

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**AKTİNİT KARBÜRLERİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİ İLE İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Nafiye MANAV**

**Danışman
Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU**

Yüksek Lisans Tezi

**Mayıs, 2023
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**AKTİNİT KARBÜRLERİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL
TEORİ İLE İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan
Nafiye MANAV**

**Danışman
Prof.Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından FYL-2021-11365 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Mayıs, 2023
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Nafiye MANAV

İmza

“Aktinit Karbürlerin Yoğunluk Fonksiyonel Teori İle İncelenmesi” adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Nafiye MANAV

İmza

Danışman

Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

İmza

KİMYA ABD Başkanı

Prof. Dr. İlhan Özer İlhan

İmza

TEŞEKKÜR

Başta çalışmalarım boyunca emeğini, tecrübelerini ve eğitimini esirgemeyen hocam Prof.Dr. Zeki Büyükmumcu'ya, her zaman yanımda ve en büyük destekçim olan eşim Samet Manav'a, kendisine iyi bir örnek olabilmek için çabaladığım ve yorulduğum zamanlarda beni tekrar ayağa kaldıran oğlum Ömer Serhat Manav'a, her daim desteklerini esirgemeyen annelerime ve babama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Nafiye MANAV

2023, KAYSERİ

AKTİNİT KARBÜRLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

Nafiye MANAV

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Mayıs, 2023
Danışman: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ÖZET

Aktinit karbürler dördüncü nesil bölünme reaktörlerinde yakıt olarak kullanılma potansiyeli vardır. Ek olarak aktinit bileşiklerindeki özelliklerinde görülen büyük relativistik etki dolayısıyla araştırma alanı olarak özel ilgi görmektedir. Bu tezde aktinit monokarbürler (AnC) Yoğunluk Fonksiyonel Teori'nin TPSS fonksiyoneli kullanılarak çalışılmıştır. Bütün AnC yapıları ilk 5 multiplisite değeri için geometri optimizasyonu yapılmış ve en kararlı yapının multiplisitesi belirlenmiştir. Daha sonra en kararlı yapılar için bağ, yük, sınır orbital ve moleküler yüzey analizi yapılmıştır. Topolojik analiz yapılarak bağ kritik noktasında bazı QTAİM parametreleri hesaplanmış ve periyot boyunca nasıl değiştiği incelenmiştir. Elektron yoğunluğu gibi bağ kritik noktası parametreleri An-C bağlarından bazılarının iyonik, kısmi iyonik ve NpC de tam kovalent karaktere sahip olduğu sonucuna ulaşmamamızı sağlamıştır. Optimize yapılarda moleküler yüzey analizi de gerçekleştirilmiştir. Moleküler yüzey analizinden elde edilen özellikler moleküler hacim, yüzey ve moleküler yüzey elektrostatik potansiyelidir. Bu özelliklerin atom numarasına bağlı olarak değişimi bazı fiziksel özellikler açısından yorumlanmıştır. Molekülün iç polarlığının ölçüsü olan moleküler polarlık indeksi ve iç yük ayrımı değerleri hesaplanarak dipol momentle birlikte nasıl değiştiği incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aktinitler; TPSS; QTAİM; Moleküler Yüzey; Bağ Mertebesi.

DENSITY FUNCTIONAL THEORY ANALYSIS OF ACTINIDE CARBIDES

Nafiye MANAV

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master Thesis, May, 2023

Supervisor: Prof. Dr. Zeki BÜYÜKMUMCU

ABSTRACT

Actinide carbides have potential to be the compound of nuclear fuel for the fourth generation nuclear fission reactors. Additionally, the actinide compounds have special research interest due to big relativistic effect appearing on their properties. In this thesis, actinide carbides (AnC) were studied by using TPSS functional of Density Functional Theory. Geometry optimization for all AnCs have been done for first five multiplicities and the multiplicities for the most stable structure of each molecule have been determined comparing their energies. Then bonding, charge, frontier orbital and molecular surface analysis have been done for the most stable structures. Some quantities for the bond critical points were calculated by topological analysis and their variations through period were examined. Bond critical point quantities such as electron density shows that some of the bonds are ionic and some of them partially covalent. Only the bond of one of them, NpC is concluded to be covalent. The several properties obtained from molecular surface analysis are molecular volume, surface and molecular surface electrostatic potentials. The variation of these quantities as a function of atomic number were interpreted for some physical properties. Molecular polarity index and internal charge separation values which are internal polarity measure of the molecule together with dipole moment were examined across the period.

Keywords: Actinides; TPSS; QTAIM; Molecular Surface; Bond Order.

İÇİNDEKİLER

AKTİNİT KARBÜRLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
ÖNSÖZ.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
KISALTMALAR	x
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
GİRİŞ.....	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

1.1. Enerjinin Tarihçesi ve Nükleer enerji	3
1.2. Nükleer Enerjinin Doğuşu ve Radyoaktivite	6
1.3. Aktinitler	10
1.4. Aktinit Karbürleri.....	15
1.5.Aktinitlerin Elektron Konfigürasyonları.....	18

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Hesaplama Metodları.....	20
2.2. Moleküler Modelleme Metodları.....	20
2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori.....	21
2.4. Melez Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	22
2.5. Hesaplama Metodları.....	22

3. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Atomların Yüzey Analizi.....	24
3.2. Aktinit monokarbürlerin multiplisiteye bağlı olarak bazı özellikleri.....	27
3.3. Aktinit monokarbürlerinin bağ özelliği.....	28
3.4. Sınır Orbitaller.....	38
3.5. Moleküler Yüzey Alanı.....	52

4. BÖLÜM

SONUÇLAR

SONUÇLAR	57
KAYNAKÇA	60
EKLER	64
EK 1.	64
ÖZGEÇMİŞ	68

KISALTMALAR

Å	Angstrom
ADCH	Atomic Dipole Moment Corrected Hirshfeld Population Method (Atomik Dipol Momenti Düzeltilmiş Hirshfeld Popülasyon Yöntemi)
ALIE	Average local ionization energy (Ortalama lokal iyonizasyon enerjisi)
An Spin	Aktinyum molekülünün yaptığı spin
a.u.	Atomik birim
CM5	Charge Model 5 (Yük modeli 5)
D	Dipol moment
d %	d orbitalindeki dekolizasyon oranı
DFT	Density functional theory (Yoğunluk fonksiyonel teori)
E _b	Bağlanma enerjisi
E _g	Bant aralığı
ELF	Electron localization function
eV	Elektron volt
f %	f orbitalindeki dekolizasyon oranı
FBO	Fuzzy (bulanık) bond order (bağ mertebesi)
G (r)	Langrangian kinetic energy density (Langrangian kinetik enerji yoğunluğu)
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
H (r)	Energy density (Enerji yoğunluğu)
IBSI	iIntrinsic bond strength index (İçsel bağ kuvvet indeksi)
ICP	İç yük ayrımı
Intdg	Atom çifti δg indeksi
K (r)	Hamiltonian kinetic energy density (Hamilton kinetik enerji yoğunluğu)
LBO	Laplacian bond order (Lablasyen bağ mertebesi)
LOL	Localized orbital locator

LUMO	En düşük boş moleküler orbital
M	Multiplisite değeri
MBO	Mayer bond order (Mayer Bağ mertebesi)
MPI	Molecular polarity index (Moleküler Polarite İndeksi)
MBO	Mulliken bond order (Mulliken bağ mertebeleri)
Multiwfn	Multi way function metodu
nm	Nanometre
NPSA	Nonpolar Surface Area (Apolar Yüzey Alanı)
ODI	Orbital Delocalization Index (Orbital Delokalizasyon İndeksi)
q (Mülliken)	Mülliken yükü
q (APT)	APT yükü
p %	p orbitalindeki dekolizasyon oranı
PSA	Polar Surface Area (Polar Yüzey Alanı)
R	Bağ uzunluğu
RE	Relativ enerji
Souf	Source function (Kaynak fonksiyonu)
TPSS	Tao–Perdew–Staroverov–Scuseria metodu
WBO	Wiberg bond order (Wiberg bağ mertebesi)
Π	İç yük ayrışması
σ	Standart sapma
σ^2	Varyans
ν	Yük dengesi parametresi
ρ	Yoğunluk (yük)

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1 Elektrik ihracatı yapan ülkelerde işletme ve inşa halindeki nükleer santral sayıları.....	5
Tablo 1.2. Aktinitler ve bazı özellikleri.....	12
Tablo 1.3 Aktinitlerin elektron konfigürasyonu ve bazı özellikleri.....	19
Tablo 3.1 C ve Aktinit atomların 0,00100 Å.'lik İzoyüzey İle Yüzey Analiz Sonuçları.....	26
Tablo 3.2 En kararlı multiplisiteye sahip olan moleküllerin yük, dipol moment, frekans ve sıfır nokta enerjileri.....	27
Tablo 3.3 En kararlı multiplisiteye sahip aktinit karbürlerinin bağ uzunluğu ve bağ mertebeleri.....	29
Tablo 3.4 QTAİM analizi sonucunda elde edilen bağ kritik noktasına ait bazı nicelikler.....	36
Tablo 3.5 En kararlı spine sahip yapıların sınır orbital enerji düzeyleri ve enerji aralığı (eV).....	38
Tablo 3.6 Sınır moleküler orbitallere atomik orbitallerin katkı yüzdeleri.....	39
Tablo 3.7 Moleküler yüzey analizi sonuçları	55
Tablo 3.8 Moleküler yüzey analizi sonuçları.....	56
Tablo 3.9 Moleküler yüzey analizi sonuçları.....	56
Tablo 4.1 Bağ uzunluğu ve mertebeleri için korelasyon matrisi	58

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1 Nagazaki'ye atılan atom bombası sonrası görüntü.....	4
Şekil 1.2. Atomun proton ve nötron sayılarına bağlı fonksiyonel olarak kararlılık gösterimi.....	8
Şekil 1.3. Uranyumun parçalanması.....	8
Şekil 1.4 PuC3 'nin 5 izomerinin moleküler grafikleri.....	17
Şekil 1.5 QTAİM yönteminde kritik noktaların gösterimi	18
Şekil 2.1 Avogadro programının açılış sayfasından bir örnek.....	22
Şekil 2.2 Multiwfn 3.8 programında AmC molekülü için açılan ana menü örneği.....	23
Şekil 3.1 U atomu için izoyüzey elektron yoğunluğuna (a.u.) bağlı hacmin ($\text{\AA}^3$) değişimi.....	25
Şekil 3.2 U atomun için izoyüzey elektron yoğunluğuna (a.u.) bağlı oluşan hacmin yarıçapının ($\text{\AA}$) değişimi.....	25
Şekil 3.3 ThC molekülünde bağ eksenı boyunca elektron yoğunluğunun değişimi.	30
Şekil 3.4 ThC molekülüne ait üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası.....	31
Şekil 3.5 Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası....	31
Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.....	32
Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.....	33
Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.....	34

Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.....	35
Şekil 3.6 WQTAIM Analizi Bağ Kritin Noktasına Ait Nicelikler.....	36
Şekil 3.7 AcC'nin (M=4) HOMO ve LUMO şekilleri.....	41
Şekil 3.8 ThC'nin (M=3) HOMO ve LUMO şekilleri.....	41
Şekil 3.9 UC'nin (M=3) HOMO ve LUMO şekilleri.....	42
Şekil 3.10 PuC'nin (M=5) HOMO ve LUMO şekilleri.....	43
Şekil 3.11 AmC'nin (M=6) HOMO ve LUMO şekilleri.....	44
Şekil 3.12 CmC'nin (M=7) HOMO ve LUMO şekilleri.....	45
Şekil 3.13 BkC'nin (M=6) HOMO ve LUMO şekilleri.....	46
Şekil 3.14 CfC'nin (M=9) HOMO ve LUMO şekilleri.....	47
Şekil 3.15 EsC'nin (M=10) HOMO ve LUMO şekilleri.....	48
Şekil 3.16 FmC'nin (M=5) HOMO ve LUMO şekilleri.....	49
Şekil 3.17 NoC'nin (M=3) HOMO ve LUMO şekilleri.....	50
Şekil 3.18 LrC'nin (M=4) HOMO ve LUMO şekilleri.....	51
Şekil 3.19 ThC (M=3) molekülünün değişik izoyüzey elektron yoğunluk değerleri için moleküler yüzeyler.....	53
Şekil 3.20 ThC molekülüne ait üç boyutlu elektron yoğunluğu haritası.....	54
Şekil 4.1 İç yük ayırımı ve MPI'nin dipol momente karşı değişimi.....	59

GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle birlikte enerji ihtiyacı da artmaktadır. En iyi enerji alternatiflerimizden biri de çekirdek bölünmesi üzerine kurulu nükleer enerjidir. Her ne kadar açtığı çevre problemleriyle ilgili tartışmalar devam etse de kimine göre çevreye en dost sayılabilecek enerji üretim şekli olduğu iddiası diğer avantajlarıyla birleşince en uygun alternatiflerden biridir. Bugün dünya üzerinde 32 ülkede enerji üretmek için 400'ün üstünde reaktör kullanılmaktadır [1]. Ülkemizde de Akkuyu'da bir nükleer reaktör açılışı yapılmıştır. Nükleer fisyon reaktörlerinde yakıt olarak uranyum, plütonyum ve toryum kullanılabilir. Toryum uranyuma göre tabiatta çok daha bol miktarda bulunmaktadır. Türkiye toryum rezervleri açısından Dünya'nın en zengin ülkelerinden biridir. Toryum izotopu (^{232}Th) nötron absorplayarak bölünebilir ^{233}U izotopuna dönüşebilir, dolayısıyla nükleer yakıt olarak kullanılabilir. Uranyuma göre bazı avantajlarından dolayı toryum tabanlı reaktörler konusunda araştırmalar yaygın olarak devam etmektedir [2]. Nükleer enerjide kullanılması yanında relativistik etkinin de bariz bir şekilde görüldüğü elementler olması dolayısıyla aktinit bileşikleri deneysel ve teorik bir çok bilimsel çalışmaya konu olmuştur [3,4]. Diğer taraftan f-elementleri ve bileşikleri açık f-alt kabuğu, yüksek relativistik ve elektron korelasyonu etkilerinden dolayı yüksek sayıda elektronik hale sahip olabilmektedir. Bu da sonuç olarak alışılmadık derecede karmaşık bir elektronik yapıya sahip olmalarına sebep olduğundan teorik olarak incelenmesi bu açıdan da büyük önem taşımaktadır [3].

Aktinitlerden U ve Pu nükleer yakıt olarak kullanılan UO_2 ve PuO_2 bileşiklerine sahiptir [5]. Aktinit karbürler nükleer yakıt olarak çok önceden düşünülmüş ancak oksitlerinin kullanılması sebebiyle ilgilenilmemiştir. Ancak şimdilerde IV. nesil reaktörlerde yeni bir yakıt çeşidi ihtiyacı için yeniden düşünülmeye başlamıştır. Uzun zaman öncede kütle spektrometrisiyle yapılan çalışmalarda Th, U ve Pu elementlerin karbür bileşikleri

gaz fazında tespit edilmiştir [6-7]. Yakın zamanda uranyum-karbon alaşımlarının lazer iyonlaştırması ile uranyum karbürler deneysel olarak gözlenmiş ve beraberinde kuantum kimyasal hesaplamalarla da incelenmiştir [8,9,10].

Aktinit serisi atom numarası 89 (Ac) ve 103 (Lr) arasındaki elementleri kapsar ve periyodik tablonun 5f bloğunda bulunurlar. Bu serideki bütün elementlerin her izotopu radyoaktiftir ve uranyum sonrası bütün elementler yapaydır. Bunun için bu elementlerin tabii olanların bileşiklerini sentezleyerek, kimyasal özelliklerini çalışmak radyoaktif olduklarından dolayı zor şartlarda gerçekleştirilmektedir. Diğerleri ise hem yapay hem de radyoaktif oldukları için çalışılması çok daha zor ve pahalıdır. Bunun için teorik çalışmalar henüz sentezlenmemiş bileşiklerin özelliklerinin teorik olarak incelenmesi ve deneysel olarak belirlenip teknolojik uygulamalara konu olacak özelliklerinin öngörülmesi büyük önem taşımaktadır. Aktinit monokarbürler katı fazda birçok çalışmaya konu olmuştur [1,11,12].

Pogany ve arkadaşları ise ThC, UC, PuC, and AmC moleküllerini relativistik kuantum kimyasal hesaplamalar yaparak çalışmıştır. Bu çalışmada temel hal geometrileri, bağlanma özellikleri ve elektronik absorpsiyon spektrumu incelenmiş $17\ 000\text{ cm}^{-1}$ e kadar uyarılmış halleri elde edilmiştir [13]. Diğer taraftan UC'nin kuintet temel hali katı neonda tuzaklanmış ve $871,6\text{ cm}^{-1}$ esas frekansı gözlenmiştir. Aynı çalışmada teorik analizi de yapılmıştır [10]. Bu çalışmada da kimyasal bağlanma ve molekül özelliklerinin atom numarasına bağlı olarak nasıl değiştiğini incelemek için bütün aktinitlerin oluşturduğu 15 monokarbür molekülü için meta-GGA fonksiyoneli kullanarak sistematik analiz yapılacaktır. Bunun için HOMO LUMO seviyeleri, dipol momentleri, frekansları, bağ uzunlukları, bağ mertebeleri ve termokimyasal özellikleri incelenip karşılaştırılacaktır. Ayrıca moleküler yüzey ve QTAIM analizi yapılacaktır.

1.GENEL BİLGİLER

1.1 Enerjinin Tarihçesi Ve Nükleer Enerji

Enerji insanlığı için vazgeçilmez bir ihtiyaç olagelmıştır. Hayatta kalmak adına ilk çağlardan beri farklı şekillerde elde edilip kullanılmış ancak modern çağ ile birlikte bu ihtiyaç git gide artmış ve devletleri farklı kaynaklar bulmaya itmiştir. Bu minvalde ülkeler enerji planlaması yaparken pek çok unsura dikkat etmelidirler. Bunları şöyle özetleyebiliriz; öncelikle yerel kaynaklar değerlendirilmeli böylelikle dış ülkelere bağımlılığın en az seviyeye indirilmesi amaçlanmalıdır. İkinci olarak giderek gelişen teknolojiye ayak uyduracak seviyede olmalıdır. Diğer önemli bir nokta da yenilenebilir ve sürekli olmasıdır. Bunun yanında çevreye ve ekolojik dengenin korunmasına özen gösterilmeli ve maliyeti düşük olup devleti zorlamamalıdır [14].

Enerji ihtiyacının karşılanmasına tarihsel olarak baktığımızda; ihtiyacın karşılanması ilk olarak odun ve biyolojik kütlelerin yanması ile olmuştur. Daha sonra geçirilen döneme bağlı olarak maden işleme ve şekillendirme amaçları ile odun biyokütlesi karbonize edilerek karbonca zengin odun kömürü elde edilmiş ve çeşitli amaçlar için açığa çıkan yüksek ısı enerjisi kullanılmıştır. İlerleyen teknolojiyle birlikte enerji ihtiyacı da artmış dolayısıyla kömür yeterli olmaz duruma gelmiştir. Farklı kaynak arayışları ve madenciliğin de gelişmesiyle birlikte yer altında yıllarca beklemiş fosilleşmiş kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar keşfedilmiştir. Ancak dünya üzerinde bu fosil yakıtların dağılımı eşit ve dengeli olmadığı için kaynağı elinde bulundurmamak önemli bir güç haline gelmiş bu da birçok savaşa, sömürgecilik gibi yollara sebep olmuştur. Sanayi devrimi ile beraber artan ihtiyaçlarla birlikte elektrik enerjisi kullanılmaya başlanmış bu sayede enerjinin iletimi ve taşınması kolaylaşmıştır. Bu gelişme beraberinde teknolojik ilerlemenin büyük alanlara yayılmasını getirmiştir [2].

Enerji ihtiyacının nüfus artışıyla beraber giderek artması sebebiyle enerji yeterli gelmemiş ve bilim insanlarını farklı enerji kaynaklarını aramaya itmiştir. Buna örnek olarak yenilenebilir enerji, yakıt hücresi gibi teknolojiler ardından da atom enerjisi olarak adlandırılan nükleer enerji verilebilir. Atom enerjisi diğer enerji üretim yollarına göre çok daha fazla enerji sağlayabilen, temiz, güvenli ancak kontrolü zor ve dikkat edilmesi gereken bir türdür. Çernobil kazasında ve İkinci Dünya Savaşı örneğinde de görüldüğü gibi dikkat edilmediğinde ve kötüye kullanıldığında kitleleri çok zor durumda bırakabilen bir hale dönüşebilmektedir. Nagazaki kazası sonrası çevrenin nasıl etkilendiği Şekil-1’de görülebilmektedir. Bu enerji atom çekirdeklerinin etkileşimiyle açığa çıktığı için çekirdek anlamına gelen ‘nucleus’ kelimesinden türetilmiş olup Nükleer Enerji olarak adlandırılmaktadır [2].



Şekil 1.1 Nagazaki’ye atılan atom bombası sonrası görüntü[2]

Nükleer enerji diğer enerji türleri kadar popüler olamamıştır; bunun sebepleri arasında geçmişte yaşanmış kaza ve nükleer saldırılar ve yakıt, imalat ve kurulum için gerekli olan yüksek maliyettir. Bu sebeple daha çok ekonomik seviyesi yüksek ve bu alandaki araştırmalara ve bu maliyeti karşılayabilen ülkelerde nükleer enerjinin yaygın olduğu görülmektedir. Yüksek maliyetine rağmen bazı ülkelerin nükleer enerjiye yönelmesi ise

ülkelerin enerji ihtiyacını karşılama adına önemli ve verimli bir kaynak olduğu ile açıklanabilmektedir [2]. Aşağıda Tablo 1.1 ‘de 2019 yılına ait Nükleer Akademi’nin Nükleer Santral bilgileri detaylı biçimde görülmektedir.

Tablo 1.1 Elektrik ihracatı yapan ülkelerde işletme ve inşa halindeki nükleer santral sayıları [15]

ÜLKELER	REAKTÖR SAYILARI	İNŞA HALİNDEKİ REAKTÖRLER	ELEKTRİK ÜRETİMİNDEKİ PAYI (%)
ABD	98	2	20.1
Fransa	58	1	71.6
Çin	46	11	3.9
Japonya	42	2	3.6
Rusya	37	6	17.8
Kore	24	5	27.1
Hindistan	22	7	3.22
Kanada	19	–	14.64
Ukrayna	15	2	55.1
Birleşik Krallık	15	1	19.3
İsveç	8	–	39.6
Almanya	7	–	11.6
Belçika	7	–	49.9
İspanya	7	–	21.2
Çek Cumhuriyeti	6	–	33.1
Pakistan	5	2	6.2
İsviçre	5	–	33.4
Finlandiya	4	1	33.2
Macaristan	4	–	50
Slovakya	4	2	54.1
Arjantin	3	1	4.5
Brezilya	2	1	2.7
Bulgaristan	2	–	34.8
Meksika	2	–	6.1
Romanya	2	–	17.7
Güney Afrika	2	–	6.7
Ermenistan	1	–	32.5
İran	1	–	2.1
Hollanda	1	–	2.9
Slovenya	1	–	39.1
Tayvan	4	2	9.3
BAE	–	4	
Belarus	–	2	
Bangladeş	–	2	
Total	454	55	

Türk Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığındaki verilere göre ise 2022 yılının Mayıs ayı

baz alındığında, 32 ülkede 441 nükleer reaktör aktif olarak bulunmaktadır. Bu santrallerde üretilen elektrik enerjisi ise toplam dünya enerji ihtiyacının %10'unu karşılamaktadır. 17 ülkedeki 53 reaktör ise inşa edilmektedir. Bunlar şu şekilde detaylandırılabilir; Çin'de 15, Hindistan'da 8, Rusya'da ise 4 adet. Bunların yanında Birleşik Arap Emirlikleri, ABD, İngiltere, Ukrayna, Slovakya, Bangladeş ve Japonya'da 2, Güney Kore'de ise 4, Brezilya, Arjantin, İran, Fransa ve Beyaz Rusya'da 1 nükleer reaktör inşa edilmeye devam etmektedir.

1.2 Nükleer Enerjinin Doğuşu Ve Radyoaktivite

Maddenin bütün özelliklerini taşıyan en küçük yapıtaşı olarak adlandırılan atomun bir çekirdeğe sahip olduğu ve bunun da alt yapı olarak proton ve nötrondan oluştuğu 20.yüzyılın ilk yarısında keşfedilmiştir. İlk olarak John Dalton(1766-1844) her elementin atom adı verilen en küçük ve bölünemeyen tanecikten oluştuğu fikrini öne sürmüştür. Atomun bölünemediğini ve kimyasal tepkimelerle değiştirilemediğini ifade etmiştir. 1897 yılında ise J.J. Thomson katot ışını tüpü kullanarak atomun iç kısmının pozitif yükü dolu olduğunu ve küre şeklinde olduğunu ve elektronların bu küre içinde olduğu kuramını öne sürmüştür. Rutherford yaptığı saçılma deneyiyle 1911'de atomun kütesinin çok büyük bir kısmının pozitif yüklü olduğunu, çekirdek etrafında büyük boşlukların olup elektronların bu boşlukta bulunduğu şeklinde açıklamıştır. 1913 yılında Niels Bohr ise Planck'ın kuantumlu enerji düzeyleri düşüncesinden ve Rutherford'un önerilerinden etkilenerek elektronların çekirdeğin çevresinde dairesel yörüngelerde bulunduğu bir model ortaya koymuştur. Atom ve alt yapısıyla ilgili yapılan araştırmalar ışığında proton, elektron ve nötron 1960'lara kadar da alt yapı olarak kabul edilmektedir. Bu yapılar arasında belli bir kuvvet oluşmaktadır. Murray Gell-Mann ve George Zweig tarafından 1964 yılında yapılan çalışmalarla proton ve nötronun temel yapı taşı olmak yerine kuark ve antikuarkların oluşturduğu söylenmiş olup bunu ispat etmek için 1967-1973 yılları arasında Stanford Doğrusal Hızlandırıcı Merkezinde elektron, proton ve nötronlar çarpıştırılarak atom altı parçacıklar bulunmaya çalışılmıştır.

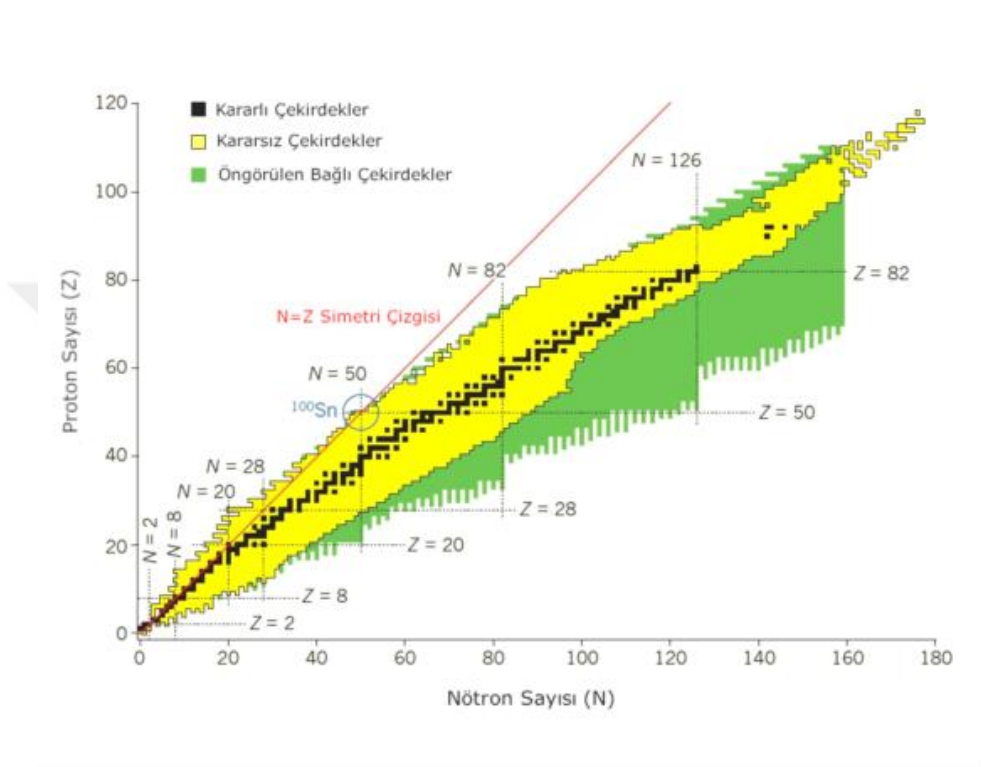
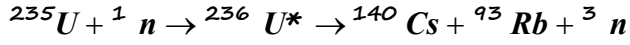
Atomun yapısıyla ilgili çalışmalar devam ederken ve hala netleştirilemezken Henri Becquerel 1896 yılında C. Röntgen'in 1895'te yapmış olduğu X-ışınları buluşundan çok etkilenerek uranyum tuzu kristallerinin radyasyon yaydığını keşfetmiş ve böylelikle radyoaktivite ilk olarak ortaya konmuştur. Becquerel'in uranyumla ilgili çalışmalarını

merak eden Ernest Rutherford 1897 yılında atom modelini ortaya koyarken iki yeni ışıma daha fark etmiştir. Bunlara Yunan Alfabesinin ilk iki harfi olan α ve β isimlerini vermiş, birinin ağır ve pozitif yüklü olduğunu diğerininse hafif ve negatif yüklü olduğunu bulmuştur. Diğer yandan Marie Curie ve eşi Pierre Curie toryumun uranyuma benzer şekilde ışıma yaptığını bularak radyoaktivite teriminin ışın yayan elementleri ifade etmek için kullanılabileceği fikrini sunmuşlardır. Daha sonra polonyum ve radyum elementini 1898 yılında keşfetmişler; bu çalışmalarından dolayı ise 1903 yılında Nobel Fizik Ödülüne layık görülmüşlerdir. Aktinyum adını vererek yeni bir radyoaktif elementin keşfini ise Andre Debierne yapmıştır. Paul Villard ise yüksüz ancak α ve β 'dan farklı olarak kısa dalga boylu ve elektromanyetik radyasyon olan, ancak maddeye çok daha nüfuz edici olup adına γ verdiği bir ışıma bulmuştur. Daha sonra Soddy ve Richards yaptıkları çalışmalarla aynı proton sayısına sahip ancak farklı özellik gösterebilen sonradan izotop adı verilecek farklı atomlar keşfetmişlerdir. Bu farklılığın da nötron sayılarındaki farklılıktan kaynaklandığı belirlenmiştir [16]. Ernest Rutherford'un 1908 de atomların radyoaktif ışıma sonrası değişmesini ortaya koymasıyla ilgili araştırmaları Nobel Ödülü'ne layık görülmüştür [14].

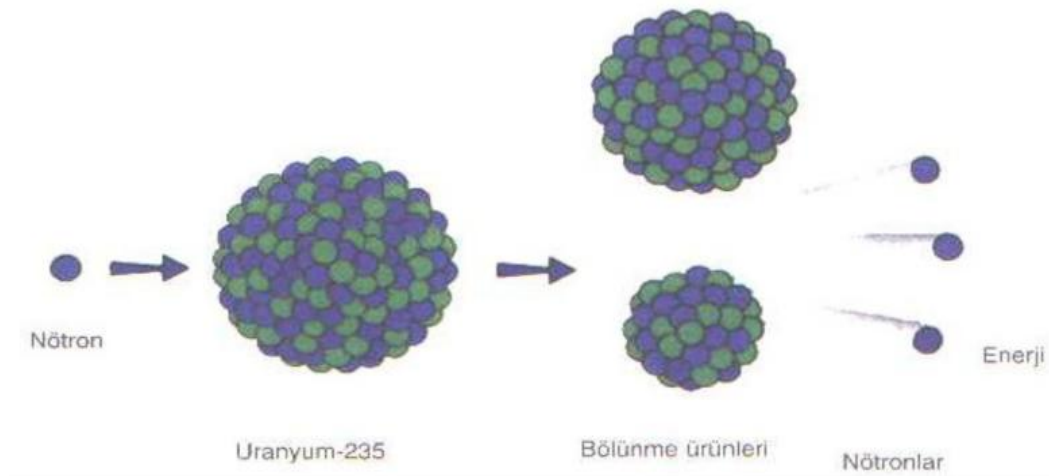
Bir atomun kütlesinin çoğunluğunu proton ve nötron oluşturmaktadır. Ancak ölçüldüğünde atomun kendi kütlesinin toplam ölçülen kütleden daha küçük olduğu bulunmuştur, Einstein'ın da açıklamasıyla bu kütle farkı enerjiye dönüşmektedir. Bağlanma enerjisi adı verilen bu fark çekirdekdeki nötron ve protonu bir arada tutmak içindir. Bağlanma enerjisi yüksek olan atomlara kararlı atom adı verilirken nükleon başına düşen bağlanma enerjisi düşük olan atomlara ise kararsız ya da radyoaktif atom denilmektedir. Kararlı atomlara örnek olarak karbon, helyum verilirken diğer yandan radyoaktif elementlere örnek olarak bu tezde de incelenen uranyum, aktinyum verilebilir. $\frac{n}{p}$ miktarı 1'e yakın atomlar kararlı olmakla birlikte bu orana ulaşmak için atom çeşitli ışımlar yaparak kararlı hale gelmeye çalışmaktadır. Bu konularda çalışmalar günümüze kadar devam etmekle birlikte nükleer santrallerde de enerji üretmek için temel radyoaktif reaksiyonlara başvurulmaktadır.

Nükleer enerji dendiğinde iki tür reaksiyon akla gelmektedir; fisyon ve füzyon reaksiyonları. Fisyon reaksiyonları ağır atom çekirdeklerinin parçalanması sonucu açığa çıkan çok yüksek enerjili reaksiyonlardır. Bu parçalanma nötron ile bombardıman

edilerek olmakta ve kendisinden daha küçük iki veya daha fazla atoma parçalanmaktadır. Örnek olarak aşağıda reaksiyon gösterilmektedir.



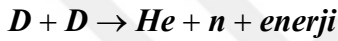
Şekil 1.2 Atomun proton ve nötron sayılarına bağlı fonksiyonel olarak kararlılık gösterimi [16]



Şekil 1.3 Uranyumun parçalanması[14].

1 kg Uranyum parçalanmasıyla açığa çıkan enerji miktarı 22 milyar kJ olmakla birlikte bu değer 1,3 milyon kg kömürün enerjisine yaklaşık olarak denktir. Açığa çıkan nötronların ortamdaki diğer atomlarla reaksiyona girip onları parçalaması gibi olaylar olabilmektedir ancak nükleer santrallerde bu gibi zincirleme reaksiyonlar kontrol altında tutulmakta ve sorun yaşanmamaktadır.

Füzyon reaksiyonu da fisyon reaksiyonunun tam tersi olarak küçük olan iki ve daha çok atomun birleşerek daha büyük kütleli bir atom meydana getirmesidir. Evrenin oluşumunda sıkça rastlanan özellikle güneş ve yıldızlardaki enerji üretimi bu şekildedir. Aşağıda füzyon reaksiyonlarına örnek olarak Döteryum ve Tritiyum atomlarının birleşerek He atomu oluşturması gösterilmektedir.



Ancak bu reaksiyonun gerçekleşebilmesi için sıcaklığın 100 milyon °C ye ulaşması gerekmektedir. Bunun yanında 1 gr Döteryum-Tritiyum'un reaksiyonundan açığa çıkacak enerji miktarı 160milyon kJ olmaktadır [14]. Az bir miktar radyoaktif elementin açığa çıkardığı enerji muazzamdır. Ancak nükleer santrallerin sıkı bir denetimle ve titizlikle atık meselesini çözmeleri ve herhangi bir kaza ihtimaline karşı tedbirli olmaları gerekmektedir. Buna karşın nükleer santraller diğer kömür ve petrol gibi fosil yakıt kullanan diğer enerji santrallerine bakarak çevreye karbondioksit gibi zararlı gazlar salmamaları sebebiyle çok daha çevre dostudurlar. Maliyeti yüksek olsa dahi uzun vadeli düşünüldüğünde çok daha ucuz ve verimli olabilmektedir ve bu yüzden dünyada çok sayıda ülkenin vazgeçilmez enerji üretme sistemidir [17].

Nükleer santrallerde en sık kullanılan elementler U ve Pu'dur ancak bunların da UO_2 ve PuO_2 gibi oksit formları daha çok kullanılmaktadır [18]. Buna ek olarak toryum da Dünya'daki en zengin kaynağa sahip olmamızdan dolayı nötron absorptasyonu sonucu bölünerek ^{233}U izotopuna dönüşebilir ve kullanılabilir [2]. Oksitlerinin kullanılmasından dolayı da aktinit serisinin korbürleri kullanılmamış ama yeni nesil reaktörler için farklı enerji kaynakları araştırılmaktadır.

1.3 Aktinitler

Aktinitler atom numaraları 89(Ac) ile 103(Lr) arasında değişen, periyodik tablonun 7.sirasında 5f bloğunda yer alan gruptur. Aktinit serisi elementleri iç geçiş elementleri olarak adlandırılmakla beraber, dolmamış (d) orbitalleri nedeniyle değişik değerliklerde bileşikler yapabilmektedirler. Geçiş elementleri kimyasal tepkimelerinde d orbitalinden önce s orbitalinden elektron vererek reaksiyona girmektedirler [19]. 5f altkabuğundaki elektron popülasyonu ise Z (atom numarası) arttıkça artmaktadır. Lantinitlerden farklı olarak aktinitlerde 5f orbitalleri, ligand orbitalleri ile örtüşebilecek şekilde uzamaktadırlar [20].

İçerdiği elementlerin hepsi radyoaktif olmakla birlikte uranyum sonrası diğerleri yapay elementtir. İlk dört element olan Ac, Th, Pa ve U doğada bulunmaktadır. En kararlı değerlik +3 denilebilir. Radyoaktif olmalarından dolayı bu elementlerin doğallarıyla kimyasal olarak çalışmak zor olmakta; yapay olanları ise maliyet olarak da zorlamaktadır. Bundan dolayı aktinit grubu daha çok teorik olarak çalışılan bir gruptur. Bunun için teorik çalışmalar henüz sentezlenmemiş bileşiklerin özelliklerinin teorik olarak incelenmesi ve deneysel olarak belirlenip teknolojik uygulamalara konu olacak özelliklerinin öngörülmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmalarla teknolojik olarak faydalı olacak tarafları belirlenmektedir. Nükleer enerji santrallerinde en çok kullanılanları ise Th, U, Pu elementlerinin karbür bileşikleridir.

Diğer taraftan f-elementleri ve bileşikleri açık f-alt kabuğu, yüksek relativistik ve elektron korelasyonu etkilerinden dolayı yüksek sayıda elektronik hale sahip olabilmektedir. Bu da sonuç olarak alışılmadık derecede karmaşık bir elektronik yapıya sahip olmalarına sebep olduğundan teorik olarak incelenmesi bu açıdan da büyük önem taşımaktadır [3].Elektronların ışığa kıyasla yüksek hızından kaynaklanan relativistik etki, s ve p orbitallerinin altkabuklarında radyal büzölmeye ve enerjik stabilizasyona, spin-yörünge bölünmesine, radyal genişlemeye ve d ve f (dış) orbitallerin dengesizleşmesine neden olur. Bunların büyüklük sırası aynı olmakla birlikte kabaca atom numarasının karesi oranında artmaktadır [20].

Daha önceden de belirtildiği gibi aktinitlerin tamamı radyoaktif, çoğunluğu ise yapay olarak sonradan sentezlenmiştir. Aktinit bileşikleri deneysel ve teorik bir çok bilimsel çalışmaya konu olmuştur [3,4]. Aktinitlerden U ve Pu nükleer yakıt olarak kullanılan

UO₂ ve PuO₂ bileşiklerine sahiptir [5]. Buna ilaveten toryum uranyuma göre tabiatla çok daha bol miktarda bulunmaktadır. Türkiye toryum rezervleri açısından Dünya'nın en zengin ülkelerinden biridir. Toryum izotopu (²³²Th) nötron absorplayarak bölünebilir ²³³U izotopuna dönüşebilir, dolayısıyla nükleer yakıt olarak kullanılabilir. Uranyuma göre bazı avantajlarından dolayı toryum tabanlı reaktörler konusunda araştırmalar yaygın olarak devam etmektedir [2].

Geçiş metal karbürleri son derece serttirler, genellikle NaCl benzeri ya da CsCl benzeri yapılarda kristalleşirler. Korozyona dayanıklı olmakla birlikte, çok yüksek erime noktalarına sahiptirler. Bu özellikler, karbon (C) s-p ve geçiş metali d-orbitalleri arasındaki güçlü kovalent bağa işaret etmektedir. İyonik bağ ile ilişkili kristal yapıları gösteren bu bileşiklerde kovalent bağ ile ilişkili özelliklerin bulunması ilginç bir durumdur [21].

Aktinitler daha detaylı olarak atom sırasına göre incelenecektir [3]. Aşağıdaki Tablo 1.2'de tüm elementlerin detaylı bilgileri de gösterilmektedir. Aktinitlerin atom sırasına göre genel özellikleri incelendiğinde Aktinyumdan Plutonyuma kadar atom yarıçapının düştüğü daha sonra Plutonyumdan itibaren ise tekrar artmaya başladığı görülmektedir. Atom numarası arttıkça erime sıcaklıklarında düzenli bir artış ya da düşüş görülmemekle beraber en yüksek erime sıcaklığına sahip olan element Th ve Pa'dır.

Aktinyum(Ac): Atom numarası 89 ve kütle numarası 227 amu olan elementin erime noktası 1050 °C, kaynama noktası 3200 °C dir. Yeryüzünde nadir bulunur. Kristal yapısı kübik olmakla birlikte yoğunluğu 10,07 g/cm³'tür. Andre Debiere tarafından bulunan element nötron kaynağı olarak ve termoelektrik enerji üretiminde kullanılmaktadır. Ac'nin yarılanma ömrü uzun β⁻ ışıması ile 22 yıl sürmektedir. Miligram seviyesindeki tek kaynağı ise radyumun nötron radyasyonudur [22].

Aktinyumun ayrılması iki şekilde olmakla birlikte bunlar; aktinyumun yarılanma ürünlerinden ve radyumdandır. Oksit formu olan Ac₂O₃ şeklinde ve termoiyonik güç kaynağı olarak kullanılmak üzere sentezlenmektedir. Radyumdan 150 kat daha radyoaktif bir element olduğu bilinmektedir [23].

Toryum (Th): Toryum elementinin kütle numarası 232,04 amu'dur ve atom numarası ise 90'dır. Erime noktası 1750 °C ve kaynama noktası ise 4790 °C olarak bilinmektedir.

Aktinyum gibi kristal yapısı kübik ve yoğunluğu $11,72 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Nötron ile etkileşime girdiğinde nükleer yakıtı olarak sık kullanılan U^{233} 'e dönüşür. Kızılötesi fotoelektrik hücrelerde, tungsten tellerin kaplanması ve güçlü alaşımların eldesinde kullanılmakla birlikte oksitli bileşikleri yüksek ısıya dayanıklı malzemelerde ve tungsten kullanılan lambalarda kristal granül büyüklüğünü kontrol etmekte kullanılmaktadır. Ayrıca petrolün ayrıştırılmasında katalizör olarak görev almaktadır. Yer kabuğunda yaklaşık %0,001 ile %0,002 arasında bulunmakla uranyumun 3 katı bir orana sahiptir. Toryum 9000°C - 12000°C arasında grafit ile olan reaksiyonlarına bakılmış, ThC oluşumu için 12000°C 'nin altında oluşabildiği, ThC_2 oluşumu için 13000°C 'nin gerekli olduğu bulunmuştur [22].

Tablo 1.2. Aktinitler ve bazı özellikleri[22]

Z	Sym- bol	Name	Electronic structure	Z	Sym- bol	Name	Electronic structure
89	Ac	Actinium	$6d7s^2$	100	Fm	Fermium	$5f^{12}7s^2$
90	Th	Thorium	$6d^27s^2$	101	Md	Mendelevium	$5f^{13}7s^2$
91	Pa	Protactinium	$5f^26d7s^2$ or $5f^{16}d^27s^2$	102	No	Nobelium ^a	$5f^{14}7s^2$
92	U	Uranium	$5f^36d7s^2$	103	Lr	Lawrencium ^a	$5f^{14}6d7s^2$
93	Np	Neptunium	$5f^37s^2$	104	Rf	Rutherfordium ^a (eka-hafnium)	
94	Pu	Plutonium	$5f^67s^2$	105		"Hahnium" (eka-tantalum)	
95	Am	Americium	$5f^77s^2$	106		eka-tungsten	
96	Cm	Curium	$5f^76d7s^2$	107		eka-rhenium	
97	Bk	Berkelium	$5f^86d7s^2$ or $5f^97s^2$	108		eka-osmium	
98	Cf	Californium	$5f^{10}7s^2$	109		eka-iridium	
99	Es	Einsteinium	$5f^{11}7s^2$	110		eka-platinum	
				111		eka-gold	
				112		eka-mercury	

Element	Metal		$E^0 \text{ (V)}^c$	Ionic radius (Å) ^d	
	m.p. (°C)	Radius (Å)		M^{3+}	M^{4+}
Ac	1050	1.88	~ -2.6	1.11	—
Th	~1750	1.795		—	0.90
Pa	1560	1.64		—	0.96
U	1132	1.57	-1.80	1.03	0.93
Np	639	1.56	-1.83	1.01	0.92
Pu	640	1.60	-2.03	1.00	0.90
Am	944	1.74	-2.36	0.99	0.89
Cm	1350	1.75		0.985	0.88
Bk	986 ^f	1.76		0.98	
Cf				0.977	

Protoaktinyum(Pa) : Atom numarası 91 olan elementin kütle numarası 231,04 amu hesaplanmıştır. Erime noktası 1600°C 'dir ancak kaynama noktası tam olarak bilinmemektedir. 1917 yılında Freidrich Soddy tarafından bulunmuştur. Yoğunluğu ise $15,4 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Yarılanma ömrü $3,28 \times 10^4$ olan protoaktinyumun doğada bulunma oranı radyum kadardır. Bir ton uranyumda 340 mg protoaktinyum bulunmaktadır ayrıca

uranyum filizlerinin çeşitli kalıntılarından elde edilebilmektedir. Bu metal birçok araştırmacı tarafından üretilmiştir [22].

Uranyum (U) : Uranyum elementinin kütle numarası 238,03 olmakla birlikte atom numarası 92 'dir. Erime noktası 1132 °C, kaynama noktası ise 3818 °C olarak bulunmuştur. Yoğunluğu ise 18,95 'tir. Martin Klaproth tarafından 1789 yılında keşfedilmiştir. Uranyum uzun süre boyunca camlara renk vermesi amacıyla kullanılmış son yüzyılda ise nükleer santrallerde ve nükleer silah yapımında önemli rol oynamaktadır. Aynı zamanda ağır hava taşıtlarının kanatlarında ağırlık yapması için kullanılmakta olup zırh kaplamada da rol oynamaktadır. Doğada bulunan en ağır elementtir, yer kabuğunda ortalama 4 ppm kadar bulunmaktadır. Deniz suyundaki bulunma durumu 0,002 ppm kadardır. ^{238}U izotopunun yarılanma ömrü $4,5 \times 10^9$ olup, doğada bulunma oranı %99,28'tir. ^{235}U izotopu ise %0,71 oranında bulunmakla birlikte yarılanma oranı 7×10^8 'dir. ^{234}U 'ün yarılanma ömrü $2,35 \times 10^5$, doğada bulunma oranı ise %0,005 'tir. Uranyumun suyla kompleks oluşturma özelliği bulunmaktadır, kaynar su UO_2 ve H_2 oluşturup daha sonra metal hidrür oluşturmaktadır [22].

Neptünyum (Np): Atom numarası 93 olan atomun kütle numarası 237 amu'dur. Erime noktası 640 °C iken kaynama noktası 3902°C olmaktadır. Yoğunluğu $20,45 \text{ g/cm}^3$ olan elementin bulunuşu 1940 yılında E.M.McMillan tarafından olmuştur. Uranyumun nötron ile bombardımanından elde edilen, $2,14 \times 10^6$ yıllık yarılanma ömrüyle tek izotopa (Np^{237}) sahiptir bunun yanında ^{238}Pu 'un elde edilmesinde önemli rol oynar. Neptünyumun hidrojenle hidrit oluşturmaları için 50 °C yeterli iken, grafit ile karbürlerini oluşturabilmesi için (NpC ve Np_2C_3) sıcaklığın 1200 °C ye ulaşmasına ihtiyaç vardır [22].

Plütonyum (Pu): Aktinitlerin diğer bir elementi olan Plütonyumun atom numarası 94, kütle numarası ise 244 amu'dur. Erime noktası 639,5 °C, kaynama noktası ise 3235 °C olarak bulunmuştur. 1940 yılında G. T. Seaborg keşfetmiştir. Yoğunluğu $19,84 \text{ g/cm}^3$ olan Pu nükleer silahlarda patlayıcı olarak kullanılmakla birlikte ^{238}Pu izotopu Apollo'nun ay görevlerinde sismik ekipmana destek için güç verici olarak kullanılmıştır. Ayrıca diğer bir kullanım alanı da kalp atışlarını düzenleme ile ilgilidir. Pu'nun 1 kg'nın patlaması 20bin ton kimyasal patlayıcıyla aynı değerdedir. Bazı izotoplarının yarı ömrü

çok kısa olmakla birlikte ^{239}Pu 'nun eldesi daha kolay olmaktadır; bunun sebebi de uranyumun radyasyonu sonucu sürekli elde edilebilmesidir [22].

Amerikyum (Am) : Kütle numarası 243 amu olan Am'un atom numarası 95'tir. Erime noktası $994\text{ }^{\circ}\text{C}$ olurken kaynama noktası 2607°C olmaktadır. Kristal yapısı hekzagonal yapıdadır. Yeryüzünde nadir bulunan elementlerdendir. Yoğunluğu $13,6\text{ g/cm}^3$ 'tür. Plütonyumun kaşifi olan G. T. Seaborg tarafından 1945 yılında bulunmuştur. α -emici olan iki adet izotopu bulunmaktadır; bunlardan ^{241}Am 'in yarı ömrü 458 yılken ^{243}Am 'ün yarı ömrü ise 7400 yıldır. Bunlardan ^{241}Am kullanım alanı duman belirleme işleminde kullanılmaktadır [22].

Küriyum (Cm) : Atom numarası 96 olan elementin kütle numarası 247 amu'dur. Erime noktası $1340\text{ }^{\circ}\text{C}$ iken kaynama noktası bilinmemektedir. Yeryüzünde nadir bulunan bir element olup kristal yapısı da net olarak bilinmemektedir. Yoğunluğu $13,511\text{ g/cm}^3$ olan küriyumun keşfedilmesi 1944 yılında G.T. Seaborg tarafından olmuştur. İki adet izotopu bulunmakta olup ikisi de α -emicidir. Diğer aktinit grubundaki elementlere nazaran yarı ömrü daha kısadır. ^{242}Cm 'nin yarılanma ömrü 162 gün hesaplanmış, ^{244}Cm 'nin ise 18 yıldır. ^{242}Cm 'nin eldesi AmO_2/Al alaşımının radyasyonu sonucu olmaktadır. ^{239}Pu 'nun uzun süreli radyasyonundan ise ^{244}Am elde edilmektedir. Yeryüzünde az miktarda bulunmasından dolayı kullanım alanı sınırlı olmakla birlikte Mars seferinde alfa parçacığı kaynağı olarak kullanılmıştır [22].

Berkelyum (Bk) : 1949 yılında G.T.Seaborg tarafından keşfedilen berkelyumun atom numarası 97, kütle numarası 247 amu'dur. Kristal yapısı ve yoğunluğu bilinmemektedir. Az sayıda bileşiği olup Amerikyumun alfa bombardımanı sonucu elde edilmiştir. Erime ve kaynama noktası bilinmemektedir. İzotoplarından biri olan ^{249}Bk 'nin yarı ömrü 314 gündür, ^{247}Bk 'nın ise 1400 yıl yarı ömre sahiptir [22].

Kaliforniyum (Cf): Atom numarası 98 olan elementin kütle numarası 251 amu'dur. Erime ve kaynama noktası bilinmemektedir. Aynı şekilde kristal yapısı ve yoğunluğu bilinmemektedir. Yeryüzünde nadir bulunmaktadır, kullanım alanları ise nükleer araştırmalarda fisyon parçacığı olarak, altın ve gümüş aramalarında, nem ölçüm aracı olarak petrol kuyularında kullanılmaktadır. G.T. Seaborg tarafından 1950 yılında bulunmuştur. İki tane α -emici izotopu vardır; bunlar ^{252}Cf ve ^{249}Cf dir. ^{252}Cf 'nin yarı

ömrü 2,6 yıldır, kendi kendine bölünebilme özelliğine sahiptir; ^{249}Cf 'un yarılanma ömrü ise 360 yıl olmaktadır [22].

Einsteinyum (Es) : yeryüzünde nadir bulunan elementlerden olan Es'un bulunuşu 1952 yılında Argonne, Kalifornia Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Atom numarası 99 olan elementin kütle numarası 252 amu'dur. Erime ve kaynama noktası tam olarak bulunamamıştır [22].

Fermiyum (Fm): Einsteinyum ile aynı üniversitede 1953 yılında üretilen elementin atom numarası 100, kütle numarası ise 257 amu'dur. Hakkında çok fazla bilgiye sahip olunamayan element yeryüzünde nadir bulunur [22].

Mendeleviyum (Md): Elementin kütle numarası 258 amu, atom numarası ise 101'dir. 1955 yılında G.T.Seaborg tarafından keşfedilen element yeryüzünde nadir bulunmaktadır [22].

Nobelyum (No): Nobel Fizik Enstitüsü tarafından 1957'de keşfedilmiştir. Atom numarası 102, kütle numarası ise 259 amu'dur [22].

Lawrensiyum (Lr) : Aktinit serisinin son elementi olan Lr'nin atom numarası 103, kütle numarası ise 262 amu'dur. Elementin keşfi 1961 yılında Albert Ghiorso tarafından olmuştur [22].

1.4. Aktinit Karbürleri

Aktinit karbürler nükleer yakıt olarak çok önceden düşünülmüş ancak oksitlerinin kullanılması sebebiyle ilgilenilmemiştir. Ancak şimdilerde IV. nesil reaktörlerde yeni bir yakıt çeşidi ihtiyacı için yeniden düşünölmeye başlamıştır. AnC_4 ($\text{An} = \text{Th}, \text{U}$) alaşımlarının lazerle iyonlaştırılması sonucu gaz fazında An_mC_n^+ katyonları ($m = 1, n = 2-14$, ve $m = 2, n = 3-18$) deneysel olarak tespit edilmiştir [9]. Bu çalışmada da Ac-Lr ($Z=89-103$) arasındaki 15 element için An_mC_n ($m = 1, n = 1-4$, ve $m = 2, n = 2-4$) molekülleri gaz fazında DFT ile incelenecektir. Elde edilen yapıların moleküler yüzey, QTAİM, yük, sınır orbital, LMO analizleri gerçekleştirilecektir.

Daha önceden belirtildiği gibi aktinit karbürlerin yeni nesil nükleer reaktörlerde yakıt olarak kullanılma potansiyelinden dolayı son yıllarda tekrar araştırmacıların ilgisini

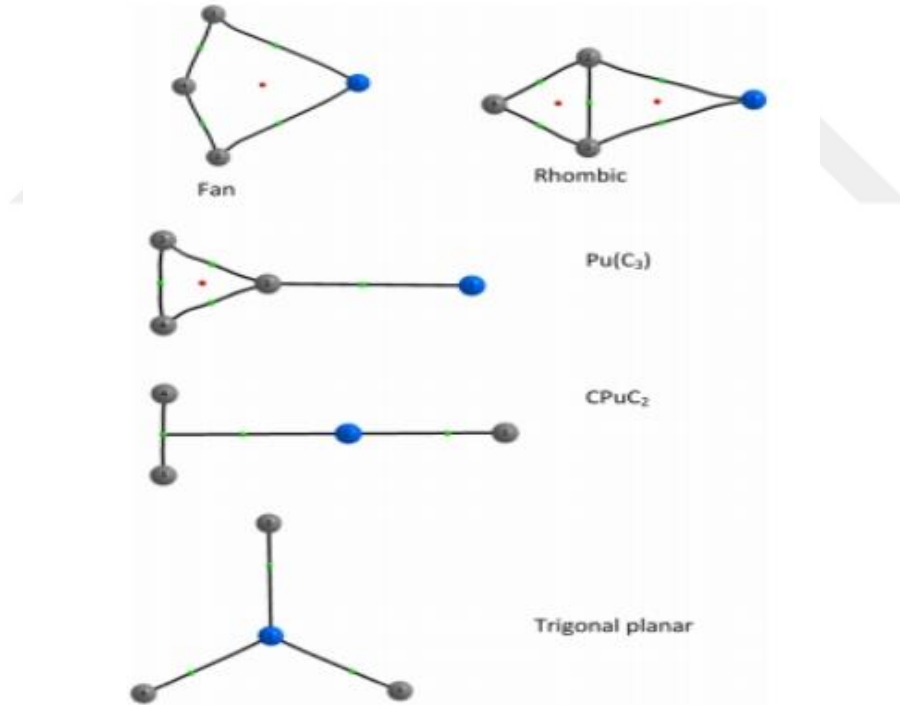
çekmeye başlamıştır. Moleküler aktinit karbürleri karbür sistemlerin altında yatan kimyayı anlamaya yarayan bir temel sağlar. Moleküler AnC_n ($An = Th, U; n=1-6$) ilk olarak metal karbürlerin Knudsen efüzyon kütle spektrometrik girişimleriyle bulunmuştur. Toryum ve Uranyum karbürlerinin oluşumu AnC_n^+ , $n=1-6$, plazma ve temel iyonlaşma kaynaklarıyla yapılan kütle spektrometri çalışmalarında gözlemlenmiştir [8].

Son zamanlarda, karbonca zengin uranyum/karbon alaşımlarının lazerle buharlaştırılması çalışmalarını UC ve UC_2 'nin argondaki atom reaksiyonları takip etmiştir. Bu reaksiyonların aydınlatılması ise matrix-izolasyon IR spektrometri ve kimyasal kuantum hesaplamaları ile olmuştur. Atomlaşmış U ve C'un ardışık reaksiyonları sonucunda UC_2 (CUC)'nin linear yapısı tercih edilmiş, $U + C \rightarrow UC$ ve $UC + C \rightarrow CUC$, bisiklik yapısı $U(CC)_2$ ve trisiklik çeşitleri için $U(CC)_3$ kanıtlar bulunmuştur. Moleküler UC_2 için yapılan son teorik hesaplamalar, lineer yapının üçgen yapıya kıyasla daha yüksek enerjide olduğunu göstermiştir. Aynı hesaplamalar, Th, Am ve Pu için de yapılmış, yapıları incelenmiştir [8].

Smalley ve arkadaşları lazer buharlaştırma kaynağı ve UO_2 -grafit kompozit sistemi kullanarak UmC_n türlerini ve C_{28} ile elde edilen UmC_{28} dengesini göstermeye çalıştılar. $U_{2m}C_n$ 'nin oluşumuna kanıt olarak $U_{2m}C_{50}$ ile başlamak gösterildi. U_2 'nin C_{60} 'nın oyuna (boşluğuna) sığmayacağı bilgisayar hesaplamalarıyla gösterilmişti. C_{70} veya C_{84} gibi daha büyük boşluklarda U_2 iç duvara bağlanmış ve U-U bağı daha fazla var olamamıştır. Marshall, Knoto ve arkadaşları ise çok yakın zamanda UmC_{28} 'in ana ürün ve ön ürün olarak daha büyük UmC_n yapısını tekrarlamak için bir dizi kaynak kullanmışlardır [8]. Pereira, Maurice ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise en bol bulunan bimetalik iyonlar içinde Th için $Th_2C_3^+$ olmasına karşılık U için $U_2C_4^+$ elde edilmiştir, $U_2C_3^+$ ya ise rastlanmamıştır [8].

Uzun zaman önce de kütle spektrometrisiyle yapılan çalışmalarda Th, U ve Pu elementlerin karbür bileşikleri gaz fazında tespit edilmiştir [6-7]. Yakın zamanda uranyum-karbon alaşımlarının lazer iyonlaştırması ile uranyum karbürler deneysel olarak gözlenmiş ve beraberinde kuantum kimyasal hesaplamalarla da incelenmiştir [8,9,10]. CASPT2 hesaplamaları sonucunda UC_2 molekülünde temel hal olarak doğrusal $C \equiv U \equiv C$ yapısı elde edilmiş, bağ uzunluğu olarak da 1,840 Å bulunmuştur. Etkin bağ

mertebesi de 2,83 olarak bulunmuştur [9]. UC'nin kuintet temel hali katı neonda tuzaklanmış ve $871,6 \text{ cm}^{-1}$ esas frekansı gözlenmiştir. Kütle spektroskopisinde gaz fazında gözlenen UC_2 ve UC_4 izomerleri için yapılan hesaplamalar sonucunda $\text{U}(\text{CC})$ ve $\text{U}(\text{CC})_2$ için halka ve iki halka yapısı elde edilmiştir [10]. DFT hesaplamaları sonucunda Th_2C_3^+ ve U_2C_3^+ yapıları temel olarak aynı olduğu görülmüş, Th ve U için An_2C_4^+ yapıları da enerji olarak yakın bulunmuştur [8]. PuC_3 için mümkün 5 izomer teorik olarak incelenmiş, en düşük enerjili izomer olarak Pu atomunun yarı-doğrusal C_3 yapısına bağlandığı fan yapısı bulunmuştur (Şekil 4). Aynı çalışmada QTAIM kullanılarak topolojik analizi yapılmış ve sonuç olarak Pu-C etkileşimlerinin kapalı kabuk etkileşimlerine karşılık gelen iyonik karakter taşıdığı bulunmuştur. Buna rağmen başta plütonyumun tek bir karbon atomuna bağlandığı yapılar olmak üzere kısmi kovalent karakter de bulunmuştur [25].



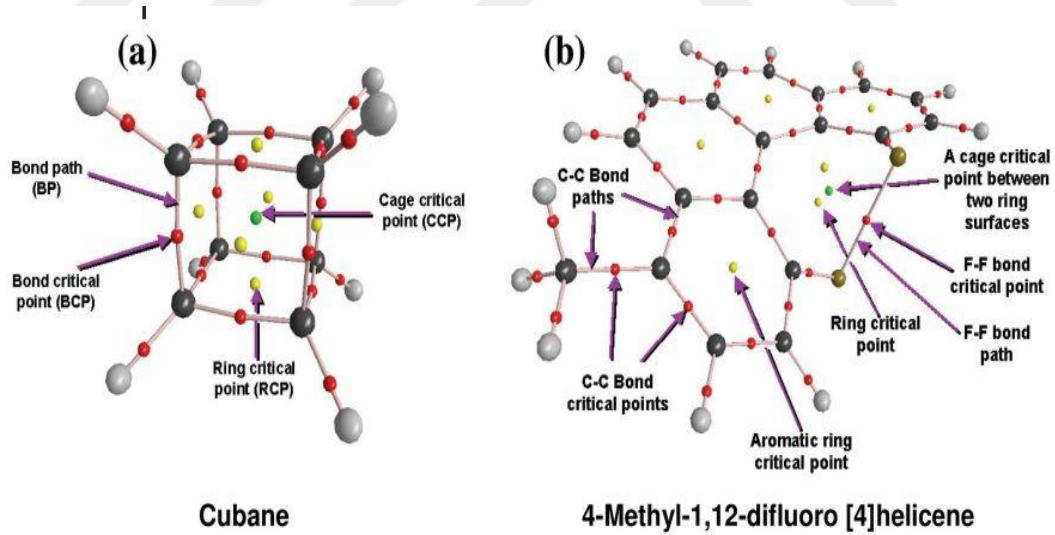
Şekil 1.4 PuC_3 'nin 5 izomerinin moleküler grafikleri [25].

Diğer bir aktinit olan neptünyumun bazı karbürleri de incelenmiş ve halka tipinde yapıların daha kararlı olduğu bulunmuştur. NpC ve CNpC doğrusal yapılarında bağ uzunluğunu belirlemede π orbitallerinin doluluğunun σ orbitallerine nazaran daha önemli sonucuna ulaşılmıştır [27]. PuC_2 ve AmC_2 yapıları da teorik olarak incelenmiş ve üçgen şeklinde yapının doğrusal yapıya göre daha kararlı olduğu bulunmuştur [28].

PuC₄ ve AmC₄ için yapılan hesaplamalar sonucunda düzlemsel yapıların diğer yapılara göre daha kararlı olduğu bulunmuştur [29]. UC ve ThC bileşiklerinin kristal yapı hesaplamaları yapılmış, elektronik yapısı ve elastik özellikleri çalışılmıştır. Geçiş metali karbürlerinde olduğu gibi dış s d elektronlarının yanında 5f elektronlarının da katkıda bulunduğu görülmüştür [21].

Yaptığımız bu çalışmada aktinitlerin karbürli yapılarına bakılmış olup HOMO LUMO seviyeleri, dipol momentleri, frekansları, bağ uzunlukları, bağ mertebeleri ve termokimyasal özellikleri incelenip karşılaştırılmıştır.

QTAİM yöntemi bilindiği üzere moleküllerdeki atomların quantum teorisinin kısaltmasıdır. Bu yöntemle göre molekül üzerinde 4 adet kritik nokta bulunmaktadır. Bunlar; Nükleer kritik nokta, Bağ kritik noktası, Halka kritik noktası, Kafes kritik noktasıdır. Aşağıda verilen Şekil 1.5'te örnek bir yapı ve üzerindeki kritik noktalar gösterilmektedir. Bu gösterimle QTAİM yöntemi daha detaylı bir şekilde anlaşılmaktadır [36].



Şekil 1.5 QTAİM yönteminde kritik noktaların gösterimi [36]

1.5. Aktinitlerin Elektron Konfigürasyonları

Bütün aktinitlerin 7s² elektronik konfigürasyonuna sahip olduğu ve değişken dolulukta ise 5f ve 6d alt kabuğa sahip olduğu düşünülür. 14 elementin 5f orbitalleri vardır ancak

Pa'nın ($Z=90$) yoktur. Pa'dan itibaren ise 5f orbitalleri 103. elementte tamamlanmıştır. Lantanitlerde olduğu gibi aktinitlerdeki bu düzensizliğin sebebi 5f orbitalinin f^0 , f^7 ve f^{14} şeklinde doluluğundan kaynaklanır. Am ve Cm konfigürasyonlarını incelersek Am = $[Rn] 5f^7 7s^2$ şeklinde, Cm'nin ise $[Rn] 5f^7 6d^1 7s^2$ şeklinde olduğu görülecektir. 5f orbitalleri 4f orbitaline benzer gibi görünür ancak dalga fonksiyonunun açıl kısmı 4f orbitali kadar içte olmadığından 5f orbitali elektron bağlanmaya çok daha büyük ölçüde katılabilir. Aşağıdaki tabloda tüm aktinit elementlerinin elektron konfigürasyonları ve yarıçapları görülmektedir [30].

Tablo 1.3 Aktinitlerin elektron konfigürasyonları ve bazı özellikleri[30]

Table 8.10: Some Properties of Actinium and Actinoids

Atomic Number	Name	Symbol	Electronic configurations*			Radii/pm	
			M	M ³⁺	M ⁴⁺	M ³⁺	M ⁴⁺
89	Actinium	Ac	$6d^1 7s^2$	$5f^0$		111	
90	Thorium	Th	$6d^2 7s^2$	$5f^1$	$5f^0$		99
91	Protactinium	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^2$	$5f^1$		96
92	Uranium	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^3$	$5f^2$	103	93
93	Neptunium	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^4$	$5f^3$	101	92
94	Plutonium	Pu	$5f^6 7s^2$	$5f^5$	$5f^4$	100	90
95	Americium	Am	$5f^7 7s^2$	$5f^6$	$5f^5$	99	89
96	Curium	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^7$	$5f^6$	99	88
97	Berkelium	Bk	$5f^9 7s^2$	$5f^8$	$5f^7$	98	87
98	Californium	Cf	$5f^{10} 7s^2$	$5f^9$	$5f^8$	98	86
99	Einsteinium	Es	$5f^{11} 7s^2$	$5f^{10}$	$5f^9$	-	-
100	Fermium	Fm	$5f^{12} 7s^2$	$5f^{11}$	$5f^{10}$	-	-
101	Mendelevium	Md	$5f^{13} 7s^2$	$5f^{12}$	$5f^{11}$	-	-
102	Nobelium	No	$5f^{14} 7s^2$	$5f^{13}$	$5f^{12}$	-	-
103	Lawrencium	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14}$	$5f^{13}$	-	-

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Hesaplama Metodları

Moleküllerin fiziksel özelliklerinin hesaplanması kullanım alanlarını netleştirmek ve bilgi edinmek açısından önem kazanmaktadır. Deneysel ortamda sentezlenmesi zor olabilecek moleküllerin özellikleri, aynı zamanda deneysel ortamda da üretilmiş moleküller ile birlikte teorik modeller kullanılarak hesaplanabilmekte böylece hem maliyet açısından hem de zaman açısından avantaj sağlanmaktadır. Teorik yöntemlerde moleküler modelleme programları yardımıyla moleküllerin dipol momentleri, enerjileri, temel ve uyarılmış durumdaki enerjileri, geometrileri, moleküler orbitalleri ve yüzey analizleri yapılabilmektedir. Analizleri yapılan bu özellikler bilimsel çalışmalarda ve uygulamalarda yol gösterici olmaktadır [31].

2.2. Moleküler Modelleme Metodları

Bugün teorik hesaplama yöntemi olarak kullanılan birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin amacı, deneysel çalışma yapmadan önce çıkabilecek sonuçları daha erken farkedebilmek ve yapılmış olan deneysel çalışmanın ortaya çıkan sonuçlarını yorumlamak ve radyoaktif moleküller gibi deneyde kullanılması tehlikeli ve olanaksız gibi görünen molekülleri incelemektir. Kullanılan bu hesaplama yöntemleri; elektronik yapı teorisi ve moleküler mekanik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Bu yöntemleri kısaca şu şekilde sıralayabiliriz:

A)Moleküler Mekanik

B)Elektronik Yapı Yöntemleri

a) Yoğunluk Fonksiyonel Teori

b) Ab initio yöntemler

c) Semiempirik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler klasik fizik kanunlarını baz alarak moleküler modelleme yaparak molekülün özelliklerini hesaplamada kullanılır ancak kuantum mekaniğini kullanmaz. Diğer bir yöntem olan elektronik yapı metodlarında atom ve moleküllerin elektronik yapıları incelenmektedir. Bu hesaplamalarda Schrödinger denklemi kullanılmaktadır. Schrödinger denkleminin hesaplanması en basit yapılarda bile zor olurken daha kolay hale getirmek için birtakım fiziksel ve matematiksel kabuller yapılmaktadır. Çözülen denklem yardımıyla moleküllerin geometrik yapıları, enerji, elektronik dalga fonksiyonları ve diğer birçok kimyasal ve fiziksel özelliği hesaplanabilmektedir [32].

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılan Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT), izole moleküller, ara yüzey ve kristal katıların özelliklerinin hesaplanmasında, araştırılmasında ve tahminlerinde kullanılan, birçok avantajı olan bir hesaplama yöntemidir. Yoğunluk Fonksiyonel Teori yoğunluğu temel olarak alır ve çok elektronlu yapıların elektronik özelliklerinin hesaplarında kullanılır. En önemli avantajı pratik olması ve daha fazla hesaplama maliyeti gerektiren yöntemlerle doğruluklarının birbirine yakın olmasıdır. Bunun yanında deneysel sonuçlara yakın sonuçlar vermekte ve spin polarize etki hesabının eklenmesiyle manyetik özellikler de hesaplanabilmektedir [32].

Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin temel düşüncesi; etkileşen elektronlar sistemini çok parçacık dalga fonksiyonlarından ziyade elektron yoğunluğu olarak düşünmesidir. Bu tanımlamayı yaparken de Hohenberg-Kohn ve Kohn-Sham teoremleri ile Thomas Fermi'ye ait olan çalışmaları dikkate alır [33].

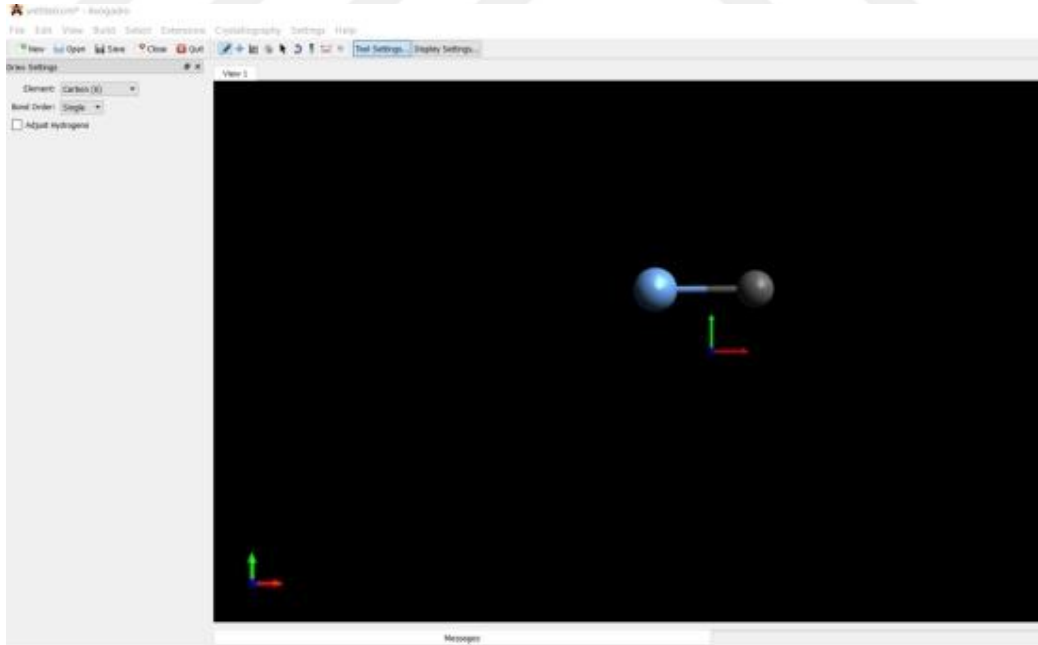
Yoğunluk Fonksiyonel Teori hesaplamalarını temel alan programlar ORCA, GAUSSIAN, SIESTA gibi taban seti kullanarak çalışan ve CASTEP, WIEN2K, VASP gibi düzlem dalga fonksiyonuyla hesaplama yapan programlar olarak iki gruba ayrılmaktadır.

2.4. Melez Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Yoğunluk Fonksiyonel Teori yöntemi bütün elektronların etkileşimlerini göz önünde bulundurur. Bu da yöntemi diğer yöntemlerden daha kullanışlı bir hale getirmektedir. Bunun için elektron korelasyonu ve değiş tokuş etkileşimi dikkate alınır. Melez model olarak adlandırılan modeller enerji hesaplarında DFT ve HF metotlarını birlikte kullanmaktadırlar. PBE, HSE ve TPSS gibi fonksiyoneller değiş-tokuş enerji fonksiyoneli olarak, LYP, VWN, TPSS fonksiyonelleri ise korelasyon fonksiyonelleri olarak kullanılmaktadır. HSEh1PBE, B3LYP gibi fonksiyoneller ise melez fonksiyoneller olarak oluşturulmuştur [32].

2.5. Hesaplama Metotları

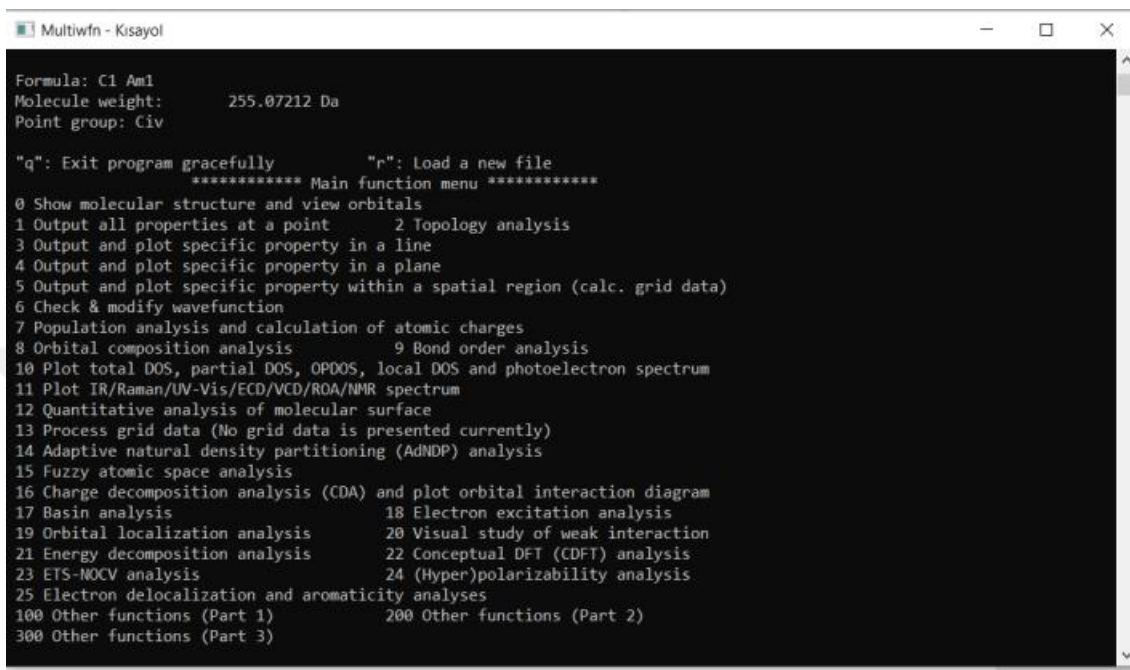
Yapılan bu çalışmada, bazı hesaplamalarda kullanılmak üzere input dosyası hazırlamak için Avogadro programı kullanılmıştır [34].



Şekil 2.1 Avogadro programının açılış sayfasından bir örnek

Sonrasında Gaussian 09 programı kullanılarak TPSS fonksiyoneli ve SDD taban seti ile kullanılarak tüm aktif karbür moleküllerinin enerjileri, bağ mertebeleri vb özellikleri

incelenmiştir. Yüzey analizleri, HOMO LUMO analizleri, bağ mertebesi analizi, QTAİM analizleri ise Gaussian 09'dan elde edilen .fchk dosyaları kullanılarak Multiwfn 3.8 (dev) programı ile yapılmıştır [35,36,37].



Şekil 2.2 Multiwfn 3.8 programında AmC molekülü için açılan ana menü örneği

Her bir aktinit karbürünün 5 farklı multiplisitesi ($M=1, 3, 5, 7, 9$ ya da $M=2, 4, 6, 8, 10$) için hesaplama yapılmış olup, göreceli enerjilerine bakılarak en kararlı multiplisiteye sahip olan moleküller seçilmiş, onlar için yukarıda bahsedilen analizler yapılmıştır.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada aktinit monokarbürlerin geometrik yapısı ve elektronik özellikleri meta-GGA fonksiyoneli olan TPSS fonksiyoneli kullanılarak incelendi. Taban seti olarak da bütün periyodik tablo için tanımlı olan SDD taban seti olarak kullanıldı. Bu taban setinde ağır atomlarda iç elektronlar etkin potansiyel kullanılarak tanımlanır ve bilhassa en iç elektronlarda geçerli olan relativistik etkiler bu yolla dikkate alınır.

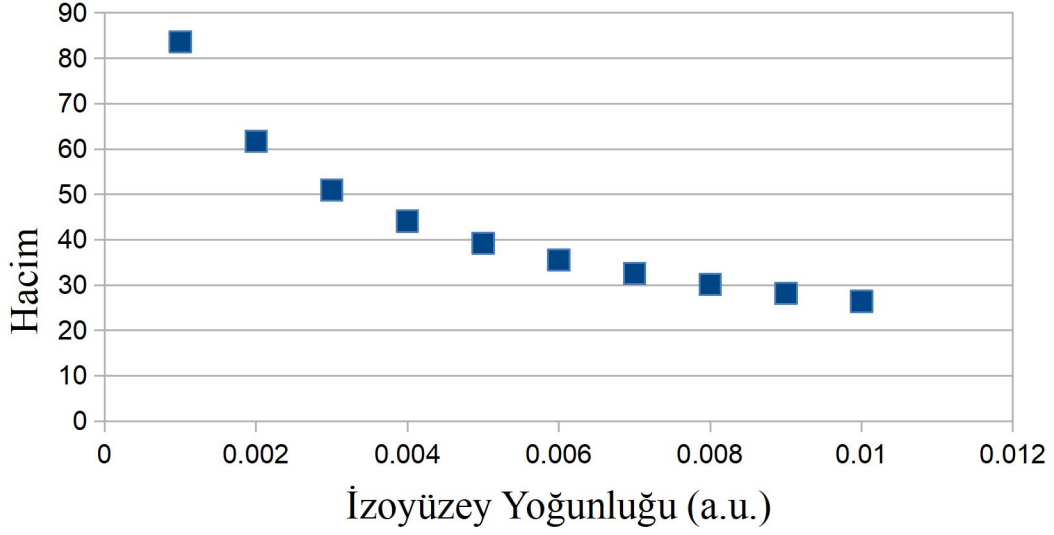
3.1 Atomların Yüzey Analizi

Çalışmanın ilk kısmında atomların yüzey analiz yapıldı. Atomun yüzeyi dediğimizde kesin bir hacim tanımı yapılamamasından dolayı kesin bir yüzeyden de bahsedemeyiz. Kesin hacim tanımı yapılamamasının sebebi atoma ait elektronların bulunma ihtimalinin bütün uzaya yayılmasıdır. Ancak çekirdeğe belli mesafeden sonra elektron yoğunluğu çok küçük bir değere ulaşır.

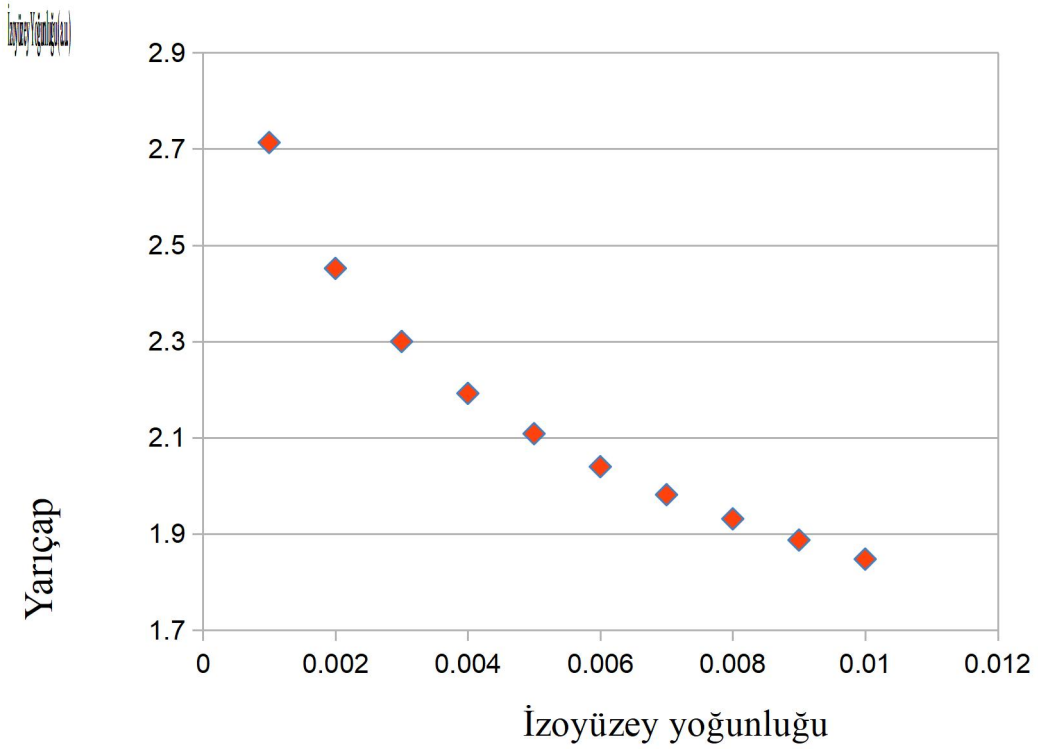
Yüzey analizinde genel olarak oluşacak izoyüzey için yoğunluk olarak van der Waals yarıçapının da olduğu varsayılan 0.001 a.u. alınır. Bu değerin değişmesiyle birlikte elde edilen hacim de değişecektir. Bunu görmek için U atomu için farklı izoyüzey değerlerine karşı hacim grafiği çizildi. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi atomun hacim değeri izoyüzey elektron yoğunluğu değeriyle üssel olarak azalmaktadır. Atomun şekli küreye oldukça yakındır. Buna göre atom yarıçap değerleri de hesaplanarak grafiğe geçirildi. Şekil 3.2’den görüldüğü gibi yine üssel bir azalma söz konusudur. Ancak yarıçapın hacmin küp köküyle orantılı olduğunu düşünürsek azalmanın eğimi hacim için oluşturulandan daha düşük olması gerekir. Şekil de bu beklentiye uygun olarak çıkmıştır.

Tablo 3.1’de bu çalışmada incelenen aktinit monokarbürleri oluşturan atomların yüzey analizi sonuçları verilmiştir. Karbonun elektron sayısı oldukça düşük olduğu için hacmi de diğerlerine nazaran genel anlamda oldukça düşüktür. Bazı yerlerde ciddi sapmalar

söz konusu olsa da genel anlamda periyotta soldan sağa atomik hacimlerde dolayısıyla yüzeylerde azalma olmuştur.



Şekil 3.1 U atomun için izoyüzey elektron yoğunluğuna (a.u.) bağlı hacmin ($\text{\AA}^3$) değişimi.



Şekil 3.2 U atomun için izoyüzey elektron yoğunluğuna (a.u.) bağlı oluşan hacmin yarıçapının ($\text{\AA}$) değişimi.

Atomların 0,001 a.u. elektron yoğunluğuyla oluşturduğu yüzeyler küresellik parametre değerlerinden çıkarılacağı gibi küreye oldukça yakındır. Yük dengesi değeri için maksimum değer tam yük dengesinin oluştuğunu gösteren 0,250 değeridir. En küçük değer olan 0,000 ise yüzeyin tamamen belli bir yük değerinden oluştuğunu gösterir [30]. C ve Lr atomları hariç bütün atomlarda böyle bir yük dengesizliği durumu söz konusudur. İç yük ayrımı parametresi (π) yüzeydeki elektrostatik potansiyeldeki ortalama sapmayı gösterir [30]. Bu açıdan C atomu en yüksek iç yük ayrımına sahiptir. Am ve No atomlarının ise neredeyse sıfıra yakın değere sahip oldukları görülmektedir.

Tablo 3.1 C ve aktinit atomların 0,00100 a.u.'lik izoyüzey ile yüzey analiz sonuçları.

Atom	Hacim ($\text{\AA}^3$)	Yüzey Alanı ($\text{\AA}^2$)	Küresellik	Yük Dengesi (v)	π (kcal/mol)	Apolar Yüzey ($\text{\AA}^2$)	Polar Yüzey ($\text{\AA}^2$)
C	28,858	45,770	0,994	0,045	7,794	36,030	9,740
Ac	103,776	107,883	0,990	0,000	3,568	47,630	60,250
Th	99,398	104,550	0,993	0,002	3,418	78,020	26,530
Pa	95,767	101,386	0,998	0,000	0,408	98,280	3,110
U	83,656	92,656	0,998	0,000	1,967	92,660	0,000
Np	90,326	97,481	0,999	0,000	0,322	96,580	0,910
Pu	88,587	96,235	0,999	0,000	0,460	65,130	31,100
Am	86,451	94,683	0,999	0,000	0,001	94,680	0,000
Cm	86,569	95,347	0,993	0,003	3,237	52,980	42,370
Bk	16,853	31,844	0,998	0,000	2,550	0,000	31,840
Cf	81,452	90,977	0,999	0,000	0,068	90,980	0,000
Es	16,114	30,912	0,998	0,000	2,555	0,000	30,910
Fm	79,105	89,216	0,999	0,000	0,337	89,220	0,000
Md	15,493	30,116	0,998	0,000	2,394	0,000	30,120
No	76,647	87,390	0,999	0,000	0,001	87,390	0,000
Lr	78,906	90,290	0,985	0,055	5,229	51,290	39,000

Bir yüzey bölgesinin polar olarak tasnif edilebilmesi için 10 kcal/mol'den yüksek elektrostatik potansiyele sahip olması gerektiği kabul edilmiş ve her bir atom için polar ve apolar yüzey alanları hesaplanmıştır. U, Am, Cf, Fm ve No tamamen apolar yüzeylere (elektrostatik potansiyeli 10 kcal/mol'den daha düşük) sahiptir.

3.2. Aktinit Monokarbürlerin Multiplisiteye Bağlı Olarak Bazı Özellikleri

İlk olarak aktinit monokarbürlerin multiplisitelerine bağlı olarak enerji değişimi incelenerek en kararlı multiplisite izomeri belirlenmiştir. Ekte verilen tabloya baktığımızda bir çok yapının göreceli enerjilerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu yapıların kararlılığı oldukça düşüktür ve hemen bozunmaları beklenir. Bazı yapıların sıfır nokta enerjilerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Diatomik bir yapının çok düşük SNE değerine sahip olması yapıda kimyasal bağlanma olmadığını gösterir. Sadece en kararlı yapılara ait değerler Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 En kararlı multiplisiteye sahip olan moleküllerin yük, dipol moment, frekans ve sıfır nokta enerjileri.

Molekül	M	q (Mülliken)	q (APT)	An Spin (Mülliken)	Dipol moment (D)	Frekans (cm ⁻¹)	SNE (kcal/mol)
AcC	4	0,200	0,662	1,549	4,954	577,660	0,894
ThC	3	0,300	0,651	0,403	3,993	866,600	1,239
PaC	2	0,398	0,474	2,433	4,651	459,437	0,657
UC	3	0,352	0,558	3,081	5,281	734,630	1,050
NpC	2	0,312	0,586	3,127	5,042	714,542	1,021
PuC	5	0,342	0,352	5,577	4,378	475,553	0,680
AmC	6	0,383	0,400	7,215	4,170	352,515	0,504
CmC	7	0,345	0,447	7,593	4,982	582,771	0,833
BkC	6	0,372	0,525	6,249	4,624	534,892	0,765
CfC	9	0,385	0,440	5,729	4,725	415,931	0,595
EsC	10	0,295	0,478	6,484	3,765	508,832	0,727
FmC	5	0,343	0,399	1,755	3,792	398,524	0,570
MdC	2	0,462	0,456	-1,320	4,341	397,795	0,569
NoC	3	0,475	0,466	-0,397	4,795	385,698	0,551
LrC	4	0,382	0,424	0,614	3,319	494,943	0,708

Aktinitlerin elektronegativiteleri C atomundan çok düşük olduğu için bütün yük modellerinde pozitif yüklü hesaplanmıştır. Atomic polar tensor (APT) yük değerleri Mülliken yük değerlerine göre oldukça yüksek çıkmıştır. Bazı yerlerde de Z’ye göre değişim eğiliminde de farklılık vardır. İki yük modeli farklı kabullere sahip olduğu için bazı yerlerde uyumsuzluklar olabilmektedir. Bağların uzunluğu ve yüksek elektronegativite farkı yüksek dipol moment değerleri elde edilmesine sebep olmuştur (3,3-5,3 D). Mülliken metoduna göre spin dağılımı da elde edilmiştir. Çoğunlukla

eşleşmemiş elektronların büyük ölçüde aktinit atomlarında toplandığı görülmektedir. Ancak ThC, NoC ve LrC'da tersine durum söz konusudur. Diatomik bir yapı olduğu için sadece bir bağ titreşim frekansı vardır, bunlara ait frekansların da $350-800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. Elde yeteri derecede deneysel veri olmadığı için karşılaştırma amacıyla herhangi bir faktörle çarpılmamıştır.

3.3 Aktinit Monokarbürlerin Bağ Özellikleri

İlk olarak aktinit monokarbürlerin multiplisitetlerine bağlı olarak enerji değişimi incelenerek en kararlı izomerler belirlenmiş ve bağ uzunlukları bağ mertebeleriyle birlikte Tablo 3.2'de verilmiştir. Bağ uzunluğu en küçük olarak NpC ($M=2$) için $1,776 \text{ Å}$ en uzun olarak ise NoC ($M=3$) için $2,345 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. Genel olarak aynı bağlar için bağ uzunluğu bağ derecesi arasında ters orantı olduğu bilinir. Tabloya baktığımızda da bütün bağ mertebesi metotları için genel olarak bunun doğru olduğu görülmektedir. Mayer bağ derecesi (MBO) empirik bağ derecesi ile uyumlu değerler verir dolayısıyla yaklaşık bağ sayısı olarak alınabilir. Buna göre Cf'dan sonraki elementler yaklaşık tek bağ yaparlar. PaC ve NpC'de yaklaşık üçlü bağa kadar çıkmaktadır. Yakın bir tanıma sahip Wiberg bağ derecesi (WBO) [38] ise MBO ile paralel değişik fakat biraz farklı değerler vermektedir. Fuzi bağ derecesi (FBO) [39] de Mayer tarafından fuzi atomik uzayında tanımlanmış ve yaklaşık paralel sonuçlar vermektedir.

Laplasien bağ derecesi (LBO) tanımı [40] ise Tian Lu tarafından ortaya atılmıştır. LBO'nun bağ polarlığı, bağ ayrışma enerjisi ve bağ titreşim enerjisi ile korelasyonu gösterilmiştir. LBO değerleri de diğer bağ derecesi sonuçlarıyla paralel sonuçlar göstermektedir. LBO sonuçlarına göre PaC bağ ayrışma enerjisinin en yüksek NoC içinse en düşük olduğunu söyleyebiliriz. Esas bağ gücü indeksi (IBSI) [41] ise kimyasal bağ güçlerini karşılaştırmada ve zayıf etkileşimleri tahmin etmede kullanılabilir. IBSI bağ ayrışma enerjisi ile değil fakat bölgesel gerilme kuvvet sabitiyle ilişkilendirilebilir. Buna göre 0,15'in altı değerler kovalent olmayan, 0,15-0,60 arası geçiş metal koordinasyon bağı ve 0,15 sonrası kovalent bağ olarak tasnif edilmektedir. En yüksek IBSI değeri diğer LBO ile uyum içinde NpC ve PaC için elde edilmiştir. NoC içinse kovalent olmayan etkileşim bölgesinde bir değer elde edilmiştir. Bu

aralıkların söz konusu çalışmada incelenen 677 bağ için belirleyici olduğu ifade edilmiştir. Ancak bu çalışmadaki bağlar için de kıyaslama için kullanılabilir.

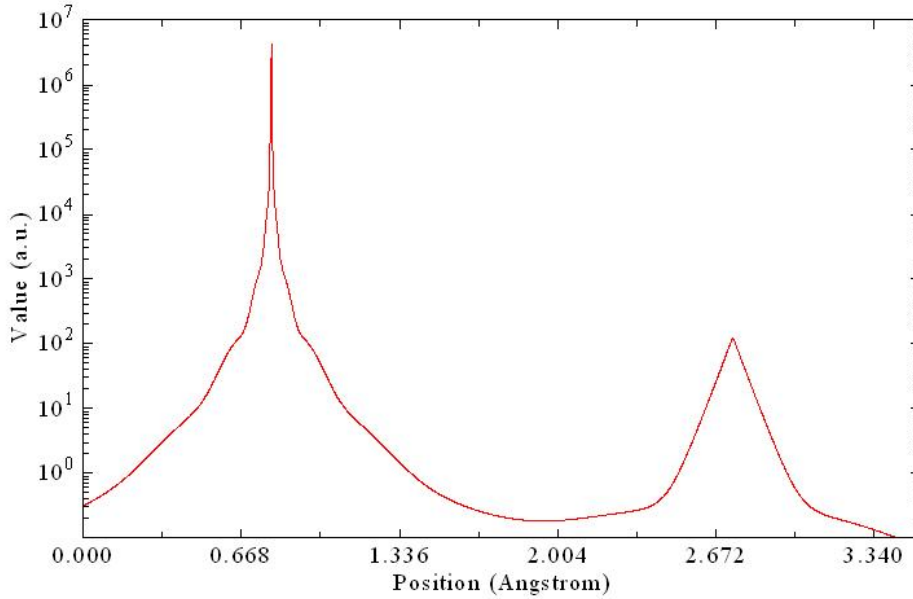
Tablo 3.3 En kararlı multiplisiteye sahip aktinit karbürlerinin bağ uzunluğu ve bağ mertebeleri

Molekül	M	Bağ Uzunluğu (Å)	MBO	WBO	FBO	LBO	IBSI	Int (dg_pai)
AcC	4	2,216	1,875	2,307	2,525	0,923	0,242	0,596
ThC	3	1,947	2,688	3,311	3,110	1,164	0,499	0,947
PaC	2	1,831	3,120	4,057	3,289	1,444	0,682	1,145
UC	3	1,913	2,601	3,129	3,070	1,205	0,509	0,933
NpC	2	1,776	3,293	4,293	3,307	1,382	0,731	1,154
PuC	5	1,972	2,143	2,800	2,815	1,164	0,408	0,795
AmC	6	2,236	1,281	1,950	2,160	0,861	0,194	0,487
CmC	7	2,040	1,966	2,570	2,645	0,887	0,320	0,667
BkC	6	2,070	1,798	2,378	2,646	0,643	0,295	0,632
CfC	9	2,184	1,088	1,534	2,113	0,607	0,208	0,496
EsC	10	2,266	0,737	1,172	1,751	0,554	0,163	0,420
FmC	5	2,284	1,123	1,794	1,903	0,455	0,165	0,430
MdC	2	2,314	1,019	1,368	1,843	0,428	0,143	0,383
NoC	3	2,345	0,913	1,228	1,729	0,374	0,131	0,360
LrC	4	2,259	0,811	1,469	1,830	0,571	0,165	0,421

Bağları karakterize etmede kullanılabilecek bir diğer metotsa Moleküllerdeki Atomların Kuantum Teorisi (QTAİM: The Quantum Theory of Atoms in Molecules) hesaplamalarıdır [42]. Richard F. W. Bader ve grubu tarafından geliştirilen bu teoride elektron yoğunluk dağılımının topolojik analizi yapılarak moleküle dair bir takım özellikler belirlenir. Elektron yoğunluğunun maksimum ve minimumlarından farklı kritik noktalar tanımlanır. İki atomun arasında elektron yoğunluklarının maksimum olduğu noktalar takip edilerek bağ yolları oluşur ve bu yol üzerindeki minimum ise bağ kritik noktası olarak tanımlanır. Şekil 3.3’de ThC molekülünde bağ eksenı boyunca elektron yoğunluğunun değişimi logaritmik ölçekte verilmiştir. Görüldüğü gibi çekirdekler üzerinde maksimumlar iki çekirdek arasındaki bağ kritik noktası olarak adlandırılan noktada ise minimum oluşmaktadır. 15 molekül için elektron yoğunluğu, bağ yolları ve bağ kritik noktası Şekil 3.4’de gösterilmiştir. İki atom arasında bir noktayla gösterilen bağ kritik noktası için elde edilen bazı nicelikler iki atom arasında oluşan muhtemel bağ karakterize etmede kullanılabilir.

Tablo 3.3’de verilen $\lambda(1)$ ve $\lambda(2)$ negatif değerler alır elektron yoğunluğunun bağa dik eğriliğidir. Bu değerlerin negatif yönde sapması arttıkça bağa dik olan düzlemde daha asimetric olacak demektir [36]. En büyük negatif değer NpC’de elde edilmiştir dolayısıyla bağa dik olan düzlemde en büyük asimetri bu molekülde olacağı tahmin edilebilir. En simetrik dağılım ise NoC için söz konusudur.

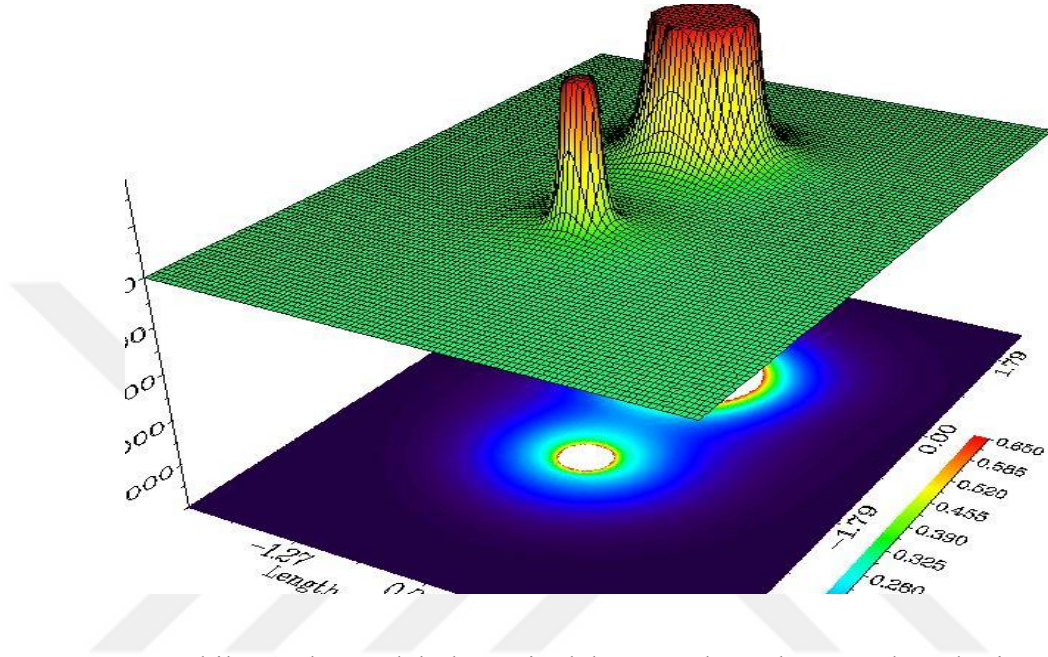
Aşağıda Şekil 3.3 ve 3.4 ‘te ThC molekülüne ait iki boyutlu ve üç boyutlu elektron yoğunluğunun bölgeye göre değişimi görülmektedir. İlk olarak Şekil 3.3’te iki farklı pik görülmektedir. Bunlardan görece daha uzun olan pik Toryum atomunun elektron yoğunluğunu, daha küçük pik ise karbon atomunun elektron yoğunluğunu göstermektedir. Şekil incelendiğinde 2 Angstrom civarında elektron yoğunluğunun en düşük olduğu bağ kritik noktasını görülmektedir.



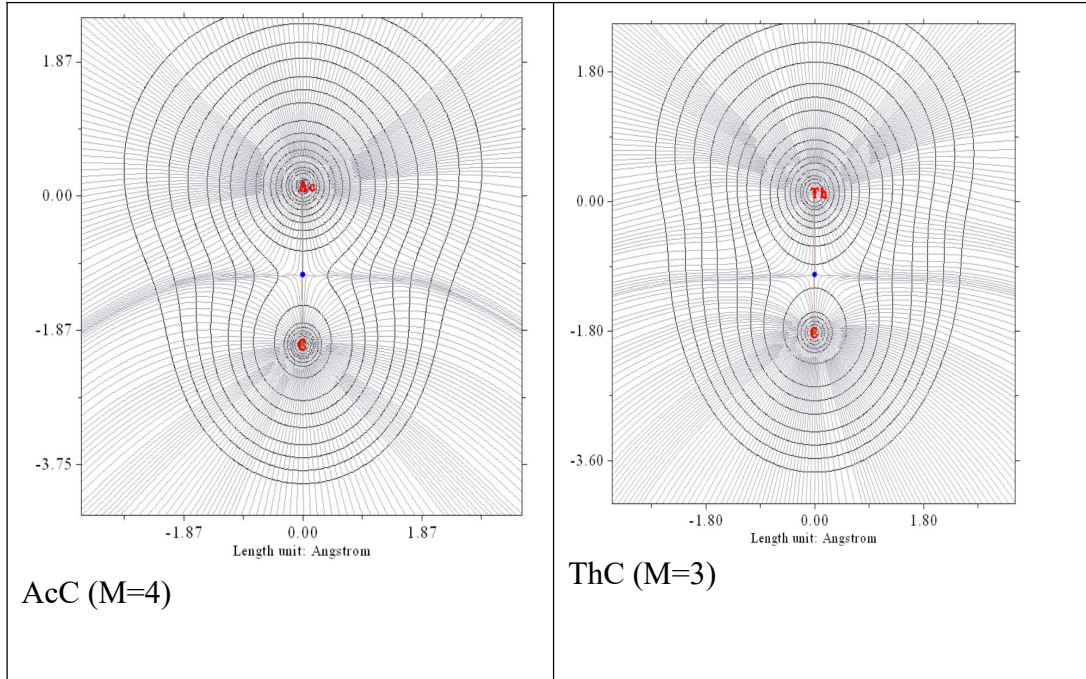
Şekil 3.3 ThC molekülünde bağ eksenini boyunca elektron yoğunluğunun değişimi.

İkinci olarak Şekil 3.4’e bakıldığında Şekil 3.3’e benzer olarak büyük olan maksimum yine Th atomunun elektron yoğunluğunu, görece daha küçük minimum ise C atomunun elektron yoğunluğunu göstermektedir. Ancak çekirdek üzerindeki elektron yoğunluğunun çok büyük olmasından dolayı maksimumlar grafiğe sığmamış ve kesik olarak gösterilmiştir. Bu gösterimde ayrıca kritik noktalar daha belirgin olarak görülmektedir. İki atom arasında kalan bölgedeki minimum bağ kritik noktasıdır.

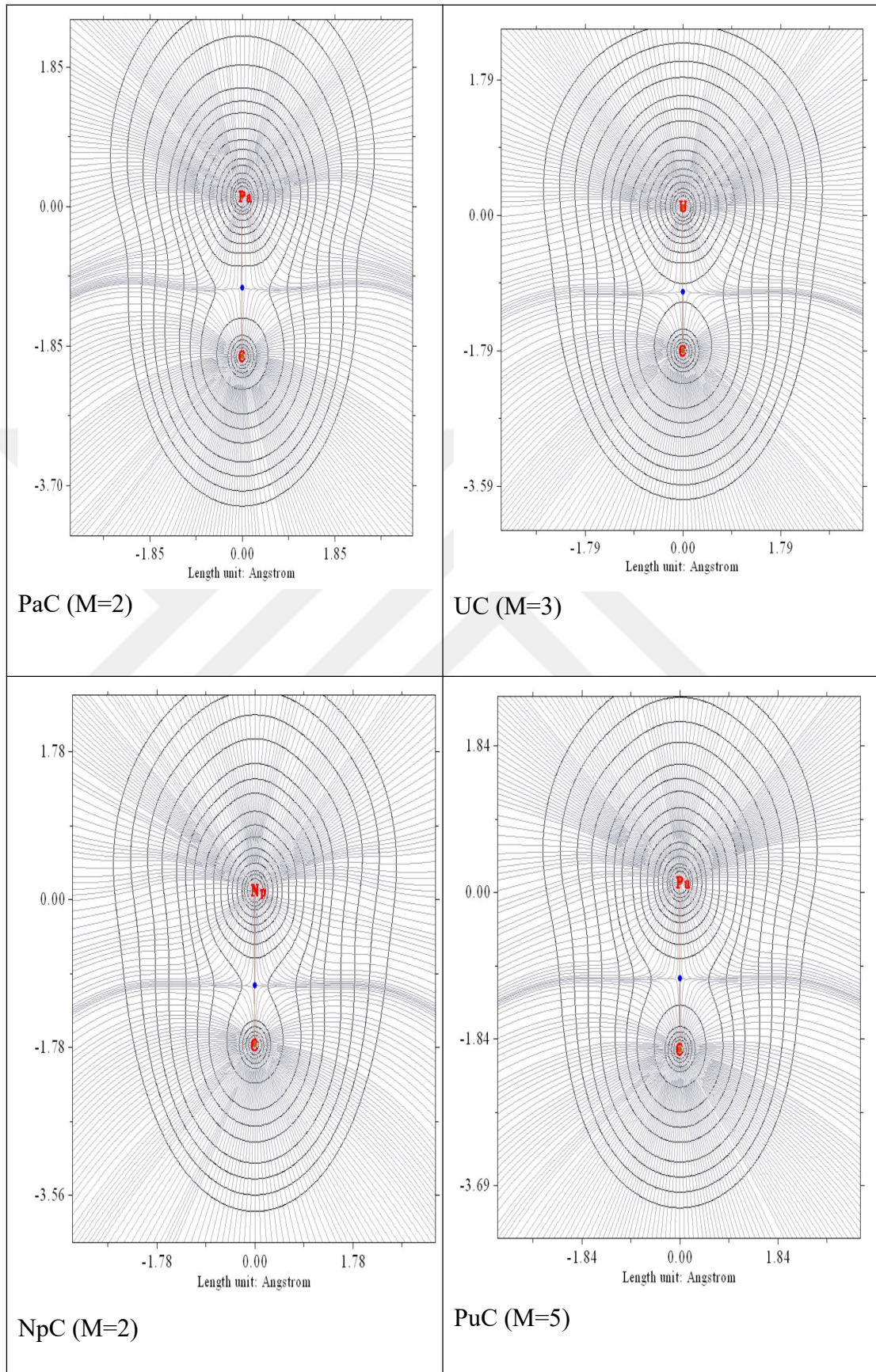
Şekilde görülen maksimumlar civarındaki kırmızı bölgeler elektronun en yoğun olduğu çekirdek kritik noktası civarındaki bölgelerdir. Maksimumdan aşağıya doğru gidildikçe çok hızlı şekilde elektron yoğunluğu azalmaktadır.



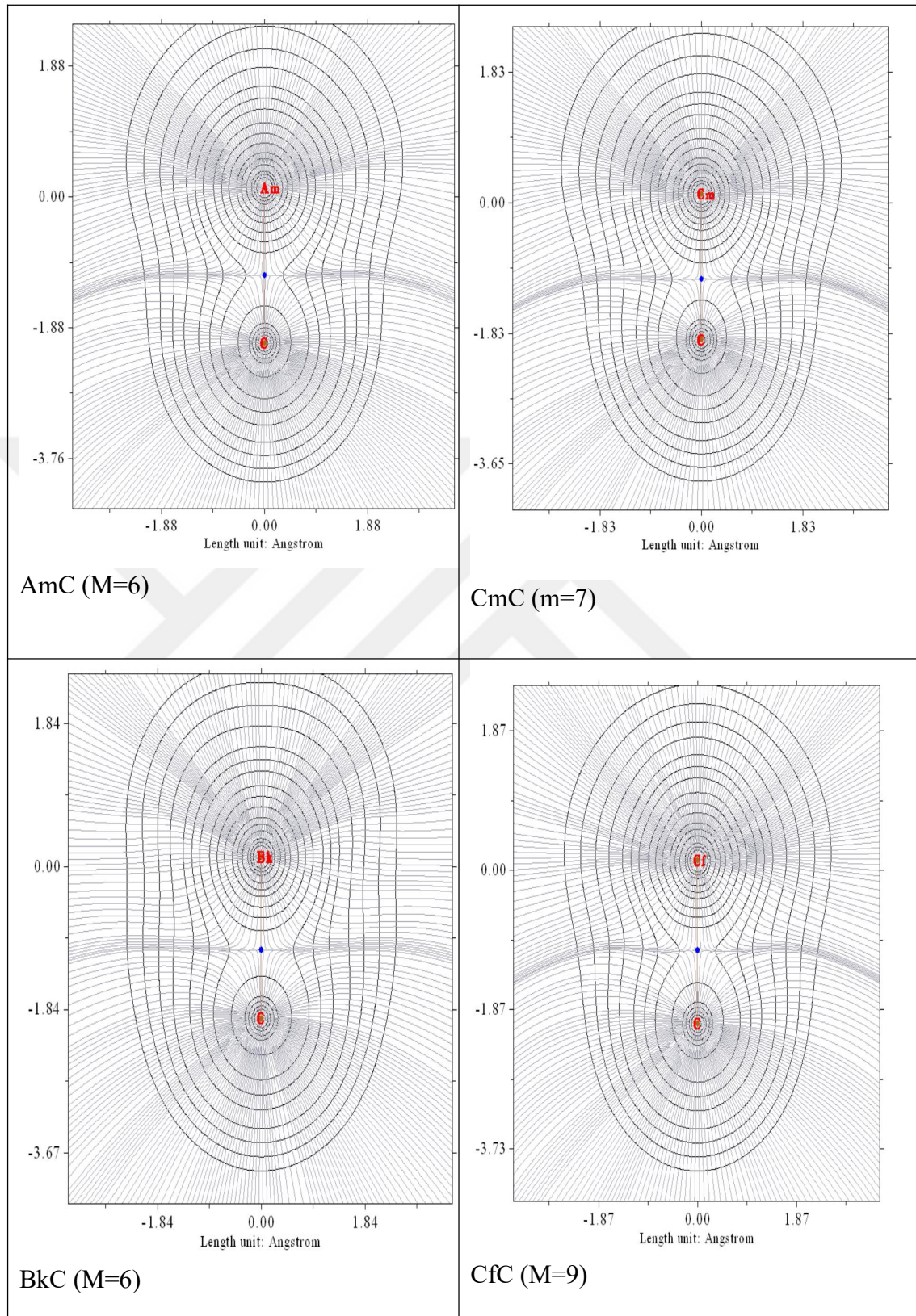
Şekil 3.4 ThC molekülüne ait elektron üç boyutlu yoğunluğu haritası



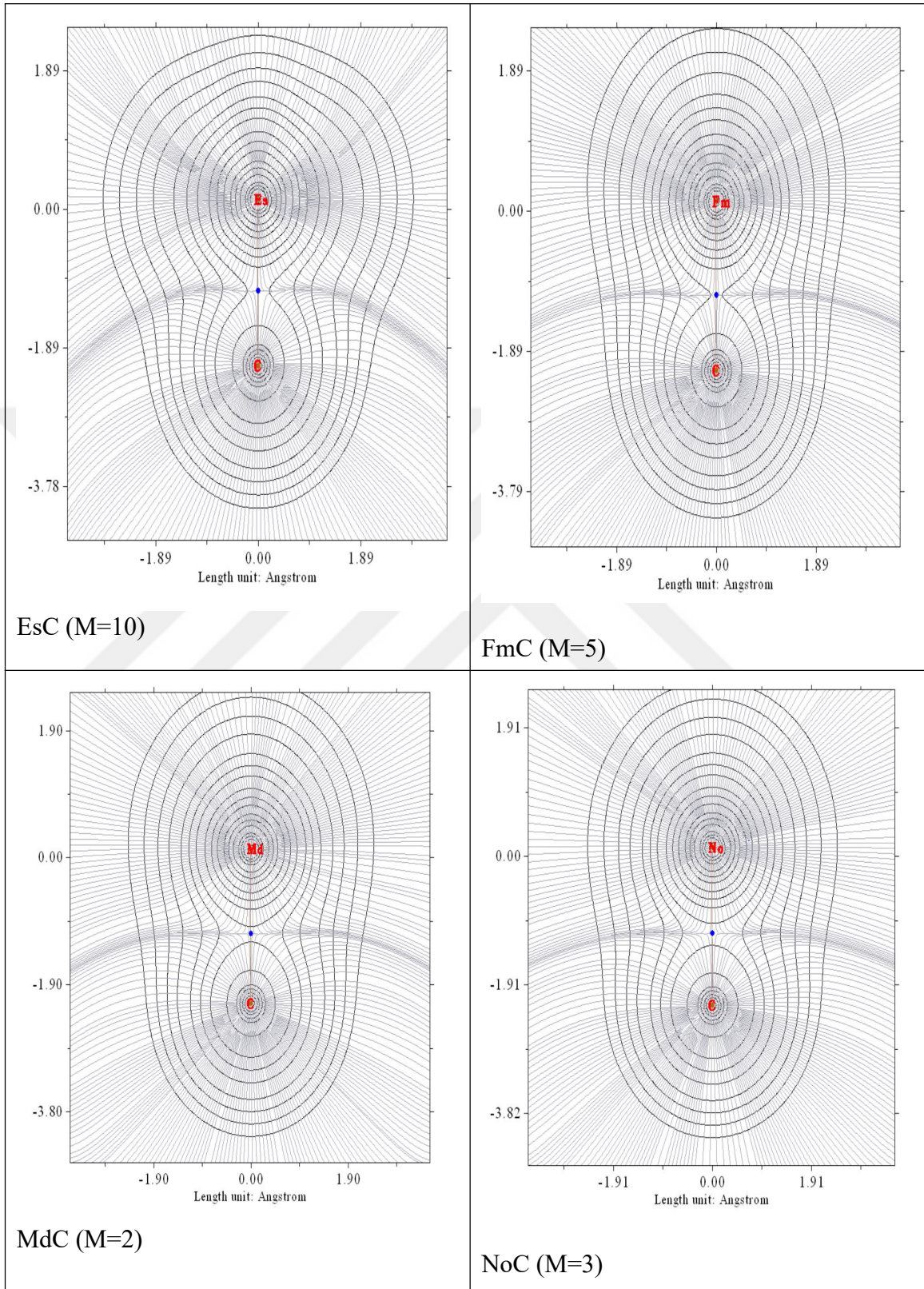
Şekil 3.5 Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.



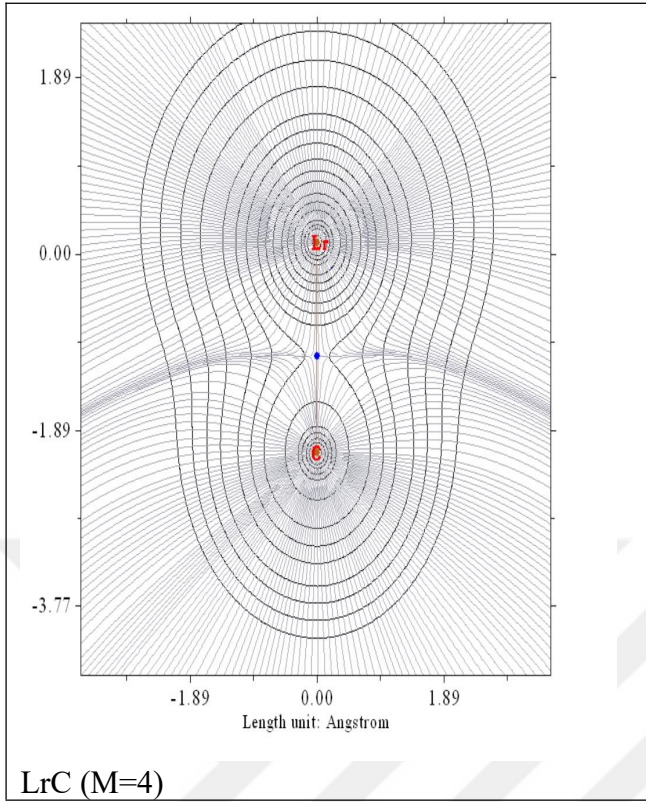
Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.



Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.

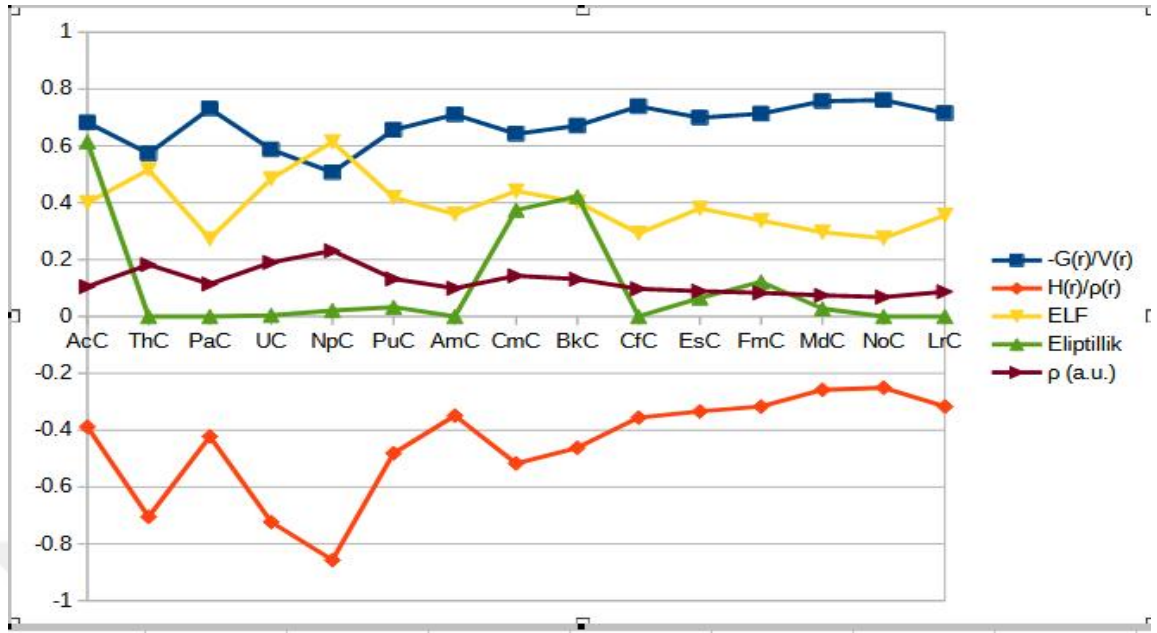


Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.



Şekil 3.5 (Devamı) Moleküllerin elektron yoğunluk haritası, bağ yolları ve bağ kritik noktası.

Bir diğer değişken ise bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğudur. Eğer elektron yoğunluğu 0,20 a.u.'nin üstündeyse bağ tam kovalenttir denir. Bu durumda sadece NpC tam kovalent karakter göstermektedir. Diğer taraftan eğer elektron yoğunluğu 0,1 a.u.'den küçükse o zaman iyonik olduğu söylenir. Bu durumda BkC'den sonrası iyonik karakter göstermektedir. Laplasyenin de negatif değere sahip olması kovalent olduğunun göstergesi olarak alınabilir. Bu durumda bu çalışmadaki bağlardan hiçbirisi kovalent değildir. Ama sadece bu kriter üzerinden düşünmek sık sık yanıltıcı olabilmektedir. Bir diğer nicelik olan kinetik enerjinin potansiyele enerjiye oranının ($-G(\mathbf{r})/V(\mathbf{r})$) burada çalışılan bileşiklerde olduğu gibi 0,5-1,0 arasında olması kısmi kovalent karakter taşıdığının göstergesidir. Diğer değişken olan, bağ derecesi olarak da adlandırılan $H(r)/\rho(r)$ oranı bize toplam enerji yoğunluğunu vermektedir ve büyüklüğü bağın kovalent karakterinin fazlalığını ifade eder. Bu durumda elektron yoğunluğu da en fazla olan NpC kovalent karakteri en yüksek bağa sahip moleküldür ve Şekil 3.6'da tüm aktinit karbürler için durumları görülmektedir.



Şekil 3.6 WQTAİM Analizi Bağ Kritik Noktasına Ait Nicelikler.

Bir diğer gerçek uzay fonksiyonu olan ELF (elektron yerleşiklik fonksiyonu) Becke ve Edgecombe tarafından tanımlanmıştır [43]. ELF 0 ve 1 arasında değerler alır. Bu değer 1'e yaklaştıkça o bölgede kovalent bağ, yalnız elektron çifti gibi yerleşik elektron bulunma ihtimali artar. Yine 1e en yakın değer NpC'a aittir. Elektron yoğunlunun eliptisitesi 0 yaklaştıkça bağın silindirik dağılım artacak demektir. Bu durumda ThC, PaC, AmC, CfC, NoC, LrC tam silindirik bağa sahip demektir.

Tablo 3.4 QTAİM analizi sonucunda hesaplanan bağ kritik noktasına ait bazı nicelikler

Molekül	M	r (Å)	$\lambda(1)$	$\lambda(2)$	$\lambda(3)$	$\lambda(1\ 2)$	ρ (a.u.)
AcC	4	2,216	-0,109	-0,068	0,364	-0,177	0,105
ThC	3	1,947	-0,146	-0,146	0,466	-0,292	0,182
PaC	2	2,118	-0,052	-0,052	0,433	-0,103	0,114
UC	3	1,913	-0,142	-0,142	0,514	-0,284	0,190
NpC	2	1,864	-0,277	-0,271	0,571	-0,548	0,231
PuC	5	2,102	-0,129	-0,125	0,485	-0,255	0,132
AmC	6	2,236	-0,095	-0,095	0,392	-0,191	0,099
CmC	7	2,040	-0,172	-0,126	0,533	-0,298	0,143
BkC	6	2,070	-0,151	-0,106	0,510	-0,258	0,131
CfC	9	2,184	-0,081	-0,081	0,415	-0,162	0,097
EsC	10	2,266	-0,111	-0,104	0,373	-0,215	0,089
FmC	5	2,284	-0,088	-0,078	0,323	-0,166	0,083
MdC	2	2,314	-0,073	-0,071	0,308	-0,145	0,074
NoC	3	2,345	-0,063	-0,063	0,276	-0,126	0,068
LrC	4	2,259	-0,091	-0,091	0,349	-0,183	0,087

Tablo 3.4 (Devamı) QTAİM analizi sonucunda hesaplanan bağ kritik noktasına ait bazı nicelikler

Molekül	M	$\nabla^2\rho$	G(r)	-G(r)/V(r)	H(r)/ $\rho(r)$	ELF	V(r)
AcC	4	0,186	0,087	0,682	-0,388	0,400	-0,128
ThC	3	0,174	0,172	0,573	-0,705	0,516	-0,300
PaC	2	0,330	0,131	0,731	-0,422	0,273	-0,179
UC	3	0,231	0,195	0,587	-0,723	0,484	-0,333
NpC	2	0,024	0,204	0,507	-0,857	0,614	-0,402
PuC	5	0,230	0,121	0,656	-0,481	0,418	-0,185
AmC	6	0,201	0,085	0,710	-0,349	0,360	-0,119
Cm	7	0,235	0,133	0,642	-0,517	0,441	-0,207
Bk	6	0,252	0,123	0,671	-0,462	0,402	-0,184
CfC	9	0,253	0,098	0,739	-0,356	0,292	-0,133
EsC	10	0,158	0,069	0,699	-0,334	0,380	-0,099
FmC	5	0,157	0,066	0,713	-0,317	0,337	-0,092
MdC	2	0,163	0,060	0,757	-0,258	0,296	-0,079
NoC	3	0,149	0,054	0,761	-0,251	0,275	-0,072
LrC	4	0,167	0,069	0,715	-0,317	0,356	-0,097

Tablo 3.4 (Devamı) QTAİM analizi sonucunda hesaplanan bağ kritik noktasına ait bazı nicelikler

Molekül	M	E(r) or		K(r)	LOL	SouF	ALIE
		H(r)	Eliptillik				
AcC	4	-0,041	0,614	0,041	0,446	-0,007	0,581
ThC	3	-0,128	0,000	0,128	0,507	-0,007	0,616
PaC	2	-0,048	0,000	0,048	0,379	-0,013	0,634
UC	3	-0,137	0,004	0,137	0,492	-0,010	0,605
NpC	2	-0,198	0,021	0,198	0,554	-0,001	0,518
PuC	5	-0,064	0,033	0,064	0,451	-0,009	0,513
AmC	6	-0,035	0,000	0,035	0,419	-0,008	0,497
Cm	7	-0,074	0,374	0,074	0,465	-0,009	0,545
Bk	6	-0,060	0,422	0,060	0,446	-0,010	0,545
CfC	9	-0,035	0,000	0,035	0,390	-0,010	0,536
EsC	10	-0,030	0,065	0,030	0,434	-0,006	0,520
FmC	5	-0,026	0,122	0,026	0,413	-0,006	0,470
MdC	2	-0,019	0,027	0,019	0,390	-0,006	0,467
NoC	3	-0,017	0,000	0,017	0,379	-0,005	0,469
LrC	4	-0,028	0,000	0,028	0,423	-0,006	0,535

3.4. Sınır Orbitaler

Kararlı yapıların tamamı da eşleşmemiş elektronlar içerdikleri için program kısıtlanmamış (unrestricted) hesaplamalar yapmıştır. Bu tür hesaplamalarda 1 elektron alabilecek ters spinli elektronlar için (α ve β elektronlar) ayrı ayrı moleküler orbitaller hesaplanmıştır. Dolayısıyla her bir MO tek elektron alabilir. Herbiri için HOMO ve LUMO (bunlar tek elektron alabilecek orbitaller için SOMO ve SUMO olataak da adlandırılır.) enerji düzeyleri için aktinitin atom numarasına göre sistematik değişme olmadığı görülmektedir. Kinetik kararlılığın ölçüsü olan HOMO-LUMO aralığı değerleri en yüksek değerine LrC'de ulaşmıştır. Koopman teoremine göre HOMO enerji düzeyinin negatifi iyonlaşma enerjisi, LUMO enerji düzeyinin negatifi ise elektron ilgisi olarak adlandırılır. Bu nicelikler aynı zamanda kinetik kararlılığı da belirler.

Tablo 3.5'de de sınır moleküler orbitallere atomik orbitallerin katkıları ve orbital delokalizasyon indeksi verilmiştir. Atomik orbital olarak d ve f sadece aktinitlerde bulunmaktadır. Sonuçlardan anlaşıldığına göre C atomunun p orbitali sınır orbitallere katkıda bulunurken aktinitlerin ise s, d ve f orbitalleri katkıda bulunmaktadır. C orbitalinin katkıda bulunduğu moleküler orbitaller şekilden de görülmektedir. Şekil üzerinden de C atomunun atomik p orbitaliyle katkıda bulunduğu görülmektedir. Aynı tabloda moleküler ne kadar çok orbitale dağıldığını gösteren orbital delokalizasyon indeksi (ODI) de verilmiştir. ODI değeri 100 olan MO'lar neredeyse tek bir atomik orbitalden oluşan moleküler orbitaldir.

Tablo 3.5 En kararlı spine sahip yapıların sınır orbital enerji düzeyleri ve enerji aralığı (eV)

Molekül	M	HOMO(α)	LUMO(α)	Eg(α)	HOMO(β)	LUMO(β)	Eg
AcC	4	-3,635	-2,191	1,444	-3,553	-2,938	0,615
ThC	3	-4,076	-2,947	1,129	-4,388	-3,232	1,155
PaC	2	-3,425	-2,596	0,829	-4,201	-3,043	1,158
UC	3	-3,743	-3,366	0,377	-4,489	-2,835	1,654
NpC	2	-4,350	-3,546	0,803	-3,728	-2,577	1,151
PuC	5	-3,947	-4,129	-0,182	-4,491	-2,937	1,554
AmC	6	-3,908	-2,682	1,226	-4,710	-2,706	2,005
Cm	7	-3,899	-3,364	0,535	-4,447	-3,039	1,408
Bk	6	-3,818	-3,129	0,689	-3,443	-3,018	0,426
CfC	9	-3,525	-1,332	2,193	-3,286	-2,767	0,519
EsC	10	-2,408	-1,679	0,730	-6,848	-5,468	1,380
FmC	5	-4,731	-3,044	1,687	-3,980	-3,777	0,203

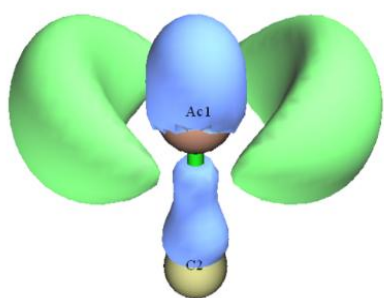
Molekül	M	HOMO(α)	LUMO(α)	Eg(α)	HOMO(β)	LUMO(β)	Eg
MdC	2	-3,785	-3,487	0,299	-3,784	-1,959	1,826
NoC	3	-4,384	-2,834	1,550	-3,942	-1,826	2,116
LrC	4	-4,499	-1,987	2,513	-4,883	-2,993	1,890

Tablo 3.6 Sınır moleküler orbitallere atomik orbitallerin katkı yüzdeleri

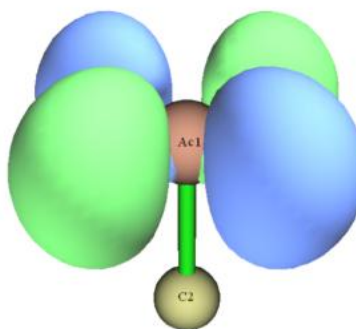
Molekül	M	Orbi -tal	E (eV)	Eg (eV)	Dolu luk	s %	p %	d %	f %	ODI
AcC	4	19	-3,635	--	1	96,08	4,43	-1,457	0,943	96,12
AcC	4	20	-2,191	1,444	0	0	0	98,684	1,316	100
AcC	4	131	-3,553	--	1	0	54,023	41,138	4,84	50,22
AcC	4	132	-2,938	0,615	0	118,16	12,434	-32,761	2,159	91,36
ThC	3	19	-4,076	--	1	82,27	2,461	11,42	3,842	98,87
ThC	3	20	-2,947	1,129	0	0	0	85,155	14,845	100
ThC	3	132	-4,388	--	1	0	46,869	41,445	11,687	50,19
ThC	3	133	-3,232	1,155	0	113,82	2,695	-19,256	2,738	99,1
PaC	2	19	-3,425	--	1	0	0	0	100	100
PaC	2	20	-2,596	0,829	0	6,81	24,12	3,073	65,989	63,69
PaC	2	133	-4,201	--	1	0	68,162	19,238	12,6	56,54
PaC	2	134	-3,043	1,158	0	60,31	5,27	16,041	18,372	87,45
UC	3	20	-3,743	--	1	69,82	0,056	23,732	6,389	97,54
UC	3	21	-3,366	0,377	0	6,27	11,597	1,714	80,416	76,2
UC	3	133	-4,489	--	1	0	59,435	27,834	12,731	51,52
UC	3	134	-2,835	1,654	0	75,6	3,681	9,952	10,766	96,58
NpC	2	20	-4,350	--	1	2,04	6,928	3,385	87,639	83,74
NpC	2	21	-3,546	0,803						
NpC	2	134	-3,728	--	1	72,02	1,408	21,973	4,596	98,34
NpC	2	135	-2,577	1,151	0	0	0	23,662	76,338	100
PuC	5	24	-3,296	-0,720	0	0	23,326	57,603	19,07	63,76
PuC	5	25	-3,296	0,000	0	0	23,223	55,89	20,888	63,85
PuC	5	133	-4,478	--	1	7,41	73,654	12,634	6,297	58,56
PuC	5	134	-2,935	1,543	0	102,22	10,66	-10,775	-2,108	94,59
AmC	6	23	-3,908	-	1	58,15	11,175	27,215	3,452	88,61
AmC	6	24	-2,682	1,226	0	0	34,53	60,043	5,427	54,74
AmC	6	133	-4,710	-	1	-8,81	74,508	29,491	4,811	62,33
AmC	6	134	-2,706	2,005	0	66,14	9,464	23,97	0,416	91,75
CmC	7	24	-3,899	-	1	0	46,049	51,47	2,48	50,52
CmC	7	25	-3,364	0,535	0	0	37,363	61,011	1,626	53,31
CmC	7	133	-4,447	-	1	0	63,078	18,257	18,665	52,47
CmC	7	134	-3,039	1,408	0	88,13	6,639	-13,019	18,241	99,00
BkC	6	24	-3,818	-	1	0	53,242	42,732	4,025	50,36
BkC	6	25	-3,129	0,689	0	0	43,201	55,326	1,473	50,88

Tablo 3.6 (Devamı) Sınır moleküler orbitallere atomik orbitallerin katkı yüzdeleri ve orbital delokalizasyon indeksleri

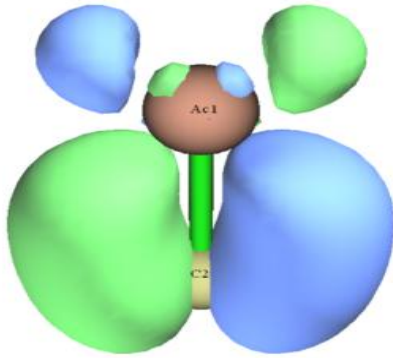
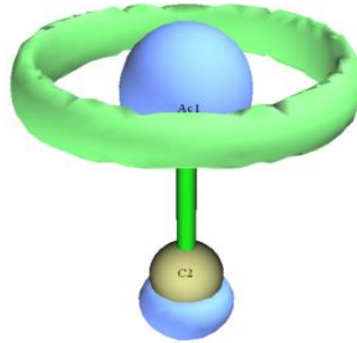
Molekül	M	Orbital	E _b (eV)	E _g (eV)	Dolu luk	s %	p %	d %	f %	ODI
BkC	6	24	-3,818	---	1	0	53,242	42,732	4,025	50,36
BkC	6	25	-3,129	0,689	0	0	43,201	55,326	1,473	50,88
BkC	6	134	-3,443	---	1	0	0,295	0,225	99,479	99,43
BkC	6	135	-3,018	0,426	0	61,97	2,029	-10,998	46,997	98,83
CfC	9	26	-3,525	---	1	71,41	18,743	12,286	-2,444	80,38
CfC	9	27	-1,332	2,193	0	0	0	99,898	0,102	100
CfC	9	133	-3,286	---	1	0	0	0,01	99,99	100
CfC	9	134	-2,767	0,519	0	77,32	32,111	-3,282	-6,154	65,29
EsC	10	27	-2,408	---	1	0	0,069	99,945	-0,021	99,97
EsC	10	28	-1,679	0,730	0	0	0	99,989	0,011	100
EsC	10	133	-6,848	---	1	0	0,145	-0,001	99,857	99,74
EsC	10	134	-5,468	1,380	0	0	1,346	0,01	98,644	97,34
FmC	5	25	-4,731	---	1	0	75,926	12,527	11,547	55,09
FmC	5	26	-3,044	1,687	0	-3,36	27,399	86,337	-10,369	81,29
FmC	5	136	-3,980	---	1	56,99	45,25	24,177	26,423	79,98
FmC	5	137	-3,777	0,203	0	0	2,402	0,274	97,324	95,79
MdC	2	24	-3,785	---	1	0	12,698	2,852	84,45	78,6
MdC	2	25	-3,487	0,299	0	0	6,61	1,756	91,634	88,17
MdC	2	138	-3,784	---	1	89,47	14,198	-2,516	-1,159	76,42
MdC	2	139	-1,959	1,826	0	0	67,294	32,902	-0,196	53,56
NoC	3	25	-4,384	---	1	0	72,796	8,897	18,307	58,92
NoC	3	26	-2,834	1,550	0	57,71	19,778	21,319	1,191	74,02
NoC	3	138	-3,942	---	1	89,02	10,85	1,052	-0,927	78,77
NoC	3	138	-3,942	---	0	0,668	61,58	38	1,461	53,39
LrC	4	26	-4,499	---	1	66,5	22,738	10,39	0,364	68,84
LrC	4	27	-1,987	2,513	0	0	0	99,99	0,01	100
LrC	4	138	-4,883	---	1	82,81	16,621	0,804	-0,235	77,08
LrC	4	139	-2,993	1,890	0	0	52,974	45,847	1,178	50,03



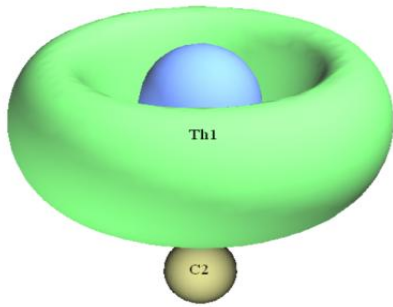
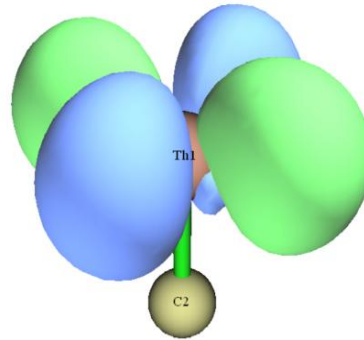
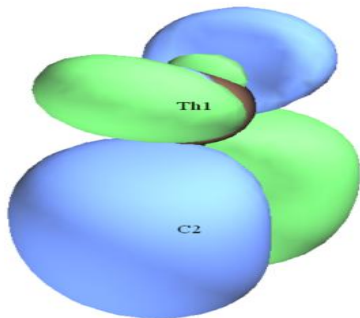
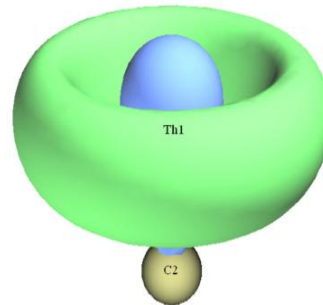
AcC (M=4) HOMO (α)



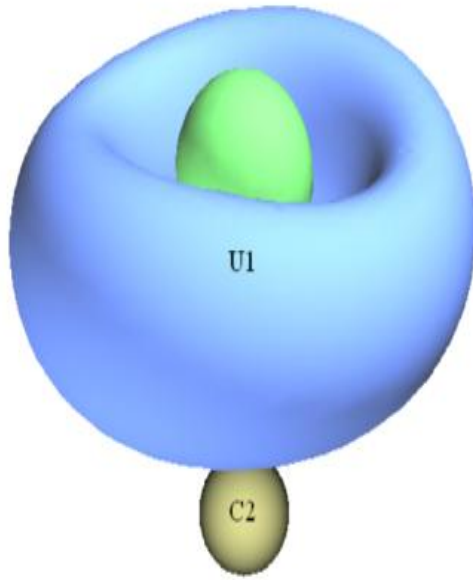
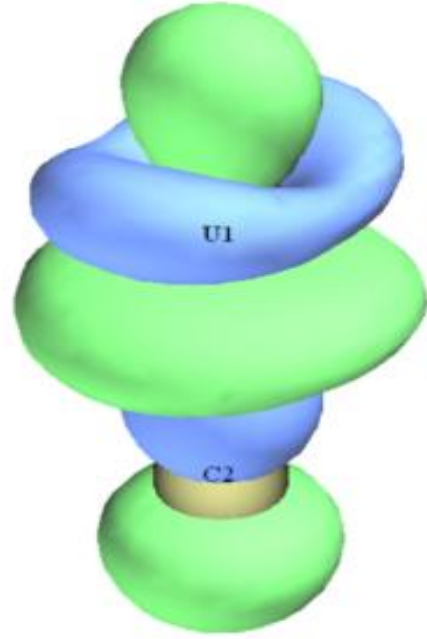
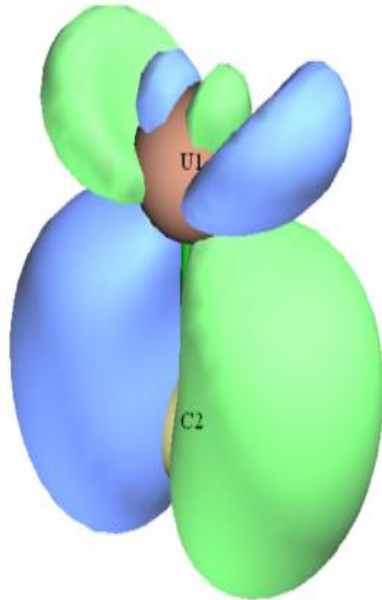
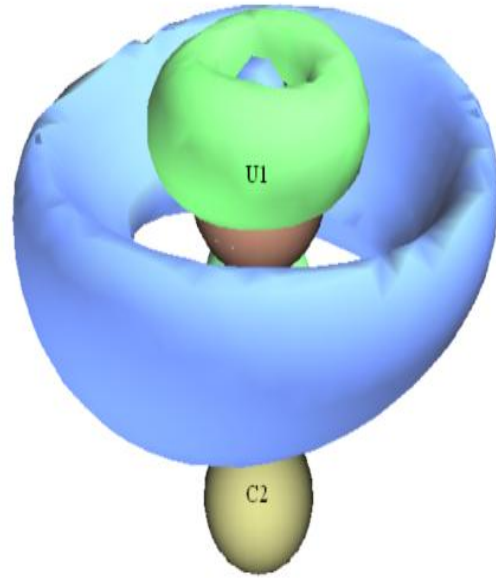
AcC (M=4) LUMO (α)

AcC (M=4) HOMO (β)AcC (M=4) LUMO (β)

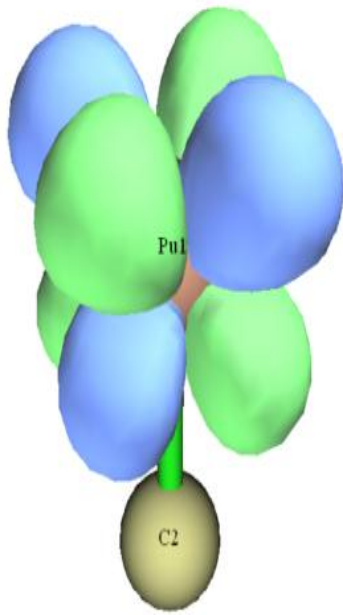
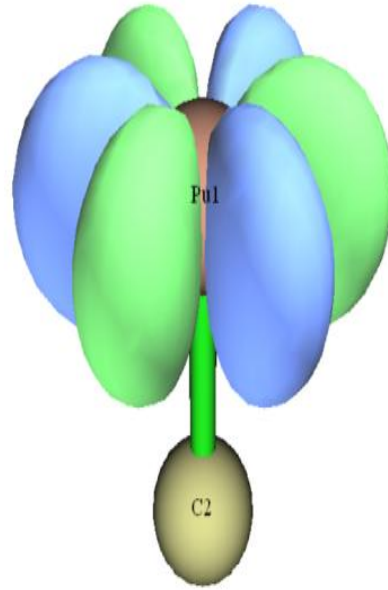
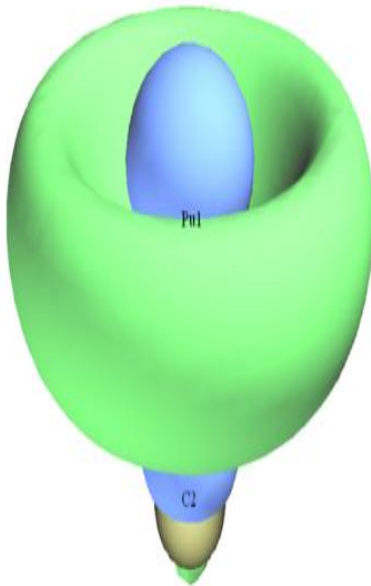
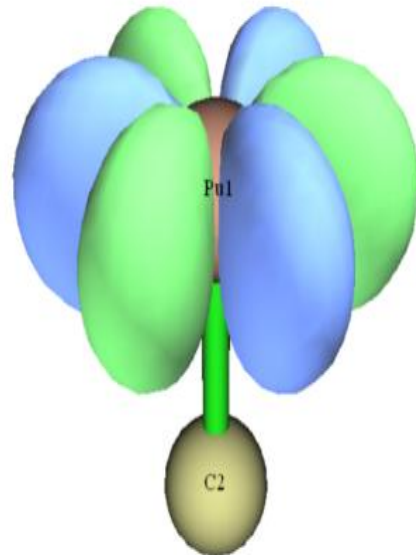
Şekil 3.7 AcC (M=4)'ün HOMO ve LUMO şekilleri

ThC (M=3) HOMO (α)ThC (M=3) LUMO (α)ThC (M=3) HOMO (α)ThC (M=3) LUMO (β)

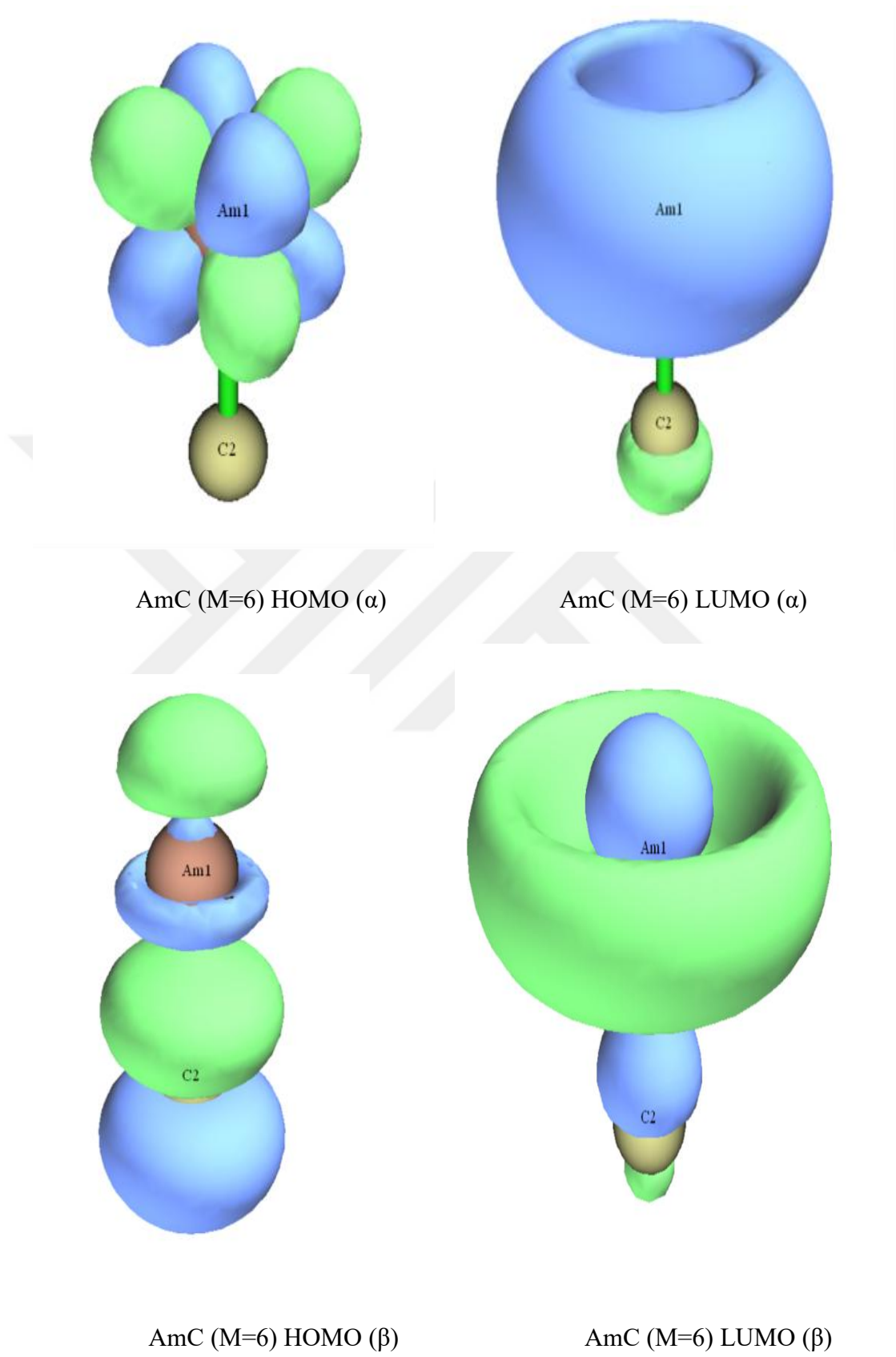
Şekil 3.8 ThC (M=3)'ün HOMO ve LUMO şekilleri

UC (M=3) HOMO (α)UC (M=3) LUMO (β)UC (M=3) HOMO (β)UC (M=3) LUMO (β)

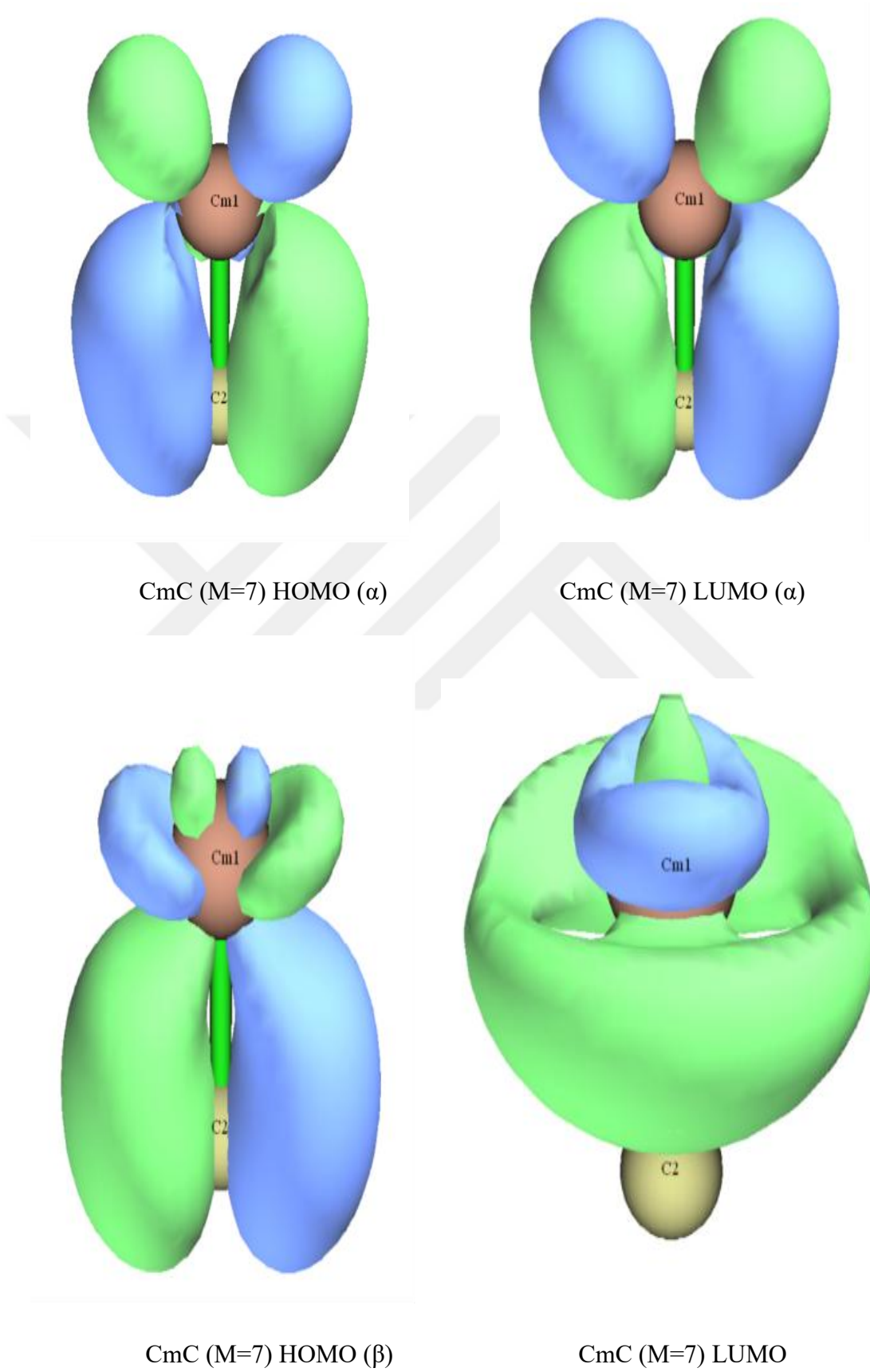
Şekil 3.9 UC (M=3)'ün HOMO ve LUMO şekilleri

PuC (M=5) HOMO (α)PuC (M=5) LUMO (α)PuC (M=5) HOMO (β)PuC (M=5) LUMO (β)

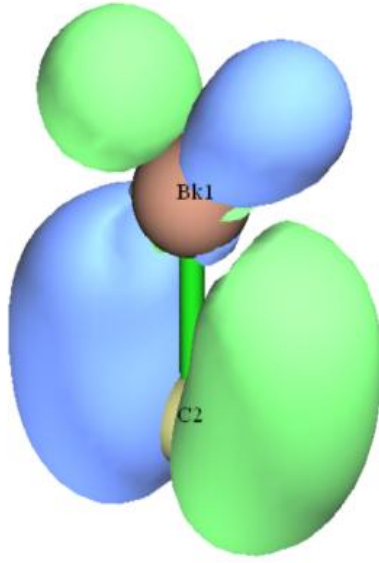
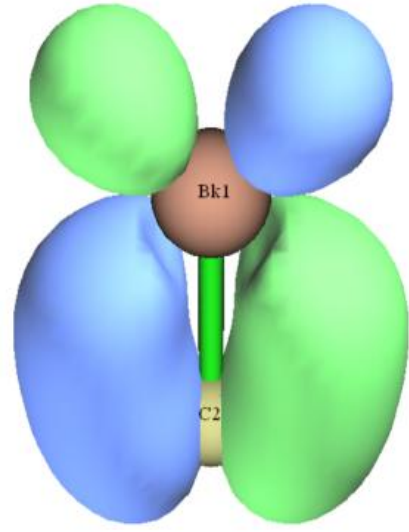
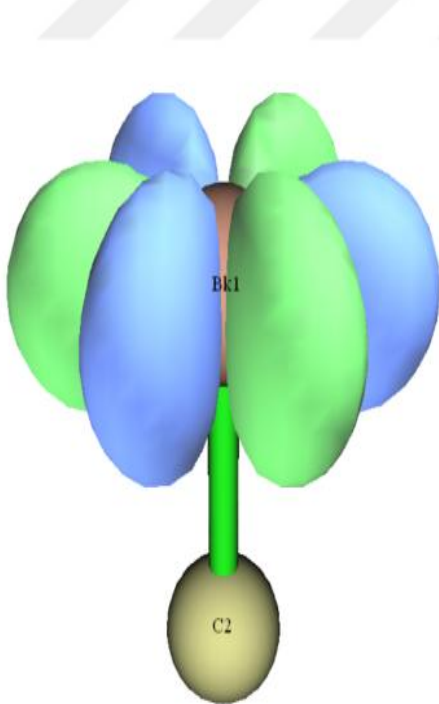
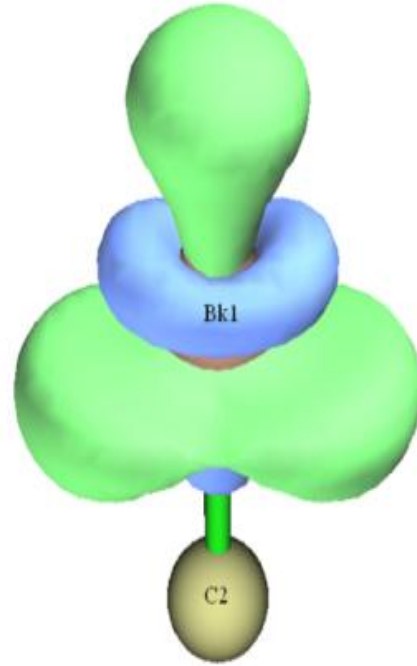
Şekil 3.10 PuC (M=5)'in HOMO ve LUMO şekilleri



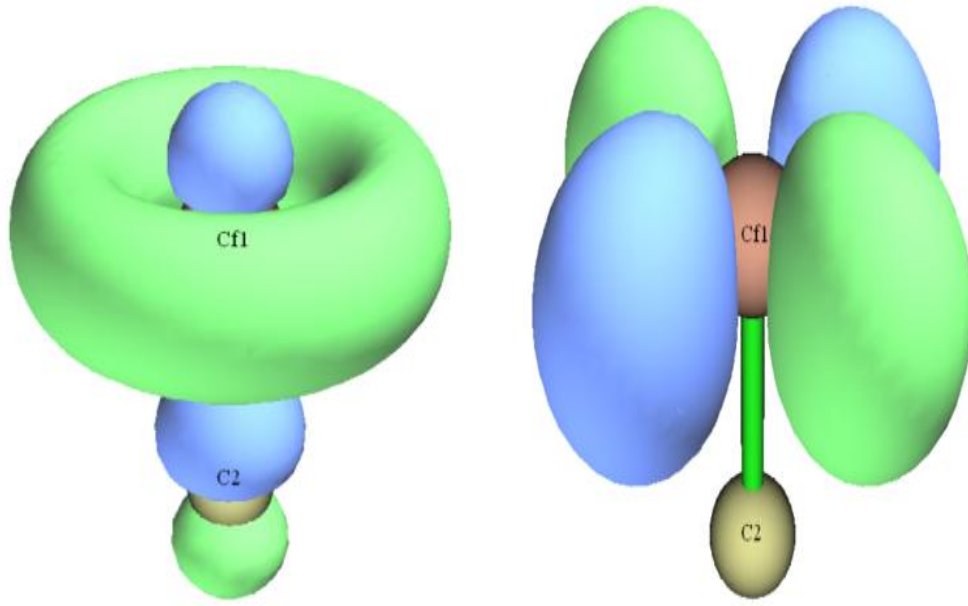
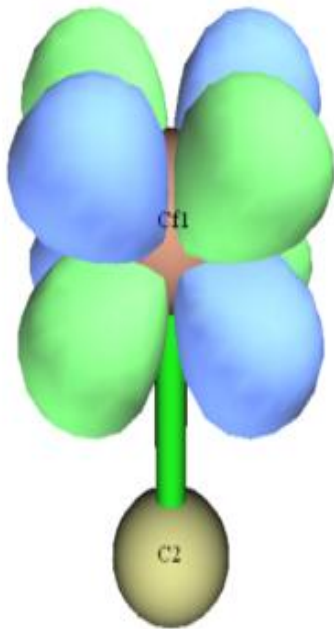
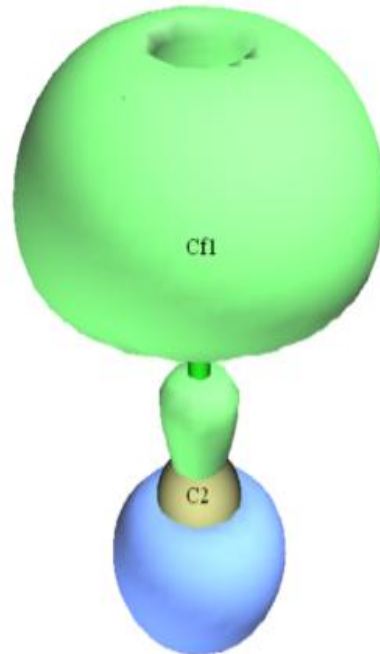
Şekil 3.11 AmC (M=6)'nin HOMO ve LUMO şekilleri



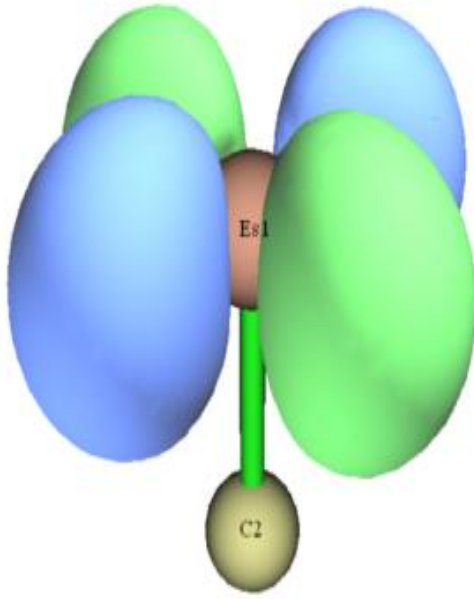
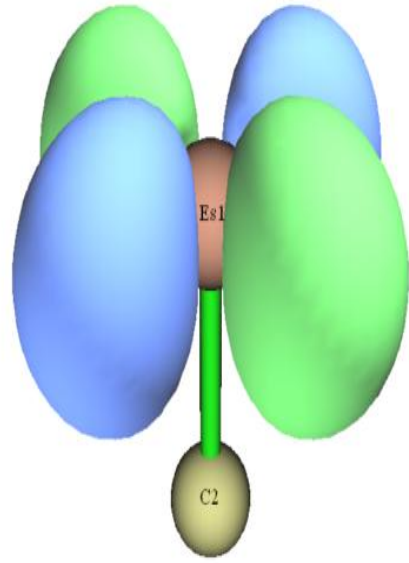
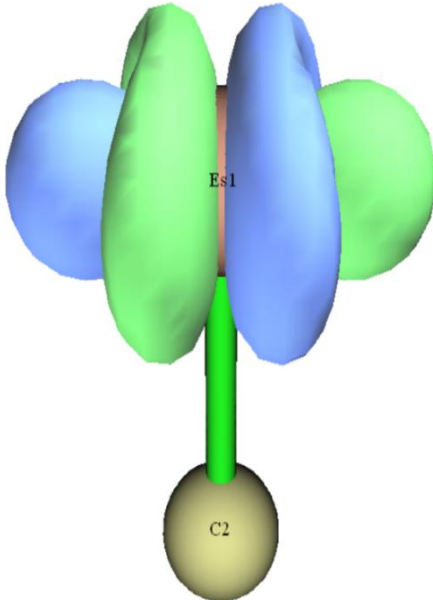
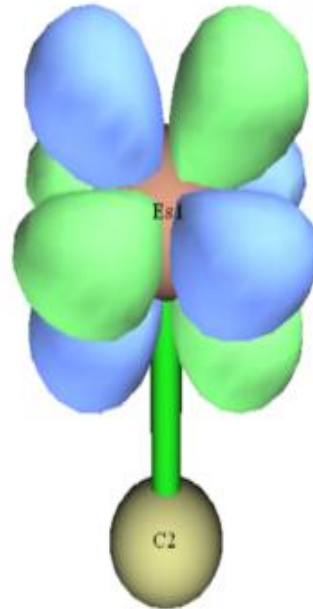
Şekil 3.12 CmC (M=7)'nin HOMO ve LUMO şekilleri

BkC (M=6) HOMO (α)BkC (M=6) LUMO (α)BkC (M=6) HOMO (β)BkC (M=6) LUMO (β)

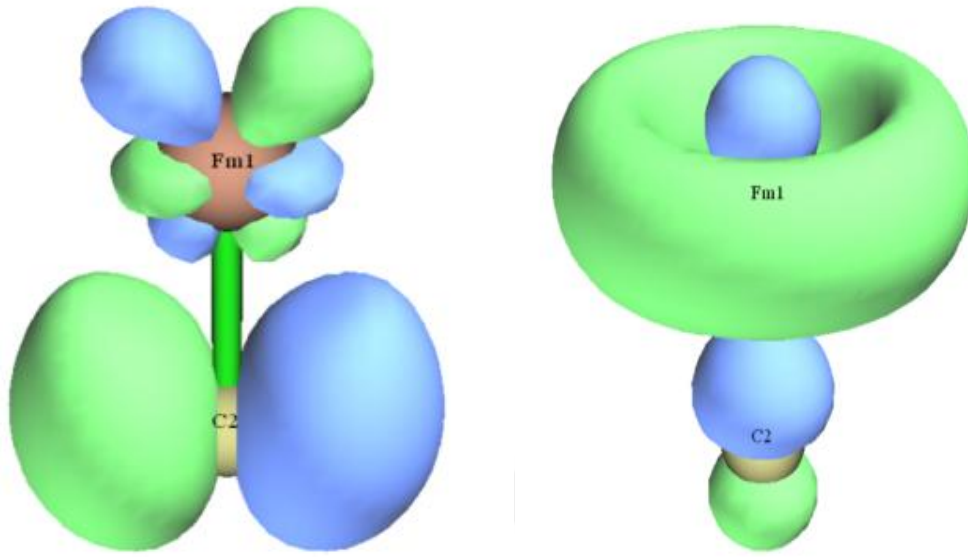
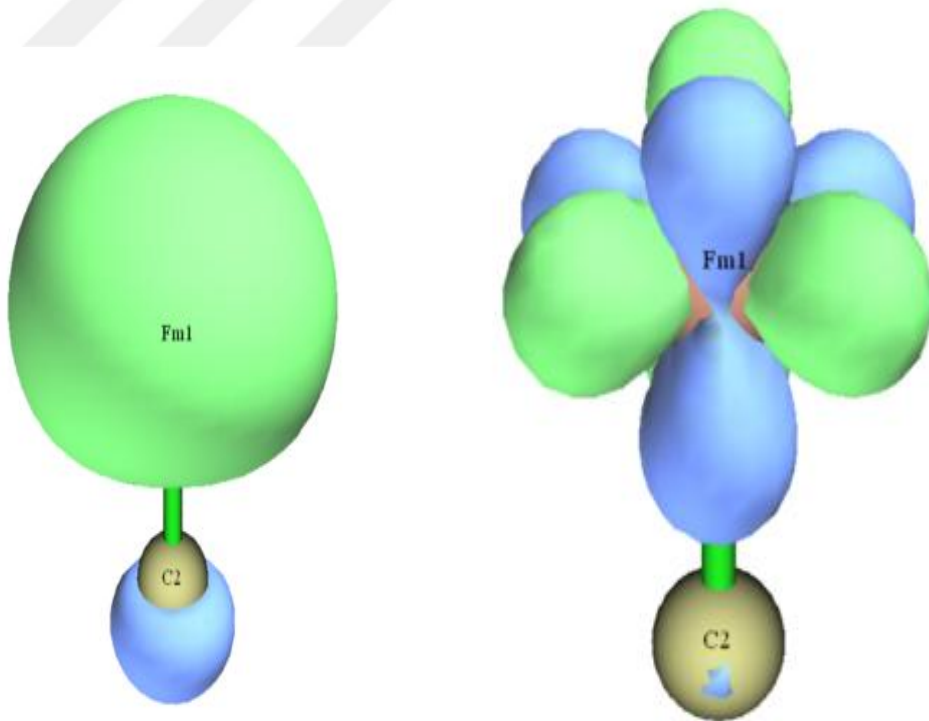
Şekil 3.13 BkC (M=6)'nın HOMO ve LUMO şekilleri

CfC (M=9) HOMO (α)CfC (M=9) LUMO (α)CfC (M=9) HOMO (β)CfC (M=9) LUMO (β)

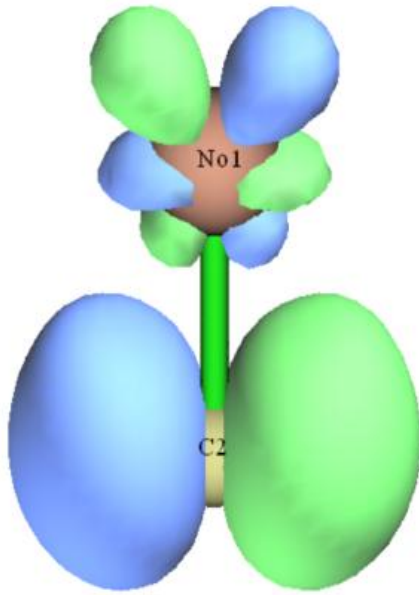
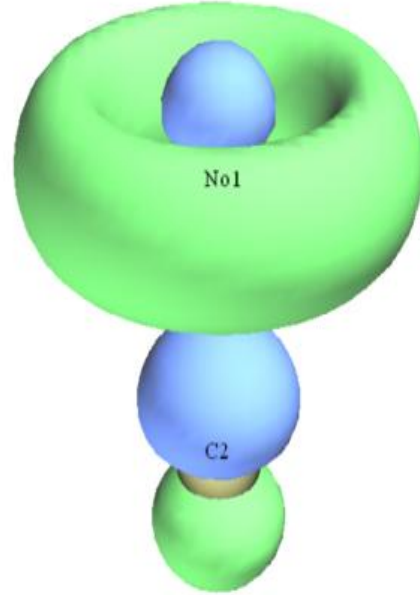
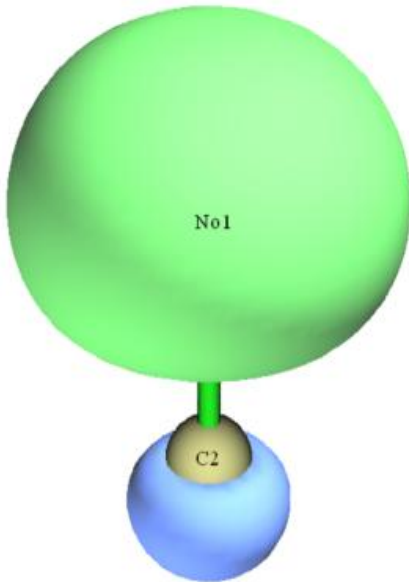
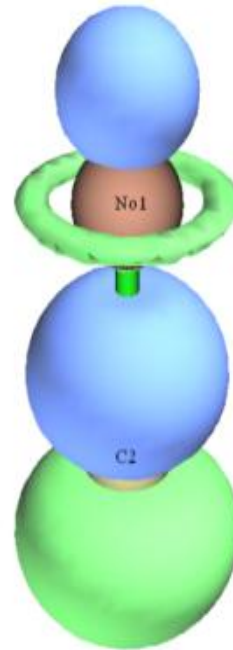
Şekil 3.14 CfC (M=9)'un HOMO ve LUMO şekilleri

EsC (M=10) HOMO (α)EsC (M=10) LUMO (α)EsC (M=10) HOMO (β)EsC (M=10) LUMO (β)

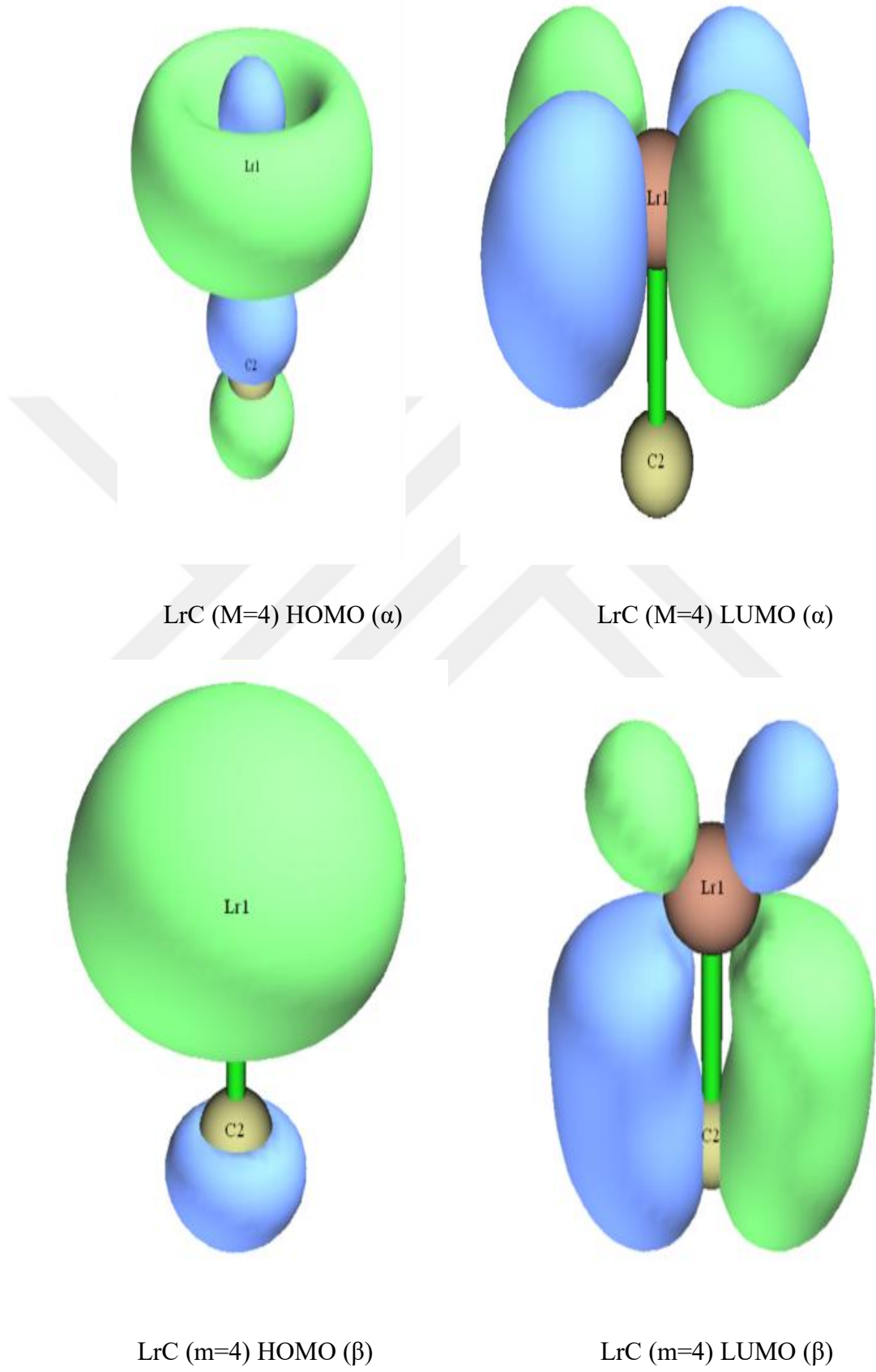
Şekil 3.15 EsC (M=10)'nın HOMO ve LUMO şekilleri

FmC (m=5) HOMO (α)FmC (M=5) LUMO (α)FmC m5 HOMO (β)FmC m5 LUMO (β)

Şekil 3.16 FmC (M=5)'in HOMO ve LUMO şekilleri

NoC (M=3) HOMO (α)NoC (M=3) LUMO (α)NoC (M=3) HOMO (α)NoC (M=3) LUMO (α)

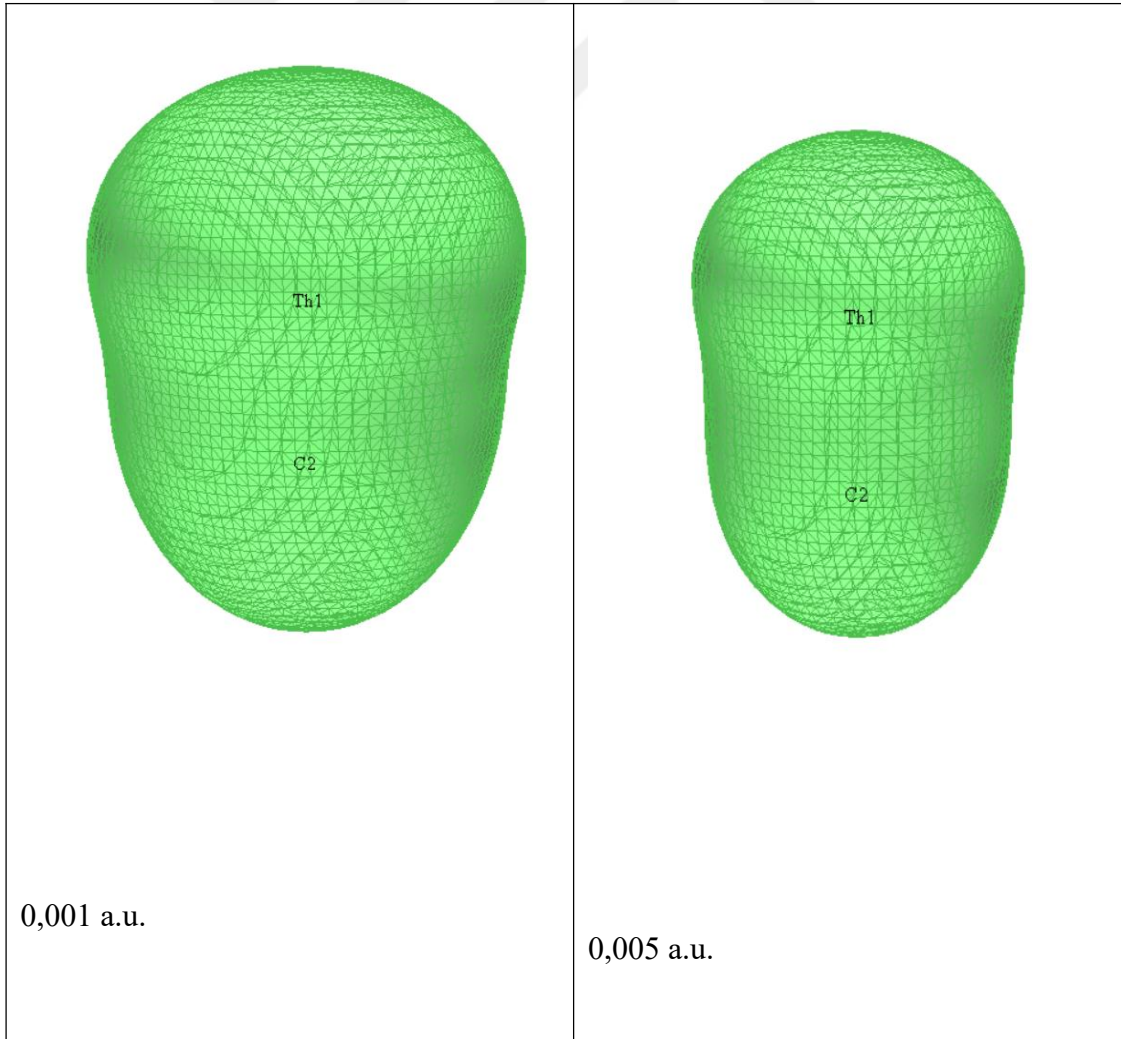
Şekil 3.17 NoC (M=3)'ün HOMO ve LUMO şekilleri

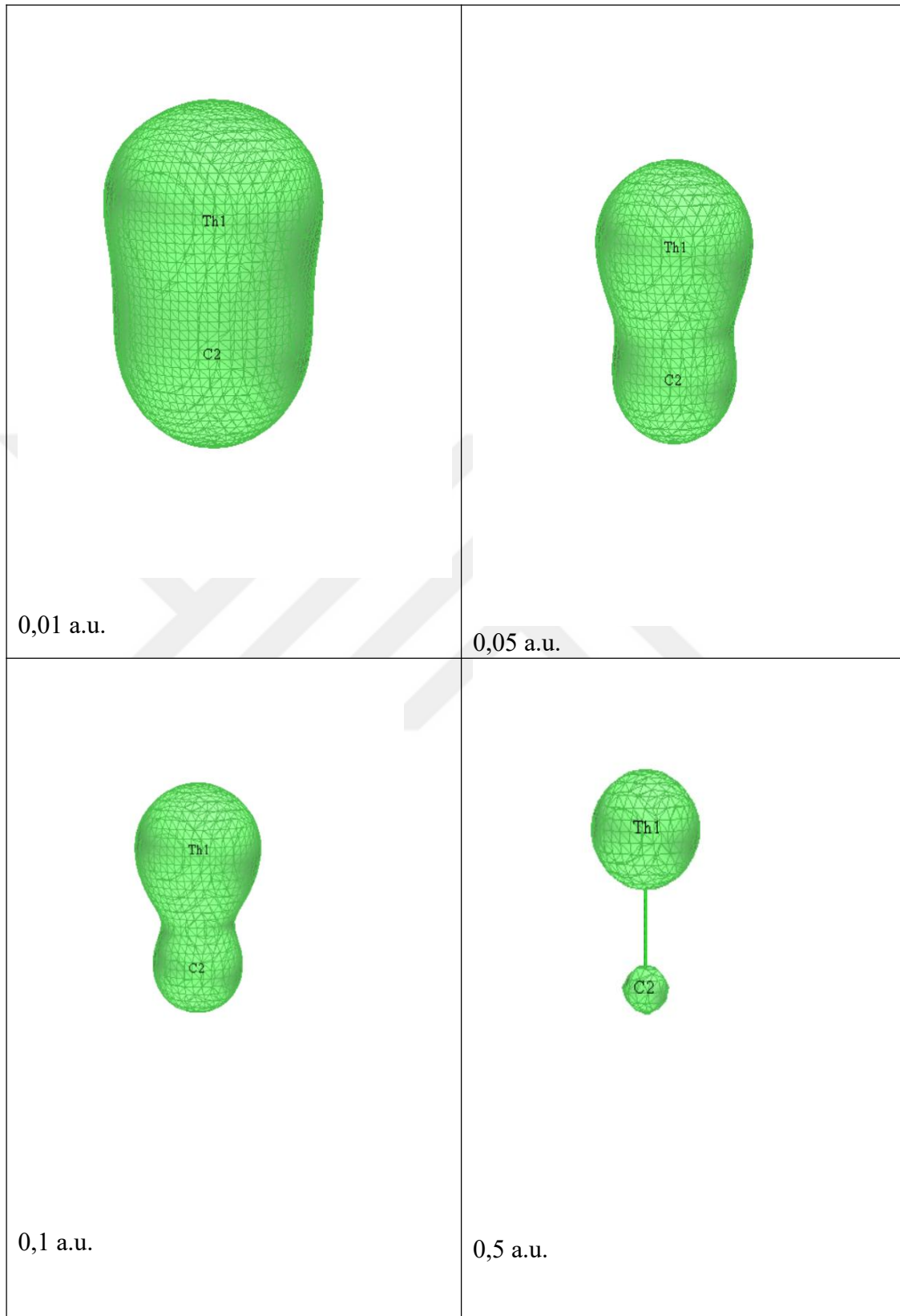


Şekil 3.18 LrC (M=4)'nin HOMO ve LUMO şekilleri

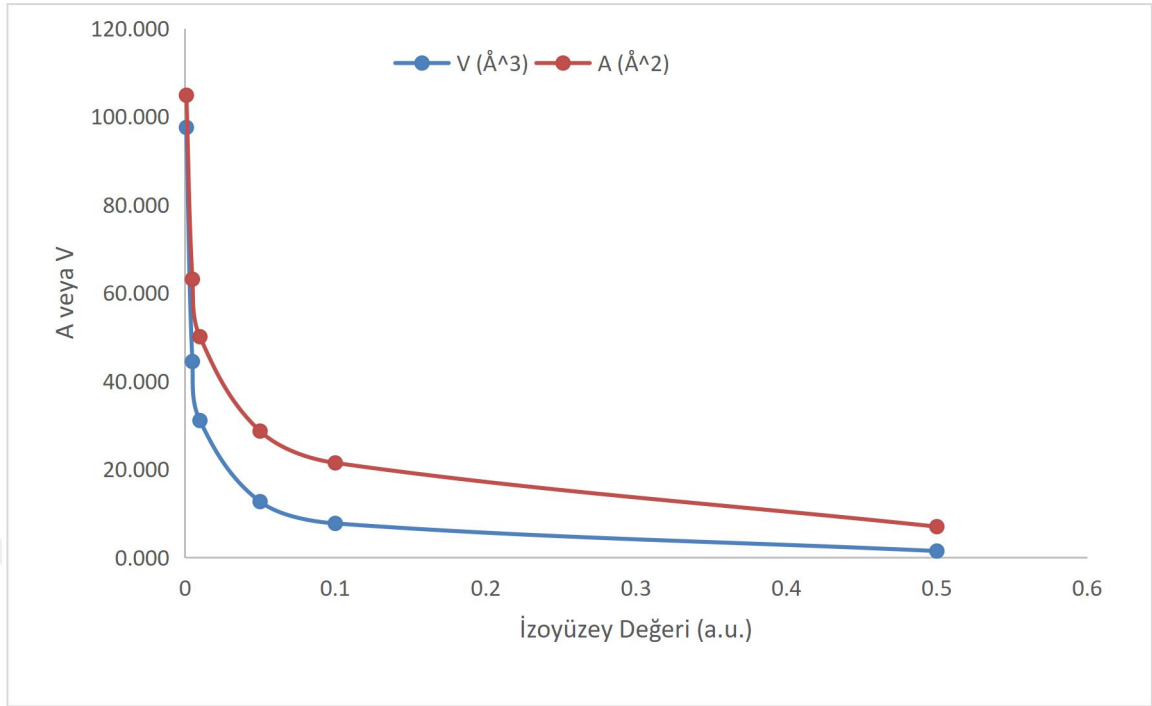
3.5. Moleküler yüzey analizi

Şekil 3.15’de ThC (M=3) molekülü için değişik izoyüzey elektron yoğunluk değerleri kullanılarak elde edilen moleküler yüzeyler görülmektedir. Görüldüğü gibi izoyüzey için alınan değer arttıkça yüzeyin hacminde azalma olmaktadır. Molekülün elektron yoğunluğunun aniden sıfıra düştüğü bir sınır yoktur. Çekirdeklere yaklaştıkça genel olarak elektron yoğunluğu artmaktadır. 1. şekilde görülen yüzey van der Waals yarıçapı için alınan sınır yoğunluk değeri olarak alınan 0,001 a.u. alınarak elde edilmiştir. Şekil 3.16’da ayrıca hacme karşı izoyüzey değerinin grafiği çizilmiştir. Görüldüğü gibi izoyüzey değeri arttıkça hacim üssel olarak azalmaktadır. Ancak bağ bölgesindeki azalma çok daha hızlı olmaktadır. Görüldüğü gibi bağ bölgesindeki izoyüzey değeri 0,500 Å olduğunda diğer bölgelere nazaran çok küçük değere ulaşmıştır.





Şekil 3.19 ThC (M=3) molekülünün değişik izoyüzey elektron yoğunluk değerleri için moleküler yüzeyler



Şekil 3.20 ThC (M=3) molekülünün izoyüzey elektron yoğunluk değerine göre alan ve hacmin değişimi

Tablo 3.7’de 0,001 a.u. izoyüzey değeri ile yapılan moleküler yüzey analizi sonuçları verilmiştir. Periyodik tabloda soldan sağa atom yarıçapının azalmasının molekül hacmi ve yüzey alanına da yansımaları beklenir. Görüldüğü gibi hacim bazı sapmalara rağmen genel olarak azalma gözlenmektedir. Küresellik değeri atomlara nazaran beklenildiği oldukça düşmüştür. Aynı tabloda pozitif ve negatif alan değerleri de verilmiştir. Bu bölgeler molekülün başka moleküllerle etkileşme yönünü de belirlediği için önemlidir. Negatif bölgeler pozitif bölgeye nazaran alan olarak daha düşüktür. Bu da bir çarpışmada başka molekülün negatif bölgesiyle genel olarak daha çok etkileşme imkanına sahip olduğunu gösterir.

Tablo 3.7’de elektrostatik potansiyeldeki varyans değerleri de verilmiştir. Bu değerlerin artışı etkileşmenin gücünü artırıcı bir etkiye sahiptir. Bu EsC en yüksek değerine sahiptir. Etkileşme açısından bir önemli parametre de yük dengesidir (ν). Daha önceden de belirtildiği gibi yük dengesi değeri için maksimum değer tam yük dengesinin oluştuğunu gösteren 0,250 değeridir. En küçük değer olan 0,000 ise yüzeyin tamamen belli bir yük değerinden oluştuğunu gösterir [36]. Değerlere baktığımızda 0,200’ün

üstünde olduğunu görüyoruz. Tam olmasa da belli bir yük dengesinin yüzeyde oluştuğunu söyleyebiliriz. Buradaki $\sigma^2(\text{top}) \cdot v$ değeri ise bir molekülün bir başka aynı yapıdaki molekülle etkileşim düzeyini gösterir. Bu çerçevede baktığımızda UC moleküllerinin diğer UC molekülleriyle en yüksek etkileşime sahip molekül olduğunu söyleyebiliriz.

Tablo 3.7 Moleküler yüzey analizi sonuçları

Molekü l	M	V (Å ³)	M/V (g/cm ³)	Yüzey Alanı (Å ²)	Küresellik	A (+) (Å ²)	A (-) (Å ²)
AcC	4	102,049	3,890	108,450	0,974	69,349	39,101
ThC	3	97,536	4,155	104,840	0,977	68,760	36,080
PaC	2	98,859	4,083	107,367	0,963	70,233	37,134
UC	3	88,843	4,673	98,535	0,977	62,075	36,461
NpC	2	89,150	4,639	98,342	0,981	61,964	36,378
PuC	5	92,054	4,619	101,789	0,969	67,830	33,959
AmC	6	90,958	4,657	101,582	0,963	67,947	33,636
Cm	7	88,604	4,856	99,013	0,971	64,686	34,328
Bk	6	84,646	5,083	95,741	0,974	58,554	37,188
CfC	9	86,038	5,078	96,831	0,973	58,686	38,145
EsC	10	91,183	4,809	102,000	0,961	57,656	44,344
Fm	5	88,264	5,063	99,388	0,965	65,544	33,843
MdC	2	84,574	5,303	96,502	0,966	60,099	36,403
NoC	3	85,003	5,296	96,800	0,966	58,956	37,843
LrC	4	93,592	4,935	103,196	0,966	70,625	32,571

Tablo 3.8’de dipol momentten farklı olarak molekül için polarlaşmanın ölçüsü olan iki parametre verilmiştir. Bunlardan iç yük ayrımı parametresi (π) daha önce belirtildiği gibi yüzeydeki elektrostatik potansiyeldeki ortalama sapmayı gösterir [36]. Buna göre AcC atomu en yüksek iç yük ayrımına sahiptir. Moleküler polarite indeksi de iç yük ayrımı parametresiyle aynı anlama sahiptir. Sonuçta ikisinin bazı sapmalar olsa da moleküle göre değişiminin benzer bir eğilime sahip olduğunu söyleyebiliriz. Aynı tabloda polar (ESP > 10 kcal/mol) apolar (ESP < 10 kcal/mol) yüzey alanları değerleri de verilmiştir. Moleküllerin tamamında polar yüzey alanı baskın derecede fazladır. Aynı tabloda polar ve apolar yüzey alan yüzdesi (sırasıyla NPSA % ve PSA %) olarak da verilmiştir.

Tablo 3.8 Moleküler yüzey analizi sonuçları

Molekül	M	σ^2	$\sigma^2(+)$	$\sigma^2(-)$	Yük dengesi (v)	$\sigma^2(\text{top})^*v$
AcC	4	207,693	97,755	109,938	0,249	51,745
ThC	3	154,938	57,911	97,027	0,234	36,266
PaC	2	194,344	54,584	139,759	0,202	39,254
UC	3	246,369	134,928	111,441	0,248	61,033
NpC	2	197,459	58,125	139,333	0,208	41,015
PuC	5	129,704	53,246	76,458	0,242	31,387
AmC	6	123,502	50,890	72,612	0,242	29,920
Cm	7	135,282	59,680	75,602	0,247	33,352
Bk	6	170,584	54,736	115,848	0,218	37,173
CfC	9	179,879	102,399	77,480	0,245	44,107
EsC	10	309,794	265,553	44,240	0,122	37,922
Fm	5	118,402	58,924	59,479	0,250	29,600
MdC	2	149,044	59,043	90,001	0,239	35,653
NoC	3	164,359	67,695	96,665	0,242	39,813
LrC	4	73,739	23,946	49,793	0,219	16,170

Tablo 3.9 Moleküler yüzey analizi sonuçları

Molekül	M	ICP (pi)	MPI	Apolar yüzey alanı	Polar yüzey alanı	NPSA %	PSA %
AcC	4	25,381	27,569	9,500	98,950	8,8	91,2
ThC	3	24,979	27,812	8,400	96,440	8,0	92,0
PaC	2	24,272	25,594	6,380	100,980	5,9	94,1
UC	3	25,087	26,621	8,680	89,860	8,8	91,2
NpC	2	25,448	26,813	8,620	89,720	8,8	91,2
PuC	5	22,863	26,117	8,530	93,260	8,4	91,6
AmC	6	21,996	25,195	9,010	92,570	8,9	91,1
Cm	7	22,729	25,517	9,190	89,820	9,3	90,7
Bk	6	24,366	25,412	9,270	86,470	9,7	90,3
CfC	9	23,078	24,217	10,530	86,300	10,9	89,1
EsC	10	16,611	16,645	35,310	66,690	34,6	65,4
Fm	5	20,599	23,495	10,560	88,830	10,6	89,4
MdC	2	22,954	24,369	9,830	86,670	10,2	89,8
NoC	3	24,532	25,781	9,310	87,490	9,6	90,4
LrC	4	14,620	16,801	13,430	89,770	13,0	87,0

BÖLÜM 4

SONUÇLAR

Bu çalışmada IV. nesil reaktörlerde yeni bir yakıt olarak kullanılması muhtemel UC, PuC ve ThC bileşiklerinin de bulunduğu aktinit monokarbürler sistematik olarak incelenmiştir. Bu amaçla sınır orbitalleri, dipol momentleri, frekansları, bağ uzunlukları ve bağ mertebeleri incelenip karşılaştırılmıştır.

Aktinitlerin elektronegativiteleri C atomundan düşük olduğu için bütün yük modellerinde pozitif yüklü hesaplanmıştır ve oldukça yüksek dipol momente sahiptir. Mülliken metoduna göre eşleşmemiş elektronlar da büyük ölçüde aktinit atomlarında toplanmıştır. Bağ titreşim frekansları da 350-800 cm⁻¹ aralığında elde edilmiştir.

Bağ uzunlukları 1,776 Å ile 2,345 Å arasında Mayer bağ mertebeleri ise 1-3 arasında değişmektedir. Bağ uzunluğu ile bağ dereceleri arasında beklenildiği gibi negatif korelasyon vardır. Bağ mertebeleri arasındaki ilişkiyi daha iyi görmek için bir korelasyon tablosu verilmiştir. Bağ mertebeleri arasında en güçlü korelasyon WBO ve MBO arasında görülmüştür. En düşük korelasyon 0,932 ile LBO ve IBSI arasında görülmüştür ki bu da genel anlamda bağ mertebesi modellerinin birbiriyle uyumlu olduğunu gösterir.

QTAİM analizi sonucunda tam kovalent bağa sahip yapının NpC olduğu BkC'den sonrası moleküllerin iyonik karakter gösterdiği bulunmuştur. Diğer yapılar ise kısmi iyonik karakter taşıyan kovalent bağlardır. Yine QTAİM analizi sonucunda bağ kritik noktasındaki elektron yoğunluğunun eliptisitesinden çıkardığımız sonuçlara göre ThC, PaC, AmC, CfC, NoC, LrC tam silindirik bağa sahiptir.

Kararlı yapıların tamamı da eşleşmemiş elektronlar içermektedir ve bunun için 1 elektron alabilecek ters spinli elektronlar için (α ve β elektronlar) ayrı ayrı moleküler

orbitaller hesaplanmıştır. C atomu moleküler orbitallere p orbitalleriyle katkı sağlarken aktinitler ise s, p, f orbitalleriyle katkı sağlamıştır.

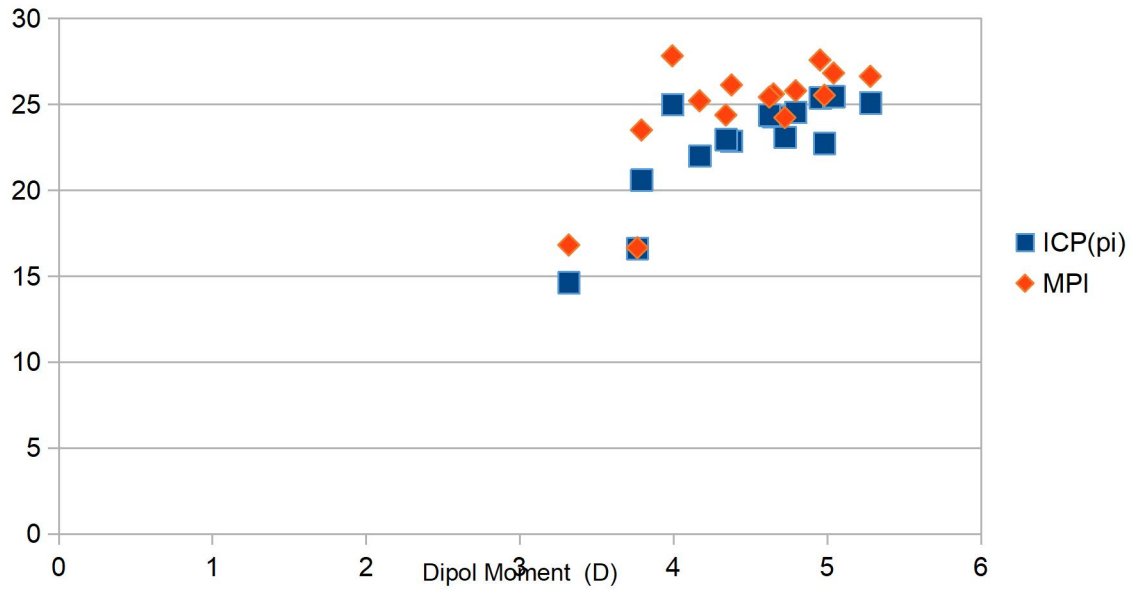
Tablo 4.1 Bağ uzunluğu ve mertebeleri için korelasyon matrisi

	Bağ Uzunluğu (Å)	MBO	WBO	FBO	LBO	IBSI
Bağ Uzunluğu (Å)	1.000					
MBO	-0.956	1.000				
WBO	-0.960	0.990	1.000			
FBO	-0.966	0.984	0.970	1.000		
LBO	-0.926	0.940	0.943	0.941	1.000	
IBSI	-0.973	0.969	0.978	0.943	0.932	1.000

Moleküler yüzey analizi kısmında yapılan hesaplamalarda hacmin izoyüzey değerlerinin artışına bağlı olarak ile üssel olarak düştüğü görülmüştür. Periyot boyunca ilerlerken beklendiği gibi genel anlamda hacmin azaldığı görülmüştür. Genel olarak yüzeyin pozitif ve negatif bölgelerinin miktarında aşırı orantısızlık olmadığı görülmüş buna bağlı olarak yük dengesi parametresi 0,20'nin üstünde elde edilmiştir. Yüzey analizi sonucu UC molekülleri arası etkileşimin en yüksek olduğu bulunmuştur. Moleküllerin polar yüzeylerinin apolar yüzeylerine nazaran çok daha fazla olduğu bulunmuştur.

Diatomik yapılar olması itibariyle dipol momentle iç yük ayırımı ve moleküler polarite indeksi arasında güçlü bir korelasyon olmasını bekleyebiliriz. Bu amaçla bu niceliklerin dipol momente karşı oluşturulan grafiği aşağıdaki gibidir. Şekilden de görüleceği genel korelasyon iyi olmakla birlikte çok da yüksek korelasyon yoktur. Bu amaçla karşılıklı bağıntı analizi yaptığımız dipol momentin iç yük ayırımı ve MPI ile korelasyon sırasıyla

katsayıları 0,82 ve 0,72 çıkmıştır. Diğer bu iki niceliğin birbiriyle korelasyon sabiti 0,96 çıkmıştır. Bu aralarında yeterince iyi korelasyon olduğunu göstermektedir, dolayısıyla birbiri yerine de kullanılabilir.



Şekil 4.1 İç yük ayırımı ve MPI'nin dipol momente karşı değişimi.

KAYNAKÇA

1. Petit, L., Svane, A., Szotek, Z., Temmerman, W. M., Stocks, G. M., 2009, Ground-state electronic structure of actinide monocarbides and mononitrides, *Phys. Rev. B* 80, 045124
2. Demirbağ, A., İ., 2013, Yerel Bir Kaynağımız Olarak Toryum Madeninin Nükleer enerji üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi ve fizibilite analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi-Enerji Enstitüsü, İstanbul, 1-9 s.
3. Dolg, M., 2015, Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, Ltd.
4. Cotton, S., 2006, Lanthanide and Actinide Chemistry, 2nd Edition, Wiley.
5. Olander, D., 2009, Nuclear fuels – Present and future, **Journal of Nuclear Materials, Cilt:**(389 1), 1-22.
6. Norman, J., H., Winchell, P., M., 1964, Spectrometry-Knudsen Cell Studies of Vaporization of Uranium Dicarbide. **J. Phys. Chem, Vol.** (68): 3802–3805.
7. Gupta, S. K., Gingerich, K. A., 1979, Observation and Atomization Energies of the Gaseous Uranium Carbides, UC, UC₂, UC₃, UC₄, UC₅, and UC₆ by High Temperature Mass Spectrometry. **J. Chem. Phys., Vol:** (71): 72–3080.
8. Pereira, C. L.C., et al., 2013, “Thorium and Uranium Carbide Cluster Cations in the Gas Phase: Similarities and Differences between Thorium and Uranium”, **Inorg. Chem. Vol:** (52 19) 10968–10975.
9. X. Wang et al., 2010, Infrared Spectra and Quantum Chemical Calculations of the Uranium Carbide Molecules UC and CUC with Triple Bonds, **J. Am. Chem. Soc, Vol** (132): 8484–8488.
10. X. Wang et al., 2011, Infrared Spectra and Quantum Chemical Calculations of the Uranium-Carbon Molecules UC, CUC, UCH, and U(CC)₂, **J. Chem. Phys., Vol** (134): 244-313.
11. Mallett, C. P., 1982, The electronic structure of actinide monocarbides, **Journal of Physics C: Solid State Physics, Volume** (15): 6361

12. Soni, P., Pagare, G., Rajagopalan, M., Sanyal, S. P., 2012, The electronic, magnetic and thermal properties of actinide monocarbides: A first principles study AIP Conference Proceedings 1447, 829–830
13. Pogány, P., Kovács, A., Szieberth, D., Konings, R. J. M., 2016, Theoretical study of actinide monocarbides (ThC, UC, PuC, and AmC), **J. Chem. Phys., Volume** (145): 244310.
14. Yıldız, K., Nükleer Enerji, 2007,
(https://www.emo.org.tr/ekler/c48ff739d86fc92_ek.pdf), (Erişim Tarihi: Temmuz,2022)
15. <https://nukleerakademi.org> , 2019, (Erişim Tarihi: Temmuz, 2022)
16. Çörtenlioğlu, Uğur, 2021, Atom Çekirdeklerinde Dev Rezonansların Zamana Bağlı Hartree-Fock Yaklaşımıyla İncelenmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9 s.
17. Çelik, İ., Çeker, A., Belge, R, 2015, Nükleer Enerji: Türkiye ve Dünya Ölçeğinde Bir Değerlendirme, **Yenifikir Dergisi, Cilt** (7), Sayı:15, 55-68
18. Olander, D., 2009, **Nuclear fuels present and future Engineering Journal, Cilt** (13):1-28.
19. Kimya Teknoloji, 2012, B Grubu Elementleri, Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 3 s.
20. Büyükmumcu, Z., Selampinar, F., 2021, Revisiting UF₆, NpF₆, PuF₆ for bonding and molecular surface analysis within density functional theory: Comparative study at the different theory levels with the same basis set, **Polyhedron, Vol:** (209) 115452, 1-2.
21. Das, T., Deb, S., Mookerjee, A., 2005, Study of electronic structure and elastic properties of transition metal and actinide carbides, **Physica B: Condensed Matter, Vol** (367):1–4, 6-18.
22. Yıldız, A., 2016, Radyoaktif Bozunma Yasası ve Öğretimi, International Periodical for the Languages, **Literature and History of Turkish or Turkic, Cilt** (11/3): 2451-2455.
23. <https://www.iaea.org/topics/nuclear-power-reactors>, (Erişim Tarihi: Mayıs, 2023)
24. Ürer, G., Özdemir, L., 2011, Excitation Energies And E1, E2, And M1 Transition Parameters For Ac Iii, **Chinese Journal Of Physics, Vol** (49):6

25. Mallett, C. P., 1982, The electronic structure of actinide monocarbides, **Journal of Physics C: Solid State Physics, Volume** (15): 6361
26. Molpeceres, G., Rayon, V. M., 2016, Carmen Barrientos, and Antonio Largo, Molecular Structure and Bonding in Plutonium Carbides: A Theoretical Study of PuC₃, **J. Phys. Chem., Vol:** (A 120): 2232–2239.
27. Pogany, P., Kovacs, A., 2015, “Theoretical investigation of NpC, NpC₂ and NpC₄ molecules”, **Struct. Chem., Vol:** (26):1309–1322.
28. Pogány, P., Kovács, A., Szieberth, D., Konings, R. J. M., 2012, Theoretical study of the Pu and Am dicarbide molecules, **Structural Chemistry, Vol** (23): 1281–1289.
29. Pogány, P., Kovács, A., Konings, R. J. M., 2014, Theoretical study of Pu and Am tetracarbide molecules, **Int J Quant Chem., Vol** (114) :587-597.
30. <https://ncert.nic.in/textbook/pdf/lech108.pdf> , s 237,238, (Erişim Tarihi: Mayıs,2023)
31. Frank, J., 1999. Introduction To Computational Chemistry. New York: John Wiley & Sons Ltd., 26-38 p.
32. Baerends, E.J., Gritsenko, O.V., 1997. A quantum chemical view of density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry A**, **101**: 5383-5403 p.
33. Kohn, W., Sham, L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, **Physical Review**, **140**: A1133-A1138.
34. <https://avogadro.cc> (Erişim tarihi: Nisan 2023).
35. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J.A., Jr., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Goperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S.,

- Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J., 2010. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
36. Lu, T., Chen, F., 2023. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, **Journal of Computational Chemistry**. Vol (5), 580-592 p.
37. Lu, T., 2022. Multiwfn –A Multifunctional Wavefunction Analyzer– Software Manual, version 3.8 (dev) 10 pp.
38. Verma, K. K., Bahns, J.T., Rajaei-Rizi, A.R., Stwalley, C.W., Zemke, W.T., 1983. First Observation of bound-continuum transitions in the laser-induced $A^1\Sigma^+u-X^1\Sigma^+g$ fluorescence of Na_2 , **Chem. Phys. Lett**, Volume (97): 270.
39. Mayer, I., Salvador, P., 2004, Overlap populations, bond orders and valences for ‘fuzz’ atoms, **Chem. Phys. Lett**. Volume (383): 36
40. Qian, X., 2013. Free Energy surface for Bronsted acid catalyzed glucose ring-opening in aqueous solution, **J. Phys. Chem.** Volume (A 117):3100
41. Marin-Aguilar, S., Wensink, H.H., Foffi, G., Smallegange, F., 2020. Tetrahedrality dictates dynamics in hard sphere mixtures, **J. Phys. Chem.** Volume (A 124): 1850
42. Matta, C., Russell, J.B., 2007, The quantum theory of atoms in molecules: From solid state to DNA and drug design, Wiley-VCH Verlag.
43. Becke, A.D., Edgecombe, K.E., 1990, A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems, **J. Phys. Chem.** Volume (94): 5397-5403
44. Türkiye’nin Nükleer Santral Projeleri: Soru-Cevap, 2016, (<https://enerjiapi.enerji.gov.tr//Media/Dizin/NUPGM/tr/Belgeler/49020-nukleer1.pdf>), (Erişim Tarihi: Ağustos, 2022)
45. Gingerich, K. A., 1969, Mass-Spectrometric Evidence for the Molecules UC and CeC and Predicted Stability of Diatomic carbides of Electropositive Transition Metals. **J. Chem. Phys.** Vol: (50): 2255–2256.

EKLER

EK.1 Aktinit mono karbürlerin multiplisitesine bağlı olarak bazı nicelikleri

Molekül	M	Dipol Moment		Frekans	q (mülliken)	q (APT)	An spin (mülliken)	SNE	Göreceli Enerji
		(D)							
AcC	2	4,954	577,66	0,228	0,434	-0,591	0,826	3108,635	
AcC	4	5,458	625,565	0,2	0,662	1,549	0,894	3424,895	
AcC	6	3,259	463,638	0,244	0,506	2,502	0,663	2045,023	
AcC	8	0,765	11,012	-0,004	0,004	3,004	0,016	480,038	
AcC	10	2,104	11,226	-0,007	0,002	5,007	0,016	1320,260	
ThC	1	3,864	768,56	0,283	0,422		1,099	1944,623	
ThC	3	3,993	866,6	0,3	0,651	0,403	1,239	2025,570	
ThC	5	4,765	572,7	0,224	0,355	2,677	0,819	2510,000	
ThC	7	2,562	515,128	0,211	0,387	3,573	0,736	1127,618	
ThC	9	0,027	16,482	-0,002	0,004	4,347	0,024	-463,095	
PaC	2	4,651	459,437	0,398	0,474	2,433	0,657	-71,535	
PaC	4	3,962	571,944	0,366	0,587	1,819	0,818	-503,883	
PaC	6	2,838	446,223	0,343	0,043	2,942	0,638	-1209,193	
PaC	8	3,716	436,341	0,397	0,567	4,396	0,624	-658,248	
PaC	10	0,056	14,363	-0,008	0,009	5,008	0,021	-2954,898	
UC	1	5,18	673,952	0,312	0,425	-0,831	0,963	918,660	
UC	3	5,281	734,63	0,352	0,558	3,081	1,050	982,038	
UC	5	5,518	679,685	0,328	0,403	3,941	0,972	1130,755	
UC	7	4,983	481,48	0,366	0,186	4,612	0,688	795,043	
UC	9	3,146	502,651	0,241	0,474	5,551	0,719	-357,675	

NpC	2	5,042	714,542	0,312	0,586	3,127	1,021	-298,690
NpC	4	5,126	575,799	0,384	0,426	4,989	0,823	-245,980
NpC	6	5,044	604,66	0,331	0,374	5,336	0,864	-297,435
NpC	8	5,049	502,719	0,352	0,33	5,657	0,719	-294,298
NpC	10	3,581	474,289	0,286	0,502	6,532	0,678	-1215,468
PuC	1	4,209	655,28	0,283	0,571	0,949	0,937	394,070
PuC	3	4,483	579,333	0,303	0,575	3,416	0,828	566,005
PuC	5	4,378	475,553	0,342	0,352	5,577	0,680	500,118
PuC	7	3,982	518,127	0,314	0,431	6,321	0,741	251,628
PuC	9	4,587	497,849	0,287	0,374	6,745	0,712	631,265
AmC	2	3,178	315,393	0,327	0,232	2,921	0,451	-884,148
AmC	4	4,62	389,027	0,365	0,382	5,401	0,556	20,708
AmC	6	4,17	352,515	0,383	0,4	7,215	0,504	-261,668
AmC	8	4,436	399,272	0,352	0,432	7,584	0,571	-94,752
AmC	10	4,624	460,41	0,319	0,458	7,832	0,658	23,218
CmC	1	3,571	742,374	0,277	0,453		1,061	0,000
CmC	3	3,85	352,567	0,305	0,285	4,309	0,504	175,073
CmC	5	2,637	460,201	0,265	0,395	6,247	0,658	-586,085
CmC	7	4,982	582,771	0,345	0,447	7,593	0,833	885,403
CmC	9	3,899	590,319	0,332	0,498	6,504	0,844	205,820
BkC	2	4,517	378,993	0,351	0,447	3,415	0,542	387,795
BkC	4	4,858	639,893	0,352	0,674	4,322	0,915	601,773
BkC	6	4,624	534,892	0,372	0,525	6,249	0,765	454,938
BkC	8	4,403	400,368	0,373	0,442	5,058	0,572	316,260
BkC	10	5,343	459,316	0,364	0,39	6,841	0,657	906,110
CfC	1	3,155	625,476	0,419	0,608		0,894	0,000

CfC	3	4,423	388,575	0,368	0,441	2,451	0,556	795,670
CfC	5	4,351	716,572	0,403	0,663	4,093	1,024	750,490
CfC	7	51,304	252,853	-2,004	-2,027	6	0,361	30213,498
CfC	9	4,725	415,931	0,385	0,44	5,729	0,595	985,175
EsC	2	5,066	619,419	0,433	0,727	2,276	0,886	213,978
EsC	4	4,723	658,569	0,439	0,726	2,906	0,941	-1,255
EsC	6	72,05	295,194	-3,005	-2,996	3,999	0,422	42246,438
EsC	8	4,065	413,528	0,384	0,493	4,98	0,591	-414,150
EsC	10	3,765	508,832	0,295	0,478	6,484	0,727	-602,400
FmC	1	3,998	595,977	0,281	0,542		0,852	146,208
FmC	3	3,909	410,005	0,318	0,451	1,704	0,586	90,360
FmC	5	3,792	398,524	0,343	0,399	1,755	0,570	16,942
FmC	7	4,114	420,542	0,343	0,445	3,469	0,601	218,998
FmC	9	3,34	504,108	0,272	0,447	5,501	0,721	-266,688
MdC	2	4,341	397,795	0,462	0,456	-1,32	0,569	142,443
MdC	4	54,838	227,806	-2,105	-2,1	2,898	0,326	31829,310
MdC	6	21,534	232,009	-2,046	-2,181	3,27	0,332	10931,050
MdC	8	50,849	229,895	-1,972	-2,003	4,966	0,329	29326,213
MdC	10	2,759	526,96	0,225	0,365	6,36	0,753	-850,263
NoC	1	5,167	425,074	0,457	0,483		0,608	-28665,455
NoC	3	4,795	385,698	0,475	0,466	-0,397	0,551	-28898,885
NoC	5	5,253	431,768	0,47	0,567	1,367	0,617	-28611,490
NoC	7	4,157	510,593	0,35	0,539	3,419	0,730	-29299,230
NoC	9	1,981	422,881	0,153	0,178	4,914	0,605	-30664,670
LrC	2	4,67	635,929	0,398	0,541	-0,351	0,909	321,908
LrC	4	3,319	494,943	0,382	0,424	0,614	0,708	-525,845

LrC	6	3,598	505,256	0,348	0,487	2,423	0,722	-350,773
LrC	8	3,413	562,008	0,309	0,463	4,475	0,803	-466,860
LrC	10	0,06	16,101	-0,004	0,003	5,004	0,023	-2570,868



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Nafiye Manav

Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniveristesi, Kimya	2023
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Öğretmenliği	2010
Lise	Özel Kılıçarslan Fen Lisesi	2003

YABANCI DİL

İngilizce

Almanca

Arapça