

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

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

DÜZLEM Cr-B TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Fatih GERÇEKÇİOĞLU

Haziran - 2013

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

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

DÜZLEM Cr-B TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Fatih GERÇEKÇİOĞLU

Haziran - 2013

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

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sedat AĞAN _____
Üye (Danışman) : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM _____
Üye : Prof. Dr. Abdullah AYDIN _____

.../ .../20...

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

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

DÜZLEM Cr-B TOPAKLARININ İNCELENMESİ

GERÇEKÇİOĞLU, Fatih

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Haziran 2013, 65 sayfa

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanarak yapılan bu çalışmada geçiş metallereinden Krom atomunun bor atomuyla oluşturduğu tekerlek yapı olarak da bilinen yapılar incelenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 09 paket programı altında 6-311+g* ve TZVP baz setleri kullanılarak yapılmıştır. CrB_n (n=2-10) aralığındaki topakların düşük ve yüksek multiplicityler de; kararlı geometrileri, toplam enerjileri, ortalama bağ uzunlukları, Homo-Lumo enerji aralıkları, elektronik durumları ve nokta grupları her iki baz set için de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Topaklar, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT), Gaussian-09, Krom (Cr), Bor (B), Homo-Lumo Enerjisi, 6-311+g* TZVP, Optimizasyon.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PLANAR Cr-B CLUSTERS

GERÇEKÇİOĞLU, Fatih

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

June 2013 – 65 pages

In this study, some physical and chemical properties of Cr doped planar boron clusters were investigated by means of Density Functional Theory (DFT). All calculations were performed at the B3LYP/6-311+g* and TZVP level of theory by using Gaussian09 program. Low, and high spin state cases of CrB_n (n=2-10) clusters were optimized and some properties such as average bond length, Homo-Lumo band gap, electronic states, and point groups were presented for both basis sets.

Keywords: Clusters, Density Functional Theory (DFT), Gaussian-09, Chrome (Cr), Boron (B), Homo-Lumo Energy, 6-311+g*, TZVP, Geometry Optimization.

Aileme

TEŐEKKÖRLER

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ve bu tez çalışması boyunca daima yardım ve desteklerini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, verdiği desteklerden dolayı Kırıkkale Üniversitesi Fizik Bölümü'ne ve Çankaya Üniversitesi Rektörü Prof. Dr. Ziya GÜVENÇ hocaya teşekkür ederim. Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2011/12 nolu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
İTHAF	VI
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XI
SİMGELER DİZİNİ	XII
KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM	5
2.1. Moleküler Modelleme	5
2.1.1. Moleküler Mekanik Metotlar	5
2.1.2. Elektronik Yapı Metotları	5
2.1.2.1. Ab İnitö	6
2.1.2.2. Yarı Deneysel (semi-emprical) Metotlar	6
2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)	6
2.2.1. Coulomb Fonksiyonu	8

2.2.2. Hartree Kinetik Fonksiyonu	9
2.2.3. Nükleer Çekim Fonksiyonu	9
2.2.4. Thomas-Fermi Kinetik Fonksiyonu	9
2.2.5. Fock Değiş Tokuş Fonksiyonu	10
2.2.6. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi	10
2.3. Geometri Optimizasyonu	12
3. BOR ATOMU VE KULLANIM ALANLARI	17
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	22
4.1. Düşük Multiplicity Nötr CrB _n (n=2-10) Topakları	22
4.2. Yüksel Multiplicity Nötr CrB _n (n=2-10) Topakları	33
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	43
KAYNAKLAR.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	Sayfa
2.1. İki Atomlu Bir Molekülde Elektronik Enerjinin Atomlar Arası Mesafeye Bağımlılığı	13
2.2. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri.....	15
4.1. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Düşük Multiplicity'li CrB _n (n=2-10) Topaklarının Yapıları	26
4.2. Homo-Lumo Enerji (eV) Aralığının Bor Atom Sayısına (n) Göre Değişimi.....	27
4.3. CrB _n (n=2-10) Topaklarının Ortalama Bağ Enerjisinin (BE) (eV/Atom) Bor Atom Sayısına (n) Göre Değişimi.....	28
4.4. Düşük Multiplicity'li CrB _n (n=2-10) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları	32
4.5. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Yüksek Multiplicity'li CrB _n (n=2-10) Topaklarının Yapıları.....	37
4.6. Yüksek Multiplicity'li CrB _n (n=2-10) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları	40
4.7. CrB _n (n=2-10) Topaklarının Ortalama Bağ Enerjisinin (BE) (eV/Atom) Bor Atom Sayısına (n) Göre Değişimi	40
4.8. Yüksek Multiplicity'li CrB _n (n=2-10) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	Sayfa
3.1. Bor Atomunun Atomik Özellikleri	17
3.2. Bor Atomunun Kimyasal Özellikleri	19
3.3. Bor Atomunun Fiziksel Özellikleri	19
3.4. Bazı Önemli Konsantre ve Rafine Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları	20
3.5. Bazı Özel Bor Kimyasalları İçin Kullanım Alanları.....	21
4.1. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Düşük Multiplicity'li (LM) Elektronik Durumu (ED), Nokta Gruplar (NG), Negatif Frekanslar (NF), Zero-Point Enerjisi (ZPE).....	29
4.2. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Düşük Multiplicity (LM) CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Ortalama Bağ Uzunlukları (OBU).....	29
4.3. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Düşük Multiplicity'li (LM) Toplam Enerji (E), Homo-Lumo (H-L) Enerjisi, Bağlanma Enerjisi (BE)	30
4.4. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Yüksek Multiplicity'li (LM) Elektronik Durumu (ED), Nokta Gruplar (NG), Negatif Frekanslar (NF), Zero-Point Enerjisi (ZPE)	38
4.5. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Yüksek Multiplicity'li (LM) CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Ortalama Bağ Uzunlukları (OBU).....	39
4.6. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Yüksek Multiplicity'li (LM) Toplam Enerji (E), Homo-Lumo (H-L) Enerjisi (Alfa-Beta), Bağlanma Enerjisi (BE).....	39

SİMGELER DİZİNİ

Å	Angstrom
E	Toplam enerjileri
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E^T	Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi
$E_X [\rho]$	Değiş tokuş fonksiyonu
$E_C [\rho]$	Korelasyon fonksiyonu
E_{VWN}^C	VWN korelasyon enerjisi
E_C^{LYP}	Lee- yang-parrkorelasyon enerjisi
E_{DX30}	Klasik yoğunluk fonksiyonları
E_m, X_m	Minimum enerjili nokta
E_V	Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek arasındaki itme potansiyel enerjisi
F30, D30, B88	Değiş tokuş enerji fonksiyonları
\hat{H}	Etkileşmeleri tanımlayan operatör
H	Hartree
H28, TF27	Kinetik enerji fonksiyonları
LYP, VWN	Korelasyon enerji fonksiyonları
Φ_μ	Atomik orbitalleri
Ψ_i	Moleküler orbitali
μ_e	Molekülün dipol momenti
ρ	Elektron yoğunluğu
λ	Dalga boyu
Ψ	Moleküler dalga fonksiyonu

KISALTMALAR DİZİNİ

BE	Bağ Enerjisi
B3LYP	Karma yoğunluk fonksiyonu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
ED	Elektronik Durumu
E_m ve X_m	Minimum Enerjili Nokta
GM	Geçiş metalleri
HF	Hartree-Fock
Hm	Yüksek Multiplicity
H-L	Homo-Lumo enerjisi
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı
Lm	Düşük Multiplicity
MP2-MP3	Möller-plestet 2-3
MO	Moleküler orbital
MD	Moleküler dinamik metot
NG	Nokta Grubu
NF	Negatif Frekansı
OBU	Ortalama Bağ Uzunlukları
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
Tzvp	Triple Zeta Valance Plus Polarization
VWN	Vosko, wilk ve nusair
ZPE	Sıfır noktası enerjisi
B	Bor Atomu
Cr	Krom Atomu
KNT	Karbon Nanotüp

1. GİRİŞ

İlk keşfinden günümüzde kadar birçok araştırmaya konu olan karbon nanotüp; sağlamlık, yüksek iletkenlik, hafiflik, yüksek elastiklik modülü ile ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir.

Son on yılda yapılan çalışmalarda KNT'lere alternatif nano-malzemeler geliştirmek için yoğun çabalar sarf edilmektedir ve bu yeni geliştirilecek nano-malzemelerin KNT'lerden daha üstün ya da en azından onlara denk olması umulmaktadır. Bu arayış içinde periyodik tabloya bakıldığında ilk olarak Karbon atomunun komşusu olan Bor atomu dikkat çekiyor. Bor atomu elektron eksikliği (electron deficiency) ve termal özellikleri gibi özelliklerinden dolayı potansiyeli olan bir elementtir. Periyodik tabloda 13. Grupta yer alan bu element bir ametaldir. Ancak karbonun aksine doğada saf olarak bulunmamaktadır ve borun tüm bilinen elemental halleri laboratuvar ortamında elde edilmiştir. Bunlar alpha-rhombohedral, beta-rhombohedral, alpha-tetragonal, beta-tetragonal ve çok yeni olarak bulunan gamma-orthorhombic [1] kristal yapılarıdır.

Bor atomları elektron verici atomlar ile halka formlar oluşturmakta ve son yörünge elektronlarının s^2p^1 'den sp^2 'ye hibritlenmesi sebebiyle üç ya da daha fazla atoma bağlanabilmektedir. Bu durum büyük koordinasyon sayıları, kısa kovalent yarıçapları ve kuvvetli kimyasal bağlar üretmektedir. Metal-bor yapıları ve bileşimleri metal zenginleştirilmiş olanlarından bor zenginleştirilmiş olanlarına kadar geniş aralıklı ve çok çeşitliliktedir. Bu materyaller, özel yoğun-durum minaralleri ve fiziksel özellikleri sebebiyle, modern teknoloji açısından ilgi çekicidirler. Bu yüzden boranların ve bor hidrür serilerinin taban durum yapıları aktif olarak çalışılmaktadır [2,3-12].

Topaklar, çeşitli sayılardaki aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerin bir araya getirilerek oluşturulan kararlı yapılarıdır. Topakların en önemli özelliklerinden birisi amaca yönelik materyal dizaynında kullanılabilme potansiyelidir. Topaklar içerdiği atom sayısına göre mikro/küçük (3 atomdan 13 atoma kadar), küçük/orta (13 atomdan 100 atoma kadar) ve büyük (100 ile 1000 atom arası) topaklar olarak

sınıflandırılabilir. Küçük parçacık veya nanokristaller en az 1000 atomdan oluşmaktadır[13]. Atom topakları bir araya geldiklerinde bağ yaparlar ve potansiyel enerjisi daha düşük bir kararlı duruma geçerler. En düşük potansiyel enerjili durum o atom veya molekül topağı için en kararlı yapıdır.

Yoğun madde formlarından farklı olmaları sebebiyle atom ve molekül topaklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri aktif olarak çalışılmaktadır [14]. Geometrik yapıları ve elektronik özellikleri farklı parçacıkların karıştırılmasıyla daha da değişebilmektedir [3,15]. Farklı alanlardaki uygulamaları sebebiyle, bilinmeyen davranış ve özellikleri yanı sıra büyüme ve oluşum mekanizmalarına dönük sürekli araştırmalar gerçekleştirilmekte ve geliştirilmektedir.

Ikozahedral geometri dışında bir geometriye sahip bor yapıları elde etme çabaları 1980'li yıllarda küçük bor topakları üzerindeki teorik ve deneysel çalışmalarla başladı. Hanley ve arkadaşları [16,17] kütle spektrumu yöntemiyle, çarpışma sonrasında bor topaklarından koparak oluşan yapıların geometrilerini ve kararlılıklarını ve iyon halindeki küçük bor topaklarının oksijenle reaksiyonlarını araştırdılar. Kütle spektrumu yöntemi kullanılarak yapılan bir diğer önemli çalışma da La Placa ve arkadaşları [18] tarafından gerçekleştirildi. Altıgen yapıdaki bor-nitrat numunesinden lazer ablation yöntemiyle üretilen yüklü bor topaklarının kütle spektrumları elde edildi. Sonuçlar, elde edilen bor katyonlarının 5, 7, 10, 11, 13 gibi "sihirli sayılarda" atomlara sahip olduklarını ve 13 atomlu yapının deneysel olarak çok yüksek bir kararlılığa sahip olduğunu gösterdi. Bu deneylerle ilgili yapılan hesaplamalardan sonra bu topakların kararlılıklarının, iki, üç ve çok merkezli σ -tipi ve π -tipi bağlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Bor topakları hakkındaki teorik çalışmalar için kırılma noktası Boustani [19-22] tarafından 1994 yılında başlayan ve sonraki yıllarda sistematik olarak devam eden, ab initio first-principle (temel ilkeler) yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalar olmuştur. Bu çalışmalarda Boustani o zamana dek doğada daha önce rastlanmayan kararlı ve daha büyük bor topaklarının oluşumlarının mümkün olduğunu teorik olarak göstermenin yanında, küçük bor topakları için de yeni bir oluşum modeli geliştirmiştir. Bu çalışmalara göre topak oluşumları dört temel gruba ayrılabilir:

- Düzlemsel, Yarı-düzlemsel (quasi-planar)
- Konveks,
- Küresel,
- Nano-tüp

1997 yılında Boustani [22] 14 atoma kadar iki boyutlu yarı-düzlemsel karalı topakların varlığını ileri sürdü ve bu geometrilerin elektronik yapıları üzerinde çalıştı.

Atış ve arkadaşları YFT (B3LYP/6-311++G(d,p)) metoduyla inceledikleri B_n ($n=2-12$) yapılarından $n=7$ topaklarında ikinci ve $n=8$ ve 9 topaklarında ise kararlı izomer olarak tekerlek geometrileri elde etmişlerdir [23]. Nötr ve iyon durumdaki bor topaklarında tekerlek geometriler genellikle B_n ($n=7-9$) yapılarında gözlenmiştir.

Geçiş metallere periyodik tabloda diğer elementlere göre daha fazla B atomuyla bağ yapma özelliği nedeniyle tekerlek geometrideki saf bor topaklarına ilaveten halka merkezinde özellikle geçiş metali olan metal-bor topaklarına son yıllarda ilgi artmaktadır. Ito ve arkadaşları tekerlek geometrideki Co, Fe ve Ni metalleri içeren bor topaklarını teorik olarak incelemişlerdir [24]. Literatürde Ag(3-17), Ni(3,4,11,18-23), Pd(3,4,24-27), Cu(3,4,10,11,28,29), Be(30), Ar(31), Au(3-5,10,11,32-35), Pt(11,36-38) ve Rh(11) gibi çeşitli atom topaklarına ait çalışmalara rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda farklı potansiyeller ve simülasyon teknikleri kullanılmıştır. Bundan dolayı farklı sonuçlara rastlanabilmektedir.

Teknolojinin gelişmesiyle yapılan deneysel ve teorik çalışmaların yanında, bilgisayar ortamında simülasyon tekniklerinin kullanılmasıyla mikro yapıdaki olayların incelenmesine olanak sağlamıştır. Deney ve teorinin yeterli olmadığı bazı durumlarda simülasyondan faydalanmak kaçınılmaz olmuştur. Simülasyon sayesinde teorik olarak çözülmesi zor ve karmaşık sistemlerin ve laboratuvar ortamında incelenmesi pahalı ve zaman alan deneylerin bilgisayar ortamında gerçekleştirilmesi mümkündür. Simülasyon teknikleri arasında, çok sayıda atom veya molekülden oluşan topakları hem dinamik hem de statik özelliklerinin hesaplanabildiği

Moleküler Dinamik metodu (MD), basitçe rastgele üretilmiş sayılar kullanarak çözüme ulaşan ve bir istatistiksel simülasyon modeli olan Monte Carlo (MC), doğal genetik çeşitlilik ve doğal seçim prensibine dayanan Genetik Algoritma (GA) ve elektron yoğunluğunu kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) teknikleri arasında sayılabilir[25-33]. Simülasyon teknikleri ile, atom topaklarının kararlı izomerleri, izomerler arası geçişler, erime ve parçalanma dinamikleri, elastik ve termodinamik özelliklerin hesaplanması, yapısal kusurlar, atomik yayılım ve süperiyonik iletkenler vb. gibi olayları incelemek mümkündür. Literatürde atom ve molekül topaklarıyla ilgili birçok çalışmalara rastlamak mümkündür[34-42].

Bu çalışma da; bor yapılarına geçiş metali olan krom elementi ekleyerek oluşturulan topakların kararlı geometrileri, enerjileri, titreşim frekansları, simetrileri, nokta grupları, HOMO (molekül orbitaldeki en yüksek dolu orbital) enerjileri, LUMO (molekül orbitaldeki en düşük boş orbital) enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralığı, bağ enerjileri, bağ uzunlukları, fiziksel ve kimyasal özellikleri kuantum mekaniksel metodlar yardımıyla hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar Gaussian09 paket programının da yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile birlikte B3LYP/6-311+g* ve B3LYP/TZVP baz setleri kullanılarak hesaplandı. HOMO-LUMO elektron bulutları gösterildi.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; bir molekül yada molekül grubunun, fizik kanunlarını temel olarak bilgisayar ortamında fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hesaplanmasıdır[43].

Moleküler modellemenin amacı; molekülün enerjisini analitik olarak hesaplamaktır. Eğer enerji analitik olarak hesaplanabilirse; molekülle yada molekül grubuyla ilgili bir çok fiziksel büyüklük hesaplanabilir.

Moleküler modelleme,

- Moleküler Mekanik Yöntemler
- Elektronik Yapı Metodu

şeklinde iki gruba ayrılır.

2.1.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Moleküler mekanik yöntemler; amaç molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmaktır. Bu yöntem de toplam potansiyel enerji kuvvet alanı kullanılarak hesaplanır. Hesaplamalar da elektronlar dikkate alınmaz ve oldukça hızlı bir yöntemdir.

2.1.2. Elektronik Yapı Metotlar

Kuantum mekaniksel metotlara dayanan bu yöntem ise;

- Ab initio metotlar
- Yarı deneysel (semi-empirical) metotlar

şeklinde ikiye ayrılır. Bu yöntemle molekülü oluşturan atomların elektronik yapısını detaylı olarak inceler.

2.1.2.1. Ab İnitio

Kuantum mekaniğine dayanan bu metot, deneysel değer kullanmadan fiziğin temel yasalarından yola çıkarak hesaplamalar yapar. Bu metotla molekülün yapısı ve buna bağlı özellikleri hesaplanabilir. Molekül yada molekül grubunun içerdiği elektron sayısına bağlı olarak hesaplama süresi değişmektedir. Bu nedenle de moleküler mekanik sistemlere oranla hesaplama süresi daha fazladır. Ab initio metotlarının kullanıldığı bazı paket programları: GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, CACHE.

2.1.2.2. Yarı Deneysel (Semi-Emprical) Metotlar

Bu yöntem kuantum mekaniğini temel almasına rağmen oldukça fazla deneysel veri kullanmaktadır.

Molekül özelliklerinin deneysel değerlere yakın sonuçlar vereceği parametreler mevcut olduğu için hesaplama süresi Ab initio yöntemine oranla daha kısadır. Bazı yarı deneysel yöntemler ise şunlardır: CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AMI (Austin Model), PM3 (Parametric Method). Bu yöntemleri yapısında bulunduran bazı paket programlar ise şunlardır: MOPAC, AMPAC; HYPERCHEM.

2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Hohenberg ve Kohn'un tarafından 1964 yılında geliştirilen yoğunluk fonksiyonu teorisi; bir elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisini elektron yoğunluğunun (simge ekle) bir fonksiyoneli olarak ifade eder. Taban durum yoğunluğu ile sistemin taban durum özellikleri tanımlanabilir [44].

DFT, atomik sistemler için çoklu parçacık probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. DFT ile hesaplamalarda 100 veya daha fazla ağır atomlu moleküllerle hesaplamalar yapılabilir. DFT, N elektronlu bir sistemin etkileşim problemini, taban

durum parçacık yoğunluğu $\rho(r)$ cinsinden ifade etmektedir. Yani teorem çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu olan $\rho(r)$ ' yi temel değişken kabul eder. Bir sistemin taban durum özelliklerini belirleyen en önemli parametreler temel durum elektron yoğunluğu $\rho(r)$ ve sistemin toplam enerjisi E ' dir. Burada elektron yoğunluğu

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanır[44]. Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri Schrödinger denkleminin çözümü elde edilir. Schrödinger denklemi:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.2)$$

Burada \hat{H} hamiltoniyen operatörü, ψ moleküler dalga fonksiyonu ve E sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerji durumlarıdır.

Moleküller kuantum mekaniksel olarak incelenirken moleküler hareket; çekirdeğin hareketi ve elektronun hareketi olarak ikiye ayrılır. Protonun kütesinin elektronun kütesinden çok büyük olması nedeniyle çekirdek elektrona göre hareketsiz kabul edilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir[46].

Bir molekülün elektronik enerjisi,

$$E^e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi, $E^{XC} = E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti-simetrik olmasından dolayı ortaya çıkan değiş-tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki

etkileşme enerjisidir. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129.4$, $E^T = 129$, $E^V = -312$, $E^J = 66$, $E^X = -12$, $E^C = -0.4$ atomik birim(hartree) dir. (1 hartree(H) = -27,192 eV dir) [47,48,49].

Enerji ifadesi moleküler dalga fonksiyonuna ψ 'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak adlandırılır. Enerjinin açık ifadesi eğer elektron yoğunluğuna bağlı ise bu yoğunluk fonksiyon teorisi DFT olarak adlandırılır. Yani yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)'nin temel dayanak noktası; elektronik sistemin enerjisinin elektron yoğunluğuna bağlı olduğunu ifade etmesidir [50,51].

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

1. Elektron yoğunluğu, $\rho = \rho(r)$, herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
2. Tek düze elektron gazı modeli; bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılımının tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir
3. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $nV \rightarrow \infty$ olduğu varsayılmış, yani ρ sabit kabul edilmiştir [52,53]. (2.2) numaralı ifade ile verilen enerji fonksiyonlarını detaylı inceleyelim [54,55].

2.2.1. Coulomb Fonksiyonu

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilir.

2.2.2. Hartree Kinetik Fonksiyonu

Elektronik yapı teoremleri özellikle Hartree-Fock teorisi karmaşık olan çok elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanırlar. Hartree, 1928 yılında bir atomdaki elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak ψ orbitalinde hareket ettiğini [56,57] varsayarak, toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi.

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \quad (2.5)$$

2.2.3. Nükleer Çekim Fonksiyonu

Z_a nükleer yüküne sahip R_a 'da sabitlenmiş bir atomik çekirdektir. Elektronlar arasındaki elektrostatik coulomb potansiyel denklemi (E^V),

$$E^V = - \sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} \overline{d\vec{r}} \quad (2.6)$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır.

2.2.4. Thomas-Fermi Kinetik Fonksiyonu

Thomas ve Fermi 1927 yılında, tek düze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti [56,57]. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) \overline{d\vec{r}} \quad (2.7)$$

ile verilmektedir. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin temeli olarak kabul edilir.

2.2.5. Fock Değiş Tokuş Fonksiyonu

1930'da Fock hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarlama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun anti simetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabilceğini gösterdi [56,57].

$$E_{F28}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$$
$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.8)$$

E_{F30}^X Fock değiş tokuş enerjisidir. Burada ψ_i antisimetrik dalga fonksiyonudur.

2.2.6. 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, saf DFT modelinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi sonuç vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları ile karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi sonuç vermektedir.

Literatürde kullanılan enerji fonksiyonları aşağıda verilmiştir.

1. Kinetik enerji fonksiyonları : H28, TF27 ,...
2. Değiş tokuş enerji fonksiyonları: F30, D30, B88,...
3. Korelasyon enerji fonksiyonları: LYP,VWN,...

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.9)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdięi karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir.

B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1\nabla E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (2.10)$$

denklemleri ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekölün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.11)$$

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 moleköl sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde devam etmektedir [58,59].

2.3. Geometri Optimizasyonu

Geometri optimizasyonu nano yapılarda kararlı geometrilerin elde edilmesi açısından önemlidir. Çeşitli optimizasyon yöntemleri arasında en yaygın kullanılanları gradyent optimizasyonu ya da kuvvet metodu yöntemidir.

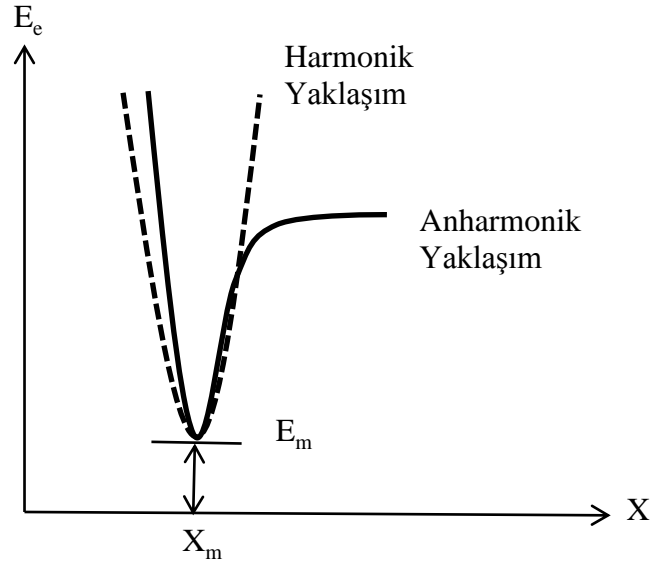
Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak adlandırılmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir. Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.1.'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E_m ve X_m ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.12)$$

Burada G enerjinin konuma (x) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.13)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki Atomlu Bir Molekülde Elektronik Enerjinin Atomlar Arası Mesafeye Bağımlılığı

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(x - x^m)^T G(x - x^m) \quad (2.14)$$

$$E = E_m + \frac{1}{2}([x_1 - x_1^m][x_2 - x_2^m] \dots) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

Burada $(x - x_m)$ yer değiştirme vektörüdür. G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial_1 \partial x_2^2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_2^2} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

Moleküler geometri optimizasyonu konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g'yi bulmak anlamına gelir.

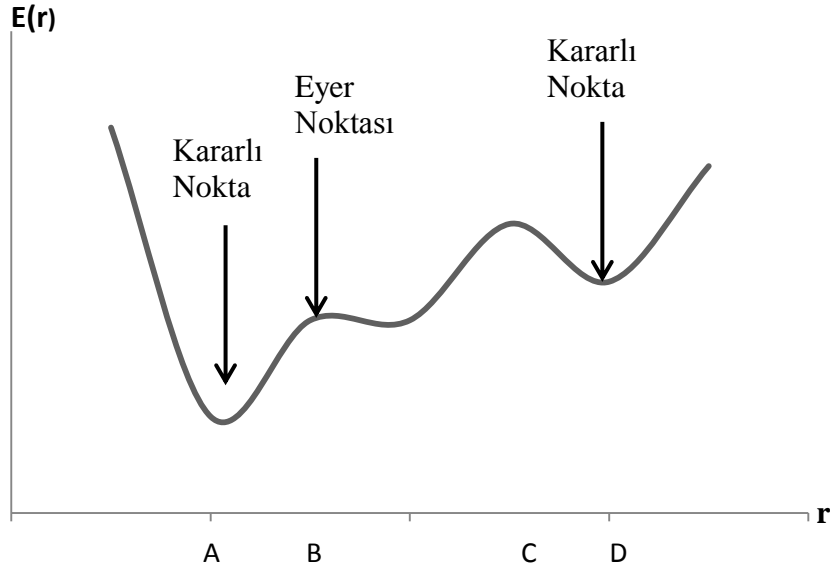
$$\langle g | \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.17)$$

İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaların bulunması gerektiğini ifade eder.

$$\langle g | = 0, 0, \dots \quad (2.18)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisine denge durumu geometrisi denir. Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.2).

Potansiyel enerji yüzeyinde görülen minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları" adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları tesbit etmeye çalışır, buna göre moleküler sistemlerin denge yapıları tahmin edebilmektedir. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Minimumlara optimizasyon yapılabilir. Minimumlara yapılan optimizasyona minimizasyon denilir. Böylece optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsetmiş olacağız [60]. Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatiftir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya "kararlı noktalar" denilmektedir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü kararlı noktaları tesbit eder. Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu nokta da enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent, eğimin dikliğini ve yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini vermektedir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessian

matrisini de hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlamaktadır.

Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasında ki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [61,62].

3.BOR ATOMU VE KULLANIM ALANLARI

Bor, periyodik tabloda **B** simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Temel hal elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ ' dir.

Borun saf elementi ilk kez, 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir.

Çizelge 3.1.Bor Atomunu Atomik Özellikleri

Atomik Çapı	1.17Å
Atomik Hacmi	4.6cm ³ /mol
Kristal yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 p^1$
İyonik Çapı	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton sayısı	5
Valans Elektronları	$2s^2 p^1$

Bor elementi 8B, 10B, 11B, 12B, 13B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları 10B ve 11B'dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla % 19.1-20.3 ve % 79.7-80.9'dir. 10B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Türkiye'de 10B izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon

gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür.

Bor, yerkabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden bir tanesi bir tür aluminoborosilikat minerali olan ve yapısında %10'a kadar bor içerebilen Turmalin'dir. Ancak, sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan Tinkal ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur[62].

Çizelge 3.2. Bor Atomunun Kimyasal Özellikleri

Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr		
Elektronegativite (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8.298	İkinci: 25.154	Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		

Çizelge 3.3. Bor atomunu fiziksel özellikleri

Atomik Kütlesi	10.811	
Kaynama Noktası	4275K - 4002°C - 7236°F	
Termal Genleşme Katsayısı	0.0000083cm/cm/°C (0°C)	
Kondüktivite	Elektriksel: $1.0E^{-12} 10^6/cm$	Termal: 0.274 W/cmK
Yoğunluk:	2.34g/cc @ 300K	
Görünüş	Sarı-Kahverengi ametal kristal	
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa	
Atomizasyon Entalpisi	573.2 kJ/mole @ 25°C	
Füzyon Entalpisi	22.18 kJ/mole	
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mole	
Sertlik	Mohs: 9.3	Vickers: 49000 MN m ⁻²
Buharlaşma Isısı	489.7kJ/mol	
Ergime Noktası	2573K - 2300°C - 4172°F	
Molar Hacmi	4.68 cm ³ /mole	
Fiziksel Durumu	(20°C & 1atm): Katı	
Spesifik Isısı	1.02J/gK	
Buhar Basıncı	0.348Pa@2300°C	

Çizelge 3.4. Bazı Önemli Konsantre ve Rafine Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Ürün	Kullanım Alanları
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, metalurjik curuf yapıcı, nükleer atık depolama
Sodyum Bor Cevherleri (Üleksit ve Probertit)	Yalıtım cam elyafı, borosilikat camlar, gübre
Tinkal	Rafine borların üretimi (deka-penta), sodyum perborat, susuz boraks, disodyum oktaborat, pentaborat, metaborat,
Borik Asit	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, yangın geciktiriciler, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalistler, cam, cam elyaf, emaye, sır, antiseptikler, kozmetik
Susuz Boraks	Gübreler, cam elyaf, cam, metalurjik curuf yapıcı, emaye-sır, yangın geciktirici, kaynak-lehimcilik,
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil, dezenfektan ve bazı diş macunları
Disodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjanlar, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	Yangın geciktiriciler, gübreler
Rafine Boraks Dekahidrat	Yapıştırıcılar
Rafine Boraks Pentahidrat	Çimento, ilaç ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektrolitik rafinasyon, gübreler, yangın geciktiriciler, cam, cam elyafı, böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil
Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	Yangın söndürücüler, gübreler, tarım ilaçları ve ağaç koruyucular

Çizelge 3. 5. Bazı Özel Bor Kimyasalları İçin Kullanım Alanları

Ürün	Kullanım Alanları
Amorf Bor	Askeri Piroteknik
Kristalin Bor	Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri(tuzları)	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil “Finishing” Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübreler ve Zırai Araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürler (Sodyum Borohidrat)	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri

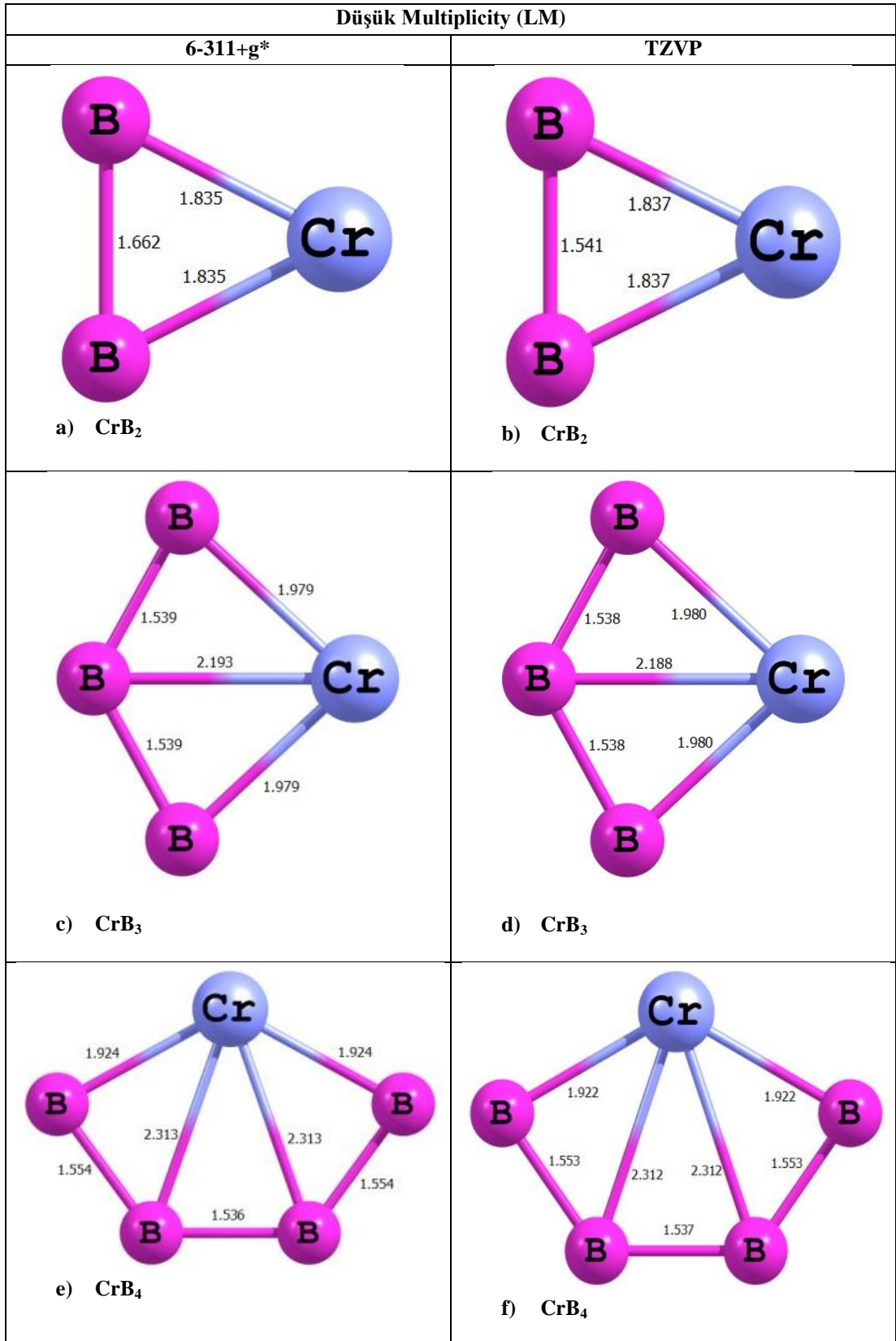
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Gaussian09 [**] paket programı kullanılarak yapılan simülasyonlarda düzlem CrB_n ($n=2-10$) topaklarının ve bunlara karşılık bazı gelen üç boyutlu topaklar, yoğunluk fonksiyoneli yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu yapılara ait düşük ve yüksek çok katlılığa (multiplicity) sahip yapılar yaygın olarak kullanılan hibrit fonksiyon B3LYP [**] ve 6-311+g* [**], TZVP [**] baz setleri kullanılarak geometri optimizasyonuna tabi tutulmuştur. Geometri optimizasyonun ardından yine aynı yöntemler kullanılarak yapılara ait titreşim frekansları, homo-lumo enerji aralığı, nokta grubu, elektronik durum, toplam enerji, ortalama bağ enerjisi gibi hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

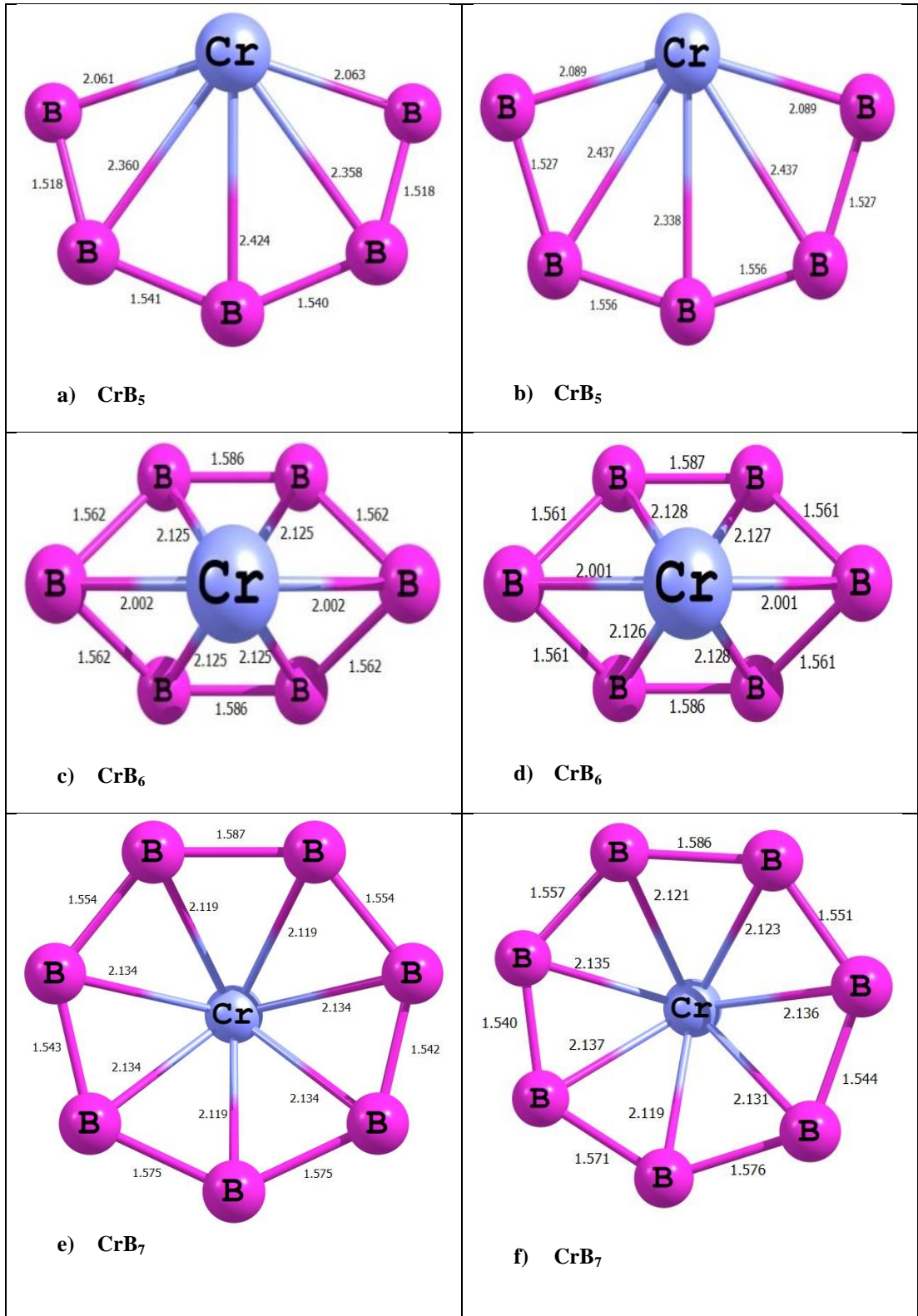
4.1 Düşük Multiplicity Nötr CrB_n ($n=2-10$) Topakları

Hem 6-311+g* baz seti hem de TZVP baz setleri kullanılarak optimizasyonu yapılan CrB_n topaklarına ait geometriler Şekil 4.1'de verilmiştir. CrB_2 topağına ait kararlı yapı üçgen şeklinde düzlemsel bir yapıdır. İki farklı baz seti ile yapılan hesaplamalar CrB_2 topağında Cr-B ortalama bağ uzunluğu için hemen hemen aynı değeri verirken, B-B ortalama bağ uzunluğu 6-311+g* ile 1,662 Å, TZVP ile 1,541 Å olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Aynı yapının her iki baz set için hesaplanan toplam enerji değerleri de hemen hemen aynıdır (Çizelge 4.3). CrB_2 topağına eklenen bir adet bor atomuyla oluşturulan CrB_3 yapısının optimizasyon sonucu elde edilen geometrisi, her iki baz set içinde aynıdır (Şekil 4.1.c-d). Dörtgene benzeyen bu yapılarda Cr-B ve B-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları da birbirine çok yakın değerler olarak gözlenmektedir (Çizelge 4.2). CrB_4 topağının kararlı yapısı beşgen şeklindedir (Şekil 4.1.e-f). Bu yapının hesaplanan B-B ortalama bağ uzunluğu her iki baz seti içinde aynıdır (0,001 Å fark vardır). İki baz setiyle elde edilen toplam enerjileri arasında ise 0,626 e/V'luk bir enerji farkı hesaplanmıştır (Çizelge 4.3). CrB_5 topağının başlangıç yapısı bir önceki topağa genel yapıya uygun olarak eklenen bor atomu ile oluşturulmuştur ve optimizasyon sonucunda orta da Cr atomunun bulunduğu

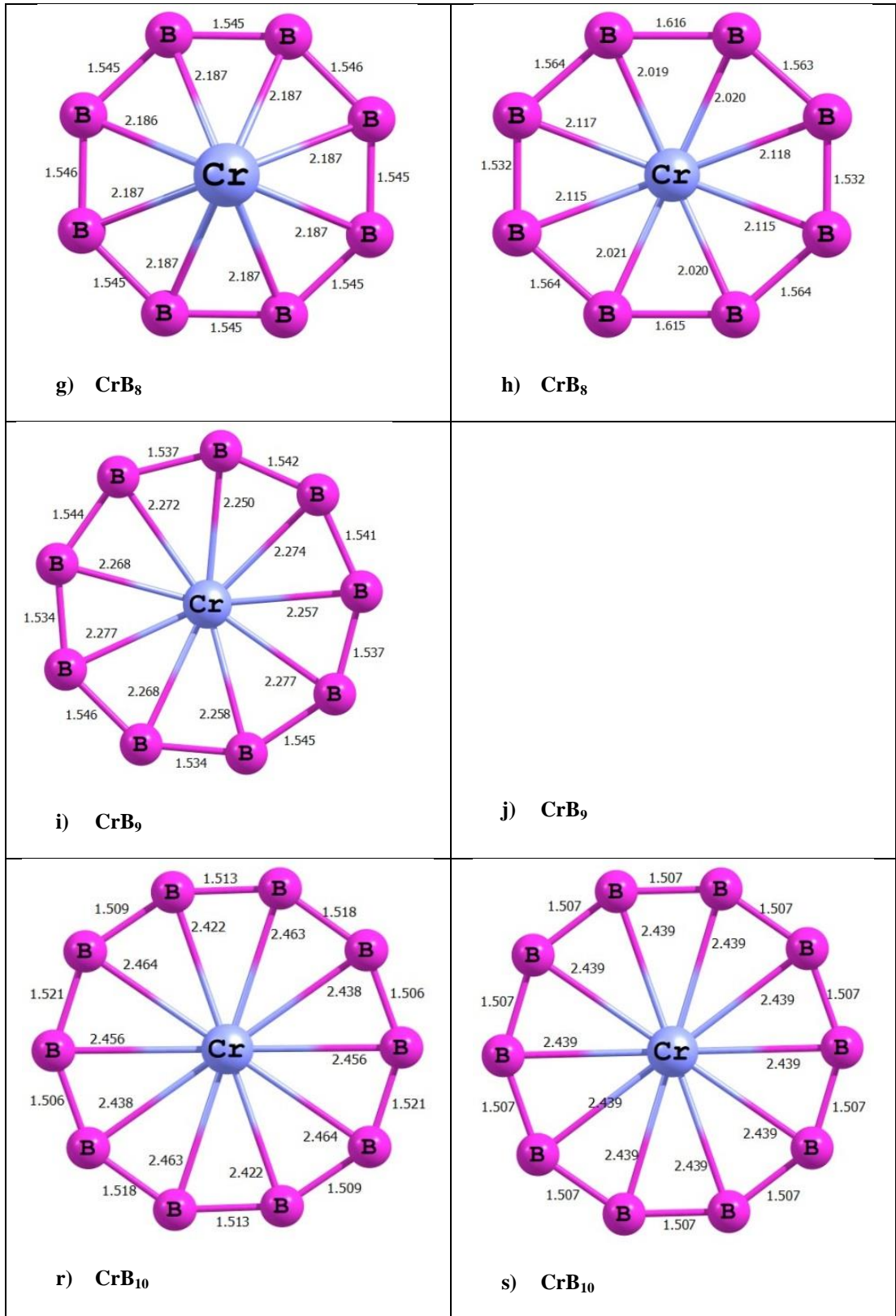
yarım daire şeklinde bir geometri oluşmuştur. Ancak Cr atomu bor halkasının oluşturduğu düzlemden dışarıya doğru bir konumda yer almıştır. Her iki baz set ile hesaplanan bu yapıların ortalama bağ enerjileri arasındaki farkı 0,125 e/V'dur (Çizelge 4.3). CrB₆ topağının optimizasyon öncesi geometrisi yine genel yapıya uygun olarak bir önceki topağa bir bor atomunun eklenmesiyle oluşturulmuştur. Ancak önceki yapıların aksine optimizasyon sonucunda, eklenen bor atomu merkezde Cr atomunun olduğu ve bor atomlarının çevrede dizildiği düzlem bir yapı oluşmamıştır. Bunun yerine bor atomlarından oluşan altıgen bir halka ve bu halkanın merkezinde düzlem üzerinde Cr atomunun yer aldığı bir yapı oluşmuştur. Bu yapı her iki baz seti için de gözlenmektedir (Şekil 4.1.i-j). Ayrıca B-B ortalama bağ uzunluğu her iki baz setiyle de neredeyse aynı hesaplanmıştır (aralarında 0,001 Å fark vardır) (Çizelge 4.2). CrB₆ topağına eklene bor atomu optimizasyon sonucunda bor halkasına katılarak bu halkanın genişlemesine ve merkezde ancak düzlem dışındaki Cr atomunun düzleme daha da yaklaşmasına neden olarak CrB₇ topağı oluşmuştur. Buna benzer yola yine CrB₈ topağı da elde edilmiştir (Şekil 4.1k-l-m-n). Benzer yolla oluşturulan CrB₉ topağı, için TZVP baz setiyle yapılan optimizasyondan herhangi bir sonuç alınamamıştır (Şekil 4.1.o-p). 6-311+g* ile elde edilen CrB₉ topağında Cr atomu bor halkasının merkezine düzlemde kalacak şekilde yerleşmiştir. Oluşturulan CrB₁₀ topaklarında ise B3LYP/TZVP baz setiyle elde edilen yapının daha simetrik olduğu gözlenmiştir. Aynı baz sette Cr-B ve B-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunluğu aynı ölçülmüştür; bu uzunluklar sırasıyla 2,439 Å ve 1,507 Å (Çizelge 4.2). CrB₆ ile düzlem dışına çıkan Cr atomu, daha sonra eklenen her bor atomuyla biraz daha düzleme yaklaşmış ve CrB₁₀ topağıyla da bor halkasının merkezine yerleşerek düzlemsel bir yapı oluşturmuştur (Şekil 4.1.r-s).



Şekil 4.1. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Düşük Multiplicity'li CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Yapıları

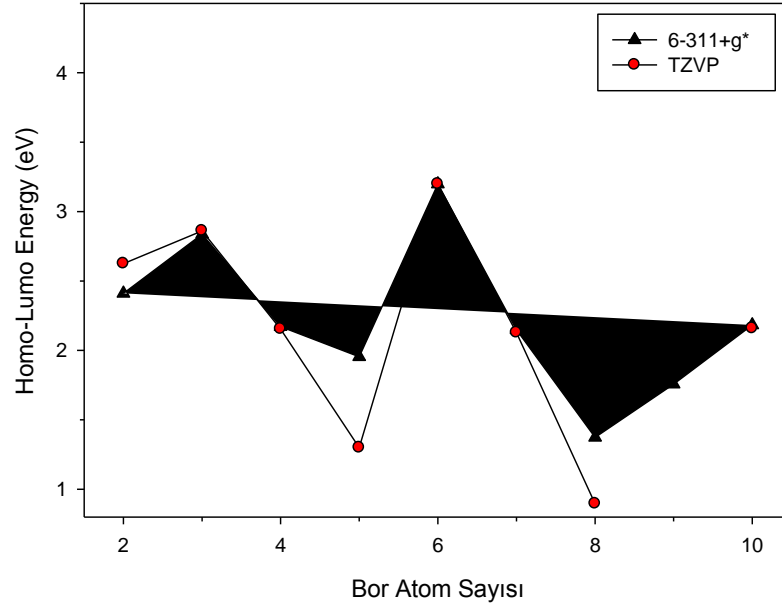


Şekil 4.1. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Düşük Multiplicity'li CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Yapıları



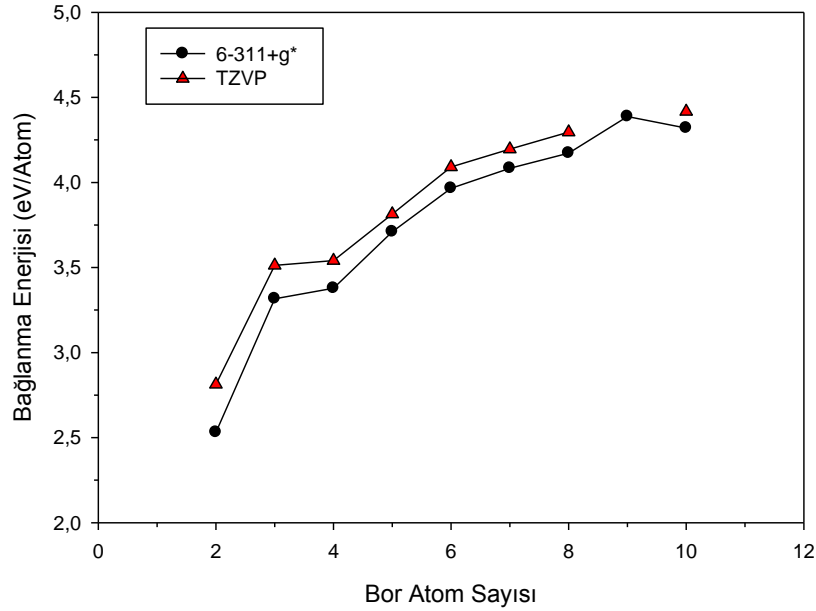
Şekil 4.1. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Düşük Multiplicity'li CrB_n (n=2-10) Topaklarının Yapıları

Her iki baz setiyle de hesaplanan homo-lumo enerji aralığının bor sayısına göre grafiği Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. Homo-Lumo enerji aralığı topaklarda dolu en son moleküler orbital ve boş olan ilk moleküler orbitalin enerjileri arasındaki farkı ifade eder. Bu değerın büyük olması topağın başka moleküller ya da atomlarla reaksiyona girmekteki isteksizliğinin göstergesidir. Yani enerji aralığı büyüdükçe topağın kararlılığı artmaktadır. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, CrB_n ($n=3,6$) topaklarının homo-lumo enerji aralığı bu gruptaki diğer topaklara göre daha yüksektir. Bu iki topaktan da altı bor atomlu ve üç boyutlu bir yapıya sahip olan CrB_6 topağıdır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Homo-Lumo Enerji (eV) Aralığının Bor Atom Sayısına (n) Göre Değişimi

Şekil 4.3’de bu çalışmada incelenen topakların her iki baz setiyle hesaplanmış ortalama bağ uzunluklarının artan bor sayısı ile değişimi gösterilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı üzere bor sayısının artması ortalama bağ enerjisini arttırmakta ve bu artış her iki baz seti için de aynı şekildedir. Bununla birlikte TZVP baz setiyle elde edilen değerler 6-311+g* baz setiyle elde edilenlere göre daha yüksektir. Bu da TZVP baz setinin bu tür yapıları diğerine göre daha iyi temsil ettiğini göstermektedir. 6-311+g* baz setine göre hesaplanan ortalama bağ enerjisi grafiğinde CrB_{10} topağı hariç, bor atomu sayısı arttıkça ortalama bağlanma enerjisinin arttığı Şekil 4.3’ de gözlenmiştir. TZVP baz seti ile de benzer bir artış söz konusudur. Her iki baz seti içinde CrB_3 topağında ortalama bağlanma enerjisinde ani bir artış gözlenmiştir.



Şekil 4.3. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Ortalama Bağ Enerjisinin (BE) (eV/Atom) Bor Atom Sayısına (n) Göre Değişimi

Çizelge 4.1 CrB_n (n=2-10) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Düşük Multiplicity'li (LM) Elektronik Durumu (ED), Nokta Gruplar (NG), Negatif Frekanslar (NF), Zero-Point Enerjisi (ZPE)

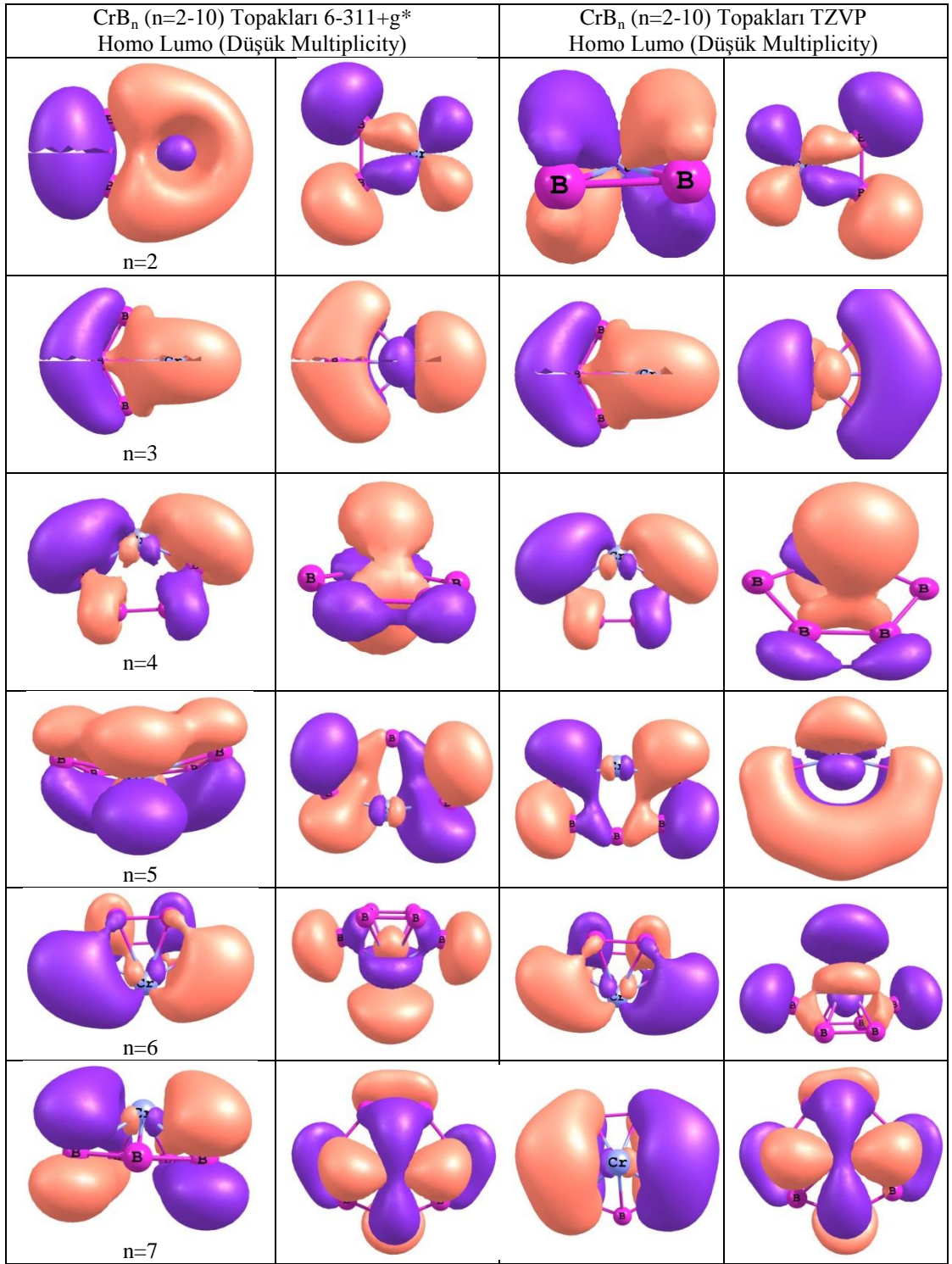
Topak	PLANAR (Düşük Spin Durumu)(6-311+g*)				PLANAR (Düşük Spin Durumu)(TZVP)				NON - PLANAR(6311g)
	NG	ED	NF (cm ⁻¹)	ZPE (eV)	NG	ED	NF (cm ⁻¹)	ZPE (eV)	ZPE (eV)
CrB ₂	C2V	1-A1	-	-29766,220	C2/CS/CS	1-A1	-	-29767,064	-
CrB ₃	C2V	2-B1	-	-30443,022	Cs	2-B1	-	-30443,811	-
CrB ₄	C1	1-A	-	-31117,783	Cs	1-A1	-	-31118,599	-
CrB ₅	C1	2-A	-	-31794,286	C2v/C2/Cs	2-A1	-	-31794,912	-
CrB ₆	C1	1-A	-	-32470,924	C2	1-A	-	-32471,795	-
CrB ₇	C1	2-A	-	-33146,964	Cs	2-A	-	-33147,862	-
CrB ₈	C1	1-A	-	-33822,977	Cs	1-A	-	-33824,093	-
CrB ₉	C1	2-A	-	-34500,432	-	-	-	-	-
CrB ₁₀	C1	1-A	-	-35175,220	C2	1-A	-	-35176,281	-

Çizelge 4.2. CrB_n (n=2-10) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Düşük Multiplicity (LM) CrB_n (n=2-10) Topaklarının Ortalama Bağ Uzunlukları (OBU)

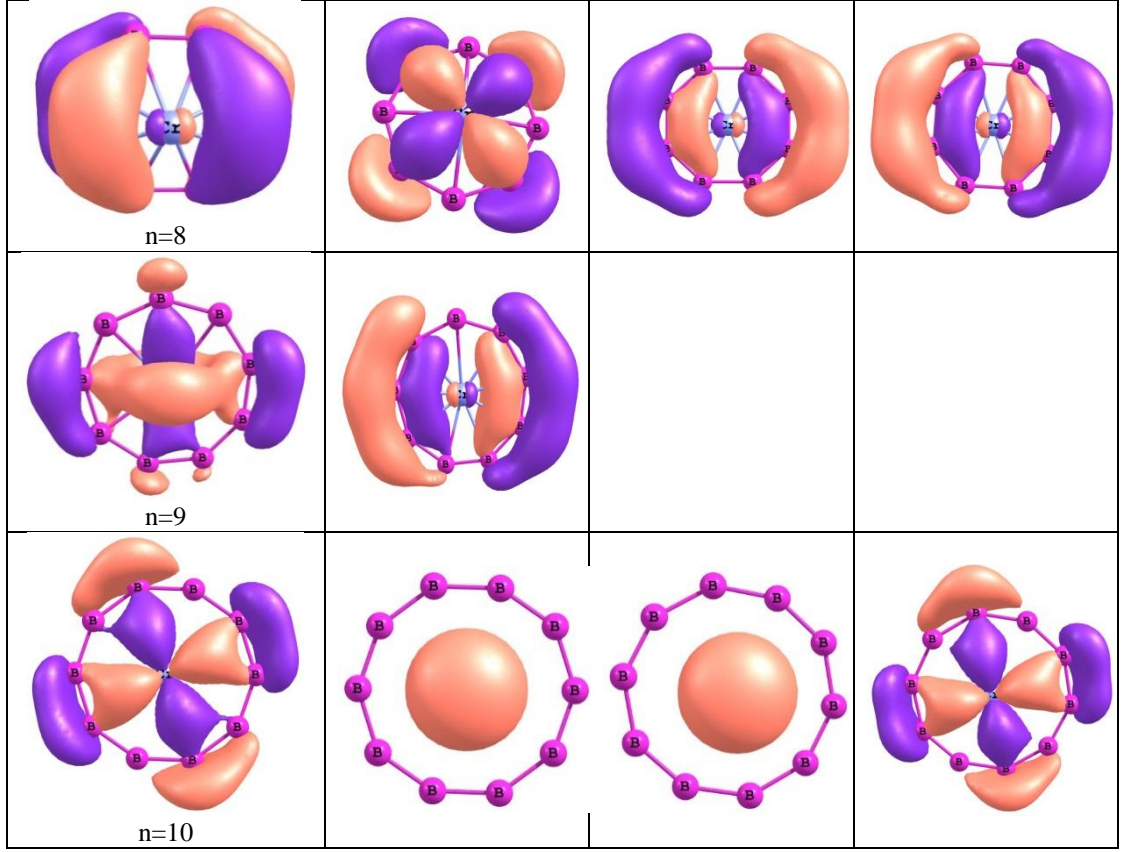
Topak	6-311+g*		TZVP	
	Düşük Spin Durumu		Düşük Spin Durumu	
	OBU Cr-B (Å)	OBU B-B (Å)	OBU Cr-B (Å)	OBU B-B (Å)
CrB ₂	1.835	1.662	1.837	1.541
CrB ₃	1.979	1.539	1.980	1.538
CrB ₄	1.924	1.536	1.922	1.537
CrB ₅	2.061	1.541	2.089	1.556
CrB ₆	2.125	1.586	2.128	1.587
CrB ₇	2.134	1.587	2.135	1.586
CrB ₈	2.187	1.545	2.118	1.532
CrB ₉	2.268	1.542	-	-
CrB ₁₀	2.438	1.509	2.439	1.507

Çizelge 4.3. CrB_n (n=2-10) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Düşük Multiplicity'li (LM) Toplam Enerji (E), Homo-Lumo (H-L) Enerjisi, Bağlanma Enerjisi (BE)

Topak	PLANAR (Düşük Spinli Durum)(6-311+g*)				PLANAR (Düşük Spinli Durum)(TZVP)			
	Toplam En.(eV)	H-L (α-el.eV)	H-L (β-el.eV)	Bağ.En.(eV/atom)	Top En.(eV)	H-L(α-el.eV)	H-L(β-el.eV)	Bağ.En.(eV/atom)
CrB ₂	-29766,220	2,411	-	-2,531	-29767,064	2.625	-	-2,813
CrB ₃	-30443,022	2.837	2.578	-3,316	-30443,811	2.861	2.575	-3,513
CrB ₄	-31117,783	2.172	-	-3,378	-31118,599	2.154	-	-3,541
CrB ₅	-31794,286	1.954	2.599	-3,710	-31794,912	1.300	2.577	-3,814
CrB ₆	-32470,924	3.198	-	-3,966	-32471,795	3.198	-	-4,091
CrB ₇	-33146,964	2.149	1.486	-4,083	-33147,862	2.128	1.484	-4,196
CrB ₈	-33822,977	1.374	-	-4,172	-33824,093	0.896	-	-4,296
CrB ₉	-34500,432	1.757	1.825	-4,387		-	-	-
CrB ₁₀	-35175,220	2.183	-	-4,320	-35176,281	2.159	-	-4,417



Şekil 4.4. Düşük Multiplicity'li CrB_n (n=2-10) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları



Şekil 4.4. Düşük Multiplicity'li CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları

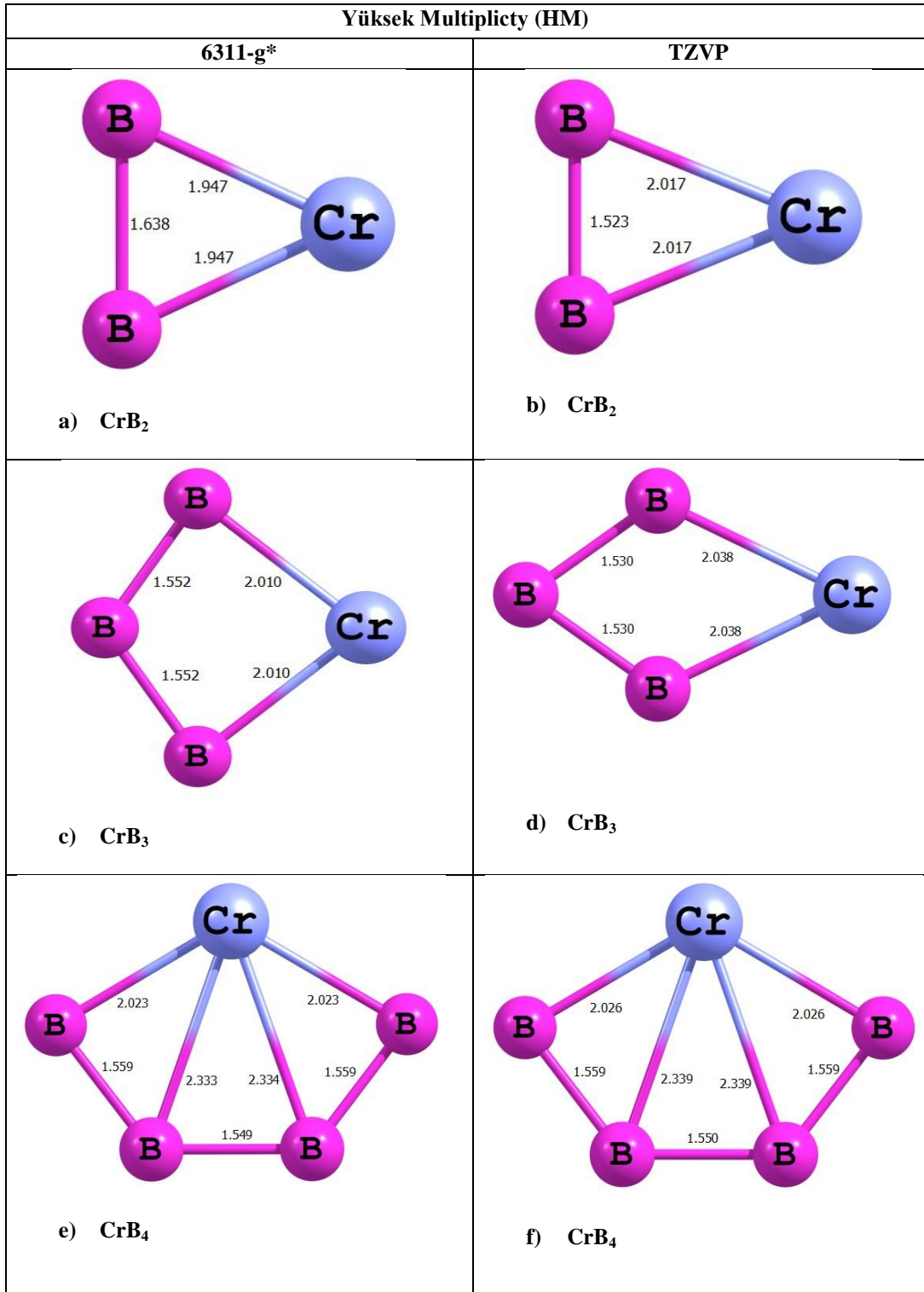
Her iki baz setiyle de hesaplanan Homo ve Lumo enerji durumlarına ait moleküler orbitaller Şekil 4.4' de verilmiştir. CrB_n ($n=2,5,7,8,,10$) enerji seviyesi için iki baz setinin sonuçları birbirinden farklılık göstermektedir. Her iki baz seti içinde HOMO enerji seviyesinde Cr ve B halkaları arasındaki iletişim görülebilmektedir. B Sayısı arttıkça Cr atomunun iletişim halinde olduğu B sayısında değişiklikler gözlenmektedir. Benzer davranışları LUMO enerji seviyelerinde de görmek mümkündür.

4.2. Yüksek Multiplicity Nötr CrB_n (n=2-10) Topakları

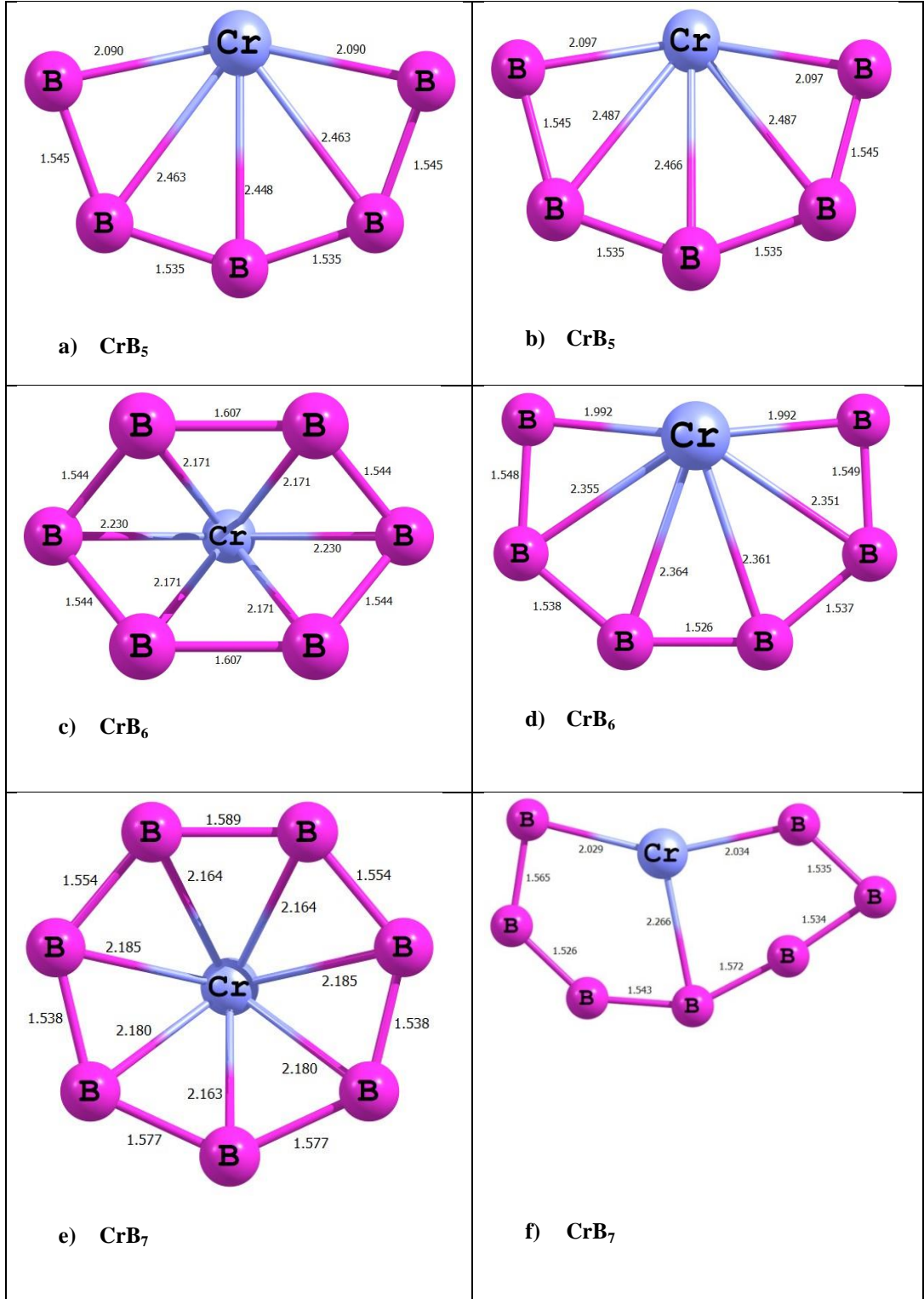
Son elektron yörüngesinin kapalı (düşük multiplicity) ya da açık (yüksek multiplicity) olması geometri optimizasyonlarında dikkate alınması gereken bir durumdur. Bu amaçla bu teze konu olan yapıların yüksek multiplicity'ye sahip geometrileri de incelenerek daha önce elde edilen yapılarla karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5'te yüksek multiplicity'ye sahip topakları geometri optimizasyonu sonucu elde edilen yapıları verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, her iki duruma ait topakların geometrileri CrB₆ topağına kadar aynıdır. CrB₆ topağının TZVP baz setiyle optimize edilen yüksek multiplicity'li geometrisi, düşük multiplicity'li geometrinin aksine düzleme yakın bir yapıdır Şekil 4.5. Geometri açısından iki grup arasındaki farklılık yine TZVP baz setiyle optimize edilen CrB₇ topağında kendini göstermektedir. Her iki gruptaki topaklar toplam enerjileri açısından karşılaştırıldığında genelde birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir. Bu nedenle her iki durum arasında belirgin bir farklılık ortaya çıkmamaktadır.

Şekil 4.6'da yüksek multiplicity'ye sahip topakların $6-311+g^*$ ve TZVP baz setleriyle hesaplanan Homo-Lumo enerji aralıklarının atom sayısına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Her iki baz set içinde n=9 izomeri reaksiyona girme isteği en az olan yapılardır (Şekil 4.6). Her iki baz setiyle elde edilen sonuçlar n=5'e kadar benzer bir değişim karakteristiği göstermekle birlikte, n=6-8 arasında baz setleri arasında farklı sonuçlar gözlenmektedir. Ancak iki baz setinin sonuçları arasındaki benzer eğilim n=9 ve 10 ile tekrar görülmektedir. Belirtilen ilk ve son aralıkta her iki baz setiyle de elde edilen geometrilerin birbirlerine oldukça yakın olması bunda etkindir. İkinci aralıktaysa, geometriler incelendiğinde dikkate değer farklılıkla olduğu gözlenmektedir ki, bu da yapıların Homo-Lumo enerji aralıklarına yansımaktadır.

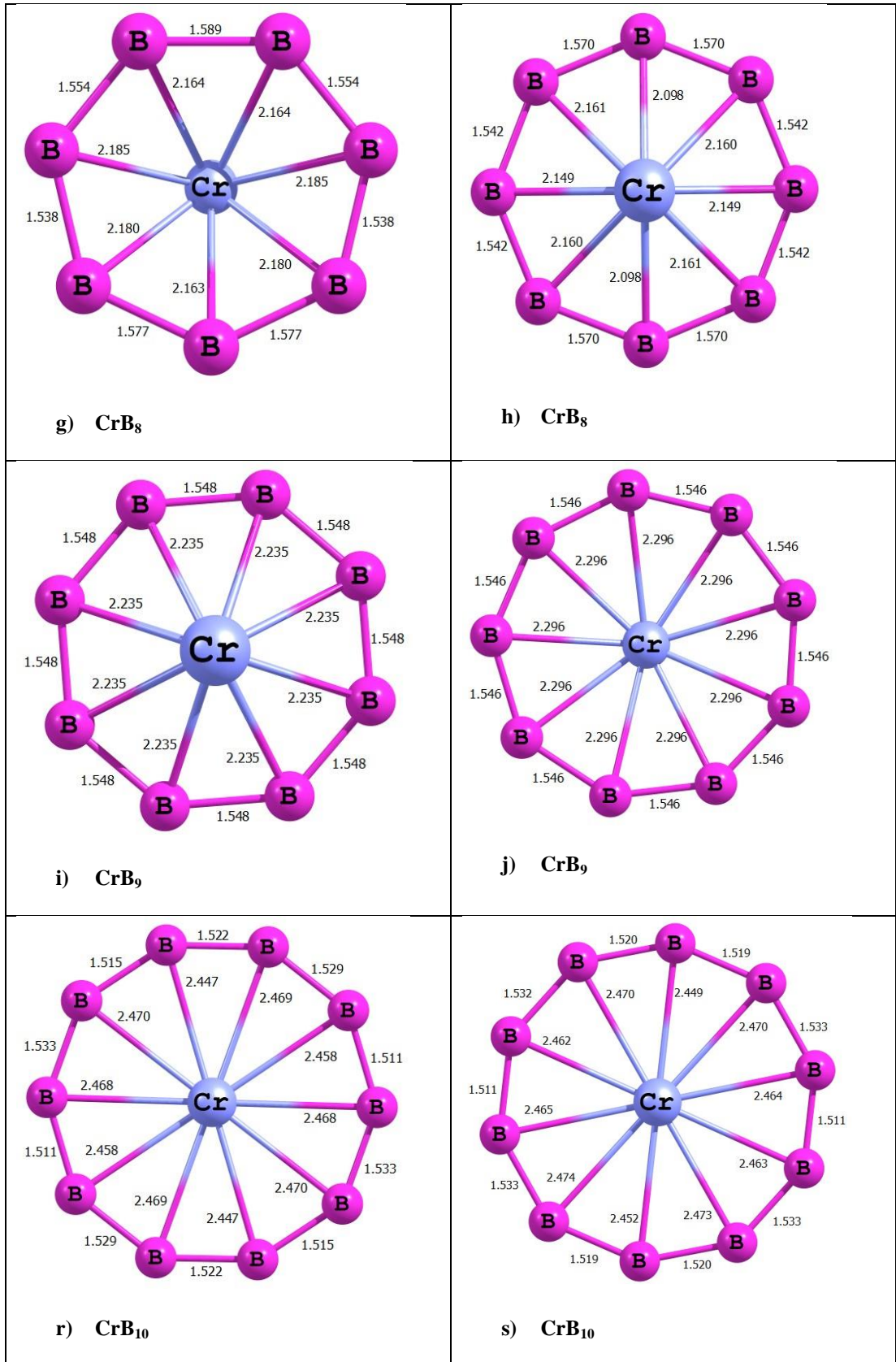
Her iki baz setiyle hesaplanan ortalama bağ enerjileri artan bor sayısına göre çizilerek, Şekil 4.7' de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere n=32te gözlenen küçük sapmanın dışında her iki baz setiyle hesaplanan ortalama bağ enerjisi artan bor atomu sayısı ile artış eğilimi göstermektedir. Bu artış eğilimi n=9'a kadar sürmekte ve buradan itibaren yatay bir durum izlemektedir.



Şekil 4.5. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Yüksek Multiplicity'li CrB_n (n=2-10) Topaklarının Yapıları



Şekil 4.5. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Yüksek Multiplicity'li CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Yapıları



Şekil 4.5. 6-311+g* ve TZVP Baz Setleriyle Optimize Edilen Yüksek Multiplicity'li CrB_n (n=2-10) Topaklarının Yapıları

Çizelge 4.4. CrB_n (n=2-10) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Yüksek Multiplicity'li (LM) Elektronik Durumu (ED), Nokta Gruplar (NG), Negatif Frekanslar (NF), Zero-Point Enerjisi (ZPE)

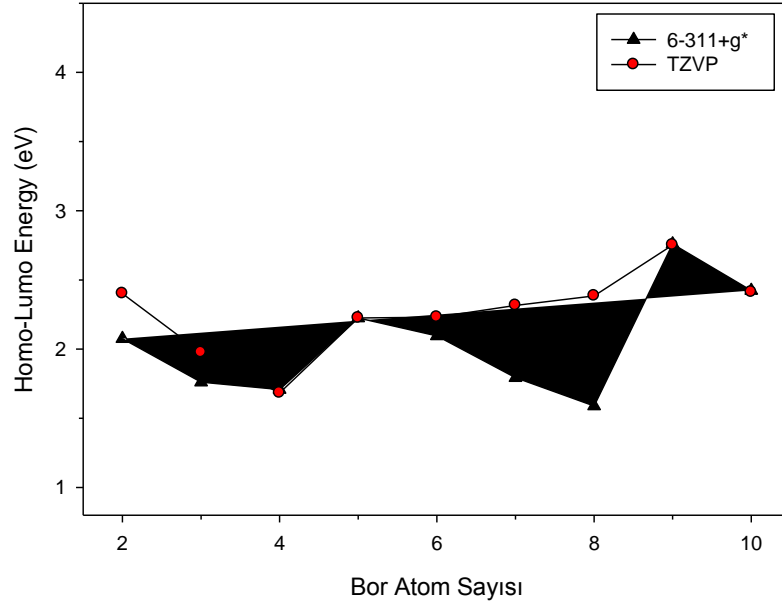
Topak	PLANAR (Yüksek Spinli Durum) 6-311+g*				PLANAR (Yüksek Spinli Durum) TZVP			
	NG	ED	NG	ZPE(e/V)	NG	ED	NG	ZPE(e/V)
CrB ₂	CS	3-A''	-	-29767,880	Cs	3-A2	-	-29768,833
CrB ₃	CS	4-A'	-	-30443,321	C2v/C2/Cs	4-B2	-	-30444,872
CrB ₄	C1	3-A	-	-31118,545	Cs	3-A	-	-31119,361
CrB ₅	C1	4-A	-	-31794,231	Cs	4-A	-	-31795,102
CrB ₆	C1	3-A	-	-32471,251	Cs	3-A	-	-32470,508
CrB ₇	C1	4-A	-	-33147,427	Cs	4-A''	-	-33146,774
CrB ₈	C1	3-A	-	-33824,201	C2	3-A	-	-33824,909
CrB ₉	C1	4-A	-	-34501,167	Cs	4-A	-	-34502,173
CrB ₁₀	C1	3-A	-	-35176,635	C2v	3-A	-	-35177,723

Çizelge 4.5. CrB_n (n=2-10) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Yüksek Multiplicity'li (LM) CrB_n (n=2-10) Topaklarının Ortalama Bağ Uzunlukları (OBU)

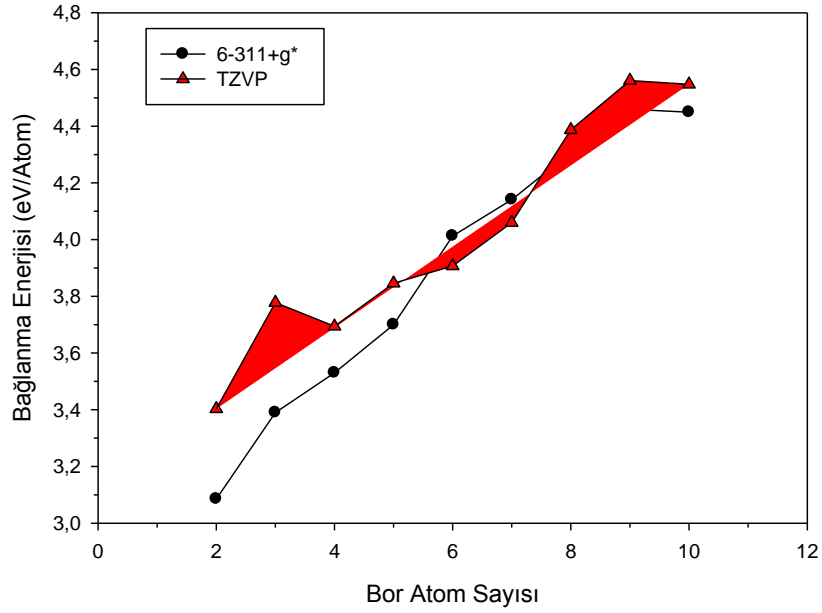
Topak	6-311+g* Baz Seti		TZVP Baz Seti	
	Yüksek Spin Durumu		Yüksek Spin Durumu	
	OBU Cr-B (Å)	OBU B-B (Å)	OBU Cr-B (Å)	OBU B-B (Å)
CrB ₂	1.947	1.638	2.017	1.523
CrB ₃	2.010	1.552	2.038	1.530
CrB ₄	2.023	1.549	2.026	1.550
CrB ₅	2.090	1.535	2.097	1.535
CrB ₆	2.230	1.544	1.992	1.549
CrB ₇	2.185	1.538	2.034	1.535
CrB ₈	2.235	1.548	2.161	1.542
CrB ₉	2.294	1.545	2.296	1.546
CrB ₁₀	2.458	1.533	2.452	1.533

Çizelge 4.6. CrB_n (n=2-10) Topaklarının 6-311+g* ve TZVP Baz Setlerine Göre Yüksek Multiplicity'li (LM) Toplam Enerji (E), Homo-Lumo (H-L) Enerjisi (Alfa-Beta), Bağlanma Enerjisi (BE)

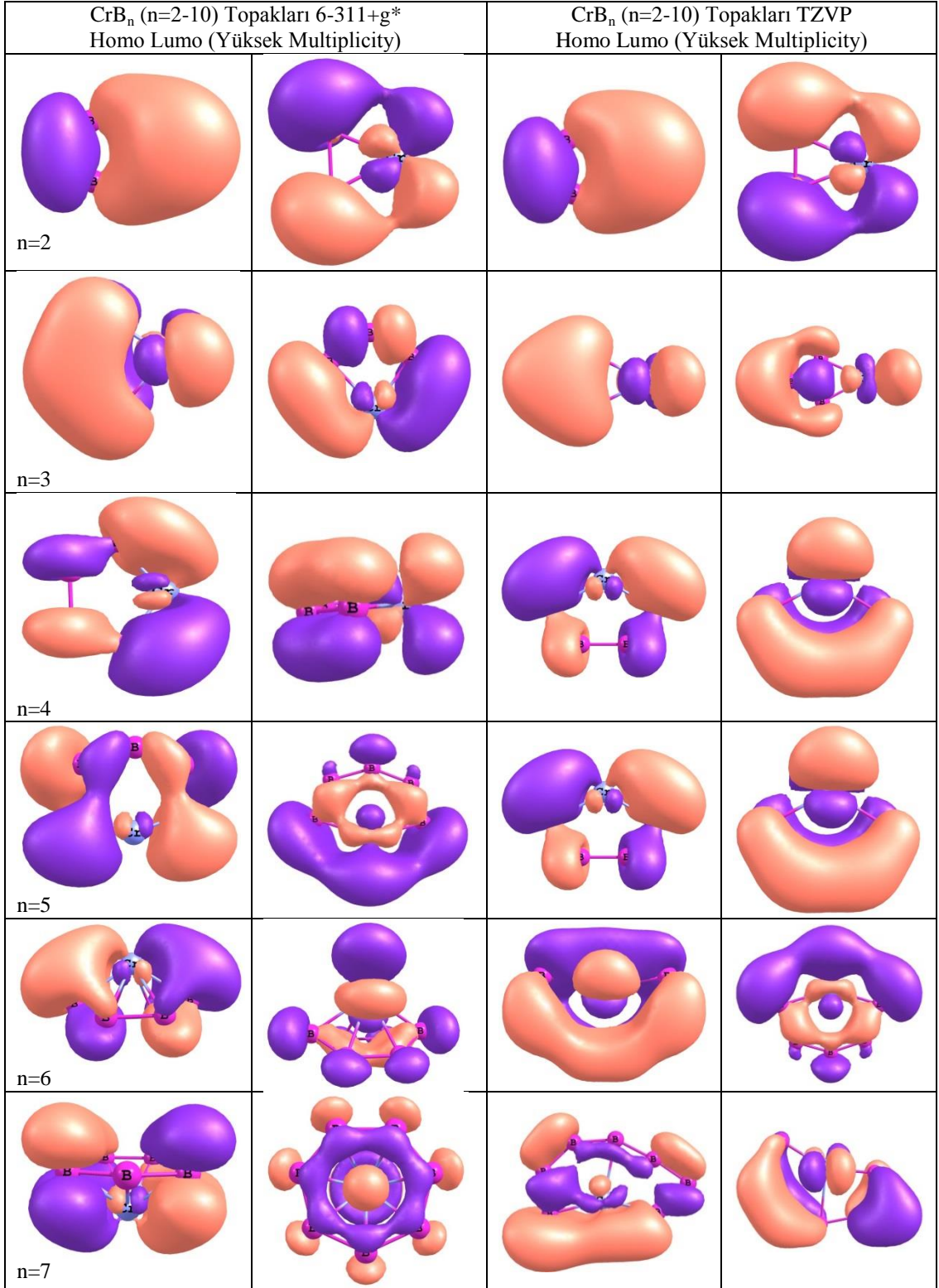
Topak	PLANAR (Yüksek Spinli Durum) (6-311+g*)				PLANAR (Yüksek Spinli Durum)(TZVP)			
	Top En.(eV)	H-L (α - el.eV)	H-L (β - el.eV)	Bağ.En (eV/atom)	Top En.(eV)	H-L(α - el.eV)	H- L(β - el.(e V)	Bağ.En.(eV/atom)
CrB ₂	-29767,880	2.076	3.454	-3,085	-29768,833	2.401	3.947	-3,403
CrB ₃	-30443,321	1.761	3.219	-3,390	-30444,872	1.975	3.176	-3,778
CrB ₄	-31118,545	1.708	1.929	-3,530	-31119,361	1.683	1.915	-3,694
CrB ₅	-31794,231	2.225	1.747	-3,700	-31795,102	2.225	1.739	-3,846
CrB ₆	-32471,251	2.095	2.895	-4,013	-32470,508	2.231	1.530	-3,907
CrB ₇	-33147,427	1.794	1.544	-4,141	-33146,774	2.316	2.471	-4,060
CrB ₈	-33824,201	1.589	2.269	-4,308	-33824,909	2.385	1.330	-4,387
CrB ₉	-34501,167	2.760	1.953	-4,460	-34502,173	2.752	1.957	-4,561
CrB ₁₀	-35176,635	2.423	1.572	-4,449	-35177,723	2.412	1.555	-4,548



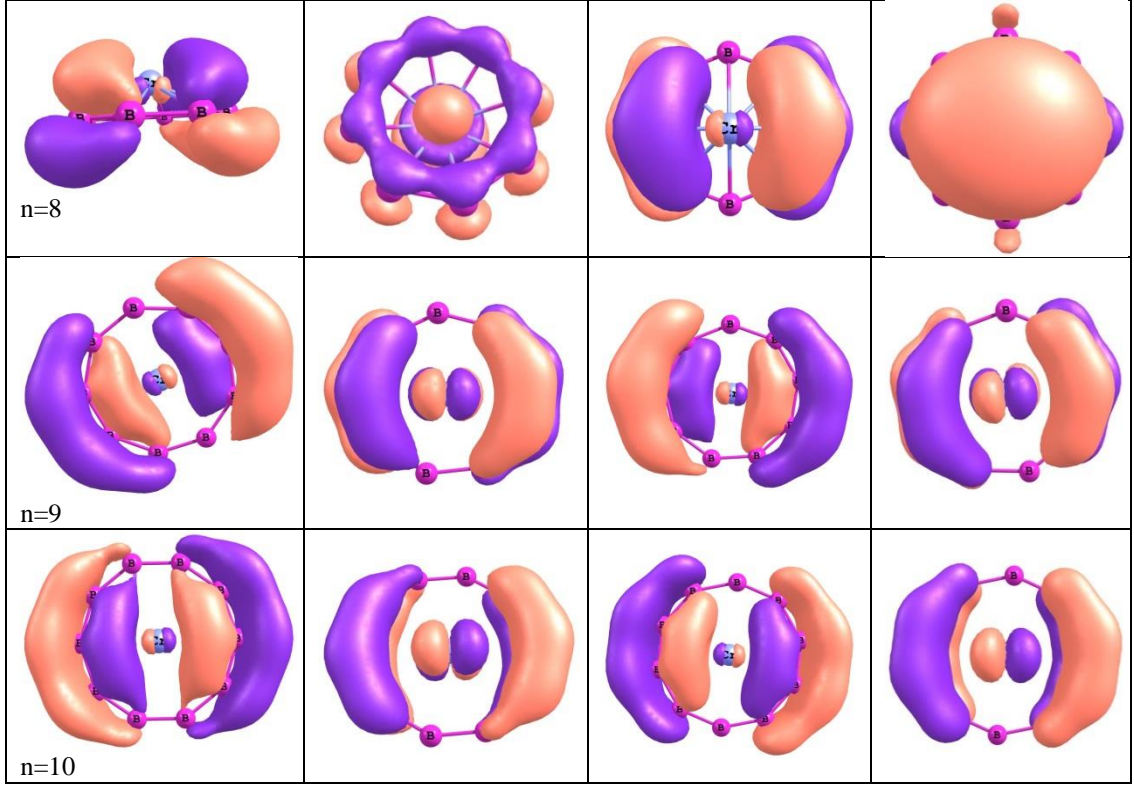
Şekil 4.6. Yüksek Multiplicity'li CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları



Şekil 4.7. CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Ortalama Bağ Enerjisinin (BE) (eV/Atom) Bor Atom Sayısına (n) Göre Değişimi



Şekil 4.8. Yüksek Multiplicity'li CrB_n (n=2-10) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları



Şekil 4.8. Yüksek Multiplicity'li CrB_n ($n=2-10$) Topaklarının Homo-Lumo Elektron Bulutları

Her iki baz setiyle de hesaplanan Homo ve Lumo enerji durumlarına ait moleküler orbitaller Şekil 4.8' de verilmiştir. CrB_n ($n=6,7$) enerji seviyesi için iki baz setinin sonuçları birbirinden farklılık göstermektedir. Her iki baz seti içinde HOMO enerji seviyesinde Cr ve B halkaları arasındaki iletişim görülebilmektedir. B sayısı arttıkça Cr atomunun iletişim halinde olduğu B sayısında değişiklikler gözlenmektedir. Benzer davranışları LUMO enerji seviyelerinde CrB_n ($n=2,5,6,7,8$) her iki baz set için de farklılık göstermektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

CrB_n ($n=2-10$) topaklarının düşük ve yüksek multiplicity'li durumları $6-311++g^*$ ve TZVP baz setleri kullanılarak optimize edilmiş ve çeşitli parametreler hesaplanmıştır. Buna göre her iki durumda da topakların toplam negatif enerjilerinin artan bor sayısı ile azaldığı ve dolayısıyla yapının giderek daha kararlı bir hal aldığı gözlenmiştir. Düzlem olarak oluşan ilk yapılar beş bor atomuna ulaşıldığında CrB_5 yarı düzlem bir yapıya dönüşme eğilimine girmektedirler. Bu durum CrB_6 topağında tümüyle belirginleşmektedir. Bu topakta Cr çevresine yerleştirilen B atomları bir araya gelerek altıgen bir halka oluşturmaktadır. Cr atomunun yarıçapı oluşan bu halkanın ortasında yer almasına izin verecek kadar küçük olmadığından Cr atomu bor halkasının oluşturduğu düzlemin dışına itilmektedir. Bu durum düşük multiplicity'li yapılarda her iki baz seti için de gözlenirken, yüksek multiplicity'ye sahip yapılarda TZVP baz setiyle yapılan optimizasyonda elde edilen sonuç diğerlerinden farklıdır. Yüksek multiplicity CrB_6 topağının TZVP baz setiyle elde edilen optimize yapısı yarı-düzlemsel bir geometriye sahiptir. Bu durum üç boyutlu piramit benzeri yapının mı yoksa yarı düzlemsel yapının mı daha kararlı olduğu sorusunu ortaya çıkarmaktadır. Her iki yapının toplam enerjileri incelendiğinde yarı-düzlemsel yapının negatif toplam enerjisinin diğerine göre 0.743 eV daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da yarı düzlemsel yapının nispeten daha kararlı olduğuna işaret etmektedir. CrB_7 topağından itibaren her eklenen bor atomu kendisine bor halkasında yer edinmekte ve bu nedenle bor halkası giderek genişlemektedir. Buna bağlı olarak da merkezde ancak düzlem dışında yer alan Cr atomu giderek düzleme yaklaşmaktadır. Bu durum hem düşük hem de yüksek multiplicity'ye sahip topaklarda da gözlenmektedir. Cr atomunun düzleme yaklaşarak bor halkasının tam ortasına yerleşmesi CrB_{10} topağında gerçekleşmektedir.

Ortalama bağ uzunluklarının değişimi incelendiğinde, artan bor sayısı ile Cr-B ortalama bağ uzunluğunun da arttığı gözlenmektedir. Genel olarak TZVP baz setiyle yapılan hesaplamalarda elde edilen toplam enerji değerleri ve bağlanma enerjileri diğer baz setine göre daha düşüktür. Her iki baz seti içinde düşük ve yüksek multiplicity'ye sahip yapılarda negatif titreşim frekansıyla karşılaşılmamıştır. Buda

elde edilen bütün optimize geometrilerin potansiyel enerji yüzeyinde karalı noktalara karşılık geldiklerine işaretir.

Yapılara ait Homo-Lumo enerji aralığı değerleri artan bor sayısına göre dalgalı bir değerşim göstermekle beraber her iki baz seti için de aynı türden bir değerşim şekli göstermektedir. Homo-Lumo enerji aralıkları düşük muliplicity'ye sahip CrB₆, yüksek muliplicity'ye sahip CrB₉ topaklarında maksimum değer almıştır.

KAYNAKLAR

- [1] A. R. Oganov et. al. Nature 457, 863 2009
- [2] Deshpande, M.; Kanhere, D. G.; Pandey, R. Phys Rev A 2005, 71, 063202.
- [3] Etourneau, J.; Hagenmuller, P. Phil Mag B 1985, 52, 589.
- [4] Minyaev, R. M.; Hoffmann, R. Chem Mater 1991, 3, 547.
- [5] Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Kjekshus, A.; Fjellvag, H. J Alloys and Compd 2005, 387, 97.
- [6] Cheng, M. F.; Ho, H. O.; Lam, C. S.; Li, W. K. Chem Phys Lett 2002, 356, 109.
- [7] Greenwood, N. N. Coord Chem Rev 2002, 226, 61.
- [8] Fakioğlu, E.; Yurum, Y.; Veziroğlu, T. N. Int J Hydrogen Energy 2004, 29, 1371.
- [9] Quong, A. A.; Pederson, M. R.; Broughton, J. Q. Phys Rev B 1994, 50, 4787.
- [10] Minyaev, R. M.; Minkin, V. I.; Griбанова, T. N.; Starikov, A. G. Russian Chem Bullt 2004, 53, 1.
- [11] McKee, M. L.; Wang, Z. X.; Schleyer, P. v. R. J Am Chem Soc 2000, 122, 4781.
- [12] Tian, S. X. J Phys Chem A 2005, 109, 5471.

- [13] Johnston, R.L., Atomic and Molecular Clusters, London, 2002.
- [14] Kumar, V.; Esfarjani, K.; Kawazoe, Y. *Clusters and Nano-materials*; Springer Series in Cluster Physics Springer-Verlag: Berlin, 2002.
- [15] De Almeida, W. B. J Braz Chem Soc 2005, 16, 345.
- [16] L. Hanley, J. Whitten, and S.L. Anderson, J. Phys. Chem., 92, 5803 (1988)
- [17] L. Hanley, and S.L. Anderson, J. Chem. Phys., 89, 2848 (1988).
- [18] S. J. La Placa, P. A. Roland, and J. J. Wynne, Chem. Phys. Lett., 190, 163 (1992)
- [19] I. Boustani, Int. J. Quantum Chem., 52, 1081 (1994).
- [20] I. Boustani, Chem. Phys. Lett., 233, 273 (1995).
- [21] I. Boustani, Chem. Phys. Lett., 240, 135 (1995).
- [22] I. Boustani, Phys. Rev., B 55, 16426 (1997).
- [23] Atis, M., Özdoğan, C., Güvenç, Z.B., Structure and Energetic of B_n (n=2-12) Clusters: Electronic Structure Calculations, Int. J. Quantum Chem., 107, 3, 729-744, 2007.
- [24] Ito, K. ve ark., Cyclic Boron Clusters Enclosing Planar Hypercoordinate Cobalt, Iron, and Nickel, Inorg. Chem., 47, 23, 10906-10910, 2008.
- [25] H. C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980)
- [26] Rahman A. , Stillinger. F.H. : J. Chem. Phys. **55**, 336(1971)

- [27] W. Khon, L. J. Shom, Phys. Rev. **140**, 1133(1965)
- [28] R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University, New York, 1989
- [29] J. K. Labanowski and J. Andzelm, Density Functional Methods in Chemistry, Springer-Verlag New York, Inc. New York, New York, 1991
- [30] T. Ziegler, Chem. Rev, **91**, 651(1991)
- [31] P. Hohenberg, W. Khon, Phys. Rev. B. **136**, 864(1964)
- [32] K. Kim, K. D. Jordan, and T. S. Zwier, J. Am. Chem. Soc. **116**, 11568(1994)
- [33] B. J. Mhin, J. Kim, S. Lee and K. S. Kim, J. Chem. Phys. **100**, 4484(1994)
- [34] E. K. Yıldırım, M. Atış, Z. B. Güvenç, Int. J. Of Mod. Phys. C, **16**, 99-116 (2005),
- [35] J. Wang, G. Wang, J. Zhao, Phys. Rev. B. **66** 03418(2002)
- [36] You-Hua Luo, Jijun Zhao, Shutian Qiu and Guanghou Wang, Phys. Review. B. **59**, 23(1199)
- [37] A. Sepetçi, Z. Güvenç, Phys. J. D. **30**, 71-79(2004)
- [38] Guan Ming Wang, Estela Blaisten-Barojas, A. E. Roitberg, T. P. Martin J.Chem.Phys. **115**, 8(2001)
- [39] M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. Von. Issendoff, H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **79**, 99(1997)

- [40] Maria Pavlov, Per E.M.Siegbahn and Magnus Sandström , J. Phys. Chem.A **102**, 219-228(1998)
- [41] Sujit K.Ghosh, Parimal K.Bharadwaj, *İnorganica Chimica Acta*, **359** 1685-1689(2006)
- [42] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakinken, R. N. Barnett, Uzi Landman, J. Phys.Chem. A. **103**, 9573(1999)
- [43] Höltje, H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling", 2nd ed Wiley-VCH, Rome, 18-78 (2003).
- [44] Stewart, J., "Quantum chemistry program Exchange catalog", *India University*, Blumington, 14: 455-488 (1983).
- [45] Slater, J. C., "The Theory of Complex Spectra ", *Phys. Rev.*, 34: 1293-1305 (1929).
- [46] Leach, R.A., "Moleculer modelling", 2.Baskı.Prentice Hill.,165-200 (2001).
- [47] Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry-II", Ed. By K. P. Lawley, *John Wiley & Sons Ltd.* , New York, 43-78 (1987).
- [48] Bahat, M., "Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopisi ile incelenmesi", Doktora tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 20-50 (2000).
- [49] Jensen, F., "Introduction to computational Chemistry", John Wiley & Sons Ltd., Amsterdam, 181-196 (1999).

- [50] Gill, P. M. W., "DFT, HF and self consistent field", Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, New York, 65-87(1996).
- [51] Pulay, P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometrie", Mol.Phys., 17: 197-205 (1969)
- [52] Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., " Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", Int. J. Quantum Chem. Symp., 13: 979).
- [53] Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum Chemistry-11", . Lawley K. P, John Willey & Sons Ltd.,220-240 (1987).
- [54] Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R," J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons, Inc.,New York, 703-712 (1986).
- [55] Bransden, A. D., Joachain, C. J., "Atom ve Mol Fiziği(Çeviri)", Bilim Yayıncılık, 152-155 (1992).
- [56] M. Born, R. Oppenheimer, "Quantum theory of molecules", Ann. Phys.,84: 457 -464 (1927).
- [57] Becke A. D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", J. Chem. Phys., 98: 5648-5660 (1993).
- [58] 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).
- [59] Bahat, M.," Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel

spektroskopi ile incelenmesi " Doktora Tez; Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.,Ankara, 8-45 (2000).

[60] Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In Organic Chem.: Molecular Str. and Reactivity", Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers., Canada, 562-565 (1992).

[61] Pongor G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I.S., "Theoretical prediction of vibrational spectra. The a priori scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of the pyrimidine", Spectrochim. Acta, 48 A,1: 11-19 (1992).

[62] <http://www.boren.gov.tr/> (Şubat 2013)

