

**T.C.
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FURAN MOLEKÜLÜ İLE ZİRKONYUM ATOMU VE
TOPAKLARININ ETKİLEŞİMİ: YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ ÇALIŞMASI**

Ahmet Çağrı BIYIKLI

Danışman	Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU
Jüri Üyesi	Yrd. Doç. Dr. Mahmut GÜR
Jüri Üyesi	Yrd. Doç. Dr. Türker Fedai ÇAVUŞ

**YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2017

TEZ ONAYI

Ahmet Çağrı BIYIKLI tarafından hazırlanan "**Furan Molekülü ile Zirkonyum Atomu ve Topaklarının Etkileşimi: Yoğunluk Fonksiyoneli Çalışması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği / oy çokluğu** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

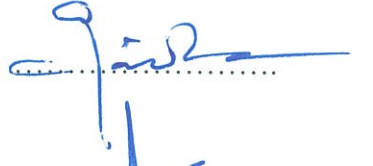
Danışman

Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mahmut GÜR
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Türker Fedai ÇAVUŞ
Sakarya Üniversitesi



01/02/2017

Enstitü Müdür V.

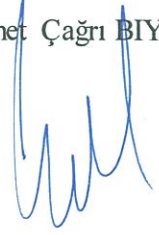
Prof. Dr. Temel SARIYILDIZ



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.

Ahmet Çağrı BIYIKLI



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FURAN MOLEKÜLÜ İLE ZİRKONYUM ATOMU VE TOPAKLARININ ETKİLEŞİMİ: YOĞUNLUK FONKSİYONELİ ÇALIŞMASI

Ahmet Çağrı BIYIKLI
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU

Bu çalışmada, zirkonyum “Zr” atomu ve zirkonyum topakları “Zr_n (n=2-5)” ile Furan molekülünün oluşturduğu sistemlerin üç farklı spin durumlarında, moleküler ve elektronik yapıları yoğunluk fonksiyon teoremine dayanılarak teorik olarak araştırılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen yapılar için, enerji değerleri, üç boyutlu geometrileri, dipol momentleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, IR titreşim frekansları, Mulliken atomik yük yoğunlukları, HOMO(en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) ayrıntılı şekilde hesaplanmış ve sunulmuştur. Ek olarak LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitalleri enerji değerleri ile birlikte gösterilmiştir. Topak düzlemi ve furan halka düzleminin birbirine paralel olduğu durumlarda halka yapısının düzlemselliğinin korunmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanında, Furan-Zr_n (n=2-5) sistemlerinde LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitallerinin topak üzerinde olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Furan, Zr topakları, YFT, moleküler orbital

2017, 66 sayfa
Bilim Kodu: 202

ABSTRACT

MSc. Thesis

INTERACTION OF FURAN MOLECULE AND ZIRCONIUM ATOM AND ITS CLUSTERS: DENSITY FUNCTIONAL STUDY

Ahmet Çağrı BIYIKLI
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Can Doğan VURDU

In this study, molecular and electronic structures of the systems formed by zirconium "Zr" atom and zirconium clusters " Zr_n ($n=2-5$)" and Furan molecule were investigated theoretically based on density function theory. For the resulting structures, energy values, three dimensional geometries, dipole moments, bond lengths, bond angles, IR vibration frequencies, Mulliken atomic charge densities, HOMO (highest filled molecular orbital) and LUMO (lowest empty molecular orbital) were calculated in detail and presented. In addition, LUMO, HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 molecular orbitals were shown together with energy values. It has been determined that the planarity of the ring structure is not preserved when the cluster plane and furan's ring plane are parallel to each other. On the other hand, LUMO, HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 molecular orbitals were observed on the clusters in other Furan- Zr_n ($n = 2-5$) systems.

Key Words: Zr clusters, DFT, molecular orbital

2017, 66 pages

Science Code: 202

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam öncesinde, sırasında ve sonrasında bilgi birikimi ve yol gösterici tavırlarıyla bana yardımcı olan saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu çalışmalarda bana destek ve güvenlerini bir an olsun eksik etmeyen annem Şerife BIYIKLI'ya, babam Nihat BIYIKLI'ya, eşim Betül BIYIKLI'ya ve tez çalışmalarını sırasında bana engel olmaya çalışan oğlum Ali Aybars'a teşekkür ederim.

Hayatımda hep örnek aldığım ve alacağım ablam Tuba Hicret BIYIKLI anısına.

Ahmet Çağrı BIYIKLI
Kastamonu, Ocak, 2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1. Furan ve Özellikleri	4
2.2. Zirkonyum ve Özellikleri	6
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT).....	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	10
3.1. Kullanılan Baz Seti.....	10
3.2. Hesaplanan Nicelikler	10
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	13
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

YFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LYP	:	Lee Yang Parr
s	:	Spin
S	:	Spin Çarpanı
eV	:	Elektron Volt
E_b /atom	:	Atom Başına Ortalama Bağlanma Enerjisi
HOMO	:	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	:	En Düşük Boş Moleküler Orbital



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Furan molekülünün gösterimi	5
Şekil 3.1. Furan ve Zr_n ($n=1-5$) sistemine ait farklı konfigürasyonlar	12
Şekil 4.1. Furan ve Furan- Zr_n ($n=1-5$) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan bağ uzunluklarının karşılaştırılması.....	17
Şekil 4.2. Furan ve Furan- Zr_n ($n=1-5$) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan bağ açılarının karşılaştırılması.....	18
Şekil 4.3. Furan ve Furan- Zr_n ($n=1-5$) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için hesaplanan Mulliken yük yoğunluklarının karşılaştırılması.....	21



TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Furan molekülü için bazı fiziksel özellikler	5
Tablo 2.2. Zr' ye ait Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	7
Tablo 4.1. Furan ve Furan-Zr _n (n=1-5) Sistemlerinin Farklı Konfigürasyonları için farklı spin çarpanlarına ait hesaplanan sistemlerin enerji değerleri.....	14
Tablo 4.2. Furan-Zr _n (n=1-5) Sistemlerinin Farklı Konfigürasyonları için farklı spin çarpanlarına ait hesaplanan sistemlerin dipol moment değerleri.....	14
Tablo 4.3. Furan ve Furan-Zr _n (n=1-5) sistemlerinin en kararlı durumları için, spin çarpanı, enerji değerleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri, ΔE değerleri, bağlanma enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri.....	15
Tablo 4.4. Furan ve Furan-Zr _n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan bağ uzunlukları.....	16
Tablo 4.5. Furan ve Furan-Zr _n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan bağ açıları	18
Tablo 4.6. Furan ve Furan-Zr _n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan dihedral açıları.....	19
Tablo 4.7. Furan-Zr _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan Mulliken yük yoğunlukları.	20
Tablo 4.8. Furan Molekülü ve Furan-Zr _n (n=1-5) sistemlerine ait en kararlı durumlar için önemli IR-frekans ve şiddet değerleri.	22
Tablo 4.9. Furan Molekülü ve Furan-Zr _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait optimize edilmiş halleri ve IR-frekans grafikleri.	24
Tablo 4.9'un devamı 1	25
Tablo 4.9'un devamı 2	26
Tablo 4.9'un devamı 3	27
Tablo 4.9'un devamı 4	28
Tablo 4.9'un devamı 5	29
Tablo 4.9'un devamı 6	30
Tablo 4.9'un devamı 7	31
Tablo 4.9'un devamı 8	32
Tablo 4.9'un devamı 9	33
Tablo 4.9'un devamı 10	34
Tablo 4.9'un devamı 11	35
Tablo 4.9'un devamı 12	36
Tablo 4.9'un devamı 13	37
Tablo 4.9'un devamı 14	38
Tablo 4.9'un devamı 15	39
Tablo 4.9'un devamı 16	40
Tablo 4.10. Furan Molekülüne ve Furan-Zr _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarının en kararlı hallerine ait LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitallerinin enerji değerleri.....	41

Tablo 4.11. Furan-Zr _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarının en kararlı hallerine ait optimize edilmiş halleri, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri.....	43
Tablo 4.11'in devamı 1	44
Tablo 4.11'in devamı 2	45
Tablo 4.11'in devamı 3	46
Tablo 4.11'in devamı 4	47
Tablo 4.11'in devamı 5	48
Tablo 4.11'in devamı 6	49



1. GİRİŞ

İnsan yaşamını verimli hale getirebilmek için bilim ve teknoloji alanında çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Bu araştırmalar arasında; atomlar, moleküller ve farklı moleküler yapıların birbiriyle etkileşim sistemleri alanında yapılan çalışmalar oldukça önem arz etmektedir. Atomlar (moleküller) kendi aralarında bağ kurarken, birbirlerinin elektronlarından yararlanırlar. Moleküler sistemde elektron sayısı arttıkça, bununla birlikte kurulan bağ ve ilişkileri de karmaşıklaşır. Bu karmaşıklık, kuantum mekaniksel teorilere dayalı hesaplama yöntemleri kullanılarak, atom ve moleküllerin kararlı enerji değerlerinin hesaplanması, titreşim frekanslarının, atom yüklerinin ve diğer niceliklerinin belirlenmesi ile daha iyi anlaşılır hale gelebilir. Öncelikli olarak, moleküler düzeyde bir sistemin fiziksel ve kimyasal özelliklerini detaylı olarak açıklayabilmek için elektronik ve moleküler yapılarının belirlenmesi gerekir.

Bu konuda yapılan öncü bir çalışmada, katıların, moleküllerin, toprakların fiziksel ve elektronik yapıları ile ilgili hesaplamalarda yoğunluk fonksiyon teorisi (YFT) temelli yöntemler kullanılmıştır [1]. Yoğunluk fonksiyonu yöntemi kullanılarak teorik olarak elde edilen sonuçların deneysel yöntemlerle elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu yöntem, moleküllerin topraklara bağlanması ile oluşan karmaşık sistemlerin, örnek olarak karma toprak yapılar, biyomoleküller, çok büyük birim hücreli katılar veya amorf katılar gibi farklı sistemlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini bilgisayar ortamında çalışılmasına olanak vermiştir [2, 3].

Elektronik spektrum araştırmaları yapılan Furan molekülü (C_4H_4O), farklı kimyasalların sentezinde başlangıç maddesi olarak ta kullanılabilen beş üyeli heterosiklik bileşikler ailesindedir [4-8]. Furan molekülü, renksiz, yanıcı, uçucu, oda sıcaklığına yakın kaynama noktasına sahip, suda az çözünen toksik bir sıvıdır. Bunun yanında, alkol, eter, aseton benzeri organik çözücülerde kolay çözünür. Toksik olma özelliğinden dolayı kanserojen etkiye sahip olabilir [9].

Furan molekülü ve topak etkileşimi sonrası oluşan sistemin sahip oldukları farklı fiziksel ve kimyasal özellik nedeniyle dikkat çekmiştir. Si(111) yüzeyinde furan moleküllerinin dimerizasyonu üzerinde çalışılmıştır [10].

Demir topakları ve furan molekülüne ait etkileşimini yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) yöntemiyle inceleyen bir çalışmada furan molekülünün demir yüzey üzerine tutunma bölgeleri çalışılmıştır ve bu çalışmada furan halkası ve metal arasında bir bağ bulunmuştur [11].

Ayrı bir çalışmada demir topakları üzerinde Furan türevlerinin tutunması Yoğunluk Fonksiyon teorisi olarak çalışılmış. Bileşikler metal adezyonu için uygun yapısal ve elektronik parametrelere sahip olduğundan dolayı, Furan türevlerini (2- furfuyamine 2- furfuryl alcohol and 2- furfuryl mercaptan) NH₂, OH ve SH fonksiyonel gruplarının metal topaklar üzerinde tutunması gözlenmiştir. Yine bu çalışmada da furan türevleri ve metal arasında bir bağın olduğu tespit edilmiştir [12].

Fe₄ topağı ve Fe(110) yüzeyinin pyrole, furan, thiophene ve selenophene molekülleri ile yaptığı etkileşimlere ait yoğunluk fonksiyon çalışmaları sonucunda topakla bileşiklerin tutunması moleküler orbital çalışmalarıyla analiz edildiğinde selenophone molekülünün orbitallerine demir atomuyla üst üste gelmesi diğer çalışılan moleküllere göre daha kuvvetli olduğunu gözlemlenmiştir [13].

Silisyumun modifikasyonu teknolojide kullanım çeşitliliği bakımından büyük öneme sahiptir. Altı üyeli aromatiklerden benzen ve onun türevleri tolüen, ksilen, stiren gibi bazı doymamış hidrokarbonların bağlanması, silisyumun modifikasyonu için kullanılan organik işlevsellerden birkaçıdır. Bunların yanında, beş üyeli heterosiklik aromatiklerden olan furan, tiyofen ve pirol de önemli fonksiyonel organik moleküllerin diğer farklı türleridir [14]. Örneğin, doğada basit bir molekül olan 5- metoksibenzofuran'dan, morfin gibi son derece karmaşık bir moleküler yapılar da meydana gelebilirler [15].

Furan ve benzeri aromatik bileşiklerin geçiş metali topakları ile oluşturdukları sistemlerle ilgili çalışmalar önemlidir. Bu çalışmada furan ve Zr atomu ele alındı. Bu amaçla furan molekülünün Zr topak yapılarla oluşturduğu sisteme ait elektronik ve

moleküler yapı özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli yöntemi kullanılarak incelemesi teorik olarak yapılmıştır.



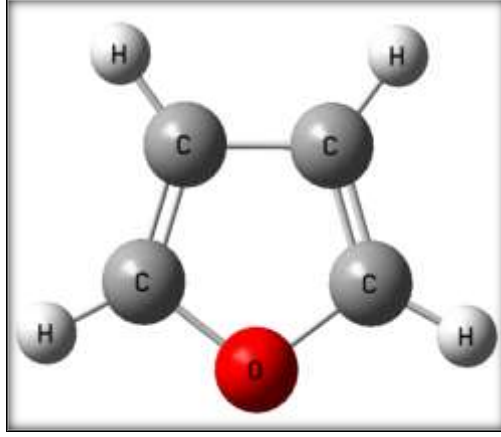
2. TEORİK KISIM

Topak yapıların sahip oldukları farklı fiziksel ve elektronik özelliklerinden dolayı, bu alanda yapılan araştırmalar farklı amaçlar için üretilen malzemelerin özelliklerinin analizi için büyük öneme sahiptir. Doğal ya da suni malzemelerin, fiziksel veya kimyasal özelliklerini belirleyebilmek teknolojik yapılanma için önemlidir. Bu özellikleri detaylı olarak araştırmak için de maddenin elektronik yapısını tayin etmek gerekir. Kuantum mekaniksel temel ilkelere dayanan yoğunluk fonksiyoneli teorisi temel alınarak geliştirilen yüksek hesaplama yeteneğine sahip bilgisayar sistemleriyle yapılan moleküler sistemlerin elektronik yapı hesapları gerçeğe uygun sonuçlar vermektedir.

Bu amaç doğrultusunda, hesaplama yöntemleri üzerine yeni yaklaşımlar ilave edilmesiyle, yeni teoriler geliştirilmiş ve bu teorilerin bilgisayar yazılımıyla birlikte araştırmaların bilgisayar ortamında yapılması sağlanmıştır. Günümüzde, karmaşık moleküler sistemlerle ilgili ayrıntılı analizlerin, yüksek hesaplama yeteneğine sahip bilgisayar ortamında yapılması amacıyla, yoğunluk fonksiyoneli teorisine dayanan farklı yazılımlar geliştirilmiştir.

2.1. Furan ve Özellikleri

Furan molekülü heterosiklik yapıya sahip aromatik bir bileşiktir. Heterosiklik, halkalarındaki bir ya da birkaç karbon atomunun yerini başta oksijen, azot ve kükürt olmak üzere başka elementlerin atomlarının aldığı bir ya da birden çok halkalı organik kimyasal bileşiklerdir. Bu durum halkanın aromatikliğini ve reaktivitesini değiştirir [16]. Şekil 2.1'de gösterilen furan molekülü de dört karbon atomu ve bir oksijen atomu olmak üzere 5 üyeli bir yapıdadır. Bileşik $4n+2$ elektron sistemi kuralına uyduğu için oksijen bağlı doymamış halka yapısında bir aromatiktir. Bunun yanında, yanıcı, uçucu, renksiz bir sıvı olup zehirli ve kanserojendir. Furan ve furan türevleri birçok deneysel ve kuramsal çalışmalarda ve bazı sentezlerde başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [17].



Şekil 2.1. Furan molekülünün gösterimi

Furana ait bazı fiziksel özellikler Tablo 2.1’de listelenmiştir [18].

Tablo 2.1. *Furan molekülü için bazı fiziksel özellikler*

Furan [Cas No.110-00-9]	
Fiziksel Özellikler	Değer
Molekül Ağırlığı	68,07 g/mol
Erime Noktası	-85,6 °C
Kaynama Noktası	31,36 °C
Yoğunluğu	0,9378 g/ cm ³ (20°C)
Alevlenme Sıcaklığı	-35,5 °C
Havada Patlama Limiti	2,3- 14,3 (vol%)
Suda Çözünürlüğü	1 (wt%,25 °C)
Refraktif İndeks	1,4214 (20 °C)
Viskozite	0,38

Bir molekülün aromatik özelliğe sahip olması halkalarında ardışık gelen tek ve çift bağlardan dolayı elektronların birbirine bağlı atomlar etrafında halka boyunca serbestçe dönebilmesinden gelmektedir. Aromatik özelliğe sahip moleküller aromatik olmayan moleküllere göre daha iyi kimyasal kararlılık özelliğine sahiptirler [19].

Furan molekülünün düzlemsel yapıya sahip olması ve ayrıık çift bağlarının olmaması molekülün aromatik özelliğini ortaya koyar. Oksijen atomunun sahip olduğu eşleşmemiş halde bulunan elektron çiftleri, düz halka sisteminin düzleminde uzanır. Oksijen atomunda bulunan eşleşmemiş elektron çiftlerinden bir tanesi sp^2 hibritleşmesi ile p orbitallerinde bir elektron bulundurabilmekte ve bu sayede π sistemi ile etkileşmesini sağlar. Çiftlerden birisi π sistemine dahildir, diğeri de diğeri konumlardaki C-H bağına benzer şekilde halkanın düzlemi içindedir. Furan molekülünde halka yapıda altı tane π elektronu mevcuttur ve molekülde dolaşan π elektronları halka akımlarını oluşturur. Oluşan bu akım da uygulanan bir dış manyetik alana karşı koyar [19].

2.2. Zirkonyum ve Özellikleri

Zirkonyum metali 1789 yılında Martin Heinrich Klaproth tarafından bulundu ve 1824 yılında da Jons Jakob Berzelius tarafından izole edilmiştir [20].

Zirkonyumun elde edildiği başlıca mineraller zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2)'tir. Zirkon ($ZrSiO_4$) madenleri genel olarak Avustralya, Brezilya, Hindistan, Rusya ve Amerika Birleşik Devletleri'ndedir. Zirkon içerisinde her zaman 50/1 oranında hafnium (Hf) elementi de bulunur. Zirkonyum yapısal olarak heksagonal kristal formuna sahiptir. Zirkonyum sıcaklığa ve korozyona karşı çok dirençli bir metaldir ve bu metal zirkonya (ZrO_2) bileşiği gibi çok farklı yapıdaki bileşiklerin içinde bulunabilir [20].

$ZrCl_4$ bileşiminin, magnezyum veya kalsiyum ile indirgenmesi halinde zirkonyum elde edilir. Zirkonyum çok reaktif bir maddedir, havada ve sıvı içerisinde hemen oksitle kaplanır ve oksitlenmesi sonucunda korozyona dirençli bir hale gelir. Metal olarak dökümü sırasında havadaki oksijen ve azot ile etkileşmemesi gerektiği için ancak titanyum teknolojisinde olduğu gibi özel fırnlarda işlenebilmektedir. Zirkonyum metali bombaların yapısında, flaşlarda ve nükleer sanayi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Dış hekimliğinde ise zirkonyum minerali olan zirkonyadan elde edilen zirkonya seramiği formu kullanılır. Blok şeklinde üretilen zirkonyum kalıplar

CAD CAM sistemi ile bilgisayar destekli freze işlemi ile kazanarak kaplama dış altyapısı hazırlanır [20].

Çalışmada sunulan topak yapılarda kullanılan Zr'ye ait fiziksel kimyasal özellikleri Tablo 2.2. de gösterilmiştir [20].

Tablo 2.2. Zr'ye ait Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Genel Özellikleri ve Periyodik Tabloda Zirkonyum		Fiziki Özellikleri		Diğer	
İsim, Sembol	Zirkonyum Zr	Erime noktası	1855 °C	Kristal yapısı	Paketlenmiş altıgen
Görünüm	Gümüşi beyaz	Kaynama noktası	4377 °C	Termal Genleşme	5.7 $\mu\text{m}/(\text{m}\cdot\text{K})$ (25 °C)
Hal	Katı	Oda sıcaklığında yoğunluk	6.52 g/cm^3	Termal iletkenlik	22.6 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Atom Numarası (Zr)	40	Füzyon ısısı	14 kJ/mol	Elektrik direnci	421 $\text{n}\Omega\cdot\text{m}$ (20 °C)
Grubu, blok	4 grup, d-blok	Buharlaşma ısısı	591 kJ/mol	Young's modülü	88 GPa
Periyod	5	Molar ısı kapasitesi	25.36 $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	Bulk modülü	91.1 GPa
Element kategorisi	Geçiş metali	Oksidasyon durumları	4, 3, 2, 1, -2	CAS numarası	7440-67-7
Standart atom ağırlığı (\pm)	91.224(2)	Elektronegatiflik	Pauling ölçeği: 1.33	Brinell sertliği	638-1880 MPa
Elektron düzenlenişi	[Kr] 4d ² 5s ²	İyonlaşma Enerjileri	640.1 kJ/mol 1270 kJ/mol 2218 kJ/mol	Vickers sertliği	820-1800 MPa
Kabuk	2, 8, 18, 10, 2	Atom yarıçapı	160 pm	Mohs sertliği	5.0
		Kovalent yarıçap	175 \pm 7 pm	Poisson oranı	0.34

Topaklar, moleküllerden farklı özelliklere sahip olup aynı ya da farklı cins atom ya da moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşur. Topaklar yapısında bulunan atom sayılarına göre sınıflandırılır. 3 atomdan 13 atoma kadar olanlar en küçük, 13 atomdan 100 atoma kadar olanlar küçük, 100 ile 1000 atom arası olanlarda büyük topaklar olarak sınıflandırılır. Küçük parçacıklar veya nanokristaller en az 1000 atomdan oluşur [21].

Periyodik tablodaki elementlerin birçoğu ile topak yapılar oluşturulabilir. Topaklar, kendilerini oluşturan farklı bağ yapılarındaki atomlara göre fullerener, metal topaklar, iyonik topaklar ve moleküler topaklar olarak sınıflandırılabilir [21].

Topak yapılarla ilgili yapılan yoğunluk fonksiyonuna dayalı hesaplamalar sonucunda, topakların fiziksel ve elektronik özelliklerini, atom tutabilme ve bağlanma kapasitesi gibi özelliklerini elde etmek mümkündür. Topak yapıların buldukları farklı spin durumlarında (s), en kararlı durumlar tespit edilir ve bu sayede fiziksel özellikleri hakkında daha detaylı bilgi sahibi olunabilir. Ayrıca, topakların artı ve eksi iyon durumları da incelenerek topakların elektron tutma ve verme eğilimleri yani, elektronegatifliği de incelenmiş olur [22].

Metal atomları topak yapıları oluşturmak için kullanılabilir. Alkali ve toprak alkali metalleri s- blok metalleridir. Bu metallerde valans elektronları s orbitalindedir ve delokalize ve yönelimsiz metal bağı özelliğine sahiptir. Al gibi sp-metalleri de bağ yapmada s ve p orbitallerinin ikisini birden içerdiğinden kovalent karaktere sahiptirler. Geçiş metalleri bunlardan farklı olarak büyük bağ yönelimlerine sahip olan valans d orbitallerini içerdiklerinden kovalentlik derecesi diğerlerinden daha büyüktür. Metal atomlarının oluşturduğu topaklar, bir tür metal elementle veya birden fazla türden metal elementlerle nano-alaşım topakların oluşmasına sebep olabilir [21].

Büyük bir yüzey-hacim oranı olan ve kuantum tünel etkiler gösterebilen geçiş metal topakları nano boyutlarda olabilmelerinden dolayı çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Zirkonyum metalinin bazı kullanım alanları; [20]

- Zirkonyumun korozyona dayanıklı olması ve az nötron tutmasından dolayı nükleer reaktörlerde kullanılır,
- Zirkonyumun yanıcı bir madde olmasından dolayı askeriyede kullanılır,
- Zirkonyum dioksitin erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde kullanılır,
- Düşük sıcaklıklarda süperiletken özelliği nedeniyle süperiletken mıknatısların yapımında,
- Korozyona dayanıklı olması sebebiyle nükleer reaktörlerin yanında birçok aletin yapımında,
- Renginden dolayı estetik diş hekimliği uygulamalarında altyapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

İlk defa 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından tanımlanan yoğunluk fonksiyoneli teorisi, temel durumdaki herhangi bir moleküler sistemde her bir elektron için ayrı ayrı dalga fonksiyonu kullanmak yerine başlangıç noktası olarak sistemin sahip olduğu toplam elektron yoğunluğu kullanır [23].

Thomas ve Fermi'nin [24-27] 1920'lerde yapmış oldukları çalışmalardan yararlanan Hohenberg ve Kohn ilk önce kendi adlarıyla yayınladıkları teoremleri [23] ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri [28] Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi'nin “YFT” temelini oluşturur. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinde, çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirleyebilmek amacıyla elektron yük yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir [23].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Baz Seti

Furan molekülü ve zirkonyum atom topaklarından oluşan sistemlerin, geometrik ve elektrik yapı analizlerinin ayrıntılı bir biçimde yapılabilmesi için, öncelikli olarak olması topakların muhtemel izomer yapıları oluşturulur. En düşük enerjili yapı, aynı zamanda belirlenen izomer yapılar arasındaki en kararlı geometriye sahip yapı olarak belirlenir.

Ayrıca, sisteme ait elektron durumları, hibritleşme eğilimleri ve buna bağlı olarak oluşan spin farklılığı da, farklı izomer yapılar dışında sistemin kararlılığında önemli bir rol oynamaktadır. Bundan dolayı yapı analizlerinde, kararlı yapıyı bulabilmek için izomer durumlar dışında farklı spin durumları da dikkate alınmalıdır.

Bu çalışmada, YFT ile yapılan moleküler hesaplamalarda, Becke'nin değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli ile oluşan B3LYP fonksiyoneli [29] ve LANL2DZ baz seti seçildi [30-32]. Etkileşme sistemine ait yapıların, kararlı durumdaki geometrileri, bağ uzunlukları, bağ açıları, enerji değerleri, titreşim frekansları, Mulliken atomik yük dağılımları, HOMO ve LUMO orbitalleri Gaussian 09 programı [33] kullanılarak hesaplandı.

3.2. Hesaplanan Nicelikler

Bu çalışmada, aromatik furan molekülü (C_4H_4O) ve Zr atomu ve Zr_n ($n=2-5$) topakları ile elde edilen sistemler incelendi. Bu sistemlerin incelenmesinde spin çarpanı (S) 1, 3 ve 5 olarak alındı. Böylece, gruplar içinde en kararlı yapı aynı zamanda en düşük enerjiye de sahip olacaktır.

Ayrıca, her bir yapı için Furan molekülünde fiziksel ve elektriksel değişimlerin olup olmadığı gösterildi. Bunun için, furan molekülünde bulunan atomlar arasındaki bağ mesafeleri, bağ açıları ve Mulliken atomik yük yoğunlukları karşılaştırıldı. Ayrıca sistemlerin ayrı ayrı, enerjileri, dipol momentleri, HOMO (en yüksek dolu moleküler

orbital) enerjisi, LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjisi, bunlar arasındaki enerji aralığı (ΔE), sistemin IR-frekans değerleri hesaplandı ve HOMO-LUMO moleküler orbitalleri gösterildi.

Bir elektronun sahip olduğu spin-aşağı ($s = -1/2$) ve spin-yukarı ($s = +1/2$) şeklinde olmak üzere iki değer alabilen spin kuantum sayısı “s”, Hilbert uzayındaki dönmesinden kaynaklanır. Spin kuantum sayısı, sistemdeki atomların değerlik elektronlarının orbitallerdeki dizilimine bağlıdır. Kuantum mekaniğinde spin çarpanı, bir sistemin olması muhtemel kuantum sayılarını belirtir ve başlıca dönme kuantum sayılarını (S) verir ve $2|s|+1$ ifadesinden elde edilir.

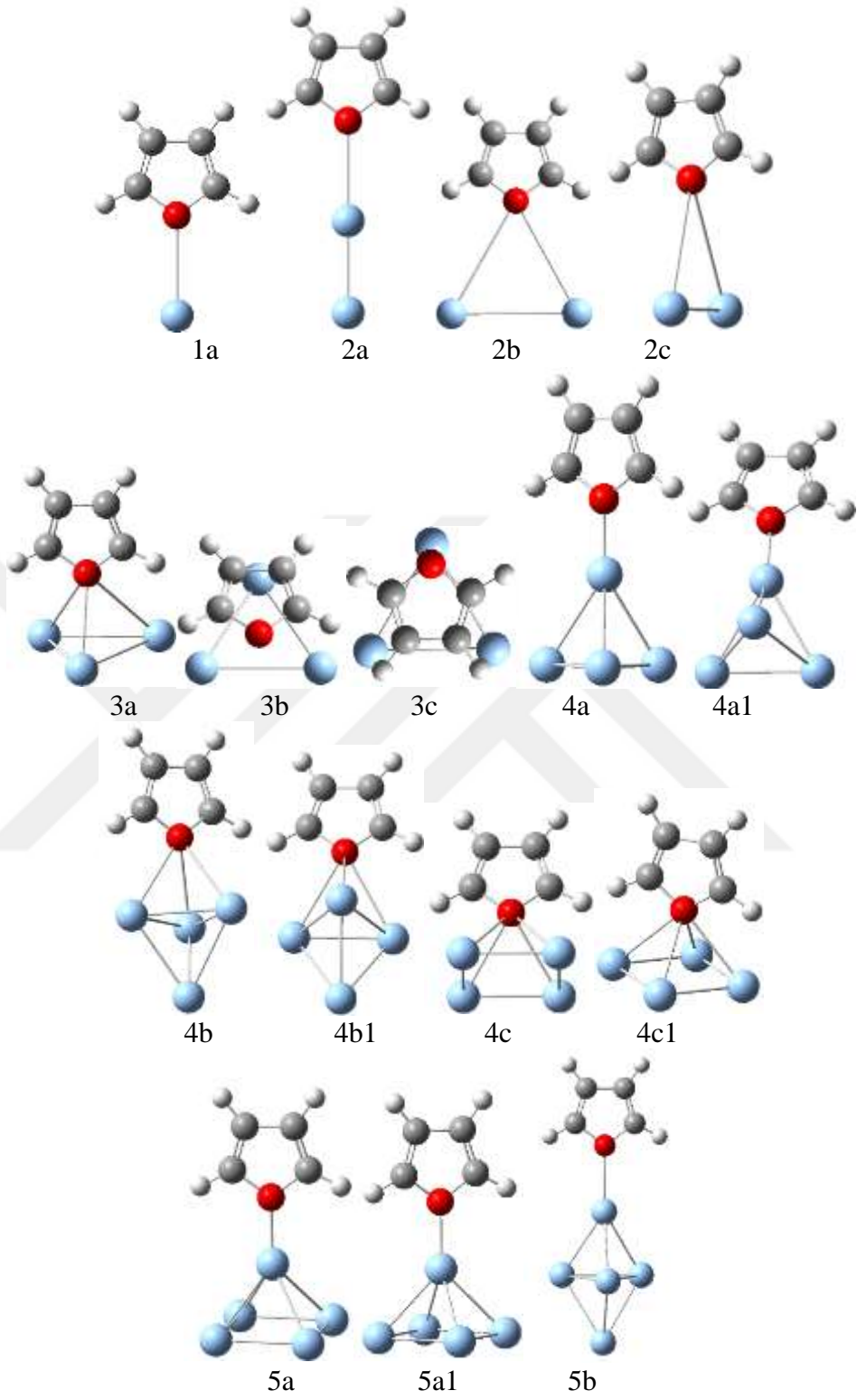
$_{40}\text{Zr}$ atomunun elektronik konfigürasyonu, $[\text{Kr}]5s^24d^2$ şeklindedir. Kuantum sayıları $l=2$, $m=-1$, $n=4$ şeklindedir. Zr atomunun s orbitalleri dolu olması nedeniyle sadece d orbitalindeki elektronların dizilimi $\uparrow \uparrow _ _ _$ şeklinde olacaktır. Burada spin çarpanı ise $2.(1)+1=3$ elde edilir. Ayrıca Zr atomu uyarılmış halde elektronik konfigürasyonu $[\text{Kr}]5s^14d^3$ şeklinde alacağından spin çarpanı değeri $2.(2)+1=5$ olacaktır.

Sistemler arasında kimyasal kararlılıklarının kıyaslanması, HOMO–LUMO enerji aralığının (ΔE) karşılaştırılması ile mümkün olacaktır. Elde edilen HOMO ve LUMO enerji değerleri kullanılarak,

$$\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}| \quad (3.1)$$

ΔE değeri elde edilir.

Moleküldeki atomların konumları, bağlarda dönme, öteleme ve titreşim hareketleri olduğundan dolayı sabit değildir. N atomlu bir molekül için, her bir atomun x, y, z koordinatlarında yer alan konumu bir serbestlik derecesine karşılık geleceğinden dolayı sistem toplam $3N$ tane harekete sahiptir. Yani serbestlik derecesi $3N$ olur. Titreşim hareketlerinin, dönme ve öteleme hareketlerinden kaynaklanan toplam 6 serbestlik derecesi vardır. Bu yüzden sistemde meydana gelen titreşim sayısı $3N-6$ olur [34].



Şekil 3.1. Furan ve Zr_n ($n=1-5$) sistemine ait farklı konfigürasyonlar

Şekil 3.1'de Furan- Zr_n ($n=1-5$) sistemlerine ait optimize olmamış başlangıç konfigürasyonları gösterilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerine ait konfigürasyonların farklı spin çarpanları için hesaplanan enerji değerleri ve dipol moment değerleri sırasıyla Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Furan molekülü spin çarpanı 1 (S=1) durumunda -229,986 a.u. enerjisi ile diğer spin çarpanlı durumlarına göre en kararlı olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında kararlı durumda, dipol moment değeri 1,142 debye olarak hesaplanmıştır.

Furan-Zr sistemi için S=3 durumu en kararlı yapı olarak bulunmuştur. Furan-Zr₂ için, 2a, 2b ve 2c sistemleri S=3 te en kararlı yapıya sahipler. 2c'nin 2a ve 2b'ye göre daha düşük enerji değerine sahip olduğundan 2c'nin 2a ve 2b'ye göre daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Furan-Zr₃ sistemlerinde 3c, 3a ve 3b'ye göre daha kararlı olduğu bulunmuştur.

Furan-Zr₄ sistemlerinin en kararlı halleri S=5 te gözlenmiş ve 4c1 hariç diğerlerinin enerji değerleri birbirine çok yakındır. Furan-Zr₅ sistemi için de 5a ve 5a1 aynı enerji değerleri ile S=5 için en kararlı halde iken, 5b S=3'te en kararlı halde olduğu ve diğerlerine göre en düşük enerjiye sahip olduğu hesaplanmıştır.

3b ve 3c sistemlerinde furan halkası üçgen yapıdaki topak düzlemine paralel olduğundan diğer konfigürasyonlardan farklı olarak topak atomları halkadaki diğer atomlarla da direk etkileşim durumundadırlar. Ayrıca bu sistemlerde dipol moment değerleri diğerlerine göre oldukça düşük değerlerde bulunmuştur.

Furan molekülünün sahip olduğu dipol moment değeri, Zr atomu ve Zr topaklarıyla etkileşiminden sonra oluşan en kararlı sistemlerde 3b ve 3c hariç 2 katından fazla arttığı bulunmuştur.

Tablo 4.1. *Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerinin Farklı Konfigürasyonları için farklı spin çarpanlarına ait hesaplanan sistemlerin enerji değerleri.*

Spin Çokluğu		1	3	5
		Enerji (eV)		
Furan		-6258,24	-6254,87	-6249,97
Furan - Zr_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları	1a	-7520,82	-7521,99	-7521,75
	2a	-8787,79	-8787,84	-8787,30
	2b	-8787,79	-8787,92	-8787,46
	2c	-8787,65	-8787,98	-8787,46
	3a	-10053,82	-10054,18	-10054,10
	3b	-10056,30	-10055,86	-10055,46
	3c	-10056,87	-10056,68	-10054,15
	4a	-11320,98	-11321,19	-11321,38
	4a1	-11320,98	-11321,22	-11321,33
	4b	-11320,98	-11321,19	-11321,38
	4b1	-11320,98	-11321,22	-11321,38
	4c	-11318,91	-11321,28	-11321,38
	4c1	-11318,91	-11318,83	-11319,59
	5a	-12587,50	-12587,10	-12587,69
	5a1	-12586,93	-12587,12	-12587,69
	5b	-12588,51	-12588,67	-12588,40

Tablo 4.2. *Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerinin Farklı Konfigürasyonları için farklı spin çarpanlarına ait hesaplanan sistemlerin dipol moment değerleri.*

Spin Çokluğu		1	3	5
		Dipol Moment		
Furan		1,142	1,834	1,450
Furan - Zr_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları	1a	5,895	5,240	3,902
	2a	4,319	6,277	5,716
	2b	4,296	4,490	4,641
	2c	4,627	4,542	4,795
	3a	4,771	4,397	5,181
	3b	1,281	2,691	2,910
	3c	1,665	1,837	5,048
	4a	4,571	4,704	4,735
	4a1	4,570	4,528	5,446
	4b	4,570	4,781	4,617
	4b1	4,570	4,807	4,735
	4c	0,469	4,578	4,738
	4c1	2,351	1,751	2,527
	5a	5,346	4,876	4,515
	5a1	5,101	4,883	4,514
	5b	5,740	5,743	5,747

Tablo 4.3. *Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinin en kararlı durumları için, spin çarpanı, enerji değerleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri, ΔE değerleri, bağlanma enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri.*

Mod	S	Energy (eV)	Dipol Moment (Debye)	E _{HOMO} Alfa (eV)	E _{LUMO} Alfa (eV)	E _{HOMO} Beta (eV)	E _{LUMO} Beta (eV)	ΔE Alfa (eV)	ΔE Beta (eV)	E _b (eV)*	E _b /Zr atom sayısı (eV)
Furan	1	-6258,24	1,14	-6,56	-0,18	---	---	6,39	---	---	---
1a	3	-7521,99	5,24	-4,00	-1,78	-3,55	-1,50	2,22	2,05	-1,60	-1,60
2a	3	-8787,84	6,28	-3,16	-1,39	-3,79	-1,29	1,77	2,51	-5,29	-2,65
2b	3	-8787,92	4,49	-3,03	-1,71	-3,65	-1,50	1,32	2,15	-5,38	-2,69
2c	3	-8787,98	4,54	-3,16	-1,62	-3,81	-1,53	1,54	2,28	-5,43	-2,72
3a	3	-10054,18	4,40	-3,40	-1,87	-3,31	-1,61	1,53	1,70	-9,48	-3,16
3b	1	-10056,30	1,28	-3,57	-1,79	---	---	1,78	---	-11,60	-3,87
3c	1	-10056,87	1,67	-3,50	-1,89	---	---	1,62	---	-12,17	-4,06
4a	5	-11321,38	4,74	-3,40	-1,61	-3,02	-1,76	1,79	1,26	-14,53	-3,63
4a1	5	-11321,33	5,45	-3,38	-1,58	-2,94	-1,74	1,80	1,21	-14,48	-3,62
4b	5	-11321,38	4,62	-3,42	-1,60	-3,02	-1,77	1,82	1,25	-14,53	-3,63
4b1	5	-11321,38	4,74	-3,40	-1,61	-3,02	-1,76	1,79	1,26	-14,53	-3,63
4c	5	-11321,38	4,74	-3,40	-1,61	-3,01	-1,76	1,79	1,26	-14,53	-3,63
4c1	5	-11319,59	2,53	-3,16	-2,20	-3,18	-2,77	0,95	0,41	-12,74	-3,18
5a	5	-12587,69	4,52	-3,05	-1,72	-2,91	-2,30	1,33	0,61	-18,69	-3,74
5a1	5	-12587,69	4,51	-3,06	-1,72	-2,91	-2,30	1,33	0,61	-18,69	-3,74
5b	3	-12588,67	5,74	-3,42	-1,64	-3,33	-1,95	1,78	1,38	-19,67	-3,93

*: Bağlanma enerjisi " $E_b = E(\text{Furan-Zr}_n) - E(\text{Furan}) - nE(\text{Zr})$ "
 $E(\text{Furan}) = -6258,24$ eV, $E(\text{Zr}) = -1262,15$ eV

Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinin hesaplanan en kararlı durumları için; spin çarpanı, enerji değerleri, dipol momentler değerleri, HOMO ve LUMO enerjileri, ΔE değerleri, bağlanma enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

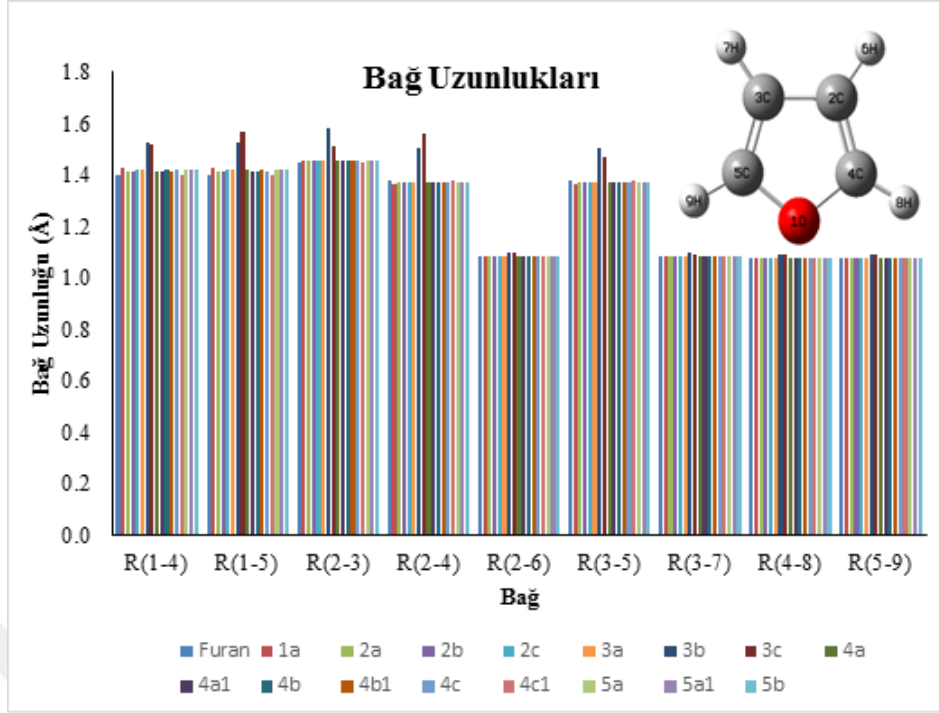
Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinin en kararlı durumları için hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları sırasıyla Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir. Furan molekülünün en kararlı durumunda C3-C5 ve C2-C4 karbon atomları arasındaki bağ uzunlukları 1,376 Å olarak hesaplanmıştır. C2-C3 karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu da 1,45 Å hesaplanmıştır. Furan molekülü için, BLYP ve BPW91 metodları 6-311+G** baz seti ile yapılan teorik çalışmada hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açıların, bu çalışmada elde edilen sonuçlarla

uyumlu olduğu gözlemlendi [11]. Ayrıca aynı çalışmada gösterilen deneysel sonuçlarla da uyumlu olduğu bulunmuştur [11].

Tablo 4.4. *Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumları için bulunan bağ uzunlukları*

		R(1-4)	R(1-5)	R(2-3)	R(2-4)	R(2-6)	R(3-5)	R(3-7)	R(4-8)	R(5-9)
		Bağ Uzunlukları (Å)								
Furan		1,399	1,399	1,450	1,376	1,080	1,376	1,080	1,078	1,078
Etkileşme Konfigurasyonları	1a	1,426	1,426	1,455	1,365	1,080	1,365	1,080	1,078	1,078
	2a	1,415	1,415	1,452	1,369	1,080	1,369	1,080	1,079	1,079
	2b	1,413	1,415	1,453	1,369	1,080	1,369	1,080	1,078	1,078
	2c	1,419	1,418	1,454	1,367	1,080	1,367	1,080	1,078	1,078
	3a	1,418	1,418	1,453	1,368	1,080	1,368	1,080	1,078	1,078
	3b	1,524	1,524	1,581	1,502	1,097	1,502	1,097	1,089	1,089
	3c	1,520	1,569	1,508	1,561	1,095	1,466	1,088	1,093	1,088
	4a	1,415	1,416	1,453	1,369	1,080	1,368	1,080	1,078	1,079
	4a1	1,415	1,415	1,453	1,369	1,080	1,369	1,080	1,079	1,079
	4b	1,416	1,415	1,453	1,368	1,080	1,368	1,080	1,079	1,078
	4b1	1,415	1,416	1,453	1,369	1,080	1,368	1,080	1,078	1,079
	4c	1,416	1,415	1,453	1,368	1,080	1,369	1,080	1,079	1,078
	4c1	1,400	1,400	1,451	1,375	1,080	1,375	1,080	1,078	1,078
	5a	1,417	1,417	1,454	1,368	1,080	1,368	1,080	1,079	1,079
5a1	1,417	1,417	1,453	1,368	1,080	1,368	1,080	1,079	1,079	
5b	1,417	1,417	1,453	1,368	1,080	1,368	1,080	1,078	1,078	

Furan molekülünün Zr atomu ve topak yapılarıyla etkileşiminden dolayı oksijen atomu ve karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 0.01 Å ile 0.125 Å arasında arttığı gözlemlenmiştir. Zirkonyum atomunun oksijen atomu üzerindeki etkisinin daha büyük olduğundan dolayı, 3b ve 3c hariç diğerlerinde, furanda O-C bağları hariç diğer bağlar hemen hemen aynı kalmıştır. Karbon hidrojen bağları 3b ve 3c hariç diğerlerinde hemen hemen aynı değerlerde bulunmuştur. Ayrıca Şekil 4.1'de gösterildiği gibi 3b ve 3c hariç diğerlerinde çift bağlı karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu furan molekülüne göre daha kısa olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1. Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan bağ uzunluklarının karşılaştırılması

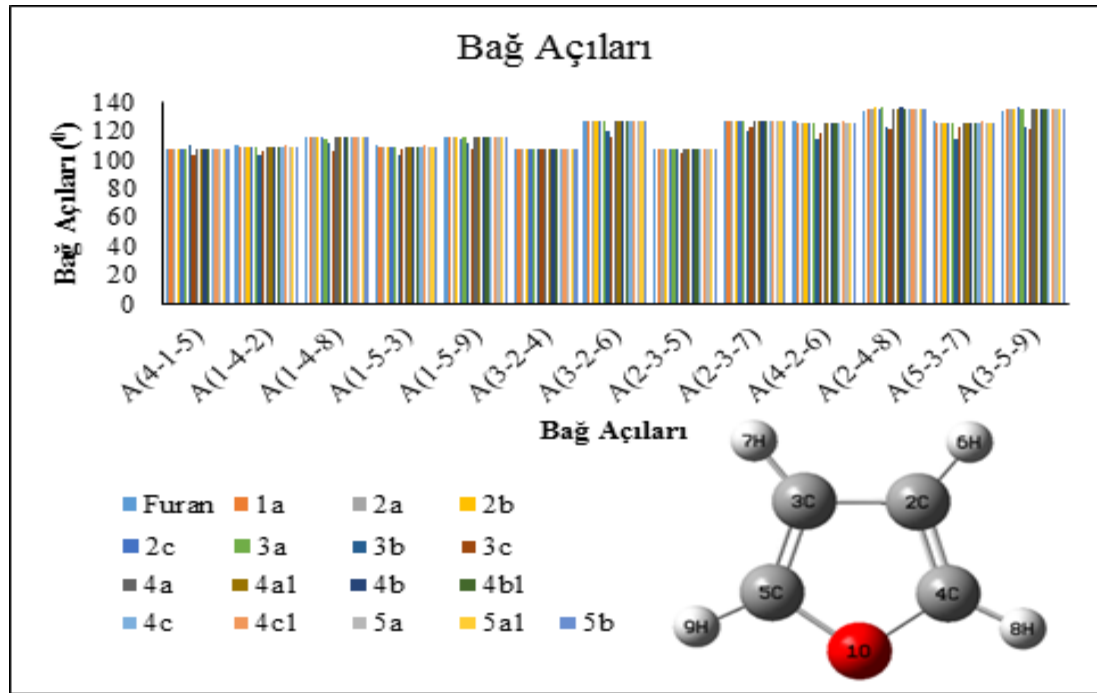
Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinde 3b ve 3c hariç furan molekülündeki atomlar bağ açıları yaklaşık olarak furan molekülündeki başlangıç değerlerini korumuştur (Tablo 4.5.). Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, 3b ve 3c sistemlerinde C-O-C bağ açısı furana göre artarken, O-C-C bağ açıları da daralmıştır.

Furan molekülünde atomları arasındaki dihedral açıları incelendiğinde Furan molekül halkasının düzlemsel olduğu tespit edilmiştir. (O1-C2-C3-C5), (O1-C5-C3-C2) (C5-C3-C2-C4) (C3-C2-C4-O1) ve (C2-C4-O1-C5) atomları arasındaki dihedral açıları 3 spin çarpanı durumu içinde 0,000 olduğu hesaplanmıştır. 3b ve 3c sistemleri hariç, Furan molekülünün Zr atomu ve topakları ile etkileşimi sonucunda furan halkası düzlemsel yapısını korumuştur.

Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinde 3b ve 3c hariç furan molekülünün düzlemsel geometrisini koruduğu tespit edilmiştir. Furan-Zr₃ için 3b ve 3c topak düzlemi ve furan düzlemi birbirine paralel olduğundan topak atomları düzlemsel yapının bozulmasına neden olmuştur.

Tablo 4.5. *Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumları için bulunan bağ açıları*

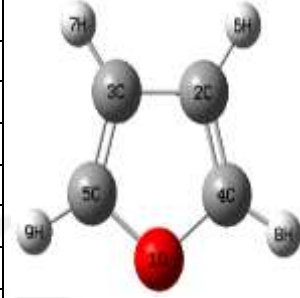
	A(4-1-5)	A(1-4-2)	A(1-4-8)	A(1-5-3)	A(1-5-9)	A(3-2-4)	A(3-2-6)	A(2-3-5)	A(2-3-7)	A(4-2-6)	A(2-4-8)	A(5-3-7)	A(3-5-9)	
	Bağ Açıları (°)													
Furan	106,80	109,80	115,85	109,80	115,85	106,80	126,88	106,81	126,88	126,32	134,35	126,32	134,35	
Etkileşme Konfigürasyonları	1a	106,70	108,89	115,67	108,89	115,67	107,76	126,58	107,76	126,58	125,66	135,43	125,66	135,43
	2a	106,69	109,28	115,99	109,28	115,99	107,38	126,66	107,38	126,66	125,96	134,74	125,96	134,74
	2b	106,80	109,19	114,99	109,25	115,97	107,45	126,60	107,31	126,73	125,95	135,82	125,96	134,79
	2c	106,68	109,18	115,94	109,14	114,91	107,45	126,62	107,55	126,64	125,93	134,87	125,81	135,95
	3a	106,83	109,03	114,89	109,08	116,05	107,57	126,63	107,49	126,66	125,80	136,08	125,85	134,87
	3b	110,34	102,80	111,36	102,79	111,35	107,83	119,85	107,85	119,85	114,59	123,22	114,59	123,24
	3c	103,25	106,35	106,44	106,99	107,77	107,38	115,20	105,13	122,21	119,03	121,06	122,80	121,42
	4a	106,91	109,12	116,06	109,06	115,34	107,42	126,65	107,49	126,62	125,93	134,82	125,89	135,60
	4a1	106,78	109,19	116,09	109,19	116,09	107,42	126,64	107,42	126,64	125,94	134,72	125,94	134,72
	4b	106,90	109,04	114,97	109,15	116,21	107,51	126,59	107,40	126,67	125,89	135,99	125,92	134,65
	4b1	106,91	109,12	116,06	109,06	115,34	107,42	126,65	107,49	126,62	125,93	134,82	125,89	135,60
	4c	106,92	109,05	115,33	109,12	116,08	107,49	126,62	107,41	126,65	125,89	135,61	125,94	134,80
	4c1	106,81	109,74	115,83	109,74	115,83	106,86	126,84	106,86	126,84	126,30	134,43	126,30	134,43
	5a	106,96	109,02	115,87	109,02	115,87	107,51	126,61	107,51	126,61	125,88	135,11	125,88	135,11
	5a1	106,91	109,02	115,78	109,02	115,78	107,53	126,64	107,53	126,64	125,83	135,20	125,83	135,20
	5b	106,83	109,09	115,82	109,09	115,94	107,49	126,62	107,49	126,64	125,89	135,09	125,87	134,96



Şekil 4.2. *Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumları için bulunan bağ açılarının karşılaştırılması*

Tablo 4.6. *Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için bulunan dihedral açıları*

		Dihedral Açılı (°)				
		D(1532)	D(5324)	D(3241)	D(2415)	D(4153)
	Furan	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Etkileşme Konfigürasyonları	1a	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	2a	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	2b	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	2c	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	3a	0,027	-0,008	-0,015	0,031	-0,036
	3b	16,827	-0,031	-16,779	28,793	-28,811
	3c	-33,085	21,881	-2,144	-16,934	31,460
	4a	-0,104	-0,028	0,150	-0,213	0,194
	4a1	-0,037	0,000	0,037	-0,060	0,060
	4b	-0,010	-0,032	0,060	-0,066	0,046
	4b1	-0,150	0,028	0,104	-0,194	0,212
	4c	-0,149	0,036	0,092	-0,181	0,204
	4c1	0,013	-0,016	0,013	-0,005	-0,005
	5a	-0,002	0,003	-0,002	0,001	0,001
	5a1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5b	-0,115	-0,018	0,144	-0,213	0,202	



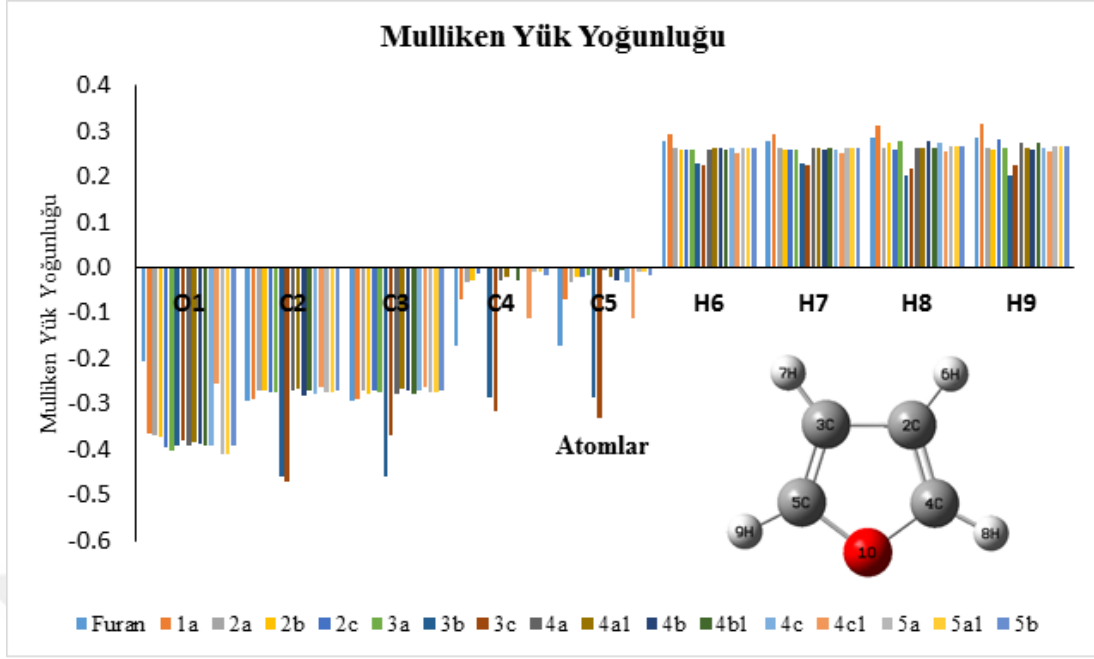
Tablo 4.6’da gösterildiği gibi, furan molekülünün düzlemsel yapısının korunduğu konfigürasyonlarda, karbon atomlarının hidrojen atomları ile yaptıkları bağ uzunlukları, furan molekülündeki bağ uzunlukları ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu konfigürasyonlarda halkadaki atomlar arasındaki bağ uzunluklarının ve bağ açılarının, furan molekülündeki halkadaki atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının ile hemen hemen aynı değerlerde olduğu gözlenmiştir.

Furan molekülü ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinin kararlı durumlarına ait Mulliken atomik yük yoğunlukları Tablo 4.7’ de verilmiştir. Furan molekülünde Oksijen atomuna ait Mulliken yük yoğunluğu -0,205 olarak bulunmasına karşın bu değer Zr topağı ile etkileşiminden dolayı negatif olarak yükselmiştir. 3b ve 3c hariç diğerlerinde O atomuna komşu karbon atomlarının yük yoğunluklarının bir kısmının O atomuna geçtiği tespit edilmiştir. Buna karşın O atomuna uzak karbon atomları etkileşme öncesi yük yoğunluklarını korumuşlardır. 3b ve 3c sistemlerinde ise halka atomlarının negatif yük yoğunluklarının da arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.3’te gösterildiği gibi hidrojen

atomları pozitif yük yoğunluğuna sahipken halka atomları negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.7. *Furan-Zr_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan Mulliken yük yoğunlukları.*

		O1	C2	C3	C4	C5	H6	H7	H8	H9	Zr10	Zr11	Zr12	Zr13	Zr14
		Mulliken Yük Yoğunluğu													
	Furan	-0,205	-0,291	-0,291	-0,170	-0,170	0,279	0,279	0,284	0,285					
Etkileşme Konfigürasyonları	1a	-0,366	-0,289	-0,289	-0,071	-0,071	0,294	0,293	0,314	0,315	-0,130				
	2a	-0,370	-0,269	-0,269	-0,033	-0,033	0,263	0,263	0,265	0,265	-0,019	-0,062			
	2b	-0,373	-0,271	-0,277	-0,026	-0,021	0,260	0,259	0,275	0,258	0,179	-0,264			
	2c	-0,394	-0,274	-0,271	-0,013	-0,021	0,260	0,261	0,261	0,281	0,164	-0,254			
	3a	-0,401	-0,275	-0,274	0,001	-0,015	0,261	0,261	0,280	0,262	-0,125	-0,120	0,146		
	3b	-0,392	-0,459	-0,459	-0,286	-0,286	0,231	0,231	0,203	0,203	0,386	0,386	0,243		
	3c	-0,378	-0,469	-0,367	-0,317	-0,330	0,226	0,227	0,219	0,225	0,380	0,265	0,320		
	4a	-0,389	-0,269	-0,278	-0,029	-0,001	0,261	0,262	0,262	0,274	0,168	-0,123	-0,109	-0,029	
	4a1	-0,384	-0,267	-0,267	-0,022	-0,022	0,263	0,263	0,265	0,265	0,125	-0,062	-0,093	-0,062	
	4b	-0,388	-0,280	-0,268	0,004	-0,027	0,262	0,261	0,280	0,258	-0,067	-0,087	-0,117	0,170	
	4b1	-0,389	-0,269	-0,278	-0,029	-0,001	0,261	0,262	0,262	0,274	-0,029	0,168	-0,123	-0,109	
	4c	-0,389	-0,278	-0,269	0,000	-0,030	0,262	0,261	0,275	0,262	-0,123	0,169	-0,111	-0,028	
	4c1	-0,254	-0,263	-0,263	-0,110	-0,110	0,252	0,252	0,257	0,257	0,013	-0,021	0,013	-0,021	
	5a	-0,409	-0,273	-0,273	-0,007	-0,007	0,262	0,262	0,269	0,269	0,185	-0,094	-0,044	-0,044	-0,094
5a1	-0,409	-0,273	-0,273	-0,007	-0,007	0,262	0,262	0,269	0,269	0,185	-0,044	-0,094	-0,094	-0,044	
5b	-0,392	-0,271	-0,270	-0,016	-0,018	0,262	0,262	0,269	0,269	0,004	-0,022	0,108	0,018	-0,204	



Şekil 4.3. Furan ve Furan-Zr_n (n=1-5) Sistemlerine ait en kararlı durumlar için hesaplanan Mulliken yük yoğunluklarının karşılaştırılması

Furan molekülü ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinin en kararlı durumları için IR frekans ve şiddet değerleri Tablo 4.8.'de verilmiştir. Furan için IR spektrumunda piklere ait frekans değerleri 604; 768; 872; 990; 1185, 1403; 1491 ve 3282 cm⁻¹ olarak hesaplanmış ve bu frekans değerleri için şiddetleri sırasıyla 25,7; 174,9; 19,8; 53,0; 27,1; 5,2; 15,0 ve 4,0 olarak gözlenmiştir.

Furan molekülü için 604 cm⁻¹ frekansında gözlenen 25,7 şiddetindeki pik, 4c1 sisteminde 604 cm⁻¹'de 59,4 şiddetinde iki katından fazla gözlenirken, diğer sistemlerde 561 ve 603 cm⁻¹ frekans aralığında 5,4 ve 11,6 şiddetlerinde yarısndan az değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

3b ve 3c sistemlerinde sırasıyla 3094 cm⁻¹'de 26,5 şiddetinde ve 3185 cm⁻¹'de 34,4 şiddetinde iken, furan molekülü ve diğer sistemlerde bu frekans değerleri civarında piklere ait şiddet değerleri daha düşük değerlerde bulunmuştur. Furan molekülünde 1403 cm⁻¹'de gözlenen (C-H)_{halka} makaslama ve C-C gerilimi 5,2 şiddetinde bulunurken, 3b ve 3c sistemleri hariç diğer sistemlerde de 1387 ile 1402 cm⁻¹ frekansları arasında 4,1 ile 9,8 şiddet değerleri arasında gözlenmiştir.

Tablo 4.8. Furan Molekülü ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerine ait en kararlı durumlar için önemli IR-frekans ve şiddet değerleri.

Furan	F	604	768	872	990	1185	1403	1491	1579	3282	3296	3330	3341	---	---	---	---	---
	Ş	25,7	174,9	19,8	53,0	27,1	5,2	15,0	0,9	4,0	0,4	1,0	0,3	---	---	---	---	---
1a	F	578	761	885	901	933	1163	1387	1516	1609	3286	3298	3339	3346	---	---	---	---
	Ş	7,4	113,7	28,8	7,0	134,2	54,8	4,7	29,3	3,5	3,7	0,2	7,4	0,0	---	---	---	---
2a	F	588	761	874	891	956	1170	1396	1506	1597	3285	3297	3327	3337	---	---	---	---
	Ş	12,8	129,1	59,1	5,9	178,1	46,6	4,3	53,6	1,7	2,8	0,2	1,0	0,1	---	---	---	---
2b	F	589	736	770	876	892	959	1151	1171	1392	1507	1598	3285	3298	3328	3341	---	---
	Ş	11,6	27,3	85,2	35,1	8,2	144,7	6,8	47,9	9,6	37,7	1,9	3,2	0,3	1,5	2,0	---	---
2c	F	586	740	774	876	898	952	1145	1166	1389	1511	1603	3284	3296	3323	3335	---	---
	Ş	8,5	24,8	80,4	53,5	6,4	146,1	7,5	44,5	8,8	28,6	1,9	4,0	1,0	8,9	3,4	---	---
3a	F	584	733	768	881	893	954	1150	1166	1390	1510	1601	3286	3298	3326	3337	---	---
	Ş	6,9	25,6	67,4	39,3	8,8	163,8	6,2	45,8	8,8	46,7	1,5	3,3	0,8	5,5	2,2	---	---
3b	F	526	561	654	718	791	835	848	945	992	1023	1024	1225	3078	3094	3182	3185	---
	Ş	7,0	10,3	23,3	53,3	14,3	71,7	18,4	46,3	11,5	6,9	9,3	5,2	0,3	26,5	3,9	34,4	---
3c	F	492	523	603	660	727	789	842	883	934	986	1079	1205	1215	3096	3126	3173	3203
	Ş	16,5	25,9	8,6	9,1	70,2	64,3	8,5	7,1	12,0	18,0	14,2	4,0	7,9	6,5	25,8	10,3	12,6
4a	F	587	738	769	880	894	958	1155	1171	1280	1394	1510	1600	3285	3297	3324	3335	---
	Ş	10,2	22,4	82,0	56,2	7,2	192,8	7,3	46,3	5,2	8,1	40,1	1,7	2,6	0,5	3,9	2,2	---
4a1	F	586	759	876	892	955	1170	1397	1509	1599	3285	3297	3327	3337	---	---	---	---
	Ş	10,0	110,7	56,9	7,1	179,7	44,3	4,1	53,8	1,3	2,5	0,2	0,8	0,0	---	---	---	---
4b	F	585	734	769	876	880	893	958	1155	1171	1280	1393	1510	1600	3285	3297	3322	3334
	Ş	7,6	26,9	71,8	8,8	50,4	7,9	187,6	8,8	38,3	4,9	7,3	44,7	1,3	4,0	0,8	7,9	1,9
4b1	F	587	738	769	880	894	958	1155	1171	1280	1394	1510	1600	3285	3297	3324	3335	---
	Ş	10,2	22,4	81,9	56,2	7,2	192,8	7,3	46,2	5,2	8,1	40,1	1,7	2,7	0,5	3,9	2,2	---
4c	F	587	738	769	879	894	958	1155	1171	1280	1394	1510	1600	3285	3297	3325	3335	---
	Ş	9,9	23,5	80,9	56,4	7,1	193,2	7,0	46,2	5,2	7,9	40,7	1,6	2,7	0,5	3,9	2,3	---
4c1	F	510	604	770	870	885	985	1155	1183	1283	1402	1491	1580	3283	3296	3328	3338	---
	Ş	1521,9	59,4	145,9	37,0	6,6	118,2	6,6	22,1	1,9	4,3	29,4	0,8	2,7	0,8	0,7	0,8	---
5a	F	585	761	882	894	956	1169	1395	1512	1601	3286	3298	3328	3337	---	---	---	---
	Ş	11,3	101,1	56,0	7,8	192,5	46,3	5,2	48,3	1,4	2,3	0,0	1,4	0,6	---	---	---	---
5a1	F	584	766	882	896	955	1155	1169	1394	1512	1601	3285	3297	3326	3335	---	---	---
	Ş	5,4	103,5	57,2	7,9	188,6	5,5	40,9	9,8	43,4	1,5	3,3	0,3	3,9	3,4	---	---	---
5b	F	585	760	877	894	951	1154	1168	1394	1510	1600	3285	3298	3330	3338	---	---	---
	Ş	7,2	104,9	65,9	8,8	202,8	4,0	48,6	6,2	50,9	1,9	2,7	0,4	1,9	0,2	---	---	---

3b ve 3c sistemlerinde furan halkasının düzlemsel yapısı bozulduğundan Tablo 4.8 devam 6 ve devam 7'de görüldüğü gibi bu frekans aralıklarında (C-H)_{halka} makaslama ve C-C gerilimi ihmal edilecek düzeyde düşük şiddetlerde bulunmuştur.

Furan molekülü ve Furan-Zr_n (n=1-5) sistemlerinin en kararlı durumları için geometrik şekilleri ve IR-frekans spektrumları Tablo 4.9.'da verilmiştir. Furan molekülü Tablo 9'da görüldüğü gibi 3 farklı spin çarpanı için en büyük şiddet değerlerindeki frekans değerlerinde farklılıklar gözlenmiştir. n=1 için spin çarpanları 1 ve 3 hallerinde IR spektrumları hemen hemen aynı iken spin çarpanı 5 olduğunda spektrumda farklılık Tablo 4.9 devam 1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.9 devam 1, devam 2 ve devam 3'te gösterildiği gibi, 2a, 2b ve 2c sistemleri 1, 3 ve 5 spin çarpanları için IR-spektrumları hemen hemen birbirine yakın olarak bulunmuştur. Bu konfigürasyonlarda halka yapısının geometrik özellikleri de, furan molekülündeki yapıyla hemen hemen aynı kalmıştır (Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6).

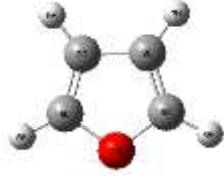
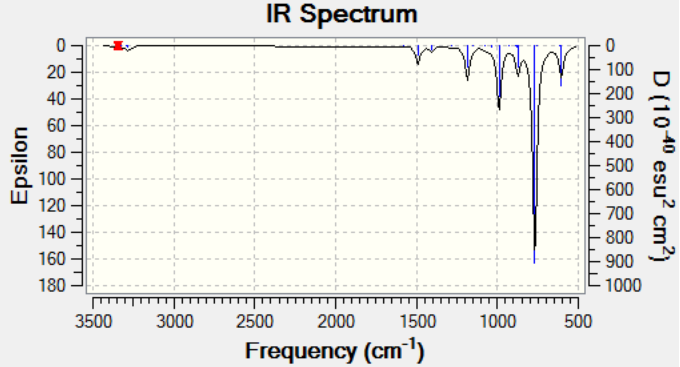

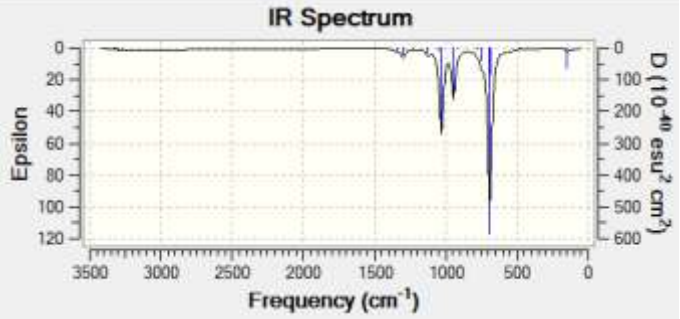

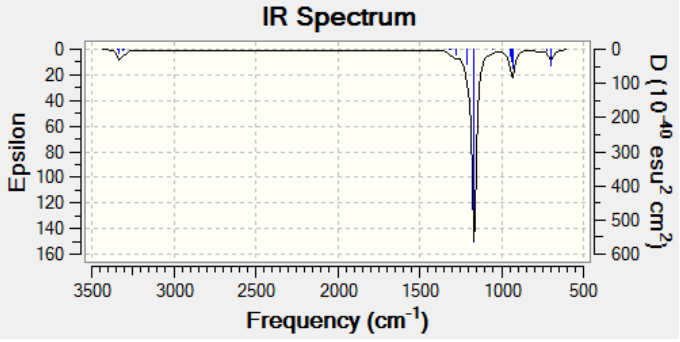
Tablo 4.9 devam 5'te 3a sistemi için farklı spin çarpanlarında IR-spektrumları hemen hemen birbirleri ile aynı iken, Tablo 4.9 devam 6 ve devam 7'de gösterildiği gibi 3b ve 3c sistemlerinde halka yapısının düzlemselliği korunmadığından IR-spektrumlarında gözlenen piklerin bulunduğu frekanslarda farklılıklar gözlenmiştir.

Tablo 4.9 devam 8'de 4a sistemi için farklı spin çarpanlarında IR-spektrumları hemen hemen birbirleri ile aynı olduğu bulunmuştur. Bu durum 4a1, 4b ve 4b1 sistemleri içinde benzer şekilde olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.9 devam 9, devam 10 ve devam 11).

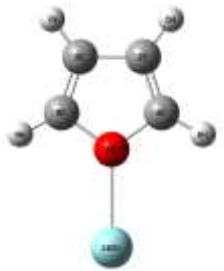
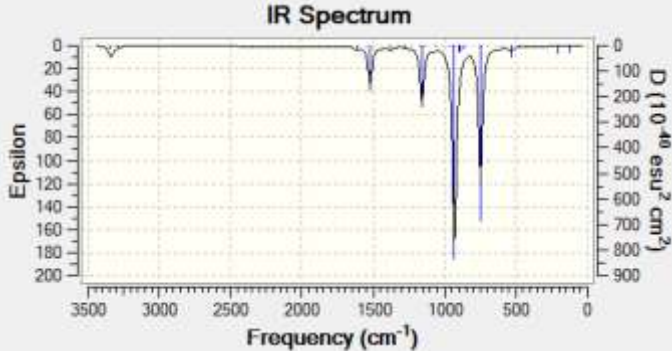

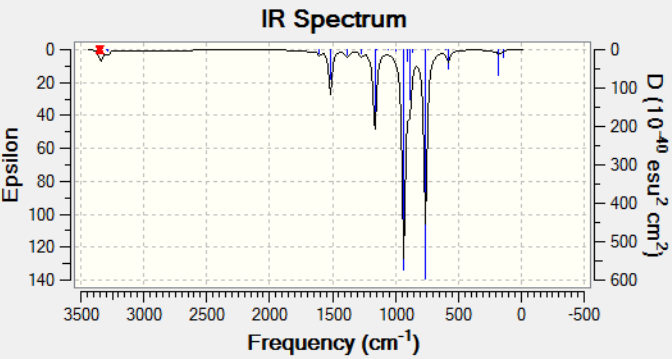

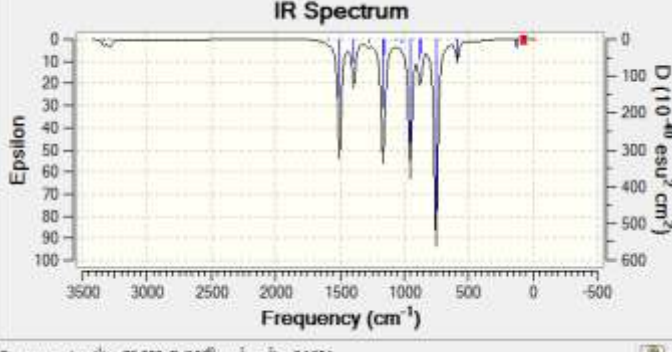
Tablo 4.9 devam 12'de gösterildiği gibi, IR spektrumları 4c sisteminin spin çarpanı 3 ve 5 değerleri için hemen hemen aynı iken spin çarpanı 1 değerinde farklı bir şekilde olduğu gözlenmiştir. 4c1 sisteminin IR spektrumu, spin çarpanı 1 ve 3 değerlerindeyken birbirlerine benzerken, spin çarpanı 5 için diğerlerinden farklı olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.9 devam13).

Tablo 4.9 devam14, devam 15 ve devam 16'da gösterildiği gibi, 5a, 5a1 ve 5b1 sistemleri için IR-spektrum grafiklerinin hemen hemen birbirleriyle aynı olduğu gözlenmiştir.


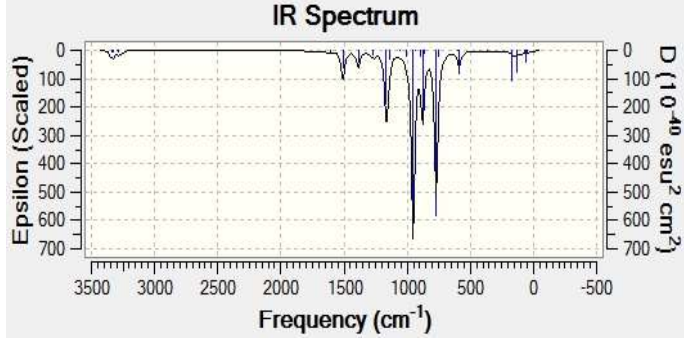
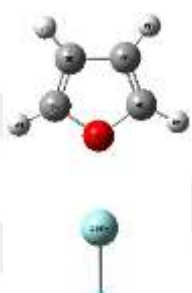
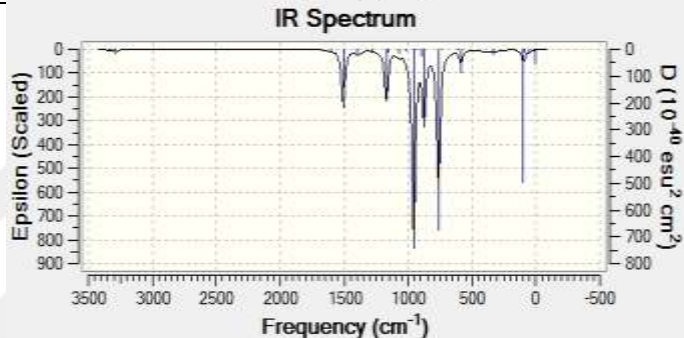

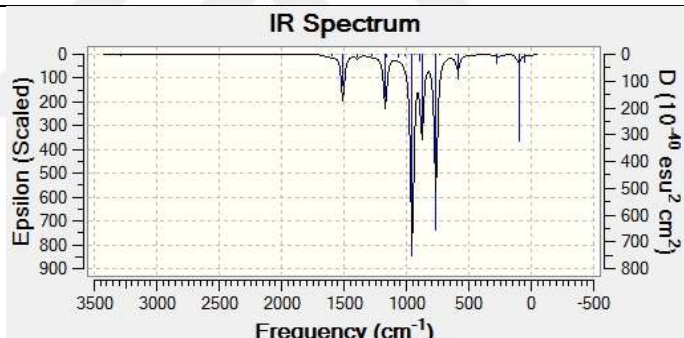
Tablo 4.9. *Furan Molekülü ve Furan-Zr_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait optimize edilmiş halleri ve IR-frekans grafikleri.*

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
Furan	1		
	3		
	5		


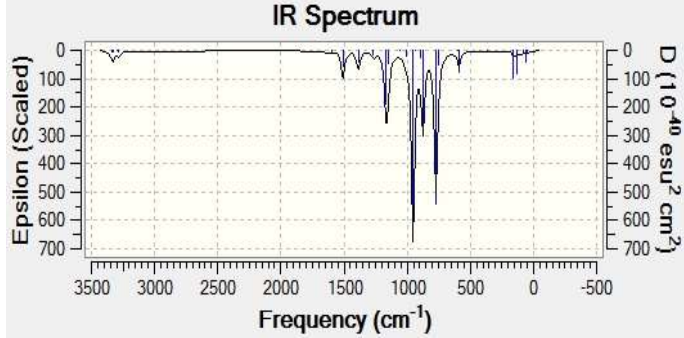
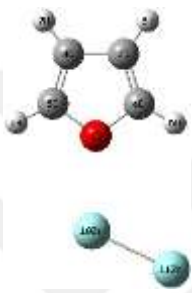
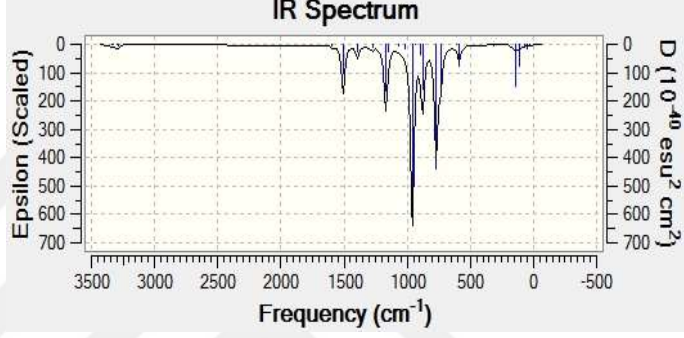
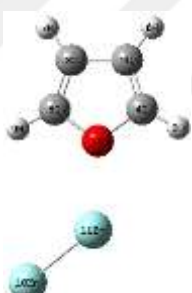
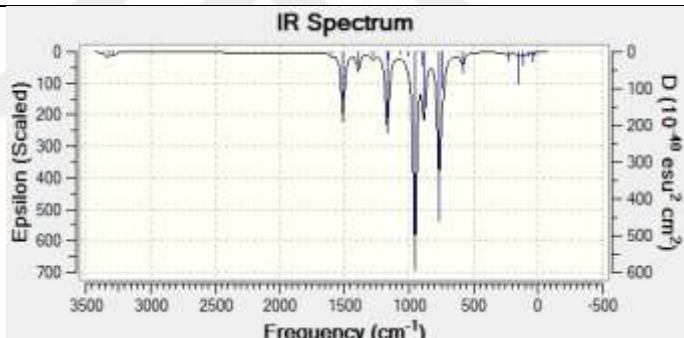
Tablo 4.9'un devamı 1

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
1	1		
	3		
	5		 Frequency (cm ⁻¹) = 70.332, D (10 ⁻⁴⁰ esu ² cm ²) = 3.1254

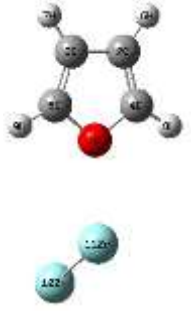
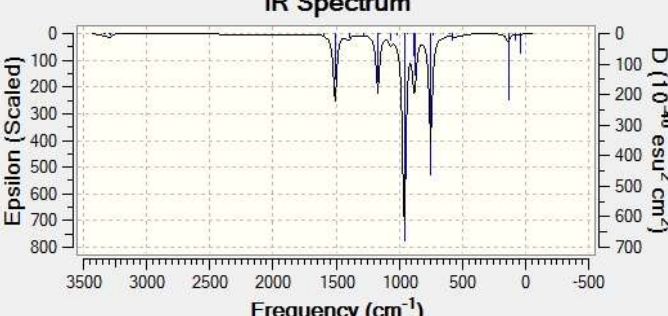
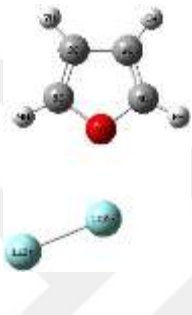
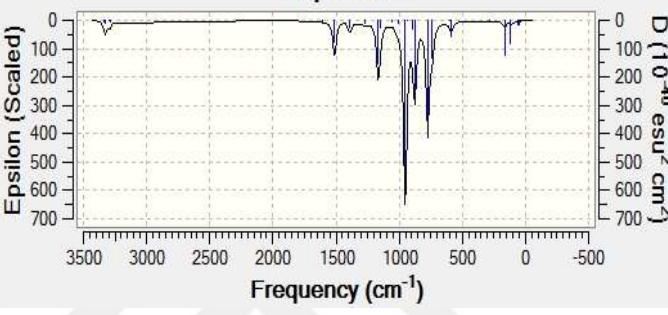
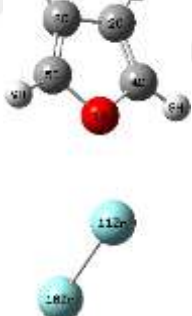
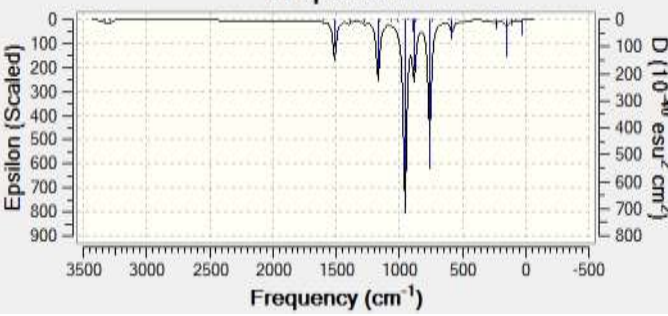
Tablo 4.9'un devamı 2

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
2a	1		
	3		
	5		

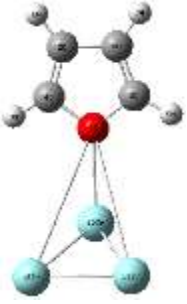
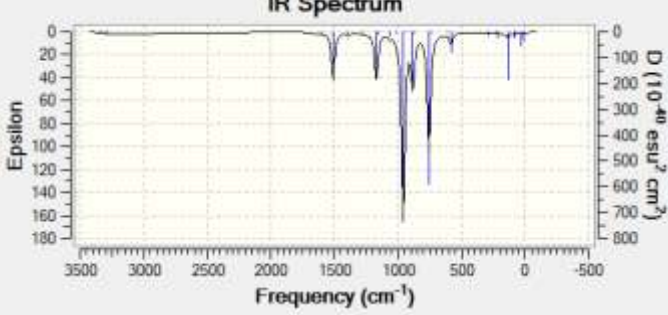

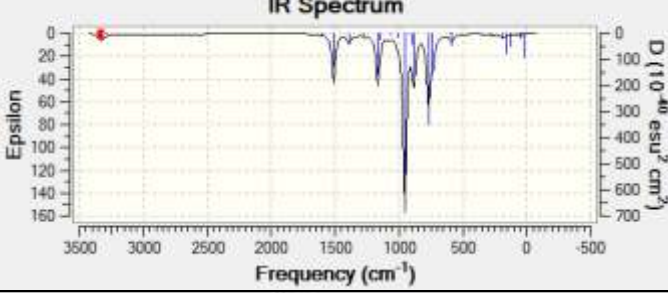
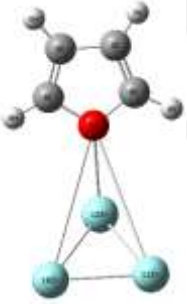
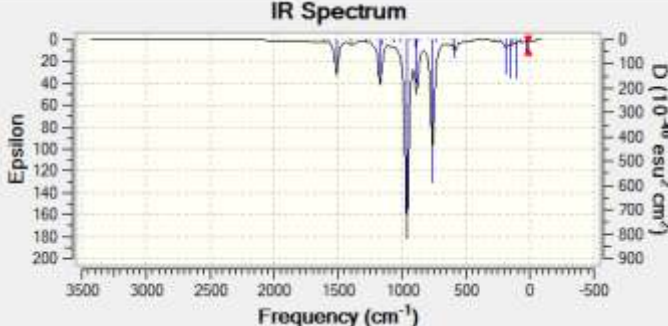
Tablo 4.9'un devamı 3

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
2b	1		
	3		
	5		

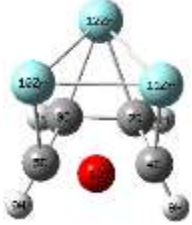
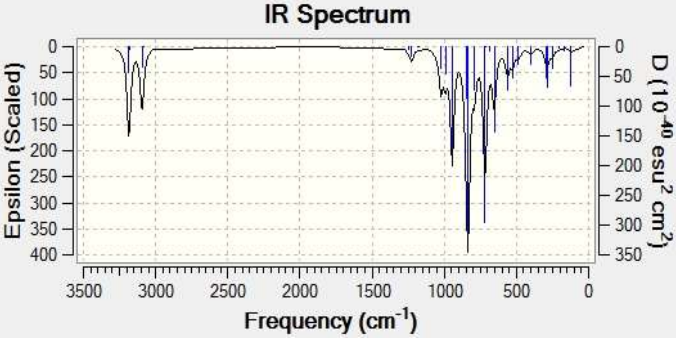

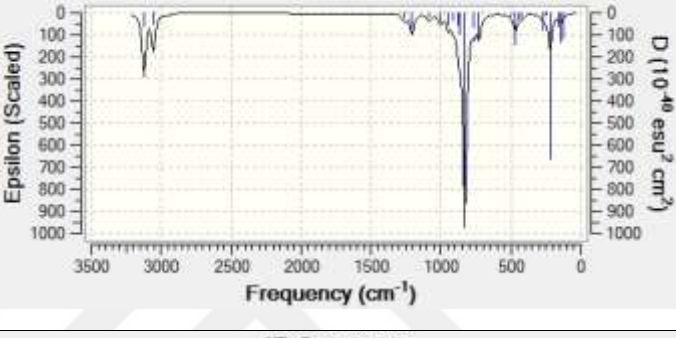
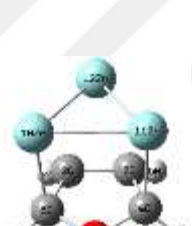
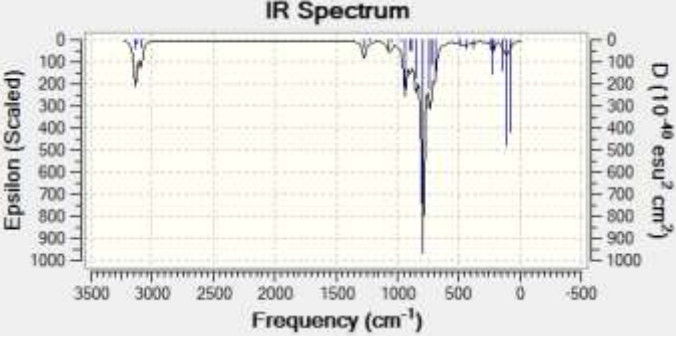
Tablo 4.9'un devamı 4

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
2c	1		
	3		
	5		

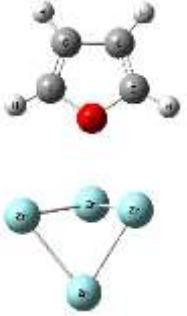
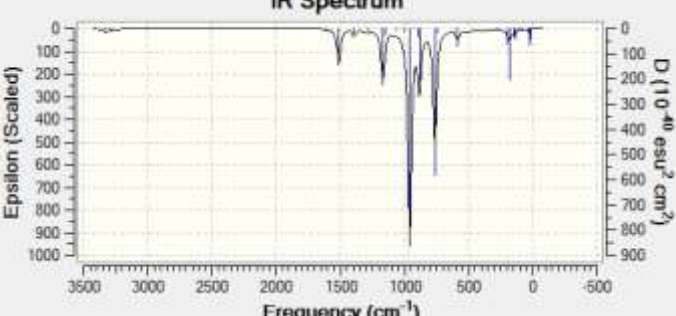
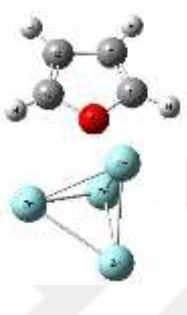
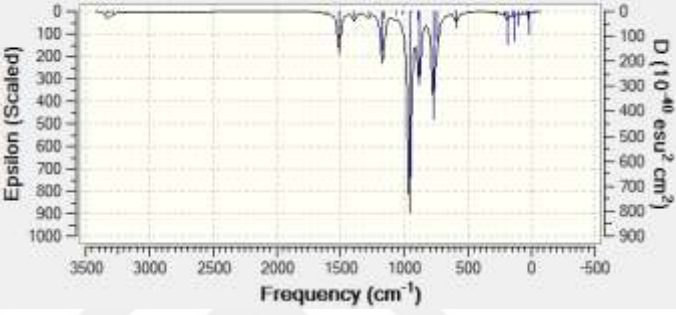
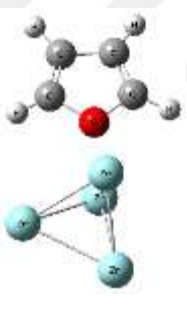
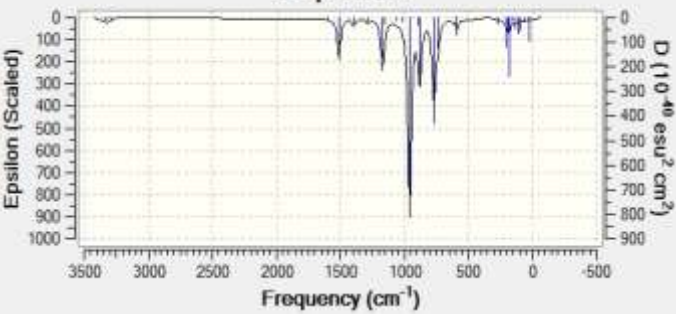
Tablo 4.9'un devamı 5

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
3a	1		
	3		
	5		

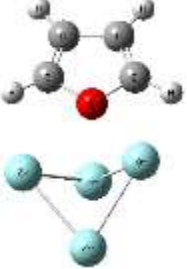
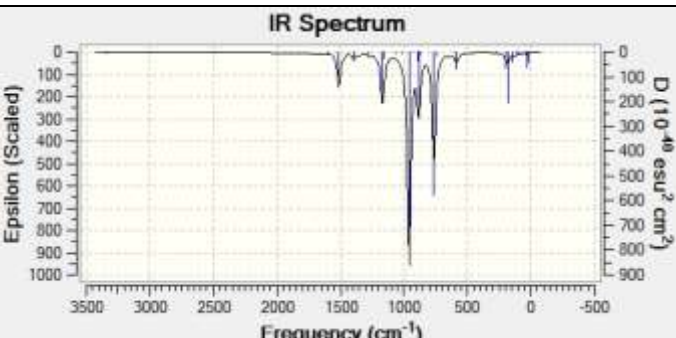
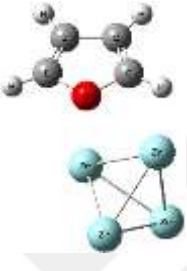
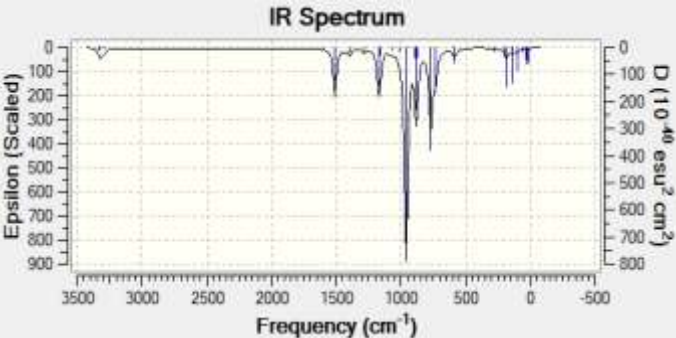
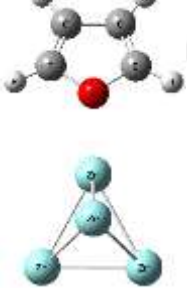
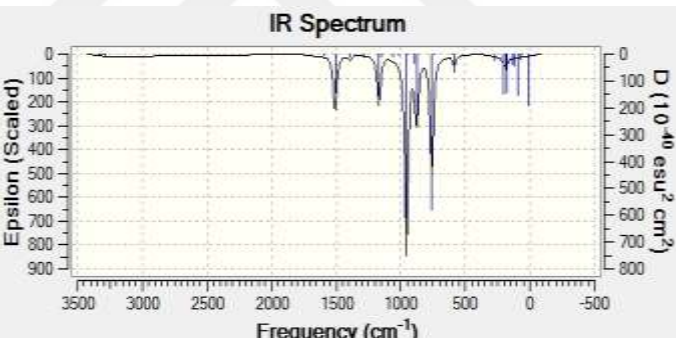
Tablo 4.9'un devamı 6

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
3b	1		
	3		
	5		

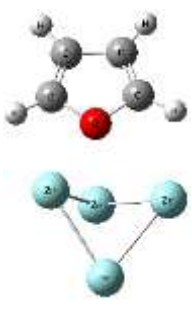
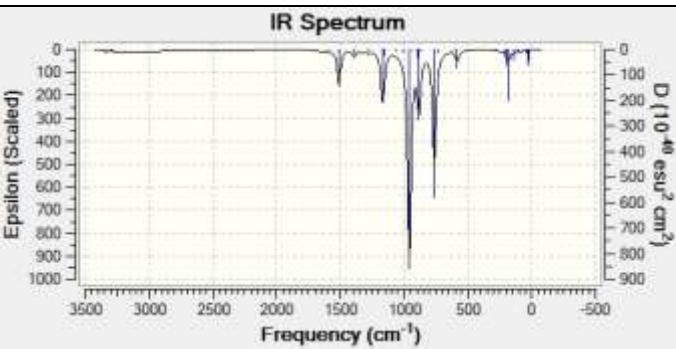
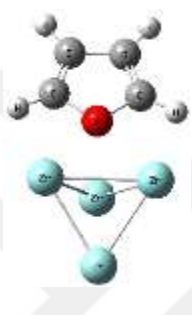
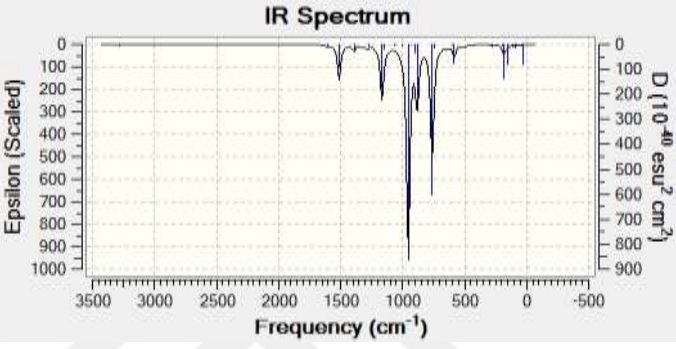
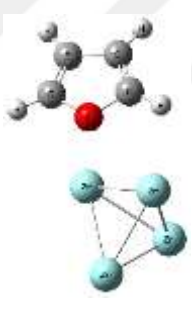
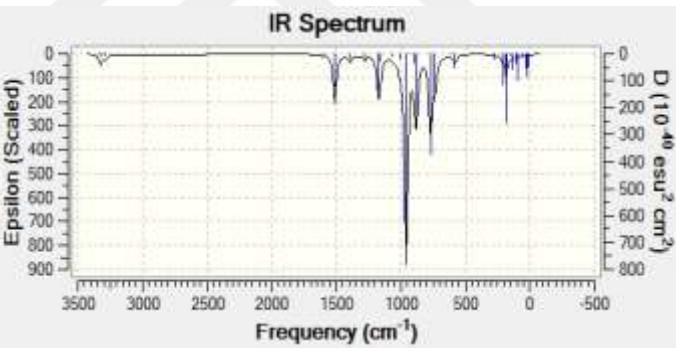
Tablo 4.9'un devamı 8

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
4a	1		
	3		
	5		

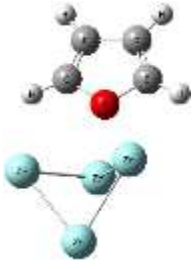
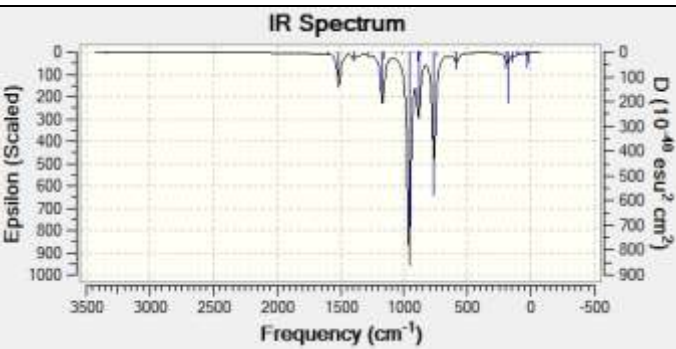
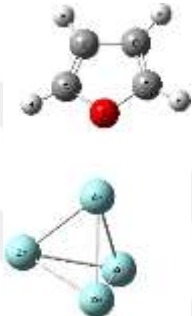
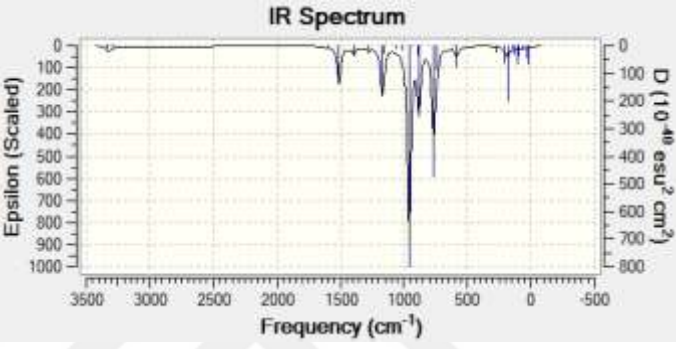
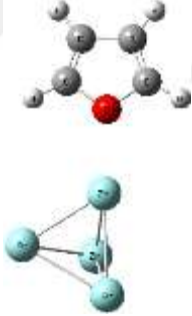
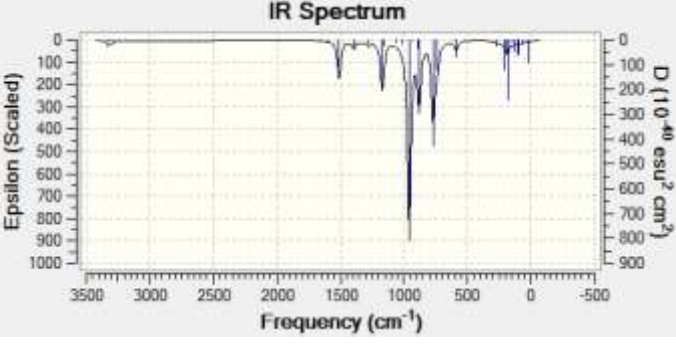
Tablo 4.9'un devamı 9

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
4a1	1		
	3		
	5		

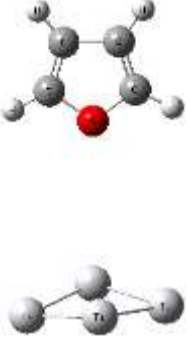
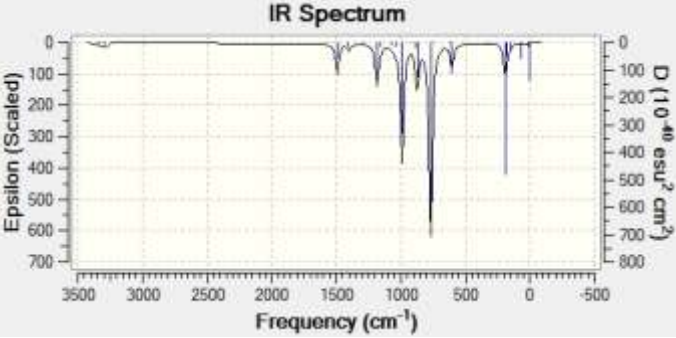

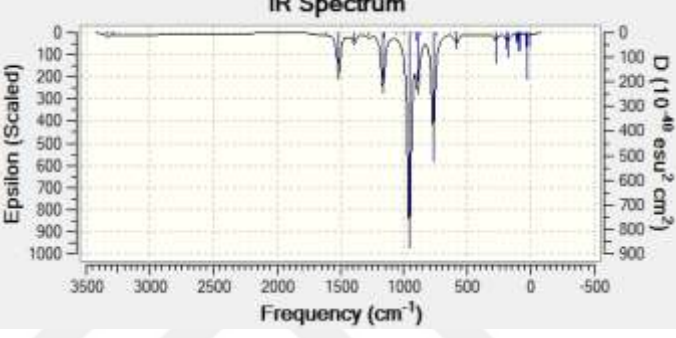

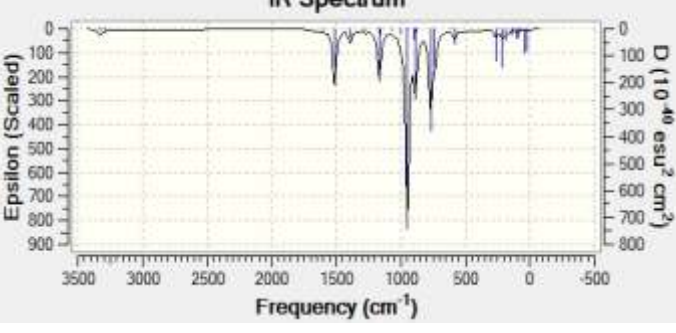
Tablo 4.9'un devamı 10

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
4b	1		
	3		
	5		

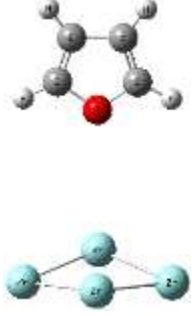
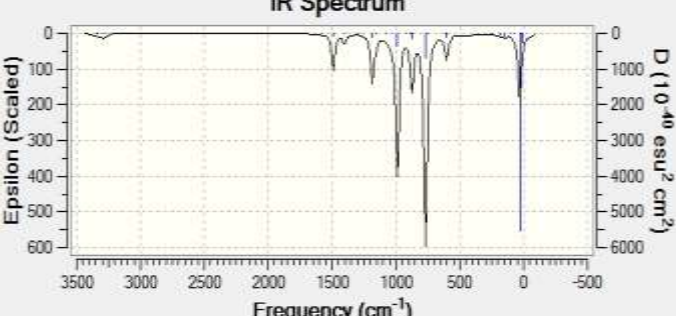
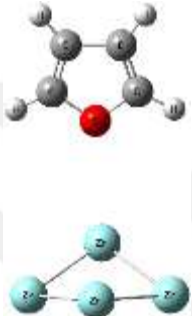
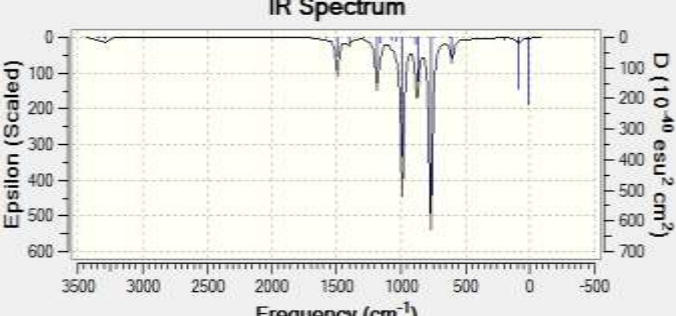
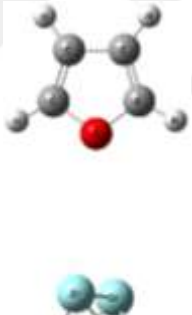
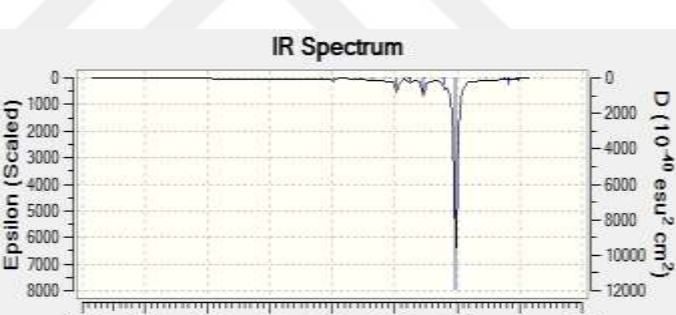
Tablo 4.9'un devamı 11

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
4b1	1		
	3		
	5		

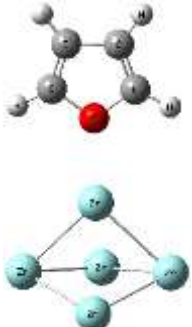
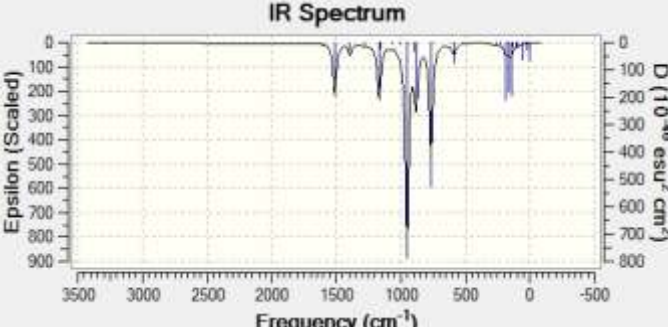
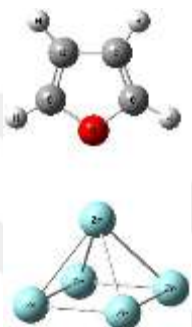
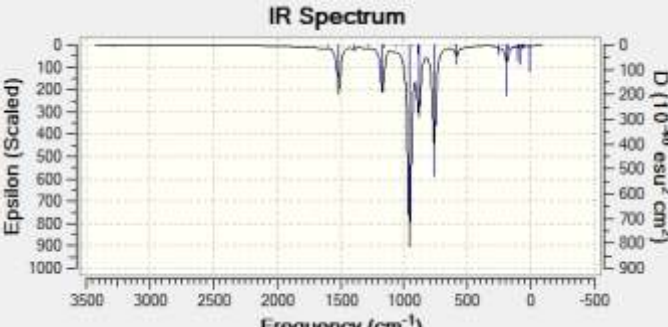
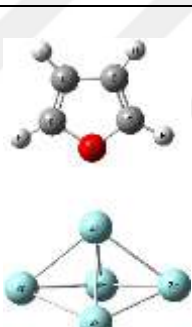
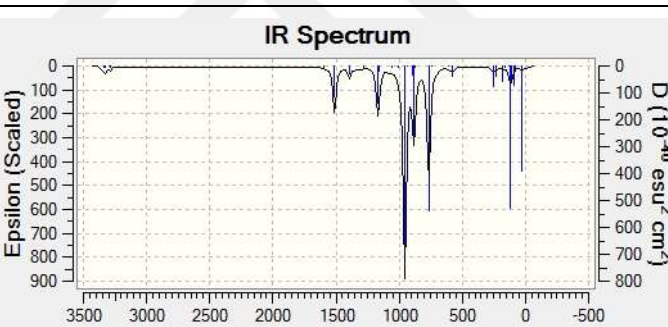
Tablo 4.9'un devamı 12

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
4c	1		
	3		
	5		

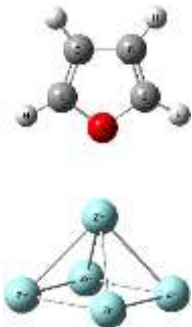
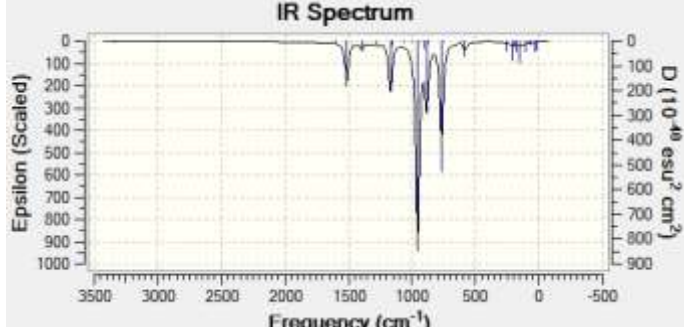
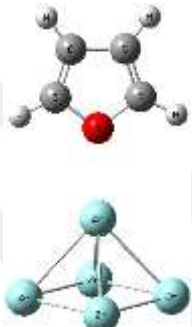
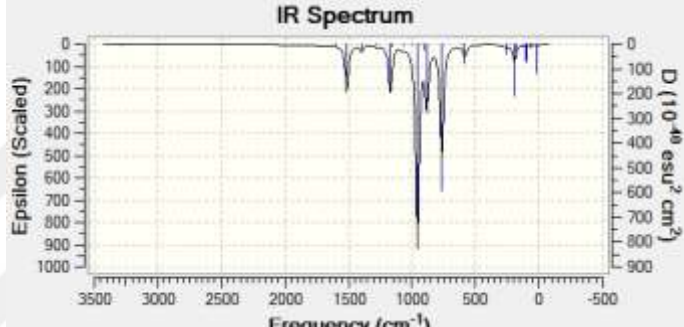
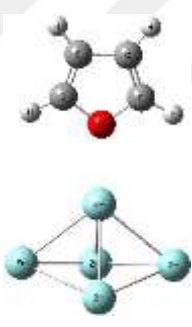
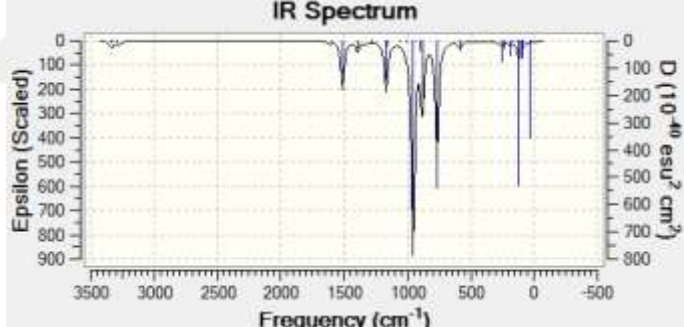
Tablo 4.9'un devamı 13

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
4c1	1		
	3		
	5		

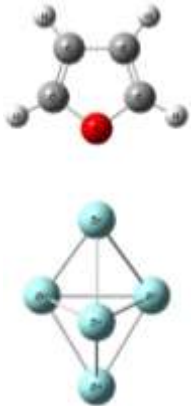
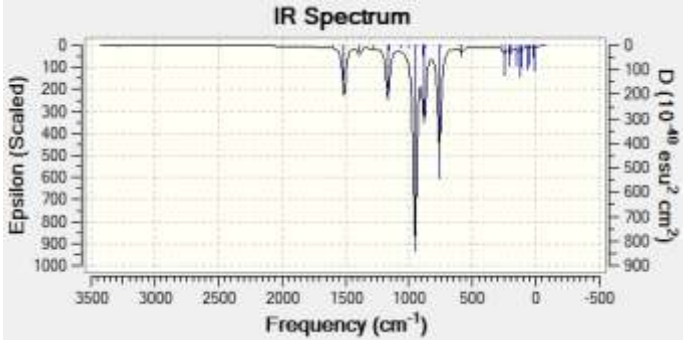
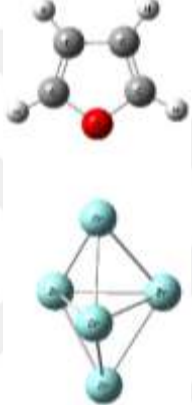
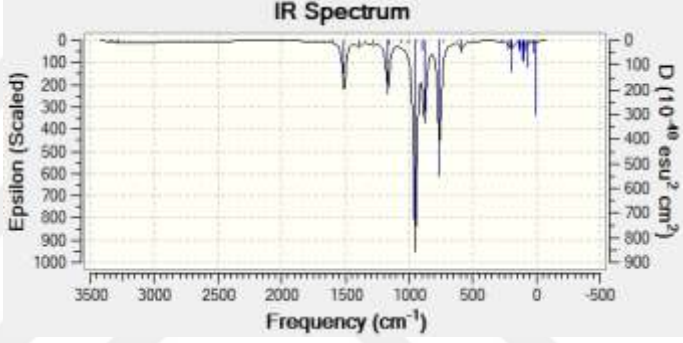
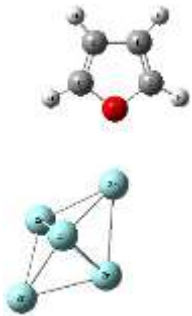
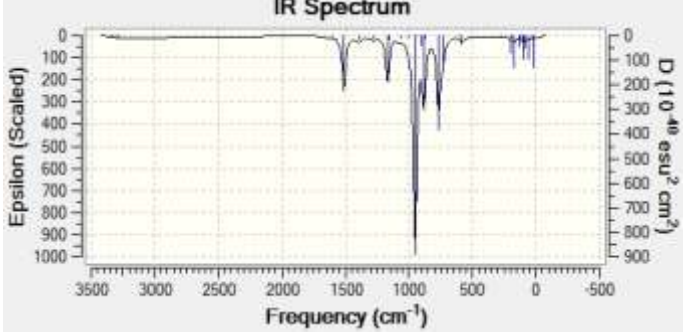
Tablo 4.9'un devamı 14

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
5a	1		
	3		
	5		

Tablo 4.9'un devamı 15

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
5a1	1		
	3		
	5		

Tablo 4.9'un devamı 16

Mod	S	Optimize Yapı	IR Spektrumları
5b	1		
	3		
	5		

Tablo 4.10. *Furan Molekülüne ve Furan-Zr_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarının en kararlı hallerine ait LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitallerinin enerji değerleri.*

		Alpha	Beta			Alpha	Beta			Alpha	Beta
Furan	LUMO	-0,18		3b	LUMO	-1,79		4c	LUMO	-1,61	-1,76
	HOMO	-6,56			HOMO	-3,57			HOMO	-3,40	-3,01
	HOMO-1	-7,76			HOMO-1	-3,66			HOMO-1	-3,46	-3,62
	HOMO-2	-10,057			HOMO-2	-4,03			HOMO-2	-3,52	-3,77
1a	LUMO	-1,78	-1,50	3c	LUMO	-1,89		4c1	LUMO	-2,20	-2,77
	HOMO	-4,00	-3,55		HOMO	-3,50			HOMO	-3,16	-3,18
	HOMO-1	-4,18	-7,59		HOMO-1	-3,63			HOMO-1	-3,68	-3,68
	HOMO-2	-4,23	-9,01		HOMO-2	-4,10			HOMO-2	-3,74	-4,32
2a	LUMO	-1,39	-1,29	4a	LUMO	-1,61	-1,76	5a	LUMO	-1,72	-2,30
	HOMO	-3,16	-3,79		HOMO	-3,40	-3,02		HOMO	-3,05	-2,91
	HOMO-1	-3,45	-3,84		HOMO-1	-3,45	-3,62		HOMO-1	-3,54	-3,23
	HOMO-2	-4,12	-3,87		HOMO-2	-3,52	-3,77		HOMO-2	-3,58	-3,69
2b	LUMO	-1,71	-1,50	4a1	LUMO	-1,58	-1,74	5a1	LUMO	-1,72	-2,30
	HOMO	-3,03	-3,65		HOMO	-3,38	-2,94		HOMO	-3,06	-2,91
	HOMO-1	-3,81	-3,72		HOMO-1	-3,48	-3,57		HOMO-1	-3,54	-3,23
	HOMO-2	-3,96	-3,82		HOMO-2	-3,48	-3,72		HOMO-2	-3,58	-3,69
2c	LUMO	-1,62	-1,53	4b	LUMO	-1,60	-1,77	5b	LUMO	-1,64	-1,95
	HOMO	-3,16	-3,81		HOMO	-3,42	-3,02		HOMO	-3,42	-3,33
	HOMO-1	-3,97	-3,90		HOMO-1	-3,46	-3,64		HOMO-1	-3,48	-3,37
	HOMO-2	-4,16	-3,97		HOMO-2	-3,52	-3,79		HOMO-2	-3,60	-3,84
3a	LUMO	-1,87	-1,61	4b1	LUMO	-1,61	-1,76				
	HOMO	-3,40	-3,31		HOMO	-3,40	-3,02				
	HOMO-1	-3,57	-3,45		HOMO-1	-3,45	-3,62				
	HOMO-2	-3,61	-3,86		HOMO-2	-3,52	-3,77				

Furan Molekülüne ve Furan-Zr_n (n=1-5) etkileşme konfigürasyonlarının en kararlı hallerine ait LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitallerinin hesaplanan enerji değerleri Tablo 4.10.'da verilmiştir. Furan molekülüne ait hesaplanan LUMO, HOMO ve HOMO-1 enerji değerleri, E. Montiel ve arkadaşlarının yaptığı araştırmanın sonuçları ile uyumlu olduğu bulundu [44]. Tablo 4.11 ve devamlarında Furan-Zr_n (n=1-5) etkileşme konfigürasyonlarının en kararlı hallerine ait, optimize edilmiş şekilleri, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri verilmiştir. Tablo 4.11'de görüldüğü gibi Furan molekülüne ait HOMO orbitalinde oksijen atomunun her iki yanındaki karbon atomları arasındaki π bağları dikkat çekmektedir. Furan için LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (ΔE) 6,388 eV olarak hesaplanırken Tablo 4.3.'te

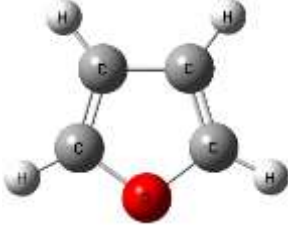

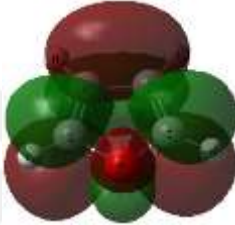


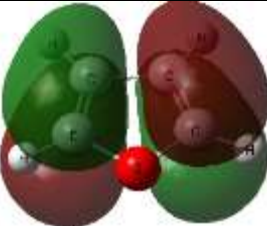

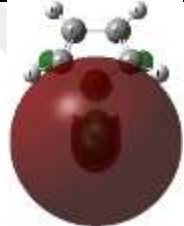
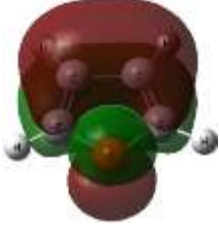

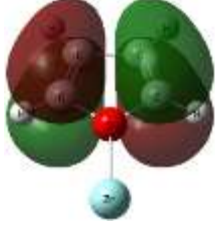
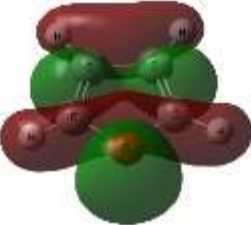
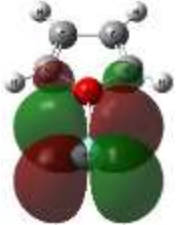
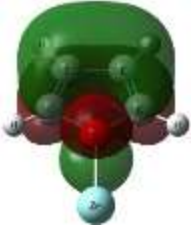
gösterildiği gibi Furan-Zr_n (n=1-5) sistemleri için bu değere göre yaklaşık olarak üçte biri kadar değerlerde olduğu hesaplanmıştır.

1a sistemi için LUMO moleküler orbitali, furan molekülüne ait LUMO moleküler orbitali ile karşılaştırıldığında benzer bağ yapılarında olduğu Tablo 4.11’de görülmektedir.

3b ve 3c hariç Furan-Zr_n (n=2-5) sistemleri için LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitalleri topak yapı ve oksijen atomu üzerinde olduğu Tablo 4.11 devamlarında gösterilmiştir. Tablo 4.11 devam 2’de gösterildiği gibi, 3b ve 3c için bu orbitaller topak yapı düzlemi ve halka düzlemi hemen hemen birbirine paralel olduğundan tüm sistemi örtmektedir.

2a, 2b, 2c konfigürasyonlarında Tablo 4.10 devamlı bakıldığında 2 Zr atomlu topak yapının furan molekülü üzerindeki moleküler orbital yapısındaki etkisi açıkça gözlenmektedir. Aynı şekilde Devam 2 de 3a, 3b ve 3c içinde topak yapının furan molekülü üzerindeki moleküler orbitali etkilediği gözlenmiştir. Tablo 4.10 Devam 3, Devam 4, Devam 5 ve Devam 6 tablolarına bakıldığında, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitallerinin 4 atomlu ve 5 atomlu topak yapılar üzerinde olduğu gözlenmiştir.

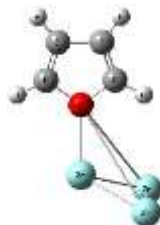
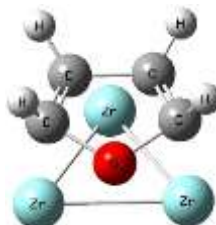

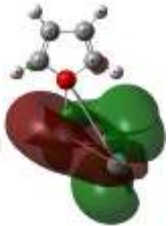
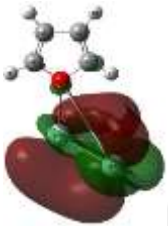


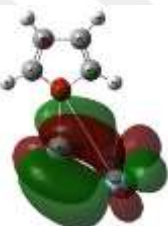

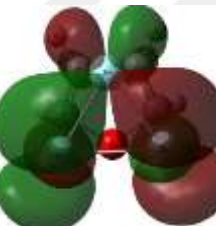
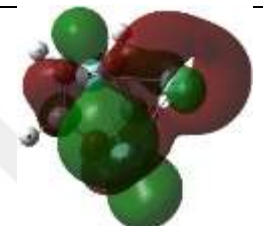


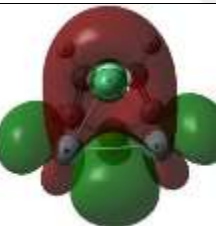
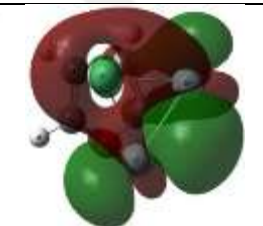


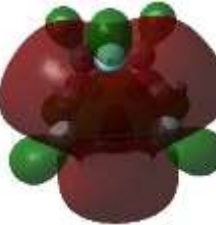

Tablo 4.11. *Furan-Zr_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarının en kararlı hallerine ait optimize edilmiş halleri, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri.*

	Furan	1a	
			
		Alfa	Beta
LUMO			
HOMO			
HOMO-1			
HOMO-2			

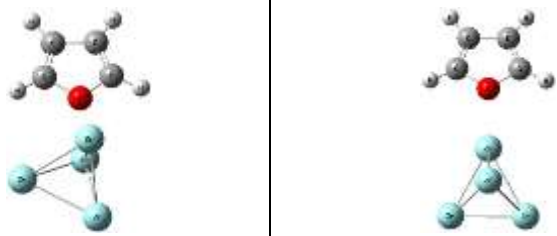
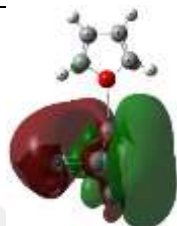

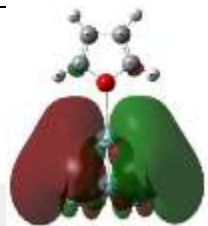
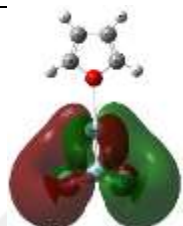






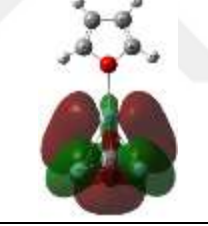



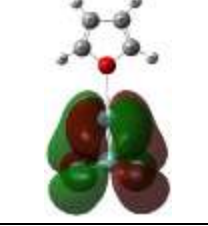
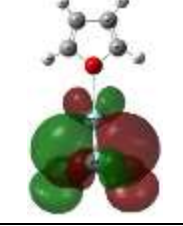
Tablo 4.11'in devamı 1

	2a		2b		2c	
	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
LUMO						
HOMO						
HOMO-1						
HOMO-2						

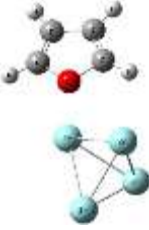
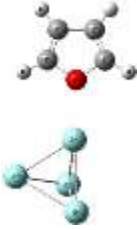
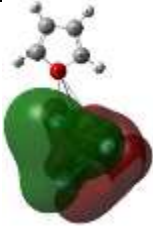
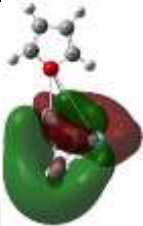
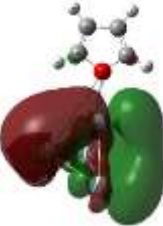









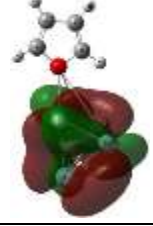



Tablo 4.11'in devamı 2

	3a		3b	3c
				
	alfa	beta		
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

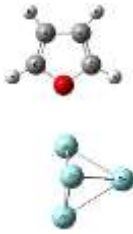
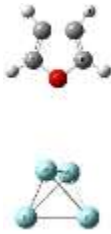
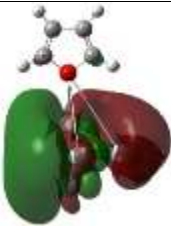



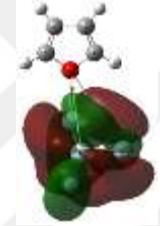







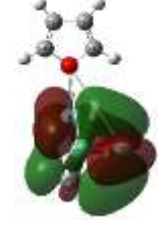



Tablo 4.11'in devamı 3

	4a		4a1	
				
	alfa	beta	alfa	beta
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

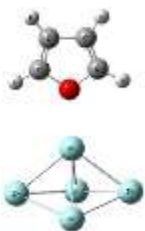
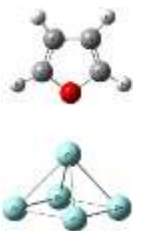
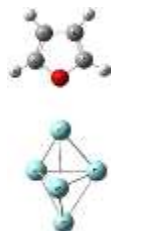



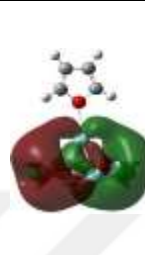














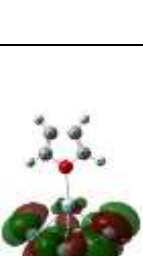

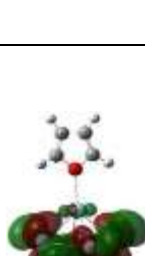


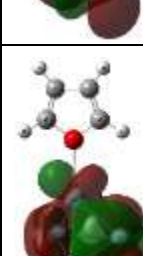
Tablo 4.11'in devamı 4

	4b		4b1	
				
	alfa	beta	alfa	beta
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

Tablo 4.11'in devamı 5

	4c		4c1	
				
	alfa	beta	alfa	beta
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

Tablo 4.11'in devamı 6

	5a		5a1		5b	
						
	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
LUMO						
HOMO						
HOMO-1						
HOMO-2						

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Furan molekülü yapılan hesaplamalar sonucunda, halka yapısının düzlemselliğinin korunduğu tespit edilmiştir. Etkileşim sonuçlarına bakıldığında, Zr atomunun Furan molekülünün geometrik yapısını etkilediği gözlemlenmemiştir. Bununla beraber 3b ve 3c sistemlerinde furan halka düzlemi ve üçgen biçiminde Zr₃ topak düzlemi birbirine paralel konumda bulunduğundan dolayı topak atomları tüm halka atomlarını etkilemiştir. Bu nedenle, Furan-Zr₃ biçiminde 3b ve 3c sistemlerinde halka yapının düzlemselliğinin korunmadığı tespit edilmiştir. Halka atomları arasında dihedral açı değerlerine bakıldığında, diğerlerinde ise furan halkasının düzlemsel olduğu söylenebilir.

Bütün biçimlere bakıldığında sadece 3b ve 3c biçimlerinde gözle görülür bağ uzunluklarının değişiklik gösterdiği bağ açılarında düzlemsel yapının korunmadığından dolayı farklılıklar olduğu belirlenmiştir.

Furan molekülünde oksijen atomunun Mulliken yük yoğunluğu, Zr topağı ile etkileşiminden dolayı negatif olarak yükseldiği bulunmuştur. Halka düzlemselliğinin korunduğu sistemlerde, O atomuna komşu karbon atomlarının yük yoğunluklarının bir kısmının O atomuna geçtiği tespit edilmiştir. Buna karşın O atomuna uzak karbon atomları etkileşme öncesi yük yoğunluklarını korumuşlardır. Topak düzlemi ve halka düzleminin birbirine paralel olduğu 3b ve 3c sistemlerinde ise halka atomlarının negatif yük yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir. Hidrojen atomları pozitif yük yoğunluğuna sahipken halka atomları negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur.

Furan molekülü için 604 cm⁻¹ frekansında gözlenen pik, 4c1 sisteminde 604 cm⁻¹'de iki katından fazla şiddette gözlenirken, diğer sistemlerde ise 561 ve 603 cm⁻¹ frekans aralığında yarisından az şiddetlerde gözlenmiştir.

3b ve 3c sistemlerinde sırasıyla 3094 cm⁻¹'de 26,5 şiddetinde ve 3185 cm⁻¹'de 34,4 şiddetinde gözlenen C-H gerilmeleri, furan molekülü ve diğer sistemlerde bu frekans değerleri civarında daha düşük şiddetlerde olduğu tespit edilmiştir. Furan molekülünde

1403 cm^{-1} 'de gözlenen $(\text{C-H})_{\text{halka}}$ makaslama ve C-C gerilimi 5,2 şiddetinde bulunurken, 3b ve 3c sistemleri hariç diğer sistemlerde de 1387 ile 1402 cm^{-1} frekansları arasında 4,1 ile 9,8 şiddet değerleri arasında olduğu tespit edilmiştir.

Furan-Zr sistemi için LUMO moleküler orbitali, furan molekülüne ait LUMO moleküler orbitali ile karşılaştırıldığında benzer yapıda olduğu bulunmuştur. 3b ve 3c hariç Furan-Zr_n (n=2-5) sistemleri için LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitalleri topak yapı ve oksijen atomu üzerinde olduğu bulunmuştur. 3b ve 3c için bu orbitaller topak yapı düzlemi ve halka düzlemi hemen hemen birbirine paralel olduğundan tüm sistemi örtmekte olduğu tespit edilmiştir.

Bu ve benzeri çalışmaların teorik olarak yapılması sayesinde deneysel çalışmalara da yapılabilir olması açısından yön gösterecektir. Bu sayede gereksiz maliyetlerin ortaya çıkması da önlenecektir.

KAYNAKLAR

1. Kohn, W. & Sham, L.J., (1965). *Physical Review A*, 140, 1133.
2. Car, R. & Parrinello, M., (1985). *Physical Review Letters*, 55, 2471.
3. Seifert, G., Porezag, D. & Frauenheim, T.H., (1996). Calculations of Molecules, Clusters, and Solids with a Simplified LCAO-DFT-LDA Scheme. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58 (2), 185-192.
4. Ridley T., Lawley, K.P., Al-Kahali, M.H. & Donovan, R.J. (2004). Determination of the first ionization energy of furan (C₄H₄O) from an extrapolation of two nd Rydberg series observed in the mass-resolved (2 + 1) resonance enhanced multiphoton ionization spectrum, *Chemical Physics Letters*, 390, 376–379.
5. Pickett, L.W. (1940). *The Journal of Chemical Physics*, 8, 293.
6. Price, W.C. & Walsh, A.D. (1941). *Proceedings of The Royal Society A*, (179), 201.
7. Philis, J.G. (2007). Investigation of the electronic vibrational structure of furan by REMPI, *Spectrochimica Acta Part A*, 67, 1357–1361.
8. Hoydonckx, H. E., Van Rhijn, W. M., Van Rhijn, W., De Vos, D. E. & Jacobs P. A. (2005). Furfural and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.
9. Jakubke, H.D. & Jeschkeit H. (1994). *Concise Encyclopedia of Chemistry*. Walter de Gruyter. 001–1201. ISBN: 0-89925-457-8.
10. Cao, Y., Wang, Z., Deng, J.-F. and Xu, G. (2000), Evidence for Dangling Bond Mediated Dimerization of Furan on the Silicon (111)-(7×7) Surface, *Angewandte Chemie - International Edition*, 39 (15), pp. 2740-2743.
11. Montiel, E., Cruz, J., Gonzales, J.-C., Jayanthi, N., Pandiyan T. (2011). Fe_n Clusters (n=2–7) Interaction with Furan Ring: DFT Studies over Iron Surface Suitability for Furan Adsorption. *Journal of Cluster Science*. 22: 459–471.
12. Montiel, E., Jayanthi, N., Veloz, M.A., Pandiyan, T., Cruz, J., (2011). Theoretical Studies on Iron Surface Coating: Adsorption of Furan Derivatives Over Fe_n Clusters (n = 1-4), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 (6), 5483-5490.
13. Camacho-Mendoza, R.L., Aquino-Torres, E., Cruz-Borbolla, J., Alvarado-Rodríguez, J.G., Olvera-Neria, O., Narayanan, J., Pandiyan, T., (2014). DFT analysis: Fe₄ cluster and Fe(110) surface interaction studies with pyrrole, furan, thiophene, and selenophene molecules. *Structural Chemistry*, 25 (1), 115-126.

14. Peng ,X., Wang,X., Liu ,L., Wang,Y.& Tan,Y. (2009). Mechanisms for pyrrole adsorption on the Si(111)7 × 7 surface: A DFT cluster model study, *Chemical Physics*, 359, 21–26.
15. Veeraiyah, A., (2015). FT-IR, FT-Raman, UV/Vis spectra and fluorescence imaging studies on 2-(bromoacetyl)benzo(b)furan by ab initio DFT calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 147, 212–224.
16. Kottke R.H. (2000). Furan Derivatives , *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, doi: 10.1002/0471238961.0621180111152020.a01
17. Sa´nchez-Garci´a, E., Mardyukov, A., Tekin, A. , Crespo-Otero, R., Montero L.A., Sander, W. ve Jansen, G., (2008). Ab initio and matrix isolation study of the acetylene–furan dimer, *Chemical Physics*, 343 , 168–185.
18. Irving Sax, N., (1984). *Dangerous Properties of Industrial Materials*, , 6th ed., New York.
19. Bruice, P. Y., (2007). *Organic Chemistry (Fifth ed.)*.Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall. ISBN 0-13-196316-3.
20. <https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium> ve tr.wikipedia.org/wiki/Zirkonyum. Vurdu C. D. Yüksek Lisans Eğitiminde Öğrenci Tez Danışmanı İlişkisi, 10/01/2017 tarihinde <https://tr.wikipedia.org/> ve <https://en.wikipedia.org/> adreslerinden alınmıştır.
21. Johnston, R.L., (2002). *Atomic and Molecular Clusters*. London.
22. Kawazoe, Y., Kondow, T. ve Ohno, K., (2002). *Clusters and Nanomaterials*. Berlin,Heidelberg : Springer-Verlag.
23. Hohenberg, P., Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 136, 864.
24. Lundqvist, S., March, N. H., (1983). *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. (pp 115-142) New York: Plenum Press.
25. Fermi, E., (1927) . A statistical method for determining some properties of the atom.I, *Rendiconti Lincei*, 6, 602-7.
26. Thomas, L. H., (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.*, 23, 542-550.
27. Fermi, E. (1928). A statistical method for th e determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements, *Zeitschrift für Physik*, 48, 73-79.

28. Kohn, W. & Sham, L. J., (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review A.*, 140,1133.
29. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G., (1988). Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional of the Electron Density, *Physical Review B*, 37(2),785-789.
30. P. J. Hay and W. R. Wadt, (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms Sc to Hg. *The Journal of Chemical Physics*, 82, 270-83.
31. P. J. Hay and W. R. Wadt, (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations - potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *The Journal of Chemical Physics*. 82 299-310.
32. T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, (1977). in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3, Plenum, New York, 1-28.
33. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA , Cheeseman JR, et al.(2009). Gaussian, Inc.
34. Erdik, E. (2007). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Ankara: Gazi Kitabevi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet Çağrı Bıyıklı

Doğum Yeri ve Yılı : Karabük- 1987

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : cagribyikli@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Kuzeykent YDA Lisesi

Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi- Jeofizik Mühendisliği

Mesleki Deneyim

İş Yeri : Erişim Sağlayıcıları Birliği 2015- ...(halen)