

Ömer ÇELİK

Yüksek Lisans Tezi

KÜ 2011

T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Altın ve Gümüş Katkılı İki ve Üç Boyutlu
Bor Topaklarının İncelenmesi

Ömer ÇELİK

HAZİRAN - 2012

T.C.
KIRIKKALEÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİKANABİLİMDALI
YÜKSEKLİSANSTEZİ

Altın ve Gümüş Katkılı İki ve Üç Boyutlu
Bor Topaklarının İncelenmesi

Ömer ÇELİK

HAZİRAN – 2012

Fizik Anabilim Dalında Ömer ÇELİK tarafından hazırlanan ALTIN VE GÜMÜŞ KATKILI İKİ VE ÜÇ BOYUTLU BOR TOPAKLARININ İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Saffet NEZİR
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin Yüksek Lisans Tezi olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Sedat AĞAN

Üye(Danışman) : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM

Üye :Yrd. Doç. Dr. Erdem YAŞAR

...../...../.....

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

Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Aileme

ÖZET

ALTIN VE GÜMÜŞ KATKILI İKİ VE ÜÇ BOYUTLU BOR TOPAKLARININ İNCELENMESİ

ÇELİK, Ömer

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

Haziran – 2012, 94 sayfa

Bu çalışmada altın ve gümüş katkılı küçük bor topaklarının Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi kullanılarak bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Tüm hesaplamalar Gaussian 09 [45] programı kullanılarak B3LYP/TZVP [45] teori seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Seçilen aralıktaki topakların (AuB_n , AgB_n ($n=1-10$)) düzlem geometrileri ve bunlara karşılık gelen üç boyutlu geometrileri optimize edilerek iki farklı grubun birbirine göre kararlılıkları araştırılmıştır. Ayrıca söz konusu topakların katyon ve yüksek multiplisiteli hallerinin de geometri optimizasyonları yapılarak nötr ve düşük multiplisiteli halleriyle karşılaştırılmıştır. Bunlara ek olarak tüm topakların, toplam enerjileri, ortalama bağ enerjileri, humo-lomo enerji aralıkları, ortalama bağ uzunlukları, titreşim frekansları, nokta grupları ve elektronik durumları da hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Topaklar, Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT), Gaussian-09, Altın (Au), Gümüş (Ag), Bor (B), Homo-Lumo Enerjisi, Optimizasyon.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF GOLD and SILVER DOPED 2D-3D BORON CLUSTERS

ÇELİK, Ömer

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, MSc. Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. E. Kamil YILDIRIM

June – 2012, 94 pages

In this study, some physical and chemical properties of gold and silver doped small boron clusters were investigated by using Density Functional Theory (DFT). All calculations were performed by using Gaussian09 [45] at the B3LYP/TZVP [45] level of theory. In the range of investigated clusters (AuB_n , AgB_n ($n=1-10$)), geometry optimizations were performed for the structures with planar and corresponding 3D geometries so that their relative stabilities were compared. Furthermore for all clusters cation and higher multiplicity cases were also investigated. In addition for all clusters total energy, average binding energy, homo-lumo energy gap, average bonding length, vibrational frequencies, point groups and electronic states were also calculated.

Keywords: Clusters, Density Functional Theory (DFT), Gaussian-09, Gold (Au), Silver (Ag), Boron (B), Homo-Lumo Energy, Optimization.

TEŐEKKÖRLER

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımını esirgemeyen bize büyük destek olan, bilimsel deneyim imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM' a, tez çalışmalarım esnasında, desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Sedat AĞAN' a teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER	viii
ÇİZELGELER	ix
SİMGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Nano Teknoloji.....	2
1.2. Geçiş Metalleri.....	4
1.3. Topaklar (Kümeler) ve Sınıflandırılması.....	4
1.3.1. Topaklar Tanımı.....	4
1.3.2. Topaklar Sınıflandırılması.....	5
1.4 Altın.....	7
1.5 Gümüş.....	8
1.6. Bor.....	9
1.6.1. Bor Madeninin Kullanım Alanları.....	10
2. MATERYAL VE YÖNTEM	14
2.1. Moleküler Modelleme.....	14
2.1.1. Moleküler Mekanik Metodlar.....	14
2.1.1. Elektronik Yapı Metodu.....	14

2.1.2.1. Ab Init.....	14
2.1.2.2. Yarı Deneysel Yöntemler.....	15
2.2.Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT).....	15
2.2.1. Hartree Kinetik Fonksiyonu.....	18
2.2.2.Coulomb Fonksiyonu.....	18
2.2.3.Değiş Tokuş Fonksiyonu.....	18
2.3. Nükleer Çekim Fonksiyoneli.....	20
2.4. Geometrik Optimizasyon.....	21
2.4.1. Potansiyel Enerji Yüzeyleri.....	23
3.ARAŞTIRMA BULGULARI.....	26
3.1. AuB _n (n=1-10) Topakları.....	26
3.1.1. Nötr AuB _n Topaklar.....	26
3.1.2. Nötr Yüksek Multiplisiteli AuB _n (n=1-10) Topaklar.....	30
3.1.3. Topakların Enerjileri.....	34
3.1.4. Yüklü (AuB _n) ⁺ (n= 1-10) Topakları.....	36
3.1.5. Yüksek Multiplisiteli Yüklü (AuB _n) ⁺ (n=1-10) Topaklar	40
3.1.6. Topakların Enerjileri.....	44
3.1.7. Düzlem Olmayan AuB _n (n=3-10) Topaklar.....	45
3.1.8. Topakların Enerjileri.....	48
3.2.AgB _n (n=1-10) Topakları.....	50
3.2.1. Nötr AgB _n (n=1-10) Topaklar.....	50
3.2.2. Nötr Yüksek Multiplisiteli AgB _n (n=1-10) Topakları.....	54
3.2.3. Topakların Enerjileri.....	58
3.2.4. Yüklü (AgB _n) ⁺ (n= 1-10) Topakları.....	59

3.2.5. Yüksek Multiplisiteli Yüklü (AgB_n) ⁺ (n=1-10) Topakları..	63
3.2.6. Topakların Enerjileri.....	67
3.2.7. Düzlem Olmayan AgB_n (n=3-10) Topakları.....	69
3.2.8. Topakların Enerjileri.....	72
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	74
KAYNAKLAR.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1.Bor kristalinin amorf yapısının gösterimi	10
2.1. İki Atomlu Bir Molekülde Elektronik Enerjinin Atomlar Arası Mesafeye Bağımlılığı	23
2.2.Potansiyel enerji yüzeyi	24
2.3.İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri	24
3.1.Nötr (AuB _n) (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri.....	28
3.2.Yüksek multiplisiteli (AuB _n) (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri.....	32
3.3. Nötr düşük ve yüksek multiplisiteli AuB _n topakların ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına göre değişimi.....	35
3.4.Nötr ve yüksek multiplisiteli AuB _n topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi.....	36
3.5.(AuB _n) ⁺ (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri	38
3.6.BM (AuB _n) ⁺ (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri	42
3.7.(AuB _n) ⁺ ve yüksek multiplisiteli (AuB _n) ⁺ topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor sayısına (n) göre değişimi	44
3.8.Yüksek multiplisiteli (AuB _n) ⁺ topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi.....	45
3.9. Düzlem olmayan AuB _n (n=3-10) topaklarının kararlı geometrileri.....	47
3.10.Düzlem olmayan AuB _n (n=3-10) topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına (n) göre değişimi.....	49
3.11.Düzlem olmayan AuB _n (n=3-10) topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına (n) göre değişimi.....	50
3.12. Nötr AgB _n (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri.....	52
3.13.Nötr yüksek multiplisiteli AgB _n (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri.....	56
3.14.Nötr AgB _n ve yüksek multiplisiteli nötr AgB _n topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına göre değişimi.....	58
3.15.Nötr AgB _n ve yüksek multiplisiteli nötr AgB _n topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi.....	59

3.16. $(AgB_n)^+$ (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri	61
3.17. Yüksek multiplisiteli $(AgB_n)^+$ (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri	65
3.18. $(AgB_n)^+$ ve yüksek multiplisiteli $(AgB_n)^+$ topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına göre değişimi	68
3.19. Yüksek multiplisiteli $(AgB_n)^+$ topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi.	68
3.20. Düzlem olmayan AgB_n (n=3-10) topaklarının kararlı geometrileri	70
3.21. Düzlem olmayan AgB_n (n=3-10) topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına (n) göre değişimi	73
3.22. Düzlem olmayan AgB_n (n=3-10) topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına (n) göre değişimi	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.2. Altın	7
1.3. Gümüş	9
1.4. Bazı Bor Ürünlerinin Kullanım Alanları	13
3.1. AuB_n ($n=1-10$) topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları	29
3.2. Yüksek multiplisiteli (AuB_n) topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek frekansları ile homo- lumo enerji aralıkları	33
3.3. $(AuB_n)^+$ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E) , bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları	39
3.4. Yüksek multiplisiteli (AuB_n) ⁺ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları.....	43
3.5. Düzlem olmayan AuB_n topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları	48
3.6. AgB_n topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları	53
3.7. Yüksek multiplisiteli AgB_n topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları.....	57
3.8. $(AgB_n)^+$ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları	63

- 3.9. $(AgB_n)^+$ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları 67
- 3.10. Düzlem olmayan (AgB_n) topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları 71

SİMGELER DİZİNİ

E	Kararlı durumları gösteren enerji
E_e	Molekülün elektronik enerjisi
E^T	Elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisi
$E^X [\rho]$	Değiş tokuş fonksiyonu
$E^C [\rho]$	Korelasyon fonksiyonu
E^C_{VWN}	VWN korelasyon enerjisi
E_m, X_m	Minimum enerjili nokta
E^V	Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek arasındaki itme potansiyel enerjisi
\hat{H}	Etkileşmeleri tanımlayan operatör
H	Hartree
LYP, VWN	Korelasyon enerji fonksiyonları
Φ_μ	Atomik orbitalleri
ψ_i	Moleküler orbitali
$g(\alpha, r)$	Gaussian tipi fonksiyonlar
μ_e	Molekülün dipol momenti
ρ	Elektron yoğunluğu
λ	Dalga b

KISALTMALAR DİZİNİ

B3LYP	Karma yoğunluk fonksiyonu
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
LDA	Local değiş tokuş fonksiyonunu
MP	Möller-plesset
MO	Moleküler orbital
NLO	Doğrusal olmayan (nonlinear) optik
PES	Potansiyel enerji yüzeyi
VWN	Vosko, wilk ve nusair
BM	Büyük Multiplicity
UN	Unidentified
OBE	Ortalama Bağ Enerjisi

1.GİRİŞ

Maddenin yapısı ve atom hakkındaki fikirler çok eski olmakla birlikte 20. Yüzyıla kadar salt bir iddia olmaktan öteye gidememişti. Bunun açık bir sebebi; bilgi toplamak için insanın, beş duyusu dışında başka bir kaynağın henüz keşfedilmemesiydi. 20. yüzyılın başında maddenin elementlerden oluştuğu, elementlerin aynı özelliği taşıyan en küçük yapıtaşlarının ise atomlar olduğu kabul edildi. Atomlar o denli küçüktür ki, günümüz teknoloji harikası olan en duyarlı mikroskoplarla bile doğrudan görülemezler. Böyle bir nesne, ancak oluşturduğu olaylara bakılarak dolaylı yoldan incelenebilir. Atomlar bir araya gelip molekülleri oluşturur ve kimyasal bileşikler açıklanabilir. Bu moleküller, belirli sayıları ve çoğu durumda belirli olan yapıları ile karakterize edilir.

20.yüzyılın son çeyreğinden itibaren“mikro-teknoloji” günlük hayatımızın vazgeçilmez bir unsuru haline gelmiştir. Boyutları her geçen gün küçülen bilgisayarlar, kameralar, cep telefonları vs. ticari hayatta umulmadık boyutlara ulaşmıştır. Teknolojideki bu gelişme, boyutlardaki küçülmeyi beraberinde getirdiğinden nano teknoloji adını almaktadır. Sanayi ve teknolojide meydana gelen bu hızlı ilerlemeler, modern teknoloji alanında birbirinden farklı pek çok fiziksel olayın anlaşılması yanı sıra teknolojide kullanılan malzemelerin içyapısını meydana getiren atomik topakların detaylı olarak incelenmesinde büyük rol oynamıştır. Topaklar genellikle farklı şartlarda bir arada tutulan atom gurupları olarak tanımlanır. Kimi araştırmacılar topakları maddenin beşinci hali olarak kabul ederken yaygın tanımı ile topaklar farklı bilim dallarını birleştiren sonlu yapılardır.

Son yıllar da yapılan teorik çalışmalarda, bilgisayar ve yazılım teknolojilerinin hızlı gelişmesine paralel olarak bilimsel çalışmalarda benzetim tekniklerinin kullanılması da artmıştır. Bu gelişme bilimsel araştırmalarda farklı alanlardaki araştırmacılarında birlikte çalışmalarına olanak sağlamaktadır. Deneysel çalışmaların hedeflediği fakat maliyet ve yüksek risk taşıyan pek çok araştırma konusunda, bilgisayar tabanlı çalışmalar literatüre veri kazandırmaktadır. Nano ölçekli maddelerin mükemmel özelliklerinin fark edilmesiyle bu özelliklerin bir kısmının ortaya çıkarılması ve bilim adamlarının atomu kontrol altına alması amaçlamıştır. Benzetim çalışmaları teorik ve

deneysel çalışmaların ikisini de destekleyici olması bakımından, bilimsel çalışmalarda önemli yer tutmaktadır. Benzetim teknikleri arasında, 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 benzetim modeli olan Monte Carla (MC), doğal genetik çeşitlilik ve doğal seçim prensibine dayanan Genetik Algoritma (GA) ve elektron yoğunluğunu kullanan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) teknikleri, sayılabilir. Benzetim teknikleri ile atom topaklarının kararlı izomerleri, izomerler arası geçişler, erime ve parçalanma dinamikleri, elastik ve termodinamik özelliklerin hesaplanması, yapısal kusurlar, atomik yayılım ve süper iyonik iletkenler v.b. gibi olayları incelemek mümkündür[1-8].

Bu çalışma da teknolojiye önemli bir yere sahip Bor atomunun oluşturduğu küçük nano yapılarla, yine teknolojiye yaygın olarak kullanılan Au, Ag atomu arasındaki etkileşimler incelendi. Bu çerçevede özellikle düzlem nano yapıların kararlı geometrileri, enerjileri, titreşim frekansları, simetrisi, nokta grupları, HOMO-LUMO enerji aralıkları, bağ enerjileri v.b. fiziksel ve kimyasal özellikler kuantum mekanikse metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda Gaussan 09paket programı ve bu paket programında; DFT (Yoğunluk Fonksiyon Teorisi) B3LYP metodu kullanıldı. Baz seti olarak TZVP seti seçildi.

1.1. Nano Teknoloji

1960 yılında Richard Ferman tarafından başlatılan ve 1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan mevcut teknolojilerin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesi olarak nitelendirilen nano teknolojiye son zamanlarda önemli gelişmeler olmuştur. Nano teknoloji, nano ölçekli maddelerin olağanüstü özelliklerin fark edilmesiyle bu özelliklerin bir kısmının ortaya çıkarılması ve atomun kontrol altına alınmasını amaçlamıştır[9].

Nanometre ($1\text{m}=10^{-9\text{m}}$) ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Nano biriminin daha iyi anlaşılabilmesi için şöyle bir

örnek verebiliriz. Bir saç teli yaklaşık 80 bin nanometre genişliğindedir. Nano teknoloji; maddenin nanometre ölçeğinde yani atomsal ve moleküler yapılar düzeyinde denetlenmesi yoluyla cihaz ve sistemlerin tasarlanmasını ve yeni malzeme üretilmesini konu alan bir teknoloji dalıdır. Nano teknoloji, daha güçlü ve daha hafif elektronik materyallerin kullanıldığı yeni bir yüzyıl vaat ederek bilim adamlarının umutlarını artırmıştır. Bilim adamları her gün daha küçük boyutlara inmeye, daha az yer kaplayan, daha az enerji harcayarak daha hızlı çalışabilen aygıtlar yapmaya zorlamıştır[10].

Bir aygıtta kullanılan malzemenin boyutu küçüldükçe, çalışma o malzemenin yeni fiziksel özellikleri ortaya çıkar. Boyutlar nanometre ölçeklerine yaklaşırken, malzemenin fiziksel özellikleri kuantum mekaniğinin kontrolüne girip, elektron durumlarının fazı ve enerji spektrumunun kesikli yapısı daha belirgin hale gelmektedir. Daha da önemlisi, malzemeyi oluşturan atom sayıları 100'ler düzeyine inince, atomsal yapının geometrisi, hatta atom sayısının kendisi bile fiziksel özelliklerin belirlenmesinde etken olmaktadır. Örneğin; yarı iletken olarak bilinen ve çağımızın en önemli malzemesi olan silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaşırken tel iletken bir karakter sergilemektedir[11].

Nano Teknolojinin Kullanım Alanları:

- Medikal alanda
- Kozmetik sanayinde
- DNA değişiklikleri vb.
- Lazer yapımında
- Mikro sensörlerin, opto elektronik elemanların, mikro makinelerin uygun şekilde bir araya getirilmesi
- Dokumada
- Bilgisayar teknolojisinde

- Güneş pillerinde
- Kapasitör, transistör ve foto diyot yapımında
- İlaç endüstrisinde
- Askeri kıyafetler ve uzay giysileri

Sonuç olarak nano malzemeler; bilgisayar teknolojisinde, elektronikte, malzeme ve imalatta, enerji ve taşımacılıkta önemli ilerlemeler sağlamıştır.

1.2. Geçiş Metalleri

Periyodik tabloda, 2A ve 3A grupları arasında kalan atomlar geçiş metalleri olarak isimlendirilir. Cu, Ag, Au, da aralarında bulunduğu bu grupta atomların en dış elektron kabuklarında sadece bir elektron vardır. 4, 5 ve 6. Periyotlar da on tane, 7. periyotta 3 tane olmak üzere yer alan atomlar temel geçiş atomlarını, periyodik tablonun altındaki iki sıra ise iç geçiş metallerini (Aktinit ve Lantanitler) oluştururlar. Periyodik tablodaki B (alt) gruplarının sıralanışı incelenecek olursa, 3B – 7B gruplarından sonra üç düşey sıradan oluşan 8B grubunun ve daha sonrada 1B ve 2B gruplarının yer aldığı görülür. Geçiş elementlerinin erime dereceleri ve sertlikleri yüksektir.

1.3. Topaklar (Kümeler) ve Sınıflandırılması

1.3.1. Topak Tanımı

Atom kuramının kabul görmesinden sonra maddenin davranışı üzerine yapılan çalışmalar başlıca iki koldan ilerlemiştir. Birisi atomların ve moleküllerin ayrı ayrı özelliklerinin incelenmesi şeklindeydi. 1930’larda bu yolda yapılan çalışmalar çekirdek fiziğinin, daha sonrada parçacık fiziğinin gelişmesini sağlamıştır. Diğeri ise çok sayıda atom veya molekülün özelliklerinin incelenmesi şeklindeydi. Bu koldaki çalışmalar da yoğun madde çalışmalarının gelişmesini sağlamıştır. 20. Yüzyılın son çeyreğinde iki alan arasındaki çalışmalar atom ve molekül topakları olarak adlandırılmıştır. Atom ve topakları büyüklük olarak nanometre ölçeğinde oldukları

için bu sahada doğrudan nano bilim ve nano teknolojinin vazgeçilmez ve en aktif sahalardan biri haline gelmiştir[12].

Topaklar farklı şartlar altında bir arada tutulan atom ya da molekül topluluğu olmakla beraber, bulk (hacimli) maddeler ve küçük moleküller arasında bir köprü görevi yapan atom grupları şeklinde tanımlanabilir[13-14].

Temel olarak, bulk katılardan ve moleküllerden farklı olan özelliklerinden dolayı atomik topakların, maddelerin fiziksel davranışlarının açıklanmasında önemli bir yere sahip olduğu belirlenmiştir. Son yıllarda topaklar üzerine yapılan çalışmalarda dikkate değer artış gözlenmiş ve pek çok bilim alanının da topaklar üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Topaklar teknolojiye; yeni malzeme üretimi, elektronik, kataliz, kristal büyütme teknikleri, fotoğrafçılık ve bunun gibi birçok alanlarda yararlı olmuşlardır. Teorik ve deneysel çalışmaların yanında, bilgisayar dünyasındaki gelişmeler, bilgisayar benzetimlerine dayalı hesaplama yöntemlerinin gelişmesine, böylece bu alandaki çalışmaların, bilgisayar ortamında benzetim yoluyla yapılmasının yolunu açmıştır[15-16].

Topakların önemli özelliklerinden birisi amaca yönelik materyal dizaynının da kullanabilme potansiyelidir. Topaklar temel olarak üç farklı kısımda sınıflandırılabilirler.

1.3.2. Topakların Sınıflandırılması

a) Kompozisyona Bağlı Topaklar

İki grupta inceleyebiliriz. Topaklar, aynı tür atom veya molekülle oluşan homojen (homonükleer) yapılar olabildiği gibi, farklı tür atomlar veya moleküllerden meydana gelmiş heterojen (heteronükleer) yapılarda olabilirler. Homojen topaklar en basit kategoriye oluştururlar. Bu tür topaklar mikro-topakların genel davranışlarını anlamada önemli bir role sahip olduğundan sık olarak küçük topaklar grubunda adlandırılır. Heterojen topaklar moleküllerin ve alaşımların genel yapısını oluştururlar ve topak karakteristik ihtiva eder. Topağı oluşturan atom tipleri topağın özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdendir[17].

b) Büyüklüğüne Bağlı Topaklar

Topaklar için en genel sınıflandırma büyüklüklerine bağlı olarak yapılan sınıflandırmadır. Genel olarak, 2-10 atom ihtiva eden topaklar mikro topaklardır. Küçük bir topak birkaç yüz veya en fazla bin parçacığı geçmez, büyük bir topakta ise on binler seviyesinde parçacık bulundurulur. Bu sınıflandırmadaki büyüklük sınırları keyfi ve atomik türlere bağlı olmasına rağmen, hem bir grubun diğer grup topaklarla olan özellikleriyle hem de onların hazırlanışı ve karakterizasyon teknikleri arasında çok farklılıklar vardır. Çok küçük topaklar moleküllere, çok büyük topaklar bulk yapılara benzer ve topaklar bu ara bölgeyi doldurur. Büyük topaklar 10 ile 100 nm arasında yarıçapa sahip küreler veya mikro kristallerdir. Topaklar içerdikleri atomların cinslerine göre; metal topaklar, yarı iletken topaklar, asal gaz topakları, iyonik topaklar, moleküler topaklar şeklinde de sınıflandırılırlar.

c) Çevreye Bağlı Topaklar

Çevreye bağlı topakları, yalıtılmış ve tuzaklanmış topaklar olmak üzere iki kategoride toplanabilir. Yalıtılmış topaklar, çevreden etkilenmeyen veya çevrenin etkisi ihmal edilebilecek kadar küçük olan topaklardır. Tuzaklanmış topaklar, yalıtılmış şartlara uygun olan topakların kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirebilen pek çok başlangıç etkilerine (atomlar ve bunların komşu atomları arasındaki etkileşimleri) sahip topaklardır. Çözeltiler tuzaklanmış topaklara örnek olarak verilebilir.

Topaklar, yoğun madde fiziği ve moleküler fizik arasında merkezi bir konumda olduklarından ve kendilerine has özelliklerinden dolayı temel bir ilgi alanı oluşturmuşlardır. Bunlar üzerine çalışmanın en önemli nedenlerinden biri, moleküler yapılardan mikro yapılara kadar çok geniş bir aralıkta kendisini göstermesidir[18]. Topaklar sıcaklık, basınç, hacim gibi dış etkenler altında farklı yapılar gösterebilir ve kristallerde tanımı tam olarak yapılabilen fiziksel büyüklükler, örneğin yüzey gerilimi, sıcaklık, hacim, yüzey alanı vb. topaklarda tam olarak yapılamadığından bazı özellikler termodinamik bulgulardan hesaplanamamaktadır.

1.4Altın

Altın, yumuşaklığı, herhangi bir zor işlem gerektirmeden kolay şekil alabilmesi, hemen hemen hiç kaybolmayan parlak sarı rengi nedeniyle insanların ilgisini her zaman çekmeyi başarmış soy bir metaldir. Grubun göstermesi gereken özellikleri gösterir. 1B grubu soy metallere olan altının özellikleri; yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşı direnç, korozyon direnci, diğer metallerle kolay alaşım yapabilme, iyonlaşma serbestisi sayılabilir[19].Altın nano kümeleri, nano ölçekteki elektronik, optik ve medikal teşhis cihazlarında yapıtaşı olarak önemli rolü olduğundan dolayı, birçok araştırmaya konu olmaktadır. Saf altın çok yumuşak, levha haline gelme kabiliyeti en yüksek olan metaldir.0,1 µm inceliğinde altın yaprakları elde etmek mümkündür. 1g altınla 2,5 km uzunluğunda tel yapılabilir buda altının tel haline gelme kabiliyetinin oldukça yüksek olduğunu gösterir[20]. Saf halde yumuşaklığından dolayı kullanılmayan altın; bakır, gümüş ve birçok elementle alaşım halinde kullanılır[21].

Çizelge1.2.Altın

Özellik	Birim	Değer
Atom Numarası	79	
Atomik Ağırlık	[g]	196,9665
Ergime Sıcaklığı	[°C]	1064,43
Kaynama Sıcaklığı	[°C]	2808
Atomik Yarıçap	[nm]	0,1422
Kristal Yapısı	YMK	
Atomlar Arası Mesafe	[nm]	0,2878
Yoğunluk, 273 °K	[g/cm ³]	19,32
Sertlik, Brinell (10/500/90)	[kgf/mm ²]	25
Uzama	[%]	39-45
Sıkıştırılabilirlik, 300	[Pa ⁻¹]	6,01 x 10 ⁻¹²
Füzyon Isısı	[J/mol]	1,268 x 10 ⁴

Çizelge 1.2. (devamı)

Buharlaştırma Isısı, 289 °K	[J/mol]	3,653 x 10 ⁵
Buhar Basıncı	1000 °K	5,5 x 10 ⁻⁸
298 °K'de Spesifik Isı	[J/(g. °K)]	0,1288
Termal İletkenlik, 273 °K	[W/(m. °K)]	311,4
273-373 °K'de Termal Genleşme	[K-1]	1,416 x 10 ⁻⁷
Elektriksel Direnç, 273 °K	[cm]	2,05 x 10 ⁻⁶
Termal Direnç Sabiti 273-373 °K	[K]	4,06 x 10 ⁻³
298 °K'de Entropi	[J/K]	47,33

1.5 Gümüş

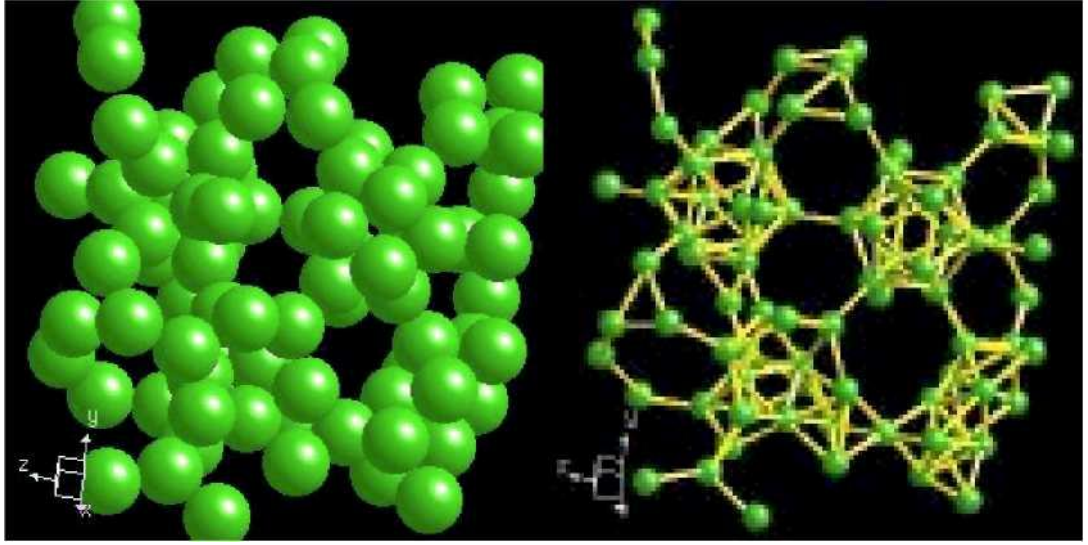
Gümüş tüm metallerin en beyazıdır. Son parlak, paslanmaz değerli bir metaldir. Bu niteliğinden dolayı böyle bir yüzeyden ışıyan, kaçan ısı son derece düşüktür. Dolayısıyla, parlatılmış gümüş kaba konan sıvı çok yavaş soğur. Gümüş, altından sonra kolayca tel ve levha haline getirilebilen metaldir. Dövülerek birkaç µm kalınlığında, saydam yapraklar haline getirilebilir. Saf gümüş, tırnakla çizilebilecek derecede yumuşaktır. Erimiş gümüş, havayla temas ettirilirse hacminin 20 katı kadar oksijen soğurur. Katılma sırasında soğurduğu oksijenin büyük kısmını verirken bir kısmı metalde kalır. Metalin süngerimsi bir görünüm almasına neden olur ki, döküm işlerinde kullanacak gümüş için pek istenmez. Gümüş oluşturduğu tüm bileşiklerde +1 değerlidir. Gümüş yumuşak bir metal olduğundan genellikle alaşımları halinde kullanılır. Alüminyum, antimon, bakır, demir, altın, cıva, çinko v.s. ile alaşımlar yapar. Gümüş ayrıca iyi bir elektrik iletkeni olması nedeniyle, elektrik kontakları yapımında beyaz metal özellikleri taşımasından dolayı da uçak motorlarında sürtünme katmanı olarak kullanılır[22].

Çizelge1.3.Gümüş

Özellik	Birim	Değer
Atom Numarası	47	
Atomik Ağırlık	[g]	107,87
Ergime Sıcaklığı	[oC]	960,80
Kaynama Sıcaklığı	[oC]	2210
Atomik Yarıçap	[nm]	0,144
Kristal Yapısı	YMK	
Yoğunluk, 273 oK	[g/cm ³]	10,5
Uzama	[%]	39-45
Elektriksel iletkenlik:		.616

1.6. Bor

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu 2,84 gr/cm³, ergime noktası 2300 °C ve kaynama noktası 2550°C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir.



Şekil1.1.Bor kristalinin amorf yapısının gösterimi[27]

Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri) kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum perborat, susuz borik asit, hidro borasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (Bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan (tüvenan cevher) sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerini müteakip, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir[23].

1.6.1. Bor Madeninin Kullanım Alanları

Bor bileşikleri, özellikle de boraks binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Babillerin kıymetli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlıların mumyalamada, Eski Yunanlıların ve Romalıların temizlikte, Mısırlıların, Mezopotamya uygarlıklarının ve Arapların bazı hastalıkların tedavisinde Bor'dan yararlandığı bilinmektedir.

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kâğıt endüstrisinde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, roket yakıtlarında da kullanılmaktadır. Camın ısıyla genleşmesini önemli ölçüde indirgediği, camı asite ve çizilmeye karşı koruduğu titreşim, yüksek ısı ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de önemli yeri vardır.

Bazı bor bileşikleri yüksek sertlik derecesine sahiptir. (Mohskalasına göre sertlik derecesi 9-elmasınki 10). Bu sebeple, aşındırıcı ve ışık kıran olarak, metalleri ve süper alaşımları kesme, bileme ve cilalamada kullanılmaktadır. Bor bileşikleri tungsten karbüre göre daha yüksek kesme oranına, sürekli-ağır-iş görme kabiliyetine sahiptir ve soğutuculara ihtiyaç göstermez.

Japon bilim adamlarınca, 2001 yılı Şubat ayında, magnezyum diboridin geleceğin süper iletkeni olabileceği keşfedilmiştir. Süper iletkenlik, sıcaklığın bellibir noktanın altına düşürülmesiyle (kritik sıcaklığın Altına) her türlü elektriksel direncin kaybolması durumudur. Süper iletkenliğin genellikle -273 °C olan mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıkta gerçekteşmesi ve bu derece düşük bir sıcaklığı gerçekteşirmenin pahalı oluşu, çok daha yüksek kritik sıcaklığa sahip olan magnezyum diboridi ucuz ve verimli bir alternatif haline getirmektedir. Süper iletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatis isteyen uygulamalar (magnetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin manyetik alan depolanması ya da mikro elektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi bir çok uygulama alanına sahiptir. Dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, avuç içi bilgisayarları ve diğer mobil iletişim araçlarında kullanılan akım levhalarının vazgeçilmez hammaddelerinden biri de Bordur.

Bor bileşikleri ve bor lifleri (fiber) plastiklerde veya metallerde yüksek dayanıklılığa ve esnekliğe sahiptir. Bu gelişmiş bileşikler askeri alanda, özellikle hava ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Plastiklerde borlu lifler, alüminyum ve titanyumun 6 katı kadar sertlik/yoğunluk oranına sahiptir.

Yüksek ısıya dayanıklılığı, esnekliği, hafifliği, güç ve üretim kolaylığı ile birleştirmektedir. Bu özellikleri sebebiyle jet motorlarının kompresör bıçaklarında, kanatçıklarında, dümenlerinde kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanılması, titanyumla karşılaştırıldığında F14, Tomcat, F15 Eagle ve B1 bombardıman uçakların ağırlığını 91 kg azaltmaktadır. Uzay mekiklerinde 137 kg' a kadar ağırlık tasarrufu sağlanabilmektedir.

Nükleer reaktörlerde radyoaktif malzemenin fisyonu sonucunda ısı, alfa ve beta parçacıkları, gama ışınları ve nötronlar açığa çıkar. Nötronlara kalkan olarak kullanılan en önemli malzemeler, hidrojen, lityum, polietilen ve su olup, kalkan olarak kullanılan malzemelerin çoğu ikincil gama ışını yaymakta, bu da ısı düşürme ve tekrar kalkan uygulamayı gerektirmektedir. Bor, termal nötronları emme kabiliyeti açısından tektir. Sadece hafif bir gama ışını çıkarmakta ve alfa parçacıklarını kolayca emmektedir." "Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks deka hidratin kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir." Çinko borat ve disodyum oktaborat tetrahidrat anti mikrobiyal özellikleri sebebiyle ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır. Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım-motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır. Sodyum borohidrat, atık sulardaki cıva, kurşun, Gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır."

Bor bileşiklerini çeşitli endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için gereken işlemlerin derecesi çok çeşitlilik göstermektedir. Bazı sanayiler mineral konsantreleri kullanırken, diğerleri rafine Bor ürünleri kullanır [23-26].

Çizelge1.4. Bazı Bor Ürünlerinin Kullanım Alanlar

Ürün	Kullanım Alanlar
Amorf Bor ve Kristalin Bor	Askeri Piro teknik, 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 ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre ve Zırai Araçlar
Fluo Borik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluo Borat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Kaplama Solüsyonları, Fluo Borat 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, Metalutjik Curuf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici
Sodyum Per Borat	Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme bir molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sanal ortama da fizik kanunlarından hareketle hesaplanmasına denir. Moleküler modellemenin asıl amacı molekül enerjisini hesaplanabilir şekilde ifade etmektir. Moleküler modelleme molekül yapısını, kimyasal reaksiyonları ve spektroskopik büyüklükleri hesaplar. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler iki grupta incelenebilir[27].

- Moleküler mekanik yöntemler
- Elektronik yapı yöntemler

Her iki metotta da benzer hesaplamalar yapılır. Bu hesaplamalar geometrik optimizasyon, molekül yapısının enerjisinin hesaplanması ve titreşim frekanslarının hesaplanması olarak tanımlanır.

2.1.1. Moleküler Mekanik Metotlar

Bu metot molekül yapısının klasik mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Bu hesaplama yöntemi molekülün toplam potansiyel enerjisinin minimum olduğu molekül yapısını bulmak için kullanılır ve oldukça hızlıdır. Ancak elektronik yapıya bağlı özellikler elde edilemez.

2.1.2. Elektronik Yapı Metodu

Elektronik yapı metodu, hesaplamaların temelinde Kuantum mekaniği yasalarını kullanır. Molekülü oluşturan atomların elektronik yapısını detaylı olarak inceleyerek hesaplama yapar. Elektronik yapı yöntemleri; Ab initio ve Yarı Deneysel Yöntemler olarak iki gruba ayrılır.

2.1.2.1. Ab Initio

Ab Initio Latince “başlangıçtan itibaren” anlamına gelir. Kuantum mekaniğine dayanır. Bu yöntemlerle yapı ve buna bağlı özellikler hesaplanabilir. Bu metot molekül mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, ilgilenilen molekül için

yalnızca temel fizik sabitlerini kullanır. Hesaplama süresi moleküler yöntemlere göre çok daha uzundur. Hesaplama süresini kısaltmak amacıyla parametrelerde ve geometrilere sadeleştirmeler yapılabilir. Ancak bu işlemler kesin olmayan sonuçların elde edilmesine sebep olur. Hesaplama süresi sistem içerisindeki elektron sayısına bağlıdır[28].

GAUSSIAN, GAMESS, HYPERCHEM, CACHE v.s. ab initio yöntemlerinin kullanıldığı bazı temel programlardır.

2.1.2.2. Yarı Deneysel Yöntemler

Bu yöntem hesaplama yapmak için kuantum mekaniğini temel alır, ancak hesaplamayı kolaylaştırmak için oldukça fazla deneysel veri kullanılmaktadır. Hesaplama süresi ab initio hesaplamalarına göre daha kısadır. Küçük sistemler için kullanılabilen gibi büyük moleküler sistemler içinde kullanılabilir.

Bazı yarı deneysel yöntemler şunlardır. CNDO, INDO, MINDO, ZINDO, AM1 (Austin Model) PM3 (Parametric Method).MOPAC, AMPAC, HYPERCHEM Bu yöntemleri yapısında bulunduran bazı paket programlardır.

2.2.Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

Walter-Kohn ve P. Hohenberg 1964 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, değişken bir yaklaşım içerisinde, temel bir değişken olarak alınmasının problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek, onun yerine; yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu, temel bir değişken olarak almıştır[29-31].

Molekül içerisindeki elektronların kuantum mekanikse davranışlarını inceleyebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Ancak çok elektronlu sistemlerin Schrödinger denklemini tam olarak çözebilmek mümkün değildir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) atomik sistemler için çoklu parçacık probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. Dalga mekaniğine dayanan Hohenberg-Kohn teoremini baz alarak oluşturulan 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;

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

Büçiminde tanımlanır[32].Schrödinger denkleminin çözümü ile bir molekülün enerjisi ve enerjiye bağlı olarak diğer tüm fiziksel büyüklükleri elde edilir.

Schrödinger denklemi:

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

Burada H hamiltoniyen operatörü ψ moleküler dalga fonksiyonu ve E sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerji durumlarıdır. Atomik boyutta, sistemin toplam enerji fonksiyonelinin minimize edilmesi sistemlerin iyi tanımlanmasını sağlar. Bir molekülün Schrödinger denklemi çözüldüğünde enerji fonksiyoneli kuantum mekaniksel olarak,

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

- E^T : elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji
- E^V : çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi
- E^J : elektron-elektron itme terimi (Coulomb etkileşimi)
- E^{XC} : $E^X + E^C$ ise değiş tokuş (E^X) ve korelasyon (E^C) terimidir. Değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisi olarak tanımlanabilir.

Bu enerjinin değerlerinin birimi atomik birim (hartree) dir.

1 hartree (H) =27,192 eV dir [33].

Enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu ψ 'ye bağımlı ise bu Hartree- Fock metodu olarak bilinir. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonel modeli DFT olarak bilinir. Yani yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT)' nin temel dayanak noktası; Elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir [34-35].

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir.

1. Elektron yoğunluğu $\rho(r)$: Herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu
2. Tek düze elektron gazı modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifade edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho = n/V$ ile verildiği ve sistemde $n, V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılmıştır, yani ρ sabit kabul edilmiştir[36].
3. Fonksiyonel: Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve f (x) ile gösterilir. Bir F fonksiyonu f (x)' e bağımlı olduğunda bu bağımlılığa fonksiyonel denir ve $F[f]$ ile gösterilir. $E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC}$ enerji fonksiyonellerini ayrıntılı olarak inceleyelim.

2.2.1. Hartree Kinetik Fonksiyonu

1928 yılında Hartree, toplam kinetik enerjiyi her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi ifade etmiştir[37-38].

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.4)$$

Hartree, toplam kinetik enerjiyi ifade ederken i. elektronun diğer tüm elektronlardan tamamen bağımsız olarak ψ_i orbitalinde hareket ettiğini varsaymıştır. Ancak gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket edemeyeceğinden bu yaklaşım tek elektronlu sistemler hariç bize tam sonuç vermez.

2.2.2. Coulomb Fonksiyonu

Bir elektronun diğer elektronlarla etkileşim enerjisi Coulomb etkileşmesi olarak bilinir ve merkezi iki yük dağılımı için Coulomb potansiyeli;

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

ile ifade edilir[39].

2.2.3. Değiş Tokuş Fonksiyonu

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların ρ yoğunluğu ile tek düze dağılımı varsayımı altında 1930'da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{D30}^x = E^x LDA = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.6)$$

denklemleri ile ifade edileceğini göstermiştir[39]. Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir fakat, moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyonunu aşağıda şekilde formüle etti.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3 \vec{r} \quad (2.7)$$

Bu ifadede yer alan γ asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0,0042 Hartree olarak belirlenmiştir. Denklemden verilen x ise $x = \rho^{(-4/3)} \nabla \rho$ şeklinde ifade edilmektedir. Becke fonksiyonu yerel (lokal) LDA fonksiyonunun eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir[39].

Temeli, Hohenberg ve Kohn tarafından ortaya atılan DFT’de E^{XC} spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f \left[\rho_\alpha(\vec{r}) \rho_\beta(\vec{r}) \nabla \rho_\alpha(\vec{r}) \rho_\beta(\vec{r}) \right] d^3 r \quad (2.8)$$

Bu ifade de yer alan ρ_α , α spin yoğunluğunu, ρ_β , β spin yoğunluğunu, ρ ise toplam elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. ($\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$)

E^{XC} değiş tokuş enerjisi $E^X[\rho]$ ve korelasyon enerjisi $E^C[\rho]$ olarak iki kısımda incelenir[40]:

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (2.9.1)$$

$$E^X[\rho] = E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \quad (2.9.2)$$

$$E^C[\rho] = E_{\alpha\alpha}^C[\rho_\alpha] + E_{\beta\beta}^C[\rho_\beta] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (2.9.3)$$

$$E^x[\rho] \text{ ve } E^c[\rho]$$

Fonksiyonlarının her ikisi de iki kısma ayrılır:

- 1) Yerel (lokal) fonksiyonlar
- 2) Gradyent- Düzeltmeli fonksiyonlar

Yerel yoğunluk yaklaşımı LDA

Yerel yoğunluk yaklaşımı “Local Density Approximation”, (LDA) çoğunlukla Kohn-Sham denklemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Yaklaşımında değiş tokuş korelasyon enerjisi sadece $\rho(r)$ yoğunluğuna bağlıdır. Temel durum özellikleri LDA yaklaşımı ile rahat bir şekilde açıklanabilmektedir. LDA yaklaşımı band hesaplamalarında oldukça geniş bir kullanıma sahiptir. Değiş tokuş enerjisi ve korelasyon enerjisinin en sade hali LDA yaklaşımı kullanılarak elde edilebilir. LDA'nın yetersiz kaldığı durumlarda saf eğim genişlemesi yani gradyent yaklaşımı ortaya çıkar.

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı

Bu yaklaşımda homojen olmayan elektron gazı dikkate alınmaktadır. Bundan dolayı $\rho(r)$ durum yoğunluğu her yerde aynı olmayacağından GGA yaklaşımında fonksiyoneller hem $\rho(r)$ ya hem de gradyenti olan $\rho(\nabla)$ ya bağımlıdır.

2.3. Nükleer Çekim Fonksiyoneli

Za nükleer yüküne sahip Ra'da sabitlenmiş bir atomik çekirdektir. Çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli, N toplam çekirdek sayısı olmak üzere,

$$E^V = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.10)$$

ile verilebilir[39].

2.4. Geometrik Optimizasyon

Geometrik Optimizasyon; bir moleküle ait en kararlı geometrik yapının bulunmasını amaçlar. Bu işlem yapılırken enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi alınır. Bilgisayarlı hesaplama tekniğinde hesaplamalar, moleküler sistem belli bir geometriye sahipken yapılır. 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 tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir[39].

Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirsekte 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

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.11)$$

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

$$\frac{d^2E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.12)$$

İfadesi ile verilir. Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (2.13)$$

veya,

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

olarak ifade edilir. Burada $(x - x^m)$ yer değiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_2^2} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

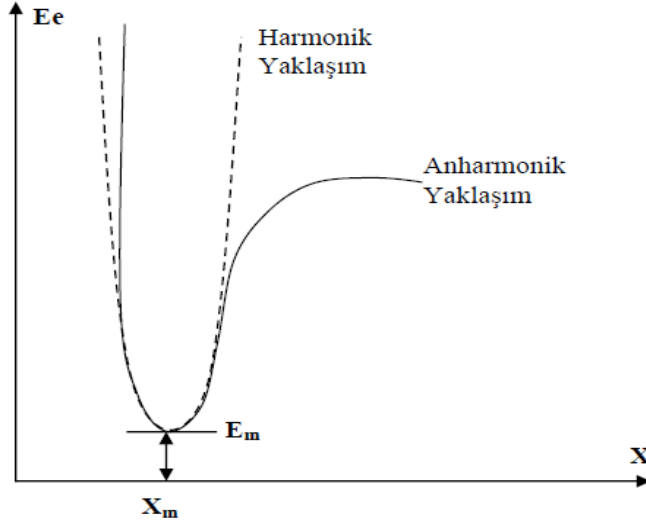
Gradyent vektörü

$$\left\langle g \right| \equiv g = \left(\frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.16)$$

ile verilmektedir. Moleküler geometri optimizasyonu1, x_1^m ve x_2^m

Konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu aşamada ilk iş gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmakla başlar.

$$g = (0,0,0,\dots)$$



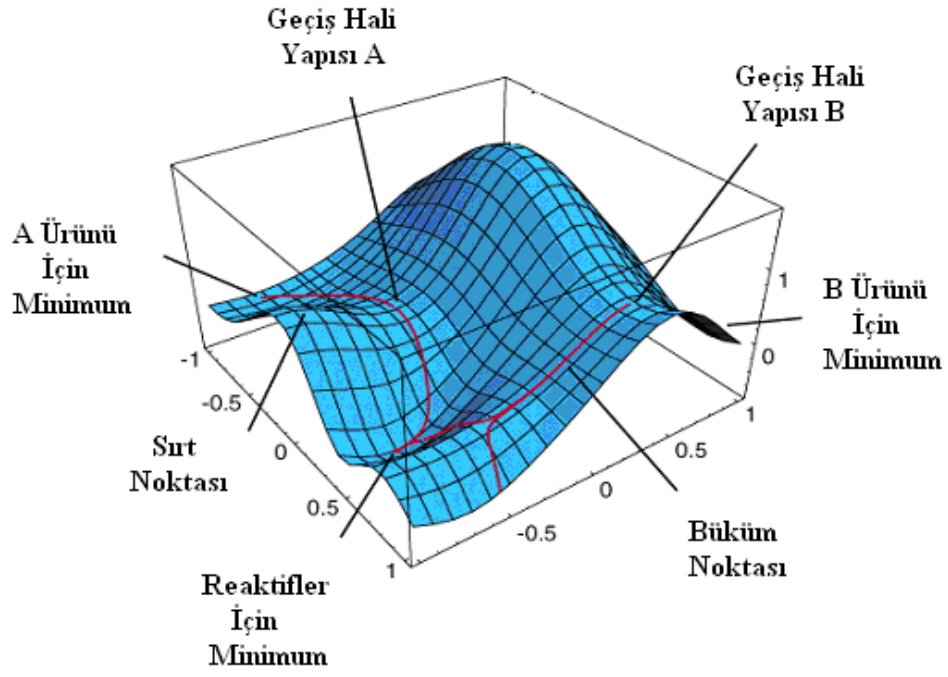
Şekil 2.1. İki Atomlu Bir Molekülde Elektronik Enerjinin Atomlar Arası Mesafeye Bağımlılığı[41].

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisi olarak bilinir.

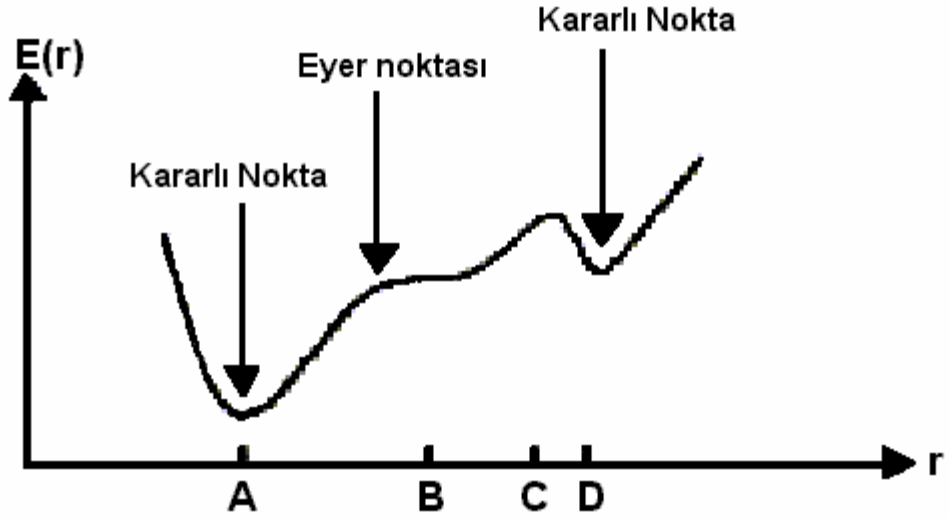
2.4.1. Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ve sonuçta ortaya çıkan enerji arasındaki matematiksel bağlantı olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyleri, yapı, reaktivite ve moleküllerin dinamiği hakkında birçok moleküler özelliği belirler ve bazı basit durumlar dışında potansiyel enerji yüzeyleri deneysel verilerden elde edilemez.

Şekil 2.2' deki potansiyel enerji yüzeyinde; enerji dikey ekseninde, geometrik koordinatlar da yatay ekseninde yer alır. Geçiş hali, iki kritik noktayı birleştiren en düşük enerji yüzeyinde bulunan en yüksek enerjili noktadır. Bir molekülün bütün elektronik durumlarının ayrı potansiyel enerji yüzeyleri vardır ve bu yüzeyler arasındaki ayrım bize elektronik spektrumunu verir [42-43].



Şekil2.2. Potansiyel enerji yüzeyi [42].



Şekil2.3. İki Boyutta Potansiyel Enerji Yüzeyleri

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyinde maksimum ve minimumlar görülür. Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırmaktadır. Minimumlar göz önüne alınarak yapılan optimizasyonlara minimizasyon adı verilir. Minimumlarda enerjinin birinci türevi yani gradyenti sıfırdır. Dolayısıyla kuvvet gradyentin negatifi olduğu için bu noktalarda kuvvet sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktaya kararlı noktalar denilmektedir. Geometri optimizasyonunun amacı da bu kararlı noktaları belirlemektir. Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda bağlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğimini verir. Hesaplanan geometride g vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur[44].

3.ARAŞTIRMA BULGULARI

Araştırma bulguları iki ana bölümde verilmiştir. Birinci bölümde AuB_n ($n=1-10$), ikinci bölümde ise AgB_n ($n=1-10$) topaklarının LANL2D baz seti kullanılarak DFT yöntemiyle yapılan optimizasyonlarından elde edilen düzlem ve üç boyutlu kararlı yapıları, karşılaştırılarak incelendi.

Optimizasyon sırasında titreşim frekansı, yapıların enerjileri, ortalama bağ uzunlukları, homo-lumo enerji aralığı, elektronik yapıları gibi farklı fiziksel ve kimyasal parametreler de incelenerek hesaplandı.

3.1. AuB_n ($n=1-10$) Topakları

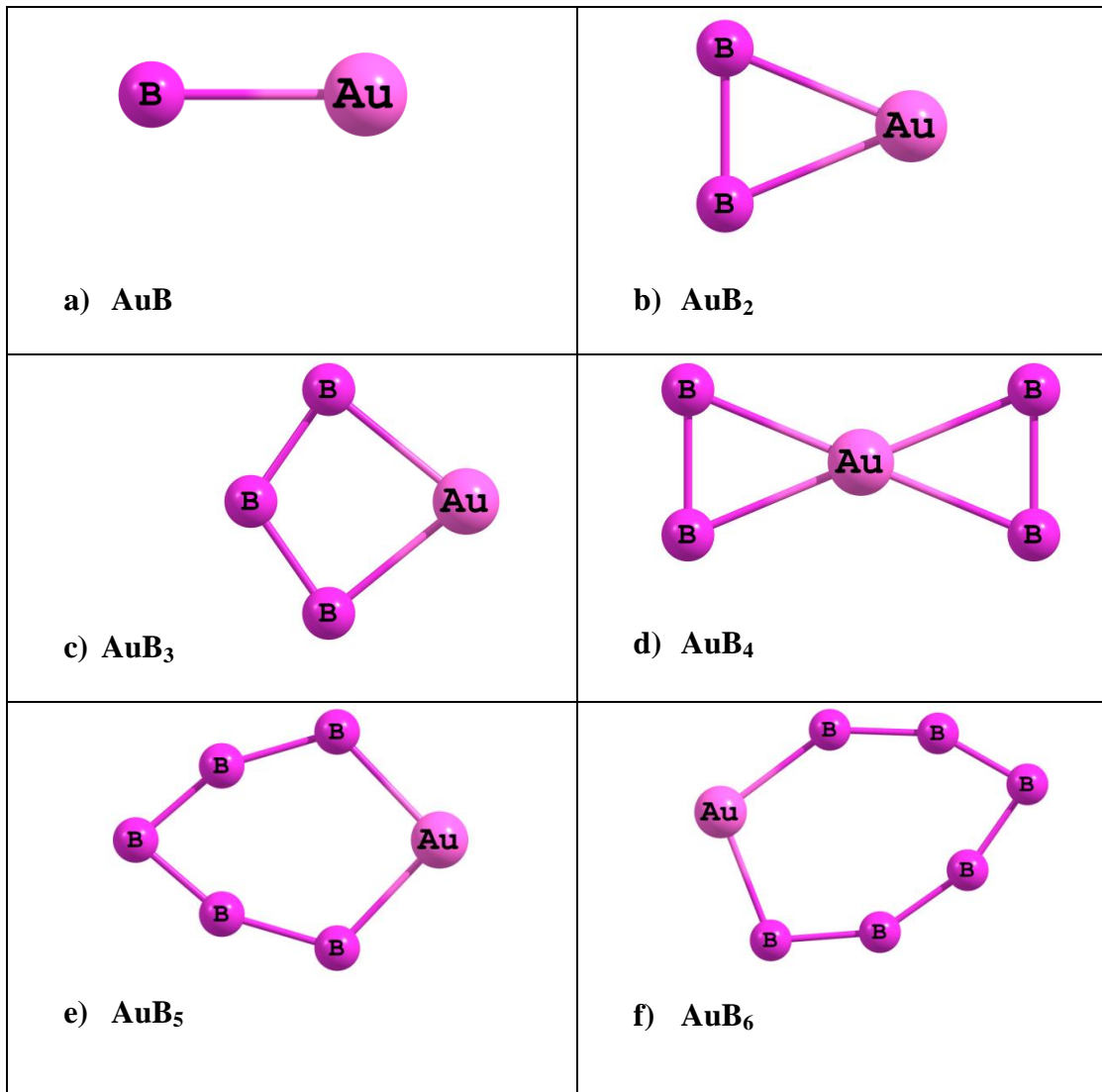
3.1.1.Nötr AuB_n Topakları

Düzlem nötr AuB_n ($n=1-10$) topaklarının elde edilen tüm kararlı yapı geometrileri Şekil3.1'de ve bunlara ait hesaplanan bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Şekil3.1.a'da AuB topağının kararlı geometrisi görülmektedir. Bu topağın hesaplanan toplam enerjisi 4359,45 eV, iki atom arasındaki uzaklık 1.99 \AA 'dır. Elde edilen bu geometrinin bağlanma enerjisi 1,409 eV dur. Bu yapıya düzlem geometriyi koruyacak şekilde eklenen ikinci bor atomuyla oluşturulan AuB_2 topağının optimizasyon sonucu elde edilen kararlı geometrisi üçgen biçimindedir Şekil 3.1.b. Bu topağın toplam enerjisi bir önceki topağa göre artarak,5032,71 eV olarak gerçekleşmiştir. Ortalama Au-B bağ uzunluğu ise 2.014 \AA olarak elde edilmiş olup, ilk yapıya göre bu değer artmıştır. Bu yapıya bir yine düzlem geometri korunacak şekilde bor atomu daha eklenerek oluşturulan AuB_3 topağının kararlı yapısı Şekil 3.1.c'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bu yapı yaklaşık olarak bir kare şeklindedir. Bu topağın enerjisi de kendisinden önceki topağa göre artarak, 5706,01 eV, olurken ortalama bağ uzunluğu $1,834 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu yapıya ait titreşim frekansları incelendiğinde Çizelge 3.1 negatif frekans değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum yapının potansiyel enerji yüzeyinde kararlı bir noktayı temsil etmediğini göstermektedir. AuB_4 topağının kararlı yapısı Şekil 3.1.d'deki gibi olup, dikdörtgen benzeri bir geometriye sahiptir. Düzlem geometri korunmuş ve

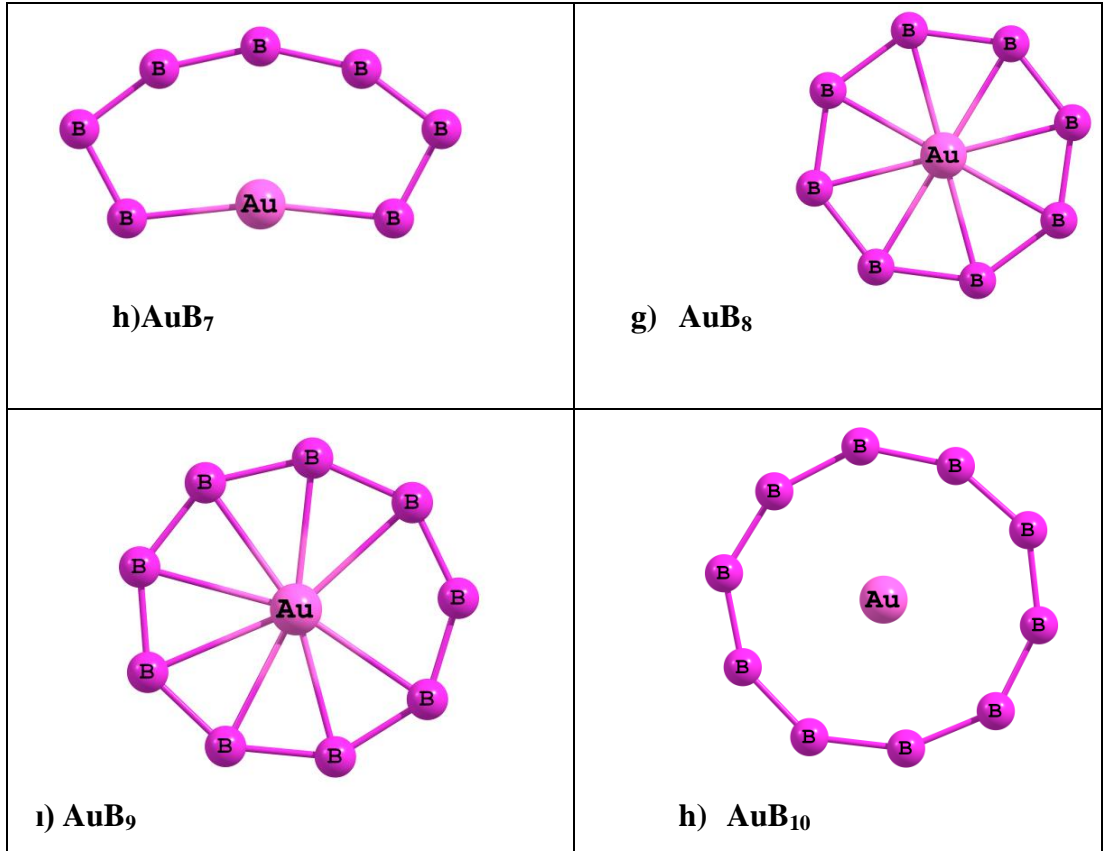
toplam enerjideki artış eğilimi devam etmiştir 6378,41 eV. Ortalama bağ uzunluğu 2,028 Å° dur. AuB₅ topağı için elde edilen kararlı geometri beşgen yapıya benzemekte Şekil 3.1.e olup bir önceki topağa göre, altın atomunu merkezin dışına çıkıp halkaya dahil olmuştur. Bor atomları arasındaki mesafeler yaklaşık olarak eşit olup, ortalama bağ uzunluğu 1,734 Å° dir. Yapının toplam enerjisi 7058,80 eV, şeklinde gerçekleşmiştir. AuB₆ topağının kararlı yapısında altın atomu Şekil 3.1.f, AuB₅ topağında olduğu gibi bor halkasına dâhil olmuştur. Bu topağın toplam enerjisi 7733,5 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 1,709 Å° dur. AuB₇ topağının optimize geometrisinde, altın atomunun çevresinde de Bor atomları tarafından düzenli bir halka oluşturulmaya başlamıştır Şekil 3.1.g. AuB₅ ve AuB₆'ya göre daha simetrik bir dizilim söz konusudur. Bu yapının ortalama bağ uzunluğu 1,348 Å°'dur ki bu durum topakta bir daralmanın işaretidir. Bunu ile birlikte bu yapıda da negatif titreşim frekansları hesaplandığından dolayı, yapı kararlı olmayıp bir geçiş durumuna aittir. AuB₈ topağı ile birlikte Şekil 3.1.h daha düzenli ve simetrik yapılar görülmeye başlamıştır. Altın atomu kararlı yapının merkezinde, bor atomlarıysa altının etrafında simetrik şekilde dizilerek bir halka oluşturmuştur. Bu topağın geometrik şekli sekizgen olup, toplam enerjisi bir önceki topağa göre artmaya devam ederek 9083,69 eV olmuştur. Topağın ortalama bağ uzunluğu bir önceki yapıya göre yaklaşık olarak 0,6 Å° artarak 1,942 Å° olmuştur. Bu durum topağın bir önceki yapıya göre oldukça genişlediğini göstermektedir. AuB₈ topağının enerjisindeki artış potansiyel enerji yüzeyinde bir önceki topağa göre daha düşük bir noktada, yani daha kararlı olduğunu göstermekle birlikte aslında titreşim frekanslarındaki negatif değerler bu yapının da bir geçiş durumuna karşılık geldiğinin göstergesidir. AuB₉ topağının kararlı yapısı Şekil 3.1.i de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere bu yapıda, bir önceki topaktaki düzenli çokgen yapı korunmakta, eklenen bir adet bor atomu, çokgen yapıyı bozmayarak bor halkasına düzenli bir şekilde yerleşmiştir. AuB₉ topağının şekli dokuzgen olup, yapının toplam enerji değeri yaklaşık 677,22 eV artarak 9760,91 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise bir önceki yapıya göre biraz artarak 2,092 Å° olarak hesaplanmıştır. Yapıya ait negatif titreşim frekansının olmaması bu topağın kararlı bir geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada incelenen nötr AuB_n topaklarının sonuncusu olan AuB₁₀ topağının kararlı yapısı ongen yapıya benzemektedir. Topağın toplam enerjisi genel eğilime uygun bir

biçimde yaklaşık 677 eV artarak 10437,5 eV olurken ortalama bağ uzunluğu bir önceki topağinkinden ciddi bir azalma göstermiştir. B-B arası ortalama bağ uzunluğu da 1,569 Å'dur. Bu yapıya ait negatif titreşim frekansı görülmemiştir. AuB_n topaklarının kararlı geometrilerine bakıldığında simetrik ve düzenli geometrik yapının AuB_8 ile başladığı görülmektedir. Tüm yapılar düzlemsel geometriye sahiptir.



Şekil 3.1. Nötr (AuB_n) ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.1.(devamı)



Çizelge 3.1. AuB_n (n=1-10) topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
AuB	4359,45	1,409	C*V	1-SG	557	1,997	3,44
AuB ₂	5032,71	1,647	CS	2-A"	115,9 / 964,9	2,014	2,41 / 3,55
AuB ₃	5706,01	1,776	CS	1-A"	-177,5 / 1135,5	1,834	0,85
AuB ₄	6378,41	1,675	C1	2-A	-88,2 / 986,8	2,028	2,48 / 1,67
AuB ₅	7058,80	2,938	C1	1-A	171,8 / 1381,8	1,734	2,57
AuB ₆	7733,50	3,027	C1	2-A	99,8 / 1445,7	1,709	1,68 / 2,10

Çizelge 3.1. (devamı)

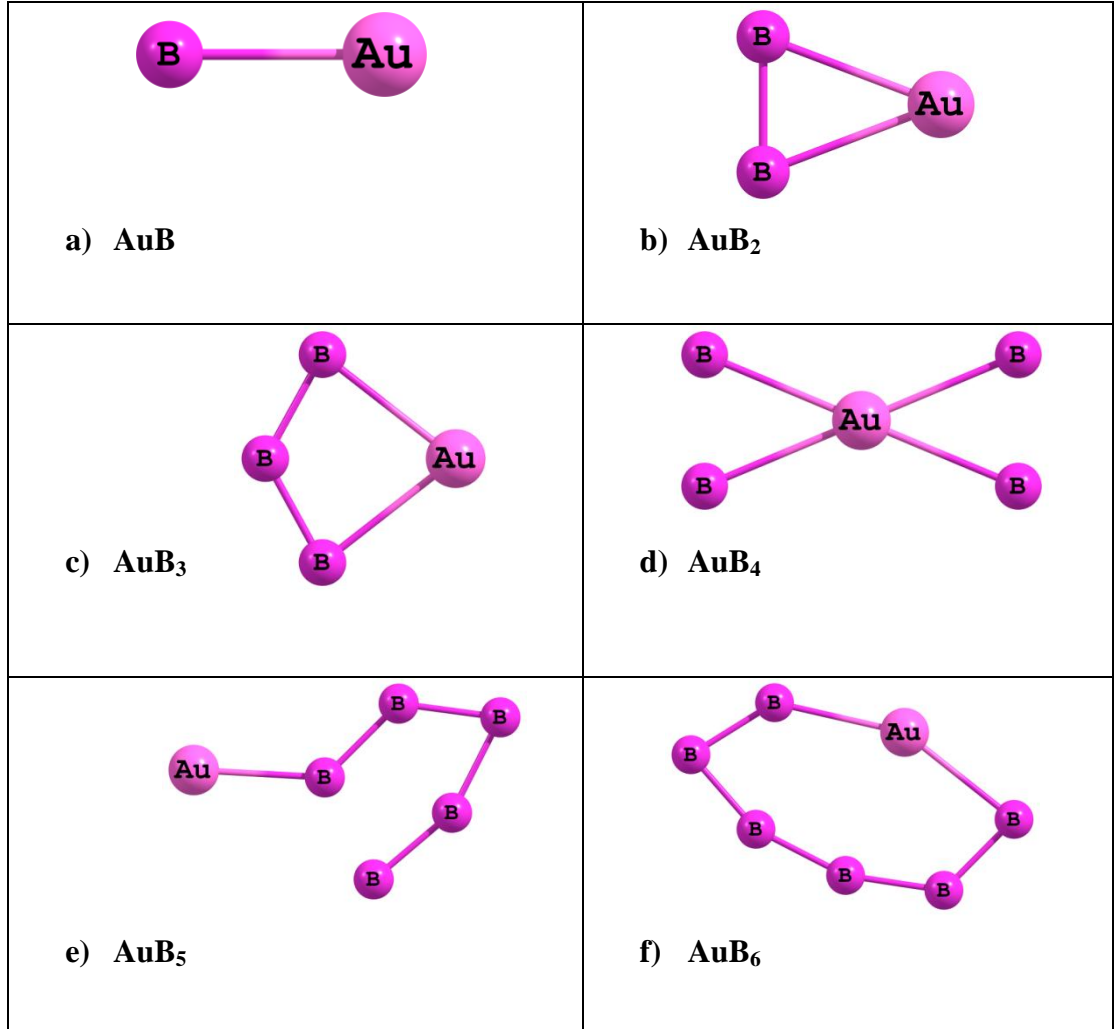
AuB ₇	8407,74	3,037	C1	1-A	-272,6 / 1482,2	1,697	1,23
AuB ₈	9083,69	3,235	CS	2- A"	-146,4 / 1145,5	1,942	1,29 / 1,99
AuB ₉	9760,91	3,520	C1	1-A	71,4 / 2249,7	2,092	0,50
AuB ₁₀	10437,5	3,699	C1	2-A	12,5 / 1631,8	1,569	2,31 / 1,21

3.1.2. Nötr Yüksek Multiplisiteli (Çokluk) (AuB_n, n=1-10) Topaklar

Bu gruptaki topakların multiplisitileri büyütülerek optimizasyon sonucunda elde edilen tüm kararlı yapılar ve hesaplanan ilgili tüm nicelikler sırasıyla Şekil 3.2 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir. Şekil3.2.a’da bu tür yapıların ilki olan AuB topağının optimizasyonu sonucunda elde edilen kararlı yapı görülmektedir. Au-B mesafesi 1.988 \AA dur. Elde edilen yapının toplam enerjisi $4358,01 \text{ eV}$ olup, Şekil 3.1.a’daki AuB topağının enerjisiyle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Her iki yapının ortalama bağ uzunlukları arasındaki fark ise $0,009 \text{ \AA}$ dur. AuB₂ topağının kararlı geometrisi ilk yapıda olduğu gibi Şekil 3.1.b üçgen biçimindedir. AuB₂ topağının enerjisi bir önceki AuB topağına göre enerjisi artmakla birlikte, Şekil 3.1.b’deki AuB₂ topağına göre toplam enerjisi $0,31 \text{ eV}$ azalarak $5032,40 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise $0,005 \text{ \AA}$ küçülerek $1,964 \text{ \AA}$ olmuştur. Bu yapıya ait negatif titreşim frekansı olması Çizelge 3.2 yapının bir geçiş durumuna karşılık geldiğinin göstergesidir. AuB₃ topağının kararlı yapısı Şekil 3.2.c’de verilmiştir. Bu topağın toplam enerjisi $5707,35 \text{ eV}$ olup enerjisi kendisinden önceki topağa göre artmıştır. Şekil 3.1.c’deki AuB₃ topağına göre toplam enerjisi $1,34 \text{ eV}$ daha yüksek, ortalama bağ uzunluğu da $0,061 \text{ \AA}$ büyüyerek $1,895 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. Bu yapının negatif titreşim frekansı yoktur. Şekil 3.2.d’de gösterilen AuB₄ topağının kararlı yapısı dikdörtgen yapıya benzemekte ve bir önceki topağa göre toplam enerjisi deki artış devam etmektedir. Toplam enerjisi $6378,09 \text{ eV}$ olup, Şekil 3.1.d’ye göre bir miktar küçülmüştür. Ortalama bağ uzunluğu $2,257 \text{ \AA}$ olarak ölçülüp Şekil3.1.d’deki yapıya göre $0,229 \text{ \AA}$ luk bir büyüme gösterir. Negatif titreşim frekansına sahip olması nedeniyle kararlı yapı olmayıp geçiş durumuna karşılık gelir. AuB₅ topağının kararlı yapısı Şekil3.2.e’de verilmiştir. Şekle

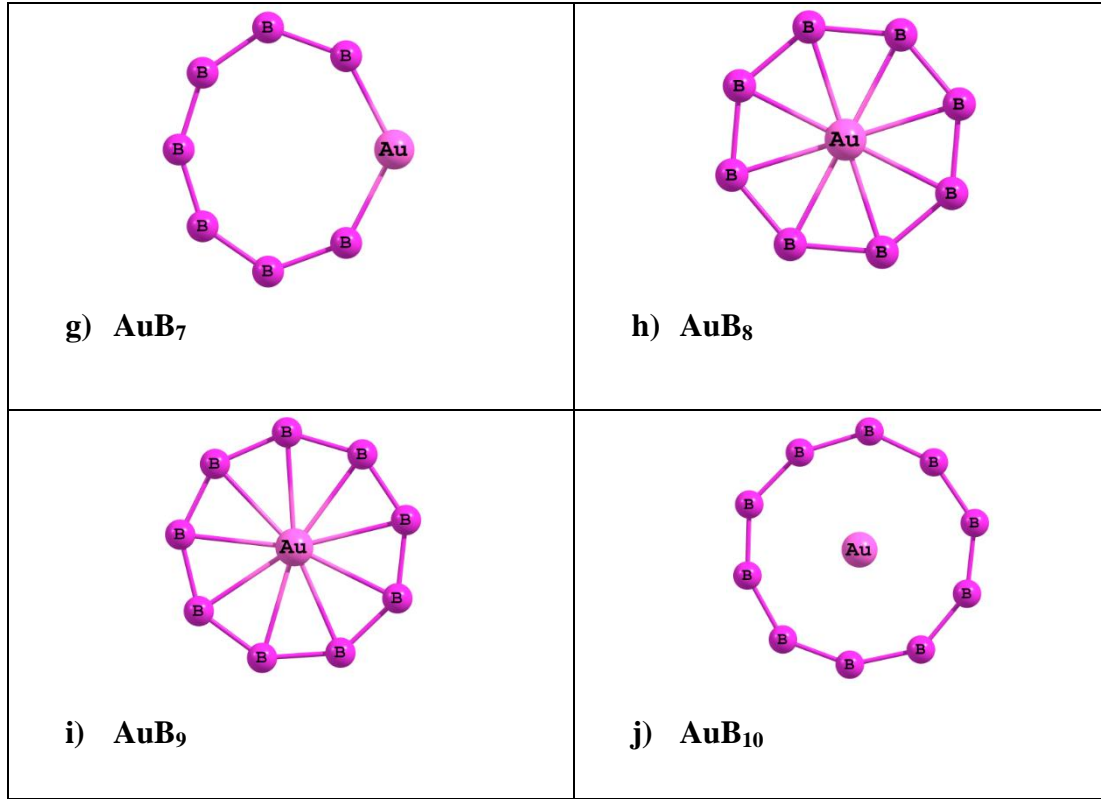
bakıldığında bor atomları kendi aralarında halka ve topak oluştururken altın atomu halkanın dışında kalarak bir tane bor atomuyla bağ yapmıştır. Şekil 3.1.e'deki kararlı yapıda ise bor atomları altın atomunun etrafına dizilme eğilimindedir. Yapının toplam enerjisi bir önceki topağa göre artarak 7059,18 eV olmuştur. Şekil 3.1.e'ye göre enerjisi 0,38 eV artmıştır. Şekil 3.1.e ve Şekil 3.2.e'deki kararlı yapıların enerjilerini kıyaslandığında; yüksek multiplisiteli yapının az da olsa daha kararlı olduğu görülür. Bu yapının ortalama bağ uzunluğu 1.692 Å olarak hesaplanmıştır. AuB₆ topağının kararlı yapısı Şekil3.2.f'de verilmiştir. Altın atomu halkaya dahil olup iki tane bor atomuyla bağ yaparak halkayı tamamlamıştır. Büyük multiplisiteli topağın kararlı yapısının toplam enerjisi artmaya devam etmiş ve 7732,72 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.1.f'deki yapıya göre enerjisinde azalma meydana gelmiştir. Ortalama bağ uzunluğu 1,757 Å olarak hesaplanmıştır. AuB₇ topağının optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.2.g'de verilmiştir. Kararlı yapı çember yakın bir şekle dönüşmüş ve Şekil 3.1.g'deki yapıya göre daha kararlı bir hal almıştır. Bu toplam enerjisi 8408,33 eV olarak hesaplanmış, artan bor sayısı ile enerjideki artma eğilimi de sürmüştür. Ortalama bağ uzunluğu 1,693 Å olarak hesaplanmıştır. AuB_n (n=3-7) aralığındaki topakların titreşim frekansları incelendiğinde hiçbirinde negatif frekansa rastlanmamıştır. Düşük multiplisiteli topaklardaysa aynı aralıkta yalnızca AuB₅ ve AuB₆ topaklarında negatif frekansa rastlanmaması, her ne kadar bazı topakların her iki durumdaki geometrileri farklı olsa da, bu aralıkta yüksek multiplisiteli geometrilerin daha kararlı oldukları söylenebilir. AuB₈ topağı ile birlikte Şekil 3.2.h daha düzenli ve simetrik yapılar görülmeye başlanmıştır. Bu topak sekizgen şeklinde kararlı bir geometriye sahip, Bor atomları arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık olarak eşittir. Enerjideki artış devam etmiştir ve toplam enerjisi 9083,03 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer Şekil 3.1.h'a göre çok az artış gözlenmiştir. Ortalama bağ uzunluğu 1.982 Å olarak ölçülmüştür. Bu yapının ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.1.h'deki yapıya göre artarak büyümüş, bu da yapının genişlemesine neden olmuştur. AuB₉ topağının kararlı yapısı da Şekil3.2.g'de verilmiştir. Yapıya bakıldığında Şekil 3.2.h'dekine benzer çokgen yapıyı korumuştur. Şekil 3.2.g'deki yapı Şekil 3.1.1.g'deki yapıya benzemekle birlikte toplam enerjisi artarak 9761,55 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu 1,981 Å olarak hesaplanmıştır. Grup içindeki enerjisi bir önceki topağa

göre artmaya devam etmiştir. Son kararlı yapı olan AuB_{10} topağı Şekil 3.2.j'deki gibi ongen yapıya benzemekle beraber çemberi anımsatır. Toplam enerjisi grup içinde bir önceki topağa göre artarak 10436,65 eV olarak hesaplanmıştır. Kararlı yapı Şekil 3.1.j'deki yapıyla uyum içindedir. Ortalama bağ uzunluğu ise 1.573 Å'dur. AuB_n ($n=8-10$) aralığındaki yüksek multiplisiteli topaklar negatif titreşim frekanslarına sahipken, aynı aralıktaki düşük multiplisiteli topaklar arasında yalnızca AuB_8 topağında bu durum gözlenmiştir. Buna göre bu aralıkta genel olarak düşük multiplisiteli yapıların daha kararlı olduklarından söz etmek mümkündür.



Şekil 3.2. Yüksek multiplisiteli (AuB_n) ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.2. (devam)



Çizelge 3.2. Yüksek multiplisiteli (AuB_n) topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
AuB	4358,01	0,687	C*V	2-SG	569,4	1,988	1,95 / 4,13
AuB ₂	5032,40	1,544	C2V	1-A1	-110,2 / 1167,5	1,964	3,35 / 3,29
AuB ₃	5707,35	2,112	C2V	2- A'	117,1 / 1308,7	1,895	2,74 / 2,19
AuB ₄	6378,09	1,611	CS	1-AG	-144,1 / 746,5	2,257	1,73 / 1,79

Çizelge 3.2. (devam)

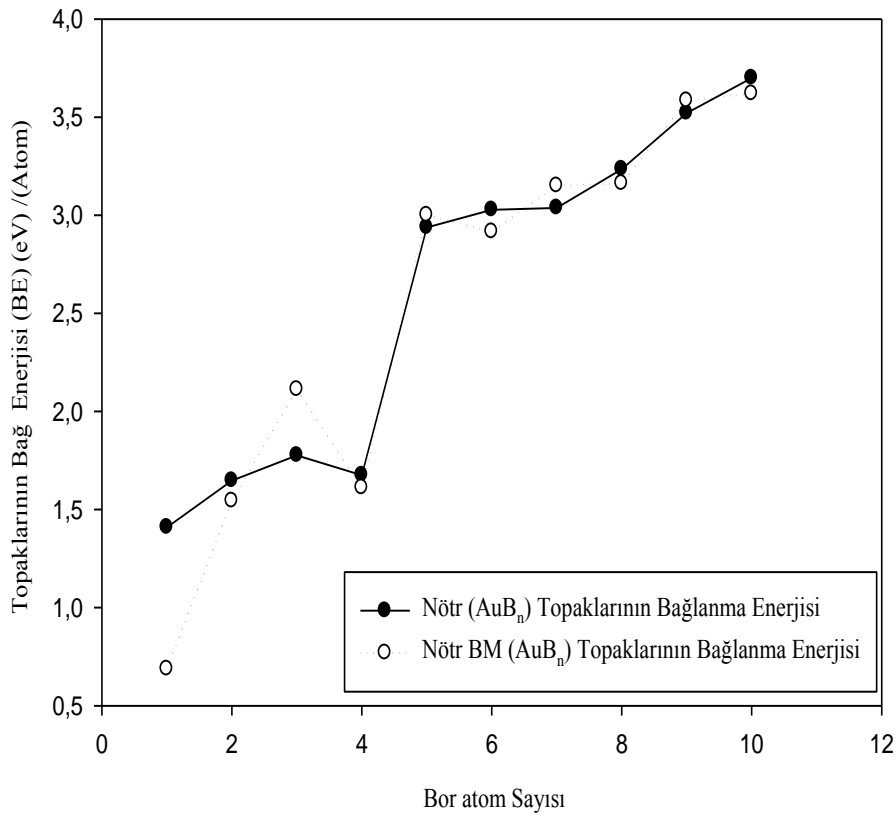
AuB ₅	7059,18	3,001	C1	2-A	61,3 / 1215,8	1,692	2,84 / 3,14
AuB ₆	7732,72	2,916	C1	1-A	111,6 / 1434,2	1,757	2,83 / 1,86
AuB ₇	8408,64	3,150	C1	2-A	85,4 / 1560,5	1,693	2,30 / 2,07
AuB ₈	9083,03	3,162	CS	1-A'	-132,2 / 1126,5	1,982	2,68 / 1,15
AuB ₉	9761,55	3,584	CS	2-A	-57 / 1406	1,981	2,69 / 2,21
AuB ₁₀	10436,65	3,619	C1	1-A	-17,9 / 1566,6	1,573	1,19 / 2,10

3.1.3.Topaklarının Enerjileri

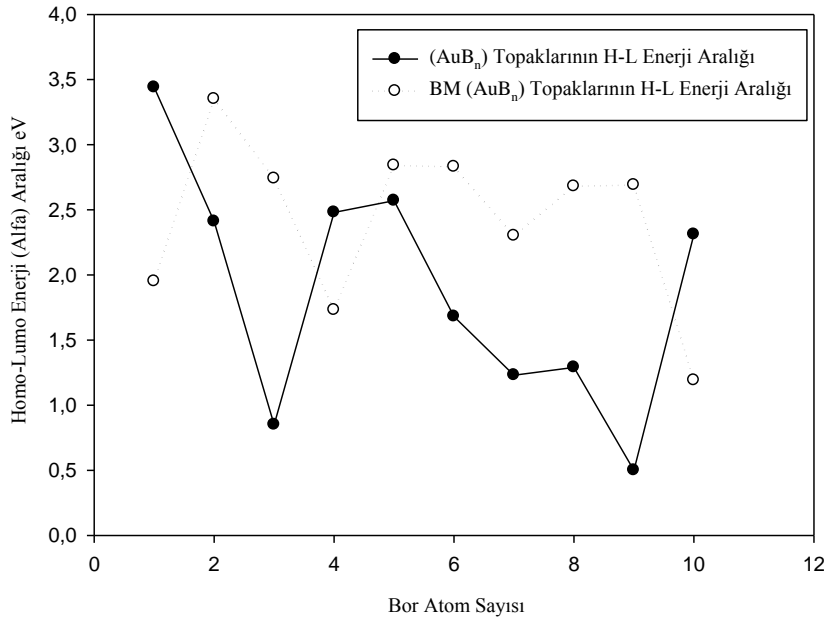
Düşük ve yüksek multiplisiteli iki topak grubunun ortalama bağ enerjilerinin (OBE) bor sayısına göre grafiği Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her iki grubun içinde OBE, genel olarak artan bor sayısı ile artmaktadır. Grafik genel olarak değerlendirildiğinde iki bölgenin varlığından söz edilebilir; AuB₄' e kadar ve bundan sonrası. İlk kısımda (üç topak söz konusu), düşük ve yüksek multiplisiteli topakların (AuB₂ hariç) OBE' leri arasında ciddi farklılıklar görülmektedir. Her iki grubun AuB topaklarına ait OBE arasında ki fark yaklaşık olarak 0.772 eV kadarken, bu fark AuB₃ topakları için 0.336 eV kadardır. AuB ve AuB₂ topaklarının kararlılıkları karşılaştırıldığında düşük multiplisiteliye sahip grubun daha kararlı oldukları (düşük bağ enerjisi) görülürken, durumun AuB₃ topağı için tersi olduğu görülmektedir. Ancak bu durum yüksek multiplisiteliye sahip yapının negatif titreşim frekansına sahip olduğu dikkate alınırsa normaldir. Negatif frekansın varlığı bu yapının gerçekte kararlı bir yapı olmayıp, geçiş durumuna karşılık geldiğinin bir göstergesidir. Sonuç olarak her iki gruptaki aynı tür topakların kararlılıklarının, bor sayısı arttıkça yaklaşık olarak aynı olduğundan bahsedilebilir.

Şekil 3.4'de Homo-Lumo enerji aralığının bor sayısına göre değişimi hem düşük, hem de yüksek multiplisiteliye sahip gruplar için verilmiştir. Homo-Lumo (dolu en yüksek moleküler orbital – boş en düşük moleküler orbital) aralığı söz konusu yapının reaksiyona girme isteğinin, bir başka değişle, kararlılığının bir ölçüsüdür. Aralığın düşük olması yapının kolayca reaksiyona girebileceğini, ya da kararlılığının

yeterli olmadığını gösterir. Düşük multiplisiteli AuB_n ($n=1,2,3$) topaklar için H-L aralığı artan bor sayısı ile azalmakta dolayısıyla reaksiyona girme istekleri artmaktadır. Daha sonra $n=5$ olana kadar aralık değeri yeniden artış göstermekte, ancak bu noktadan sonra tekrar azalarak $n=9$ olana kadar H-L aralığındaki düşüş devam etmektedir. Yüksek multiplisiteli topaklarda bu değer daha az dalgalanma göstermektedir.



Şekil 3.3. Nötr düşük ve yüksek multiplisiteli AuB_n topakların ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına göre değişimi



Şekil 3.4. Nötr ve yüksek multiplisiteli AuB_n topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi

3.1.4. Yüklü (AuB_n)⁺ (n= 1-10)Topakları

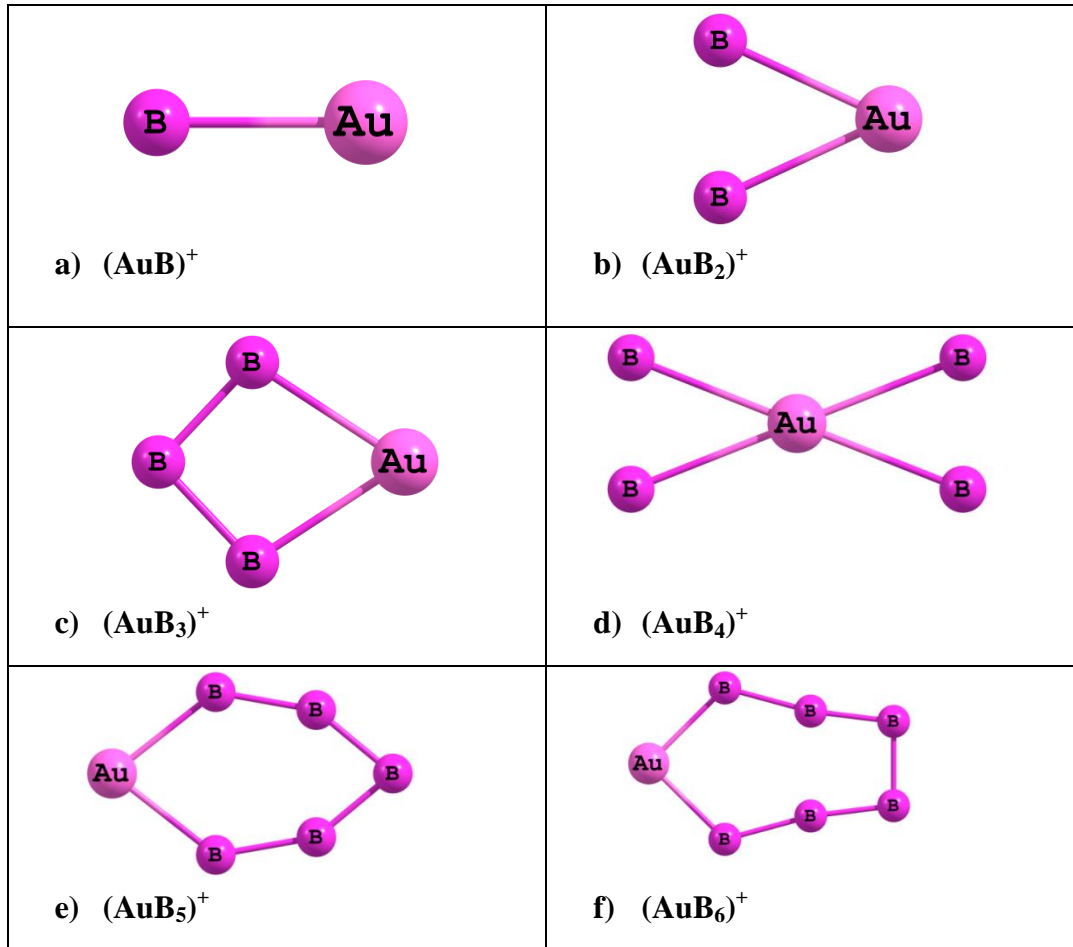
Geometri optimizasyonu yapılan (AuB_n)⁺ (n=1-10) topaklarının elde edilen kararlı yapıları Şekil 3.5’de, topakların optimizasyon sonucunda elde edilen; toplam enerjileri, bağlanma enerjileri, nokta grupları, elektronik yapıları, en düşük ve en yüksek frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları Çizelge 3.3’de verilmiştir.

(AuB)⁺ topağının optimize geometrisi Şekil 3.5.a’da gösterilmiş olup toplam enerjisi yaklaşık 4350 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 1.946 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. (AuB₂)⁺ topağının kararlı geometrisi üçgen biçiminde olup Şekil 3.5.b aynı topağın nötr geometrisine benzemektedir Bu topağın enerjisi bir önceki topağa göre artarak 5024 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 2.159 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Bu topağa bir bor atomu eklenerek elde edilen (AuB₃)⁺ topağının kararlı hali Şekil 3.5.c’de gösterilmiştir. Bu yapı yaklaşık kare şekline benzemektedir. Bu topağın enerjisi kendinden önceki topağa göre 675 eV bir artış göstermiştir. Ortalama bağ uzunluğu ise 1.846 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. (AuB₄)⁺ topağının kararlı yapısı Şekil 3.5.d’deki

gibi olup, topağın geometrik yapısı dikdörtgen biçimindedir. Bor atomlarının kendi aralarında bağ yapmadığı, merkezde bulunan Altın atomuyla bağ yaptıkları görülür. $(AuB_4)^+$ topağının enerjisi bir önceki topağa göre 670 eV kadar artmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise 2.357 \AA^0 olarak hesaplanmıştır. $(AuB_5)^+$ topağı için elde edilen kararlı geometri beşgen yapıya benzemekte Şekil 3.5.e olup bir önceki topağa göre altın atomunu merkezin dışına çıkmış ve halkanın bir atomu haline gelmiştir. Topağın toplam enerjisi öncekine göre 681 eV artış göstererek 7050 eV olarak, ortalama bağ uzunluğu ise 1.737 \AA^0 olarak hesaplanmıştır. $(AuB_6)^+$ topağı için elde edilen kararlı yapı Şekil 3.5.f $(AuB_5)^+$ topağı ile karşılaştırıldığında Bor atomları geometrik bir düzene, simetriye sahip olduğu görülür. Topağın toplam enerjisi genel eğilime uygun olarak artış göstermektedir. Ortalama bağ uzunluğu ise $1,733 \text{ \AA}^0$ olarak hesaplanmıştır. $(AuB_7)^+$ topağının optimize geometrisinde, merkezde bulunan altın atomunun çevresinde bor atomları tarafından düzenli bir yarım halka Şekil 3.5.g oluşturulmuştur. Bu yapının toplam enerjisi bir önceki topağa göre artmış ve 8400 eV, ortalama bağ uzunluğu 1.707 \AA^0 olarak hesaplanmıştır. Yapıya bir bor atomu ilave edilerek elde edilen $(AuB_8)^+$ topağı ile birlikte Şekil 3.5.h daha düzenli ve simetrik tam halka yapılar görülmeye başlanmıştır. Bor atomları kararlı yapının merkezinde bulunan Altın atomunun çevresine simetrik dizilerek bir halka oluşturmuştur. Topağın geometrik şekli sekizgen olup bir önceki topağa göre toplam enerjisi 675 eV artarak 9075 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu 1.922 \AA^0 olarak hesaplanmış olup, bu ortalama bağ uzunluğu da bir önceki yapıya göre artış göstermiştir. Bu da $(AuB_8)^+$ topağının oluşturduğu halkanın genişlediğini gösterir. $(AuB_9)^+$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.5.i'de gösterilmiştir. Bu yapıda, altın atomu kararlı yapının merkezinde, bor atomları simetrik şekilde dizilerek bir halka oluşturmuşlardır. Bu topağın geometrik şekli dokuzgen olup toplam enerjisi bir önceki topağa göre artmaya devam ederek 9753 eV olmuştur. Ortalama bağ uzunluğu bir önceki yapıya göre artarak $1,993 \text{ \AA}^0$ olarak hesaplanmıştır. Bu da bize topağın önceki kararlı yapıya göre genişlediğini gösterir. Her iki atomun kovalent yarıçapları incelendiğinde; Bor atomunun kovalent yarıçapı $0,82 \text{ \AA}^0$, Altın atomunun kovalent yarıçapı ise $1,34 \text{ \AA}^0$ 'dır. İki yarıçap toplam yaklaşık $2,16 \text{ \AA}^0$ 'luk bir mesafe oluşturur. Bu mesafe de $(AuB_9)^+$ için ortalama Au-B bağ uzunluğu ile uyumludur. Son düzenli yapı olan $(AuB_{10})^+$ kararlı yapısı ongen yapıya Şekil 3.5.j

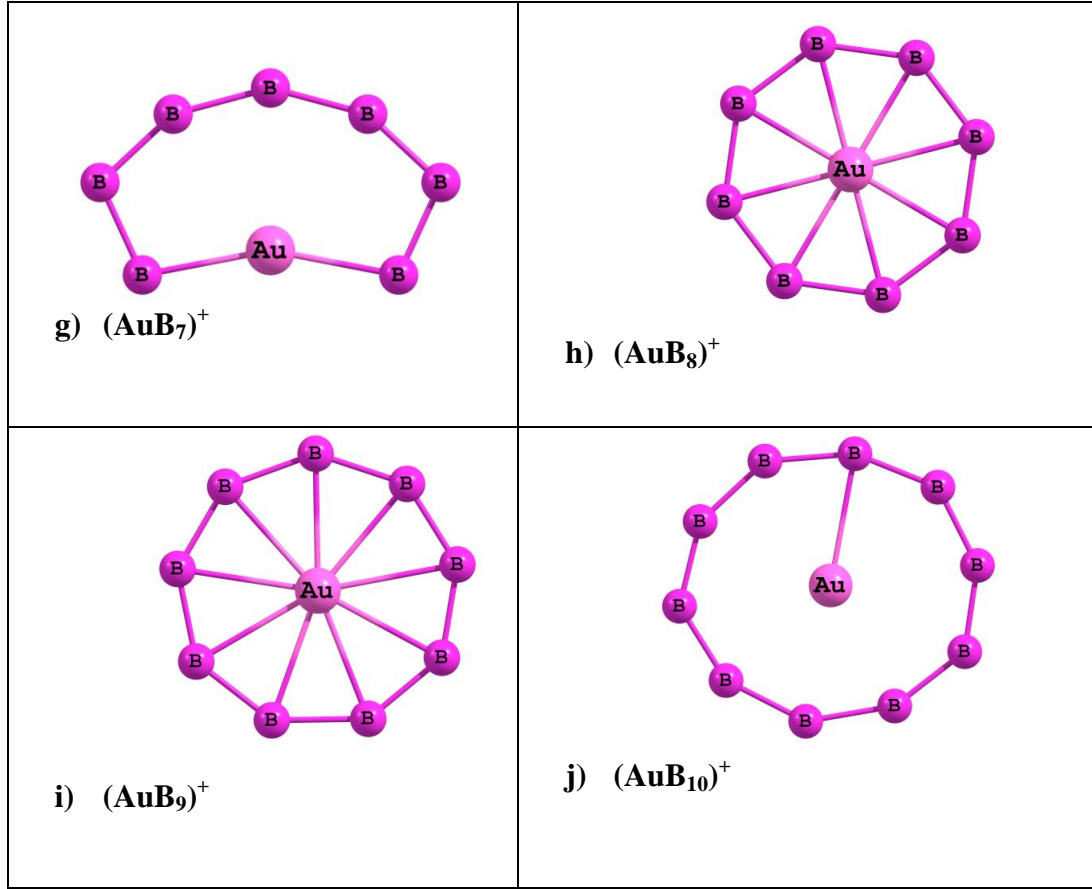
benzemektedir. Merkezde bulunan altın atomu bir tane bor atomuyla bağ yapmıştır. Bor atomları ise altın atomunun çevresine simetrik dağılarak kendi aralarında eksiksiz bağ yapmıştır. Topağın enerjisi 675 eV artarak 10428 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise $1,653 \text{ \AA}$ 'dur. $(\text{AuB}_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının kararlı optimize hallerine bakıldığında simetrik ve düzenli yapının $(\text{AuB}_8)^+$ ile başladığı, en düzenli geometrik yapının $(\text{AuB}_9)^+$ olduğu söylenebilir.

$(\text{AuB}_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının titreşim frekansları incelendiğinde $(\text{AuB}_n)^+$ ($n=1,6,10$) topakları hariç tüm topakların negatif titreşim frekansına sahip oldukları görülür. Buna göre bu topaklardan bir elektronun koparılması yapıların kararlılıklarını ciddi oranda etkilemektedir.



Şekil 3.5. $(\text{AuB}_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.5. (devam)



Çizelge 3.3. $(\text{AuB}_n)^+$ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E) , bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
$(\text{AuB})^+$	4350,66	2,99	C* V	UN	603	1,946	4,06 /4,76
$(\text{AuB}_2)^+$	5024,15	1,20	C2 V	4-A2	-167 / 831	2,159	3,11
$(\text{AuB}_3)^+$	5699,64	0,18	CS	3-B2	-163 / 1148	1,846	3,29 / 2,35
$(\text{AuB}_4)^+$	6369,76	0,05	D2 H	4-A"	-161 / 831	2,357	1,51

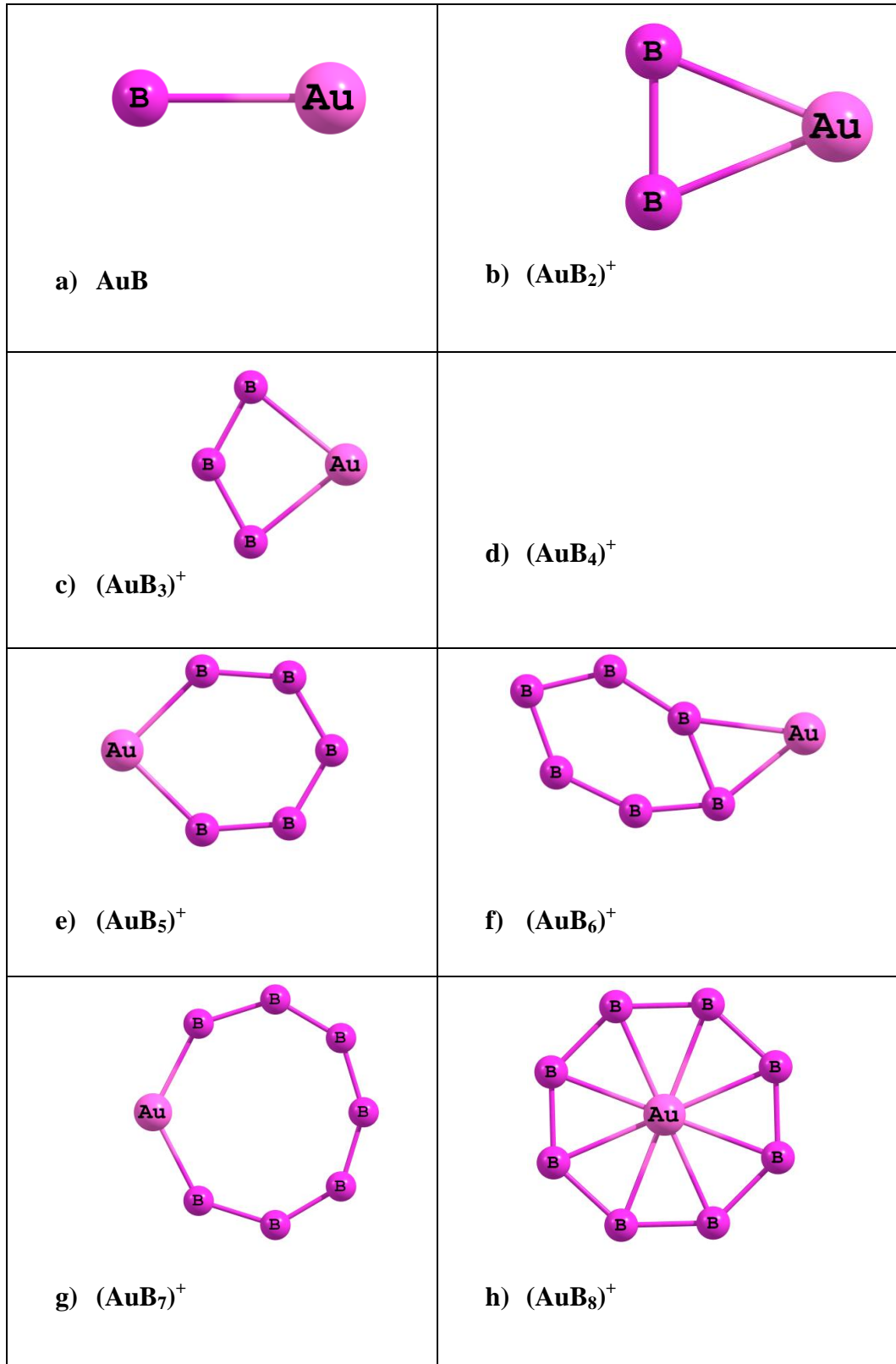
Çizelge 3.3. (devam)

(AuB ₅) ⁺	7050,95	1,63	C1	3-A	-181 / 1393	1,737	3,08 / 2,98
(AuB ₆) ⁺	7725,90	1,94	C1	4-A	123 / 1352	1,733	1,72
(AuB ₇) ⁺	8400,07	2,07	C1	3-A	86 / 1526	1,707	2,10 / 2,22
(AuB ₈) ⁺	9075,81	2,35	CS	4- A'	-160 / 1162	1,922	1,97
(AuB ₉) ⁺	9753,46	2,77	C1	3- A'	-78 / 1413	1,993	1,23 / 1,71
(AuB ₁₀) ⁺	10428,88	2,91	C1	4-A	62 / 3482	1,653	0,46

3.1.5.Yüksek Multiplisiteli Yüklü (AuB_n)⁺ (n= 1-10) Topakları

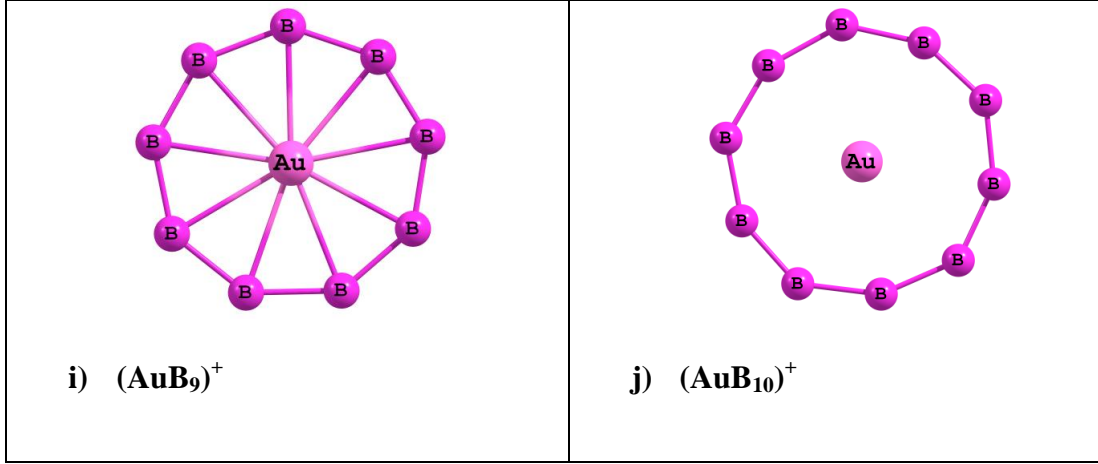
Bu çalışmadaki topakların (AuB_n)⁺ (n=1-10) multiplisitileri büyütülerek elde edilen tüm kararlı yapılar Şekil 3.6.'de gösterilmiştir. (AuB)⁺ yüksek multiplisiteli topağın kararlı geometrisi Şekil 3.6.a.'daki gibidir. Altın, bor atomu arasındaki bağ uzunluğu 2,076 Å⁰'dur. Yapının toplam enerjisi 4358 eV olarak hesaplanmıştır. (AuB)⁺ topağı ile (AuB)⁺ yüksek multiplisiteli topağı arasındaki ortalama bağ uzunlukları farkı ise 0,13 Å⁰'dur. (AuB₂)⁺ yüksek multiplisiteli topağının kararlı geometrisi ilk yapıda olduğu gibi Şekil 3.5.b üçgen biçiminde olup toplam enerjisi bir önceki (AuB)⁺ topağına göre 675 eV artmış, bağ uzunluğu (AuB₂)⁺ Şekil 3.5.b'ye göre 0.159 Å⁰ küçülerek 2 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. (AuB₃)⁺ yüksek multiplisiteli topağının kararlı geometrisi Şekil 4.6.c'deki gibidir. Topağın yapısı yaklaşık kareye benzemekle birlikte Şekil 3.5.b'deki topağın geometrisiyle aynıdır. Bu topağın toplam enerjisi 5707 eV olup enerjisi kendisinden önceki topağa göre azalmaya devam etmiştir. Ortalama bağ uzunluğu ise Şekil 3.5.c'ye göre 0,087 Å⁰ büyüyerek 1,933 Å⁰ olarak hesaplandı. (AuB₄)⁺ Şekil 3.6.d topağının kararlı geometrisi elde edilememiştir. (AuB₅)⁺ yüksek multiplisiteli topağının kararlı yapısı Şekil 3.6.e'deki gibidir. Topağın geometrisi Şekil 3.5.e'deki yapıya benzemekle birlikte daha düzenli ve simetrik bir hale gelmiştir. Topağın yapısı altıgen geometrik yapıya benzemiştir. Enerji artmaya devam ederek 7059 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğuna baktığımızda 0,003 Å⁰ Şekil 3.5.e.'ye artış göstererek 1.740 Å⁰ hesaplanmıştır. Yüksek multiplisiteli (AuB₆)⁺ topağının kararlı yapısı Şekil 3.6.f'deki gibidir. Topağın kararlı yapısına bakıldığında altın atomunun halkanın dışına itildiği

görülür. Bor atomlarının kendi aralarında oluşturduğu topağın yapısı altıgen, altın ve iki bor atomunun oluşturduğu topağın yapısı ise üçgendir. Toplam enerjisi grup içinde 673 eV artmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise Şekil 3.5.f'ye göre 0,003 Å⁰ artışla 1,736 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen (AuB₇)⁺ yüksek multiplisiteli topağın kararlı yapısı Şekil 3.6.g'de gösterilmiştir. Altın atomu halkaya dahil olarak kararlı yapı çember şekline dönmüştür. Topağın yapısı Şekil 3.5.g'ye göre altın atomu merkezden ayrılarak halkaya dâhil olmuştur. Toplam enerjisi grup içinde artmaya devam ederek 8408 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.5.g'ye göre 0,003 Å⁰ büyüyerek 1,706 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. (AuB₈)⁺ yüksek multiplisiteli topağın kararlı yapısı Şekil 3.6.h'da verilmiştir. Bu topakla birlikte daha düzenli ve simetrik yapılar görülmeye başlamıştır. Altın atomu yapının merkezine bor atomları da sekizgen yapı oluşturarak merkezdeki atomun etrafına simetrik ve düzenli bir şekilde yerleşmiştir. Bor atomları arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık olarak eşittir. Grup içindeki enerjisi 675 eV'luk bir artışla 9083 eV, ortalama bağ uzunluğu 1,953 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.5.h'ye göre 0,033 Å⁰ artış göstermiştir. Bu grupta (AuB₈)⁺ ile başlayan simetrik ve düzenli yapılar, (AuB₉)⁺ ile devam eder. (AuB₉)⁺ topağının kararlı yapısı Şekil 3.6.i'deki gibidir. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.5.i'ye göre 0,002 Å⁰ ve Şekil 3.6.i'ye göre de 0,042 Å⁰ artışla 1,995 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu halkanın genişlediğini gösterir. Altın atomu kararlı yapının merkezinde, bor atomları simetrik şekilde dizilerek bir dokuzgen yapı oluşturmuştur. Toplam enerji genel eğilime uygun bir şekilde artmaya devam ederek 9761 eV olarak hesaplanmıştır. Bu grupta (AuB₁₀)⁺ topağı ongen geometrik bir yapıya sahiptir. Merkezde altın atomu yer alırken bor atomları merkezin çevresinde bir halka oluşturmuştur. Şekil 3.6.j Topağın enerjisi grup içindeki bir önceki yapıya göre 675 eV'luk artışla 10436 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.5.j'ye göre 0,075 Å⁰ bir azalma ile 1,578 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Büyük multiplisiteli (AuB_n)⁺ (n=1-10) topaklarının kararlı yapılarına bakıldığında simetrik ve geometrik yapının (AuB₈)⁺ başladığı, düzenli yapının ise (AuB₉)⁺ olduğu söylenebilir.



Şekil 3.6. BM (AuB_n) ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.6.(devam)

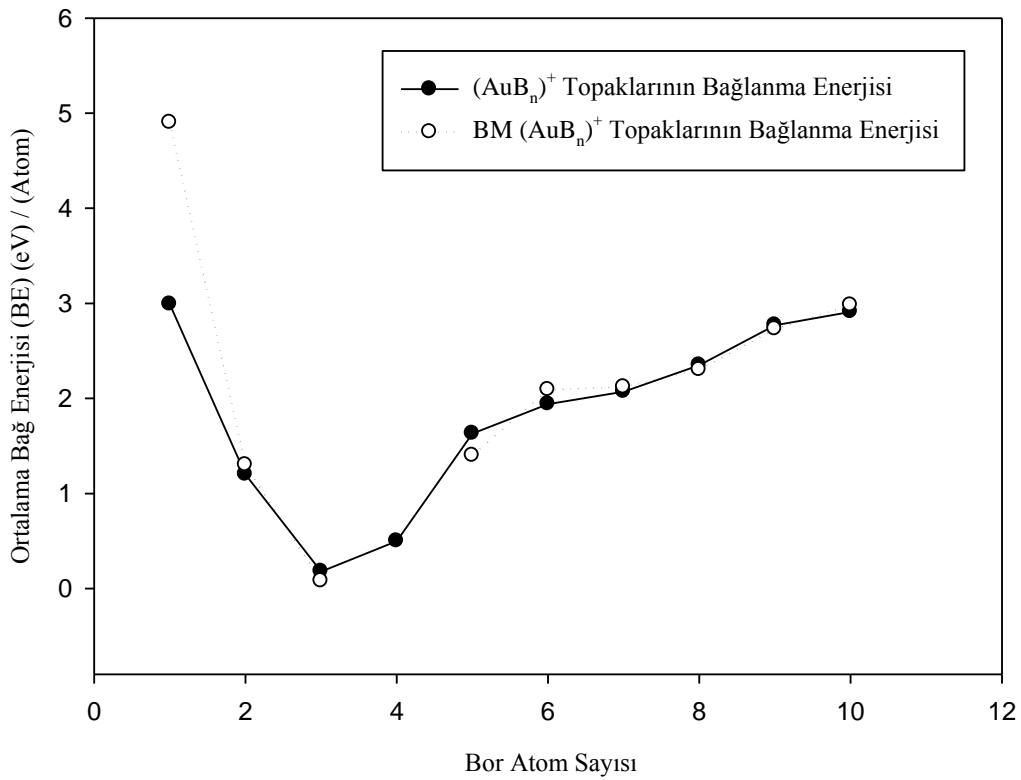


Çizelge 3.4.Yüksek multiplisiteli (AuB_n)⁺ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
(AuB) ⁺	4358,01	4,9	C*V	UN	484	2,076	2,34 / 3,43
(AuB ₂) ⁺	5032,40	1,3	C2V	3-B2	-112,3 / 1019,2	2,000	2,10 / 3,17
(AuB ₃) ⁺	5707,35	0,08	CS	4-A"	181,6 / 1200	1,933	3,83 / 3,84
(AuB ₄) ⁺							
(AuB ₅) ⁺	7059,18	1,4	C1	4-A	-60,4 / 1335,3	1,740	2,30 / 2,41
(AuB ₆) ⁺	7732,72	2,09	C1	3-A	66,4 / 1406	1,736	2,37 / 2,86
(AuB ₇) ⁺	8408,64	2,12	C1	4-A	98 / 1475,4	1,706	2,25 / 1,35
(AuB ₈) ⁺	9083,04	2,30	C1	3-A	-143,4 / 1138,6	1,953	1,48 / 1,34
(AuB ₉) ⁺	9761,55	2,73	C1	4-A	-63,5 / 1394,5	1,995	2,58 / 1,05
(AuB ₁₀) ⁺	10436,65	2,98	C1	3-A	63,3 / 1632,8	1,578	2,53 / 1,94

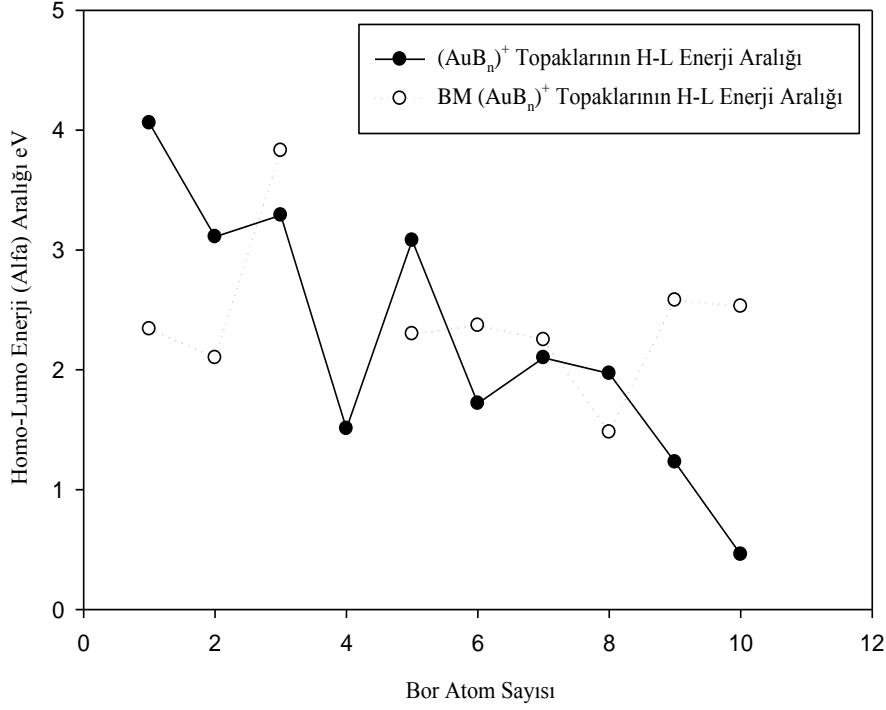
3.1.6. Topakların Enerjileri

Ortalama bağlanma enerjisi bor atom sayısı artıkça düşmektedir. Her iki grubunda ortalama bağ enerjisi yaklaşık olarak aynı şekilde değişmektedir. Bu gruplar da elde edilen geometrilerin çoğunun da negatif frekansın olması da gerçekte bu yapıların kararlı olmadıklarının göstergesidir.



Şekil 3.7. (AuB_n)⁺ ve yüksek multiplisiteli (AuB_n)⁺ topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor sayısına (n) göre değişimi

Homo–Lumo aralığının bor sayısına göre dalgalandığı görülmektedir. Düşük multiplisiteye sahip grupta tek sayıda B atomuna sahip yapıların aralık enerjisinin daha fazla olduğu gözlenmektedir. Benzer bir eğilime yüksek multiplisiteye sahip yapılarda da görülmemektedir. Ancak her iki gruptaki birçok yapının geçiş durumu yapısı olması bu parametrenin sağlıklı değerlendirmesine engeldir.



Şekil 3.8. Yüksek multiplisiteli $(AuB_n)^+$ topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi

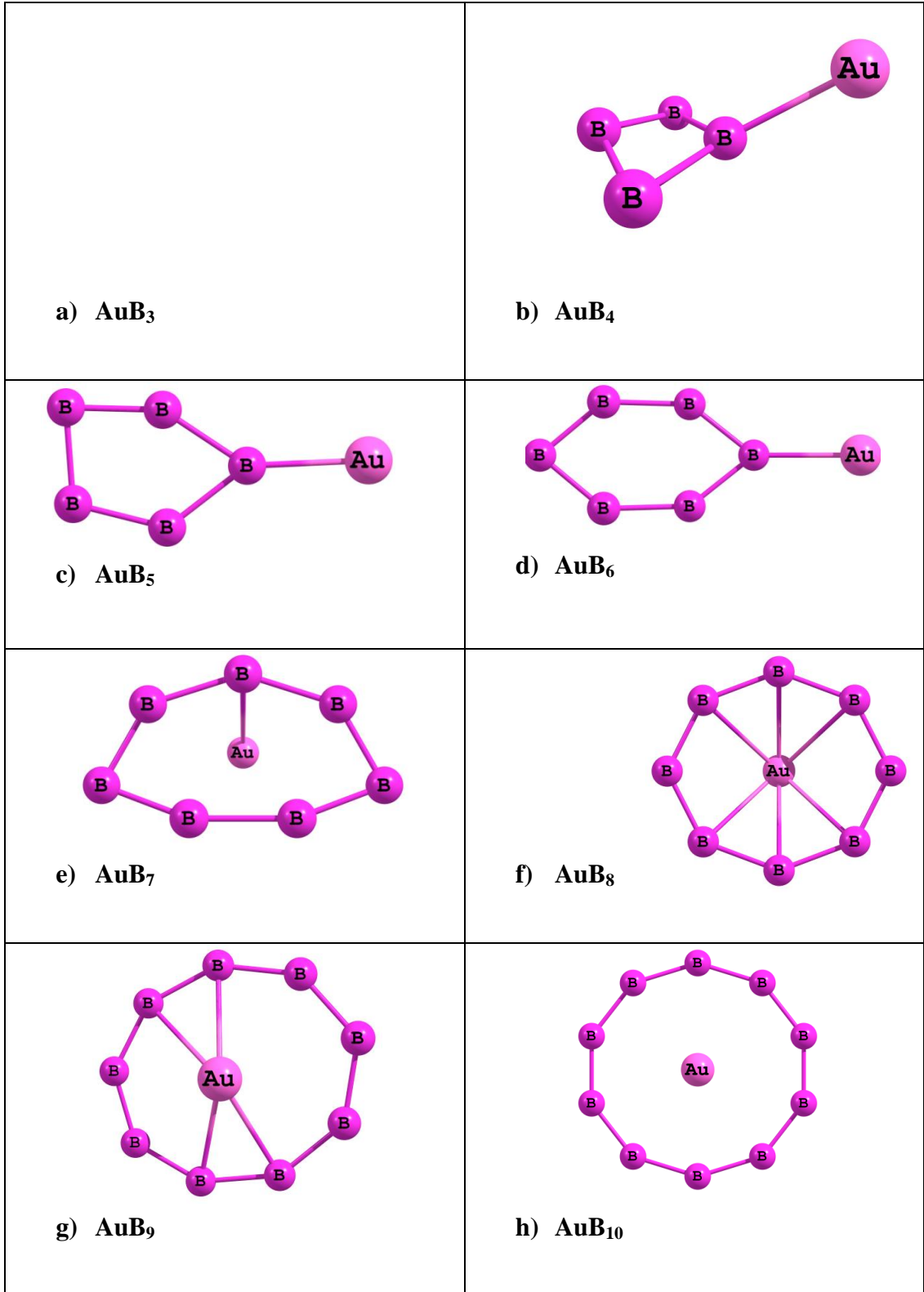
3.1.7. Düzlem Olmayan (AuB_n) (n=3-10) Topakları

Düzlem olmayan nötr AuB_n (n=3-10) topaklarının elde edilen tüm kararlı yapı geometrileri Şekil 3.9'da ve bunlara ait hesaplanan bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Topakların optimizasyon öncesi başlangıç geometrileri piramit şeklinde oluşturulmuştur. Optimizasyon sonucunda yapıların bazıları üç boyutlu ilk hallerini korumuş bazılarıysa düzlem yapıya dönüşerek optimize olmuşlardır.

Zeminde üç tane bor atomu ile elde edilen üçgen topağın üstüne altın yerleştirilerek ilk geometrik yapısı oluşturulan, piramit AuB_3 topağının üç boyutlu kararlı yapısı elde edilememiştir. AuB_4 topağının kararlı yapısı Şekil 3.9.b'deki gibi olup, topağın ilk geometrik yapısı kare piramittir. Optimizasyon sonucunda bor atomları geometrik yapılarını korumuş olmakla birlikte altın atomu topağın merkezinden uzaklaşarak B_4 ile yaklaşık olarak aynı düzlemde yer alacak şekilde konumlanmış ve tüm topak yarı

düzlemsel bir yapıya dönüşmüştür. Toplam enerjisi 6383,15 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 1,793 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. AuB₅ topağının ilk geometrik yapısı beşgen piramit şeklinde olmakla birlikte optimizasyon sonunda bu yapı korunamamıştır. AuB₅ topağının kararlı geometrik yapısına bakıldığında Şekil 3.9.c düzlemde beş B atomuna, altın atomunun eklenmesiyle oluştuğu görülür. Topağın enerjisi artarak 7060,62 eV olmuş, ortalama bağ uzunluğu ise 1,663 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. AuB₆ topağının ilk geometrik yapısı bir önceki topakta olduğu gibi piramittir. AuB₆ topağı için elde edilen kararlı yapı Şekil 3.9.d'de görüldüğü gibi düzlemseldir. Topağın kararlı geometrisi, topağın ilk yapısını koruyamadığını gösterir. Altın atomu bir tane bor atomu düzlemde bağ yapmıştır. Topağın enerjisi artmaya devam etmiştir. Ortalama bağ uzunluğu ise 1,651 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. AuB₇ topağının optimize geometrisi, ilk yapıyı korumuştur Şekil 3.9.e. Topağın enerjisi bir önceki topağa göre artmıştır. Toplam enerjisi 8408,97 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 1,698 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Bir önceki topağa bir bor atomu ilave edilerek, sekizgen piramit AuB₈ topağının geometri optimizasyonu sonucu elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.9.f'de verilmiştir. AuB₈ topağı optimizasyon öncesi yapısını korumuştur. AuB₈ topağı ile birlikte daha düzenli, simetrik tam halka yapılar görülmeye başlanmıştır. Topağın enerjisi artmaya devam ederek 9085,21 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise bir önceki topağa göre artarak 1,931 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğunun artması yapının genişlediğini gösterir. AuB₉ topağının kararlı yapısı Şekil 3.9.g'de gösterilmiştir. Topağın geometrik yapısı ilk yapısı gibi dokuzgen piramittir. Enerjisi, ortalama bağ uzunluğu bir önceki topağa göre artmış enerjisi 9760,9 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 1,821 Å⁰ olarak hesaplanmıştır. Düzlem olmayan topakların sonuncusu olan AuB₁₀ topağının kararlı yapısı Şekil 3.9.h'da verilmiştir. Piramidin tepesinde bulunan altın atomu, konumunu terk edip bor atomlarının merkezine yerleşmiştir AuB₁₀ topağı ilk geometrik yapısı olan piramit yapıda kalmayıp düzlem yapıyı tercih etmiştir. Enerjisi artmış olup 10437 eV, ortalama bağ uzunluğu 1,569 Å⁰ olarak hesaplanmıştır.

AuB_n (n=3-10) topaklarının kararlı optimize hallerine bakıldığında simetrik ve düzenli yapının AuB₈ ile başladığı ve en düzenli yapı olduğu söylenebilir.



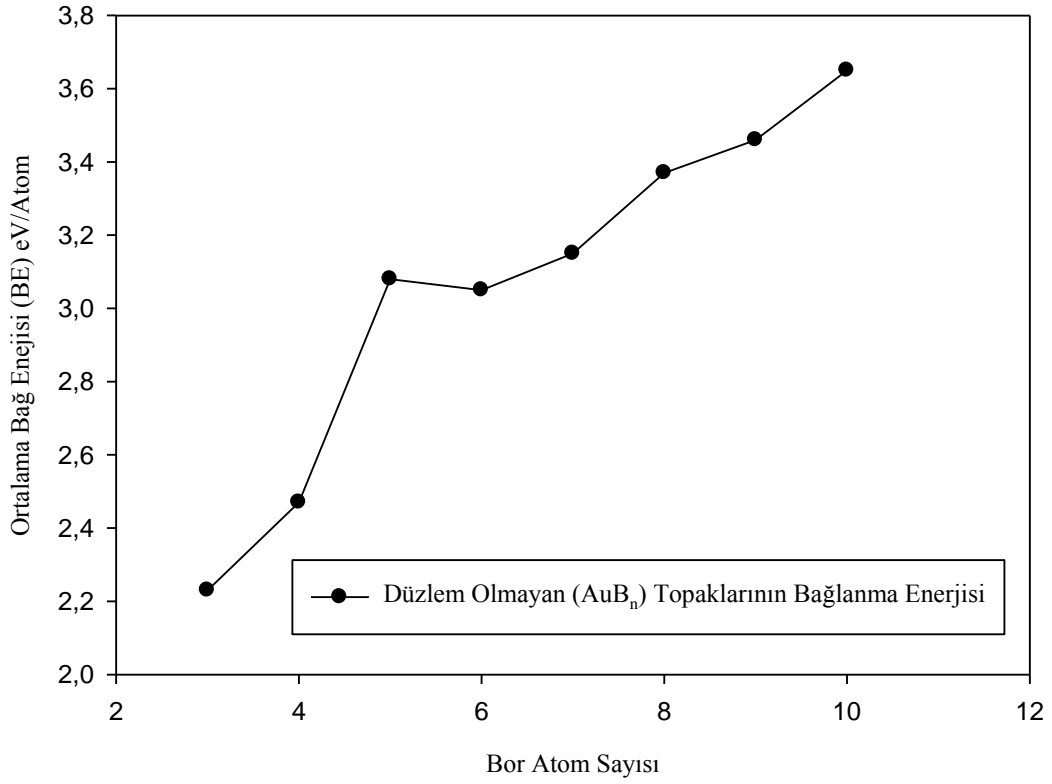
Şekil 3.9. Düzlem olmayan AuB_n ($n=3-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge3.5. Düzlem olmayan AuB_n topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
AuB ₃							
AuB ₄	6383,15	2,62	C1	2-A	-739,8 / 1068	1,793	2,06 / 2,47
AuB ₅	7060,62	3,24	C1	1-A	112,4 / 1347,6	1,663	3,26
AuB ₆	7735,58	3,32	C1	2-A	-53 / 1329,3	1,651	1,80 / 2,86
AuB ₇	8408,97	3,19	C1	1-A	-113,6 / 1374,6	1,698	1,78
AuB ₈	9085,21	3,40	C1	2-A	145,6 / 1461,5	1,931	1,59 / 2,03
AuB ₉	9760,90	3,52	C1	1-A	71,6 / 2208,4	1,821	0,50
AuB ₁₀	10437,6	3,71	C1	2-A	-628,2 / 1623,1	1,569	2,31 / 1,22

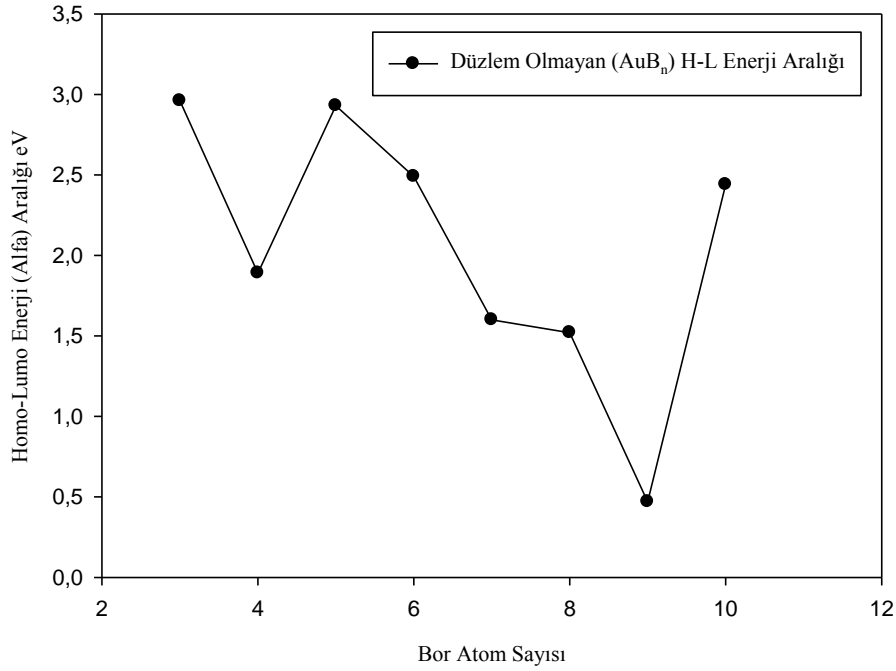
3.1.8. Topaklarının Enerjileri

Şekil 3.10'da da görüldüğü gibi ortalama bağ enerjisi, artan Bor sayısı ile birlikte artmaktadır. Dolayısıyla artan bor sayısı topak kararlılığına pozitif etki yapmaktadır. Her ne kadar AuB_n (n=4,6,7,10) topaklar negatif titreşim frekansına da sahip olsalar genel eğilim değişmemekte ve artan bor sayısı topak kararlılığının bir öncekine göre artırmaktadır.



Şekil 3.10. Düzlem olmayan AuB_n ($n=3-10$) topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına (n) göre değişimi

Bu yapıların homo-lumo enerji aralıkları dalgali bir davranış göstermektedir. Şekil 3.11 incelendiğinde enerji aralığının en büyük olduğu topağın AuB_5 olduğu görülmektedir. Bu durum, topağın reaksiyona girme eğiliminin diğerleriyle karşılaştırıldığında daha az olduğunun göstergesidir.



Şekil 3.11. Düzlem olmayan AuB_n ($n=3-10$) topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına (n) göre değişimi

3.2. AgB_n ($n=1-10$) Topakları

3.2.1. Nötr AgB_n Topakları

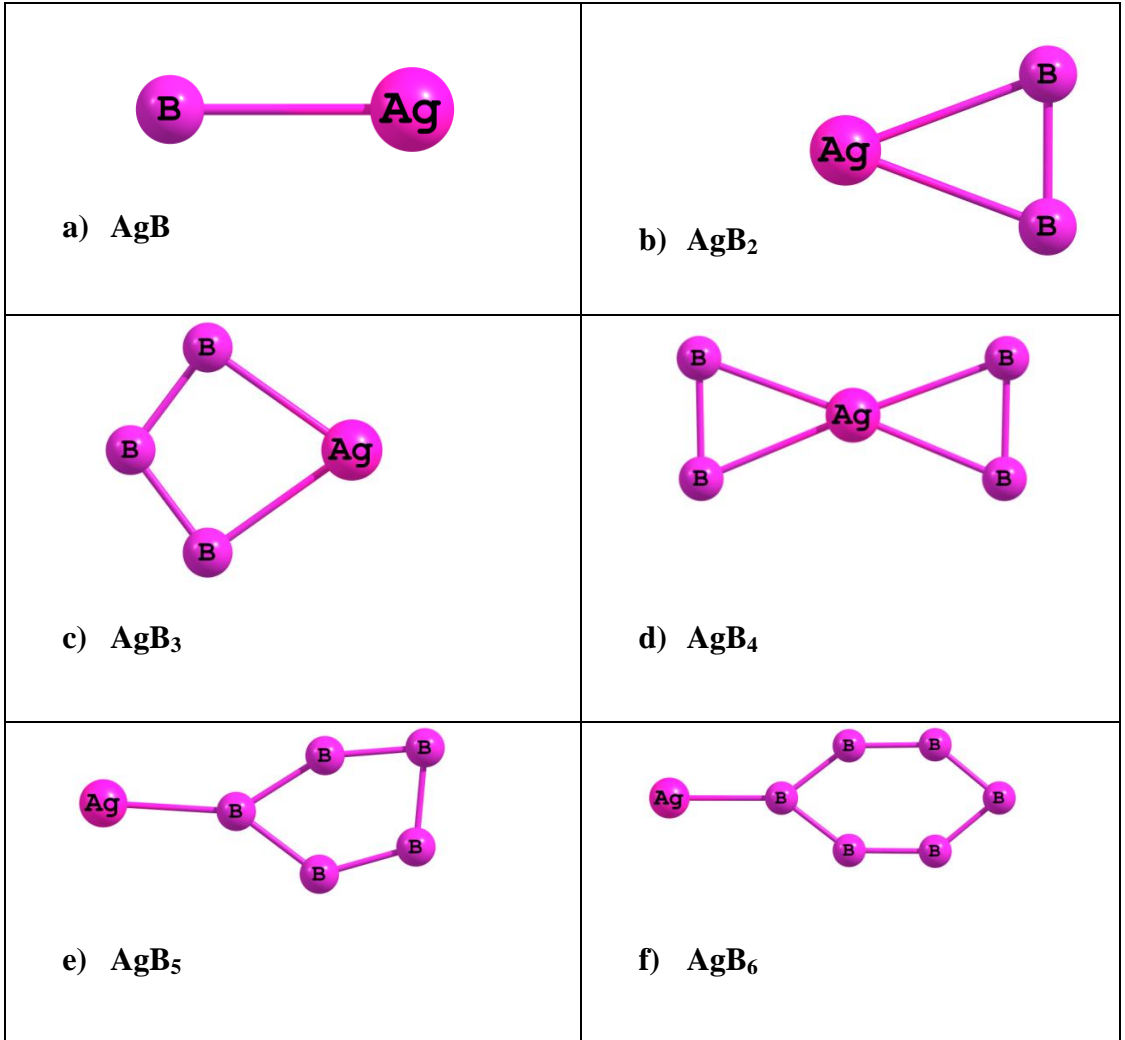
Düzlem nötr AgB_n ($n=1-10$) topaklarının elde edilen tüm kararlı yapı geometrileri Şekil 3.12'de ve bunlara ait hesaplanan bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 3.6'de verilmiştir.

Şekil 3.12.a'da AgB topağının kararlı geometrisi görülmektedir. Bu topağın hesaplanan toplam enerjisi 4638,89 eV, iki atom arasındaki uzaklık $2,188 \text{ \AA}$ 'dır. AgB_2 topağının kararlı geometrisi Şekil 3.12.b üçgen biçimindedir. Bu topağın toplam enerjisi bir önceki topağa göre artarak 5312,84 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise $2,087 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu yapıya bir bor atomu daha eklenerek oluşturulan AgB_3 topağının kararlı yapısı Şekil 3.12.c'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bu yapı yaklaşık olarak bir kare şeklindedir. Bu

topağın enerjisi de kendisinden önceki topağa göre eğilimini sürdürerek 5986,63 eV, ortalama bağ uzunluğu $1,898 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. AgB_4 topağının kararlı yapısı Şekil 3.12.d'deki gibi olup, topağın geometrik yapısı dikdörtgen biçimindedir. Enerjisi 671,49 eV artarak 6658,12 eV, ortalama bağ uzunluğu $2,074 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. AgB_5 topağı için elde edilen kararlı geometride bor atomlarının oluşturduğu yapı beşgen yapıya benzemekte Şekil 3.12.e olup bir önceki topağa göre gümüş atomunu merkezin dışına itilmiştir. Enerjisi artarak 7340,45 eV, ortalama bağ uzunluğu $1,689 \text{ \AA}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Şekilleri incelemeye devam ettiğimizde AgB_6 topağının için elde edilen kararlı yapı Şekil 3.12.f deki gibidir. AgB_6 topağında bulunan bor atomlarının oluşturduğu altıgen yapı, AgB_5 topağındaki bor atomlarının oluşturmuş olduğu yapıdan daha simetriktir. Bor atomları arasındaki mesafe eşittir. Bu topağın toplam enerjisi genel eğilime uygun olarak artmış 8015,58 eV olarak hesaplanmıştır. Topağın ortalama bağ uzunluğu ise $1,663 \text{ \AA}$ dur. AgB_7 topağının optimize geometrisinde, gümüş atomunun çevresinde de bor atomları tarafından düzenli bir halka oluşturulmaya başlanmıştır Şekil 3.12.g. AgB_5 ve AgB_6 'ya göre gümüş atomu halkanın bir atomu haline gelmiştir. Bu yapının toplam enerjisi de daha öncekilerinde olduğu gibi artış eğilimini devam ettirmektedir. Bu yapının ortalama bağ uzunluğu ise $1,712 \text{ \AA}$ 'dur. AgB_8 topağı ile birlikte Şekil 3.12.h daha düzenli ve simetrik yapılar görülmeye başlamıştır. Gümüş atomu kararlı yapının merkezinde, bor atomları simetrik şekilde dizilerek bir halka oluşturmuştur. Gümüş atomu tüm bor atomları ile bağ yapmıştır. Bu topağın geometrik şekli sekizgen olup, toplam enerjisi bir önceki topağa göre artmaya devam ederek 9363,45 eV'dur. Topağın ortalama bağ uzunluğu bir önceki yapıya göre artarak $1,712 \text{ \AA}$ olmuştur. Bu durum bize bu topağın öncekilere göre genişlediğini göstermektedir. AgB_9 topağının kararlı yapısı Şekil 3.12.i'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere bu yapıda, bir önceki topaktaki düzenli çokgen yapı korunmakla birlikte, eklenen bir adet bor atomu, çokgen yapıyı bozmayarak yapının üzerine düzenli bir şekilde yerleşmiştir. AgB_9 topağının şekli dokuzgen olup, yapının toplam enerji değeri 10041,1 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise bir önceki yapıya göre biraz azalarak $1,885 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada incelenen nötr AgB_n topaklarının sonuncusu olan AgB_{10} topağının kararlı yapısı ongen yapıya benzemektedir. Şekil 3.12.j Topağın toplam enerjisi genel eğilime uygun bir biçimde yaklaşık 676,7 eV

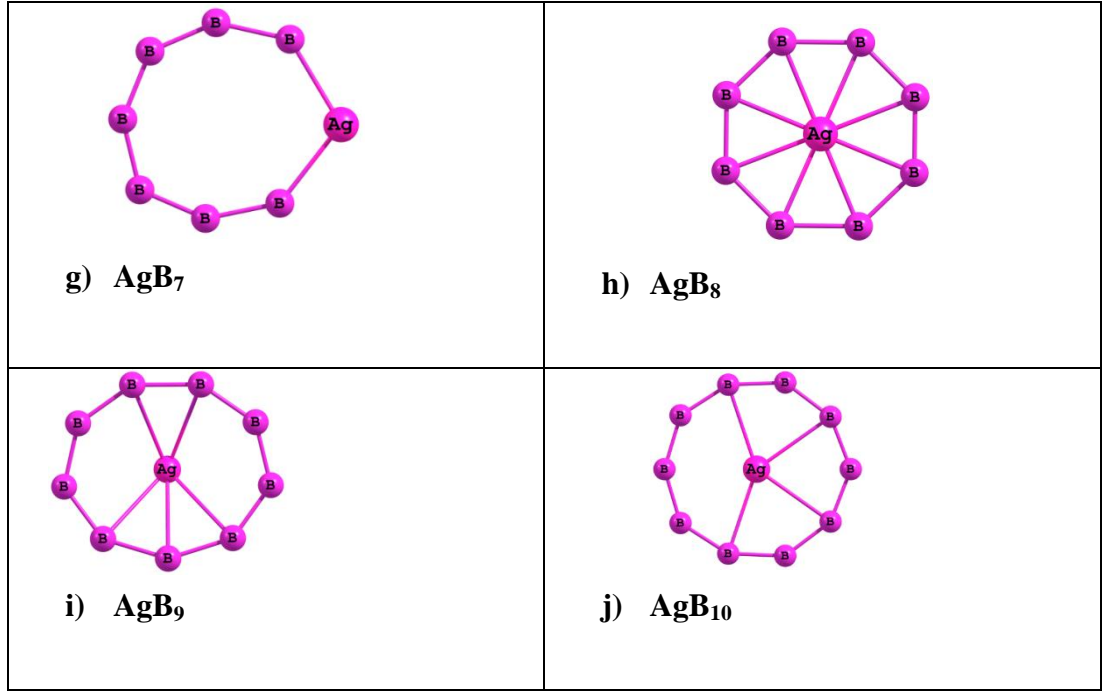
artarak 10717,8 eV olurken ortalama bağ uzunluğu bir önceki topağın ortalama bağ uzunluğu ile eşittir. Ortalama bağ uzunluğu da $1,885\text{\AA}$ 'dur.

AgB_n topaklarının kararlı geometrilerine bakıldığında AgB_7 topağı ile halka oluşmaya başladığı fakat simetrik ve düzenli geometrik yapının AgB_8 ile başladığı görülmektedir. En düzenli geometrik yapının AgB_8 olduğu söylenebilir. Bu grupta AgB_n ($n=3,4,8,10$) topakları negatif titreşim frekanslarına sahip olduklarından elde edilen yapılar kararlı olmayıp, potansiyel enerji yüzeyinde geçiş yapılarını temsil etmektedirler.



Şekil 3.12. Nötr AgB_n ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.12. (devamı)



Çizelge3.6. AgB topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en Yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
AgB	4638,89	0,73	C*V	1-SG	410,5	2,188	2,54
AgB ₂	5312,84	1,42	CS	2- A''	170,5 / 1026,3	2,087	2,50 / 3,09
AgB ₃	5986,63	1,73	CS	1- A'	-182,8 / 1372,3	1,898	1,21
AgB ₄	6658,12	1,45	C1	2-A	-56,2 / 1009,8	2,074	2,51 / 1,59
AgB ₅	7340,45	3,08	C1	1-A	98,9 / 1311,8	1,689	2,93
AgB ₆	8015,58	3,21	C1	2-A	17,6 / 1384,9	1,663	1,88 / 2,55
AgB ₇	8687,74	2,93	C1	1-A	38,6 / 1589,7	1,712	1,12
AgB ₈	9363,45	3,12	CS	2-A	-182 / 1171,5	1,934	1,25 / 1,59
AgB ₉	10041,1	3,46	C1	1-A	103,1 / 1913,1	1,885	0,47
AgB ₁₀	10717,8	3,65	C1	2-A	-21,47 / 1633	1,885	2,44 / 1,17

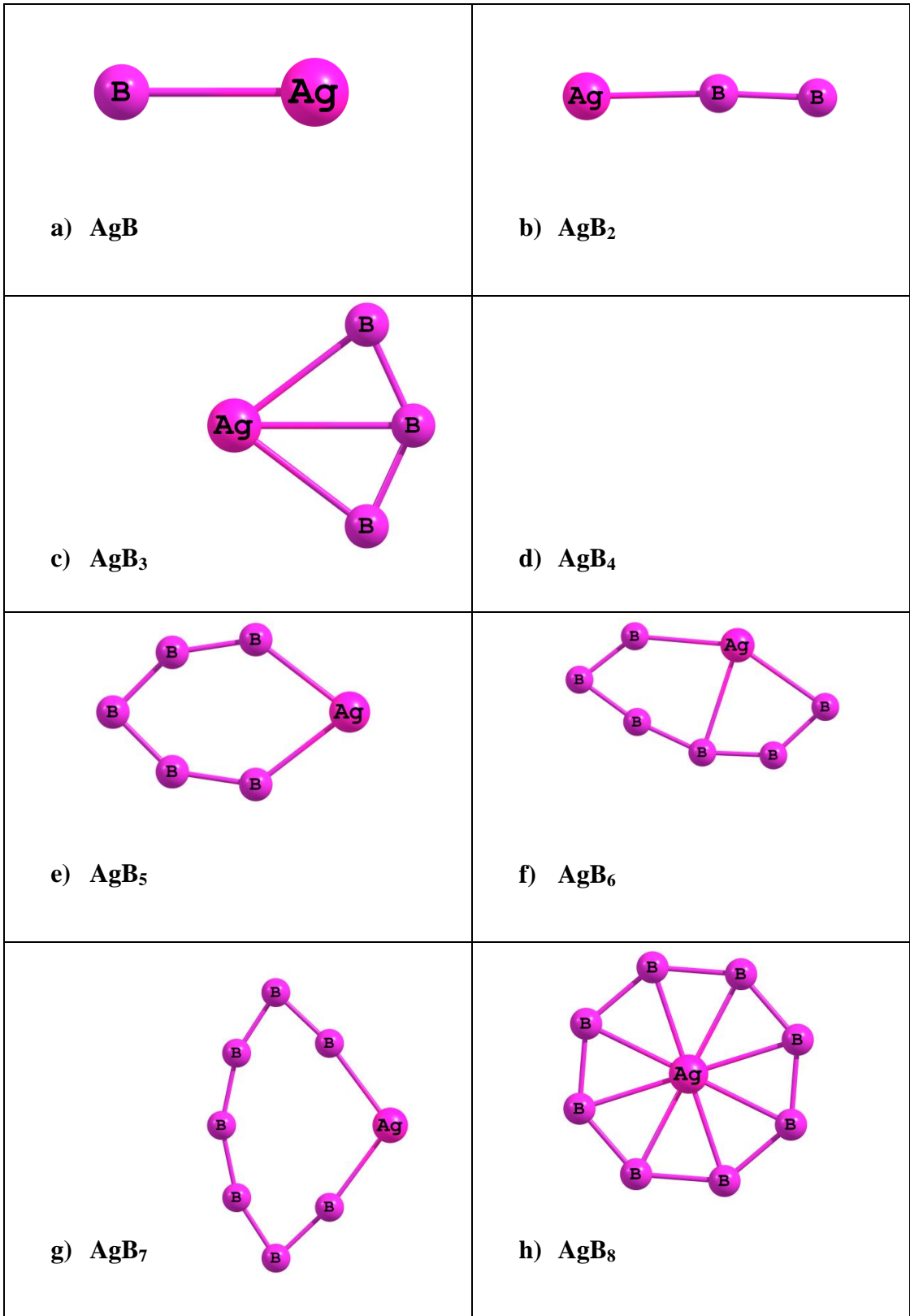
3.2.2.Nötr Yüksek Multiplisiteli AgB_n (n=1-10) Topaklar

Bu gruptaki topakların geometri optimizasyonu sonucunda elde edilen tüm kararlı yapılar ve hesaplanan ilgili tüm nicelikler sırasıyla Şekil 3.13 ve Çizelge 3.7’de görülebilir.

Şekil 3.13.a’da AgB topağının optimizasyonu sonucunda elde edilen kararlı yapı görülmektedir. Gümüş atomuyla bor atomu arasındaki mesafe $2,155 \text{ \AA}$ ’dur. Elde edilen yapının toplam enerjisi $4719,90 \text{ eV}$ olup, Şekil 3.13.a’daki düşük multiplisiteli AgB topağının enerjisinden daha büyüktür. Ortalama bağ uzunlukları arasında ise $0,033 \text{ \AA}$ farkla düşük multiplisiteli AgB topağı, yüksek multiplisiteli AgB topağından büyüktür. AgB₂ topağının kararlı geometrisi ilk yapıdaki gibi Şekil 3.12.b üçgen biçiminde değil yaklaşık doğrusal bir yapıda olup, gümüş atomu bir tane bor atomuyla bağ yapmıştır Şekil 3.13.b. AgB₂ topağı bir önceki AgB topağına göre enerjisi artmakla birlikte, Şekil 3.12.b’deki AgB₂ topağına göre toplam enerjisi azalarak $5313,39 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu $1,83 \text{ \AA}$ olmuştur. AgB₃ topağının kararlı yapısı Şekil 3.13.c’deki gibidir. Şekilde de görüldüğü gibi topağın yapısı yaklaşık üçgene benzemektedir. Nötr AgB₃ topağının toplam enerjisi $5897,70 \text{ eV}$ olup enerjisi kendisinden önceki topağa göre artmıştır. Şekil 3.12.c’deki AgB₃ topağına göre toplam enerjisi daha büyük, ortalama bağ uzunluğu ise $0,161 \text{ \AA}$ büyüyerek $2,059 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüştür. AgB₄ topağının kararlı yapısı elde edilememiştir. AuB₅ topağının kararlı yapısı Şekil 3.13.e’deki gibidir. Bu yapıda bor atomları ve altın birlikte altıgen bir yapı oluşturmaktadır. Toplam enerjisi grup içindeki, bir önceki atoma göre artarak $7337,93 \text{ eV}$ olmuştur. Şekil 3.12.e ve Şekil 3.13.e’deki kararlı yapıların enerjileri kıyaslandığında yüksek multiplisiteli yapının enerjisinin daha düşük olduğu ve dolayısıyla düşük multiplisiteli yapının daha kararlı olduğu görülür. Ayrıca yüksek multiplisiteli yapının negatif frekansı olması da bu yapının kararlı olmadığına bir göstergesidir. Bu yapının ortalama bağ uzunluğu 1772 \AA olarak ölçülmüştür. AgB₆ topağının kararlı yapısı Şekil 3.13.f’de verilmiştir. Bu yapıda Ag halkasının merkezinden dışarı doğru çıkıp, düşük multiplisiteli yapının aksine, bor halkasının içine girmiştir. AgB₆ topağının toplam enerjisi artmaya devam ederek $8012,85 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Buna göre

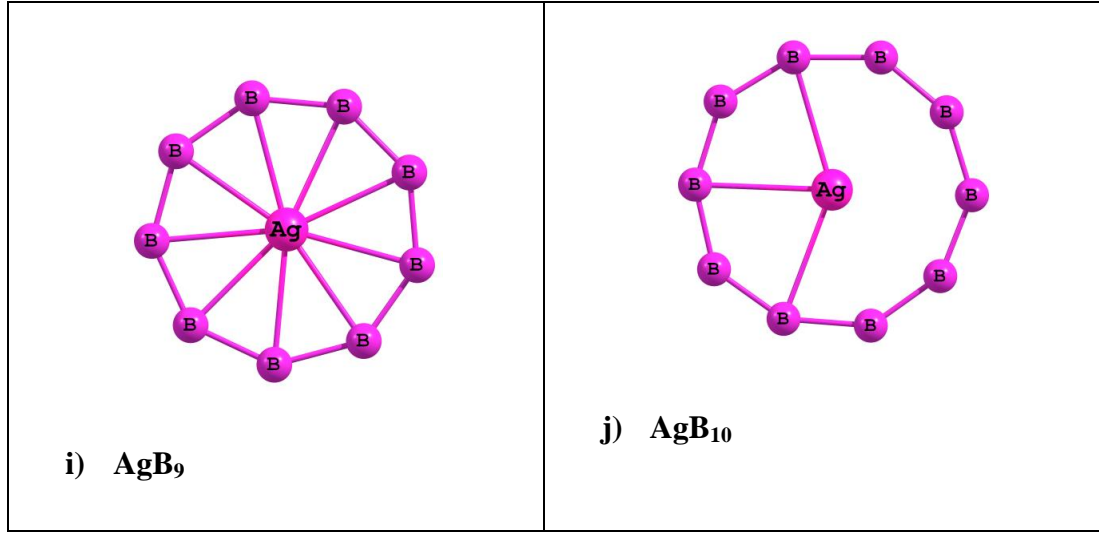
düşük multiplisiteli AgB_6 topağı daha karardır 8015,58 eV Ortalama bağ uzunluğu 1,882 A^0 olarak hesaplanmıştır. AgB_7 topağının optimizasyon sonucunda elde edilen karardlı yapısı Şekil 3.13.g'de verilmiştir. Karardlı yapı çeyrek çember şekline dđnmüş, Gümüş çemberin merkezine yerleşmiştir. Toplam enerjisi 8688,12 eV olarak hesaplanmıştır. Bu yapının düşük multiplisiteli olana göre enerjisi çok az da olsa daha büyüktür ve dolayısıyla da daha karardlıdır. Ortalama bağ uzunluğu 1,723 A^0 olarak hesaplanmıştır. AgB_8 topağı ile birlikte Şekil 3.13.h daha düzenli ve simetrik yapılar görölmeye başlanmıştır. Bu topak sekizgen şeklinde karardlı bir geometriye sahiptir. Bor atomları arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık olarak eşittir. Enerjideki artış devam etmiştir. Toplam enerjisi 9363,17 eV olarak hesaplanmış olup Şekil 3.12.h'a göre çok az azalmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise 1,934 A^0 olarak ölçölmüştür. AgB_8 ortalama bağ uzunluğu, AgB_8 Şekil 3.12.h.'daki yapıya göre aynı kalırken grup içindeki topaklara göre büyümüştür ki, bu da yapının genişlediğini gösterir. Bununla birlikte yapının negatif titreşim frekansına sahip olması bu geometrinin karardlı bir geometri olmadığına işarettir. AuB_9 topağının karardlı yapısı Şekil 3.13.g'de verilmiştir. Yapıya baktığımızda Şekil 3.13.h.'da olduğu gibi yapı bozulmadan çokgen geometrisini korumuştur. Yüksek multiplisiteli AgB_9 Şekil 3.13.g, düşük multiplisiteli AgB_9 Şekil 3.12.g benzemektedir. Toplam enerjisi artarak 10041,5 eV olarak, ortalama bağ uzunluğu 1,978 A^0 olarak hesaplanmıştır. Bu durum topağın genişlemeye devam ettiğini göstermektedir. Grup içindeki enerjisi bir önceki topağa göre artmaya devam etmiştir, ancak negatif titreşim frekansı bu yapının bir geçiş yapısı olduğunu göstermektedir. Son karardlı yapı olan AgB_{10} topağı Şekil 3.13.j'deki gibi ongen yapıya benzemekle beraber çemberi anımsatır. Toplam enerjisi grup içinde bir önceki topağa göre artmaya devam etmiş olup 10718,4 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise 1,791 A^0 dur. Yüksek multiplisiteli AgB_{10} karardlı yapısı düşük multiplisiteli AgB_{10} Şekil 3.12.j yapısıyla uyum içindedir. Ortalama bağ uzunluğu ise 1.791 A^0 dur.

Yüksek multiplisiteli AgB_n topaklarının karardlı geometrilerine bakıldığında simetrik ve düzenli geometrik yapının AgB_8 ile başladığı, fakat en karardlı ve simetrik yapının AgB_{10} olduğu söylenebilir.



Şekil 3.13. Nötr yüksek multiplisiteli AgB_n (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.13. (devamı)

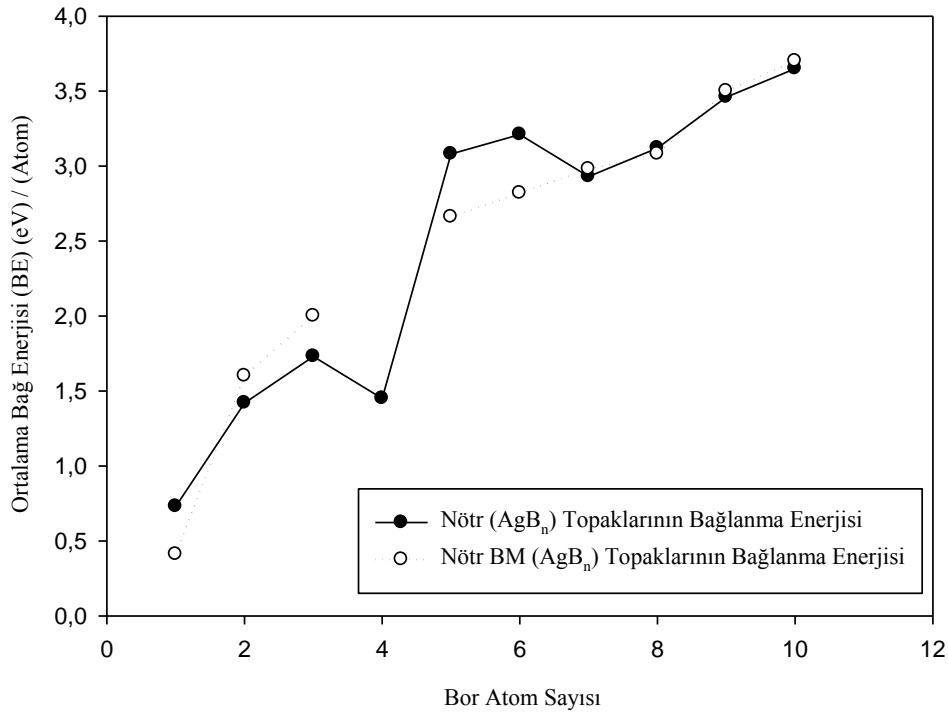


Çizelge3.7. Yüksek multiplisite AgB_n topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
AgB	4719,90	0,41	C*V	UN	410,6	2,155	2,01 / 4,89
AgB ₂	5313,39	1,60	CS	4- A''	201,5 / 1243,9	1,83	3,38 / 4,12
AgB ₃	5987,70	2,00	CS	3- A'	75,1 / 1385,7	2,059	3,15 / 2,23
AgB ₄							
AgB ₅	7337,93	2,66	C1	3-A	-116,6 / 1389,5	1,772	2,06 / 2,56
AgB ₆	8012,85	2,82	C1	4-A	101,3 / 1472,8	1,882	2,91 / 2,10
AgB ₇	8688,12	2,98	C1	3-A	66,8 / 1550,4	1,723	2,48 / 1,48
AgB ₈	9363,17	3,08	C1	4-A	-164,7 / 1159,8	1,934	3,00 / 1,17
AgB ₉	10041,5	3,50	C1	3-A	-96,7 / 1416,4	1,978	2,92 / 1,90
AgB ₁₀	10718,4	3,70	C1	4-A	40,9 / 1555,7	1,791	1,18 / 1,86

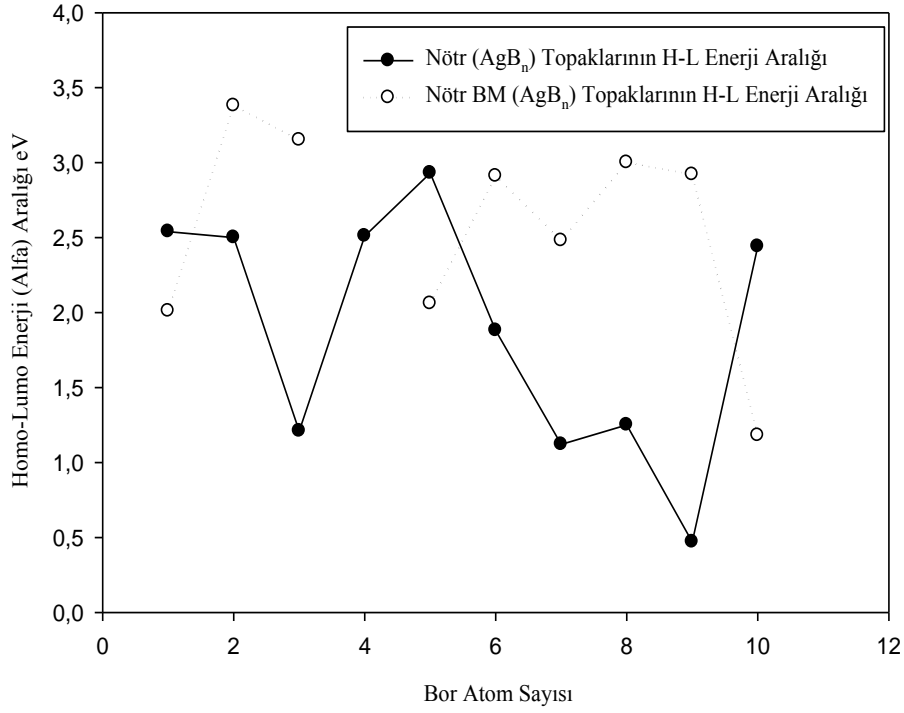
3.2.3. Topakların Enerjileri

Yüksek ve düşük multiplisiteli yapıların ortalama bağ enerjileri benzer bir eğilimle, artan bor sayısı ile artmaktadır. Daha önceki yapılarda olduğu gibi bu durum bize artan bor sayısının topak kararlılığını artırdığını göstermektedir. Genel olarak her iki grubun da enerji değerleri birbirine yakındır. En büyük fark AuB_n ($n=5$ ve 6) da görülmektedir ki, bu durum bu yapılardaki negatif titreşim frekansından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.14. Nötr AgB_n ve yüksek multiplisiteli nötr AgB_n topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına göre değişimi

Her iki grubun da homo-lumo enerji aralığı değerleri dalgalı bir davranış göstermektedir. Bununla birlikte genel olarak bakıldığında büyük multiplisiteye sahip topakların homo-lumo enerji aralıklarının diğer gruba göre daha büyük olduğu, dolayısıyla bu grubun reaksiyona girme eğiliminin daha az olduğu söylenebilir.



Şekil 3.15. Nötr AgB_n ve yüksek multiplisiteli nötr AgB_n topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi.

3.2.4. $(AgB_n)^+$ (n= 1-10) Topakları

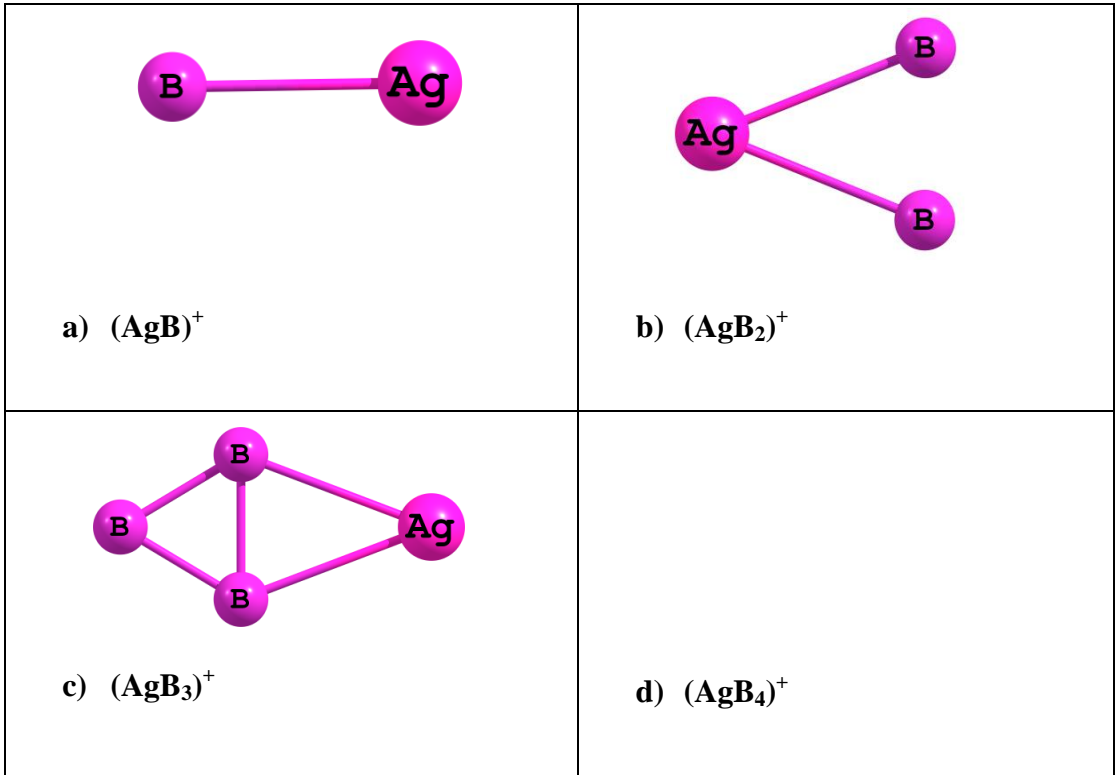
Geometri optimizasyonu yapılan $(AgB_n)^+$ (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri Şekil 3.16.'de, optimizasyon sonucunda elde edilen; topakların toplam enerjileri, bağlanma enerjileri, nokta grupları, elektronik yapıları, en düşük ve en yüksek frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları Çizelge 3.8.'de verilmiştir.

$(AgB)^+$ topağının optimize geometrisi Şekil 3.16.a.'da gösterilmiş olup toplam enerjisi yaklaşık 4631,33 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 2,225 Å olarak hesaplanmıştır. $(AuB_2)^+$ topağının kararlı geometrisi üçgen biçimindedir Şekil 3.16.b. Bu topağın enerjisi bir önceki topağa göre artarak 5304,50 eV, ortalama bağ

uzunluğu ise 2.349 \AA^0 olarak hesaplanmış, ortalama bağ uzunluğu bir önceki yapıya göre artmıştır. Bu topağa bir bor atomu eklenerak elde edilen $(\text{AgB}_3)^+$ topağının kararlı hali Şekil 3.16.c'de gösterilmiştir. Bu yapı yaklaşık eşkenar dörtgen biçimindedir. Bu topağın enerjisi kendinden önceki topağa göre $673,17 \text{ eV}$ artmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise 1.885 \AA^0 olarak hesaplanmıştır. $(\text{AgB}_4)^+$ topağının kararlı yapısı elde edilememiştir. $(\text{AuB}_5)^+$ topağı için elde edilen kararlı yapıda bulunan bor atomları geometrik beşgen yapıya benzer bir halka oluşturmuş, gümüş atomu da halkanın dışından B_5 yapısına tutunmuştur Şekil 3.16.e. Topağın toplam enerjisi artarak $7325,55 \text{ eV}$ olarak, ortalama bağ uzunluğu ise 1.695 \AA^0 olarak hesaplanmıştır. $(\text{AgB}_6)^+$ topağı için elde edilen kararlı yapı Şekil 3.16.f'de verilmiştir ve bir önceki topak ile karşılaştırıldığında bor atomları geometrik bir düzene, simetriye sahip olduğu görülür. Gümüş atomu halkaya dahil olmuştur. Topağın toplam enerjisi genel eğilime uygun olarak artmıştır. Hesaplanan enerji değeri $8005,83 \text{ eV}$, ortalama bağ uzunluğu ise $1,785 \text{ \AA}^0$ olarak hesaplanmıştır. $(\text{AgB}_7)^+$ topağının optimize geometrisinde, merkezde bulunan gümüş atomunun çevresinde bor atomları tarafından düzenli bir yarım halka Şekil 3.16.g oluşturulmamıştır. Gümüş atomu, beş tane bor atomu ile bir halka oluşturmuş, topakta bulunan iki tane bor atomu kendi aralarında bağ yaparak, halkadaki bir bor atomuna bağlanmışır. Bu yapının toplam enerjisi bir önceki topağa göre artmış, toplam enerjisi $8680,44 \text{ eV}$, ortalama bağ uzunluğu $1,762 \text{ \AA}^0$ olarak hesaplanmıştır. Yapıya bir bor atomu ilave edilerek elde edilen $(\text{AgB}_8)^+$ topağı ile birlikte Şekil 3.16.h bu gruptaki topaklarda daha düzenli ve simetrik tam halka yapılar görülmeye başlanmışır. Bor atomu kararlı yapının merkezinde bulunan gümüş atomunun çevresine simetrik dizilerek bir halka oluşturmuştur. Topağın geometrik şekli sekizgen olup bir önceki topağa göre toplam enerjisi $675,3 \text{ eV}$ artarak $9355,36 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Enerjisindeki artış genel eğilime uygundur. Ortalama bağ uzunluğu 1.947 \AA^0 olarak hesaplanmış olup, bu ortalama bağ uzunluğu da bir önceki yapıya göre artış göstermiştir. Bu da $(\text{AgB}_8)^+$ topağının oluşturduğu halkanın genişlediğini gösterir. $(\text{AgB}_9)^+$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.16.i'de gösterilmiştir. Bu yapıda, gümüş atomu kararlı yapının merkezinde, bor atomları simetrik şekilde dizilerek bir halka oluşturmuşlardır. Bu topağın geometrik şekli dokuzgen olup toplam enerjisi bir önceki topağa göre artmaya devam ederek $10034,7 \text{ eV}$ olmuştur. Ortalama bağ uzunluğu bir önceki

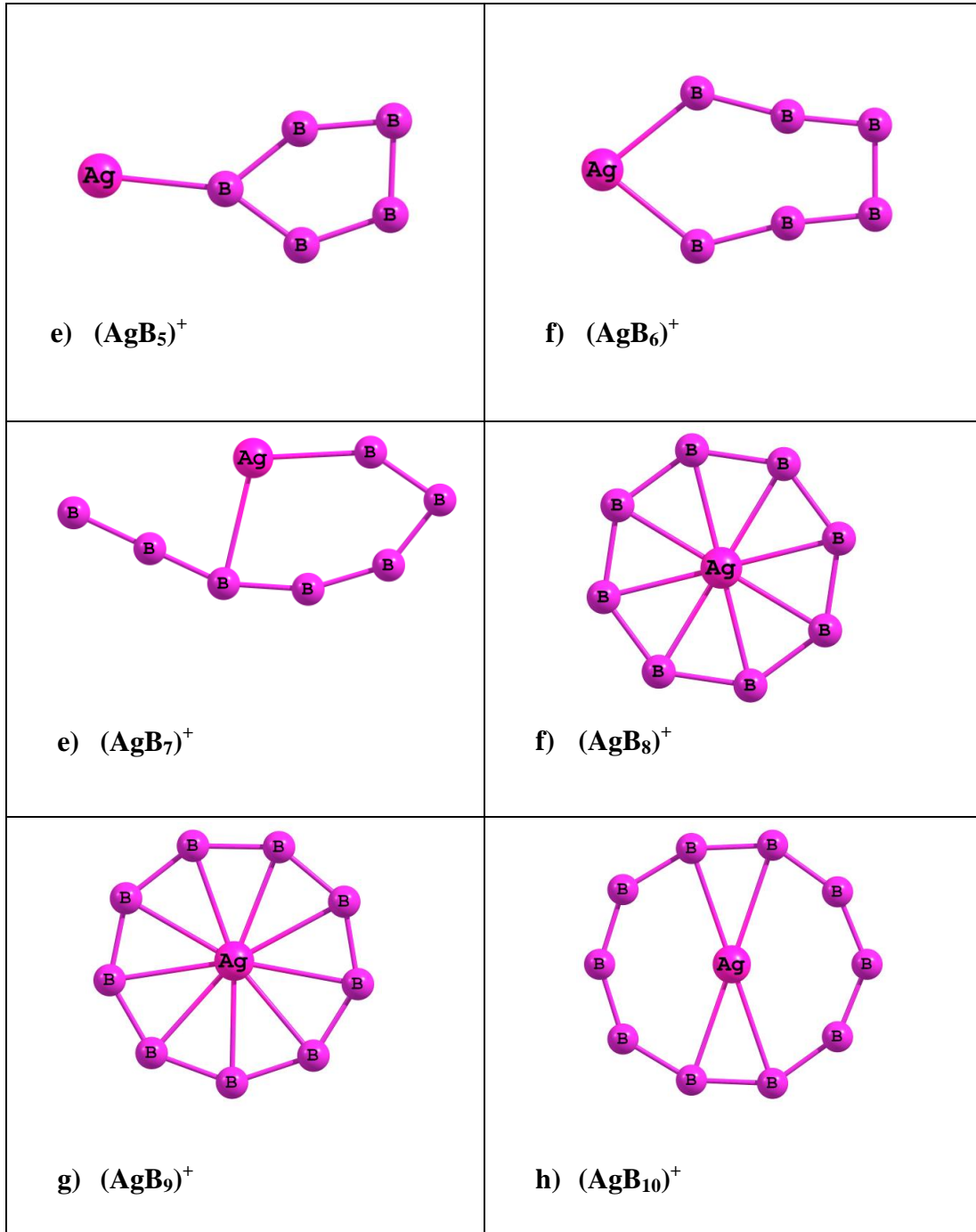
yapıya göre artarak $1,992 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Bu da bize topağın önceki kararlı yapılara göre genişlediğini gösterir. Son düzenli yapı olan $(\text{AgB}_{10})^+$ kararlı yapısı ongen yapıya Şekil 3.16.j benzemektedir. Bor atomları ise Gümüş atomunun çevresine simetrik dağılarak kendi bir halka oluşturmuştur. Topağın enerjisi $683,7 \text{ eV}$ artarak $10718,4 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise $1,826 \text{ \AA}$ dur.

$(\text{AgB}_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının kararlı optimize hallerine bakıldığında simetrik ve düzenli yapının $(\text{AgB}_8)^+$ ile başladığı, en düzenli geometrik yapının $(\text{AgB}_9)^+$ olduğu söylenebilir.



Şekil 3.16. $(\text{AgB}_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.16. (devamı)



Çizelge3.8. $(AgB_n)^+$ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

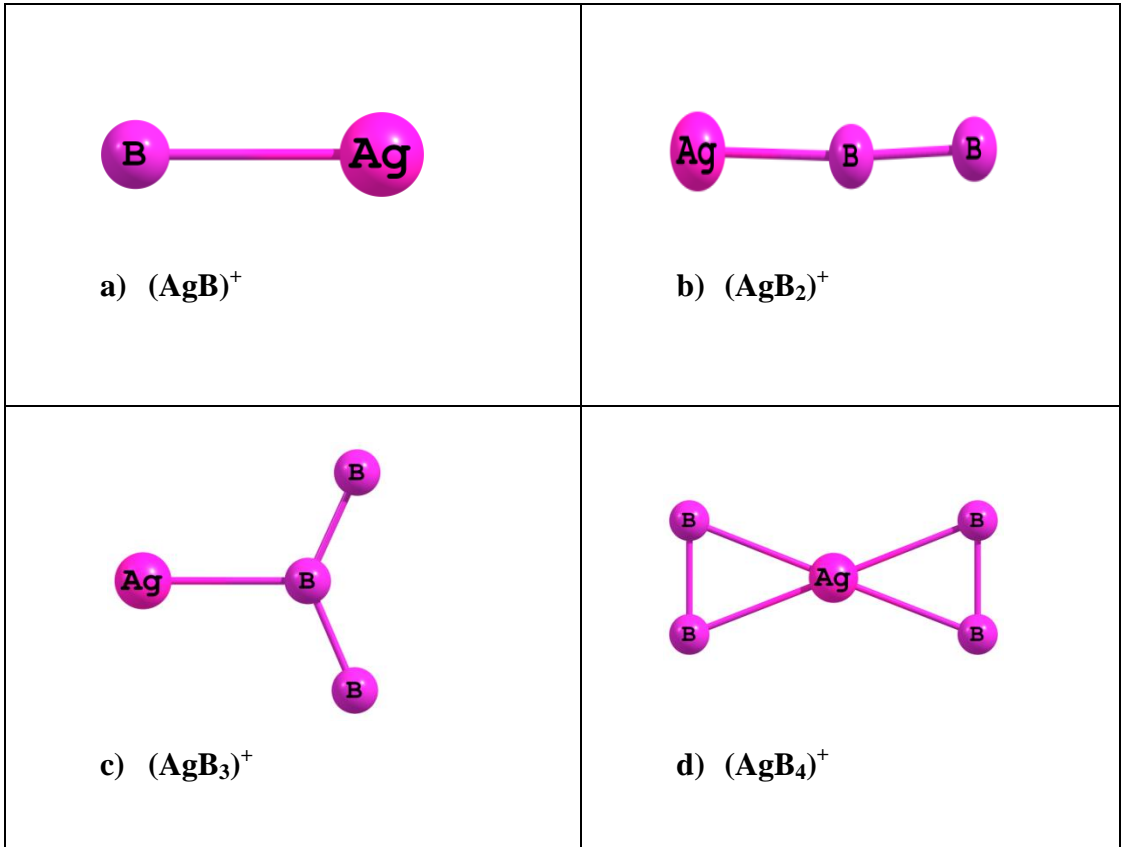
N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
$(AgB)^+$	4631,33	3,04	C*V	2-SG	343,5	2,225	3,33 /5,82
$(AgB_2)^+$	5304,50	1,35	CS	1- A'	-121,8/ 920,3	2,349	2,51
$(AgB_3)^+$	5980,42	0,18	CS	2- A'	-148,8/ 1159,8	1,885	3,40 / 2,47
$(AgB_4)^+$							
$(AgB_5)^+$	7325,55	0,59	C1	2-A	62,3/ 1290,3	1,695	3,12 / 2,50
$(AgB_6)^+$	8005,83	1,81	C1	1-A	-154,5 / 1345,5	1,785	1,45
$(AgB_7)^+$	8680,04	1,97	C1	2-A	59,4 / 1587,4	1,762	2,66 / 1,79
$(AgB_8)^+$	9355,36	2,22	C1	1-A	-201,1 / 1176,8	1,947	1,62
$(AgB_9)^+$	10034,7	2,82	C1	2-A	25,3 / 1542,7	1,992	1,34 / 1,54
$(AgB_{10})^+$	10718,4	3,70	C1	1-A	10,5 / 3529,3	1,826	0,45

3.2.5.Yüksek Multiplisiteli $(AgB_n)^+$ (n= 1-10) Topakları

Bu çalışmadaki topakların $(AgB_n)^+$ (n=1-10) multiplisitileri yükseltilecek elde edilen tüm kararlı yapılar Şekil 3.17.'de gösterilmiştir. bu gruptaki ilk yapı olan $(AuB)^+$ topağın kararlı geometrisi Şekil 3.17.a'da verilmiştir. İki atom arasındaki bağ uzunluğu $2,22 \text{ \AA}$ 'dur. Yapının toplam enerjisi $4627,38 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Düşük multiplisiteli $(AgB)^+$ topağı ile buradaki $(AgB)^+$ topağı arasındaki ortalama bağ uzunlukları farkı ise $0,005 \text{ \AA}$ 'dur. $(AgB_2)^+$ topağının kararlı geometrisi ilk yapıda olduğu gibi Şekil 3.16.b üçgen biçiminde değildir. Burada tüm atomlar bir doğru boyunca yerleşmişlerdir. Şekil 3.17.b. $(AgB_2)^+$ topağının enerjisi bir önceki $(AgB)^+$ topağına göre artmakla birlikte, bağ uzunluğu $(AgB_2)^+$ Şekil 3.16.b'ye göre

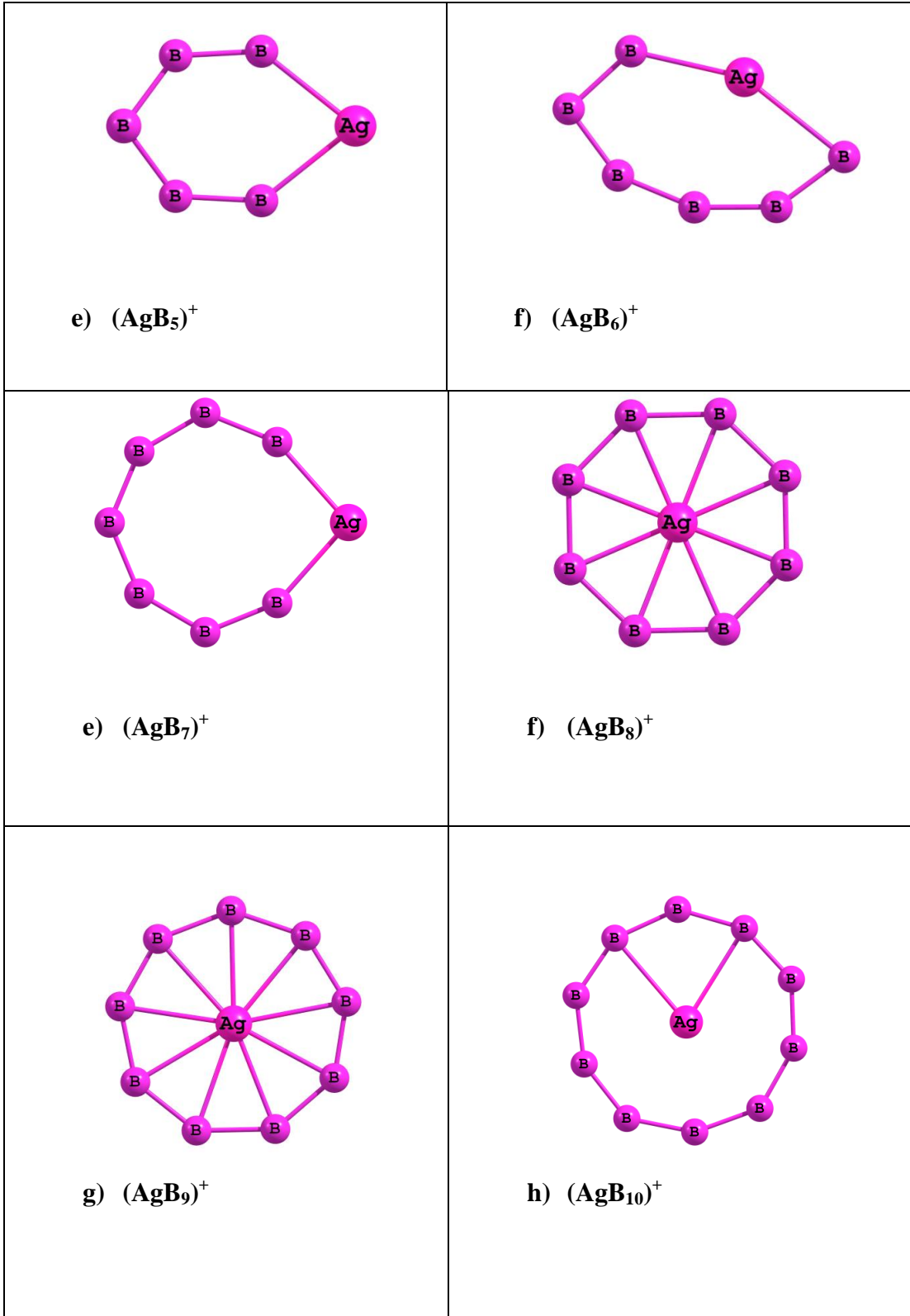
küçülerek $1,903 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. $(\text{AgB}_3)^+$ topağının kararlı geometrisi Şekil 3.17.c'deki gibidir. Topağın yapısı düşük multiplisiteli $(\text{AgB}_3)^+$ 'den Şekil 3.16.c farklıdır. Burada merkez bir bor atomunun etrafında geri kalan iki br ve gümüş atomu yerleşmiştir. Bu yapının toplam enerjisi $5985,54 \text{ eV}$ olup enerjisi kendisinden önceki topağa göre artış devam etmiştir. Ortalama bağ uzunluğu ise Şekil 3.16.c'deki yapıya göre azalarak $1,933 \text{ \AA}$ hesaplandı. $(\text{AgB}_4)^+$ Şekil 3.17.d topağının kararlı geometrisi dikdörtgen şeklindedir. Yapının merkezinde Ag atomu yer alırken borlar ikili gruplar halinde merkezin sağında ve solunda yerleşmişlerdir. Topağın enerjisi artmaya devam etmiş ve $6651,21 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise $2,164 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. $(\text{AuB}_5)^+$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.17.e'de verilmiştir. Topağın geometrisi $(\text{AuB}_5)^+$ Şekil 3.16.e'deki yapıya benzememektedir. Gümüş atomu bor halkasına dahil olmuştur. $(\text{AgB}_5)^+$ topağın yapısı altıgen geometrik yapıya benzemiştir. Enerjideki artış devam ederek $7329,7 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu artmış ve olarak $1,789 \text{ \AA}$ hesaplanmıştır. $(\text{AgB}_6)^+$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.17.f'deki gibidir. Topağın kararlı yapısına bakıldığında bir önceki yapıda olduğu gibi yine gümüş atomu bor halkasında yer almıştır. Toplam enerjisi grup içinde artmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise Şekil 3.16.f'deki yapıya göre $0,021 \text{ \AA}$ artışla $1,806 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Optimizasyon sonucunda elde edilen $(\text{AuB}_7)^+$ topağın kararlı yapısı Şekil 3.17.g'de gösterilmiştir. Gümüş atomu halka içinde kalarak kararlı yapı çemberimsi şekle dönmüştür. $(\text{AgB}_7)^+$ topağı, düşük multiplisiteli $(\text{AgB}_7)^+$ Şekil 3.16.g'ye göre daha düzenli ve simetrik bir yapıya sahiptir. Toplam enerjisi grup içinde artmaya devam ederek $8680,48 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.16.g'ye göre $0,035 \text{ \AA}$ küçülerek $1,727 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. $(\text{AgB}_8)^+$ topağın kararlı yapısı Şekil 3.17.h'da gösterilmiştir. Bu topakla birlikte daha düzenli ve simetrik yapılar görülmeye başlanmıştır. Gümüş atomu yapının merkezine bor atomları da sekizgen yapı oluşturarak merkezdeki atomun etrafına simetrik ve düzenli bir şekilde yerleşmiştir. Grubun enerjisi artmaya devam etmiş ve enerjisi $9355,2 \text{ eV}$, ortalama bağ uzunluğu $1,946 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.16.h'daki yapıya göre $0,001 \text{ \AA}$ artış göstermiştir. $(\text{AgB}_9)^+$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.17.i'de verilmiştir. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.16.i'deki yapıya göre $0,001 \text{ \AA}$ artışla $1,993 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu halkanın genişlediğini

gösterir. Gümüş atomu kararlı yapının merkezinde, bor atomları simetrik şekilde dizilerek bir dokuzgen yapı oluşturmuştur. Toplam enerjisi genel eğilime uygun bir şekilde artmaya devam ederek 10033,1 eV olarak hesaplanmıştır. $(AgB_{10})^+$ yapı ongen geometrik bir yapıya Şekil 3.17.j sahiptir. Topağın enerjisi bir önceki yapıya göre artmaya devam etmiş, enerjisi 10436 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu Şekil 3.16.j'deki yapıya göre $0,09 \text{ \AA}$ bir azalma ile $1,736 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Yapı daralmıştır. $(AgB_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının kararlı yapılarına bakıldığında simetrik ve geometrik yapının $(AuB_8)^+$ başladığı, kararlı ve düzenli yapının ise BM $(AgB_9)^+$ olduğu söylenebilir.



Şekil 3.17. Yüksek multiplisiteli $(AgB_n)^+$ ($n=1-10$) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.17. (devamı)



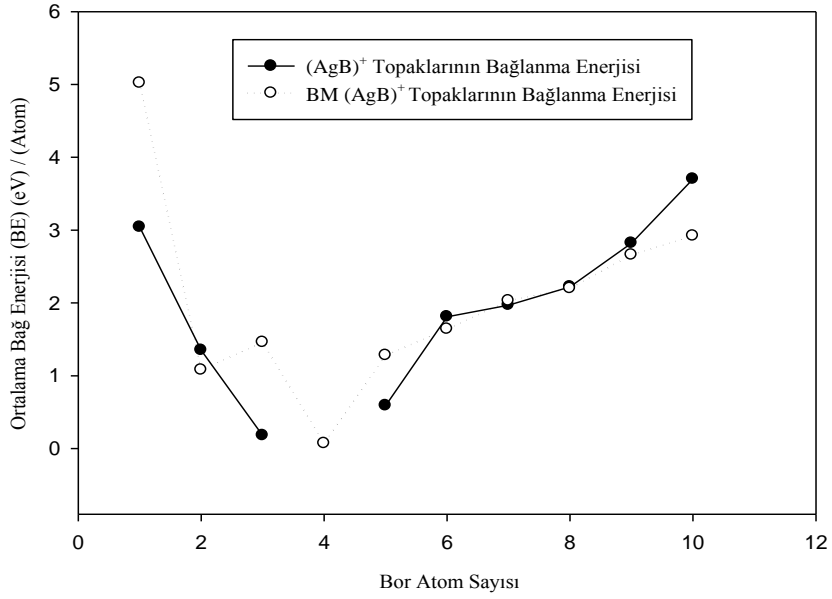
Çizelge3.9. $(AgB_n)^+$ topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
$(AgB)^+$	4627,38	5,02	C*V	UN	366	2,22	2,46 / 4,20
$(AgB_2)^+$	5305,30	1,08	CS	3- A"	192,4 / 1035,8	1,903	2,01 / 3,46
$(AgB_3)^+$	5985,54	1,46	CS	4- A"	75,6 / 1269,5	1,792	3,90 / 2,80
$(AgB_4)^+$	6651,21	0,07	C1	3-A	33 / 1002	2,164	1,84 / 2,13
$(AgB_5)^+$	7329,70	1,28	C1	4-A	-88,9 7 / 1327,8	1,789	2,46 / 1,71
$(AgB_6)^+$	8004,63	1,64	C1	3-A	78,9 / 1503,5	1,806	1,69 / 1,80
$(AgB_7)^+$	8680,48	2,03	C1	4-A	85,5 / 1541,3	1,727	2,25 / 2,15
$(AgB_8)^+$	9355,20	2,20	C1	3-A	-180,6 / 1158,4	1,946	1,46 / 1,38
$(AgB_9)^+$	10033,1	2,66	CS	4-A	-98 / 1402,6	1,993	2,81 / 1,08
$(AgB_{10})^+$	10709,8	2,92	C1	3-A	-6,6 / 1625,9	1,736	2,68 / 1,71

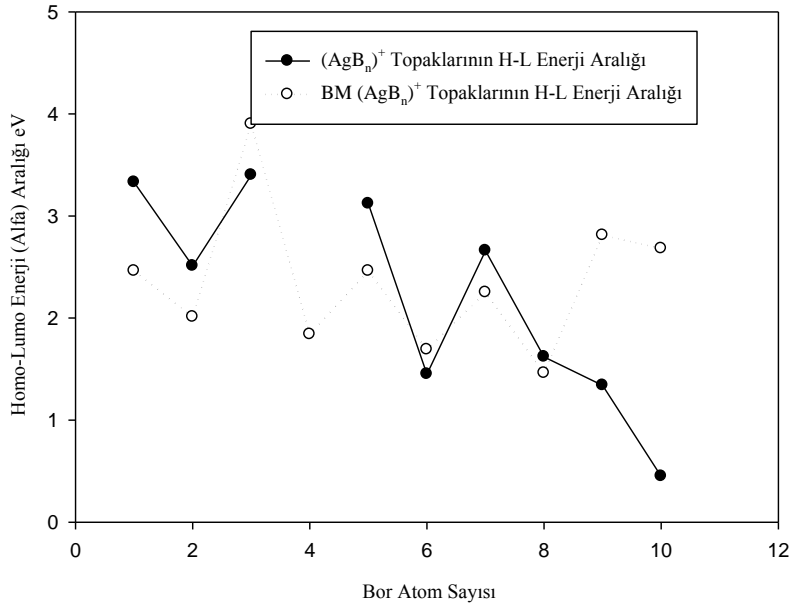
3.2.6. Topakların Enerjileri

Bu gruptaki topakların ortalama bağ enerjileri büyük oranda birbirine çok yakındır Şekil 3.18. Genel duruma uygun olarak burada da artan bor sayısının kararlılığı artırdığı söylenmektedir.

Her iki grubun da homo-lumo enerji aralığı değerleri dalgalı bir davranış göstermektedir. Bununla birlikte genel olarak bakıldığında büyük multiplisiteye sahip topakların homo-lumo enerji aralıklarının diğer gruba göre daha büyük olduğu, dolayısıyla bu grubun reaksiyona girme eğiliminin daha az olduğu söylenebilir.



Şekil 3.18. $(AgB_n)^+$ ve yüksek multiplisiteli $(AgB_n)^+$ topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına göre değişimi



Şekil 3.19. Yüksek multiplisiteli $(AgB_n)^+$ topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına göre değişimi.

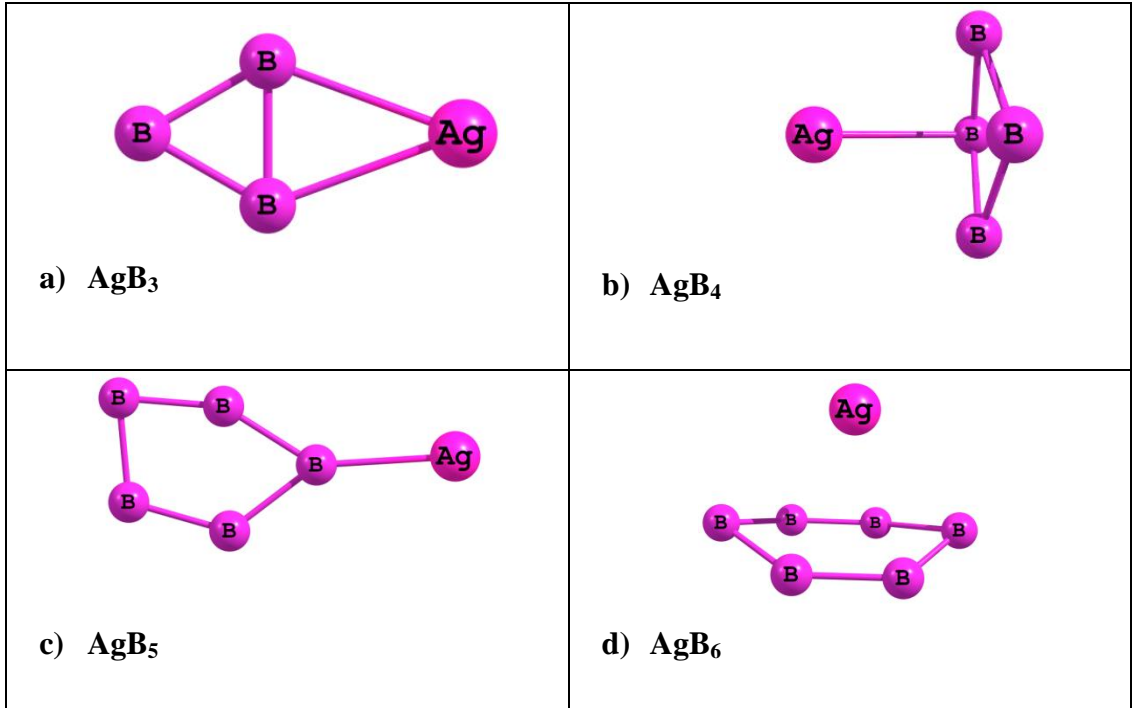
3.2.7. Düzlem Olmayan (AgB_n) ($n=3-10$) Topakları

Düzlem olmayan nötr AgB_n ($n=3-10$) topaklarının elde edilen tüm kararlı yapı geometrileri Şekil 3.20’de ve bunlara ait hesaplanan bazı fiziksel ve kimyasal özellikler Çizelge 3.10’da verilmiştir. Tüm yapıların optimizasyon öncesi ilk geometrileri üç boyutlu, piramit şeklinde çizilmiştir.

Zeminde üç tane bor atomu ile elde edilen üçgen topağın üstüne gümüş yerleştirilerek ilk geometrik yapısı oluşturulan, piramit AgB_3 topağının kararlı yapısı Şekil 3.20.a’da gösterilmiştir. AgB_3 topağı optimizasyon sonucunda düzlemsel bir yapıya dönüşmüştür. Yapının geometrik şekli eşkenar dörtgene benzemektedir. Topağın enerjisi 5988,64 eV, ortalama bağ uzunluğu $1,861 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. AgB_4 topağının kararlı yapısı Şekil 3.20.b’deki gibi olup, topağın ilk geometrik yapısı kare piramittir. Optimizasyon sonucunda topak ilk yapıyı korumuştur. Toplam enerjisi önceki yapıya göre artarak 6663,21 eV, ortalama bağ uzunluğu ise $1,795 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. AgB_5 topağının ilk geometrik yapısı beşgen piramit şeklinde olmasına rağmen bu yapıyı koruyamamıştır. AgB_5 topağının kararlı geometrik yapısına bakıldığında Şekil 3.20.c düzlemde beş tane bor atomu kendi aralarında bağ yaparak beşgen bir yapı oluşmuş, Gümüş atomuysa bu beşgen yapının dışında yer almıştır. Topağın enerjisi artarak 7340,45 eV, ortalama bağ uzunluğu ise $1,689 \text{ \AA}$ hesaplanmıştır. AgB_6 topağının ilk geometrik yapısı bir önceki topakta olduğu gibi piramittir. AgB_6 topağı için elde edilen kararlı yapı Şekil 3.20.d’de verilmiştir. Görüldüğü gibi topağın kararlı geometrisi, topağın ilk yapısını koruduğunu gösterir. Altıgen yapının uç noktalarında bulunan Bor atomları düzlemi terk ederek bir miktar gümüş atomuna yaklaşmıştır. Topağın enerjisi artmaya devam etmiştir. Ortalama bağ uzunluğu ise $1,599 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. AgB_7 topağının optimize geometrisi, ilk yapıyı Şekil 3.20.e korumuştur. Topağın enerjisi bir önceki topağa göre artmış ve 8689,46 eV, ortalama bağ uzunluğu ise bir önceki topağa göre artarak $2,040 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunlunun artması yapının genişlediğini gösterir. AgB_7 topağı ile birlikte daha düzenli, simetrik tam halka yapılar görülmeye başlanmıştır. Bir önceki topağa bir bor atomu ilave edilerek, sekizgen piramit AgB_8 topağının geometrik optimizasyonu sonucu elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.20.f’deki gibidir. AgB_8 topağı optimizasyon öncesi yapısını korumak

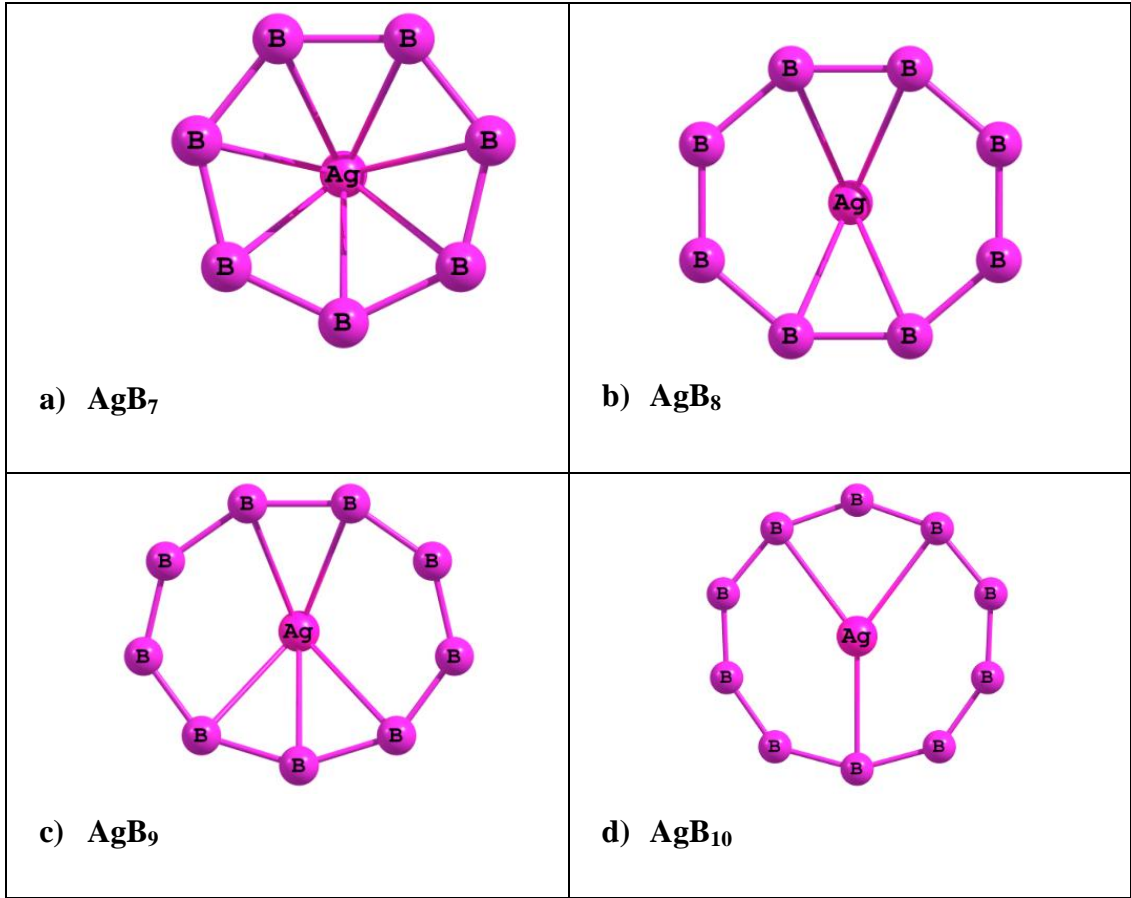
ile birlikte gümüş atomu bir miktar bor atomlarından uzaklaşmıştır. Enerjideki artışa devam ederek 9093,59 eV, ortalama bağ uzunluğu. 1,868 Å olarak hesaplanmıştır. AgB₉ topağının kararlı yapısı Şekil 3.20.g'de gösterilmiştir. Topağın geometrik yapısı ilk yapısı gibi dokuzgen piramittir. Gümüş atomu, AgB₉ topağında da optimizasyon önceki konumundan Bor atomlarından biraz uzaklaşmıştır. Enerjisi, ortalama bağ uzunluğu bir önceki topağa göre düşmüştür. Enerjisi 10041,1 eV, ortalama bağ uzunluğu ise 1,884 Å olarak hesaplanmıştır. Düzlem olmayan topakların sonuncusu olan AgB₁₀ topağının kararlı yapısı Şekil 3.20.h'daki gibidir. Piramidin tepesinde bulunan gümüş atomu, konumunu terk edip bor atomlarının merkezine yerleşmiştir AgB₁₀ topağı ilk geometrik yapısı olan piramit yapıda kalmayıp düzlem yapıyı tercih etmiştir. Yapının enerjisi önceki yapıya göre artmış olup 10717,8 eV, ortalama bağ uzunluğu 1,780 Å olarak hesaplanmıştır.

Üç boyutlu AgB_n (n=3-10) topaklarının kararlı optimize hallerine bakıldığında simetrik ve düzenli yapının (AgB₇) ile başladığı ve en düzenli yapı olduğu söylenebilir.



Şekil 3.20. Düzlem olmayan AgB_n (n=3-10) topaklarının kararlı geometrileri

Şekil 3.20. (devam)



Çizelge 3.10. Düzlem olmayan (AgB_n) topaklarının sırasıyla; toplam enerjileri (E), bağlanma enerjileri (BE), nokta grupları (NG), elektronik yapıları (EY), en düşük ve en yüksek titreşim frekansları ile homo-lumo enerji aralıkları

N	E (eV)	BE (eV)	NG	EY	Frekans En Düşük En Yüksek	Ortalama Bağ Uzunluğu	Homo/Lumo Enerji aralığı α - elektron β - elektron
AgB_3	5988,64	2,23	C1	1-A	38,33 / 1217,5	1,861	2,96
AgB_4	6663,21	2,47	C1	2-A	-105,5 / 1005,8	1,795	1,89 / 2,85
AgB_5	7340,45	3,08	C1	1-A	98,7 / 1311,7	1,689	2,93
AgB_6	8014,47	3,05	CS	2- A'	-78,5 / 1296,6	1,599	2,49 / 2,02

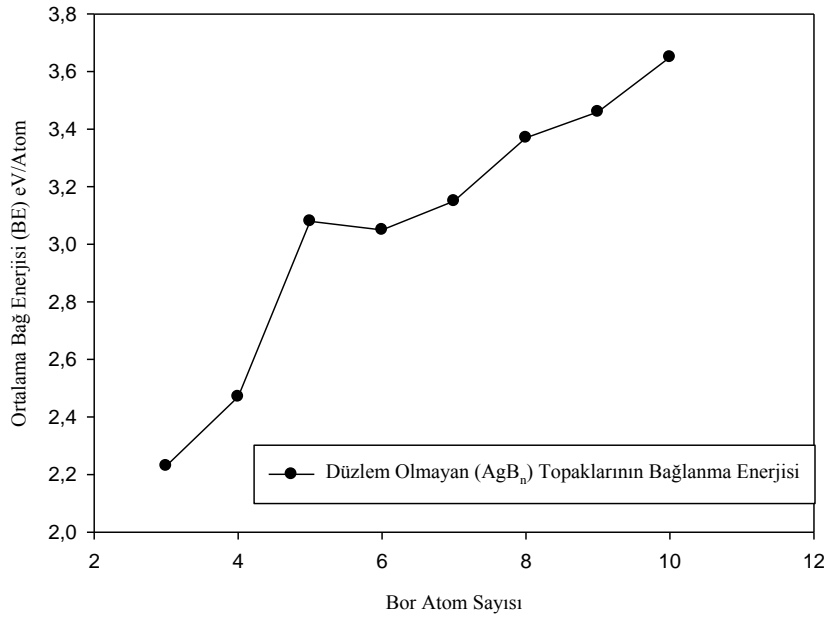
Çizelge 3.10. (devam)

AgB ₇	8689,46	3,15	C1	1-A	159,9 / 1370,7	2,040	1,60
AgB ₈	9093,59	3,37	C1	2-A	-152,7 / 1507,6	1,868	1,52 / 1,73
AgB ₉	10041,1	3,46	C1	1-A	103,3 / 1912,6	1,884	0,47
AgB ₁₀	10717,8	3,65	C1	2-A	-12,5 / 1634,7	1,780	2,44 / 1,17

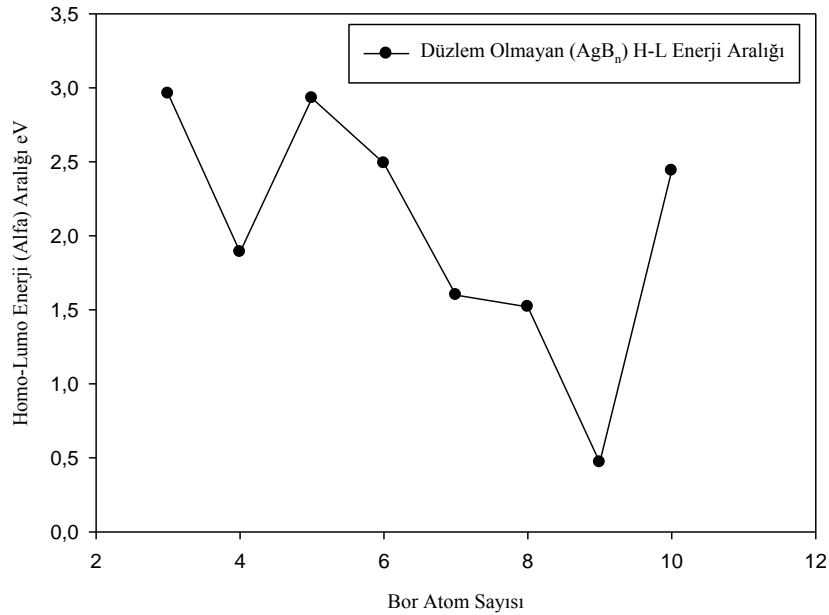
3.2.8. Topakların Enerjileri

Bu topaklarda da genel eğilim tekrar edilmekte ve bor sayısının artması ortalama bağ enerjisini artırarak kararlılığa pozitif etki yapmaktadır. Bu topakların enerjilerinin, karşılık gelen düzlem yapılarla karşılaştırıldığında daha büyük oldukları görülmektedir. Buna göre bu tür üç boyutlu ya da yarı-düzlem niteliğindeki geometrilerin düzlem yapılara göre daha kararlı oldukları söylemek mümkündür.

Bu gruba ait homo-lumo enerji aralığının bor sayısına göre değişimi Şekil 3.22’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere homo-lumo aralık değerleri de dalgalı bir davranış göstermekte olup, karşılık gelen düzlem yapılardaki davranışa benzemektedir.



Şekil 3.21. Düzlem olmayan AgB_n ($n=3-10$) topaklarının ortalama bağ enerjisinin (BE) bor atom sayısına (n) göre değişimi



Şekil 3.22. Düzlem olmayan AgB_n ($n=3-10$) topaklarının homo-lumo enerji aralığının bor atom sayısına (n) göre değişimi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

AuB_n ($n=1-10$) topaklarının nötr, yüklü ve yüksek multiplisiteli durumlarında elde edilen kararlı yapıları karşılaştırılmıştır. Bu yapılardan arasında bağ uzunlukları ve enerjileri bakımından benzeyenler olduğu gibi farklı olanları da mevcuttur. Yüksek multiplisiteye sahip (AuB_5), (AuB_7) topakları hariç diğer yüksek multiplisiteli topaklar düşük multiplisiteli eşdeğerleriyle aynı yapıya sahiptirler. Yüklü topakların geometrileri incelendiğinde AuB_6 topağında farklılık gözlenmiştir. Yüklü ve yüksek multiplisiteli yapılar yüklü ve düşük multiplisiteli yapılarla karşılaştırıldığında AuB_6 , AuB_7 yapılarında farklılıklar gözlenmiştir. Düzlem olmayan AuB_n ($n=3-10$) topakları ise optimizasyon sonucunda AuB_5 , AuB_6 , AuB_{10} topaklarının başlangıçtaki piramit yapıyı koruyamayarak düzlemsel yapıya dönüşmüşlerdir. AuB_5 , AuB_6 topaklarında altın atomu düzlemde bor grubunun dışına çıkarak, AuB_{10} topağında ise altın atomu bor halkasının merkezine yerleşerek yapı bozulmuştur.

AgB topaklarının nötr durumlarında elde edilen kararlı yapıları, yüklü (AgB_n)⁺ topakları ile, BM (AgB_n) topağı BM (AgB_n)⁺ topaklarının Gümüş Bor mesafeleri bakımından veya ortalama bağ uzunlukları farklılık göstermekle birlikte biçim olarak birbirine benzeyen kararlı yapılardır. Nötr haldeki (AgB) topaklarının multiplisitelileri büyütüldüğünde BM (AgB_n) topakları, nötr haldeki biçimlerini AgB_8 , AgB_9 , AgB_{10} korumuş, diğer topaklar korumamıştır. Topakların yükleri +1 olarak ayarladığında (AgB_n)⁺ topakları nötr haldeki biçimlerini büyük ölçüde korurken, sadece (AgB_6), (AgB_7)⁺ topaklarında farklılık görülmüştür. Büyük multiplisite (AgB_n)⁺ topaklarının kararlı geometrileri nötr durumlarından biçim olarak farklı olan (AgB_2)⁺, (AgB_3)⁺, (AgB_6)⁺ topakları nötr durumlarına göre farklılık gösterir. Düzlem olmayan AgB_n ($n=3-10$) topakları ise optimizasyon sonucunda AgB_3 , AgB_5 , AgB_{10} topakları piramit yapıyı korumayarak düzlemsel yapıyı tercih etmiştir. AgB_3 , AgB_5 topaklarında gümüş atomu düzlemde bor atomlarının dışına çıkmasıyla, AgB_{10} topağında ise gümüş atomu bor atomlarının merkezine yerleşerek yapı bozulmuştur.

AuB_n , AgB_n topaklarının hem nötr, hem de yüklü durumları ile yüksek ve yüksek multiplisiteli durumları ayrı ayrı incelenmesi sonucunda, bor atom sayısı (n) arttıkça

toplam enerji (E) azalmıştır. BE (bağlanma enerjisi) = $E_{TOP} - E_{Sc-n}$ tane B *EB/ N tane atom sayısı Formülü kullanılarak ortalama bağ enerjileri bulundu. Ortalama bağ enerjilerinin, bor molekül sayısına (n) değişimini gösteren grafikler elde edildi. Burada toplam enerjinin sürekli bir azalışından ve n molekül sayısı artışından dolayı bağlanma enerjisi azalma eğilimindedir. Ortalama bağ enerjisi grafiklerinde AuB_n Şekil 3.3.- Şekil 3.7.- Şekil 3.10 da, AgB_n Şekil 3.14, Şekil 3.18, Şekil 3.21 de bu durum gösterilmiştir.

AuB_n, AgB_n topaklarının homo-lumo (Alfa) enerji aralıklarının bor atom sayısına bağlı olarak değişimlerinin gösterildi. AuB_n, AgB_n topaklarının homo-lumo (Alfa) enerji şekillerinde AuB_n (Şekil 3.4 Şekil 3.8 Şekil 3.11) de, AgB_n Şekil 3.15 Şekil 3.19 Şekil 3.21 de görüldüğü gibi, yüklü topakların homo-lumo enerji aralıkları değerinde, nötr topaklara göre çok daha büyük bir artış olması nedeniyle, bu topakların nötr topaklara göre daha kararlı yapılara sahip olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, Au, Ag ve Bor atomlarının optimizasyon sonucunda elde edilen topaklarında, toplam enerjileri (E) düşük olanlarının ve negatif titreşim frekansı olmayan yapılarının daha kararlı topak olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980).
- [2]. Rahman A. and Stillinger. F.H.J. Chem. Phys. 55, 336 (1971).
- [3]. W. Khon and L. J. Shom, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
- [4]. R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Teory of Atoms and Molecules, Oxford University, New York, 1989.
- [5]. J. K. Labanowski and J. Andzelm, Density Functional Methods in Chemistry, Springer-Verlag New York, Inc. New York, New York, 1991.
- [6]. T. Ziegler, Chem. Rev, 91, 651 (1991).
- [7]. P. Hohenberg and W. Khon, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964).
- [8]. K. Kim, K. D. Jordan, and T. S. Zwier, J. Am. Chem. Soc. 116, 11568(1994).
- [9]. B. J. Mhin, J. Kim, S. Lee and K. S. Kim, J. Chem. Phys. 100, 4484(1994).
- [10]. Drexler K.E., "Nanosystems: Molecular machinery, manufacturing, and computation", Wiley Interscience, 18–22, (1992)
- [11]. Başaran E. ve Ayhan A., "Nano teknoloji; Dünden Bugüne Türkiye' de Bilim-Teknoloji ve Geleceğin Teknolojileri ", Beta Yayını, 5: 379–388 (2002).
- [12]. Haberland H., Clusters of Atoms and Molecules, Springer-Verlag, Berlin, 207-250, 1994.
- [13]. Halıcıoğlu T. and Bauschlicher CW., 1988. Physics of microcluster, Rep. Prog. Phys. 51, 883-921.
- [14]. Eryürek M. 1996. Moleküler dinamik simülasyonları ile Nin (N=4,5,6) kümelerinin katı-sıvı faz geçişleri, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak
- [15]. Belyakova O.A. and Slovokhotov L., 2003. Structures of large transition metal clusters, Russian Chemical Bulletin, 52, 2299-2327.
- [16]. Erkoc S., 1998. Physics of clusters, ARI 51, 11-14.
- [17]. Özdoğan C., 1996. Molecular-dynamics computer simulation of copper clusters: structural stability, energetics, and melting, Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [18]. Fatih Ahmet ÇELİK "Geçiş Metali Alaşımlarında Amorf Yapıdan Kristal Yapıya Dönüşümün Moleküler Dinamik Yöntemi İle İncelenmesi", Doktora Tezi, 2010

- [19]. Habashi F., Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, Germany 1997.
- [20]. Adak L., Altın Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği, İstanbul.
- [21]. Altıntepe M., 2003. Altının farklı iç çözeltilerin de çözünmedavranışı,
- [22]. Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [23]. Yılmaz A. , " Her Derde Deva Hazinemiz Bor "TÜBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara, 1-6 (2002).
- [24]. Kocakuşak S., Akçay K., Ayok T. ,Koroğlu J., Savaşçı T. ve Tolun R., 'Akışkan Yatakta Bor Oksit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi', Tübitak Araştırma Merkezi, Rapor No: KM 323-330 (1998).
- [25]. Madencilik közel ihtis komisyonu, Endüstriyel hammaddeler alt komisyon kimyasanayihammaddelericilt II, DPT, Ankara, 41-46 (2001).
- [26]. Şener S., Özbayoğlu G. ve Demirci Ş., "Changes in The Structure of Ulexite on Heating", Thermochimica Acta, 107-112 (1997).
- [27]. Moleküler ve Kristal Bor Bileşiklerinin Yoğunluk Fonksiyonu Teorisiyle İncelenmesi Aliye Demet DEMİR AĞ Yüksek Lisans Tezi 2006
- [28]. Lie K., Hoier R. and Brydson R., "Theoretical site and symmetry-resolved density of states and experimental EELS near-edge spectra of AlB₂ and TiB₂", Physical Review B, 61(3), (2000).
- [29]. Jensen F., "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley & Sons Ltd, New York, 120-150 (1999).
- [30]. Pulay P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules", Mol. Phys., 17:197 (1969).
- [31]. Pulay P., "Analytical Derivative Methods in Quantum Chemistry, Ab initio Methods in Quantum Chemistry -11", Ed. By K.P. Lawley, John Wiley and Sons Ltd, New York, 27-95 (1987).
- [32]. Hohenberg P., Kohn W., "Inhomogeneous electron gas", Phys. Rev., 136(3B): 864-875 (1964).
- [33]. Geerlings P., Proft F.D., Langenaeker W., "Density Functional Theory: A bridge between chemistry and physics", Free University of Brussels (VUB): 15-84 (1998).

- [34]. Jensen F., "Introduction to computational chemistry", John Wiley & Sons Ltd., Amsterdam: 181-196 (1999).
- [35]. Stewart J., In "Quantum chemistry program exchange catalog", Indiana University, Blumington, 14: 455-488 (1983).
- [36]. Gill P. M. W., "DFT, HF and self consistent field", Enc. Of Comp. Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, New York: 65-87 (1996).
- [37]. Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B., Binkley J. S., "Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", International Journal of Quantum Chemistry Symposium, 13: 225-233 (1979).
- [38]. Pulay P., "Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries", Molecular Physics, 17: 197-205 (1969).
- [39]. Geerlings P., Proft F.D., Langenaeker W., "Density Functional Theory: A bridge between chemistry and physics", Free University of Brussels (VUB): 15- (1998).
- [40]. LieK., Hoier R. And Brydson R., "Theoretical site-and symmetry-resolved density of states and experimental EELS near-edge spectra of AlB₂ and TiB₂", Physical Review B, 61(3), (2000).
- [41]. Slater J.C., "The theory of Complex Spectra", Phys. Rev., 34: 1293-1305 (1929).
- [42]. Csizmadia G. L., "Computational Adv. In Organic Chem.: Molecular Str. And Reactivity", Ed. By Öretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers., Canada: 562-565 (1992).
- [43]. Schlegel H. 2006
- [44]. YavuzSelimSar, "Bazı 1,4-Dipolar SikloKatılmaReaksiyonlarınınTeorikYöntemlerleİncelenmesi" YüksekLisansTezi, 2008.
- [45]. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E. Robb M.A., Cheeseman; "Revision A.9 ed." ; Gaussian, Inc: Pittsburgh PA, 356-362(1998).

