

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

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LiB NANO-YAPILARININ HİDROJEN DEPOLAMA KABİLİYETLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Ali ÖZKURT

ŞUBAT 2014

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

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LiB NANO-YAPILARININ HİDROJEN DEPOLAMA KABİLİYETLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

Ali ÖZKURT

ŞUBAT 2014

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Fizik Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Saffet NEZİR
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans Tezi olarak bütün gerekliliklerini yerine getirdiğini onaylarız.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Danışman

Juri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Saffet NEZİR -----
Üye (Danışman) : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM -----
Üye : Prof. Dr. Sedat AĞAN -----

.../ .../ 2013

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

LiB NANO-YAPILARININ HİDROJEN DEPOLAMA KABİLİYETLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

ÖZKURT, Ali

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek lisans tezi

Danışman : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Şubat 2014, 96 sayfa

Bu çalışmada farklı atom sayılarına sahip LiB topaklarının kararlı geometrileri ve bunlardan bazılarının hidrojen depolama kabiliyetlerini Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile araştırılmıştır. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonel teorisi (B3LYP) ve 6-311G++ baz seti kullanılmış ve tüm hesaplamalar Gaussian 09 paket programı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen yapıların kararlı geometrileri, toplam enerjileri, ortalama bağ uzunlukları, Homo-Lumo enerji aralıkları hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Topaklar , Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi , (DFT) , Gaussian-09 , Bor (B) , Lityum (Li) , Hidrojen (H), Hidrojen Depolama , Homo-Lumo Enerjileri , B3LYP / 6-311G++

ABSTRACT

DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDIES ON HYDROGEN STORAGE CAPABILITIES OF LiB NANO-STRUCTURES

ÖZKURT, Ali

Kirikkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M.Sc. Thesis

February 2014, 96 pages

In this study stable geometries of LiB clusters and their hydrogen storage capabilities were investigated by means of Density Functional Theory (DFT). We examined some of the physics and chemical properties of these clusters. All the calculations were carried out by using DFT method and (B3LYP) and 6-311G++ basis set and Gaussian 09 package program. We calculated stable-geometries, total energy, average bond length, Homo-Lumo energy ranges.

Key words: Clusters , Density Functional theory (DFT), Gaussian-9, Boron (B), Lithium (Li), hydrogen (H), hydrogen storage, Homo-Lumo Energies, B3LYP/ 6-311G++

Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince ve tezimin hazırlanması esnasında bana yardımlarını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM'a, bilimsel deney imkanlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü 'ne ve yardımları için Sayın Doç.Dr. Murat ATIŞ hoca'ya teşekkür ediyorum ve şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca hayatım boyunca benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim. Bu tez Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2011/12 proje numarasıyla desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	IV.
ABSTRACT.....	V
İTHAF.....	VI
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII.
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER DİZİNİ.....	XV
KISALTMALAR DİZİNİ.....	XVII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. BOR VE BOR KULLANIM ALANLARI.....	5
1.1.1 Bor.....	5
1.1.2 Borun Fiziksel Özellikleri.....	5
1.1.3 Bor Atomunun Kimyasal ve Atomik Özellikleri.....	7
1.1.4 Bor Teknolojisi.....	8
1.2. LİTYUM.....	12
1.3. HİDROJEN VE HİDROJENİN KULLANIM ALANLARI.....	13
1.3.1 Hidrojen.....	13
1.3.2 Hidrojen Depolama.....	14
1.3.2.1 Fiziksel Depolama.....	15
1.3.2.2 Kimyasal Depolama.....	16
1.3.2.3 Katı Halde Depolama.....	16
1.3.2.3.1 Hafif Elementler Yardımıyla Depola.....	17

1.3.2.3.2	Zeolitler ile Depolama.....	17
1.3.2.3.3	Metal Hidrürlerde Depolama.....	19
1.3.2.3.4	Karbon Yapılı Mal.Hidrojen Dep.....	19
1.3.2.3.4.1	Aktif Karbon.....	19
1.3.2.3.4.2	Karbon Nanofiberler.....	19
1.3.2.3.4.3	Karbon Nanotüpler.....	20
2.MATERYAL VE YÖNTEM.....		22
2.1	Moleküller Modelleme.....	22
2.2.1	Sıfırdan teorik yöntemler (Ab initio yöntemleri).....	22
2.2.2	Yarı-ampirik (semi-emprical) yöntemler.....	22
2.2	Dalga Fonksiyonu Bazlı Kuantum Mekaniksel Yaklaşımlar.....	24
2.2.1	Çok Cisim Problemi.....	24
2.2.2	Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	24
2.2.3	Hartree-Fock Yaklaşımı.....	25
2.3	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	26
2.3.1	Hohenberg-Kohn teoremleri.....	27
2.3.2	Kohn-Sham Yaklaşımı.....	28
2.3.3	Kohn-Sham Varyasyonel Denklemleri.....	29
2.3.4	Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi.....	30
2.3.4.1	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	31
2.3.4.2	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA).....	31

2.3.5	B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi.....	32
3.ARAŞTIRMA BULGULARI		34
3.1.	LiB Topaklar.....	34
3.1.1.	Dört Atomlu LiB Topakları.....	34
3.1.2.	Beş Atomlu LiB Topakları.....	35
3.1.3.	Altı Atomlu LiB Topakları.....	37
3.2	LiB Topakların Enerji Grafikleri.....	60
3.2.1	Dört Atomlu LiB Topakların Enerji Grafikleri.....	60
3.2.2	Beş Atomlu LiB Topakların Enerji Grafikleri.....	62
3.2.3	Altı Atomlu LiB Topakların Enerji Grafikleri.....	64
3.3	Hidrojen Eklenen LiB Topakları	68
4. TARTIŞMA VE SONUÇ		73
KAYNAKLAR		74

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Sodyum Borhidrür Yakıt Pili.....	10
1.2. Zeolitlerin kafes yapıları.....	18
3.1. Li_1B_3 izomeri.....	41
3.2. Li_2B_2 izomeri.....	41
3.3. Li_3B_1 izomeri.....	42
3.4. Li_1B_4 izomeri.....	42
3.5. Li_2B_3 izomeleri.....	43
3.6. Li_3B_2 izomeleri.....	43
3.7. Li_4B_1 izomeleri.....	44
3.8. Li_1B_5 izomeleri.....	44
3.9. Li_2B_4 izomeleri.....	46
3.10. Li_3B_3 izomeleri.....	47
3.11. Li_4B_2 izomeleri.....	48
3.12. Li_5B_1 izomeri.....	48
3.13. Li_1B_3 İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	49
3.14. Li_2B_2 İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	49
3.15. Li_3B_1 İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	49
3.16. Li_1B_4 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	50
3.17. Li_2B_3 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	51
3.18. Li_3B_2 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	52
3.19. Li_4B_1 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	52

3.20. Li_1B_5 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	53
3.21. Li_2B_4 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	55
3.22. Li_3B_3 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	56
3.23. Li_4B_2 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	58
3.24. Li_5B_1 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları.....	59
3.25. Dört Atomlu LiB Topakların Homo-Lumo Enerjileri ((Alfa)(eV))	
Karşılaştırılması.....	61
3.26. Dört Atomlu LiB Topakların Ortalama Bağ Enerjilerinin	
Karşılaştırılması.....	61
3.27. Beş Atomlu LiB Topakların Homo-Lumo Enerjileri ((Alfa) (eV))	
Karşılaştırılması.....	63
3.28. Beş Atomlu LiB Topakların Ortalama Bağ Enerjilerinin	
Karşılaştırılması.....	64
3.29. Altı Atomlu Li B Topakların Homo-Lumo Enerjileri ((Alfa) (eV))	
Karşılaştırılması.....	67
3.30. Altı Atomlu LiB Topakların Ortalama Bağ Enerjilerinin	
Karşılaştırılması.....	67
3.31. Li_3B_2 Topağı Birinci İzomerinin Hidrojen Depolanmış	
Hali.....	69
3.32. Li_3B_3 Topağı Üçüncü İzomerinin Hidrojen Depolanmış	
Hali.....	70
3.33. Li_3B_2 Topağı Birinci İzomerinin Hidrojen Depolanmış Halinin	
Homo-Lumo Elektron Bulutları.....	70
3.34. Li_3B_3 Topağı Üçüncü İzomerinin Hidrojen Depolanmış Halinin	
Homo-Lumo Elektron Bulutları.....	71

3.35. Li_3B_2 ve Li_3B_3 Topaklarının Hidrojen Depolanmış Hallerinin	
Homo-Lumo Enerji Farkları Karşılaştırılması.....	71
3.36. Li_3B_2 ve Li_3B_3 Topaklarının Hidrojen Depolanmış Hallerinin	
Ortalama Bağ Enerjileri Karşılaştırılması.....	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
1.1. Bor Atomunun Fiziksel Özellikleri.....	6
1.2. Bor Kimyasalların Kullanım Alanları.....	11
1.3. Lityum Atomunun Fiziksel Özellikleri.....	12
3.1. Dört Atomlu LiB Topaklarının Toplam Üç İzomerisinin Toplam Enerjileri , Ortalama Enerjileri ve Homo-Lumo Enerji Farkları.....	60
3.2. Beş Atomlu LiB Topaklarının Toplam On İzomerisinin Toplam Enerjileri , Ortalama Enerjileri ve Homo-Lumo Enerji Farkları.....	62
3.3. Altı Atomlu LiB Topaklarının Toplam Yirmi İki İzomerisinin Toplam Enerjileri , Ortalama Enerjileri ve Homo-Lumo Enerji Farkları.....	66

SİMGELER DİZİNİ

$H =$	Hamiltonian
$T =$	Kinetik Enerji
$V =$	Potansiyel Enerji
$\psi =$	Dalga Fonksiyonu
$\phi =$	Elektron Fonksiyonu
$n_0 =$	Taban Durum Yoğunluğu
$E =$	Toplam Enerji
$V_{ext} =$	Dış Potansiyel
$E [n] =$	Taban Durum Enerjisi
$V_{eff} =$	Yerel Potansiyel
$E_{Hartree} [n] =$	Hartree Taban Durum Enerjisi
$E_{II} =$	Çekirdekler Arası Etkileşim
$T_S [n] =$	Bağımsız Parçacık Enerjisi
$E_{XC} =$	Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$\sigma =$	Spin
$E_{KS} =$	Khon Sham Enerjisi
$H_{KS} =$	Khon Sham Hamiltonian İfadesi
$E_{XC}^{LDA} [n] =$	Y. Y. Y. Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$E_{XC}^{GGA} =$	G. G. Y. Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$S_m =$	Boyutsuz İndirgenmiş Yoğunluk Gradienti Terimi
$E_{XC}^{karma} =$	Karma Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$C_{HF} =$	Hartree Fock Sabiti

$C_{DFT} =$	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Sabiti
$E_X^{HF} =$	Hartree Fock Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$E_X^{DFT} =$	Y. F. T. Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$E_{XC}^{B3YLP} =$	B3YLP Modeli Değiş Tokuş Korelasyon Enerjisi
$\hat{H} =$	Etkileşimleri Tanımlayan Operatör

KISALTMALAR DİZİNİ

MO =	Moleküler Orbital
BE =	Bağ Enerjisi
DFT =	Yoğunluk Fonksiyonel Teori
ZPE =	Sıfır noktası Enerjisi
LDA =	Yerel Yoğunlu Yaklaşımı
GGA =	Genelleştirilmiş Gradient Yaklaşımı
HF=	Hartree Fock
B =	Bor
Li =	Lityum
Na =	Sodyum
S=	Kükürt
C=	Karbon
O =	Oksijen
Cl=	Klor
H=	Hidrojen
aq =	Sulu
g =	Gaz
MP2-MP3 =	Möller-plesset 2-3
Br=	Brom

1. GİRİŞ

Avrupa'da 18. ve 19. yüzyıllarda yeni buluşların üretime uygulanması ve buhar gücüyle çalışan makinelerin icat edilmesiyle yeni endüstri alanlarının doğurması, bu gelişmelerin de Avrupa'daki sermaye birikimini arttırmasıyla endüstri devrimini gerçekleştirmiştir. Bu devrimden sonra ekonomik gelişmede enerji bakımından beş ayrı dalgalanma meydana gelmiştir. İlk dalgalanma 1750-1825 yılları arasında enerji kaynağı kömür olmuştur. İkinci dalgalanmada 1825 yılından 1860 yılları arasında ekonomik gelişmeyi elektrik hızlandırmıştır. Üçüncü dalgalanma 1860 ile 1910 yılları arasında elektriğin etkisi yanında petrol ortaya çıkmıştır. Dördüncü dalgalanma 1910-1970 yılları arasında olmuş ve nükleer enerji yeni bir kaynak olarak geliştirilmiştir. 1970'den sonra ne zamana kadar devam edeceği bilinmeyen yeni bir dalgalanma devam etmektedir.

Hidrojen, bol bulunan, tükenmez bir enerji kaynağıdır. Evren'de en çok bulunan elementtir. Sadece su formunda bile okyanus ve göllerde bol miktarda bulunur. Karbon içermediği için fosil yakıtların çıkardığı zehirli gazları çıkarmaz ve çevreyi kirletmez. Yakılmasıyla doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi gibi yakıt hücrelerinde enerji kaynağı olarak da kullanılabilir. Ancak hidrojenin doğal bir yakıt olmaması nedeniyle, enerji kaynağı olarak kullanımının sağlanabilmesi için ekonomik üretim yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Fakat asıl problem bilinen en hafif gaz olduğundan depolanması çok büyük bir problemdir.

Şu anda kullanılmakta olan, hidrojenin küçük ölçekte depolanması aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

1. Tanklarda gaz ve sıvı olarak fiziksel depolama,
2. Hidrojen taşıyıcılarda (metanol, amonyak, v.b.) kimyasal depolama,
3. Katı halde depolama,
 1. Metal hidrürlerde depolama,
 2. Karbon Yapılı Malzemeler ile Hidrojen Depolama,
 3. Hafif Elementler Yardımıyla Depolama,
 4. Zeolitler ile Depolama,

Bu depolama yöntemlerinden hiçbiri güvenlik ve verimlilik gereksinimlerini tek başına karşılayamamaktadır. Gaz halde depolamanın büyük hacimde güvenli kaplar gerekmektedir. Sıvı halde depolamada ise hidrojenin sıvılaştırılması için gereken enerji miktarının fazla olması nedeniyle hidrojen ve hidrojen depolama teknolojilerinin yaygınlaşması için bu yöntemlerin kullanımının mümkün olmayacağı görülmektedir. Bu yöntemlerin dışında hidrojen, fiziksel olarak karbon nanotüplerde, kimyasal olarak da hidritlerde katı halde depolanabilir. Yapılan araştırmalar, yüksek depolama kapasiteleri, uygun çalışma ortamları ve düşük basınçta çalıştıkları için daha güvenli olmaları nedeniyle en etkili yöntemin hidrit şeklinde depolama olduğunu göstermiştir [23, 24, 26, 28, 31, 32, 34, 35]. Bazı elementlerin ya da alaşımların hidrojen ile girdiği tepkime sonucunda elde edilen yeni bileşiklere ise hidrit bileşikler denir. Hidritler belli bir sıcaklıkta hidrojen tutan, ısıtıldıklarında ise depoladıkları hidrojeni serbest bırakan bileşiklerdir. Bu yöntemde diğer yöntemlere göre daha küçük hacimde yüksek miktarda hidrojen depolayabilmeleri ve düşük basınçta çalıştıkları için daha güvenli olmaları nedeniyle diğer depolama yöntemlerinden üstündür. Metal hidritler, en etkili depolama malzemesi olarak düşünüldüğü için bu malzemeler üzerinde çok yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Günümüzde de halen yoğun şekilde devam eden araştırmaların genel amacı, daha yüksek kapasitede hidrojen depolayabilen, daha uygun sıcaklıklarda depoladığı hidrojeni serbest bırakabilen, hafif ve ekonomik olan yeni malzemelerin üretilmesi odaklıdır. Depolama özelliklerinin iyileştirilmesi için getirilen bir diğer çözüm ise, malzemelerin nano boyuta indirilmesidir.

Nanoteknoloji ve nano malzemeler, getirdikleri yeniliklerle son yıllarda çok dikkat çekmektedir. Nano malzemelerin sahip oldukları özellikler, büyük boyutlu malzemelerde bulunmayan çok daha üstün özelliklerdir. Bunun nedeni ise malzemeler nano boyuta indiklerinde tanecik büyüklüklerindeki değişim nedeniyle malzemede yeni fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerin oluşmasıdır. Örneğin yapılan araştırmaların sonuçlarına bakıldığında hidrit sistemleri için maksimum hidrojen depolama ulaşımının uzun zaman aldığı fakat nano yapıli hidrit sistemlerinde ise maksimum hidrojen depolama zamanının oldukça azaldığı

görülmektedir [32-34]. Bununla birlikte yapılan araştırmalar sonunda nano boyutta çok özel yüzey alanı özellikleri gösteren karbon nano tüplerinin yüksek hidrojen adsorpsiyon potansiyeline sahip olduğu bilinmekte ve bu malzemeler üzerinde hidrojen adsorpsiyonu konusunda yoğun çalışmalar devam etmektedir. Ayrıca bu noktada fiziksel absorpsiyonun tersinir olduğu ve hidrojen depolama miktarlarının yüzey alanına bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir [28, 32, 34, 35].

Bu bilgiler ışığında bu tezdeki LiB topağını inceleyecek olursak; Hidrojen depolama konusundaki araştırmalarda büyük öneme sahip olan Bor periyodik tabloda üçüncü grup üyesi olan ametal elementtir. Fakat metal ve ametal arası bir özellik göstermektedir. Genellikle doğada tek başına değil başka elementler ile bileşikler halinde bulunur. Temel hal Konfigurasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ olan bor son yörüngelerindeki elektronlarını $sp^1 sp^2$ hibritleşmesi sebebi ile üç ya da daha fazla atoma bağlanabilir. Bu da Bor atomunun kısa kovalent yarıçaplarına ve kuvvetli kimyasal bağlar yapmasına neden olur. Borun bu özellikleri ile oluşturdukları metal bor yapıları başta olmak üzere diğer bor yapıları araştırma konusu olmuştur [53-57, 18].

Topak anlam olarak ikiden fazla aynı atomun ya da farklı atomların etkileşim göstererek bir araya gelmelerine denir. Topak oluşturdukları atom sayısına göre küçük, orta, büyük olarak sınıflandırılabilirler. Küçük topak üç atomdan onüç atoma kadar, orta topak ondört atomdan yüz atoma kadar, büyük topak yüzbir atomdan bin atoma kadardır. Topaklardaki atomlar bir araya geldiklerinde aralarında bağ yaparak potansiyel enerjisi en düşük olan kararlı duruma geçerler ki bu topağın en kararlı yapısıdır [58]. Bor topakları ile ilgili en önemli teorik çalışmalarını 1994 yılında Boustani tarafından başlanmıştır. Bu çalışmalarda ab-initio first principle yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalar olmuştur. Boustani kararlı ve daha büyük bor topaklarının oluşturulabileceğini göstermiştir. Küçük bor topakları içinde yeni modeller geliştirmiştir [59-62].

Lityum periyodik tablo da birinci grup üyesi toprak alkali metaldir. Birinci grup üyesi olmasına rağmen ikinci grubun yani toprak alkali metallerin özelliklerini de gösterir. Lityumun elektronik konfigrasyonu $1s^2 2s^1$ dir. Lityumun alkali metallerin

hepsinde olduğu gibi bir tane değerlik elektronu vardır ve hemen elektronunu kaybederek pozitif iyon haline geçmek yani He benzemek isterler [47-52] . Bu sebepten dolayı periyodik tablonun en hafif elementlerinden olan Lityumun elektron vermesi ve Borun elektron severliği yüzünden Lityum ve Bor hızlı ve kolay topak oluşturabilirler ve Lityum borürleri oluştururlar. Bu yapılar Hidrojen ile kararlı iyonik hidrürleri oluşturarak hidrojen depolayabilirler. Buna en güzel örneklerden biri LiBH₄, oda sıcaklığında ağırlıkça %18 hidrojen depolayabilmesidir. Lityum borürler ise hidrojen depolama ve yüksek enerjili katkı maddesi gibi konularda gelecek vadeden özellikler göstermektedir.

Bu çalışmada dört atomlu grubun Li₁B₃, Li₂B₂, Li₃B₁ topaklar, beş atomlu Li₁B₄, Li₂B₃, Li₃B₂, Li₄B₁ topakları ve altı atomlu Li₁B₅, Li₂B₄, Li₃B₃, Li₄B₂, Li₅B₁ topakları oluşturulmuştur. Bu oniki farklı topak grubundan seçtiğimiz topaklara hidrojen ekleyerek hidrojen depolama kabiliyetlerini Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile inceledik. Daha önce Stochastic method [63-65] yardımı ile belirlenen en düşük enerjili topaklar arasından belirli elemeler sonucunda elde ettiğimiz LiB topaklarının her birinin kararlı geometrilerini, toplam enerjilerini, titreşim frekanslarını, moleküler orbitallerini, HOMO-LUMO (HOMO: elektron bulunan en yüksek moleküler orbital, LUMO: en düşük enerjili boş orbital) enerjilerini, HOMO- LUMO enerji aralıklarını, bağ uzunluklarını hesapladık. Hesaplamalarını tamamladığımız LiB topaklarına hidrojen depolama kabiliyetlerini incelemek için hidrojen eklendi ve yukarıda saydığımız hesaplamalar elde ettiğimiz yeni hidrojen eklenmiş yapılar için de tekrarlandı. Bu hesaplamalar Gaussian 09 paket programında Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile birlikte B3YLP/6-311++G baz seti kullanarak hesaplandı. Tüm bulduğumuz LiB topakların ve Hidrojen depolanan Topakların Homo-Lumo elektron bulutları çizelgeler halinde gösterildi.

1.1. Bor ve Bor Kullanım Alanları

1.1.1 Bor

Günümüzde önemi artan Bor binlerce yıldan beri bilinmektedir. Bor ismi bor tuzu olarak bilinen boraktan türemiştir. Mısırlılar boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. M.Ö. 800 yıllarında Çinliler porselenlerinin cilalanmasında kullanmıştır. Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu' dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar' dan Hindistan' a getirilmiştir. 2000 yıllık Arapça ve Farsça yazıtlarda ise bugünkü tinkale eş anlamda “tincale” kelimesinin kullanıldığı görülmektedir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır.

Borik Asit 1700'lü yılların başında borakstan yapılmış, 1800'lü yılların başında ise elementel bor elde edilmiştir [17]. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bu bilim adamlarından bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir [18].

1.1.2. Borun Fiziksel Özellikleri

Bor kristal halde iken siyah renkli, kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı iken saydamdır. Çizilmeye karşı mukavemetli ve ısıya karşı dayanıklıdır. Katı halde iken çok sert kırılğan ve görünüş olarak donuk bir metalik parlaklığa sahiptir. Amorf durumda ise toz halde ve siyah renklidir. Elektriği iyi iletmez. Yarı iletken olan borun sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Fakat sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnci artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Bor tabiatta saf bulunmaz yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Genelde, toprakta ortalama

10-20 ppm, deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01–1.5 ppm arasında bor bulunur. Bor elementini doğada 150'den fazla değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren Bor minerallerden elde edilmesine rağmen, ekonomik anlamda en iyi bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşiklerinden elde edilir. Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [18,53-57].

Çizelge 1.1: Borun Fiziksel Özellikleri

Atom Numarası	5
Kütle numarası	10 ve 11 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bu izotoplar doğada 10B (%18,8) ve 11B (%81,2) bulunur.
Borun Radyoaktif İzotopları	8B ve 12B
Atom Ağırlığı	10,81
Yoğunluğu	2,84 gr /cm ³
Oksidasyon Sayısı	3
Buharlaştırma Isısı	128 k cal / g atom
Isıl Genleşme	5-7µm / (m.K)(25 ⁰ C 'de)
Borun Sertliği	9.3 Moh (Moh skalasına göre elmasın sertliği 10 dur.)
Elektrik Direnci	150nΩ.m (20 ⁰ C'de)
Erime Noktası	2300 ⁰ C
Kaynama Noktası	2550 ⁰ C
Isıl İletkenliği	27,4 W/ (m.K)
Kristal Yapısı	Bor Kristali Hexagonal Yapıya sahiptir.

1.1.3. Borun Atomunun Kimyasal ve Atomik Özellikleri

Periyodik tablo da 3A grubun tek ametal element olan bor atomu B harfi ile gösterilir ve 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Metal ve ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ 'dir. Atom yarıçapı 1,17Å dur.. Bor elementi küçük bir atom sahiptir. Çünkü üçüncü grup üyelerinin hepsinde Bor haricinde değerlik elektronlarının altında K orbitali ilave olarak bir orbital bulunur. Ancak Bor da değerlik elektronları K orbitalinin altındadır. Dolayısıyla bu özellik üçüncü grup üyelerinden daha küçük olmasına neden olur ve elektronlarını uzaklaştırmak için daha fazla enerji ihtiyaç duyar. Elektronlarını uzaklaştırma enerjisi çok fazla olduğu için üçüncü grup üyeleri gibi +3 değerlikli iyon oluşturmazlar. Bu nedenle sadece kovalent bağlar yaparlar. Bor karbon ve silisyum gibi kovalent bağ yapmaya büyük bir eğilimi olmasına rağmen değerlik elektronları sayısı karbon ve silisyum gibi dört olmadığı için farklılık gösterir. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, px, py ve pz'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Ancak buna ilave olarak Borun kimyasal reaksiyona girebilme yeteneği Borun saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Bor sıcaklığı artıkça asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle ve kendi alt grubundaki yani 3A grubunun diğer üyeleri hariç bütün metaller ile kolaylıkla reaksiyon girer. İlk üç iyonlaşma enerjisi I) 800.6 kJmol^{-1} ($191 \text{ k cal mol}^{-1}$) II) $2427.1 \text{ kJmol}^{-1}$ ($580.09 \text{ k cal mol}^{-1}$) ve III) $3659.7 \text{ kJmol}^{-1}$ ($874.69 \text{ k cal mol}^{-1}$)'dir. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler sayesinde endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. B^{3+} iyonu su ile tepkimeye girdiğinde, suyun sahip olduğu elektronları güçlü şekilde çeker. Dolayısıyla sudaki OH⁻ bağlarının kopmasına, H⁺ iyonunun serbest kalmasına neden olur. Bu nedenle B(OH)₃ ve B₂O₃ bileşikleri asidiktirler. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmakta ve bu yüksek ilgisi nedeni ile oxo komplekslerin oluşturmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına imkan verir. Kristal haldeki bor kimyasal olarak etkisiz olup kaynamakta olan HF ve HCl'ye karşı dirençlidir. Ancak

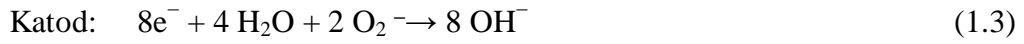
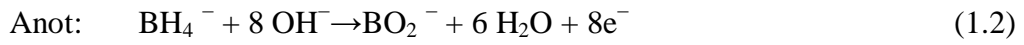
ince öğütülmeye sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte bazik ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat verir [18,53 - 57] .

1.1.4. Bor Teknolojisi

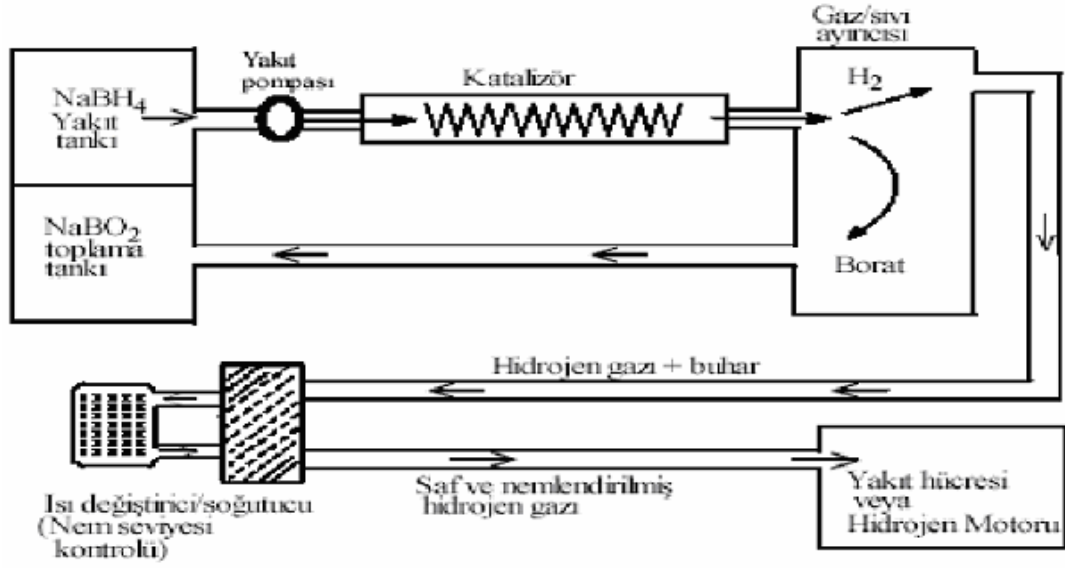
Bor minerallerinin insanlık tarihi boyunca kullanıldığını biliyoruz. Bugün, dünya çapında bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda roket yakıtından, diş macununa kadar her alanda 200'ü alternatifsiz olmak üzere 250'yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu açıdan bakıldığında bor mineralinden hammadde olarak başlayan uygulamalarla pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendirmektedir. Buna en güzel örneklerden biri ABD nin uçuş sırasında patlayan Challenger uzay mekiğinin sağlam kalan baş kısmının bordan yapılmış olmasıdır. Yakıt sanayisi, bor minerallerinin en değerli olduğu sektördür. Çünkü borlu yakıtlar itme güçlerinin fazlalığından dolayı, roket, füze ve savaş uçaklarında kullanılmaktadır. Çok yakın bir gelecekte borlu yakıtların, diğer motorlarda da kullanılacağı tahmin edilmektedir. Birçok sektörde kullanılan borun minerali ve bor bileşiklerini tüketen sanayi dallarını toplam bor oksit (B_2O_3) tonajı bazında aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Cam sanayi (Isıya dayanıklı cam ve elyaf imali)
- Seramik sanayi (Emaye, Frit ve Sır imali)
- Temizleme ve beyazlatma sanayi (Deterjan)
- Yanmayı önleyici (Geciktirici) maddeler
- Tarım (Gübre ve zirai ilaç yapımı)
- Metalürji (Ergimeyi hızlandırıcı olarak ve Çeliğin sertleştirilmesi için)
- Nükleer uygulamalar (Atom reaktörlerinde)
- Yakıt (Roket, Füze ve Savaş uçağı yakıtı olarak)
- Askeri alanda
- Otomotiv alanında
- Diğer kullanım alanları

Günümüzde Bor atomunun çok farklı sektörlerde kullanım alanlarına sahip olduğu bilinmektedir. Fakat bu çalışmanın konusu gereği yukarıdaki kullanım alanları içinden sadece yakıt alanın üzerine daha geniş bilgi verilecektir. Bor yanıcı ve hidratları birim ağırlık başına yanma sıcaklığı en yüksek olan elementtir. Bir kıyaslama yaptığımızda hava gazının ki 18,500 Btu/lb Bor ise 25,120 Btu/lb yanma sıcaklığına sahiptir. Bu sebeple hava ve uzay taşımacılığında yakıt olarak kullanılabilir. Borun yakıt olarak kullanılması esasında sodyum borhidrit'in su ile karıştırılması sonucu elde edilir. Reaksiyon incelendiğinde



olduğu görülür. Reaksiyonda sodyum borhidrürün (NaBH₄) su ile tepkimeye sokulduğunda oluşan bu çözeltilen katalizör yardımıyla saf hidrojen gazı yayılır. Saf hidrojen, yakıt hücresine veya motora gider ve doğal yanma reaksiyonu gereği oksijenle temas geçerek yanar ve bu yanma sonucunda elektrik enerjisi açığa çıkar. Burada dikkat edilmesi gereken konu Sodyum bor hidrür çözeltisi (%35 NaBH₄, %60 su ve %5NaOH) ile katalizörün teması kesildiğinde hidrojen akışı da kesilir, dolayısıyla enerji üretimi durur. Sonuç olarak ürünlerdeki sodyum metaborat (NaBO₂) atık tankında depolanabilir ve daha sonra tekrar sodyum bor hidrür üretiminde kullanılır [21] .



Şekil 1.1. Sodyum Borhidrür Yakıt Pili

Sodyum bor hidrür hidrojen içeriği bakımından zengin bir kaynaktır: Kütlece %10,5 hidrojen içerir. Ayrıca sudan hidrojen ayrılmasını da sağladığı için hidrojen verimi iki katına çıkmaktadır. (Suyun hidrojen içeriği: %11,11). Sistemde enerji kaynağı olarak kullanılan hidrojen, sadece ihtiyaç halinde üretileceğinden, burada kullanılan katalizör çözeltiden istenildiği zaman ayrılabilme ve reaksiyon kontrollü olarak durdurulabilme özelliğine sahip olması gerekir [21, 22] .

Çizelge 1.2. Bor Kimyasallarının Kullanım Alanları

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri Piroteknik, Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Filamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri	İlaç Sanayi, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, Deterjan, Temizlik malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre Zirai araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın geciktiricileri
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Curuf Yapıcı, Nükleer Atık Muhafazası
Sodyum Bor Cevheri(Üleksit ve Probertit)	Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam
Borik Asit	Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Gübre, Katalist, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır
Susuz Boraks	Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalürjik Curuf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici

1.2. Lityum

Çizelge 1.3. Lityumun Fiziksel Özellikleri

Atom Ağırlığı	6.941 g/ mol
Erime Noktası	180.54 °C (453.69 ⁰ K)
Kaynama Noktası	1342 °C (1615 ⁰ K)
Isı Kapasitesi	24.860 (25 ⁰ C)
Özgül Isı	3.582 J g ⁻¹ K ⁻¹
Kristal Yapı	Kübik Yüzey Merkezli
Elektronegatiflik	0.98 Pauling
Elektron İlgisi	59.6 kJ. mol ⁻¹
İyonlaşma Enerjisi	1. İyonlaşma Enerjisi : 520.2 2. İyonlaşma Enerjisi : 7298.1 3:İyonlaşma Enerjisi : 11815.0

Lityum periyodik tabloda 1. grup elementidir. Ayrıca birinci grup elementi olmasına rağmen, lityum aynı zamanda 2. grubun toprak alkali özelliklerini de gösterir. Yumuşak ve gümüşümsü beyaz metaldir. Lityum yoğunluğu en düşük olan metaldir. Lityum doğada saf halde bulunmaz. Lityum hava ve su tarafından hızlı bir şekilde oksitlenip kararır ve lekelenir. Havada bulunan oksijenle reaksiyona giren lityum, lityum oksit (Li₂O) oluşturur. Bu oksitlenme reaksiyonunu engellemek için yağ içinde saklanır. Lityumu bıçakla çok kolay bir şekilde istenilen şekle getirilebilir. Ayrıca tel halinde çekilebilir ve ince levha haline getirilebilir. [47, 48, 49].

Lityumun kullanım alanlarının en önemlileri arasında seramik, cam, alüminyum, yağ, eczacılık ve pil sektörü gelmektedir. Seramik sektöründe lityum, erime sıcaklığının ve sıcaklıkla genleşme katsayısının düşmesini sağlar ayrıca akışkanlığı da artırmaktadır. Bu özelliklerin haricinde seramik sektöründe lityum kullanılması ekolojik dengeyi bozan bileşiklerin kullanılmamasını sağlar. LiAlSi₂O₆ (spodümen) ve petalit ile fiziksel özelliği artmaktadır. Li kullanarak beher, balon joje gibi kimya malzemeleri cam şişelerin daha hafif, daha ince olmaları sağlanır. Alüminyumun

içerisine Lityum karbonat (Li_2CO_3), Lityum florit ilave edilerek verimin artması sağlanır. Bilim adamları uzun yıllar boyunca lityum üzerinde birçok çalışma yapmış ve bu metalin bir takım nörolojik etkileri olduğu da bulmuştur. Böylece mühendislerin üzerinde çalıştığı lityum son yıllarda hekimlerin de yakından incelediği bir elemente dönüşmüş ve lityum'lu bileşiklerin insan metabolizmasında sakinleştirici etki gösterdiğini ortaya çıkartmıştır. Böylece lityum bileşikleri tıpta vitamin A'nin sentezinde ve psikolojide manik depresif hastalığının tedavisinde kullanılmaya başlamıştır.

1.3. Hidrojen ve Hidrojenin Kullanım Alanları

1.3.1. Hidrojen

Hidrojen, Latince su anlamına gelen “*hydro*” ve oluşturmak anlamına gelen “*genes*” sözcüklerinden oluşmaktadır. 1766 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilen hidrojen, Lavoisier tarafından isimlendirilmiştir. Hidrojenin zaman içinde yanabilme özelliğinin farkına varılmıştır. Hidrojen evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Atomik sembolü H olan hidrojenin atom ağırlığı 1,00797, atom sayısı 1 olup en basit ve en hafif elementtir. Hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. Hidrojen doğada en çok bulunan element olmasına rağmen, hafifliği sebebi ile atmosfere yükselip orada serbest kaldığından, yeryüzünde serbest halde çok az bulunur. Yoğunluğu havanın 1/14 ü, doğal gazın ise 1/9 u, sıvı halde benzinin 1/10'u dur. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Atmosferin çok küçük bir bileşenidir ve yeryüzünde yaklaşık 0,5 ppm bolluكتadır. 2500 kilometrenin üzerindeki atmosferin hemen tamamı hidrojendir. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının meydana gelmesi için gerekli olan hidrojen olmasıyla evrenin temel enerji kaynağı olarak isimlendirilebilir. Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır. Evrende en çok (güneş sistemimizin ağırlıkça %91'i), yer kabuğunda dokuzuncu (1400 mg/kg) ve dünya denizlerinde ağırlıkça oksijenden sonra ikinci (1.08x10⁵ mg/l) en çok bulunan elementtir. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek

enerji içeriğine sahiptir. Üst ısıl değeri = 140,9 MJ/kg, Alt ısıl değeri = 120,7 MJ/kg. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su veya su buharı olmaktadır [23-27].

Hidrojenin bu avantajının olmasına karşın enerji olarak kullanılabilmesi için doğadaki bileşiklerden ayrıştırılması gerekir. Üretilmesi de göz önünde bulundurulduğunda petrol gibi hazır yakıtlar kadar kârlı değildir. Ancak hidrojenin diğer yakıtlardan önemli bir farkı, güneş veya rüzgâr enerjisinin yardımıyla sudan üretilmesi ve kullanıldığında tekrar suya dönüşebilmesidir. Bu özellik hidrojenin herkesin üretimine ve kullanımına açık bir yakıt olmasını sağlar.

Hidrojen enerjisini elde edebilmek için karşılaşılan başlıca sorunları şunlardır:

- 1) Hidrojenin üretilmesi, depolanması ve dağıtımı
- 2) Hidrojenden enerji elde edilmesi.

1.3.2. Hidrojen Depolama

Günümüzde kullandığımız fosil yakıtların kısa zaman içinde tükeneceği ve fosil yakıtların yanması sonucu meydana gelen karbondioksit gazı ve kirliliğe sebep olan diğer gazların çevre problemlerini beraberinde getirmesi konuları yüzünden fosil yakıtların alternatifi olacak enerji kaynakları arayışı gündeme gelmiştir. Bu alternatif enerji kaynaklarının içinde hidrojen enerjisine özel bir öneme sahiptir. Hidrojen enerjisindeki temel tepkime hidrojen ile oksijen arasındaki oluşan reaksiyon sonucunda büyük bir enerji açığa çıkarması esasına dayanır. Bu tepkime sonunda açığa çıkan enerji yakıt hücresi (yakıt pilleri) vasıtasıyla elektrik veya mekanik enerjiye dönüşür. Böyle bir yakıt pilinin verimi, alışıla gelmiş içten yanmalı motorların veriminden çok daha yüksek olduğu için yakıt pili sahip olan taşıtın veriminin yüksek olması beklenir. Bu pilin kullanılması ve hidrojenden enerji elde edilirken zararlı egzoz gazları üretilmeyen, sessiz bir kimyasal tepkime gerçekleşir

ve atık olarak sadece saf su ve bir miktar ısı açığa çıkar. Fakat bu kadar olumlu yönünün dışında bu enerjinin alternatif enerji olabilmesi için maliyetinin az olması şartı aranmalıdır. Bu aşamada çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [21, 28].

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanımında, daha ekonomik üretim yöntemlerinin geliştirilmesinin yanında bir diğer sorun da depolanmasıdır. Hidrojen gaz, sıvı ve katı halde depolanabilir. Hidrojenin depolama sorunu sabit uygulamalar için çok önemli değilse de, özellikle taşınabilirliğin gerektiği durumlarda büyük önem taşır. Hidrojen, diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında en yüksek kütleli enerji yoğunluğuna sahip olmasına karşın, en düşük hacimsel enerji yoğunluğundadır. Bu nedenle, belirli bir miktar enerji sağlamak için hidrojen kullanılmasında, diğer yakıtlara oranla daha fazla hacim gerekmektedir. Hidrojenin depolama yöntemlerinin hiçbiri depolamadan beklenen hafiflik, güvenlik ve ekonomiklik gibi gereksinimlerin tümünü karşılamamaktadır. Bir kg hidrojen aynı ağırlıkta benzine göre yaklaşık üç misli daha fazla enerji taşımaya karşın bu tür depolamalar pratik uygulamalar için uygun değildir [21, 24, 28].

Hidrojenin küçük ölçekte depolanması aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

1. Tanklarda gaz ve sıvı olarak fiziksel depolama,
2. Hidrojen taşıyıcılarda (metanol, amonyak, v.b.) kimyasal depolama,
3. Katı halde depolama
 1. Metal hidrürlerde depolama,
 2. Karbon Yapılı Malzemeler ile Hidrojen Depolama
 3. Hafif Elementler Yardımıyla Depolama
 4. Zeolitler ile Depolama

1.3.2.1. Fiziksel Depolama:

Hidrojenin gaz olarak basınçlı tanklarda depolanması en bilinen depolama yöntemidir. Hidrojen günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda, 200-250 atm basınç altında depolanmaktadır. Ancak, yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Yüksek basınç tanklarının bu dezavantajları kompozit

malzeme kullanılarak giderilebilmektedir. Tankın ağırlığına ve tipine bağlı olarak ağırlıkça %1-7 hidrojen depolanırken, daha hafif ve dayanıklı kompozit malzeme kullanılan tanklarda bu oran %11.3'e ulaşmaktadır [28, 30]. Hidrojenin sıvılaştırılmış olarak taşınması esnasında ciddi emniyet sorunları bulunması ve sıvılaştırma işleminin hidrojenin toplam enerji içeriğinin % 28 'ı gerektirmesi yöntemin dezavantajıdır [28].

1.3.2.2. Kimyasal Depolama

Hidrojenin kimyasal olarak depolanması, hidrojen taşıyıcı maddelerin molekül yapısından kaynaklanmaktadır. Örneğin, hidrokarbonlar (metanol, etanol vb.) yüksek oranda hidrojen taşımakta olup yakıldıkları zaman çevreye olumsuz etkisi olan karbondioksit gazını açığa çıkarmaktadır. Amonyak da hidrojen bakımından zengin olmasına rağmen sera gazları açığa çıkarması yanında oldukça oksitleyici özelliğe sahip olması nedeniyle, hidrokarbonlar gibi hidrojen depolamada tercih edilmemektedir [28].

1.3.2.3. Katı Halde Depolama

Hidrojenin uygun bir katı malzeme ile fiziksel veya kimyasal olarak birleşerek depolanması, gaz ve sıvı depolamaya oranla daha yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca, gaz ve sıvı depolamada oldukça yüksek basınç veya düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulurken, katı hal depolamada ortam basınç ve sıcaklığına yakın koşullarda depolama yapılabilir. Hidrojenin katı halde depolanması, en uygun ve güvenli depolama yöntemidir. Katı hal depolama yöntemleri karbon nanotüpler, metal hidrürler ve alanat veya diğer hafif elementlerin hidrürleri şeklinde sınıflandırılabilir.

1.3.2.3.1. Hafif Elementler Yardımıyla Depolama

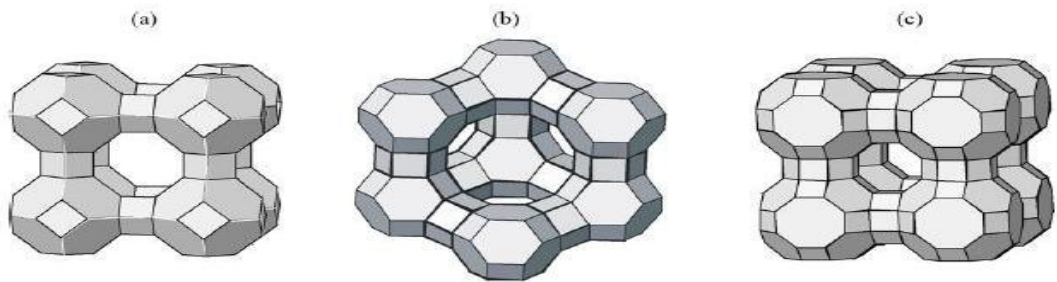
Periyodik tablonun en hafif elementlerinden bazıları lityum, bor, sodyum, alüminyum ve bunların bileşikleri hidrojen ile kararlı iyonik hidrürleri oluşturarak hidrojen emniyetli bir şekilde depolayabilmektedir. Bu elementlerin arasında ise Bor mineralinin hidrojen taşıyıcısı olarak, doğrudan enerji hammaddesi olarak, füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanılması bor elementinin öne çıkmasına neden olmuştur. Depolamaya örnek olarak, metanol ve oktan gibi yüksek enerji ve hacim yoğunluğuna sahip olan yakıtlar, yerleşik tesislerde hidrojen depolamada kullanılmaktadır. Hidrojenle bağ yapan hafif elementlerin lityum gibi (LiBH_4 , NaAlBH_4 vb.) kararlı bileşenleri de mevcuttur. Yüksek depolama kapasitesi, lityum gibi hafif elementlerin hidrojen ile oluşturdukları kuvvetli kimyasal bağlar sayesinde gerçekleşmektedir.

LiBH_4 , oda sıcaklığında ağırlıkça %18 hidrojen depolayabilmektedir. Bununla birlikte, hafif metal hidrürlerin hidrojen geri bırakım sıcaklıkları $80-600^\circ\text{C}$ arasında oldukça yüksek olup, tersinirlikleri konusunda da sorunlar bulunmaktadır. Bu durumda hidrojenin çevrimi yavaşlamaktadır. Bor içeren LiBH_4 gibi ve benzer özelliklere sahip olan NaAlBH_4 ile Bogdanovic ve Schwickardi [47] (1997) yaptıkları çalışmada geri bırakım sıcaklığının TiO_2 katkısı ile düşürülebileceğini göstermişlerdir. Yani yüksek hacim ve ağırlık (%20) yoğunluklarında hidrojen depolayabilen sodyum bor hidrür (NaBH_4), kullanım için hidrojeni 400°C sıcaklıkta ortama bırakabilmektedir. Ancak hidrojeni alınan bu bileşik aynı amaç için bir daha kullanılamamaktadır [47].

1.3.2.3.2. Zeolitler ile Depolama

Hızlı bir çevrim için hızlı kinetik ve kısa difüzyon mesafeleri gerekmektedir. Bu koşullar, hidrojen molekülünün zayıf bağ yapıları ile yüzeylere soğurulması ile sağlanmaktadır. Bu durumda da yüzeyin hacme oranı yüksek olan yapılar tercih edilmektedir. Karbon nanotüp halatları, C_{60} , grafit, polimerler, atom topakları ve MOF (metal-organik karkas), bu kapsamda ümit veren ve üzerinde çalışmakta olan

yapılardır. Zeolitler, diğer mikro boşluklu malzemelerle kıyaslandığında, ucuzluk, kolay bulunabilirlik, kolay elde edilebilirlik, sağlamlık, hava veya hidrojen atmosferinde yanıcı olmaması ve çok çeşitli kafes sistemlerinin olması gibi avantajlara sahiptir. Buna ilaveten, zeolitlerin iyon değişimi yetenekleri, kimyasal bileşiminin çeşitliliği ile fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilebilmesine olanak sağlar. Zeolitlerde gazların emilimi iyi bilinen bir konu olmasına karşın, hidrojenin depolanmasına çok az önem verilmiştir. Zeolitlerde hidrojen depolamada, hidrojenle karşılıklı değiştirilen katyonların boyutunun ve zeolitin özgül yüzey alanının etkili olduğu bilinmektedir. Zeolitlerin depolama kapasiteleri Si, Al, O ve ağır katyonları fazlasıyla içermeleri nedeniyle sınırlıdır. Bu tür sistemlerde hidrojen depolamanın geliştirilmesi için; hafif elementler içeren kafes sisteminin ve hidrojen ile kafes sistemi arası etkileşimin geliştirilmesi gerekmektedir. Metal-organik kafes sistemleri (MOF s), 0.21 g/cm³ civarındaki düşük yoğunlukları ile bilinen en hafif kristal yapılu malzemeler olup, kafes sistemlerinde hidrojen ve metan gibi hafif hidrokarbonları depolayabilmeleri nedeniyle büyük ilgi çekmektedir. Günümüzde hidrojenin MOFs'lerdeki davranışına ilişkin bilgiler çok azdır. Her ne kadar organik bağlayıcıların önemli rol oynadığı düşünülse de, metal oksit kümelerinin rolü henüz açığa kavuşturulamamıştır. Bu malzemelerin hacimsel depolama yoğunluklarının iyileştirilmesi için, hacim başına düşen bağlayıcı bölgelerin ve boşlukların sayısının artırılmasına yönelik olarak boşluk çaplarının küçültülmesi, üzerinde çalışılması gereken en önemli konudur.



Şekil 1.2. Zeolitlerin kafes yapıları a) A zeolit b) X ve Y zeolitler c) Rho zeolit
(Her bir kafes sisteminin köşeleri Si veya Al'u temsil etmektedir ve bunlar çizgilerle temsil edilen oksijen köprüleri ile kafes sistemine bağlanmaktadır.)

1.3.2.3.3. Metal Hidrürlerde Depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Bu şekilde depolama, metallerde katı halde veya sodyum bor bileşğinde olduğu gibi sıvı halde olabilmektedir. Güvenilirliği ve hafifliği sebebiyle hidrojenin hidrürler olarak depolanmasını ön plana çıkarmaktadır.

1.3.2.3.4. Karbon Yapılı Malzemeler ile Hidrojen Depolama

Karbonun en çok bilinen formu elmas ve grafitir. Elmasta karbon atomları her üç boyutta da simetrik olarak dizilmiştir. Grafit yapıda ise karbon atomları iki boyutlu hegzagonal yapıda yerleşmiştir. Diğer karbonlu yapılar ise aktif karbon, karbon nano fiberler ve karbon nanotüpler'dir [28].

1.3.2.3.4.1. Aktif Karbon

Hidrojen, karbon içerikli yapılarda da depolanması hidrojenin basınç altında gözenekli yapıya sahip ve yüksek oranda hidrojen depolayabilme yeteneği ve güvenilirliği olan gözenekli ve iç yüzey yapısına sahip karbonlu malzemeler olarak tanımlanabilen aktif karbon yüzeyine depolama esasına dayanmaktadır. Hidrojen aktif karbonun gözeneklerinde depolanır. Ancak bu gözeneklerin çoğu hidrojeni tutabilecek kadar küçük değildir. Ayrıca hidrojenin bu gözeneklerde depolama yapılabilmesi için dış basınç gerek vardır [35, 28].

1.3.2.3.4.2. Karbon Nanofiberler

Karbon nanofiberler, çok geniş yüzey alanına sahiptir. Nanofiberin kütlesiyle alanı arasındaki oran, normal malzemelere göre çok büyüktür. Örneğin kütlesi 1 gr. olan bir karbon nanotüp fiberin alanı, 300 m² yi bulabilmektedir [32]. Nanofiberlerin en önemli özelliği birçok köşelerinin olmasıdır. Bu köşeler özellikle adsorpsiyonda

fiziksel ve kimyasal etkileşim için bölgeler oluşturmaktadır. Karbon nanofiberler hidrokarbonlar veya karbon monoksitin metal katalizörler üzerinde ayrıştırılmasıyla elde edilmektedir. Nanofiberlerde hidrojen depolamayı etkileyen en önemli faktör yüksek yüzey alanıdır. Boru, levha ve balık kılıcı şeklinde olmak üzere üç farklı yapıda üretilirler [36].

1.3.2.3.4.3. Karbon Nanotüpler

İlk defa Japon bilim adamı Lijima 1991’de yaptığı çalışmalarda karbonun tüp şeklinde yapılar meydana getirdiğini gözlemledi. Karbon grafit’ten "arc-discharge" buharlaştırma yöntemiyle yapılan deneylerde, grafit plakasının kıvrılarak silindirik şekline gelmesiyle içi boş boru halinde tüplerin oluştuğunu Lijima gözlemledi. Nanotüpler tek duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok duvarlı tüpler şeklinde de üretilmektedir. Tek duvarlı nanotüpler temel silindirik yapı olarak düşünülebilir ve bu da çok duvarlı nanotüplerin yapı taşlarını oluşturur [33, 37].

Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf “van der waals” etkileşimi sonucu oluşan fiziksel depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile kimyasal olarak depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır [28-39]. Karbon-bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar “fullerene” orijinli bazı sistemlerde hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir [40]. Meregalli ve Parrinello 2001 yılında yaptıkları çalışmalarda karbon nanotüplerde ağırlıkça %4-12 arasında hidrojen depolanabildiğini, ancak belirtilen bu miktarların ne kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal temelli olduğunu hesaplanmasının mümkün olmadığını bildirmişlerdir [28].

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı, uzunluğu vb.) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [41]. Örneğin çok duvarlı nanotüplerde metanın katalitik parçalanması ile üretilen

alkali metal ilaveli çok duvarlı nanotüplerin hidrojen depolama kapasitelerinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Buna örnek olarak 653 K⁰ sıcaklıkta lityum ilaveli karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %20, potasyum ilaveli nanotüplerde ise %14 olarak bulunmuştur [45]. Daha sonraki çalışmalarda ise çok duvarlı karbon nanotüplerin elektrokimyasal yöntem ile de hidrojen depolayabildiği tespit edilmiştir. Ağırlıkça sadece %0.1-0.2 tek duvarlı nanotüp içeren malzemelerin, ortam sıcaklığında ağırlıkça %5-10 hidrojen depoladığını ve depolama ısısının 19.6 kJ(mol)⁻¹ olduğu bulunmuştur [44]. Yapılan diğer çalışmalarda tek duvarlı nanotüplerin ağırlık olarak % 14'e kadar hidrojen depoladığını göstermiştir. Fakat çok duvarlı nanotüplerde bu miktar % 7.7'ye düşmektedir [42-43]. Bunların haricinde önemli olan diğer bir nokta ise, tek duvarlı nanotüplerin daha ucuz bir şekilde üretilmesidir [28].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Moleküler Modelleme

Moleküllerin sahip olduğu özellikleri fiziğin temel yasalarına uygun olarak bilgisayar ortamında bulunması ve hesaplanmasına moleküler modelleme olarak tanımlanır [1].

Moleküler modellemede Schrödinger denklemi ve çözümleri ile hesaplamalar yapılır. Ancak tek elektronlu sistemlerin dışında Schrödinger denklemi çözümü zor olduğu için çok elektrona sahip sistemler için iki farklı yöntem ile çözüm gerçekleşir [2].

Bunlar

- Sıfırdan teorik yöntemler (Ab initio yöntemleri)
- Yarı-ampirik yöntemler

2.1.1. Sıfırdan Teorik Yöntemler (Ab initio yöntemleri)

Bu yönteme sıfırdan teorik denilmesinin sebebi yöntemde hiçbir yaklaşımın yapılmadığı, tam Hamiltonian kullanılması ve hiçbir deneyin verilerinin kullanılmamasıdır. Diğer yöntemlere göre daha uzun sürmektedir. Bu yöntem çok hassastır [2].

2.1.2. Yarı-ampirik (semi-empirical) Yöntemler

Bu yöntemde çok fazla deneysel veri kullanır. Diğer yöntemlere göre daha kısa zamanda biter. Ab-initio kadar hassa değildir. Bu nedenle orbital enerjileri yerine çıktı olarak toplam enerji ya da entalpi değerleri verir [2].

Bu yöntemler ile yapılan hesaplamalar ticari paket yazılımları tarafından gerçekleştirilir. Bu yazılımlarla hesaplamada özel kodlar ve FORTRAN dili ile yazılmıştır. GAUSSIAN, MOLPRO, GAMESS, HYPERCHEM vb. programlar bunlara örnektir [2].

Bu çalışmada bilgisayar ortamında Stochastic arama metodunu kullanan kick programı ve Gaussian 09 bilgisayar programı kullanılmıştır. Stochastic arama metodu kullanan kick programında amaç herhangi bir parametre bilgisi olmaksızın ve hiçbir fiziksel ve kimyasal kanunları temel almadan rastgele topak oluşturur. Bu method ile çalışılan konuda çok fazla veri elde etme şansına sahip olunmaktadır [63-65]. Gaussian 09 programı ise ab-initio molekül orbital (MO) hesaplamalarının yapılabildiği yarı deneysel bir program setidir. Gaussian 09 programında moleküller ile ilgili enerji, geometrik optimizasyon, frekans gibi hesaplamaları Hertree-Fock metodu, yarı-deneysel metodu, DFT, MP2, MP3, MP4 gibi metotları kullanılabilir. Bu hesaplamalarda 3-21G, STO-G, 6-31G, 6-311G vb. gibi baz setleri kullanılır [3] .

Li_nB_n topakları konu alan bu çalışmada DFT / B3lyp metodu kullanılmış baz seti olarak ise 6-311++G kullanılmıştır. Bu baz setinde 6 ifadesi her bir temel atomik orbital fonksiyonlarının gaussian ilkel numaralarını temsil eder. 311 ise değerlik orbitallerinin temel fonksiyonlarını gösterir. G ise Kartezyen-Gaussian kutuplaşma fonksiyonun gösterir [4] .

Stochastic arama metodunu kullanan kick programı ile rastgele LİB topaklar oluşturuldu. Bu topaklar B3lyp/6-311++G metodu ve baz seti yardımı ile topakların optimize edilerek, çeşitli hesaplamalar gerçekleştirildi. Elde ettiğimiz geometrilere ait topakların toplam enerjileri, bağ enerjilerini, zero point enerjilerini, Homo-Lumo enerjilerini, moleküller arası ortalama bağ uzunluklarını, molekül orbitallerini hesaplayıp çizelgelerle gösterildi. Hesaplamalar sonucu elde edilen tüm yapı ve verilerin analiz işlemi için ChemCraft programı kullandı. Ayrıca topakların elde edilen optimize geometrilerinin ortalama bağ enerjileri

$$\text{Ortalama Bağ Enerjisi (LinBm için)} = \frac{E \text{ Toplam} - nE_{Li} - mE_B}{\text{Toplam Atom Sayısı} (n+m)}$$

formülü ile hesaplandı.

2.2. Dalga Fonksiyonu Bazlı Kuantum Mekaniksel Yaklaşımlar

2.2.1. Çok Cisim Problemi

Çok-cisim probleminin çözümü için ilk olarak birçok kuvvet altında hareket edebilen bir cisim düşünelim. Bu cismi etkileyen bütün kuvvetler bilindiğinde cismin yörüngesi kolaylıkla bulunabilir. Şimdi bu cisme ikinci bir cisim eklediğimizde ve iki cismi bir yay aracılığı ile birbirine bağladığımızı düşünelim. İki cisim arasındaki yay normal uzunluğunda iken cisimler arasında bir kuvvet olmayacaktır. Ancak yayın gerilme ve sıkışma hareketleri sonucunda birinci cisim ile ikinci cisim arasında yayın gerilme ve sıkışmasından dolayı bir kuvvet oluşur. Böylece iki cismin hareketleri birbirlerine bağlı olacağı için cisimlerin yörüngeleri hesaplanması zorlaşır. Bu probleme çok cisim problemi denir. Eğer cisimlerin arasındaki yayları kaldırırsak cisimlerin arasındaki uzaklık ile cisimlerin birbirleri ile etkileşimi hesaplanabilir. Şöyle ki cisimler arasındaki uzaklık fazla olduğunda aralarında bir etkileşim olmaz ve her cismin ayrı ayrı yörüngeleri hesaplanabilir. Ancak cisimler birbirlerine yaklaşırsa biri diğerine kuvvet uygulama başlarlar. Cisimler arasındaki yaklaşım çok küçük olduğu ise tek cisim durumuna indirgenir.

2.2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiştir. Born-Oppenheimer bu yaklaşımda çekirdeğin kütesinin elektron kütesinin 1836,1 katı kadar ağır olduğu için çekirdeğin hareketinin, elektronun hareketinden çok daha yavaş olduğunu ifade etmektedir. Başka bir deyişle, çekirdeğin yer değiştirmesi, elektronların yer değişiminden çok daha az olacağı için çekirdeğin kinetik enerjisi de çok küçük olacaktır. Bu durumda çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilebilir ve sistem içerisinde hareketsiz oldukları kabul edilebilir. Kısaca söylemek gerekirse Hamiltonian ifadesinden ve terimleri çıkarılabilir. Böylece elektronik Hamiltonian elektronların kinetik enerji terimlerini, çekirdek-elektron etkileşme terimini ve elektron-elektron etkileşme terimini içeren bir operatör olur [9].

$$H = T^{\text{elek}}(r) + V^{\text{çekir-elek}}(R, r) + V^{\text{elekt}}(r) \quad (2.1)$$

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

2.2.3. Hartree-Fock Yaklaşımı

Hartree 1928 yılında atomların dalga fonksiyonlarını oluşturmak için ilk olumlu yaklaşımda bulundu [7-8]. Hartree bu yaklaşımda sistemin dalga fonksiyonunu elektronların her bir elektron fonksiyonlarının tek tek çarpımı şeklinde gösterdi.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.3)$$

Hartree yaklaşımında, atomda bulunan elektronların ayrı ve bağımsız olarak hareket ettiğini, ancak atomun her elektronu için atomun diğer elektronlarının ortalama alanı ile etkilendiğini gösterilmektedir. Ancak bu yaklaşım doğru olarak kabul edilemez. Bunun nedeni ise Coulomb kuvveti ile her elektronun hareketi diğer elektronların hareketleri ile kısıtlanmaktadır. Bunun yanında Hartree yaklaşımındaki fonksiyon parçacık indislerinin değiş-tokuşunda antisimetri özelliğine sahip değildir. Ancak, çok elektron dalga fonksiyonu komşu indislerin değiş-tokuşuna göre ve Pauli dışarlama ilkesine göre antisimetrik olmalıdır. Bu noktadan bakılacak olursa Hartree Yaklaşımı metodu sadece tek elektronlu atomlarda kullanılabilir.

1930 yılında Fock ve Slater tarafından, Hartree yaklaşım metodu sistemin dalga fonksiyonunun antisimetri özelliklerin elde edilecek şekilde bir düzenlemede bulundular [10]. Yeni oluşan bu yaklaşımın avantajları, tek elektron dalga fonksiyonları bulunduran Slater Determinantını kullanması, varyasyonel olması ve toplam enerjiyi minimize eden bir deneme dalga fonksiyonu kullanılabilmesidir. Ancak Hartree-Fock metodunun dezavantajı ise elektronlar arasındaki korelasyondur.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \frac{1}{(N_e!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{N_e}(\vec{r}_1) & \phi_{N_e}(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

2.3. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları bir sistem hakkındaki tüm bilgileri içerir. Çok elektronlu bir sistemin Schrödinger dalga denklemini çözmek imkansızdır. Ancak bazı yaklaşımlar yapılarak bu problem gerçek sonuçlara oldukça yakın bir biçimde çözülebilir. DFT böyle yaklaşımları içeren ve kuantum mekaniksel çözüm sağlayan bir teoridir. Yoğunluk Fonksiyonel Teori çözümü birbirleri ile etkileşim için olan birden fazla elektrona sahip sistemin taban durumu özelliklerini, taban durumu yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ ' ye bağlı olan sistemin yardımı ile belirler [11] . Çünkü konumun skaler bir fonksiyonu olan $n_0(\vec{r})$ prensip olarak, taban ve tüm uyarılmış durumlar için çok-cisimli dalga fonksiyonlarındaki tüm bilgiye sahiptir. Ayrıca dalga fonksiyonuna göre minimize olması gerekir. Kısacası Yoğunluk Fonksiyonel Teorinin amacı elektron-elektron, elektron- çekirdek, çekirdek-çekirdek etkileşimlerine sahip olan çok cisim problemlerini çözmektir.

Bu açıklamalar göz önüne alındığında elektron- elektron, elektron – çekirdek, çekirdek – çekirdek arasındaki etkileşimlerinden oluşan bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.5)$$

şeklindedir. Bu denklemin dalga fonksiyonunu çözmek neredeyse imkansızdır. Bu yüzden DFT problemi birçok parametre bağıllığından sadece elektron yük yoğunluğu bağıllığına indirgeyerek ve yaklaşımlar yaparak çözmeye çalışılır.

Sistemin elektronik Hamiltonian'ı şöyle tanımlanır:

$$H = T^{\text{elek}}(r) + T^{\text{çekir}}(R) + V^{\text{çekir-elek}}(R, r) + V^{\text{elekt}}(r) + V^{\text{çekir}}(R) \quad (2.6)$$

$T^{\text{elek}}(\mathbf{r})$ =elektron kinetik enerjileri

$T^{\text{çekir}}(\mathbf{R})$ =çekirdeğin kinetik enerjisi

$V^{\text{çekir-elek}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ = çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli

$V^{\text{elekt}}(\mathbf{r})$ = elektron-elektron etkileşme potansiyeli

$V^{\text{çekir}}(\mathbf{R})$ =çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyeli

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - k \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} k \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.7)$$

2.3.1. Hohenberg-Kohn teoremleri

Çok-Cisim sistemlerini çözen yoğunluk fonksiyonel teorisi formülünü Hohenberg ve Kohn 1964 yılında elde etmiştir [12, 14] . Formül herhangi bir $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dış potansiyel altında hareket eden elektronlara uygulanabilir. Dolayısıyla sistemin Hamiltonian'ı aşağıdaki gibi olur.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.8)$$

Hohenberg-Kohn teoremleri şunlardır:

1.Teorem : Sistemdeki elektronların $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ dış potansiyeli altında olduğunu düşünelim. Bu dış potansiyel $n_0(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ile bulunabilir. $n_0(\vec{r})$ ifadesini ise elektronların sayısı belirler. Buna ek olarak $n_0(\vec{r})$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün özellikleri elde edilebilir. Böylece oluşan Hamiltonian ile sistemin tüm özelliklerini gösteren çok-cisimli dalga fonksiyonları bulunabilir.

2. Teorem: $V_{ext}(\vec{r})$ bir dış potansiye altında $n(\vec{r})$ yoğunluğunda, $E[n]$ enerjisi olduğu varsayılabilir. Bu teoremde $V_{ext}(\vec{r})$ dış potansiyeli için sistemin tam taban durumu yoğunluğu $n(\vec{r})$ ve taban durum enerjisi ise minimum olur. Sistemin taban durum yoğunluğu $n_0(\vec{r})$ şeklini alır. Sadece $E[n]$ ile tam taban durumu enerjisi ve yoğunluğu bulunabilir.

2.3.2. Kohn-Sham Yaklaşımı

Kohn-Sham yaklaşımında birbirleri ile etkileşen elektronların arasındaki hesaplamaları kolaylaştırmak için esas sistemdeki taban durum yoğunluğunu, belirlenmiş olan elektronları etkileşmeyen bir sistemin taban durum yoğunluğuna eşit kabul ederler[13]. Bu eşitlik yardımıyla elektronları etkileşmeyen sistem için bağımsız parçacık denklemlerini oluşturur. Elde edilen denklemlerin çözümleri ile esas elektronları etkileşen sistemin taban durum yoğunluğu ve enerjisi bulunabilir.

Sonuçta Kohn-Sham yaklaşımı tam taban durum yoğunluğu için elektronları etkileşmeyen yapay sistemleri taban durum yoğunluğu ile tam olarak ifade edilir. Ayrıca elektronları etkileşmeyen yapay sistemlerin Hamiltoniani, genel kinetik enerji operatörüne ve r noktasında spini σ olan elektron üzerine etkiyen etkin bir yerel potansiyel $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ 'ye sahip olacak şekilde seçilir [14].

Yapay Hamiltonian aşağıdaki şekilde belirlenir.

$$\hat{H}_{yrd}^\sigma = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^\sigma(\vec{r}) \quad (2.9)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

Bağımsız parçacık kinetik enerjisi ise

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3\vec{r} |\nabla \psi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \quad (2.11)$$

şeklinde verilir ve kendisi ile etkileşen $n(\vec{r})$ yoğunluğunun klasik Coulomb etkileşme enerjisi şeklinde tanımlanır.

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.12)$$

Kohn-Sham yaklaşımındaki amaç enerji ifadesinin aşağıdaki şekilde yazmaktır.

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.13)$$

$V_{ext}(\vec{r})$ = Dış potansiyeldir

E_{II} = Çekirdekler arası etkileşim enerjisi

$T_s[n]$ = Bağımsız parçacık kinetik

E_{xc} = Değiş-tokuş korelasyon enerjisi

Değiş-tokuş korelasyon enerjisi

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.14)$$

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan E_{xc} esas etkileşen çok cisim sistem ile yapay bağımsız parçacık sisteminin kinetik ve iç etkileşme enerjilerinin farkı olduğu görülür. Bu noktada $E_{xc}[n]$ tam olarak bilinebilseydi o zaman tam taban durum enerjisi ve elektron yoğunluğu bağımsız parçacıklar için Kohn-Sham denklemleri çözülebilirdi.

2.3.3. Kohn-Sham Varyasyonel Denklemleri

Kohn-Sham yardımcı sisteminin çözümü taban durum için, ya yoğunluk $n(\vec{r}, \sigma)$ yada etkin potansiyel $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ 'ye uyarak minimize işlemleri yapılabilir. Bağımsız parçacıkların kinetik enerjisi açık bir şekilde orbitallerin bir fonksiyoneli gibi açıklar ve diğer tüm terimler yoğunluğun fonksiyonelleri olarak düşünülebilir.

Dalga fonksiyonları değişmek ve varyasyonel denklemi türetmek için zincir kuralı kullanılabilir [14] .

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0 \quad (2.16)$$

Kohn-Sham denklemi Schrödinger denklemine dönüşür.

$$(H_{KS}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma})\psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = 0 \quad (2.17)$$

ε_i 'ler özdeğerleri ifade eder., ve H_{KS} ise Hartree atomik birimleri içinde etkin Hamiltonian'dır.

$$H_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.18)$$

Kohn-Sham Denklemi olan $V_{KS}^{\sigma}(\vec{r})$ şu şekilde verilir.

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}[n] + V_{xc}[n] \quad (2.19)$$

2.3.4. Değiş-Tokuş Korelasyon Enerjisi

$n(\vec{r})$ in fonksiyoneli olarak sistemin enerji şu şekilde tanımlanmıştır.

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n] \quad (2.20)$$

Burada $E_{xc}[n]$ terimi haricinde, diğer terimler tam olarak çözülebilirken, bu değiş-tokuş korelasyon enerji terimi çok elektronlu sistemler için tam olarak çözülemez. Bu yüzden bu terime yaklaşımlar yapılarak, gerçekliğe en yakın sonuçlar elde

edilmeye çalışılır. DFT' nin hesaplamalardaki verimliliğini sağlayan asıl nokta bu elektron-elektron etkileşmesinden kaynaklanan enerjiyi hesaplamalara dahil etmesidir. Bu yaklaşımların en çok bilinen iki yaklaşım Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA) dır.

2.3.4.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Bu yaklaşımda elektron yoğunluğu bir homojen elektron gazı içinde olduğu gibi her bir noktada aynı olarak kabul edilir ve değiş-tokuş korelasyon enerjisi tüm uzay üzerinden basit bir integral alınarak bulunur.

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) \quad (2.21)$$

Burada $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))$ iki kısma ayrılmıştır. Değiş-tokuş kısmı tam olarak Thomas-Fermi-Dirac tarafından verilmiştir. Bu fonksiyonel şu şekildedir: (Korelasyon kısmı için ise tam değerler mevcuttur) [15].

$$\epsilon_x^{hom} n(\vec{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3} \quad (2.22)$$

2.3.4.2. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA)

Geniş bir kesim tarafından kullanılan GGA, elektron yoğunluğunun her bölgede aynı olmadığını yani değişken olduğunu söyler. GGA, istenilen özellikleri korumak amacıyla büyük gradientlerdeki davranışları modifiye etmek üzere fonksiyonlar için çeşitli yollar önerir. Fonksiyoneli, genelleştirilmiş bir form olarak;

$$E_{XC}^{GGA}[n] \equiv \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n, |\nabla n|) \dots \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edebiliriz[16]. Burada F_{xc} niceliği boyutsuz ve $\epsilon_x^{\text{hom}}(n)$ polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir. Burada şu şekilde tanımlanan m. mertebeden boyutsuz indirgenmiş yoğunluk gradient terimleri ile çalışmak daha uygundur.

$$S_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} (n)^{(1+m/3)}} \quad (2.24)$$

2.3.5. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini iyi hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi sonucu ve DFT modelinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için HF veya DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları ile karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modelde toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri HF ve DFT modellerinden daha iyi sonuç vermektedir. En çok bilinen enerji fonksiyonları a) Kinetik enerji fonksiyonları (H28, TF27 ,..) b) Değiş tokuş enerji fonksiyonları (F30, D30, B88,...) c) Korelasyon enerji fonksiyonları (LYP,VWN,...)[5 ,6].

Bu enerji ifadelerini bir karma model ile birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edilebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{XC}^{\text{Karma}} = C_{\text{HF}} E_X^{\text{HF}} + C_{\text{DFT}} E_{XC}^{\text{DFT}} \quad (2.25)$$

B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = E_{XC}^{\text{LDA}} + C_0 (E_X^{\text{HF}} - E_{XC}^{\text{LDA}}) \\ + C_1 \nabla E_X^{\text{B88}} + E_C^{\text{VWN}} + C_2 (E_C^{\text{LYP}} - E_C^{\text{VWN}}) \quad (2.26)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada C_0 , C_1 ve C_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir. Bu değerler sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{\text{B3LYP}} = E^{\text{T}} + E^{\text{V}} + E^{\text{J}} + E_{\text{XC}}^{\text{B3LYP}} \quad (2.27)$$

denklemleri yardımıyla elde edilir. Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeni ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde devam etmektedir [5, 6].

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Stochastic arama yöntemi ile elde edilen yaklaşık 200 adet Li_mB_n ($m+n=4, 5, 6$) yapısı Gaussian 09 paket programı kullanılarak B3LYP/6-311 baz deti kullanılarak hızlı bir optimizasyona tabi tutulmuştur. Bu optimizasyon sonucunda elde edilen en düşük enerjili yapılar yine aynı program ve B3LYP/6-311G++ yöntemi kullanılarak daha ayrıntılı bir optimizasyona tabi tutulmuştur. Optimizasyon sırasında yapıların titreşim frekansları, homo-lumo enerji aralığı gibi bazı özellikler de hesaplanmıştır. Bundan sonra elde edilen yapılardan iki tanesi seçilerek hidrojen eklenmiş ve yapıların hidrojen depolama kabiliyetleri ölçülmüştür.

3.1. LiB Topaklar

Elde edilen LiB topaklar üç alt grupta incelenmiştir.

3.1.1. Dört Atomlu LiB Topaklar

Dört atomlu LiB topaklar Li_1B_3 , Li_2B_2 , Li_3B_1 olarak üç farklı alt gruptan oluşmaktadır. Li_1B_3 topağının bir tane izomeri bulunmakta ve optimize olmuş geometrisi Şekil 3,1'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bu yapı üçgen şeklinde bir B_3 topağına bağlı Li atomundan oluşmaktadır. Bu yapıda B-B ortalama mesafesi 1,550Å dır. Li-B arası mesafeyse 2.105Å olarak bulunmuştur. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3 13 de gösterilmiştir. Li_2B_2 topağının da bir tane izomeri bulunmuştur. Optimize olmuş geometrisi Şekil 3,2'de gösterilmiştir. İzomerin merkez atomlarını birbirine 1.529 Å bağ uzunluğu ile bağlı olan iki B atomu oluşturmaktadır. İki Li atomunun her biri B atomları ile iki bağ yapmış ve her bir Li-B bağ uzunluğu 2.183 Å olarak bulunmuştur. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.14'de gösterilmiştir. Li_3B_1 topağının bir tane izomerinin olduğu bulunmuştur. Bu topağın izomerinin optimize olmuş geometrisi Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Topağın merkez atomu B dur. B atomu üç Li atomu ile ayrı ayrı bağ yapmıştır. Oluşan bu bağların her biri 2.139 Å

uzunluğundadır. Topağın B ve Li atomlarının değerlik elektronları sayesinde topağın geometrisi merkezinde B atomu bulunan köşelerini de üç Li atomunun oluşturduğu üçgen şeklindedir. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.15 de gösterilmiştir.

3.1.2. Beş Atomlu LiB Topakları

Beş atomlu LiB topaklar Li_1B_4 , Li_2B_3 , Li_3B_2 , Li_4B_1 olmak üzere dört farklı alt grupta oluşmaktadır.

Li_1B_4 topağının dört farklı izomeri bulunmaktadır. Bu izomerlerin optimize olmuş geometrileri Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Birinci izomeri olarak adlandırılan topak dörtgen şeklindeki dört B atomu ve bu geometrik yapıya bağlı Li atomunda oluşmaktadır. Topaktaki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.632Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu ise 2.179 Å olarak hesaplanmıştır. Topağın İkinci izomerinin geometrik şekli düzgün doğrusaldır. İkinci izomerde bir tane Li-B ve üç tane B-B bağı bulunmaktadır. Li-B ortalama bağ uzunluğu bağının uzunluğu 2.127Å , B-B ortalama bağ uzunluğu 1.542 Å dır. Üçüncü izomerin geometrisi olarak ana kısımda birbiri ile bağ yapmış üç B atomlarına bağlı bir B atomu ve bir Li atomu görülmektedir. İzomerideki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.605 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.252 Å dur. Fakat Li atomu yakın olan diğer bir B atomunun da etkisi altındadır. Li ve B atomlarının değerlik elektronları sebebiyle Li atomu B atomu ile açılı olarak bağlanmıştır. Dördüncü izomer, üçüncü izomer ile yakın geometriye sahiptir. Ancak Dördüncü izomerdeki Li atomu B atomlarının oluşturduğu düzlem geometriye dik olacak şekilde bağ yapmıştır. Bu izomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6228 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.237 Å dır. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.16 da gösterilmiştir.

Li_2B_3 topağının üç farklı izomeri bulunmaktadır. Bu izomerlerin optimize olmuş geometrileri Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Bu topağın birinci izomerinde üç B atomu ile bir Li atomu düzlem dörtgen oluştururlar ve bu düzlem geometriye dik olarak bağlanan Li atomundan oluşur. Aynı zamanda Li atomu bağlı olmadığı iki B atomunun etkisi altındadır. Bu sebepten ve Li,B atomlarının değerlik elektronları

dolayı Li atomu B atomlarının oluşturdukları düzlem geometriye dik olacak şekilde B atomuna bağlanmıştır. İzomerideki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.585 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.184 Å dır. İkinci izomerde B atomları birbirlerine bağlanarak geometrik olarak kırık doğruyu oluşturur. İki Li atomundan bir tanesi kırık doğru geometriyi oluşturan B atomların ikinci B atomu ile bağ yapmıştır. Ancak bu Li atomu aynı zamanda birinci ve üçüncü B atomlarının etkisi altındadır. Diğer Li atomuysa üçüncü B atomu ile bağ yapmıştır. İkinci izomerideki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.519 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.12 Å dır. Üçüncü izomerde B atomları birbirleri ile bağ oluşturarak kırık doğru geometrisini oluştur. İki Li atomun her biri ise ikinci ve üçüncü B atomları ile ayrı ayrı bağ yapmıştır. İlave olarak Li atomu birinci B atomunu etkisi altındadır. Üçüncü izomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.533Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.213 Å dır. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.17 de gösterilmiştir.

Li_3B_2 topağının iki farklı izomeri bulunmaktadır. Bu topağın izomerlerinin optimize olmuş geometrisi Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Birinci izomer birbirleri ile bağ yapmış iki B atomu herbiri ile ayrı ayrı bağ yapmış olan üç Li atomundan oluşmaktadır. Birinci izomerin geometrisi üç kollu yıldız şeklindedir. İzomerin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.539 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.1535 Å dır. İkinci izomerde birbirleriyle bağ yapmış B atomları bir Li atomu ile bağ yaparak kırık doğru geometrisini oluşturmuştur. İkinci izomerideki ikinci ve üçüncü Li atomları B atomlarının her biri ile ayrı ayrı bağ yapmıştır. İkinci izomerin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.521Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.1448 Å olarak hesaplanmıştır. B atomlarına bağlı bulunan Li atomlarının üçüncü Li atomuna etkisi dolayısıyla üçüncü Li atomu B atomuna doğrusala yakın bir açı ile bağlanır. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.18'de gösterilmiştir.

Li_4B_1 topağının bir tane izomeri bulunmaktadır. İzomerin merkez atom olan B atomuna dört tane Li atomu bağlanmıştır. Li atomları B atomuna değerlik elektronları sebebi ile açılı şekilde bağlanmıştır. Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.1365 Å olarak bulunmuştur. Topağın izomerisinin geometrisi üçgen piramit şeklindedir.

Bu izomerin optimize olmuş geometrisi Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Homo-Lumo elektron bulutu Şekil 3.19’da gösterilmiştir.

3.1.3 Altı Atomlu LiB Topakları

Altı atomlu LiB topaklar Li_1B_5 , Li_2B_4 , Li_3B_3 , Li_4B_2 , Li_5B_1 olmak üzere beş farklı alt gruptan oluşmaktadır.

Li_1B_5 topağının yedi farklı izomerisi bulunmaktadır. Bu izomerlerin optimize olmuş geometrileri Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Birinci izomer olarak adlandırılan topağın B atomları beşgen şeklindedir. Oluşan bu izomerinin geometrisi kenar uzunlukları farklı olan yarım petek şeklindedir. Bu geometrik yapıya bir Li atomu bağlanmıştır. B-B ortalama bağ uzunluğu 1.648 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.120 Å dır. Aynı zamanda Li atomu diğer bir B atomu ile etkileşim halindedir. İkinci izomerde birinci izomerde olduğu gibi topağın ikinci izomerinin B atomları beşgen şeklindedir. Oluşan bu izomerini geometrisi kenar uzunlukları farklı olan yarım petek şeklindedir. Bu geometrik yapıya bir Li atomu bağlanmıştır. B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6305 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.098 Å dır. Aynı zamanda Li atomu diğer iki B atomu ile etkileşim halindedir. Üçüncü izomer iki farklı geometrik yapının birleşmesinde meydana gelmiştir. Bunlar üç B atomunun birbiri ile bağlanarak oluşturduğu üçgen ve iki B atomu ile bir Li atomunun düzgün doğrusal geometrilerinin birleşmesi ile oluşmaktadır. B-B ortalama bağ uzunluğu 1.5992 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.112 Å dur. Dördüncü izomerin geometrisi düzgün olmayan doğrusaldır. B atomları ve Li atomları birbirlerine bağlıdır. B-B ortalama bağ uzunluğu 1.597 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.137 Å dır. Beşinci izomerin üçüncü izomerde olduğu gibi iki farklı geometrik yapının birleşmesinden oluşmuştur. Bunlar üç B atomu birbirleri ile bağlanarak oluşturduğu üçgen ve bu yapıya bağlı olan Li atomu ve iki B atomun oluşturduğu düzgün doğrusal olan iki geometrik yapının birleşmesi ile oluşmaktadır. B-B ortalama bağ uzunluğu 1.629 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.268 Å dır.

Altıncı izomerdeki B atomları birbirleri ile birleşerek kırık doğru geometrisi oluşturmuş ve Li atomu üçüncü B atomuna bağlanmıştır. Bu izomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6095 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.184 Å dur. Yedinci izomerdeki B atomlarından bir tanesi diğer B atomları ile dört bağ yapmıştır. Diğer dört B atomunun ikişer bağ yapmıştır. Li atomu ise iki B atomu ile bağ yapmıştır. Bu izomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6435 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.147 Å dır. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.20’de gösterilmiştir.

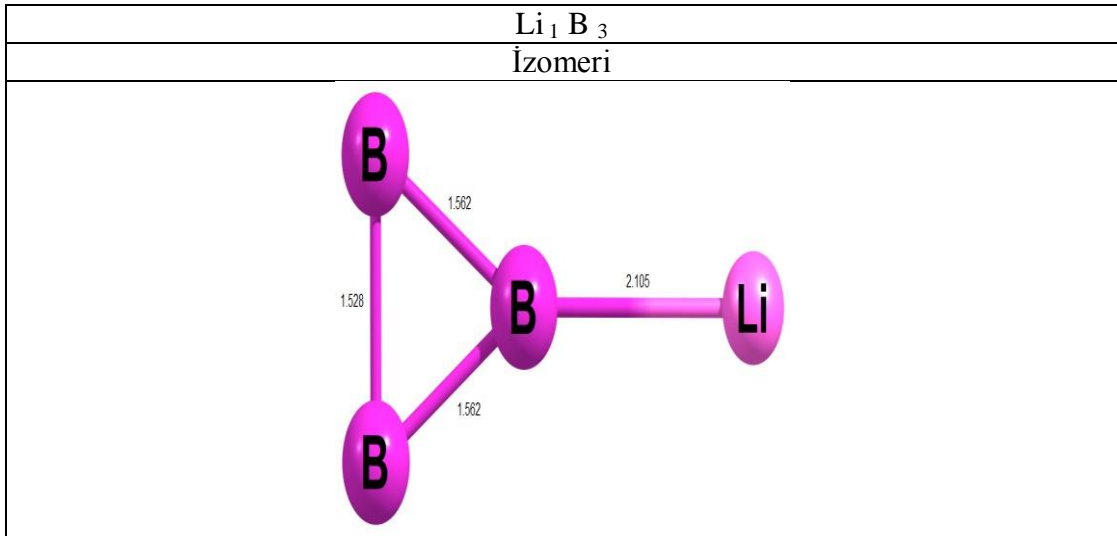
Li_2B_4 topağının beş farklı izomeri bulunmaktadır. Bu topağın izomerlerinin optimize olmuş geometrileri Şekil 3.9’da gösterilmiştir. Birinci izomerin geometrik yapısına bakıldığında B atomları birbiriyle bağ yapmış dörtgen geometri şeklindedir. Bu geometrik yapıya iki Li atomu da bir B atomuna bağlandığı görülmüştür. Birinci izomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.60175 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.0435 Å dır. İkinci izomerde geometrik yapısı dört B atomunu dikdörtgen geometrik yapı oluşturmuştur. Bu geometrik yapıya iki Li atomun her biri farklı B atomları ile iki bağ yapmıştır. Bu topağın ikinci izomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6328 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.146 Å dır. Üçüncü izomerinin geometrisi düzgün olmayan doğrusaldır. İzomerin her iki tarafında Li atomları B atomlarına bağlıdır. Ayrıca şekilde görüldüğü gibi Li atomu üç B atomu ile etkileşmektedir. Topağın bu izomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.549 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.138 Å dur. Dördüncü izomerde üç B atomu üçgen geometri oluşturmuştur. Bu geometrik yapıdaki B atomlarında bir tanesine Li atomu bir tanesine B atomu bağlanmış ve bağlanmış olan B atomu ile diğer Li atomu bağ yapmıştır. Ayrıca ilk Li atomu yakın olan diğer B atomu ile etkileşmektedir. Dördüncü izomerin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6325 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.087 Å dır. Beşinci izomer dördüncü izomere benzer geometrik yapıya sahiptir. Ancak beşinci izomerin bağ uzunluklar ve Li-B atomları arasındaki bağ açıları dolayısıyla Li konumu farklıdır. Li atomları bağlı oldukları B haricinde diğer bir B ile etkileşim göstermektedir. Beşinci izomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.6338 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.106 Å dır. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.21 de gösterilmiştir.

Li_3B_3 topağının altı farklı izomeri bulunmaktadır. Bu topaklarının optimize olmuş geometrileri Şekil 3.10 da gösterilmiştir. Birinci izomer üç B atomunun birbirleri ile bağ yapması ve B atomlarından iki tanesi ile üç Li atomunun bağlanmasıyla oluşur. İzomerideki bir Li atomu iki B atomu ile aynı anda bağ yaparken diğer iki Li atomu ise iki B atomu ile tek olarak bağ yapmıştır. Oluşan izomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.610 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.071 Å dır. İzomeri düzlemsel geometriye sahiptir. İkinci ve üçüncü izomerlerin geometrisi birinci izomerin geometrisine benzerdir. Fakat aralarındaki farklar ise ikinci ve üçüncü izomerlerin Li atomları etkileştikleri B atomlarına daha yakın oldukları için izomerin geometrileri değişmekte düzlemsel geometri oluşmamaktadır. İkinci izomer için B-B ortalama bağ uzunluğu 1.612 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.0848 Å dır. Üçüncü izomer için B-B ortalama bağ uzunluğu 1.625 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.10825 Å dır. Dördüncü izomerdeki üç B atomu birbiri ile bağlanması ve oluşan geometrinin her iki yanına iki Li atomun bağlanması ile oluşan yeni geometrik yapı kırık doğrudur. Bu geometrik yapının ikinci B atomuna bir Li atomu eklenmesiyle dördüncü izomer oluşmuştur. Geometrik yapısı düzlemsel değildir. İzomerinin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.529 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.119 Å dır. Beşinci izomerin sahip olduğu üç B atomu birbirleri ile bağ yapmış ayrıca yanlarda bulunan B atomlarının bir tanesi iki Li atomu ile diğeri ise bir Li atomu ile bağ yapmıştır. İzomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.5355 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.11485 Å olarak bulunmuştur. Altıncı izomeride Li atomlarının her biri ikişer B atomu ile bağ yapmaktadır. B atomları ise kendi aralarında bağ yapmıştır. İzomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.554 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.1728 Å olarak bulunmuştur. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.22 de gösterilmiştir.

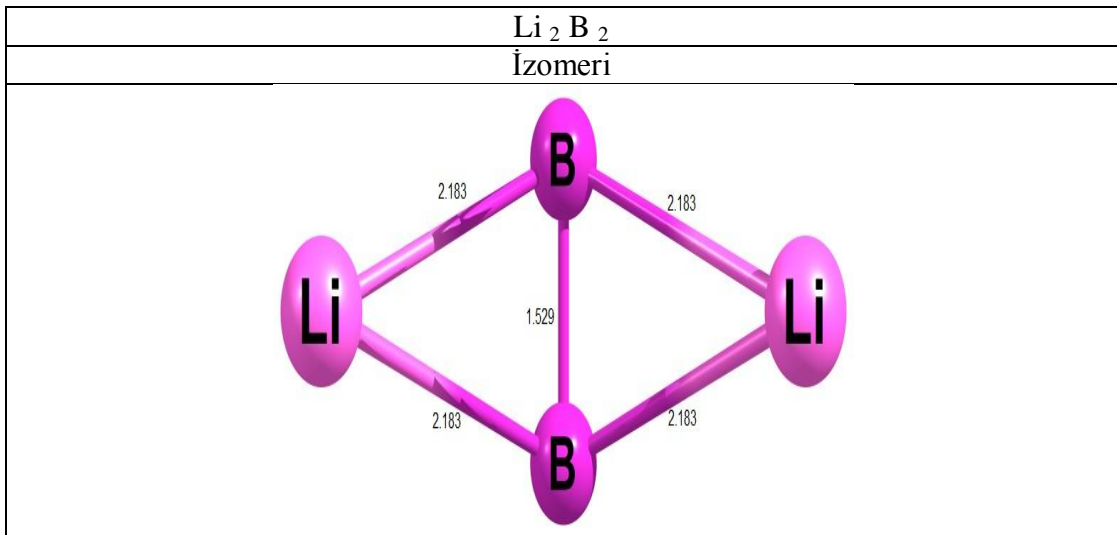
Li_4B_2 topağının üç farklı izomeri bulunmaktadır. Bu izomerlerin optimize olmuş geometrileri Şekil 3.11 de gösterilmiştir. Birinci izomerde birbirine bağlanmış iki B atomuna dört Li atomunun her biri B atomları ile iki bağ yapmıştır. İzomerinin geometrisi dört kollu yıldız şeklindedir. Birinci izomerin B-B ortalama bağ uzunluğu 1.527 Å , Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.18875 Å dır. İkinci izomerde birbirine bağlanmış iki B atomuna üç Li atomunun her biri B atomları ile iki bağ yapmıştır. Dördüncü Li atomu ise bir B atomu ile bağ yapmıştır. Kısaca bir B atomu beş bağ diğer B atomu ise dört bağ yapmıştır. İzomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.525

A, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.14085 Å olarak bulunmuştur. Üçüncü izomerin atomlarını oluşturan B atomlarının her biriyle üç Li atomu bağ yapmıştır. Li ve B atomlarını değerlik elektronları sayesinde Li atomları merkez atomlar olan B atomlarına açılı bağlanmışlardır. İzomerdeki B-B ortalama bağ uzunluğu 1.524 Å, Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.1215 Å olarak bulunmuştur. İzomerlerin Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.23'te gösterilmiştir.

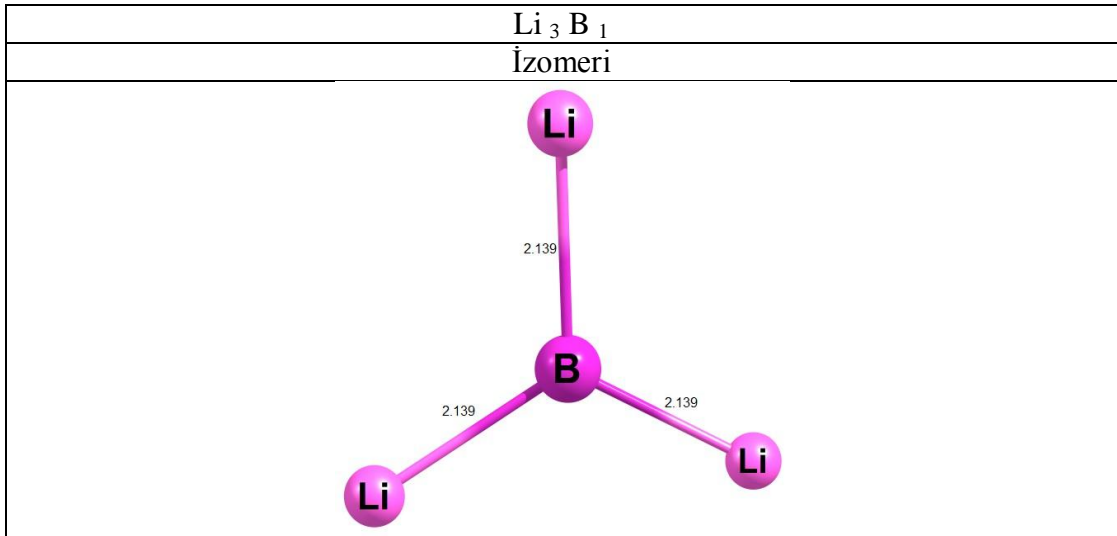
Li_5B_1 topağının bir tane izomeri bulunmaktadır. Bu topağın izomerinin optimize olmuş geometrisi Şekil 3.12 de gösterilmiştir. Topağın bu izomerisinin merkez atomunu B atomu oluşturmaktadır. Merkez atom olan B beş tane Li atomu ile bağ yapmıştır. İzomerdeki Li-B ortalama bağ uzunluğu 2.11 Å olarak bulunmuştur. İzomerin Homo-Lumo elektron bulutu Şekil 3.24 te gösterilmiştir.



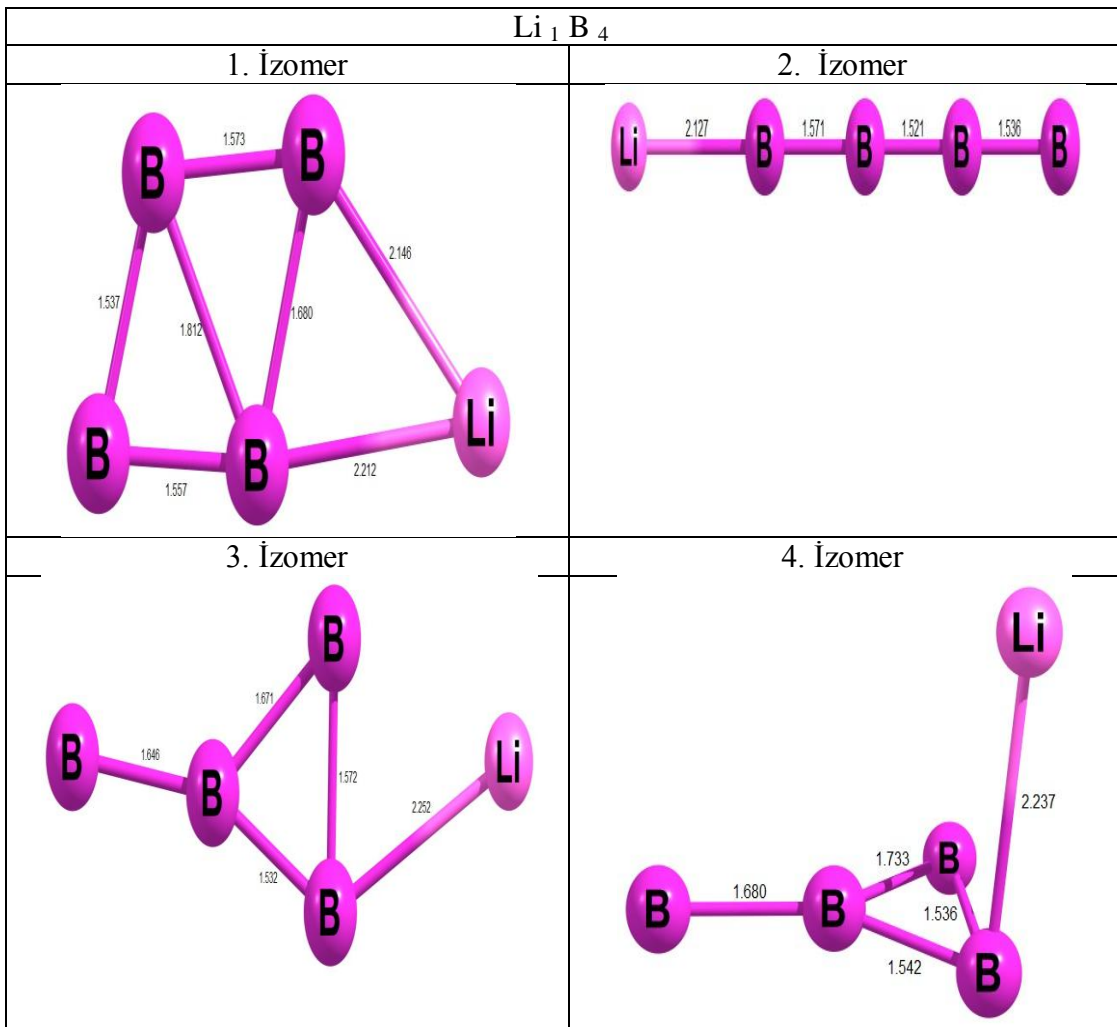
Şekil 3.1. Li_1B_3 İzomeri



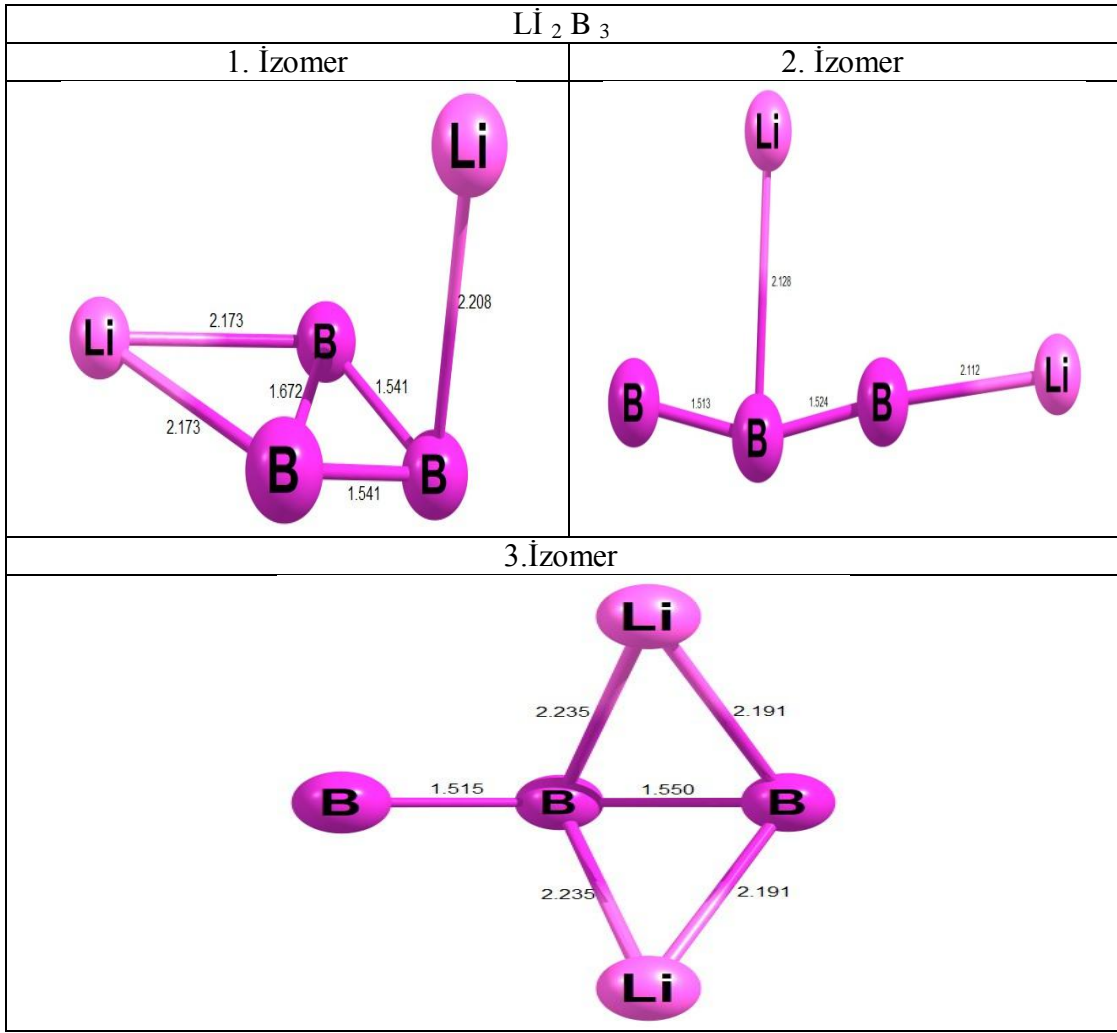
Şekil 3.2. Li_2B_2 İzomeri



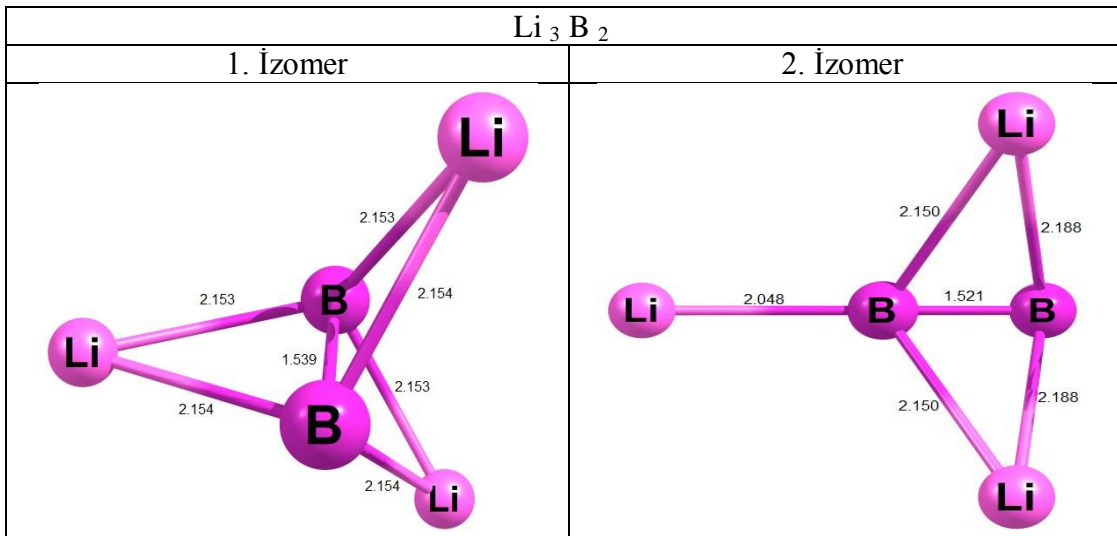
Şekil 3.3. Li_3B_1 İzomeri



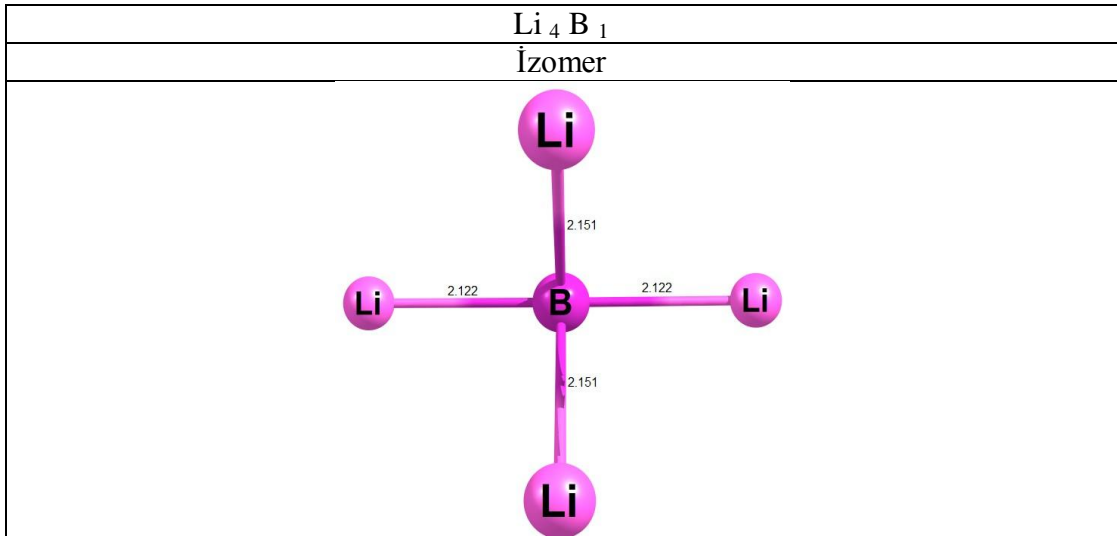
Şekil 3.4. Li_1B_4 İzomerleri



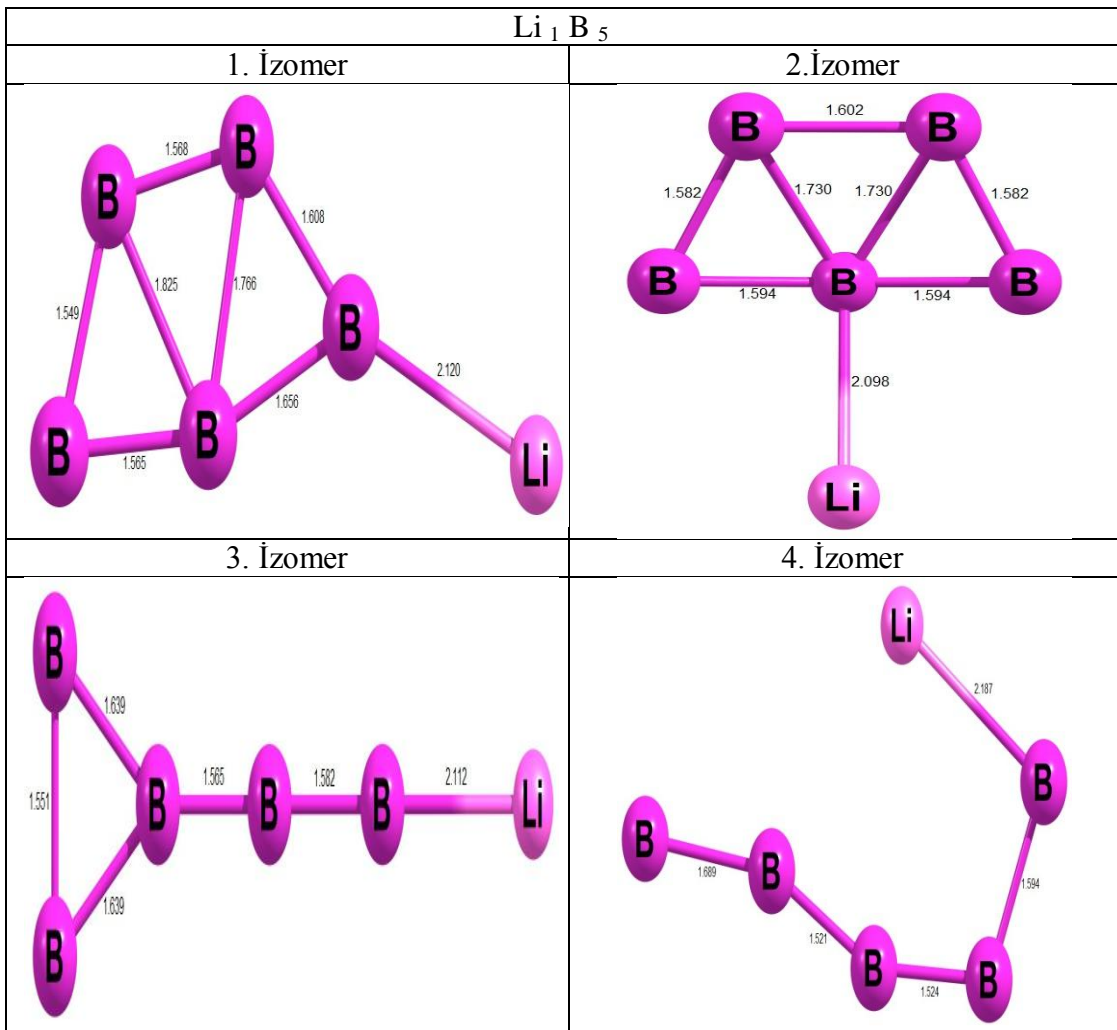
Şekil 3.5. Li_2B_3 İzomerleri



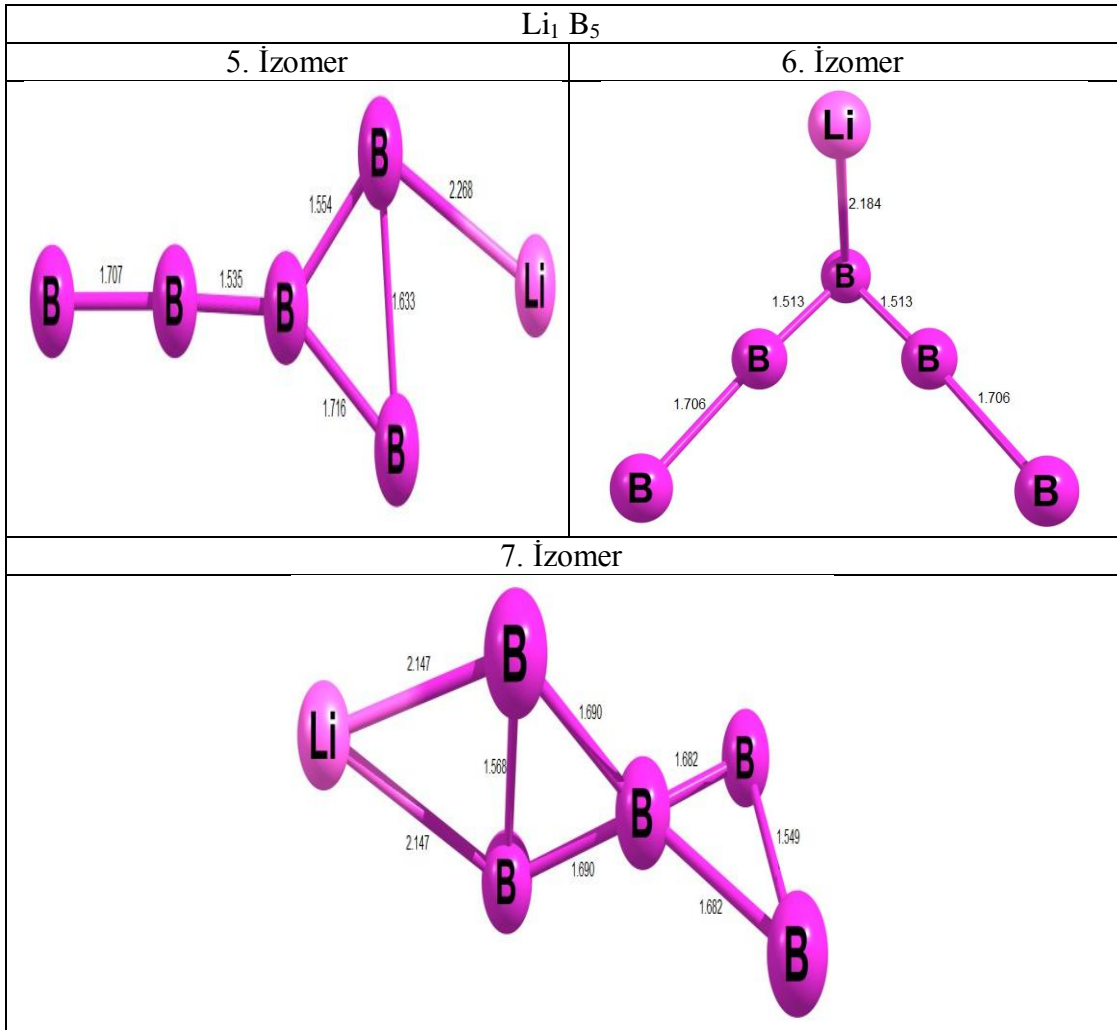
Şekil 3.6. Li_3B_2 İzomerleri



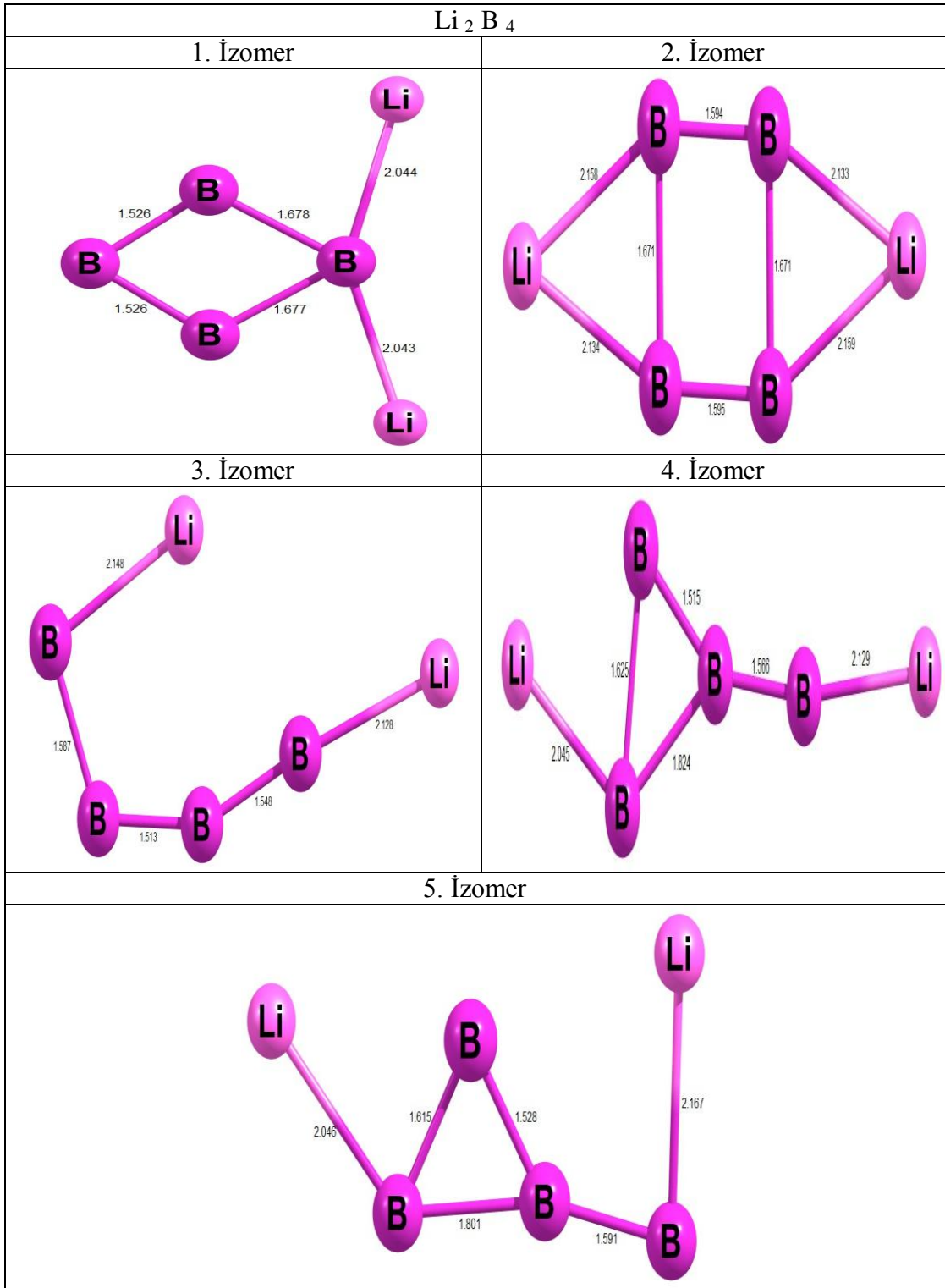
Şekil 3.7. Li_4B_1 İzomeri



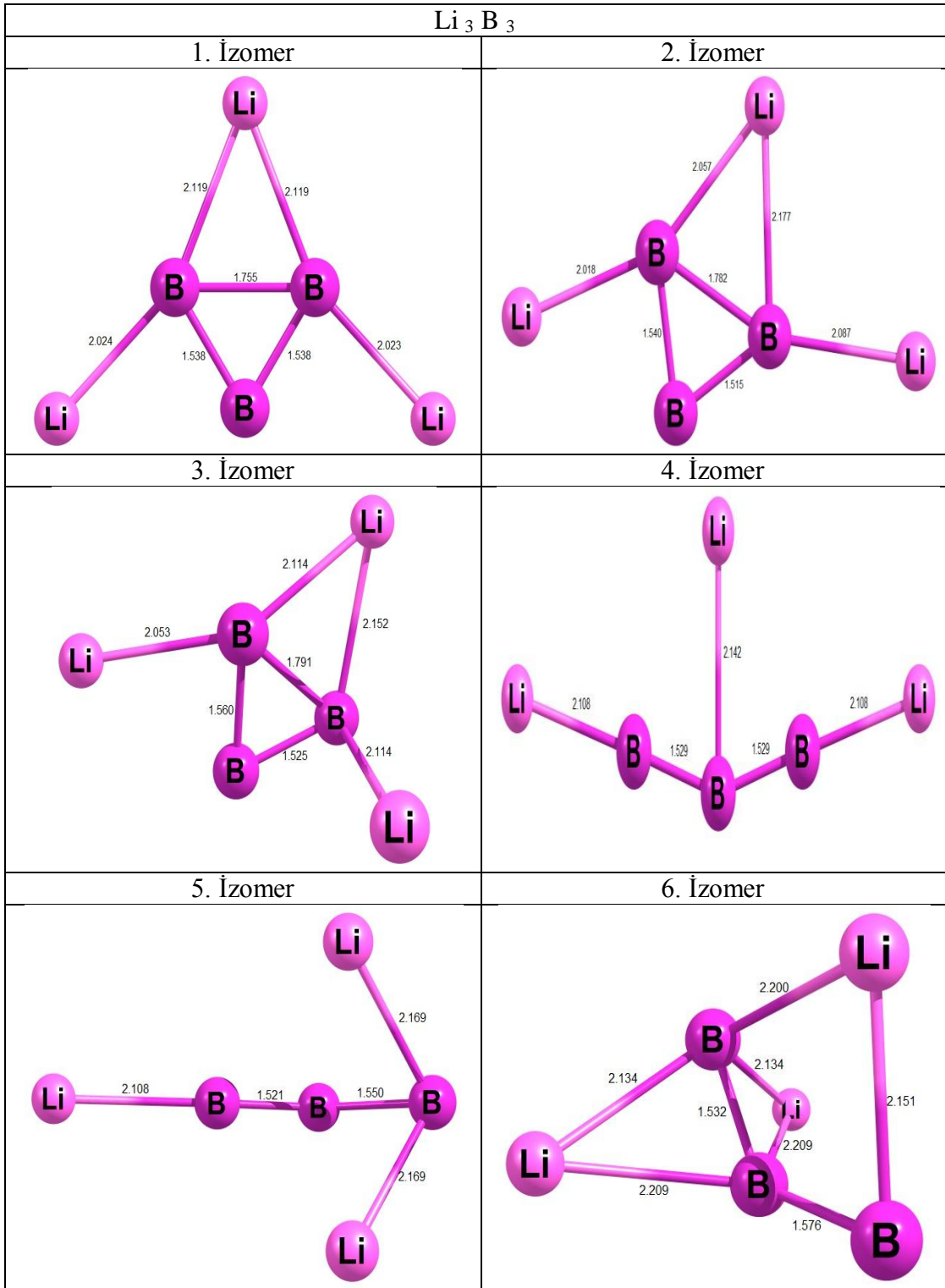
Şekil 3.8. Li_1B_5 İzomerleri



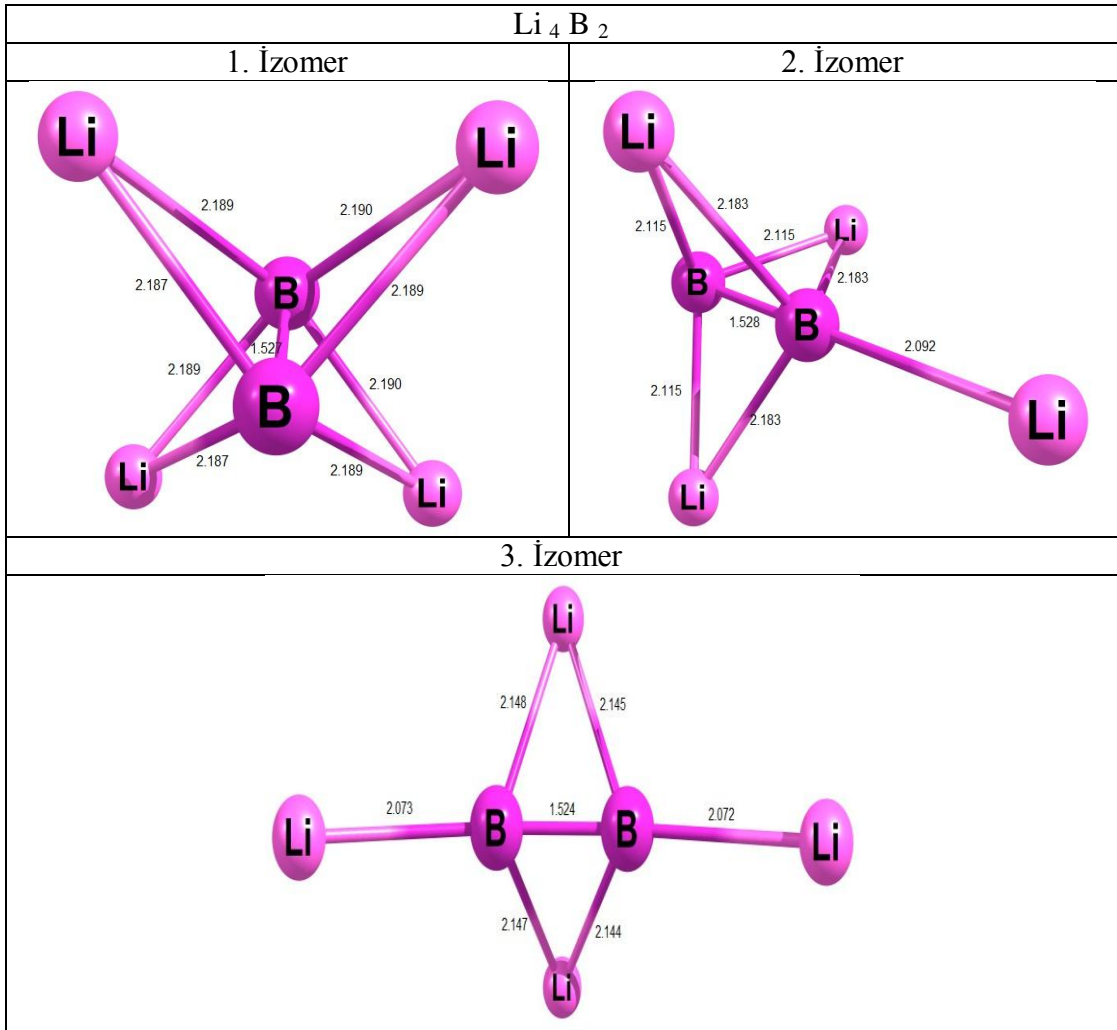
Şekil 3.8. Li_1B_5 İzomerleri



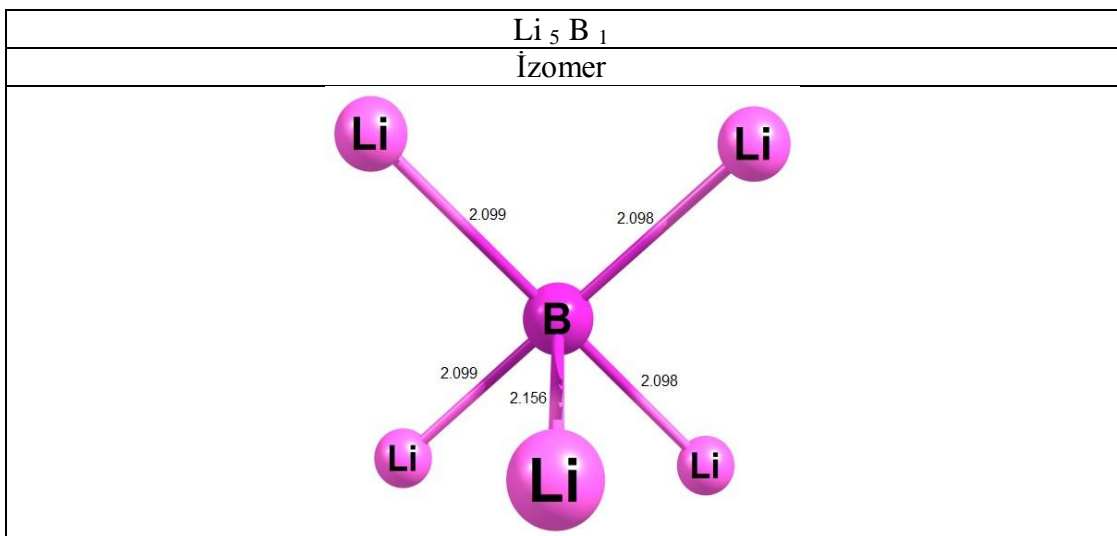
Şekil 3.9. Li_2B_4 İzomerleri



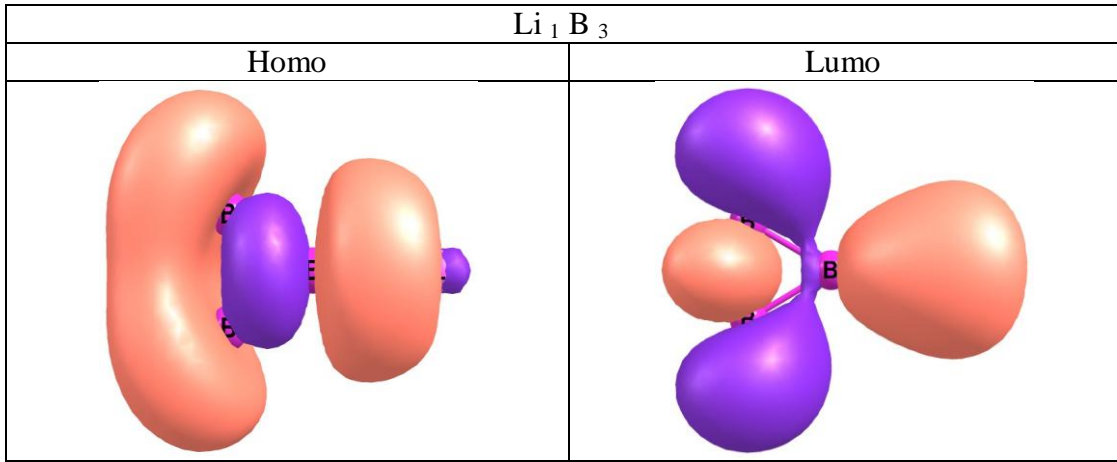
Şekil 3.10. Li_3B_3 İzomerleri



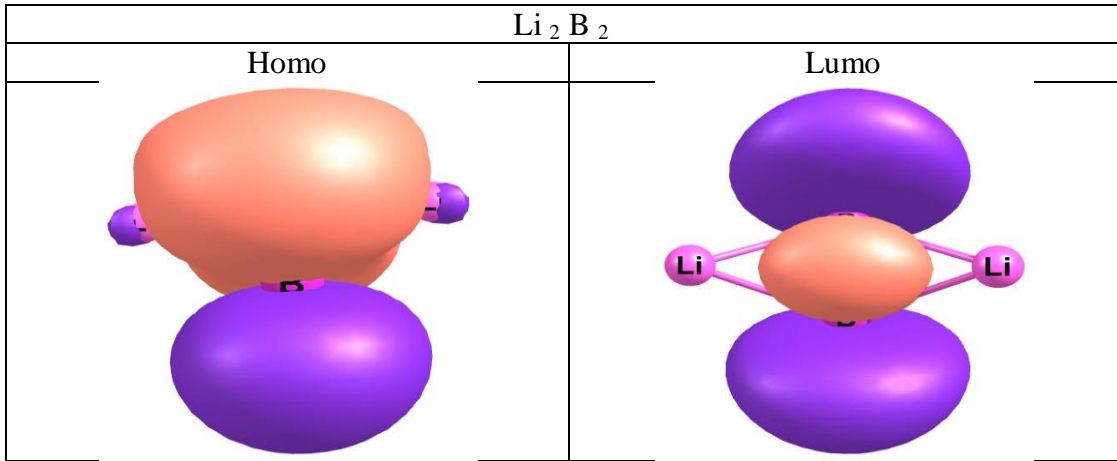
Şekil 3.11. Li_4B_2 İzomerleri



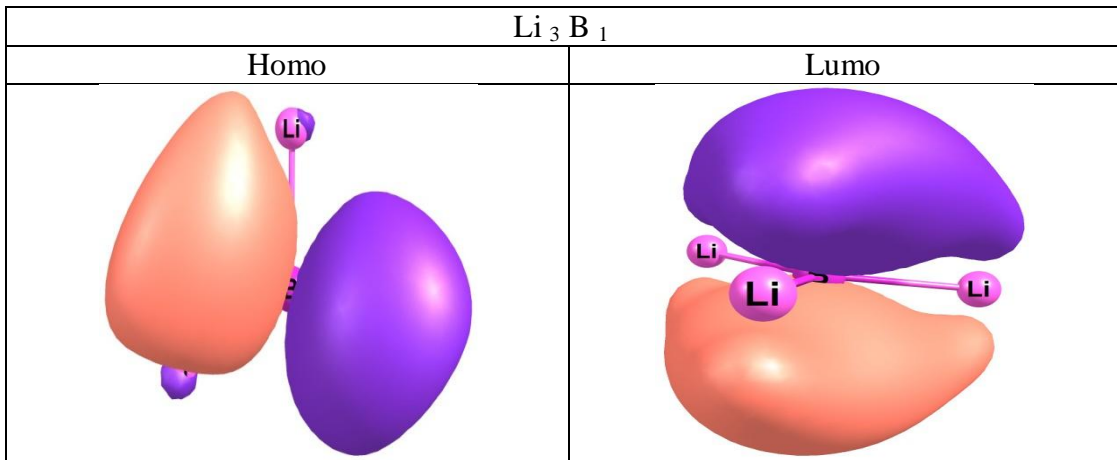
Şekil 3.12. Li_5B_1 İzomerleri



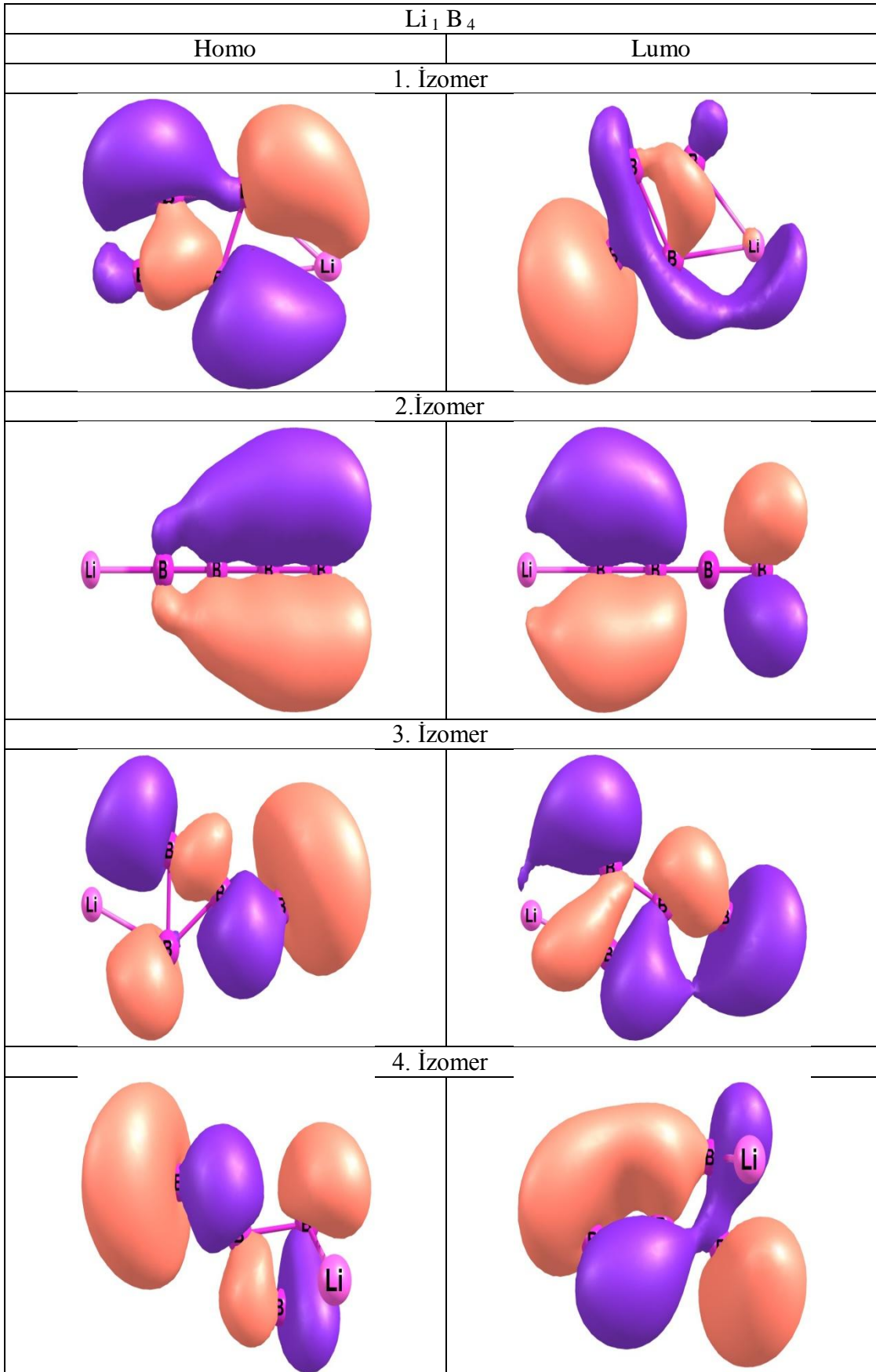
Şekil 3.13. Li₁B₃ İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



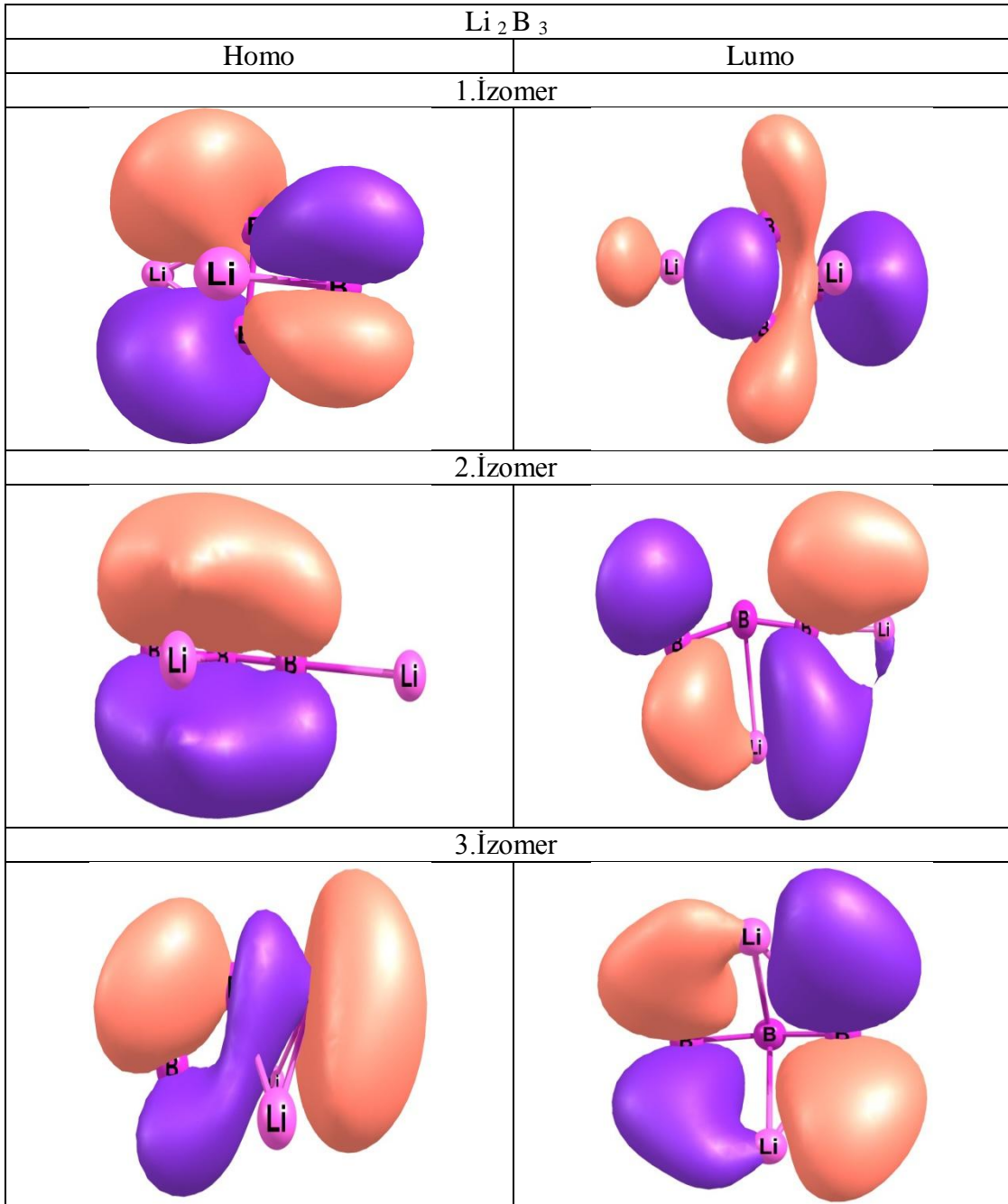
Şekil 3.14. Li₂B₂ İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



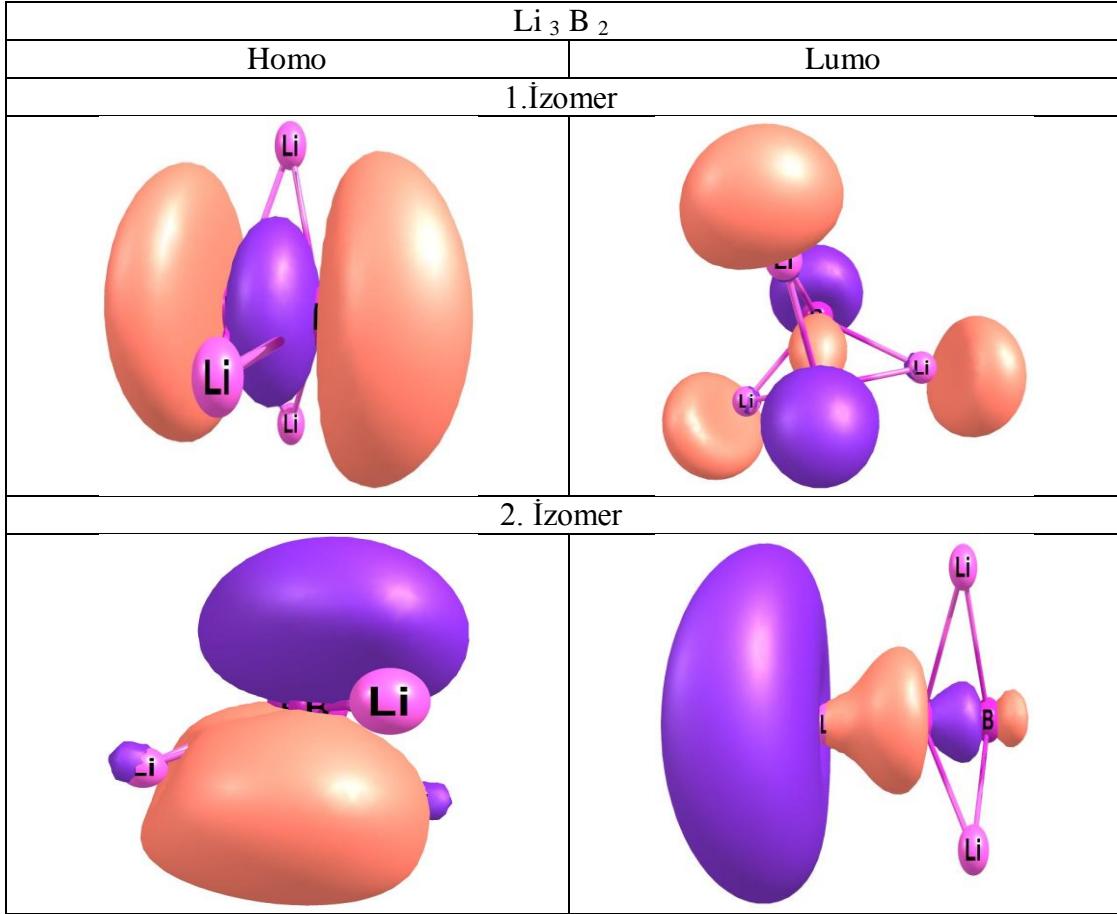
Şekil 3.15. Li₃B₁ İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



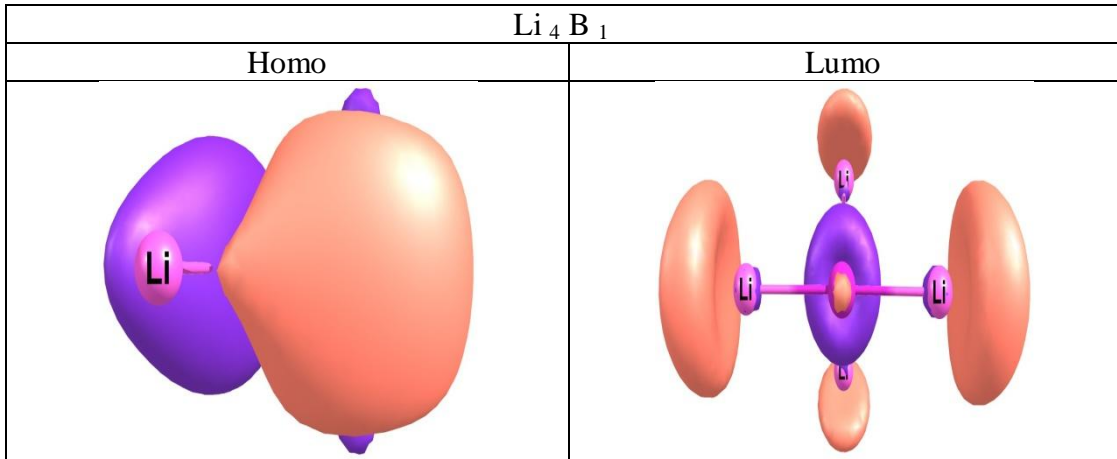
Şekil 3.16. Li₁B₄ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



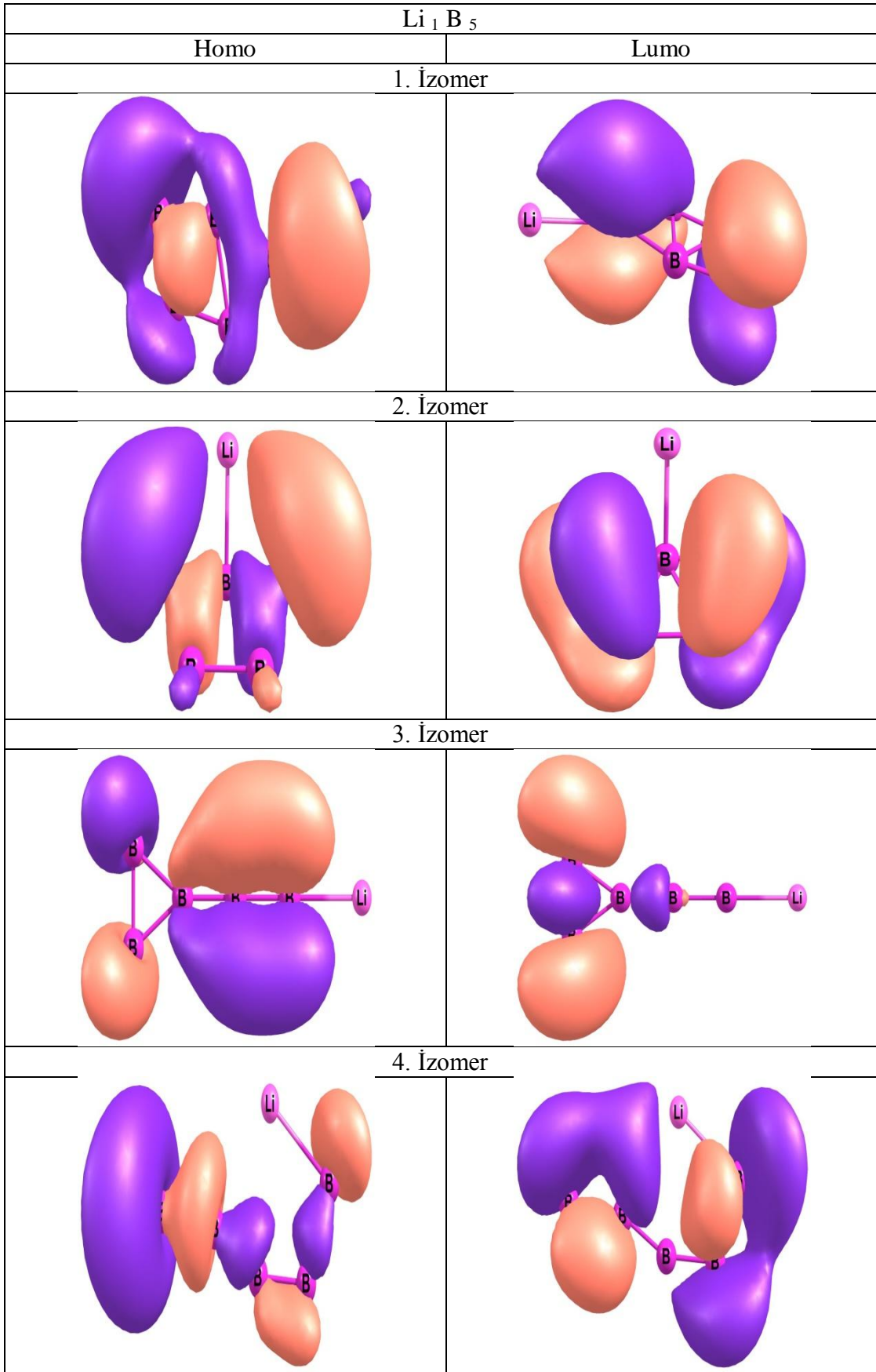
Şekil 3.17. Li₂B₃ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



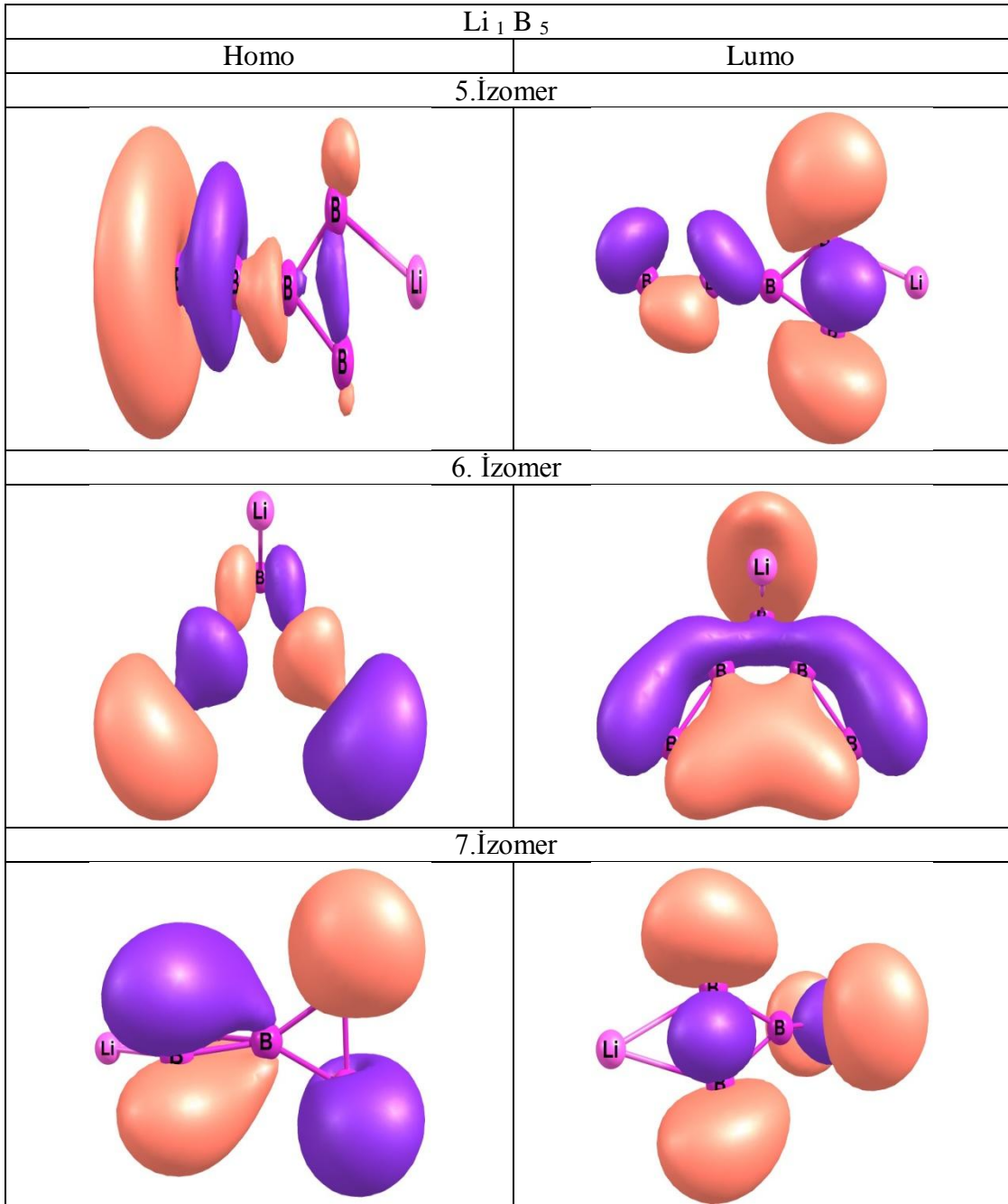
Şekil 3.18. Li₃B₂ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



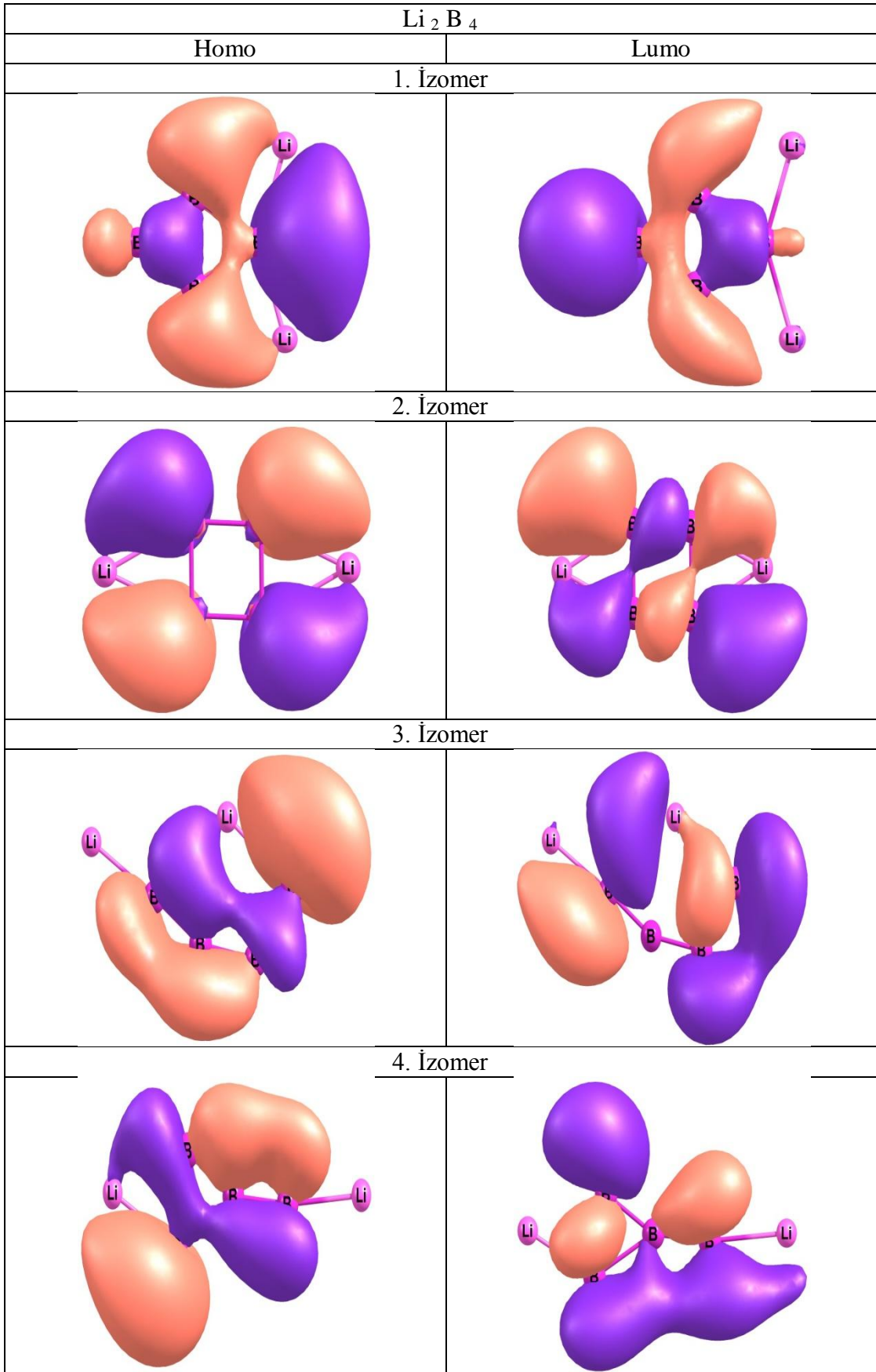
Şekil 3.19. Li₄B₁ İzomeri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



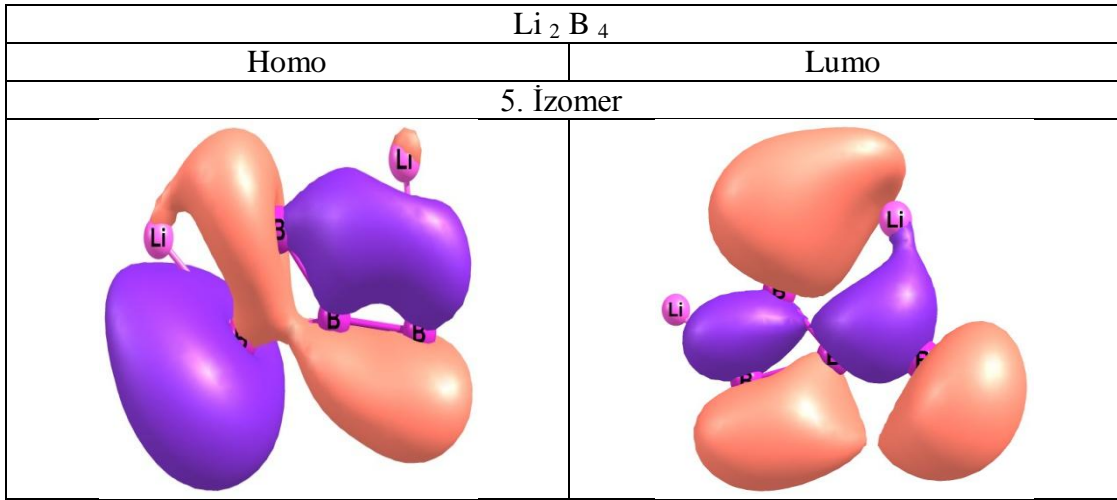
Şekil 3.20. Li_1B_5 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



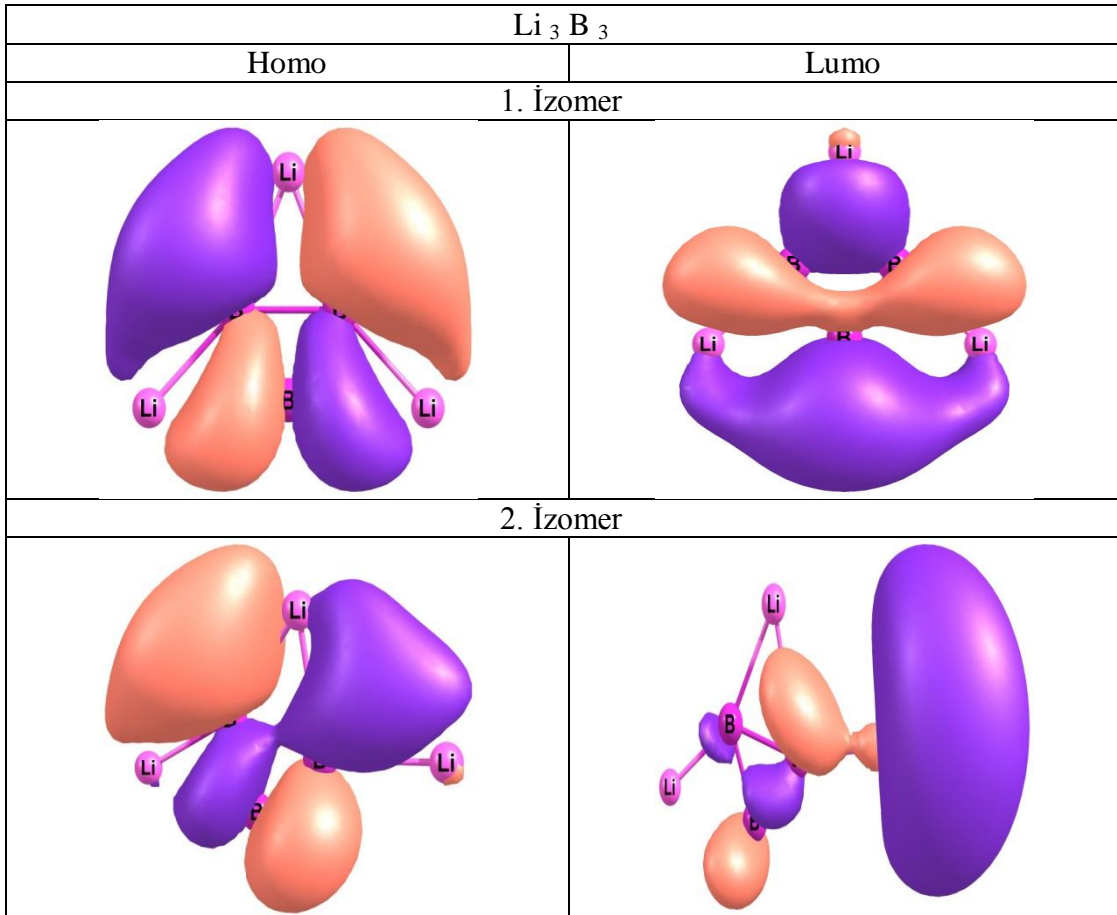
Şekil 3.20. Li_1B_5 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



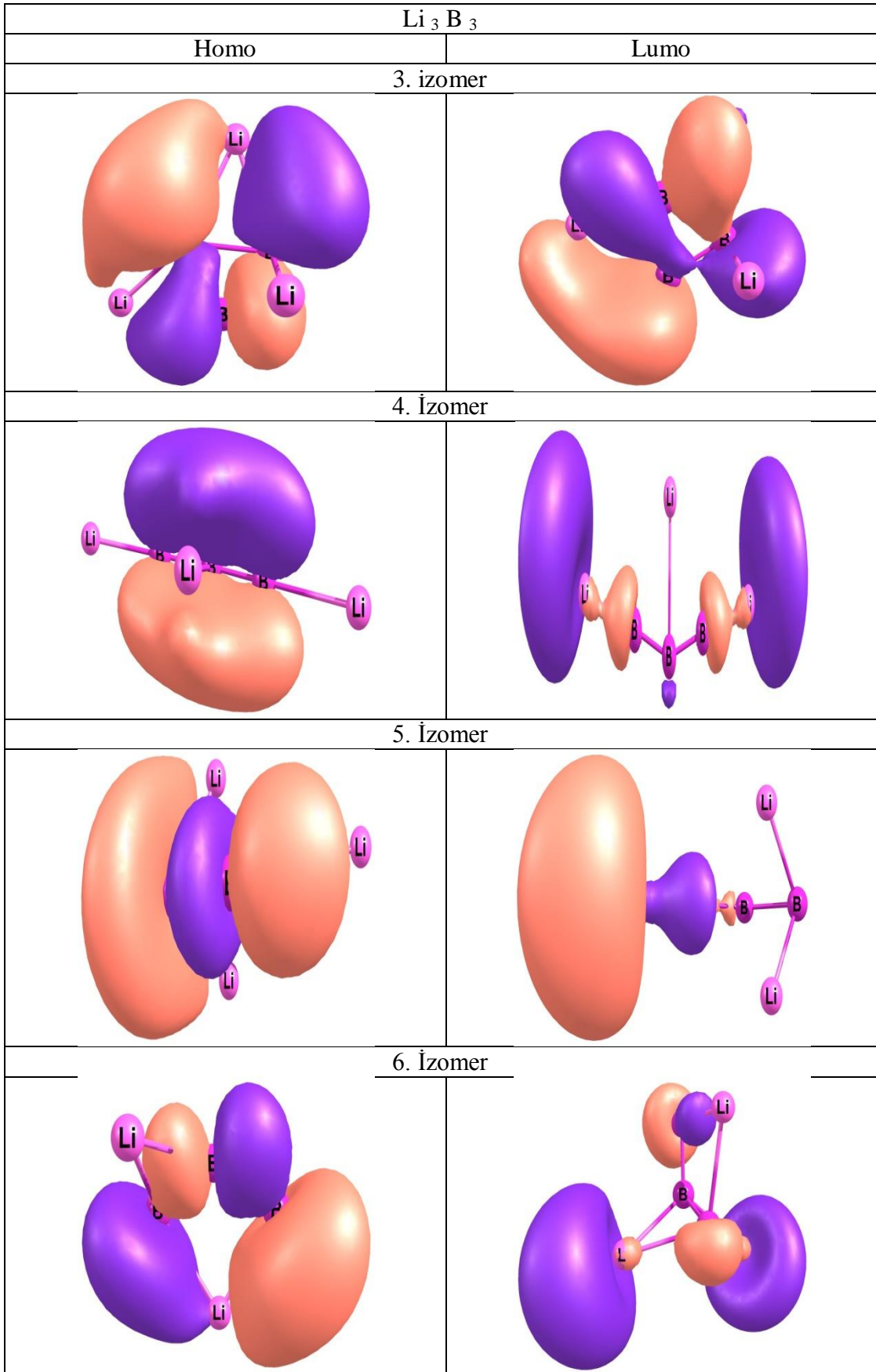
Şekil 3.21. Li₂B₄ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



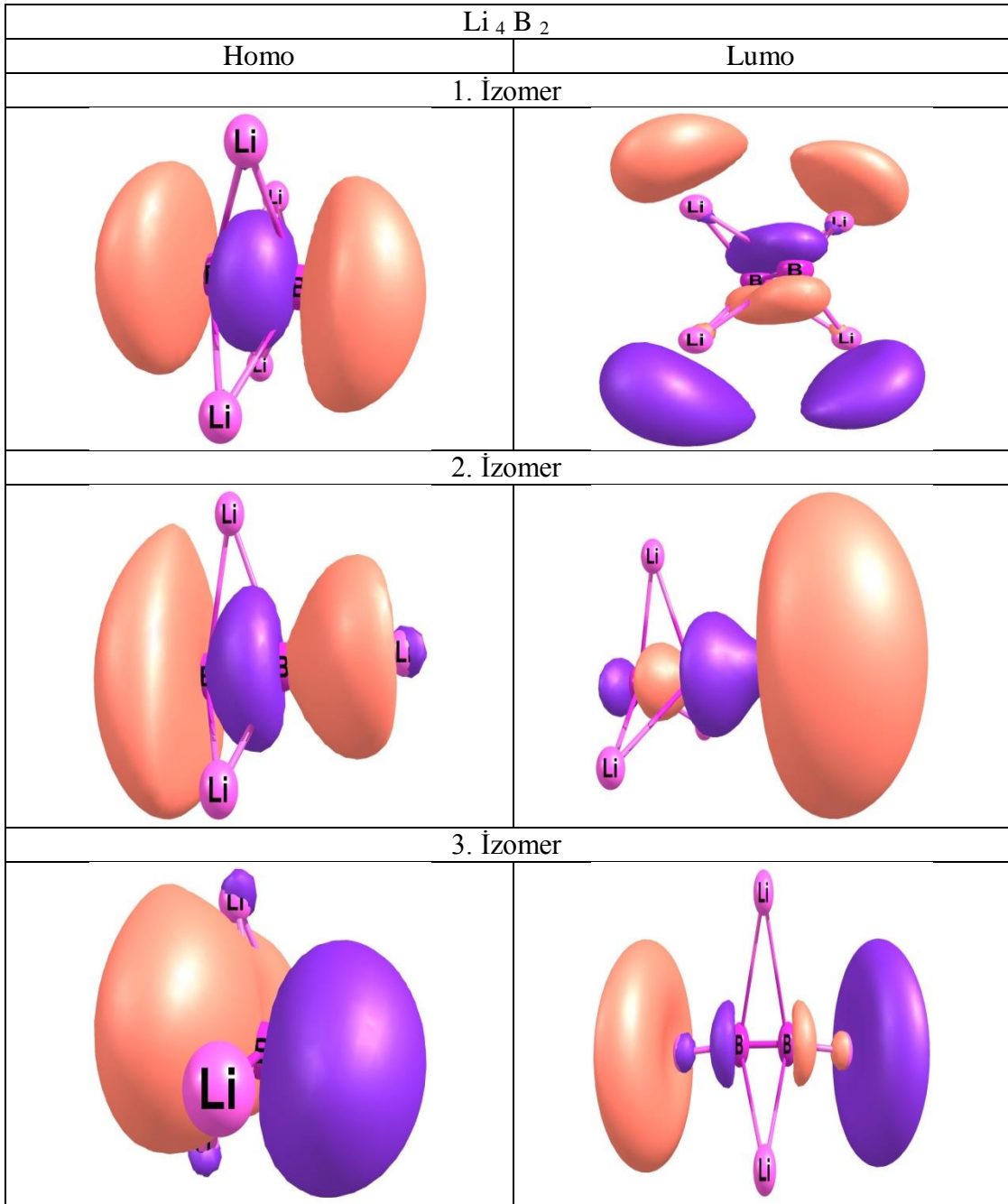
Şekil 3.21. Li₂B₄ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



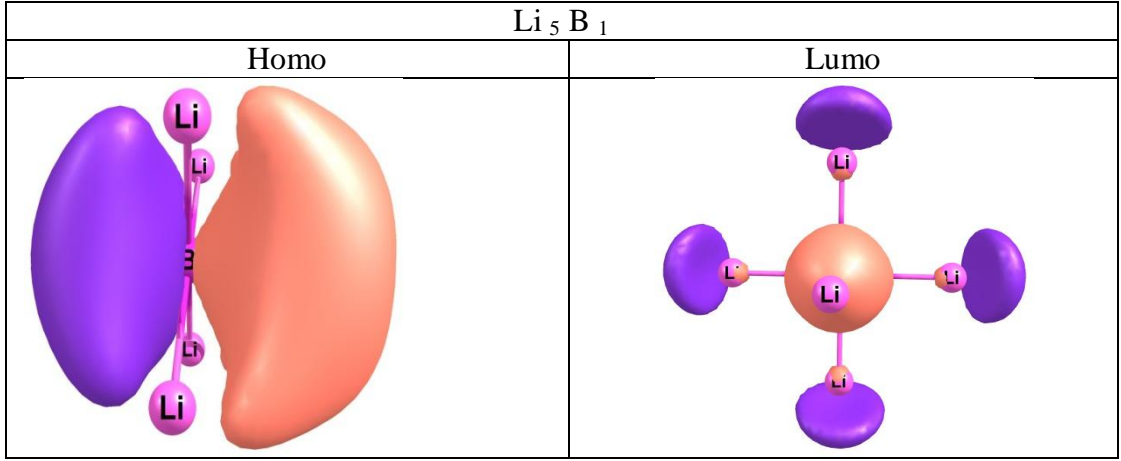
Şekil 3.22. Li₃B₃ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



Şekil 3.22. Li_3B_3 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



Şekil 3.23. Li₄B₂ İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları



Şekil 3.24. Li_5B_1 İzomerleri HOMO-LUMO Elektron Bulutları

3.2 LiB Topakların Enerji Grafikleri

3.2.1 Dört Atomlu LiB Topakların Enerji Grafikleri

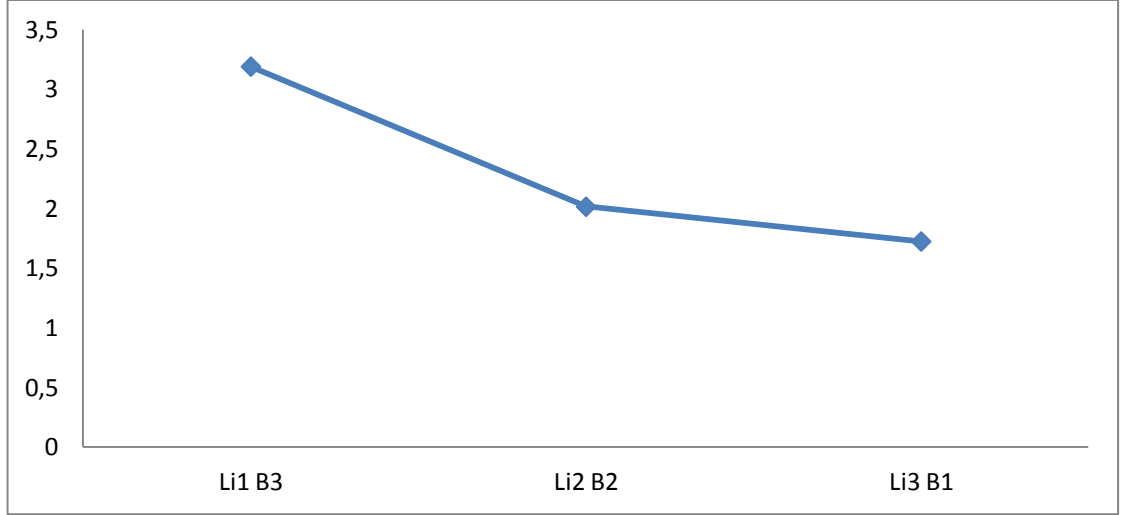
Li_1B_3 , Li_2B_2 ve Li_3B_1 topaklarının toplam enerjileri, ortalama bağ enerjileri, Homo-Lumo enerji farkları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Dört Atomlu LiB Topaklarının Toplam Üç İzomerisinin Toplam Enerjileri, Ortalama Enerjileri ve Homo-Lumo Enerji Farkları

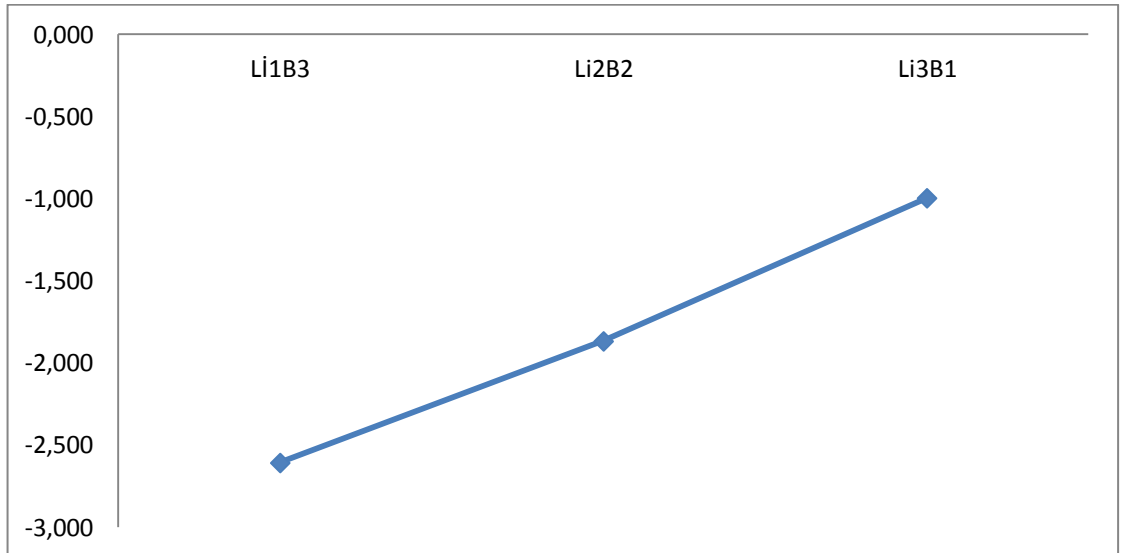
	Toplam Enerji (eV)	Ortalama Bağ Enerjileri (eV)	Homo-Lumo Enerji Farkları (eV)
Li_1B_3	-2227,497	-2,609	3,189589
Li_2B_2	-1757,316	-1869	2,015842
Li_3B_1	-1286,612	-0,998	1,724503

Bu üç dört atomlu LiB topakların Homo-Lumo enerji farkı karşılaştırması Şekil 3.25’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi dört atomlu LiB topakların Homo-Lumo enerji farkları Li_1B_3 için en yüksek, Li_3B_1 için en düşüktür. Bu topakların izomerlerindeki B atom sayılarının azalması ve Li atom sayılarının artması ile Homo-Lumo enerji farkı azaldığını göstermektedir. Yani en düşük uyarılma enerjileri azalmaktadır. Dolayısıyla daha küçük bir elektrik potansiyel veya foton ile elektronlar Lumo orbitallerinin içerisine geçiş yapabilirler. Ayrıca ortalama bağ enerjilerinin karşılaştırılması Şekil 3.26’de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü Grafikteki topakların ortalama bağ enerjisi birbirinden farklı ve negatif değerlikli olması topaklardaki oluşan bağların ancak dışarıdan bir enerji verilerek koparılabilceğini anlatır. Dolayısıyla bor atomunun bağ yapma kabiliyetinin fazla olması ile topaklardaki bor atomların fazlalığı yüzünden topaklardaki bağları kopartmak için daha fazla dışarıdan enerji gerekmektedir. Yani topakların izomerlerine dışarıdan bir enerji verildiği zaman bağlar koparılabilir. Dolayısıyla Li_1B_3 , Li_2B_2 , Li_3B_1 gittikçe ortalama bağ enerjisi artmaktadır. Kısacası topaklardaki

B sayısı azaldıkça ortalama bağ enerjileri artmaktadır. Bunun nedeni bor atomunun kuvvetli bağ yapma kabiliyetinin lityum atomundan çok büyük olmasıdır.



Şekil 3.25. Dört Atomlu Li B Topakların Homo-Lumo Enerjileri ((Alfa) (eV)) Karşılaştırılması



Şekil 3.26. Dört Atomlu LiB Topakların Ortalama Bağ Enerjilerinin Karşılaştırılması

3.2.2. Beş Atomlu LiB Topakların Enerji Grafikleri

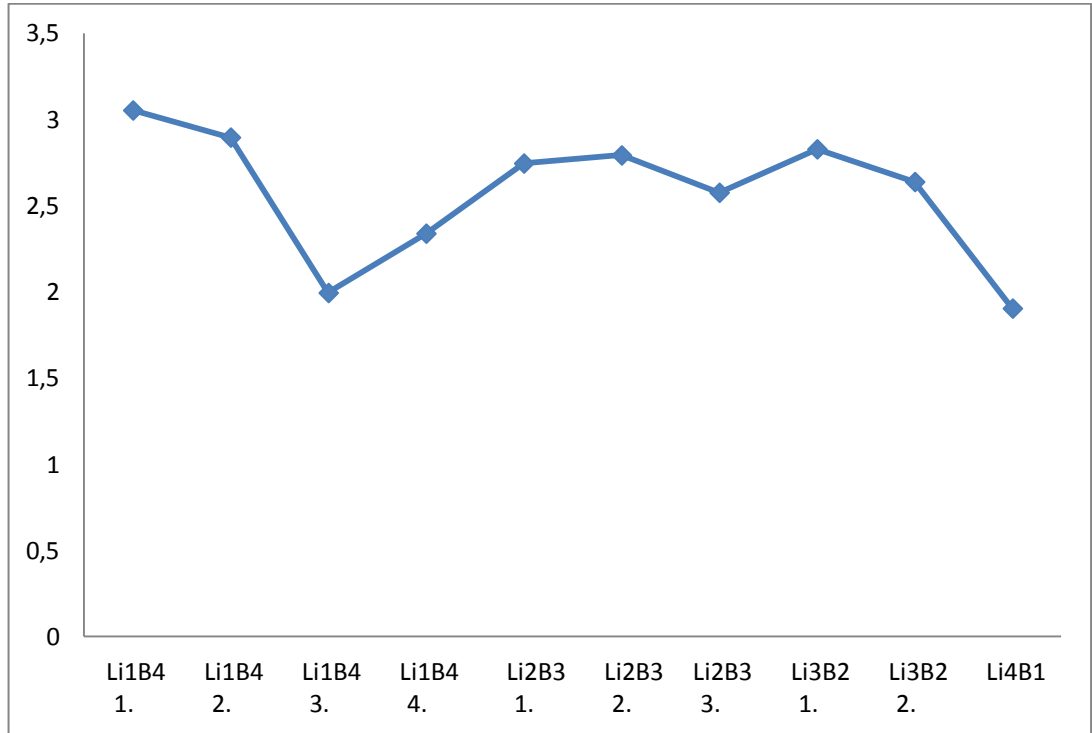
Beş atomlu LiB topaklar Li_1B_4 , Li_2B_3 , Li_3B_2 , Li_4B_1 olmak üzere dört farklı alt gruptan oluşmaktadır. Li_1B_4 topağının dört farklı izomeri bulunmakta, Li_2B_3 topağının üç farklı izomeri bulunmakta, Li_3B_2 topağının iki farklı izomeri bulunmakta ve Li_4B_1 topağının bir tane izomeri bulunmaktadır. Beş atomlu LiB topaklarının toplam on tane izomerisinin toplam enerjileri, ortalama bağ enerjileri ve Homo-Lumo enerji farkları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Beş Atomlu LiB Topaklarının Toplam On Tane İzomerisinin Toplam Enerjileri, Ortalama Bağ Enerjileri ve Homo-Lumo Enerji Farkları

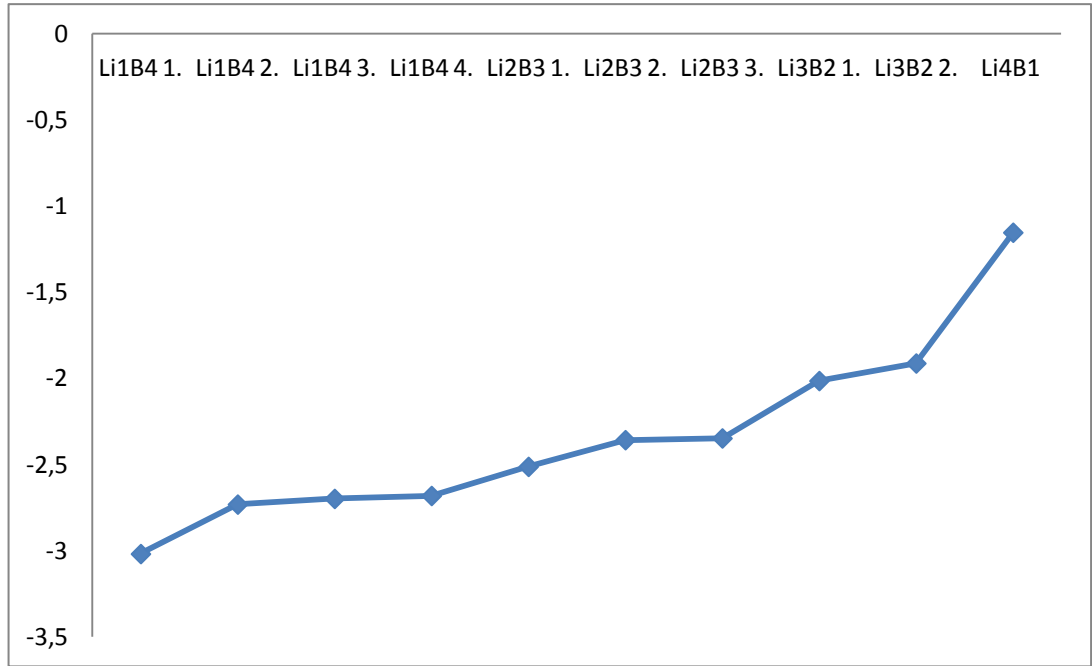
	Toplam Enerji (eV)	Ortalama Bağ Enerjileri (eV)	Homo-Lumo Enerji Farkları (eV)
Li_1B_4 (1. izomer)	-2903,231	-3,020	3,05244
Li_1B_4 (2. izomer)	-2901,799	-2,733	2,89522
Li_1B_4 (3. izomer)	-2901,635	-2,700	1,99356
Li_1B_4 (4. izomer)	-2901,549	-2,683	2,33767
Li_2B_3 (1. izomer)	-2433,480	-2,514	2,74459
Li_2B_3 (2. izomer)	-2432,708	-2,359	2,79163
Li_2B_3 (3. izomer)	-2432,658	-2,349	2,57498
Li_3B_2 (1. izomer)	-1963,770	-2,016	2,82690
Li_3B_2 (2. izomer)	-1963,260	-1,914	2,63725
Li_4B_1 (1. izomer)	-1492,244	-1,155	1,90312

Bu dört alt grupta incelediğimiz toplam on tane beş atomlu LiB topakların Homo-Lumo enerjileri karşılaştırılması Şekil 3.27’ de verilmiştir. Grafikteki değerlere bakıldığında Homo-Lumo enerji farkları karşılaştırıldığında sadece Li_1B_4 üçüncü izomer Li_2B_3 üçüncü izomeri ve Li_4B_1 izomerlerinin dışında büyük farklılık göstermeden azalmaktadır. Ancak bu yapıların Homo-Lumo enerji farklarının

diğerlerine göre farklı olması izomerlerin geometrik yapılarından kaynaklanmaktadır. Bu noktada izomerlerdeki bir elektron Lumo bölgesine daha kolay geçiş yapar. Böylece yüksek enerji değerine sahip bu topakların izomerleri düşük enerji değerine sahip olan topakların izomerlerine göre reaksiyona girme eğilimleri daha düşük olacaktır. Ayrıca ortalama bağ enerjilerinin karşılaştırılması Şekil 3.28 de verilmiştir. Grafikte görüldüğü gibi beş atomlu LiB topakların ortalama bağ enerjileri topaklardaki atomların sayılarının değişmesi ve izomerlerin geometrilerinin farklılık göstermesi nedeni ile topaklarda bağları kopartmak için dışarıdan gerekli olan enerji azalmaktadır. Li_4B_1 topağının en düşük enerji verilerek bağları koparılabilir. Li_1B_4 topağının birinci izomeride dışarıdan en yüksek enerji verilerek bağları koparılabilir.



Şekil 3.27. Beş Atomlu Li B Topakların Homo-Lumo Enerjileri (Alfa) (eV) Karşılaştırılması



Şekil 3.28. Beş Atomlu LiB Topakların Ortalama Bağ Enerjilerinin Karşılaştırılması

3.2.3. Altı Atomlu LiB Topakların Enerji Grafikleri

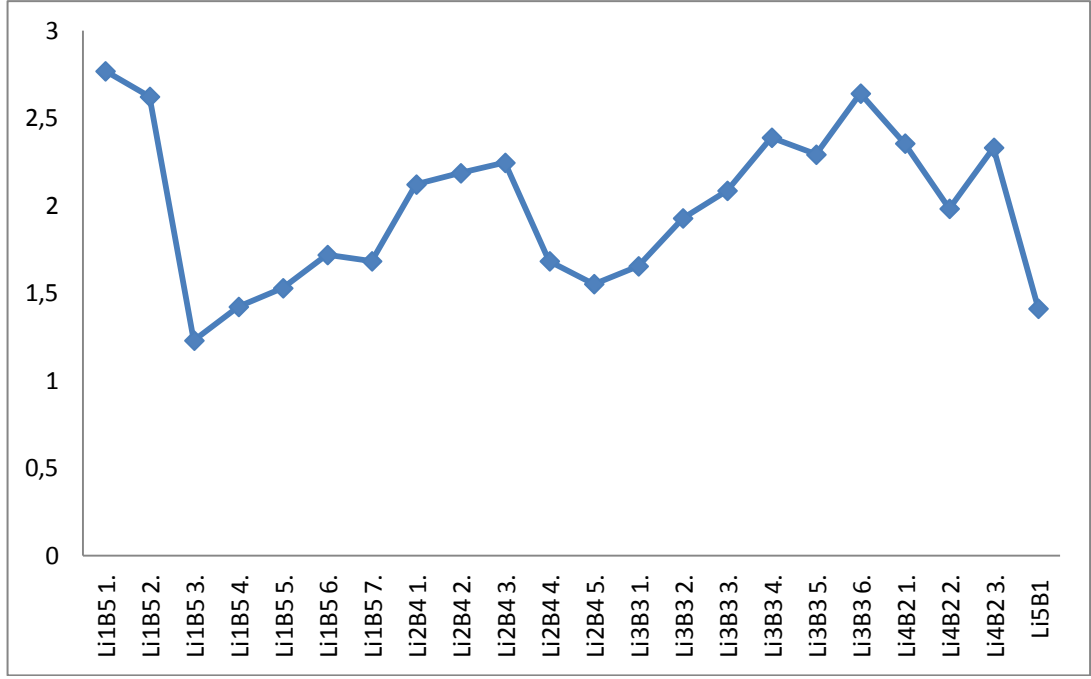
Altı atomlu LiB topaklar Li_1B_5 , Li_2B_4 , Li_3B_3 , Li_4B_2 , Li_5B_1 olmak üzere beş farklı alt gruptan oluşmaktadır. Li_1B_5 topağının yedi farklı izomerisi bulunmakta, Li_2B_4 topağının beş farklı izomeri bulunmakta, Li_3B_3 topağının altı farklı izomeri bulunmakta, Li_4B_2 topağının üç farklı izomeri bulunmakta ve Li_5B_1 topağının bir tane izomeri bulunmaktadır. Altı atomlu LiB topaklarının toplam yirmi iki tane izomerinin toplam enerjileri, ortalama bağ enerjileri ve Homo-Lumo enerji farkları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Bu beş alt grupta incelediğimiz toplam yirmi iki tane altı atomlu LiB topakların Homo-Lumo enerjileri karşılaştırılması Şekil 3.29'da gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi altı atomlu topakların ve topak izomerlerini atom sayılarının ve izomerlerin geometrilerinin farklı olması nedeni ile Homo-Lumo enerjileri farkı değişiklik göstermektedir. Bu değişimin en belirgin olanları Li_1B_5 üçüncü izomeri, Li_2B_4 dördüncü ve beşinci izomerleri, Li_4B_2 ikinci izomeri ve Li_5B_1 izomeri yirmi iki

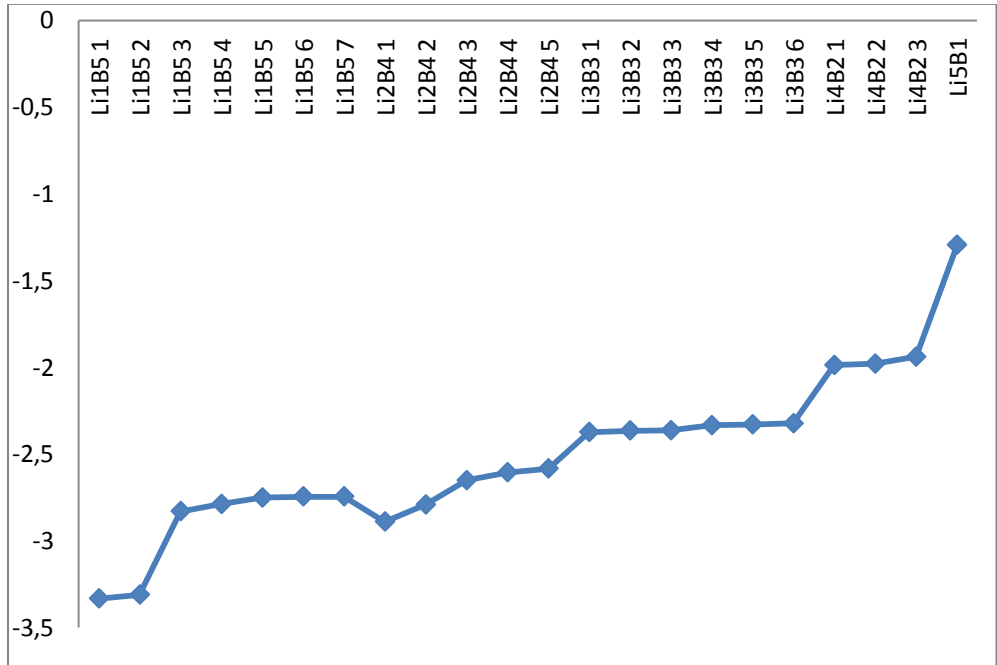
tane topak izomeri içinden en az Homo-Lumo enerji farkına sahiptirler. Nedeni izomerlerin geometrik şekilleri nedeni ile diğer atomlar ile etkileşimleri sonucu en düşük Homo-Lumo enerji farklarına sahiptir. Bu noktada bu izomerler diğer izomerlerden daha az bir enerji ile bir elektronlarını Lumo bölgesine geçişini sağlarlar. Böylece yüksek enerji değerine sahip bu topakların izomerleri düşük enerji değerine sahip olan topakların izomerlerine oranla reaksiyona girme eğilimleri daha düşük olacaktır. Ayrıca ortalama bağ enerjilerini karşılaştırılması Şekil 3.30 da gösterilmiştir. Bor sayısı azalması ve topak izomerinin geometrileri değişmesinden dolayı ortalama bağ enerjileri artmaktadır. Topakları oluşturan atomların arasındaki bağları koparabilmek için dışarıdan verilmesi gereken enerji miktarı azalmaktadır. Li_5B_1 topağı en düşük enerji verilerek bağları koparılabilir. Li_1B_5 birinci izomeride dışarıdan en yüksek enerji verilerek bağları koparılabilir.

Çizelge 3.3. Altı Atomlu LiB Topaklarının İzomerlerine ait Toplam Enerjileri, Ortalama Bağ Enerjileri ve Homo-Lumo Enerji Farkları

	Toplam Enerji (eV)	Ortalama Bağ Enerjileri (eV)	Homo-Lumo Enerji Farkları (eV)
Li ₁ B ₅ (1.izomer)	-3579,198	-3,332	2,76787
Li ₁ B ₅ (2.İzomer)	-3579,061	-3,310	2,62198
Li ₁ B ₅ (3.izomer)	-3576,180	-2,829	1,22941
Li ₁ B ₅ (4.izomer)	-3575,930	-2,788	1,42201
Li ₁ B ₅ (5.izomer)	-3575,711	-2,751	1,52871
Li ₁ B ₅ (6.izomer)	-3575,670	-2,744	1,71862
Li ₁ B ₅ (7.izomer)	-3575,670	-2,744	1,68271
Li ₂ B ₄ (1.izomer)	-3109,316	-2,889	2,12086
Li ₂ B ₄ (2.izomer)	-3108,729	-2,791	2,18550
Li ₂ B ₄ (3.izomer)	-3107,891	-2,651	2,24489
Li ₂ B ₄ (4.izomer)	-3107,611	-2,605	1,68270
Li ₂ B ₄ (5.izomer)	-3107,481	-2,583	1,55235
Li ₃ B ₃ (1.izomer)	-2639,002	-2,373	1,65399
Li ₃ B ₃ (2.izomer)	-2638,945	-2,364	1,92783
Li ₃ B ₃ (3.izomer)	-2638,939	-2,363	2,08530
Li ₃ B ₃ (4.izomer)	-2638,763	-2,334	2,38856
Li ₃ B ₃ (5.izomer)	-2638,736	-2,329	2,29157
Li ₃ B ₃ (6.izomer)	-2638,699	-2,323	2,64042
Li ₄ B ₂ (1.izomer)	-2169,463	-1,987	2,35505
Li ₄ B ₂ (2.izomer)	-2169,412	-1,979	1,98260
Li ₄ B ₂ (3.izomer)	-2169,173	-1,939	2,33098
Li ₅ B ₁	-1698,081	-1,294	1,41158



Şekil 3.29. Altı Atomlu LiB Topakların Homo-Lumo Enerjileri (Alfa) (eV) Karşılaştırılması



Şekil 3.30. Altı Atomlu LiB Topakların Ortalama Bağ Enerjilerinin Karşılaştırılması

3.3. Hidrojen Eklenen LiB Topakları

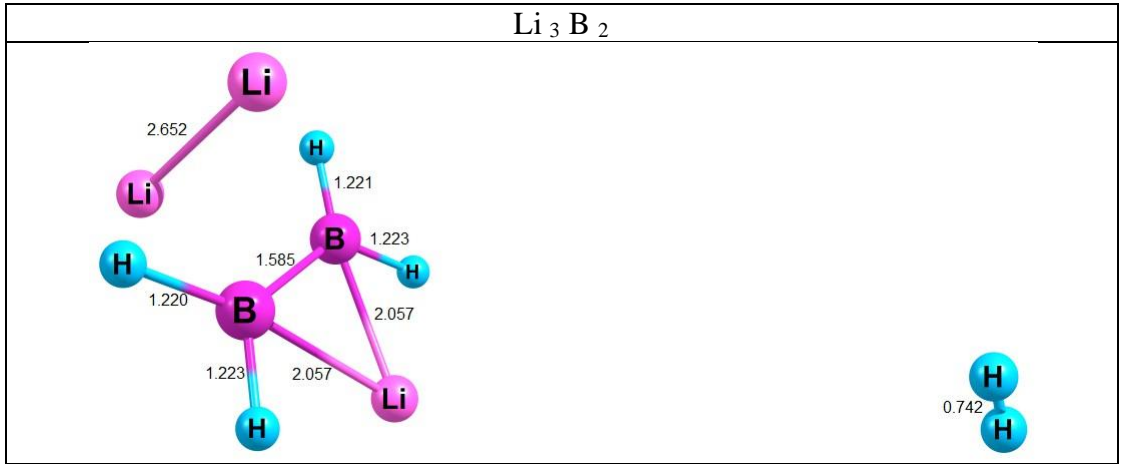
Toplam beş atomlu Li_3B_2 topağının birinci izomeri olan yapıya hidrojen depolanmıştır. Hidrojen H_2 olarak Li_3B_2 topağına eklenmiş ve geometrik optimizasyon yapılmıştır. Optimizasyon sonunda H_2 bağlarını kopararak, hidrojenler tek başlarına Li_3B_2 tutunmuştur. Eklenen ilk iki H_2 molekülünün ardından üçüncüsü de Li_3B_2 topağına eklenmeye çalışılmış fakat üçüncü H_2 topağa bağlanamamış ve yapıdan uzaklaşmıştır. Oluşan yeni geometride topak ikiye bölünmüş olup, iki Li atomu topağın geri kalanından ayrı ancak bağlantılı olarak kenarda durmaktadır. Hidrojen depolanmış olan yeni yapının optimize geometrisi Şekil 3.31’de gösterilmektedir. Yeni yapının hesaplanan toplam enerjisi -2063,288 eV, ortalama bağ enerjisi -6,560 eV, Homo-Lumo enerji farkı 1,373 eV tur. Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.33’te gösterilmiştir.

Toplam altı atomlu Li_3B_3 topağının üçüncü izomeri olan yapıya hidrojen depolanmıştır. Hidrojen H_2 olarak Li_3B_3 topağına eklenmiş ve geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonunda H_2 bağlarını kopararak, hidrojenler tek olarak Li_3B_3 topağına eklenmiştir. Eklenen ilk dört H_2 molekülünden sonra eklenen beşinci H_2 topağa bağlanmamış ve yapıdan uzaklaşmıştır. Hidrojen depolanmış olan yeni yapının optimize geometrisi Şekil 3.32’de gösterilmiştir. Yeni yapının hesaplanan toplam enerjisi -2495,625 eV, ortalama bağ enerjisi 25,649 eV, Homo-Lumo enerji farkı 3,678 eV, Homo-Lumo elektron bulutları Şekil 3.34 te gösterilmiştir.

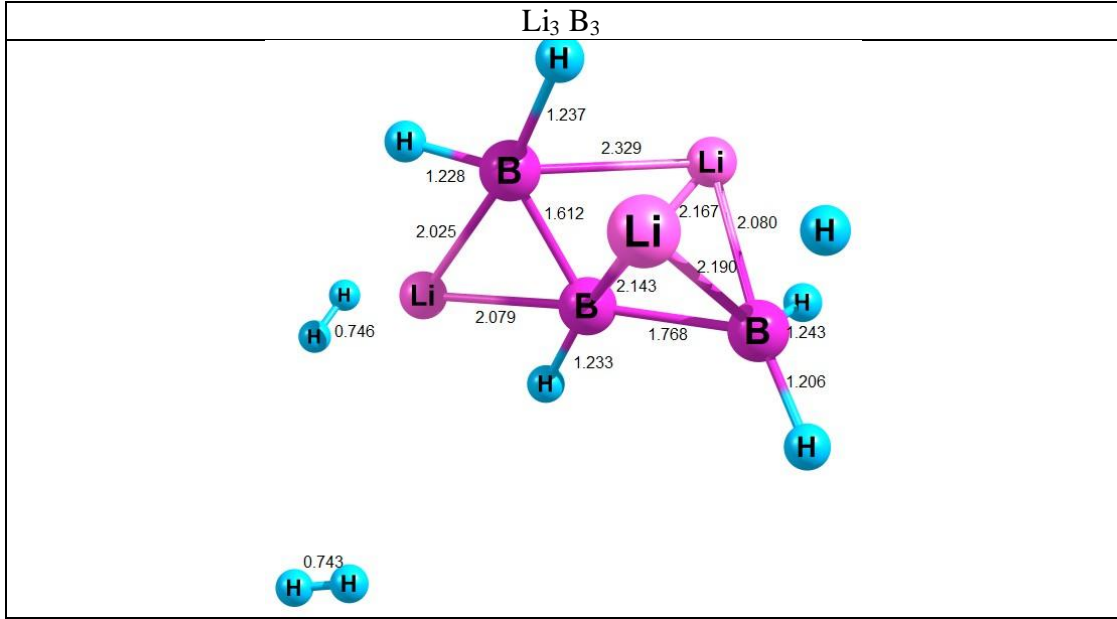
Beş atomlu Li_3B_2 topağının birinci izomeri ve altı atomlu Li_3B_3 topağının üçüncü izomerlerinin hidrojen depolanmış olarak oluşmuş $\text{Li}_3\text{B}_2\text{H}_4$ ve $\text{Li}_3\text{B}_3\text{H}_8$ iki yeni topağın Homo-Lumo enerji farklarının karşılaştırılması Şekil 3.35’te gösterilmiştir. Homo-Lumo enerji farkı yüksek olan $\text{Li}_3\text{B}_3\text{H}_8$ topağının reaksiyona girme eğilimi $\text{Li}_3\text{B}_2\text{H}_4$ topağından daha düşüktür.

$\text{Li}_3\text{B}_2\text{H}_4$ ve $\text{Li}_3\text{B}_3\text{H}_8$ topaklarının ortalama bağ enerjilerinin karşılaştırılması Şekil 3.36 da gösterilmiştir. Li_3B_2 topağının ortalama bağ enerjisi -2,016 eV iken topağa hidrojen depolandığında $\text{Li}_3\text{B}_2\text{H}_4$ topağı oluşmuş ve ortalama bağ enerjisi -6,560 eV

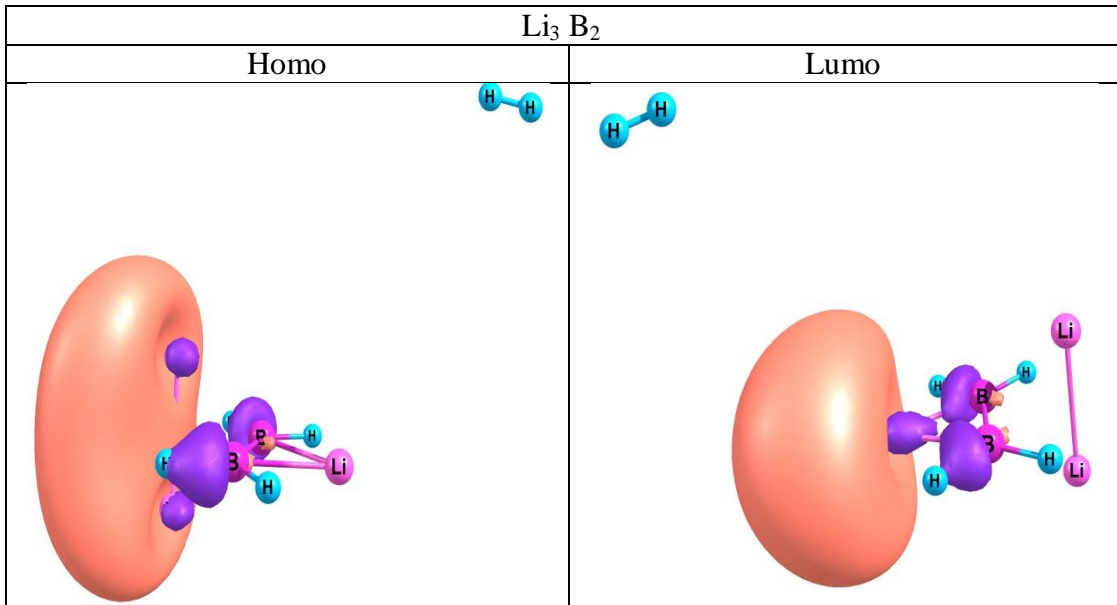
olmuştur. Bu durumda topağın atomları arasındaki bağları kopartmak için daha yüksek enerji verilmesi gerekmektedir. Li_3B_3 topağının ortalama bağ enerjisi -2,373 eV iken topağa hidrojen depolandığında ise $\text{Li}_3\text{B}_3\text{H}_8$ topağı oluşmaktadır. Bu topağın ortalama bağ enerjisi 25,649 eV olmaktadır. Hidrojen depolanmamış olan Li_3B_3 topağının atomları arasındaki bağı koparmak için topağa dışarıdan enerji verilmesini gerekmektedir. Ancak hidrojen depolanmış olan $\text{Li}_3\text{B}_3\text{H}_8$ topağının atomları arasındaki bağı koparmak için topağın uygun koşullarda oluşması, reaksiyon girmesi için ortamda bağ yapma isteği daha fazla olan iyonların bulunması gerekir böylece topaktaki hidrojen bağları koparak hidrojen iyon ile bağ yapabilir ve reaksiyon sonunda ortamda bağların kopması yüzünden enerji artışı meydana gelir. Topaktaki bağları kopması ile dışarıya enerji verilir.



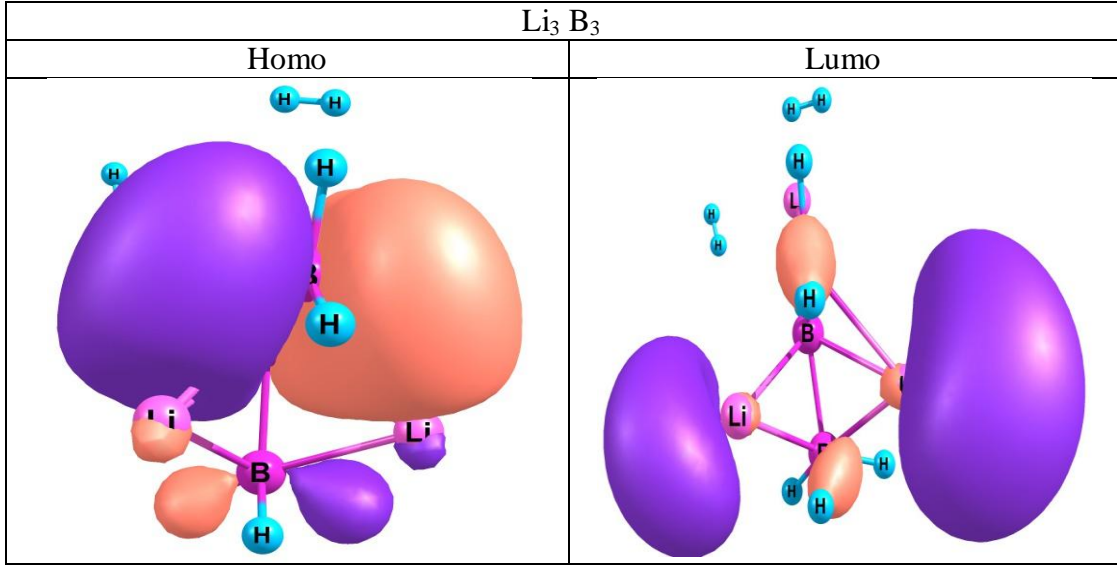
Şekil 3.31. Li_3B_2 Topağı Birinci İzomerinin Hidrojen Depolanmış Hali



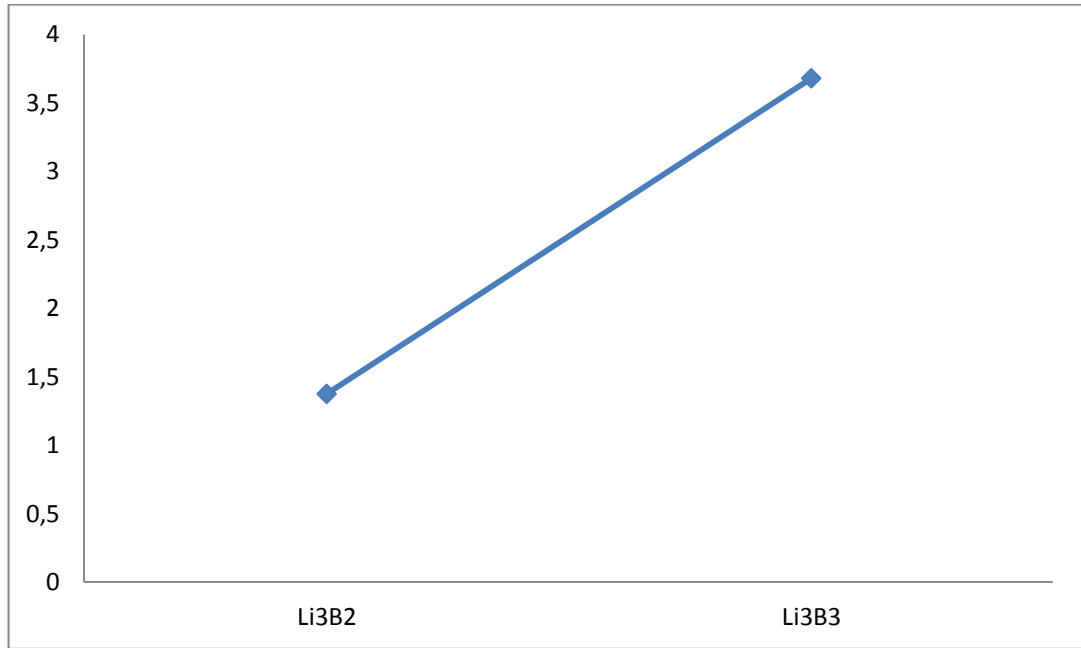
Şekil 3.32. Li_3B_3 Topağı Üçüncü İzomerinin Hidrojen Depolanmış Hali



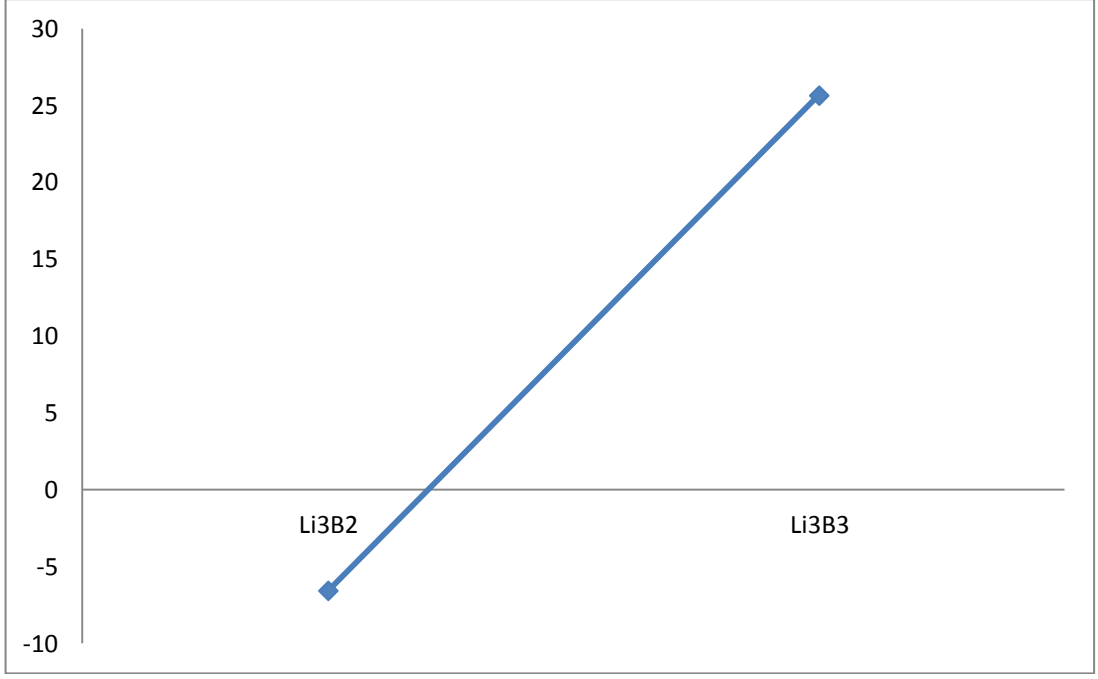
Şekil 3.33. Li_3B_2 Topağı Birinci İzomerinin Hidrojen Depolanmış Halinin Homo-Lumo Elektron Bulutları



Şekil 3.34. Li₃B₃ Topağı Üçüncü İzomerinin Hidrojen Depolanmış Halinin Homo-Lumo Elektron Bulutları



Şekil 3.35. Li₃B₂ ve Li₃B₃ Topaklarının Hidrojen Depolanmış Hallerinin Homo-Lumo Enerji Farkları Karşılaştırılması



Şekil 3.36. Li_3B_2 ve Li_3B_3 Topaklarının Hidrojen Depolanmış Hallerinin Ortalama Bağ Enerjileri Karşılaştırılması

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada temel olarak iki kısımdan oluşur. İlk kısımda toplamda dört, beş ve altı atoma sahip LiB topaklarının kararlı geometrileri Stochastic yöntem ile taranmış ve elde edilen en düşük enerjili yapılar Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) metodu B3YLP /6-311G++ baz seti kullanılarak optimize edilmiştir. Sonuç olarak B3LYP / 6-311G ++ baz seti ile yapılan hesaplamalar sonucunda otuz beş adet LiB topağı elde edilmiştir. Bu topaklar üç ana gruptan oluşmaktadır. Bu gruplar dört atomlu LiB topaklar, beş atomlu LiB topaklar, altı atomlu LiB topaklardır. Dört atomlu LiB topaklarda toplam üç farklı topak elde edilmiştir. Bu gruptaki kararlılık sırası Li_1B_3 , Li_2B_2 , Li_3B_1 oluşur. Beş atomlu LiB topaklarında toplam on adet topak elde edilmiştir. En kararlı yapı Li_1B_4 1.izomeridir. Bu gruptaki kararlılık sırası Li_1B_4 , Li_2B_3 , Li_3B_2 , Li_4B_1 olur. Altı atomlu LiB topaklarında toplam yirmi dört farklı topak elde edilmiştir. En kararlı yapı Li_1B_5 dir. Bu gruptaki kararlılık sırası Li_1B_5 , Li_2B_4 , Li_3B_3 , Li_4B_2 , Li_5B_1 dir.

İkinci kısımda seçilen iki topağa hidrojen topağı depo edilmiştir. Bu topaklardan Li_3B_2 topağına dört hidrojen depolanmıştır. Li_3B_3 topağına sekiz hidrojen depolanmıştır. Buradan elde edilen sonuç topaklardaki Bor atomun beş bağ yapma yeteneği göz önüne aldığımızda Bor sayısının arttığında topağın Hidrojen depolama kabiliyetinin arttığı gözlenmiştir. Li_3B_2 ve Li_3B_3 topaklarının hidrojen depolanmış hallerinin Homo-Lumo enerji farkları Şekil 3.35 'de görülmektedir. Hidrojen depolanmış olan $Li_3B_2H_4$ topağını, $Li_3B_3H_8$ topağından daha düşük Homo-Lumo enerji farkına sahip olduğu görülmektedir. Buradan $Li_3B_2H_4$ topağının uyarılma enerjisinin daha düşük ve reaksiyona girme eğiliminin daha yüksek olduğunu gösterir. Dolayısıyla hidrojen depolama kapasitesi fazla olmasa da daha uygun koşullarda depoladığı hidrojenen ayrılarak hidrojeni serbest bırakabildiği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Höltje, H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling", 2nd ed
Wiley-VCH, Rome, 18-78 (2003).
- [2] Quantum Chemistry, F. Pilar, Dover
- [3] Frisch, M. J. , Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A.,
Cheesemann,; "Revision A.9 ed." ; **Gaussian, Inc:** Pittsburgh, PA, 356-
362(1998)
- [4] Ditchfield, R; Hehre, W.J; Pople, J. A. (1971). "Self-Consistent
Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for
Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules". *J. Chem. Phys.* **54** (2): 724–
728.
- [5] C., Lee, W., Yang, R. G., Parr, " Development of the Colle-Salvetti
correlation energy formula into a functional of the electron density ", **Phys.**
Rev.B, 37: 785 -794 (1988).
- [6] Becke A. D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact
Exchange", **J. Chem. Phys.**, 98: 5648-5660 (1993).
- [7] Tütüncü, H. M., Bağcı, S. and Srivastava, G. P., "Electronic, elastic and
phonon properties of the rock-salt LaSb and YSb", **J.Phys.:Condens. Matter**,
19: 156207(1-8) (2007)
- [8] Hartree, D.R. "The wave mechanics of an atom with non-coulombic central
field: parts I, II, III," , **Proc.Cambridge Phil. Soc.**, 24:89, 111, 426 (1928)
- [9] Born, M. and Oppenheimer, J.R. "Zur Quantentheorie der Molekeln", **Ann.**
Physik, 84: 457-484 (1927).

- [10] Fock, V. "Naherungsmethode zur Losung des quanten-mechanischen Mehrk6rperprobleme", *Z. Phys*, 61: 126-148 (1930).
- [11] Wyckoff, R.W.G., "Crystal Structures", 2nd Edition, *Wiley*, London 1: 87(1963).
- [12] Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136: B864-B871 (1964).
- [13] Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140: A1133 (1965).
- [14] A. Erkişi " Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim 6zelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi" Gazi 6ni. Fen Bilimleri Enst. Fizik (Aralık 2007)
- [15] Perdew, J. P. and Zunger, A., "Self-interaction correction to densityfunctional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, 23: 5048–5079 (1981).
- [16] Perdew, J. P. and Burke, K., "Comparison shopping for a gradient-corrected density functional", *Int. J. Quant. Chem.*, 57: 309-319 (1996).
- [17] Madencilik 6zel ihtisas komisyonu, End6striyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri cilt II, **DPT**, Ankara, 41-46 (2001).
- [18] Yılmaz, A. , " Her Derde Deva Hazinemiz Bor "**T6B6TAK-Bilim ve Teknik Dergisi**, Ankara, 1-6 (2002).
- [19] Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T. , K6roğlu, J.,Savaşçı,T. ve Tolun,R., "Akışkan Yatakta Bor Oksit 6retim Teknolojisinin Geliştirilmesi", *T6bitak Araştırma Merkezi*, Rapor No:KM 323-330 (1998).

- [20] Tübitak Bor Raporu, 2003
- [21] Journal of Engineering and Natural Sciences BOR ESASLI YAKIT HÜCRESİ VE BATARYALAR Aydın TAVMAN 2004.
- [22] www.millenniumcell.com
- [23] Palmer, David (1997-09-13). "Hydrogen in the Universe". NASA.
- [24] " *Hidrojen Ekonomisinde Yeni Gelişmeler* " *Bilim ve Teknik Dergisi* Ekim .2006
- [25] Barbir, F., www.iahe.org, 2003.
- [26] Mormillan, M., Veziroglu, T.N., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6,141-179, 2002.
- [27] www.wikipedia.com/Hidrojen
- [28] Türkiye 10. Enerji Kongresi Karbon Yapılı Malzemelerin Hidrojen Depolanmasında Kullanımı Nilgün KARATEPE, Ayse ÖZYUGURAN, Reha YAVUZ)
- [29] Padro, C., Putsche, V., DOE/NREL, *Hydrogen Program Review, USA*, 1999
- [30] www.qtw.com/home.shtml
- [31] Dinçer, I., *Technical, Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 265-285. 2002
- [32] Erkoç Ş., "Karbon Nanoyapılar", *Bilim ve Teknik*, (ODTU Fizik Bölümü),01. 2001
- [33] www.nano.gov

- [34] Ewald, R., *Int. J. Hydrogen Energy*, 23(9), 803-814, 1998.
- [35] Carpetis, C., Peschka, W., *Int. J. Hydrogen Energy*, 5(5), 539-554, 1980.
- [36] Rodriguez, N.M., Chambers, A., Baker, R.T.K., *Langmuir*, 11(10), 3862-3866, 1995.
- [37] Lijima, S., *Nature*, 354, 56-58, 1991
- [38] Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Quintel, A., Skakalova, V., Choi, Y.M., Dettlaff-Weglikowska, U., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., Leonhardt A., Fink, J., *J. Alloys and Compounds*, 330-332, 654-658, 2002.
- [39] Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grünwald W., *Fuel Cells Bulletin*, 4(38) 9-12, 2001
- [40] Meregalli, V., Parinello, M., *Applied Physic A*, 72(2), 143-146, 2001
- [41] Darkrim, F.L., Malbrunot, P., Tartaglia, G.P., *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (10), 193-202, 2002
- [42] Lee, S., Lee, Y., *Applied Physic Letters*, 76(20), 2877-2899, 2002.
- [43] Bae, D., Bok, J., Choi, Y.C., Choi, Y.G., Frauenheim, T., Kim, N., Lee, S., Lee, Y., Nahm, K., Park, K., Park, Y., Yu, S., *Synthetic Metals*, 113, 209-216, 2000.
- [44] Dillon, A.C., Jones, K.M., Bekkedahl, T.A., Kiang, C.H., Bethune, D.S., Heben, M.J., *Nature*, 386(6623), 377-379, 1997
- [45] Chen, P., Wu, X., Lin, J., Tan, K.L., *Science*, 285(5424), 91-93, 1999.

- [46] Kaya, S., Yüksek Lisans Tezi, 2005. Magnezyum Bor Hidrür Sentezi ve Hidrojen Çeviriminde Kullanımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [47] Lithium and Lithium aluminium hydride Wikipedi
- [48] www.kimyaevi.org/elementler/lityum/fiziksel.asp
- [49] www.kimyaevi.org/elementler/lityum/kimyasal.asp
- [50] www.kimyaevi.org/elementler/lityum/alan.asp
- [51] LİTYUM: GELECEKTE ÖNEMİ ARTACAK MI? Atıl BÜYÜKBURÇ / Metalürji ve Malzeme Mühendisi ETİ **HOLDİNG** A.Ş. AR-GE Dairesi Başkanlığı haziran 2003
- [52] www.kimyaevi.org/elementler/lityum/reaksiyon.asp
- [53] [www.Deshpande, M.; Kanhere, D. G.; Pandey, R. Phys Rev A \(2005\), 71, 063202](http://www.Deshpande, M.; Kanhere, D. G.; Pandey, R. Phys Rev A (2005), 71, 063202)
- [54] Etourneau, J. ; Hagenmuller, P. Phil Mag B 1985 ,52 , 589
- [55] Tian , S. X. J Phys Chem a 2005, 109 , 5471
- [56] www.boren.gov.tr
- [57] www.wikipedia.com
- [58] Johnston ,R. L. ; Atomic and Molecular Cluster London 2002
- [59] I.Boustani, Int. J. Quantum Chem. , 52,1081 , 1994

- [60] I.Boustani, Chem. Phys. Lett. , 233 , 273 , 1995
- [61] I.Boustani, Chem. Phys. Lett. ,240 , 135 , 1995
- [62] I.Boustani, Phys. Rev. , B 55 , 16426 , 1997
- [63] Spall, J. C. (2003). *Introduction to Stochastic Search and Optimization*. Wiley.ISBN 0-471-33052-3.
- [64] Fu, M. C. (2002). "Optimization for Simulation: Theory vs. Practice". *INFORMS Journal on Computing* **14** (3): 192–227. doi:10.1287/ijoc.14.3.192.113.
- [65] M.C. Campi and S. Garatti. *The Exact Feasibility of Randomized Solutions of Uncertain Convex Programs*. SIAM J. on Optimization, 19, no.3: 1211–1230, 2008.