2,1,3)   | I2-Zn1-I3    | 109.4703  |
| A(2,1,4)   | I2-Zn1-I4    | 109.4731  |
| A(2,1,5)   | I2-Zn1-I5    | 109.4703  |
| A(3,1,4)   | I3-Zn1-I4    | 109.4703  |
| A(3,1,5)   | I3-Zn1-I5    | 109.4731  |
| A(4,1,5)   | I4-Zn1-I5    | 109.4703  |
| D(2,1,4,3) | I2-Zn1-I4-I3 | -119.9994 |
| D(2,1,5,3) | I2-Zn1-I5-I3 | 119.9994  |
| D(2,1,5,4) | I2-Zn1-I5-I4 | -120.0012 |
| D(3,1,5,4) | I3-Zn1-I5-I4 | 119.9994  |

### 4.3. Titreşim Frekansları

Bir moleküldeki periyodik titreşim hareketlerinin titreşim frekansları, spektroskopik tekniklerle gözlenebilir. Genel olarak, N atomlu bir molekülün  $3N-6$  kuramsal titreşim modu bulunur. İncelenen moleküllerde tüm titreşim modları gözlenmiştir.

#### 4.3.1. $ZnCl_4$

Tablo 4.7.  $ZnCl_4$  molekülünün kuramsal titreşim frekansları ve bunlara bağlı parametreleri

|                                                          | 1       | 2       | 3       |
|----------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Frekanslar ( $cm^{-1}$ )                                 | 47.5204 | 47.5723 | 77.3920 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 78.9183 | 78.9183 | 76.7439 |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 0.1050  | 0.1052  | 0.2708  |
| IR Şiddetleri (KM/Mol)                                   | 0.0000  | 0.0000  | 1.4699  |
| Raman Saçılma Aktivitesi ( $A^4/AMU$ )                   | 2.3660  | 2.3643  | 2.8307  |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500  | 0.7500  | 0.7500  |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571  | 0.8571  | 0.8571  |

|                                                          | 4       | 5       | 6        |
|----------------------------------------------------------|---------|---------|----------|
| Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )                           | 77.3920 | 77.4656 | 131.8436 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 76.7439 | 76.7577 | 78.9183  |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 0.2708  | 0.2714  | 0.8083   |
| IR Şiddetleri (KM/Mol)                                   | 1.4699  | 1.4446  | 0.0000   |
| Raman Saçılma Aktivitesi (A <sup>4</sup> /AMU)           | 2.8307  | 2.8318  | 6.8980   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500  | 0.7500  | 0.0000   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571  | 0.8571  | 0.0000   |

|                                                          | 7        | 8        | 9        |
|----------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )                           | 180.1082 | 180.1082 | 180.3658 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 67.6455  | 67.6455  | 67.6348  |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 1.2929   | 1.2929   | 1.2964   |
| IR Şiddetleri (KM/Mol)                                   | 57.0089  | 57.0089  | 57.0218  |
| Raman Saçılma Aktivitesi (A <sup>4</sup> /AMU)           | 0.0151   | 0.0151   | 0.0157   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500   | 0.7500   | 0.7500   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571   | 0.8571   | 0.8571   |

#### 4.3.2. $ZnBr_4$

Tablo 4.8.  $ZnBr_4$  molekülünün kuramsal titreşim frekansları ve bunlara bağlı parametreleri

|                                                          | 1       | 2       | 3       |
|----------------------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Frekanslar ( $cm^{-1}$ )                                 | 47.5204 | 47.5723 | 77.3920 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 78.9183 | 78.9183 | 76.7439 |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 0.1050  | 0.1052  | 0.2708  |
| IR Şiddetleri (KM/Mol)                                   | 0.0000  | 0.0000  | 1.4699  |
| Raman Saçılma Aktivitesi ( $A^4/AMU$ )                   | 2.3660  | 2.3643  | 2.8307  |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500  | 0.7500  | 0.7500  |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571  | 0.8571  | 0.8571  |

|                                        | 4       | 5       | 6        |
|----------------------------------------|---------|---------|----------|
| Frekanslar ( $cm^{-1}$ )               | 77.3920 | 77.4656 | 131.8436 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)             | 76.7439 | 76.7577 | 78.9183  |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)             | 0.2708  | 0.2714  | 0.8083   |
| IR Şiddetleri (KM/Mol)                 | 1.4699  | 1.4446  | 0.0000   |
| Raman Saçılma Aktivitesi ( $A^4/AMU$ ) | 2.8307  | 2.8318  | 6.8980   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları    | 0.7500  | 0.7500  | 0.0000   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için       | 0.8571  | 0.8571  | 0.0000   |

|                                                          |          |          |          |
|----------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| Depolarizasyon Oranları                                  |          |          |          |
|                                                          | 7        | 8        | 9        |
| Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )                           | 180.1082 | 180.1082 | 180.3658 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 67.6455  | 67.6455  | 67.6348  |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 1.2929   | 1.2929   | 1.2964   |
| IR Şiddetleri (KM/Mole)                                  | 57.0089  | 57.0089  | 57.0218  |
| Raman Saçılma Aktivitesi (A <sup>4</sup> /AMU)           | 0.0151   | 0.0151   | 0.0157   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500   | 0.7500   | 0.7500   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571   | 0.8571   | 0.8571   |

#### 4.3.3. ZnI<sub>4</sub>

Tablo 4.9. ZnI<sub>4</sub> molekülünün kuramsal titreşim frekansları ve bunlara bağlı parametreleri

|                                                |          |          |          |
|------------------------------------------------|----------|----------|----------|
|                                                | 1        | 2        | 3        |
| Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )                 | 33.7599  | 33.7640  | 55.3556  |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                     | 126.9004 | 126.9004 | 118.1627 |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                     | 0.0852   | 0.0852   | 0.2133   |
| IR Şiddetleri (KM/Mole)                        | 0.0000   | 0.0000   | 0.1230   |
| Raman Saçılma Aktivitesi (A <sup>4</sup> /AMU) | 3.1017   | 3.1036   | 3.5482   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları            | 0.7500   | 0.7500   | 0.7500   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için               | 0.8571   | 0.8571   | 0.8571   |

|                         |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|
| Depolarizasyon Oranları |  |  |  |
|-------------------------|--|--|--|

|                                                          | 4        | 5        | 6        |
|----------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )                           | 55.3556  | 55.3731  | 91.0949  |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 118.1627 | 118.2020 | 126.9004 |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 0.2133   | 0.2135   | 0.6204   |
| IR Şiddetleri (KM/Mole)                                  | 0.1230   | 0.1190   | 0.0000   |
| Raman Saçılma Aktivitesi (A <sup>4</sup> /AMU)           | 3.5482   | 3.5474   | 8.8650   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500   | 0.7500   | 0.0000   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571   | 0.8571   | 0.0000   |

|                                                          | 7       | 8       | 9        |
|----------------------------------------------------------|---------|---------|----------|
| Frekanslar (cm <sup>-1</sup> )                           | 145.742 | 145.742 | 145.9687 |
| İndirgenmiş Kütleler (AMU)                               | 70.4654 | 70.4654 | 70.4514  |
| Kuvvet Sabitleri (mDyne/A)                               | 0.8819  | 0.8819  | 0.8844   |
| IR Şiddetleri (KM/Mole)                                  | 54.5025 | 54.5025 | 54.4985  |
| Raman Saçılma Aktivitesi (A <sup>4</sup> /AMU)           | 0.2646  | 0.2646  | 0.2663   |
| Düzlem için Depolarizasyon Oranları                      | 0.7500  | 0.7500  | 0.7500   |
| Polarize Olmayan Gelen Işık için Depolarizasyon Oranları | 0.8571  | 0.8571  | 0.8571   |

#### 4.4. Spektrumlar

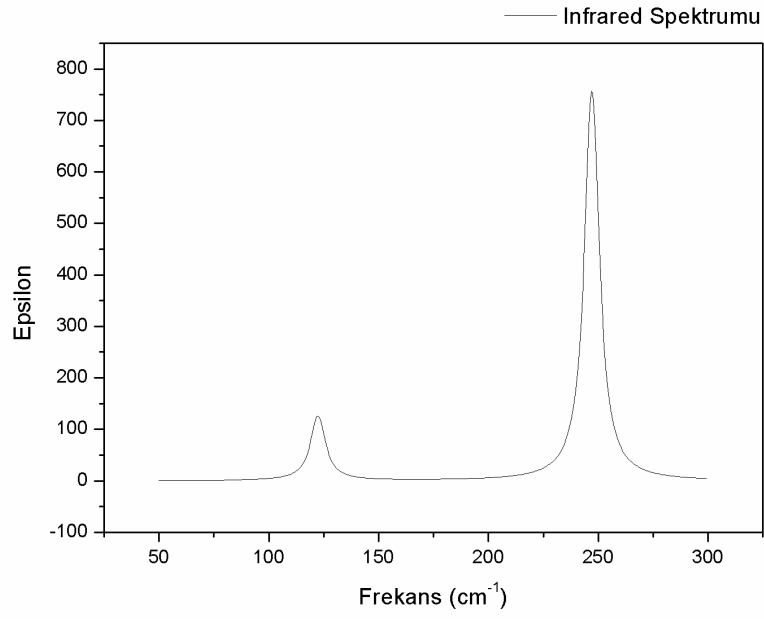
Absorbsiyon spektroskopisi, bir ortamda ne tür maddelerin olduğunu ve ne miktarda olduklarını belirlemek için kullanılan analitik kimyasal bir yöntemdir. Özellikle infrared ve ultraviyole-görülebilir spektroskopi analitik uygulamalarda yaygındır. Atom ve molekül fiziğinin yanı sıra astronomik spektroskopi ve uzaktan algılama alanlarında da absorbsiyon spektroskopisi uygulanmaktadır.

Deneyisel olarak absorbsiyon spektroskopisini algılamak için değişik yaklaşımlar geliştirilmiştir. En yaygın olanı, kasıtlı oluşturulan radyasyon ışınının bir ortamdan geçirilmesi ve radyasyon şiddetlerinin bu ışın içinden geçişlerini algılamak şeklindedir. Aktarılan enerji absorbsiyonun hesaplanmasında kullanılır. Radyasyon kaynağı; algılama metoduna, ölçüm yapılmak istenen ortama, maddeye ve frekans yoğunluğuna göre değişim gösterir. Örneğin Raman tekniğinde güçlü, görülebilir 532 nm’de lazer ile radyasyon sağlanırken, algılanacak alan oldukça küçüktür ve çok az ışığın girmesine izin verilen bir diyafram ayarında, çok hassas dedektörlerle çalışılır. Çünkü Raman saçılması diğer saçılmalara oranla çok az miktarda gerçekleşir ve bunların hassaslıkla diğer saçılmalardan ayrılarak incelenmesi gerekmektedir.

##### 4.4.1. IR Spektrum

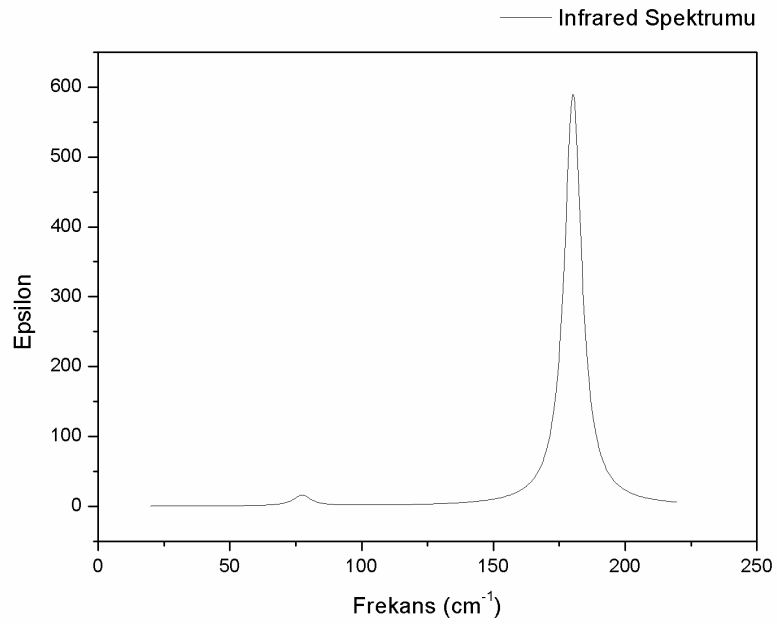
Kızılötesi anlamına gelen infrared spektroskopisi, atomlar arasındaki bağları analiz ederek molekülleri tanımlamaya yarayan bir tekniktir. Her kimyasal bağ kendine has bir frekansta titreşir. Bir moleküldeki bir grup atom bağların esneme ve bükülme hareketlerinden dolayı birden fazla titreşim moduna sahip olabilir. Eğer bir titreşim molekülün dipol momentinde değişime yol açarsa molekül aynı frekansa sahip bir foton soğurur. Çoğu molekülün titreşim frekansları, kızılötesi ışığın frekanslarına denk düşer. Genellikle bu teknik 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ’lik orta-kızılötesi ışınım kullanarak organik bileşikler analiz etmekte kullanılır. Örneğin soğurduğu tüm frekanslar kaydedilir. Bu tayf kullanılarak örneğin içeriği ve saflığı hakkında bilgi edinilebilir.

#### 4.4.1.1. $ZnCl_4$



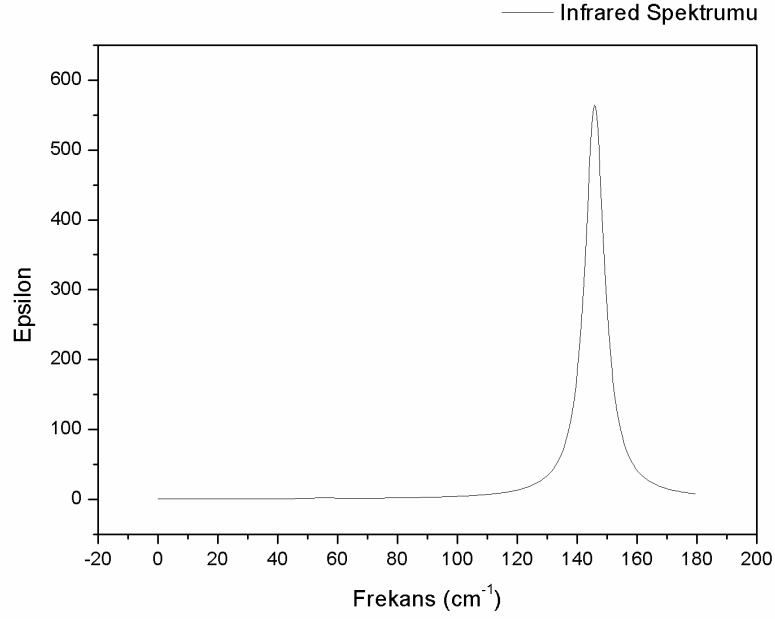
Şekil 4.2.  $ZnCl_4$  molekülünün infrared spektrumunu gösteren grafik

#### 4.4.1.2. $ZnBr_4$



Şekil 4.3.  $ZnBr_4$  molekülünün infrared spektrumunu gösteren grafik

#### 4.4.1.3. $ZnI_4$

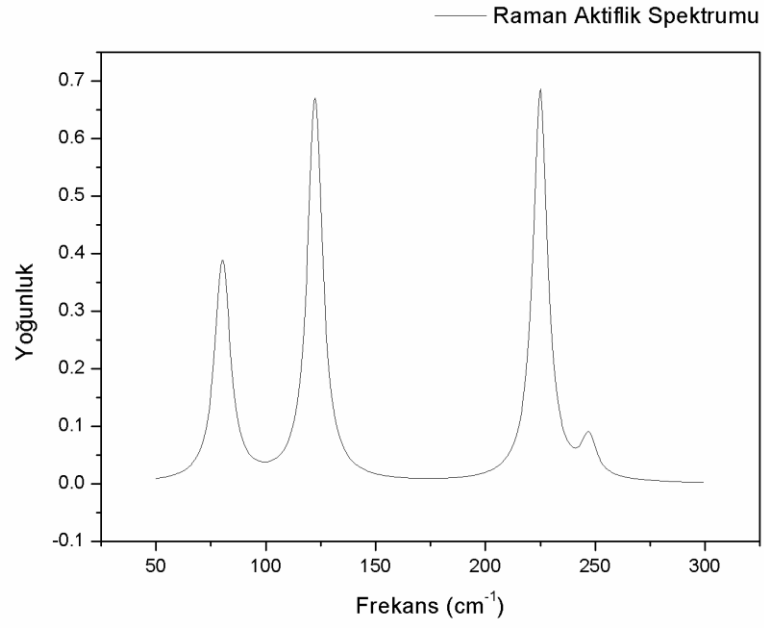


Şekil 4.4.  $ZnI_4$  molekülünün infrared spektrumunu gösteren grafik

#### 4.4.2. Raman Spektrumu

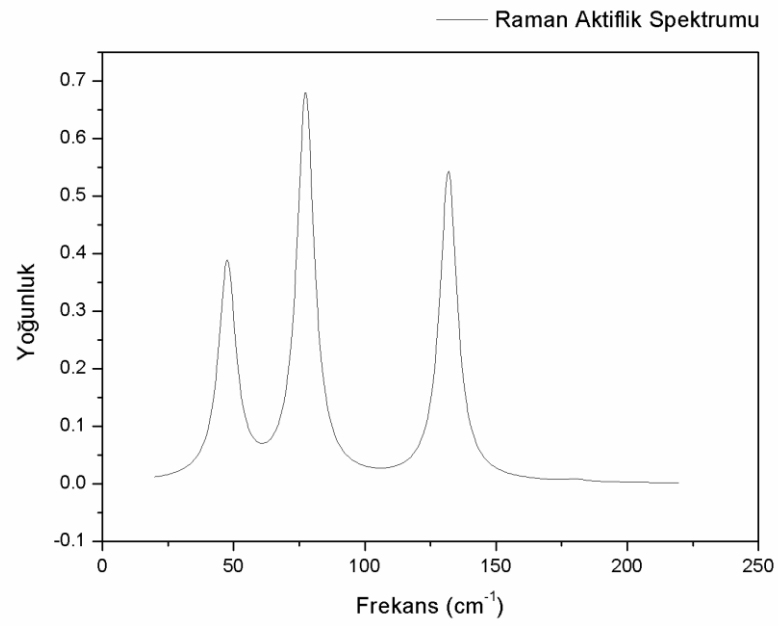
Raman spektroskopisi; titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı modları incelemek için kullanılan bir tekniktir. Monokromatik ışığın (genellikle görünür bölge, yakın kızılötesi veya yakın morötesi) elastik olmayan saçılımına dayanır. Lazer ışığı moleküler titreşimlerle, fononlarla veya diğer uyarılmalarla etkileşir. Böylece lazer ışığındaki fotonların enerjileri yükselir veya azalır. Enerjideki bu değişim, sistemin titreşim modları hakkında bilgi verir. Infrared spektroskopisine benzer; fakat tamamlayıcı bilgiler verir.

#### 4.4.2.1. $ZnCl_4$



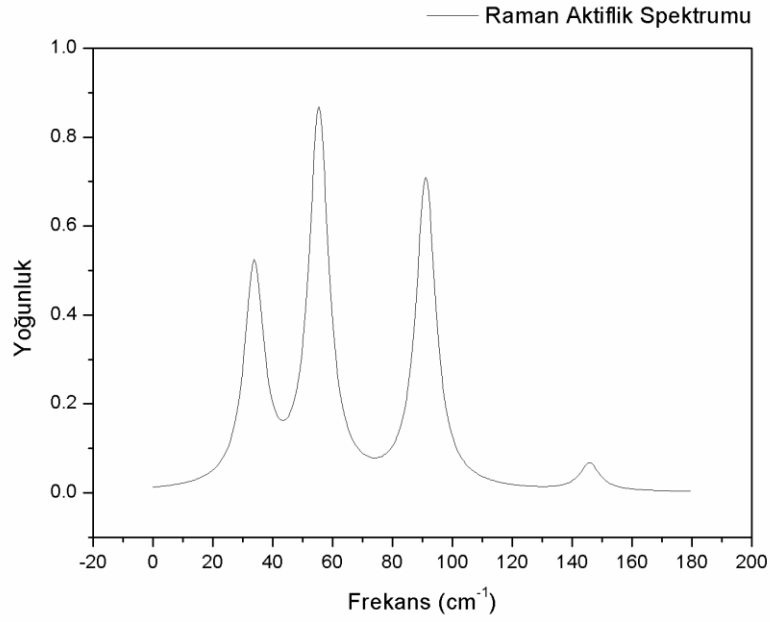
Şekil 4.5.  $ZnCl_4$  molekülünün Raman aktiflik spektrumunu gösteren grafik

#### 4.4.2.2. $ZnBr_4$



Şekil 4.6.  $ZnBr_4$  molekülünün Raman aktiflik spektrumunu gösteren grafik

#### 4.4.2.3. $ZnI_4$



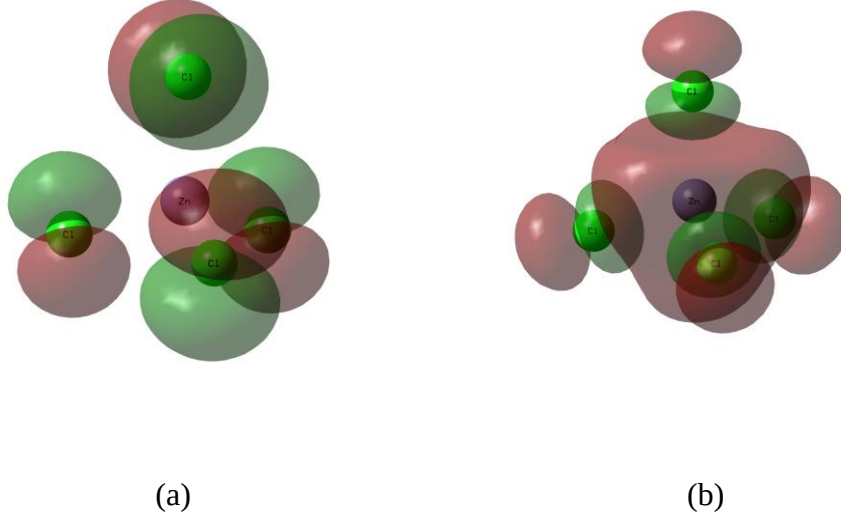
Şekil 4.7.  $ZnI_4$  molekülünün Raman aktiflik spektrumunu gösteren grafik

#### 4.5. HOMO – LUMO Analizi

Molekül, dışarıdaki bir sistemle etkileşime girdiğinde elektronu HOMO'dan vereceği, alacağı elektronu ise LUMO'yla alacağı için oluşturacağı bileşiklerde bu orbitallerin ve HOMO-LUMO enerji aralığının tespiti oldukça önemlidir.

#### 4.5.1. $ZnCl_4$

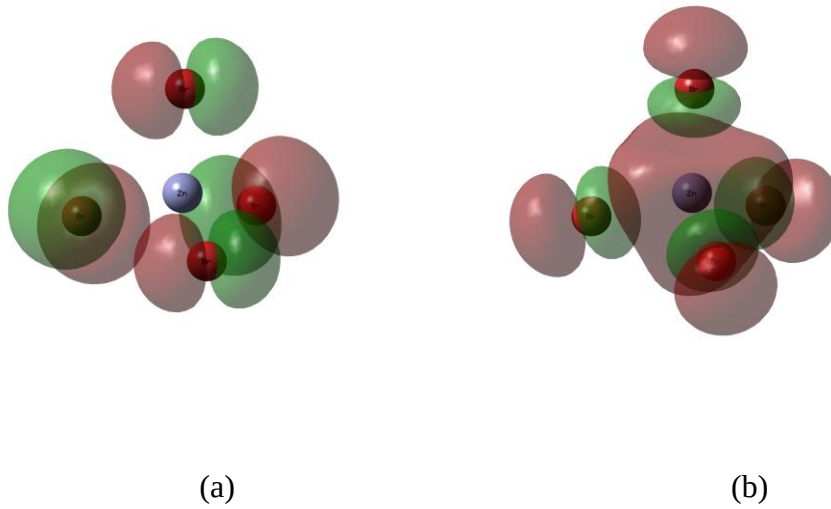
HOMO enerjisi  $E_{HOMO} = 0.8642$  eV, LUMO enerjisi  $E_{LUMO} = 8.0811$  eV olarak hesaplanmıştır. Enerji farkı ise  $E_{GAP} = 7.2169$  eV olarak bulunur.



Şekil 4.8.  $ZnCl_4$  molekülünün (a) HOMO ve (b) LUMO orbitallerini gösteren grafik

#### 4.5.2. $ZnBr_4$

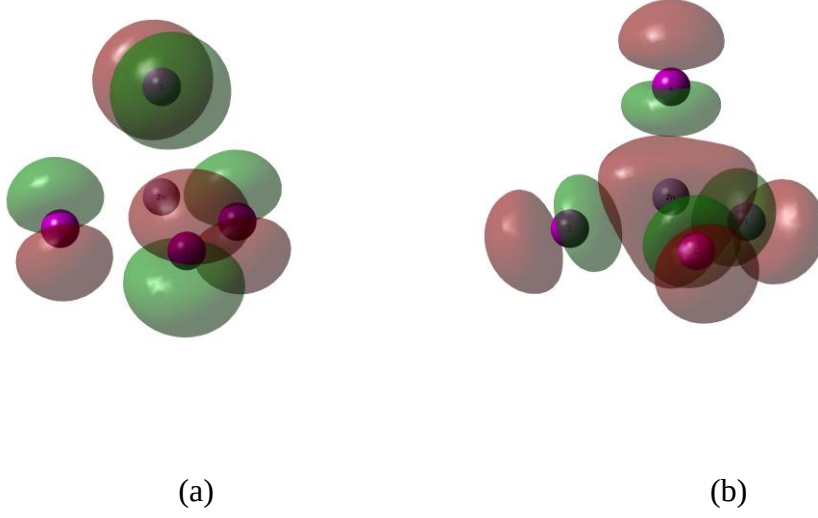
HOMO enerjisi  $E_{HOMO} = 0.6911$  eV, LUMO enerjisi  $E_{LUMO} = 6.7625$  eV olarak hesaplanmıştır. Enerji farkı ise  $E_{GAP} = 6.0714$  eV olarak bulunur.



Şekil 4.9.  $ZnBr_4$  molekülünün (a) HOMO ve (b) LUMO orbitallerini gösteren grafik

#### 4.5.3. $ZnI_4$

HOMO enerjisi  $E_{\text{HOMO}} = 0.5249$  eV, LUMO enerjisi  $E_{\text{LUMO}} = 5.5571$  eV olarak hesaplanmıştır. Enerji farkı ise  $E_{\text{GAP}} = 5.0322$  eV olarak bulunur.



Şekil 4.10.  $ZnI_4$  molekülünün (a) HOMO ve (b) LUMO orbitallerini gösteren grafik

## 5. TARTIŞMA SONUÇ VE ÖNERİLER

Çinko, dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir, alüminyum, ve bakırdan sonra gelir. Vazgeçilmez demir dışı bir malzemedir. Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunur ve oluşturduğu bileşiklerde genelde iyonik bağ yapar. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirir. Mineral asitlerinde H<sub>2</sub> çıkışıyla çözünür. Ancak nitrik asitte NO<sub>x</sub> çıkışı olur. Dolayısıyla çinko, özellikle toz halde çok etkili bir indirgeyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratar. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazla ise de yanıcı değildir. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam meydana getirir. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok az çözünürler.

Üzerinde bulunan koruyucu hidrokarbonat tabakası nedeniyle havadan etkilenmediğinden, çatı kaplamalarında kullanılır. Korozyon koruması için, otomotiv sanayiinde, bazı metallerin galvanizlenmesinde, kuru pillerin dış kabında kullanılır. Alman gümüşü, pirinç gibi alaşımların üretiminde, demir çelik malzemelerini koruma amacıyla kaplamalarında, çinko ve pirinç levha yapımında, basınçlı dökümlerde genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında, kullanılır. Sanat eşyası yapımında döküm yapılarak, diş dolgularında cıvayla amalgam şeklinde tedavi amaçlı, göz hastalıklarında, merhemlerde ciltteki su kaybını önleme amaçlı kullanılmaktadır. Çinko uzun ömürlü bir metaldir. Bu nedenle şarj edilen pillerde, demir çelik ürünlerinde, çatı yapımı ve inşaat sektöründe kullanılır. Çinko oksit olarak kibrit üretiminde, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayiinde aktivatör olarak kullanılır Yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucudur. Bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıklar önlenabilir. Yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde de kullanılır. Çinko sülfür olarak karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında, floresan ile katot ışınli lamba yapımında, çinko sülfat olarak kumaş boyaması, tarım ilaçları ve tıp alanında kullanılır. Çinko klorür olarak mobilyaların korunmasında,

deodorantlarda ve lehim üretiminde kullanılır. Vücut için gerekli olan çoğu vitamin ve mineral ilaçlarında bileşen olarak kullanılır. Çinko metil, pek çok organik maddenin sentezinde kullanılır. Bağışıklık sisteminin düzenli çalışmasını sağlama özelliği bulunmaktadır. Antioksidan özellikleriyle cilt ve kasların erken yaşlanmasını önler, yaraları iyileştirmekte ve görme duyusunu güçlendirmekte etkilidir. Pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşenidir. Hormonların depolanması ve salınması, saçların ve tırnakların sağlıklı olması, hafıza ve görme, büyüme ve gelişme, enzimatik kataliz gibi 300 civarı metabolik olay çinko sayesinde olmaktadır. Vücudumuzda en çok bulunan ikinci eser elementtir. İnsan vücudunda çoğu hücrenin içinde bulunması gereken çinko, vücutta olan biyokimyasal reaksiyonlar gerekli olan 100 çeşit enzimi aktifleştirmektedir. Hücrelerin çoğalması ve büyümesini sağlamak amacıyla her gün belirli oranda dışarıdan alınması gerekli görülen bir mineraldir. Bağışıklık sisteminin kurulmasında, tat ve koku almada, DNA sentezinde çinko gereklidir. Antikor ve akyuvar oluşumunda etkili olur.

İleri malzemelerin bilimsel olarak çalışılması ve teknolojiye uygulanması ülkemizin ihtiyaç duyduğu öncelikli konular arasındadır. Özellikle yapısal uygulamalar için üzerinde çalışılacak olan yarıiletken malzemelerin teknolojinin ihtiyaç duyduğu birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Üstün özellikli malzemeler üretilmesi için malzemelerin özelliklerini belirleyen faktörlerin geniş yönlü araştırılması önemlidir. Yeni ileri malzemelerin tasarlanması ve üretilmesi teori-simülasyon ve deneysel çalışmalarının birlikte yürütülmesini gerektirmektedir. Geniş bant aralıklı yarıiletken malzemeler sanayi ve çeşitli ileri teknoloji uygulamalarında çok kullanışlıdır. Sensörler, güneş pilleri, lazerler, elektronik gösterge panelleri, yüksek yoğunluklu optiksel bellekler, bilgisayarlar, cep telefonları ve daha saymadığımız birçok ürün geniş bant aralıklı yarıiletkenlerden yapılmaktadır. Fakat yarıiletken malzemelerin büyük kristallerinin üretimi kritik büyütme şartlarından dolayı büyük problem teşkil etmektedir. Bu durumda hızlı gelişen bilgisayar teknolojisi ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), malzemelerin çeşitli özelliklerindeki başlangıç prensibi hesapları bu problemleri çözmeyi mümkün kılar. Uygun basınç altında bu yarıiletken malzemelerin kristalleri farklı fazlarda olmaktadır. Kısaca bir basınç uygulandığında faz değiştirirler.

Bu polimorfik yapısal değişim, araştırmacılara malzemenin nano yapısında birçok problemi inceleme fırsatı verir.

Çinko bazlı yarıiletkenler periyodik tablonun II B-VI A grubundaki bileşik yarı iletkendirler. Son zamanlarda bunlar üzerine yapılan araştırma ve projelerdeki artış nedeniyle yoğun bir ilginin var olduğu görölmektedir. Bu ilginin nedeni bu malzemelerin geniş bir bant aralığına sahip olması ve bu nedenle de optoelektronik uygulamalarda potansiyel yarıiletken malzeme olarak görölmektedir. Kristal büyütme teknolojisi içinde en basit olan yarıiletkenlerdir. Tüm asit ve alkalilerde kolaylıkla arındırılabilir ve küçük boyutlu aygıtların üretimi için olanak sağlar. Yüksek boyutlarda örgü sabiti ve ısısal genleşme sorunu olmaz. Yüksek enerjili elektromanyetik radyasyona bilinen en dayanıklı yarıiletkenlerdir.

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi ve birçok teknolojik ürünün üretilmesi ve üretilen ürünlerin dayanıklı, hafif, ucuz olması malzemelerin yapısının belirlenmesiyle mümkündür. Buda malzeme fiziğini günümüz dünyasında çok önemli bir konuma getirmiştir. Kompozit malzemelerin oluşturulması, bunların yapısal özelliklerinin teorik ve deneysel olarak belirlenmesi çok güncel bir çalışma alanıdır. Bilgisayar ortamında oluşturularak ve özellikleri belirlenen çinko bazlı yapıların deneysel olarak yapılan çalışmalara hem yol göstermesi hem de desteklenmesi düşünölmüştür.

Çalışmamızda inko bazlı üç molekülle ( $ZnCl_4$ ,  $ZnBr_4$  ve  $ZnI_4$ ) ilgili molar hacim, toplam termal enerji, ısı kapasitesi, entropi gibi bazı termodinamik parametreler elde edilmiş ve tablolar halinde verilmiştir. Her biri sisteme özgü olan bu parametrelerin, sadece fizikçiler için değil, malzeme bilimiyle uğraşan her bilim insanı için önemi yadsınamaz. Bu yapıların belirlenmesi 1955 yılına dayanır (Delwaulle, 1955). Fakat o yıllarda Raman alışmalarıyla  $ZnI_4$ 'ün tetrahedral yapısı elde edilebilmiştir ve yapısal parametrelerin birçoğu belirlenememiştir. Bu çalışmada yapıların durumunu belirleyen neredeyse bütün parametreler ve enerjiler hesaplanabilmiştir.  $ZnI_4$  kristalinin yapısı ise 1994 senesinde gösterilmiştir (Glavcheva ve arkadaşları, 2004).  $ZnCl_4$ 'ün bulunduğu kristal yapı kusurlarında basıncın etkisi incelenmiş, frekans ve şiddet hesaplanmıştır (Wong, 1977). Yaptığımız çalışmada bulunan parametrelerle ince film teknolojisinde kullanılan bu malzemelerin kusurlarının önüne geçmek mümkün olacaktır. Bir

moleküldeki periyodik titreşim hareketlerinin titreşim frekansları, spektroskopik tekniklerle gözlenebilir.  $ZnCl_4$  molekülünün farklı ortamlar için Raman ve IR spektroskopisi ile titreşim modları bulunmuştur (Morris ve arkadaşları, 1963; Quicksal ve Spiro, 1966; Walha ve arkadaşları, 1998). Genel olarak, N atomlu bir molekülün  $3N-6$  kuramsal titreşim modu bulunur. Bu çalışmada incelenen moleküllerde tüm titreşim modları gözlenmiştir. Bu moleküllerin optimize parametreleri hesaplanmıştır ve raman ve infrared spektrumları grafikler halinde verilmiştir. Lu ve arkadaşları kaotik dinamik sistemleri kullanılarak ab-initio metoduyla  $ZnCl_4$ 'ün titreşim frekanslarını bulmuşlardır (Lu ve arkadaşları, 2002). Yapılan çalışmaların kaotik sistemlerle bulunan sonuçlarla yakınlığından dolayı deprem gibi sistemlerde bu çalışmalardan yararlanılabileceği görülmüştür. Molekül, dışarıdaki bir sistemle etkileşime girdiğinde elektronu HOMO'dan vereceği, alacağı elektronu ise LUMO'yla alacağı için oluşturacağı bileşiklerde bu orbitallerin ve HOMO-LUMO enerji aralığının tespiti oldukça önemlidir. Bu nedenle bu çalışmada her yapının HOMO-LUMO enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca HOMO ve LUMO orbitallerini gösteren grafikler üç yapı için elde edilmiştir. Simetrik yapılarda 3d ve 4s orbitalleri arasında büyük enerji ayrılması görülmüştür.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Alves M.B., Santos Jr V.O., Soares V.C.D., Suarez P.A.Z., Rubim J.C.,** 2008, Raman spectroscopy of ionic liquids derived from 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride mixtures, J. Raman Spectrosc. 39, 1388-1395.
- Becke A.D.,** 1993, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, J. Chem. Phys. 98, 1372-1377.
- Chaar L.E., Iamont L.A., Zein N.E.,** 2011, Review of photovoltaic technologies, Renewable and Sustainable Energy Rev. 15, 2165-2175.
- Chen H.,** 1997, LED structure with ultraviolet-light emission chip and multilayered resins to generate various colored lights, patent No. US5962971 A.
- Chen X.R., Li X.F., Cai L.C., Zhu J.,** 2006, Pressure induced phase transition in ZnS, Solid St. Com. 139, 246-249.
- Chermette H.,** 1999, Chemical reactivity indexes in density functional theory, J. Comput. Chem. 20, 129-154.
- Chiodo S., Russo N., Sicilia E.,** 2006, LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory, J. Chem. Phys. 125, 1041071-1041078.
- Crawford J.H., Slifkin L.M.,** 1975, Point Defects in Solids, Plenum Press, New York.
- Delwaulle M.L.,** 1955, Raman studies on the constitution of halide solutions of zinc, cadmium and mercury. Conditions for the existence of the molecules  $AX_g$  and  $AXY$  and the ions  $AX^{--}$  and  $AX_nY^{--n}$ , Bull. Soc. Chim. France 1294-1299.
- Frisch A.,** 2009, Gaussian 09W Reference, Gaussian Inc., USA.

- Fujii T., Moyner F., Telouk P., Abe M.,** 2010, Experimental and theoretical investigation of isotope fractionation of zinc between aqua, chloro, and macrocyclic complexes, *J. Phys. Chem. A* 114, 2543-2552.
- Fukushima K., Yokota H., Ibaraki H., Nakazawa T., Noda K., Iwadate Y.,** 1998, Raman spectroscopic study of molten  $\text{ZnBr}_2\text{-MBr}$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$ ) mixtures, *J. Alloys Compounds* 266, 145-149.
- Gangadharan R., Jayalakshmi V., Kalaiselvi J., Mohan S., Murugan R., Palanivel B.,** 2003, Electronic and structural properties of zinc chalcogenides  $\text{ZnX}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), *J. Alloys Compounds* 359, 22-26.
- Glavcheva Z., Umezawa H., Okada S., Nakanishi H.,** 2004, New pyridinium-metal iodide complexes toward nonlinear optical materials, *Materials Letters* 58, 2466-2471.
- Graham D.C., Menon A.S., Goerigk L., Grimme S., Radom L.,** 2009, optimization and basis set dependence of a restricted-open-shell form of B2PLYP double hybrid, *J. Phys. Chem.* 113, 9861-9873.
- Grimme S.,** 2006, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *J. Chem. Phys.* 124, 34108-34116.
- Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., Medhi O.K.,** 1983, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper & Row, New York.
- Jaffe J.E., Randey R. Seel M.J.,** 1993, Ab initio high-pressure structural and electronic properties of  $\text{ZnS}$ , *Phys. Rev. B* 47, 6299-6303.
- Karoui K., Bechir M.B., Rhaïem A.B., Bulou A., Calvayrac F., Guidara K.,** 2014, Theoretical studies of vibrational spectra of  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_{4-y}\text{Br}_y$  compounds with  $y=0, 2$  and  $4$ , *Phase Transitions* 87, 613-628.
- Kasap S.O., Capper P.,** 2006, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, New York.

- Kassel L.S.**, 1928, Studies in homogeneous gas reactions. II. Introduction of quantum theory, *J. Phys. Chem.* 32, 1065-1079.
- Kittel, C.**, 1996, *Introduction to Solid State Physics*, 7th Edition, John Wiley, New York.
- Kresse G., Hafner J.**, 1993, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B* 47, 558-561.
- Kresse G., Furthmuller J.**, 1996, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54, 11169-11186.
- Landers J.P.**, 2008, *Handbook of Capillary and Microchip Electrophoresis and Associated Microtechniques*, 3rd Edition, CRC press, Boca Raton.
- Lu Q., Shen G., Yu R.**, 2002, Genetic training of network using chaos concept: Application to QSAR studies of vibration modes of tetrahedral halides, *J. Comput. Chem.* 23, 1357-1365.
- McNaught A.D., Wilkinson A.**, 1997, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Mei Y., Sherman D.M., Liu W., Etschmann B., Testemale D., Brugger J.**, 2015, Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25-600 C°): A thermodynamic model derived from ab initio molecular Dynamics, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 150, 265-284.
- Monkhorst H.J. ve Martins J.L.**, 1976, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13, 5188-5192.
- Morris D.F.C., Short E.L., Waters D.N.**, 1963, Zinc chloride and zinc bromide complexes-III: Structures of species in solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 975-983.
- Moshinsky M.**, 1968, How good is the Hartree-Fock approximation, *Am. J. Phys.* 36, 52-53.

- OriginLab Corporation**, 2007, Origin 8 User Guide, Northampton.
- Osborne, A.**, 1980, An Introduction to Microcomputers, Volume 1, Osborne-McGraw Hill, Berkely, California.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.**, 1996, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868.
- Oh D.K., Kwon Y.M., Lee C.E., Jeong S.Y.**, 2000, Distinct roles of the triplicated  $\text{ZnCl}_4$  tetrahedra in phase solition formation and residual commensurations in  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ , Europhys. Lett. 50, 196-201.
- Quicksal C., Spiro T.G.**, 1966, Raman spectra of tetrahalozincates of aqueous  $\text{ZnCl}_4^{-2}$ , Inorg. Chem. 5, 2232-2233.
- Özel A.E., Çelik S., Akyüz S., Keçel S.**, 2010, Infrared snd raman spectroscopic and quantum chemical investigations of zinc halide complexes of 3-aminoquinoline, Vibrational Spectroscopy 53, 151-157.
- Sharp R.R.**, 1974, Field dependence of nuclear magnetic relaxation of  $\text{ZnCl}_4$ ,  $\text{ZnBr}_4$  and  $\text{ZnI}_4$ , J. Chem. Phys. 60, 1149-1157.
- Shusterman A.J., Shusterman G.P.**, 1997, Teaching chemistry with electron density models, J. Chem. Educ. 74, 771-776.
- Sjölander A., Stott M.J.**, 1972, Electron distribution around mobile and fixed point Charges in metals, Phys. Rev. B 5, 2109-2118.
- Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F.,Frisch M.J.**, 1994, Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, , J. Phys. Chem. 98, 11623-11627.
- Tao D., Qian W., Huang Y., Wei F.**, 2004, A novel low temperature method to grow single crystal  $\text{ZnO}$  nanorods, J. Cryst. Growth 271, 353-357.
- Tomberg A.**, 2009, Gaussian 09W Tutorial, AN Intrduction to Computational Chemistry Using G09W and Avagadro Software, Gaussian Inc., USA.

- Walha S., Sala A.B., Jouini T., Daoud A.,** 1998, Structural and vibrational studies of diethylenediammonium tetrachlorozincate (II) chloride  $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3)_2(\text{ZnCl}_4)\text{Cl}_2$ , Ann. Chim. Sci. Mat. 23, 199-202.
- Wang S.Q.,** 2006, A comparative first-principles study of ZnS and ZnO in zinc blende structure, J. Cryst. Growth 287, 185-188.
- Wolley R.G.,** 1977, Molecular structure and the Born-Oppenheimer approximation, Chem. Phys. Lett. 45, 393-398.
- Wong P.T.T.,** 1977, Effects of pressure on Raman-active phonons and distortion of  $(\text{ZnCl}_4)^{-2}$  ions in the  $\text{Cs}_2(\text{ZnCl}_4)$  crystal, J. Chem. Phys. 66, 2347-2358.
- Yacobi B.G.,** 2003, Semiconductor Materials: an Introduction to Basic Principles, Springer, New York.
- Yokota H., Fukishima K., Iwadate Y.,** 1996, Raman spectroscopic study of molten  $\text{ZnBr}_2$ -KBr mixtures, J. Alloys Compounds 239, 114-116.
- Young D.,** 2001, Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems, John Wiley & Sons, USA.
- Yunakova O.N., Miloslavsky V.K., Kovalenko E.N.,** 2008, Electronic absorption spectrum of thin  $\text{K}_2\text{ZnI}_4$  films, Optics and Spectroscopy 105, 983-987.