

T.C.

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİR YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ ÇALIŞMASI: $M-(H_2O)_n$
($M=Be, Ca, Rb, Pd, Cs, Sr$) TOPAKLARININ KARARLI
DURUMLARI VE KATKI ATOMLARININ $(H_2O)_n$ KAFES YAPISI
İÇİNDEKİ DAVRANIŞLARI

Yasemin NİYAZOĞLU

Haziran - 2008

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİR YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ ÇALIŞMASI: $M-(H_2O)_n$ ($M=Be, Ca,$
 Rb, Pd, Cs, Sr) TOPAKLARININ KARARLI DURUMLARI VE KATKI
ATOMLARININ $(H_2O)_n$ KAFES YAPISI İÇİNDEKİ DAVRANIŞLARI

Yasemin NİYAZOĞLU

Haziran – 2008

Fen Bilimleri Enstitü Müdürünün onayı.

20 / 07 / 2008

Doç. Dr. Burak BİRGÖREN

Müdür V.

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

Prof. Dr. İhsan ULUER

Anabilim Dalı Başkanı

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

Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

Danışman

Prof. Doç. Dr. Saffet NEZİR

Doç. Dr. Sedat AĞAN

Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

ÖZET

BİR YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ ÇALIŞMASI: M-(H₂O)_n (M=Be, Ca, Rb, Pd, Cs, Sr) TOPAKLARININ KARARLI DURUMLARI VE KATKI ATOMLARININ (H₂O)_n KAFES YAPISI İÇİNDEKİ DAVRANIŞLARI

NİYAZOĞLU, Yasemin

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Yrd. Doç. Dr. E. Kamil YILDIRIM

Haziran – 2008, 86 sayfa

Yoğunluk Fonksiyonu kullanarak yapılan bu çalışmada katkısız (H₂O)_n (n=2-10) topaklarının kararlı geometrilerini ve radyoaktif maddelerin kafes yapı içerisinde davranışları incelendi. Yapılan hesaplamalar B3YLP ve LANLDZ2 basis setlerini ile Gaussian 03 program kullanarak yapıldı. Katkısız (H₂O)_n topaklarının elde edilen kararlı yapılarının ortasına nükleer santrallerden doğaya salınan radyoaktif elementler yerleştirildi ve katkılı topakların M-(H₂O)_n optimizasyon işlemi yapıldı. Ayrıca elde edilen kararlı geometrilerin toplam enerjileri, ortalama bağ enerjileri, nokta grupları, elektronik durumları, homo-lumo enerji aralıkları, en düşük ve en yüksek frekansları hesaplanarak rapor edildi.

Anahtar Kelimeler: Topaklar, Yoğunluk Fonksiyonu Teorsî (DFT), Gaussian 03

Berilyum(Be), Kalsiyum (Ca), Rubidyum (Rb), Paladyum (Pd),

Sezyum (Cs), Stronsiyum (Sr)

ABSTRACT

A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY: INVESTIGATION OF STABLE STRUCTURES OF $M-(H_2O)_n$ ($M=Be, Ca, Rb, Pd, Cs, Sr$) CLUSTERS AND BEHAVIOUR OF DOPING ATOMS IN THE $(H_2O)_n$ CAGE STRUCTURES

NIYAZOĞLU , Yasemin

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics, M. Sc. Thesis

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

June - 2008, - 86 pages

In this study we have investigated the stable structures of the $(H_2O)_n$ ($n=2-10$) clusters and behavior of the radioactive atoms in the cage structures of $(H_2O)_n$ clusters by means of density functional theory (DFT). We have performed all the calculations by using the Gaussian 03 program with the B3LYP level of theory. LANDZ2 basis set is employed for the calculations. Radioactive atoms are chosen among the ones which were spread from the nuclear power plants to the nature. They were placed in the middle of the stable $(H_2O)_n$ cage structure and geometry optimization of the new clusters $M-(H_2O)_n$ were performed. We have also reported total energies, averaged binding energies, point groups, electronic states, homo-lumo energy gap, the lowest frequency, the highest frequency.

Key Words: Clusters, Density Functional Theory (DFT), Gaussian 03, Beryllium (Be), Calcium (Ca), Rubidium (Rb), Palladium (Pd), Cesium (Cs), Strontium (Sr)

Aileme

TEŐEKKÖRLER

Bu alıőma boyunca daima yardım ve desteklerini gördüğüm danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM'a ve her yönüyle beni destekleyen ve yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. M. ATİŞ' e teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca, ankaya Üniversitesi Rektörü Sayın Prof. Dr. Ziya GÜVENÇ hocaya verdiği destekten dolayı teşekkür ederim.

Bu alıőma 2006/9 numaralı Bap projesince de desteklenmiştir. Bu desteğinden ve sağladığı diğerk imkanlardan dolayı Kırıkkale Üniversitesi'ne de teőekkürü borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

| | |
|--|----|
| 3.1. (H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları..... | 17 |
| 3.2. Be-(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları | 24 |
| 3.3. Ca-(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları | 32 |
| 3.4. Rb-(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları..... | 40 |
| 3.5. Pd-(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları..... | 48 |
| 3.6. Cs ¹³⁵ -(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları..... | 56 |
| 3.7. Sr ⁸⁹ -(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları..... | 63 |
| 3.8. Sr ⁹⁰ -(H ₂ O) _n Topaklarının Minimum Enerjili Yapıları..... | 70 |
| 4.1. (H ₂ O) _n ve M-(H ₂ O) _n Topaklarının Ortalama Bağ Enerjisinin Atom Sayısına (n) Göre Değişimi..... | 75 |
| 4.2. (H ₂ O) _n ve M-(H ₂ O) _n Topaklarının Homo-Lumo Enerji Aralığının Atom Sayısına (n) Göre Değişimi..... | 76 |
| 4.3. (H ₂ O) _n ve M-(H ₂ O) _n ⁺¹ Topaklarının Homo-Lumo Enerji Aralığının Atom Sayısına (n) Göre Değişimi..... | 77 |
| 4.4. (H ₂ O) _n ve M-(H ₂ O) _n ⁻¹ Topaklarının Homo-Lumo Enerji Aralığının Atom Sayısına (n) Göre Değişimi..... | 78 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

- 3.1. $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (Be), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları.....18
- 3.2. Be- $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (Be) Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo -Lumo Enerji Aralıkları.....27
- 3.3. Ca- $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları.....35
- 3.4. Rb- $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları.....43
- 3.5. Pd- $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları.....51
- 3.6. Cs^{135} - $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları.....59
- 3.7. Sr^{89} - $(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları.....66

| | |
|---|----|
| 3.8. $\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları..... | 73 |
|---|----|

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-----|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | vii |
| İÇİNDEKİLER | x |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM | 7 |
| 2.1. Simülasyon Teknikleri ve Hesaplama Yöntemleri..... | 7 |
| 2.2. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi..... | 8 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI | 14 |
| 3.1. Katkısız (H ₂ O) _n (n=1-10) Topaklar..... | 14 |
| 3.2. Katkılı M-(H ₂ O) _n Topakların Geometrileri..... | 19 |
| 3.2.1. Be-(H ₂ O) _n (n=1-4, 8, 10) Topakları | 19 |
| 3.2.2. Ca-(H ₂ O) _n (n=1-4,8,10) Topakları..... | 27 |
| 3.2.3. Rb-(H ₂ O) _n (n=1-4, 8, 10) Topakları | 35 |
| 3.2.4. Pd-(H ₂ O) _n (n=1-4, 8, 10) Topakları | 43 |
| 3.2.5. Cs ¹³⁵ (H ₂ O) _n (n=1-4, 8, 10) Topakları..... | 51 |
| 3.2.6. Sr ⁸⁹ -(H ₂ O) _n (n=1-4, 8, 10) Topakları | 59 |
| 3.2.7. Sr ⁹⁰ -(H ₂ O) _n (n=1-4,8,10) Topakları | 66 |
| 3.3. Topakların Enerjileri..... | 73 |
| 4. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 79 |

| | |
|----------------|----|
| KAYNAKLAR..... | 83 |
|----------------|----|

1. GİRİŞ

Richard Feynman tarafından 1960 yılında başlayan ve 1974 yılında Tokyo Üniversitesinde Norio Taniguchi tarafından ortaya atılan mevcut teknolojilerinin daha ileri düzeyde duyarlılık ve küçültülmesi olarak nitelendirilen nanoteknolojide son zamanlarda önemli gelişmeler olmuştur. Nanoteknoloji nanoölçekli maddelerin olağanüstü özelliklerinin fark edilmesiyle bu özelliklerin bir kısmının ortaya çıkarılması ve insanoğlunun atomu kontrol altına almasını amaçlamıştır. Nanoölçekli materyaller, bulk materyallere göre daha farklı ve üstün fiziksel özellikler (mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal) gösterebilmektedirler. Böylece daha kuvvetli, daha hafif veya daha farklı şekillerde ısı ve elektrik iletme özelliklerine sahip malzemelerin üretilmesi olasıdır. Ayrıca bu tür malzemelerin manyetik ve optik özelliklerinde de önemli farklılıklar olabilmekte ve hatta renkleri bile değişebilmektedir. Bunun gibi malzemelerin daha önce bilinmeyen özelliklerinin ortaya çıkarılması ve bunların verimli bir şekilde insanlığın hizmetine sunulması ile hayat standartlarında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Son yıllarda fizik, kimya, biyoloji, elektronik ve tıp gibi birçok alanda küçük sistemlere yönelme eğilimini artırmıştır.

Topaklar nanoteknolojinin temel taşlarındandır ve çeşitli sayıdaki atomların veya moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları kararlı yapılardır. Bu yapılar aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerden oluşabilir. Topaklar büyüklüklerine, onu oluşturan parçaların durumuna veya bileşimine göre farklı özellikler gösterir. En önemli özelliklerinden birisi amaca yönelik materyal

dizaynında kullanılabilme potansiyelidir. Bu sayede boyutları 1 ile 100 nm arasında değişen, gelişmiş özelliklere sahip malzemelerin tasarımları söz konusu olabilir. En az birkaç yüz en fazla bin atom veya molekül içeren, boyutları 1-3 nm arasında değişen topaklar küçük topak, binlerce atom veya molekül içeren topaklar ise büyük topak olarak adlandırılır. Topaklar aralarında yaptıkları kimyasal bağ çeşidine göre de sınıflandırılabilirler. Serbest halde bulunan elektronların (iletim elektronları), pozitif çekirdeklerle elektrostatik etkileşmesiyle oluşan metalik bağ özelliğine sahip topaklar, Alkali metal topakları arasında görülür. Bazı topaklarda atomlar zıt yüklü iyonların çekme kuvveti ile birbirlerini kuvvetlice tutarlar. Aralarında iyonik bağ vardır. Bu bağ çeşidine (NaCl)_n örnek verilebilir. Bazı topaklar ise germanyum (Ge) ve silisyum (Si) atomlarında olduğu gibi, elektron ortaklığına dayanan kovalent bağ ile birbirlerine bağlıdır. Kapalı kabuk atomlarından oluşan topaklarda atomlar arasında Van der Waals bağı görülür. Birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanan su (H₂O) molekülleri arasında oluşan hidrojen bağı da topakların yaptıkları bağ çeşitleri arasındadır.

Topakların bulk yapılara göre farklı özellikler göstermesinin nedenleri arasında, yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmaları (geniş ölçüde yüzey atomlarına sahip), nano boyuta kuvantum etkilerinin daha belirgin hale gelmesi, bağ yapısının değişmesi gibi nedenler sayılabilir. Topaklar ile ilgili yapılan çalışmalar, nanoskobik ve makroskobik dünya arasında bir bağ kurulması açısından da önemlidir. Örneğin, normal boyutlarda yarıiletken bir kristal olan silisyum, nano-ölçeklere küçüldüğünde iletken olabilmektedir. Yine reaktif bir malzeme olmayan altın, nanoboyutlara indirgendiğinde kimyasal reaksiyonlara girebilmektedir.

Gelişen teknoloji, bu alanda yapılan deneysel ve teorik uygulamaların yanında, bilgisayar ortamında simülasyon tekniklerinin kullanılmasıyla mikro yapıdaki olayların incelenmesine olanak sağlamıştır. Deney ve teorinin yeterli olmadığı bazı durumlarda simülasyondan faydanlanmak kaçınılmaz olmuştur. Simülasyon sayesinde teorik olarak çözülmesi zor ve karmaşık sistemlerin ve laboratuvar ortamında incelenmesi pahalı ve zaman alan deneylerin bilgisayar ortamında gerçekleştirilmesi mümkündür. Simülasyon teknikleri arasında, çok sayıda atom veya molekülden oluşan topakları hem dinamik hem de statik özelliklerinin hesaplanabildiği Moleküler Dinamik metodu (MD), basitçe rastgele üretilmiş sayılar kullanarak çözüme ulaşan ve bir istatistiksel simülasyon modeli olan Monte Carlo (MC), doğal genetik çeşitlilik ve doğal seçim prensibine dayanan Genetik Algoritma (GA) ve elektron yoğunluğunu kullanan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Teori, DFT) teknikleri arasında sayılabilir⁽¹⁻⁹⁾. Simülasyon teknikleri ile, atom topaklarının kararlı izomerleri, izomerler arası geçişler, erime ve parçalanma dinamikleri, elastik ve termodinamik özelliklerin hesaplanması, yapısal kusurlar, atomik yayılım ve süperiyonik iletkenler vb. gibi olayları incelemek mümkündür. Literatürde atom ve molekül topaklarıyla ilgili birçok çalışmalara rastlamak mümkündür⁽¹⁰⁻¹⁸⁾.

Bu çalışma da insan hayatı için çok önemli bir yer teşkil etmesinin yanı sıra gerek kimyasal, fiziksel, biyolojik ve çevresel özelliklerinden dolayı gerekse göstermiş olduğu anormal özelliklerden dolayı bilim dünyasında da önemli bir yeri olan su moleküllerinin oluşturduğu topakları ve bunların bazı radyoaktif atomlarla olan etkileşmelerini incelenecektir.

Su molekülünün iki hidrojen ve bir oksijenden oluştuğu, ilk defa 1781 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedildi. Hidrojen bağıyla birbirine bağlı olan su molekülleri oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar. Diğer sıvılardan farklı özelliklere sahiptirler ve daima yüzeyden başlayarak donmaları denizaltındaki canlıların yaşabilme nedenidir. Suyun yüzey geriliminden dolayı gemiler ve bazı canlılar üzerinde yüzebilmekte ve termal özelliğinden dolayı büyük su kütleleri geç ısınıp geç soğumaktadır. Küçük su damlaları milyonlarca mikro organizmayı barındırabilmekteyken yeryüzündeki canlıların %55-95 oranında sudan oluşmaktadır.

Canlı hayatının devamı için mutlak ihtiyaç olan su, yaklaşık olarak sayısı 15 milyonun üzerinde bulunan kimyasal elementler arasında sıvı fazının yoğunluğunun katı fazının yoğunluğundan daha fazla olan tek element olmasıyla da dikkat çekicidir. Su nano yapıları, asit yağmurlarının oluşumu, su damlaları oluşumu, bulutların güneş ışığını soğurması, mikro emilsiyon oluşumu ve birçok çevresel olayların direkt olarak içinde olmasından dolayı en önemli zayıf bağlı kompleks yapılar arasındadır⁽¹⁹⁾. Su nano yapılarının özellikleri ve yapıları uzun bir süredir geniş bir şekilde araştırılmaktadır⁽²⁰⁻³³⁾. Su nano yapıları üzerinde detaylı bir şekilde yapılan araştırmalar, moleküller arası kimyasal problemlerin geniş bir kısmına ve hidrojen bağı içeren biyokimyanın birçok alanına yardımcı olur⁽²¹⁾. Çalışmaların büyük bir kısmı H₂O molekül sayısındaki değişikliğe bağlı olarak küçük su topaklarının spektral ve yapısal özelliklerindeki değişimleri üzerine odaklanmıştır^(23,34,35). Küçük su topakları üzerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen bilgiler, deneysel olarak bulunamayan ve kolay hesaplanamayan büyük sistemler için veya bulk su için su-su etkileşimleri hakkında bilgi verir⁽³⁶⁾. İki su molekülü ile ilgili ilk teorik çalışma 1968 yılında Morokuma ve Pedersen⁽³⁷⁾ tarafından yayınlanan

ab-initio hesaplamasıdır. Sıvı haldeki su için gerçekleştirilen ab-initio hesaplamalarından O-H uzunluğu 0.991 Å, H-O-H açısı 105.5⁰ olarak elde edilirken⁽³⁸⁾, nötron kırınımı deneylerinde ise O-H uzunluğu 0.970Å, H-O-H açısı 106⁰ olarak elde edilmiştir⁽³⁹⁾. Sabato ve arkadaşları⁽⁴⁰⁾ tarafından yapılan çalışmada Genetik Algoritma ve DFT metodu ile TIP ailesi (TIP3, TIP4, TIP5) ve ST2 potansiyelini kullanarak (H₂O)_n n=2-13 için global minimum yapısını araştırdılar. Elde edilen sonuçlar bu yapıların düzenli çokgenler şeklinde olduğunu ortaya koydu. Güvenç ve arkadaşları⁽³⁶⁾ ikili ve dörtlü su moleküllerinin yapısal ve dinamik özelliklerinin incelediler. Maheshwary ve arkadaşları⁽⁴¹⁾ (H₂O)_n n=8-20 su topaklarının yapılarını ve kararlı durumlarını ab-initio hesaplamaları yardımıyla incelediler. Bu aralıktaki çok sayıda olası su topağı yapısı üzerinde 6-31G(d,p) ve 6-311++G(2d,2p) basis setlerini kullanarak hesaplamalar gerçekleştirildi. Kim ve Jordan⁽⁴²⁾ tarafından Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) ve MP2 (Second-order Moller Plesset) metodları kullanılarak (H₂O)_n n=1,2 topaklarının geometrileri ve titreşim frekansları incelenerek, her iki yöntemle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. DFT ile birlikte BP (Becke-Perdew) ve B3LYP (Becke-Lee-Yang-Parr) basis setini kullandılar. B3LYP ile yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçlar BP ve MP2 yöntemleri kullanılarak elde edilen sonuçlara göre, deneysel sonuçlara daha yakın değerler vermişlerdi. Güneşler ve Erkoç⁽⁴³⁾ tarafından MD metodu ile CF ve CF2 potansiyeli kullanılarak (H₂O)_n (n=2-8) topaklarının local minimum yapıları incelenmiştir. Adeagbo ve Entel⁽⁴⁴⁾ DFT yöntemini kullanarak (H₂O)_n (n=3-36) topaklarının erime dinamiklerini araştırdılar. Literatürde saf su ile ilgili çalışmaların yanında ağır metallerle katkılanmış su ile ilgili çalışmalara rastlamak mümkündür⁽⁴⁵⁻

50)

Gelişen teknoloji ve artan nüfus gibi çeşitli etkenlerden dolayı yer altı suları dereler ve göller giderek kirlenmekte ve sadece suda yaşayan canlılar değil insan hayatı da tehlikeye girmektedir. Kirlenme nedenleri arasında yer alan ve canlı hayatını ciddi bir şekilde tehdit eden radyoaktif atıklar da gün geçtikçe tehlike oluşturmaktadır. Bu tür atıkların belirli şartlar altında saklanması gerekirken ihmaller nedeniyle tabiata ve yer altı sularına karışmakta ve bu tür atıklar tarafından yayılan radyasyon canlılarda mutasyona ve kanser oluşumuna sebep olmaktadır. Örneğin, radon, radyum, uranyum, stronsiyum gibi radyoaktifler kayaç ve topraklarda iz olarak bulunmaktayken, bunları içeren suların içilmesi kemik dokusunda radyoaktif maddelerin birikmesine yol açarak kansere sebep olmaktadır. Bu çalışmada bu tür radyoaktif atıkların küçük su topraklarındaki davranışları incelenmiştir. Küçük su topraklarının oluşturdukları kafes yapılarda, bu radyoaktif atıkların davranışları, kirlenen suyun temizlenmesi aşamasında önemli bir yer tutmaktadır. Nano düzeyde bu mekanizmayla ilgili olarak elde edilecek bilgiler suyun temizliğinde önemli bir rol oynayabilir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Simülasyon Yöntemleri

Bilgisayar alanındaki gelişmeler çeşitli simülasyon yöntemlerinin gelişimini de beraberinde getirmiştir. Yukarıda da bahsedildiği gibi çok sayıda simülasyon yöntemi mevcuttur. Son zamanlarda sıkça kullanılan simülasyon yöntemleri arasında yer alan DFT (Denstiy Functional Teory) metodunu kullanarak yapılan bu çalışma, katkısız $(H_2O)_n$ ($n=2-10$) topaklarının kararlı geometrilerinin B3YLP/6-311++G basis setlerini kullanılarak incelenmesi ve elde edilen kararlı yapıları radyoaktif katkı ekleyerek, katkının yapıda meydana getirdiği değişiklikleri ve oluşan yeni yapının kararlı geometrilerinin LANLDZ2/6-311++G basis setleri kullanarak incelenmesini kapsar. Tüm hesaplamalarda ve optimizasyon işlemlerinde Gaussian03⁽⁶⁸⁾ paket programı kullanıldı. Tüm yapılar için optimizasyonun yanı sıra, Toplam Enerjiler, Homo-Lumo Enerji Aralıkları, En düşük ve En yüksek titreşim frekansları da hesaplanan niceliklerdendir. Hesaplamalar sonucu elde edilen tüm yapı ve verilerin analiz işleminde ChemCraft programı kullanıldı.

Ayrıca topakların elde edilen kararlı geometrilerinin ortalama bağ enerjileri

$$E(b) = E(M - H_2O) - E(M) - En(H_2O) \quad (2.1)$$

formülü ile hesaplandı. (M= Katkı atomları, n=Su Molekülleri sayısı)

Bu çalışma boyunca hesaplanan tüm nicelikler çizelge 3.1-3.8' de gösterilmiştir.

2.2. Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT)

DFT fizik ve kimya alanlarında çok parçacıklı sistemlerin (atomların, moleküllerin ve yoğun maddelerdeki) elektronik yapılarını, yani elektronların bir atom ya da moleküldeki yerleşimlerini araştırmak için (özellikle de taban durumundaki) kullanılan bir teoridir. DFT yönteminin kökleri Thomas Fermi modelinde yatmaktadır⁽⁵¹⁾. Ancak bu yöntemin sağlam teorik altyapısı Hohenberg-Kohn (H-K) teoremleriyle⁽⁵²⁾ oluşmuştur. Bu iki teoremden ilki taban durumundaki elektron düzeninin taban durumundaki dalga fonksiyonuyla birebir eşlenebileceğini göstermektedir. İkinci teorem ise (H-K) taban durumundaki yoğunluğun, sistemin toplam elektronik enerjisini minimize ettiğini kanıtlar. İlk H-K teoremleri yalnızca manyetik alanın yokluğundaki taban durumu için geçerlidir. Daha sonra geliştirilerek manyetik alan katkısı da dahil edilmiştir⁽⁵³⁾. Bu teoremler zamana bağlı alanlara da uygulanarak zamana bağlı DFT elde edilebileceği gibi uyarılmış durumlar için de kullanılabilir. İlk Hohenberg-Kohn teoremi eşleştirmenin var olduğunu belirten bir teoremdir. Yani, enerjiyi gerçek toplam enerji fonksiyonuna uygun bir şekilde minimize eden elektron yoğunluğu, elektronik düzen hakkında bilinebilecek her şeyi açıklar. DFT'nin en yaygın uygulaması Kohn-Sham yöntemi yoluyla⁽⁵⁴⁾. Bu yöntem sistemin özelliklerini, farklı bir potansiyel altında ancak, etkileşmeyen elektronlara sahip başka bir sisteminkilerle eşleştirir. Etkileşmeyen elektronlara sahip böyle bir sistemin kinetik enerji fonksiyonu tam olarak bilinmektedir. Toplam enerji fonksiyonunun değişim-korelasyon terimi ise bilinmeyen olarak kalmakta, ancak yaklaşım yoluyla çözülebilmektedir. Kohn-Sham DFT yöntemi, kadar yaygın olmamakla birlikte bir başka bir DFT yöntemi de, serbest yörünge yoğunluk fonksiyon teorisidir (orbital-free density functional theory)

(OFDFT). Bu yöntemde etkileşimli sistemin kinetik enerjisi için yaklaşım yoluyla elde edilen fonksiyonlar kullanılır.

Geleneksel elektronik yapı teoremleri (özellikle Hartree-Fock teorisi) karmaşık olan çok elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanırlar. DFT'nin ana hedefi çok-parçacıklı elektronik dalga fonksiyonu yerine, temel nicelik olarak elektron yoğunluğunu kullanmaktır. Çok-parçacıklı dalga fonksiyonu $3N$ değişkene bağlıken, yoğunluk yalnızca üç değişkene bağlı bir fonksiyondur ve hem kavramsal olarak hem de pratikte uğraşılması daha kolaydır. Çözümü çok zor olan sabit dış bir potansiyeldeki etkileşen elektronlar için çok-parçacık problemi, Kohn-Sham DFT yaklaşımında, etkin bir potansiyel içinde hareket eden ve etkileşmeyen elektronlar problemine indirgenir. Etkin potansiyel, dış potansiyeli ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmelerini içerir (örneğin değişim ve korelasyon etkileşmeleri). Bu son iki etkileşmenin KS DFT yöntemiyle hesaplanması zordur. Bu hesaplama için en kolay yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımıdır (local density approximation LDA). Bu yaklaşım düzgün bir elektron bulutunun tam değişim enerjisi üzerine kurulmuştur. Bu enerji Thomas-Fermi modelinden ve düzgün elektron bulutu için korelasyon enerjisinin fit edilmesiyle elde edilebilir.

Katı hal fiziğinde 1970'lerden beri oldukça yaygın olarak kullanılan LDA DFT, kuantum kimyası alanında yeterince hassas sonuçlar vermediği gerekçesiyle 1990' lara kadar yaygın kabul görmedi. Bu tarihten sonra teorideki önemli gelişmelerin de katkısıyla hızla yayılmış ve her iki alanda da önde gelen hesaplama yöntemi olmuştur. Ancak önemli gelişmelere rağmen DFT kullanımında birçok başka sorunlarla birlikte, moleküller arası etkileşmelerin tanımlanmasında da (özellikle Van der Waals kuvvetleri) sorunlar vardır.

Genel olarak çok-parçacıklı elektronik yapı hesaplamalarında, incelenen moleküllerdeki çekirdekler ya da topaklar sabit ve içinde elektronların hareket ettikleri durgun bir dış potansiyel üreten (V) cisimler olarak kabul edilirler. Bu durumdaki durağan bir elektronik durum

$$\psi = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2.1)$$

Dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu fonksiyon çok-elektronlu Schrödinger denklemini sağlamalıdır.

$$H\psi = [T + V + U]\psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi = E\psi \quad (2.2.2)$$

Burada H elektronik moleküler Hamiltonyen, N elektron sayısı, U elektronik etkileşmedir. T ve U operatörleri evrensel operatörlerdir ve her sistem için aynıdır. V ise sisteme göre değişir. Denklemden de görülebileceği gibi tek parçacık problemiyle daha karmaşık olan çok parçacık problemi arasındaki fark yalnızca etkileşme terimi U' dan kaynaklanmaktadır. DFT' de anahtar değişken parçacık yoğunluğudur,

$$n(\vec{r}_i) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.2.3)$$

1964 yılında Hohenberg ve Kohn bu yoğunluk ifadesinden buna karşılık gelen taban durum dalga fonksiyonunun hesaplanabileceğini gösterdi. Başka bir deyişle ψ_0 dalga fonksiyonu n_0 parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$\psi_0 = \psi_0[n_0] \quad (2.2.4)$$

Böylece taban durumuna ait tüm gözlenebilir nicelikler de parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonu haline gelirler.

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \psi_0 [n_0] | O | \psi_0 [n_0] \rangle \quad (2.2.5)$$

Aynı şekilde sistemin taban durum enerjisini de yoğunluk cinsinden ifade etmek mümkündür:

$$E_0 = E [n_0] = \langle \psi_0 [n_0] | T + V + U | \psi_0 [n_0] \rangle \quad (2.2.6)$$

Bu ifadede dış potansiyelin katkısını belirten $\langle \psi_0 [n_0] | V | \psi_0 [n_0] \rangle$ kısım açık bir şekilde yoğunluğun fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$V [n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.2.7)$$

Yukarıda da belirtildiği gibi $T [n]$ ve $U [n]$ fonksiyonları evrensel fonksiyonlarken sisteme göre değişen $V [n]$ fonksiyonu evrensel bir fonksiyon değildir. O halde bir sistem tanımlayan yani V fonksiyonu biliniyorsa

$$E [n] = T [n] + U [n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r \quad (2.2.8)$$

Fonksiyonu, $n(\vec{r})$ 'ya göre minimize edilebilir. Bunu yaparken $T [n]$ ve $U [n]$ için güvenilir fonksiyonlara sahip olunmalıdır. Bu enerji fonksiyonunun başarılı bir şekilde minimize edilmesi taban durumundaki yoğunluğu dolayısıyla da taban durumuna ait tüm diğer gözlenebilirlerin elde edilmesine yol açacaktır. Böylece yukarıdaki enerji ifadesi etkileşmeyen bir sistemin hayli yoğunluk fonksiyonu olarak yazılabilir,

$$E_s[n] = \langle \psi_s[n] | T_s + V_s | \psi_s[n] \rangle \quad (2.2.9)$$

T_s etkileşimsiz kinetik enerji ve, V_s parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyeldir. Böylece bu etkileşimsiz sistemine ait Kohn-Sham denklemleri çözülebilir,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.2.10)$$

Bu ifade orijinal çok-parçacıklı sistemin $n(\vec{r})$ yoğunluğunu veren, orbitalleri (ϕ_i) verir.

$$n(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.2.11)$$

Tek-parçacık etkin potansiyelini daha ayrıntılı yazılırsa

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[n_s(\vec{r})] \quad (2.2.12)$$

Buradaki ikinci terim Hartree terimi adı verilen ve elektronlar arasındaki Coulomb itmesini açıklayan terimdir. Son terim V_{xc} ise değişim korelasyon potansiyelidir. Buradaki V_{xc} çok-parçacıklı sistemin tüm etkileşmelerini içerir. Hartree terimi ve V_{xc} , yoğunluğa $n(\vec{r})$, o da orbitallere ϕ_i ve V_s orbitallere de bağlı olduğundan Kohn-Sham denkleminin çözümü tekrar eden (yinelenen) bir yöntemle yapılmalıdır. Hesaplamaya genellikle bir ilk yoğunluk tahminiyle başlanır ve buna karşılık gelen potansiyel V_s hesaplanır. Daha sonra da Kohn-Sham denklemleri çözülerek orbitaller

elde edilir. Elde edilen bu sonuçlardan yeni bir yoğunluk hesaplanarak süreç yeniden başlatılır. Bu işlem konverjans sağlanan kadar devam ettirilir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

Araştırma bulguları iki ana bölümde verilmiştir. İlk bölümde katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) topaklarının Gaussian03 programı kullanılarak DFT yöntemiyle yapılan simülasyonlarından elde edilen sonuçlar verilmiştir. İkinci bölümde ise, ilk bölümde elde edilen yapılardan düzlemsel ya da üç boyutta kafes formunda olanlara radyoaktif atomların eklenmesiyle oluşturulan yeni yapıların yine aynı program ve yöntemle simülasyonu ile elde edilen veriler sunulmuştur. Ayrıca bu yapıların +1 ve -1 yüklü durumları da incelenmiştir. Simülasyonların gerçekleştirilmeleriyle ilgili ayrıntılı bilgiler materyal metod kısmında verilmiştir.

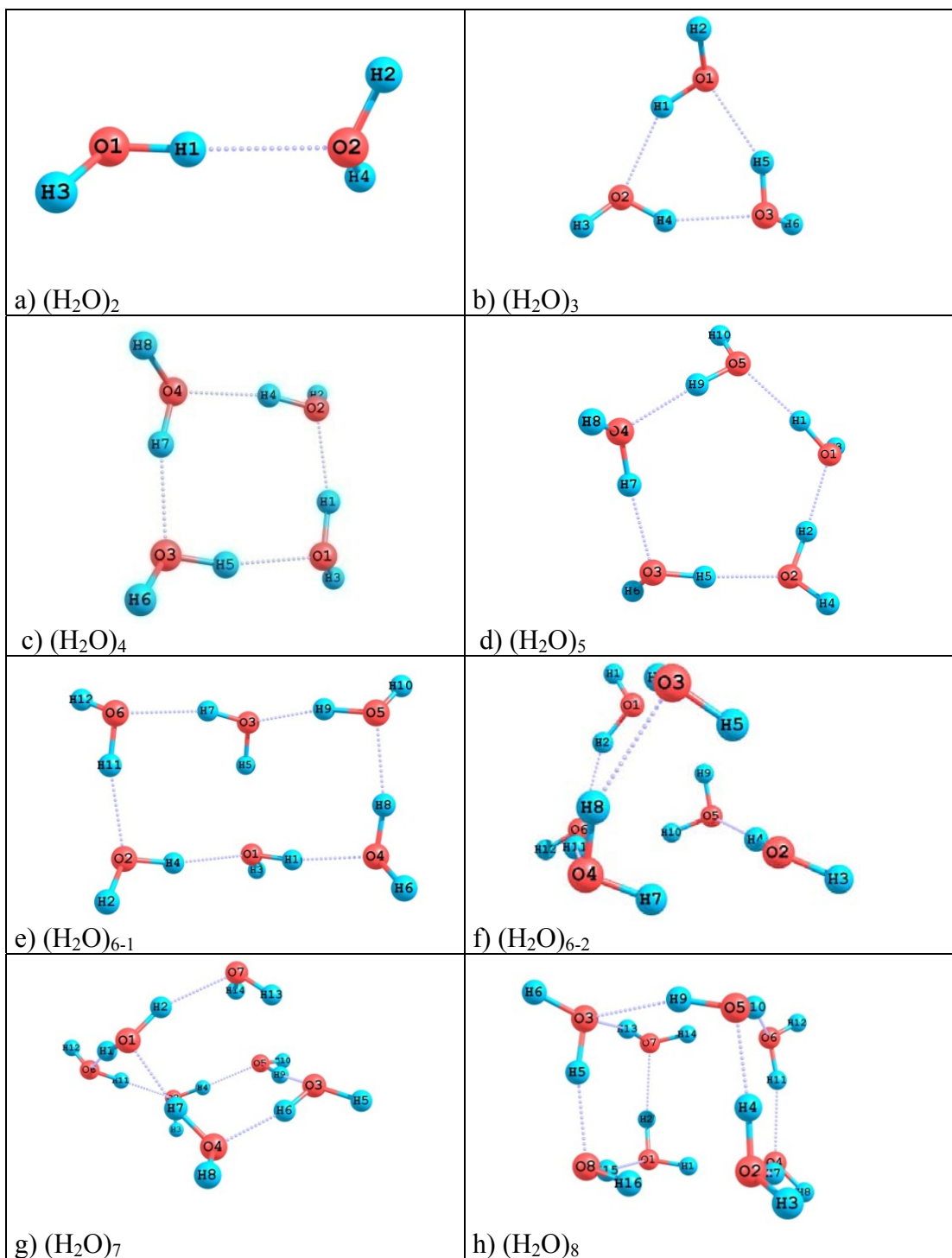
3.1. Katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) Topaklar

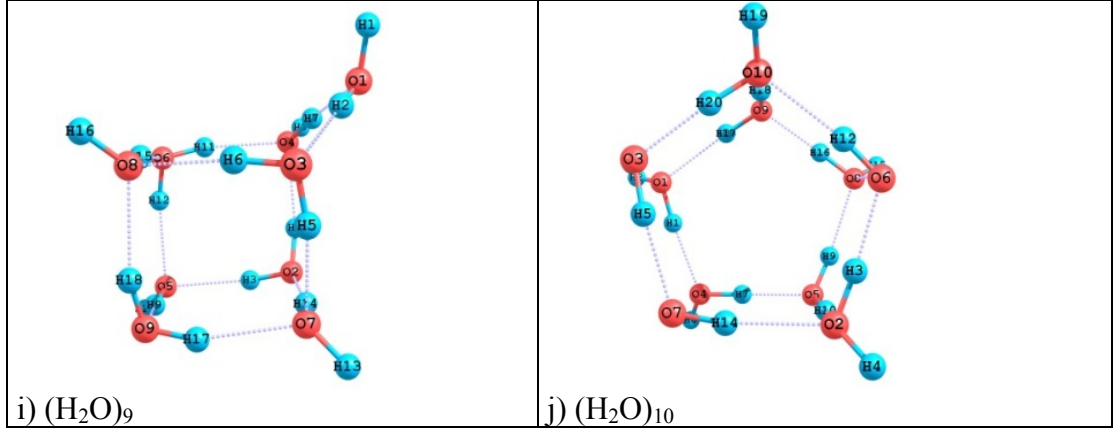
Katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) topaklarının elde edilen tüm kararlı yapı geometrileri Şekil 3.1'de ve bunlara ait hesaplanan bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Şekil 3.1a'da iki su molekülünden oluşan $(\text{H}_2\text{O})_2$ topağının kararlı geometrisi görülmektedir. Bu topağın hesaplanan toplam enerjisi -4160.081 eV, iki molekül arasındaki uzaklık 1.932 Å ve her iki moleküldeki O-H mesafeleri de 0.969 Å'dır. Elde edilen bu geometri, literatürdeki aynı yapı üzerindeki çalışmalarda elde edilenlerle uyuşmasına rağmen enerji değerlerinde farklılıklar görülmektedir^(40,44,55). Öte yandan elde edilen bu yapı, Xantheas⁽⁵⁶⁾ tarafından MP2 ve DFT metodu kullanılarak yapılan çalışmada $(\text{H}_2\text{O})_2$ topağı için elde edilen kararlı yapıyla

uyuşmamaktadır. $(\text{H}_2\text{O})_3$ topağının kararlı geometrisi üçgen biçimindedir (Şekil 3.1b). Bu topağın toplam enerjisi bir öncekine göre önemli bir azalış göstererek -6240.394 eV olarak hesaplanmıştır ve literatürdeki sonuçlarla da uyum içerisindedir^(41,43,55,56). Ortalama bağ uzunluğu ise 1.903 Å olarak elde edilmiştir. Bu yapıya bir su molekülü daha eklenerek oluşturulan $(\text{H}_2\text{O})_4$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.1c'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi bu yapı yaklaşık olarak bir kare şeklindedir ve düzlemseldir. Bu topağın enerjisi de kendisinden öncekine göre düşüş eğilimini sürdürerek -8320.770 eV, ortalama bağ uzunluğu 1.784 Å olarak hesaplanmıştır. $(\text{H}_2\text{O})_4$ topağı için elde edilen sonuçlar literatürde rastlanan sonuçlarla da uyumludur^(40-41,43,44,55,56). $(\text{H}_2\text{O})_5$ topağı için elde edilen kararlı geometri beşgen biçimindedir (Şekil 3.1d). Bu beşgen yapıdaki su molekülleri arasındaki mesafeler yaklaşık olarak eşittir ve ortalama bağ uzunluğu 1.743 Å' dur. Literatürde de aynı düzgün beşgen yapının elde edildiği görülmektedir^(40,55,56). Altı su molekülünden oluşan topak için elde edilen kararlı yapılar Şekil 3.1e ve 3.1f' de görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı gibi bu topak iki farklı kararlı yapıya, yani iki izomere sahiptir. Bu iki izomerin toplam enerjileri arasında oldukça küçük bir fark olmasına rağmen geometrileri oldukça farklıdır. Birinci izomer, $(\text{H}_2\text{O})_{6-1}$ (Şekil 3.1e) açık kitap şeklinde bir yapıya sahipken ikinci izomer, $(\text{H}_2\text{O})_{6-2}$, üçgen prizma yapısına sahiptir (Şekil 3.1f). $(\text{H}_2\text{O})_6$ topağının elde edilen izomerlerine daha önce yapılmış olan deneysel çalışmalar^(43,57), yarı deneysel çalışmalar^(58,59) ve teorik çalışmalarda da ^(60,61) rastlanmaktadır. Literatürde yapılan bazı ab-initio çalışmaları $(\text{H}_2\text{O})_6$ topağının minimum enerjili yapısının dairesel bir geometriye sahip olduğundan bahsedilmesinin yanı sıra, son zamanlarda yapılan deneysel çalışmalarda kafes yapıda olduğu rapor edilmiştir^(57,62). İkinci izomerin enerjisi birinciye göre daha düşük olduğundan (Çizelge 3.1) daha karardır. Bu izomerlerin ortalama bağ

uzunlukları da sırasıyla 1.773 Å ve 1.945 Å' dur. (H₂O)₇ topağının optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapısının Şekil 3.1g' de verilmiştir. Bu yapı daha önceki simetrik yapılardan farklıdır. DFT metodu kullanılarak yapılan başka bir çalışmada elde edilen yapı ile uyuşmakla birlikte MD metodu kullanılarak yapılan çalışmada elde edilen kübikimsi yapıdan farklıdır^(40,43). Bu yapının toplam enerjisi de daha öncekilerde olduğu gibi düşüş eğilimini devam ettirmektedir. (-14561.580 eV). Bu yapının ortalama bağ uzunluğu ise 1,348 Å' dur. (H₂O)₇ topağı ile bozulan simetrik kararlı yapılar dizisi (H₂O)₈ topağıyla yeniden görülmüştür. Bu topak küp şeklinde kararlı bir geometriye sahiptir (Şekil 3.1h) ve literatürlede uyumludur^(40,41,44,55,58-66). Topağın toplam enerji değeri ise yine düşmeye devam etmektedir (-16642.006 eV). Bu yapının ortalama bağ değeri bir önceki yapıya göre artarak 1.885 Å olmuştur. Bu durum bize bu topağın öncekilere göre genişlediğini göstermektedir. (H₂O)₉ topağının kararlı yapısı Şekil 3.1i'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere bu yapıda bir önceki topaktaki kübik yapı büyük ölçüde korunmakla birlikte, fazla olan su molekül, küpün kenarlarından birinde diğer iki molekülün arasına girerek, kübik yapının bir miktar bozulmasına yol açmıştır. Elde edilen bu yapı literatürdeki bazı çalışmalarla uyum içinde^(41,67) iken bazıları ile uyuşmamaktadır⁽⁶³⁾. Yapının toplam enerji değeri yine yaklaşık 2000 eV düşerek -18722.500 eV olarak hesaplanmıştır. Ortalama bağ uzunluğu ise bir önceki yapıya göre biraz düşerek 1.830 Å olarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada incelenen katkısız su topaklarının sonuncusu olan (H₂O)₁₀ topağının kararlı yapısı beşgen piramit biçimindedir. Literatürde de aynı yapıya rastlanmaktadır^(40,41,44,67). Topağın toplam enerjisi genel eğilime uygun bir şekilde yaklaşık 2000 eV azalarak -20802.461 eV olurken ortalama bağ uzunluğu bir önceki topağinkiyle yaklaşık olarak aynıdır (1.840 Å).





ŞEKİL 3.1. (H₂O)_n (n=1-10) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.1. (H₂O)_n topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|-----------------------------------|-----------|----------|----------------|-----|---------------------------------|--|
| (H ₂ O) ₂ | -4160.08 | -2080.04 | C _s | 1-A | 141 3915 | 7.037 - |
| (H ₂ O) ₃ | -6240.39 | -2080.13 | C ₃ | 1-A | 185 3895 | 7.986 - |
| (H ₂ O) ₄ | -8320.77 | -2080.19 | S ₂ | 1-A | 42 3889 | 7.906 - |
| (H ₂ O) ₅ | -10401.12 | -2080.22 | C _s | 1-A | 28 3890 | 7.889 - |
| (H ₂ O) ₆₋₁ | -12481.37 | -2080.23 | C _s | 1-A | 31 3888 | 7.517 - |
| (H ₂ O) ₆₋₂ | -12481.29 | -2080.22 | C _s | 1-A | 70 3884 | 7.350 - |
| (H ₂ O) ₇ | -14561.58 | -2080.23 | C _s | 1-A | 28 3891 | 7.113 - |
| (H ₂ O) ₈ | -16642.01 | -2080.25 | C _s | 1-A | 71 3881 | 6.907 - |
| (H ₂ O) ₉ | -18722.50 | -2080.28 | C _s | 1-A | 51 3891 | 7.621 - |
| (H ₂ O) ₁₀ | -20802.46 | -2080.25 | C ₂ | 1-A | 68 3878 | 7.308 - |

3.2. Katkılı M-(H₂O)_n (M= Be, Ca, Rb, Pd, Cs, n=1-10) Topakların Geometrileri

Çalışmanın bu kısmında, yukarıda elde edilen kararlı yapılardan kafes biçiminde olanlarına bazı radyoaktif elementler eklenerek Gaussian03 programı yardımıyla ve materyal metod kısmında açıklanan şekliyle DFT tekniği kullanılarak yapı optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Seçilen radyoaktif elementler, nükleer enerji santrallerinden doğaya salınan elementler olup, bunlar arasından bazılarının yalnızca ilgili izotopları kullanılmıştır. Çalışmanın bu kısmının temel hedefi bu radyoaktif elementlerin kafes yapısındaki su topaklarının ortasına yerleştirildiklerinde, durumlarını koruyarak kafesin içinde mi kaldıkları, yoksa kafesi bozarak dışarı çıkmaya mı çalıştıklarını incelemektir. Bu amaç doğrultusunda oluşan kararlı yapılar ve enerjileri, her yapının homo-lumo enerji aralıkları, en büyük ve en küçük titreşim frekans değerleri, yük dağılımları gibi bazı fiziksel nicelikler de hesaplanarak, veriler ilgili Çizelge ve Şekillerde sunulmuştur.

3.2.1. Be-(H₂O)_n Topakları (n=1-4, 8, 10)

Bu gruptaki topakların optimizasyonu sonucunda elde edilen tüm kararlı yapılar ve hesaplanan ilgili tüm nicelikler sırasıyla Şekil 3.2 ve Çizelge 3.2'de görülebilir. Şekil 3.2a' da Be-(H₂O) topağının optimizasyonu sonucunda elde edilen kararlı yapı görülmektedir. Be atomuyla su molekülü arasındaki mesafe 1,692 Å olarak gerçekleşirken, oluşan yapı tam bir düzlem üzerindedir. Elde edilen yapının toplam enerjisi -2477.538 eV olup, saf su molekülü için hesaplanan değerden (yaklaşık 400 eV) daha düşüktür. Be atomunun eklenmesiyle su molekülündeki H-O-H açısı da katkısın saf su molekülüne göre artarak 109⁰ den yaklaşık 114⁰

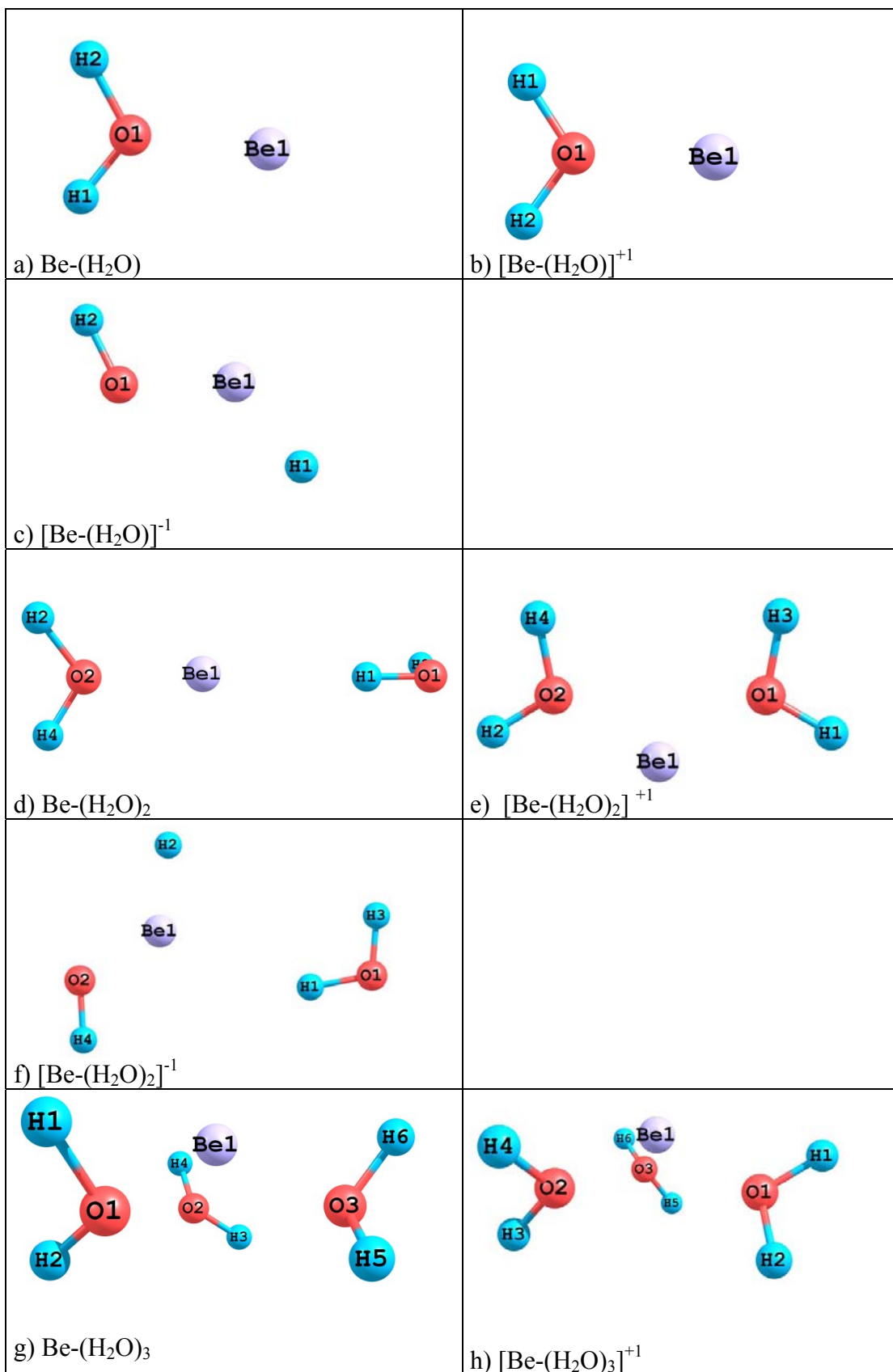
dereceye çıkmıştır. Açıdaki bu genişleme negatif yüklü Be atomunun (-0.15622) pozitif yüklü hidrojenleri (0.41629 ve 0.416291) çekerken negatif yüklü oksijeni (-0.676361) itmesinden kaynaklanmaktadır. Bu topağın toplam yükünün +1 ve -1 olması durumları da incelenmiştir. Elde edilen kararlı yapılar sırasıyla Şekil 3.2b ve 3.2c’de gösterilmiştir. Toplam yük +1 olduğunda, kararlı yapının geometrisi nötr durumdakinden çok fazla değişiklik göstermezken, -1 olması durumunda nötr durumdakinden tümüyle farklıdır. İkinci durumda su molekülü parçalanmaktadır. $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})^{+1}$ topağında H-O-H açısı nötr topağına göre biraz daha küçülerek 111° olarak hesaplanmıştır. Bunun nedeni ise yapıdaki Be ve hidrojenlerin şimdi pozitif, oksijenin ise negatif yüklü olmalarıdır. Böylece Be ve hidrojenler arasındaki itme, Be ve oksijen arasında oluşan çekme kuvveti açının biraz küçülmesine neden olur. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$ topağında ise durum daha farklıdır. Su molekülü parçalanarak hidrojenlerinden birini kaybetmiştir. Bu yapıda oksijen toplam yükün büyük kısmı oksijen üzerinde toplanmıştır (-0.720032). Kopan hidrojenin yükünün (-0.114132) ve Be yükünün (-0.493456) de eksi olduğu dikkate alınırsa, parçalanmanın büyük oranda oksijen ve hidrojen arasındaki itmeden kaynaklandığı görülmektedir. $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.2d’ de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi bir önceki topağın nötr halinde oluşan doğrusal O-Be-H bağı bu yapıda da büyük ölçüde korunmakla birlikte yaklaşık olarak 167° dir. Topağın toplam yükü + 1 yapıldığında elde edilen kararlı yapı (Şekil 3.2e) nötr topaktaki doğrusal O-Be-H bağına içermemektedir. Ancak yapı tümüyle bir düzlem üzerinde kalarak, Be iki su molekülündeki oksijenlerle bağ oluşturmuştur (O-Be-O= 113°). Topaktaki yük dağılımları incelendiğinde Be atomunun pozitif yüke sahipken oksijenlerin negatif yüke sahip olmaları bu bağların oluşmasını sağlamıştır. Topağın toplam yükü -1 olarak ayarladığında ise Be atomu iki su molekülünü de parçalayarak

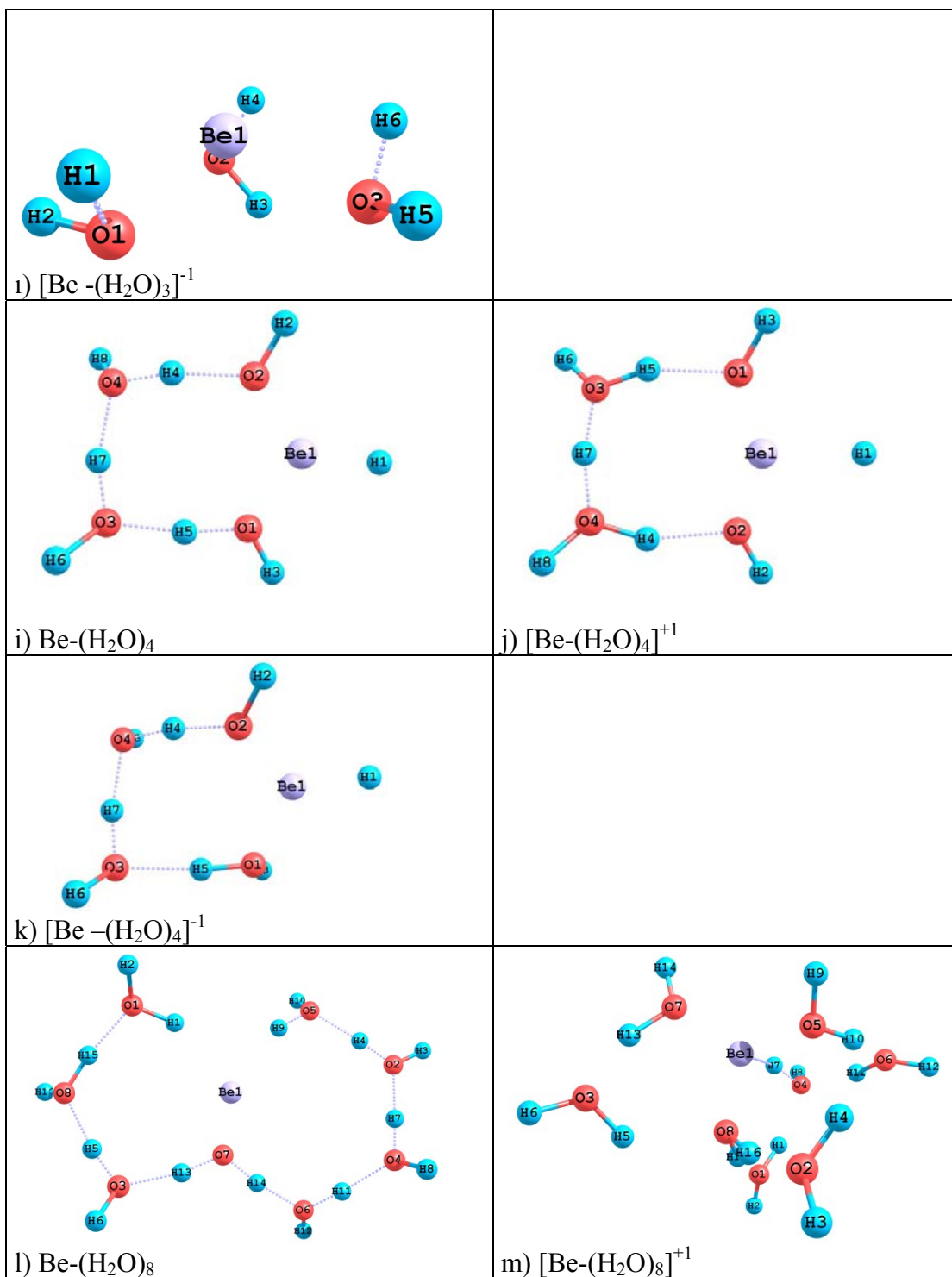
birer hidrojen koparmıştır. Her iki oksijenle de etkileşim içinde olan Be, kopan hidrojenlerden birini de kendisine bağlamıştır (Şekil 3.2f). Koparılan hidrojenlerse yapıdan uzaklaşmayarak topağa zayıf bağlarla tutunmuşlardır. Kafes yapıya sahip ve oksijenler ve molekülleri bağlayan hidrojenlerin aynı düzlemde olduğu bir diğer katkısız su topağı da (H₂O)₃ olup, bu yapının ortasına Be yerleştirerek oluşturulan Be-(H₂O)₃ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.2g’ de gösterilmiştir. Oluşan yeni yapıda artık yalnızca oksijenler aynı düzlemde yer alırken, su molekülleri arasındaki bağı oluşturan O-H mesafesi 2.5 Å’u geçmiştir. Bu mesafe su molekülleri arasındaki etkileşimin oldukça zayıfladığını göstermektedir. Be atomu ise üç su molekülünün ortasında kalmaya devam etmekle birlikte üçgen düzlemin merkezinde ancak düzlemin üzerinde yer almıştır. Şekil 3.2i’ de verilen Be-(H₂O)₄ kararlı topağının optimizasyona başlangıç formu Şekil 3.1c’ de gösterilen (H₂O)₄ yapısının ortasına Be atomunun eklenmesiyle oluşturulmuştur. Optimizasyon sonunda, ortadaki Be dışarı doğru hareket ederek dörtgenin kenarına gelmiştir. Bunu yaparken yapıdaki hidrojenlerden birini kopararak dörtgenin dışına sürüklemiştir. Sonuç olarak su molekülleri arasında bir hidrojenin eksikliğini gidermek için birer hidrojen ortak olarak kullanılmaya başlanmıştır. Açık uzun kenarlarındaki oksijenlerin yüksek negatif yükleri (-0.759461, -0.789451) pozitif yüklü Be’ un (berilyum) (0.239503) yapıdan tümüyle kopmasını engellemişlerdir. Kopan hidrojen atomu ise Be atomuyla etkileşerek ana topağa tutunmaktadır. [Be-(H₂O)₄]⁺¹ molekülünün kararlı yapısının (Şekil 3.2j) nötr durumdan tek farkı Be atomunun pozitif yükünün daha büyük olması ve dolayısıyla da oksijenler tarafından daha fazla çekilmesidir. Böylece Be nötr durumdakinden daha fazla merkeze yakın bir noktadadır. [Be-(H₂O)₄]⁻¹ kararlı yapısı (Şekil 3.2k), temelde nötr ve +1 yüklü topakların kararlı yapılarıyla aynıdır. Ancak bu yapıdaki su topağı, yapının burulmasından dolayı düzlemsel özelliğini

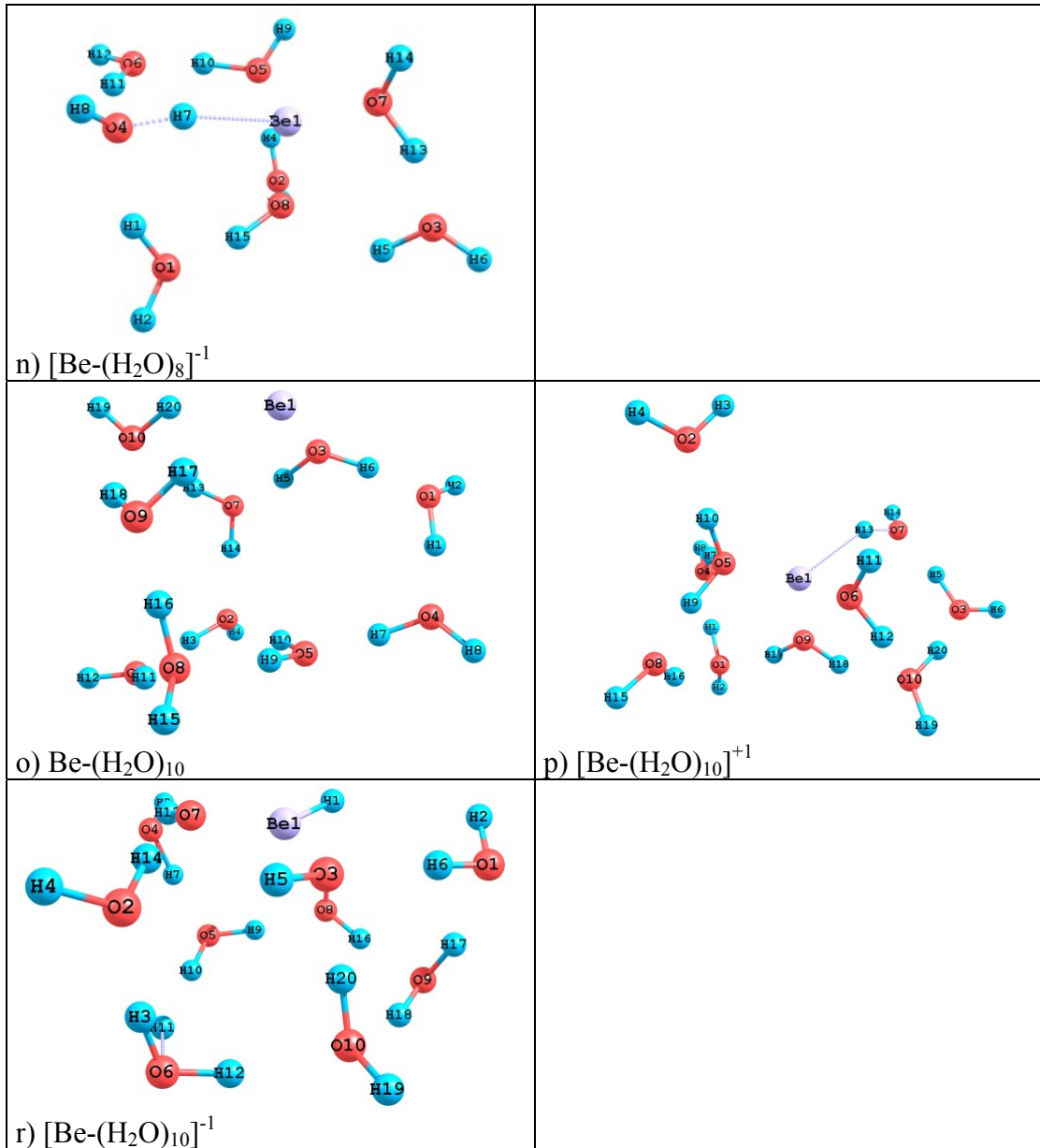
kaybetmiştir. Bunun nedeni ise, önceki topaklardan farklı olarak Be atomunun da negatif ve büyük bir yüke (-0.506164) ve yine negatif yüke sahip oksijenlerce (-0.691356, -0.791549) dışarı doğru itilmesidir. Ancak bu noktada yapıdan tümüyle uzaklaşması beklenen Be uçlardaki pozitif yüklü hidrojenlerle etkileşime girerek su topağının burulmasına neden olmuştur. Bu mekanizma da koparılan hidrojeninde negatif yüke (-0.094038) sahip olması ve Be atomunu merkeze doğru itmesi de rol oynamıştır.

Buraya kadar Be atomunun düzlem kafes yapıya sahip su topaklarının ortasında kalıp kalmadığı incelendi. Üç boyutlu kafes yapılar üzerindeki incelemeler ise (H₂O)₈ topağıyla başlamıştır. Be-(H₂O)₈ molekülün kararlı yapısı (Şekil 3.2l) Be ortak kenarda olmak üzere bir tarafta altıgen, diğer tarafta beşgen su topağından oluşmuştur. Başlangıçtaki kübik su topağı üç boyutlu yapısını neredeyse tümüyle yitirmiştir. Oluşan yeni iki grup ise neredeyse düzlemseldir. İlginç olan nokta Be atomunun konumudur. Be başlangıçtaki merkezi konumunu korumaktadır. Kendisi kübik yapının dışına çıkmak için hareket etmemiş, onun yerine kübik yapı dağılmıştır. Ancak bu kezde düzlemde kafes içine hapsolmuş görünmektedir. Kararlı yapısında [Be-(H₂O)₈]⁺¹ (Şekil 3.2m) başlangıçtaki kübik su topağı tümüyle dağılmıştır. Yeni oluşan bu yapıda Be yine su moleküllerinin ortasında kalarak bir su molekülüyle de zayıf bağ yapmıştır. Toplam yükün -1 olduğu [Be-(H₂O)₈]⁻¹ topağının kararlı yapısı Şekil 3.2n 'de gösterilmiştir. Burada başlangıçtaki kübik su topağı tümüyle düzensiz olmamakla birlikte dağılarak düzleme yakın yeni bir biçim kazanmıştır. Be ise bir kısım su molekülleriyle birlikte altıgene benzer bir yapının bir kenarını oluşturmaktadır. Tümüyle su topağından kurtulamamıştır. Bu bölümde son olarak incelenen grup, nötr, +1, -1 yüklü Be(H₂O)₁₀ topaklarıdır. Bu topakların

kararlı yapıları sırasıyla Şekil 3.2o, 3.2p, 3.2r' de gösterilmiştir. Bu topağın başlangıç yapısı kararlı beşgen prizma şeklindeki (H₂O)₁₀ orta kısmına Be atomu yerleştirilerek oluşturuldu. Ancak şekillerden de anlaşılacağı üzere her üç topağın da kararlı geometrilerinde bu simetri görülmemektedir. Nötr topaktaki Be atomu su kafesinin kenarına kadar gelmiş olmasına rağmen burada hala topakla etkileşim içindedir ve tümüyle kopmamıştır. +1 ve -1 yüklü topaklardaki durum nötr durumdan biraz farklıdır. Nötr topaktakinin aksine Be su moleküllerinden birinin hidrojeniyle doğrudan etkileşim içindedir. Pozitif yüklü topakta Be su topağının dışına çıkamayarak, ortada kalırken, negatif yüklü topakta kenara kadar gelebilmesine rağmen kopan bir hidrojenle doğrudan bağ yaparak ve etraftaki su moleküllerinin hidrojenleriyle etkileşerek su topağına bağlı kalmıştır.







ŞEKİL 3.2. $\text{Be}-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Be}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$, $[\text{Be}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.2. Be-(H₂O)_n topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X=H₂O)

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans EnDüşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---------------------------------------|-----------|----------|----------------|------|--------------------------------|--|
| Be-X | -2478.46 | -2478.46 | Cs | 1-A | 325 3566 | 3.666 |
| (Be-X) ⁺¹ | -2471.90 | -2471.90 | Cs | 2-A | 704 3692 | 4.533 / 9.802 |
| (Be-X) ⁻¹ | -2480.82 | -2480.82 | Cs | 2-A | 546 3796 | 2.751 / 2.707 |
| Be-(X) ₂ | -4557.45 | -2278.73 | Cs | 1-A | 40 3781 | 3.702 |
| [Be-(X) ₂] ⁺¹ | -4552.90 | -2276.45 | Cs | 2-A' | 123 3732 | 4.299 / 10.057 |
| [Be-(X) ₂] ⁻¹ | -4560.24 | -2280.12 | Cs | 2-A | 68 3816 | 3.095 / 1.345 |
| Be-(X) ₃ | -6636.10 | -2212.03 | C ₃ | 1-A | 163 3438 | 2.014 |
| [Be-(X) ₃] ⁺¹ | -6633.14 | -2211.05 | C ₃ | 2-A | 132 3769 | 3.571 / 9.961 |
| [Be-(X) ₃] ⁻¹ | -6635.69 | -2211.90 | Cs | 2-A | 91 3369 | 1.792 / 2.417 |
| Be-(X) ₄ | -8721.20 | -2180.30 | C ₂ | 1-A | 77 3855 | 5.915 |
| [Be-(X) ₄] ⁺¹ | -8712.83 | -2178.21 | C ₂ | 2-A | 53 3869 | 9.681 / 4.247 |
| [Be-(X) ₄] ⁻¹ | -8719.31 | -2179.83 | C ₂ | 2-A | 77 3841 | 2.295 / 2.948 |
| Be-(X) ₈ | -17035.39 | -2129.42 | Cs | 1-A | 18 3856 | 3.818 |
| [Be-(X) ₈] ⁺¹ | -17031.81 | -2128.98 | Cs | 2-A | 30 3879 | 4.258 / 7.877 |
| [Be-(X) ₈] ⁻¹ | -17033.91 | -2129.24 | Cs | 2-A | 8 3830 | 2.032 / 2.484 |
| Be-(X) ₁₀ | -21194.13 | -2119.41 | - | 1-A | 37 3865 | 3.666 |
| [Be-(X) ₁₀] ⁺¹ | -21190.89 | -2119.09 | Cs | 2-A | 28 3868 | 3.624 / 7.676 |
| [Be-(X) ₁₀] ⁻¹ | -21196.81 | -2119.68 | Cs | 2-A | 41 3809 | 2.337 / 1.607 |

3.2.2. Ca-(H₂O)_n (n=1-4, 8, 10) Topakları

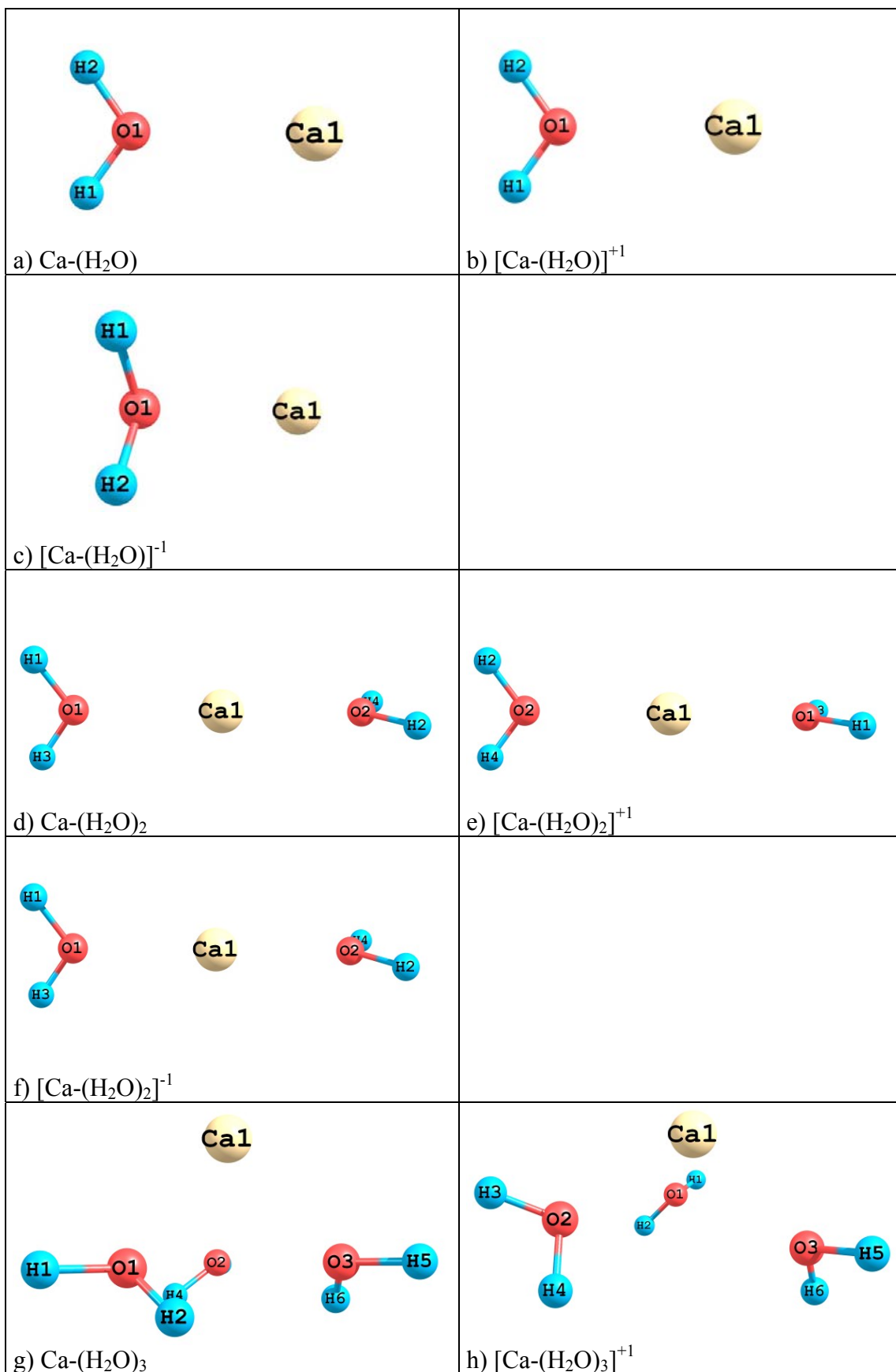
Bu bölümde daha önce elde edilen katkısız kararlı su topaklarının ortalarına Ca (Kalsiyum) atomu konularak elde edilen yeni yapının hesaplama sonuçları sunulacaktır (Şekil 3.3 ve Çizelge 3.3). Ca ve tek bir H₂O molekülü arasındaki etkileşmeyi görmek için oluşturulan Ca-(H₂O) oluşturulan topağının geometri optimizasyonu sonucu elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.3a' da görülmektedir. Bu

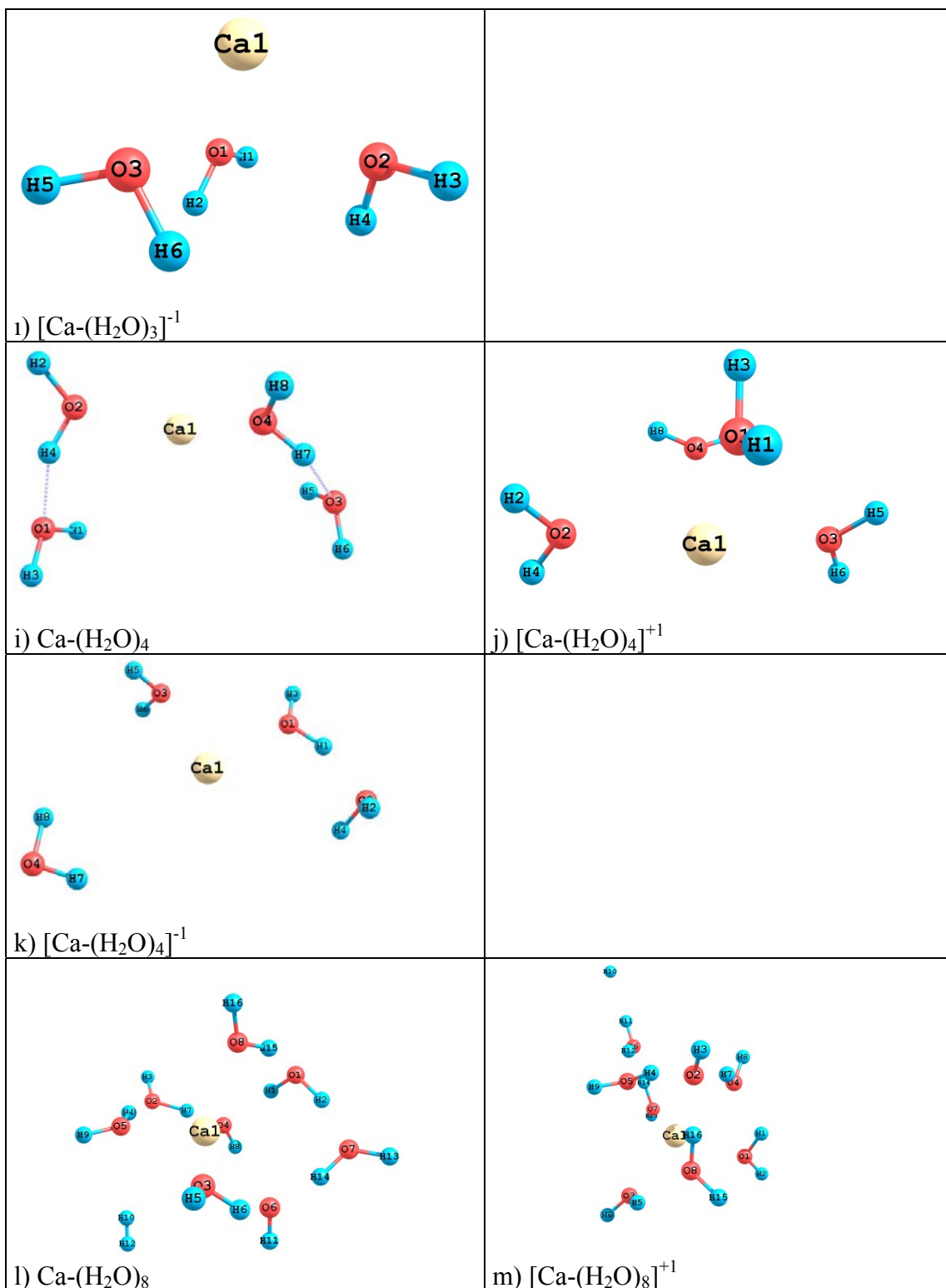
yapıda Ca ve su molekülü arasındaki mesafe 2.429 Å olup topağı oluşturan tüm atomlar birlikte bir düzlem oluşturmaktadırlar. Yapıya eklenen Ca atomu etkisiyle su molekülündeki H-O-H açısı katkısız su molekülündeki açıya göre bir derece artarak 110⁰ olmuştur. Bu çok küçük artış Ca üzerindeki negatif yükün (-0.020647) su molekülündeki yüklere göre çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır. Ca atomunun asıl etkisi enerji boyutunda olmuştur. Katkısız tek bir su molekülünün toplam enerjisi ile Ca katkılı topağın toplam enerji değerleri açısından arasında büyük fark bulunmaktadır (Çizelge 3.3). Topağın toplam yükünün değiştirilmesi sonucunda oluşabilecek fiziksel değişiklikleri görmek için toplam yük +1 ve -1 olacak şekilde değiştirilmiştir. Topağın toplam yükünü +1 olarak değiştirmek yapının geometrisi üzerinde bir etki oluşturmamış ve topak düzlemselliği korunmuştur. Şekil 3.3b' de verilen [Ca-(H₂O)]⁺¹ topağının kararlı yapısında Ca ve su molekülü aralarındaki mesafe, nötr topaktaki değere göre biraz azalma göstererek 2.375 Å olmuştur. Ayrıca H-O-H açısı biraz azalarak 108⁰ olarak hesaplanmıştır. Yapının toplam yükünün -1 olarak değiştirilmesiyle elde edilen kararlı yapı Şekil 3.3c' de gösterilmiştir. Bu yapının geometrisi aynı topağın önceki geometrilerinden farklı olmakla birlikte toplam enerjisi öncekilerden daha düşüktür (Çizelge 3.3). Nötr Ca-(H₂O)₂ topağının kararlı yapısı Şekil 3.3d' de verilmiştir. Optimizasyon öncesinde oksijenlerle bir doğru oluşturacak şekilde, iki molekülünün ortasına Ca yerleştirilmesiyle oluşturulan başlangıç topağının yapısı, optimizasyon sonrasında da bozulmamış ve ilk yapıdaki doğrusal O-Ca-O bağı korunmuştur. Ca atomu her iki su molekülüne eşit uzaklıktadır (2.444 Å). Topağın toplam yükünü +1 olarak değiştirdiğimizde elde edilen kararlı yapı Şekil 3.3e'de görüldüğü üzere biçim olarak nötr topağın yapısına benzemekle birlikte, toplam enerjisi daha yüksektir (Çizelge 3.3). Topağın toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise elde edilen yapının

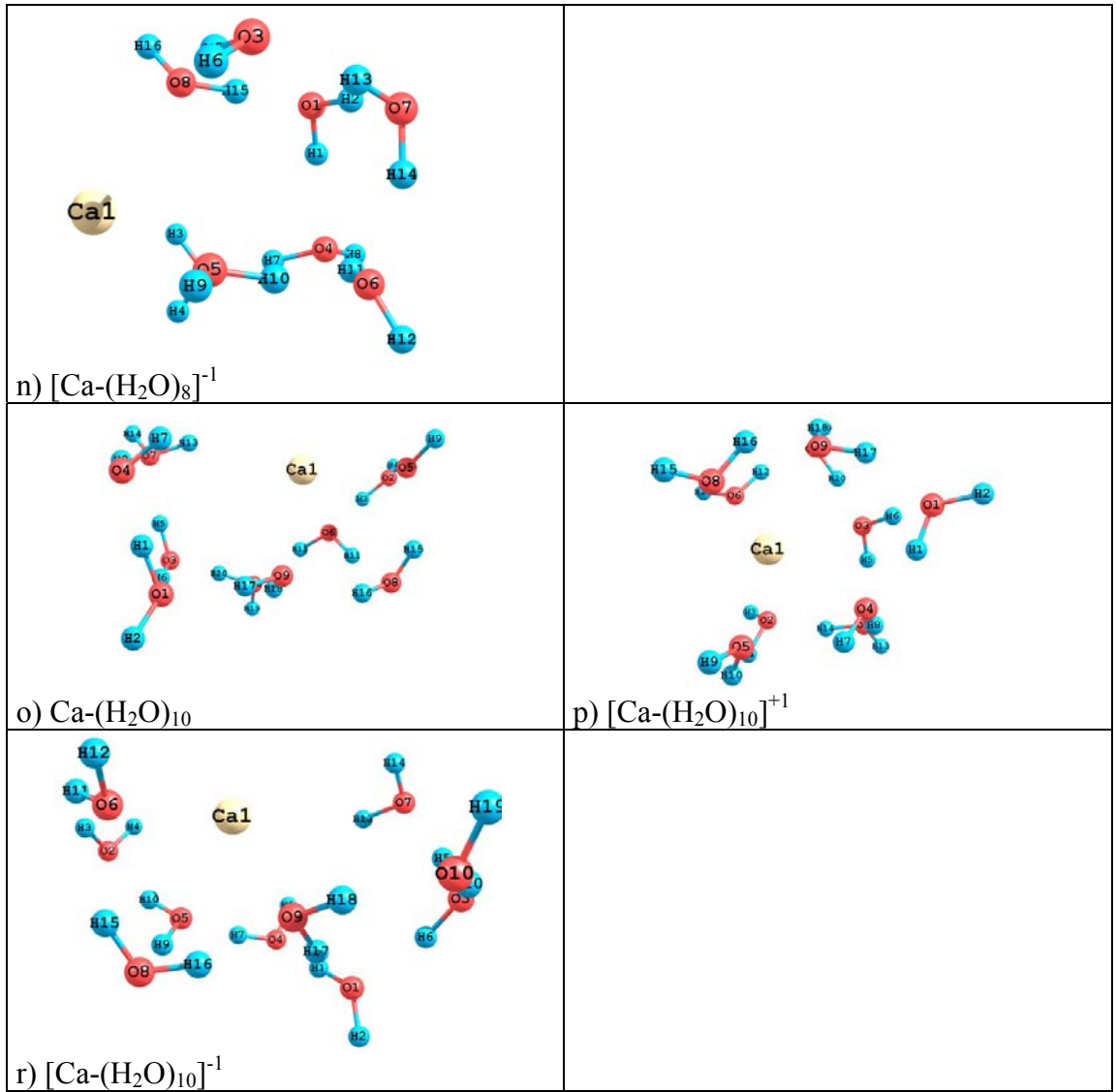
(Şekil 3.3f) geometrisi nötr ve +1 yüklü topakların kararlı yapısına benzemektedir Bu yapı eksi titreşim frekanslarına (Çizelge 3.3) sahip olması sebebiyle bir geçiş yapısıdır. Her üç topakta da Ca ve H₂O molekülleri arasındaki mesafe bir önceki topağa göre artmıştır. Kalsiyumun su topakları üzerindeki en belirgin etkisi Ca-(H₂O)₃ topağı ile gözlenmeye başlanmıştır. Üçgen yapıdaki kararlı (H₂O)₃ topağının ortasına Ca yerleştirilmesiyle elde edilen başlangıç yapısı, optimizasyon sonunda oldukça ciddi değişikliklere uğramıştır (Şekil 3.1c). Yeni oluşan yapıda su molekülleri arasındaki mesafe oldukça açılmış ve Ca, (H₂O)₃ üçgeninin dışına, merkezdeki konumunu koruyarak çıkmıştır (Şekil 3.3g). Su moleküllerinin oksijenleriyle arasında hala etkileşme olduğundan tümüyle koparak uzaklaşmamıştır. Ca atomunun nötr (H₂O)₃ topağının üzerindeki etkisinin bir benzeri, topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde görülmektedir (Şekil 3.3h). Elde edilen bu yeni yapı nötr durumunkiyle neredeyse aynıdır. Ancak su molekülleri arasındaki mesafe daha da açılmıştır. Bu mesafeden aralarındaki etkileşmenin oldukça zayıf olduğunu söylemek mümkündür. [Ca-(H₂O)₃]⁺¹ topağının toplam enerjisi Çizelge 3.3' den de görüldüğü üzere nötr topağa göre daha yüksek bir değere sahiptir. Toplam yükü -1 olarak alındığında elde edilen kararlı yapının geometrik olarak nötr ve +1 topaklarındaki durumla benzerliği Şekil 3.3i' den de görülmektedir. Ancak bu yapıda da su molekülleri arasındaki mesafe öncekilere göre daha da büyümüş ve aralarındaki etkileşme kopma noktasına gelmiştir. Ca-(H₂O)₄ topağının başlangıç geometrisi dörtgen şeklindeki katkısız (H₂O)₄ topağının ortasına Ca yerleştirilerek elde edildi. Optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapı Şekil 3.3i ve hesaplanan nicelikler de Çizelge 3.3' de verilmiştir. Dörtgen yapıdaki (H₂O)₄ topağının ortasına eklenen Ca atomu topaktaki karşılıklı iki kenardaki su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kopararak yapının dışına çıkmış ve her iki taraftaki

kendisine yakın olan su moleküllerinin oksijenleri ile etkileşim halindedir. Yapının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde ise Ca atomunun yapı üzerindeki etkisi çok daha farklı olmuştur (Şekil 3.3j). $[\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$ topağında Ca atomu iki su molekülüyle $\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_2$ topağına benzer bir durum sergilerken diğer iki su molekülü de bu yapının zıt taraflarında ve eşit uzaklıkta ancak daha üst bir noktada konumlanmışlardır. Yapıdaki tüm oksijenlerle etkileşen Ca sanki topağı bir arada tutuyormuş gibi davranmaktadır. Yapının toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise Şekil 3.3k' da görüldüğü üzere yapının düzlemselliği korunmakla birlikte dörtgen geometri kaybedilmiştir. Negatif yüklü Ca atomu yakınında bulunan üç su molekülünün oksijenleri ile etkileşirken dördüncü su molekülü yapıdan uzaklaşarak kopmuştur. Daha önce incelenen yapılarda olduğu gibi $\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_n$ topakları içinde Ca atomunun üç boyutlu $(\text{H}_2\text{O})_n$ topakları üzerindeki etkilerini incelemek için, ilk bölümde elde edilen $(\text{H}_2\text{O})_8$ topağının kararlı yapısının ortasına Ca atomu yerleştirilerek oluşturulan $\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_8$ topağının başlangıç geometrisi, optimizasyon sonucunda başlangıçtaki küp geometrisini kaybetmiştir (Şekil 3.3l). Şekilden de görülebileceği gibi Ca atomu merkezdeki yerini korumuş, su molekülleri ise çevresini sarmıştır. Oldukça büyük pozitif bir yüke (1.437691) sahip Ca etrafındaki tüm oksijenlerle (negatif yüke sahipler) etkileşirken, kopan iki hidrojen yeni oluşan topağın kenarında H_2 molekülü oluşturmuştur. Bu molekülle kendisine en yakın su molekülü arasındaki mesafe, zayıfta olsa, etkileşmeleri için yeterlidir (2,7 Å). Bu topağın toplam yükü +1 yapıldığında Şekil 3.3m'de görüldüğü gibi oluşan yeni kararlı geometri optimizasyon öncesindeki küp şeklinden uzaklaşmıştır. Topağın bir arada durma mekanizması nötr durumdakiyle aynıdır. Ayrıca yapıdaki bir su moleküllerinden birinin kovalent bağlarından biri koparak, hidrojen ortaya çıkmıştır. Bu hidrojen, yapının dışında olup zayıf bağlarla yapıya tutunmuştur. Toplam yük

-1 yapıldığında, elde edilen kararlı geometride, başlangıçtaki kübik yapının izlerini görmek mümkündür (Şekil 3.3n). Başlangıçta merkezde yer alan Ca, şimdi köşedeki bir su molekülünü yapının dışına iterek yerini almıştır. Bu yapıdaki yük dağılımın önceki iki yapıdakinin tam tersi olması, yani hem Ca hem de oksijenlerin oldukça büyük negatif yüklere sahip olmaları nedeniyle Ca su topağının kenarına kadar itilmiştir. Ancak yük dengesinin sağlanması açısından da su topağından tümüyle kopmamıştır. Ca-(H₂O)₁₀ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.3o' da verilmiştir. Optimizasyon öncesi beşgen prizma şeklindeki yapının ortasında bulunan Ca atomu, optimizasyon sonucunda merkezdeki yerini koruyor gibi görünmekle birlikte, prizma yapısı tümüyle bozulmuştur. Su molekülleri Ca etrafında, yarım daire şeklinde ikili bir şerit oluşturmuşlardır. Başlangıç geometrisinin toplam yükü +1 olarak alındığında, yapıda hem şekil olarak hem de yapı ortasına yerleştirilen Ca atomunun konumunda çok fazla bir değişiklik olmamıştır (Şekil 3.3p). Bu yapının başlangıçtaki toplam yükünü -1 olarak alındığında elde edilen kararlı yapı Şekil 3.3r' de verilmiştir. Görüleceği gibi biçim olarak nötr topağın kararlı yapısına benzemektedir. Ancak [Ca-(H₂O)₁₀]⁻¹ topağının toplam enerjisi, nötr topağa göre daha yüksek bir değere sahiptir (Çizelge 3.3).







ŞEKİL 3.3. $\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$, $[\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.3. Ca-(H₂O)_n topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X=H₂O)

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---------------------------------------|-----------|----------|----------------|-----|---------------------------------|--|
| Ca-X | -3073.88 | -3073.88 | Cs | 1-A | 272 3707 | 2.610 |
| (Ca-X) ⁺¹ | -3068.41 | -3068.41 | Cs | 2-A | 334 3769 | 3.283 / 7.763 |
| (Ca-X) ⁻¹ | -3073.55 | -3068.41 | Cs | 2-A | 226 3335 | 0.918 / 2.556 |
| Ca-(X) ₂ | -5153.47 | -2576.74 | S ₄ | 1-A | 42 3637 | 1.954 |
| [Ca-(X) ₂] ⁺¹ | -5148.64 | -2574.32 | D ₂ | 2-A | 20 3738 | 2.869 / 8.055 |
| [Ca-(X) ₂] ⁻¹ | -5153.48 | -2576.74 | Cs | 2-A | -91 3288 | 1.157 / 1.861 |
| Ca-(X) ₃ | -7233.01 | -2411.00 | C ₃ | 1-A | 46 3682 | 1.899 |
| [Ca-(X) ₃] ⁺¹ | -7228.38 | -2409.46 | C ₃ | 2-A | 42 3775 | 2.682 / 8.436 |
| [Ca -(X) ₃] ⁻¹ | -7232.10 | -2410.70 | C ₃ | 2-A | 84 3482 | 1.228 / 1.635 |
| Ca-(X) ₄ | -9312.35 | -2328.09 | Cs | 1-A | 17 3746 | 2.065 |
| [Ca-(X) ₄] ⁺¹ | -9308.07 | -2327.02 | Cs | 2-A | 32 3794 | 2.041 / 8.514 |
| [Ca-(X) ₄] ⁻¹ | -9311.29 | -2327.82 | Cs | 2-A | 14 3780 | 1.281 / 1.695 |
| Ca-(X) ₈ | -17633.98 | -2204.25 | C ₂ | 1-A | 32 4420 | 6.840 |
| [Ca-(X) ₈] ⁺¹ | -17626.94 | -2203.37 | Cs | 2-A | 37 3865 | 8.008 / 6.443 |
| [Ca-(X) ₈] ⁻¹ | -17629.46 | -2203.68 | Cs | 2-A | 38 3790 | 1.116 / 1.744 |
| Ca-(X) ₁₀ | -21788.56 | -2178.86 | Cs | 1-A | 48 3864 | 2.180 |
| [Ca-(X) ₁₀] ⁺¹ | -21785.68 | -2178.57 | Cs | 2-A | 39 3864 | 2.330 / 8.157 |
| [Ca-(X) ₁₀] ⁻¹ | -21788.32 | -2178.83 | - | 2-A | 38 3812 | 1.292 / 1.633 |

3.2.3. Rb-(H₂O)_n Topakları (n=1-4, 8, 10)

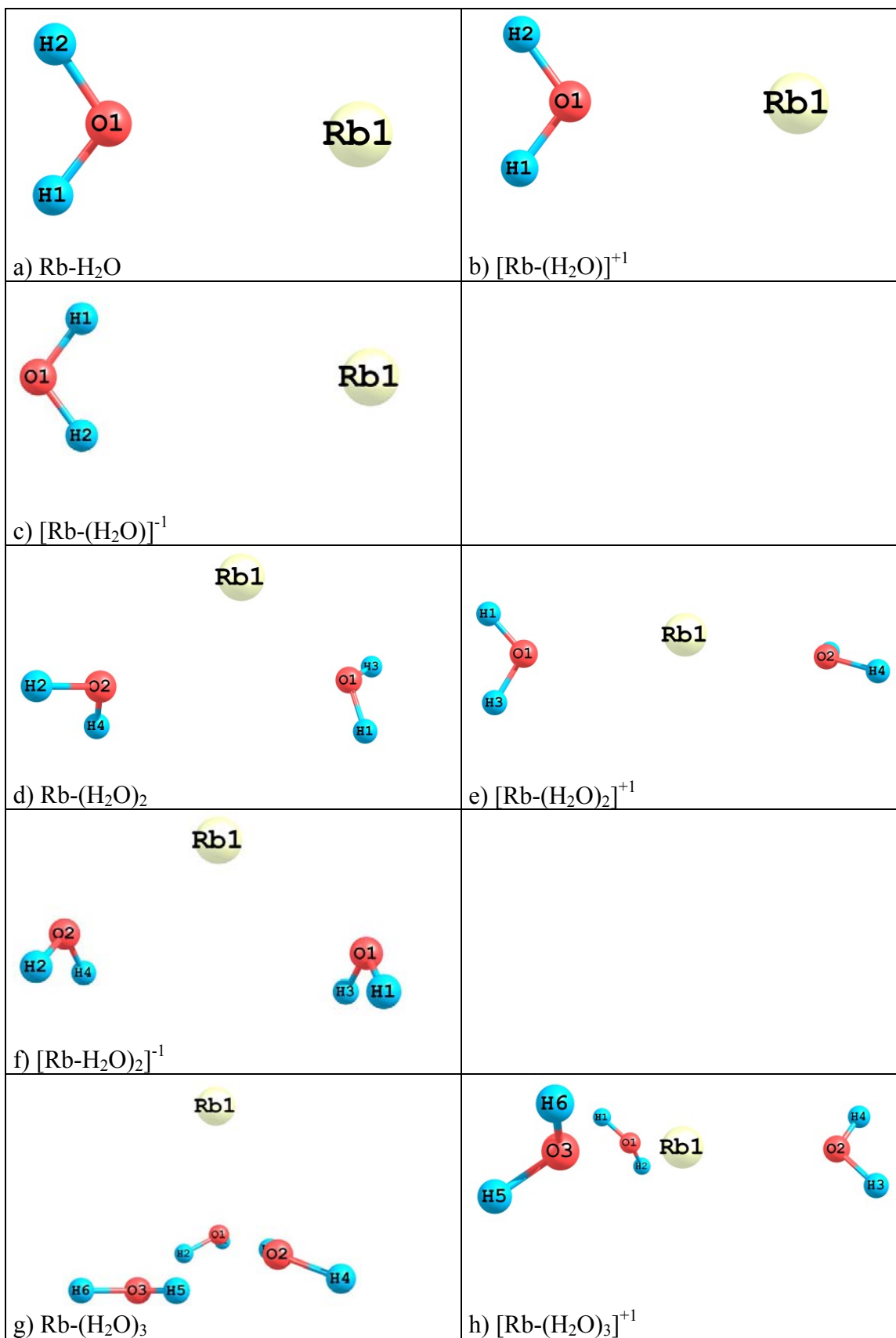
Rb-(H₂O)_n topaklarının optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapıları ve hesaplanan değerler sırasıyla Şekil 3.4 ve Çizelge 3.4' de verilmiştir. Bu grupta incelenen ilk topak öncekilerde olduğu gibi Rb-(H₂O) bu topağa ait elde edilen kararlı yapı Şekil 3.4a' da gösterilmiştir. Tam bir düzlem üzerinde olan Rb (Rubidyum) atomu ile su molekülü arasındaki mesafe 2.881 Å olarak hesaplanmıştır.

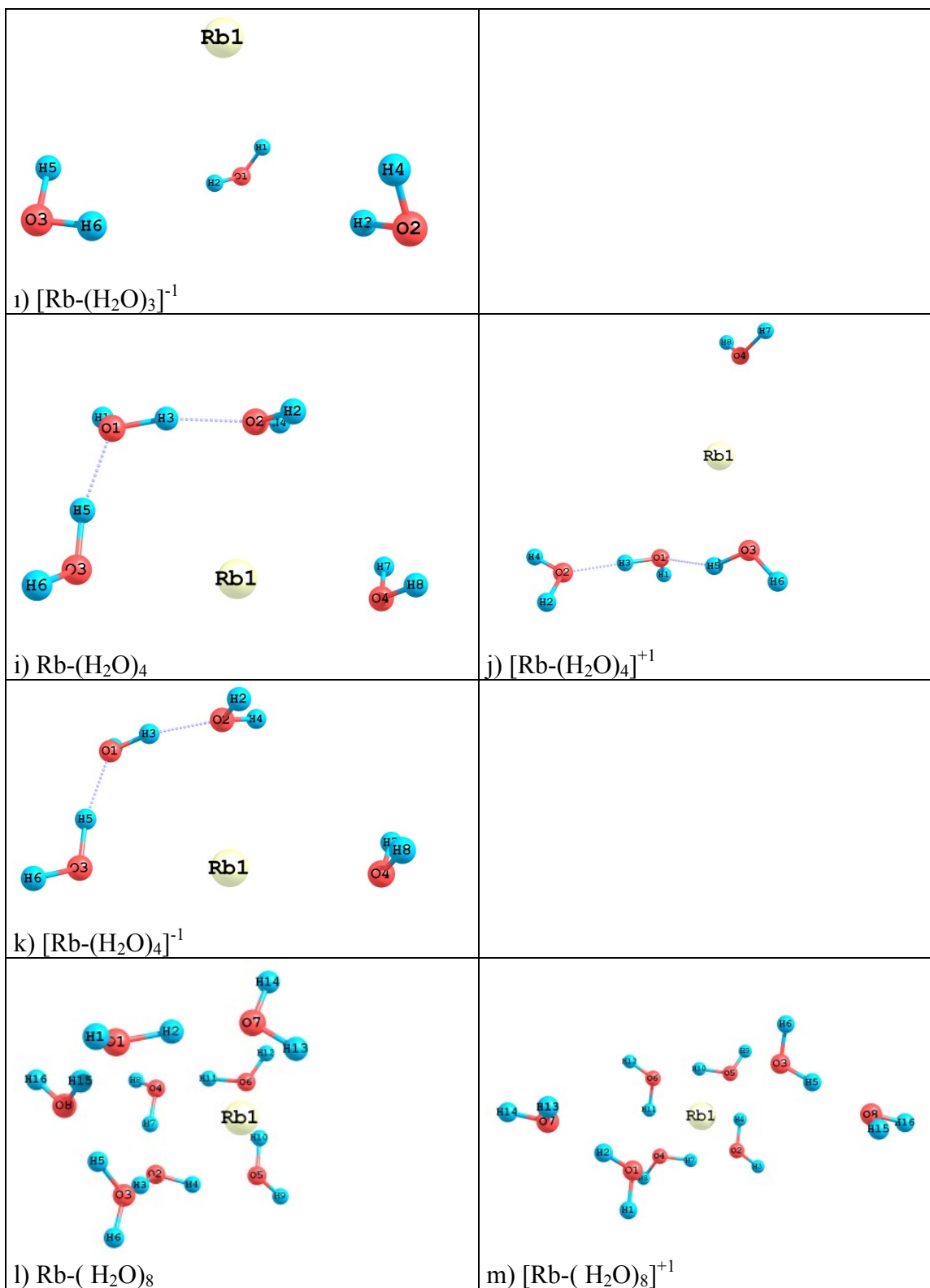
Bu mesafeye göre Rb ve su molekülü arasındaki etkileşmenin oldukça zayıf olabileceği söylenebilir. Atomların yükleri incelendiğinde de Rb üzerinde çok küçük bir negatif yük (-0.01433) varken oksijen üzerinde de büyük bir negatif yük (-0.814074) vardır. Yapının toplam enerjisi (-2727.308 eV) katkısız tek bir su molekülünün toplam enerjisinden daha düşük bir değere sahip olduğundan dolayı, oluşan yeni yapının daha kararlı olduğu söylenebilir. Yapının toplam yükü +1 olarak değiştirilirse, optimizasyon sonucu elde edilen yapı geometrik olarak nötr topağın yapısına benzemekle birlikte, Rb atomu ile su molekülleri arasındaki mesafe çok az da olsa kısalarak 2.802 Å olmuştur (Şekil 3.4b). Ayrıca nötr topakta 110° olan H-O-H açısı, $[\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})]^{+1}$ topağında 108° 'ye düşmüştür. Bunun nedeni Rb üzerindeki büyük pozitif yük (0.962748) ve oksijen üzerindeki pozitif yükün (-0.78588) birbirlerini çekerken hidrojenlerdeki pozitif yüklerin Rb tarafından itilmesi olabilir. Toplam yük -1 olarak ayarlandığında elde edilen kararlı yapının, aynı gruptaki önceki iki topağa göre farklıdır (Şekil 3.4c). $[\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$ topağında su molekülleri arasındaki H-O-H açısı 106° ye düşmüş ve Rb atomu ile su molekülü arasındaki mesafe nötr ve +1 topaklarına göre yaklaşık iki katına çıkmıştır (4.483 Å). Bu durum bize aslında bu ikisi arasında herhangi, bir etkileşmeden söz edilemeyeceğini göstermektedir. Ayrıca su molekülünün yönü de önceki iki topaktakine göre ters dönmüştür. Kararlı yapısı aynı düzlem üzerinde olan $(\text{H}_2\text{O})_2$ topağının ortasına bir Rb atomu yerleştirilerek oluşturulan $\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_2$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.4d' de gösterilmektedir. Optimizasyon sonunda elde edilen yapıda Rb ve su moleküllerinin ikiz kenar bir üçgen oluşturdukları söylenebilir. Rb, her iki su molekülüne de eşit uzaklıktadır (2.847 Å). Kararlı yapının toplam enerjisi -4807.577 eV olarak hesaplanmıştır. Topağın başlangıç yapısının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapı, aynı büyüklükteki daha

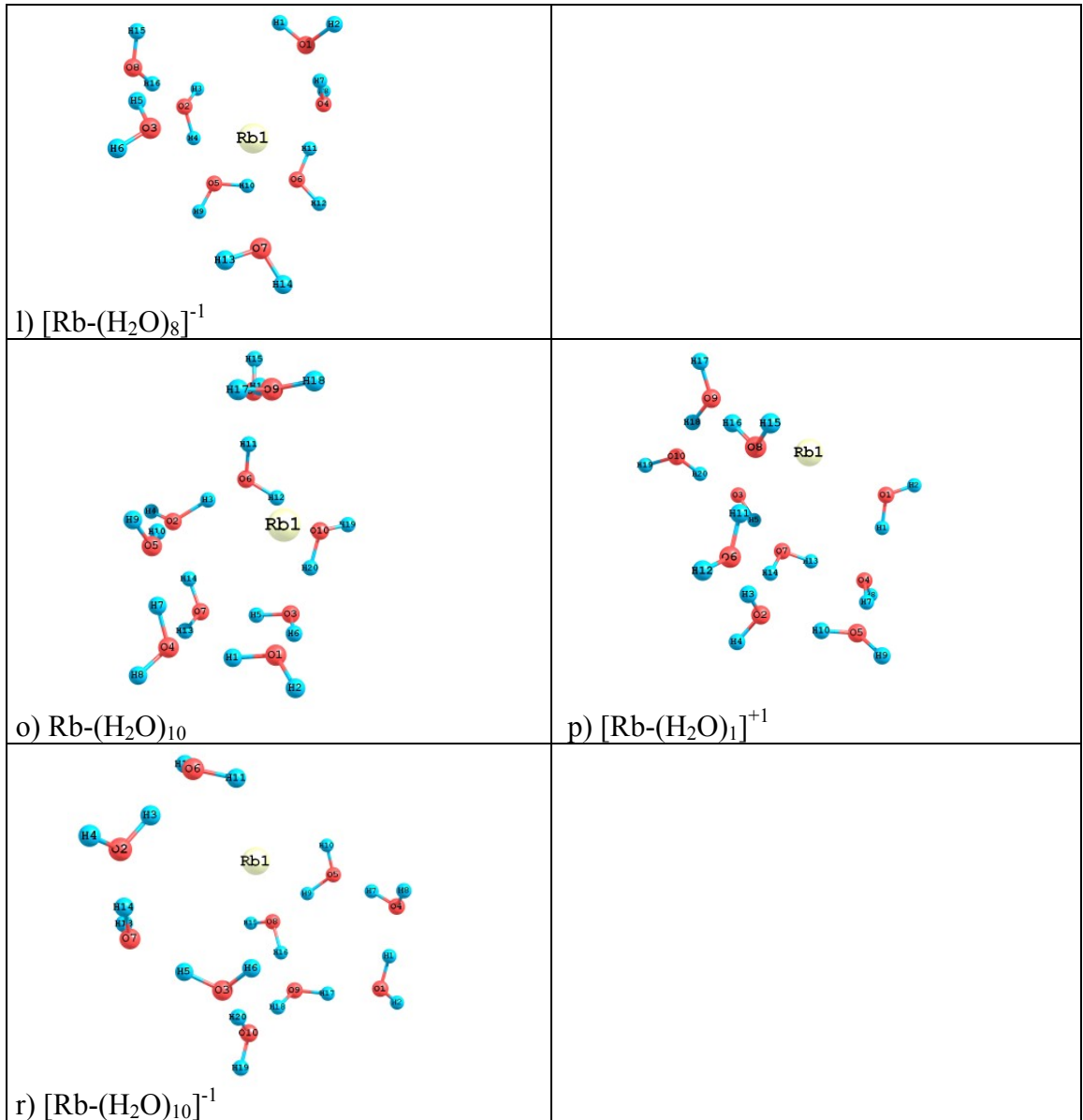
önceki topaklardakine benzer bir geometriye sahiptir (Şekil 3.4e). O-Rb-O açısı 160° , su molekülleriyle arasındaki mesafe 2.881 \AA olan Rb atomu moleküllerle etkileşim halindedir. Toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapı, nötr topaktaki yapıya benzemektedir. Şekil 3.4f' de görüldüğü gibi yapıdaki su molekülleri simetrik bir şekilde karşı karşıya dururken, Rb atomu her ikisine de eşit mesafede ve daha yukarıdadır. Toplam enerjisi -4807.663 eV olarak hesaplanan bu yapı toplam enerjisi -4807.577 eV olan nötr topaktan daha düşük enerji değerine sahip olması nedeniyle daha kararlı bir geometriye sahip olduğu söylenebilir. Rb-(H₂O)₃ topağının kararlı yapısı Şekil 3.4g'de verilmiştir. Rb-(H₂O)₃ topağının başlangıç yapısını elde etmek için daha önceki topaklarda da uygulandığı gibi (H₂O)₃ topağının ortasına Rb yerleştirildi. Bu yapının optimizasyonu sonunda Rb, merkezdeki yerini korumakla birlikte su moleküllerinin oluşturdukları üçgen düzlemin biraz üzerine çıkmıştır. Ayrıca su moleküllerin arasındaki mesafe bir etkileşme olamayacak kadar artmıştır (yaklaşık 4.8 \AA). Ancak su molekülleri yine bir üçgen geometriye sahiptirler. Rb su molekülleriyle etkileşerek topağın bir arada durmasını sağlamaktadır. Topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde Şekil 3.4h' den de görüldüğü üzere yapı düzlemselliğini korumuştur. [Rb-(H₂O)]⁺¹ topağında, Rb atomu etkisiyle su molekülleri birbirlerinden çok uzaklaşmış fakat Rb atomunun her bir su molekülündeki oksijenle etkileşmesinden dolayı birbirlerine bağlı kalmışlardır. Topağın toplam yükü -1 yapıldığında optimizasyon sonunda, Rb, başlangıçtaki merkez konumunun oldukça dışına çıkmış ve topağın başlangıçtaki düzlemselliği kaybolmuştur (Şekil 3.4i). Ayrıca bu yapıda su moleküllerinin kendi aralarındaki mesafe (yaklaşık 5.7 \AA) ve Rb ile aralarındaki mesafe (4.4 \AA) dikkate alınır, moleküllerin kendi arasında ve Rb ile herhangi bir etkileşim içinde olması beklenmemelidir. Elde edilen bu yapı eksi değerde frekansa (-15) sahip olması

nedeniyle kararlı yapıya ulaşma yolunda bir geçiş geometrisi olarak değerlendirilebilir. $\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_4$ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.4i' de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi başlangıçta dörtgenin merkezine yerleştirilen Rb, köşelerden birindeki su molekülünü yerinden uzaklaştırarak onun yerini almıştır. Rb dörtgenin diğer iki köşesindeki su molekülleriyle etkileşim mesafesindedir. Dörtgenden kopan molekül ise yine Rb üzerinden topağın geri kalanına bağlıdır. Başlangıç geometrisinin toplam yükü +1 yapıldığında elde edilen kararlı yapı Şekil 3.4j'de gösterilmiştir. Başlangıçtaki dörtgen yapı tümüyle bozulmuştur. Üç su molekülü bir zincir oluşturmuş ve bu zincirin ucundaki su molekülü Rb ile etkileşmektedir. Dörtgenden kopan su molekülü ise yine Rb üzerinden tüm yapıya tutunmaktadır. Başlangıç geometrisinin toplam yükünün -1 olarak değiştirilmesiyle elde edilen optimize kararlı yapı (Şekil 3.4k) nötr durumun kararlı yapısına biçim olarak benzemekle birlikte, nötr topaktaki düzlem dörtgen bu yapıda az da olsa düzlemselliğini yitirmiştir. $(\text{H}_2\text{O})_8$ topağının elde edilen küp şeklindeki kararlı yapısının ortasına Rb atomunun eklenmesiyle oluşturulan $\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_8$ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.4l' de gösterilmiştir. Başlangıçtaki kübik yapı tümüyle kaybolarak, su molekülleri ile Rb arasındaki mesafe etkileşme yapamayacakları ya da çok az etkileşebilecekleri kadar açılmıştır. Rb atomu merkezdeki yerini korumaktadır. Su molekülleri ise Rb çevresinde kendi aralarında etkileşerek yay şeklinde bir ağ oluşturmuşlardır. Başlangıçtaki yapının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde ise, oluşan kararlı yapı daha karmaşık bir geometri ortaya koymaktadır (Şekil 3.4m). Bu yapı, Rb üzerinden birbirine bağlı iki su topağı içermektedir. Bu topaklardan ilki bir kare formunda olup Rb bu kare yapının merkezi üzerinde topakla zayıfça etkileşecek bir noktadadır. Diğer su molekülleri ikişerli gruplar halinde V şeklinde Rb ile etkileşmektedir. Aynı topağın başlangıç

geometrisinin toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise elde edilen kararlı yapı nötr ve +1 topağının kararlı yapısından çok daha farklıdır (Şekil 3.4n). $[\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_8]^{-1}$ topağında Rb atomu etkisiyle su moleküllerinin düzensizce dağılmış olmalarına rağmen birbirlerinden fazla uzaklaşmamışlar ve Rb atomu da su moleküllerinin arasında kalmıştır. En yakındaki su molekülünün oksijeni ile Rb arasındaki mesafe 2.81 Å dur. Daha önceki topaklara uygulandığı gibi $\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_{10}$ topağının başlangıç geometrisini de birinci bölümde elde edilen $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ topağının beşgen prizma şeklindeki kararlı yapısının ortasına yerleştirilerek oluşturuldu.. Bu topağın kararlı yapısı Şekil 3.4o’ da gösterilmiştir. Yapıya eklenen Rb, üst tabandaki iki su molekülünü yapının dışına iterek, onların yerini almıştır. Dışarı itilen moleküller, beşgen prizmanın alt tabanıyla bağ yaparak su topağına tutunmaktadırlar. Rb ise su topağındaki en yakın moleküle yaklaşık 3.0 Å uzaklıktadır. Bu topağın başlangıçtaki toplam yükü +1 olarak alındığında elde edilen optimize kararlı yapı biçim olarak nötr yapıdan çok daha farklıdır (Şekil 3.4p). Şekilden de görüleceği gibi su molekülleri bir tarafa toplanmışlar Rb ise kendisine yakın olanlarla etkileşerek bu su topağına tutunmuştur. Aslında kafes içinden dışarıya çıkma eğilimdeki Rb zayıf da olsa su topağı tarafından tutulmaktadır. Yapının toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise su molekülleri Rb etrafında düzensiz olsa da bir çeşit yarım halka oluşturmuştur. Burada da Rb kafes dışına çıkmıştır ancak tümüyle su topağından uzaklaşmamıştır (Şekil 3.4r).







ŞEKİL 3.4. $\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$, $[\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.4. Rb-(H₂O)_n topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X=H₂O)

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---------------------------------------|-----------|----------|----------------|-----|---------------------------------|--|
| Rb-X | -2728.69 | -2728.69 | Cs | 2-A | 163 3719 | 1.584 / 7.780 |
| (Rb-X) ⁺¹ | -2724.65 | -2724.65 | Cs | 1-A | 197 3842 | 8.043 |
| (Rb-X) ⁻¹ | -2728.83 | -2728.83 | Cs | 1-A | 65 3716 | 1.259 |
| Rb-(X) ₂ | -4807.58 | -2403.79 | C ₂ | 2-A | 26 3749 | 1.289 / 7.602 |
| [Rb-(X) ₂] ⁺¹ | -4804.45 | -2402.23 | C ₂ | 1-A | 14 3819 | 8.172 |
| [Rb-(X) ₂] ⁻¹ | -4808.34 | -2404.17 | Cs | 1-A | -17 3557 | 1.010 |
| Rb-(X) ₃ | -6887.05 | -2295.68 | C ₃ | 2-A | 38 3807 | 1.606 / 7.496 |
| [Rb-(X) ₃] ⁺¹ | -6883.58 | -2294.53 | C ₂ | 1-A | 14 3848 | 8.221 |
| [Rb-(X) ₃] ⁻¹ | -6886.92 | -2295.64 | C ₃ | 1-A | -15 3745 | 1.554 |
| Rb-(X) ₄ | -8967.10 | -2241.78 | Cs | 2-A | 15 3807 | 1.654 / 6.849 |
| [Rb-(X) ₄] ⁺¹ | -8963.66 | -2240.92 | Cs | 1-A | 9 3854 | 7.416 |
| [Rb-(X) ₄] ⁻¹ | -8967.44 | -2241.86 | Cs | 1-A | 17 3739 | 1.138 |
| Rb-(X) ₈ | -17284.34 | -2160.54 | - | 2-A | 14 3848 | 1.511 / 6.882 |
| [Rb-(X) ₈] ⁺¹ | -17280.95 | -2160.12 | C ₂ | 1-A | 12 3879 | 7.504 |
| [Rb-(X) ₈] ⁻¹ | -17283.95 | -2160.49 | Cs | 1-A | 16 3840 | 0.808 |
| Rb-(X) ₁₀ | -21443.54 | -2144.35 | - | 2-A | 30 3828 | 1.504 / 6.480 |
| [Rb-(X) ₁₀] ⁺¹ | -21441.99 | -2144.20 | - | 1-A | 25 3841 | 7.480 |
| [Rb-(X) ₁₀] ⁻¹ | -21443.48 | -2144.35 | Cs | 1-A | 11 3837 | 1.194 |

3.2.4. Pd-(H₂O)_n Topakları (n=1-4, 8, 10)

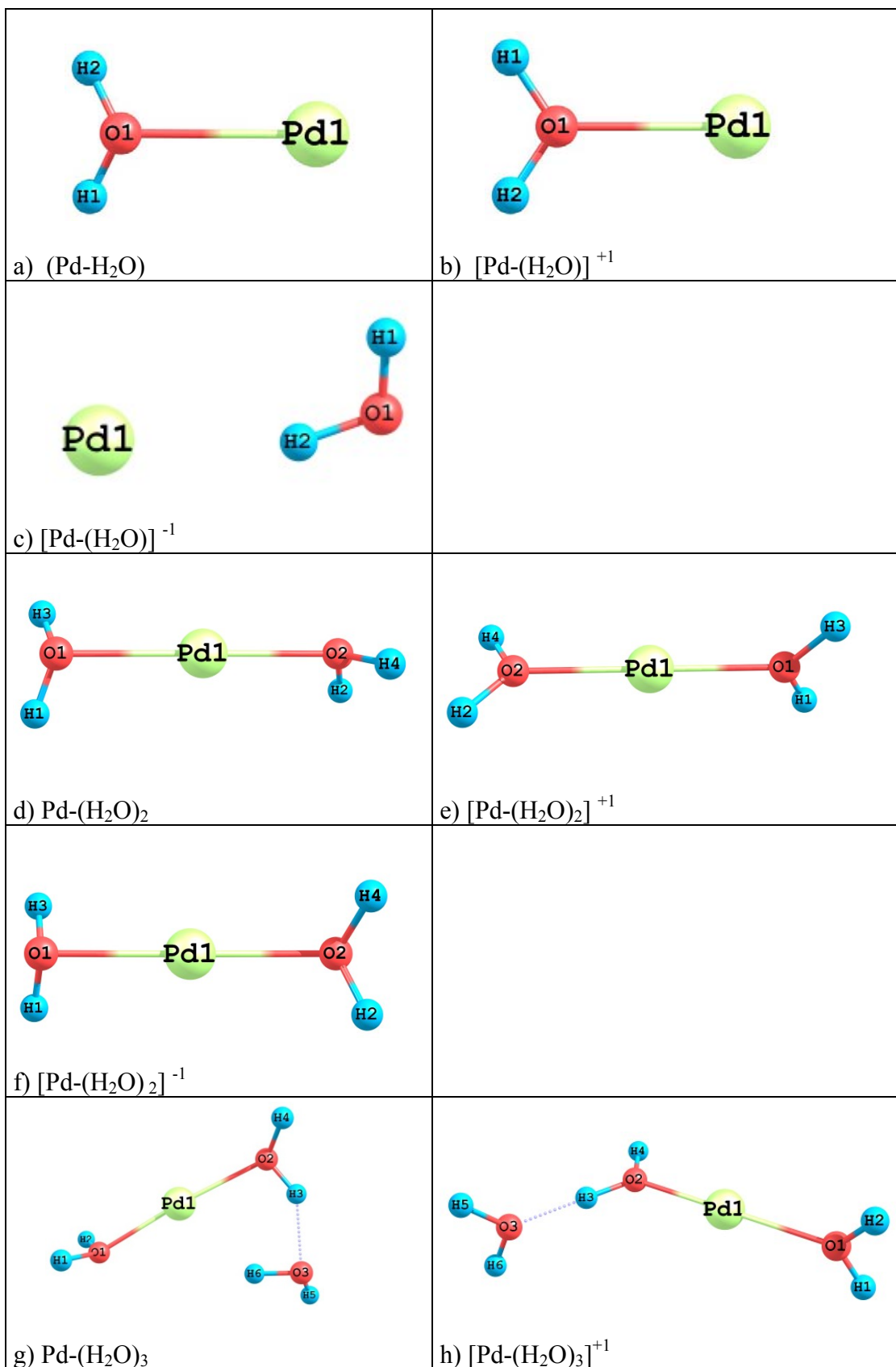
Bu topakların kararlı yapıları ve ilgili hesaplamalar sırasıyla Şekil 3.5 ve Çizelge 3.5' de verilmiştir. Pd-(H₂O) topağının kararlı yapısında da daha önce incelenen aynı boyuttaki topaklarda görülmeyen doğrudan bir bağ görünmektedir. Pd (Paladyum) atomu ile su molekülü arasındaki bağ uzunluğu 2.279 Å' dır (Şekil 3.5a). Yapıya eklenen Pd atomu etkisiyle katkısız su molekülündeki 109⁰ olan

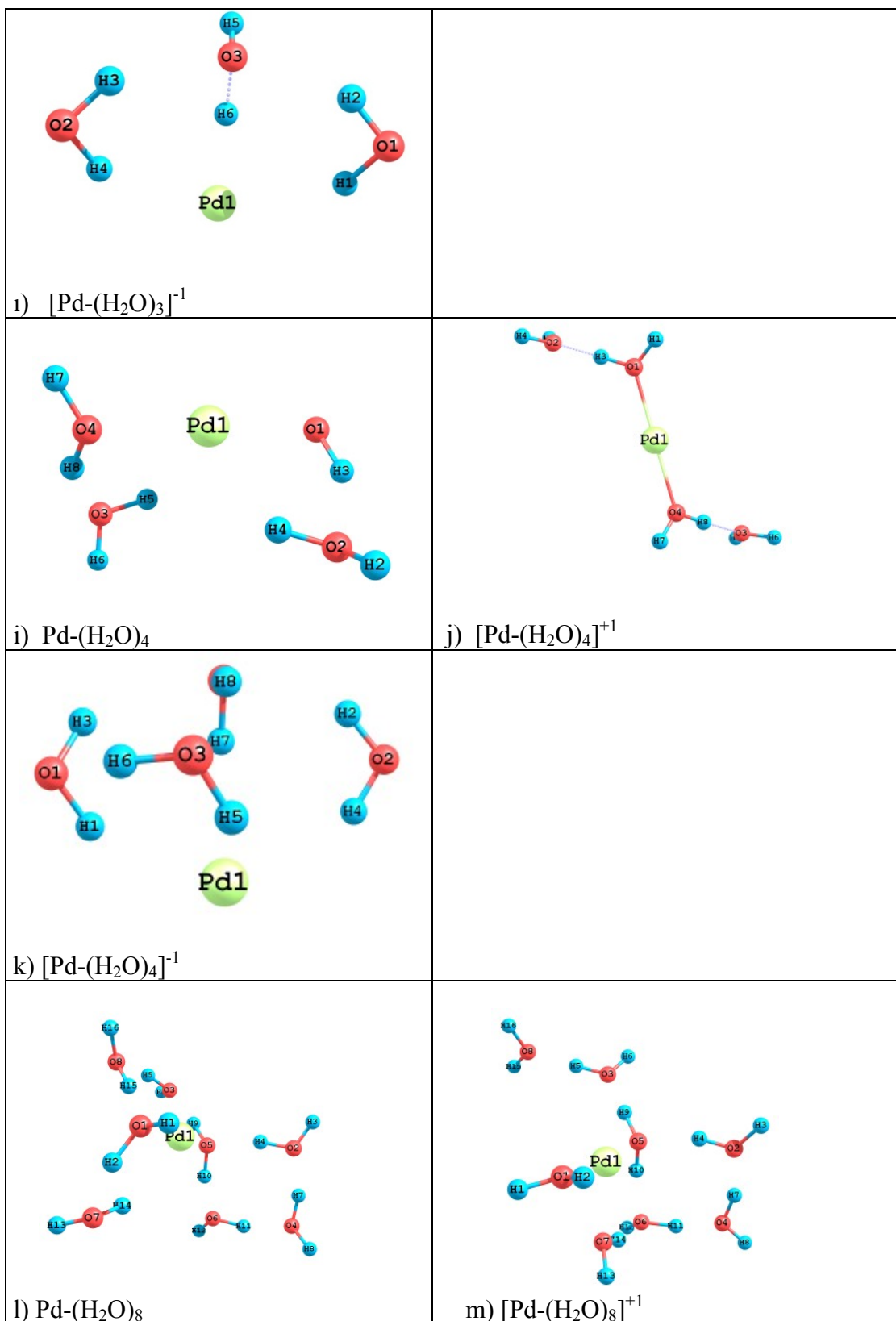
H-O-H açısı 112° ye çıkmıştır. Toplam enerjisi -5526.793 eV olarak hesaplanan bu topağın katkısız su molekülünün ve daha önce çalışılan M-(H₂O) topaklarının sahip olduğu toplam enerji değerlerinden çok daha düşük bir değerde olması sebebiyle çok daha kararlı bir yapıda olduğunu söylenebilir. Toplam yükünü +1 olarak değiştirildiğinde biçim olarak nötr topağın yapısında benzeyen [Pd-(H₂O)]⁺¹ topağında (Şekil 3.5b) Pd atomu ile su molekülü arasındaki mesafe nötr duruma göre biraz daha kısalarak 2.140 Å olarak gerçekleşmiştir. Toplam yükü -1 olarak ayarladığında oluşan kararlı yapı Şekil 3.5c' de görüldüğü üzere nötr ve +1 yüklü yapıdan farklıdır. Su molekülünün yönelimi değişmiştir ve H-O-H açısı 104° ye düşmüştür. Pd-(H₂O)₂ topağının optimizasyon sonunda elde edilen kararlı yapısında (Şekil 3.5d). O-Pd-O açısı yaklaşık 179° olarak gerçekleşmiştir ve Pd her iki su molekülü ile de bağ oluşturmuştur. Pd atomu ile su molekülleri arasındaki mesafe eşit olup 2.179 Å olarak hesaplanmıştır. Bu topağın başlangıçtaki toplam yükü +1 ve -1 olarak değiştirildiğinde elde edilen yapılar sırasıyla Şekil 3.5e ve 3.5f' de gösterilmiştir. [Pd-(H₂O)₂]⁺¹ ve [Pd-(H₂O)₂]⁻¹ topaklarında da, nötr topaktaki gibi O-Pd-O açısı yaklaşık 179° dir. -1 yüklü topak su molekülleri birbirleriyle zıt yönelimlere sahiptir. Pd-(H₂O)₃ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.5g' de gösterilmiştir. Optimizasyon öncesinde üçgen formundaki su topağının ortasına yerleştirilen Pd atomu, optimizasyon sonrasında iki su molekülünün arasına girerek bu moleküllerle oksijenleri üzerinden doğrudan bağ yapmış ve üçgen olan başlangıç yapısını da bozmuştur. Diğer su molekülü ise oluşan Pd ile bağ yapan diğer moleküle normal şekilde bağlı kalmıştır. Toplam enerjisi -9685.616 eV olan Pd-(H₂O)₃ topağının, toplam enerjisi -6239.605 olan katkısız (H₂O)₃ topağından daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Yapının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde, nötr durumunda olduğu gibi Pd atomu iki H₂O molekülünün arasına girerek

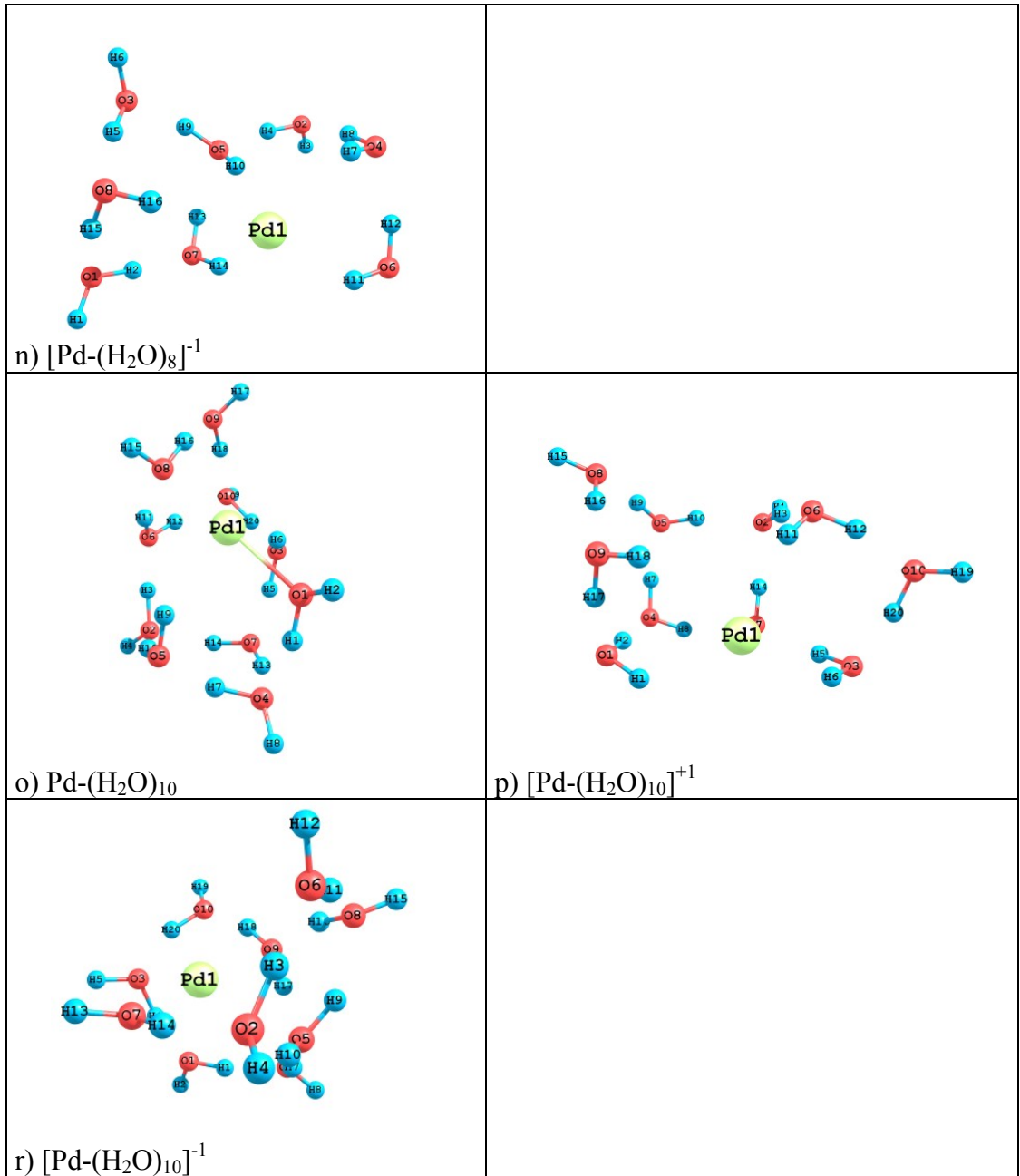
oksijenleri ile bağ yapmış fakat şekil olarak üçgen biçiminden uzaklaşmıştır (Şekil 3.5h). Pd ile oksijenler arasındaki bağ uzunlukları 2.09 ve 2.14 Å civarındadır. $[\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_3]^{+1}$ topağının toplam enerjisi -9679.263 eV olup nötr topağın toplam enerjisinden daha yüksek bir değere sahiptir. Topağın toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapı, önceki iki topağa göre oldukça farklıdır. $[\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_3]^{-1}$ topağının kararlı yapısında (Şekil 3.5i). Pd atomu hiçbir su molekülüyle doğrudan bağ yapmamıştır. Ancak ortadaki su molekülüyle arasındaki etkileşmeden dolayı, moleküldeki H-O arası kovalent bağı zayıflatmıştır. Diğer iki su molekülüyse ortadakiyle etkileşerek yapı bir arada durmaktadır. Bu gruptaki her üç kararlı yapıda da Pd atomu düzlem kafes yapıyı dağıtmış olmasına rağmen, özellikle ilk iki yapıda su topağından kurtulamamıştır. $\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_4$ topağın elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.5i' de gösterilmiştir. Kare şeklindeki su topağı tümüyle bozulmuş ve Pd atomu kendisine 2.13 Å uzaklıktaki iki su molekülüyle etkileşim halindedir. Ancak doğrudan bir bağ oluşmamıştır. Diğer iki su molekülüyse Pd ile etkileşen moleküllerle etkileşim halindedir. Topağın toplam yükü +1 yapıldığında elde edilen kararlı yapıda (Şekil 3.5j), Pd atomu iki molekülü iki su topağını birbirine bağlamaktadır. Elde edilen bu yapının toplam enerjisi -11759.403 eV olup nötr topağın toplam enerjisinden daha yüksek bir değere sahiptir. Topağın başlangıçtaki toplam yükü -1 olarak değiştirilerek oluşturulan $[\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_4]^{-1}$ topağının kararlı yapısında (Şekil 3.5k) başlangıçtaki kare su topağı tümüyle dağılmıştır ve su topağından oldukça uzaklaşmıştır (en yakın Pd-O mesafesi 3.24 Å). $\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_8$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.5l' de gösterilmiştir. Pd atomunun yapı üzerindeki etkisi, topağın başlangıç geometrisinin küp şeklinden uzaklaşmasına neden olmuştur. Kendisine en yakındaki su molekülleriyle arasındaki Pd-O mesafesi yaklaşık olarak 2.12 Å civarındadır ve bunlarla etkileşimi sayesinde hala su topağına bağlı

kalmaktadır. Toplam enerjisini -20082.647 eV olarak hesaplanan bu yapı katkısız (H₂O)₈ topağının toplam enerjisinden (-16641.993 eV) çok daha düşük bir enerji değerine sahip olup daha kararlıdır. Topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapıda (Şekil 3.5m) başlangıçtaki kübik su topağı dağılmış olmasına rağmen, kare şeklindeki yüzeylerden birisi dağılmadan kalmayı başarmıştır. Pd bu kare su topağında köşedeki su molekülüyle ve dışarıdaki bir başka su molekülünün arasında yer alarak etkileşim içindedir. Pd' dan uzaktaki diğer iki su molekülü ise kare su topağıyla etkileşecek kadar yakında bulunmaktadırlar (1.45 Å). Bu yapının toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise kararlı yapı nötr ve +1 durumlarındaki yapılardan çok daha farklı bir geometriye sahiptir (Şekil 3.5n). Pd atomu düzensiz bir şekilde sahip olan fakat birbirlerine hidrojen bağları ile bağlı su moleküllerinden oluşan yapı içinde yer almaktadır. Moleküllerle arasındaki etkileşme hidrojenler üzerinden gerçekleşmektedir. Pd-(H₂O)₁₀ topağının beşgen prizma şeklindeki başlangıç geometrisinin, optimizasyonu sonunda elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.5o' da gösterilmiştir. Pd atomu başlangıç geometrisinin beşgen prizma biçimini ciddi derecede bozarak kafesin dışına çıkmaya çalışmıştır. Ancak bunu tam anlamıyla başaramayarak su topağının kenarında bir su molekülü tarafından Pd-O bağı ile tutularak topaktan tümüyle uzaklaşması engellenmiştir. Ayrıca yakındaki diğer su moleküllerinin oksijen ya da hidrojenleriyle de etkileşim içindedir. Yapı dışına çıkan iki su molekülü ise diğer su molekülleri ile bağ yaparak yapıya tutunmuşlardır. Elde edilen bu yapının toplam enerjisi (-24242.982 eV) katkısız (H₂O)₁₀ topağına göre daha düşük bir değerdedir. Topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde yapı başlangıç geometrisinden uzaklaşsa da Pd atomu etrafında su moleküllerinin çok da düzgün olmamakla birlikte ikili halka yapacak şekilde dizildikleri görülmektedir (Şekil 3.5p). Böylece Pd kafes yapının içinden tümüyle

çıkıp uzaklaşma fırsatı bulamamıştır. Toplam yük -1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapı Şekil 3.5r' den de görülebileceği gibi biçim olarak nötr topağın kararlı yapısına benzemekte fakat nötr topağın toplam enerjisinden daha düşük bir enerji değerine sahiptir (-24242.695 eV). Bu yapıda da Pd kafesin içinden çıkmakla birlikte su topağından tümüyle kurtulamamıştır.







Şekil 3.5. $\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$, $[\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.5. Pd-(H₂O)_n topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X=H₂O)

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---------------------------------------|-----------|----------|----------------|-----|---------------------------------|--|
| Pd-X | -5527.20 | -5527.20 | Cs | 1-A | 177 3874 | 2.459 |
| (Pd -X) ⁺¹ | -5520.06 | -5520.06 | Cs | 2-A | 382 3832 | 5.684 / 3.300 |
| (Pd-X) ⁻¹ | -5527.64 | -5527.64 | Cs | 2-A | 142 3701 | 2.420 / 1.889 |
| Pd-(X) ₂ | -7606.79 | -3803.39 | C ₂ | 1-A | 106 3847 | 2.979 |
| [Pd-(X) ₂] ⁺¹ | -7600.82 | -3800.41 | C ₂ | 2-A | 89 3847 | 6.362 / 3.385 |
| [Pd-(X) ₂] ⁻¹ | -7606.44 | -3803.22 | C ₂ | 2-A | 63 3478 | 1.077 / 2.405 |
| Pd-(X) ₃ | -9686.38 | -3228.79 | Cs | 1-A | 84 3855 | 3.486 |
| [Pd-(X) ₃] ⁺¹ | -9680.74 | -3226.91 | Cs | 2-A | 48 3858 | 6.242 / 3.371 |
| [Pd-(X) ₃] ⁻¹ | -9660.06 | -3220.02 | Cs | 2-A | 22 3695 | 2.787 / 0.941 |
| Pd-(X) ₄ | -11765.49 | -2941.37 | C ₂ | 1-A | 32 3826 | 4.170 |
| [Pd-(X) ₄] ⁺¹ | -11760.60 | -2940.15 | C ₂ | 2-A | 10 3860 | 6.148 / 3.310 |
| [Pd-(X) ₄] ⁻¹ | -11766.08 | -2941.52 | Cs | 2-A | 29 3650 | 2.809 / 0.617 |
| Pd-(X) ₈ | -20083.35 | -2510.42 | - | 1-A | 12 3856 | 4.285 |
| [Pd-(X) ₈] ⁺¹ | -20078.28 | -2509.79 | - | 2-A | 17 3884 | 5.253 / 3.542 |
| [Pd-(X) ₈] ⁻¹ | -20084.03 | -2510.50 | Cs | 2-A | 26 3827 | 2.008 / 0.472 |
| Pd-(X) ₁₀ | -24243.01 | -2424.30 | C ₂ | 1-A | 47 3843 | 4.183 |
| [Pd-(X) ₁₀] ⁺¹ | -24237.69 | -2423.77 | Cs | 2-A | 43 3872 | 5.786 / 3.762 |
| [Pd-(X) ₁₀] ⁻¹ | -24243.30 | -2424.33 | - | 2-A | 28 3828 | 1.828 / 0.614 |

3.2.5. Cs¹³⁵-(H₂O)_n (n=1-4, 8, 10) Topakları

Bu topakların kararlı yapıları ve ilgili hesaplamalar sırasıyla Şekil 3.6 ve Çizelge 3.6' da verilmiştir. Cs¹³⁵-(H₂O) topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.6a' da gösterilmiştir. Cs¹³⁵ (Sezyum) atomu ile su molekülü ile arasındaki mesafe 3.040 Å olan ve Cs¹³⁵ atomunun oksijenle çok zayıf etkileştiği bu yapı, başlangıçtaki düzlemselliğini korumuştur. Katkısız su molekülünün toplam

enerjisinden daha düşük toplam enerjiye (-2618.023 eV) sahip olan Cs¹³⁵ topağı daha karardır. Katkısız su molekülündeki H-O-H açısının (109⁰) Cs¹³⁵ eklediğinde aynı kalması, Cs¹³⁵ atomunun yapının biçimi üzerindeki etkisinin yok sayılabilecek kadar az olduğunu göstermektedir. Yapının toplam yükü +1 olarak alındığında nötr topağının kararlı yapısına benzer olan bu yapının (Şekil 3.6b) toplam enerjisi (-2615.625 eV) neredeyse nötr topağın toplam enerjisiyle aynıdır. Cs¹³⁵ atomu ile su molekülü arasındaki mesafeyi 3.021 Å olarak hesaplanan [Cs¹³⁵-(H₂O)]⁺¹ topağında, Cs ve su molekülü arasındaki etkileşme zayıftır. Ayrıca su molekülündeki H-O-H açısı nötr topaktakine göre bir derece kadar azalmıştır (108⁰). Bu topak grubunun ilk iki yapısında görülen Cs¹³⁵ eklenmesiyle hidrojenlerin konumlarında görülen küçük değişiklikler, topağın toplam yükü -1 olarak alındığında görülmemektedir (Şekil 3.6c). Elde edilen bu yapının toplam enerjisi nötr ve +1 topaklarının toplam enerji değerlerinden daha düşük olduğundan dolayı (Çizelge 3.6) daha karardır denilebilir. Cs¹³⁵-(H₂O)₂ topağının başlangıç geometrisi aynı doğru üzerinde bulunan iki su molekülünün ortasında Cs¹³⁵ atomu eklenerek oluşturuldu ve bu yapı optimize edildi. Optimizasyon sonucunda da su molekülleri simetrik bir şekilde Cs¹³⁵'in sağındaki ve solundaki konumlarını korumuşlardır (Şekil 3.6d). Her iki su molekülü de Cs'a eşit mesafede olup (3.05 Å) aralarındaki etkileşmenin zayıf olması beklenebilir. Ayrıca yapı doğrusala yakın bir dizilim göstermektedir (O-Cs¹³⁵-O açısı 160⁰). Toplam enerjisi -4698.968 eV olarak hesaplanan bu topağın katkısız su molekülünün toplam enerjisinden daha düşük bir enerjiye sahip olması nedeniyle daha kararlı olduğu söylenebilir. Topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde elde edilen yapı Şekil 3.6e' de görüldüğü üzere biçim olarak nötr topağın kararlı yapısına benzemesine rağmen [Cs¹³⁵-(H₂O)₂]⁺¹ topağının toplam enerjisi nötr topağın toplam enerjisinden daha yüksektir (Çizelge 3.6). Topağın

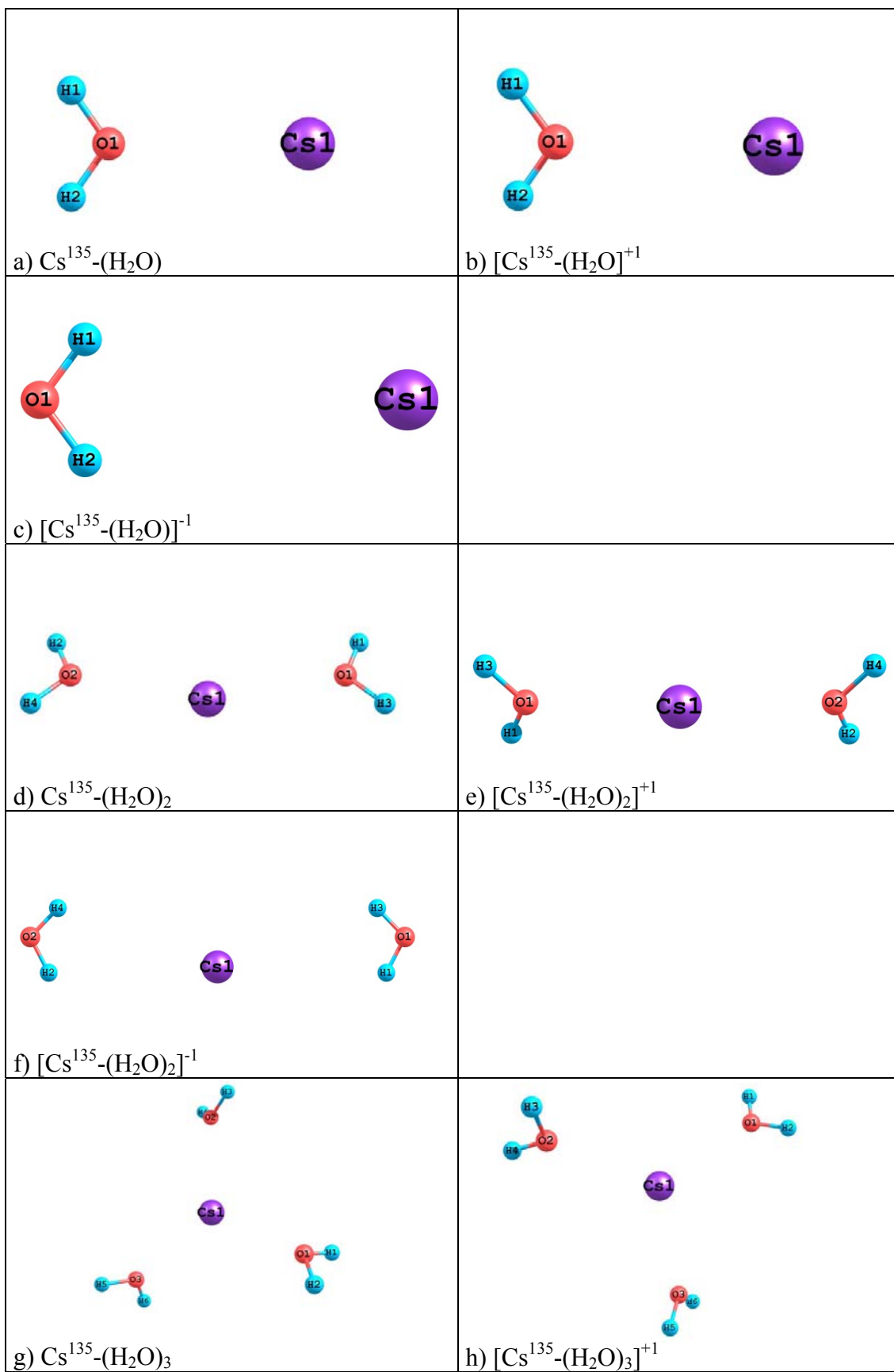
toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapı Şekil 3.6f' de gösterilmiştir. Nötr ve +1 topaklarında olduğu gibi bu yapı da büyük ölçüde doğrusallığını korumaktadır. $[\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_2]^{-1}$ topağının kararlı yapısında Cs^{135} atomunun yapıdaki hidrojenler üzerinde yaptığı etki nedeniyle simetrik su moleküllerinin hidrojenleri nötr ve +1 topaklarında olduğundan farklı bir biçimde konumlanmıştır. $\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_3$ topağında Cs^{135} atomu, aynı düzlemdeki üç H_2O molekülünün oluşturduğu üçgenin merkezinde ancak onunla aynı düzlemde değildir. Su molekülleri arasındaki mesafe etkileşemeyecekleri kadar büyük iken, su moleküllerinin oksijenleri ve Cs arasındaki mesafe (3.07 Å) bunların zayıfda olsa etkileşmelerine izin vermektedir (Şekil 3.6g). Elde edilen olan bu yapıyı eksi frekanslı bir değere sahip olmasından dolayı kararlı yapıyı geçiş durumu olarak nitelendirilebilir. Topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapı Şekil 3.6h' de gösterilmiştir. Biçim olarak nötr topağa benzeyen $[\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_3]^{+1}$ topağı hesaplanan değerleri bakımından farklı olmasının nedenini yük dağılımı değişmesiyle Cs^{135} atomunun hidrojenler üzerindeki baskısının azalmış olmasından kaynaklandığını düşünülebilir. Bu yapının toplam yükünü -1 olarak değiştirildiğinde yapı optimizasyon başlangıcında su molekülleri ortasına yerleştirilen Cs^{135} atomunun, optimizasyon sırasında su moleküllerinin üçgen biçimini bozmadan birbirinden uzaklaştırarak yapının dışına çıkmasıyla ve su molekülleri tekrar birbirlerine biraz daha yaklaşması sonucunda $[\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_3]^{-1}$ topağı üç boyutlu bir biçim almıştır (Şekil 3.6i). Katkısız $(\text{H}_2\text{O})_4$ topağının dikdörtgen şeklindeki kararlı yapısının ortasına Cs^{135} atomu yerleştirilerek oluşturulan $\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_4$ topağının başlangıç geometrisinin optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.6i' de gösterilmiştir. Yapı düzlemselliğini kaybetmemekle birlikte Cs^{135} atomu etkisiyle su topağının başlangıçtaki kareye yakın geometrisi şimdi daha çok

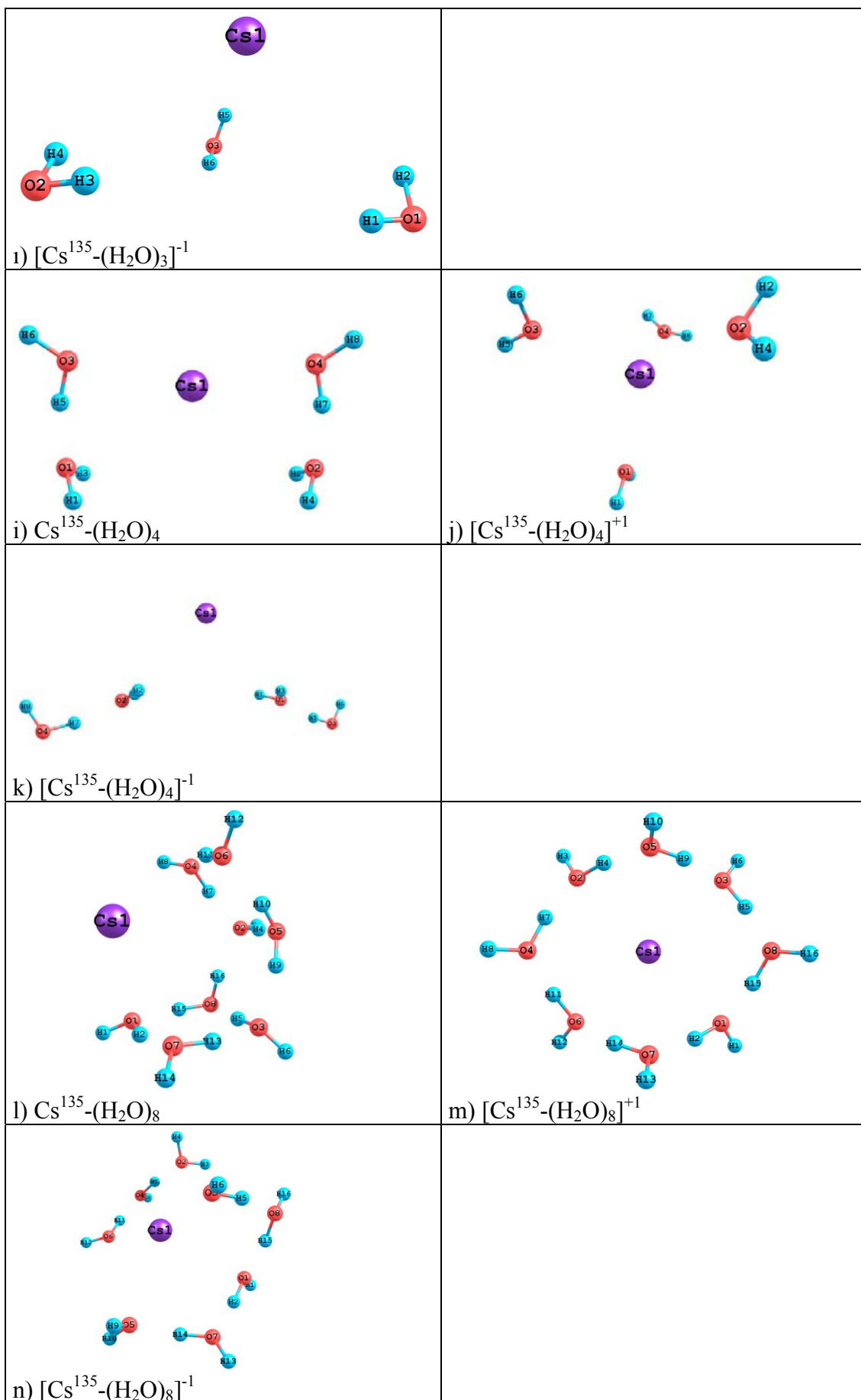
dikdörtgene yakın bir geometriye sahiptir. Başlangıçta merkezdeki Cs¹³⁵ atomu ise merkeze yakın konumunu korumakla birlikte şimdi kafes yapının iki açık kenarının hemen yanında yer almaktadır. Ancak hala su moleküllerindeki oksijenler ile etkileşme mesafesi içerisinde (3.01 Å). Diğer topaklarda olduğu gibi topağın toplam yükünü +1 ve -1 olarak değiştirilerek elde edilen kararlı yapılar Şekil 3.6j ve 3.6k'da gösterilmektedir. [Cs¹³⁵-(H₂O)₄]⁺¹ topağında yapının nötr durumdaki düzlemselliğini kaybetmiş ve Cs¹³⁵ atomu, bir tanesi simetrik olmak üzere birbirleri ile karşılıklı bir biçimde duran su molekülleri arasında yer alarak yapıdaki tüm oksijenlerle zayıf da olsa etkileşim içindedir. [Cs¹³⁵-(H₂O)₄]⁻¹ topağında birbirleri ile simetrik gruplar oluşturan su molekülleri ard arda sıralanmış ve Cs¹³⁵ atomu üstte kalmak üzere yapı Thalesi andıran bir görünüm kazanan bu yapı nötr ve +1 topaklarından çok daha farklı bir biçimdedir.

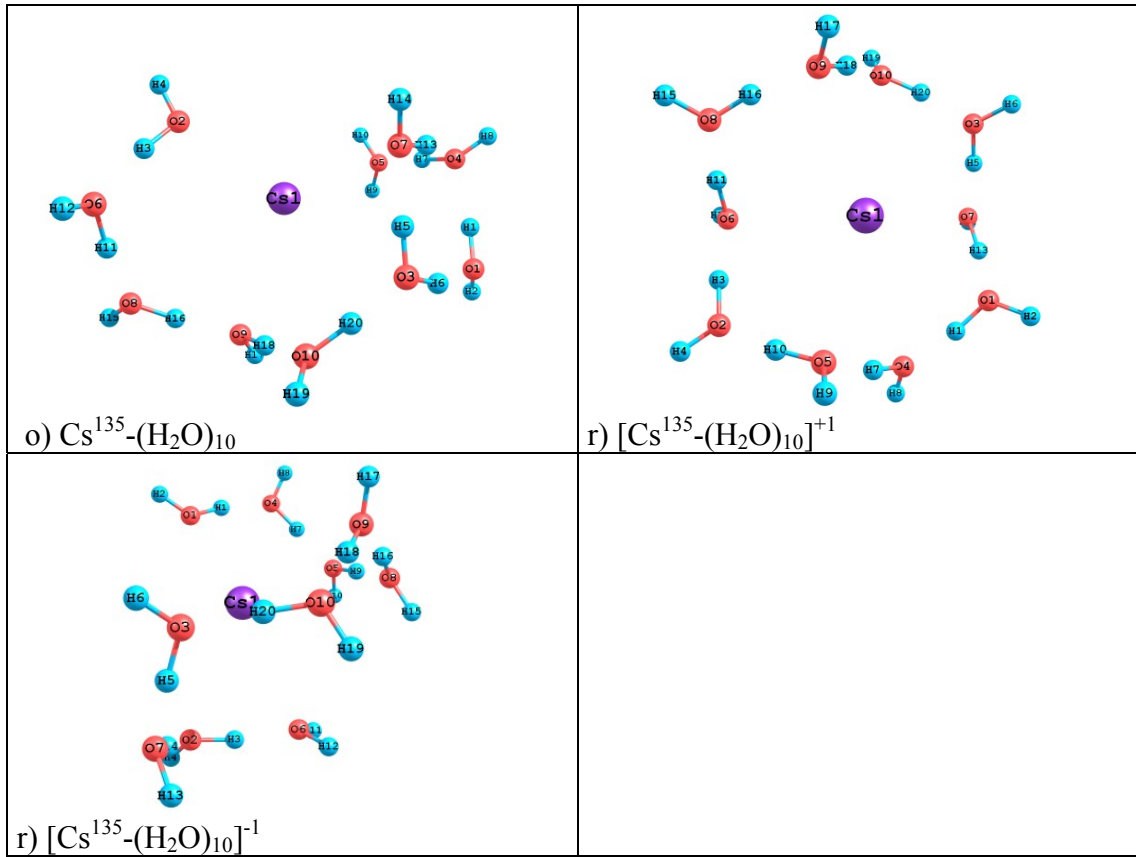
Cs¹³⁵-(H₂O)₈ topağının elde ettiğimiz kararlı yapısı Şekil 3.6l' de gösterilmiştir. Daha önce incelediğimiz topaklarda olduğu gibi küp şeklindeki (H₂O)₈ topağının ortasına yerleştirilerek başlangıç yapısı oluşturulan bu topağın, optimizasyon sonunda elde edilen kararlı yapısında Cs¹³⁵ atomunun kübik yapıyı tümüyle dağıtmadan, yalnızca bir yüzeyini açarak dışarı çıkmıştır. Elde edilen bu yapının toplam enerjisini -17175,965 eV olarak hesaplanmıştır ki bu değer (H₂O)₈ topağının enerjisine göre daha düşüktür. Topağın toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde elde edilen optimize yapı Şekil 3.6m' de görüldüğü üzere nötr durumundan çok daha farklıdır. Kübik (H₂O)₈ yapısı tümüyle değişerek bir halka haline dönüşmüştür. Bu yapıdaki Cs¹³⁵ atomu da halkanın ortasında yer almaktadır. Toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise Cs¹³⁵ atomunun yapı üzerindeki etkisinin artmasıyla su molekülleri küp şeklinden tamamen uzaklaşarak düzensiz bir şekil

almışlardır. Yapıya eklenen Cs^{135} yapıdaki iki oksijenle etkileşerek yapıya tutunmuştur (Şekil 3.6n).

Kararlı yapısı beşgen prizma şeklinde olan $(H_2O)_{10}$ molekülünün ortasında kalacak şekilde Cs^{135} atomunu yerleştirilerek oluşturulan başlangıç $Cs^{135}-(H_2O)_{10}$ topağının elde edilen kararlı yapısında bir tarafta dört su molekülünün oluşturduğu kare bir yapı ve diğer tarafta bu yapıya hidrojenleri yardımıyla bağlanan birbirlerinden çok uzakta olmayan halkamsı bir şekilde dağılmış su molekülleri görülmektedir (Şekil 3.6o). Su moleküllerinin arasında bulunan Cs^{135} atomu ise bir su molekülünün oksijeni ile bağ yaparak yapıya tutunmuştur. Bu yapının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde elde edilen kararlı yapıda daha önce incelenen $Cs^{135}-(H_2O)_8$ topağının kararlı yapısında olduğu gibi su molekülleri Cs^{135} atomunun etrafında halkamsı bir şekilde sıralanmışlardır (Şekil 3.6p). Yapının toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde Şekil 3.6r' de görüldüğü üzere Cs^{135} atomu etkisiyle düzensizce dağılan su molekülleri, birbirlerinden fazla uzaklaşmayarak hidrojen bağları aracılığı ile birbirlerine bağlıdırlar. Su molekülleri arasında bulunan Cs^{135} atomu da bir oksijenle etkileşimi içindedir.







ŞEKİL 3.6. $\text{Cs}^{135}\text{-(H}_2\text{O)}_n$, $[\text{Cs}^{135}\text{-(H}_2\text{O)}_n]^{+1}$, $[\text{Cs}^{135}\text{-(H}_2\text{O)}_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$)
topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.6. Cs¹³⁵-(H₂O)_n topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X=H₂O)

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---|-----------|----------|-----------------|-----|---------------------------------|--|
| Cs ¹³⁵ -X | -2619.98 | -2619.98 | Cs | 2-A | 149 3766 | 1.493 / 7.517 |
| (Cs ¹³⁵ -X) ⁺¹ | -2616.37 | -2616.37 | Cs | 1-A | 167 3844 | 8.0570 |
| (Cs ¹³⁵ -X) ⁻¹ | -2620.33 | -2620.33 | Cs | 1-A | 48 3729 | 1.169 |
| Cs ¹³⁵ -(X) ₂ | -4699.03 | -2349.52 | Cs | 2-A | 30 3757 | 1.0457 / 7.565 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₂] ⁺¹ | -4695.77 | -2347.89 | Cs | 1-A | 30 3845 | 8.115 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₂] ⁻¹ | -4699.35 | -2349.68 | Cs | 1-A | 19 3741 | 1.248 |
| Cs ¹³⁵ -(X) ₃ | -6778.06 | -2259.35 | C _{3v} | 2-A | -18 3764 | 0.899 / 7.515 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₃] ⁺¹ | -6775.11 | -2258.37 | C ₃ | 1-A | 17 3849 | 8.129 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₃] ⁻¹ | -6778.36 | -2259.45 | Cs | 1-A | 3 3757 | 1.142 |
| Cs ¹³⁵ -(X) ₄ | -8857.58 | -2214.40 | Cs | 2-A | 26 3818 | 1.499 / 6.584 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₄] ⁺¹ | -8854.37 | -2213.59 | S ₄ | 1-A | 11 3853 | 8.112 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₄] ⁻¹ | -8857.86 | -2214.46 | Cs | 1-A | 10 3791 | 1.401 |
| Cs ¹³⁵ -(X) ₈ | -17176.03 | -2147.00 | Cs | 2-A | 16 3807 | 1.248 / 7.256 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₈] ⁺¹ | -17173.35 | -2146.67 | C ₂ | 1-A | 19 3852 | 7.609 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₈] ⁻¹ | -17175.22 | -2146.90 | - | 1-A | 13 3829 | 0.846 |
| Cs ¹³⁵ -(X) ₁₀ | -21334.50 | -2133.45 | Cs | 2-A | 10 3854 | 1.388 / 6.174 |
| [Cs ¹³⁵ (X) ₁₀] ⁺¹ | -21332.40 | -2133.24 | Cs | 1-A | 11 3851 | 7.831 |
| [Cs ¹³⁵ -(X) ₁₀] ⁻¹ | -21334.59 | -2133.46 | - | 1-A | 15 3842 | 0.809 |

3.2.6. Sr⁸⁹-(H₂O)_n Topakları (n=1-4, 8, 10)

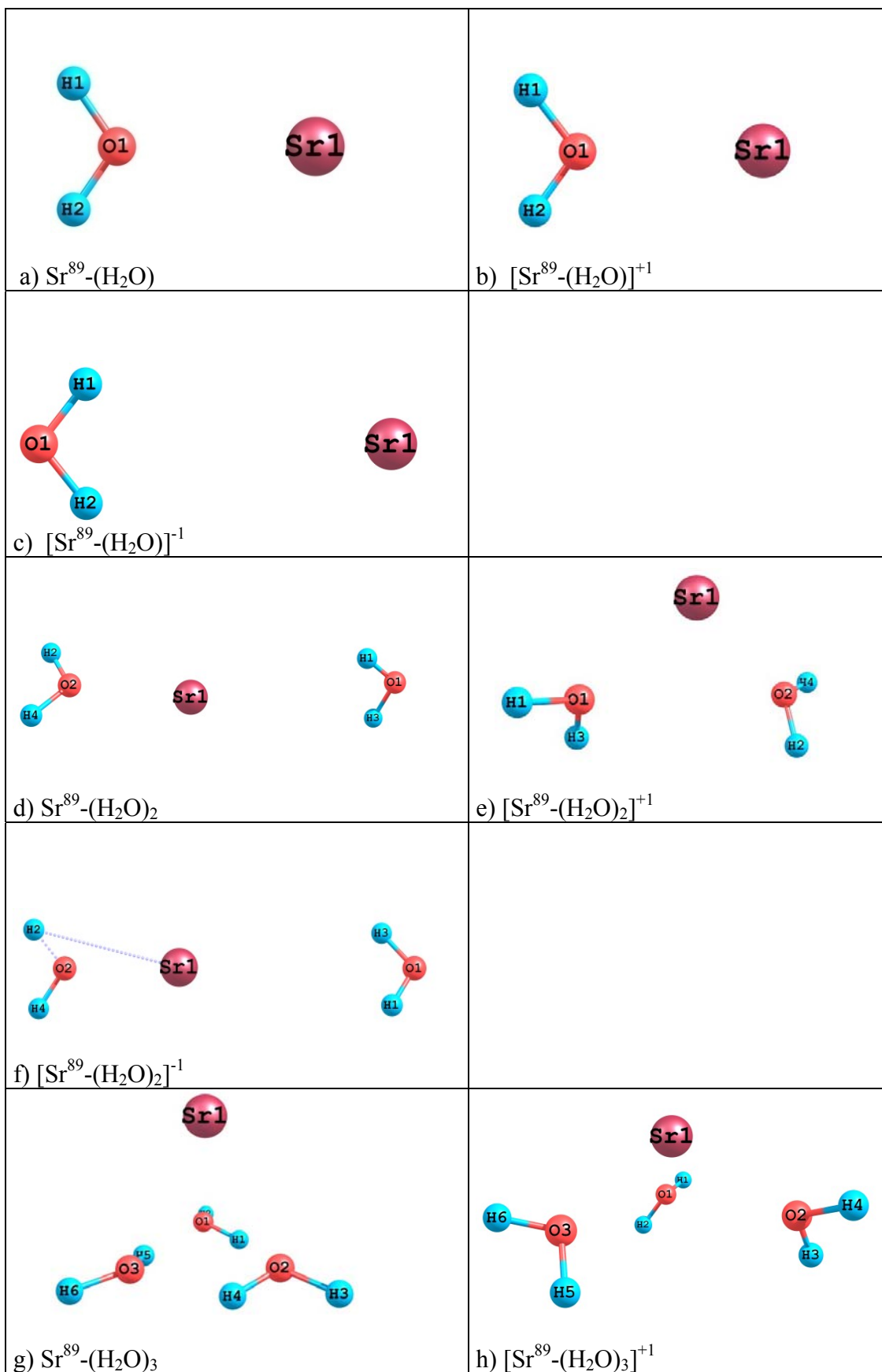
Bu topakların kararlı yapıları ve ilgili hesaplamalar sırasıyla Şekil 3.7 ve Çizelge 3.7'de verilmiştir. Sr⁸⁹-H₂O topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.7a' da görüldüğü üzere tam anlamıyla düzlemsel bir yapıya sahiptir. Sr⁸⁹ (Stronsiyum) atomunun su molekülü ile arasındaki mesafe 2.588 Å olup molekülle etkileşim içindedir. Yapının toplam enerjisi -2906.587 eV olan Sr⁸⁹-H₂O topağının elde edilen kararlı yapısına şekil olarak benzeyen [Sr⁸⁹-(H₂O)]⁺¹ topağında Sr⁸⁹

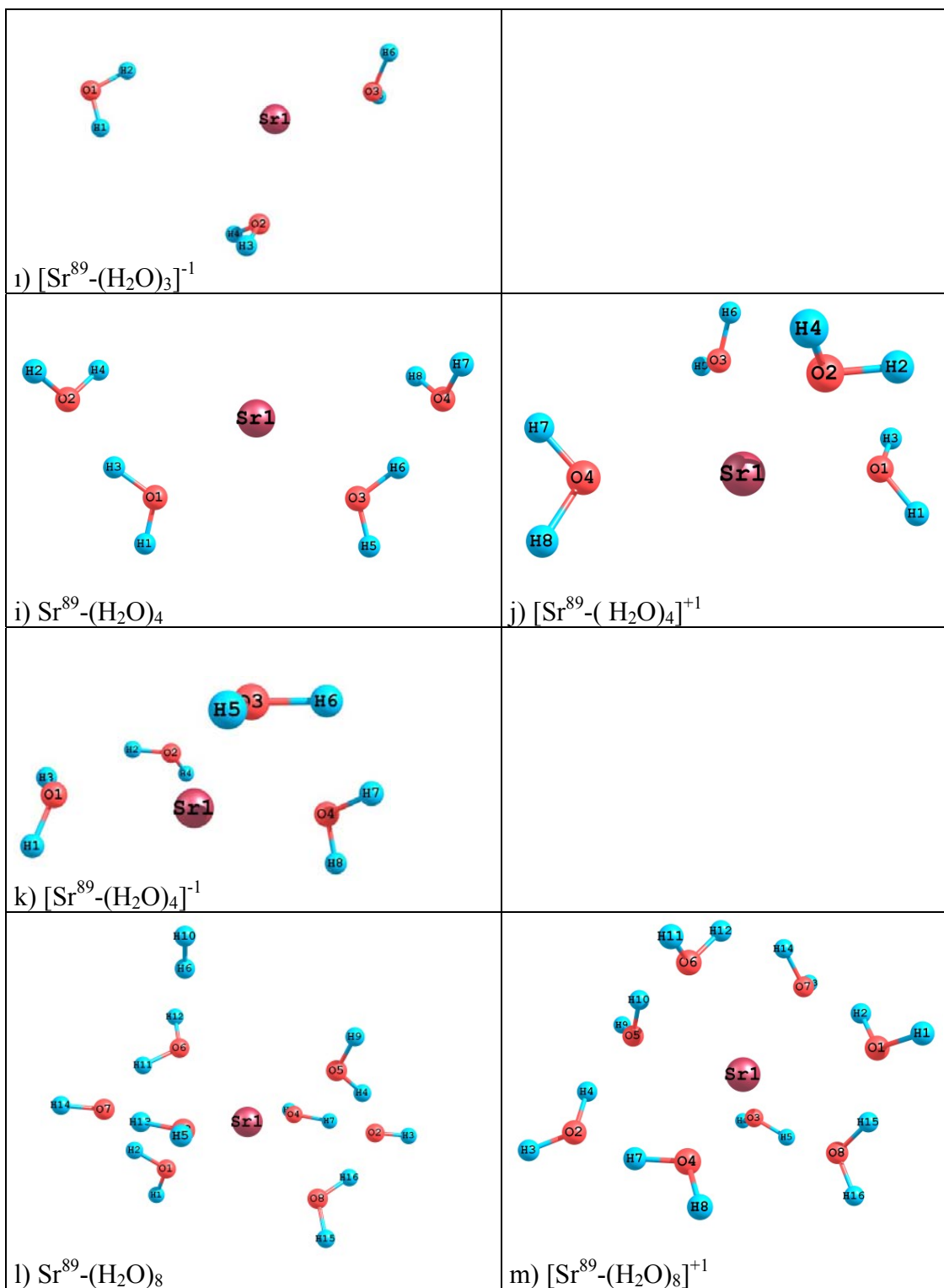
atomu ile su molekülü arasındaki mesafe biraz daha kısalarak 2.540 Å olurken nötr topaktaki 110° olan H-O-H açısı 108°'ye düşmüştür (Şekil 3.7b). Bunun nedenini hidrojenler üzerinde Sr⁸⁹ atomunun baskısının azalmış olmasına bağlanabilir. Toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise düzlemselliğini korunmasının yanı sıra gerek su moleküllerinin gerekse yapıya eklenen Sr⁸⁹ atomu optimizasyon başlangıcındaki biçimlerini de korumuşlardır (Şekil 3.7c). Bununla birlikte Sr⁸⁹ atomu ile su molekülü arasındaki mesafe nötr ve +1 yüklü topaklara göre çok daha artarak 4.928 Å olmuştur ve su molekülündeki H-O-H açısı 105°'ye düşmüştür. Bu durumda Sr ve molekül arasında bir bağdan söz etmek mümkün değildir. Toplam enerjisini -2906.877 eV olarak hesaplanan bu yapı nötr ve +1 topaklarından çok daha düşük enerji değerine sahiptir. (H₂O)₂ topağının kararlı yapısında her iki su molekülüne eşit mesafede olacak şekilde Sr⁸⁹ atomunun eklenmesi ile oluşturulan Sr⁸⁹-(H₂O)₂ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.7d' de gösterilmiştir. Yapı düzlemselliği kısmen korumakla birlikte O-Sr⁸⁹-O açısı 168°'dir. Her iki su molekülüne farklı uzaklıklarda olan Sr⁸⁹ atomu kendisine en yakın su molekülünün oksijeni ile bağ oluşturmuştur. En küçük titreşim frekans değeri eksi (Çizelge 3.2) olarak hesaplanan bu yapı için kararlı yapıya geçiş durumu olduğu söylenebilir. Toplam yükü +1 olarak ayarladığında Sr⁸⁹ atomu düzlemin dışına çıkmasıyla yapı düzlemselliğini kaybetmiştir (Şekil 3.7e). Her iki su molekülüne eşit mesafede olan (2.552 Å) Sr⁸⁹ atomu iki oksijenle de bağ yapmıştır. Toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde ise yapı biçim olarak nötr topağa benzemektedir (Şekil 3.7f). [Sr⁸⁹-(H₂O)₂]⁻¹ topağında Sr⁸⁹ atomu etkisiyle bir su molekülündeki kovalent bağ zayıflamış olan hidrojenle Sr⁸⁹ atomu bağ oluşturmuştur. Nötr topakta olduğu gibi en düşük titreşim frekans değeri eksi olması sebebiyle elde edilen bu yapıyı [Sr⁸⁹-(H₂O)₂]⁻¹ topağının kararlı yapısına geçiş durumu olarak adlandırılabilir. Sr⁸⁹-(H₂O)₃ topağının elde ettiğimiz

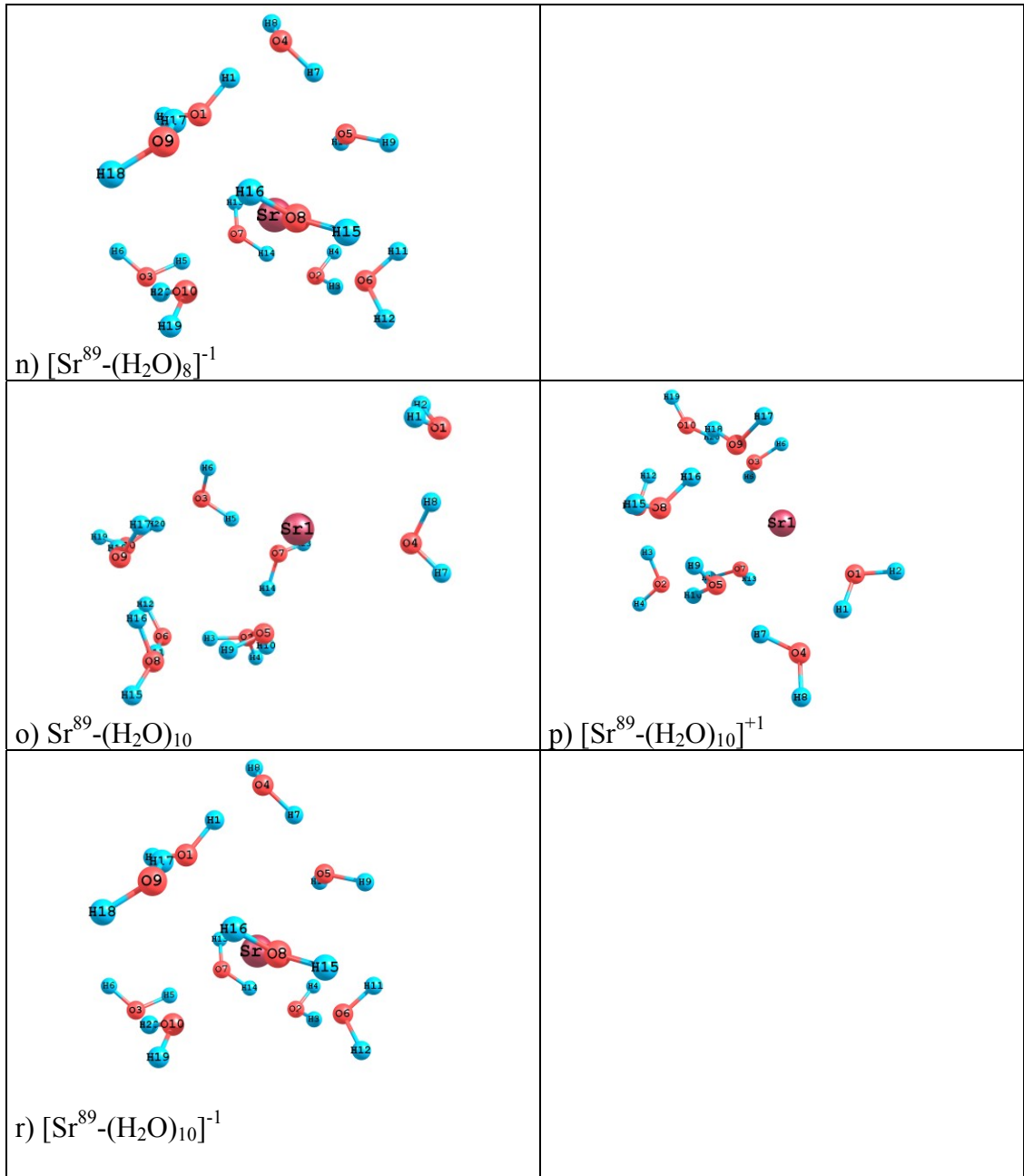
kararlı yapısında (H₂O)₃ topağının kararlı yapısına eklenen Sr⁸⁹ atomunun (H₂O)₃ moleküllerinin optimizasyon başlangıcındaki sahip oldukları biçimlerini bozmadan yapının dışına çıkmış ve yapıya üçgen pramit şeklini kazandırmıştır (Şekil 3.7g). [Sr⁸⁹-(H₂O)₃]⁺¹ topağında Sr⁸⁹ yapıya etkisi biraz daha farklıdır. Sr⁸⁹ atomu yapıdaki su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kopararak yapının dışına çıkmış ve yapıda her bir oksijenle bağ oluşturarak tüm su moleküllerinin yapıya tutunmasını sağlamıştır (Şekil 3.7h). [Sr⁸⁹-(H₂O)₃]⁻¹ topağının elde ettiğimiz kararlı yapısında Sr⁸⁹ atomu ile aynı düzlemde olan (H₂O)₃ topağındaki moleküller arasındaki hidrojen bağları kırılmış ve birbirlerinden uzaklaşmıştır (Şekil 3.7i). Sr⁸⁹ atomu kendisine en yakın iki su molekülünün oksijeni ile bağ yapmıştır. Su moleküllerinin birbirlerine simetrik ve aralarında hidrojen bağı olan ikişerli gruplar oluşturduğu Sr⁸⁹-(H₂O)₄ topağının kararlı yapısı Şekil 3.7i' de gösterilmiştir. Yapıya eklenen Sr⁸⁹ atomu da iki su molekülün oksijeni ile bağ yaparak yapıya katılmıştır. [Sr⁸⁹-(H₂O)₄]⁺¹ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.7j' de görüldüğü üzere biçim olarak nötr durumdan daha farklıdır. Bu yapıda da iki su molekülünün simetrisi ile karşılaşmıştır. Bir bütün olarak bakıldığında düzlemselliğini kaybetmiş olan bu yapıda Sr⁸⁹ atomu simetrik su molekülleri ile aynı düzlemedir. Sr⁸⁹ atomu tüm oksijenlerle bağ oluşturarak (birbirinden bağımsız) aralarındaki hidrojen bağları kırılmış olan su moleküllerini bir arada tutmuştur. Yapının toplam yükü -1 olarak değiştirildiğinde +1 topağında olduğu gibi iki su molekülü simetrik olurken diğer ikisi arasında simetrik durum söz konusu değildir. [Sr⁸⁹-(H₂O)₄]⁻¹ topağının elde edilen kararlı yapısında Şekil 3.7k' da görüldüğü üzere Sr⁸⁹ atomu +1 topağındaki durumun tersine simetrik olmayan su molekülleri ile aynı düzlemedir. Yine burada da Sr⁸⁹ atomu tüm oksijenlerle bağ oluşturarak su moleküllerinin bir arada olmasına katkıda bulunmuştur.

(H₂O)₈ topağının ilk bölümde elde edilen küp biçimdeki kararlı yapısının ortasına Sr⁸⁹ atomu yerleştirilerek oluşturulan Sr⁸⁹-(H₂O)₈ topağının kararlı yapısındaki tüm su moleküllerinin simetrik bir biçim alıp Sr atomu da yapının içerisinde kalarak altı oksijenle bağ oluşturmuştur (Şekil 3.7l). Yapıya eklenen Sr⁸⁹ atomu etkisiyle iki su molekülünün birer kovalent bağları kırılarak serbest kalan iki hidrojen birbirleriyle bağ yapmıştır. Yapı dışında bulunan bu hidrojenler yapıdan tamamen uzaklaşmayıp yapıya zayıf bağlarla tutunmuşlardır. Yapının toplam yükü +1 ve -1 olarak değiştirildiğinde ise su molekülleri birbirlerinden uzaklaşmadan düzensizce dağılmışlardır (Şekil 3.7m, 3.7n). Yapıya eklenen Sr⁸⁹ atomu da yapı içerisinde kalmış ve dört oksijenle bağ yapmıştır.

Sr⁸⁹-(H₂O)₁₀ topağının elde edilen kararlı yapısında optimizasyon öncesi yapının ortasına yerleştirilen Sr⁸⁹ atomu beşgen prizma şeklindeki su moleküllerinden optimizasyon sonrasında iki su molekülünü yapı dışına itmiş ve bir tanesinin yerine geçerek yapıya katılmıştır (Şekil 3.7o). Yapı dışında bulunan su molekülleri yapıdan tamamen uzaklaşmayıp zayıf bağlarla yapıya tutunmuşlardır. Şekil 3.7p' de görüldüğü gibi Sr⁸⁹-(H₂O)₁₀⁺¹ topağında nötr topakta olduğu gibi iki su molekülü yapı dışına itilmiş ve bunlardan birini yeri de Sr⁸⁹ tarafından doldurulmuştur. Bu sırada yapıdaki diğer su molekülleri de birbirine biraz daha yaklaşmışlardır. [Sr⁸⁹-(H₂O)₁₀]⁻¹ topağının kararlı yapısı nötr ve +1 topaklarından çok daha farklı olup burada aralarında hidrojen bağları olan su molekülleri birbirlerinden fazla uzaklaşmadan düzensizce dağılmışlar ve Sr⁸⁹ atomu da su molekülleri arasında kalarak beş oksijenle bağ oluşturmuştur (Şekil 3.7r).







ŞEKİL 3.7. $\text{Sr}^{89}-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Sr}^{89}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$, $[\text{Sr}^{89}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.7 $\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}_n$ topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X= H_2O)

| N | E (eV) | BE (eV) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---|-----------|----------|----------------|-----|---------------------------------|--|
| $\text{Sr}^{89}\text{-X}$ | -2907.41 | -2907.41 | Cs | 1-A | 227 3715 | 2.449 - |
| $(\text{Sr}^{89}\text{-X})^{+1}$ | -2902.18 | -2902.18 | Cs | 2-A | 271 3774 | 3.214 / 7.601 |
| $(\text{Sr}^{89}\text{-X})^{-1}$ | -2907.12 | -2907.12 | Cs | 2-A | 56 3685 | 0.8411 / 1.492 |
| $\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_2$ | -4986.25 | -2493.13 | Cs | 1-A | -48 3819 | 2.494 / - |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_2]^{+1}$ | -4982.10 | -2491.05 | Cs | 2-A | 27 3771 | 2.837 / 7.914 |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_2]^{-1}$ | -4986.37 | -2493.18 | Cs | 2-A | 26 3703 | 0.918 / 1.921 |
| $\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_3$ | -7065.85 | -2355.28 | C ₃ | 1-A | 29 3762 | 2.225 - |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_3]^{+1}$ | -7061.89 | -2353.96 | C ₃ | 2-A | 28 3767 | 2.487 / 8.160 |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_3]^{-1}$ | -7065.54 | -2355.18 | Cs | 2-A | 17 3713 | 1.631 / 1.102 |
| $\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_4$ | -9145.14 | -2286.29 | Cs | 1-A | 14 3782 | 1.718 / - |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_4]^{+1}$ | -9141.53 | -2285.38 | Cs | 2-A | 21 3793 | 1.913 / 8.260 |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_4]^{-1}$ | -9144.72 | -2286.18 | C ₂ | 2-A | 88 3469 | 1.364 / 0.782 |
| $\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_8$ | -17467.67 | -2183.46 | Cs | 1-A | 23 4410 | 6.480 / - |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_8]^{+1}$ | -17459.80 | -2182.48 | Cs | 2-A | 33 3861 | 2.118 / 7.570 |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_8]^{-1}$ | -17462.61 | -2182.83 | Cs | 2-A | 8 3855 | 1.223 / 1.046 |
| $\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_{10}$ | -21622.15 | -2162.22 | - | 1-A | 22 3811 | 1.801 / - |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_{10}]^{+1}$ | -21619.04 | -2161.90 | Cs | 2-A | 33 3864 | 2.012 / 7.067 |
| $[\text{Sr}^{89}\text{-(X)}_{10}]^{-1}$ | -21621.58 | -2162.16 | C ₂ | 2-A | 18 3838 | 1.192 / 0.927 |

3.2.7. $\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_n$ Topakları (n=1-4, 8, 10)

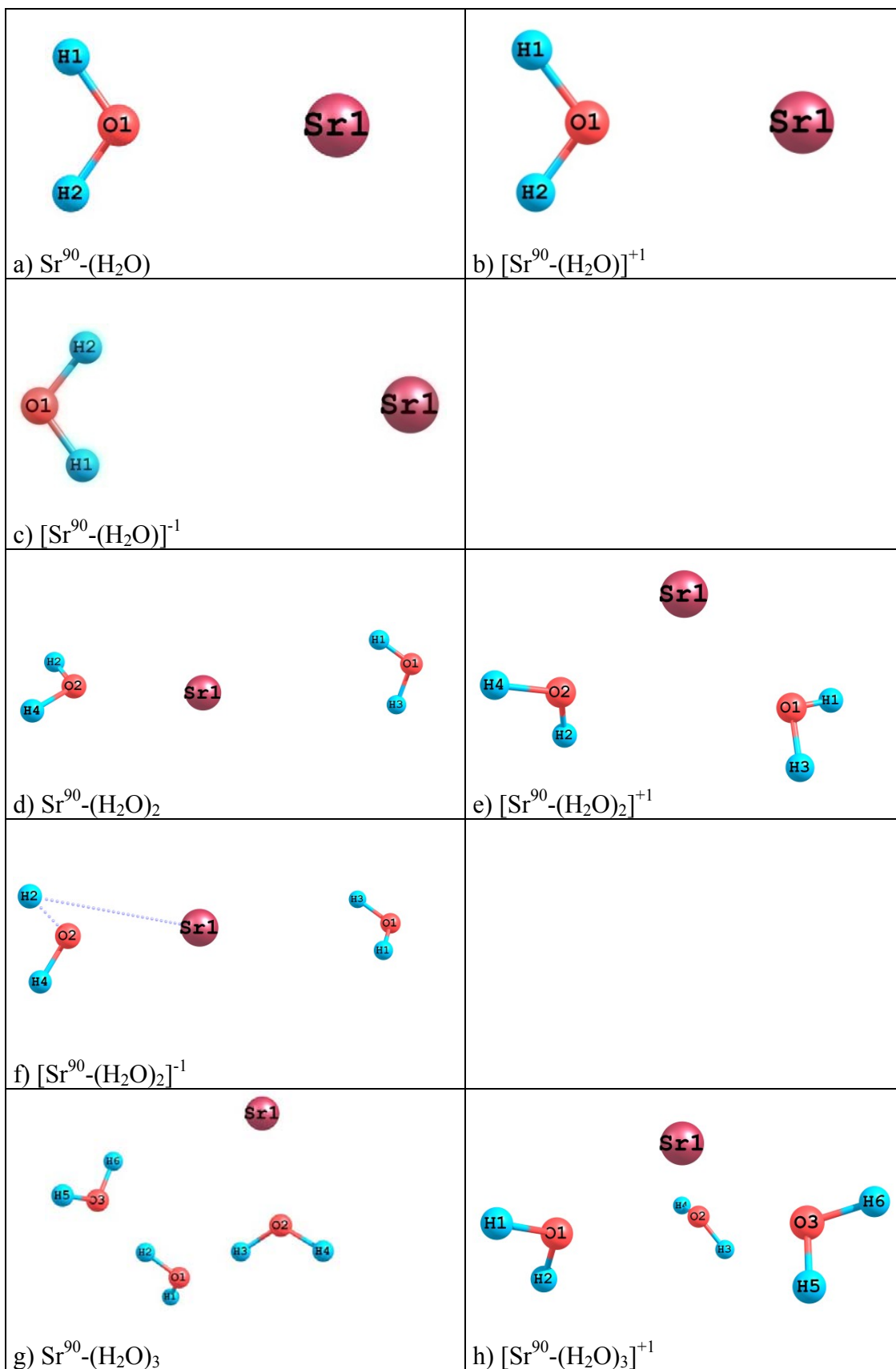
Bu topakların kararlı yapıları ve ilgili hesaplamalar sırasıyla Şekil 3.8 ve Çizelge 3.8'de verilmiştir. Daha önceki topaklarda olduğu gibi H_2O molekülüne bir Sr^{90} atomu yerleştirilerek oluşturulan $\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.8a' da gösterilmiştir. $\text{Sr}^{90}\text{-H}_2\text{O}$ kararlı yapısı hem biçim bakımından hem de hesaplanan değerler bakımından $\text{Sr}^{89}\text{-H}_2\text{O}$ topağıyla birebir benzerlik göstermektedir.

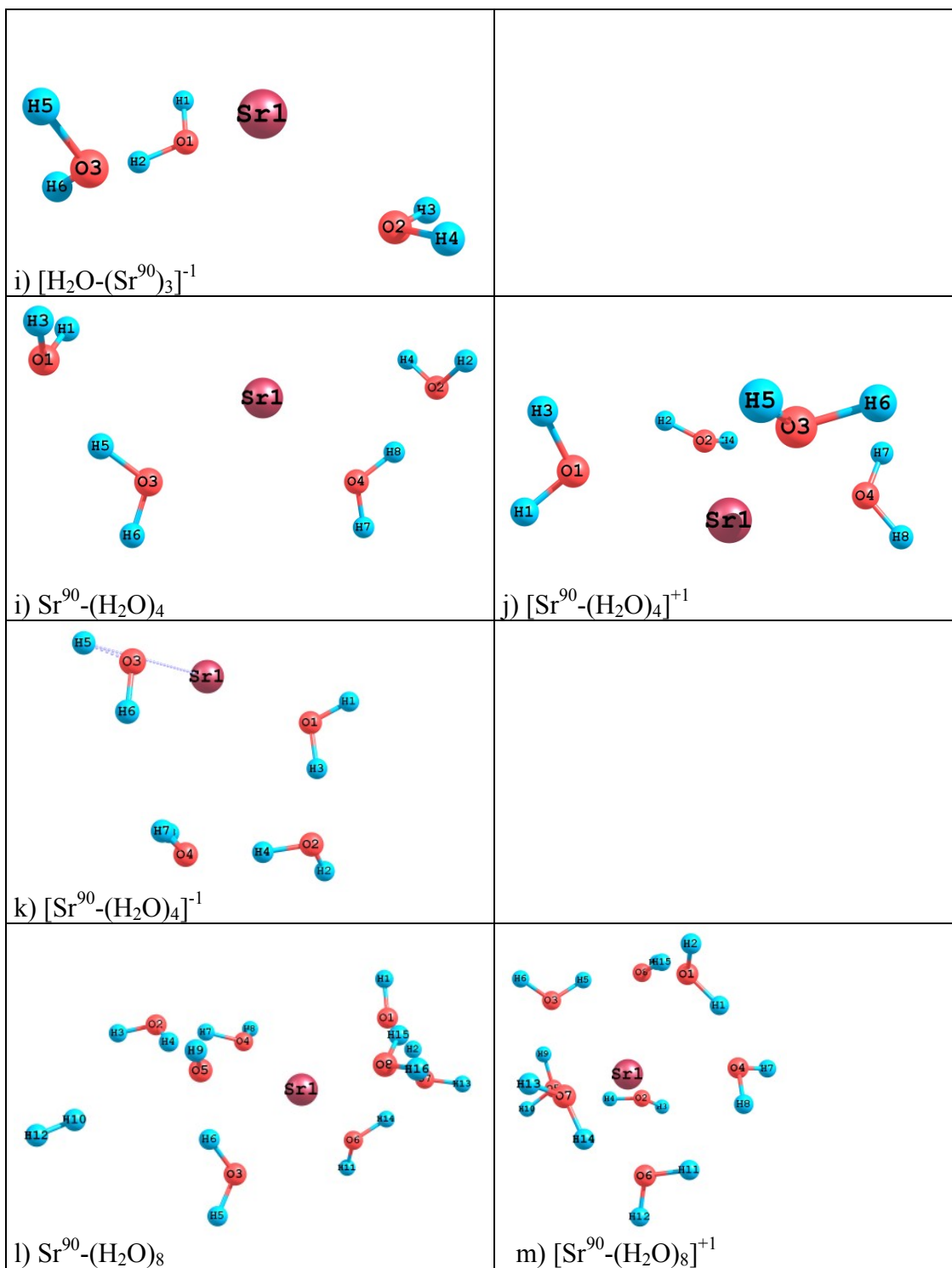
Yapının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde biçim olarak elde edilen kararlı yapı $[\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}]^{+1}$ topağına biçim olarak benzemekle birlikte hesaplanan nicelikleri arasında çok ufak değişiklikler içermektedir (Şekil 3.8b, Çizelge 3.2). $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}]^{-1}$ topağının kararlı yapısı da $[\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}]^{-1}$ topağının kararlı yapısıyla benzer olup hesaplanan nicelikleri farklıdır (Şekil 3.8c, Çizelge 3.8). Şekil olarak $\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}_2$ topağının kararlı yapısına benzeyen fakat hesaplanan nicelikleri bakımından farklılıklar gösteren $\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_2$ topağının (Şekil 3.8d) toplam enerji değeri daha düşüktür (Çizelge 3.8). Yapının toplam yükü +1 olarak ayarladığında elde edilen kararlı yapı yine $[\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}_2]^{+1}$ topağına şekil olarak benzemekte fakat nicelikleri bakımından farklılıklar göstermektedir (Şekil 3.8e, Çizelge 3.8). $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_2]^{+1}$ topağının da toplam enerjisi daha düşüktür. Sr^{89} izotopuna göre nötr ve +1 topaklarda Sr^{89} daha kararlı topaklar oluşturan Sr^{90} izotopu toplam yük -1 olarak alındığında ise biçim olarak $[\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}_2]^{-1}$ topağına (kararlı yapıya geçiş durumu) benzemekle birlikte hesaplanan toplam enerji değeri daha yüksektir (Şekil 3.8f, Çizelge 3.8). Su moleküllerinin aynı düzlem üzerinde olduğu üçgen biçimindeki $(\text{H}_2\text{O)}_3$ yapısının ortasına Sr^{90} atomunun yerleştirilmesi ile oluşturulan $\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_3$ topağının elde edilen kararlı yapısı Şekil 3.8g' de gösterilmiştir. Yapıya Sr^{90} atomunun eklenmesiyle ve bir oksijenle bağ yaparak yapıya katılması sonucu üçgen yapı dikkörtgene yakın bir yapıya dönüşmüştür. $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_3]^{+1}$ topağında ise, Sr^{90} atomunun yapıya etkisi nötr durumundan daha farklı olup yapıdaki su molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırarak Sr^{90} atomu düzlemin dışına çıkmış ve üç molekülünün oksijeni ile bağ oluşturmuştur (Şekil 3.8h). Biçim olarak $[\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}_3]^{+1}$ topağına benzemekle birlikte daha düşük toplam enerji değerine sahip olduğu için daha kararlı bir yapıya sahiptir. $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_3]^{-1}$ topağının elde edilen kararlı yapısında su molekülleri arasındaki mesafeyi +1 topağında olduğundan daha

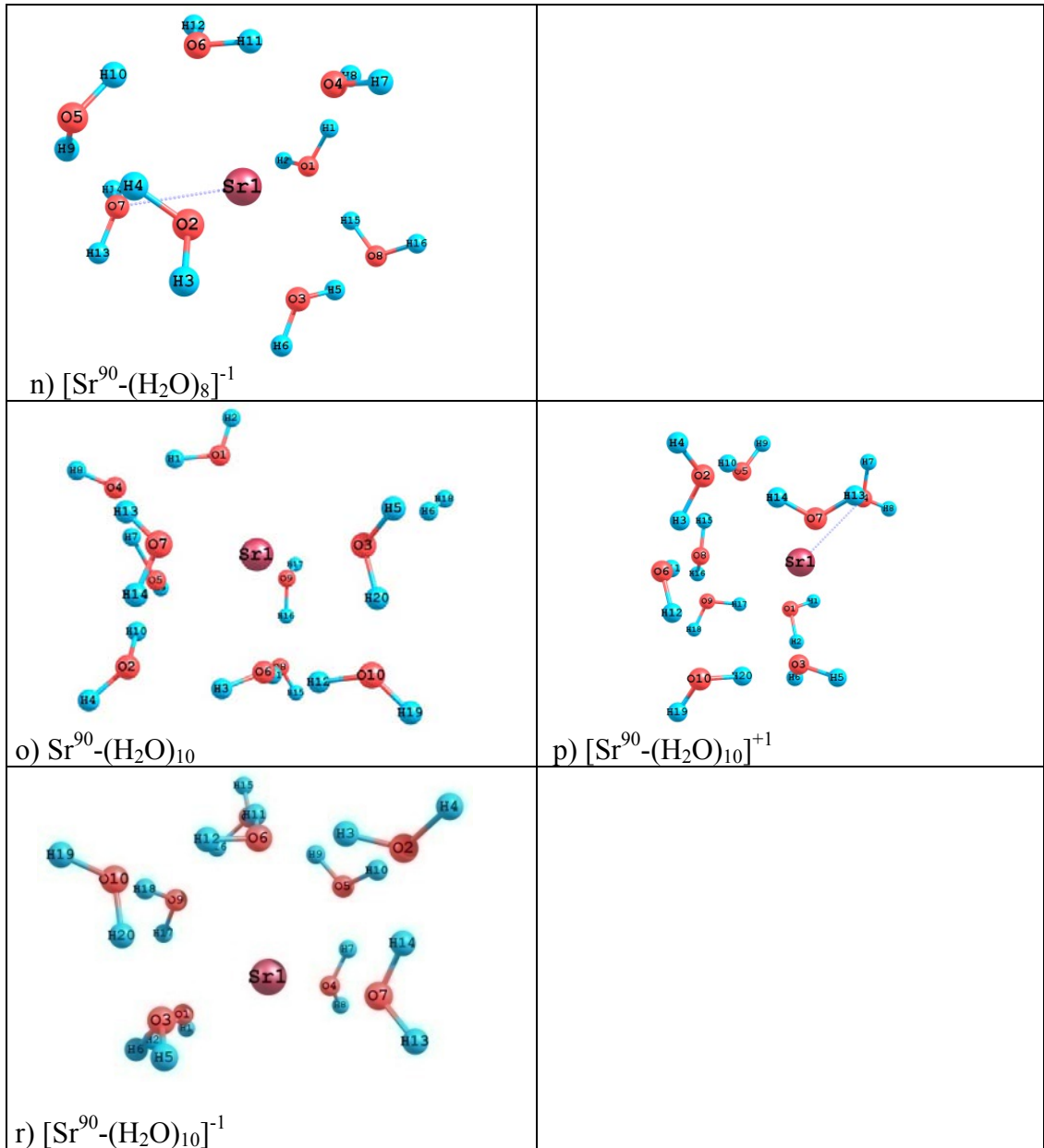
fazla açarak düzlemin dışına çıkan Sr^{90} atomu yapıdaki tüm oksijenlerle bağ oluşturarak tüm su moleküllerini bir arada tutmuştur (Şekil 3.8i). $\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_4$ topağının kararlı yapısı daha önce $(\text{H}_2\text{O})_8$ topağının ortasına Sr^{89} izotopunu yerleştirilerek oluşturulan $\text{Sr}^{89}\text{-(H}_2\text{O)}_4$ topağının elde edilen kararlı yapısına benzemekle birlikte hesaplanan nicelikleri bakımından çok küçük farklar vardır. Şekil 3.8i, Çizelge 3.8' den de görüldüğü gibi daha düşük enerji değerine sahiptir. Yapının toplam yükü +1 olarak değiştirildiğinde ise Sr^{90} izotopu optimizasyon sonucunda yapıdaki su moleküllerinin simetrik bir biçim aldığı yapının içinde kalıp tüm oksijenlerle bağ yapmıştır (Şekil 3.8j). $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_4]^{-1}$ topağında Şekil 3.8k' da görüldüğü üzere Sr^{90} atomunun yapı üzerindeki etkisi daha farklı olmuştur. Bu yapıda Sr^{90} izotopu su molekülü ile olan kovalent bağı zayıflayan bir hidrojenle zayıf yapmış ve iki oksijenle de bağ oluşturarak yapıya beşgene benzeyen bir biçim kazandırmıştır.

$\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_8$ topağının kararlı yapısı Şekil 3.8l' de görülmektedir. Sr^{90} izotopu düzensiz olarak dağılan su molekülleri arasında kalarak altı oksijenle bağ oluşturmuştur. İki su molekülünün birer kovalent bağları kırılarak yapıdan ayrılan ve birbirleriyle bağ yapan iki hidrojen yapıdan tamamiyle uzaklaşmayıp zayıf bağlarla yapıya tutunmuşlardır. $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_8]^{+1}$ ve $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_8]^{-1}$ topaklarının elde edilen kararlı yapılarında düzensiz olarak dağılan su molekülleri birbirlerinden fazla uzaklaşmamış ve Sr^{90} atomu da yapının içinde kalmıştır (Şekil 3.8m, 3.8n). Yapı içerisinde kalan Sr^{90} atomu $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_8]^{+1}$ topağında ve $[\text{Sr}^{90}\text{-(H}_2\text{O)}_8]^{-1}$ beş oksijenle bağ oluşturmuştur.

(H₂O)₁₀ topağının birinci bölümde elde edilen kararlı yapısının ortasına Sr⁹⁰ atomu yerleştirilerek oluşturulan Sr⁹⁰-(H₂O)₁₀ topağının kararlı yapısında su molekülleri birbirlerinden fazla uzaklaşmadan düzensizce dağılmışlardır (Şekil 3.8o). [Sr⁹⁰-(H₂O)₁₀]⁺¹ elde edilen kararlı yapısında optimizasyon başlangıcında beşgen prizma şeklindeki (H₂O)₁₀ topağının kararlı yapısı Şekil 3.8p' de görüldüğü üzere yapıya eklenen Sr⁹⁰ atomu etkisiyle biçimini kaybetmiş ve Sr⁹⁰ atomu da beş oksijenle bağ yaparak yapı içerisinde kalmıştır. [Sr⁹⁰-(H₂O)₁₀]⁻¹ topağında ise su moleküllerinin bir tarafta dörtlü bir yapı oluşturmuş ve diğer su molekülleri ise birbirlerinden fazla uzaklaşmadan aralarındaki hidrojen bağlarını koruyarak düzensizce dağılmışlardır. Sr⁹⁰ atomu dört oksijenle bağ oluşturarak yapıya katılmıştır (Şekil 3.8r).







ŞEKİL 3.8. $\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_n$, $[\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$, $[\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ ($n=1-4, 8, 10$) topaklarının kararlı geometrileri

Çizelge 3.8 $\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_n$ Topaklarının sırasıyla Toplam Enerjileri (E), Bağlanma Enerjileri (BE), Nokta Grupları (NG), Elektronik Yapıları, En düşük ve En yüksek Frekansları ile Homo-Lumo Enerji Aralıkları (X= H_2O)

| N | E (ev) | BE (ev) | NG | EY | Frekans En Düşük EnYüksek | Homo/Lumo Enerji aralığı α -elektron β -elektron |
|---|-----------|----------|-----------------|-----|---------------------------------|--|
| $\text{Sr}^{90}-\text{X}$ | -2907.41 | -2907.41 | Cs | 1-A | 227 3714 | 2.449 |
| $(\text{Sr}^{90}-\text{X})^{+1}$ | -2902.18 | -2902.18 | Cs | 2-A | 271 3773 | 3.214 / 7.600 |
| $(\text{Sr}^{90}-\text{X})^{-1}$ | -2907.12 | -2907.12 | Cs | 2-A | 56 3685 | 0.841 / 1.492 |
| $\text{Sr}^{90}-(\text{X})_2$ | -4986.25 | -2493.12 | Cs | 1-A | -48 3819 | 2.410 / - |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_2]^{+1}$ | -4982.10 | -2491.05 | C ₂ | 2-A | 27 3770 | 2.837 / 7.914 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_2]^{-1}$ | -4986.36 | -2493.18 | C _{2v} | 2-A | 20 3770 | 0.925 / 1.919 |
| $\text{Sr}^{90}-(\text{X})_3$ | -7066.06 | -2355.35 | Cs | 1-A | 46 3831 | 2.210 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_3]^{+1}$ | -7061.90 | -2353.97 | C ₃ | 2-A | 31 3770 | 2.504 / 8.164 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_3]^{-1}$ | -7065.59 | -2355.20 | Cs | 2-A | 34 3437 | 1.255 / 1.139 |
| $\text{Sr}^{90}-(\text{X})_4$ | -9145.14 | -2286.29 | Cs | 1-A | 11 3783 | 1.711 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_4]^{+1}$ | -9141.51 | -2285.38 | C ₂ | 2-A | 22 3781 | 1.836 / 8.310 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_4]^{-1}$ | -9145.13 | -2286.28 | Cs | 2-A | 39 3788 | 1.134 / 1.594 |
| $\text{Sr}^{90}-(\text{X})_8$ | -17467.42 | -2183.43 | Cs | 1-A | 26 4416 | 6.783 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_8]^{+1}$ | -17459.78 | -2182.47 | C ₂ | 2-A | 17 3858 | 1.955 / 8.218 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_8]^{-1}$ | -17462.66 | -2182.83 | Cs | 2-A | 22 3817 | 1.228 / 1.066 |
| $\text{Sr}^{90}-(\text{X})_{10}$ | -21626.62 | -2162.66 | Cs | 3-A | 18 3843 | 6.744 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_{10}]^{+1}$ | -21619.08 | -2161.91 | Cs | 2-A | 50 3861 | 2.250 / 7.775 |
| $[\text{Sr}^{90}-(\text{X})_{10}]^{-1}$ | -21621.86 | -2162.18 | Cs | 2-A | 37 3801 | 1.372 / 1.067 |

3.9. Topakların Enerjileri

Yapılan bu çalışma sonucunda gerek katkısız (Çizelge 3.1) su topaklarının gerekse katkılı su topaklarının su molekül sayısı artıka yapıların toplam enerjilerinde (Çizelge 3.2-3.8) gözlenen azalma nedeniyle molekül sayısı artıka yapıların kararlılığı arttığı görülmektedir.

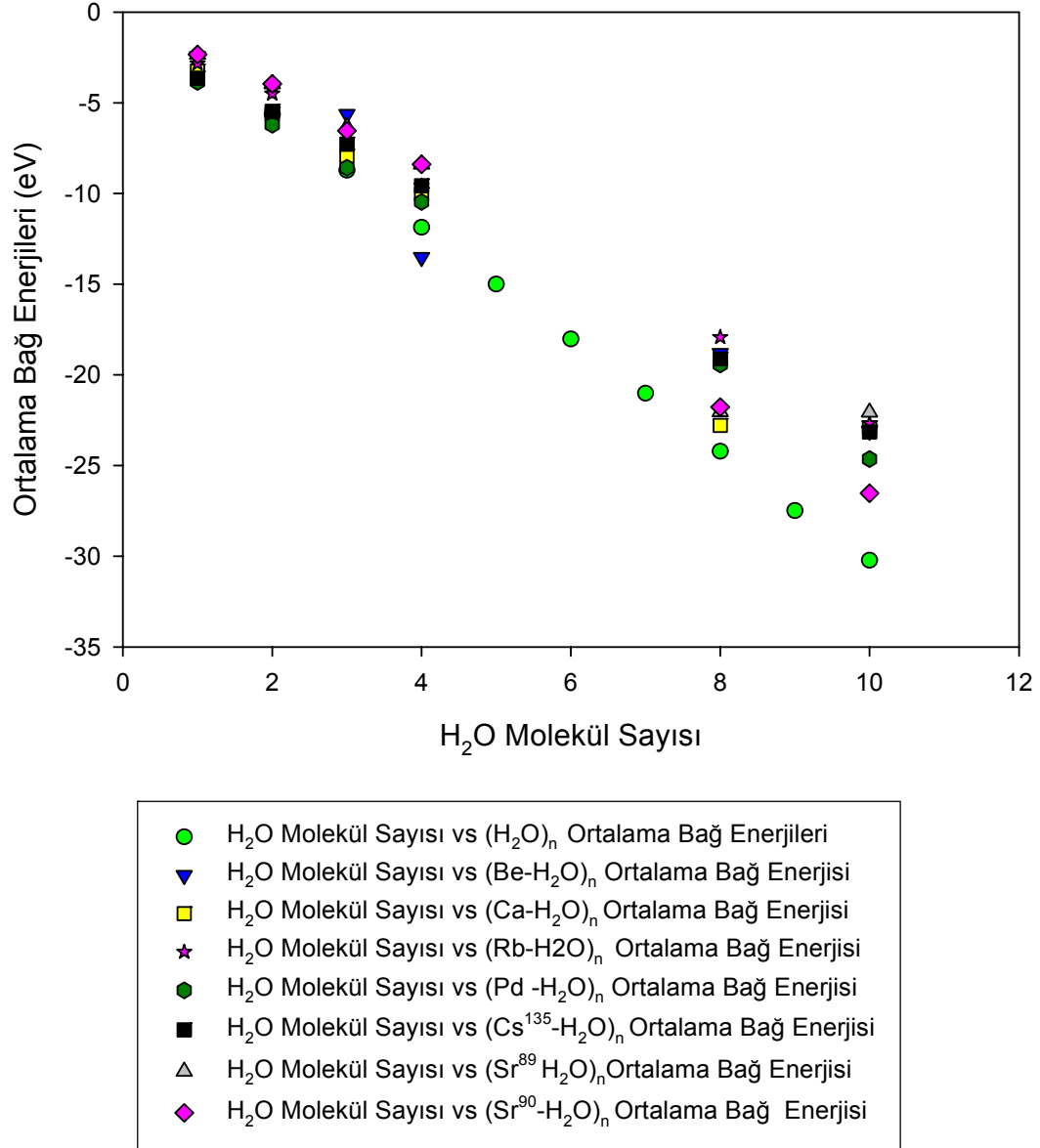
$(\text{H}_2\text{O})_n$ ve $\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Ca}, \text{Rb}, \text{Pd}, \text{Cs}^{135}, \text{Sr}^{89}, \text{Sr}^{90}$) topaklarının elde edilen kararlı yapılarının Ortalama Bağ Enerjileri Şekil 4.1’ de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere gerek katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ topaklarının gerekse katkılı $(\text{H}_2\text{O})_n$ topaklarının Ortalama Bağ Enerji değerleri, (H_2O) molekül sayısı arttıkça azalmıştır.

$(\text{H}_2\text{O})_n$ ve $\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_n$ topaklarının Homo-Lumo (Alfa) enerji aralıklarının molekül sayısına bağlı olarak değişimlerinin gösterildiği şekilde (Şekil 4.2) katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ topaklarında en üst pike $(\text{H}_2\text{O})_2$ topağı ile en alt pike sahip olan $(\text{H}_2\text{O})_8$ topakları arasında artan molekül sayısı ile değerlerde azalma olurken $n=9$ ’ da gözlenen artış $n=10$ ’ da tekrar azalmaktadır. Katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ topaklarına göre daha düşük enerji aralıklarına sahip olan $\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_n$ topakları arasında $\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_8$, $\text{Sr}^{89}-(\text{H}_2\text{O})_8$, $\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_8$ topaklarının Homo-Lumo enerji aralıkları değerinde çok büyük bir artış olması nedeniyle bu topakların diğer katkılı $(\text{H}_2\text{O})_n$ topaklarına göre daha kararlı yapılara sahip olduğu söylenebilir. $\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_n$ topağı en düşük değerlere sahip olurken katkısız $(\text{H}_2\text{O})_n$ topakları en yüksek değerlere sahiptir.

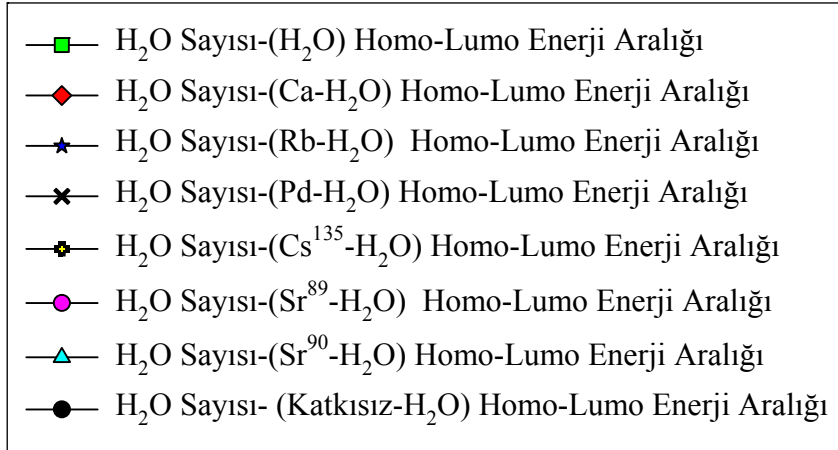
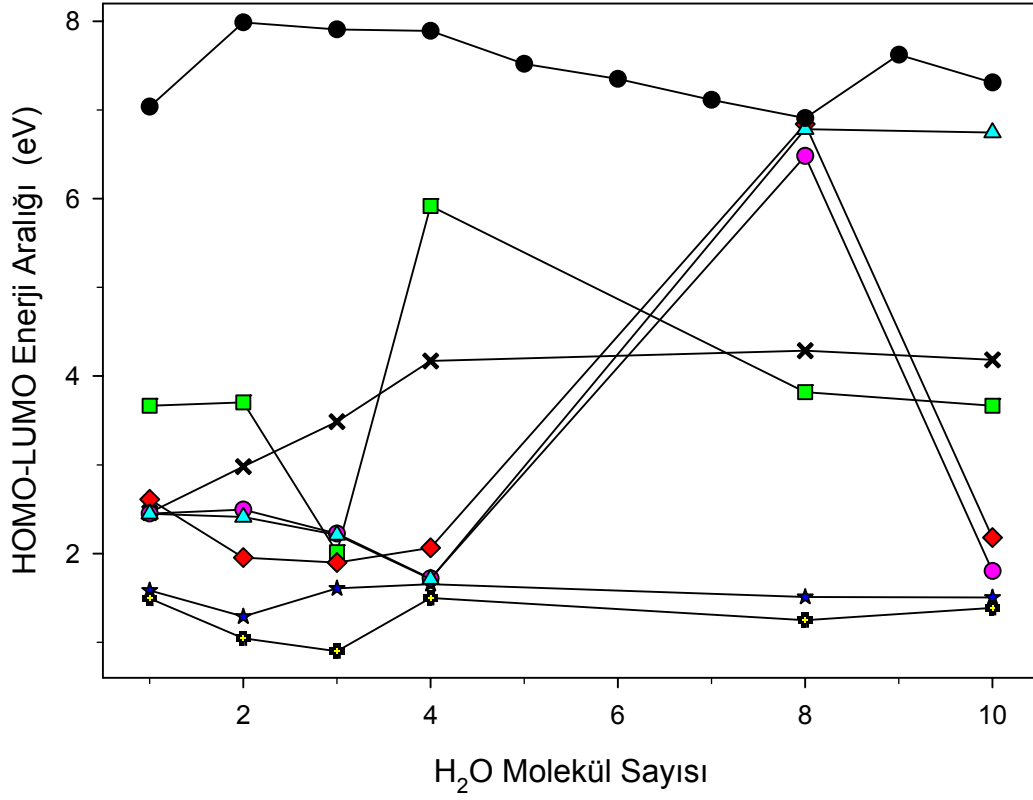
Şekil 4.3’ te gösterilen $[\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$ topaklarının Homo-Lumo enerji aralıkları grafiğinde $[\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{+1}$ topakları arasında en kararlı yapıyı Homo-Lumo enerji aralık değeri maximum değerinde olan $[\text{Be}-(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$ topağı oluşturmaktadır. $[\text{Ca}-(\text{H}_2\text{O})_8]^{+1}$ topağı onu izlerken, en düşük Homo-Lumo değeri $[\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$ topağına aittir.

$[\text{Be}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ topaklarının Homo-Lumo Enerji aralık değerleri ile $(\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_n)^{-1}$ topaklarının Homo-Lumo enerji aralık değerlerinin gösterildiği Şekil 4.4’ te birbirleri ile ters simetrik olduğu gözlenmiştir. $[\text{Rb}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ topaklarının Homo-Lumo enerji aralıkları, $[\text{Sr}^{89}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ topaklarının Homo-Lumo

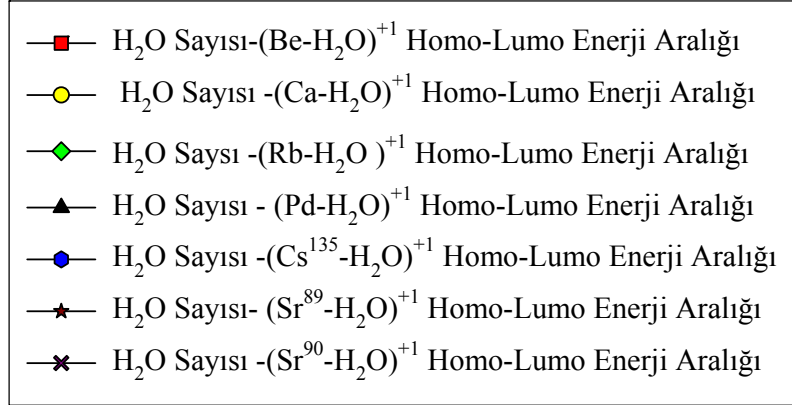
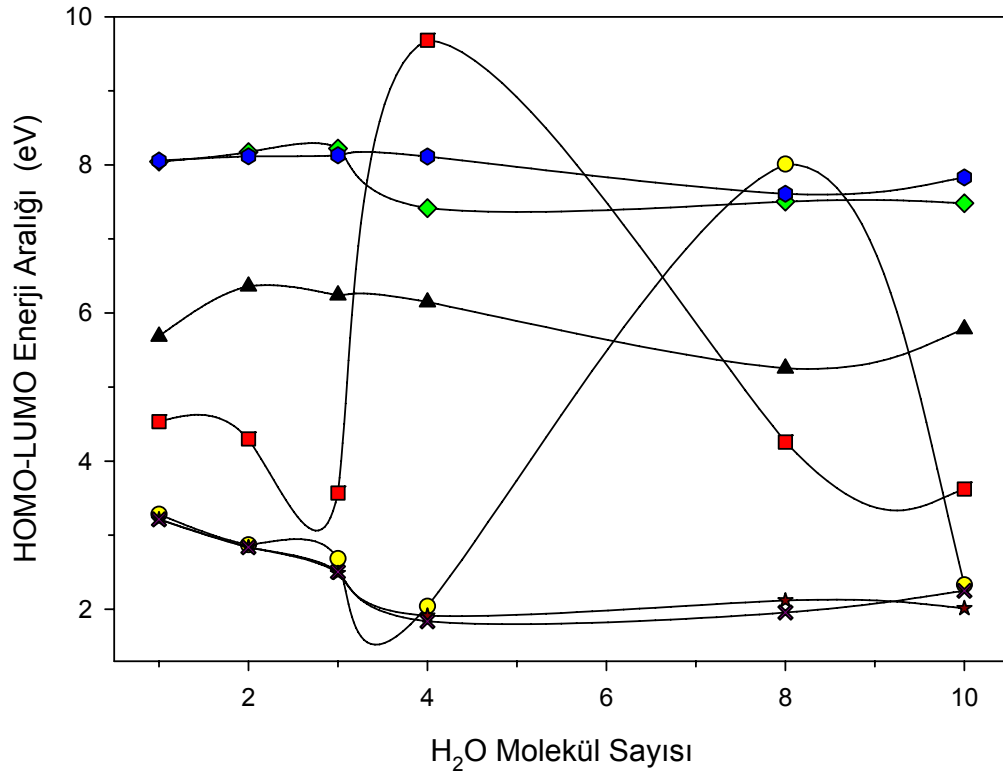
enerji aralıkları ve $[\text{Sr}^{90}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ topaklarının Homo-Lumo enerji aralık değerlerini birbirleri ile paralel bir şekilde ilerledikleri görülmektedir.



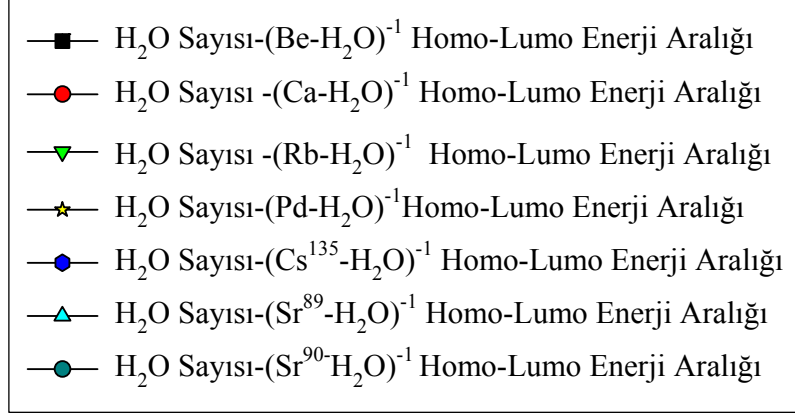
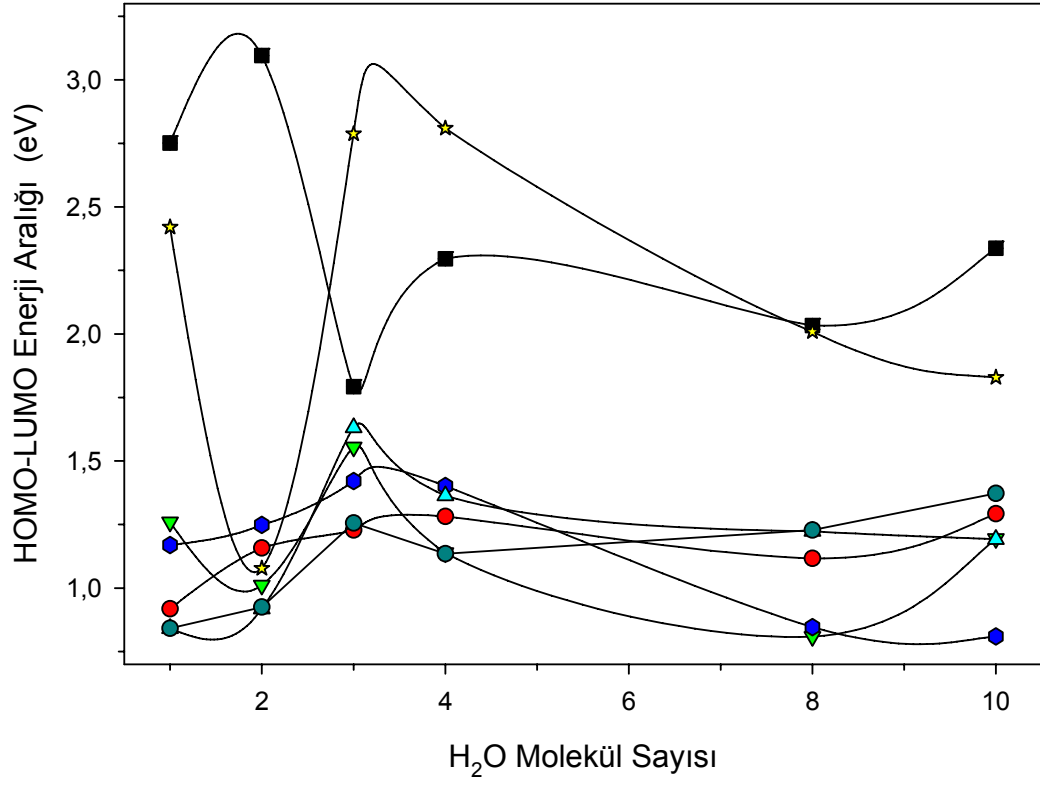
Şekil 4.1. (H₂O)_n ve M-(H₂O)_n topaklarının Ortalama Bağ Enerjisinin molekül sayısına (n) değişimi



Şekil 4.2. (H₂O)_n ve M-(H₂O)_n topaklarının Homo-Lumo Enerji aralığının atom sayısına (n) göre değişimi.



Şekil 4.3. $[M-(H_2O)_n]^{+1}$ topaklarının Homo-Lumo Enerji aralığının atom sayısına (n) göre değişimi.



Şekil 4.4. $[\text{M}-(\text{H}_2\text{O})_n]^{-1}$ topaklarının Homo-Lumo Enerji aralığının atom sayısına (n) göre değişimi.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Be-Rb-Sr⁸⁹-Sr⁹⁰-Pd-Ca atomları ile katkılanan H₂O topaklarının nötr durumlarında elde edilen kararlı yapıları su molekülündeki O-H-O açısı ve katkı atomlarının su molekülüne olan mesafeleri bakımından farklılık göstermekle birlikte biçim olarak birbirine benzeyen kararlı yapılardır. Topakların yükleri +1 olarak ayarladığında Be-Rb-Ca-Pd-Cs¹³⁵-Sr⁸⁹-Sr⁹⁰ atomları ile katkılanan topaklar nötr haldeki biçimlerini korurken toplam yükü -1 olarak ayarladığında Rb-Cs¹³⁵-Sr⁸⁹-Sr⁹⁰ atomları ile katkılanan topaklarda su molekülünün yöneliminde değişiklik gözlenmiştir. Kararlı geometrileri nötr durumlarından farkı olan [Cs¹³⁵-(H₂O)]⁻¹, [Rb-(H₂O)]⁻¹, [Sr⁸⁹-(H₂O)]⁻¹, [Sr⁹⁰-(H₂O)]⁻¹ topakları arasında [Cs¹³⁵-(H₂O)]⁻¹, [Rb-(H₂O)]⁻¹ topakları nötr durumlarına göre daha düşük toplam enerjiye sahiptirler (Çizelge 3.3-3.8) ve daha kararlı yapılardır.

(H₂O)₂ topağının katkılanması sonucunda görülen kararlı yapılarındaki düzlemsellik Rb atomu ile katkılanan su molekülünde Rb atomunun düzlemin dışına çıkmasıyla bozulmuştur. Ca, Pd ve Cs¹³⁵ atomları ile katkılanan su topakları nötr durumlarındaki düzlemselliklerini +1 ve -1 durumlarında da korurken Be, Sr⁸⁹, Sr⁹⁰ katkılı topaklarda bozunma gözlenmiştir. [Be-(H₂O)₂]⁺¹ topağının kararlı geometrisinde su molekülleri simetrik olarak konumlanırken [Be-(H₂O)₂]⁻¹ topağının kararlı geometrisinde diğer atomlarla katkılanmış topaklarındaki farklı olarak su molekülündeki kovalent bağ kırılmış ve su molekülü parçalanmıştır. [Rb-(H₂O)₂]⁺¹ topağı düzlemsel bir yapıya sahip olup biçim olarak [Ca-(H₂O)₂]⁺¹ topağının kararlı yapısına benzemektedir. Rb katkılı su molekülü -1 yüklü durumda tekrar

düzlemsellikten uzaklaşmış ve iki su molekülü simetrik bir hal almışlardır. Katkılanan $(\text{H}_2\text{O})_2$ Topaklarının -1 yüklü durumları en düşük toplam enerjiye sahip olurken $\text{Pd}-(\text{H}_2\text{O})_2$ topağının nötr durumunun toplam enerjisi daha düşüktür ve daha kararlı yapıdadır.

Tüm topaklarda düzlemsel yapının üç boyutlu bir biçim kazandığı katkılanmış $(\text{H}_2\text{O})_3$ topağı, Pd atomu ile katkılanması sonucunda düzlemselliğini kaybetmemiştir. Nötr durumunda üç boyutlu yapıya sahip olan Rb katkılı $(\text{H}_2\text{O})_3$ molekülü +1 yüklü durumda düzlemsel bir biçim almıştır. $\text{Sr}^{89}-(\text{H}_2\text{O})_3$ topağının kararlı geometrisi üç boyutlu yapısını diğer katkı atomlarından farklı olarak Sr^{89} atomunun $(\text{H}_2\text{O})_3$ molekülünün düzlemselliğini bozmadan yapı dışına çıkararak kazanmıştır. Sr atomunun diğer bir izotopu olan Sr^{90} atomu ile katkılanmış topağın kararlı yapısı dörtlü bir biçimde yakın olup Sr^{89} atomu katkılı topaktan daha farklı bir geometride olduğu gözlenmiştir. Katkılanan $(\text{H}_2\text{O})_3$ topağının nötr hallerinin toplam enerjileri daha düşük olurken nötr ve +1 yüklü durumuna göre daha belirgin üç boyutlu biçim kazanan $[\text{Cs}^{135}-(\text{H}_2\text{O})_3]^{-1}$ topağının hesaplanan toplam enerji değeri nötr ve +1 yüklü durumundan daha düşüktür.

Temel olarak biçim bakımından birbirlerine yakın geometrilere sahip olan $\text{Be}-(\text{H}_2\text{O})_4$ topağının nötr +1 ve -1 yüklü durumlarının kararlı geometrilerinde bir hidrojen yapı dışına itilirken, Rb katkılı $(\text{H}_2\text{O})_4$ topağının elde edilen kararlı yapısında bir su molekülü yapıdan ayrılmıştır. Sr^{89} , Sr^{90} , Cs^{135} atomları ile katkılanan $(\text{H}_2\text{O})_4$ topaklarının nötr durumlarında görülen simetrik su molekülleri, yükleri +1 ve -1 olarak ayarlanan topaklarında da görülmekle birlikte biçim olarak nötr durumlarından farklı geometrilerdedirler. Su moleküllerinin simetrikliği Ca atomu ile katkılanan topağın +1 yüklü durumunda, Pd atomu ile katkılanan topakta ise -1 yüklü

durumunda göze çarpmaktadır. Be, Ca, Sr⁸⁹, Sr⁹⁰ atomları ile katkılanan (H₂O)₄ topağı nötr durumları daha düşük toplam enerjiye sahip ve daha kararlı yapılar oluştururken Rb, Pd, Cs¹³⁵ atomları ile katkılanan topaklar -1 yüklü durumlarında nötr ve +1 yüklü durumlarında göre toplam enerji değerleri daha düşüktür ve daha kararlı yapıdadırlar.

Başlangıçta kübik bir yapıya sahip olan (H₂O)₈ topağının ortasına yerleştirilen Be, Rb, Ca, Sr⁸⁹, Sr⁹⁰ atomları ile katkılanmasında optimizasyonu sonucunda eklenen atomların yapı içerisinde kalmasıyla birlikte bozulan kübik yapı Cs¹³⁵ atomu ile katkılanan topakta ise Cs¹³⁵ atomunun yapı dışına çıkmak istemesi üzerine bozulmuştur. Benzer biçim Ca-(H₂O)₈ topağının -1 yüklü durumda da gözlenmiştir. Cs¹³⁵ atomu katkılı (H₂O)₈ topağının +1 yüklü kararlı geometrisinde Cs¹³⁵ atomunun etrafı su molekülleri tarafından halka biçiminde sarılmıştır. (H₂O)₈ topağının katkılanmasında elde edilen kararlı yapılar arasında nötr topakların toplam enerjileri +1 ve -1 durumlarında göre daha düşük toplam enerjilere sahip olurken Pd atomu ile katkılanan topağın -1 yüklü durumu nötr ve +1 yüklü kararlı yapılarına göre daha düşük toplam enerji değerine sahiptir ve daha kararlı yapıdadır.

Be, Cs¹³⁵, Pd atomları ile katkılanan (H₂O)₁₀ topağının -1 yüklü durumları daha düşük toplam enerjili ve daha kararlı yapılar oluştururken Ca, Rb, Sr⁸⁹, Sr⁹⁰ atomları ile katkılanan topakların nötr halleri daha düşük enerji değerlerine sahiptir ve daha kararlı yapıdadırlar. Rb atomu ile katkılanan beşgen prizma biçimindeki (H₂O)₁₀ topağındaki biçim bozukluğu Rb atomunun iki su molekülünü yapının dışına iterek birinin yerine geçmesi şeklinde görülürken Ca, Pd, Sr⁸⁹, Sr⁹⁰, Cs¹³⁵ atomları yapı içerisinde kalmıştır. Benzer durum (H₂O)₈ topağının katkılı olduğu bazı katkı atomları sonucunda da görülmüştür.

Sonuç olarak, eklenen katkı atomlarının optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı yapılar artan su molekül sayısı ile birlikte daha karmaşık yapılar gözlenmesinin yanı sıra katkısız su moleküllerinde olduğu gibi molekül sayısı arttıkça daha kararlı yapılar elde edilmiştir. Yapılan bu çalışma boyunca katkı atomları arasında Pd atomu diğer katkı atomlarına göre su molekülleri ile gözle görülür bir biçimde daha güçlü bağlar oluşturmuş ve diğer katkılı topakların toplam enerjileri -2478.46 eV ile -21788.32 eV arası değişirken Pd atomu ile katkılanan su topaklarının toplam enerjileri -5527.20 eV ile -24243.30 eV olarak değişmektedir. Bundan dolayı Pd atomunun su molekülleri ile daha kararlı yapıda topaklar oluşturduğu 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. E. K. Yıldırım, M.Atiş ve Z. B. Güvenç, Int. J. Of Mod. Phys. C, **16**, 99-116 (2005),
11. J. Wang, G. Wang and J.Zhao, Phys. Rev. B. **66**, 03418(2002)
12. You-Hua Luo, Jijun Zhao, Shutian Qiu and Guanghou Wang, Phys. Review. B. **59**, 23(1199)
13. A. Sepetçi ve Z. Güvenç, Phys. J. D. **30**, 71(2004)
14. Guan Ming Wang, Estela Blaisten-Barojas, A. E. Roitberg and T. P. Martin J.Chem.Phys. **115**, 8(2001)
15. M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. Von. Issendoff and H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **79**, 99(1997)

16. Maria Pavlov, Per E.M.Siegbahn and Magnus Sandström , J. Phys. Chem.A **102**, 219(1998)
17. Sujit K.Ghosh, Parimal K.Bharadwaj and Inorganica Chimica Acta, **359**, 1689(2006)
18. A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Hakinen, R. N. Barnett and Uzi Landman, J. Phys.Chem. A. **103**, 9573(1999)
19. K. Liu, J.D.Cruzan and R.J.Saykally, Science **271**, 929(1996)
20. www.psc.edu/science/Jordan/Jordan.html (20/07/2008)
21. T. R. Dyke, K. M. Mack and J. S. Muentner, J. Chem.Phys. **66**, 498(1977)
22. S. Scheiner, Annu. Rev. Phys. Chem.**45**, 23(1994) .
23. J. G. Loeser, C. A. Schuttenmaer, R. C. Cohen, M. J. Elrod, D. W. Steyery, R. J. Saykally, R. E. Bumgarner and G. A. Blake, J. Chem. Phys.**97**, 4727(1992)
24. N. Pugliano and R. J. Saykally, Science **271**, 1832(1996)
25. K. Liu, J. D. Cruzan and R. J. Saykally, Science **271**, 929(1996)
26. J. E. Del.Bene and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **52**, 4858(1970)
27. S.S.Xantheas, J. Chem.Phys. **122**, 134304(2005).
28. S. S. Xantheas, J. Chem. Phys. **102**, 4505(1995)
29. S. S. Xantheas and T. H. Dunnig, J. Chem. Phys. **98**, 8037(1993)
30. M. Schuttz, T. Burgi, S. Leutwyler and H. B. Burgi, J. Chem. Phys. **99**, 5228(1993)
31. J. E. Fowler and H. F. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **117**, 446(1995)
32. D. J. Wales and J. Am. Chem. Soc. **115**, 1180(1993)
33. C. L. Briant and J. J. Burton, J. Chem. Phys. **63**, 3327(1975)
34. N. Pugliano and R. J. Saykally, Science **271**, 1832(1996)
35. S. S. Xantheas, J.Chem.Phys. **100**, 7523(1994).
36. M. A. Anderson, Z. Güvenç, B. H. Choi and Z. Phys. D. **35**, 51(1995)

37. K. Morokumo and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **48**, 3275(1968)
38. P. L. Silvestrelli and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **111**, 3572(1999)
39. K. Ichikawa, Y. Kameda, T. Yamaguchi, H. Wakita and M. Misawa, *Mol. Phys.* **73**, 79(1991)
40. Elcio Sabato de Abreu e Silva , Helio Anderson Duarte and Jadson Claudio Belchior *J. Chem. Phys.* **10**, 034(2005)
41. Shuti Maheshwary, Nitin Patel Narayanasami Sathyamurthy, Anont D.Kulkarni ve Shridhar R.Gadre, *J.Chem.A.* **105**, 10525(2001)
42. K. Kim and K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **98**, 10089(1994)
43. Şakir Erkoç and Emel Güneyler, *Physics. E.* **8**, 40(2000)
44. W. A. Adeagbo and P. Entel, Determination Of Melting Of Water Clusters Using Density Functional Theory ,Gerhard University, 47048, Duisburg, Germany, 2004
45. J.Q Searcy, and J.B Fenn, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5282(1974)
46. Ingrid M.Quintana Rivera, Teoretical Studiies of Pure and Doped Water Clusters Master of Science in Chemistry, University of Puerto Rico Mayagüez Campüs, 1388390,1997
47. Siu Chi-Kit, Ab Initio Studies on the Size Dependence Effects of Solvation Sturucture and Intracluster Reaction of $Al^+(H_2O)_n$, $Mg^+(H_2O)_n$ and $H^+(CH_3OH)_n$ Cluster Ions, Doctor of Philosophy in Chemistry, The Chinese University of Hong Kong, 2002
48. A. J. Stace, N. R. Walker and S. Firth, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10239(1997)
49. R. N. Barnett and Uzi Landman *Phys.Rev.Lett* **70**, 1775(1993)
50. A. J. Stake, N. R. Walker and S. Firth, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 10239(1997)
51. L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542(1927)
52. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864(1964)
53. G. Vignale and Mark Rasolt, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2360-2363(1987).

54. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133(1965)
55. D.A. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu, and E. Clementi, J. Phys. Chem. **100**, 8701(1996)
56. Sotiris S. Xantheas, J. Chem. **102**, 11(1995)
57. K. Liu , M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, and J. K. Gregory, D. C. Clary, Nature **381**, 501(1996)
58. Z. B. Güvenç, and M. A. Anderson, Z. Phys.D. **36**, 171(1996)
59. A.Vegiri Farantos, and J. Chem. Phys **98**, 4059(1993)
60. J. K. Gregory, and D. C. Clary, J. Phys. Chem. **100**, 18014(1996)
61. C. J. Tsai, and K. D. Jordan, Chem. Phys. Lett. **213**, 181(1993)
62. D. Belford, and E. S. Campbell, J. Chem .Phys. **86**, 7013(1987)
63. C. Lee, H. Chen, and G. Fitzgerald, J. Chem. Phys. **102**, 1266(1995)
64. S. C. Farantos, S. Kapetanakis, and A.Vegiri, J. Phys. Chem. **97**, 158(1993)
65. D. J. Wales and I. Ohmine, J. Chem. Phys. **73**, 3384(1980)
66. K. S. Kim, M. Dupuis, G. C. Lie and E. Clementi, Chem. Phys. Lett. **131**, 451(1986)
67. Ralf Ludwing, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 11808(2001)