

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**KARBONMONOKSİT BAĞLI PLATİN KATKILI BOR
HİDRÜRLERİN İNCELENMESİ**

Nejla ÖZBEY

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA**

Yozgat 2014

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**KARBONMONOKSİT BAĞLI PLATİN KATKILI BOR
HİDRÜRLERİN İNCELENMESİ**

Nejla ÖZBEY

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA**

Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından I.F.E.F/2011-33 kodu ile ve TÜBİTAK-108T466 nolu proje ile desteklenmiştir.


Yozgat 2014

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Fizik Anabilim Dalı 7011050019 numaralı öğrencisi Nejla ÖZBEY'in hazırladığı “**Karbonmonoksit Bağlı Platin Katkılı Bor Hidrürlerin İncelenmesi**” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 27/01/2014 Pazartesi günü saat 14:00'te yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

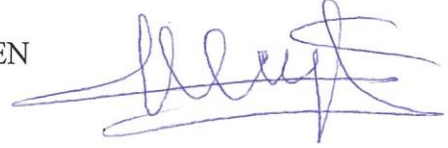
Başkan : Yrd. Doç. Dr. Ümit TEMİZER



Üye : Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA (Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Meryem EVECEN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

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

Doç. Dr. Hidayet ÇETİN
Müdür

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
TABLolar LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ VE METOD	6
2.1. Schrödinger Denklemi.....	6
2.2. Hartree ve Hartree-Fock Metodu.....	13
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT).....	15
2.4. Hesaplamalarda Kullanılan Programlar.....	21
2.5. Hesaplamalarda İncelenen Nicelikler	23
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	25
3.1. İki Atomlu Moleküllerin İncelenmesi.....	25
3.2. Pt(CO) _m ve B(CO) _m Topaklarının İncelenmesi.....	29
3.3. Pt _x B _y (CO) _m (x+y=2, m≤x+y) Topakları.....	38
3.4. Pt _x B _y (CO) _m (x+y=3, m≤ x+y) Topakları.....	45
3.5. Pt _x B _y (CO) _m (x+y=4, m≤ x+y) Topakları	55
3.6. Pt _x B _y (CO) _m (x+y=5, m≤ x+y) Topakları	65
3.7. Pt _x B _y (CO) _m (x+y=6, m≤ x+y) Topakları.....	78
3.8. Spin Çarpanı Etkisinin İncelenmesi.....	93
3.9. Hidrojen Bağlı Sistemler	109
SONUÇLAR	153
KAYNAKLAR	155
ÖZGEÇMİŞ	160

KARBONMONOKSİT BAĞLI PLATİN KATKILI BOR HİDRÜRLERİN İNCELENMESİ

Nejla ÖZBEY

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2014; Sayfa:

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

ÖZET

Bu tez çalışmasında, CO bağlı platin katkılı bor hidrürlerin yapı ve enerji özellikleri araştırıldı. Çalışma sürecinde $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2-6$) kompleksleri incelendi. Topaklara H atomu bağlanarak hidrojen tutma kabiliyetleri araştırıldı. Hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT) ve B3LYP Karma Fonksiyonel Teorisi kullanılarak CEP 121-G baz seti ile yapıldı. Topakların nokta grupları, elektronik durumları, toplam enerjileri, ortalama atom başına bağlanma enerjileri, HOMO (En Yüksek Seviyedeki Dolu Orbital) ve LUMO (En Düşük Seviyedeki Boş Orbital) enerjileri ile HOMO-LUMO enerji aralıkları, CO-etkileşme ve H-etkileşme enerjileri, bağ uzunlukları, elektron transferleri, titreşim frekansları hesaplandı. Platin katkılı bor alaşımlarına CO molekülü bağlamanın hidrojen tutma yeteneği üzerine etkisi incelendi.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, Platin, Bor, Karbonmonoksit, Hidrojen.

INVESTIGATIONS OF BORON HYDRIDES CARBONMONOXIDE BONDED PLATINIUM DOPED

Nejla ÖZBEY

Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Master of Science Thesis

2014; Page:

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

ABSTRACT

In this thesis work, structures and energies analysis were investigated of boronhydrides CO bonded platinum doped. In the process of this work were investigated $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2-6$) complexes structures. Moreover, the hydrogen keep capability of this structures have researched hydrogen atom binding. All the computationally have been analysed using Density Functional Theory (DFT) and B3LYP hybrid functional theory with CEP-121G basis-set. The electronic state, the point group, total energy, binding energy per atom, the energy of HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), the energy of LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), HOMO-LUMO gap, chemisorption energies, electron transfers, bond length, vibrational frequencies of all these structures were calculated. Influence on hydrogen bond capability of CO molecule bond at platinum doped boron alloys have been investigated.

Keywords: Density Functional Theory, Platinum, Boron, Carbon monoxide, Hydrogen.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőması sűresince beni yűnlendiren deęerli hocam Doç. Dr. Mustafa BűYŪKATA' ya teőekkűr ederim. Çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Őęr. Gűr. Salih CINAKLI ve Yrd. Doç. Dr. Yusuf SERT hocalarıma, çalıőma arkadaşlarım Muhammed AKAR, Nur ELMAS ve Servet KURT'a teőekkűrlerimi sunarım. Tez çalıőmam boyunca maddi manevi desteęini eksik etmeyen, her zaman yanımda olan, bana inanan, gűvenen çok deęerli aileme űzellikle anneme sonsuz teőekkűr ederim.

TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1. İki Atomlu Moleküller İçin Hesaplanan Nicelikler.....	27
Tablo 3.2. İki Atomlu Moleküller İçin Deneysel Ölçülen Nicelikler.....	28
Tablo 3.3. Tek Atomları İçin Hesaplanmış Nicelikler.....	29
Tablo 3.4. B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler.....	31
Tablo 3.5. B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları.	31
Tablo 3.6. B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	36
Tablo 3.7. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler.....	39
Tablo 3.8. Pt _x B _y (CO) _m (m≤ x+y=2) Topaklarında Bağ Uzunlukları.....	39
Tablo 3.9. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	43
Tablo 3.10. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler.....	46
Tablo 3.11. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları	47
Tablo 3.12. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Topaklarında Atomlar Arası En Kısa Bağ Uzunlukları.....	49
Tablo 3.13. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	53
Tablo 3.14. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=4) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler.....	56
Tablo 3.15. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=4) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	58
Tablo 3.16. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=4) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	63
Tablo 3.17. Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=5) Topakları İçin Hesaplanan	

	Nicelikler.....	66
Tablo 3.18.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	68
Tablo 3.19.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	70
Tablo 3.20.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi	75
Tablo 3.21.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	76
Tablo 3.22.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler.....	79
Tablo 3.23.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	82
Tablo 3.24.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	84
Tablo 3.25.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi	88
Tablo 3.26.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	90
Tablo 3.27.	$Pt_6(CO)_m$ Topaklarının Spin Çarpanı Artışına Göre Hesaplanan Nicelikleri.....	95
Tablo 3.28.	$Pt_6(CO)_m$ Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	95
Tablo 3.29.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	99
Tablo 3.30.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Ortalama CO-Etkileşme Enerjileri.....	100
Tablo 3.31.	$Pt_6(CO)_m$ ($m=1-6$) Topaklarının Frekansları.....	101
Tablo 3.32.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler.....	103
Tablo 3.33.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	105
Tablo 3.34.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Toplam Atomik Yükü.....	108
Tablo 3.35.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Hesaplanan Nicelikleri.....	111
Tablo 3.36.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	112

Tablo 3.37.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları...	113
Tablo 3.38.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi.....	116
Tablo 3.39.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	117
Tablo 3.40.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Hesaplanan Nicelikleri.....	120
Tablo 3.41.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	123
Tablo 3.42.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	126
Tablo 3.43.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi..	130
Tablo 3.44.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	132
Tablo 3.45.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Hesaplanan Nicelikleri.....	138
Tablo 3.46.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	140
Tablo 3.47.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	143
Tablo 3.48.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme ve H-Etkileşme Enerjileri.....	148
Tablo 3.49.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	150

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1.	İki Atomlu Moleküllerin Deneysel ve Teorik Bağ Uzunlukları 28
Şekil 3.2.	B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Yapılarının Optimize Geometrilere..... 30
Şekil 3.3.	B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Atomlar Arası En Kısa Bağ Uzunlukları..... 32
Şekil 3.4.	B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri..... 34
Şekil 3.5.	B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap _{HL})..... 35
Şekil 3.6.	B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri..... 36
Şekil 3.7.	B(CO) _m ve Pt(CO) _m (m=1-6) Topaklarında Toplam Atomik Yük..... 37
Şekil 3.8.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Yapılarının Optimize Geometrilere..... 38
Şekil 3.9.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Yapılarının Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları..... 40
Şekil 3.10.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri..... 41
Şekil 3.11.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap _{HL})..... 42
Şekil 3.12.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Topaklarının Ortalama CO-Etkileşme Enerjileri..... 43
Şekil 3.13.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=2) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri 44
Şekil 3.14.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Yapılarının Optimize Geometrilere... 45
Şekil 3.15.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Atomlar Arası En Kısa Bağ Uzunlukları..... 48
Şekil 3.16.	Pt _x B _y (CO) _m (m≤x+y=3) Topaklarının Ortalama Atom Başına

	Bağlanma Enerjileri.....	50
Şekil 3.17.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	51
Şekil 3.18.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi..	52
Şekil 3.19.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri	54
Şekil 3.20.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Yapılarının Optimize Geometrileri....	56
Şekil 3.21.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarında Ortalama Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları.....	59
Şekil 3.22.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri.....	60
Şekil 3.23.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	61
Şekil 3.24.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi..	62
Şekil 3.25.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri	64
Şekil 3.26.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Yapılarının Optimize Geometrileri....	66
Şekil 3.27.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	69
Şekil 3.28.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	72
Şekil 3.29.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri.....	73
Şekil 3.30.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	74
Şekil 3.31.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri.....	75
Şekil 3.32.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri	77
Şekil 3.33.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Yapılarının Optimize Geometrileri....	79
Şekil 3.34.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	83
Şekil 3.35.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	86
Şekil 3.36.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının Ortalama Atom Başına	

	Bağlanma Enerjileri.....	87
Şekil 3.37.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	88
Şekil 3.38.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi.	89
Şekil 3.39.	$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	92
Şekil 3.40.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Yapılarının En Düşük Enerjili Spin Çarpanlarına Göre Optimize Edilmiş Geometrileri ($S\check{C}$ =Spin Çarpanı).....	94
Şekil 3.41.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Yapılarının Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları.....	96
Şekil 3.42.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri.....	97
Şekil 3.43.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları.....	97
Şekil 3.44.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi.....	98
Şekil 3.45.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	99
Şekil 3.46.	$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri.....	100
Şekil 3.47.	$Pt_6(CO)_m$ Topaklarının Pt-CO Titreşim Modlarına Karşılık Gelen Frekans Değerleri.....	101
Şekil 3.48.	CO'siz B_nPt_{6-n} Yapılarının ve $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Yapılarının Optimize Geometrileri.....	102
Şekil 3.49.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının HOMO-LUMO Bulutları.....	103
Şekil 3.50.	Sade B_nPt_{6-n} ve CO_6 Bağlı $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Yapılarının Karşılıklı Optimize Edilmiş Geometrileri.....	104
Şekil 3.51.	B_nPt_{6-n} ($n=1-6$) Yapılarının Optimize Geometrileri.....	104
Şekil 3.52.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Ortalama Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları.....	106
Şekil 3.53.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri ve HOMO-LUMO Aralık Enerjileri.....	107
Şekil 3.54.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri.....	108
Şekil 3.55.	$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Toplam Atomik Yükü.....	109

Şekil 3.56.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Yapılarının Optimize Geometrileri.....	110
Şekil 3.57.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	112
Şekil 3.58.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları...	113
Şekil 3.59.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri.....	114
Şekil 3.60.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	115
Şekil 3.61.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi.....	116
Şekil 3.62.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşmesinin Enerjisi....	117
Şekil 3.63.	$Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	118
Şekil 3.64.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Yapılarının Optimize Geometrileri...	119
Şekil 3.65.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Bağ Uzunlukları.....	125
Şekil 3.66.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	128
Şekil 3.67.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri.....	129
Şekil 3.68.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	130
Şekil 3.69.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi...	132
Şekil 3.70.	$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	135
Şekil 3.71.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6, n \leq 7$) Yapılarının Optimize Geometrileri.....	137
Şekil 3.72.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6, n=8-12$) Yapılarının Optimize Geometrileri.....	138
Şekil 3.73.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	142
Şekil 3.74.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları.....	145
Şekil 3.75.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarının Atom Başına	

	Bağlanma Enerjileri.....	146
Şekil 3.76.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL}).....	147
Şekil 3.77.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi.....	148
Şekil 3.78.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi.....	149
Şekil 3.79.	$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri.....	151

KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
Pt	:	Platin
B	:	Bor
C	:	Karbon
O	:	Oksijen
H	:	Hidrojen
CO	:	Karbonmonoksit
$E_{\text{int-CO}}$:	CO Molekölü Etkileşme Enerjisi
$E_{\text{int-H}}$:	Hidrojen Atomu Etkileşme Enerjisi
ZPE	:	Sıfır Nokta Enerjisi (Zero Point Energy)
ED	:	Elektronik Durum
NG	:	Nokta Grup
SÇ	:	Spin Çarpanı
E_{tot}	:	Toplam Enerji
E_{b}	:	Bağlanma Enerjisi
$E_{\text{b/atom}}$:	Atom Başına Ortalama Bağlanma Enerjisi
HOMO	:	En Yüksek Seviyedeki Dolu Orbital
LUMO	:	En Düşük Seviyedeki Boş Orbital
Gap_{HL}	:	HOMO-LUMO Enerji Aralığı
f_{min}	:	En Düşük Frekans Değeri
f_{max}	:	En Yüksek Frekans Değeri

1. GİRİŞ

İki veya daha fazla sayıda atomun bir araya gelmesiyle oluşan molekül, kimyasal bir bileşiğin özelliklerini taşıyan en küçük birimdir. Molekül kimyasal yolla kendini oluşturan atomlara ayrıştırılabilir. Periyodik tabloda bulunan atomlardan elde edilebilen moleküllerin kombinasyonlarından, maddeler çeşitlendirilebilmektedir [1]. Birkaç tane atomdan, birkaç yüz atoma kadar sınırlı sayıda atomların birleşmesi ile oluşan moleküler yapılar, atom topaklarını oluşturmaktadır. Atom topakları (cluster), atomik ya da moleküler boyut ile yoğun (bulk) madde arasında köprü durumundadır. Topakların elektriksel, yapısal, dinamik özellikleri ve gözlenen makroskobik olaylar arasındaki ilişkilerin anlaşılabilmesi aktif biçimde çalışılan konulardandır. Geçiş metallerine ait topaklar, sınırlı enerji bölgesinde farklı açısız momentum ile orbitallerin oluşturduğu spin konfigürasyonlarının çeşitli türlerine sahiptirler [2]. Bu yüzden teorik olarak çok ilgi çeken elektronik sistemlerdir. Son yıllarda oldukça fazla çalışılmaktadır. Çünkü metal topakları endüstriyel alanda olduğu kadar nanoteknolojide de geniş ölçüde kullanılmaktadır [3]. Topakların özelliklerinin anlaşılması için pek çok araştırmacı tarafından deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır [4-9].

Metal içerkli topaklar hava kirliliğini azaltmak maksadıyla endüstriyel ve bilimsel alanlarda ilgi çekmektedir [10-14]. Farklı geçiş metallerinin CO, H, O, H₂, O₂, NO gibi atom ve moleküller ile etkileşimleri ve bunları tutma becerileri halen çalışılmaktadır. Platin (Pt), Palladyum (Pd), Bor (B), Bakır (Cu), Altın (Au) ve Manganez (Mn) gibi elementler ve çeşitli atomlarla birleşerek oluşturdukları alaşımları ile H atomu ve CO molekülünün yüzeylere tutunması üzerine çalışmalar da mevcuttur. Kuang ve çalışma arkadaşları PW91 seviyesinde genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ile yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) kullanarak Cu_n (n=1-13) mikro topakları üzerine Hidrojen atomu tutunmasının hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir [15]. Campos ve çalışma arkadaşları Cu_n (n=1-8) mikro topakları yüzeyine CO molekülü tutunmasının teorik bir çalışmasını gerçekleştirmiştir [16]. Hesaplamalar sonucunda karbonmonoksitin topak yüzeyine kimyasal olarak tutunduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla yapının kararlı duruma geçtikçe

daha güçlü bağlanma enerjisine sahip olduğu gözlenmiştir [16]. Farklı çalışmalarda ise CO ve H₂ gibi küçük moleküllerin Au topakları üzerindeki davranışı deneysel ve teorik olarak geniş biçimde çalışılmıştır [17-20]. Au₁₃ topakları ile CO molekülünün bağıl olarak çok güçlü bir etkileşmeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. CO molekülünden Au₁₃ topağı yüzeyine transfer olan pozitif yükün, mikro topakların tipik bir karakteristiği olan ve düşük sıcaklıklarda CO oksitlenmesinin yüksek aktivitesini oluşturmak için önemli bir faktör olan, yük polarizasyonundan kaynaklandığı gözlenmiştir [17]. Kuang ve çalışma arkadaşları tarafından YFT kullanılarak Au_nCO (n=1-10) topakları üzerine hesaplamalar yapılmıştır [20]. Hesaplamalar sonucunda karbonmonoksit bağlı yapıların bağlanma enerjisinin karbonmonoksit bağlı olmayan yapıların bağlanma enerjisinden daha büyük olduğu gözlenmiştir [20]. Benzer bir çalışma ise Tian ve çalışma arkadaşları [21] tarafından saf Mn_n (n=2-8) topaklarının ve CO bağlı komplekslerinin hesaplamaları YFT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CO molekülünün yüzeye tutunmasının orbital hibritleşmesine etki ettiği gözlenmiştir. Bu çalışmalarda yapıların geometrileri ve enerjileri ile ilgili nicelikleri incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında da CO molekülü bağlı, Pt katkılı B nano topaklarının (nanocluster), yapı ve enerji analizleri incelendi. Ayrıca bu yapıların hidrojen tutma yetenekleri çalışıldı. Topak içerisine katkılanan geçiş metali olarak Pt seçildi. Pt atomunun atom numarası 78 olup, elektronik konfigürasyonu [Xe] 4f¹⁴ 5d⁹ 6s¹ dir. Kimyasallara karşı dirençli, çok yüksek sıcaklık ve elektriksel özelliklere sahiptir. Platinin ve platin katkılı alaşımların, hayatı kolaylaştıran pek çok teknolojik alanda kullanımını mümkündür [22]. Metal yüzeyi üzerine CO molekülünün tutunması deneysel ve teorik olarak çalışılmaktadır. CO molekülü ve metal yüzeyleri arasındaki yüzey tutunmasının doğası araştırılmaktadır. Pt atomu ile ilgili yapılan benzer çalışmalara bakıldığında; toplam 13 atoma kadar oluşturulan Pt-Au topakları üzerine CO molekülünün tutunması YFT ile incelenmiştir [23]. Pt ve Rutenyum (Ru) alaşımı [24] üzerine CO tutunması ile ilgili bir başka çalışmayı Gasteiger ve çalışma arkadaşları gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada Pt-Ru alaşımlarının CO tutunması için saf platinden daha iyi performansa sahip olduğunu göstermişlerdir [24]. Ayrıca bu çalışmada benzer şekilde hidrojenin yüzeye tutunma yeteneği de incelenmiştir. BN

nanotüplere platin katkılanıp yüzey üzerine hidrojenin tutunması YFT kullanılarak hesaplanmıştır [25]. Kumar ve çalışma arkadaşları [26] tarafından YFT kullanılarak Pt ve Co (Kobalt) katkılı nano toprakları üzerine sadece CO molekülü veya sadece hidrojen atomunun güçlü yüzey tutunması karşılaştırılıp incelenmiştir. Özellikle Pt üzerine Co katkılanmasının etkisi gözlemlenmiştir. Jian ve çalışma arkadaşları tarafından Ni, Pd ve Pt geçiş metalleri üzerine dört tane CO molekülünün bağlanması ile oluşan $M(CO)_4$ (M: Ni, Pd, Pt) toprakları YFT kullanılarak incelenmiştir [27]. Çalışmalarda genellikle enerjiye bağlı nicelikler, yapı parametreleri ve titreşim frekansları hesaplanmıştır.

Günümüzde B madeni ev aletlerine varıncaya kadar pek çok araçlarda kullanılmaktadır. B'un periyodik cetvelde atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 g/mol ve elektronik konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. Metal ile ametal arası yarı iletken özelliğe sahip olan B elementi tabiatta hiçbir zaman saf halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler endüstride birçok B bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. B saf halde iken karbon (C) elementi gibi elektrik iletkeni olarak davrandığı halde, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır. Kristalize B görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Nötron emme gücü çok yüksek olan B'un mineral ve bileşiklerinin içerdiği (^{10}B ve ^{11}B) izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasında ve reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Temiz enerji elde edilmesi açısından da önemlidir [22].

Günümüzde B elementinin her alanda gelişimi üzerine, nano ölçekte geniş çapta çalışmalar yapılmaktadır [28-34]. Shao ve çalışma arkadaşları [28] tarafından B üzerine oksijen atomu tutunmasının çeşitli izomerleri oluşturularak YFT GGA-PW91 ve B3LYP karma fonksiyonelleri ile hesaplanan B_5O radikallerinin yapısal ve enerjik özellikleri analiz edilmiştir. Forte ve çalışma arkadaşları [29], borozen halkasının füzyonu ile elde edilen iki tane nadir boron topağının yapısal ve elektronik özelliklerini, YFT'nin genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) ile incelemişlerdir. Aynı zamanda C toprakları ile benzer ve farklı yönlerini de karşılaştırmışlardır. Tai ve çalışma arkadaşları [30] ise küçük boyutta nötr B_n ve anyonik B_n^- ($n=5-13$)

topaklarının termokimyasal ve elektronik yapılarını hesaplamışlardır. Ayrıca boron oksitleri B_nO_m ($n=5-10$, $m=1-2$) ve onların anyonlarının termokimyasal özelliklerini ve elektronik yapılarını da aynı yöntemle hesaplamışlardır [31]. Boron oksitlerin düzlemsellik ve çok katlı aromatiklik gibi özelliklerini koruduğu gözlemlendi. Bu topakların en düşük enerjili izomerleri araştırılarak elektronik özellikleri, büyüklüğün fonksiyonu olarak ayrışma reaksiyonları, geçiş durumları, potansiyel enerji yüzeyleri, karakteristik incelenmiştir.

Molekülün yapısını ve özelliklerini bilmekle, onun kimyasal reaksiyon yeteneği ve oluşturduğu maddenin bazı özellikleri hakkında fikir edinmek mümkündür. Bununla beraber istenilen özellikte madde sentezlemek için bu maddeyi oluşturan molekülün yapısını önceden bilmek çok önemlidir. Moleküller fiziksel açıdan karışık sistemlerdir. Moleküllerin yapılarını inceleyebilmek için, öncelikle onları oluşturan atomların yapısını bilmek gerekir. Atomlar kuantumlu sistemlerdir. Dolayısıyla atomun yapısı kuantum mekaniksel açıdan incelenmelidir [35]. Kuantum mekaniğinde Schrödinger denkleminin çözümü ile ilgilenilmektedir. Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denklemi analitik olarak çözülemediğinden, çok elektronlu sistemler için nümerik çözümler yapmak üzere çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar; ab initio yöntemleri, yarı-empirik yöntemler ve Moleküler Mekanik Metod (MMM)'dur. Kuantum kimyasından elde edilen teorik sonuçlar, kimyasal kinetik, termodinamik gibi pek çok alanda kullanılır. Özellikle yeni sentezlenmiş ya da deneysel incelemesi çok pahalı olan moleküller için kuramsal hesaplamalar kullanışlı bilgiler üretebilmektedir [5].

Burada, literatürde sıkça rastladığımız çalışmalar ışığında CO bağlı Metal katkılı bor hidrüllere örnek olarak Pt içerikli sistemler incelendi. Daha önceki yapılan çalışmada Liang Chen ve çalışma arkadaşları [36] Pt_6 topağı üzerine H_2 molekülünün kimyasal tutunmasına (Chemisorption) ve ardı ardına H atomu ayrışmasına karşı CO molekülü zerk edilmesinin etkisini YFT kullanarak incelemişlerdir. İlk önce sekiz yüzlü (octahedral) yapıdaki Pt_6 topağı üzerine ardı ardına CO molekülünü tutturarak oluşan kompleksin kararlı geometrilerini elde etmişlerdir. Daha sonra bir tane CO bağlı Pt_6 topağı üzerine hidrojen molekülü (H_2) göndererek ardı ardına H_2 'nin kimyasal tutunmasını ve oluşan kararlı yapılarını incelemişler. Burada en son geometrisi elde

edilen 22 tane H tutturulmuş ve H sayısını çiftler çiftler azaltarak Pt₆ topağı üzerinde CO sayısını arttırmışlardır. Dolayısıyla CO sayısının artması ile H tutma eğiliminin azaldığı sonucuna vardılar. Bütün hesaplamaları DMol³ paket programında Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE) değiş-tokuş bağıllığı fonksiyonu ile genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı altında YFT kullanarak gerçekleştirdiler [36].

Bu tez çalışmasında, CO bağı Pt katkılı oktahedral yapıdaki B nano topakların yapı ve enerji analizleri incelendi. Çalışma süresinde öncelikle Pt₆(CO)_m (m=0-6) topaklarının hesaplamaları yapıldı. Daha sonra B_nPt_{6-n}(CO)₆ (n≤6) sistemleri incelendi. Bu hesaplamalar akabinde daha kompleks ve bir bütün halinde bir hesaplama düzenine geçildi. Bu yapılar Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=2-6) şeklinde çalışıldı. Ayrıca bu yapıların bir kısmına H atomu bağlanarak da hidrojen tutma kabiliyetleri araştırıldı. Hesaplamalar Gaussian [37] paket programı içerisinde yer alan metotlardan ab-initio metodunun B3LYP (Becke-style 3-Parameter) Karma Fonksiyoneli ve YFT [5] kullanılarak CEP 121-G baz seti ile yapıldı. Hesaplanan topakların yapı ve enerji analizleri için ChemCraft [38] paket programı kullanıldı. Bu programla topakların simetri grupları (Point Grup), elektronik durumları (Electronic State), sıfır nokta enerjisi olmadan toplam enerjileri (E_{tot}) ve sıfır nokta enerjisi ile birlikte toplam enerjileri (E_{tot}+ZPE), ortalama atom başına bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom)), HOMO ve LUMO enerjileri ile HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}), minimum frekans (f_{min}) ve maximum frekans (f_{max}) değerleri belirlendi. Ayrıca bu yapıların CO-etkileşme ve H-etkileşme enerjileri, her bir topağın farklı atomları arasındaki bağ uzunlukları ve toplam elektron transferleri de incelendi.

Elde edilen bulgular sonucunda topakların kafes yapısını koruyup korumadığı incelenerek tüm geometrilerin yapısal analizleri belirlendi. Merkezdeki moleküllerin CO molekülü bağı olduğunda ve bağlanmadığında hidrojen atomu tutma yetenekleri arasındaki fark incelendi. Dolayısıyla oktahedral yapıdaki B katkılı Pt alaşımlarına CO molekülü bağlanmanın H atomu tutma yeteneği üzerine etkisi incelendi. Yapılan bu araştırmaya benzer bir araştırmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmanın daha ileriki zamanlarda yapılacak olan daha gelişmiş ve daha kapsamlı çalışmalara öncülük olabilecek nitelikte olduğu düşünülmektedir.

2. TEORİ VE METOD

Klasik fiziğin çözemediği problemlerin atomik ve moleküler sistemlerde ortaya çıkmasından dolayı kuantum fiziğinin yaklaşımları günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Moleküllerin yapılarını inceleyebilmek için, öncelikle onları oluşturan atomların yapısından başlanmalıdır. Kuantum sistem olarak atomun ele alınması Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle ilgilenmek anlamına gelir. Tek elektronlu sistemler dışında Schrödinger denklemi için nümerik çözümler yapılmaktadır. Schrödinger denkleminin çok elektronlu sistemler için zamandan bağımsız nümerik çözümleri ile kullanışlı sonuçlar elde edilebilmektedir [5].

2.1. Schrödinger Denklemi

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin genel bir yapısı aşağıdaki (2.1) eşitliği ile ifade edilmektedir. Fizik ve kimya alanı için kuantum mekaniğin birçok uygulamasında zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılır [5]. Tek boyutlu durumdaki bir parçacık için zamana bağlı Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız Schrödinger denklemi türetilmektedir. Zamana bağlı Schrödinger eşitliği;

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Potansiyel enerji V 'nin sadece x konumuna bağlı olduğu özel bir durum için uygun sınırlar çerçevesinde çözüm zamana bağlı dış kuvvetlerin sisteme uygulanmaması durumunda yapılabilir. Eşitlik (2.1)'in çözümü için sınır koşulları zamanın ve x konumunun bir fonksiyonu olarak yazılırsa;

$$\Psi(x,t) = f(t)\psi(x) \quad (2.2)$$

olur. Burada Ψ ifadesi zamana bağlı dalga fonksiyonu için, ψ ifadesi ise sadece x koordinat konumuna bağlı olan faktör için kullanılır. Eşitlik (2.2) ifadesinin dalga fonksiyonuna benzer durumlar, oldukça ilgi çekici özellikler içerir. Eğer Ψ_1 ve Ψ_2 zamana bağlı Schrödinger denkleminin karşılık gelirse, o zaman $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ ifadesi

bu eşitliğe karşılık gelir ve burada c_1 ve c_2 sabitlerdir. Eşitlik (2.2) ifadesinin kısmi türevleri alındığında zamana bağlı birinci türevi;

$$\frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt} \psi(x) \quad (2.3)$$

şeklinde elde edilir. Eşitlik (2.2) ifadesinin konuma bağlı ikinci türevi ise;

$$\frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \quad (2.4)$$

olur. Elde edilen kısmi türevleri eşitlik (2.1)'de yerine koyarsak;

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{df(t)}{dt} \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} f(t) \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) f(t) \psi(x) \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. Her iki tarafı $\frac{1}{f(t)\psi(x)}$ ile çarparsak;

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) \quad (2.6)$$

olacaktır. Eşitlik (2.6)'nın sağ tarafı sadece x değişkenine bağlıdır. Eşitliğin sol tarafı ise sadece t değişkenine bağlıdır. Her iki tarafı E sabitine eşitlediğimizde, eşitlik (2.6)'nın sol tarafı;

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar} dt \quad (2.7)$$

olur. Eşitliğin her iki tarafının t değişkenine göre integrali alınırsa;

$$\ln f(t) = -iEt/\hbar + C \quad (2.8)$$

ifadesi elde edilir. Burada C integralin bir sabitidir. Bu nedenle

$$f(t) = e^C e^{-iEt/\hbar} = A e^{-iEt/\hbar} \quad (2.9)$$

elde edilir. Burada A sabiti e^C yerine alınmıştır. A sabiti eşitlik (2.1)'deki $f(t)$ nin çarpanı olan $\psi(x)$ fonksiyonunda bir faktör olarak içerdiğinden, A sabiti $f(t)$ den çıkarılabilir. Böylece;

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (2.5)'in sağ tarafı E sabitine eşitlenirse;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2.11)$$

ifadesi elde edilir. Eşitlik (2.11) bir boyutta hareket eden m kütleli tek bir parçacık için zamandan bağımsız Schrödinger denklemdir. Burada E sistemin enerjisidir. V potansiyel enerjisi E ile aynı boyuttadır. Potansiyel enerjinin sadece x in bir fonksiyonu olduğu durum için dalga fonksiyonu;

$$\Psi(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Bu dalga fonksiyonu enerji sabiti E nin durumuna benzerdir. Eşitlik (2.12) deki dalga fonksiyonu karmaşıktır (kompleks) ve olasılık yoğunluğu $|\Psi(x, t)|^2$ deneysel olarak gözlenebilen bir niceliktir. Karmaşık bir niceliğin mutlak değerinin karesi fonksiyonun eşleniği ile çarpımına eşittir.

$$|\Psi|^2 = \Psi * \Psi \quad (2.13)$$

Burada yıldız işareti (*) fonksiyonun eşleniği anlamına gelir. Eşitlik (2.12) deki dalga fonksiyonu için,

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= [e^{-iEt/\hbar} \psi(x)]^* e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \\ &= e^{iEt/\hbar} \psi^*(x) e^{-iEt/\hbar} \psi(x) \\ &= e^0 \psi^*(x) \psi(x) = \psi^*(x) \psi(x) \end{aligned}$$

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad (2.14)$$

olacaktır. Bu ifadenin türetilmesinde E reel bir sayı olarak kabul edildi ve $E = E^*$ dir. Böylece eşitlik (2.12) nin durumu için olasılık yoğunluğu $|\psi(x)|^2$ olur ve zaman ile değişmez. Burada sabit bir durumun dalga fonksiyonunun tamamı $\psi(x)$ ve $e^{-iEt/\hbar}$ in çarpımı olarak elde edilmesine rağmen $\psi(x)$ dalga fonksiyonudur.

Sabit enerjili durum için Schrödinger eşitliği olarak eşitlik (2.11) iki tane bilinmeyen içerir. Bu bilinmeyenler izinli E enerjisi ve izinli ψ dalga fonksiyonudur. İki bilinmeyen için sınır şartları olarak adlandırdığımız bazı şartları ψ dalga fonksiyonuna ekleyerek uygulamamız gerekir. Bununla birlikte eşitlik (2.11)'e karşılık gelmesi gerekir. Sınır şartları izinli enerjileri; ψ E nin sadece kesin değerlerinin sonuçlarını verir.

Bir boyutta hareket eden tek bir parçacık için sınır şartlarını belirleyerek Schrödinger denkleminin çözümü ele alındı. Üç boyutta çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denkleminin çözümü gerekir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi;

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(r, t)}{\partial r^2} + V(r, t)\Psi(r, t) \quad (2.15)$$

ile ifade edilir. Burada \hbar (h-bar) sabiti $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ olarak ifade edilir, ve $r = r(x, y, z)$ dir. Bu ifadeyi;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2.16)$$

şeklinde yazarsak, enerji özfonksiyonları ve özdeğerleri için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.17)$$

olur. Bir tane tek-parçacık için, üç-boyutlu sistemin klasik-mekanik Hamiltonyeni;

$$H = T + V = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z) \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir. Kuantum-mekanik operatörleri p_x^2 için ifade edersek;

$$\hat{p}_x^2 = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (2.19)$$

şeklindedir. Böylece Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (2.20)$$

olacaktır. Parantez içindeki ifade operatördür ve Laplasyen operatörü ∇^2 olarak adlandırılır. Bu da;

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.21)$$

şeklinde ifade edilir. Üç-boyutlu tek-parçacığın zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (2.22)$$

şeklinde olur. Şimdi n-parçacıklı üç-boyutlu bir sistemi göz önüne alırsak; i parçacığı m_i kütesine ve (x_i, y_i, z_i) koordinatlarına sahiptir. Burada $i = 1, 2, 3, \dots, n$ şeklindedir. Kinetik enerji her bir parçacığın kinetik enerjilerinin toplamına eşittir.

$$T = \frac{1}{2m_1} (p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2) + \frac{1}{2m_2} (p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2) + \dots + \frac{1}{2m_n} (p_{x_n}^2 + p_{y_n}^2 + p_{z_n}^2) \quad (2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Burada p_{x_i} , i parçacığının doğrusal (lineer) momentumunun x elemanıdır. Kinetik enerji operatörü;

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2} \right) \quad (2.24)$$

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (2.25)$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.26)$$

eşitlikleri ile tanımlanır. Genellikle potansiyel enerjinin sadece $3n$ koordinatlarına bağlı olduğu durumlar için sınırlandırılmamız:

$$V = V(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (2.27)$$

n -parçacıklı ve üç boyutlu bir sistem için Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \quad (2.28)$$

ve zamandan bağımsız Schrödinger eşitliği;

$$\left[-\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + V(x_1, \dots, z_n) \right] \psi = E \psi \quad (2.29)$$

şeklinde ifade edilir. Burada zamandan bağımsız dalga fonksiyonu n tane parçacığın $3n$ koordinatlarının bir fonksiyonudur.

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \quad (2.30)$$

Etkileşen iki parçacıklı bir sistemi dikkate alırsak, potansiyel enerjinin iki parçacık arasındaki uzaklığa ters orantılı olması için, c ile orantılı bir şekilde sabit olur. Schrödinger eşitliği (2.29);

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \right]$$

$$\left. + \frac{c}{\left[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right]^{1/2}} \right] \psi = E\psi \quad (2.31)$$

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \quad (2.32)$$

Bir tane tek-parçacıklı bir boyutlu sistem için Born postulatı $|\Psi(x', t)|^2 dx$; t zamanda x' ve $x' + dx$ arasında gözlenen parçacığın olasılığıdır. Burada x' x in belirli bir değeridir. Üç boyutlu, tek-parçacıklı bir sistem için bu postulatın niceliği;

$$|\Psi(x', y', z', t)|^2 dx dy dz \quad (2.33)$$

şeklinde ifade edilir. Bu postulat, x' ve $x' + dx$ arasında x taban koordinatı, y' ve $y' + dy$ arasında y taban koordinatı ve z' ve $z' + dz$ arasında z koordinatı ile yüzeyin sonsuz küçük bölgesinde bulunan parçacığın bulunma olasılığıdır. Bulunan parçacığın toplam olasılığı 1 olduğundan, normalizasyon şartı;

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1 \quad (2.34)$$

Üç-boyutlu n-parçacıklı bir sistem için bu postulat;

$$|\Psi(x'_1, y'_1, z'_1, x'_2, y'_2, z'_2, \dots, x'_n, y'_n, z'_n, t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n \quad (2.35)$$

olup dx_1, dy_1, dz_1 kenarları ile (x'_1, y'_1, z'_1) üzerinde dikdörtgen biçiminde sonsuz küçük kutu yüzeyi bölgesinde eşzamanlı olarak bulunan 1. parçacığın, dx_2, dy_2, dz_2 kenarları ile (x'_2, y'_2, z'_2) üzerinde sonsuz küçük kutu yüzeyi bölgesindeki 2. parçacığın ve dx_n, dy_n, dz_n kenarları ile (x'_n, y'_n, z'_n) üzerinde sonsuz küçük kutu yüzeyi bölgesinde eşzamanlı olarak bulunan n. Parçacığın t zamanındaki bulunma olasılığıdır. Bulunan bütün parçacıkların toplam olasılıkları 1 dir. Normalizasyon şartı;

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n = 1 \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir. Kuantum mekanikte, bir sistemin $\int d\tau$ ile bütün koordinatlarının tüm oranları üzerinden bütünleşmesinin ispat edilmesi beklenir. Eşitlik (2.34) veya (2.36)'yı yazmanın bir yöntemi;

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (2.37)$$

şeklindedir. Bu ifade belirsiz integral gibi görünmesine rağmen, belirli bir integral olarak anlaşılır. Sabit bir durum için, $|\Psi|^2 = |\psi|^2$ 'dir ve;

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (2.38)$$

olur. Buraya kadar Schrödinger dalga denklemi hakkında kısaca bilgi verildi. Ancak çok elektronlu sistemlerin çözümü imkansızlaşmaktadır. O sebeple çözüme ulaşmak için geliştirilmiş pek çok yaklaşım bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında kullanılan ve yaygın olanların bazılarından söz edilecektir.

2.2. Hartree ve Hartree-Fock Metodu

Hartree yaklaşımı çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron dalga fonksiyonlarının (orbitalerin) çarpımını olarak yazmaya dayanır.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (2.39)$$

i. elektrona etki eden potansiyel;

$$V_i(\vec{r}) = V_{iyon}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilir. Potansiyel, iyon ve Hartree potansiyelinin toplamı olup,

$$V_{iyon}(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r} - \vec{d}_{\alpha}|}, \quad V_H(\vec{r}) = -\int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.41)$$

şeklinde elde edilir. *i.* elektrona etkileyen Hartree potansiyelindeki yoğunluk terimi;

$$\rho(\vec{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\vec{r}')|^2 \quad (2.42)$$

ile verilir. Sistemin Hamiltoniyenin;

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}) \quad (2.43)$$

ifadesi ile alınan beklenen değerini (toplam enerjii), en küçük yapan tek elektron dalga fonksiyonları Hartree denklemi;

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_{j \neq i} \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifade orbitaller için öz uyumlu (self consistent) çözüldüğünde sistemin dalga fonksiyonu elde edilmiş olacaktır.

Hartree yaklaşımı, fermiyon (elektron) sistemleri için yeterli değildir. Çünkü elektronlardan oluşan bir sistemin dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. Fock dalga fonksiyonunun antisimetrisini hesaba katarak Hartree yaklaşımını geliştirip Hartree-Fock (HF) Teorisini ortaya attı.

HF yaklaşımında sistemin dalga fonksiyonu, antisimetri özelliğini de sağlayacak şekilde seçilir. Elektronlardan oluşan sistemin dalga fonksiyonu, Pauli dışlama ilkesi gereği, sistemdeki iki elektronun yerdeğiştirmesi altında antisimetrik olmalıdır.

$$\Psi(\dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots) = -\Psi(\dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots) \quad (2.45)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadeyi sağlayan en basit dalga fonksiyonu Slater determinanı sistemin Hamiltoniyeni ile verilir;

$$D(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.46)$$

Hartree denklemine benzer olan HF denklemini de enerjinin beklenen değerini en küçük yapan Slater determinantındaki tek elektron dalga fonksiyonlarını verir;

$$\left[\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{iyon}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d\vec{r}' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \int d\vec{r}' \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}) \right] = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.47)$$

şeklinde ifade edilir. Son terim değiş-tokuş terimidir ve σ_i, σ_j spinleri aynı olduğunda sıfırdan farklıdır. Yani $V_{HF} = V_H + V_{değ-tok}$ 'dur. Değiş-tokuş terimi yerel olmadığından HF denkleminin çözümü oldukça zordur. HF yaklaşımı üzerine geliştirilen hesaplama yöntemleri araştırmalarda kullanılan programlarda yer almaktadır.

HF yaklaşımı toplam enerji ve elektron yoğunluklarını oldukça doğru tahmin eder. Fakat elektronlar arası korelasyonu (ilişkiyi) dikkate almaz.

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Bir n elektronlu molekülün elektronik dalga fonksiyonu $3n$ boyutlu ve n spin koordinatlarına bağlıdır. Hamiltonyen operatörü sadece bir ve iki elektron boyutlu terimlerini içerdiğinden, moleküler enerji sadece altı boyutlu koordinatları kapsayan integrallerin teriminde yazılabilir. Bir bakıma, çok elektronlu moleküllerin dalga fonksiyonu gereğinden çok daha fazla bilgiye sahiptir ve doğrudan fiziksel anlamda yetersiz kalmıştır. Bu durum moleküllerin enerji ve diğer fiziksel özelliklerini hesaplayabilmek için kullanılabilen ve dalga fonksiyonundan çok daha fazla değişkenleri içeren fonksiyonları araştırmaya teşvik etmiştir [5].

YFT atomik sistemler için çok cisim probleminin çözümünü kolaylaştıran bir metottur. Bu fonksiyonlardan biri; Hohenberg-Kohn Teoremidir. Bu teoreme göre 1964 yılında Pierre Hohenberg ve Walter Kohn moleküller için dejenere olmamış taban durumu ile taban durumu moleküler enerji, dalga fonksiyonu ve bütün diğer

moleküler elektronik özellikleri sadece üç değişkenli bir fonksiyon olan taban durumu elektron olasılık yoğunluğu $\rho_0(x, y, z)$ tarafından çok özel bir şekilde belirleyerek kanıtladı [5]. Taban durumu elektronik enerjisi E_0 ρ_0 'in bir fonksiyonudur ve $E_0 = E_0[\rho_0]$ şeklinde yazılır. YFT E_0 ve taban durumu elektron yoğunluğu ρ_0 dan diğer taban durumu moleküler özellikleri hesaplar. Hohenberg-Kohn teoreminin kanıtı aşağıdaki gibidir. Bir n elektronlu molekülün taban durumu elektronik dalga fonksiyonu ψ_0 tamamen elektronik hamiltonyenin bir özfonksiyonudur.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.48)$$

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.49)$$

Burada $v(r_i)$ niceliği i . elektron ve çekirdek arasındaki etkileşmenin potansiyel enerjisidir ve i . elektronun x_i, y_i, z_i koordinatlarına ve nükleer koordinatlara bağlıdır.

Bir diğer fonksiyon Kohn ve Sham (KS) Metodudur. Bu methodda her biri aynı dış potansiyel enerji fonksiyonu $v_s(r_i)$ ile kullanılan n tane etkileşmeyen elektronların hayali bir referans sistemi dikkate alınır. Burada $v_s(r_i)$ referans sistemin taban durumu elektron olasılık yoğunluğu $\rho_s(r)$ i molekülün taban durumu elektron yoğunluğu $\rho_0(r)$ a eşittir. Dolayısıyla;

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (2.50)$$

olur. Açıkça belirtilirse; yöntemde elektronlar referans sistemde birbirleri ile etkileşmezler. Referans sistemin Hamiltonyeni;

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.51)$$

şeklinde ifade edilir. Burada \hat{h}_i^{KS} ifadesi;

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_S(r_i) \quad (2.52)$$

şeklindedir. \hat{h}_i^{KS} tek elektron KS Hamiltonyenidir.

Değiş tokuş-correlasyon potansiyeli v_{xc} değiş tokuş-correlasyon enerjisi E_{xc} 'den türeyen bir fonksiyonel olarak bulunur ve;

$$v_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.53)$$

şeklinde ifade edilir. Değiş tokuş-korelasyon enerjisi E_{xc} ise;

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta \bar{T}[\rho] + \Delta \bar{V}_{ee}[\rho] \quad (2.54)$$

şeklinde ifade edilir. YFT de ortaya çıkan bir çok fonksiyonellerin türemiş fonksiyonellerini bulmanın yollarından biri aşağıdaki formülde ifade edilir.

$$F[\rho] = \int_e^f \int_c^d \int_a^b g(x, y, z, \rho, \rho_x, \rho_y, \rho_z) d_x d_y d_z \quad (2.55)$$

Burada ρ integralin limitinde gözden kaybolan x, y ve z nin bir fonksiyonudur.

Burada ρ_x ;

$$\rho_x = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{y,z} \quad (2.56)$$

şeklindedir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi tam ve kesin bir doğrulukla bilinmemektedir. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş ve korelasyonu çözme yollarından en önemlilerinden biridir.

YYY metodunda Hohenberg ve Kohn' un kanıtladığı ρ değişkeninin ifadesine bağlı olarak $E_{xc}[\rho]$ için;

$$E_{XC}^{YYY}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.57)$$

ifadesi elde edilir. Burada integral bütün alanı kapsamaktadır. dr ise $dx dy dz$ 'yi ifade eder. ε_{XC} ise elektron yoğunluğu ρ ile bir homojen elektron gazında elektron başına düşen değiş-tokuş ve correlasyon enerjisidir. E_{XC}^{LDA} 'nın türemiş fonksiyoneli aşağıdaki gibi verilir.

$$v_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{XC}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.58)$$

ε_{XC} ifadesi değiş-tokuş ve correlasyon kısımlarının toplamı olarak yazılabilir;

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (2.59)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\varepsilon_X(\rho)$ ifadesi;

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (2.60)$$

şeklindedir. Korrelasyon kısmı olan $\varepsilon_C(\rho)$ ifadesi hesaplanmış ve sonuçlar Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından ρ 'nun çok karmaşık bir fonksiyonu ε_C^{VWN} olarak ifade edilir [5] ve;

$$\varepsilon_C(\rho) = \varepsilon_C^{VWN}(\rho) \quad (2.61)$$

şeklindedir. Burada ε_C^{VWN} bilinen bir fonksiyondur. Buradan hareketle;

$$v_{XC}^{LDA} = v_X^{LDA} + v_C^{LDA}, \quad v_X^{LDA} = -\left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{1/3}, \quad v_C^{LDA} = v_C^{VWN} \quad (2.62)$$

$$E_X^{LDA} = \int \rho \varepsilon_X dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (2.63)$$

şeklinde yazılır.

E_X ve E_C fonksiyonelleri KS YFT 'de yaklaşım fonksiyonellerinin gelişimi için bir yardımcı fonksiyonel olarak kullanılır. E_{XC} fonksiyoneli bir tane değiştokuş-enerji fonksiyoneli E_X ve bir tane korrelasyon-enerji fonksiyoneli E_C 'in toplamı olarak yazılır;

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (2.64)$$

şeklinde ifade edilir. HF orbitallerinin KS orbitalleri tarafından yeniden yerleşmelerinin dışında, E_X HF teorisinde değiştokuş enerjisi için kullanılan aynı formül tarafından tanımlanır. Bir kapalı kabuk molekülünün HF değiştokuş enerjisi K_{ij} değiştokuş integrallerini içeren terimler ile birlikte verilir. HF orbitalleri KS orbitalleri ile birlikte yeniden yerleştirilir. Bir kapalı kabuk molekülü için E_X ifadesini yazarsak;

$$E_X \equiv -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) \rangle \quad (2.65)$$

şeklinde olur [5].

Yerel-Spin-Yoğunluk Yaklaşımı (YSYY) (Local-Spin-Density Aproximation: LSDA) açık kabuk moleülleri ve en yakın bağları kopmuş moleküler geometriler için LDA yaklaşımından daha iyi sonuçlar verir. Halbuki LDA' da her biri birbiri ile karşılıklı spinleri ile çiftleşen elektronlar aynı boyutta KS orbitaline sahiptir. LSDA ise farklı boyutta KS orbitallerine sahip $\theta_{i\alpha}^{KS}$ ve $\theta_{i\beta}^{KS}$ elektronlarına izin verir. Hohenberg, KS'ın teoremleri farklı spinler ile elektronlar için farklı orbitalleri kullanmayı gerektirmez. KS YFT hesaplamalarında kullanılan E_{XC} fonksiyonelleri yaklaşımı ile yakın bağları kopmuş moleküler geometri türleri ve açık kabuk türlerinin hesaplanan özelliklerinin gelişmesi için farklı spinli elektronların farklı orbitallere yerleşme olasılıklarına izin verilmesi bir avantajdır. Farklı spinli elektronlar için farklı orbitallere izin veren genelleştirilmiş spin-YFT olarak adlandırılır.

Genelleştirilmiş-gradyent ve Hibrid fonksiyonellerine baktığımızda LDA ve LSDA aynı tip-elektron-gaz modeline dayandırılır ki ρ değişkeninin olduğu bir sistem için yavaş yavaş konumunu belirlemeye uygundur. Sadece ρ 'nun bir fonksiyonu olan E_X^{LDA} ifadesi ile sadece ρ^α ve ρ^β 'nın bir fonksiyonu olan E_X^{LSDA} ifadesi entegre edilirse;

$$E_{XC}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (2.66)$$

şeklinde ifade edilir. Burada f spin yoğunlukları ve onların gradyentlerinin bazı fonksiyonudur. Doğrulanmış-gradyent fonksiyonu ayrıca yerel olmayan (nonlocal) olarak adlandırılan fonksiyonelerde kullanılır. Tam doğrulanmamış olduğu söylenmektedir.

E_{XC}^{GGA} genellikle değiştokuş ve korrelasyon kısımlarına ayrılarak ifade edilir.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.67)$$

şeklinde ifade edilir. E_X^{LSDA} ifadesini açıkça belirtecek olursak;

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] dr \quad (2.68)$$

şeklindedir. Hibrid değiştokuş-korrelasyon fonksiyonelleri geniş ölçüde kullanılır. Bir hibrid fonksiyoneli E_X formülü ile doğrulanmış-gradyent E_X ve E_C formülleri ile birlikte karıştırılır. Örnek olarak; yaygın biçimde kullanılan B3LYP (veya Becke3LYP) karma fonksiyoneli (burada 3 sayısı bir tane 3-parametrelili fonksiyoneli içerir.) aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_X) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{exact} + a_X E_X^{B88} + (1 - a_C) E_C^{VWN} + a_C E_C^{LYP} \quad (2.69)$$

Burada E_X^{exact} ifadesi E_X in bir HF tanımlamasını kullandığından bazen E_X^{HF} anlamına gelen E_X ifadesi ile birlikte verilir. Burada parametre değerleri $a_0 = 0.20$, $a_X = 0.72$, $a_C = 0.81$ gibi deneysel moleküler atomlaşma enerjisi için en uygun

değerlerde seçildi. Böylece B3LYP (veya Becke3LYP) karma fonksiyonelleri parametre sayılarına göre yeniden yerleştirilerek B3LYP, B3PW91 ve B1B96 gibi karma fonksiyonelleri üzerine geliştirilmesi sağlanmış olur [5].

2.4. Hesaplamalarda Kullanılan Programlar

Kuantum Kimyası'nda nümerik çözümleri yapmak üzere çeşitli yöntemler bulunmaktadır [5]. Bunlar; ab initio yöntemleri, yarı-ampirik yöntemler ve YFT'dir.

Bu yöntemlerle Schrödinger denklemi, iterasyon tekniği ile ard arda defalarca kez çözülür; ardışık iki iterasyon sonucu arasında önemsiz nitelikte küçük bir fark kalana kadar süreç devam ettirilir. İterasyon bittiğinde elde edilen sonuç kendi içinde tutarlıdır. Bu hesaplamalar Gaussian gibi özel kodlanmış paket programlar tarafından gerçekleştirilir. Ab initio yöntemleri hiçbir yaklaşımın yapılmadığı tam hamiltonyeni kullanır ve hiçbir deneysel veri kullanmadığından bu yöntemlere ab initio yöntemleri denilmiştir. Ab initio yönteminde genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesi gibi matematiksel yaklaşımlar kullanılarak çok iyi nitel sonuçlar alınır ve molekül küçüldükçe nitel sonuçların kesinliği artar. Ab initio yöntemlerinin avantajı, bütün yaklaşımlar yeterli küçüklükten yola çıkılarak yapıldığında kesin bir sonuca yaklaşıyor olmasıdır. Yarı-ampirik yöntemler hamiltonyene yaklaşımlar yapabilir, iki elektron integrallerine ihmaller uygulayarak integrallerde sayıca azalma ve basitleştirme sağlar. Bu nedenle ab initio hesaplamalarına oranla yarı-ampirik hesaplamalar çok daha kısa sürmektedir. Ancak sonuçlar ab initio sonuçları yanında hassas değildir. Ab initio yöntemleri hassastır, ancak sistem büyüdükçe hesaplar zorlaşır, bilgisayar kaynakları yetersiz kalır ve bu durumda yarı-ampirik yöntemlere başvurulması kaçınılmazdır. Ab initio yöntemleri genelde 100 atomlu sistemlere kadar uygulanabilirken, yarı-ampirik yöntemler 1000 atomlu bileşiklere kadar uygulanabilir. Ayrıca yarı-ampirik yöntemler deneysel veriler kullandığı için ab initio yöntemlerinde Schrödinger denklemi nedeniyle ihmal edilen bağıl enerjiyi de içerir. Bu nedenle ağır metal bileşiklerine uygulanabilen yöntemlerdir [5].

Kuantum kimya paket programı olan Gaussian programı, HF, YFT ve ayrıca pek çok yarı deneysel metotlar gibi bütün yaygın ab initio metotlarını içerir. Gaussian; geometrileri optimize edebilir, titreşim frekanslarını hesaplayabilir, termodinamik özellikleri, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) koruyucu sabitleri, geçiş durumları için araştırmaları ve bir çözücünün değişimini içerir. Gaussianın Windows yüklü kişisel bilgisayarlar için, iş istasyonları için ve süper bilgisayarlar için versiyonları mevcuttur [5]. Standart bir yöntem haline gelen programın kullanımı geniş ölçüde artmıştır [5].

Tüm hesaplamalarımızda Gaussian [37] paket programı kullanılmıştır. Bu paket program atom ve molekül topaklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi almamızı sağlar. Şu ana kadar fizik ve kimya alanında yapılmış olan ve bundan sonrası için de önem taşıyan araştırmalarda bilim adamları tarafından sıkça kullanılan elektronik yapı programları bütünüdür [37]. Kuantum mekaniğinin temel yasalarından başlayarak değişik durumlarda moleküler sistemlerin özelliklerini tahmin etmede kullanılır. Program Schrödinger Denkleminin çözümü için çeşitli yaklaşım fonksiyonları ve baz setleri kullanır. Hesaplamalar sonunda atom ve moleküllerin yapı ve enerji kararlılıkları incelenir. Bizim hesaplamalarımızda gaussian paket programı içerisinde yer alan metotlardan B3LYP ve CEP-121G baz seti kullanılmıştır [39].

Periyodik tabloda ağır atomlara doğru gidildikçe kullanılan baz seti değişmektedir. Dolayısıyla periyodik tabloda belirli aralıklardaki atomlar için farklı baz setleri kullanılmaktadır [37]. Bizim hesaplamalarımızda kullandığımız en ağır atom Pt atomu olmasından dolayı bu şartlarda kullanılacak en uygun baz setinin CEP 121-G baz seti olduğu belirlenmiştir. Deneysel değerler ile de karşılaştırma yapılarak uygunluğu doğrulanmıştır [40]. Daha önceki yapılan bir çalışmada Shi ve çalışma arkadaşları tarafından iki atomlu lutesyum molekülü (Lu_2) yoğunluk fonksiyonu teorisi ile CEP 121-G baz seti ve SDD baz seti kullanılarak çalışılmıştır [40]. Bu molekülün bağ uzunlukları, titreşim frekansları ve ayrışma enerjileri incelenmiştir. CEP 121-G baz seti ve SDD baz seti elde edilen sonuçlar doğrultusunda karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak CEP 121-G [39] baz setinin SDD baz setinden daha kapsamlı ve daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir [40]. Ayrıca CEP 121-G baz

setinin çalışmalarımız için uygun olduğu deneysel değerler ile karşılaştırılarak kanıtlanmıştır. Tezin ilerleyen bölümlerinde ele alınacaktır.

2.5. Hesaplamalarda İncelenen Nicelikler

Çalıştığımız yapıların toplam enerjileri (E_{tot} (eV)), sıfır nokta enerjisinin katıldığı toplam enerjileri (E_{tot} (eV) + ZPE), ortalama bağlanma enerjileri (E_b (eV)), atom başına ortalama bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom)), HOMO ve LUMO enerjileri ile HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL} (eV)), yapıların CO-etkileşme enerjileri (E_{int-CO} (eV)) ve H atomu tutma yetenekleri aşağıda sunulacak olan formüller kullanılarak hesaplandı. Bütün hesaplamalar eV cinsinden yapıldı.

Bir molekülün ortalama bağlanma enerjisini hesaplayabilmek için öncelikle bu molekülün optimize olmuş yapısına ait toplam enerjisi (E_{tot} (eV)) hesaplandı. $Pt_xB_y-(CO)_m$ yapıları için ortalama bağlanma enerjileri (E_b (eV));

$$E_b(eV) = E_{tot} [Pt_xB_y(CO)_m] - xE[Pt] - yE[B] - mE[C] - mE[O] \quad (2.70)$$

bağıntısı ile elde edildi. Katsayı olarak verilen x, y ve m sırasıyla Pt, B ve (CO) sayılarını göstermektedir. E_{tot} komplekse ait toplam enerji $E[Pt]$, $E[B]$, $E[C]$ ve $E[O]$ ise sırasıyla metal (Pt) atomlarının, B, C ve O atomlarının tek başına enerjileridir.

Hidrojen içerikli $Pt_xB_y-(CO)_mH_n$ yapıları için ise;

$$E_b(eV) = E_{tot} [Pt_xB_y(CO)_mH_n] - xE[Pt] - yE[B] - mE[C] - mE[O] - nE[H] \quad (2.71)$$

bağıntısı kullanıldı. Ortalama atom başına bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom)) ise, ortalama bağlanma enerjisi (E_b (eV)) nin moleküldeki toplam atom sayısına bölünmesi ile elde edildi. (2.70) bağıntısı için ortalama (E_b (eV/atom));

$$E_b(eV / atom) = \frac{E_b(eV)}{x + y + 2m} \quad (2.72)$$

Hidrojen içeren yapıları (2.71) için ise;

$$E_b(eV / atom) = \frac{E_b(eV)}{x + y + 2m + n} \quad (2.73)$$

eşitliği kullanıldı. Bir moleküldeki HOMO enerjisi o molekülün en yüksek dolu moleküler orbital seviyesinin enerjisi ve LUMO enerjisi ise aynı molekülün en düşük boş moleküler orbital seviyesinin enerjisidir. Bir molekülün HOMO enerjisi ile LUMO enerjisinin birbirinden çıkarılması ile (Gap_{HL} (eV)) elde edilir. Bir molekülün (Gap_{HL} (eV)) değeri büyükse o moleküle dışarıdan bir atom veya molekül bağlamanın zor olduğu bilinmektedir. Bunun tam tersi durum olan molekülün (Gap_{HL} (eV)) değeri küçükse moleküle dışarıdan bir atom ve molekül bağlamak kolay olacaktır. Bütün yapılar için (Gap_{HL} (eV));

$$gap_{HL}(eV) = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2.74)$$

eşitliği ile hesaplandı. Bir molekülün yüzeyine tutunan CO moleküllerinin yüzeye tutunma enerjisi de incelendi. $Pt_xB_y(CO)_m$ yapıları için CO-etkileşmesinin enerjisi (E_{int-CO} (eV));

$$E_{int-CO} = \frac{E_{tot} [Pt_x B_y (CO)_m] - E[M_x B_y]}{m} - E[CO] \quad (2.75)$$

eşitliği ile hesaplandı. H atomu bağlı topaklar için H-etkileşmesinin enerjisi (E_{int-H} (eV));

$$E_{int-H} = \frac{E_{tot} [Pt_x B_y (CO)_m H_n] - E[Pt_x B_y (CO)_m]}{n} - E[H] \quad (2.76)$$

eşitliği ile hesaplandı. Diğer moleküllerin de aynı şekilde hesaplamaları yapıldı. Burada $E[Pt]$, $E[B]$, $E[CO]$ ve $E[H]$ sırası ile Pt , B , CO ve H 'nin enerjileri olup, sırasıyla -3256.934308 eV, -70.89835437 eV, -586.6770346 eV ve -13.66446821 eV değerlerine sahiptir. Ayrıca bu yapıların bağ uzunlukları, simetri grupları ve frekansları da incelendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bütün hesaplamalar bilgisayar ortamında Gaussian 03W [37] paket programında YFT ile yapıldı. B3LYP karma fonksiyoneli ve CEP 121-G baz seti kullanıldı. İncelenen yapıların analizleri ChemCraft [38] paket programı ile gerçekleştirildi. Topakların simetri grupları (Point Grup), elektronik durumları (Electronic State), toplam enerjileri (E_{tot} (eV)) ve sıfır nokta enerjisi ile birlikte toplam enerjileri (E_{tot} (eV) + ZPE), atom başına ortalama bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom)), HOMO ve LUMO enerjileri ile HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}), minimum frekans (f_{min}) ve maximum (f_{max}) frekans değerleri hesaplandı. Ayrıca bu yapılarda CO molekülünün topaklara tutunma enerjileri, topaklar için atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve elektron transferleri de incelendi.

3.1. İki Atomlu Moleküllerin İncelenmesi

Çalışılan sistemlerde yer alan atomlardan (Pt, B, C ve O) oluşan iki atomlu moleküller için hesaplanan bazı nicelikler Tablo 3.1’de verildi. Tabloda diğer bazı atom çiftleri içinde sonuçlar bulunmaktadır. CEP 121-G baz seti ile elde edilen bu sonuçlardan bazıları ve deneysel sonuçlar Tablo 3.2’de karşılaştırıldı. Pt₂ topağı için hesaplanan atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 1.151 eV ve 2.384 Å’ dur. Pt₂ topağının deneysel atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değerleri ise 3.140 eV ve 2.333 Å’ dur [41]. Bizim hesaplamış olduğumuz değer ile deneysel değer arasındaki fark atom başına bağlanma enerjisinde 1.989 eV ve bağ uzunluğu değerinde ise 0.051 Å olduğu gözlenmiştir. Bu durumda hesaplanan bağ uzunluğu deneysel bağ uzunluğu ile iyi uyum sağlamaktadır. Ni₂ topağı için hesaplamış olduğumuz atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 1.516 eV ve 2.076 Å’ dur. Ni₂ topağının deneysel atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değerleri ise 1.030 eV ve 2.154 Å’ dur [42]. Hesaplamış olduğumuz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 0.486 eV ve 0.078 Å olduğu gözlenmiştir. Bu durumda elde edilen değerler deneysel değerler ile iyi uyum sağlamaktadır. Pd₂ topağı için hesaplamış olduğumuz atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 0.251 eV ve 2.795 Å’ dur. Bu topağın deneysel atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değerleri ise 3.554 eV ve 2.744 Å’

dur [44,46]. Hesaplamış olduğumuz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 3.303 eV ve 0.051 Å olduğu gözlenmiştir. Bu durumda elde edilen bağ uzunluğu değeri deneysel değer ile iyi uyum sağlamaktadır. B₂ topağı için hesaplamış olduğumuz atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri sırasıyla 0.561 eV, 2.023 Å ve 540 cm⁻¹ dir. B₂ topağının deneysel atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri ise 1.430 eV, 1.590 Å ve 1052 cm⁻¹ dir [47,48]. Hesaplamış olduğumuz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 0.869 eV, 0.433 Å ve 512 cm⁻¹ olduğu gözlenmiştir. Bu durumda elde edilen atom başına bağlanma enerjisi ve bağ uzunluğu değeri deneysel değerler ile iyi uyum sağlamaktadır. O₂ topağı için hesaplamış olduğumuz atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri sırasıyla 3.792 eV, 1.275 Å ve 1472 cm⁻¹ dir. O₂ topağının deneysel atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri ise 3.083 eV, 1.207 Å ve 1580 cm⁻¹ dir [43,45]. Hesaplamış olduğumuz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 0.709 eV, 0.068 Å ve 108 cm⁻¹ olduğu gözlenmiş olup elde edilen atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu değeri ve frekans değerleri deneysel değerler ile iyi uyum sağlamaktadır. NiC topağı için hesaplamış olduğumuz bağ uzunluğu ve frekans değerleri sırasıyla 1.641 Å ve 920 cm⁻¹ dir. NiC topağının deneysel bağ uzunluğu ve frekans değerleri ise 1.700 Å ve 476 cm⁻¹ dir [50]. Yine elde ettiğimiz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 0.059 Å ve 444 cm⁻¹ olduğu gözlenmiş olup elde edilen bağ uzunluğu değeri deneysel değerler ile iyi uyum sağlamaktadır. NiO topağı için hesaplamış olduğumuz atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri sırasıyla 3.076 eV, 1.636 Å ve 866 cm⁻¹ dir. NiO topağının deneysel atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri ise sırasıyla 5.600 eV, 1.960 Å ve 430 cm⁻¹ dir [51]. Yine elde ettiğimiz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 2.524 eV, 0.324 Å ve 436 cm⁻¹ olduğu gözlenmiş olup elde edilen bağ uzunluğu değeri deneysel değerler ile iyi uyum sağlamaktadır. CO topağı için hesaplamış olduğumuz atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri sırasıyla 6.693 eV, 1.169 Å ve 1997 cm⁻¹ dir. CO topağının deneysel atom başına bağlanma enerjisi, bağ uzunluğu ve frekans değerleri ise 6.713 eV, 1.128 Å ve 2143 cm⁻¹ dir [43,44]. Elde ettiğimiz değer ile deneysel değer arasındaki fark sırasıyla 0.020 eV, 0.041 Å ve 146 cm⁻¹ olduğu gözlenmiş olup elde edilen bu değerler deneysel değerler ile iyi uyum

sağlamaktadır. Bu tartışma ile kullanılan baz setinin çalışılan topakların yapı ve enerji analizinde kullanmaya uygun olduğu anlaşıldı. Periyodik tabloda ağır atomlara doğru gidildikçe kullanılan baz seti değişmektedir. Dolayısıyla periyodik tabloda belirli aralıklardaki atomlar için farklı baz setleri kullanılmaktadır [5]. Bizim hesaplamalarımızda kullandığımız atom Pt olmasından dolayı bu şartlarda kullanılabilir en uygun baz setinin CEP 121-G baz seti olduğu belirlenmiştir. Literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır [40].

Atomlar arası deneysel bağ uzunlukları ile teorik bağ uzunluklarının grafiği çizildi (Şekil 3.1). Elde edilen grafikte $y=0.923x+0.1656$ eğrisine uyduğu ve $R^2=0.8613$ değerine sahip olduğu gözlemlendi. Böylece deneysel bağ uzunlukları ile teorik bağ uzunluklarının tutarlı bir davranış gösterdiği belirlendi. Bu sonuç kullanılan CEP 121-G baz setinin çalışılan sistem için uygun olduğunu göstermektedir. Tüm ikili etkileşimler için deneysel değerler Tablo 3.2’de verilmiştir [41-57].

Tablo 3.1 İki Atomlu Moleküller İçin Hesaplanmış Toplam Enerjiler (E_{tot}), Bağlanma Enerjileri (E_b), Atom Başına Bağlanma Enerjileri ($E_{b/atom}$), Bağ Uzunlukları (R), HOMO ve LUMO Enerjileri ile HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (gap_{HL}), Frekans Değerleri (freq);

	$E_{tot}(eV)$	$E_b(eV)$	$E_b(eV/atom)$	R(Å)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$gap_{HL}(eV)$	freq(cm^{-1})
Pt ₂	-6516.170	-2.302	-1.151	2.384	-6.661	-5.162	1.499	227
Ni ₂	-9221.685	-3.033	-1.516	2.076	-5.750	-3.407	2.343	348
Pd ₂	-6929.500	-0.503	-0.251	2.795	-4.92	-3.278	1.645	124
B ₂	-142.920	-1.123	-0.561	2.023	-13.484	-3.908	9.576	540
C ₂	-297.498	-6.866	-3.433	1.448	-22.090	-7.109	14.981	1295
O ₂	-863.536	-7.585	-3.792	1.275	-7.864	-5.755	2.109	1472
PtB	-3332.877	-5.045	-2.522	1.824	-6.133	-2.295	3.838	837
PtC	-3409.376	-7.125	-3.563	1.738	-6.660	-3.484	3.176	1002
PtO	-3689.932	-5.022	-2.511	1.792	-7.233	-5.682	1.551	800
NiB	-4684.233	-4.008	-2.004	1.713	-5.300	-2.175	3.124	775
NiC	-4760.672	-6.030	-3.015	1.641	-5.873	-3.220	2.652	920
NiO	-5043.455	-6.153	-3.076	1.636	-6.874	-4.554	2.321	866
PdB	-3538.509	-3.112	-1.556	1.858	-5.121	-2.302	2.819	699
PdC	-3614.028	-4.213	-2.107	1.79	-5.630	-3.501	2.130	810
PdO	-3895.802	-3.328	-1.664	1.861	-6.892	-5.222	1.671	658
BC	-220.559	-4.345	-2.172	1.459	-18.746	-5.689	13.056	1271
BO	-508.571	-9.697	-4.849	1.235	-28.103	-0.842	27.261	1771
CO	-586.677	-13.385	-6.693	1.169	-32.642	-1.594	31.047	1997

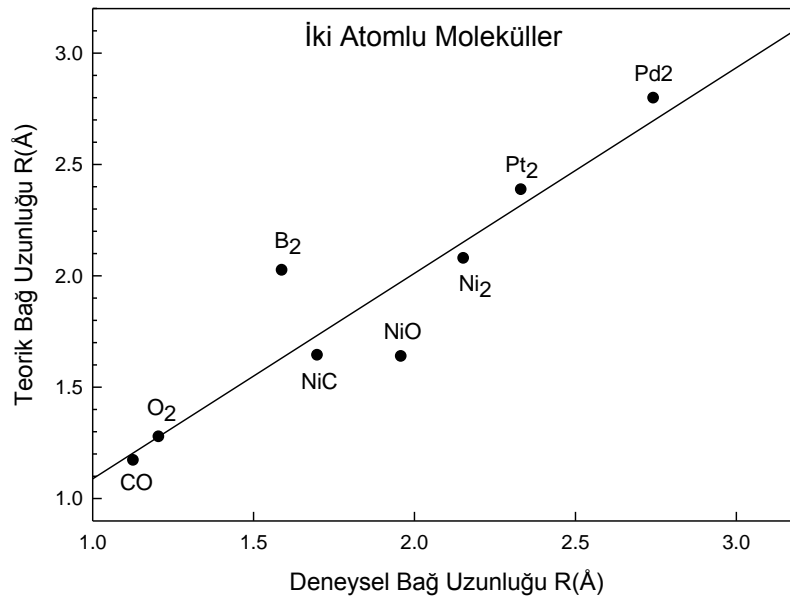
Tablo 3.2 İki Atomlu Moleküller İçin Deneysel Atom Başına Bağlanma Enerjileri ($E_{B/atom}$), Bağ Uzunlukları (R), Frekans Değerleri (freq) ve Elektron İlgisi Enerjisi (EA);

	Deneysel E_B (eV)	Deneysel R(Å)	Deneysel freq(cm^{-1})	Deneysel EA(eV)
Pt ₂	3.140 ^a	2.333 ^a		
Ni ₂	1.030 ^b	2.154 ^b		
Pd ₂	3.554 ^e	2.744 ^f		
B ₂	1.430-1.648 ^g	1.590 ^g	1052 ^h	
C ₂	6.244 ^m			
O ₂	3.083 ^c	1.207 ^c	1580 ^e	
PtB	4.944 ⁿ			
PtC				
PtO	3.600 ^f			
NiC		1.700-1.820 ^k	460-476 ^k	
NiO	5.600 ^l - 6.700	1.960 ^l	423-430 ^l	
PdB	3.430 ^s			
PdC				
PdO	2.430 ^r			
BC				
BO		1.205 ^t		2.508 ⁱ
CO	6.713 ^c	1.128 ^c	2143 ^d	

^aRef[41], ^bRef[42], ^cRef[43], ^dRef[44], ^eRef[45], ^fRef[46], ^gRef[47],

^hRef[48], ⁱRef[49], ^kRef[50], ^lRef[51], ^mRef[52], ⁿRef[53], ^rRef[54],

^sRef[55], ^tRef[56].



Şekil 3.1. İki Atomlu Moleküllerin Deneysel ve Teorik Bağ Uzunlukları

Hesaplamalarda kullanılan bazı nicelikler tek atom için önceden hesaplandı. Tablo 3.3'de YFT ve CEP 121-G baz seti kullanılarak tek atomlar (Pt, B, C, O) için hesaplanmış toplam enerjiler (E_{tot}), HOMO ve LUMO enerjileri ve HOMO-LUMO enerji farkları (gap_{HL}) nicelikleri verilmiştir. Tek atom olarak enerji analizi yapılan

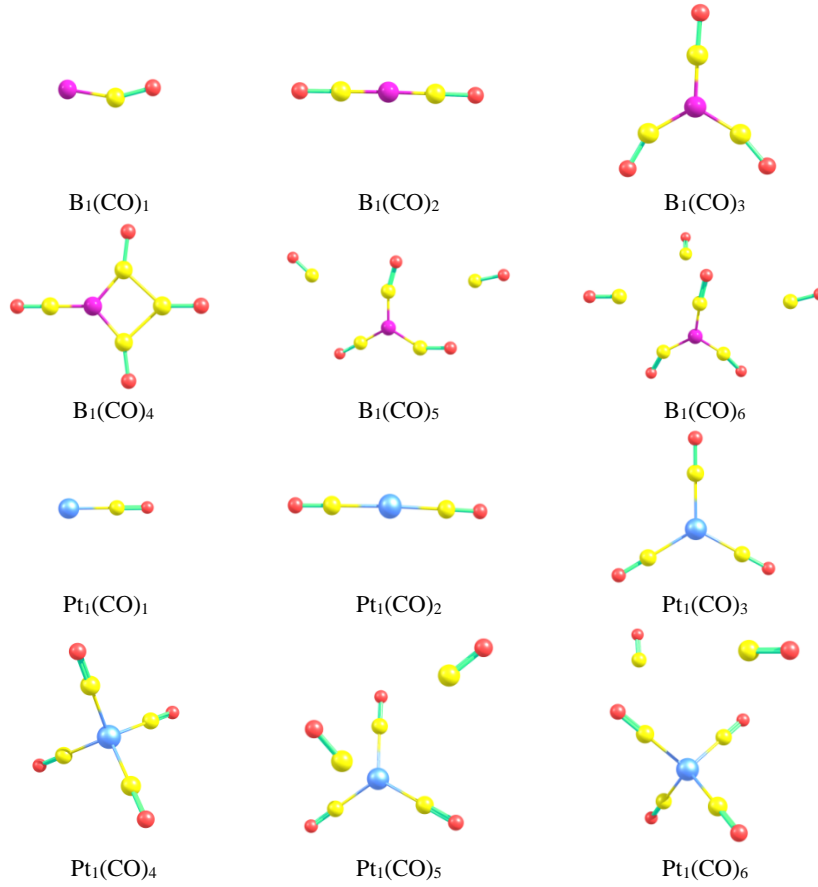
atomlardan Pt atomunun HOMO-LUMO enerji aralığı en küçük, O atomunun ise en büyük olarak gözlemlendi. Tek atom için belirlenen bu nicelikler diğer hesaplamalarda kullanıldı.

Tablo 3.3. Tek Atomlar İçin Hesaplanmış Toplam Enerjiler (E_{tot}), Bağ Uzunlukları (R_A), HOMO-LUMO Enerjileri ve Enerji Farkları (gap_{HL});

	$E_{tot}(eV)$	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$gap_{HL}(eV)$
Pt	-3256.934	-5.502	-3.920	1.581
B	-70.898	-10.779	-2.505	8.273
C	-145.316	-14.921	-3.955	10.966
O	-427.976	-25.881	-7.609	18.272

3.2. Pt(CO)_m ve B(CO)_m Topaklarının İncelenmesi

Tez kapsamında Pt katkılı B topaklarının kafes yapılarının incelenmesi hedeflendi. Literatürde Pt₆ için H tutma ve CO kirlenmesinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır [36]. Ancak metal-bor sistemleri için yeni çalışmalara ihtiyaç olduğu görülmektedir. Bu amaçla Pt-B kafes topaklarına odaklanıldı. Bu kısımda ise tek Pt ve tek B atomlarının CO molekülü ile etkileşimi ele alındı. B₁-(CO)_m (m=1-6) ve Pt₁-(CO)_m (m=1-6) yapıları incelendi. İlk olarak, bir tane B atomu üzerine bir tane karbonmonoksit (CO) molekülü bağlandı ve hesaplandı. Daha sonra yine bir tane B atomu üzerine iki tane karbonmonoksit (CO) molekülü simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Böylece bir tane B atomu üzerindeki CO sayıları teker teker artırılarak altı tane molekülden oluşan B₁-(CO)_m (m=1-6) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bütün optimize geometriler ve hesaplamalar B3LYP karma fonksiyoneli ve CEP 121-G baz seti kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi bir tane bor atomuna CO molekülü sayısı arttıkça en fazla sadece 3 tane CO molekülünün bağlandığı gözlemlendi. B₁(CO)₄ yapısında bir tane CO molekülü, B₁(CO)₅ yapısında iki tane CO molekülü ve B₁(CO)₆ yapısında ise üç tane CO molekülünün bağ yapmadığı görülmektedir. Bu durumun sebebi 1s² 2s² 2p¹ elektron düzenine sahip B atomunun son yörüngesindeki bir elektronun bulunduğu p orbitalinin 2 tane elektrona sahip 2s orbitalinden aldığı bir elektron ile hibritleşme yaparak, son yörüngesindeki çiftlenmemiş elektron sayısını 3 elektrona yükseltmesi ve 3 tane CO molekülü ile bağ yapabilmesidir. Topaklar C_s nokta simetrisine uymaktadır. Tablo 3.4'de görüldüğü gibi sadece B₁(CO)₅ yapısı C₂ nokta simetrisine sahiptir.



Şekil 3.2. $B_1(CO)_m$ ve $Pt_1(CO)_m$ ($m=1-6$) Yapılarının Optimize Geometrileri

$Pt_1-(CO)_m$ ($m=1-6$) yapılarında da başlangıç geometrileri $B_1-(CO)_m$ ($m=1-6$) yapılarında olduğu gibi hazırlandı. Sadece bir tane platin atomu üzerine CO molekülü teker teker arttırılarak altı tane molekülden oluşan $Pt_1-(CO)_m$ ($m=1-6$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 3.2’de görüldüğü gibi bir tane platin atomu üzerine CO molekülü sayısı arttıkça en fazla 3 ve 4 tane CO molekülünün bağlandığı gözlemlendi. $Pt_1(CO)_5$ yapısında iki tane CO molekülünün bağlanmayarak 3 tane CO molekülünün bağ yaptığı ve $Pt_1(CO)_6$ yapısında ise yine iki tane CO molekülünün bağlanmayarak 4 tane CO molekülünün bağ yaptığı görüldü. Bütün yapıların C_s nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara baktığımızda $Pt_1(CO)_2$ ve $Pt_1(CO)_5$ topaklarında bir tane negatif frekansa, $Pt_1(CO)_6$ topağında ise üç tane negatif frekansa rastlandı.

Tablo 3.4.'de B₁-(CO)_m ve Pt₁-(CO)_m (m=1-6) yapıları için hesaplanan nokta grupları (NG), elektronik durumları (ED), toplam enerjileri, bağlanma enerjileri, ortalama atom başına bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom)), HOMO ve LUMO enerjileri ile HOMO-LUMO enerji aralıkları Gap_{HL} (eV), minimum frekans (f_{min}) ve maximum frekansları (f_{max}) gösterildi. Elektronik durumlarına baktığımızda ise sırasıyla ²A ve ¹A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi.

Tablo 3.4 B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) Topaklarının Hesaplanan Nokta Grupları (NG), Elektronik Durumları (ED), (E_{tot} (eV)) ve (E_{tot} (eV) + ZPE) Toplam Enerjileri, Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri (E_b (eV/atom)), HOMO ve LUMO Enerjileri ile HOMO-LUMO Enerji Aralıkları Gap_{HL} (eV), Minimum Frekans (f_{min}) ve Maximum (f_{max}) Frekansları

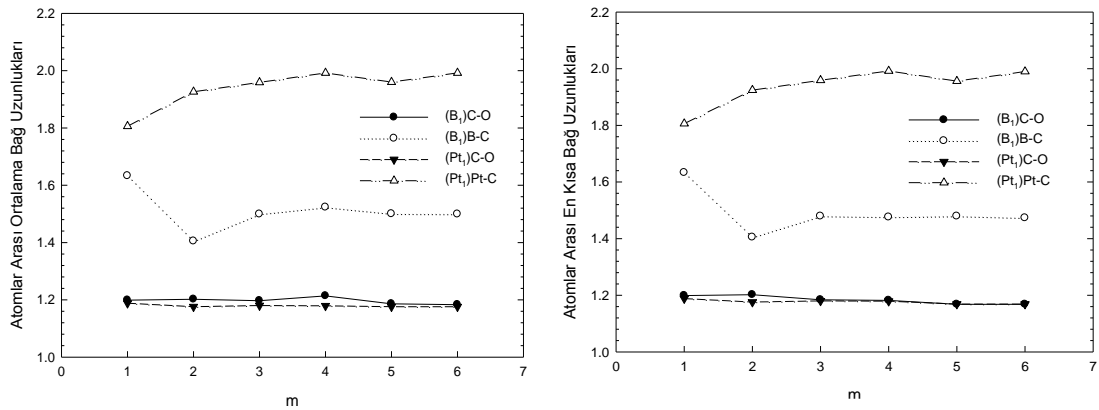
	m	SÇ	NG	ED	E _{top} (eV)	E _{top} (eV) +ZPE	E _b (eV)	E _b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F _{min} (cm ⁻¹)	F _{max} (cm ⁻¹)
B(CO) _m	1	2	C _s	² A	-658.288	-658.456	-14.098	-4.699	-7.612	-4.434	3.178	215	1827
	2	2	C _s	² A	-1248.118	-1248.618	-30.636	-6.127	-7.446	-2.802	4.644	102	2004
	3	2	C _s	² A	-1835.584	-1836.280	-44.811	-6.402	-7.246	-3.133	4.113	53	2027
	4	2	C _s	² A	-2422.366	-2423.322	-58.301	-6.478	-7.496	-4.124	3.372	56	2015
	5	2	C ₂	² A	-3008.986	-3009.961	-71.630	-6.512	-7.182	-3.040	4.142	2	2029
	6	2	C _s	² A	-3595.674	-3596.793	-85.026	-6.540	-7.087	-2.976	4.111	6	2027
Pt(CO) _m	1	1	C _s	¹ A	-3846.819	-3846.997	-16.593	-5.531	-8.275	-3.150	5.125	348	1964
	2	1	C _s	¹ A	-4435.483	-4435.872	-31.966	-6.393	-8.663	-3.208	5.455	309 ⁽¹⁾	2041
	3	1	C _s	¹ A	-5022.966	-5023.543	-46.157	-6.594	-9.061	-3.437	5.624	47	1991
	4	1	C _s	¹ A	-5610.073	-5610.837	-59.972	-6.664	-9.932	-1.829	8.103	52	1994
	5	1	C _s	¹ A	-6196.332	-6197.173	-72.940	-6.631	-9.042	-3.420	5.622	5 ⁽¹⁾	2001
	6	1	C _s	¹ A	-6783.434	-6784.455	-86.750	-6.673	-9.903	-1.811	8.091	6 ⁽³⁾	2000

Tablo 3.5 B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) Topaklarında C-O, Pt-C ve B-C Arasındaki Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları

	m	SÇ	Ortalama Bağ Uzunlukları		En Kısa Bağ Uzunlukları			m	SÇ	Ortalama Bağ Uzunlukları		En Kısa Bağ Uzunlukları	
			C-O	B-C	C-O	B-C				C-O	Pt-C	C-O	Pt-C
B(CO) _m	1	2	1.199	1.633	1.199	1.633	Pt(CO) _m	1	1	1.188	1.806	1.188	1.806
	2	2	1.202	1.405	1.202	1.405		2	1	1.176	1.926	1.176	1.924
	3	2	1.197	1.499	1.184	1.479		3	1	1.180	1.959	1.180	1.959
	4	2	1.214	1.523	1.182	1.476		4	1	1.179	1.992	1.179	1.992
	5	2	1.186	1.500	1.168	1.479		5	1	1.176	1.960	1.169	1.956
	6	2	1.183	1.499	1.168	1.473		6	1	1.176	1.992	1.169	1.990

Tablo 3.5'de B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) topaklarında C-O, Pt-C ve B-C arasındaki ortalama atomlar arası bağ uzunlukları ve atomlar arası en kısa bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara yani ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına baktığımızda; B(CO)_m topaklarında C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça az da olsa azalmış ve 1.199–1.183 Å aralığında değişmiştir.

B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.633-1.499 Å aralığında değişmiştir. $Pt_1-(CO)_m$ topaklarında da C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.188-1.176 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve 1.806-1.992 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.3.'de de görüldüğü gibi $B(CO)_m$ ve $Pt(CO)_m$ ($m=1-6$) olmak üzere her iki sistemin topaklarındaki C-O arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık olarak aynı değerleri almakta ve CO molekülü sayısı arttıkça çok hafif bir dalgalanma olmakla beraber büyük sapmalar bulunmamaktadır. B-C arası bağ uzunlukları $B_1(CO)_1$ topağında en büyük değeri almakta ve $m=2$ için ani düşüş göstermektedir. Diğer yapılarda $m=3$ için kısmen artmakta olup, küçük dalgalanma göstermektedir. Pt-C arası bağ uzunlukları ise CO molekülü sayısı arttıkça giderek artmakta ve tutarlı davranış göstermektedir. B-C arası bağ uzunlukları Pt-C arası bağ uzunluklarından daha düşük değer almaktadır.

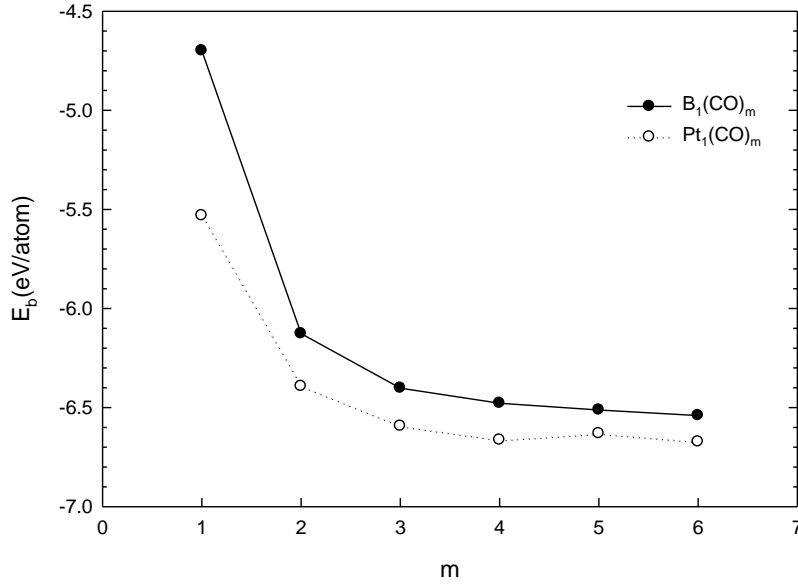


Şekil 3.3. $B(CO)_m$ ve $Pt(CO)_m$ ($m=1-6$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Atomlar Arası En Kısa Bağ Uzunlukları

$B(CO)_m$ ve $Pt(CO)_m$ ($m=1-6$) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunluklarına baktığımızda; $B(CO)_m$ topaklarında C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.202–1.168 Å aralığında değişmiştir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.633-1.405 Å aralığında değişmiştir. $Pt_1-(CO)_m$ topaklarında ise C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.188-1.169 Å aralığında

değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve 1.806-1.992 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.3’de de görüldüğü gibi $B(CO)_m$ ve $Pt(CO)_m$ ($m=1-6$) olmak üzere her iki sistemin topaklarındaki C-O arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık olarak aynı değerleri almakta ve CO molekülü sayısı arttıkça tutarlı davranış göstermektedir. B-C arası bağ uzunlukları $B_1(CO)_1$ topağında en büyük değeri almakta ve diğer yapılarda ise yaklaşık olarak hafif bir dalgalanma göstermektedir. Pt-C arası bağ uzunlukları ise CO molekülü sayısı arttıkça giderek artmakta ve yaklaşık olarak tutarlı davranış göstermektedir. B-C arası bağ uzunlukları Pt-C arası bağ uzunluklarından daha düşük değer almaktadır. Burada gözlenen C-O arası mesafeler Tablo 3.2’deki deneysel C-O mesafesi değeri (1.128 Å) ile uyumludur. Bu da bize C-O mesafesinin başka bir molekül içindeki değerinin serbest halde bulunan CO molekülündeki değerinden daha büyük olduğunu göstermektedir (Tablo 3.2). Dolayısıyla Şekil 3.3’deki grafiklere baktığımızda her iki sistemin ortalama atomlar arası bağ uzunlukları ve atomlar arası en kısa bağ uzunlukları benzer davranış göstermektedir.

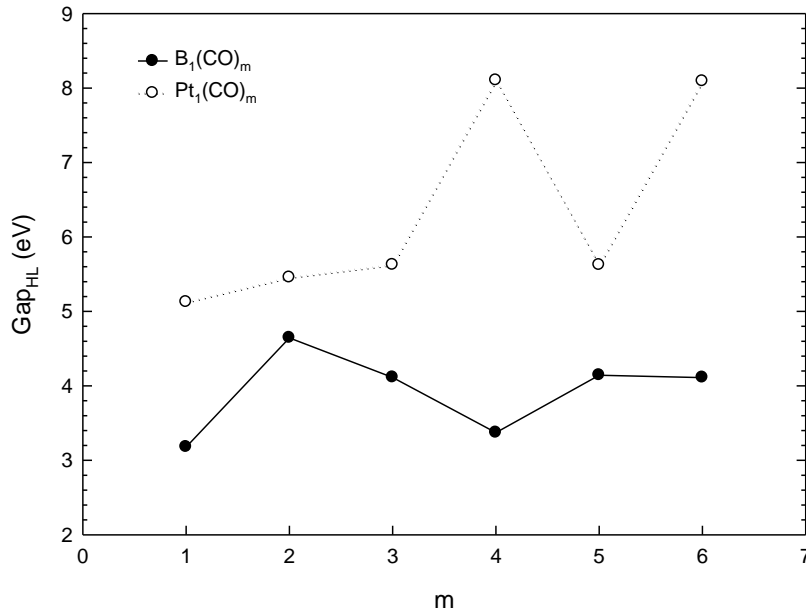
Tablo 3.4’de verilen ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri Şekil 3.4’de grafikte karşılaştırıldı. $B(CO)_m$ sisteminin bağlanma enerjisinin $Pt(CO)_m$ sisteminin bağlanma enerjisinden daha küçük olduğu gözlenmektedir. $B(CO)_m$ sisteminde topakların bir tane karbonmonoksit bağlı iken en küçük enerjiye sahip olduğu altı tane karbonmonoksit bağlandığında ise en büyük enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Yalnızca iki tane CO molekülü bağlandığında ise enerjinin çok daha fazla yükseldiği gözlenmektedir. Dolayısıyla $B_1(CO)_1$ topağı enerjisi ve $B_1(CO)_2$ topağı enerjisi arasındaki enerji aralığının diğer topaklar arasındaki enerji aralığına göre daha büyük olduğu söylenebilir. $Pt_1(CO)_m$ sisteminin topaklarında da aynı davranış gözlenmekte yalnızca $m=2$ topağından sonraki yapılarda hafif bir dalgalanma gözlenmektedir. Dolayısıyla yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri lineer bir şekilde artmış ve $B(CO)_m$ sisteminde 4.699-6.540 eV aralığında değerler almış, $Pt(CO)_m$ sisteminde ise 5.531-6.673 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.4. B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Şekil 3.5.'deki HOMO-LUMO enerji aralığı grafiğini incelediğimizde; B₁(CO)_m (m=1-6) sisteminin topaklarından en düşük aralık enerjisine 3.178 eV luk B₁(CO)₁ ve 3.372 eV luk B₁(CO)₄ yapılarının sahip olduğu, en yüksek aralık enerjisine ise 4.644 eV luk B₁(CO)₂ yapısının sahip olduğu görülmektedir. B₁(CO)₂ yapısının diğer yapılara göre HOMO-LUMO enerji aralığının daha geniş olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara kıyasla daha zor olduğu açıkça görülmektedir. Bunun tam tersi durum B₁(CO)₁ ve B₁(CO)₄ yapılarının HOMO ve LUMO enerji aralıklarının diğer yapılara kıyasla daha küçük enerji aralığına sahip olmasından dolayı bu yapılara yeni bir molekül veya atom bağlamanın daha kolay olması aşikar bir durumdur. Pt₁-(CO)_m (m=1-6) sisteminin topaklarından en düşük aralık enerjisine sahip olan yapı olarak 5.125 eV luk Pt₁(CO)₁ yapısı başı çekmekte ve bunun takibinde ise Pt₁(CO)₂, Pt₁(CO)₃ ve Pt₁(CO)₅ yapıları gelmektedir. En yüksek aralık enerjisine ise 8.103 eV luk Pt₁(CO)₄ ve 8.091 eV luk Pt₁(CO)₆ yapılarının sahip olduğu gözlenmiştir. Pt₁(CO)₄ yapısının diğer yapılara göre HOMO-LUMO enerji aralığının daha geniş olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara kıyasla daha zor olduğu açıkça görülmektedir. Bunun tam tersi durum Pt₁(CO)₁, Pt₁(CO)₂, Pt₁(CO)₃ ve Pt₁(CO)₅ yapılarının HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en

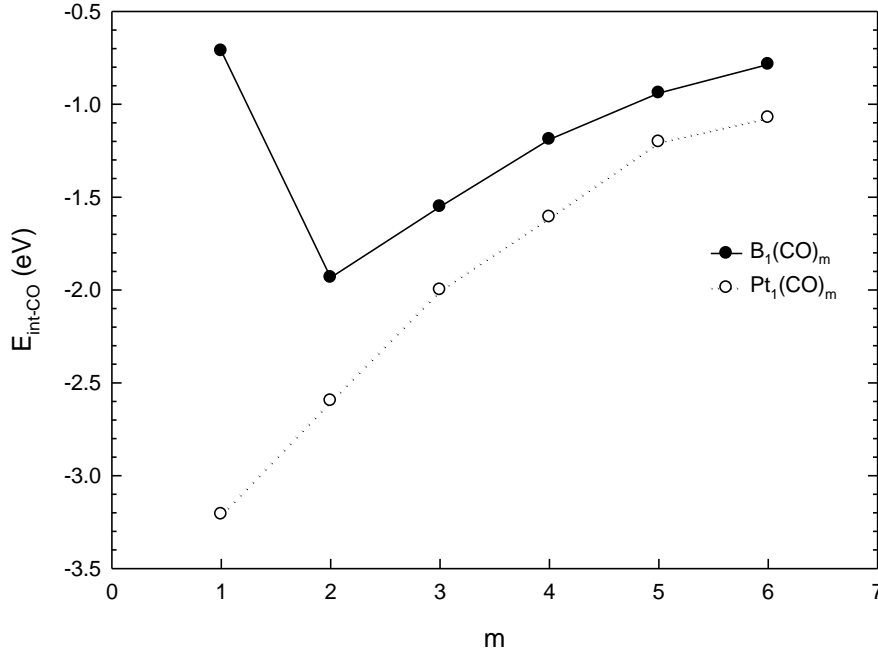
düşük boş moleküler orbital) enerji aralıklarının diğer yapılara kıyasla daha küçük enerji aralığına sahip olmasından dolayı bu yapılara yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara göre daha kolay olması beklenen bir durumdur. Ayrıca $Pt_1(CO)_m$ ($m=1-6$) sistemi topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıklarının $B_1(CO)_m$ ($m=1-6$) sistemi topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıklarından daha büyük değerlere sahip olmasından dolayı $Pt_1(CO)_m$ topaklarına yeni bir molekül veya atom bağlamanın $B_1(CO)_m$ topaklarına kıyasla daha zor olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.5. $B(CO)_m$ ve $Pt(CO)_m$ ($m=1-6$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

$B(CO)_m$ ve $Pt(CO)_m$ ($m=1-6$) topaklarının CO için ortalama CO-etkileşme enerjileri B için sırasıyla; 0.713 eV, 1.933 eV, 1.552 eV, 1.190 eV, 0.940 eV, 0.786 eV ve Pt için sırasıyla; 3.208 eV, 2.597 eV, 2.000 eV, 1.608 eV, 1.203 eV, 1.073 eV olarak hesaplandı. Şekil 3.6'ya baktığımızda; yapıya CO molekülü bağlandıkça $B_1(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin açık bir şekilde önce $B_1(CO)_1$ topağından $B_1(CO)_2$ topağına doğru arttığı sonraki topaklarda ise azaldığı gözlenmiştir. $B_1(CO)_1$ topağının en düşük, $B_1(CO)_2$ topağının ise en yüksek CO etkileşme enerjilerine sahip olduğu görülmektedir. $Pt_1(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin ise yapıya CO molekülü bağlandıkça azaldığı

gözlenmektedir. $Pt_1(CO)_1$ topağının en yüksek, $Pt_1(CO)_6$ topağının ise en düşük CO-etkileşme enerjilerine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.6. B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri

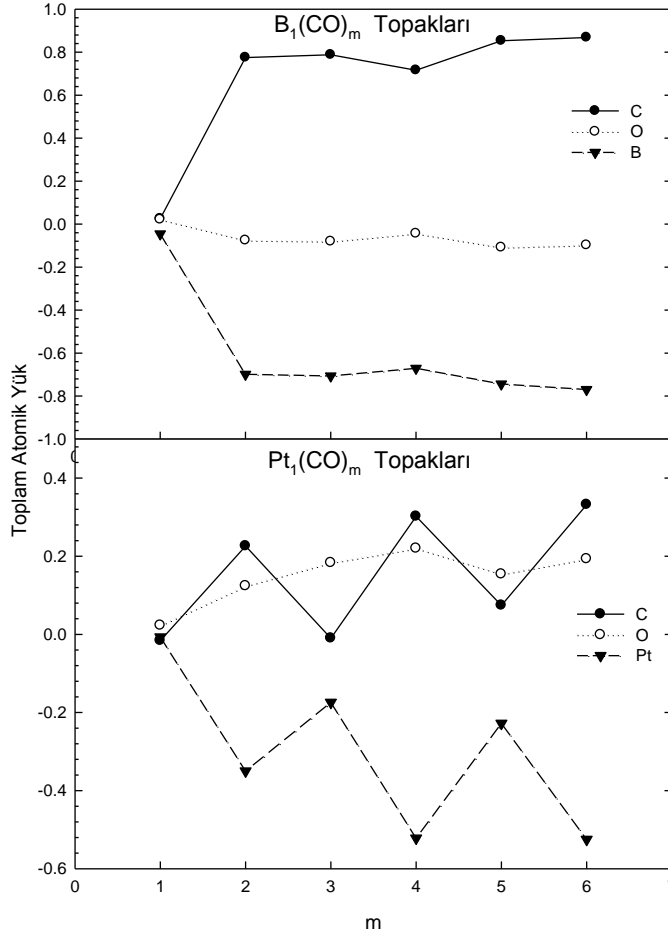
Tablo 3.6.'da B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve B atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında B(CO)_m topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomunun ve B atomunun elektron alıcı olduğu, C atomunun ise elektron verici olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve C atomu arasında elektron alış veriş olduğu göze çarpmaktadır.

Tablo 3.6. B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

m	SÇ	C	O	B	m	SÇ	C	O	Pt		
1	2	0.025	0.021	-0.046	1	1	-0.016	0.023	-0.007		
2	2	0.775	-0.076	-0.699	2	1	0.226	0.124	-0.350		
B(CO) _m	3	2	0.788	-0.081	-0.707	Pt(CO) _m	3	1	-0.010	0.183	-0.174
	4	2	0.716	-0.044	-0.671		4	1	0.302	0.220	-0.522
	5	2	0.853	-0.109	-0.744		5	1	0.074	0.154	-0.228
	6	2	0.868	-0.098	-0.770		6	1	0.332	0.193	-0.525

Şekil 3.7.'de de görüldüğü üzere B₁(CO)₁ ve B₁(CO)₄ yapılarında C ve B arasındaki elektron transferinin diğer yapılara nazaran daha az olduğu gözlenmiştir. Pt₁(CO)_m (m=1-6) topaklarında ise CO molekülü sayısı arttıkça O atomunun genellikle elektron verici olduğu gözlenmiştir. Ayrıca Pt atomu ve C atomu arasında zigzag

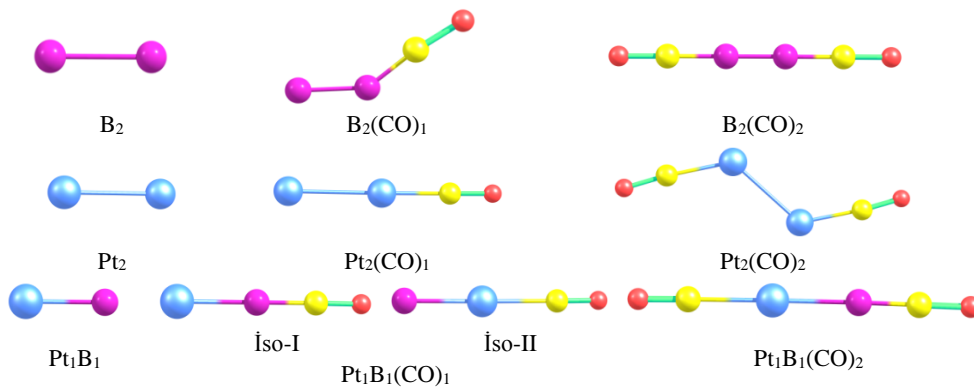
şeklinde bir elektron alış verişi olduğu gözlenmektedir. $Pt_1(CO)_1$, $Pt_1(CO)_3$ ve $Pt_1(CO)_5$ yapılarında C ve Pt arasındaki elektron transferinin diğer yapılara nazaran daha az olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.7. B(CO)_m ve Pt(CO)_m (m=1-6) Topaklarında Toplam Atomik Yük

3.3. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) Topakları

Önceki kısımda tek başına B veya Pt atomunun en iyi biçimde bağ yaparak sırasıyla 3 ve 4 CO molekülü tutabildiğini gördük. Pt ve B atomlarının birlikte daha fazla molekül tutabilecek değişik yapılarda ve büyüklüklerde topaklar hazırlanabilir. Bu kısımdan sonra topaktaki atom sayısı kadar sisteme CO katılarak oluşan topaklarla sistematik incelemeler gerçekleştirildi. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) yapıları ayrıntılı olarak incelendi. İlk olarak, iki tane B atomu üzerine bir tane CO molekülü bağlandı ve hesaplandı. Daha sonra yine iki tane B atomu üzerine iki tane CO molekülü simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Böylece iki tane B atomu üzerindeki CO sayıları teker teker artırılarak $B_2(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri elde edildi (Şekil 3.8). Aynı işlem iki tane Pt atomu için de gerçekleştirildi ve üç tane $Pt_2(CO)_m$ ($m \leq x+y$) topağının optimize edilmiş geometrileri de elde edildi. Bir tane B ve bir tane Pt atomu bulunan ikili molekül (PtB) üzerine aynı işlem uygulanarak yine dört tane $PtB(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri belirlendi. Şekil 3.8’de görüldüğü gibi $Pt_2(CO)_1$ ve $PtB(CO)_1$ yapıları lineer iken $B_2(CO)_1$ yapısı düzlemseldir. İki tane CO bağlı olduğunda ise $Pt_2(CO)_2$ yapısının diğer $B_2(CO)_2$ ve $PtB(CO)_2$ yapısına göre şeklini değiştirdiği ve lineerlikten çıktığı gözlemlendi. Bütün yapıların C_s nokta simetrisine sahip olduğu görüldü (Tablo 3.7). Verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında $Pt_1B_1(CO)_1$ topağının II. izomerinde bir tane negatif frekansa rastlandı. Bu topak için CO molekülünün B atomuna bağlı izomeri (I) daha kararlı ve negatif frekansı da yoktur. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 1SGG , 1A , 2SG , 2A ve 4A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi.



Şekil 3.8. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Tablo 3.7. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler

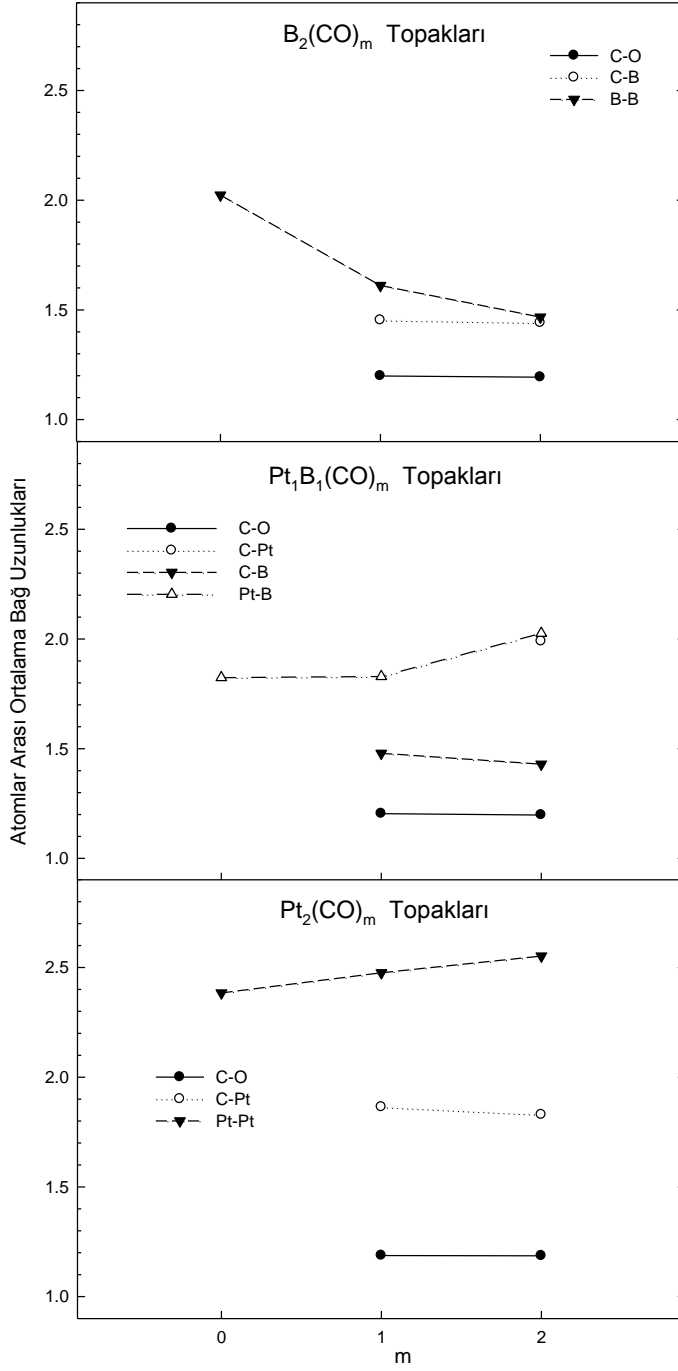
x,y	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
$B_2(CO)_0$	1	-	¹ SGG	-142.920	-142.953	-1.123	-0.561	-13.484	-3.908	9.576	540	-
$B_2(CO)_1$	1	C_s	¹ A	-732.297	-732.595	-17.209	-4.302	-12.866	-5.298	7.567	135	1939
$B_2(CO)_2$	1	C_s	¹ A	-1323.028	-1323.635	-34.648	-5.775	-12.339	-4.080	8.258	73	2055
$Pt_1B_1(CO)_0$	2	-	² SG	-3332.877	-3332.929	-5.045	-2.522	-6.133	-2.295	3.838	836	-
$Pt_1B_1(CO)_1$	2	C_s	² A	-3920.413	-3920.679	-19.289	-4.822	-6.142	-4.275	1.867	119	1976
$Pt_1B_1(CO)_1$	2	C_s	² A	-3919.095	-3919.314	-17.971	-4.493	-4.990	-4.575	0.416	258 ⁽¹⁾	1915
$Pt_1B_1(CO)_2$	4	C_s	⁴ A	-4507.824	-4508.305	-33.408	-5.568	-6.124	-2.681	3.443	40	1963
$Pt_2(CO)_0$	1	-	¹ SGG	-6516.170	-6516.184	-2.302	-1.151	-6.661	-5.162	1.499	227	-
$Pt_2(CO)_1$	1	C_s	¹ A	-7105.455	-7105.664	-18.295	-4.574	-7.220	-5.182	2.038	24	1931
$Pt_2(CO)_2$	1	C_s	¹ A	-7694.984	-7695.410	-34.532	-5.755	-7.583	-3.611	3.971	31	1966

Tablo 3.8.'de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) topaklarındaki bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara yani ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) topaklarında C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmış ve tüm topaklarda 1.204–1.186 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve tüm topaklarda 1.997-1.829 Å aralığında değişmiştir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve tüm topaklarda 1.479-1.429 Å aralığında değerler almıştır (Şekil 3.9).

Tablo 3.8. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) Topaklarında Bağ Uzunlukları

x,y	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
$B_2(CO)_0$	1						2.023
$B_2(CO)_1$	1	1.199		1.453			1.611
$B_2(CO)_2$	1	1.193		1.441			1.467
$Pt_1B_1(CO)_0$	2					1.824	
$Pt_1B_1(CO)_1$	2	1.204		1.479		1.829	
$Pt_1B_1(CO)_1$	2	1.186	1.997			1.899	
$Pt_1B_1(CO)_2$	4	1.198	1.990	1.429		2.026	
$Pt_2(CO)_0$	1				2.384		
$Pt_2(CO)_1$	1	1.187	1.864		2.476		
$Pt_2(CO)_2$	1	1.186	1.829		2.552		

Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve $Pt_2(CO)_m$ topaklarında 2.384-2.552 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve $PtB(CO)_m$ topaklarında 1.824-2.026 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve $B_2(CO)_m$ topaklarında 2.023-1.467 Å aralığında değerler almıştır.

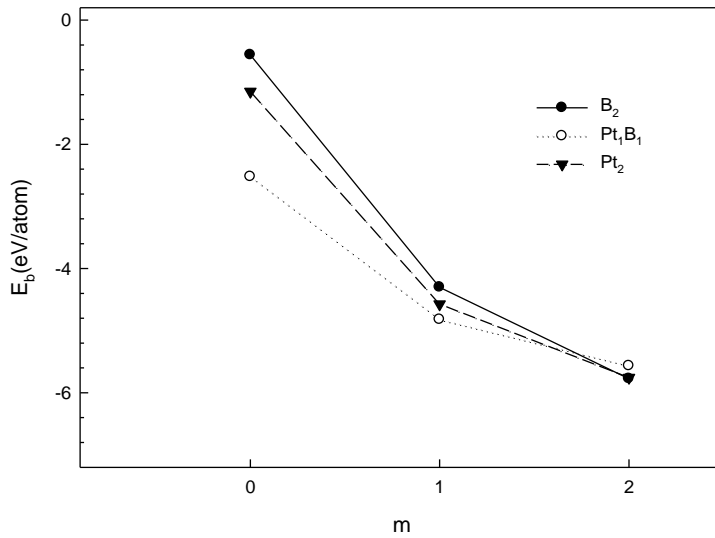


Şekil 3.9. Pt_xB_y(CO)_m Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

Şekil 3.9'daki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu ve CO molekülü sayısı arttıkça arttığı gözlenmektedir, B₂(CO)_m topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük

değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

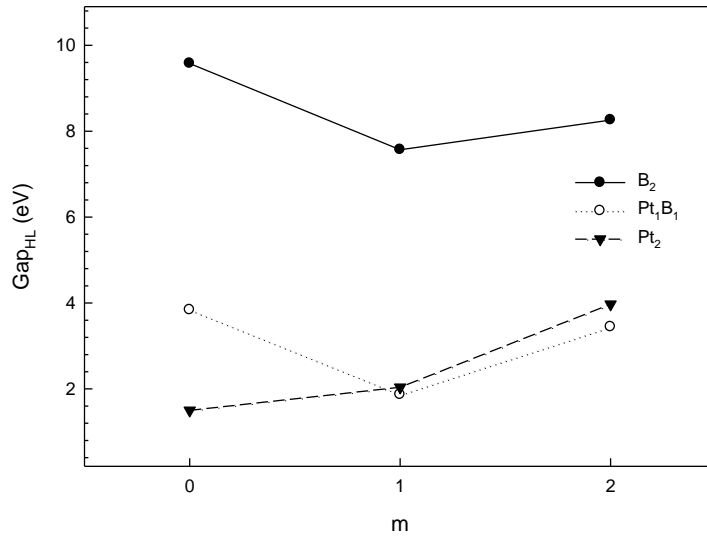
Şekil 3.10'da ise ortalama atom başına bağlanma enerji değerlerinin grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_2(CO)_m$ topaklarının bağlanma enerjisinin $Pt_2(CO)_m$ ve $PtB(CO)_m$ topaklarının bağlanma enerjisinden daha küçük olduğu gözlenmektedir. $B_2(CO)_m$ sisteminde topakların bir tane karbonmonoksit bağlı iken en küçük enerjiye sahip olduğu iki tane CO bağlandığında ise en büyük enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri artmış ve $B_2(CO)_m$ topaklarında 0.561-5.775 eV aralığında, $PtB(CO)_m$ topaklarında 2.522-5.568 eV aralığında ve $Pt_2(CO)_m$ topaklarında ise 1.151-5.755 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.10. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

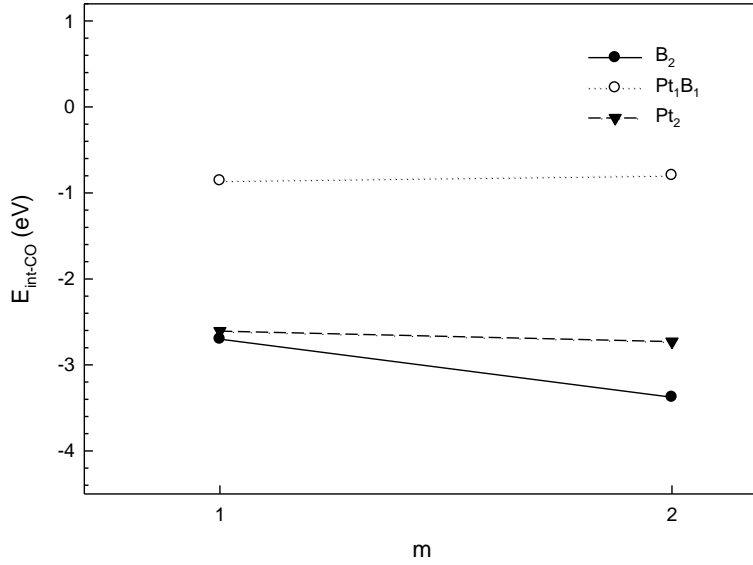
Şekil 3.11'deki HOMO-LUMO aralık enerjisi grafiğini incelediğimizde; $B_2(CO)_m$ ($m=0-2$) sisteminin topaklarından en düşük aralık enerjisine 7.567 eV'luk $B_2(CO)_1$ yapısının sahip olduğu, en yüksek aralık enerjisine ise 9.576 eV'luk $B_2(CO)_0$ yapısının sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.11). $B_2(CO)_0$ yapısının diğer yapılara göre HOMO-LUMO enerji aralığının daha geniş olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara kıyasla daha zor olduğu açıkça

görülmektedir. Bunun tam tersi durum $Pt_2(CO)_0$ yapısının HOMO ve LUMO enerji aralıklarının diğer yapılara kıyasla daha küçük enerji aralığına sahip olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara göre daha kolay olması aşikar bir durumdur. Ayrıca $B_2(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sistemi topaklarının ve $PtB(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sistemi topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıklarının CO sayısı arttıkça önce düştüğü sonra yükseldiği gözlenmiştir. $Pt_2(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sistemi topaklarında ise HOMO-LUMO enerji aralıklarının CO sayısı arttıkça düşmeden yükseldiği gözlemlendi.



Şekil 3.11. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=2$) topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin gösterildiği Şekil 3.12'ye bakıldığında; yapıya CO molekülü bağlandıkça $B_2(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin belirgin bir şekilde artarak 2.700–3.377 eV aralığında değerler aldığı, $Pt_2(CO)_m$ topaklarında yaklaşık değerler alarak arttığı ve 2.608–2.730 eV aralığında değerler aldığı, $PtB(CO)_m$ topaklarında ise yaklaşık değer alarak azaldığı ve sırasıyla 0.859–0.796 eV aralığında değerler aldığı gözlemlendi. En düşük CO-etkileşme enerjilerine $PtB(CO)_m$ sistemi topaklarının sahip olduğu en yüksek CO-etkileşme enerjilerine ise $B_2(CO)_m$ topaklarının sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.12).

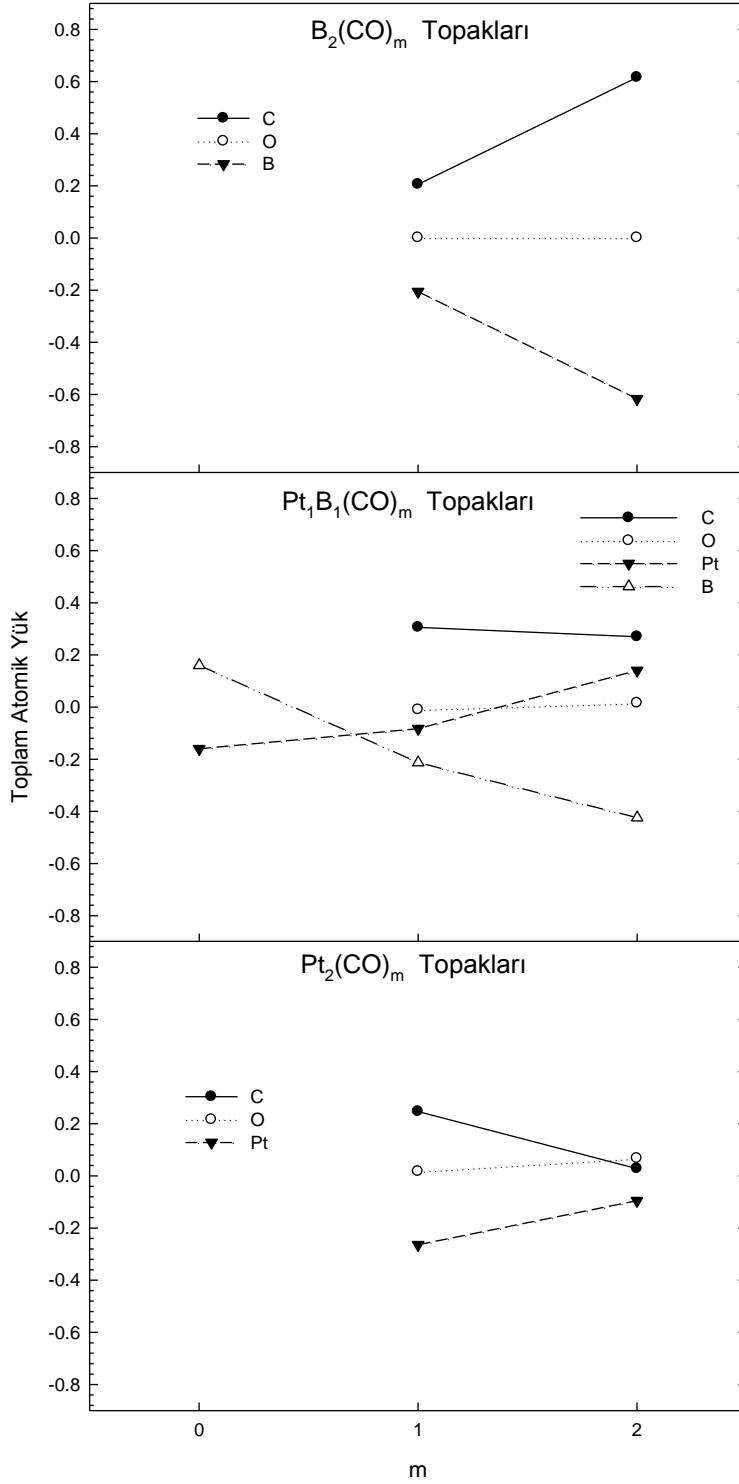


Şekil 3.12. Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=2) Topaklarının Ortalama CO-Etkileşme Enerjileri

Tablo 3.9. Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=2) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

x,y	SÇ	C	O	Pt	B
B ₂ (CO) ₀	1	0.206	0.001		-0.206
B ₂ (CO) ₁	1	0.616	0.001		-0.617
B ₂ (CO) ₂	2			-0.160	0.160
Pt ₁ B ₁ (CO) ₀	2	0.306	-0.010	-0.083	-0.213
Pt ₁ B ₁ (CO) ₁	2	0.046	0.054	0.033	-0.132
Pt ₁ B ₁ (CO) ₁	4	0.270	0.015	0.140	-0.424
Pt ₁ B ₁ (CO) ₂	1	0.247	0.017	-0.264	
Pt ₂ (CO) ₀	1	0.028	0.067	-0.095	

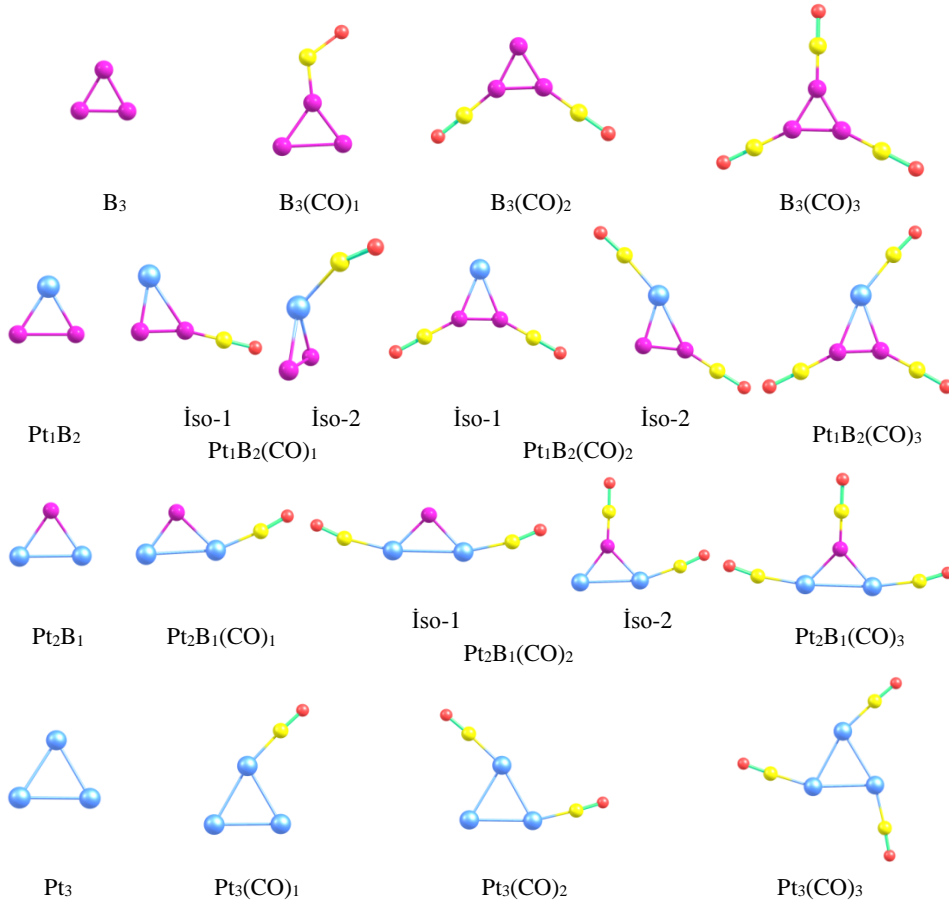
Tablo 3.9’da Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=2) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve B atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında B₂(CO)_m topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomunun ve O atomunun elektron verici olduğu, B atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve C atomu arasında elektron alış verişi olduğu görülmektedir. PtB(CO)_m (m≤x+y) topaklarında ise CO molekülü sayısı arttıkça O atomunun ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomu arasında ise karşılıklı bir elektron alışverişi olmasından dolayı Pt atomunun elektron verici ve B atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. Pt₂(CO)_m topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça Pt atomunun ve O atomunun elektron verici olduğu, C atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve C atomu arasında elektron alış verişi olduğu görülmektedir. Davranışları Şekil 3.13’deki grafiklerde sunuldu.



Şekil 3.13. Pt_xB_y(CO)_m (m ≤ x+y=2) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

3.4. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topakları

Bu kısımda $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) yapıları incelendi. İlk olarak, üç tane B atomu üzerinde CO yokken hesaplandı. Ardından üç tane B atomu üzerine bir tane CO molekülü bağlandı ve hesaplama yapıldı. Daha sonra yine üç tane B atomu üzerine iki tane CO molekülü simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Böylece üç tane B atomu üzerindeki CO sayıları teker teker arttırılarak dört tane $B_3(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Aynı işlem üç tane Pt atomu için de gerçekleştirildi ve dört tane $Pt_3(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bir sonraki aşamada içinde bir tane Pt atomu ve iki tane B atomu bulunan üçlü molekül (PtB_2) üzerine aynı işlem uygulanarak altı tane $PtB_2(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Son olarak $Pt_2B(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize geometrileri elde edildi.



Şekil 3.14. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Bu yapılara bakıldığında Şekil 3.14’de görüldüğü gibi bütün yapılara CO molekülü bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin değişmediği, CO moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre şeklini değiştirdiği gözlemlendi. Bütün yapıların C_s nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında negatif frekansa rastlanmadı. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 1A , 2A ve ^{10}A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi.

Tablo 3.10. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler

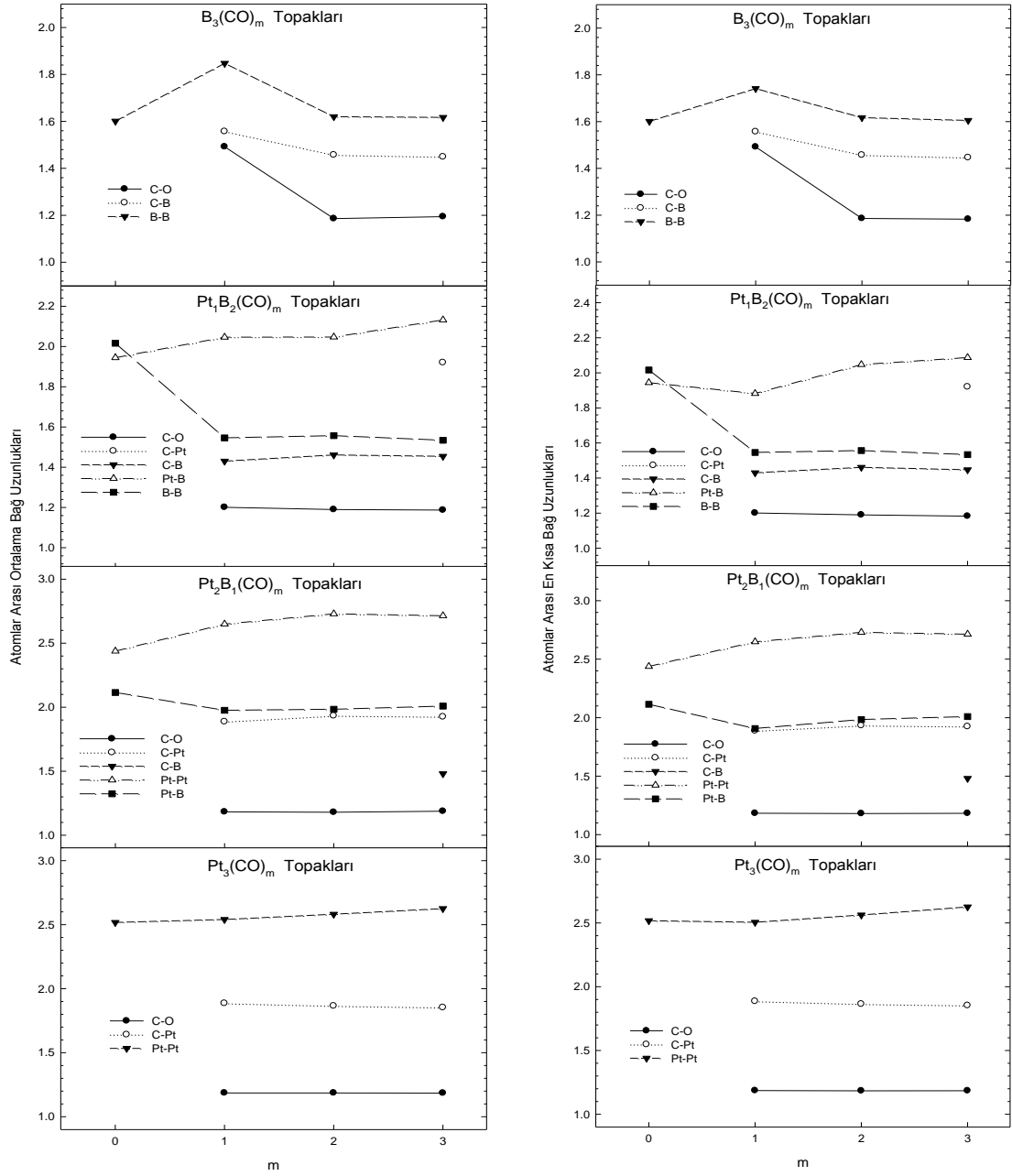
$x,$ y	m	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
0,3	0	2	C_s	2A	-219.551	-219.725	-6.856	-2.285	-17.968	-3.741	14.227	842	1130
0,3	1	10	C_s	^{10}A	-796.211	-796.511	-10.224	-2.045	-7.022	-0.718	6.304	135	1243
0,3	2	2	C_s	2A	-1397.083	-1397.775	-37.805	-5.401	-13.398	-4.095	9.304	45	2024
0,3	3	2	C_s	2A	-1985.870	-1986.794	-53.300	-5.922	-12.662	-4.287	8.375	42	2025
1,2	0	1	C_s	1A	-3407.005	-3407.101	-8.274	-2.758	-7.182	-3.414	3.768	238	738
1,2	1-I	1	C_s	1A	-3994.493	-3994.879	-22.470	-4.494	-7.017	-4.454	2.564	95	1979
1,2	1-II	1	C_s	1A	-3994.236	-3994.533	-22.213	-4.443	-7.022	-3.908	3.114	79	1929
1,2	2-I	1	C_s	1A	-4583.764	-4584.395	-38.450	-5.493	-6.443	-3.873	2.570	43	2008
1,2	2-II	1	C_s	1A	-4582.826	-4583.419	-37.512	-5.359	-7.226	-4.531	2.695	44	1997
1,2	3	1	C_s	1A	-5172.200	-5173.042	-53.594	-5.955	-7.152	-4.077	3.076	41	2022
2,1	0	2	C_s	2A	-6591.869	-6591.931	-7.102	-2.367	-7.806	-4.255	3.551	215	560
2,1	1	2	C_s	2A	-7181.946	-7182.244	-23.887	-4.777	-7.630	-2.986	4.644	70	1955
2,1	2-I	2	C_s	2A	-7770.079	-7770.564	-38.729	-5.533	-7.928	-3.304	4.623	44	1961
2,1	2-II	2	C_s	2A	-7769.930	-7770.456	-38.580	-5.511	-7.543	-3.800	3.743	49	1964
2,1	3	2	C_s	2A	-8358.197	-8358.911	-53.555	-5.951	-7.866	-3.985	3.880	31	1970
3,0	0	1	C_s	1A	-9777.165	-9777.197	-6.362	-2.121	-5.811	-3.916	1.894	145	225
3,0	1	1	C_s	1A	-10365.943	-10366.183	-21.848	-4.370	-6.074	-4.403	1.672	50	1934
3,0	2	1	C_s	1A	-10955.014	-10955.467	-37.628	-5.375	-6.702	-4.491	2.210	49	1955
3,0	3	1	C_s	1A	-11544.297	-11544.964	-53.619	-5.958	-7.296	-3.799	3.497	47	1969

Tablo 3.11’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($x+y=3$, $m \leq x+y$) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara yani ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; $Pt_xB_y(CO)_m$ ($x+y=3$, $m \leq x+y$) topaklarında C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmış ve $B_3(CO)_m$ topaklarında 1.186–1.492 Å aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 1.179–1.201 Å aralığında, $Pt_2B_1(CO)_m$ topaklarında 1.180–1.193 Å aralığında ve $Pt_3(CO)_m$ topaklarında 1.185–1.186 Å aralığında değişmiştir.

Tablo 3.11. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

x,y	m	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
0,3	0	2	-	-	-	-	-	1.601
0,3	1	10	1.492	-	1.557	-	-	1.847
0,3	2	2	1.186	-	1.457	-	-	1.620
0,3	3	2	1.194	-	1.449	-	-	1.617
1,2	0	1	-	-	-	-	1.944	2.016
1,2	1-I	1	1.201	-	1.430	-	2.046	1.546
1,2	1-II	1	1.179	2.019	-	-	2.018	1.792
1,2	2-I	1	1.190	-	1.461	-	2.047	1.557
1,2	2-II	1	1.189	1.919	1.433	-	2.087	1.543
1,2	3	1	1.187	1.920	1.454	-	2.132	1.534
2,1	0	2	-	-	-	2.438	2.115	-
2,1	1	2	1.183	1.887	-	2.649	1.976	-
2,1	2-I	2	1.180	1.933	-	2.729	1.984	-
2,1	2-II	2	1.193	1.885	1.475	2.609	1.999	-
2,1	3	2	1.188	1.925	1.480	2.714	2.009	-
3,0	0	1	-	-	-	2.517	-	-
3,0	1	1	1.186	1.886	-	2.540	-	-
3,0	2	1	1.186	1.865	-	2.581	-	-
3,0	3	1	1.185	1.853	-	2.625	-	-

Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.019-1.853 Å aralığında değişmiştir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.557-1.430 Å aralığında değişmiştir. (Şekil 3.15). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.438-2.729 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 1.944-2.132 Å aralığında, $Pt_2B_1(CO)_m$ topaklarında 2.115–1.976 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve $B_3(CO)_m$ topaklarında 1.601-1.847 Å aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 2.016–1.534 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.15’deki grafikte sunulduğu gibi genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_3(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.15. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Atomlar Arası En Kısa Bağ Uzunlukları

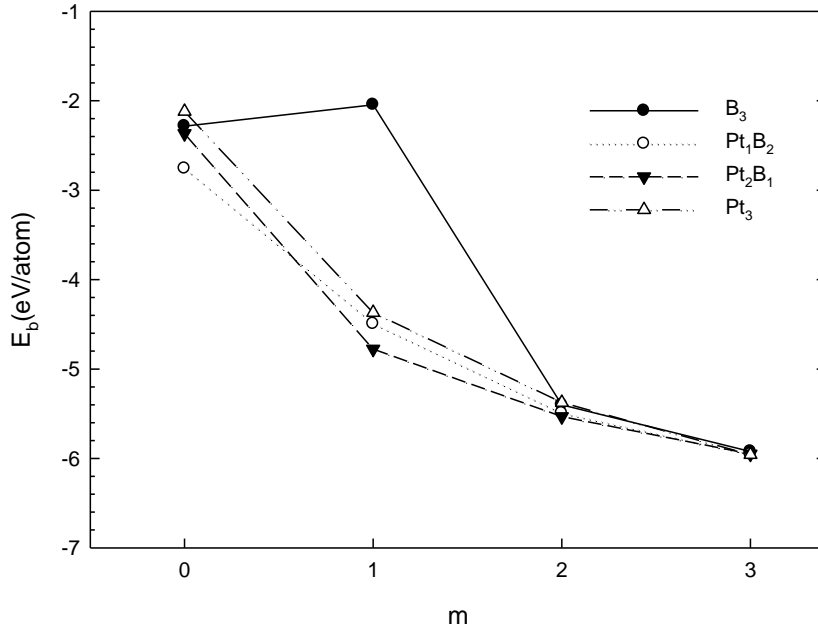
Tablo 3.12. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarında Atomlar Arası En Kısa Bağ Uzunlukları

x,y	m	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
0,3	0	2	-	-	-	-	-	1.601
0,3	1	10	1.492	-	1.557	-	-	1.741
0,3	2	2	1.186	-	1.457	-	-	1.617
0,3	3	2	1.183	-	1.446	-	-	1.605
1,2	0	1	-	-	-	-	1.944	2.016
1,2	1-I	1	1.201	-	1.430	-	1.882	1.546
1,2	1-II	1	1.179	2.019	-	-	2.018	1.792
1,2	2-I	1	1.190	-	1.461	-	2.047	1.557
1,2	2-II	1	1.181	1.919	1.433	-	1.929	1.543
1,2	3	1	1.183	1.920	1.447	-	2.087	1.534
2,1	0	2	-	-	-	2.438	2.114	-
2,1	1	2	1.183	1.887	-	2.649	1.907	-
2,1	2-I	2	1.180	1.933	-	2.729	1.984	-
2,1	2-II	2	1.184	1.885	1.475	2.609	1.945	-
2,1	3	2	1.182	1.924	1.480	2.714	2.009	-
3,0	0	1	-	-	-	2.517	-	-
3,0	1	1	1.186	1.886	-	2.505	-	-
3,0	2	1	1.184	1.864	-	2.562	-	-
3,0	3	1	1.185	1.853	-	2.625	-	-

Şekil 3.15’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunluklarına bakıldığında; $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) topaklarında C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmış ve $B_3(CO)_m$ topaklarında 1.186–1.492 Å aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 1.179–1.201 Å aralığında, $Pt_2B_1(CO)_m$ topaklarında 1.180–1.184 Å aralığında ve $Pt_3(CO)_m$ topaklarında 1.184–1.186 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.019-1.853 Å aralığında değişmiştir. B-C arasındaki en kısa bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.557-1.430 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.15). Pt-Pt arasındaki en kısa bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.438-2.729 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki en kısa bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 1.882-2.087 Å aralığında, $Pt_2B_1(CO)_m$ topaklarında 2.114–1.907 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki en kısa bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve $B_3(CO)_m$ topaklarında 1.601-1.741 Å aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 2.016–1.534 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.15’deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası en kısa bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu

gözlenmekte, C-O arası en kısa bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_3(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası en kısa bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

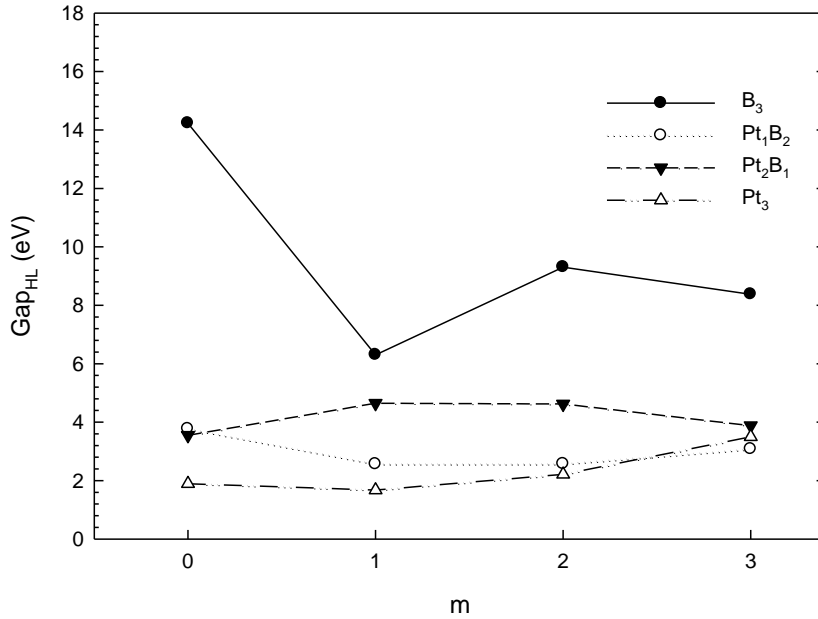
Tablo 3.10'da $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri görülmektedir. Şekil 3.16'da ise grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_3(CO)_1$ topaklarının bağlanma enerjisinin diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_1B_2(CO)_3$, $Pt_2B_1(CO)_3$ ve $Pt_3(CO)_3$ topaklarının bağlanma enerjisinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla Şekil 3.16'daki davranışına göre yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri azalmış ve sadece $B_3(CO)_1$ topağında artma gözlenmiştir. $B_3(CO)_m$ topaklarında 2.045-5.922 eV aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 2.758-5.955 eV aralığında ve $Pt_2B_1(CO)_m$ ve $Pt_3(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 2.367-5.951 eV aralığında ve 2.121-5.958 eV değerlerini almıştır.



Şekil 3.16. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Tablo 3.10'da $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}) değerleri görülmektedir. Şekil 3.17'de ise grafiğe dökülmüş

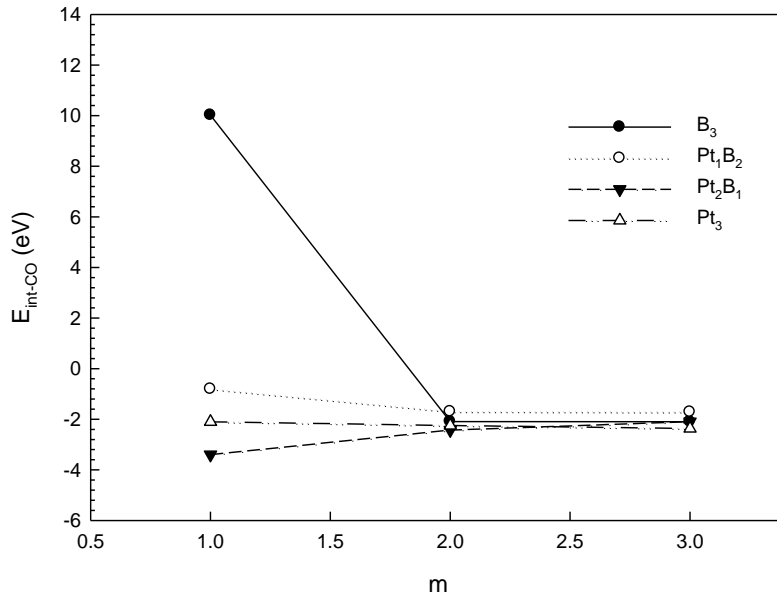
haline incelendiğinde; $B_3(CO)_0$ topağının yani CO molekülü eklenmemiş B_3 yapısının HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_3(CO)_0$ topağının yani CO molekülü bağlanmamış Pt_3 topağının HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Pt_3 topağına B ilave ettikçe HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin arttığı gözlenmiş ve B_3 yapısına CO molekülü bağladıkça HOMO-LUMO enerji aralığının bir artan bir azalan değerler aldığı gözlenmiştir. Pt_3 topağına ise CO molekülü bağladıkça HOMO-LUMO enerji aralığının küçük aralıklarla arttığı gözlenmiştir. $B_3(CO)_m$ topaklarında 14.227 - 6.304 eV aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 3.768 - 2.695 eV aralığında ve $Pt_2B_1(CO)_m$ ve $Pt_3(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 4.644 - 3.880 eV aralığında ve 1.672 - 3.497 eV değerler almıştır.



Şekil 3.17. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) topakları için hesaplanmış CO-etkileşme enerji değerlerinin Şekil 3.18'de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_3(CO)_1$ topağının CO-etkileşmesinin diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_2B_1(CO)_1$ topağının CO-etkileşmesinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Pt_3 topağına bor ilave ettikçe genel olarak CO-etkileşmesinin arttığı gözlenmiş ve B_3

yapısına CO molekülü bağladıkça CO-etkileşmesinin azaldığı gözlenmiştir. Yalnızca $m=2$ ve $m=3$ değerlerinde yaklaşık olarak aynı değerler almıştır. Aynı zamanda $m=2$ ve $m=3$ değerlerinde bütün yapılar Şekil 3.18’de de görüldüğü gibi yaklaşık değerler almıştır. Pt_3 topağına ise CO molekülü bağladıkça CO-etkileşmesinin arttığı gözlenmiş ve yaklaşık olarak aynı değerler aldığı görülmüştür. $B_3(CO)_m$ topaklarında 10.017-2.089 eV aralığında, $Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında 1.721-0.554 eV aralığında ve $Pt_2B_1(CO)_m$ ve $Pt_3(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 3.400-2.099 eV aralığında ve 2.101-2.367 eV aralığında değerler almıştır.



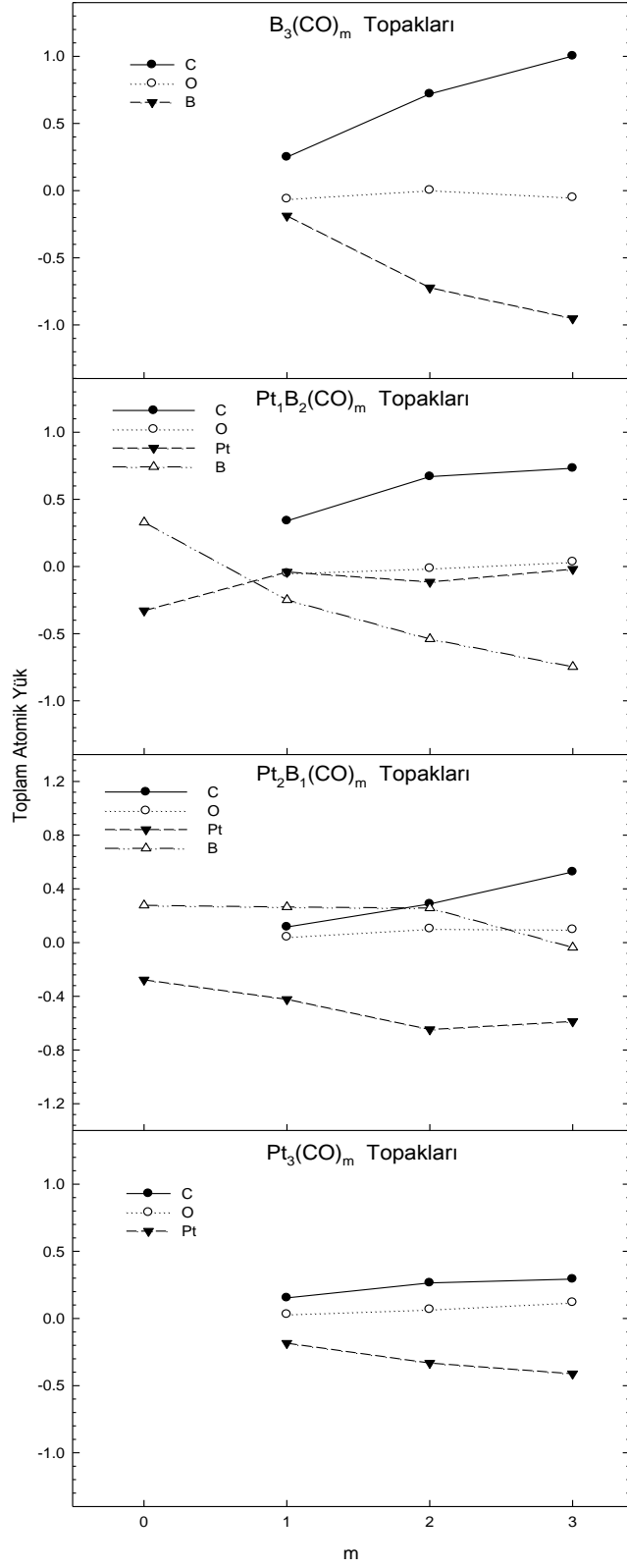
Şekil 3.18. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.13’de ve Şekil 3.19’da $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve B atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında; $B_3(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomu ve O atomunun elektron verici olduğu, $m=3$ değerinde yapı içindeki Pt ve B atomu arasında elektron alış verişi olduğundan Pt atomunun elektron verici olduğu, B atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve C atomu arasında elektron alış verişi olduğu görülmektedir.

Tablo 3.13 $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=3$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

x,y	m	SÇ	C	O	Pt	B
0,3	1	10	0.250	-0.062	-	-0.188
0,3	2	2	0.720	0.003	-	-0.723
0,3	3	2	1.002	-0.051	-	-0.952
1,2	0	1	-	-	-0.329	0.329
1,2	1-I	1	0.340	-0.050	-0.041	-0.249
1,2	1-II	1	0.003	0.038	-0.223	0.182
1,2	2-I	1	0.669	-0.014	-0.115	-0.540
1,2	2-II	1	0.458	0.021	0.056	-0.535
1,2	3	1	0.732	0.035	-0.020	-0.747
2,1	0	2	-	-	-0.277	0.277
2,1	1	2	0.116	0.042	-0.423	0.265
2,1	2-I	2	0.288	0.103	-0.647	0.257
2,1	2-II	2	0.416	0.023	-0.431	-0.008
2,1	3	2	0.526	0.097	-0.587	-0.036
3,0	1	1	0.153	0.031	-0.184	-
3,0	2	1	0.265	0.067	-0.332	-
3,0	3	1	0.293	0.119	-0.412	-

$Pt_1B_2(CO)_m$ topaklarında ise CO molekülü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomu arasında ise karşılıklı bir elektron alışverişi olmasından dolayı Pt atomunun elektron verici ve B atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. $Pt_2B_1(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görülmektedir. Yalnız C atomunun elektron verici B atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. $Pt_3(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomu ve O atomunun elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve C atomu arasında elektron alışverişi olduğu görülmektedir.

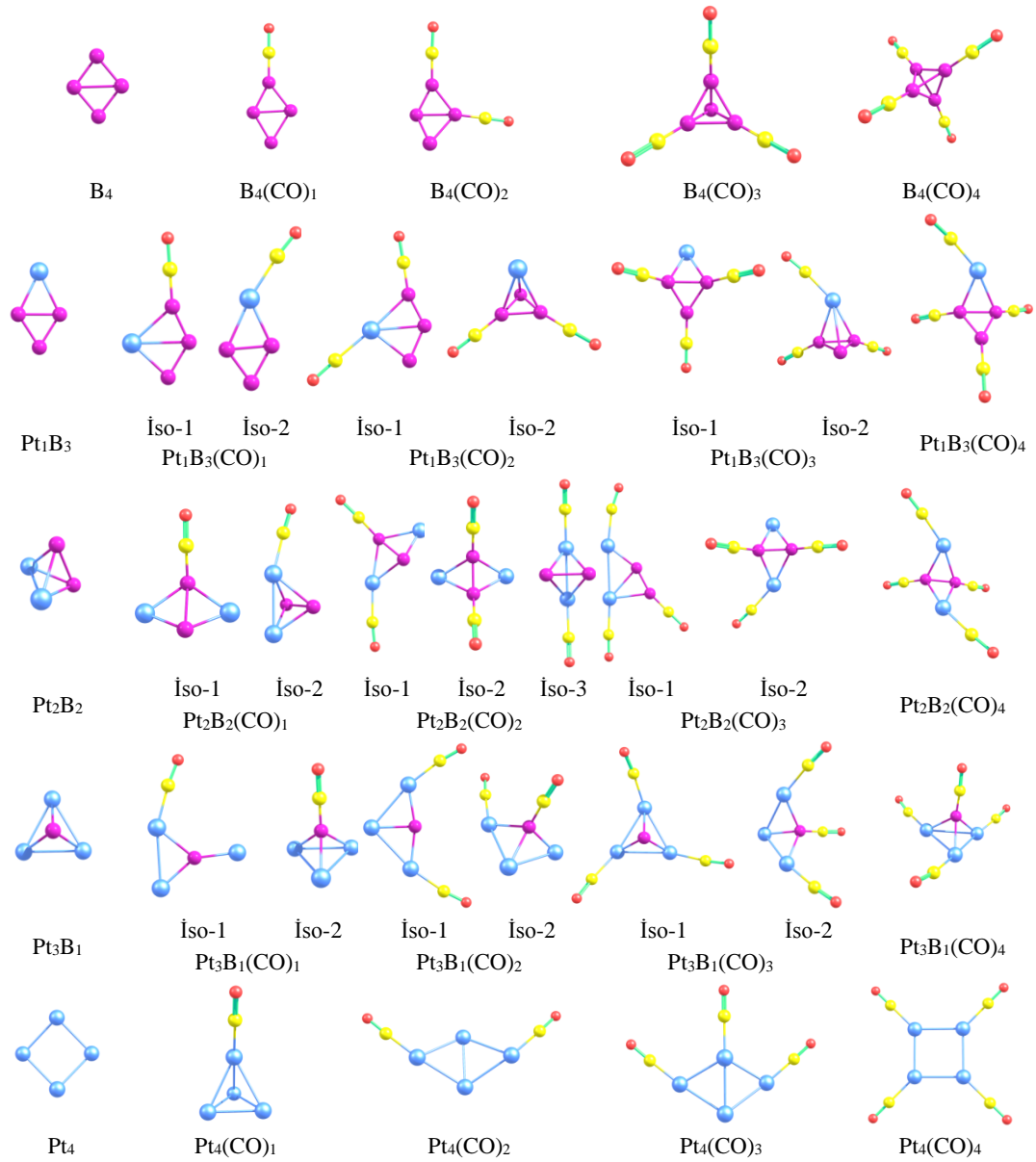


Şekil 3.19. Pt_xB_y(CO)_m (m ≤ x+y=3) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

3.5. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topakları

Bu bölümde $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) yapıları ayrıntılı olarak incelendi. İlk olarak, dört tane B atomu, üzerinde CO molekülü yokken kafes şeklindeki koordinatları verilerek hesaplandı. Ardından dört tane B atomu üzerine bir tane CO molekülü bağlandı ve hesaplama yapıldı. Daha sonra yine dört tane B atomu üzerine iki tane CO molekülü simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Böylece dört tane B atomu üzerindeki CO sayıları teker teker arttırılarak beş tane $B_4(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Aynı işlem dört tane Pt atomu için de gerçekleştirildi ve beş tane $Pt_4(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bir sonraki aşamada içinde bir tane Pt atomu ve üç tane B atomu bulunan dörtlü molekül (PtB_3) üzerine aynı işlem uygulanarak izomerleri ile birlikte sekiz tane $PtB_3(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bu şekilde Pt atomu sayısı arttırılıp B atomu sayısı azaltılarak Şekil 3.20'de de görüldüğü gibi $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) yapılarının optimize geometrileri elde edildi.

Bu yapılara bakıldığında Şekil 3.20'de görüldüğü gibi bütün yapılara CO molekülü bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin genellikle değiştiği, farklı geometrilere sahip olduğu, bazı yapıların düzlemsel bazı yapıların ise dört yüzlü üçgen piramit yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Bazı yapılarda da CO moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre şeklini değiştirdiği gözlemlendi. Bütün yapıların C_2 , C_3 , C_s ve C_∞ nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında negatif frekansa rastlanmadı. Elektronik durumlarına baktığımızda ise sırasıyla 1A , 2A ve 5A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi (Tablo 3.14).



Şekil 3.20. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Tablo 3.14. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarında İçin Hesaplanan Nicelikler

x,y	m	SÇ	N G	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap_{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
0,4	0	1	C_2	1A	-294.943	-295.260	-11.350	-2.837	-7.077	-3.675	3.403	291	1205
0,4	1	5	C_s	5A	-881.990	-882.487	-25.105	-4.184	-8.219	-2.918	5.301	125	1985
0,4	2	1	C_2	1A	-1471.355	-1472.136	-41.178	-5.147	-5.843	-4.092	1.751	47	2004
0,4	3	1	C_s	1A	-2059.315	-2060.330	-55.847	-5.585	-6.085	-4.006	2.079	43	2047
0,4	4	1	C_2	1A	-2648.950	-2650.242	-72.190	-6.016	-6.232	-3.333	2.899	46	2065
1,3	0	2	C_s	2A	-3481.448	-3481.685	-11.819	-2.955	-7.925	-3.247	4.678	50	1079
1,3	1-I	2	C_s	2A	-4070.060	-4070.544	-27.139	-4.523	-8.214	-3.352	4.862	84	1974
1,3	1-II	2	C_s	2A	-4069.581	-4070.025	-26.660	-4.443	-8.430	-3.749	4.681	65	1958
1,3	2-I	2	C_s	2A	-4658.222	-4658.913	-42.009	-5.251	-8.166	-3.867	4.299	50	1996
1,3	2-II	2	C_s	2A	-4657.669	-4658.378	-41.456	-5.182	-7.648	-3.616	4.032	45	1993
1,3	3-I	2	C_s	2A	-5246.375	-5247.327	-56.871	-5.687	-6.791	-3.797	2.994	31	2001
1,3	3-II	2	C_s	2A	-5246.020	-5246.937	-56.516	-5.652	-7.774	-4.022	3.752	39	2007
1,3	4	2	C_s	2A	-5834.828	-5835.990	-72.032	-6.003	-7.605	-4.127	3.479	30	2013

Tablo 3.14. ‘ün Devamı

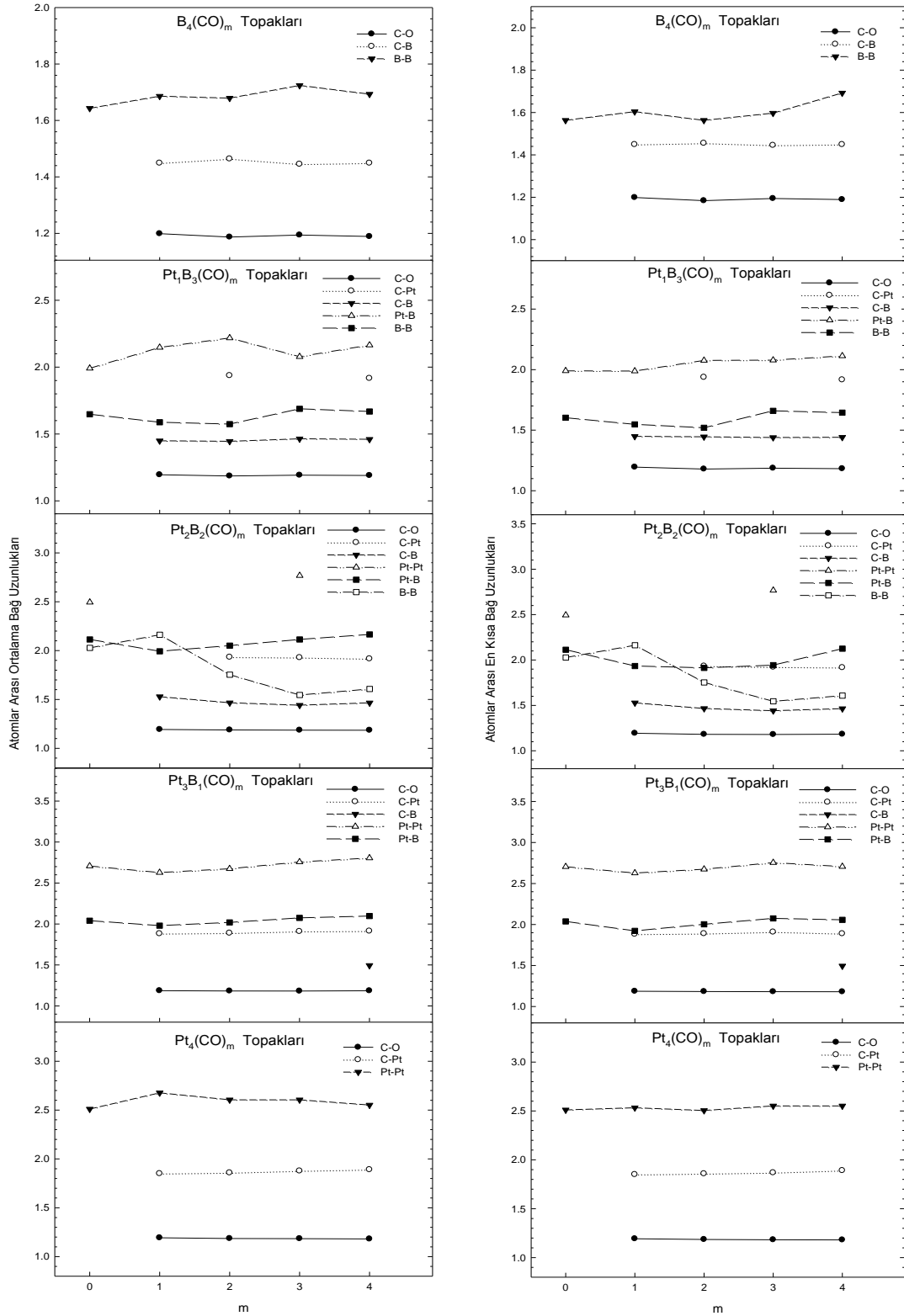
x,y	m	SÇ	N G	ED	E _{top} (eV)	E _{top} (eV) + ZPE	E _b (eV)	E _b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F _{min} (cm ⁻¹)	F _{max} (cm ⁻¹)
2,2	0	1	C ₂	¹ A	-6666.965	-6667.086	-11.300	-2.825	-5.997	-4.560	1.437	138	615
2,2	1-I	1	C _S	¹ A	-7256.533	-7256.925	-27.576	-4.596	-5.449	-3.594	1.855	50	1869
2,2	1-II	1	C _S	¹ A	-7255.903	-7256.239	-26.946	-4.491	-6.339	-3.739	2.601	66	1972
2,2	2-I	1	C _S	¹ A	-7844.731	-7845.350	-42.482	-5.310	-5.696	-3.766	1.930	43	1954
2,2	2-II	1	C ₂	¹ A	-7844.423	-7845.074	-42.174	-5.272	-5.627	-3.527	2.100	37	1986
2,2	2-III	1	C _S	¹ A	-7844.010	-7844.548	-41.761	-5.220	-6.530	-3.475	3.056	46	1977
2,2	3-I	1	C _S	¹ A	-8432.849	-8433.683	-57.309	-5.731	-5.867	-4.119	1.748	36	1986
2,2	3-II	1	C _S	¹ A	-8432.819	-8433.678	-57.279	-5.728	-5.962	-3.793	2.168	31	1999
2,2	4	1	C ₂	¹ A	-9021.257	-9022.325	-72.425	-6.035	-6.584	-3.962	2.623	27	2009
3,1	0	2	C _S	² A	-9853.052	-9853.167	-11.351	-2.838	-6.264	-5.562	2.702	83	642
3,1	1-I	2	C _S	² A	-10442.939	-10443.268	-27.946	-4.658	-7.044	-3.069	3.974	32	1937
3,1	1-II	2	C _S	² A	-10441.301	-10441.645	-26.308	-4.385	-6.449	-3.613	2.836	49	1927
3,1	2-I	2	C _S	² A	-11031.050	-11031.568	-42.766	-5.346	-7.541	-3.575	3.966	37	1958
3,1	2-II	2	C _S	² A	-11030.174	-11030.726	-41.890	-5.236	-6.726	-3.686	3.041	27	1951
3,1	3-I	2	C ₃	² A	-11618.941	-11619.651	-57.365	-5.736	-7.425	-3.361	4.064	26	1967
3,1	3-II	2	C _S	² A	-11618.759	-11619.492	-57.183	-5.718	-7.342	-3.813	3.529	28	1957
3,1	4	2	C _S	² A	-12206.880	-12207.802	-72.012	-6.001	-7.559	-4.093	3.465	19	1969
4,0	0	1	C ₂	¹ A	-13036.899	-13036.949	-9.162	-2.290	-5.655	-3.784	1.871	20	192
4,0	1	1	C _S	¹ A	-13625.732	-13625.971	-24.703	-4.117	-5.746	-4.614	1.132	14	1903
4,0	2	1	C _S	¹ A	-14214.852	-14215.315	-40.532	-5.066	-6.319	-4.615	1.705	20	1950
4,0	3	1	C _S	¹ A	-14803.626	-14804.302	-56.014	-5.601	-6.754	-4.889	1.865	20	1965
4,0	4	1	C ₂	¹ A	-15391.391	-15392.249	-70.487	-5.874	-7.035	-4.819	2.216	22	1978

Tablo 3.15’de belirtilen, Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=4) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmış ve B₄(CO)_m topaklarında 1.199–1.187 Å aralığında, Pt₁B₃(CO)_m topaklarında 1.195–1.178 Å aralığında, Pt₂B₂(CO)_m topaklarında 1.193–1.177 Å aralığında, Pt₃B₁(CO)_m topaklarında 1.189–1.182 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde artmakta sadece Pt₁B₃(CO)_m yapılarında azalma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.964-1.850 Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.528-1.441 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.21). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.805-2.494 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve Pt₁B₃(CO)_m topaklarında 1.991-2.365 Å aralığında, Pt₂B₂(CO)_m topaklarında 2.165–1.993 Å aralığında, Pt₃B₁(CO)_m topaklarında 2.099–1.980 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve B₄(CO)_m topaklarında 1.643-1.724 Å aralığında, Pt₁B₃(CO)_m topaklarında 1.690-1.574 Å aralığında, Pt₂B₂(CO)_m topaklarında 2.162–1.545 Å aralığında değişmiştir.

Tablo 3.15. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

x,y	m	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
0,4	0	1						1.643
0,4	1	5	1.199		1.449			1.686
0,4	2	1	1.187		1.464			1.679
0,4	3	1	1.194		1.445			1.724
0,4	4	1	1.189		1.449			1.693
1,3	0	2					1.991	1.648
1,3	1-I	2	1.195		1.449		2.147	1.588
1,3	1-II	2	1.178	1.964			2.060	1.635
1,3	2-I	2	1.186	1.937	1.445		2.218	1.574
1,3	2-II	2	1.190		1.459		2.163	1.690
1,3	3-I	2	1.192		1.464		2.078	1.688
1,3	3-II	2	1.185	1.918	1.465		2.365	1.674
1,3	4	2	1.190	1.916	1.460		2.165	1.668
2,2	0	1				2.494	2.114	2.027
2,2	1-I	1	1.193		1.528		1.993	2.162
2,2	1-II	1	1.179	1.887		2.562	2.128	2.007
2,2	2-I	1	1.188	1.933	1.466		2.051	1.753
2,2	2-II	1	1.187		1.482		2.068	1.682
2,2	2-III	1	1.177	1.942		2.620	2.124	1.885
2,2	3-I	1	1.186	1.928	1.441	2.767	2.114	1.545
2,2	3-II	1	1.185	1.917	1.474		2.116	1.640
2,2	4	1	1.185	1.916	1.465		2.165	1.607
3,1	0	2				2.707	2.040	
3,1	1-I	2	1.186	1.882		2.627	1.980	
3,1	1-II	2	1.187		1.499	2.726	2.043	
3,1	2-I	2	1.183	1.889		2.674	2.019	
3,1	2-II	2	1.184	1.877	1.518	2.669	2.046	
3,1	3-I	2	1.182	1.909		2.757	2.074	
3,1	3-II	2	1.189	1.881	1.500	2.619	2.099	
3,1	4	2	1.185	1.913	1.494	2.805	2.097	
4,0	0	1				2.510		
4,0	1	1	1.193	1.850		2.676		
4,0	2	1	1.186	1.858		2.605		
4,0	3	1	1.184	1.877		2.605		
4,0	4	1	1.181	1.890		2.551		

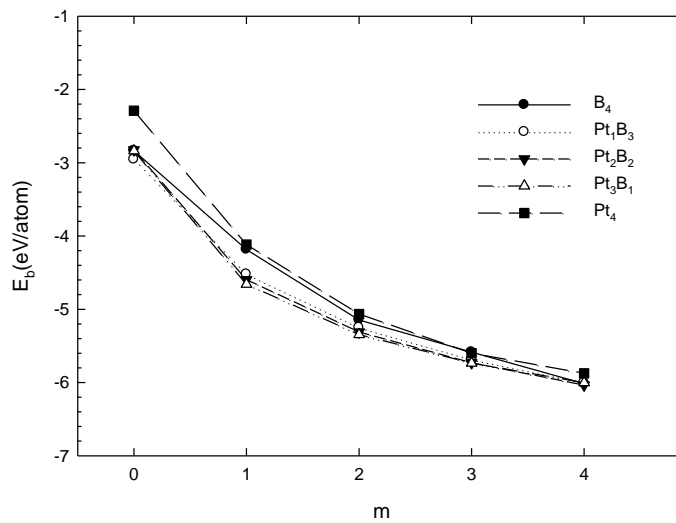
Şekil 3.21'deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_4(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.21. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarında Ortalama Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları

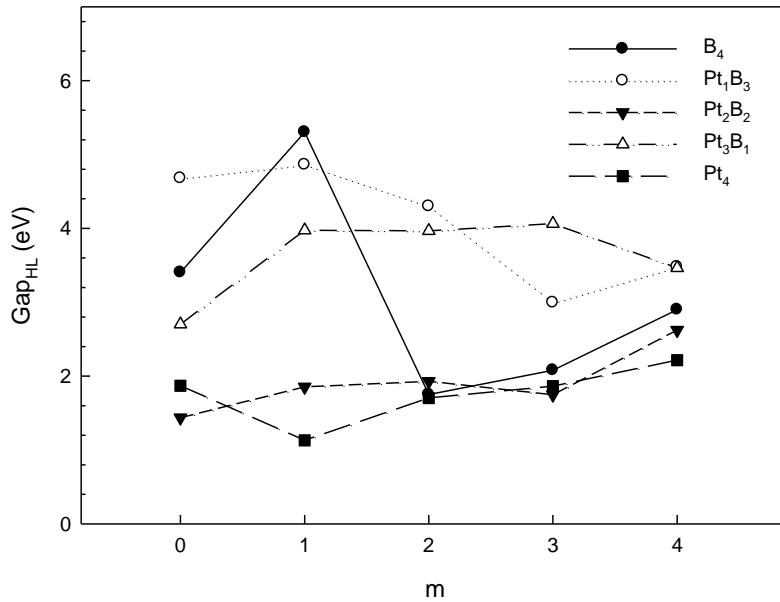
$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunluklarına bakıldığında; Şekil 3.21'deki grafikte de görüldüğü gibi ortalama bağ uzunluklarına benzer davranış gösterdiği fakat sadece Pt-Pt, B-B ve Pt-B arası bağ uzunluklarında farklı dalgalanmalara sahip olduğu görülmektedir. Genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_4(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

Tablo 3.14'de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri görülmektedir. Şekil 3.22'de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_4(CO)_m$ topaklarının bağlanma enerjisinin diğer yapılara göre daha büyük, $B_4(CO)_4$, $Pt_1B_3(CO)_4$, $Pt_2B_2(CO)_4$, $Pt_3B_1(CO)_4$ ve $Pt_4(CO)_4$ topaklarının bağlanma enerjilerinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri azalmış ve $B_4(CO)_m$ topaklarında 2.837-6.016 eV aralığında, $Pt_1B_3(CO)_m$ topaklarında 2.955-6.003 eV aralığında, $Pt_2B_2(CO)_m$ topaklarında 2.825-6.035 eV aralığında ve $Pt_3B_1(CO)_m$ ve $Pt_4(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 2.838-6.001 eV aralığında ve 2.290-5.874 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.22. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

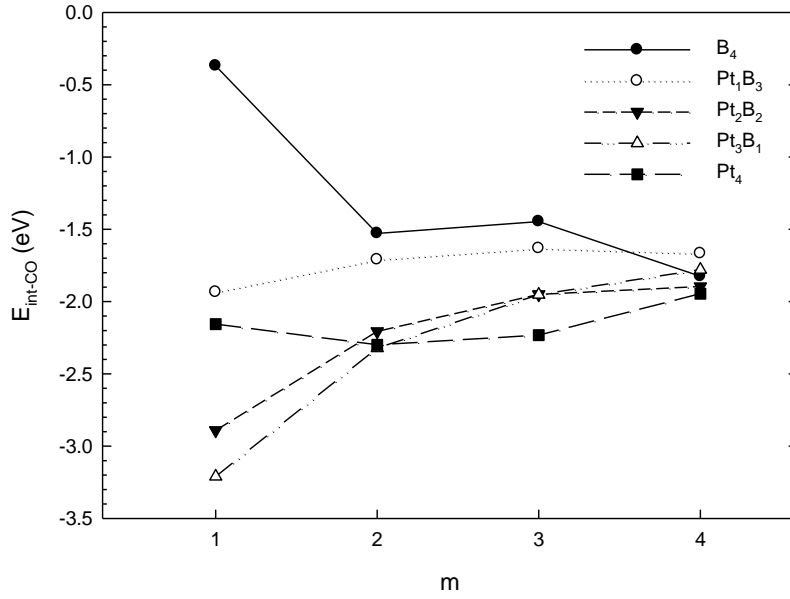
Tablo 3.14’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}) değerleri görülmektedir. Şekil 3.23’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_4(CO)_1$ topağının yani bir tane CO molekülü eklenmiş B_4 yapısının HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_4(CO)_1$ topağının yani bir tane CO molekülü bağlanmış Pt_4 topağının HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. $Pt_4(CO)_m$ serisi, $Pt_2B_2(CO)_m$ serisi, $B_4(CO)_2$, $B_4(CO)_3$ ve $B_4(CO)_4$ topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmiş ve $Pt_1B_3(CO)_m$ serisi, $Pt_3B_1(CO)_m$ serisi, $B_4(CO)_0$ ve $B_4(CO)_1$ yapılarının HOMO-LUMO enerji aralıklarının diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmiştir. $B_4(CO)_m$ topaklarında 1.751-5.301 eV aralığında, $Pt_1B_3(CO)_m$ topaklarında 2.994-4.862 eV aralığında $Pt_2B_2(CO)_m$ topaklarında 1.437-3.056 eV aralığında, $Pt_3B_1(CO)_m$ ve $Pt_4(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 2.702-4.064 eV aralığında ve 1.132-2.216 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.23. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

$Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) topakları için hesaplanmış CO-etkileşme enerjisi değerlerinin Şekil 3.24’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_4(CO)_1$ topağının CO-etkileşmesinin diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_3B_1(CO)_1$ topağının CO-

etkileşmesinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Pt_4 topağına bor ilave ettikçe genel olarak CO-etkileşmesinin arttığı gözlenmiş ve B_4 yapısına CO molekülü bağladıkça CO-etkileşmesinin azaldığı görülmektedir. Yalnızca $m=2$ ve $m=3$ değerlerinde $B_4(CO)_m$ sistemi ve $Pt_1B_3(CO)_m$ sistemi yaklaşık olarak aynı değerler almakla birlikte aynı m değerlerinde $Pt_2B_2(CO)_m$, $Pt_3B_1(CO)_m$ ve $Pt_4(CO)_m$ sistemleri de yaklaşık olarak aynı değerler almışlardır. Aynı zamanda $m=4$ değerinde bütün yapılar Şekil 3.24'de de görüldüğü gibi yaklaşık değerler almıştır. Dolayısıyla topaklara bağlanan CO molekülü sayısı arttıkça CO-etkileşmesi değerlerinin birbirine yaklaştığı gözlenmiş ve yaklaşık olarak aynı değerler aldığı görülmüştür. $B_4(CO)_m$ topaklarında 0.37-1.825 eV aralığında, $Pt_1B_3(CO)_m$ topaklarında 1.433-1.935 eV aralığında, $Pt_2B_2(CO)_m$ topaklarında 1.845-2.891 eV aralığında, $Pt_3B_1(CO)_m$ ve $Pt_4(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 1.572-3.210 eV aralığında ve 1.946-2.299 eV aralığında değerler almıştır.



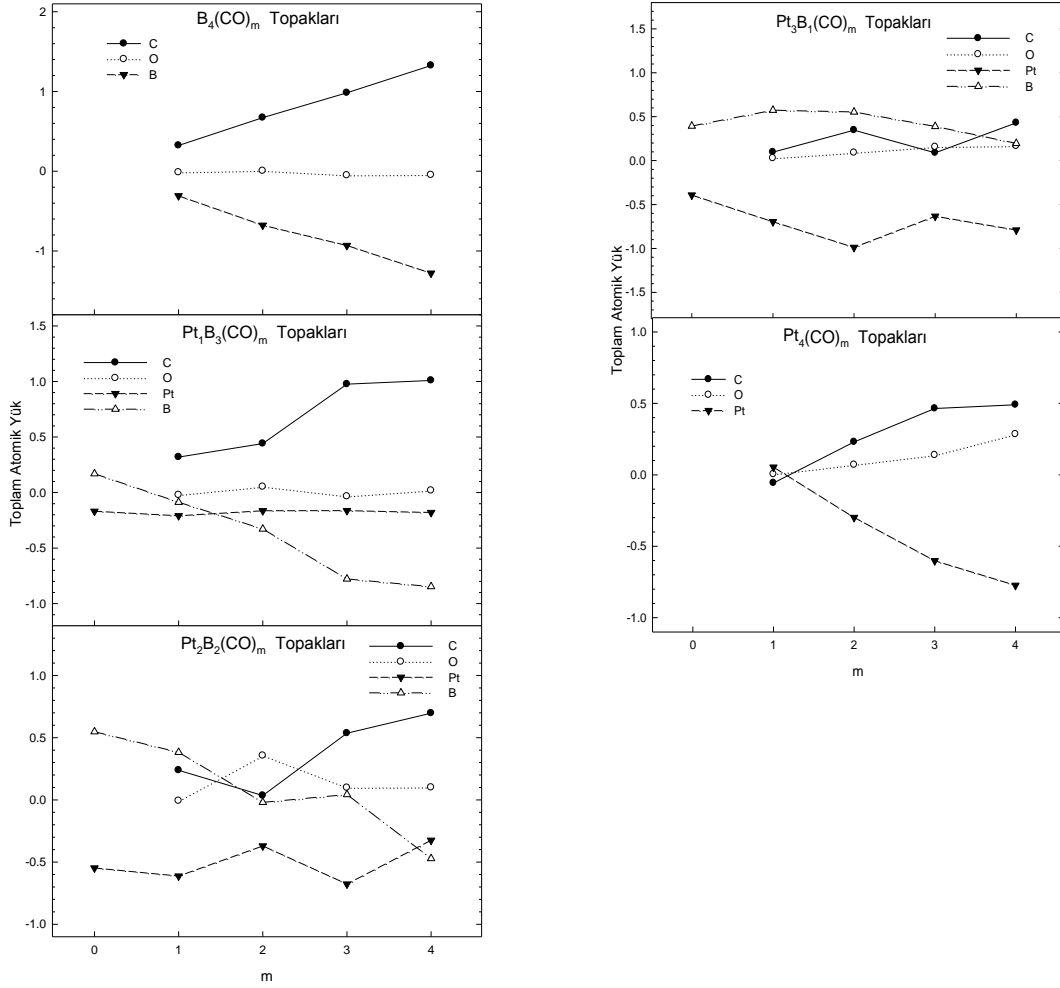
Şekil 3.24. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.16. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

x,y	m	SÇ	C	O	Pt	B
0,4	0	1				
0,4	1	5	0.323	-0.014		-0.309
0,4	2	1	0.672	0.005		-0.678
0,4	3	1	0.983	-0.051		-0.932
0,4	4	1	1.326	-0.047		-1.279
1,3	0	2			-0.169	0.169
1,3	1-I	2	0.319	-0.022	-0.209	-0.088
1,3	1-II	2	0.085	0.070	-0.126	-0.028
1,3	2-I	2	0.441	0.052	-0.164	-0.329
1,3	2-II	2	0.694	-0.024	-0.187	-0.483
1,3	3-I	2	0.976	-0.035	-0.163	-0.778
1,3	3-II	2	0.718	0.051	-0.161	-0.609
1,3	4	2	1.009	0.018	-0.180	-0.847
2,2	0	1			-0.548	0.548
2,2	1-I	1	0.238	-0.007	-0.613	0.382
2,2	1-II	1	0.148	0.056	-0.751	0.546
2,2	2-I	1	0.035	0.356	-0.371	-0.020
2,2	2-II	1	0.741	0.003	-0.368	-0.377
2,2	2-III	1	0.360	0.140	-0.969	0.469
2,2	3-I	1	0.536	0.098	-0.677	0.043
2,2	3-II	1	0.737	0.044	-0.329	-0.452
2,2	4	1	0.697	0.100	-0.325	-0.472
3,1	0	2			-0.393	0.393
3,1	1-I	2	0.096	0.027	-0.697	0.574
3,1	1-II	2	0.364	0.005	-0.513	0.144
3,1	2-I	2	0.347	0.090	-0.989	0.553
3,1	2-II	2	0.449	0.069	-0.800	0.282
3,1	3-I	2	0.089	0.156	-0.634	0.389
3,1	3-II	2	0.497	0.068	-0.982	0.418
3,1	4	2	0.430	0.166	-0.791	0.196
4,0	0	1				
4,0	1	1	-0.057	0.004	0.053	
4,0	2	1	0.230	0.070	-0.299	
4,0	3	1	0.464	0.138	-0.602	
4,0	4	1	0.490	0.284	-0.774	

Tablo 3.16’da $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve B atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında $B_4(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomunun elektron verici olduğu, B atomu ve O atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve C atomu arasında elektron alış veriş olduğu görülmektedir. $Pt_1B_3(CO)_m$ topaklarında ise CO molekülü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomu ve B atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. C ve B atomu arasında ise karşılıklı bir elektron alışverişi olması ile birlikte Pt atomunun elektron değerlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu gözlenmiştir. $Pt_2B_2(CO)_m$ topaklarında CO

molekölü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görölmektedir. Aynı zamanda Pt ve B atomu arasında karşılıklı elektron alış verişı olduğu, Pt atomu ve C atomu arasında karşılıklı elektron alış verişı olduğu, B atomu ve O atomu arasında karşılıklı elektron alış verişı olduğu gözlenmiştir. $Pt_3B_1(CO)_m$ topaklarında CO molekölü sayısı arttıkça O atomu, C atomu ve B atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu görölmektedir. Pt-B ve Pt-C atomları arasında karşılıklı elektron alış verişı olduğu gözlenmiştir. $Pt_4(CO)_m$ topaklarında CO molekölü sayısı arttıkça C atomu ve O atomunun elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve C atomu arasında elektron alış verişı olduğu görölmektedir. Kısmen C ve O atomları arasında da bir elektron alış verişı olduğu görölmektedir.



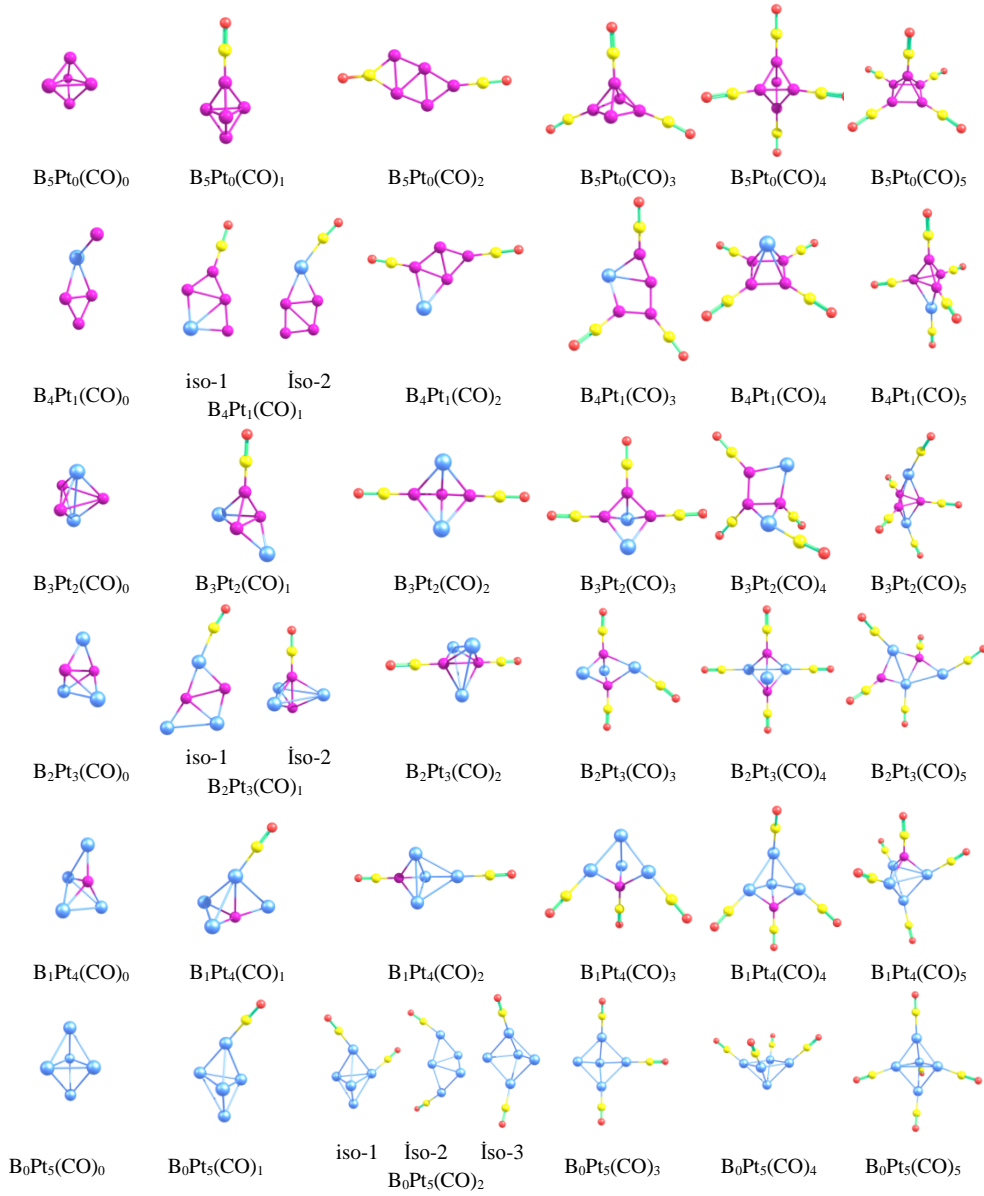
Şekil 3.25. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=4$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

3.6. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topakları

Bu kısımda $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) yapıları ayrıntılı bir şekilde incelendi. İlk olarak, beş tane B atomu, üzerinde CO molekülü yokken üçgen bi-pramit kafes şeklindeki koordinatları verilerek hesaplandı. Ardından beş tane B atomu üzerine bir tane CO molekülü bağlandı ve hesaplama yapıldı. Daha sonra yine beş tane B atomu üzerine iki tane CO molekülü simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Böylece beş tane B atomu üzerindeki CO sayıları teker teker artırılarak altı tane $B_5(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Aynı işlem beş tane Pt atomu için de gerçekleştirildi ve izomerleri ile birlikte sekiz tane $Pt_5(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bir sonraki aşamada içinde bir tane Pt atomu ve dört tane B atomu bulunan beşli molekül (PtB_4) üzerine aynı işlem

uygulanarak izomerleri ile birlikte sekiz tane $PtB_4(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bu şekilde Pt atomu sayısı arttırılıp B atomu sayısı azaltılarak Şekil 3.26'da da görüldüğü gibi $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) yapılarının optimize geometrileri elde edildi.

Bu yapılara bakıldığında Şekil 3.26'da görüldüğü gibi bütün yapılara CO molekülü bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin genellikle değiştiği, farklı geometrilere sahip olduğu, bazı yapıların düzlemsel, bazı yapıların üç boyutlu üçgen bi-piramit yapıya ve bazılarının ise yine üç boyutlu farklı şekillere sahip olduğu gözlemlendi. Bazı yapılarda da CO moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre şeklini değiştirdiği gözlemlendi. Bütün yapıların C_2 , C_{2v} , C_s ve C_∞ nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında dört tane negatif frekansa rastlandı (Tablo 3.17). Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 1A ve 2A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi (Tablo 3.17).



Şekil 3.26. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Tablo 3.17. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler

x,y	m	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) ZPE ile	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
0,5	0	2	C _s	² A	-367.552	-367.900	-13.060	-2.612	-7.320	-4.078	3.242	442 ⁽¹⁾	1090
0,5	1	2	C _s	² A	-956.809	-957.434	-29.026	-4.147	-7.550	-3.806	3.743	118	2023
0,5	2	2	C _s	² A	-1547.933	-1548.852	-46.858	-5.206	-7.838	-3.699	4.139	65	1998
0,5	3	2	C _s	² A	-2133.373	-2134.433	-59.006	-5.364	-6.831	-3.654	3.178	39	2026
0,5	4	2	C ₂	² A	-2723.336	-2724.695	-75.678	-5.821	-7.497	-3.446	4.050	56	2036
0,5	5	2	C _s	² A	-3311.638	-3313.220	-90.688	-6.046	-6.863	-3.548	3.315	48	2034
1,4	0	1	C _s	¹ A	-3554.901	-3555.193	-14.373	-2.875	-9.330	-4.208	5.122	103	1130
1,4	1-I	1	C _s	¹ A	-4145.457	-4146.051	-31.638	-4.520	-8.904	-3.884	5.019	90	2014
1,4	1-II	1	C _s	¹ A	-4145.247	-4145.812	-31.428	-4.490	-8.612	-3.877	4.735	57	1963
1,4	2	1	C _s	¹ A	-4733.765	-4734.615	-46.654	-5.184	-7.799	-4.002	3.797	46	1996
1,4	3	1	C _∞	¹ A	-5321.804	-5322.864	-61.401	-5.582	-7.926	-4.118	3.808	41	2006

Tablo 3.17. ‘nin Devamı

x,y	m	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) ZPE ile	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
1,4	4	1	C _s	¹ A	-5908.752	-5910.019	-75.058	-5.774	-7.713	-3.946	3.767	41	1996
1,4	5	1	C _s	¹ A	-6497.617	-6499.110	-90.631	-6.042	-7.397	-3.759	3.638	30	2049
2,3	0	2	C _s	² A	-6742.837	-6743.044	-16.273	-3.255	-7.170	-2.685	4.485	142	623
2,3	1	2	C _s	² A	-7331.237	-7331.720	-31.382	-4.483	-6.746	-3.268	3.479	56	1955
2,3	2	2	C ₂	² A	-7919.155	-7919.891	-46.008	-5.112	-6.291	-3.528	2.763	43	1978
2,3	3	2	C _s	² A	-8507.159	-8508.115	-60.721	-5.520	-6.357	-3.599	2.758	37	1987
2,3	4	2	C _∞	² A	-9095.674	-9096.849	-75.944	-5.842	-6.784	-3.883	2.900	26	1989
2,3	5	2	C _s	² A	-9683.291	-9684.643	-90.269	-6.018	-6.934	-4.411	2.523	20	2020
3,2	0	1	C _s	¹ A	-9929.351	-9929.541	-16.751	-3.350	-7.254	-4.128	3.127	53	661
3,2	1-I	1	C _s	¹ A	-10518.373	-10518.774	-32.482	-4.640	-7.111	-3.411	3.700	21	1964
3,2	1-II	1	C _s	¹ A	-10517.465	-10517.913	-31.574	-4.511	-6.999	-3.180	3.819	39	1946
3,2	2	1	C _{2v}	¹ A	-11105.050	-11105.702	-45.867	-5.096	-6.735	-3.618	3.118	25	1958
3,2	3	1	C _s	¹ A	-11693.286	-11694.139	-60.812	-5.528	-6.871	-3.828	3.043	9	1965
3,2	4	1	C _{2v}	¹ A	-12281.163	-12282.198	-75.397	-5.800	-7.711	-4.027	3.684	44	1966
3,2	5	1	C _∞	¹ A	-12869.298	-12870.560	-90.240	-6.016	-8.040	-4.428	3.613	27	1970
4,1	0	2	C _s	² A	-13114.209	-13114.352	-15.573	-3.115	-6.115	-3.558	2.557	30	859
4,1	1	2	C _s	² A	-13703.005	-13703.349	-31.078	-4.440	-6.523	-3.902	2.621	39 ⁽¹⁾	1921
4,1	2	2	C _s	² A	-14290.047	-14290.605	-44.828	-4.981	-6.415	-4.252	2.163	32	1935
4,1	3	2	C _s	² A	-14878.804	-14879.574	-60.294	-5.481	-6.409	-3.770	2.639	29	1950
4,1	4	2	C _s	² A	-15467.529	-15468.489	-75.727	-5.825	-7.096	-3.958	3.138	30	1958
4,1	5	2	C _s	² A	-16055.614	-16056.751	-90.520	-6.035	-7.215	-4.072	3.142	18 ⁽¹⁾	1974
5,0	0	1	C _s	¹ A	-16296.499	-16296.560	-11.829	-2.366	-5.763	-3.938	1.825	33	209
5,0	1	1	C _s	¹ A	-16885.707	-16885.973	-27.744	-3.963	-6.350	-4.365	1.985	6 ⁽¹⁾	1923
5,0	2-I	1	C _s	¹ A	-17474.927	-17475.403	-43.672	-4.852	-6.887	-4.726	2.161	26	1937
5,0	2-II	1	C ₂	¹ A	-17474.916	-17475.402	-43.661	-4.851	-6.739	-4.410	2.329	25	1944
5,0	2-III	1	C _s	¹ A	-17474.569	-17475.034	-43.314	-4.813	-6.608	-4.641	1.967	21	1930
5,0	3	1	C _s	¹ A	-18063.654	-18064.329	-59.108	-5.373	-7.120	-4.967	2.154	16	1954
5,0	4	1	C _s	¹ A	-18652.726	-18653.620	-74.888	-5.761	-7.713	-4.978	2.735	24	1969
5,0	5	1	C _s	¹ A	-19240.597	-19241.674	-89.467	-5.964	-7.414	-5.154	2.259	18	1977

Tablo 3.18’de gösterilen Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=5) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmış ve B₅(CO)_m topaklarında 1.183–1.220 Å aralığında, Pt₁B₄(CO)_m topaklarında 1.191-1.178 Å aralığında, Pt₂B₃(CO)_m topaklarında 1.195-1.186 Å aralığında, Pt₃B₂(CO)_m topaklarında 1.175-1.186 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmakta sadece Pt₄B₁(CO)_m ve Pt₅(CO)_m yapılarında artma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.854-1.997 Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış, sadece Pt₄B₁(CO)_m yapılarında azalma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.455-1.527 Å aralığında değişmiştir. (Şekil 3.27). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.527-3.270 Å

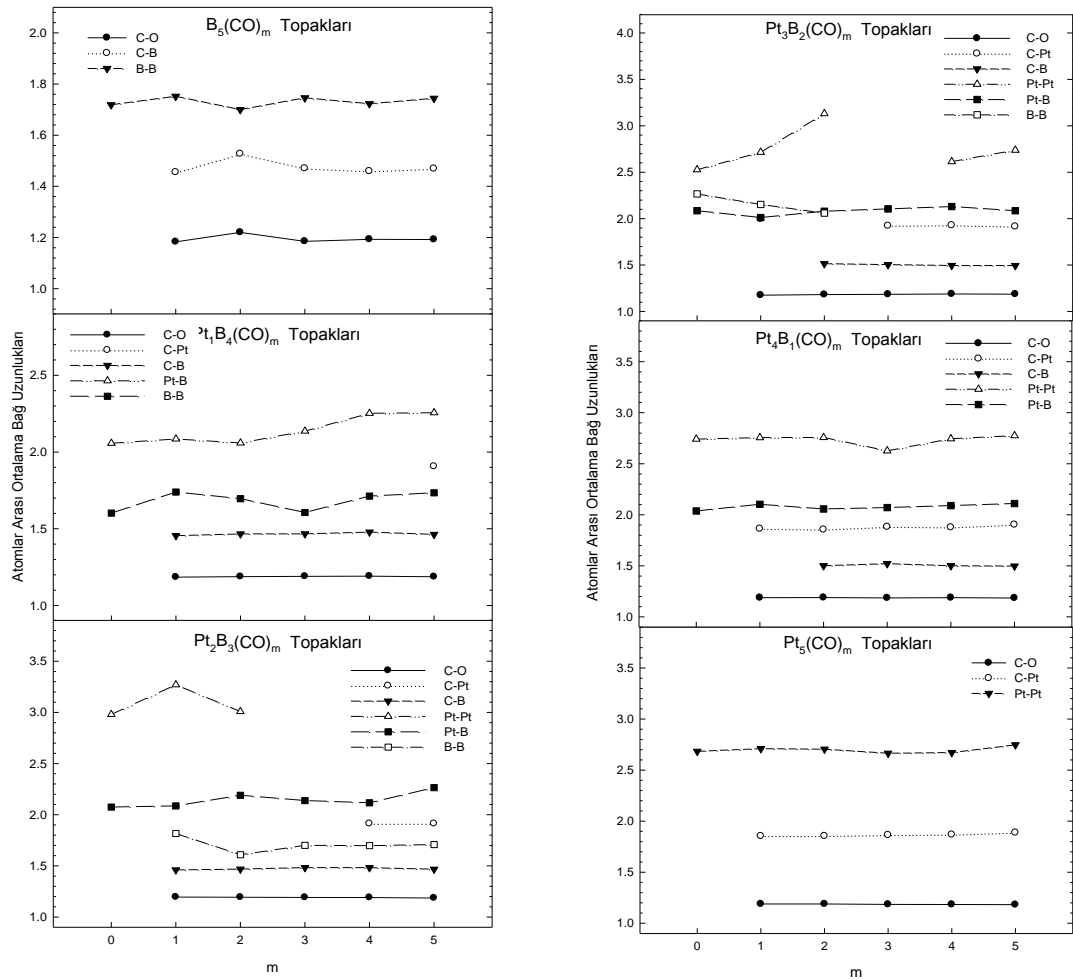
aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve $Pt_1B_4(CO)_m$ topaklarında 2.057-2.256 Å aralığında, $Pt_2B_3(CO)_m$ topaklarında 2.075–2.265 Å aralığında, $Pt_3B_2(CO)_m$ topaklarında 2.012-2.130 Å aralığında, $Pt_4B_1(CO)_m$ topaklarında 2.038-2.110 Å aralığında değişmiştir.

Tablo 3.18. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

x,y	m	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
0,5	0	2	-	-	-	-	-	1.719
0,5	1	2	1.183	-	1.455	-	-	1.752
0,5	2	2	1.220	-	1.527	-	-	1.700
0,5	3	2	1.185	-	1.470	-	-	1.746
0,5	4	2	1.193	-	1.459	-	-	1.723
0,5	5	2	1.192	-	1.469	-	-	1.744
1,4	0	1	-	-	-	-	2.057	1.602
1,4	1-I	1	1.185	-	1.455	-	2.085	1.739
1,4	1-II	1	1.178	1.958	-	-	2.074	1.693
1,4	2	1	1.188	-	1.466	-	2.059	1.696
1,4	3	1	1.190	-	1.467	-	2.136	1.606
1,4	4	1	1.191	-	1.478	-	2.252	1.713
1,4	5	1	1.187	1.906	1.463	-	2.256	1.734
2,3	0	2	-	-	-	2.980	2.075	2.501
2,3	1	2	1.195	-	1.460	3.270	2.086	1.816
2,3	2	2	1.193	-	1.468	3.008	2.190	1.608
2,3	3	2	1.191	-	1.483	-	2.138	1.700
2,3	4	2	1.190	1.912	1.482	-	2.116	1.697
2,3	5	2	1.186	1.912	1.467	-	2.265	1.708
3,2	0	1	-	-	-	2.527	2.085	2.266
3,2	1-I	1	1.175	1.997	-	2.715	2.012	2.152
3,2	1-II	1	1.186	-	1.489	3.153	2.060	1.908
3,2	2	1	1.182	-	1.514	3.131	2.080	2.059
3,2	3	1	1.185	1.923	1.504	-	2.105	-
3,2	4	1	1.188	1.928	1.495	2.614	2.130	-
3,2	5	1	1.186	1.915	1.494	2.737	2.085	-
4,1	0	2	-	-	-	2.741	2.038	-
4,1	1	2	1.188	1.863	-	2.756	2.103	-
4,1	2	2	1.189	1.855	1.501	2.757	2.057	-
4,1	3	2	1.186	1.882	1.521	2.626	2.071	-
4,1	4	2	1.188	1.877	1.501	2.745	2.090	-
4,1	5	2	1.185	1.903	1.497	2.775	2.110	-
5,0	0	1	-	-	-	2.684	-	-
5,0	1	1	1.189	1.854	-	2.710	-	-
5,0	2-I	1	1.189	1.855	-	2.705	-	-
5,0	2-II	1	1.186	1.865	-	2.614	-	-
5,0	2-III	1	1.188	1.860	-	2.652	-	-
5,0	3	1	1.185	1.864	-	2.665	-	-
5,0	4	1	1.184	1.868	-	2.672	-	-
5,0	5	1	1.182	1.888	-	2.747	-	-

B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve $B_5(CO)_m$ topaklarında 1.700-1.752 Å aralığında, $Pt_1B_4(CO)_m$ topaklarında 1.602-

1.739 Å aralığında, $Pt_2B_3(CO)_m$ topaklarında 1.608–2.501 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.27’deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_5(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



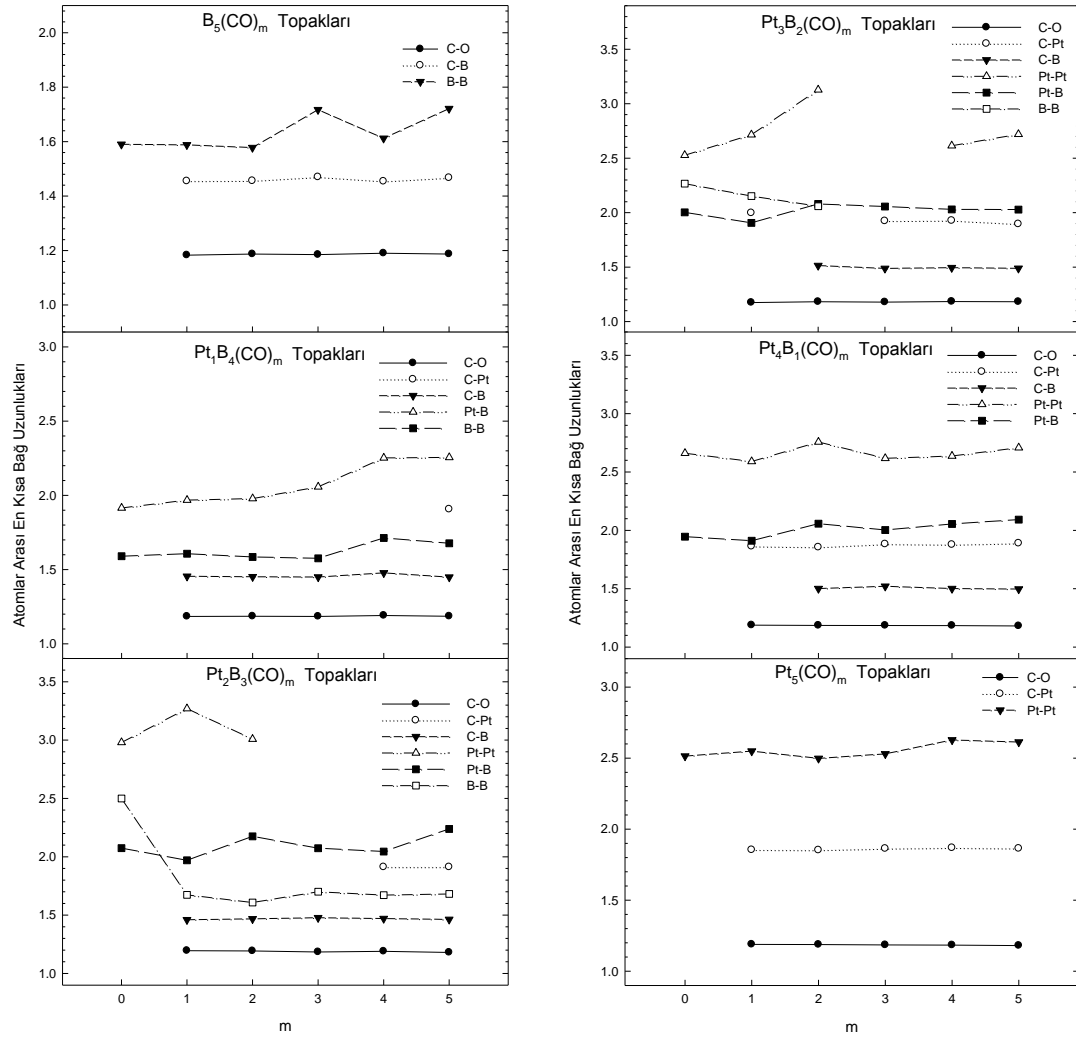
Şekil 3.27. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

Tablo 3.19. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

x,y	m	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
0,5	0	2	-	-	-	-	-	1.590
0,5	1	2	1.183	-	1.455	-	-	1.588
0,5	2	2	1.187	-	1.456	-	-	1.578
0,5	3	2	1.185	-	1.470	-	-	1.717
0,5	4	2	1.190	-	1.454	-	-	1.612
0,5	5	2	1.187	-	1.467	-	-	1.721
1,4	0	1	-	-	-	-	1.915	1.590
1,4	1-I	1	1.185	-	1.455	-	1.968	1.607
1,4	1-II	1	1.178	1.958	-	-	2.004	1.548
1,4	2	1	1.186	-	1.452	-	1.978	1.585
1,4	3	1	1.185	-	1.450	-	2.057	1.576
1,4	4	1	1.191	-	1.478	-	2.252	1.713
1,4	5	1	1.186	1.906	1.449	-	2.255	1.677
2,3	0	2	-	-	-	2.980	2.074	2.499
2,3	1	2	1.195	-	1.460	3.270	1.970	1.673
2,3	2	2	1.193	-	1.468	3.008	2.175	1.608
2,3	3	2	1.184	-	1.477	-	2.073	1.700
2,3	4	2	1.190	1.912	1.470	-	2.045	1.671
2,3	5	2	1.180	1.912	1.463	-	2.238	1.681
3,2	0	1	-	-	-	2.527	2.003	2.266
3,2	1-I	1	1.175	1.997	-	2.715	1.906	2.152
3,2	1-II	1	1.186	-	1.489	3.151	1.985	1.908
3,2	2	1	1.182	-	1.514	3.127	2.080	2.059
3,2	3	1	1.179	1.923	1.488	-	2.056	-
3,2	4	1	1.184	1.927	1.495	2.614	2.030	-
3,2	5	1	1.182	1.895	1.489	2.719	2.028	-
4,1	0	2	-	-	-	2.660	1.946	-
4,1	1	2	1.188	1.863	-	2.590	1.911	-
4,1	2	2	1.186	1.855	1.501	2.757	2.057	-
4,1	3	2	1.185	1.882	1.521	2.617	2.003	-
4,1	4	2	1.184	1.877	1.501	2.637	2.055	-
4,1	5	2	1.181	1.889	1.497	2.708	2.092	-
5,0	0	1	-	-	-	2.514	-	-
5,0	1	1	1.189	1.854	-	2.549	-	-
5,0	2-I	1	1.188	1.852	-	2.498	-	-
5,0	2-II	1	1.186	1.865	-	2.584	-	-
5,0	2-III	1	1.188	1.860	-	2.590	-	-
5,0	3	1	1.185	1.863	-	2.530	-	-
5,0	4	1	1.184	1.868	-	2.628	-	-
5,0	5	1	1.181	1.864	-	2.613	-	-

Tablo 3.19’da $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara yani atomlar arası en kısa bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmış ve $B_5-(CO)_m$ topaklarında 1.183–1.190 Å aralığında, $Pt_1B_4-(CO)_m$ topaklarında 1.178–1.191 Å aralığında, $Pt_2B_3-(CO)_m$ topaklarında 1.180–1.195 Å aralığında, $Pt_3B_2-(CO)_m$ topaklarında 1.175–1.186 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça

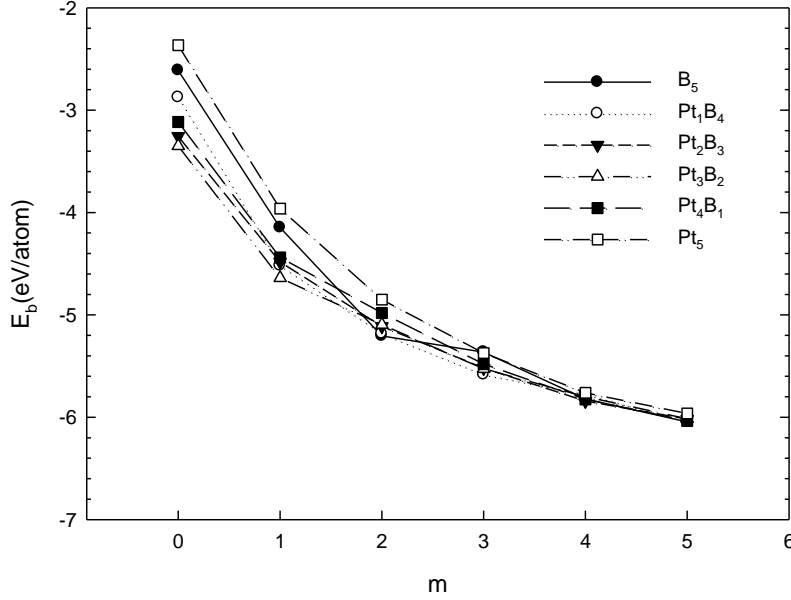
genelde artmakta sadece $Pt_1B_4(CO)_m$ ve $Pt_3B_2(CO)_m$ yapılarında azalma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.852-1.997 Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.450-1.521 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.28). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.498-3.270 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve $Pt_1B_4(CO)_m$ topaklarında 1.915-2.255 Å aralığında, $Pt_2B_3(CO)_m$ topaklarında 1.970–2.238 Å aralığında, $Pt_3B_2(CO)_m$ topaklarında 1.906-2.080 Å aralığında, $Pt_4B_1(CO)_m$ topaklarında 1.911-2.092 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve $B_5(CO)_m$ topaklarında 1.578-1.721 Å aralığında, $Pt_1B_4(CO)_m$ topaklarında 1.548–1.713 Å aralığında, $Pt_2B_3(CO)_m$ topaklarında 1.608-2.499 Å aralığında, $Pt_3B_2(CO)_m$ topaklarında 1.908-2.266 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.28'deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_5(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.28. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

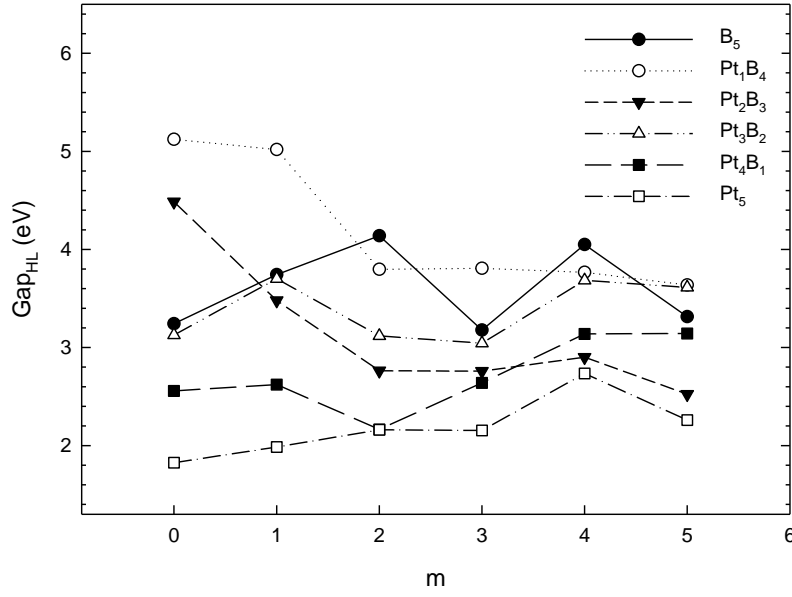
Tablo 3.17’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri görülmektedir. Şekil 3.29’da ise grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_5(CO)_m$ topaklarının bağlanma enerjisinin diğer yapılara göre daha büyük, $B_5(CO)_5$, $Pt_1B_4(CO)_5$, $Pt_2B_3(CO)_5$, $Pt_3B_2(CO)_5$ ve $Pt_4B_1(CO)_5$ topaklarının bağlanma enerjilerinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri azalmış ve $B_5(CO)_m$ topaklarında 2.612-6.046 eV aralığında, $Pt_1B_4(CO)_m$ topaklarında 2.875-6.042 eV aralığında, $Pt_2B_3(CO)_m$ topaklarında 3.255-6.018 eV aralığında, $Pt_3B_2(CO)_m$ topaklarında 3.350-6.016 eV aralığında ve

Pt₄B₁(CO)_m ve Pt₅(CO)_m topaklarında ise sırasıyla 3.115-6.035 eV aralığında ve 2.366-5.964 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.29. Pt_xB_y(CO)_m (m ≤ x+y=5) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjisi

Tablo 3.17’de Pt_xB_y(CO)_m (m ≤ x+y=5) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HLL}) değerlerine bakıldığında; B₅(CO)₁ topağının yani bir tane CO molekülü eklenmiş B₅ yapısının HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha büyük, Pt₅(CO)₁ topağının yani bir tane CO molekülü bağlanmış Pt₅ topağının HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Şekil 3.30’da görüldüğü gibi Pt₅(CO)_m serisinin m=0 ve m=1 değerindeki yapılarının HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmiş ve Pt₁B₄(CO)_m serisinin m=0 ve m=1 değerindeki yapılarının ise HOMO-LUMO enerji aralıklarının diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmiştir. B₅(CO)_m topaklarında 3.178-4.139 eV aralığında, Pt₁B₄(CO)_m topaklarında 3.638-5.122 eV aralığında Pt₂B₃(CO)_m topaklarında 2.523- 4.485 eV aralığında, Pt₃B₂(CO)_m topaklarında 3.043-3.819 eV aralığında, Pt₄B₁(CO)_m ve Pt₅(CO)_m topaklarında ise sırasıyla 2.163-3.142 eV aralığında ve 1.825-2.735 eV aralığında değerler almıştır (Tablo 3.17).

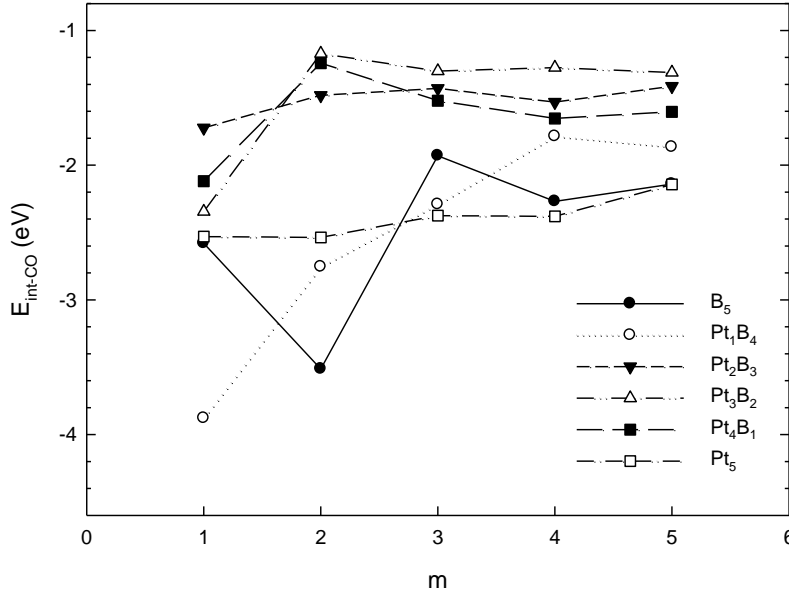


Şekil 3.30. Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=5) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

Tablo 3.20’de Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=5) topakları için hesaplanmış CO-etkileşme enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil 3.31’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; B₅(CO)₂ ve Pt₁B₄(CO)₁ topaklarının CO-etkileşmesinin diğer yapılara göre daha küçük, Pt₃B₂(CO)₂ ve Pt₄B₁(CO)₂ topaklarının CO-etkileşmesinin ise diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda CO molekülü sayısı arttıkça CO-etkileşmesinin arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla topaklara bağlanan CO molekülü sayısı arttıkça CO-etkileşmesi değerlerinin birbirine yaklaştığı gözlenmiştir. B₅(CO)_m topaklarında 1.930-3.513 eV aralığında, Pt₁B₄(CO)_m topaklarında 1.786-3.879 eV aralığında, Pt₂B₃(CO)_m topaklarında 1.414-1.723 eV aralığında, Pt₃B₂(CO)_m topaklarında 1.172-2.345 eV aralığında Pt₄B₁(CO)_m ve Pt₅(CO)_m topaklarında ise sırasıyla 1.242-2.119 eV aralığında ve 2.143-2.537 eV aralığında değerler almıştır.

Tablo 3.20. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

x,y	m	SÇ	E_{int-CO}	x,y	m	SÇ	E_{int-CO}	x,y	m	SÇ	E_{int-CO}
0,5	1	2	-2.580	1,4	1-I	1	-3.879	2,3	1	2	-1.723
0,5	2	2	-3.513	1,4	1-II	1	-3.669	2,3	2	2	-1.482
0,5	3	2	-1.930	1,4	2	1	-2.755	2,3	3	2	-1.430
0,5	4	2	-2.269	1,4	3	1	-2.291	2,3	4	2	-1.532
0,5	5	2	-2.140	1,4	4	1	-1.786	2,3	5	2	-1.414
				1,4	5	1	-1.866				
x,y	m	SÇ	E_{int-CO}	x,y	m	SÇ	E_{int-CO}	x,y	m	SÇ	E_{int-CO}
3,2	1-I	1	-2.345	4,1	1	2	-2.119	5,0	1	1	-2.531
3,2	1-II	1	-1.437	4,1	2	2	-1.242	5,0	2-I	1	-2.537
3,2	2	1	-1.172	4,1	3	2	-1.521	5,0	2-II	1	-2.531
3,2	3	1	-1.301	4,1	4	2	-1.653	5,0	2-III	1	-2.358
3,2	4	1	-1.276	4,1	5	2	-1.604	5,0	3	1	-2.375
3,2	5	1	-1.312					5,0	4	1	-2.380
								5,0	5	1	-2.143

**Şekil 3.31.** $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

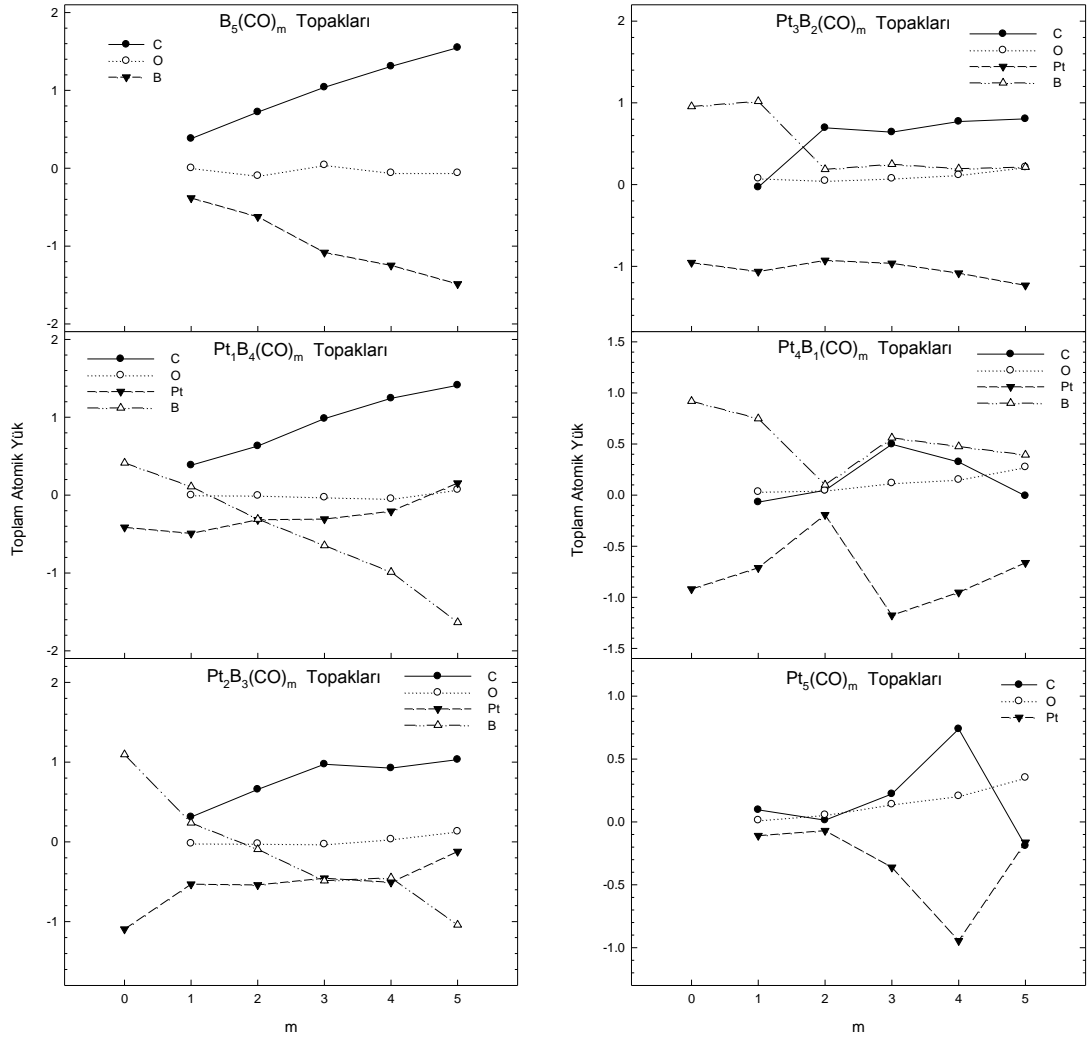
Tablo 3.21’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=5$) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve B atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında; $B_5(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomunun elektron verici olduğu, B atomunun ve O atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve C atomu arasında elektron alış veriş olduğu görülmektedir. $Pt_1B_4(CO)_m$ topaklarında ise CO molekülü sayısı arttıkça Pt atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, O atomu ve B atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. C ve B atomu arasında ise karşılıklı bir elektron alışverişi olduğu gözlenmiştir.

Pt₂B₃(CO)_m topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, O atomunun kısmen olmakla birlikte Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Pt ve B atomu arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu, B atomu ve C atomu arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.21. Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=5) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

x,y	m	C	O	Pt	B	x,y	m	C	O	Pt	B
0,5	1	0.381	0.002	-	-0.383	1,4	0	-	-	-0.414	0.414
0,5	2	0.721	-0.097	-	-0.624	1,4	1-I	0.384	-0.001	-0.492	0.109
0,5	3	1.040	0.042	-	-1.082	1,4	1-II	0.010	0.070	-0.425	0.345
0,5	4	1.309	-0.061	-	-1.248	1,4	2	0.631	-0.006	-0.317	-0.308
0,5	5	1.548	-0.061	-	-1.487	1,4	3	0.983	-0.028	-0.308	-0.647
						1,4	4	1.244	-0.047	-0.208	-0.989
						1,4	5	1.411	0.070	0.154	-1.635
x,y	m	C	O	Pt	B	x,y	m	C	O	Pt	B
2,3	0	-	-	-1.095	1.095	3,2	0	-	-	-0.955	0.955
2,3	1	0.311	-0.020	-0.531	0.239	3,2	1-I	-0.032	0.076	-1.064	1.019
2,3	2	0.657	-0.023	-0.540	-0.094	3,2	1-II	0.361	0.004	-0.580	0.215
2,3	3	0.973	-0.030	-0.456	-0.487	3,2	2	0.694	0.047	-0.928	0.186
2,3	4	0.925	0.033	-0.508	-0.450	3,2	3	0.641	0.075	-0.964	0.248
2,3	5	1.031	0.131	-0.121	-1.041	3,2	4	0.771	0.118	-1.084	0.194
						3,2	5	0.804	0.214	-1.233	0.214
x,y	m	C	O	Pt	B	x,y	m	C	O	Pt	B
4,1	0	-	-	-0.919	0.919	5,0	1	0.096	0.013	-0.109	-
4,1	1	-0.069	0.033	-0.712	0.749	5,0	2-I	0.014	0.056	-0.070	-
4,1	2	0.047	0.045	-0.192	0.100	5,0	2-II	0.311	0.060	-0.372	-
4,1	3	0.498	0.117	-1.176	0.561	5,0	2-III	0.079	0.064	-0.143	-
4,1	4	0.324	0.152	-0.952	0.476	5,0	3	0.222	0.140	-0.361	-
4,1	5	-0.007	0.275	-0.662	0.394	5,0	4	0.739	0.206	-0.945	-
						5,0	5	-0.190	0.352	-0.162	-

Pt₃B₂(CO)_m topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomu, C atomu ve B atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu görülmektedir. Pt-B ve Pt-C atomları arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir. Pt₄B₁(CO)_m topaklarında da Pt₃B₂(CO)_m topaklarında olduğu gibi CO molekülü sayısı arttıkça O atomu, C atomu ve B atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu görülmektedir. Pt-B ve Pt-C atomları arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir. Pt₅(CO)_m topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomu ve O atomunun elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve C atomu arasında elektron alış verişi olduğu görülmektedir.



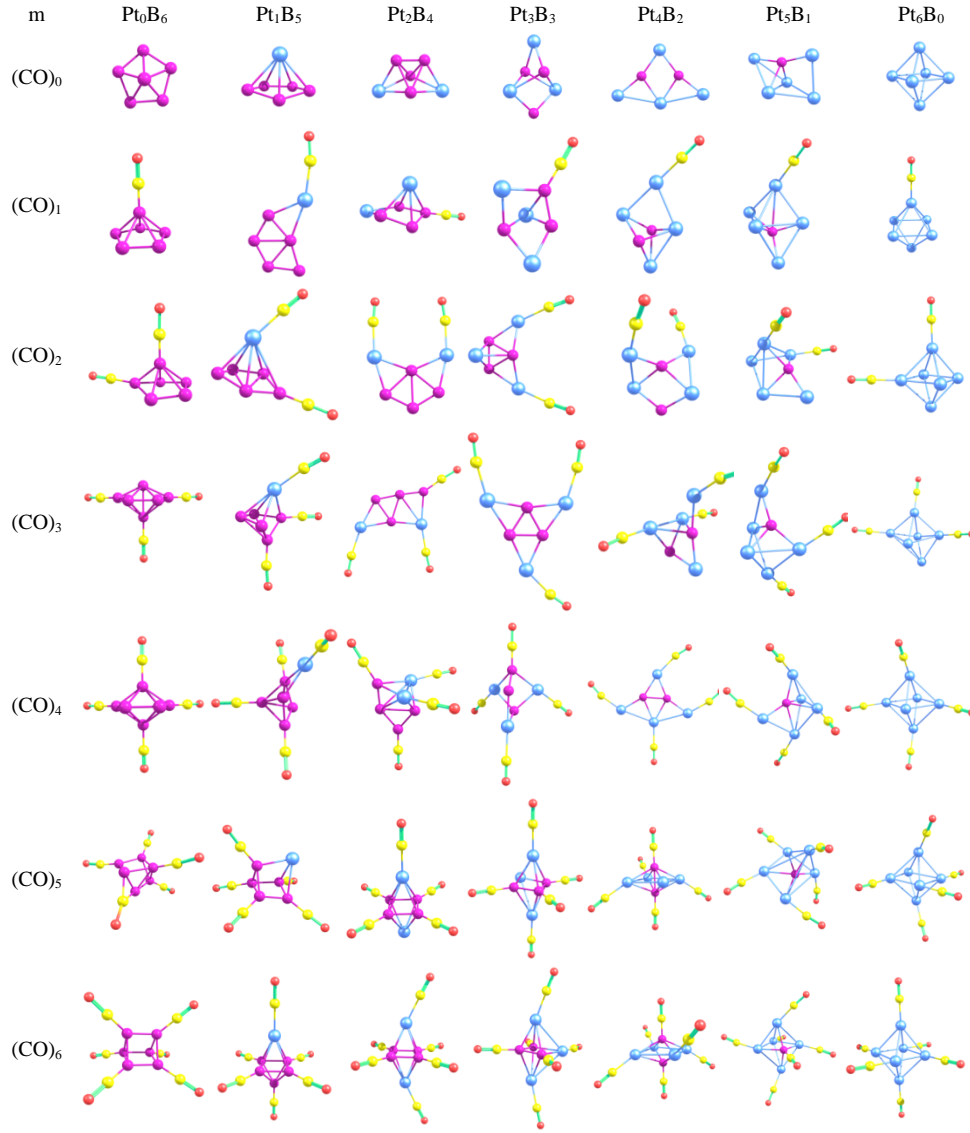
Şekil 3.32. Pt_xB_y(CO)_m (m ≤ x+y=5) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

3.7. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topakları

Bu bölümde $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) yapıları ayrıntılı olarak incelendi. İlk olarak, altı tane B atomu, üzerinde CO molekülü yokken sekiz yüzlü (octahedral) kafes şeklindeki koordinatları verilerek hesaplandı. Ardından altı tane B atomu üzerine bir tane CO molekülü bağlandı ve hesaplama yapıldı. Daha sonra yine altı tane B atomu üzerine iki tane CO molekülü simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Böylece altı tane B atomu üzerindeki CO sayıları teker teker arttırılarak yedi tane $B_6(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Aynı işlem altı tane Pt atomu için de gerçekleştirildi ve yedi tane $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bir sonraki aşamada içinde bir tane Pt atomu ve beş tane B atomu bulunan altılı kafes molekül (PtB_5) üzerine aynı işlem uygulanarak izomerleri ile birlikte yedi tane $PtB_5(CO)_m$ ($m \leq x+y$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bu şekilde Pt atomu sayısı arttırılıp B atomu sayısı azaltılarak Şekil 3.33'de de görüldüğü gibi $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) yapılarının optimize geometrileri elde edildi.

Bu yapılara bakıldığında Şekil 3.33'de görüldüğü gibi bütün yapılara CO molekülü bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin genellikle değiştiği, farklı geometrilere sahip olduğu, bazı yapıların düzlemsel, bazı yapıların yarı düzlemsel, bazı yapıların üç boyutlu beşgen piramit yapıya ve bazılarının ise yine üç boyutlu farklı şekillere sahip olduğu gözlemlendi. Başlangıçta koordinatları sekiz yüzlü oktahedral yapıda verilen $B_6(CO)_6$ yapısının optimize edildikten sonra merkez geometrisinin beş yüzlü prizma şeklini aldığı görüldü. $B_6(CO)_m$ serisinin diğer yapılarının ise oktahedral ve yarı düzlemsel şeklini aldığı gözlemlendi. Bu yapılara Pt atomu ilave edilip arttırıldıktan sonra ise yapıların düzlemsel, yarı düzlemsel ve üç boyutlu farklı şekillere sahip olduğu görüldü. $Pt_6(CO)_m$ serisinin başlangıçta verilen geometrilerinin optimize edildikten sonra değişmediği geometrik yapısını koruduğu gözlemlendi. Sadece $m=3$ yapısının merkez geometrisinin biraz genişlediği, Pt atomlarının birbirinden fazlaca uzaklaştığı gözlemlendi. Bazı yapılarda da CO moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre şeklini değiştirdiği gözlemlendi. Bütün yapıların C_2 , C_s , C_∞ , S_2 , S_4 ve D_3 nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında on bir tane negatif

frekansa rastlandı. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 1A ve 2A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi (Tablo 3.22).



Şekil 3.33. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Tablo 3.22. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler

	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{PHL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
$B_6(CO)_m$												
0	1	C_S	1A	-444.425	-444.963	-19.035	-3.172	-9.568	-3.188	6.380	215	1066
1	1	C_S	1A	-1033.325	-1034.078	-34.643	-4.330	-9.469	-3.063	6.405	40	1979
2-I	1	C_S	1A	-1622.001	-1623.014	-50.028	-5.003	-8.945	-3.402	5.543	56	2034
2-II	1	C_S	1A	-1621.200	-1622.184	-49.227	-4.923	-8.371	-3.661	4.710	64	2011
3-I	1	C_S	1A	-2210.095	-2211.347	-64.830	-5.403	-8.369	-3.585	4.783	44	2040
3-II	1	C_S	1A	-2209.539	-2210.775	-64.274	-5.356	-8.475	-3.511	4.963	52	2019
4-I	1	C_S	1A	-2798.153	-2799.641	-79.596	-5.685	-8.612	-3.142	5.470	43	2029
4-II	1	C_S	1A	-2796.904	-2798.344	-78.347	-5.596	-8.407	-3.510	4.896	43	2042

Tablo 3.22. 'nin Devami

	SC	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm ⁻¹)	F_{max} (cm ⁻¹)	
	5	1	C _s	¹ A	-3385.739	-3387.449	-93.891	-5.868	-7.898	-3.920	3.978	44	2027
	6	1	D ₃	¹ A	-3974.819	-3976.774	-109.679	-6.093	-7.278	-3.392	3.886	30	2042
Pt ₁ B ₃ (CO) _m													
	0	2	C _s	² A	-3630.966	-3631.387	-19.540	-3.257	-6.570	-3.044	3.525	142	1178
	1-I	2	C _s	² A	-4220.299	-4220.961	-35.581	-4.448	-7.567	-3.652	3.915	46	1959
	1-II	2	C _s	² A	-4218.496	-4219.135	-33.778	-4.222	-6.214	-3.736	2.477	69	1947
	2-I	2	C _s	² A	-4808.032	-4808.914	-50.023	-5.002	-6.688	-3.461	3.227	34	1982
	2-II	2	C _s	² A	-4806.926	-4807.783	-48.917	-4.892	-6.625	-3.656	2.969	48	1980
	3-I	2	C _s	² A	-5396.550	-5397.687	-65.249	-5.437	-6.281	-3.890	2.391	26	2010
	3-II	2	C _s	² A	-5395.352	-5396.449	-64.051	-5.338	-6.684	-3.973	2.711	37	2008
	4-I	2	C _s	² A	-5984.472	-5985.828	-79.880	-5.706	-6.691	-3.546	3.144	19	2037
	4-II	2	C _s	² A	-5984.147	-5985.489	-79.555	-5.682	-6.590	-3.794	2.797	24	2025
	5	2	C _s	² A	-6572.280	-6573.884	-94.396	-5.900	-6.277	-3.664	2.613	31	2014
	6	2	C ₂	² A	-7160.481	-7162.249	-109.305	-6.073	-5.017	-3.872	1.145	39 ⁽²⁾	2033
Pt ₂ B ₄ (CO) _m													
	0	1	C _s	¹ A	-6815.751	-6816.081	-18.289	-3.048	-7.617	-3.317	4.300	89	1251
	1-I	1	C _∞	¹ A	-7405.736	-7406.312	-34.982	-4.373	-7.355	-3.749	3.606	58 ⁽¹⁾	1978
	1-II	1	C _s	¹ A	-7403.949	-7404.478	-33.195	-4.149	-7.935	-3.604	4.331	46 ⁽¹⁾	1951
	2-I	1	C ₂	¹ A	-7995.420	-7996.220	-51.375	-5.137	-7.717	-3.773	3.945	28	1969
	2-II	1	C _s	¹ A	-7992.516	-7993.246	-48.471	-4.847	-8.433	-3.747	4.686	36 ⁽¹⁾	1967
	3-I	1	C _s	¹ A	-8583.326	-8584.357	-65.989	-5.499	-8.106	-4.314	3.791	25	1982
	3-II	1	C _s	¹ A	-8582.036	-8583.062	-64.699	-5.392	-7.792	-4.188	3.604	29	1966
	4-I	1	C _s	¹ A	-9171.193	-9172.463	-80.565	-5.755	-7.826	-3.956	3.869	29	2005
	4-II	1	C _s	¹ A	-9170.981	-9172.228	-80.353	-5.739	-7.729	-4.084	3.646	30	2001
	5	1	C _s	¹ A	-9757.714	-9759.187	-93.794	-5.862	-6.751	-4.404	2.347	40 ⁽¹⁾	2002
	6	1	C _s	¹ A	-10346.491	-10348.195	-109.279	-6.071	-7.198	-4.568	2.630	40	2016
Pt ₃ B ₃ (CO) _m													
	0	2	C _s	² A	-10004.604	-10004.873	-21.106	-3.518	-5.929	-2.621	3.308	35	665
	1-I	2	C _s	² A	-10592.780	-10593.304	-35.990	-4.499	-5.867	-3.412	2.455	47	1932
	1-II	2	C _s	² A	-10592.358	-10592.808	-35.568	-4.446	-6.012	-3.154	2.858	16	1934
	2-I	2	C _s	² A	-11180.780	-11181.471	-50.699	-5.070	-6.603	-3.384	3.219	33	1953
	2-II	2	C _s	² A	-11180.619	-11181.319	-50.538	-5.054	-6.422	-3.404	3.018	30	1943
	3-I	2	C _s	² A	-11769.733	-11770.665	-66.360	-5.530	-6.765	-3.515	3.250	24	1959
	3-II	2	C _s	² A	-11768.893	-11769.851	-65.520	-5.460	-6.219	-3.795	2.424	18	1965
	4-I	2	C _s	² A	-12357.346	-12358.481	-80.682	-5.763	-6.746	-3.712	3.034	28	1983
	4-II	2	C _s	² A	-12356.865	-12358.002	-80.201	-5.729	-7.045	-4.293	2.752	18	1973
	5	2	C _s	² A	-12944.330	-12945.689	-94.374	-5.898	-6.118	-4.194	1.924	6	2009
	6	2	C _s	² A	-13532.437	-13534.007	-109.189	-6.066	-6.150	-4.259	1.891	17	2007
Pt ₄ B ₂ (CO) _m													
	0	1	C _s	¹ A	-13191.953	-13192.203	-22.419	-3.737	-6.410	-3.219	3.191	38	993
	1-I	1	C _s	¹ A	-13778.572	-13779.002	-35.746	-4.468	-7.080	-4.052	3.028	36	1942
	1-II	1	C _s	¹ A	-13778.013	-13778.465	-35.187	-4.398	-6.326	-3.717	2.609	28	1933
	2-I	1	C ₂	¹ A	-14367.688	-14368.307	-51.571	-5.157	-7.181	-3.569	3.612	25	1949
	2-II	1	C ₂	¹ A	-14367.585	-14368.218	-51.468	-5.147	-7.013	-3.601	3.412	24	1951
	3-I	1	C _s	¹ A	-14955.753	-14956.553	-66.344	-5.529	-7.262	-3.386	3.876	32 ⁽¹⁾	1955
	3-II	1	C _s	¹ A	-14955.474	-14956.281	-66.065	-5.505	-7.006	-3.520	3.486	18	1970
	4-I	1	C _s	¹ A	-15543.904	-15544.930	-81.204	-5.800	-7.347	-4.046	3.301	6	1969
	4-II	1	C _s	¹ A	-15543.503	-15544.511	-80.803	-5.772	-7.493	-3.738	3.754	21	1969
	5	1	C _s	¹ A	-16130.125	-16131.384	-94.133	-5.883	-6.920	-4.203	2.716	31	1982
	6	1	C ₂	¹ A	-16718.561	-16720.029	-109.277	-6.071	-7.422	-4.331	3.091	30	1993
Pt ₅ B ₁ (CO) _m													
	0	2	C _s	² A	-16374.551	-16374.717	-18.981	-3.164	-5.817	-3.980	1.837	35	852
	1-I	2	C _s	² A	-16963.412	-16963.785	-34.551	-4.319	-5.926	-3.882	2.043	33	1926
	1-II	2	C _s	² A	-16961.171	-16961.529	-32.310	-4.039	-5.454	-3.768	1.686	27 ⁽¹⁾	1929
	2-I	2	C _s	² A	-17552.138	-17552.717	-49.985	-4.998	-6.264	-3.642	2.622	26	1954
	2-II	2	C _s	² A	-17551.493	-17552.035	-49.340	-4.934	-6.045	-4.190	1.855	31 ⁽¹⁾	1937

Tablo 3.22. 'nin Devamı

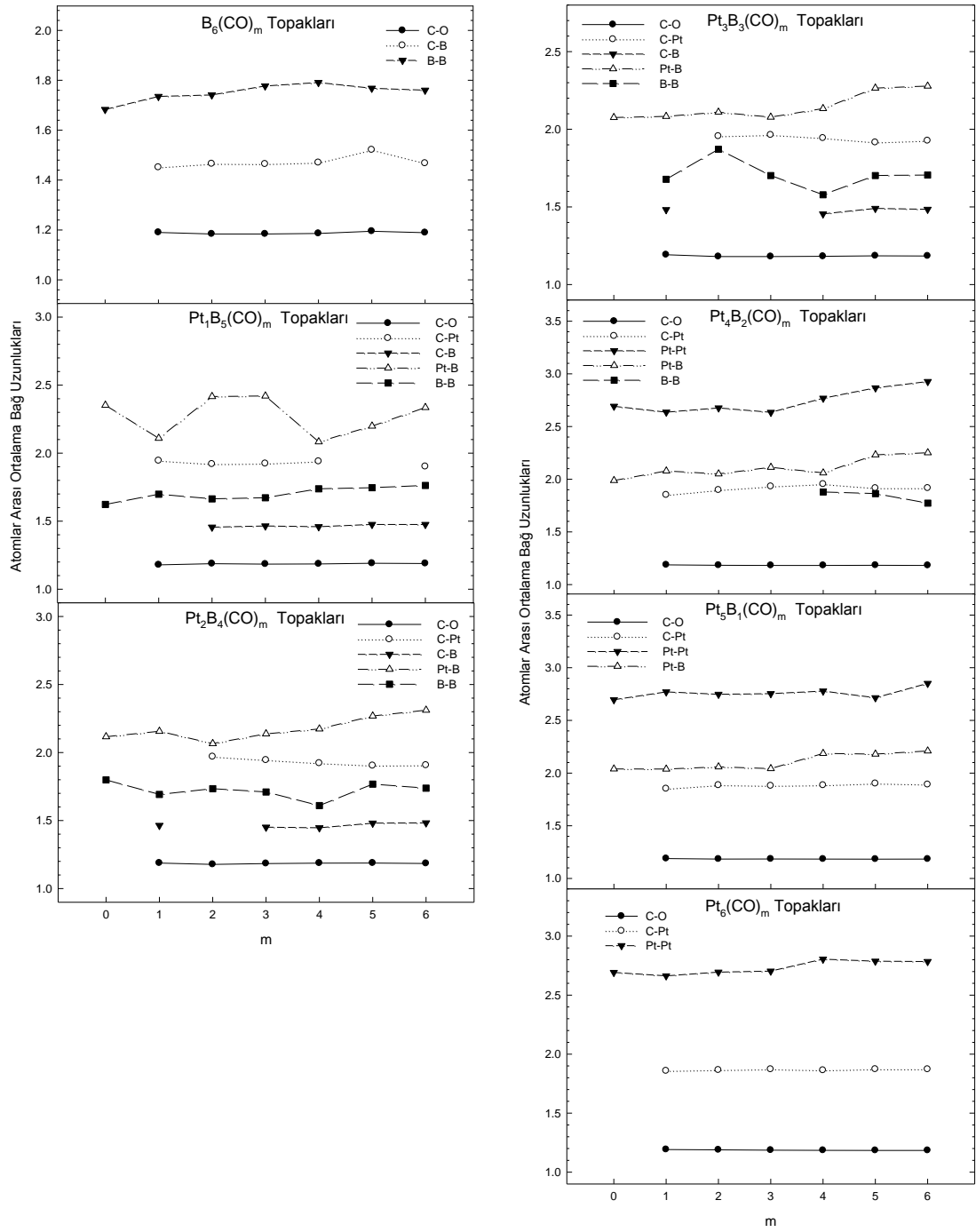
	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
3-I	2	C ₂	² A	-18140.785	-18141.571	-65.340	-5.445	-6.509	-3.701	2.808	18	1958
3-II	2	C _s	² A	-18140.659	-18141.435	-65.214	-5.435	-6.597	-3.671	2.927	10	1962
4-I	2	C _s	² A	-18729.044	-18730.013	-80.308	-5.736	-6.832	-3.601	3.231	10	1965
4-II	2	C _s	² A	-18729.040	-18730.013	-80.304	-5.736	-6.907	-3.471	3.436	20	1966
5	2	C _s	² A	-19317.142	-19318.289	-95.114	-5.945	-7.005	-3.669	3.336	8	1966
6	2	C _s	² A	-19904.154	-19905.526	-108.835	-6.046	-6.811	-4.384	2.428	21	1969
Pt ₆ (CO) _m												
0	1	S ₄	¹ A	-19556.663	-19556.746	-15.057	-2.510	-5.107	-3.683	1.424	80	192
1	1	C _s	¹ A	-20145.807	-20146.089	-30.909	-3.864	-5.511	-4.187	1.324	40	1902
2-I	1	C ₂	¹ A	-20734.824	-20735.305	-46.635	-4.663	-6.019	-4.660	1.359	28	1926
2-II	1	C _s	¹ A	-20734.412	-20734.885	-46.223	-4.622	-5.756	-4.623	1.134	10 ⁽¹⁾	1921
3-I	1	C _s	¹ A	-21323.708	-21324.384	-62.227	-5.186	-6.813	-5.000	1.813	20 ⁽¹⁾	1948
3-II	1	C _s	¹ A	-21323.531	-21324.225	-62.051	-5.171	-6.016	-4.808	1.207	25	1946
4-I	1	C _s	¹ A	-21912.336	-21913.231	-77.564	-5.540	-6.351	-4.895	1.456	18	1960
4-II	1	C ₂	¹ A	-21912.087	-21912.953	-77.314	-5.522	-6.535	-5.310	1.225	14	1961
5	1	C _s	¹ A	-22501.109	-22502.227	-93.045	-5.815	-6.569	-4.997	1.572	22	1965
6	1	S ₂	¹ A	-23089.618	-23090.918	-108.263	-6.015	-6.418	-4.914	1.504	11	1976

Tablo 3.23'de belirtilen Pt_xB_y(CO)_m (m≤x+y=6) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde artmış ve B₆(CO)_m topaklarında 1.184-1.195 Å aralığında, Pt₁B₅(CO)_m topaklarında 1.179-1.191 Å aralığında, Pt₂B₄(CO)_m topaklarında 1.178–1.188 Å aralığında, Pt₃B₃(CO)_m topaklarında 1.180-1.192 Å aralığında, Pt₄B₂(CO)_m topaklarında 1.180–1.187 Å aralığında, Pt₅B₁(CO)_m topaklarında 1.182-1.189 Å aralığında ve Pt₆(CO)_m topaklarında 1.184–1.192 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmakta sadece Pt₅B₁(CO)_m ve Pt₆(CO)_m yapılarında artma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.850-2.048 Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış, sadece Pt₄B₂(CO)_m ve Pt₅B₁(CO)_m yapılarında azalma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.444-1.538 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.34). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda sadece Pt₄B₂(CO)_m, Pt₅B₁(CO)_m, Pt₆(CO)_m yapılarında 2.619-2.927 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.988–2.420 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve B₆(CO)_m topaklarında 1.670-1.791 Å aralığında, bu tablodaki bütün topaklarda 1.610-1.799 Å aralığında değişmiştir.

Tablo 3.23. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

$B_6(CO)_m$	C-O	B-C	B-B	$Pt_1B_5(CO)_m$	C-O	Pt-C	B-C	Pt-B	B-B	$Pt_6(CO)_m$	C-O	Pt-C	Pt-Pt
0			1.683	0				2.352	1.623	0			2.692
1	1.190	1.451	1.735	1-I	1.179	1.944		2.109	1.698	1	1.192	1.858	2.663
2-I	1.184	1.465	1.741	1-II	1.186		1.489	2.268	1.665	2-I	1.189	1.865	2.695
2-II	1.185	1.469	1.670	2-I	1.188	1.919	1.456	2.416	1.664	2-II	1.190	1.855	2.742
3-I	1.184	1.464	1.777	2-II	1.181	1.915	1.487	2.350	1.650	3-I	1.186	1.871	2.703
3-II	1.185	1.475	1.742	3-I	1.185	1.923	1.465	2.420	1.672	3-II	1.187	1.859	2.716
4-I	1.186	1.470	1.791	3-II	1.184	1.934	1.473	2.309	1.755	4-I	1.185	1.863	2.805
4-II	1.192	1.466	1.780	4-I	1.186	1.939	1.459	2.083	1.738	4-II	1.184	1.887	2.719
5	1.195	1.521	1.768	4-II	1.186	1.924	1.461	2.188	1.776	5	1.184	1.872	2.787
6	1.189	1.467	1.760	5	1.191		1.476	2.199	1.746	6	1.184	1.871	2.784
				6	1.189	1.901	1.476	2.335	1.763				
$Pt_3B_4(CO)_m$	C-O	Pt-C	B-C	Pt-B	B-B	$Pt_3B_3(CO)_m$	C-O	Pt-C	B-C	Pt-B	B-B		
0				2.116	1.799	0					2.076		
1-I	1.188		1.464	2.156	1.692	1-I	1.192		1.482	2.083	1.678		
1-II	1.179	1.965		2.139	1.779	1-II	1.180	1.985		2.095			
2-I	1.178	1.969		2.066	1.734	2-I	1.180	1.955		2.110	1.871		
2-II	1.178	1.964		2.186	1.625	2-II	1.182	1.944		2.082	1.825		
3-I	1.184	1.944	1.451	2.137	1.710	3-I	1.180	1.963		2.078	1.702		
3-II	1.188	2.048	1.551	2.285	1.671	3-II	1.192	1.914	1.470	2.104	1.661		
4-I	1.187	1.921	1.447	2.173	1.610	4-I	1.182	1.943	1.455	2.133	1.578		
4-II	1.184	1.952	1.472	2.107	1.764	4-II	1.187	1.934	1.444	2.160	1.643		
5	1.188	1.904	1.481	2.268	1.768	5	1.185	1.915	1.490	2.265	1.702		
6	1.185	1.906	1.483	2.311	1.738	6	1.184	1.926	1.484	2.278	1.705		
$Pt_4B_2(CO)_m$	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B	$Pt_5B_1(CO)_m$	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	
0				2.692	1.988		0				2.696	2.039	
1-I	1.187	1.850		2.636	2.078		1-I	1.189	1.851		2.770	2.038	
1-II	1.186		1.505	2.818	2.068	2.083	1-II	1.182		1.538	2.775	2.138	
2-I	1.183	1.897		2.676	2.050		2-I	1.184	1.885		2.747	2.059	
2-II	1.184	1.913		2.619	2.054		2-II	1.186	1.874		2.818	2.140	
3-I	1.182	1.931		2.634	2.113		3-I	1.185	1.879		2.754	2.042	
3-II	1.181	1.943		2.788	2.087		3-II	1.184	1.873		2.637	2.083	
4-I	1.182	1.953		2.769	2.060	1.879	4-I	1.184	1.884		2.778	2.186	
4-II	1.180	1.937		2.680	2.134	1.951	4-II	1.184	1.892		2.649	2.088	
5	1.183	1.914	1.496	2.867	2.231	1.863	5	1.183	1.901		2.715	2.180	
6	1.182	1.915	1.485	2.927	2.251	1.773	6	1.184	1.891	1.514	2.851	2.210	

Şekil 3.34'deki grafiğe bakıldığında; genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_6(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



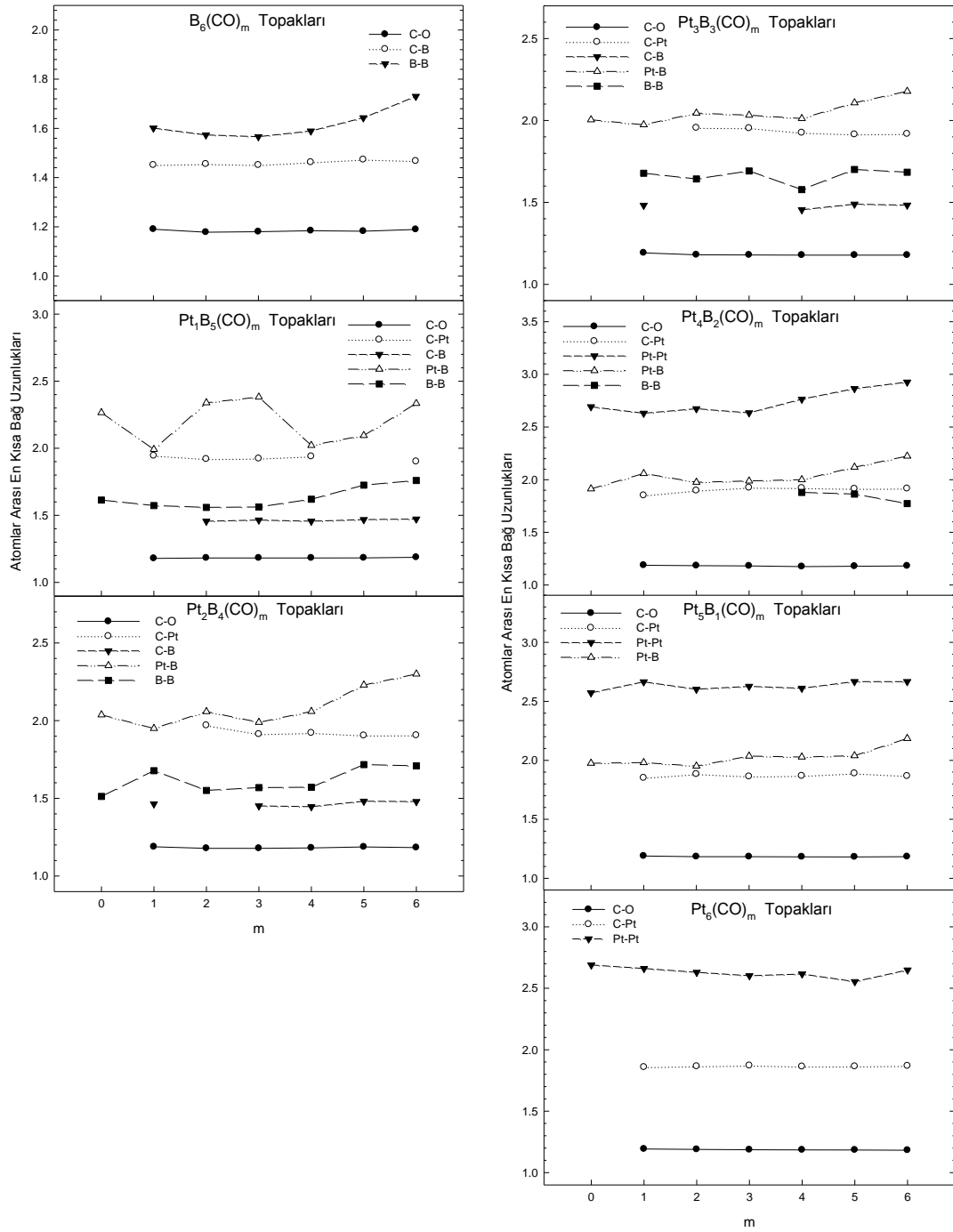
Şekil 3.34. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

Tablo 3.24. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B		SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B
$B_6(CO)_m$							$Pt_1B_5(CO)_m$								
0	1						1.648	0	2					2.265	1.614
1	1	1.190		1.451			1.601	1-I	2	1.179	1.944			1.991	1.573
2-I	1	1.178		1.455			1.573	1-II	2	1.186		1.489		2.188	1.625
2-II	1	1.185		1.469			1.640	2-I	2	1.182	1.919	1.456		2.339	1.559
3-I	1	1.180		1.451			1.566	2-II	2	1.180	1.915	1.487		2.226	1.586
3-II	1	1.183		1.468			1.606	3-I	2	1.182	1.923	1.465		2.381	1.562
4-I	1	1.184		1.462			1.589	3-II	2	1.181	1.934	1.470		2.210	1.582
4-II	1	1.192		1.466			1.766	4-I	2	1.182	1.939	1.456		2.021	1.620
5	1	1.182		1.473			1.643	4-II	2	1.183	1.924	1.449		2.033	1.624
6	1	1.189		1.467			1.730	5	2	1.183		1.468		2.095	1.725
								6	2	1.187	1.901	1.472		2.334	1.760
$Pt_2B_4(CO)_m$							$Pt_3B_3(CO)_m$								
0	1					2.037	1.512	0	2					2.004	
1-I	1	1.188		1.464		1.950	1.678	1-I	2	1.192		1.482		1.974	1.678
1-II	1	1.179	1.965			2.027	1.516	1-II	2	1.180	1.985			2.005	
2-I	1	1.178	1.969			2.058	1.551	2-I	2	1.180	1.955			2.045	1.643
2-II	1	1.178	1.962			2.126	1.571	2-II	2	1.182	1.943			1.953	1.611
3-I	1	1.178	1.913	1.451		1.989	1.569	3-I	2	1.179	1.953			2.032	1.692
3-II	1	1.178	1.922	1.551		2.087	1.553	3-II	2	1.184	1.914	1.457		1.969	1.661
4-I	1	1.181	1.921	1.446		2.059	1.571	4-I	2	1.178	1.925	1.455		2.012	1.578
4-II	1	1.178	1.951	1.462		1.982	1.608	4-II	2	1.179	1.927	1.444		2.005	1.568
5	1	1.187	1.904	1.481		2.229	1.717	5	2	1.178	1.915	1.489		2.108	1.701
6	1	1.183	1.905	1.479		2.300	1.709	6	2	1.178	1.918	1.483		2.178	1.684
$Pt_4B_2(CO)_m$							$Pt_5B_1(CO)_m$								
0	1				2.692	1.913		0	2				2.572	1.975	
1-I	1	1.187	1.850		2.630	2.058		1-I	2	1.189	1.851			2.665	1.981
1-II	1	1.186		1.505	2.817	1.974	2.083	1-II	2	1.182		1.538		2.615	2.114
2-I	1	1.183	1.896		2.673	1.975		2-I	2	1.183	1.883			2.602	1.951
2-II	1	1.183	1.882		2.619	1.983		2-II	2	1.186	1.874			2.746	1.970
3-I	1	1.181	1.924		2.634	1.987		3-I	2	1.183	1.863			2.627	2.036
3-II	1	1.176	1.921		2.709	1.913		3-II	2	1.183	1.856			2.623	1.934
4-I	1	1.175	1.920		2.764	2.000	1.879	4-I	2	1.182	1.868			2.611	2.028
4-II	1	1.178	1.903		2.618	2.022	1.951	4-II	2	1.182	1.886			2.606	2.020
5	1	1.178	1.913	1.484	2.864	2.118	1.863	5	2	1.181	1.889			2.667	2.039
6	1	1.181	1.915	1.485	2.926	2.223	1.773	6	2	1.183	1.866	1.514	2.667	2.185	
$Pt_6(CO)_m$															
0	1				2.689										
1	1	1.192	1.858		2.661										
2-I	1	1.189	1.865		2.630										
2-II	1	1.190	1.854		2.505										
3-I	1	1.186	1.871		2.602										
3-II	1	1.186	1.856		2.529										
4-I	1	1.185	1.863		2.616										
4-II	1	1.183	1.878		2.534										
5	1	1.184	1.864		2.554										
6	1	1.182	1.868		2.649										

Tablo 3.24’de verilen $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde birbirine yakın değerler almış ve $B_6(CO)_m$ topaklarında 1.178-1.192 Å aralığında, $Pt_1B_5(CO)_m$ topaklarında 1.179-1.187 Å aralığında, $Pt_2B_4(CO)_m$

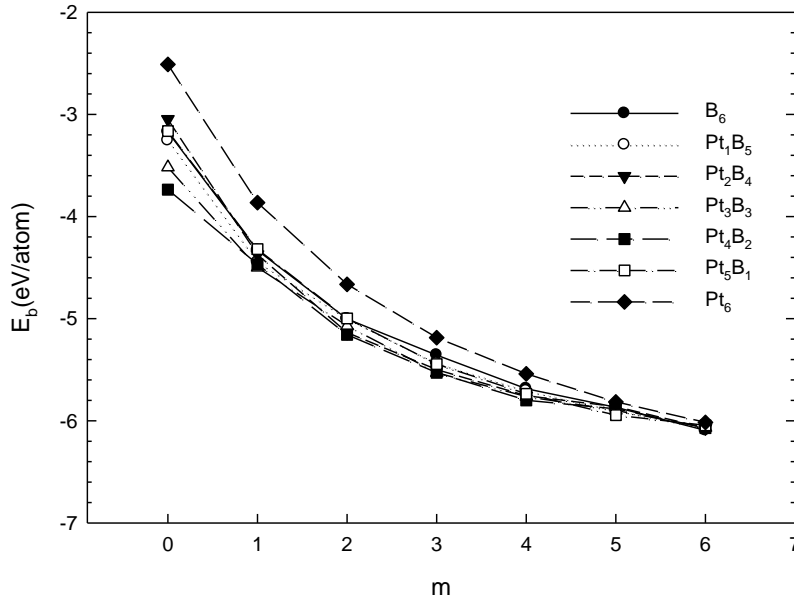
topaklarında 1.178–1.188 Å aralığında, $Pt_3B_3(CO)_m$ topaklarında 1.178–1.192 Å aralığında, $Pt_4B_2(CO)_m$ topaklarında 1.175–1.187 Å aralığında, $Pt_5B_1(CO)_m$ topaklarında 1.181–1.189 Å aralığında ve $Pt_6(CO)_m$ topaklarında 1.182–1.192 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça genelde azalmakta sadece $Pt_5B_1(CO)_m$ ve $Pt_6(CO)_m$ yapılarında artma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.850-1.985 Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış, sadece $Pt_4B_2(CO)_m$ ve $Pt_5B_1(CO)_m$ yapılarında azalma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.444-1.538 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.35). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda sadece $Pt_4B_2(CO)_m$, $Pt_5B_1(CO)_m$, $Pt_6(CO)_m$ yapılarında 2.505-2.864 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.913-2.339 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve $B_6(CO)_m$ topaklarında 1.566-1.766 Å aralığında, bu tablodaki bütün topaklarda 1.512–2.083 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.35’deki grafiğe bakıldığında; genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlenmekte ve $B_6(CO)_m$ topaklarında ise B-B arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve Pt-C arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.35. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

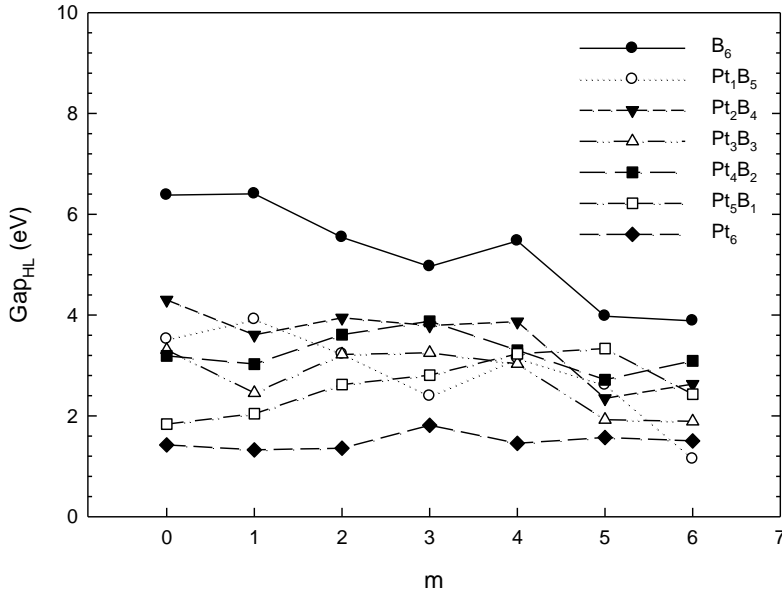
Tablo 3.22’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri görülmektedir. Şekil 3.36’da grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_6(CO)_m$ topaklarının bağlanma enerjisinin diğer yapılara göre daha büyük olduğu, $Pt_4B_2(CO)_m$ serisi ile birlikte $Pt_4B_2(CO)_6$ topağının bağlanma enerjilerinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla

yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri azalmış ve $m=6$ noktasında değerlerin birbirine yaklaştığı gözlenmiştir. $B_6(CO)_m$ topaklarında 3.172-6.093 eV aralığında, $Pt_4B_2(CO)_m$ topaklarında 3.737-6.071 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.36. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Tablo 3.22'de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}) değerleri görülmektedir. Şekil 3.37'de ise grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_6(CO)_1$ topağının yani bir tane CO molekülü eklenmiş B_6 yapısının HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_6(CO)_m$ serisinin HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. $Pt_6(CO)_m$ serisinin $m=1$ ve $m=2$ değerindeki yapılarının HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmiştir. $B_6(CO)_m$ topaklarında 3.886-6.405 eV aralığında, $Pt_1B_5(CO)_m$ topaklarında 1.145-3.915 eV aralığında $Pt_2B_4(CO)_m$ topaklarında 2.347-4.686 eV aralığında, $Pt_3B_3(CO)_m$ topaklarında 1.891-3.308 eV aralığında, $Pt_4B_2(CO)_m$ topaklarında 2.609-3.876 eV aralığında, $Pt_5B_1(CO)_m$ ve $Pt_6(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 1.855-3.436 eV aralığında ve 1.134-2.813 eV aralığında değerler almıştır.



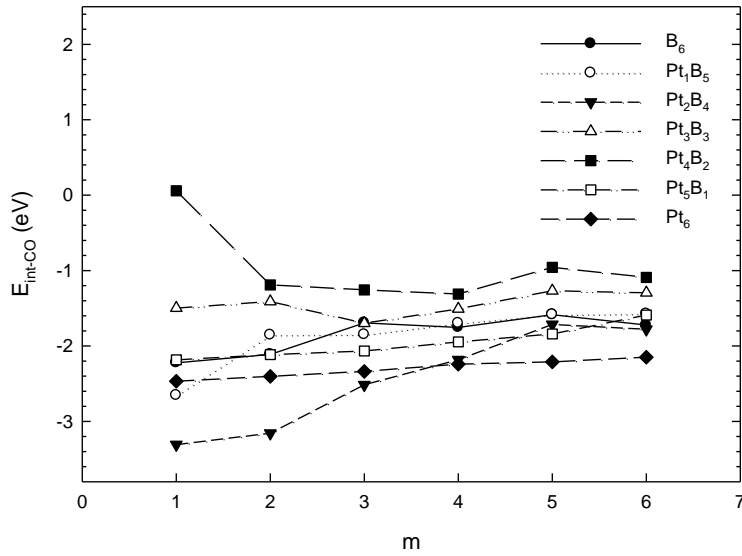
Şekil 3.37. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

Tablo 3.25. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

Pt_xB_y	m	SÇ	E_{int-CO}	Pt_xB_y	m	SÇ	E_{int-CO}	Pt_xB_y	m	SÇ	E_{int-CO}	Pt_xB_y	m	SÇ	E_{int-CO}
	1	1	-2.223	1-I	2	-2.656		1-I	1	-3.308		1-I	2	-1.499	
	2-I	1	-2.111	1-II	2	-0.853		1-II	1	-1.521		1-II	2	-1.077	
	2-II	1	-1.711	2-I	2	-1.856		2-I	1	-3.157		2-I	2	-1.411	
Pt_0B_6	3-I	1	-1.880	Pt_1B_5	2-II	2	-1.303	Pt_2B_4	2-II	1	-1.705	Pt_3B_3	2-II	2	-1.330
	3-II	1	-1.694	3-I	2	-1.851		3-I	1	-2.515		3-I	2	-1.699	
	4-I	1	-1.755	3-II	2	-1.452		3-II	1	-2.085		3-II	2	-1.419	
	4-II	1	-1.443	4-I	2	-1.699		4-I	1	-2.183		4-I	2	-1.508	
	5	1	-1.586	4-II	2	-1.618		4-II	1	-2.130		4-II	2	-1.388	
	6	1	-1.722	5	2	-1.586		5	1	-1.716		5	2	-1.268	
				6	2	-1.575		6	1	-1.780		6	2	-1.295	
	m	SÇ	E_{int-co}	m	SÇ	E_{int-co}		m	SÇ	E_{int-co}		m	SÇ	E_{int-co}	
	1-I	1	0.058	1-I	2	-2.184		1	1	-2.467					
	1-II	1	0.617	1-II	2	0.057		2-I	1	-2.403					
	2-I	1	-1.190	2-I	2	-2.116		2-II	1	-2.197					
Pt_4B_2	2-II	1	-1.139	Pt_5B_1	2-II	2	-1.794	Pt_6B_0	3-I	1	-2.338				
	3-I	1	-1.256	3-I	2	-2.068		3-II	1	-2.279					
	3-II	1	-1.163	3-II	2	-2.026		4-I	1	-2.241					
	4-I	1	-1.311	4-I	2	-1.946		4-II	1	-2.179					
	4-II	1	-1.210	4-II	2	-1.945		5	1	-2.212					
	5	1	-0.957	5	2	-1.841		6	1	-2.149					
	6	1	-1.091	6	2	-1.590									

Tablo 3.25’de $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) topakları için hesaplanmış CO-etkileşme enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil 3.38’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_2B_4(CO)_1$ ve $Pt_2B_4(CO)_2$ topaklarının CO-etkileşmesinin diğer yapılara göre daha küçük, $Pt_4B_2(CO)_m$ serisinin ve $Pt_4B_2(CO)_1$ topağının CO-etkileşmesinin ise diğer

yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda CO molekülü sayısı arttıkça CO-etkileşmesinin arttığı gözlenmiştir. Sadece $Pt_4B_2-(CO)_m$ serisinde azalma gözlenmiştir. Dolayısıyla topaklara bağlanan CO molekülü sayısı arttıkça CO-etkileşmesi değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. $B_6(CO)_m$ topaklarında 1.443-2.223 eV aralığında, $Pt_1B_5(CO)_m$ topaklarında 0.853-2.656 eV aralığında, $Pt_2B_4(CO)_m$ topaklarında 1.521-3.308 eV aralığında, $Pt_3B_3(CO)_m$ topaklarında 1.077-1.699 eV aralığında $Pt_4B_2(CO)_m$ topaklarında 0.058-1.311 eV aralığında $Pt_5B_1(CO)_m$ ve $Pt_6(CO)_m$ topaklarında ise sırasıyla 0.057-2.184 eV aralığında ve 2.149-2.467 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.38. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.26. $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

$B_6(CO)_m$	C	O	B	$Pt_1B_5(CO)_m$	C	O	Pt	B
1	0.331	-0.006	-0.325	0			-0.291	0.291
2-I	0.729	0.026	-0.755	1-I	0.014	0.063	-0.301	0.224
2-II	0.689	0.018	-0.707	1-II	0.324	0.004	-0.261	-0.067
3-I	1.070	0.024	-1.094	2-I	0.340	0.049	-0.296	-0.093
3-II	1.050	0.007	-1.057	2-II	0.338	0.072	-0.213	-0.196
4-I	1.363	-0.011	-1.352	3-I	0.592	0.078	-0.251	-0.419
4-II	1.239	0.009	-1.248	3-II	0.638	0.065	-0.186	-0.517
5	1.583	-0.080	-1.503	4-I	1.121	0.045	-0.233	-0.933
6	1.934	-0.071	-1.863	4-II	1.065	0.063	-0.326	-0.802
				5	1.538	-0.056	-0.257	-1.225
				6	1.257	0.073	-0.096	-1.234

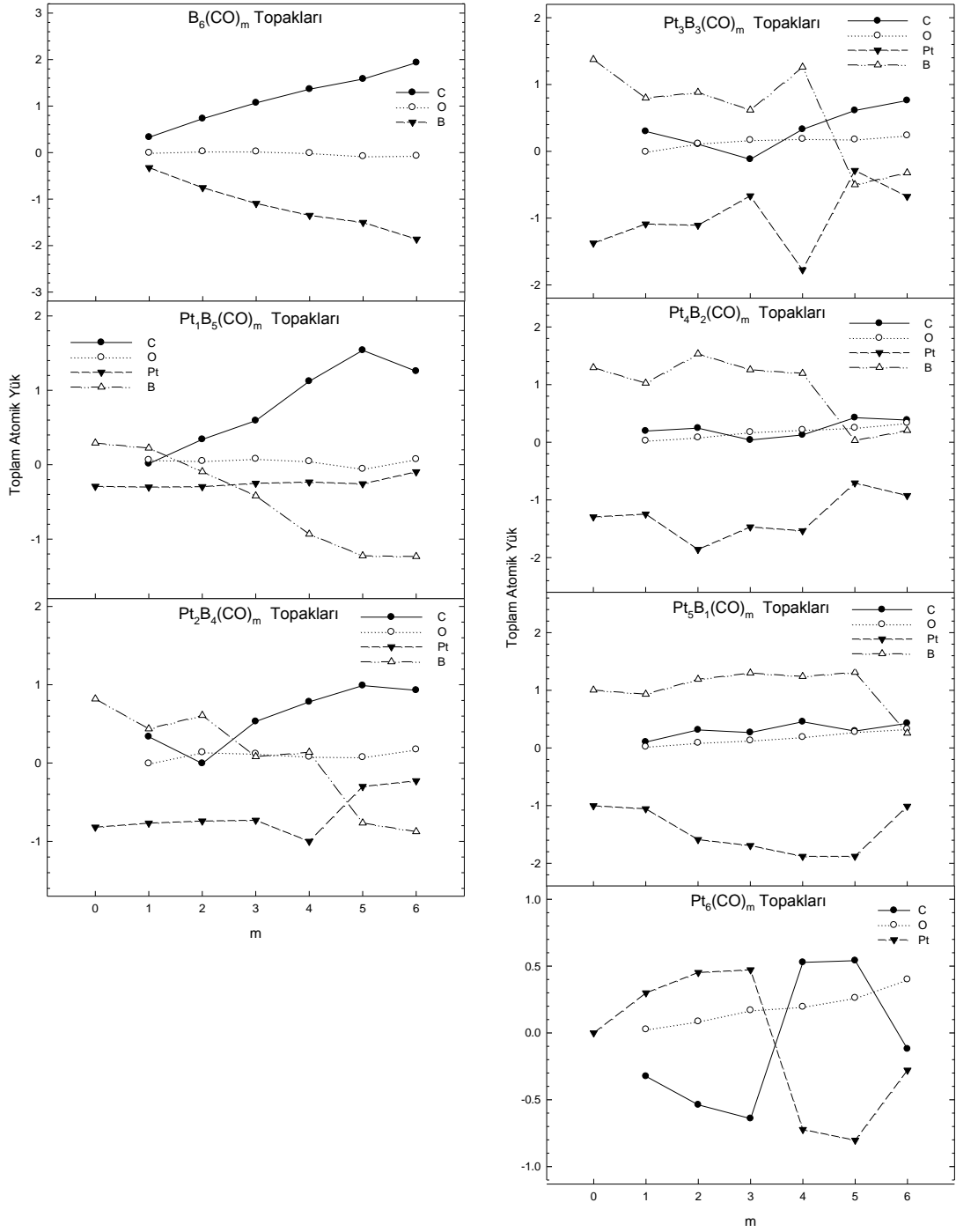
$Pt_2B_4(CO)_m$	C	O	Pt	B	$Pt_3B_3(CO)_m$	C	O	Pt	B
0			-0.819	0.819	0			-1.373	1.373
1-I	0.336	-0.006	-0.767	0.437	1-I	0.298	-0.007	-1.088	0.797
1-II	0.051	0.059	-0.802	0.691	1-II	-0.233	0.069	-1.024	1.187
2-I	-0.005	0.137	-0.741	0.609	2-I	0.107	0.116	-1.106	0.883
2-II	0.109	0.146	-0.723	0.468	2-II	0.116	0.093	-1.069	0.860
3-I	0.530	0.119	-0.731	0.082	3-I	-0.119	0.168	-0.667	0.617
3-II	0.182	0.129	-0.531	0.220	3-II	0.664	0.009	-0.925	0.252
4-I	0.781	0.080	-1.000	0.138	4-I	0.329	0.185	-1.773	1.259
4-II	0.681	0.124	-0.590	-0.215	4-II	0.496	0.133	-1.144	0.515
5	0.989	0.075	-0.300	-0.765	5	0.611	0.176	-0.287	-0.499
6	0.929	0.173	-0.227	-0.876	6	0.760	0.237	-0.675	-0.322

$Pt_4B_2(CO)_m$	C	O	Pt	B	$Pt_5B_1(CO)_m$	C	O	Pt	B
0			-1.295	1.295	0			-1.003	1.003
1-I	0.195	0.027	-1.246	1.025	1-I	0.103	0.021	-1.056	0.932
1-II	0.329	0.014	-1.138	0.794	1-II	0.298	0.050	-0.641	0.293
2-I	0.245	0.082	-1.860	1.534	2-I	0.313	0.088	-1.591	1.191
2-II	0.093	0.092	-1.4616	1.281	2-II	0.113	0.071	-0.791	0.607
3-I	0.039	0.175	-1.470	1.257	3-I	0.266	0.129	-1.694	1.299
3-II	0.042	0.184	-1.561	1.335	3-II	0.406	0.138	-1.718	1.174
4-I	0.127	0.213	-1.535	1.195	4-I	0.454	0.187	-1.881	1.240
4-II	0.289	0.254	-1.662	1.119	4-II	0.351	0.220	-1.856	1.285
5	0.427	0.250	-0.707	0.031	5	0.293	0.276	-1.880	1.311
6	0.385	0.334	-0.925	0.205	6	0.427	0.327	-1.011	0.256

$Pt_6(CO)_m$	C	O	Pt
1	-0.325	0.026	0.299
2-I	-0.538	0.086	0.452
2-II	-0.224	0.058	0.167
3-I	-0.641	0.169	0.472
3-II	0.141	0.117	-0.258
4-I	0.528	0.195	-0.723
4-II	-0.712	0.270	0.442
5	0.541	0.262	-0.803
6	-0.120	0.400	-0.279

Tablo 3.26’da $Pt_xB_y(CO)_m$ ($m \leq x+y=6$) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve B atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında; $B_6(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomunun elektron verici olduğu, B atomu ve O atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve C atomu arasında elektron alış verişi olduğu görülmektedir. $Pt_1B_5(CO)_m$ topaklarında

ise CO molekülü sayısı arttıkça C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomu, O atomu ve B atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. C ve B atomu arasında ise karşılıklı bir elektron alışverişi olduğu gözlenmiştir. $Pt_2B_4(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomunun genellikle elektron verici olduğu, O atomunun kısmen olmakla birlikte Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görülmektedir. Pt-B atomları ve B-C atomları arasında karşılıklı elektron alışverişi olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.39). $Pt_3B_3(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomu ve B atomunun ise elektron alıcı olduğu görülmektedir. Şekil 3.39'da da görüldüğü gibi Pt-B ve Pt-C atomları arasında karşılıklı elektron alışverişi olduğu gözlenmiştir. $Pt_4B_2(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomu ve C atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomu ve B atomunun ise elektron alıcı olduğu görülmektedir. Pt-B ve C-O atomları arasında karşılıklı elektron alışverişi olduğu gözlenmiştir. $Pt_5B_1(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça O atomu, C atomu ve B atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu görülmektedir. Pt-B ve C-O atomları arasında karşılıklı elektron alışverişi olduğu gözlenmiştir. $Pt_6(CO)_m$ topaklarında CO molekülü sayısı arttıkça C atomu ve Pt atomunun kısmen elektron verici olduğu kısmen de elektron alıcı olduğu, O atomunun ise tamamen elektron verici olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve C atomu arasında elektron alışverişi olduğu görülmektedir (Şekil 3.39).

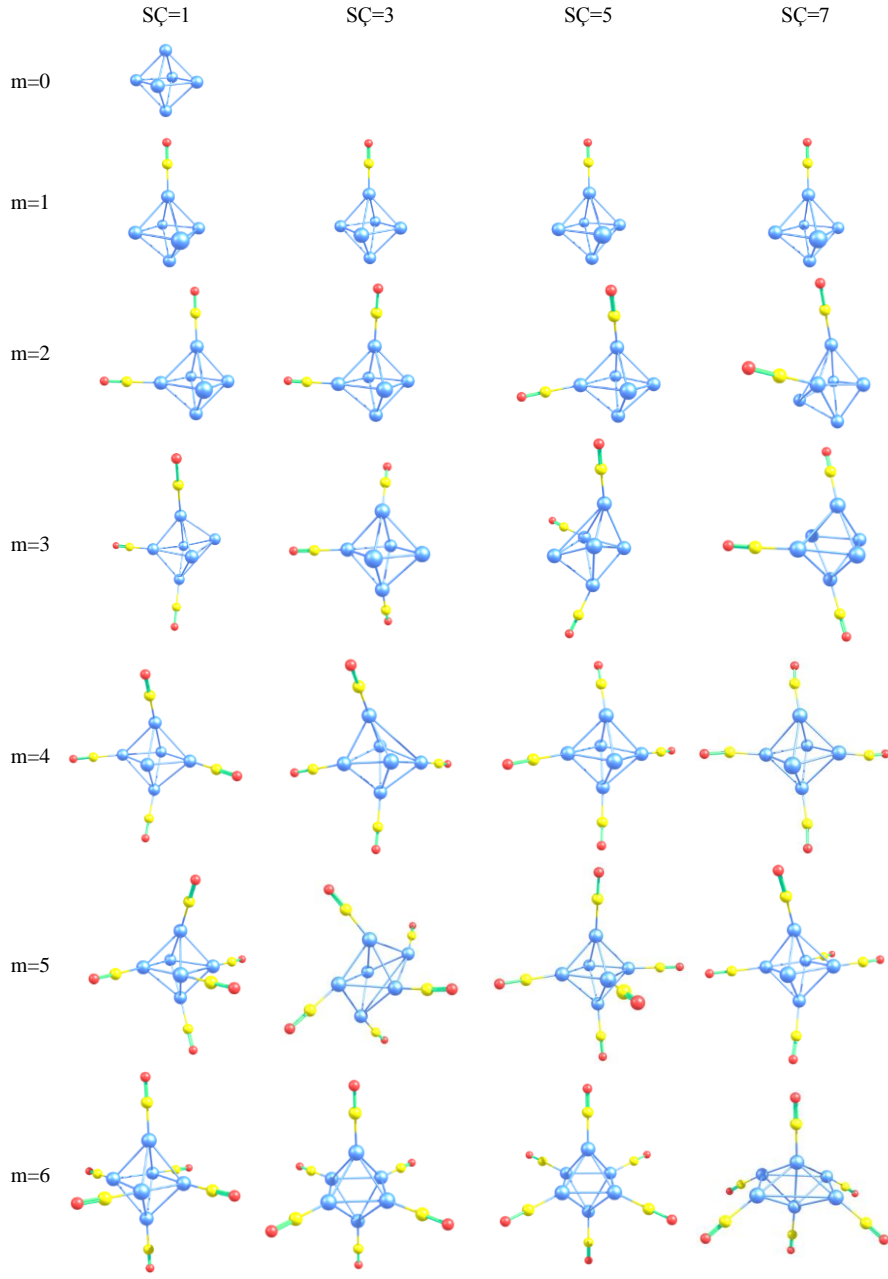


Şekil 3.39. Pt_xB_y(CO)_m (m ≤ x+y=6) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

3.8. Spin Çarpanı Etkisinin İncelenmesi

Bu kısımda $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) topaklarının spin çarpanı artışına bağlı olarak optimizasyonları yapıldı. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) topakları için yapılan hesaplamalarda spin çarpanı 1, 3, 5, 7 için incelendi. Yapılan enerji ve yapı analizi sonucunda kararlı enerjili yapılar spin çarpanları ile birlikte Şekil 3.40'da gösterildi. Bu yapılara bakıldığında genellikle yapıların çoğunluğunun spin çarpanı 3 iken en düşük ve kararlı geometriye sahip olduğu sadece $Pt_6(CO)_0$ ve $Pt_6(CO)_6$ yapılarının spin çarpanı 1 iken ve $Pt_6(CO)_3$ yapısının spin çarpanı 5 iken en düşük enerjiye sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 3.40). $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) topakları için hesaplanan nicelikler Tablo 3.27'de verildi.

$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) yapılarını incelendiğinde üzerinde odaklandığımız çalışma kapsamında ilk olarak, sekiz yüzlü (octahedral) yapıda başlangıç koordinatları belirlenen altı tane Pt atomundan oluşan topak üzerine CO molekülünün teker teker 1'den 6'ya kadar arttırılmasıyla yedi tane $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Bu yapılara bakıldığında CO sayısı arttıkça yapıların daha simetrik bir şekle sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece $Pt_6(CO)_m$ yapılarındaki $m=3,5,6$ değerindeki topakların bazıları sekiz yüzlü (octahedral) şeklindeki Pt_6 geometrisinde Pt-Pt arası bağ uzunlukları diğer uzunluklara nazaran daha fazla arttığından bağ yapamamış ve şeklini bozmaya çalışmıştır. Diğer yapıların sekiz yüzlü (octahedral) şeklindeki Pt_6 kafes yapısını koruduğu gözlemlendi.



Şekil 3.40. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Yapılarının En Düşük Enerjili Spin Çarpanlarına Göre Optimize Edilmiş Geometrileri (SÇ=Spin Çarpanı)

Tablo 3.27. Pt₆(CO)_m Topaklarının Spin Çarpanı Artışına Göre Hesaplanan Nicelikleri

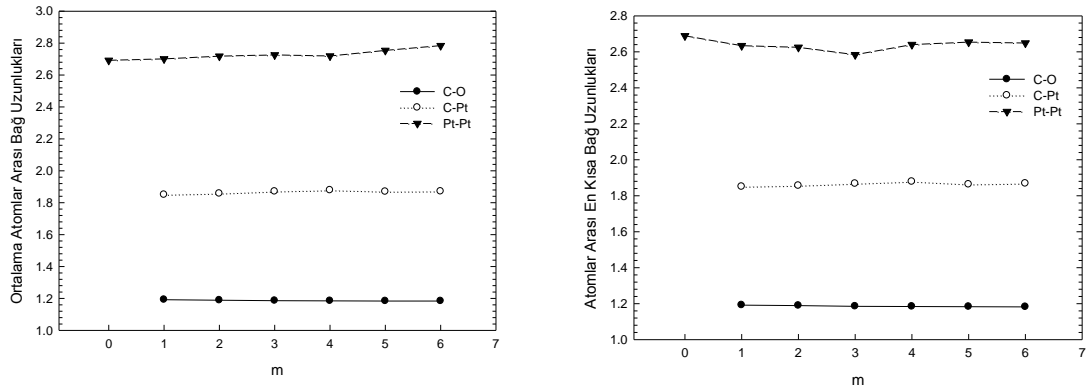
m	SÇ	NG	ED	E _{top} (eV)	E _{top} (eV) + ZPE	E _b (eV)	E _b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{PHL} (ev)	F _{min} (cm ⁻¹)	F _{max} (cm ⁻¹)
0	1	S ₄	¹ A	-19556.663	-19556.746	-15.057	-2.510	-5.107	-3.683	1.424	80	192
1	3	C _{4v}	³ A	-20146.294	-20146.578	-31.396	-3.925	-5.835	-4.209	1.626	35	1905
	7	C _s	⁷ A	-20146.216	-20146.503	-31.318	-3.915	-5.880	-4.032	1.848	33	1910
	5	C _s	⁵ A	-20146.163	-20146.444	-31.265	-3.908	-5.567	-4.572	0.995	24	1905
2	1	C _s	¹ A	-20145.807	-20146.089	-30.909	-3.864	-5.511	-4.187	1.324	40	1902
	3	C ₂	³ A	-20735.174	-20735.657	-46.985	-4.698	-6.735	-4.583	2.152	24	1927
	5	C _s	⁵ A	-20735.156	-20735.646	-46.967	-4.697	-5.853	-4.001	1.852	21	1939
	1	C ₂	¹ A	-20734.824	-20735.305	-46.635	-4.663	-6.367	-4.661	1.706	28	1926
	7	C ₂	⁷ A	-20734.444	-20734.932	-46.255	-4.625	-5.872	-3.420	2.451	22	1942
3	5	C _s	⁵ A	-21323.882	-21324.578	-62.401	-5.200	-5.972	-3.724	2.249	18	1947
	3	C _s	³ A	-21323.870	-21324.555	-62.389	-5.199	-6.929	-4.546	2.383	14	1944
	1	C _s	¹ A	-21323.531	-21324.225	-62.050	-5.171	-6.627	-4.799	1.828	25	1946
	7	C ₂	⁷ A	-21322.863	-21323.546	-61.382	-5.115	-6.169	-2.888	3.282	26	1944
4	3	C ₂	³ A	-21912.538	-21913.424	-77.766	-5.555	-6.974	-4.468	2.505	21	1956
	1	C _s	¹ A	-21912.336	-21913.231	-77.564	-5.540	-6.699	-4.915	1.785	18	1960
	5	C _s	⁵ A	-21912.246	-21913.128	-77.474	-5.534	-6.211	-3.015	3.196	21 ⁽¹⁾	1954
	7	S ₂	⁷ A	-21910.526	-21911.378	-75.754	-5.411	-6.320	-3.083	3.237	17	1931
5	3	C _s	³ A	-22501.450	-22502.556	-93.386	-5.837	-7.390	-3.704	3.686	23	1965
	1	C _s	¹ A	-22501.109	-22502.227	-93.045	-5.815	-6.968	-4.972	1.996	22	1965
	5	C _s	⁵ A	-22500.057	-22501.104	-91.993	-5.750	-5.653	-3.474	2.179	20 ⁽²⁾	1963
	7	C _s	⁷ A	-22498.396	-22499.439	-90.332	-5.646	-5.876	-3.351	2.525	19	1953
6	1	S ₂	¹ A	-23089.618	-23090.918	-108.263	-6.015	-7.222	-4.915	2.307	11	1976
	3	C _s	³ A	-23088.881	-23090.090	-107.526	-5.974	-7.420	-3.910	3.510	34 ⁽⁹⁾	1979
	5	C ₃	⁵ A	-23088.058	-23089.298	-106.703	-5.928	-5.798	-3.453	2.345	13	1971
	7	C _s	⁷ A	-23086.518	-23087.770	-105.163	-5.842	-5.748	-3.227	2.521	6	1959

Tablo 3.27'de Pt₆(CO)_m (m≤6) yapıları için hesaplanan nicelikler gösterildi. Bu yapıların simetri gruplarına bakıldığında C₂, C_{4v}, C₃, S₂, S₄ ve C_s simetri gruplarına sahip olduğu gözlemlendi. Bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında Pt₆(CO)₄ yapısında bir tane negatif frekansa, Pt₆(CO)₅ yapısında iki tane negatif frekansa ve Pt₆(CO)₆ yapısında dokuz tane negatif frekansa rastlandı. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla ¹A, ³A, ⁵A ve ⁷A şeklinde elektronik durumlara sahip olduğu gözlemlendi.

Tablo 3.28. Pt₆(CO)_m Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

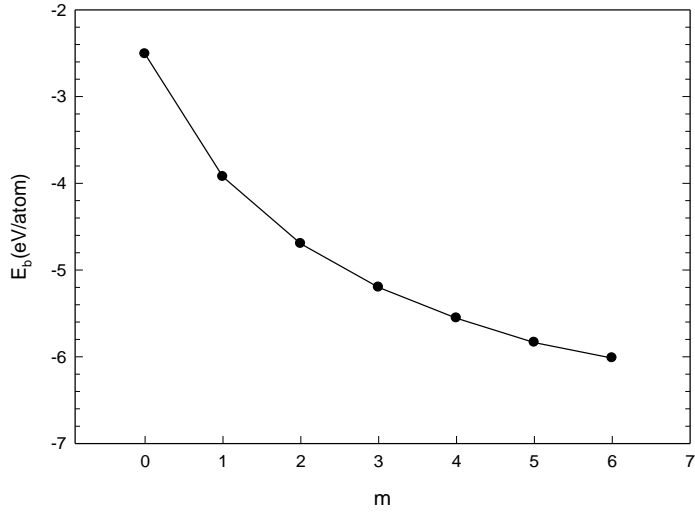
m	SÇ	C-O	Pt-C	Pt-Pt	m	SÇ	C-O	Pt-C	Pt-Pt	m	SÇ	C-O	Pt-C	Pt-Pt
0	1			2.692	2	3	1.189	1.857	2.718	3	5	1.186	1.870	2.726
1	3	1.192	1.850	2.701	2	5	1.188	1.860	2.725	3	3	1.186	1.868	2.728
1	7	1.192	1.841	2.696	2	1	1.189	1.865	2.695	3	1	1.187	1.859	2.716
1	5	1.192	1.848	2.703	2	7	1.185	1.885	2.791	3	7	1.184	1.890	2.736
1	1	1.192	1.858	2.691										
4	3	1.185	1.878	2.719	5	3	1.184	1.869	2.754	6	1	1.184	1.871	2.784
4	1	1.185	1.863	2.805	5	1	1.184	1.872	2.787	6	3	1.182	1.891	2.758
4	5	1.184	1.885	2.740	5	5	1.184	1.892	2.722	6	5	1.182	1.915	2.732
4	7	1.185	1.913	2.735	5	7	1.184	1.926	2.736	6	7	1.183	1.924	2.709

$Pt_6(CO)_m$ topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.182–1.192 Å aralığında değişmiştir. Başka bir referansta ise Mn_N (2-8) topakları üzerine bir tane CO molekülünü yüzeye tutturarak optimize yapılar elde etmişler ve C-O arası bağ uzunluklarının sırasıyla 1.179 Å, 1.207 Å, 1.181 Å, 1.190 Å, 1.232 Å, 1.180 Å ve 1.182 Å mertebesinde değerlerini elde etmişler [23]. Pt-C arasındaki ortalama bağ uzunlukları yapıya CO molekülü bağlandıkça artmış ve 1.841–1.926 Å arasında değişmiştir. Pt-Pt arasındaki ortalama bağ uzunlukları yapıya CO molekülü bağlandıkça artmış ve 2.692 – 2.805 Å aralığında değerler almıştır. Şekil 3.41’de de görüldüğü gibi C-O ve Pt-C arasındaki bağ uzunlukları tutarlı bir davranış gösterdiği halde Pt-Pt arasındaki bağ uzunlukları yaklaşık değerler olarak artmıştır.



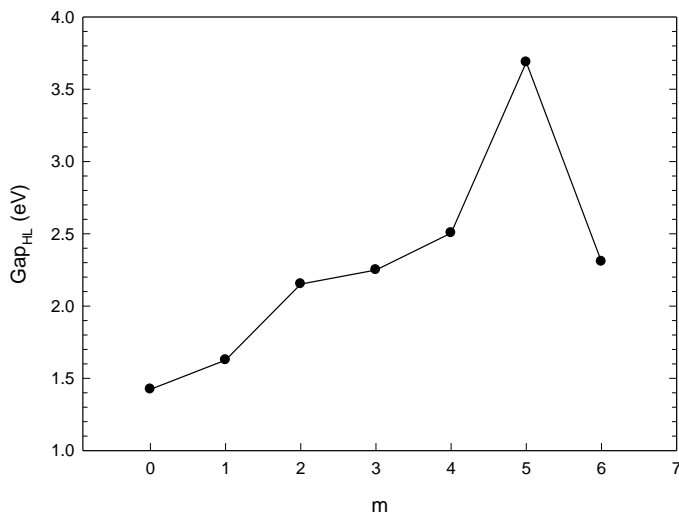
Şekil 3.41. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Yapılarının Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları

$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) topaklarında en kısa bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça azalmış ve 1.182–1.192 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki en kısa bağ uzunlukları yapıya CO molekülü bağlandıkça artmış ve 1.841–1.915 Å arasında değişmiştir. Pt-Pt arasındaki en kısa bağ uzunluğu yapıya CO molekülü bağlandıkça artmış ve 2.529 – 2.756 Å aralığında değerler almıştır. Şekil 3.41’de de görüldüğü gibi C-O ve Pt-C arasındaki bağ uzunlukları tutarlı bir davranış gösterdiği halde Pt-Pt arasındaki bağ uzunlukları hafif bir dalgalanma ile yaklaşık olarak tutarlıdır.



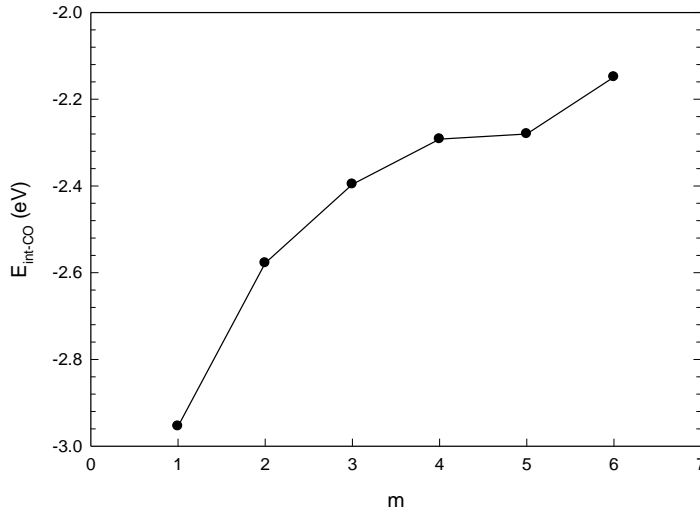
Şekil 3.42. Pt₆(CO)_m (m≤6) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Pt₆(CO)_m (m≤6) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerjileri grafiğine bakıldığında; Pt₆ topağı üzerinde hiç CO molekülü yokken yani (m=0) iken enerjisi en büyük, Pt₆ topağındaki tüm atomlara CO molekülü bağlı olduğunda yani (m=6) iken ise enerjisi en küçük olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla yapıya CO molekülü bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri artmış ve 2.510–6.015 eV aralığında değerler almıştır. Ayrıca yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça ardi ardına topaklar arasındaki enerji aralığı değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 3.43. Pt₆(CO)_m (m≤6) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

$Pt_6-(CO)_m$ ($m=0-6$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO gap enerjisi grafiğini incelendiğinde; en düşük gap enerjisine $Pt_6(CO)_0$ yapısının sahip olduğu, en yüksek gap enerjisine ise $Pt_6(CO)_5$ yapısının sahip olduğu gözlenmiştir. $Pt_6(CO)_5$ yapısının diğer yapılara göre HOMO-LUMO enerji aralığının daha geniş olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara kıyasla daha zor olduğu açıkça görülmektedir. Bunun tam tersi durum $Pt_6(CO)_0$ yapısının HOMO-LUMO enerji aralığının diğer yapılara kıyasla daha küçük enerji aralığına sahip olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara göre daha kolay olması aşikar bir durumdur. Bütün yapıların aralık enerjilerinin değişimine bakıldığında; CO molekülü sayısı arttıkça $Pt_6(CO)_5$ yapısına kadar aralık enerjisi düzenli bir artış göstermekte ve $Pt_6(CO)_5$ yapısından sonra ise aralık enerjisinin aniden bir düşüş yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 3.44. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

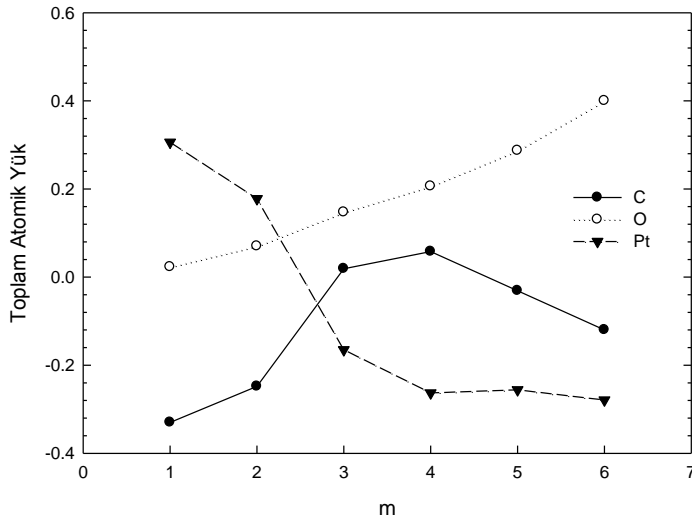
$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerine bakıldığında; yapıya CO molekülü bağlandıkça $Pt_6(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin açık bir şekilde arttığı ve 2.954–1.632 eV aralığında değerler aldığı gözlenmiştir. Referans [36]'de de benzer şekilde CO molekülünün CO-etkileşme enerji değerleri lineer bir şekilde azalmakta ve 2.73–2.13 eV arasında değerler almıştır. Referans [36] ile bizim hesaplamış olduğumuz CO-etkileşme enerjisi değerleri arasında çok ufak farklılıklar olmasına rağmen yaklaşık olarak enerji değerleri tutarlıdır. Şekil 3.44'de de görüldüğü gibi 1-2, 2-3, 3-4 ve 4-5 numaralı

topaklar arasında enerji mesafeleri gitgide bir azalma gösterirken 6 numaralı topağın diğer topaklara göre yüksek bir pik yaparak azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 3.29. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

m	SÇ	C	O	Pt	m	SÇ	C	O	Pt	m	SÇ	C	O	Pt
0	1			0.000	2	3	-0.248	0.070	0.178	3	5	0.019	0.147	-0.165
1	3	-0.330	0.023	0.306	2	5	-0.193	0.082	0.112	3	3	-0.104	0.140	-0.035
1	7	-0.319	0.024	0.295	2	1	-0.538	0.086	0.452	3	1	0.141	0.117	-0.258
1	5	-0.332	0.025	0.308	2	7	0.116	0.103	-0.219	3	7	0.122	0.161	-0.283
1	1	-0.325	0.026	0.299										
m	SÇ	C	O	Pt	m	SÇ	C	O	Pt	m	SÇ	C	O	Pt
4	3	0.058	0.206	-0.263	5	3	-0.031	0.287	-0.256	6	1	-0.120	0.400	-0.279
4	1	0.528	0.195	-0.723	5	1	0.541	0.262	-0.803	6	3	-0.603	0.512	0.091
4	5	-0.762	0.284	0.478	5	5	-0.640	0.376	0.264	6	5	-0.513	0.513	0.000
4	7	-0.042	0.221	-0.179	5	7	-0.117	0.339	-0.221	6	7	0.493	0.387	-0.881

$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) yapıları için hesaplanan toplam atomik yük değerlerine bakıldığında bütün topaklarda O atomunun elektron verici olduğu gözlenmektedir. Pt ve C atomunun ise bazı yapılarda elektron verici bazı yapılarda ise elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. Pt ve C atomu arasındaki elektron alıp verme durumuna bakıldığında Şekil 3.45’de de görüldüğü üzere aynı yapı içerisinde Pt atomu elektron verirken C atomunun elektron aldığı ve başka bir yapı içerisinde de Pt atomu elektron alırken C atomunun elektron verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.45).

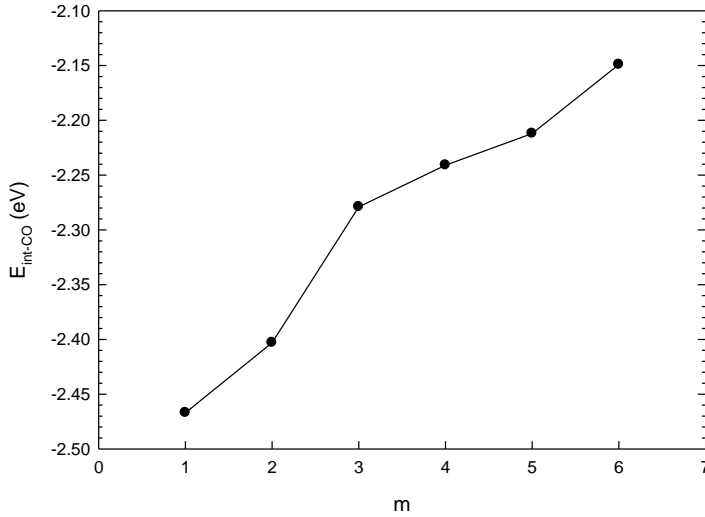


Şekil 3.45. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

Tablo 3.30. $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının Ortalama CO-Etkileşme Enerjileri

m	SÇ	ΔE_{CO}	Referans[36] değerleri
1	1	-2.467	2.73
2-I	1	-2.403	2.47
2-II	1	-2.197	
3	1	-2.279	2.46
4-I	1	-2.241	2.44
4-II	1	-2.179	
5	1	-2.212	2.28
6	1	-2.149	2.13

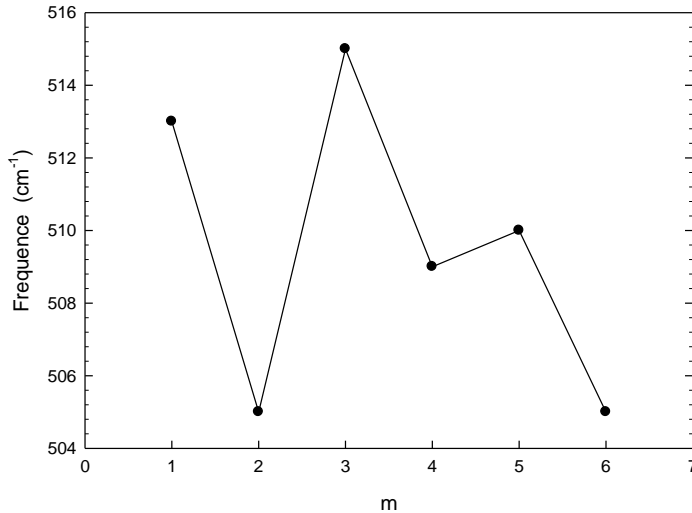
$Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerine bakıldığında; yapıya CO molekülü bağlandıkça $Pt_6(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin açık bir şekilde azaldığı ve 2.149–2.467 eV aralığında değerler aldığı gözlenmiştir. Referans [36]'de de benzer şekilde CO molekülünün CO-etkileşme enerji değerleri azalmakta ve 2.13–2.73 eV arasında değerler almaktadır. Referans [36] ile bizim hesaplamış olduğumuz CO-etkileşme enerjisi değerleri arasında çok ufak farklılıklar olmasına rağmen yaklaşık olarak enerji değerleri tutarlıdır. Şekil 3.46'da da görüldüğü gibi 1-2, 3-4 ve 4-5 numaralı topaklar arasında liner bir azalma gözlenirken 3 numaralı ve 6 numaralı topakların diğer topaklara göre yüksek pikler yaparak azaldığı gözlenmiştir.

**Şekil 3.46.** $Pt_6(CO)_m$ ($m \leq 6$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri

Tablo 3.31. $Pt_6(CO)_m$ ($m=1-6$) Topaklarının Frekansları

m	SÇ	$f_{max}(cm)^{-1}$ (Pt-CO)	$f_{max}(cm)^{-1}$ (C-O)
1	1	513	1902
2	1	505	1926
3	1	515	1946
4	1	509	1960
5	1	510	1965
6	1	505	1976

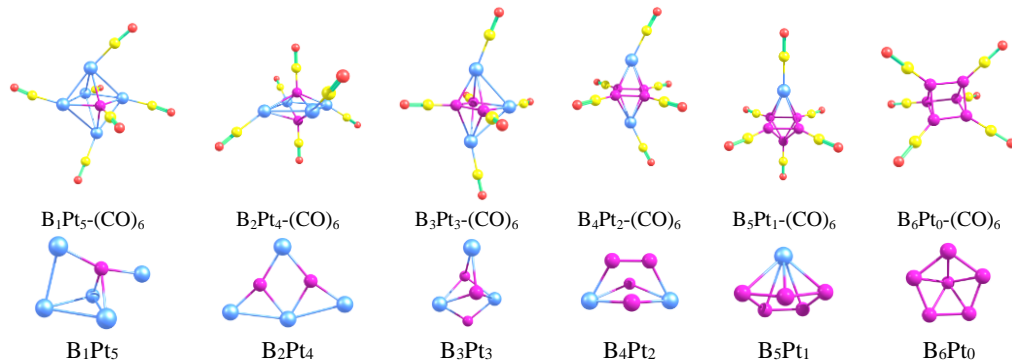
$Pt_6(CO)_m$ ($m=1-6$) topaklarının çeşitli titreşim modlarına karşılık gelen frekans değerleri incelendiğinde; bütün yapılarıdaki Pt atomu ve (CO) molekülü arasındaki en yüksek (maximum) titreşim modlarına karşılık gelen frekans değerleri (f_{max}) ele alındı. Elde edilen nicelikler grafiğe aktarıldığında Şekil 3.47’de de görüldüğü gibi tekli-çiftli bir dalgalanma olduğu gözlemlendi. Bu grafiğe bakıldığında; $Pt_6(CO)_m$ serisinin tek numaralandırılmış olan yani $m=1,3,5$ numaralı topaklarının en yüksek titreşim moduna sahip olduğu, $Pt_6(CO)_m$ serisinin çift numaralandırılmış olan yani $m=2,4,6$ numaralı topaklarının ise en düşük titreşim moduna sahip olduğu gözlemlendi. Bir başka çalışma da da benzer şekilde Cu_nH ($n=1-13$) topakları için Cu-H modlarının en yüksek titreşim frekanslarını Cu atomu sayısı artışına göre grafiğe döktüklerinde tekli-çiftli bir dalgalanma gözlemlenmişler [15].

**Şekil 3.47.** $Pt_6(CO)_m$ Topaklarının Pt-CO Titreşim Modlarına Karşılık Gelen Frekans Değerleri

Bor Katkılı $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ ($n \leq 6$) topaklarının incelenmesinde $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ ($n \leq 6$) sistemleri ayrıntılı olarak incelendi. İlk olarak, başlangıç yapılarının elde edilmesi

için sekiz yüzlü (octahedral) yapıda geometrisi elde edilen altı tane Pt atomundan oluşan kafes yapıya her biri Pt atomlarının üzerine bağlanacak şekilde altı tane CO ligand molekülleri bağlanarak $Pt_6(CO)_6$ yapısı oluşturuldu. Pt atomlarından bir tanesi kaldırılıp yerine B atomu yerleştirilerek $B_1Pt_5-(CO)_6$ topağı elde edildi. İkinci topağın başlangıç geometrileri yine aynı şekilde iki tane Pt atomu kaldırılıp yerine iki tane B atomunun yerleştirilmesi ile $B_2Pt_4-(CO)_6$ topağı elde edildi. Bu şekilde Pt atomlarının sayıları birer birer azaltılıp B atomlarının sayıları da birer birer artırılarak $B_nPt_{6-n}-(CO)_6$ ($n \leq 6$) sisteminin başlangıç geometrileri elde edildi. Başlangıç geometrileri belirlenen bu yapıların en düşük enerjili optimize geometrileri elde edildi (Şekil 3.48). Bu optimize edilmiş yapılara bakıldığında Pt atomlarının simetrik bir şekilde aralarındaki bağ uzaklıklarını arttırıp birbirlerinden uzaklaşmaya dolayısıyla birbirlerini itmeye çalıştıkları ve B atomlarının ise Pt atomlarının aksine birbirlerine yaklaşmaya çalıştıkları gözlemlendi. İlk başta sekiz yüzlü (octahedral) bir yapıya sahip olan merkez atomları en son hiç Pt atomu yokken dolayısıyla sadece altı tane B atomu varlığında $B_6Pt_0-(CO)_6$ yapısındaki merkez atomları şeklini değiştirerek üçgen prizma (pentahedral) şekline sahip oldu (Şekil 3.48).

Tablo 3.32’de $B_nPt_{6-n}-(CO)_6$ yapıları için hesaplanan nicelikler belirtildi. Bu yapıların simetri gruplarına baktığımızda C_2 ve C_s simetri gruplarına sahiptir. Verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında $B_5Pt_1-(CO)_6$ yapısında iki tane negatif frekansa rastlandı. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 2A , 1A , 2A , 1A , 2A ve 1A şeklinde elektronik durumlara sahip olduğu gözlemlendi.

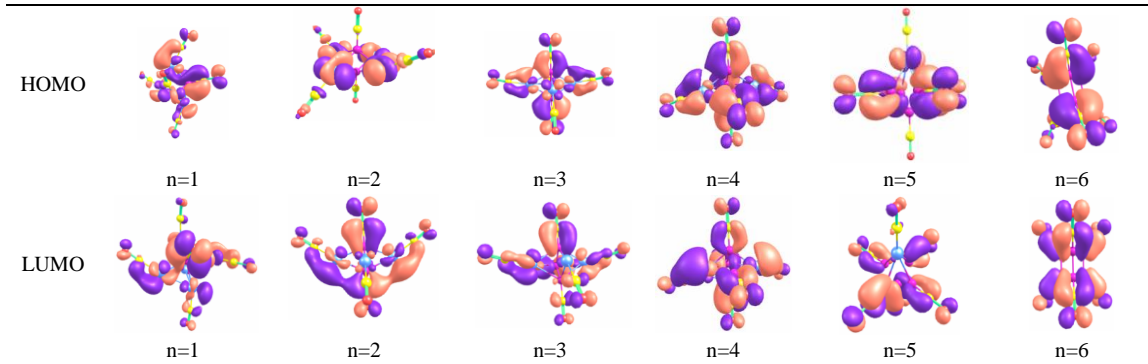


Şekil 3.48. CO’siz B_nPt_{6-n} Yapılarının ve $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Yapılarının Optimize Geometrileri

$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ ($n \leq 6$) yapılarının başlangıç koordinatlarından CO molekülleri çıkarıldıktan sonra ortaya çıkan B_nPt_{6-n} yapılarının elde edilen en düşük enerjili optimize geometrileri Şekil 3.48’de gösterildi. Bu yapılardan sadece B_2Pt_4 topağının düzlemsel bir yapıya, B_6 topağının yarı düzlemsel bir yapıya, diğer topakların ise üç boyutlu yapılara sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca bu yapıların nokta grupları, elektronik durumları, minimum ve maximum frekansları da incelendi.

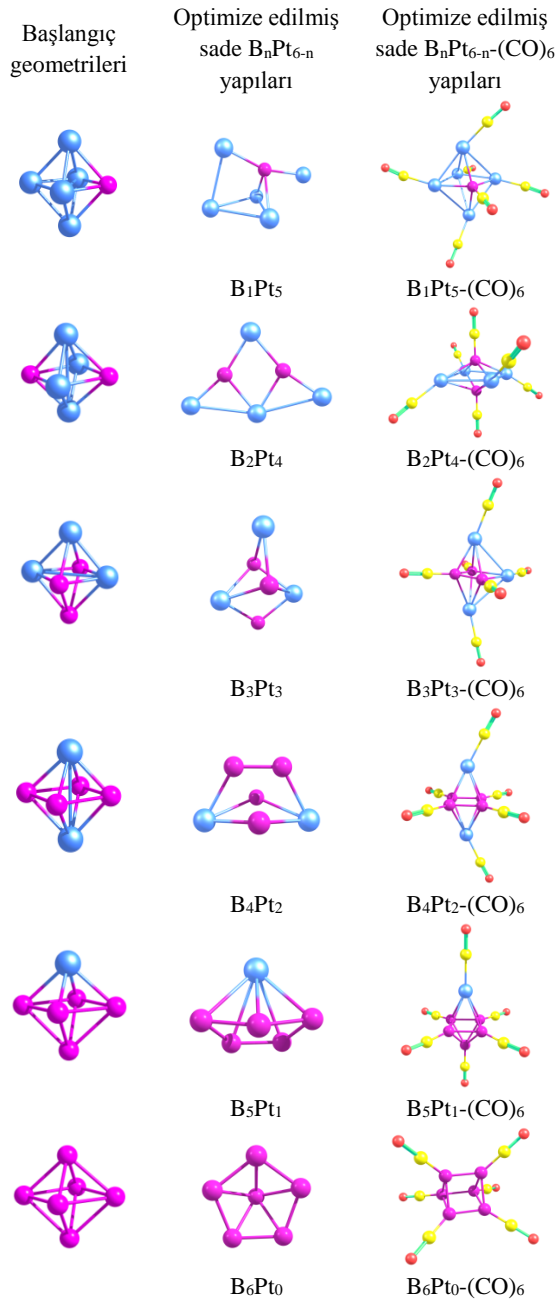
Tablo 3.32. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topakları İçin Hesaplanan Nicelikler

n	SÇ	NG	ED	$E_{tot}(eV)$	$E_b(eV)$	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
1	2	C_S	2A	-19904.154	-108.836	-6.046	-5.932	-4.344	1.588	21	1969
2	1	C_2	1A	-16718.561	-109.279	-6.071	-6.593	-4.326	2.267	30	1993
3	2	C_S	2A	-13532.437	-109.191	-6.066	-5.789	-4.267	1.522	17	2007
4	1	C_S	1A	-10346.491	-109.281	-6.071	-5.691	-4.567	1.124	40	2016
5	2	C_2	2A	-7160.481	-109.307	-6.073	-5.017	-3.872	1.145	39 ⁽²⁾	2033
6	1	C_2	1A	-3974.819	-109.681	-6.093	-6.228	-3.393	2.836	31	2042

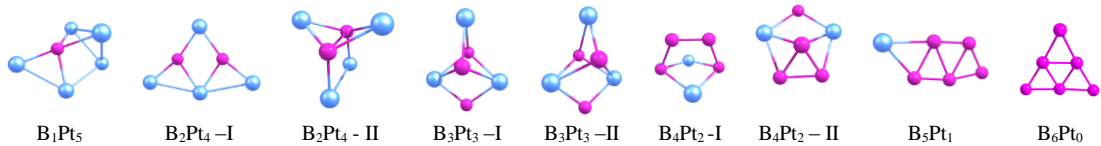


Şekil 3.49. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının HOMO-LUMO Bulutları

Şekil 3.51’de sade B_nPt_{6-n} ve CO_6 bağlı $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ yapılarının karşılıklı optimize edilmiş geometrileri yapılar arasında karşılaştırma yapılması için oluşturuldu. Her iki sistem için aynı başlangıç koordinatları kullanıldı.



Şekil 3.50. Sade B_nPt_{6-n} ve CO_6 Bağlı $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Yapılarının Karşılıklı Optimize Edilmiş Geometrileri



Şekil 3.51. B_nPt_{6-n} ($n=1-6$) Yapılarının Optimize Geometrileri

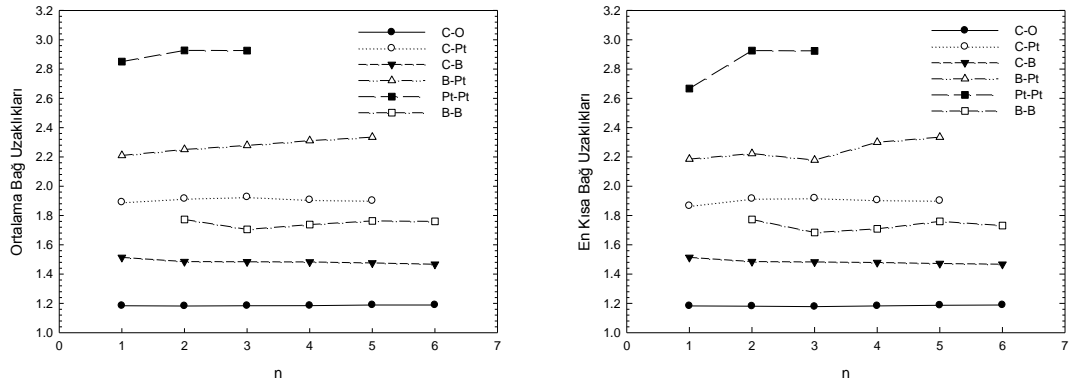
Bu yapıların elde edilmesi için daha önce hesaplanmış olan Pt_6 topağının en düşük enerjili optimize geometrisinin koordinatları bu yapıların başlangıç koordinatları

olarak belirlendi. Bütün yapılar için aynı başlangıç koordinatları kullanıldı ve sadece topaktan çıkarılan Pt atomunun yerine B atomu bağlanarak Pt sayısı bir azaltılıp B sayısı bir artırıldı. Böylece B_nPt_{6-n} ($n=1-6$) yapıları elde edilerek en düşük enerjili optimize geometrileri Şekil 3.52’de gösterildiği gibi elde edildi. Bu yapılardan sadece B_2Pt_4 -I, B_5Pt_1 , B_6Pt_0 topaklarının düzlemsel bir yapıya, B_4Pt_2 -II izomerinin yarı düzlemsel bir yapıya, diğer B_1Pt_5 , B_2Pt_4 -II, B_3Pt_3 -I, B_4Pt_2 -I topakların ise üç boyutlu yapılara sahip olduğu gözlemlendi.

Tablo 3.33. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

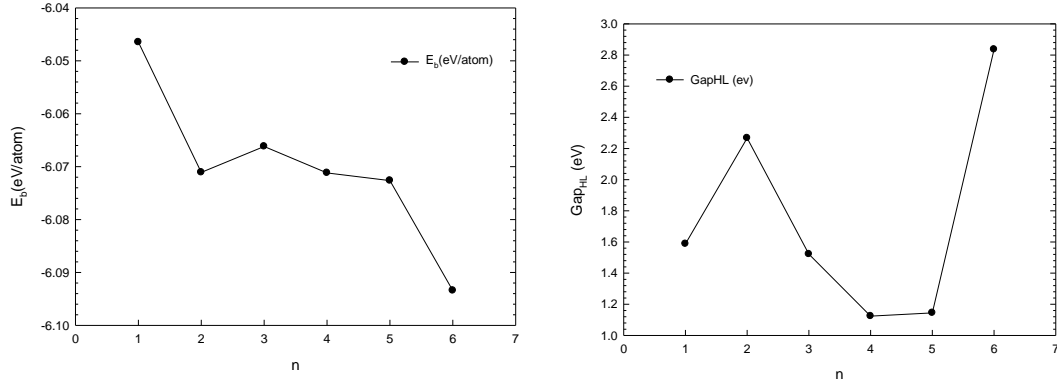
n	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-B	Pt-Pt	B-B
1	2	1.184	1.891	1.514	2.210	2.851	
2	1	1.182	1.915	1.485	2.251	2.927	1.773
3	2	1.184	1.926	1.484	2.278	2.926	1.705
4	1	1.185	1.906	1.483	2.311	3.914	1.738
5	2	1.189	1.901	1.476	2.335		1.763
6	1	1.189		1.467			1.760

$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu tüm yapılarda tutarlı bir davranış sergilemekte ve 1.182-1.189 Å arasında değerler almaktadır. Pt-C arasındaki ortalama bağ uzunluğunda hafif bir dalgalanma gözlenmekte ve 1.891-1.926 Å aralığında değerler aldığı gözlenmektedir. B-C arası ortalama bağ uzunluklarında tutarlı bir davranış gözlenmekle birlikte 1.467-1.514 Å aralığında değerler almaktadır. Pt-B arası ortalama bağ uzunluklarında yapıya eklenen B sayısı arttıkça atomlar arası bağ uzunluklarının arttığı ve 2.210-2.335 Å aralığında değerler aldığı gözlenmiştir. Pt-Pt arası ortalama bağ uzunluklarına bakıldığında yapıya B atomu bağlandıkça artmakta ve 2.851-2.926 Å aralığında değerler aldığı gözlenmektedir. B-B arası ortalama atomlar arası bağ uzunluklarında da hafif bir dalgalanma gözlenmekte ve 1.705-1.773 Å arasında değerler aldığı görülmektedir.



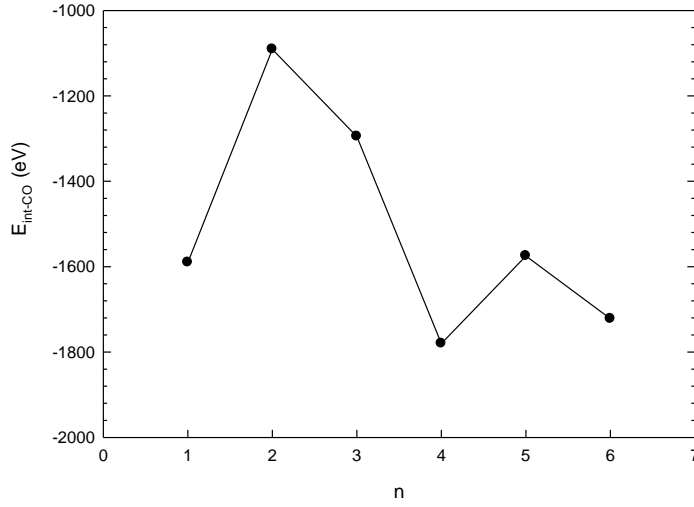
Şekil 3.52. $B_nPt_{6-n}-(CO)_6$ Topaklarının Ortalama Bağ Uzunlukları ve En Kısa Bağ Uzunlukları

$B_nPt_{6-n}-(CO)_6$ topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerjileri grafiği Şekil 3.54'da görülmektedir. Grafiğe baktığımızda; $B_1Pt_5-(CO)_6$ topağının atom başına bağlanma enerjisi mutlak değer olarak düşündüğümüzde en düşük, $B_6Pt_0-(CO)_6$ topağının ise atom başına bağlanma enerjisinin en büyük olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla yapıya bor atomu bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri genelde artmakta ve 6.046–6.093 eV aralığında değerler almaktadır. Ayrıca $B_1Pt_5-(CO)_6$ topağından sonra gelen $B_2Pt_4-(CO)_6$ topağının enerjisinde hızlı bir düşüş gözlenmekte daha sonra gelen $B_3Pt_3-(CO)_6$, $B_4Pt_2-(CO)_6$, $B_5Pt_1-(CO)_6$ topakları ile birlikte bu topaklar arasında 6.070 eV civarında bir dalgalanma gözlenmektedir. $B_5Pt_1-(CO)_6$ topağından sonra gelen $B_6Pt_0-(CO)_6$ topağının enerjisinde de yine hızlı bir düşüş gözlenmektedir. $B_3Pt_3-(CO)_6$ topağının ortalama bağ uzaklığı ve en kısa bağ uzaklığı grafiklerinde göstermiş olduğu farklılık atom başına bağlanma enerjisi grafiğinde de gözlenmektedir. Dolayısıyla burada $B_3Pt_3-(CO)_6$ topağının enerjisi diğer topakların enerjisinin azalmasına rağmen bu topak hafif bir pik yaparak artmaktadır.



Şekil 3.53. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri ve HOMO-LUMO Aralık Enerjileri

$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO aralık enerjisi grafiğini incelendiğinde; en düşük aralık enerjisine 1.124 eV'luk bir değer ile $B_4Pt_2(CO)_6$ yapısı ve 1.145 eV'luk bir değer ile de $B_5Pt_1(CO)_6$ yapısının sahip olduğu, en yüksek aralık enerjisine ise 2.836 eV'luk bir enerji değeri ile $B_6Pt_0(CO)_6$ yapısının sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.54). $B_6Pt_0(CO)_6$ yapısının diğer yapılara göre HOMO-LUMO enerji aralığının daha geniş olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara kıyasla daha zor olduğu açıkça görülmektedir. Bunun tam tersi durum $B_4Pt_2(CO)_6$ ve $B_5Pt_1(CO)_6$ yapısının HOMO-LUMO enerji aralığının diğer yapılara kıyasla daha küçük enerji aralığına sahip olmasından dolayı bu yapıya yeni bir molekül veya atom bağlamanın diğer yapılara göre daha kolay olması aşikar bir durumdur.



Şekil 3.54. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının CO-Etkileşme Enerjileri

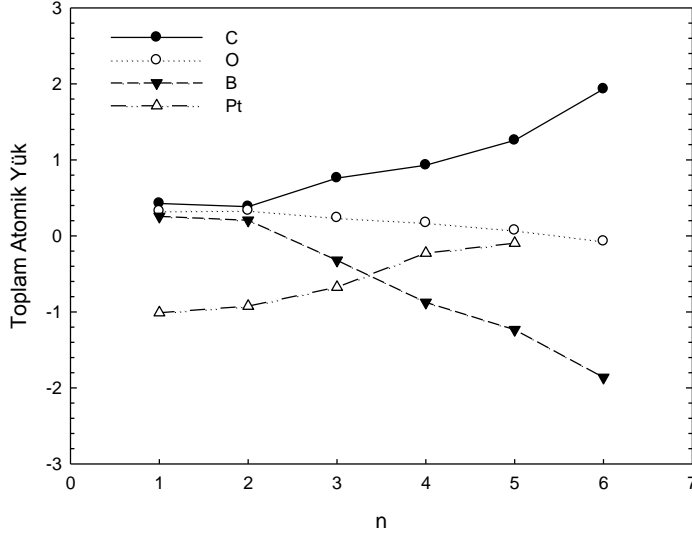
$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerine bakıldığında; yapıdan Pt atomu çıkarılıp çıkarılan Pt atomu yerine B atomu bağlandıkça $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin 1.600 eV civarında bir artan bir azalan davranış sergilediği ve 1.091–1.780 eV aralığında değerler aldığı gözlenmiştir. Şekil 3.55’de de görüldüğü gibi $B_2Pt_4(CO)_6$, $B_3Pt_3(CO)_6$ ve $B_5Pt_1(CO)_6$ topaklarının en düşük CO-etkileşme enerjisine sahip olduğu gözlenirken $B_1Pt_5(CO)_6$, $B_4Pt_2(CO)_6$ ve $B_6Pt_0(CO)_6$ topaklarının ise en yüksek CO-etkileşme enerjisine sahip olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.34. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Toplam Atomik Yükü

n	SÇ	C	O	B	Pt
1	2	0.427	0.327	0.256	-1.011
2	1	0.385	0.334	0.205	-0.925
3	2	0.760	0.237	-0.322	-0.675
4	1	0.929	0.173	-0.876	-0.227
5	2	1.257	0.073	-1.234	-0.096
6	1	1.933	-0.071	-1.862	

$B_nPt_{6-n}(CO)_6$ ($n \leq 6$) yapıları için B atom sayısı artışına göre grafiğe dökülen toplam atomik yük değerlerine bakıldığında bütün topaklarda B atomu ile O atomunun elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Pt ve C atomunun ise elektron verici olduğu gözlenmiştir. Grafiğe bakıldığında B atomu ve C atomu arasında bir elektron alışverişi olduğu gözlenmektedir. Şekil 3.56’de de görüldüğü üzere aynı yapı

içersinde C atomu elektron verirken B atomunun elektron aldığı, aynı şekilde Pt atomu elektron alırken O atomunun elektron verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.56). Sadece $B_1Pt_5-(CO)_6$ ve $B_2Pt_4-(CO)_6$ yapılarında C, O ve B atomları arasında çok fazla yük alışverişi olmadığı gözlemlendi.

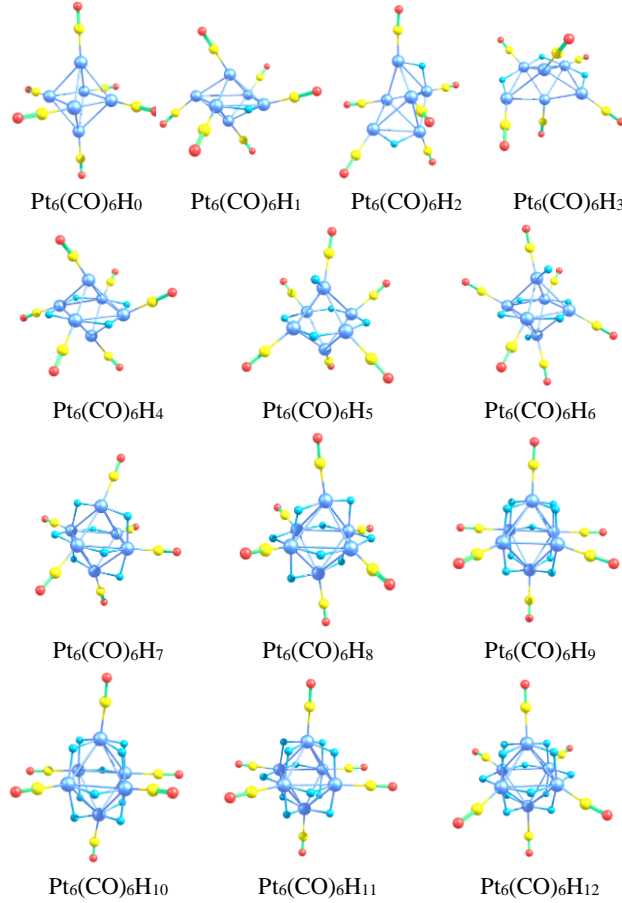


Şekil 3.55. $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ Topaklarının Toplam Atomik Yükü

3.9. Hidrojen Bağlı Sistemler

Pt₆(CO)₆H_n (n≤12) Topakları: Bu çalışma kapsamında $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) yapıları incelendi. Daha önceden optimize edilmiş olan $Pt_6(CO)_6$ yapısı üzerine (H) hidrojen atomu sırasıyla ilave edilerek $n=0-12$ 'ye kadar toplam 13 tane $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) sistemine ait yapıların minimum enerjileri elde edilerek optimize geometrileri oluşturuldu. İlk olarak daha önceden optimize edilmiş olan minimum enerjili $Pt_6(CO)_6$ topağı üzerine bir tane H atomu iki tane birbirine yakın olan Pt atomu arasına iki Pt ile de eşit uzaklıkta olacak şekilde köprü konumunda eklenerek optimize edildi. Bütün hidrojenler platinlerle köprü oluşturacak şekilde yapıya ($Pt_6(CO)_6$ yapısına) bağlandı. Ayrıca her H atomu ilavesinde H atomlarının yapıya birbirleriyle simetri oluşturacak şekilde bağ kurması sağlandı. Daha sonra ikinci H ilavesinde birinci ilave edilen H atomunun tam karşısına simetrik bir yapı elde edilecek şekilde ikinci H atomu ilave edildi ve optimize geometrileri elde edildi.

Aynı işlem $n=12$ ye kadar gerçekleştirildi ve on üç tane $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) sistemine ait yapıların optimize geometrileri elde edildi (Şekil 3.57).



Şekil 3.56. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Bu yapıları bakıldığında Şekil 3.57’de görüldüğü gibi bütün yapıları H atomu bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin genellikle değişmediği, sadece $n=1-3$ değerlerine ait olan $Pt_6(CO)_6H_n$ topaklarında Pt atomları arasındaki bağ uzunluklarının birbirinden uzaklaştığı gözlemlendi. Bu yapıları $n=1$ değerindeki $Pt_6(CO)_6H_n$ topağındaki iki tane Pt atomunun birbirine yaklaşarak Şekil 3.57’de görüldüğü gibi merkez geometrinin basık bir şekilde sahip olduğu görüldü. Merkez geometrisi bariz bir şekilde değişen $n=2$ ve $n=3$ değerindeki $Pt_6(CO)_6H_n$ topaklarında ise Pt atomları arasındaki bağ uzunluklarının başlangıç geometrisine nazaran giderek arttığı ve topak içindeki bazı Pt-Pt atomları arasındaki bağların koparak oktahedral yapıdaki kafes yapıyı bozduğu gözlemlendi. Diğer yapıları ise dolayısıyla $n=4-12$ değerindeki $Pt_6(CO)_6H_n$ topaklarının kafes yapısının bozulmadığı

ve bu topaklardaki CO moleküllerinin de simetrik bir görüntü sağlayarak kafes yapının kendini koruduğu gözlemlendi. Bazı yapılarda da CO moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre şeklini değiştirdiği gözlemlendi. Bütün yapıların S_2 , C_2 ve C_s nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında üç tane negatif frekansa rastlandı (Tablo 3.35). Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 1A ve 2A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi (Tablo 3.35).

Tablo 3.35. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Hesaplanan Nicelikler

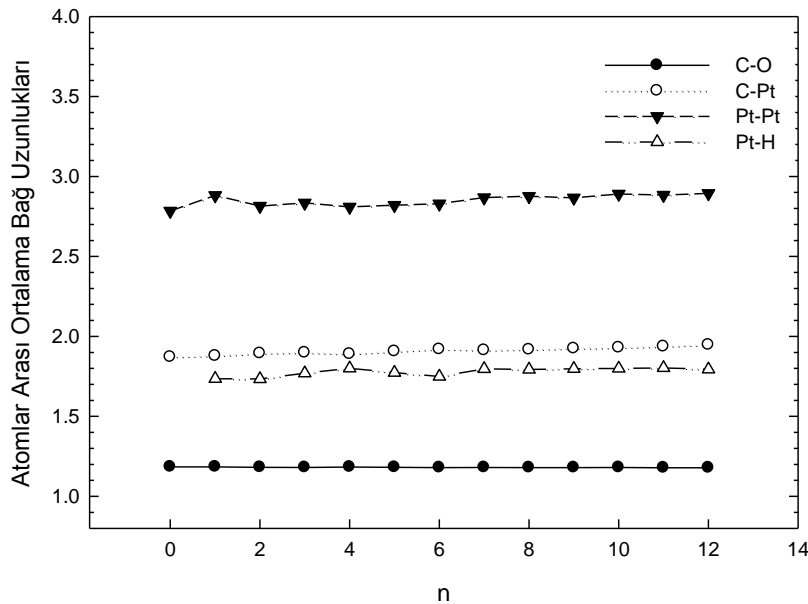
n	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
0	1	S_2	1A	-23089.618	-23090.918	-108.264	-6.015	-7.222	-4.915	2.307	11	1976
1	2	C_2	2A	-23105.876	-23107.361	-110.858	-5.835	-7.482	-3.838	3.644	21	1971
2	1	C_s	1A	-23122.116	-23123.785	-113.433	-5.672	-7.554	-4.155	3.399	24	1977
3	2	C_s	2A	-23137.794	-23139.681	-115.447	-5.497	-6.705	-4.296	2.408	15	1980
4	1	C_2	1A	-23153.986	-23155.995	-117.975	-5.362	-6.514	-4.227	2.287	26	1976
5	2	C_s	2A	-23169.631	-23171.841	-119.955	-5.215	-6.982	-4.026	2.957	16	2203
6	1	C_2	1A	-23185.773	-23188.203	-122.433	-5.101	-7.219	-4.101	3.118	9	2248
7	2	C_s	2A	-23201.244	-23203.830	-124.239	-4.970	-7.291	-4.151	3.140	32 ⁽¹⁾	1980
8	1	S_2	1A	-23217.460	-23220.209	-126.791	-4.877	-7.426	-4.157	3.269	24 ⁽²⁾	1981
9	2	C_s	2A	-23232.990	-23235.901	-128.656	-4.765	-7.608	-3.900	3.708	13	1976
10	1	C_s	1A	-23248.589	-23251.720	-130.591	-4.664	-7.759	-4.307	3.452	29	1973
11	2	C_2	2A	-23264.745	-23268.066	-133.082	-4.589	-8.105	-3.630	4.474	25	1975
12	1	S_2	1A	-23280.495	-23284.008	-135.168	-4.506	-8.248	-4.064	4.185	38	1970

Tablo 3.36'da $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu ortalama atomlar arası bağ uzunluklarına bakıldığında; $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topaklarında C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde azalarak yaklaşık değerler almış ve bu topaklarda 1.179–1.184 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde artarak yaklaşık değerler aldığı görülmekte ve bu topaklarda 1.871-1.947 Å aralığında değişmektedir. Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça artmış ve grafikte de görüldüğü üzere çok hafif bir dalgalanma gözlenmiş ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.784-2.894 Å aralığında değişmiştir.

Tablo 3.36. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

n	SÇ	C-O	Pt-C	Pt-Pt	Pt-H
0	1	1.184	1.871	2.784	-
1	2	1.184	1.878	2.881	1.735
2	1	1.182	1.893	2.815	1.733
3	2	1.181	1.898	2.834	1.770
4	1	1.183	1.890	2.809	1.800
5	2	1.182	1.906	2.820	1.773
6	1	1.180	1.919	2.829	1.749
7	2	1.181	1.913	2.868	1.797
8	1	1.180	1.917	2.876	1.793
9	2	1.180	1.924	2.866	1.798
10	1	1.181	1.929	2.890	1.799
11	2	1.179	1.937	2.883	1.803
12	1	1.179	1.947	2.894	1.794

Pt-H arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça artmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.733–1.803 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.58). Şekil 3.58'deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Bütün atomlar arası bağ uzunluklarının birbirine yakın ve tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

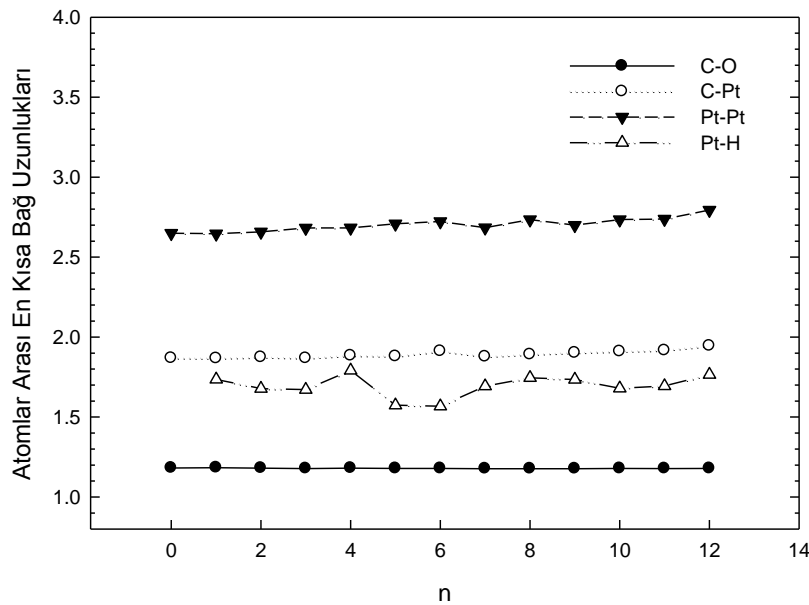


Şekil 3.57. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

Tablo 3.37. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

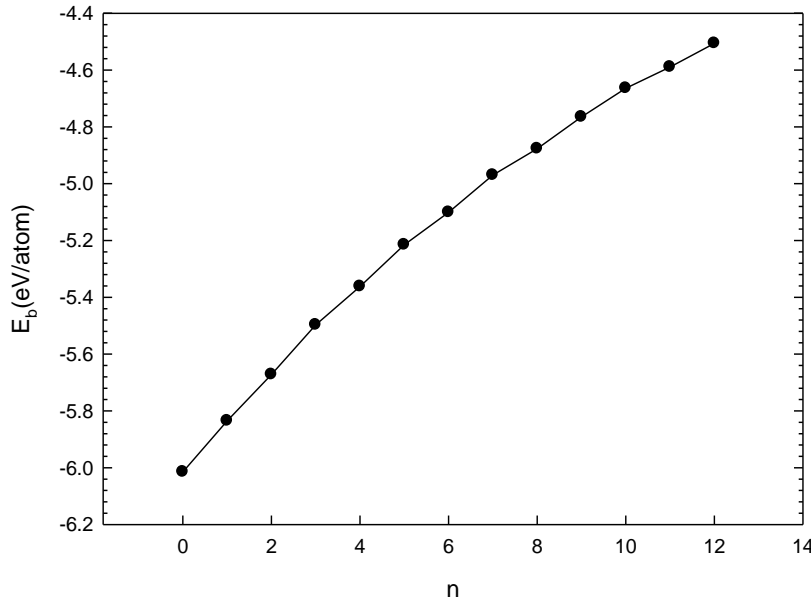
n	SÇ	C-O	Pt-C	Pt-Pt	Pt-H
0	1	1.182	1.868	2.649	-
1	2	1.183	1.866	2.646	1.735
2	1	1.181	1.873	2.657	1.677
3	2	1.178	1.867	2.682	1.671
4	1	1.181	1.883	2.683	1.791
5	2	1.179	1.879	2.708	1.574
6	1	1.179	1.911	2.722	1.567
7	2	1.177	1.877	2.684	1.693
8	1	1.177	1.891	2.734	1.745
9	2	1.177	1.901	2.699	1.734
10	1	1.179	1.910	2.734	1.679
11	2	1.178	1.916	2.738	1.694
12	1	1.179	1.945	2.794	1.765

Tablo 3.37’da belirtilen $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunluklarına bakıldığında; C-O arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde birbirine yakın değerler almış ve bu topaklarda 1.177–1.183 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde artmakta ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.866-1.945 Å aralığında değişmektedir (Şekil 3.59). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça artmış, grafiğe bakıldığında bir artan bir azalan değerler gözlenmekte ve bu topaklarda 2.646-2.794 Å aralığında değişmiştir.

**Şekil 3.58.** $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

Pt-H arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça kısmen sabit kısmen hafif bir dalgalanma gözlenmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.567–1.791 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.59'deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece Pt-H atomları arası bağ uzunluklarında hafif bir dalgalanma gözlenmekte ve diğer atomlar arası bağ uzunluklarının ise birbirine yakın tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

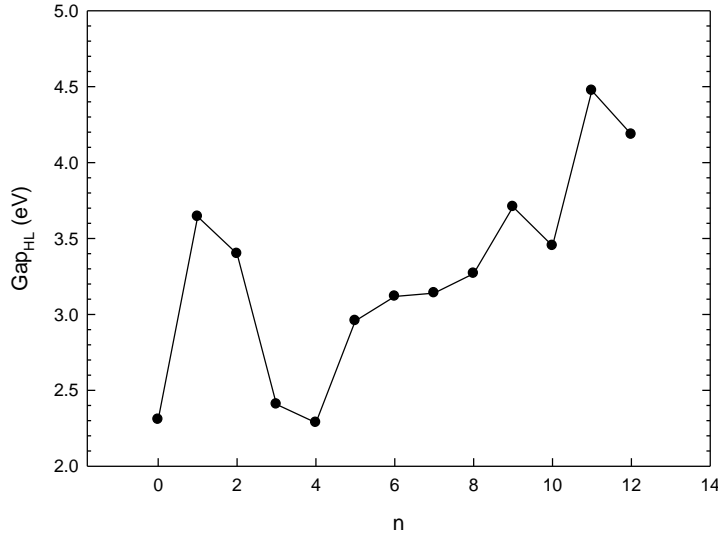
Tablo 3.35'de $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri görülmektedir. Şekil 3.60'da ise grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_6(CO)_6H_0$ topağının bağlanma enerjisinin daha küçük olduğu, $Pt_6(CO)_6H_{12}$ topağının bağlanma enerjilerinin ise daha büyük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla yapıya H atomu bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri artmıştır. Bu topaklardaki atom başına bağlanma enerjileri 4.506-6.015 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.59. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Tablo 3.35'de $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}) değerleri görülmektedir. Şekil 3.61'de ise grafiğe dökülmüş haline

bakıldığında; $Pt_6(CO)_6H_0$, $Pt_6(CO)_6H_3$ ve $Pt_6(CO)_6H_4$ topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha küçük, $Pt_6(CO)_6H_{11}$ ve $Pt_6(CO)_6H_{12}$ topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Böylece $Pt_6(CO)_6H_{11}$ ve $Pt_6(CO)_6H_{12}$ topaklarına dışarıdan herhangi bir atom veya molekül eklemenin daha zor olduğu, $Pt_6(CO)_6H_0$, $Pt_6(CO)_6H_3$ ve $Pt_6(CO)_6H_4$ topaklarına HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin diğer yapılara göre daha küçük olduğundan dolayı dışarıdan herhangi bir atom veya molekül eklemenin daha kolay olduğu gözlenmiştir. Bu topaklardaki HOMO-LUMO enerji aralığı 2.307-4.474 eV aralığında değerler almıştır.

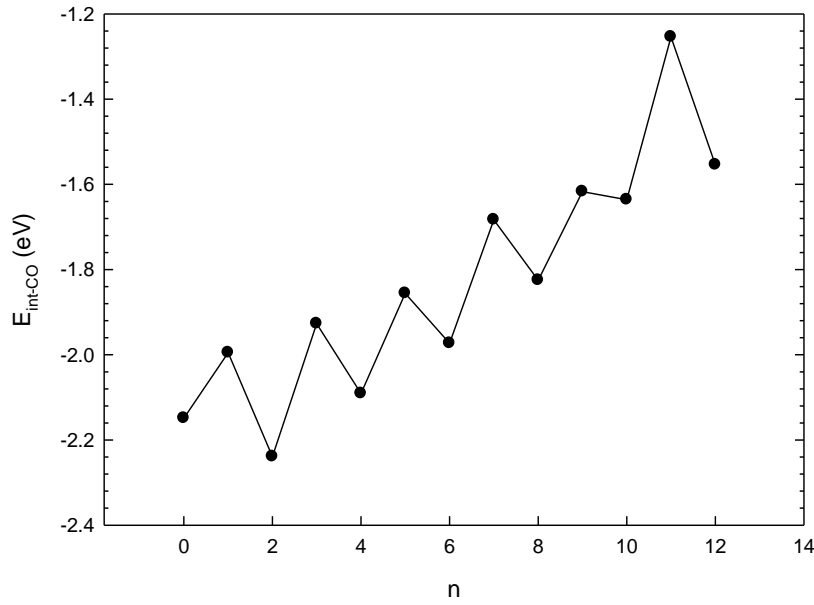


Şekil 3.60. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

Tablo 3.38’de belirtilen $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topakları için hesaplanmış CO-etkileşme enerjisi değerlerinin Şekil 3.62’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_6(CO)_6H_2$ topağının CO-etkileşmesinin diğer yapılara göre daha küçük olduğu, $Pt_6(CO)_6H_{11}$ topağının CO-etkileşmesinin ise diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda H atomu sayısı arttıkça CO-etkileşmelerinin bir artan bir azalan olarak arttığı ve tekli çiftli bir zigzag şeklinde dalgalanmaya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu topaklardaki CO-etkileşmeleri 1.254-2.239 eV aralığında değerler almıştır.

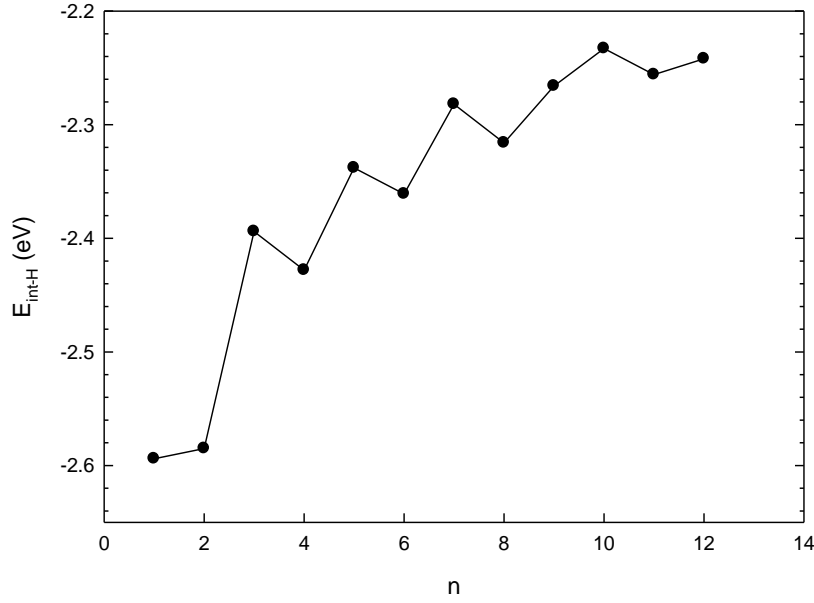
Tablo 3.38. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi ve H-Etkileşme Enerjisi

n	SÇ	E_{int-CO}	E_{int-H}
0	1	-2.149	-
1	2	-1.995	-2.594
2	1	-2.239	-2.585
3	2	-1.927	-2.394
4	1	-2.091	-2.428
5	2	-1.856	-2.338
6	1	-1.973	-2.361
7	2	-1.683	-2.282
8	1	-1.825	-2.316
9	2	-1.617	-2.266
10	1	-1.636	-2.233
11	2	-1.254	-2.256
12	1	-1.554	-2.242



Şekil 3.61. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.38’de $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) topakları için hesaplanmış H-etkileşmesinin kimyasal tutunma enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil 3.63’da grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_6(CO)_6H_1$ ve $Pt_6(CO)_6H_2$ topaklarının H-etkileşmelerinin diğer yapılara göre daha küçük olduğu, $Pt_6(CO)_6H_{10}$ topağının H-etkileşmesinin ise diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda H atomu sayısı arttıkça H-etkileşmelerinin bir artan bir azalan olarak arttığı ve tekli çiftli bir zigzag şeklinde dalgalanmaya sahip olduğu gözlenmiştir. Bu topaklardaki H-etkileşmeleri 2.233-2.594 eV aralığında değerler almıştır.

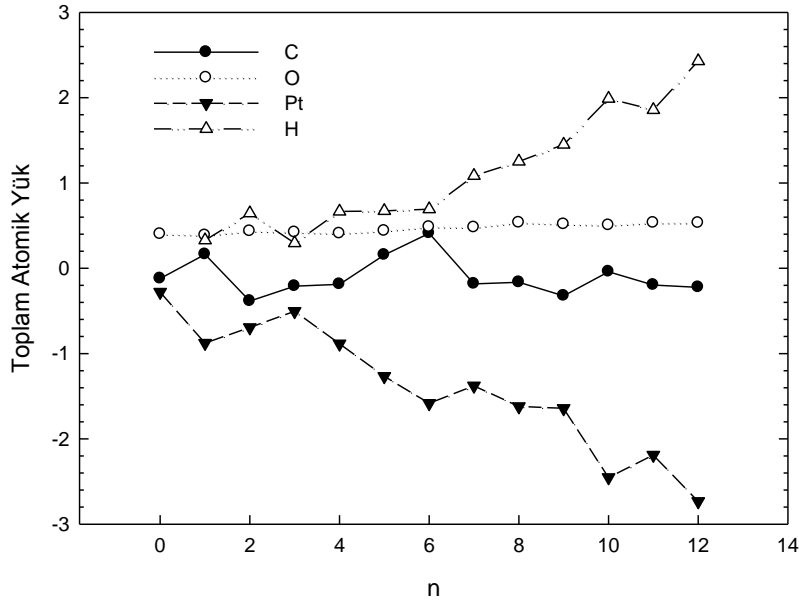


Şekil 3.62. $\text{Pt}_6(\text{CO})_6\text{H}_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.39. $\text{Pt}_6(\text{CO})_6\text{H}_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

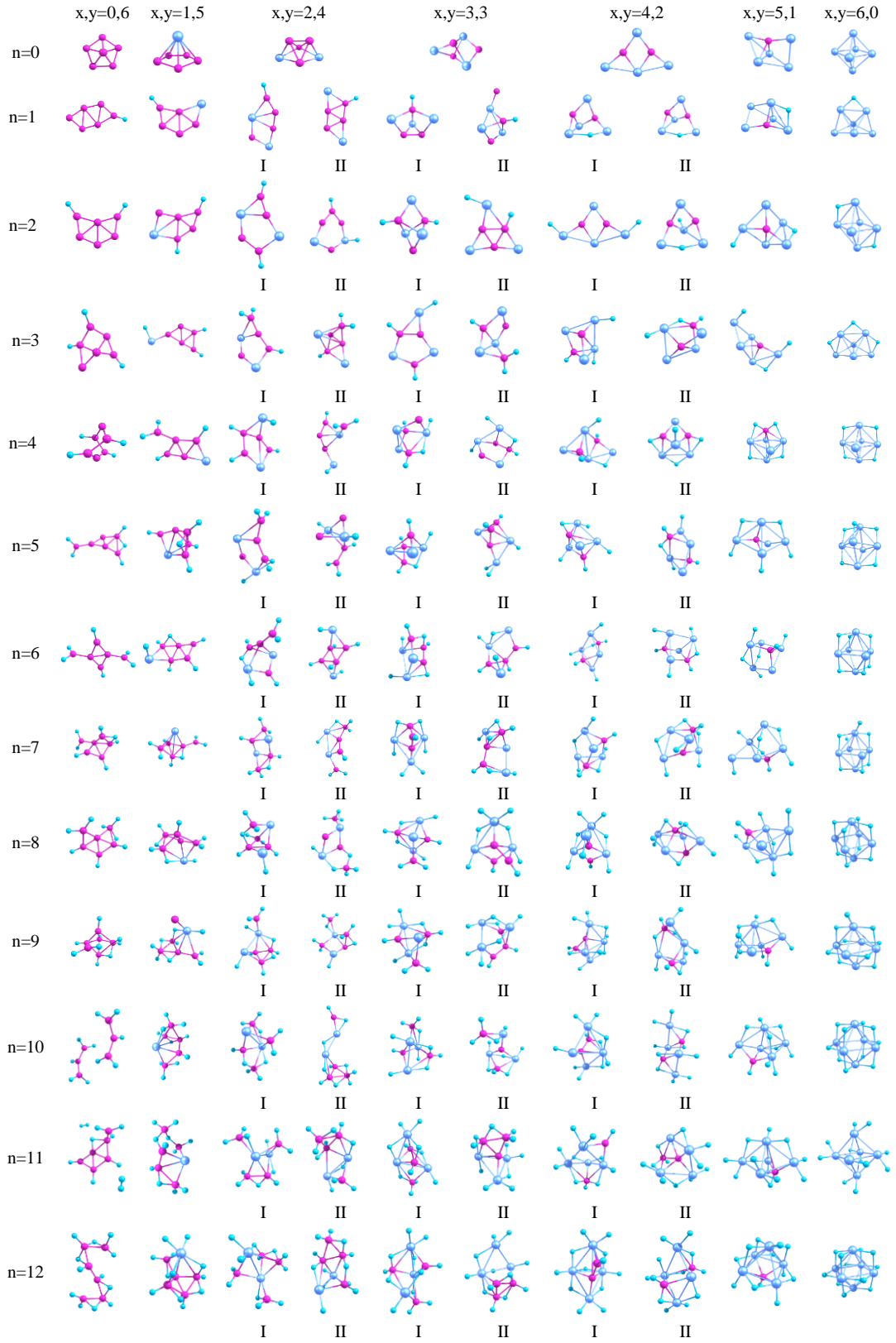
n	SÇ	C	O	Pt	H
0	1	-0.120	0.400	-0.279	-
1	2	0.163	0.385	-0.877	0.329
2	1	-0.385	0.434	-0.694	0.646
3	2	-0.210	0.420	-0.504	0.294
4	1	-0.188	0.407	-0.885	0.666
5	2	0.155	0.437	-1.266	0.673
6	1	0.409	0.482	-1.583	0.692
7	2	-0.183	0.478	-1.379	1.084
8	1	-0.164	0.534	-1.621	1.252
9	2	-0.323	0.514	-1.642	1.450
10	1	-0.040	0.503	-2.452	1.988
11	2	-0.197	0.531	-2.189	1.856
12	1	-0.224	0.530	-2.734	2.428

Tablo 3.39’de $\text{Pt}_6(\text{CO})_6\text{H}_n$ ($n \leq 12$) yapıları için hesaplanan C, O, Pt ve H atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında $\text{Pt}_6(\text{CO})_6\text{H}_n$ topaklarında H atomu sayısı arttıkça C atomunun kısmen elektron alıcı kısmen de elektron verici olduğu, O atomu ve H atomunun elektron verici olduğu ve Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.64). Ayrıca Pt atomu ve H atomu arasında elektron alış verişi olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.63. $Pt_6(CO)_6H_n$ ($n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

$Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topakları : Bu bölümde $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) yapıları ayrıntılı olarak incelendi. İlk olarak, altı tane Pt atomu Şekil 3.65’de de görüldüğü gibi oktahedral (sekiz yüzlü) bir yapıda başlangıç koordinatları verilerek Pt_6 yapısı optimize edildi. Diğer bütün topaklar bu Pt_6 topağının optimize edilmiş koordinatları kullanılarak hesaplandı. Dolayısıyla Pt_xB_y ($x+y=6$) topakları optimize edilirken Pt_6 topağının optimize edilmiş koordinatı üzerinden Pt atomları yerine teker teker bor atomu ilave edilerek optimize hesaplamalar yapıldı. Böylece yedi tane Pt_xB_y ($x+y=6$) topakları optimize edildi. Daha sonra bu topaklar üzerine hidrojen atomu $n=12$ ye kadar teker teker ilave edilerek ayrı ayrı optimize edildi ve saf Pt_xB_y ($x+y=6$) topakları ile birlikte toplamda 127 tane $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) sistemine ait yapılar elde edildi. H atomu ilavesi sırasında yine aynı şekilde Pt_6 topağının optimize edilmiş koordinatları kullanılarak H atomu köprü şeklinde ilave edildi ve tüm yapılar bu şekilde optimize edildi. Ayrıca bu yapılar izomerleri ile birlikte Tablo 3.40 ve Şekil 3.65’de gösterildi.



Şekil 3.64. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Bu yapılara bakıldığında Şekil 3.65’de görüldüğü gibi bütün yapılara H atomu bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin genellikle değiştiği, farklı geometrilere sahip olduğu, bazı yapıların oktahedral yapıda aynen kaldığı yani yapıyı koruduğu, bazı yapıların düzlemsel, bazı yapıların yarı düzlemsel, bazı yapıların üç boyutlu beşgen piramit yapıya ve bazılarının ise yine üç boyutlu farklı şekillere ve sekizyüzlü oktahedral yapıya sahip olduğu gözlemlendi. Başlangıçta koordinatları sekiz yüzlü oktahedral yapıda verilen B₆ yapısının optimize edildikten sonra merkez geometrisinin beş yüzlü prizma şeklini aldığı görüldü. Pt₆ yapısının ise başlangıçta sekiz yüzlü oktahedral yapıda verilen koordinatları optimize edildikten sonra geometrisinin değişmediği yine aynı şekilde oktahedral yapıda kaldığı gözlemlendi. Bu yapıya B atomu teker teker ilave edildikten sonra optimize edilen Pt_xB_y (x+y=6) serisinin diğer yapılarının ise düzlemsel, yarı düzlemsel ve üç boyutlu farklı şekillere dönüştüğü gözlemlendi. Ayrıca yapılara H atomu ilave edildikten sonra şekillerin değiştiği sadece Pt₆ topaklarından n=2,4,5,6,7,8,9,10,11,12 topaklarının oktahedral yapıyı koruduğu gözlemlendi. Bütün yapıların S₂, S₄, C₂, C_s ve C_∞ nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında yedi tane negatif frekansa rastlandı (Tablo 3.40).

Tablo 3.40’de Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) yapıları için hesaplanan nicelikler gösterildi. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla ¹A, ²A ve ⁶A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi (Tablo 3.40).

Tablo 3.40. Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) Topaklarının Hesaplanan Nicelikleri

	n	SÇ	NG	ED	E _{top} (eV)	E _{top} (eV) + ZPE	E _b (eV)	E _b	HOMO	LUMO	Gap _{HL}	F _{min}	F _{max}
								(eV/atom)	(eV)	(eV)	(eV)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
	0	1	S ₄	¹ A	-19556.663	-19556.746	-15.059	-2.510	-5.466	-3.685	1.781	80	192
	1	6	C _s	⁶ A	-19573.842	-19574.064	-18.574	-2.653	-5.981	-3.935	2.046	44	1349
	2	1	C _s	¹ A	-19588.618	-19589.008	-19.685	-2.461	-5.839	-4.186	1.652	28 ⁽¹⁾	1481
	3	2	C ₂	² A	-19606.170	-19606.758	-23.573	-2.619	-5.576	-3.794	1.782	41	1503
Pt ₆	4	1	S ₂	¹ A	-19621.379	-19622.092	-25.117	-2.512	-5.395	-4.315	1.080	30 ⁽¹⁾	1407
	5	2	C _s	² A	-19638.430	-19639.367	-28.504	-2.591	-6.205	-4.419	1.786	64	1454
	6	1	S ₂	¹ A	-19653.872	-19654.980	-30.281	-2.523	-5.766	-4.486	1.280	37	1379
	7	2	C _s	² A	-19671.084	-19672.362	-33.829	-2.602	-6.568	-4.547	2.021	74 ⁽²⁾	2274
	8	1	S ₂	¹ A	-19686.447	-19687.906	-35.527	-2.538	-6.233	-4.934	1.300	36	1441
	9	2	C _s	² A	-19703.225	-19704.909	-38.641	-2.576	-6.919	-4.784	2.135	78	2251
	10	1	S ₂	¹ A	-19718.712	-19720.546	-40.463	-2.529	-6.565	-5.113	1.453	60	1450
	11	2	C _s	² A	-19737.156	-19739.490	-45.243	-2.661	-7.595	-3.652	3.943	63	2302
	12	1	S ₂	¹ A	-19751.108	-19753.343	-45.530	-2.529	-6.979	-5.618	1.361	80	1474

Tablo 3.40. 'in Devamı

	n	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm ⁻¹)	F_{max} (cm ⁻¹)
Pt ₅ B ₁	0	2	C _s	² A	-16374.551	-16374.717	-18.983	-3.164	-5.817	-3.980	1.837	35	852
	1	1	C _s	¹ A	-16390.717	-16391.047	-21.484	-3.069	-5.705	-3.847	1.858	33	1368
	2	2	C _s	² A	-16406.939	-16407.458	-24.042	-3.005	-6.288	-3.947	2.341	33	2160
	3	1	C _s	¹ A	-16423.304	-16424.020	-26.742	-2.971	-6.276	-3.950	2.326	29	2377
	4	2	C _s	² A	-16437.993	-16438.866	-27.767	-2.777	-6.358	-3.932	2.427	22	2069
	5	1	C _s	¹ A	-16456.031	-16457.215	-32.140	-2.922	-6.908	-4.448	2.460	40	2232
	6	2	C _s	² A	-16471.269	-16472.645	-33.714	-2.809	-6.916	-4.281	2.634	29	2459
	7	1	C _s	¹ A	-16486.933	-16488.518	-35.713	-2.747	-6.937	-4.044	2.893	41	2564
	8	2	C _s	² A	-16503.385	-16505.209	-38.501	-2.750	-6.461	-4.527	1.934	45	2515
	9	1	C _s	¹ A	-16520.408	-16522.420	-41.859	-2.791	-6.782	-4.192	2.590	60	2298
	10	2	C _s	² A	-16536.076	-16538.326	-43.863	-2.741	-7.055	-4.329	2.726	48	2612
	11	1	C _s	¹ A	-16552.930	-16555.403	-47.052	-2.768	-7.337	-3.646	3.691	61	2316
12	2	C _s	² A	-16568.342	-16570.830	-48.800	-2.711	-7.478	-3.804	3.674	50	2584	
Pt ₄ B ₂	0	1	C _s	¹ A	-13191.953	-13192.203	-22.420	-3.737	-6.410	-3.219	3.191	38	993
	1-I	2	C ₂	² A	-13206.887	-13207.302	-23.690	-3.384	-6.873	-2.998	3.874	33	1370
	1-II	2	C _s	² A	-13206.886	-13207.305	-23.689	-3.384	-6.879	-3.002	3.876	32	1369
	2-I	1	C _s	¹ A	-13223.976	-13224.599	-27.114	-3.389	-7.336	-3.385	3.951	20	2198
	2-II	1	C _s	¹ A	-13223.423	-13224.033	-26.561	-3.320	-6.885	-3.058	3.826	19	2156
	3-I	2	C _s	² A	-13239.883	-13240.758	-29.357	-3.262	-5.972	-3.029	2.943	48	2551
	3-II	2	C _s	² A	-13238.954	-13239.859	-28.428	-3.159	-5.724	-3.516	2.208	36	2523
	4-I	1	C _s	¹ A	-13256.310	-13257.391	-32.119	-3.212	-6.405	-3.434	2.971	43	2610
	4-II	1	C _s	¹ A	-13255.751	-13256.770	-31.560	-3.156	-6.235	-3.126	3.109	72	2168
	5-I	2	C _s	² A	-13271.992	-13273.284	-34.137	-3.103	-6.741	-3.178	3.562	48	2599
	5-II	2	C _∞	² A	-13271.538	-13272.892	-33.683	-3.062	-6.468	-3.652	2.817	49 ⁽¹⁾	2614
	6-I	1	C ₂	¹ A	-13288.160	-13289.715	-36.640	-3.053	-6.763	-3.814	2.949	41	2610
	6-II	1	C ₂	¹ A	-13287.945	-13289.492	-36.425	-3.035	-6.768	-4.229	2.539	22	2560
	7-I	2	C ₂	² A	-13303.356	-13305.105	-38.172	-2.936	-7.242	-4.296	2.946	41	2588
	7-II	2	C _s	² A	-13303.183	-13304.912	-37.999	-2.923	-6.809	-3.922	2.887	46 ⁽¹⁾	2262
	8-I	1	C _s	¹ A	-13320.647	-13322.558	-41.799	-2.986	-7.387	-3.416	3.971	35	2625
8-II	1	C _s	¹ A	-13318.513	-13320.507	-39.665	-2.833	-6.969	-3.927	3.043	12	2293	
9-I	2	C _s	² A	-13335.478	-13337.633	-42.965	-2.864	-7.721	-3.200	4.521	47	2623	
9-II	2	C _s	² A	-13334.893	-13337.147	-42.380	-2.825	-7.270	-3.851	3.419	40	2580	
10-I	1	C ₂	¹ A	-13351.860	-13354.230	-45.683	-2.855	-7.634	-3.366	4.268	43	2615	
10-II	1	S ₂	¹ A	-13351.121	-13353.516	-44.944	-2.809	-7.629	-3.577	4.052	31	2262	
11-I	2	C ₂	² A	-13367.686	-13370.270	-47.844	-2.814	-7.889	-3.225	4.664	34	2646	
11-II	2	C _s	² A	-13367.464	-13370.043	-47.622	-2.801	-7.963	-3.483	4.480	43	2622	
12-I	1	C _s	¹ A	-13384.412	-13387.223	-50.906	-2.828	-8.326	-3.329	4.997	81	2677	
12-II	1	S ₂	¹ A	-13384.150	-13387.072	-50.644	-2.814	-7.995	-3.567	4.429	53	2607	
Pt ₃ B ₃	0	2	C _s	² A	-10004.604	-10004.873	-21.107	-3.518	-5.926	-2.622	3.304	35	665
	1-I	1	C _s	¹ A	-10021.388	-10021.928	-24.226	-3.461	-6.119	-3.221	2.898	51	2503
	1-II	1	C _s	¹ A	-10021.118	-10021.623	-23.956	-3.422	-6.378	-3.365	3.012	64	2586
	2-I	2	C _s	² A	-10038.380	-10039.140	-27.554	-3.444	-6.807	-2.549	4.258	33	2565
	2-II	2	C _s	² A	-10037.938	-10038.685	-27.112	-3.389	-6.725	-2.910	3.816	43	2296
	3-I	1	C _s	¹ A	-10054.885	-10055.846	-30.395	-3.377	-6.882	-3.355	3.526	8	2537
	3-II	1	C _s	¹ A	-10054.641	-10055.642	-30.151	-3.350	-6.830	-3.265	3.565	56	2603
	4-I	2	C _s	² A	-10070.247	-10071.463	-32.092	-3.209	-7.326	-2.779	4.547	56	2577
	4-II	2	C _{∞v}	² A	-10069.628	-10070.783	-31.473	-3.147	-7.238	-3.321	3.916	41	2575
	5-I	1	C _s	¹ A	-10086.618	-10088.082	-34.799	-3.164	-6.828	-3.885	2.944	44	2651
	5-II	1	C _∞	¹ A	-10086.489	-10087.855	-34.670	-3.152	-7.170	-3.197	3.973	55	2660
	6-I	2	C _s	² A	-10102.511	-10104.201	-37.027	-3.086	-7.440	-3.183	4.257	54	2622
	6-II	2	C _s	² A	-10101.546	-10103.113	-36.062	-3.005	-7.177	-3.193	3.984	22	2577
	7-I	1	C _s	¹ A	-10118.488	-10120.302	-39.340	-3.026	-7.495	-3.026	4.470	82	2678
7-II	1	C _s	¹ A	-10118.232	-10120.167	-39.084	-3.006	-7.344	-3.912	3.432	61	2610	
8-I	2	C _s	² A	-10135.268	-10137.437	-42.455	-3.033	-6.428	-2.788	3.640	67	2627	
8-II	2	C _s	² A	-10134.220	-10136.244	-41.407	-2.958	-5.929	-3.232	2.696	66	2697	

Tablo 3.40. 'in Devami

	n	SÇ	NG	ED	E _{top} (eV)	E _{top} (eV) + ZPE	E _b (eV)	E _b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F _{min} (cm ⁻¹)	F _{max} (cm ⁻¹)
	9-I	1	C _s	¹ A	-10151.738	-10154.122	-45.261	-3.017	-7.079	-3.194	3.886	71	2620
	9-II	1	C _s	¹ A	-10150.252	-10152.482	-43.775	-2.918	-6.651	-3.326	3.325	60	2619
	10-I	2	C _s	² A	-10167.038	-10169.663	-46.896	-2.931	-7.493	-3.034	4.459	75	2636
	10-II	2	C _s	² A	-10166.215	-10168.709	-46.073	-2.880	-6.838	-2.955	3.883	33	2660
	11-I	1	C _s	¹ A	-10183.911	-10186.755	-50.105	-2.947	-7.660	-2.979	4.680	57	2624
	11-II	1	C _s	¹ A	-10183.283	-10186.095	-49.477	-2.910	-7.594	-3.247	4.347	34	2685
	12-I	2	C _s	² A	-10198.761	-10201.811	-51.290	-2.849	-8.036	-3.053	4.982	61	2610
	12-II	2	C _s	² A	-10198.270	-10201.303	-50.799	-2.822	-7.766	-3.292	4.475	53	2690
	0	1	C _s	¹ A	-6815.751	-6816.081	-18.290	-3.048	-7.617	-3.317	4.300	89	1251
	1-I	2	C _s	² A	-6835.843	-6836.443	-24.717	-3.531	-8.081	-3.267	4.814	110	2718
	1-II	2	C _s	² A	-6835.495	-6836.106	-24.369	-3.481	-7.101	-3.193	3.907	96	2602
	2-I	1	C _s	¹ A	-6851.850	-6852.673	-27.060	-3.382	-7.888	-3.936	3.952	26	2664
	2-II	1	C _s	¹ A	-6851.798	-6852.589	-27.008	-3.376	-8.683	-3.422	5.261	104	2683
Pt ₂ B ₄	3-I	2	C _{∞v}	² A	-6869.080	-6870.144	-30.625	-3.403	-5.397	-3.217	2.181	66	2571
	3-II	2	C _s	² A	-6867.733	-6868.815	-29.278	-3.253	-5.753	-2.971	2.781	51	2631
	4-I	1	C ₂	¹ A	-6885.285	-6886.560	-33.166	-3.317	-5.999	-3.397	2.603	32	2664
	4-II	1	C _s	¹ A	-6884.437	-6885.695	-32.318	-3.232	-5.639	-3.281	2.358	29	2714
	5-I	2	C _s	² A	-6901.138	-6902.641	-35.354	-3.214	-6.964	-3.100	3.865	73	2588
	5-II	2	C _s	² A	-6899.051	-6900.428	-33.267	-3.024	-7.716	-3.568	4.148	54	2585
	6-I	1	C _s	¹ A	-6918.138	-6919.899	-38.690	-3.224	-7.052	-3.000	4.052	73	2597
	6-II	1	S ₂	¹ A	-6916.785	-6918.460	-37.337	-3.111	-7.224	-3.236	3.988	92	2614
	7-I	2	C _s	² A	-6934.023	-6936.074	-40.910	-3.147	-7.239	-2.949	4.289	59	2632
	7-II	2	C _s	² A	-6933.286	-6935.223	-40.173	-3.090	-7.381	-3.539	3.842	73	2700
	8-I	1	C _s	¹ A	-6950.161	-6952.492	-43.384	-3.099	-7.326	-2.855	4.471	82	2639
	8-II	1	C ₂	¹ A	-6948.558	-6950.761	-41.781	-2.984	-8.006	-3.042	4.964	49	2688
	9-I	2	C _s	² A	-6965.866	-6968.334	-45.424	-3.028	-7.833	-2.882	4.951	54	2676
	9-II	2	C _s	² A	-6965.032	-6967.468	-44.590	-2.973	-7.951	-2.676	5.275	56	2656
	10-I	1	C _s	¹ A	-6982.602	-6985.407	-48.496	-3.031	-7.784	-2.936	4.848	122	2665
	10-II	1	C _s	¹ A	-6981.992	-6984.724	-47.886	-2.993	-7.526	-3.331	4.195	35	2735
	11-I	2	C _s	² A	-6998.099	-7001.097	-50.328	-2.960	-8.189	-2.845	5.344	27	2676
	11-II	2	C _s	² A	-6997.917	-7000.890	-50.146	-2.950	-8.167	-2.932	5.236	55	2679
	12-I	1	C _s	¹ A	-7014.957	-7018.181	-53.522	-2.973	-8.408	-2.808	5.599	67	2672
	12-II	1	C _s	¹ A	-7013.415	-7016.685	-51.980	-2.888	-8.356	-2.968	5.388	103	2686
	0	2	C _s	² A	-3630.966	-3631.387	-19.540	-3.257	-6.570	-3.044	3.525	142	1178
	1	1	C _s	¹ A	-3650.166	-3650.891	-25.076	-3.582	-7.000	-3.196	3.804	204	2712
	2	2	C _s	² A	-3666.125	-3667.039	-27.370	-3.421	-7.170	-2.931	4.239	81	2749
	3	1	C _s	¹ A	-3682.949	-3684.106	-30.530	-3.392	-7.172	-3.022	4.150	94	2769
	4	2	C _s	² A	-3699.807	-3701.210	-33.723	-3.372	-7.412	-2.586	4.827	111	2752
Pt ₁ B ₅	5	1	C _s	¹ A	-3716.482	-3718.177	-36.734	-3.339	-8.138	-2.877	5.261	129	2669
	6	2	C _s	² A	-3731.356	-3733.181	-37.943	-3.162	-8.043	-2.990	5.053	111	2745
	7	1	C _s	¹ A	-3749.083	-3751.250	-42.006	-3.231	-8.290	-3.031	5.259	71	2689
	8	2	C _s	² A	-3763.779	-3766.137	-43.037	-3.074	-5.944	-2.993	2.951	133	2695
	9	1	C _s	¹ A	-3779.573	-3782.156	-45.167	-3.011	-7.059	-3.728	3.331	78	2653
	10	2	C _s	² A	-3796.608	-3799.515	-48.538	-3.034	-7.802	-2.604	5.199	119	2651
	11	1	C _s	¹ A	-3813.272	-3816.451	-51.537	-3.032	-7.733	-2.710	5.024	49	2688
	12	2	C _s	² A	-3829.203	-3832.633	-53.804	-2.989	-8.771	-1.665	7.106	118	2698
	0	1	C _s	¹ A	-444.425	-444.963	-19.035	-3.172	-9.568	-3.188	6.380	215	1066
	1	2	C _s	² A	-462.960	-463.701	-23.905	-3.415	-9.091	-4.253	4.837	201	2727
	2	1	C ₂	¹ A	-480.718	-481.752	-27.999	-3.500	-9.698	-4.285	5.413	182	2728
	3	2	C ₂	² A	-495.999	-497.210	-29.615	-3.291	-7.104	-3.006	4.098	93	2754
	4	1	C ₂	¹ A	-512.435	-513.866	-32.387	-3.239	-6.539	-3.379	3.160	77	2679
B ₆	5	2	C ₂	² A	-529.645	-531.371	-35.933	-3.267	-7.674	-2.433	5.241	103	2692
	6	1	S ₂	¹ A	-547.646	-549.623	-40.269	-3.356	-7.532	-2.757	4.775	83	2768

Tablo 3.40. 'ın Devamı

	n	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm ⁻¹)	F_{max} (cm ⁻¹)
B ₆	7	2	C _s	² A	-562.861	-565.073	-41.820	-3.217	-8.558	-1.781	6.777	83	2735
	8	1	C _s	¹ A	-580.120	-582.651	-45.414	-3.244	-9.076	-2.428	6.648	84	2766
	9	2	C _s	² A	-595.591	-598.339	-47.221	-3.148	-9.478	-1.459	8.018	195	2711
	10	1	C _s	¹ A	-611.129	-613.882	-49.094	-3.068	-9.081	-2.047	7.034	13	2598
	11	2	C ₂	² A	-626.106	-628.841	-50.407	-2.965	-9.286	-2.511	6.775	6 ⁽¹⁾	4393
	12	1	S ₂	¹ A	-644.125	-647.684	-54.761	-3.042	-9.800	-2.417	7.383	27	2709

Tablo 3.41. Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

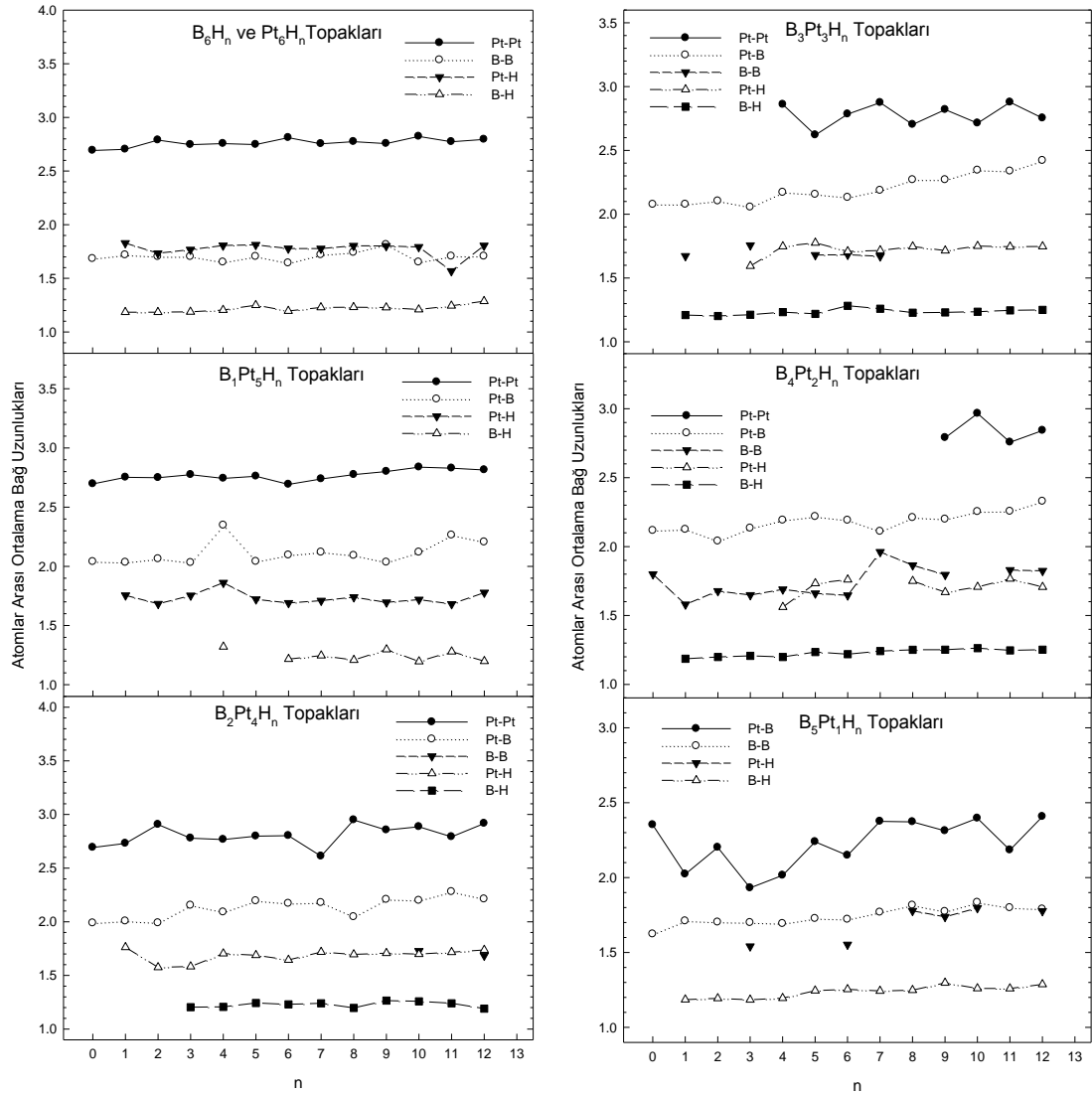
	n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H		n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H	
Pt ₆	0	2.692						0	2.696	2.039				
	1	2.703			1.828			1	2.752	2.033		1.755		
	2	2.788			1.733			2	2.749	2.063		1.683		
	3	2.746			1.767			3	2.774	2.031		1.753		
	4	2.756			1.806			4	2.743	2.347		1.861	1.320	
	5	2.747			1.812			Pt ₅ B ₁	5	2.761	2.041		1.721	
	6	2.811			1.778			6	2.692	2.095		1.690	1.216	
	7	2.754			1.777			7	2.738	2.119		1.710	1.246	
	8	2.774			1.803			8	2.775	2.091		1.739	1.208	
	9	2.756			1.801			9	2.801	2.034		1.695	1.297	
	10	2.823			1.792			10	2.838	2.119		1.719	1.196	
	11	2.773			1.567			11	2.829	2.263		1.681	1.279	
12	2.795			1.805			12	2.814	2.205		1.778	1.198		
Pt ₄ B ₂	0	2.692	1.988					0		2.076				
	1-I	2.730	2.006		1.762			1-I		2.077	1.672		1.210	
	1-II	2.733	2.006		1.759			1-II	2.839	2.017			1.200	
	2-I	2.906	1.989		1.575			2-I		2.103			1.202	
	2-II	2.775	2.008		1.693			2-II		2.056	1.759	1.578	1.242	
	3-I	2.779	2.153		1.582	1.204		Pt ₃ B ₃	3-I		2.055	1.756	1.594	1.212
	3-II	2.778	2.165		1.746	1.245		3-II	2.740	2.088			1.209	
	4-I	2.766	2.090		1.703	1.207		4-I	2.860	2.171		1.747	1.233	
	4-II	2.831	2.041		1.784	1.337		4-II	2.798	2.029	1.673	1.712	1.263	
	5-I	2.798	2.195		1.688	1.243		5-I	2.620	2.155	1.680	1.775	1.219	
	5-II	2.686	2.172		1.671	1.228		5-II	2.697	2.192	1.705	1.583	1.192	
	6-I	2.803	2.170		1.644	1.230		6-I	2.784	2.131	1.682	1.708	1.282	
	6-II	2.692	2.179		1.651	1.241		6-II	2.771	2.177	1.717	1.651	1.215	
	7-I	2.611	2.178		1.718	1.240		7-I	2.874	2.186	1.670	1.716	1.259	
	7-II	2.832	2.165		1.762	1.284		7-II	2.666	2.186	1.805	1.746	1.292	
	8-I	2.949	2.046		1.695	1.197		8-I	2.703	2.269		1.746	1.228	
	8-II	2.754	2.237		1.752	1.278		8-II	2.897	2.165	1.646	1.709	1.191	
	9-I	2.855	2.207		1.707	1.265		9-I	2.819	2.269		1.714	1.230	
	9-II	2.658	2.358		1.715	1.252		9-II	2.816	2.252	1.681	1.715	1.229	
	10-I	2.886	2.198	1.728	1.698	1.258		10-I	2.713	2.344		1.750	1.236	
	10-II	2.860	2.141		1.722	1.284		10-II		2.176		1.756	1.247	
	11-I	2.792	2.280		1.716	1.240		11-I	2.877	2.337		1.745	1.246	
	11-II	2.898	2.208	1.929	1.718	1.263		11-II	2.882	2.130	1.855	1.680	1.263	
	12-I	2.916	2.211	1.684	1.737	1.190		12-I	2.753	2.420		1.747	1.250	
12-II	2.831	2.313		1.706	1.254		12-II	2.811	2.263	1.815	1.710	1.353		

Tablo 3.41. 'in Devamı

n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H	n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H
0		2.116	1.799			0		2.352	1.623		
1-I		2.124	1.580		1.186	1		2.023	1.710		1.185
1-II		2.009	1.721		1.197	2		2.201	1.702		1.194
2-I		2.039	1.677		1.199	3		1.931	1.699	1.541	1.184
2-II		1.956	1.612	1.568	1.188	4		2.015	1.692		1.195
Pt ₂ B ₄ 3-I		2.133	1.648		1.207	Pt ₁ B ₅ 5		2.239	1.726		1.245
3-II		2.233	1.779		1.200	6		2.148	1.721	1.553	1.254
4-I		2.191	1.689	1.561	1.199	7		2.375	1.768		1.243
4-II		2.102	1.575	1.550	1.199	8		2.372	1.815	1.778	1.248
5-I		2.217	1.660	1.733	1.235	9		2.312	1.773	1.738	1.297
5-II	2.765	2.136	1.658	1.637	1.205	10		2.396	1.834	1.797	1.260
6-I		2.190	1.646	1.760	1.219	11		2.184	1.798		1.259
6-II		2.125	1.804	1.557	1.205	12		2.407	1.789	1.777	1.287
7-I		2.110	1.961		1.242						
7-II	2.865	2.124	1.769	1.739	1.229						
8-I		2.210	1.864	1.750	1.251						
8-II		2.057		1.775	1.268						
9-I	2.790	2.198	1.795	1.669	1.252						
9-II		2.154	1.788	1.700	1.265						
10-I	2.966	2.253		1.707	1.263						
10-II	2.615	2.140	1.816	1.771	1.331	B ₆ 5			1.650	1.703	1.249
11-I	2.757	2.255	1.830	1.766	1.247	6			1.642		1.195
11-II	2.734	2.324	1.854	1.757	1.249	7			1.719		1.229
12-I	2.842	2.328	1.824	1.706	1.252	8			1.741		1.230
12-II	2.969	2.469	1.858	1.695	1.271	9			1.814		1.228
						10			1.650		1.209
						11			1.705		1.244
						12			1.705		1.286

Tablo 3.41'de Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara bakıldığında; Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) topaklarında Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde yaklaşık değerler almış, tekli çiftli dalgalanmalarla birlikte hafif dalgalanmalar da gözlenmiş ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.611-2.969 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde artmış ve yaklaşık değerler alarak hem tekli çiftli bir dalgalanma hem de hafif bir dalgalanma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.931-2.469 Å aralığında değişmektedir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça yaklaşık değerler alarak hafif bir dalgalanma göstermiş ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.575-1.961 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.66). Pt-H arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça yaklaşık değerler almış, hafif dalgalanmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.541-1.861 Å aralığında değişmiştir. B-H arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça kısmen artmakla birlikte yaklaşık değerler alarak hafif bir dalgalanma göstermiş ve bu tablodaki bütün

topaklarda 1.184–1.353 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.66'deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, B-H arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B ve H atomuna bağlı atomlar arası bağ uzunluklarının yaklaşık tutarlı değerlere sahip olduğu, Pt atomuna bağlı bağ uzunluklarının ise hafif dalgalanmalara sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.65. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Bağ Uzunlukları

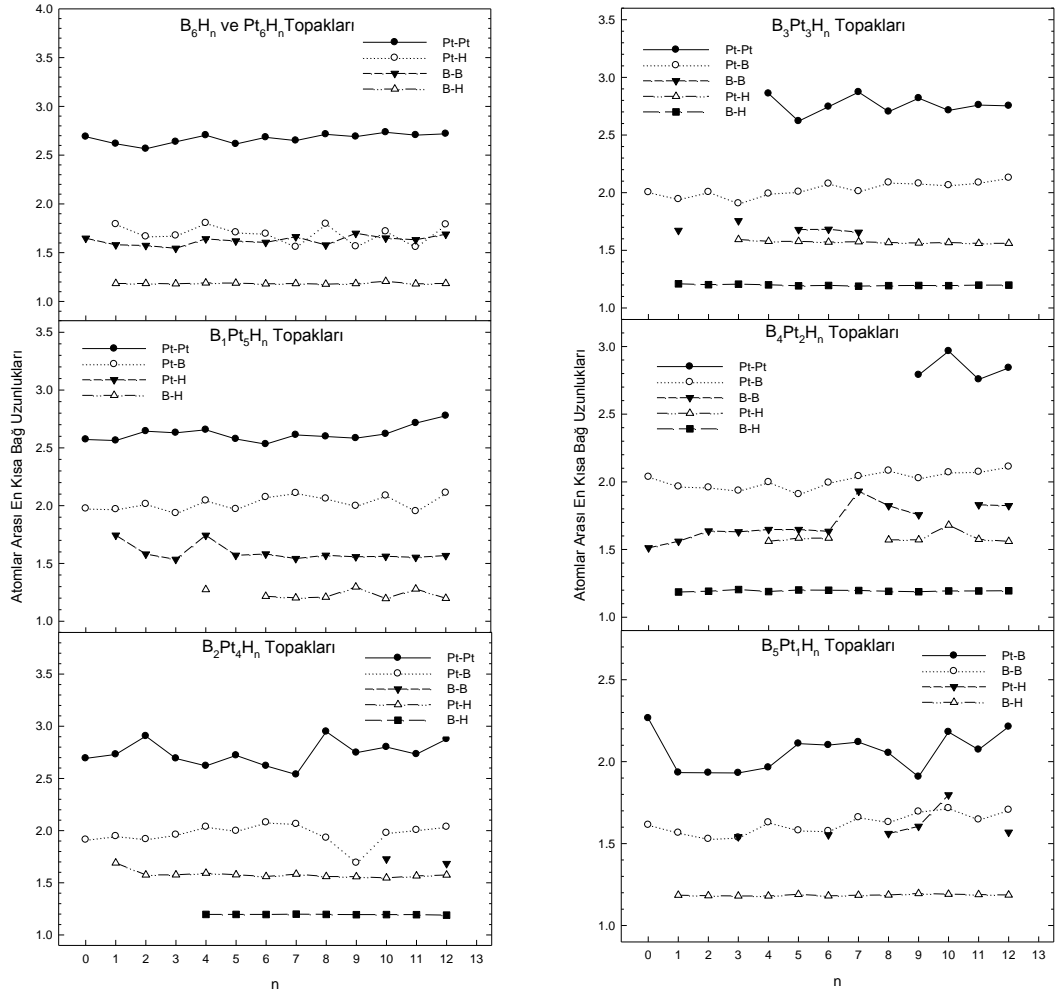
Tablo 3.42. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

	n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H		n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H	
Pt ₆	0	2.689					Pt ₅ B ₁	0	2.572	1.975				
	1	2.617			1.792			1	2.563	1.969			1.744	
	2	2.565			1.667			2	2.644	2.014			1.581	
	3	2.637			1.676			3	2.630	1.935			1.535	
	4	2.704			1.804			4	2.656	2.044			1.743	1.274
	5	2.614			1.708			5	2.577	1.970			1.570	
	6	2.683			1.694			6	2.532	2.074			1.582	1.216
	7	2.649			1.559			7	2.612	2.109			1.542	1.202
	8	2.713			1.796			8	2.598	2.061			1.570	1.208
	9	2.690			1.565			9	2.584	1.998			1.557	1.297
	10	2.734			1.718			10	2.620	2.087			1.562	1.196
	11	2.705			1.558			11	2.714	1.952			1.553	1.279
12	2.719			1.789		12	2.777	2.111			1.568	1.198		
<hr/>														
	n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H		n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H	
Pt ₄ B ₂	0	2.692	1.913				Pt ₃ B ₃	0		2.004				
	1-I	2.730	1.947		1.690			1-I		1.944	1.672			1.210
	1-II	2.733	1.948		1.692			1-II	2.838	1.877				1.200
	2-I	2.906	1.918		1.575			2-I		2.005				1.202
	2-II	2.775	1.952		1.589			2-II		1.957	1.722	1.578		1.242
	3-I	2.691	1.960		1.576			3-I		1.907	1.756	1.594		1.207
	3-II	2.714	1.978		1.579	1.207		3-II	2.740	1.915				1.200
	4-I	2.620	2.036		1.592	1.197		4-I	2.860	1.992			1.578	1.201
	4-II	2.744	2.004		1.587	1.336		4-II	2.798	1.916	1.673	1.589		1.200
	5-I	2.721	1.997		1.577	1.197		5-I	2.620	2.008	1.680	1.577		1.192
	5-II	2.641	2.055		1.552	1.196		5-II	2.697	2.036	1.651	1.557		1.192
	6-I	2.620	2.078		1.560	1.196		6-I	2.745	2.078	1.682	1.571		1.195
	6-II	2.561	2.026		1.577	1.202		6-II	2.771	2.006	1.685	1.540		1.201
	7-I	2.538	2.063		1.583	1.199		7-I	2.872	2.012	1.656	1.574		1.189
	7-II	2.785	1.931		1.570	1.247		7-II	2.602	2.090	1.692	1.580		1.195
	8-I	2.949	1.931		1.560	1.197		8-I	2.703	2.088			1.567	1.194
	8-II	2.730	1.986		1.563	1.270		8-II	2.897	1.993	1.646	1.589		1.187
	9-I	2.747	1.692		1.558	1.194		9-I	2.819	2.079			1.563	1.195
	9-II	2.597	2.098		1.537	1.199		9-II	2.816	2.059	1.661	1.564		1.198
	10-I	2.801	1.978	1.728	1.546	1.195		10-I	2.713	2.064			1.567	1.194
	10-II	2.860	2.047		1.573	1.275		10-II		1.975			1.583	1.194
	11-I	2.733	2.006		1.566	1.194		11-I	2.760	2.087			1.560	1.198
	11-II	2.810	2.017	1.929	1.550	1.194		11-II	2.863	2.049	1.812	1.557		1.189
	12-I	2.877	2.036	1.684	1.574	1.190		12-I	2.753	2.129			1.561	1.198
12-II	2.706	2.144		1.555	1.196	12-II	2.667	2.103	1.760	1.543		1.186		
<hr/>														
	n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H		n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H	
Pt ₂ B ₄	0		2.037	1.512			Pt ₁ B ₅	0		2.265	1.614			
	1-I		1.965	1.561		1.186		1		1.933	1.566			1.185
	1-II		1.953	1.624		1.197		2		1.932	1.528			1.182
	2-I		1.958	1.637		1.192		3		1.931	1.537	1.541		1.180
	2-II		1.939	1.600	1.568	1.188		4		1.964	1.629			1.180
	3-I		1.935	1.630		1.204		5		2.110	1.580			1.190
	3-II		1.938	1.645		1.193		6		2.101	1.576	1.553		1.181
	4-I		1.998	1.648	1.561	1.189		7		2.119	1.660			1.185
	4-II		1.931	1.573	1.550	1.186		8		2.053	1.631	1.561		1.186
	5-I		1.909	1.648	1.584	1.201		9		1.908	1.695	1.605		1.195
	5-II	2.765	2.033	1.658	1.637	1.201		10		2.181	1.716	1.797		1.191
	6-I		1.994	1.634	1.584	1.199		11		2.073	1.647			1.189
6-II		2.120	1.644	1.556	1.197	12		2.213	1.706	1.569		1.186		

Tablo 3.42. 'nin Devamı

n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H	n	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H
7-I		2.042	1.931		1.197						
7-II	2.865	2.015	1.649	1.680	1.187						
8-I		2.083	1.823	1.571	1.191	0			1.648		
8-II		1.999		1.592	1.193	1			1.580		1.184
9-I	2.790	2.026	1.756	1.572	1.188	2			1.574		1.184
Pt ₂ B ₄ 9-II		2.075	1.788	1.565	1.194	3			1.545		1.181
10-I	2.966	2.070		1.680	1.194	4			1.641		1.190
10-II	2.615	1.865	1.767	1.716	1.184	B ₆ 5			1.620		1.188
11-I	2.757	2.074	1.830	1.575	1.194	6			1.605		1.180
11-II	2.734	2.121	1.770	1.574	1.191	7			1.663		1.183
12-I	2.842	2.112	1.824	1.560	1.195	8			1.578		1.177
12-II	2.969	2.076	1.750	1.566	1.193	9			1.698		1.183
						10			1.649		1.206
						11			1.632		1.180
						12			1.689		1.184

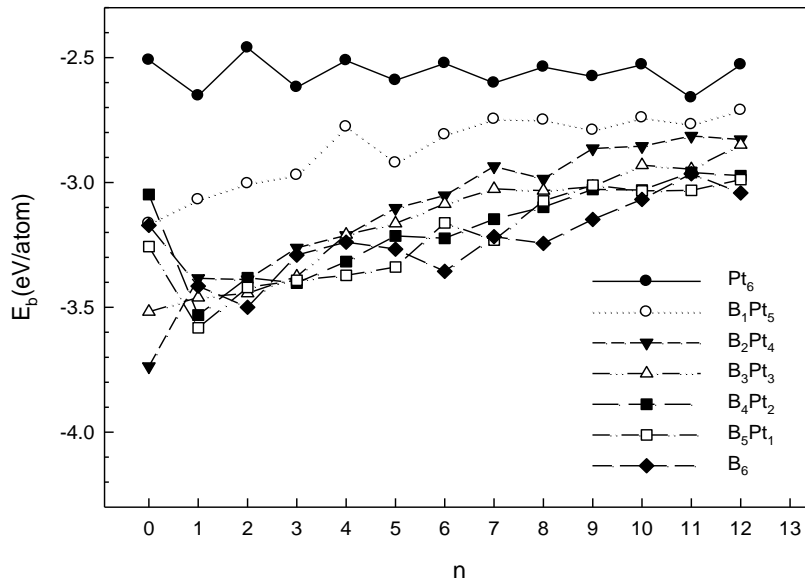
Tablo 3.42'de Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara bakıldığında; Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde yaklaşık değerler almış, tekli çiftli dalgalanmalarla birlikte hafif dalgalanmalar da gözlenmiş ve bu tablodaki bütün topaklarda 2.532-2.969 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genelde artmış ve yaklaşık değerler alarak hem tekli çiftli bir dalgalanma hem de hafif bir dalgalanma görülmekte ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.692-2.265 Å aralığında değişmektedir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça yaklaşık değerler alarak hafif bir dalgalanma göstermiş ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.512-1.931 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.67). Pt-H arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça yaklaşık değerler almış, hafif dalgalanmış ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.535-1.804 Å aralığında değişmiştir. B-H arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça kısmen artmakla birlikte yaklaşık değerler alarak hafif bir dalgalanma göstermiş ve bu tablodaki bütün topaklarda 1.177–1.336 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.67). Şekil 3.67'deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, B-H arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B ve H atomuna bağlı atomlar arası bağ uzunluklarının yaklaşık tutarlı değerlere sahip olduğu, Pt atomuna bağlı bağ uzunluklarının ise hafif dalgalanmalara sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.66. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

Tablo 3.40’da $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerleri görülmektedir. Şekil 3.68’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_6(H)_n$ topaklarının bağlanma enerjisinin diğer yapılara göre daha büyük olduğu, $B_6(H)_n$ topaklarının bağlanma enerjilerinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla yapıya H atomu bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri artmıştır. $Pt_6(H)_n$ topaklarında H atomu bağlandıkça atom başına bağlanma enerji değerleri tekli çiftli bir dalgalanma göstermekte ve diğer sistemlerde ise H atomu sayısı arttıkça atom başına bağlanma enerji değerleri artmaktadır. $Pt_6(H)_n$ topaklarında B atomu sayısı artırılıp Pt atomu

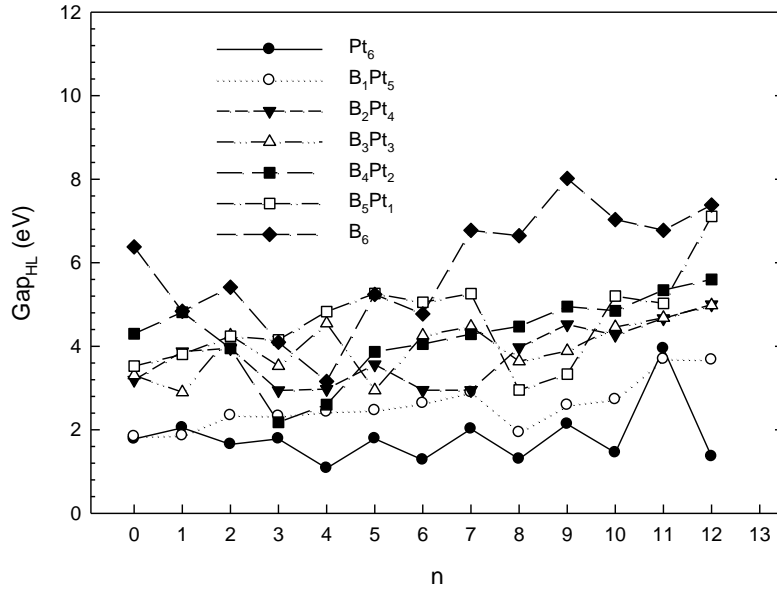
sayısı azaltıldıkça bağlanma enerjilerinin azaldığı gözlenmiş ve bütün sistemlerde bağlanma enerjileri büyükten küçüğe doğru sıralandığında $Pt_6(H)_n$, $Pt_5B_1(H)_n$, $Pt_4B_2(H)_n$, $Pt_3B_3(H)_n$, $Pt_2B_4(H)_n$, $Pt_1B_5(H)_n$ ve $B_6(H)_n$ şeklinde sıralayabiliriz. $B_6(H)_n$ topaklarında 2.965-3.500 eV aralığında, $Pt_1B_5(H)_n$ topaklarında 2.989-3.582 eV aralığında, $Pt_2B_4(H)_n$ topaklarında 2.888-3.531 eV aralığında, $Pt_3B_3(H)_n$ topaklarında 2.822-3.518 eV aralığında, $Pt_4B_2(H)_n$ topaklarında 2.801-3.737 eV aralığında, $Pt_5B_1(H)_n$ topaklarında 2.711-3.164 eV aralığında, $Pt_6(H)_n$ topaklarında 2.461-2.661 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.67. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Ortalama Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Tablo 3.40'da $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}) değerleri görülmektedir. Şekil 3.69'de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $B_6(H)_n$ topaklarının $n=0,7,8,9,10,11,12$ değerlerinin HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha büyük, $Pt_6(H)_n$ serisinin ve $B_1Pt_5(H)_n$ serisinin yapılarının HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Ayrıca $Pt_6(H)_n$ serisinin HOMO-LUMO enerji aralığı tekli çiftli bir dalgalanma gösterdi. Diğer yapıların ise grafiğin tam ortasında yaklaşık değerler aldığı gözlemlendi. Böylece $B_6(H)_n$ topaklarının $n=0,7,8,9,10,11,12$ değerlerine dışarıdan herhangi bir atom veya molekül eklemenin daha zor olduğu, $Pt_6(H)_n$ serisinin yapılarına HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin diğer yapılara göre

daha küçük olduğundan dolayı dışarıdan herhangi bir atom veya molekül eklemenin daha kolay olduğu gözlenmiştir. $B_6(H)_n$ topaklarında 3.160 -8.018 eV aralığında, $Pt_6(H)_n$ topaklarında ise 1.080 -3.943 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.68. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

Tablo 3.43. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi

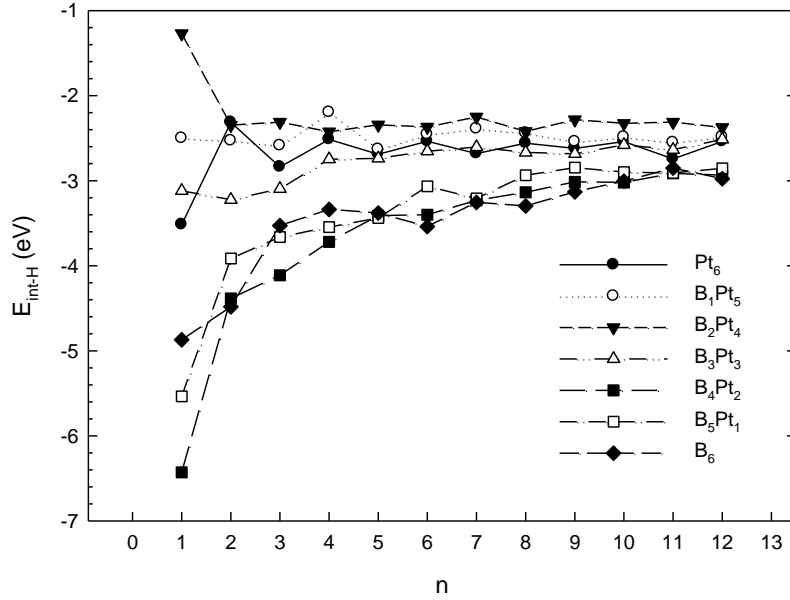
n	SÇ	E_{int-H}	n	SÇ	E_{int-H}	n	SÇ	E_{int-H}
0	1		0	1		0	2	
1	6	-3.515	1-I	2	-1.270	1-I	1	-3.120
2	1	-2.313	1-II	2	-1.269	1-II	1	-2.850
3	2	-2.838	2-I	1	-2.347	2-I	2	-3.224
4	1	-2.515	2-II	1	-2.071	2-II	2	-3.003
5	2	-2.689	3-I	2	-2.312	3-I	1	-3.096
6	1	-2.537	3-II	2	-2.003	3-II	1	-3.015
7	2	-2.681	4-I	1	-2.425	4-I	2	-2.746
8	1	-2.559	4-II	1	-2.285	4-II	2	-2.592
9	2	-2.620	5-I	2	-2.343	5-I	1	-2.738
10	1	-2.540	5-II	2	-2.253	5-II	1	-2.713
11	2	-2.744	6-I	1	-2.370	6-I	2	-2.653
12	1	-2.539	6-II	1	-2.334	6-II	2	-2.493

Tablo 3.43. 'ün Devamı

n	SÇ	$E_{\text{int-H}}$	n	SÇ	$E_{\text{int-H}}$	n	SÇ	$E_{\text{int-H}}$		
			7-I	2	-2.250	7-I	1	-2.605		
			7-II	2	-2.226	7-II	1	-2.568		
			8-I	1	-2.422	8-I	2	-2.669		
			8-II	1	-2.156	8-II	2	-2.538		
			9-I	2	-2.283	9-I	1	-2.684		
			9-II	2	-2.218	9-II	1	-2.519		
Pt ₅ B ₁	5	-2.632	Pt ₄ B ₂	10-I	1	-2.326	Pt ₃ B ₃	10-I	2	-2.579
	6	-2.455		10-II	1	-2.252		10-II	2	-2.497
	7	-2.390		11-I	2	-2.311		11-I	1	-2.636
	8	-2.440		11-II	2	-2.291		11-II	1	-2.579
	9	-2.542		12-I	1	-2.374		12-I	2	-2.515
	10	-2.488		12-II	1	-2.352		12-II	2	-2.474
	11	-2.552								
	12	-2.485								
	0	1	0	2		0	1			
	1-I	2	1	1	-5.536	1	2	-4.871		
	1-II	2	2	2	-3.915	2	1	-4.482		
	2-I	1	3	1	-3.663	3	2	-3.527		
	2-II	1	4	2	-3.546	4	1	-3.338		
Pt ₂ B ₄	3-I	2	Pt ₁ B ₅	5	1	-3.439	B ₆	5	2	-3.380
	3-II	2		6	2	-3.067		6	1	-3.539
	4-I	1		7	1	-3.209		7	2	-3.255
	4-II	1		8	2	-2.937		8	1	-3.297
	5-I	2		9	1	-2.847		9	2	-3.132
	5-II	2		10	2	-2.900		10	1	-3.006
	6-I	1		11	1	-2.909		11	2	-2.852
	6-II	1		12	2	-2.855		12	1	-2.977
	7-I	2								
	7-II	2								
	8-I	1								
	8-II	1								
	9-I	2								
	9-II	2								
	10-I	1								
	10-II	1								
	11-I	2								
	11-II	2								
	12-I	1								
	12-II	1								

Tablo 3.43'de $\text{Pt}_x\text{B}_y(\text{H})_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış H-etkileşmesinin yüzey tutunma enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil 3.70'de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $\text{Pt}_4\text{B}_2(\text{H})_1$ topağının H-etkileşmelerinin diğer yapılara göre daha büyük olduğu, $\text{Pt}_2\text{B}_4(\text{H})_1$ topağının H-etkileşmesinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda H atomu sayısı arttıkça H-etkileşmelerinin kısmen arttığı kısmen yaklaşık değerler aldığı ve H atomu sayısı arttıkça H-etkileşmelerinin birbirine yaklaşımaya çalıştığı gözlenmiştir. $\text{B}_6(\text{H})_n$ topaklarında 2.852-4.871 eV aralığında, $\text{Pt}_1\text{B}_5(\text{H})_n$ topaklarında 2.847-5.536 eV aralığında, $\text{Pt}_2\text{B}_4(\text{H})_n$ topaklarında 2.808-6.428 eV aralığında, $\text{Pt}_3\text{B}_3(\text{H})_n$ topaklarında

2.474-3.224 eV aralığında, $Pt_4B_2(H)_n$ topaklarında 1.269-2.425 eV aralığında, $Pt_5B_1(H)_n$ topaklarında 2.196-2.632 eV aralığında, $Pt_6(H)_n$ topaklarında 2.313-3.515 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.69. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.44. $Pt_xB_y(H)_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

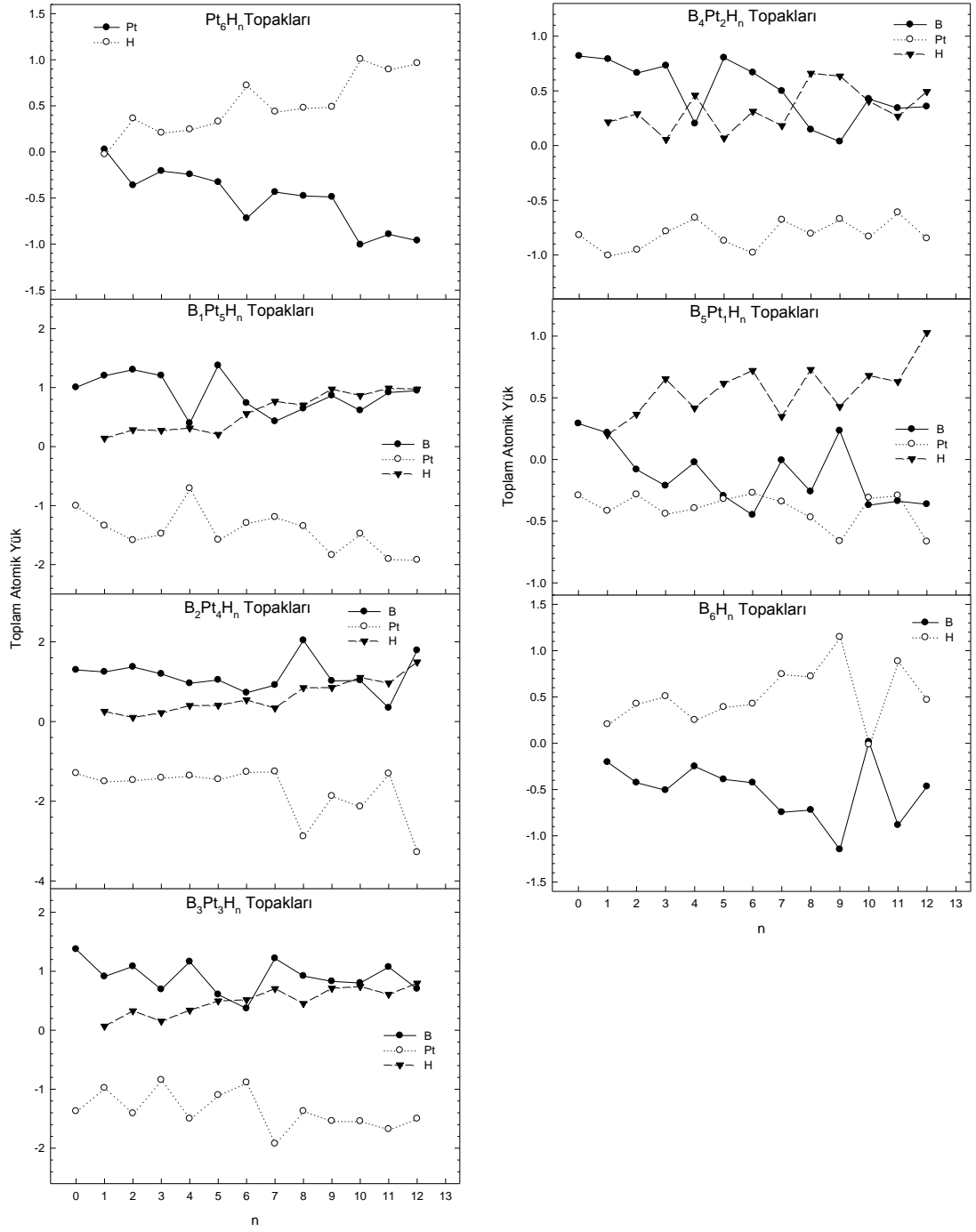
n	SÇ	B	Pt	H	n	SÇ	B	Pt	H
0	1				0	2	1.003	-1.003	
1	6		0.026	-0.026	1	1	1.201	-1.341	0.141
2	1		-0.363	0.363	2	2	1.302	-1.586	0.284
3	2		-0.208	0.208	3	1	1.204	-1.478	0.274
4	1		-0.244	0.244	4	2	0.396	-0.708	0.313
5	2		-0.329	0.329	5	1	1.374	-1.580	0.206
6	1		-0.721	0.721	6	2	0.738	-1.295	0.557
7	2		-0.436	0.436	7	1	0.428	-1.196	0.767
8	1		-0.478	0.478	8	2	0.645	-1.349	0.704
9	2		-0.489	0.489	9	1	0.865	-1.839	0.974
10	1		-1.007	1.007	10	2	0.612	-1.477	0.865
11	2		-0.894	0.894	11	1	0.917	-1.907	0.990
12	1		-0.963	0.963	12	2	0.948	-1.922	0.974
0	1	1.295	-1.295		0	2	1.373	-1.373	
1-I	2	1.245	-1.500	0.255	1-I	1	0.911	-0.979	0.068
1-II	2	1.243	-1.498	0.255	1-II	1	0.801	-0.992	0.192
2-I	1	1.369	-1.471	0.102	2-I	2	1.082	-1.409	0.328
2-II	1	1.366	-1.721	0.355	2-II	2	0.809	-0.987	0.178
3-I	2	1.194	-1.413	0.219	3-I	1	0.692	-0.844	0.152
3-II	2	1.185	-1.349	0.164	3-II	1	1.087	-1.051	-0.037
4-I	1	0.958	-1.359	0.401	4-I	2	1.161	-1.500	0.339
4-II	1	1.132	-1.308	0.175	4-II	2	1.031	-1.238	0.207

Tablo 3.44. 'ün Devamı

	n	SÇ	B	Pt	H		n	SÇ	B	Pt	H
Pt ₄ B ₂	5-I	2	1.044	-1.449	0.405	Pt ₃ B ₃	5-I	1	0.606	-1.101	0.495
	5-II	2	0.649	-1.099	0.450		5-II	1	0.681	-1.302	0.621
	6-I	1	0.721	-1.264	0.543		6-I	2	0.368	-0.886	0.517
	6-II	1	0.893	-1.187	0.294		6-II	2	0.407	-0.989	0.582
	7-I	2	0.915	-1.253	0.338		7-I	1	1.218	-1.923	0.705
	7-II	2	1.419	-1.730	0.311		7-II	1	0.502	-0.773	0.271
	8-I	1	2.036	-2.883	0.847		8-I	2	0.919	-1.371	0.452
	8-II	1	0.851	-1.403	0.553		8-II	2	1.169	-1.950	0.781
	9-I	2	1.019	-1.871	0.852		9-I	1	0.829	-1.540	0.711
	9-II	2	0.513	-1.145	0.632		9-II	1	0.744	-1.691	0.947
	10-I	1	1.030	-2.134	1.104		10-I	2	0.801	-1.542	0.741
	10-II	1	0.891	-1.391	0.499		10-II	2	1.002	-1.765	0.764
11-I	2	0.342	-1.307	0.965	11-I	1	1.071	-1.678	0.608		
11-II	2	1.455	-2.624	1.169	11-II	1	1.213	-2.069	0.855		
12-I	1	1.786	-3.279	1.493	12-I	2	0.702	-1.500	0.798		
12-II	1	0.602	-1.805	1.203	12-II	2	-0.021	-1.191	1.212		
Pt ₂ B ₄	0	1	0.819	-0.819		Pt ₁ B ₅	0	2	0.291	-0.291	
	1-I	2	0.790	-1.005	0.215		1	1	0.216	-0.416	0.200
	1-II	2	0.647	-0.805	0.158		2	2	-0.082	-0.284	0.366
	2-I	1	0.663	-0.953	0.290		3	1	-0.213	-0.440	0.653
	2-II	1	1.096	-1.468	0.372		4	2	-0.023	-0.395	0.417
	3-I	2	0.730	-0.785	0.055		5	1	-0.295	-0.321	0.616
	3-II	2	0.354	-0.557	0.203		6	2	-0.449	-0.271	0.721
	4-I	1	0.201	-0.660	0.460		7	1	-0.007	-0.341	0.348
	4-II	1	0.654	-0.986	0.332		8	2	-0.260	-0.469	0.729
	5-I	2	0.803	-0.871	0.068		9	1	0.233	-0.662	0.428
	5-II	2	1.116	-1.055	-0.061		10	2	-0.370	-0.310	0.680
	6-I	1	0.667	-0.980	0.313		11	1	-0.338	-0.292	0.630
6-II	1	0.238	-0.673	0.435	12	2	-0.363	-0.665	1.028		
7-I	2	0.498	-0.679	0.182		0	1				
7-II	2	0.458	-0.653	0.194		1	2	-0.205		0.205	
8-I	1	0.145	-0.806	0.660		2	1	-0.426		0.426	
8-II	1	0.664	-1.115	0.451		3	2	-0.507		0.507	
9-I	2	0.036	-0.672	0.635		4	1	-0.251		0.251	
9-II	2	0.581	-0.828	0.246		5	2	-0.390		0.390	
10-I	1	0.426	-0.832	0.406		6	1	-0.426		0.426	
10-II	1	-0.172	-0.397	0.569		7	2	-0.746		0.746	
11-I	2	0.342	-0.611	0.268		8	1	-0.722		0.722	
11-II	2	0.388	-0.817	0.429		9	2	-1.148		1.148	
12-I	1	0.356	-0.849	0.493		10	1	0.015		-0.015	
12-II	1	-0.029	-1.019	1.048		11	2	-0.885		0.885	
						12	1	-0.468		0.468	

Tablo 3.44'de Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) yapıları için hesaplanan Pt, B ve H atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında B₆(H)_n topaklarında H atomu sayısı arttıkça B atomunun elektron alıcı olduğu, H atomunun ise elektron verici olduğu gözlenmektedir. Ayrıca B atomu ve H atomu arasında elektron alış veriş olduğu görülmektedir. Pt₁B₅(H)_n topaklarında ise H atomu sayısı arttıkça B atomunun ve Pt atomunun genellikle elektron alıcı olduğu, H atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. H ve B atomu arasında ise karşılıklı bir elektron alışverişi

olduğu gözlenmiştir. $Pt_2B_4(H)_n$ topaklarında H atomu sayısı arttikça B atomunun ve H atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun da elektron alıcı olduğu görölmektedir. Aynı zamanda H ve B atomu arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu, Pt atomu ve H atomu arasında da karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir. $Pt_3B_3(H)_n$ topaklarında H atomu sayısı arttikça B atomunun ve H atomunun elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu görölmektedir. Bundan dolayı da Pt ve B atomları arasında bir elektron alış verişi olduğu görölmektedir. $Pt_4B_2(H)_n$ topaklarında H atomu sayısı arttikça B atomunun ve H atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olmasından dolayı Pt atomu ve B atomu arasında bir elektron alış verişi olduğu göze çarpmaktadır. $Pt_5B_1(H)_n$ topaklarında H atomu sayısı arttikça H atomunun ve B atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomunun ise elektron alıcı olduğu görölmektedir (şekil 3.71). Pt ve B atomları arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir. $Pt_6(H)_n$ topaklarında H atomu sayısı arttikça H atomunun elektron verici olduğu, Pt atomunun ise tamamen elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve H atomu arasında elektron alış verişi olduğu görölmektedir.



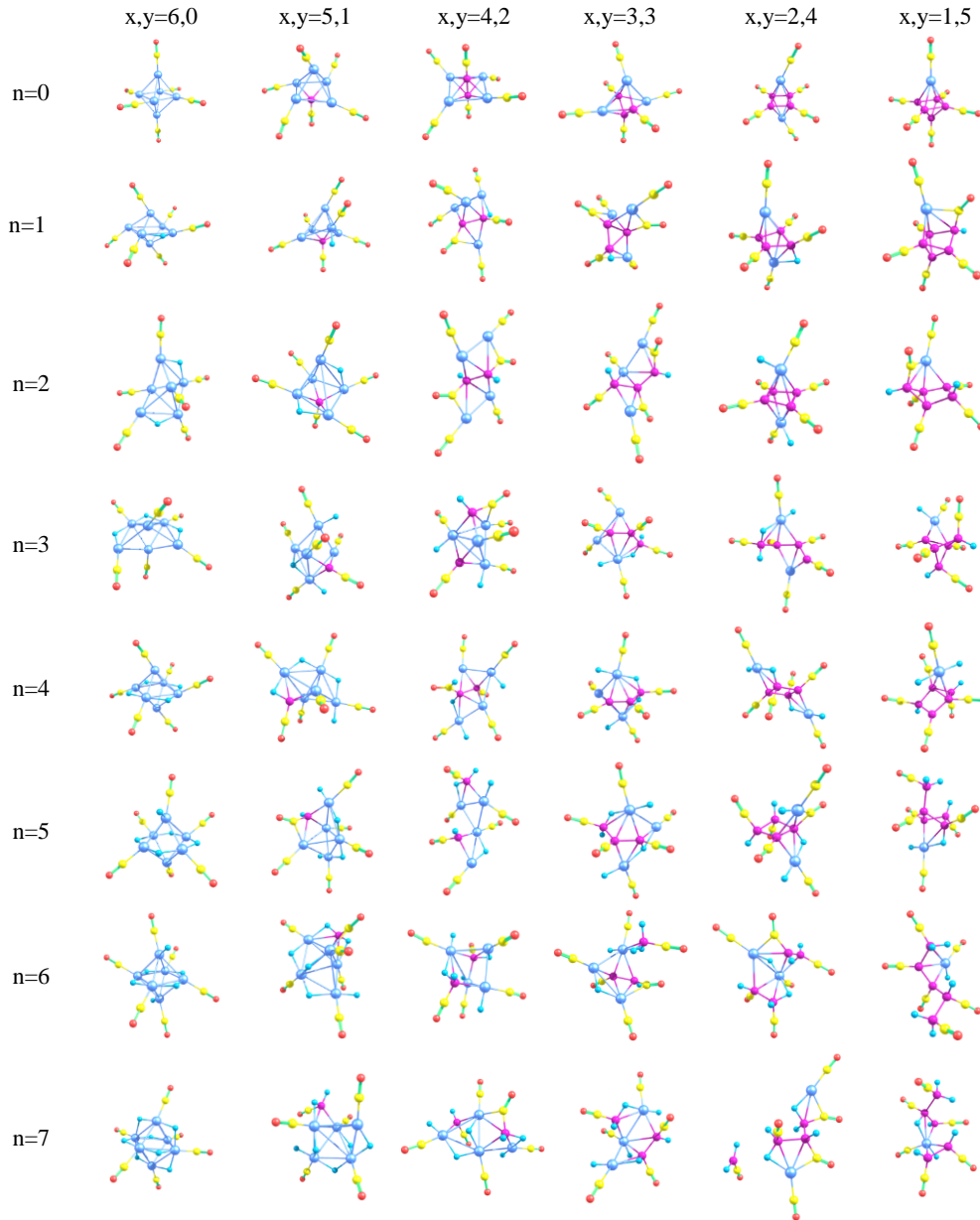
Şekil 3.70. Pt_xB_y(H)_n (x+y=6, n≤12) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

$Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topakları : Bu kısımda $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) yapıları ayrıntılı olarak incelendi. Gerekli hesaplamaların yapılması için başlangıç geometrisi olarak daha önceden optimize geometrisi elde edilmiş olan oktahedral yapıdaki $Pt_6(CO)_6$ yapısının koordinatları üzerinden bu topağa H atomu teker teker ilave edilerek $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) sistemi hesaplandı (Şekil 3.72). Aynı zamanda $Pt_6(CO)_6$ yapısının koordinatları üzerinden Pt atomu yerine teker teker B atomu da ilave edilerek H atomu katkılı bu yapıların $n=12$ ye kadar minimum enerjili optimize geometrileri elde edildi. Hidrojen atomları bütün yapılara simetrik bir şekilde bağlanarak hesaplandı. Tüm yapıların simetrik olmalarına özen gösterildi. $B_6(CO)_6H_n$ yapıları anlaşılamayan bir sebep yüzünden optimize edilemediğinden hesaplamalara katılmadı. Toplamda 78 (yetmiş sekiz) tane $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) sisteminin optimize edilmiş geometrileri elde edildi (Şekil 3.72).

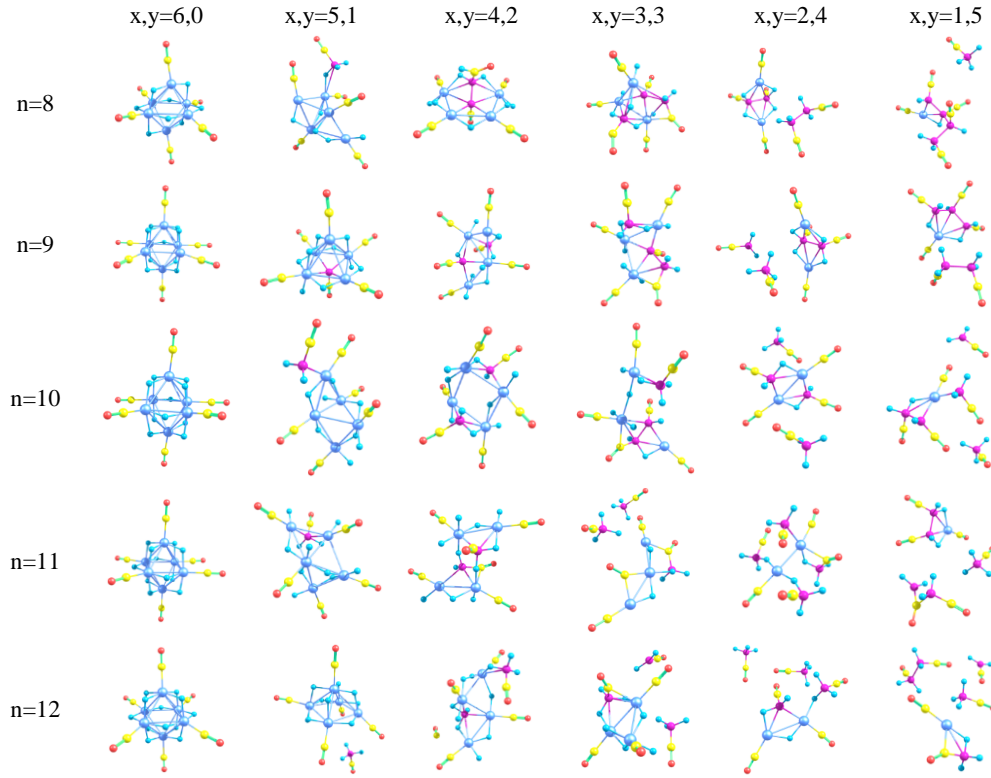
Bu yapılara bakıldığında Şekil 3.72’de görüldüğü gibi bütün yapılara H atomu bağlandığında oluşan yeni kararlı yapıların merkez geometrilerinin genellikle değiştiği, farklı geometrilere sahip olduğu, bazı yapıların oktahedral şeklini koruduğu değişmediği, bazı yapıların ise atomlar arası bağlarını koparıp gereğinden fazla uzaklaşarak küçük moleküllere ayrıldığı gözlemlendi. Başlangıçta koordinatları sekiz yüzlü oktahedral yapıda verilen $Pt_6(CO)_6H_n$ yapılarının optimize edildikten sonra merkez geometrilerinin $n=2$ ve $n=3$ topakları hariç değişmeden aynen kaldığı görüldü. Bu yapılardan $n=2$ ve $n=3$ topaklarında Pt atomları arasındaki bağ uzunluklarının diğerlerine göre daha fazla artmasından dolayı şekil değiştirdiği gözlemlendi. $Pt_6(CO)_6$ yapılarına B atomu ilave edilip optimize edildikten sonra ise yapıların şeklini çok fazla değiştirmedeği oktahedral yapıyı neredeyse koruduğu görüldü. Bununla birlikte $Pt_6(CO)_6$ yapılarına B atomu ve H atomu ilave edilip optimize edildikten sonra oktahedral geometrik yapısını koruyamadığı gözlemlendi. Hatta bu yapılardan $n=7-12$ yapılarından bazı topakların merkez geometrisinin biraz genişleyerek atomlar arası bağların gereğinden fazla uzaklaşıp daha küçük moleküllere ayrıldığı gözlemlendi. Bu küçük moleküllerin çoğunlukla $BCOH_2$ ve $BCOH_3$ molekülleri olarak ayrıldığı gözlemlendi. Bazı yapılarda da CO moleküllerinin başlangıç geometrilerine göre şeklini değiştirdiği gözlemlendi. Bütün yapıların S_2 , C_2 , C_s

ve C_{∞} nokta simetrisine sahip olduğu gözlemlendi. Bu yapılar için verilen en düşük ve en yüksek frekanslara bakıldığında on üç tane negatif frekansa rastlandı (Tablo 3.45).

Tablo 3.45’de $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) yapıları için hesaplanan nicelikler gösterildi. Elektronik durumlarına bakıldığında ise sırasıyla 1A ve 2A şeklinde elektronik durumlara sahip oldukları gözlemlendi (Tablo 3.45).



Şekil 3.71. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 7$) Yapılarının Optimize Geometrileri



Şekil 3.72. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n=8-12$) Yapılarının Optimize Geometrileri

Tablo 3.45. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Hesaplanan Nicelikleri

	n	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm^{-1})	F_{max} (cm^{-1})
Pt ₆	0	1	S ₂	¹ A	-23089.618	-23090.918	-108.264	-6.015	-7.222	-4.915	2.307	11	976
	1	2	C ₂	² A	-23105.876	-23107.361	-110.858	-5.835	-7.482	-3.838	3.644	21	1971
	2	1	C _s	¹ A	-23122.116	-23123.785	-113.433	-5.672	-7.554	-4.155	3.399	24	1977
	3	2	C _s	² A	-23137.794	-23139.681	-115.447	-5.497	-6.705	-4.296	2.408	15	1980
	4	1	C ₂	¹ A	-23153.986	-23155.995	-117.975	-5.362	-6.514	-4.227	2.287	26	1976
	5	2	C _s	² A	-23169.631	-23171.841	-119.955	-5.215	-6.982	-4.026	2.957	16	2203
	6	1	C ₂	¹ A	-23185.773	-23188.203	-122.433	-5.101	-7.219	-4.101	3.118	9	2248
	7	2	C _s	² A	-23201.244	-23203.830	-124.239	-4.970	-7.291	-4.151	3.140	32 ⁽¹⁾	1980
	8	1	S ₂	¹ A	-23217.460	-23220.209	-126.791	-4.877	-7.426	-4.157	3.269	24 ⁽²⁾	1981
	9	2	C _s	² A	-23232.990	-23235.901	-128.656	-4.765	-7.608	-3.900	3.708	13	1976
	10	1	C _s	¹ A	-23248.589	-23251.720	-130.591	-4.664	-7.759	-4.307	3.452	29	1973
	11	2	C ₂	² A	-23264.745	-23268.066	-133.082	-4.589	-8.105	-3.630	4.474	25	1975
12	1	S ₂	¹ A	-23280.495	-23284.008	-135.168	-4.506	-8.248	-4.064	4.185	38	1970	
Pt ₅ B ₁	0	2	C _s	² A	-19904.154	-19905.526	-108.836	-6.046	-6.811	-4.384	2.428	21	1969
	1	1	C _s	¹ A	-19920.438	-19922.041	-111.456	-5.866	-6.784	-4.359	2.424	13	2201
	2	2	C _s	² A	-19935.992	-19937.744	-113.345	-5.667	-7.077	-4.156	2.921	13	1970
	3	1	C _s	¹ A	-19952.063	-19954.078	-115.752	-5.512	-7.131	-4.307	2.824	18	2236
	4	2	C _s	² A	-19967.950	-19970.119	-117.974	-5.362	-7.639	-4.109	3.529	22	2153
	5	1	C _s	¹ A	-19984.446	-19986.901	-120.806	-5.252	-7.604	-4.180	3.424	24	2363
	6	2	C _s	² A	-20000.012	-20002.652	-122.707	-5.113	-7.697	-3.853	3.844	13	2311
	7	1	C _s	¹ A	-20016.253	-20019.161	-125.284	-5.011	-7.679	-3.814	3.865	28	2562
	8	2	-	² A	-20031.413	-20034.475	-126.779	-4.876	-5.594	-3.555	2.038	11	2562
	9	1	C _s	¹ A	-20047.629	-20050.764	-129.331	-4.790	-6.246	-4.028	2.219	31	2108
	10	2	C _s	² A	-20063.277	-20066.793	-131.314	-4.690	-7.069	-3.282	3.787	12	2572
	11	1	C _s	¹ A	-20079.149	-20082.948	-133.522	-4.604	-7.243	-3.303	3.939	12	2527
12	2	C _s	² A	-20094.976	-20098.773	-135.684	-4.523	-7.496	-3.260	4.236	5	2502	

Tablo 3.45. ‘in Devami

	n	SÇ	NG	ED	E_{top} (eV)	E_{top} (eV) + ZPE	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap _{HL} (eV)	F_{min} (cm ⁻¹)	F_{max} (cm ⁻¹)
Pt ₄ B ₂	0	1	C ₂	¹ A	-16718.561	-16720.029	-109.279	-6.071	-7.422	-4.331	3.091	30	1993
	1	2	C _s	² A	-16734.551	-16736.266	-111.604	-5.874	-7.794	-4.124	3.670	19	2081
	2	1	S ₂	¹ A	-16751.218	-16753.227	-114.607	-5.730	-7.718	-3.958	3.760	12	2542
	3	2	C _s	² A	-16766.554	-16768.654	-116.278	-5.537	-6.147	-4.059	2.089	21	2572
	4	1	C _s	¹ A	-16782.722	-16785.179	-118.782	-5.399	-6.963	-4.379	2.584	22	2898
	5	2	-	² A	-16798.390	-16800.976	-120.785	-5.252	-7.112	-3.997	3.115	17	2588
	6	1	C ₂	¹ A	-16814.218	-16817.047	-122.949	-5.123	-7.076	-3.297	3.779	18	2499
	7	2	C _s	² A	-16830.052	-16833.077	-125.118	-5.005	-7.553	-3.511	4.041	16	2586
	8	1	C _s	¹ A	-16846.391	-16849.695	-127.793	-4.915	-7.429	-3.866	3.563	24	2832
	9	2	C ₂	² A	-16860.592	-16864.054	-128.330	-4.753	-7.884	-3.833	4.052	22	2568
	10	1	S ₂	¹ A	-16877.819	-16881.575	-131.892	-4.710	-7.775	-3.120	4.654	15	2563
	11	2	C _s	² A	-16892.018	-16895.856	-132.427	-4.566	-7.954	-3.390	4.564	15	2579
12	1	C _s	¹ A	-16909.123	-16913.234	-135.867	-4.529	-7.715	-3.459	4.256	4	2558	
Pt ₃ B ₃	0	2	C _s	² A	-13532.437	-13534.007	-109.190	-6.066	-6.150	-4.259	1.891	17	2007
	1	1	C _s	¹ A	-13549.222	-13551.072	-112.311	-5.911	-7.369	-4.422	2.946	20	2589
	2	2	C _s	² A	-13565.353	-13567.440	-114.777	-5.739	-7.601	-3.953	3.648	16	2588
	3	1	C _∞	¹ A	-13580.836	-13583.135	-116.596	-5.552	-6.732	-4.072	2.660	21	2495
	4	2	C _s	² A	-13596.431	-13598.926	-118.526	-5.388	-6.748	-3.781	2.967	27	2272
	5	1	C _s	¹ A	-13612.785	-13615.502	-121.216	-5.270	-6.919	-3.486	3.433	20	2524
	6	2	C _s	² A	-13628.844	-13631.781	-123.611	-5.150	-7.584	-3.443	4.141	23	2597
	7	1	C _∞	¹ A	-13644.421	-13647.623	-125.523	-5.021	-7.966	-3.734	4.232	19	2561
	8	2	C _s	² A	-13659.537	-13662.947	-126.975	-4.884	-5.322	-3.340	1.982	36	2554
	9	1	C _s	¹ A	-13675.820	-13679.441	-129.593	-4.800	-6.655	-3.711	2.944	24	2554
	10	2	-	² A	-13691.041	-13694.835	-131.150	-4.684	-7.121	-3.426	3.695	8	2576
	11	1	-	¹ A	-13708.928	-13713.041	-135.372	-4.668	-7.637	-3.580	4.057	7	2546
12	2	-	² A	-13723.168	-13727.336	-135.948	-4.532	-6.993	-3.309	3.683	3	2689	
Pt ₂ B ₄	0	1	C _s	¹ A	-10346.491	-10348.195	-109.280	-6.071	-7.198	-4.568	2.630	40	2016
	1	2	C _s	² A	-10362.507	-10364.414	-111.632	-5.875	-7.376	-4.049	3.327	13	2016
	2	1	C ₂	¹ A	-10379.182	-10381.328	-114.642	-5.732	-8.024	-3.815	4.208	37	2077
	3	2	C _s	² A	-10394.411	-10396.811	-116.207	-5.534	-5.627	-3.691	1.937	21	2544
	4	1	S ₂	¹ A	-10411.094	-10413.721	-119.225	-5.419	-6.617	-3.112	3.506	26	2207
	5	2	C _s	² A	-10426.543	-10429.384	-121.010	-5.261	-7.486	-3.144	4.342	21	2540
	6	1	C _s	¹ A	-10443.733	-10446.848	-124.535	-5.189	-6.996	-3.449	3.547	24	2592
	7	2	-	² A	-10458.883	-10462.207	-126.021	-5.041	-7.619	-3.172	4.448	3 ⁽¹⁾	2688
	8	1	C _s	¹ A	-10474.902	-10478.419	-128.375	-4.938	-7.263	-3.227	4.036	5 ⁽¹⁾	2518
	9	2	C _s	² A	-10490.165	-10493.818	-129.974	-4.814	-7.292	-3.308	3.984	3 ⁽³⁾	2690
	10	1	S ₂	¹ A	-10507.642	-10511.582	-133.786	-4.778	-7.762	-3.616	4.146	7	2546
	11	2	C _s	² A	-10522.431	-10526.565	-134.911	-4.652	-7.917	-3.176	4.741	16 ⁽¹⁾	2597
12	1	-	¹ A	-10538.250	-10542.603	-137.065	-4.569	-7.767	-2.800	4.968	6	2558	
Pt ₁ B ₅	0	2	C ₂	² A	-7160.481	-7162.249	-109.306	-6.073	-6.362	-3.872	2.489	39 ⁽²⁾	2033
	1	1	C _s	¹ A	-7176.920	-7178.988	-112.080	-5.899	-7.062	-3.715	3.347	37	2544
	2	2	C _s	² A	-7193.805	-7196.131	-115.301	-5.765	-7.720	-3.520	4.200	30	2594
	3	1	C _s	¹ A	-7208.510	-7211.002	-116.341	-5.540	-7.488	-3.489	3.999	31	2554
	4	2	C _s	² A	-7224.533	-7227.258	-118.700	-5.395	-8.021	-3.772	4.249	29	2599
	5	1	C _s	¹ A	-7241.087	-7244.075	-121.589	-5.286	-7.707	-3.215	4.491	21	2541
	6	2	C _s	² A	-7257.338	-7260.542	-124.176	-5.174	-8.209	-3.082	5.127	19	2517
	7	1	C _s	¹ A	-7273.725	-7277.203	-126.898	-5.076	-8.786	-3.121	5.664	24	2587
	8	2	C _s	² A	-7289.443	-7293.116	-128.952	-4.960	-5.474	-3.080	2.394	12	2558
	9	1	-	¹ A	-7305.414	-7309.320	-131.258	-4.861	-6.451	-3.111	3.340	11 ⁽¹⁾	2532
	10	2	-	² A	-7321.417	-7325.493	-133.597	-4.771	-6.993	-3.156	3.837	6 ⁽¹⁾	2692
	11	1	C _s	¹ A	-7337.037	-7341.362	-135.553	-4.674	-7.215	-3.149	4.067	5	2668
12	2	C _s	² A	-7353.339	-7357.874	-138.190	-4.606	-7.794	-2.930	4.864	5	2694	

Tablo 3.46. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

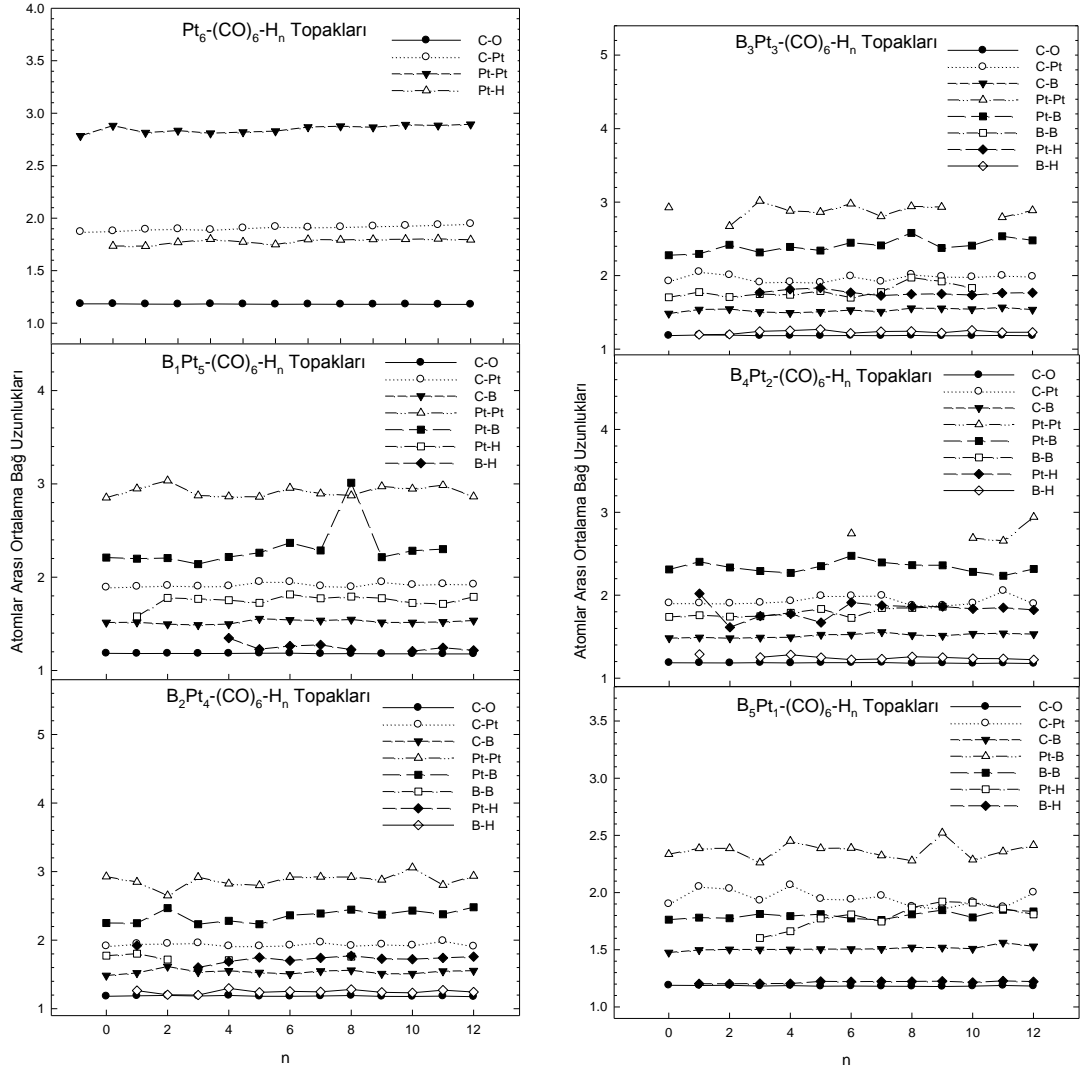
	n	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H
Pt ₆	0	1	1.184	1.871		2.784			-	
	1	2	1.184	1.878		2.881			1.735	
	2	1	1.182	1.893		2.815			1.733	
	3	2	1.181	1.898		2.834			1.770	
	4	1	1.183	1.890		2.809			1.800	
	5	2	1.182	1.906		2.820			1.773	
	6	1	1.180	1.919		2.829			1.749	
	7	2	1.181	1.913		2.868			1.797	
	8	1	1.180	1.917		2.876			1.793	
	9	2	1.180	1.924		2.866			1.798	
	10	1	1.181	1.929		2.890			1.799	
	11	2	1.179	1.937		2.883			1.803	
12	1	1.179	1.947		2.894			1.794		
Pt ₅ B ₁	0	2	1.184	1.891	1.514	2.851	2.210			
	1	1	1.182	1.900	1.516	2.949	2.198		1.579	
	2	2	1.183	1.909	1.496	3.034	2.205		1.777	
	3	1	1.182	1.902	1.488	2.875	2.140		1.767	
	4	2	1.183	1.905	1.497	2.865	2.216		1.753	1.348
	5	1	1.185	1.951	1.555	2.861	2.262		1.725	1.228
	6	2	1.186	1.950	1.542	2.956	2.368		1.815	1.262
	7	1	1.180	1.905	1.536	2.895	2.286		1.773	1.274
	8	2	1.181	1.896	1.546	2.875	3.012		1.792	1.224
	9	1	1.179	1.949	1.515	2.972	2.214		1.774	
	10	2	1.179	1.919	1.514	2.947	2.283		1.724	1.207
	11	1	1.178	1.928	1.520	2.986	2.301		1.713	1.244
12	2	1.178	1.924	1.536	2.864			1.789	1.215	
Pt ₄ B ₂	0	1	1.182	1.915	1.485	2.927	2.251	1.773		
	1	2	1.188	1.947	1.522	2.848	2.248	1.803	1.921	1.265
	2	1	1.194	1.950	1.616	2.650	2.467	1.717		1.204
	3	2	1.186	1.959	1.535	2.919	2.233		1.602	1.200
	4	1	1.194	1.914	1.552	2.823	2.283	1.707	1.688	1.298
	5	2	1.181	1.915	1.527	2.800	2.232		1.747	1.239
	6	1	1.181	1.926	1.507	2.920	2.363		1.702	1.253
	7	2	1.186	1.970	1.550	2.922	2.389		1.741	1.246
	8	1	1.193	1.920	1.560	2.920	2.446	1.759	1.770	1.281
	9	2	1.180	1.939	1.511	2.880	2.372		1.729	1.239
	10	1	1.179	1.925	1.511	3.058	2.431		1.722	1.232
	11	2	1.184	1.990	1.548	2.804	2.378		1.742	1.272
12	1	1.176	1.910	1.555	2.936	2.480		1.760	1.244	
Pt ₃ B ₃	0	2	1.184	1.926	1.484	2.926	2.278	1.705		
	1	1	1.191	2.053	1.538		2.295	1.776		1.197
	2	2	1.190	2.009	1.544	2.672	2.420	1.708		1.200
	3	1	1.182	1.910	1.505	3.016	2.315	1.748	1.770	1.242
	4	2	1.184	1.915	1.494	2.879	2.390	1.739	1.814	1.252
	5	1	1.182	1.906	1.508	2.864	2.341	1.790	1.833	1.269
	6	2	1.185	1.993	1.530	2.977	2.448	1.699	1.770	1.217
	7	1	1.182	1.921	1.509	2.806	2.411	1.776	1.727	1.240
	8	2	1.187	2.016	1.556	2.942	2.581	1.972	1.748	1.243
	9	1	1.181	1.988	1.555	2.933	2.377	1.921	1.751	1.222
	10	2	1.182	1.983	1.543	-	2.408	1.831	1.735	1.257
	11	1	1.186	2.000	1.568	2.793	2.535		1.763	1.228
12	2	1.182	1.988	1.537	2.887	2.479		1.767	1.230	

Tablo 3.46. 'nın Devamı

	n	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H
Pt ₂ B ₄	0	1	1.185	1.906	1.483		2.311	1.738		
	1	2	1.184	1.905	1.490		2.404	1.758	2.020	1.288
	2	1	1.183	1.903	1.482		2.335	1.741	1.613	
	3	2	1.187	1.912	1.489		2.292	1.746	1.748	1.252
	4	1	1.183	1.931	1.493		2.269	1.788	1.775	1.282
	5	2	1.186	1.993	1.524		2.351	1.834	1.671	1.250
	6	1	1.187	1.993	1.525	2.744	2.476	1.726	1.911	1.224
	7	2	1.189	1.996	1.556		2.396	1.845	1.877	1.232
	8	1	1.180	1.878	1.519		2.363	1.846	1.863	1.259
	9	2	1.182	1.878	1.512		2.361	1.861	1.863	1.251
	10	1	1.177	1.905	1.535	2.689	2.282		1.836	1.237
	11	2	1.181	2.055	1.540	2.656	2.235		1.850	1.235
12	1	1.176	1.898	1.531	2.943	2.317		1.823	1.223	
Pt ₁ B ₅	0	2	1.189	1.901	1.476		2.335	1.763		
	1	1	1.188	2.052	1.498		2.387	1.781		1.203
	2	2	1.189	2.034	1.503		2.387	1.775		1.202
	3	1	1.183	1.931	1.503		2.262	1.813	1.602	1.205
	4	2	1.187	2.067	1.503		2.450	1.794	1.662	1.204
	5	1	1.181	1.946	1.506		2.387	1.811	1.773	1.224
	6	2	1.183	1.940	1.506		2.389	1.774	1.809	1.221
	7	1	1.181	1.973	1.508		2.324	1.761	1.746	1.223
	8	2	1.180	1.879	1.520		2.279	1.810	1.869	1.223
	9	1	1.179	1.861	1.519		2.522	1.846	1.921	1.225
	10	2	1.182	1.919	1.509		2.287	1.783	1.912	1.215
	11	1	1.188	1.875	1.562		2.358	1.850	1.860	1.228
12	2	1.183	2.002	1.530		2.414	1.835	1.809	1.221	

Tablo 3.46'da Pt_xB_y(CO)₆H_n (x+y=6, n≤12) topaklarında ortalama atomlar arası bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara bakıldığında; Şekil 3.73'de de görüldüğü gibi tüm topakların kendi içinde bağ uzunluklarının yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genellikle birbirine yakın, yaklaşık ve tutarlı değerler aldığı gözlemlendi. Sadece Pt atomuna bağlı olan bağ uzunluklarında yapıdaki H atomu sayısı arttıkça hafif bir dalgalanma olduğu görüldü. Bu tablodaki bütün topaklardaki C-O arasındaki bağ uzunluğu 1.176–1.194 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 1.861-2.067Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 1.476-1.616 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.73). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 2.650-3.058 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 2.140–3.012 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 1.699–1.972 Å aralığında değişmiştir. Pt-H arasındaki bağ uzunluğu 1.579–2.020 Å aralığında değişmiştir. B-H arasındaki bağ uzunluğu

1.197–1.348 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.73’deki grafiğe bakıldığında genellikle Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece B-C, C-O ve B-H arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.73. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında Ortalama Atomlar Arası Bağ Uzunlukları

Tablo 3.47. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6, n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

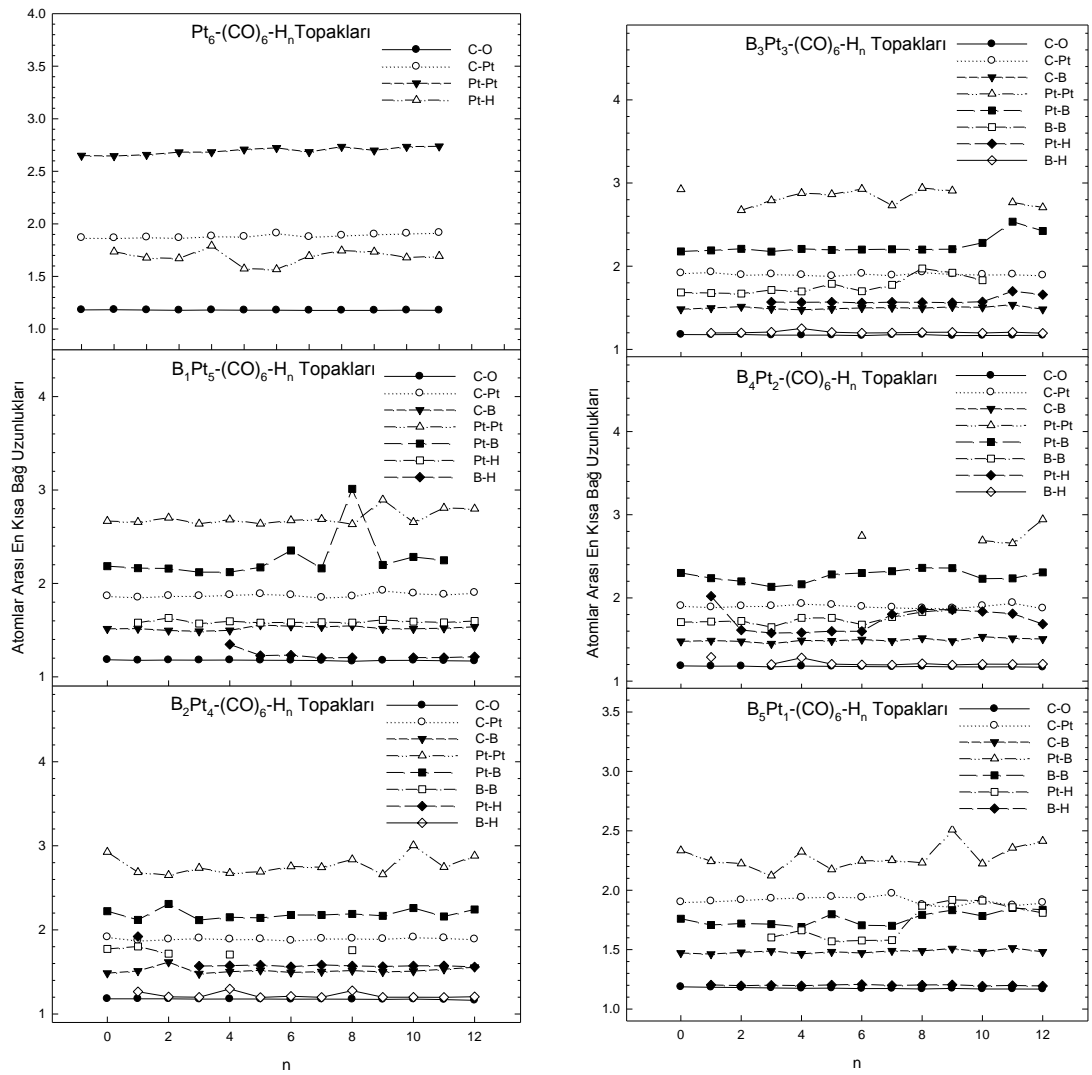
	n	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H
Pt ₆	0	1	1.182	1.868		2.649			-	
	1	2	1.183	1.866		2.646			1.735	
	2	1	1.181	1.873		2.657			1.677	
	3	2	1.178	1.867		2.682			1.671	
	4	1	1.181	1.883		2.683			1.791	
	5	2	1.179	1.879		2.708			1.574	
	6	1	1.179	1.911		2.722			1.567	
	7	2	1.177	1.877		2.684			1.693	
	8	1	1.177	1.891		2.734			1.745	
	9	2	1.177	1.901		2.699			1.734	
	10	1	1.179	1.910		2.734			1.679	
	11	2	1.178	1.916		2.738			1.694	
12	1	1.179	1.945		2.794			1.765		
Pt ₅ B ₁	0	2	1.183	1.866	1.514	2.667	2.185			
	1	1	1.177	1.852	1.516	2.656	2.164		1.579	
	2	2	1.180	1.868	1.496	2.702	2.159		1.630	
	3	1	1.179	1.867	1.488	2.638	2.120		1.570	
	4	2	1.180	1.878	1.497	2.683	2.121		1.594	1.348
	5	1	1.178	1.888	1.555	2.638	2.172		1.579	1.228
	6	2	1.177	1.877	1.542	2.675	2.353		1.582	1.233
	7	1	1.175	1.849	1.536	2.688	2.161		1.584	1.202
	8	2	1.167	1.864	1.546	2.633	3.012		1.580	1.206
	9	1	1.176	1.925	1.515	2.896	2.198		1.609	
	10	2	1.177	1.895	1.514	2.655	2.283		1.590	1.206
	11	1	1.173	1.882	1.520	2.808	2.248		1.582	1.206
12	2	1.170	1.901	1.536	2.799			1.598	1.215	
Pt ₄ B ₂	0	1	1.181	1.915	1.485	2.926	2.223	1.773		
	1	2	1.181	1.874	1.511	2.686	2.119	1.803	1.921	1.265
	2	1	1.180	1.889	1.616	2.650	2.308	1.717		1.204
	3	2	1.177	1.902	1.480	2.736	2.116		1.570	1.200
	4	1	1.178	1.890	1.502	2.675	2.150	1.707	1.575	1.298
	5	2	1.178	1.892	1.519	2.691	2.142		1.583	1.198
	6	1	1.176	1.874	1.494	2.754	2.177		1.562	1.211
	7	2	1.177	1.898	1.503	2.744	2.178		1.584	1.199
	8	1	1.176	1.899	1.516	2.837	2.190	1.759	1.572	1.278
	9	2	1.174	1.894	1.500	2.659	2.167		1.564	1.200
	10	1	1.177	1.913	1.509	3.005	2.260		1.572	1.200
	11	2	1.171	1.904	1.532	2.747	2.159		1.574	1.199
12	1	1.163	1.889	1.555	2.881	2.243		1.560	1.205	
Pt ₃ B ₃	0	2	1.178	1.918	1.483	2.924	2.178	1.684		
	1	1	1.177	1.930	1.497		2.190	1.677		1.197
	2	2	1.179	1.896	1.514	2.672	2.209	1.671		1.200
	3	1	1.172	1.905	1.488	2.790	2.175	1.713	1.569	1.209
	4	2	1.171	1.896	1.476	2.877	2.208	1.697	1.565	1.252
	5	1	1.172	1.884	1.488	2.864	2.196	1.788	1.569	1.206
	6	2	1.166	1.912	1.498	2.927	2.200	1.699	1.560	1.197
	7	1	1.176	1.892	1.501	2.730	2.203	1.776	1.568	1.200
	8	2	1.178	1.929	1.496	2.940	2.200	1.972	1.565	1.205
	9	1	1.166	1.907	1.511	2.907	2.205	1.921	1.562	1.206
	10	2	1.167	1.901	1.506	-	2.280	1.831	1.572	1.198
	11	1	1.168	1.903	1.537	2.767	2.535		1.699	1.207
12	2	1.168	1.892	1.482	2.706	2.424		1.658	1.195	

Tablo 3.47. ‘nin Devamı

	n	SÇ	C-O	Pt-C	B-C	Pt-Pt	Pt-B	B-B	Pt-H	B-H
Pt ₂ B ₄	0	1	1.183	1.905	1.479		2.300	1.709		
	1	2	1.179	1.889	1.486		2.237	1.714	2.020	1.288
	2	1	1.180	1.903	1.478		2.199	1.722	1.613	
	3	2	1.172	1.904	1.449		2.133	1.648	1.578	1.202
	4	1	1.181	1.931	1.489		2.164	1.760	1.583	1.281
	5	2	1.177	1.919	1.484		2.282	1.760	1.599	1.204
	6	1	1.175	1.896	1.499	2.744	2.299	1.678	1.598	1.198
	7	2	1.173	1.887	1.482		2.321	1.770	1.804	1.195
	8	1	1.176	1.878	1.516		2.361	1.831	1.861	1.211
	9	2	1.171	1.877	1.481		2.358	1.861	1.857	1.195
	10	1	1.170	1.905	1.533	2.689	2.230		1.836	1.204
	11	2	1.171	1.941	1.515	2.656	2.235		1.811	1.203
12	1	1.167	1.876	1.506	2.943	2.307		1.685	1.205	
Pt ₁ B ₅	0	2	1.187	1.901	1.472		2.334	1.760		
	1	1	1.183	1.908	1.462		2.243	1.707		1.203
	2	2	1.181	1.918	1.477		2.224	1.720		1.197
	3	1	1.178	1.931	1.488		2.122	1.714	1.602	1.201
	4	2	1.175	1.940	1.465		2.323	1.691	1.662	1.197
	5	1	1.176	1.946	1.482		2.174	1.798	1.570	1.203
	6	2	1.172	1.940	1.472		2.246	1.705	1.577	1.208
	7	1	1.173	1.973	1.491		2.252	1.701	1.580	1.199
	8	2	1.169	1.879	1.489		2.231	1.793	1.869	1.202
	9	1	1.174	1.861	1.509		2.509	1.832	1.918	1.205
	10	2	1.169	1.919	1.482		2.223	1.783	1.912	1.194
	11	1	1.169	1.875	1.514		2.356	1.850	1.857	1.198
12	2	1.168	1.896	1.481		2.414	1.835	1.809	1.194	

Tablo 3.47’de Pt_xB_y(CO)₆H_n (x+y=6, n≤12) topaklarında atomlar arası en kısa bağ uzunlukları gösterilmiştir. Bu uzunluklara bakıldığında; Şekil 3.74’de de görüldüğü gibi tüm topakların kendi içinde bağ uzunluklarının yapıdaki H atomu sayısı arttıkça genellikle birbirine yakın ve tutarlı değerler aldığı gözlemlendi. Sadece Pt atomuna bağlı olan bağ uzunluklarında yapıdaki H atomu sayısı arttıkça hafif bir dalgalanma olduğu görüldü. Bu tablodaki bütün topaklardaki C-O arasındaki bağ uzunluğu 1.163–1.187 Å aralığında değişmiştir. Pt-C arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 1.849-1.973 Å aralığında değişmektedir. B-C arasındaki bağ uzunluğu bu tablodaki bütün topaklarda 1.449-1.616 Å aralığında değişmiştir (Şekil 3.74). Pt-Pt arasındaki bağ uzunluğu bu tablodaki bütün topaklarda 2.633-3.005 Å aralığında değişmiştir. Pt-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 2.116–3.012 Å aralığında değişmiştir. B-B arasındaki bağ uzunluğu yapıdaki H atomu sayısı arttıkça bu tablodaki bütün topaklarda 1.648–1.861 Å aralığında değişmiştir. Pt-H arasındaki bağ uzunluğu 1.560–2.020 Å aralığında değişmiştir. B-H arasındaki bağ uzunluğu 1.194–1.348 Å aralığında değişmiştir. Şekil 3.74’deki grafiğe bakıldığında genellikle

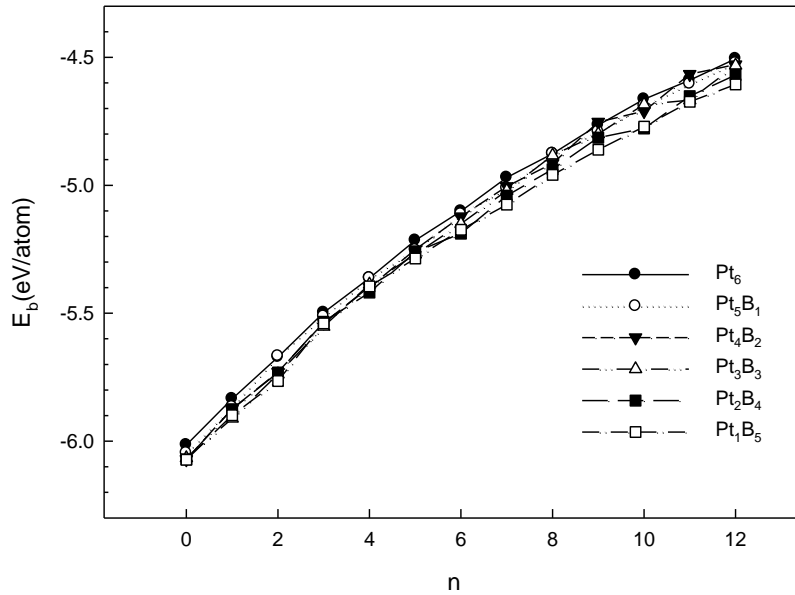
Pt atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunluklarının en büyük değere sahip olduğu gözlenmekte, C-O arası bağ uzunluklarının en küçük değere sahip olduğu gözlenmektedir. Sadece C-O, B-C ve B-H arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. $B_2Pt_4(CO)_6H_n$ topağının $n=4$ yapısında COH molekülü ve C-H bağı olduğu gözlemlendi. Bu yapıdaki C-H bağ uzunluğu 1.111 olarak belirlendi. $B_2Pt_4(CO)_6H_n$ topağının $n=8$ yapısında COH molekülü ve C-H bağı olduğu gözlemlendi. Bu yapıdaki C-H bağ uzunluğu 1.118 olarak belirlendi.



Şekil 3.74. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarında En Kısa Bağ Uzunlukları

Tablo 3.45’de belirtilen $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış ortalama atom başına bağlanma enerji değerlerinin Şekil 3.75’de grafiğe dökülmüş

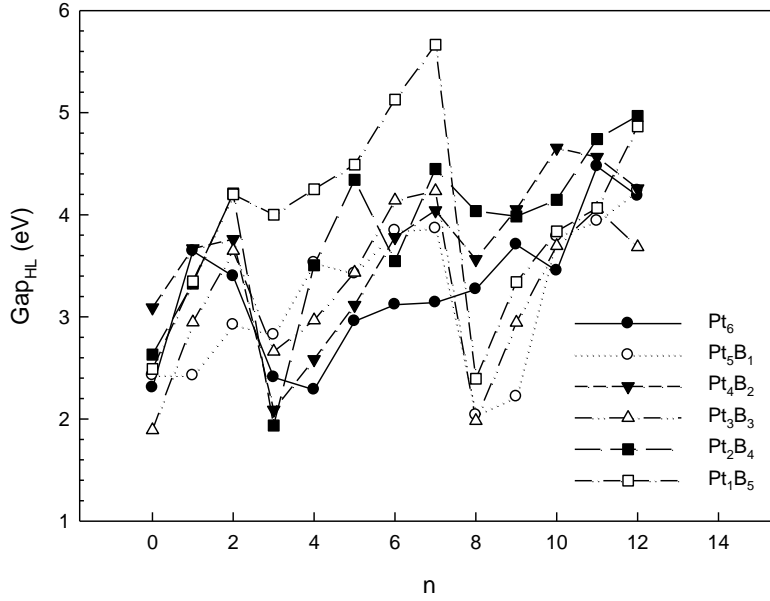
haline bakıldığında; $n=0$ değerindeki tüm topakların bağlanma enerjilerinin diğer yapılara göre daha küçük olduğu, $n=12$ değerindeki tüm topakların bağlanma enerjilerinin ise diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla yapıya H atomu bağlandıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri artmıştır. Her n değerindeki tüm topakların birbirine çok yakın olduğu yaklaşık değerler aldığı görülmektedir. Bu tablodaki bütün $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topaklarında H atomu sayısı arttıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri 4.506-6.073 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.75. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Atom Başına Bağlanma Enerjileri

Tablo 3.45'de $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış HOMO-LUMO enerji aralıkları (Gap_{HL}) değerleri görülmektedir. Şekil 3.76'da grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_3B_3(CO)_6H_0$, $Pt_2B_4(CO)_6H_3$, $Pt_3B_3(CO)_6H_8$, $Pt_5B_1(CO)_6H_8$ topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığı diğer yapılara göre daha küçük, $Pt_1B_5(CO)_6H_7$ yapısının HOMO-LUMO enerji aralığının ise diğer yapılara göre daha büyük olduğu gözlenmektedir. Diğer yapıların ise grafiğin tam ortasında genellikle artarak birbirine yaklaşmaya çalıştığı gözlemlendi. Böylece yukarıda ifade ettiğimiz $Pt_3B_3(CO)_6H_0$, $Pt_2B_4(CO)_6H_3$, $Pt_3B_3(CO)_6H_8$ ve $Pt_5B_1(CO)_6H_8$ topaklarına dışarıdan herhangi bir atom veya molekül eklemenin daha kolay olduğu,

$Pt_1B_5(CO)_6H_7$ yapısının HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinin diğer yapılara göre daha büyük olduğundan dolayı dışarıdan herhangi bir atom veya molekül eklemenin daha zor olduğu gözlenmiştir. Bu tablodaki bütün topaklarda H atomu sayısı arttıkça HOMO-LUMO enerji aralıkları 1.891-5.664 eV aralığında değerler almıştır.

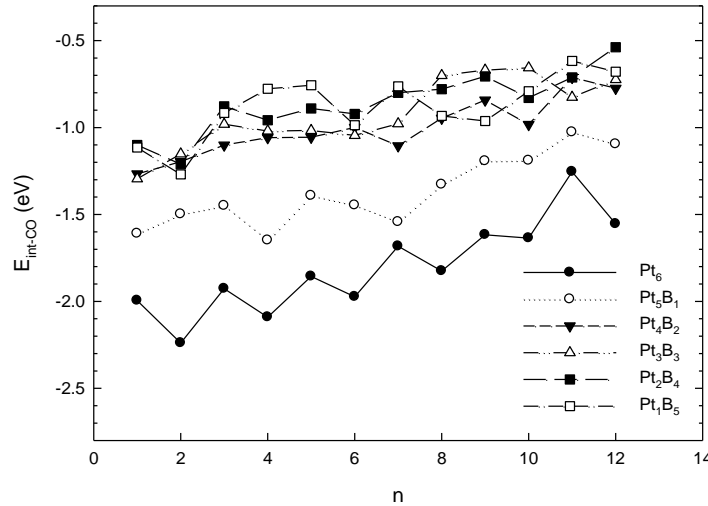


Şekil 3.76. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (Gap_{HL})

Tablo 3.48'de $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış CO-etkileşme enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil 3.77'de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; $Pt_6(CO)_6H_n$ serisi topaklarının CO-etkileşmelerinin H atomu bağlandıkça diğer yapılara göre daha küçük olduğu ve tekli çiftli bir dalgalanmaya sahip olduğu gözlemlendi. $Pt_6(CO)_6H_n$ serisinden sonra 2. sıraya yerleşen $Pt_5B_1(CO)_6H_n$ serisi topaklarının CO-etkileşmeleri yine H atomu bağlandıkça tekli çiftli bir dalgalanma göstermiştir. Diğer seri topaklarının ise CO-etkileşmelerinin H atomu bağlandıkça gitgide artarak iç içe geçmiş bir şekilde hafif bir dalgalanma gösterdiği ve diğer yapılara göre daha büyük oldukları gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda H atomu sayısı arttıkça CO-etkileşmelerinin kısmen arttığı gözlenmiştir. Bu tablodaki bütün topaklarda H atomu sayısı arttıkça CO-etkileşmeleri 0.538-2.239 eV aralığında değerler almıştır.

Tablo 3.48. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme ve H-Etkileşme Enerjileri

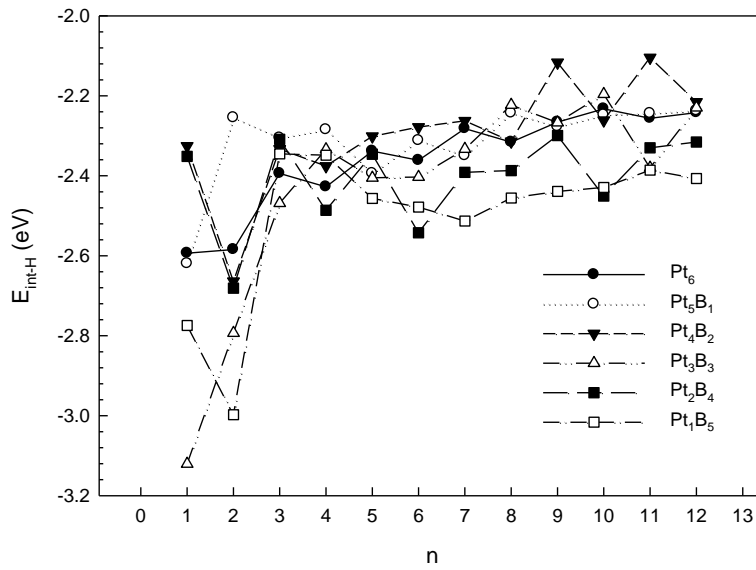
n	E_{int-CO}	E_{int-H}	n	E_{int-CO}	E_{int-H}	n	E_{int-CO}	E_{int-H}
0			0			0		
1	-1.995	-2.594	1	-1.610	-2.620	1	-1.267	-2.326
2	-2.239	-2.585	2	-1.498	-2.255	2	-1.197	-2.664
3	-1.927	-2.394	3	-1.449	-2.305	3	-1.101	-2.333
4	-2.091	-2.428	4	-1.649	-2.285	4	-1.058	-2.376
5	-1.856	-2.338	5	-1.392	-2.394	5	-1.056	-2.301
6	-1.973	-2.361	6	-1.447	-2.312	6	-0.999	-2.278
7	-1.683	-2.282	7	-1.543	-2.350	7	-1.106	-2.263
8	-1.825	-2.316	8	-1.328	-2.243	8	-0.947	-2.314
9	-1.617	-2.266	9	-1.193	-2.277	9	-0.842	-2.117
10	-1.636	-2.233	10	-1.190	-2.248	10	-0.983	-2.261
11	-1.254	-2.256	11	-1.026	-2.244	11	-0.712	-2.104
12	-1.554	-2.242	12	-1.095	-2.237	12	-0.775	-2.216
N	E_{int-CO}	E_{int-H}	n	E_{int-CO}	E_{int-H}	n	E_{int-CO}	E_{int-H}
0			0			0		
1	-1.295	-3.121	1	-1.100	-2.352	1	-1.115	-2.775
2	-1.152	-2.794	2	-1.212	-2.681	2	-1.270	-2.998
3	-0.981	-2.469	3	-0.878	-2.309	3	-0.916	-2.345
4	-1.020	-2.334	4	-0.958	-2.486	4	-0.777	-2.349
5	-1.017	-2.405	5	-0.890	-2.346	5	-0.757	-2.457
6	-1.045	-2.403	6	-0.922	-2.543	6	-0.987	-2.478
7	-0.978	-2.333	7	-0.800	-2.392	7	-0.763	-2.513
8	-0.701	-2.223	8	-0.780	-2.387	8	-0.934	-2.456
9	-0.670	-2.267	9	-0.706	-2.299	9	-0.963	-2.439
10	-0.657	-2.196	10	-0.830	-2.451	10	-0.791	-2.429
11	-0.826	-2.380	11	-0.712	-2.330	11	-0.617	-2.386
12	-0.724	-2.230	12	-0.538	-2.315	12	-0.679	-2.407



Şekil 3.77. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının CO-Etkileşme Enerjisi

Tablo 3.48’de $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) topakları için hesaplanmış H-etkileşme enerjisi değerleri görülmektedir. Şekil 3.78’de grafiğe dökülmüş haline bakıldığında; H atomu sayısı arttıkça $Pt_4B_2(CO)_6H_9$ ve $Pt_4B_2(CO)_6H_{11}$ topaklarının H-

etkileşmelerinin diğer yapılara göre daha büyük olduğu, $Pt_3B_3(CO)_6H_1$, $Pt_3B_3(CO)_6H_2$, $Pt_1B_5(CO)_6H_1$ ve $Pt_1B_5(CO)_6H_2$ topaklarının H-etkileşmelerinin ise diğer yapılara göre daha küçük olduğu gözlenmektedir. Genel olarak bütün yapılarda H atomu sayısı arttıkça H-etkileşmelerinin kısmen arttığı ve birbirine yaklaşılmaya çalıştığı gözlenmiştir. Bu tablodaki bütün topaklarda H atomu sayısı arttıkça H-etkileşmeleri 2.104-3.121 eV aralığında değerler almıştır.



Şekil 3.78. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının H-Etkileşme Enerjisi

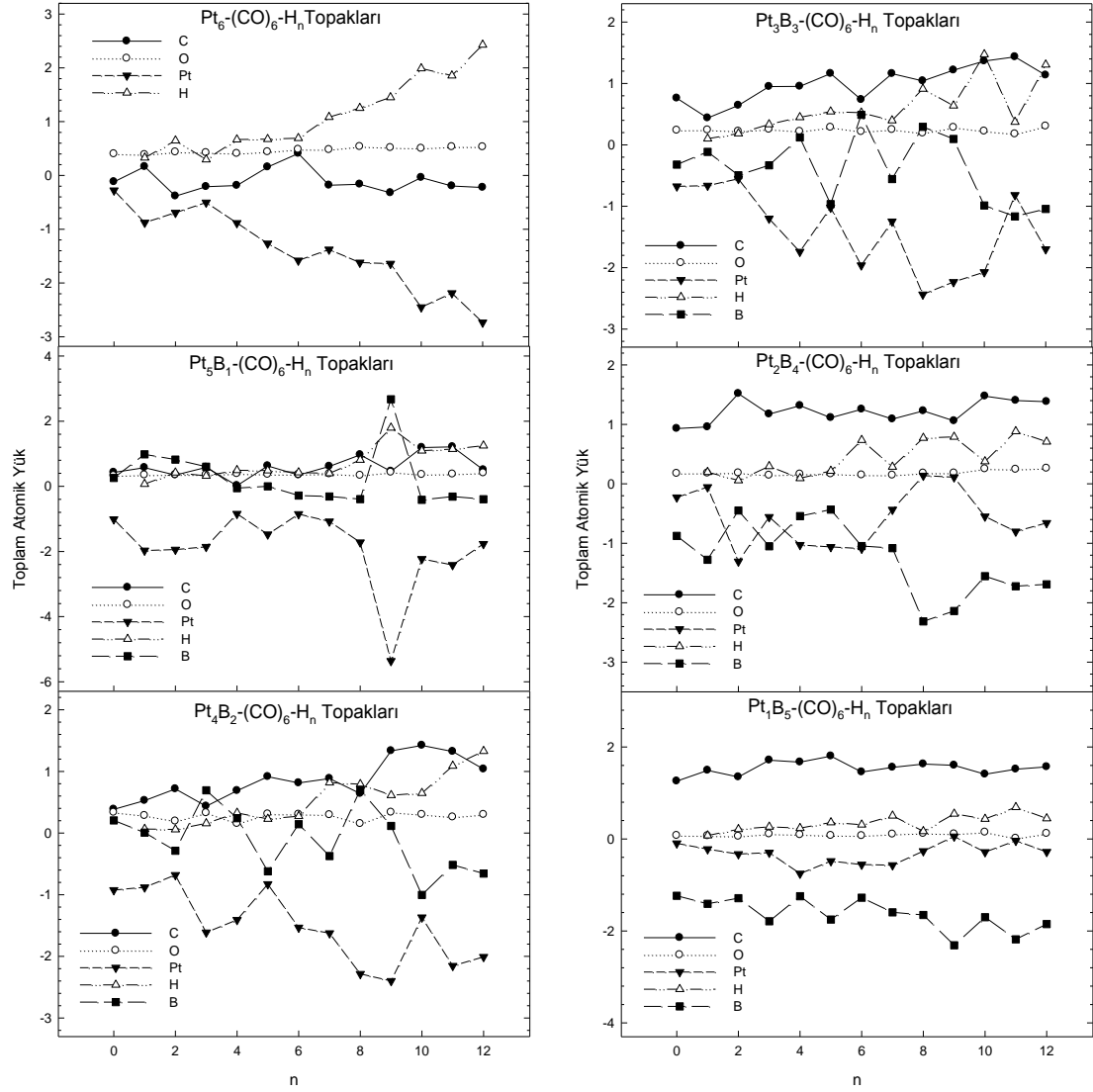
Tablo 3.49'de $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) yapıları için hesaplanan C, O, Pt, B ve H atomları üzerindeki toplam atomik yük değerlerine bakıldığında $Pt_6(CO)_6H_n$ topaklarında H atomu sayısı arttıkça O atomunun kararlı olmakla birlikte H atomunun elektron verici olduğu, Pt atomu ve C atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pt atomu ve H atomu arasında elektron alış veriş olduğu gibi Pt ve C atomları arasında da elektron alış veriş olduğu gözlenmektedir. $Pt_5B_1(CO)_6H_n$ topaklarında ise H atomu sayısı arttıkça C atomu, H atomu ve O atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt atomu ve B atomunun ise elektron alıcı olduğu gözlenmiştir. C ve Pt atomu arasında ve Pt ve B atomları arasında ise karşılıklı bir elektron alış veriş olduğu gözlenmiştir. Bu yapılardan $n=9$ yapısında B atomu ve Pt atomu arasında bariz bir şekilde elektron alış veriş olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.49. $Pt_xB_y(CO)_6H_n$ ($x+y=6$, $n \leq 12$) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

	n	C	O	Pt	H	B		n	C	O	Pt	H	B
Pt ₆	0	-0.120	0.400	-0.279	-		Pt ₅ B ₁	0	0.427	0.327	-1.011		0.256
	1	0.163	0.385	-0.877	0.329			1	0.573	0.347	-1.972	0.069	0.983
	2	-0.385	0.434	-0.694	0.646			2	0.346	0.357	-1.944	0.419	0.822
	3	-0.210	0.420	-0.504	0.294			3	0.582	0.354	-1.857	0.319	0.603
	4	-0.188	0.407	-0.885	0.666			4	0.021	0.384	-0.842	0.493	-0.056
	5	0.155	0.437	-1.266	0.673			5	0.627	0.365	-1.477	0.483	0.001
	6	0.409	0.482	-1.583	0.692			6	0.348	0.361	-0.852	0.425	-0.282
	7	-0.183	0.478	-1.379	1.084			7	0.613	0.380	-1.079	0.398	-0.313
	8	-0.164	0.534	-1.621	1.252			8	0.968	0.335	-1.719	0.810	-0.394
	9	-0.323	0.514	-1.642	1.450			9	0.461	0.429	-5.362	1.797	2.674
	10	-0.040	0.503	-2.452	1.988			10	1.190	0.362	-2.230	1.092	-0.414
	11	-0.197	0.531	-2.189	1.856			11	1.213	0.373	-2.415	1.144	-0.315
12	-0.224	0.530	-2.734	2.428		12	0.505	0.409	-1.767	1.248	-0.396		
Pt ₄ B ₂	0	0.385	0.334	-0.925		0.205	Pt ₃ B ₃	0	0.760	0.237	-0.675		-0.322
	1	0.527	0.282	-0.881	0.065	0.007		1	0.437	0.242	-0.665	0.101	-0.115
	2	0.716	0.192	-0.680	0.057	-0.286		2	0.643	0.220	-0.553	0.185	-0.495
	3	0.435	0.326	-1.611	0.157	0.693		3	0.949	0.252	-1.200	0.333	-0.333
	4	0.687	0.154	-1.408	0.326	0.241		4	0.953	0.218	-1.741	0.449	0.121
	5	0.914	0.307	-0.829	0.229	-0.621		5	1.161	0.284	-1.022	0.541	-0.965
	6	0.813	0.303	-1.533	0.273	0.144		6	0.736	0.214	-1.962	0.522	0.490
	7	0.884	0.295	-1.624	0.818	-0.373		7	1.160	0.247	-1.247	0.396	-0.557
	8	0.640	0.151	-2.285	0.792	0.702		8	1.041	0.190	-2.436	0.911	0.294
	9	1.334	0.336	-2.399	0.614	0.115		9	1.216	0.283	-2.234	0.638	0.096
	10	1.422	0.300	-1.367	0.648	-1.003		10	1.365	0.222	-2.073	1.473	-0.987
	11	1.323	0.258	-2.154	1.089	-0.517		11	1.433	0.177	-0.818	0.372	-1.165
12	1.037	0.300	-2.008	1.328	-0.657	12	1.134	0.304	-1.699	1.305	-1.043		
Pt ₂ B ₄	0	0.929	0.173	-0.227		-0.876	Pt ₁ B ₅	0	1.257	0.073	-0.096		-1.234
	1	0.957	0.179	-0.054	0.197	-1.278		1	1.491	0.067	-0.222	0.074	-1.409
	2	1.518	0.182	-1.307	0.056	-0.449		2	1.349	0.057	-0.329	0.211	-1.288
	3	1.172	0.143	-0.558	0.295	-1.051		3	1.714	0.108	-0.297	0.264	-1.790
	4	1.315	0.163	-1.027	0.092	-0.543		4	1.672	0.092	-0.753	0.233	-1.245
	5	1.112	0.165	-1.062	0.217	-0.433		5	1.801	0.074	-0.482	0.358	-1.752
	6	1.254	0.147	-1.089	0.736	-1.047		6	1.455	0.070	-0.558	0.310	-1.278
	7	1.089	0.144	-0.435	0.284	-1.082		7	1.558	0.103	-0.571	0.505	-1.595
	8	1.226	0.179	0.138	0.771	-2.314		8	1.628	0.119	-0.263	0.167	-1.652
	9	1.059	0.180	0.112	0.789	-2.140		9	1.602	0.107	0.054	0.547	-2.311
	10	1.474	0.251	-0.549	0.376	-1.553		10	1.407	0.146	-0.285	0.434	-1.702
	11	1.402	0.242	-0.803	0.882	-1.723		11	1.518	0.013	-0.038	0.689	-2.183
12	1.381	0.260	-0.658	0.707	-1.690	12	1.568	0.117	-0.280	0.446	-1.851		

$Pt_4B_2(CO)_6H_n$ topaklarında H atomu sayısı arttıkça O atomunun kararlı pozitif yüke sahip olduğu, C atomu ve H atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görülmektedir. Aynı zamanda C ve H atomu arasında karşılıklı elektron alış veriş olduğu, Pt atomu ve B atomu arasında da karşılıklı elektron alış veriş olduğu gözlenmiştir. $Pt_3B_3(CO)_6H_n$ topaklarında H atomu sayısı arttıkça O atomunun kararlı pozitif yüke sahip olduğu, C atomu ve H

atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.79. Pt_xB_y(CO)₆H_n (x+y=6, n≤12) Topaklarının Toplam Atomik Yükleri

Aynı zamanda C ve H atomu arasında ve Pt atomu ve B atomu arasında da karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir (Şekil 79). Pt₂B₄(CO)₆H_n topaklarında H atomu sayısı arttıkça O atomunun kararlı pozitif yüke sahip olduğu, C atomu ve H atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomunun da elektron alıcı olduğu görülmektedir. Bundan dolayı C ve H atomu arasında ve Pt atomu ve B

atomu arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmektedir. $Pt_1B_5(CO)_6H_n$ topaklarında H atomu sayısı arttıkça O atomunun kararlı yüke sahip olduğu, C atomu ve H atomunun genellikle elektron verici olduğu, Pt ve B atomunun da elektron alıcı olmasından dolayı C ve H atomu arasında ve Pt atomu ve B atomu arasında karşılıklı elektron alış verişi olduğu gözlenmiştir.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, CO bağlı platin atomu katkılı oktahedral yapıdaki bor nano topakların hidrojen tutma yetenekleri ile birlikte yapı ve enerji analizleri incelendi. Çalışma süresinde öncelikle $Pt_6(CO)_m$ ($m=0-6$) topaklarının hesaplamaları yapıldı. Daha sonra $B_nPt_{6-n}(CO)_6$ ($n \leq 6$) sisteminin hesaplamaları incelendi. Bu hesaplamaların devamında daha kompleks olan $Pt_xB_y-(CO)_m$ ($m \leq x+y=2-6$) yapıları incelendi. Ayrıca bu yapıların bir kısmına H atomu bağlanarak hidrojen tutma kabiliyetleri araştırıldı. Bütün hesaplamalar bilgisayar ortamında Gaussian 03 molekül hesaplama programında YFT ve B3LYP karma fonksiyoneli kullanılarak CEP 121-G baz seti ile hesaplandı. Hesaplanan topakların yapı ve enerji analizleri ChemCraft paket programı ile incelendi. Ayrıca bu yapıların CO-etkileşme ve H-etkileşme enerjileri, her bir topağın farklı atomları arasındaki bağ uzunlukları ve toplam elektron transferleri de incelendi.

İki atomlu moleküllerin incelenmesinde atomlar arası deneysel bağ uzunlukları ile teorik bağ uzunluklarının grafiği çizildi (Şekil 3.1). Elde edilen grafikte $y=0.923x+0.1656$ eğrisine uyduğu ve $R^2=0.8613$ değerine sahip olduğu gözlemlendi. Böylece deneysel bağ uzunlukları ile teorik bağ uzunluklarının tutarlı bir davranış gösterdiği belirlendi. Bu sonuç ile CEP 121-G baz setinin çalışılan topakların yapı ve enerji analizinde kullanmaya uygun olduğu anlaşıldı. $Pt_6-(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerine bakıldığında; yapıya CO molekülü bağlandıkça $Pt_6-(CO)_m$ topaklarının ortalama CO-etkileşme enerjilerinin açık bir şekilde azaldığı ve 2.149–2.467 eV aralığında değerler aldığı gözlemlenmiştir. Pt_6-CO_m serisinin frekans değerlerinde tekli-çiftli bir dalgalanma olduğu gözlemlendi (Şekil 3.47).

Bütün topakların kendi içinde bağ uzunluklarının yapıdaki CO molekülü ve H atomu sayısı arttıkça genellikle birbirine yakın, yaklaşık ve tutarlı değerler aldığı gözlemlendi. Sadece platin atomuna bağlı olan bağ uzunluklarında yapıdaki H atomu sayısı ve CO molekülü sayısı arttıkça hafif bir dalgalanma olduğu görüldü. Genellikle platin atomuna bağlı olan atomlar arası bağ uzunlukların en büyük değere sahip olduğu ve karbon-oksijen arası bağ uzunlukların en küçük değere sahip olduğu gözlemlenmektedir. Sadece C-B, C-O ve B-H arası bağ uzunluklarının tutarlı değerlere sahip olduğu

görülmüştür. Bütün topakların genelinde yapıya CO molekülü bağlandıkça dolayısıyla yapıdaki CO molekülü sayısı arttıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri azalmıştır. Fakat H atomu bağlı olan topaklara baktığımızda; yapıda H atomu sayısı arttıkça ortalama atom başına bağlanma enerjileri artmıştır. CO-etkileşme ve H-etkileşme enerjilerine bakıldığında; CO molekülü sayısı ve H atomu sayısı arttıkça birbirine yakın enerji değerleri almıştır. Bazı yapılarda zigzag çizerek enerji değerinin arttığı gözlenmiştir. HOMO-LUMO enerji aralıkları yapıya bor atomu ilave ettikçe artmıştır.

Elde edilen bulgular sonucunda bazı yapıların kafes yapısını koruduğu, bazı yapıların düzlemsel bir yapıya sahip olduğu ve bazı yapıların ise yarı düzlemsel bir yapıda olduğu ortaya çıkmıştır. Moleküllerin merkezindeki CO molekülü bağlı olduğunda ve CO molekülü bağlanmadığında her iki durumda hidrojen atomu tutma yetenekleri arasındaki fark incelendi. Oktahedral yapıdaki bor katkılı platin alaşımlarına CO molekülü bağlamanın H atomu tutma yeteneği üzerine etkisi incelendi. Yapılan bu araştırmaya benzer bir araştırma literatürde rastlanmamıştır. Bu çalışmanın daha ileriki zamanlarda yapılacak olan daha gelişmiş ve daha kapsamlı çalışmalara öncü olabilecek nitelikte olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Haken, H., Wolf, H.C., Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry, Springer, Heidelberg, Germany, 2004.
2. Pilar, F.L., Elementary Quantum Chemistry, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1990.
3. Dewar, M.J.S., Storch, D.M., Ab initio vs. Semiempirical Methods, J. Am. Chem. Soc. 107, 3898, 1985.
4. Burket, U., Allinger, N.L., Molecular Mechanics, ACS Monograph 177, J. Am. Chem. Soc., Washington, DS, 1982.
5. Levine, Ira N., Quantum Chemistry, Chemistry Department Brooklyn College City University of New York, New York, 2000.
6. Boyd, D.B., Lipkowitz, K.B., Reviews in Computational Chemistry, Vol 6, VCH Publishers, New York, 1995.
7. Schmidt, M.W., et al., General Atomic and Molecular Electronic Structure System, J. Comput. Chem., 14, 1347-1363, 1993.
8. Friesner, R.A., et al., Correlated Ab Initio Electronic Structure Calculations for Large Molecules, J. Phys. Chem. A, 103, 13, 1913-1928, 1999.
9. Nicklaus, M.C., et al., Computational Chemistry on Commodity-Type Computers, J. Chem. Inf. Model., 38, 5, 893-905, 1998.
10. Okumura, M., Nakamura, S., Tsubota, S., Nakamura, T., Azuma, M., Haruta, M., Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂, Catal. Lett., 51, 1-2, 53-58, 1998.
11. Goodman, D.W., Valden, M., Lai, X., Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties, Science, 281, 5383, 1647-1652, 1998.
12. Haruta, M., When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles, Chem. Rec., 3, 2, 75-87, 2003.
13. Daniel, M.C., Astruc, D., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, Chem. Rev., 104, 1, 293-346, 2004.

14. De, Oliveira, L.A., Wolf, A., Schuth, F., Highly Selective Propene Epoxidation With Hydrogen/Oxygen Mixtures Over Titania-Supported Silver Catalysts, *Catal. Lett.*, 73, 2-4, 157–160, 2001.
15. Kuang, X.-J., Wang, X.-Q., Liu, G.-B., All-Electron Relativistic Calculation on Hydrogen Atom Adsorption Onto Small Copper Clusters, *Transit. Metal. Chem.*, 35, 7, 841–850, 2010.
16. Campos, L.P., Theoretical Study of the Adsorption of Carbon Monoxide on Small Copper Clusters, *J. Molec. Struc. (THEOCHEM)*, 851, 15–21, 2008.
17. Okumura, M., Kitagawa, Y., Haruta, M., Yamaguchi, K., The Interaction of Neutral and Charged Au Clusters With O₂, CO and H₂, *Appl. Catal. A*, 291, 1-2, 37–45, 2005.
18. Stromsnes, H., Jusuf, S., Schimmelpfennig, B., Wahlgren, U., Gropen, O., A Theoretical Study of the Chemisorption of Molecular Hydrogen on a Seven Atom Gold Cluster, *J. Mol. Struct.*, 567-568, 1, 137–143, 2001.
19. Phala, N.S., Klatt, G., Steen, E.V., A DFT Study of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption onto Small Gold Clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 395, 1-3, 33-37, 2004.
20. Kuang, X.-J., Wang, X.-Q., Liu, G.-B., All-Electron Scalar Relativistic Calculation on the Adsorption of Carbon Monoxide onto Small Gold Clusters, *Catal. Lett.*, 137, 3, 247–254, (2010).
21. Tian, F.Y., Shen J., Wang, Y.X., Density Functional Study of CO Adsorbed on Mn_N (N=2-8) Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 114, 4, 1616-1620, 2010.
22. Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*, 2th ed., School of Chemistry University of Leeds, U.K., USA, 1997.
23. Ge, Q., Song, C., Wang, L., A Density Functional Theory Study of CO Adsorption on Pt-Au Nanoparticles, *Comput. Mat. Sci*, 35, 3, 247-253, 2006.
24. Gasteiger, H.A., Markovic, N., Ross, P.N., Cairns, E.J., Carbon Monoxide Electrooxidation on Well-Characterized Platinum-Ruthenium Alloys, *J. Phys. Chem.*, 98, 2, 617-625, 1994.
25. Wu, X., Yang, J.L., Zeng, X.C., Adsorption of Hydrogen Molecules on the Platinum-Doped Boron Nitride Nanotubes, *J. Chem. Phys.*, 125, 4, 044704, 2006.
26. Dhilip Kumar, T.J., Zhou, C., Cheng, H., Forrey, R.C., Balakrishnan, N., Effect of Co doping on catalytic activity of small Pt clusters, *J. Chem. Phys.*, 128, 12, 124704, 2008.

27. Li, J., Schreckenbach, G., Ziegler, T., A Reassessment of the First Metal-Carbonyl Dissociation Energy in $M(\text{CO})_4$ ($M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), $M(\text{CO})_5$ ($M=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) and $M(\text{CO})_6$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) by a Quasirelativistik Density Functional Method, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 1, 486-494, 1995.
28. Shao, C.B., Jin, L., Ding, Y.H., A Theoretical Survey on the Structures, Energetics, and Isomerization Pathways of the B_5O Radical, *J. Comput. Chem.*, 32, 5, 771-777, 2010.
29. Forte, G., Manga, A. L., Deretzis, I., Pucci, R., Ab initio prediction of Boron Compounds Arising From Borozone: Structural and Electronic Properties, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 1, 158-163, 2010.
30. Tai, T.B., Grant, D.J., Nguyen, M.T., Dixon, D.A., Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron Clusters (B_n , $n=5-13$) and Their Anions, *J. Phys. Chem. A.*, 114, 2, 994-1007, 2010.
31. Tai, T.B., Nguyen, M.T., Dixon, D.A., Thermochemical Properties and Electronic Structure of Boron Oxides B_nO_m ($n=5-10$, $m=1-2$) and Their Anions, *J. Phys. Chem. A.*, 114, 8, 2893-2912, 2010.
32. Atış, M., Özdoğan, C., Güvenç, Z.B., Structure and Energetic of B_n ($n=2-12$) Clusters: Electronic Structure Calculations, *Int. J. Quantum Chem.*, 107, 3, 729–744, 2007.
33. Büyükkata, M., Özdoğan, C., Güvenç, Z.B., An Investigation of Hydrogen Bonded Neutral B_4H_n ($n=1-11$) and Anionic $\text{B}_4\text{H}_{11}^{(-)}$ Clusters: Density Functional Study, *J. Mol. Struct., THEOCHEM*, 805, 91–100, 2007.
34. Boustani, I., Systematic Ab Initio Investigation of Bare Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B_n ($n=2-14$), *J. Phys. Rev. B*, 55, 24, 16426-16438, 1997.
35. Şahin, Y., Gocayev, N., Molekülün Yapısı ve Özellikleri, Nobel Bilim ve Araştırma Merkezi, Yayın no 24, Ankara, Nisan 2008.
36. Chen, L., Chen, B., Zhou, C., Wu, J., Forrey, R.C., Cheng, H., Influence of CO Poisoning on Hydrogen Chemisorption onto a Pt_6 Cluster, *J. Phys. Chem. C*, 112, 36, 13937-13942, 2008.
37. M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Revision C.02, GGAussian Inc.,Pittsburgh, PA, 2003.
38. Chemcraft, (<http://www.chemcraftprog.com/>), Version 1.6, Build 304, 2009.
39. Stevens, W.J., Krauss, M., Basch, H., Jasien, P.G., Relativistic Compact Effective Potentials and Efficient, Shared-Exponent Basis Sets Fort He Third, Fourth, and Fifth-Row Atoms, *Can. J. Chem.*, 70, 2, 612-630, 1992.

40. Shi, J.S., Zhang, S.Y., Wu, Z.J., Ground State of Lutetium Dimer by Density Functional Methods, *J. Molec. Struct., THEOCHEM*, 677, 1-3, 55-58, 2004.
41. Kuang, X.J., Wang, X.Q., Liu, G.B., Structural Electronic and Magnetic Properties of Au_nPt ($n=1-12$) Clusters in Comparison with Corresponding Pure Au_{n+1} ($n=1-12$) Clusters, *Eur. Phys. J. D*, 63, 1, 111-122, 2011.
42. Venkataramanan, N.S., Sahara, R., Mizuseki, H., Kawazoe, Y., Titanium-Doped Nickel Clusters TiNi_n ($n = 1-12$): Geometry, Electronic, Magnetic, and Hydrogen Adsorption Properties, *J. Phys. Chem. A*, 114, 15, 5049-5057, 2010.
43. Gobal, F., Arab, R., Nahali, M., A Comparative DFT Study of Atomic and Molecular Oxygen Adsorption on Neutral and Negatively Charged, $\text{Pd}_x\text{Cu}_{3-x}$ ($x=0-3$) Nano-Clusters, *J. Mol. Struct., THEOCHEM*, 959, 1-3, 15-21, 2010.
44. Wagman, D.D., Evans, V.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., Schumm, R.H., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, N.B.S., Tech. Note 270-4, s. 152, U.S., Mayis 1969.
45. Hulgren, R., Desai, P.D., Hawkins, D.T., Gleiser, M., Kelley, K.K., Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, University of California, Berkeley/American Society for Metals, 1973.
46. Eisenmann, B., Schafer, H., Structure Data of Elements and Intermetallic Phases: Elements, Borides, Carbides, Hydrides, *Landolt-Bornstein III/14a*, 1988.
47. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81 st Ed., 2000-2001.
48. Kato, H., Yamashita, K., Ab Initio MO Study of Neutral and Cationic Boron Clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 190, 3-4, 361-366, 1992.
49. Zhai, H.J., Li, S.D., Wang, L.S., Boronyls As Key Structural Units in Boron Oxide Clusters: $\text{B}(\text{BO})_2^-$ and $\text{B}(\text{BO})_3^-$, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 30, 9254-9255, 2007.
50. Mele, F., Russo, N., Toscano, M., Adsorption of CO on Model Clusters Simulating the Ni(100) Surface, Studied by Means of the LCGTO-LSD Method, *Surface. Sci.*, 307-309, 1-3, 113-117, 1994.
51. Goursot, A., Mele, F., Russo, N., Salahub, D.R., Toscano, M., Geometrical, Spectroscopic, and Magnetic Properties of an Oxygen Atom Adsorbed on the Ni(100) Surface, *Int. J. Quant. Chem.*, 48, 5, 277-286, 2004.
52. Dixon, R.N., Lambertson, H.M., *J. Mol. Spectrosc.*, The A, $^3\Pi_f-X$, $^3\Sigma^-$ Band Systems of AsH and AsD, 25, 12-33, 1968.
53. Kant, A., Lin, S.S., Strauss, B., Dissociation Energy of Mn_2 , *J. Chem. Phys.*, 49, 1983, 1968.

54. Brewer, L., Brackett, E., The Dissociation Energies of Gaseous Alkali Halides, *Chem. Rev.*, 61, 4, 425-432, 1961.
55. Piacente, V., Desideri, A., Mass Spectrometric Determination of the Dissociation Energy of the GaBi Molecule, *J. Chem. Phys.*, 57, 2213, 1972.
56. Sutton, L.E., M.A., Phil, D., Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules & Ions, Supplement 1956-1959, Special Publication No.18, Chem. Soc., 1965.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul'da doğan Nejla ÖZBEY, ilkokul, orta ve lise öğrenimini sırasıyla 60. Yıl Cumhuriyet İlköğretim Okulu, Mediha Tansel Ortaokulu ve Nevzat AYAZ Lisesinde tamamlamıştır. 2009 yılında Erciyes Üniversitesi Yozgat-Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü bitirdi.

2009 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA danışmanlığında hazırladığı “Karbonmonoksit Bağlı Platin Katkılı Bor Hidrürlerin İncelenmesi” başlıklı teziyle 2014 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Cemil Meriç Mah. Çağdaş Cad. Odabaşı Çıkmaı No:3/2 Ümraniye

34770 İSTANBUL

E-posta: nejla_ozbey@windowlive.com