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

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM - BOR TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Muhammed AKAR

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

Yozgat 2011

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

Yüksek Lisans Tezi

TİTANYUM - BOR TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Muhammed AKAR

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından I.F.E.F/2010-17 kodu ile ve TÜBİTAK-108T466 nolu proje ile desteklenmiştir.

Yozgat 2011

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Fizik Anabilim Dalı 7011050008 numaralı öğrencisi Muhammed AKAR'ın hazırladığı "**Titanyum-bor topaklarının incelenmesi**" başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 18/08/2011 Perşembe günü saat 16:00'da yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. M. Nureddin TÜRKAN

Üye : Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ümüt TEMİZER

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ...19.../...08.../20..11.. tarih ve ...10... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...19.../...08.../20..11...

Enstitü Müdürü
(Ünvanı, Adı Soyadı)

Doç. Dr. Recep ŞAHİNGÖZ
Bozok Üniversitesi
Fen Bil. Enst. Müdürü

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iii

ABSTRACT iv

TEŞEKKÜR v

TABLOLAR LİSTESİ vi

ŞEKİLLER LİSTESİ vii

KISALTMALAR LİSTESİ x

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK GERİ PLAN 9

2.1. Ab İnitio Elektronik Yapı Yöntemleri 10

2.2. Hesaplanan Nicelikler 24

3. BULGULAR ve TARTIŞMA 30

3.1. TiB_n (n=1-15) topaklarının analizi 31

3.2. Tekerlek geometrili $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarının analizi 76

3.3. Kafes geometrili TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) topaklarının analizi 85

4. SONUÇ VE ÖNERİLER 114

KAYNAKLAR 118

ÖZGEÇMİŞ 131

TİTANYUM - BOR TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Muhammed AKAR

Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

2011; Sayfa: 131

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

ÖZET

Bu çalışmada, nötr TiB_n (n=1-15), tekerlek $TiB_n^{0,\pm1}$ (n=8-11) ve kafes TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) topaklarının muhtemel kararlı geometrileri Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi ile incelendi. Hesaplamalarda B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G** baz seti kullanıldı. Atom başına bağlanma enerjisi, ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, HOMO-LUMO enerji aralığı, Ti atomu üzerindeki yük, atomlar arası bağ uzunlukları, iyonlaşma potansiyelleri ve elektron ilgileri üzerinden analizler yapıldı. Elde edilen sonuçlar saf B_n ve diğer metal-B_n çalışmalarıyla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi, Titanyum, Bor, Hidrojen, Topak, Nanoyapılar

INVESTIGATION OF TITANIUM - BORON CLUSTERS

Muhammed AKAR

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

2011; Page: 131

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

ABSTRACT

In this study, possible stable geometries of neutral TiB_n (n=1-15), wheel $TiB_n^{0,\pm1}$ (n=8-11) and cage TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) clusters have been investigated with Density Function Theory. B3LYP functional and 6-311++G** basis set have been used in the calculations. Binding energy per atom, dissociation energy, second energy differences, HOMO-LUMO energy gap, atomic charge of Ti atom, bond distances between atoms, ionization potential and electron affinity have been analyzed. The obtained results have been compared with pure B_n and the other metal-B_n studies.

Keywords: Density Function Theory, Titanium, Boron, Hydrogen, Cluster, Nanostructures

TEŞEKKÜR

Bu tezi hazırlamamda ve yüksek lisans öğrenimim boyunca, bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen, bilimsel çalışmalardaki titizliği ve başarısı ile bana örnek olan, değerli hocam Doç Dr. Mustafa BÖYÜKATA'ya en içten dileklerimle teşekkür ederim. Çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım; Nur ELMAS, Servet KURT ve Fatih YALÇIN'a şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım sürecinde yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocalarım; Öğr. Gör. Salih CINAKLI, Arş. Gör. Yusuf SERT, Arş. Gör. Durgun DURAN'a ve Fizik Bölümündeki diğer hocalarıma teşekkür ederim.

Beni büyük fedakarlıklarla büyütüp bugünlere getiren, evlatları olmaktan gurur duyduğum, her zaman yanımda olan, bana inanan ve güvenen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Bu araştırma Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (I.F.E.F/2010-17) ve TÜBİTAK (108T466) tarafından desteklenmiştir. Teşekkürü bir borç bilirim.

TABLOLAR LİSTESİ

		Sayfa
Tablo 2.1.	Moleküler modelleme teknikleri ….....	23
Tablo 3.1.	TiB ve B_2 için veriler ….....	31
Tablo 3.2.	TiB_n (n=1-15) topakları için izomer sayıları (IS) ve enerji aralığı ΔE (eV)	32
Tablo 3.3.	TiB_n (n=1-6) topakları için hesaplanan nicelikler	52
Tablo 3.4.	TiB_n (n=7-9) topakları için hesaplanan nicelikler	53
Tablo 3.5.	TiB_n (n=10 ve 11) topakları için hesaplanan nicelikler	54
Tablo 3.6.	TiB_n (n=12-14) topakları için hesaplanan nicelikler	55
Tablo 3.7.	TiB_{15} topakları için hesaplanan nicelikler	56
Tablo 3.8.	TiB_n (n=1-13) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}) ve B-B (R_{B-B}) mesafeleri	57
Tablo 3.9.	TiB_n (n=14 ve 15) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}) ve B-B (R_{B-B}) mesafeleri	58
Tablo 3.10.	TiB_n (n=1-8) topaklarındaki Ti ve B atomlarının elektron konfigürasyonları	70
Tablo 3.11.	TiB_n (n=9-12) topaklarındaki Ti ve B atomlarının elektron konfigürasyonları	71
Tablo 3.12.	TiB_n (n=13-15) topaklarındaki Ti ve B atomlarının elektron konfigürasyonları	72
Tablo 3.13.	TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyeli (VIP) ve doğrudan (vertical) elektron ilgisi (VEA) değerleri	74
Tablo 3.14.	$(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için hesaplanan nicelikler …….....	78
Tablo 3.15.	TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan nicelikler	88
Tablo 3.16.	TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}), B-B (R_{B-B}) ve B-H (R_{B-H}) mesafeleri	89
Tablo 3.17.	TiB_mH_n (m=4-8 ve n=1-8) topakları için hesaplanan nicelikler ...	102
Tablo 3.18.	TiB_mH_n (m=9-12 ve n=1-12) topakları için hesaplanan nicelikler	103
Tablo 3.19.	TiB_mH_n (m=4-12) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}), B-B (R_{B-B}) ve B-H (R_{B-H}) mesafeleri	104

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Nokta grubu belirleme diyagramı 29

Şekil 3.1. TiB_n (n=1-5) topakları için elde edilen geometriler 33

Şekil 3.2. TiB_n (n=6 ve 7) topakları için elde edilen geometriler 35

Şekil 3.3. TiB_n (n=8 ve 9) topakları için elde edilen geometriler 37

Şekil 3.4. TiB_n (n=10 ve 11) topakları için elde edilen geometriler 39

Şekil 3.5. TiB_{12} topakları için elde edilen geometriler 42

Şekil 3.6. TiB_{13} topakları için elde edilen geometriler 43

Şekil 3.7. TiB_{14} topakları için elde edilen geometriler 45

Şekil 3.8. TiB_{15} topakları için elde edilen geometriler 47

Şekil 3.9. TiB_n (n=2-8) topakları için izomerlerin büyüme mekanizması 49

Şekil 3.10. TiB_n (n=8-15) topakları için izomerlerin büyüme mekanizması 50

Şekil 3.11. Atom başına bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom)) 59

Şekil 3.12. Ayrışma enerjileri 60

Şekil 3.13. Ayrışma enerjileri 61

Şekil 3.14. Kararlılık eğrisi 62

Şekil 3.15. HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}) 63

Şekil 3.16. Ti atomunun yük dağılımı 65

Şekil 3.17. TiB_n (n=2-15) topakları için Ti-B ve B-B atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları 66

Şekil 3.18. TiB_n (n=1-8) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları 67

Şekil 3.19. TiB_n (n=9-15) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları 68

Şekil 3.20. Ti atomundan B atomlarına geçen yük miktarı 73

Şekil 3.21. TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyeli (a) ve doğrudan (vertical) elektron ilgisi (b) değerleri 74

Şekil 3.22. TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan kimyasal sertlik değerleri . 75

Şekil 3.23. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için elde edilen tekerlek biçimindeki yapılar 77

Şekil 3.24. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için Ti-B (a) ve B-B (b) atomları arasındaki ortalama uzunluklar 80
Şekil 3.25. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b) (a), ayrışma enerjileri (b) ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (c) 82
Şekil 3.26. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için Ti atomunun yük dağılımı (a), adyabatik iyonlaşma potansiyeli (AIP) ve elektron ilgisi (AEA) (b) . 83
Şekil 3.27. TiB_n (n=8-10) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları 84
Şekil 3.28. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler 86
Şekil 3.29. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri 89
Şekil 3.30. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan ayrışma enerjileri 90
Şekil 3.31. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan ikinci enerji farkları . 91
Şekil 3.32. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}) 92
Şekil 3.33. TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki Ti, B ve H atomlarının yük dağılımı 93
Şekil 3.34. TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki Ti-B, B-B ve B-H atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları 94
Şekil 3.35. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları 95
Şekil 3.36. TiB_mH_n (m=4-7 ve n=1-7) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler 97
Şekil 3.37. TiB_mH_n (m=8,9 ve n=1-9) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler 99
Şekil 3.38. TiB_mH_n (m=10,11 ve n=1-11) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler 100
Şekil 3.39. $TiB_{12}H_n$ (n=1-12) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler 101

Şekil 3.40. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b) 105
Şekil 3.41. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan ayrışma enerjileri 106
Şekil 3.42. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan ikinci enerji farkları 106
Şekil 3.43. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralıkları 108
Şekil 3.44. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için Ti atomu (a), B atomları (b) ve H atomları (c) üzerindeki toplam yük değerleri 109
Şekil 3.45. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) için Ti-B (a), B-B (b) ve B-H (c) atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalaması 111
Şekil 3.46. $MB_{12}H_n$ (M=Ti ve Al) ve $B_{12}H_n$ (n=1-12) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b) (a), ayrışma enerjileri (b) ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (c) 113

KISALTMALAR LİSTESİ

YFT	:	Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi
HF	:	Hartree-Fock
MP	:	Moller-Plesset
MM	:	Moleküler Mekanik
YYY	:	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LYP	:	Lee Yang Parr
Ti	:	Titanyum
B	:	Bor
H	:	Hidrojen
Ar	:	Argon
AIP	:	Adyabatik İyonlaşma Potansiyeli
AEA	:	Adyabatik Elektron İlgisi
VIP	:	Doğrudan İyonlaşma Potansiyeli
VEA	:	Doğrudan Elektron İlgisi
ED	:	Elektronik Durum
NG	:	Nokta Grup
S	:	Spin Çarpanı
eV	:	Elektron Volt
E_{tot}	:	Toplam Enerji
$E_{b/atom}$	:	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

Atom elementin en küçük yapı taşıdır. Eski Yunan dilinde, bölünemez anlamına gelen 'atomos' olarak ifade edilir. Bilimdeki ilerlemeler sonucunda çağdaş bilimde atom parçalanabilmektedir. Atom altı parçacıklardan elektron, proton ve nötrona ayrışabilmektedir. İki veya daha fazla sayıda atomun bir araya gelmesiyle molekül oluşur. Latince de 'küçük kütle' anlamına gelen 'molecula' kelimesinden türetilmiştir. Molekül kimyasal bileşiklerin en küçük birimidir [1]. Moleküllerin içerisinde birden fazla atom ve çok sayıda elektron bulunduğundan moleküler yapı hakkında sayısal hesaplar yapmak zorlaşmaktadır. Ancak kuantum mekanik teori uygulanarak nicel bilgiler elde edilebilmektedir [2].

Aynı ya da farklı cins atomların veya moleküllerin bir araya gelmesiyle değişik büyüklükte topaklar (cluster) meydana gelmektedir. Atom topakları ile ilgili araştırmalar, yeni malzeme üretimine dönük bazı teknolojik uygulamalara ışık tutabilmektedir. Topaklar izole olmuş atom veya molekül sistemleri ile yoğun madde (bulk yapı) arasında değişik özellikler gösterir. Topaklar içerdiği atom sayısına bağlı olarak sınıflandırılır. Mikro (3 atomdan 13 atoma kadar), küçük (13 atomdan 100 atoma kadar) ve büyük (100 ile 1000 arası) topaklardır. Küçük parçacık veya nanokristaller en az 1000 atomdan oluşmaktadır [3]. Topak bilimi Fizik ve Kimya araştırmalarında aktif olarak çalışılan önemli bir alandır. Temel bilim ve uygulamalarında dikkat çekici bir hale gelmiştir. Topaklar nanoteknolojik uygulamaların gelişme sürecinde kritik bir rol oynamaktadır. Nano ölçekli elektronik ve optik aletler, nanotüp ve nanotoplar gibi nanoteknolojideki birçok olası uygulamalar topak biliminde aktif olarak işlenmektedir [4].

Geçiş metallerinin teknolojik uygulamaları, bu elementlere ait topaklar üzerine çalışmalara ilgiyi arttırmıştır. Hidrojen tutma kabiliyetleri sebebiyle literatürde teorik ve deneysel olarak aktif bir şekilde çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasına konu olan Titanyum (Ti); düşük yoğunluklu, yüksek mukavemetli, kolayca üretilebilen ve aşınmaya dayanıklı bir metaldir. Titanyum ve alaşımları, yüksek sıcaklığa dayanma özelliği sebebiyle, hava sanayiinde önemli bir yer tutmaktadır [5]. Ti_n (n=2-6) topaklarının bağlanma enerjileri, kararlı geometrileri ve yük dağılımları önceki

yıllarda teorik olarak incelenmiştir [6]. Diğer bir çalışmada Ti_n (n=2-15) topaklarının geometrik ve elektronik özellikleri incelenmiş ve n=5-15 topaklarında kafes biçimindeki geometriler elde edilmiştir [7]. Topaklarda atom sayısı değişimine bağlı olarak n=2-10 [8], n=2-14, 19, 55 [9] ve n≤100 [10] durumları için Ti_n yapılarının geometrik ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca kafes geometrideki $Ti_{13}^{0,\pm1}$ topakları da incelenen konular arasındadır [11]. Bununla birlikte $Ti_n^{0,-1}$ (n=3-8, 13) topaklarının geometrik ve elektronik özellikleri deneysel verilerle karşılaştırılarak incelenmiştir [12]. Teorik çalışmaların yanı sıra anyon, nötr ve katyon durumdaki Ti topakları deneysel olarak da incelenmektedir. Buna Ti_n^+ (n=2-22) [13], Ti_n (n=3-65) [14] ve Ti_n^- (n=1-130) [15] çalışmaları örnek olarak verilebilir. Bu çalışmalar sonucunda Ti_n topaklarında n=7, 13, 15, 19, 25 ve 55 yapılarının komşu topaklara kıyasla daha kararlı oldukları kaydedilmiştir. Ti_n topaklarının hidrojen depolamaya dönük özellikleri de araştırılmaktadır. Bu kapsamda Ti_n (n=2-7) [16] ve Ti_n (n=2-15) [17] topaklarının hidrojen bağlı durumları çalışılmıştır. Sihirli (magic) topak olarak tayin edilen n=7 [18], n=13 [19, 20] ve n=55 [21] topaklarının hidrojen tutma becerileri araştırılmıştır. Bazı çalışmalarda karbon nanotüpe [22] ve fulleren formundaki C_{60} topağına [23] Ti atomu ilave edilerek oluşan yapıların hidrojen depolama özellikleri de incelenmiştir. C_{60} yapılarının üzerine Ti_n (n=1-5 ve 12) topakları ve kafes biçimindeki yapıları tutturularak [24], hidrojen depolamaya dönük davranışları çalışılmıştır.

Burada incelenen sistemlerde bulunan diğer bir elementte bor (B) atomudur. Bor atomunun oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği zayıf iken, yüksek sıcaklıklarda yüksek elektriksel iletkenlik özelliğine sahiptir. Nükleer reaktörlerde, kontrol amacıyla ve nötronları algılaması nedeniyle, radyasyona karşı korunma maksatlı kullanılmaktadır [5]. Periyodik tabloda 13. grupta yer alan bor atomu, bu gruptaki tek yarı metaldir. Ametal karbon atomuna benzer olarak B atomu yüksek elektronegatiflik ve iyonlaşma enerjisi özelliklerine sahiptir. Hafif olması ve elektronik yapısından kaynaklanan hibritleşme becerisi sebebiyle, dikkate değer fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır. Yeni malzeme tasarımı açısından da kullanışlı ve stratejik bir elementtir. B atomunun elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^1$ konfigürasyonu şeklindedir. Burada p orbitallerinde sadece bir elektron bulunduğundan, elektronca zengin olan atom ve moleküller ile kolayca bağlanarak

elektron ihtiyacını giderir. Bundan dolayı periyodik tabloda bulunan birçok element B ile bileşik oluşturabilmektedir. Sentez durumlarına ve B miktarlarına bağlı olarak malzemelerin yapılarını ve faz bileşimlerini etkilemektedir [25, 26]. Bor topakları ile ilgili çalışmalara bakıldığında özellikle son yıllarda önemli bir artış görülmektedir. Bor topakları ve bileşikleri; ateşe dayanıklı malzemeler [27], kararlı kimyasal yalıtkan [28], yüksek sıcaklıklı yarı iletken aletler [29, 30], yüksek enerji yoğunluklu yakıtlar [29], hidrojen depolama sistemleri [31] gibi teknolojik uygulamaları nedeniyle ilgi çekicidir. Saf B topakları üzerine deneysel çalışmalara az rastlanılmaktadır. İlk kütle spektrumuyla deneysel çalışma 1964 yılında $B_{2\text{-}5}$ topakları üzerine yapılmıştır [32]. Daha sonraları B_n^+ (n=2-8) [33] ve B_n^+ (n=2-13) [34] topakları araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların yanı sıra hem deneysel hem de teorik (ab initio) çalışmaların birlikte ele alındığı çalışmalar da vardır. Bu çalışmalara $B_n^{0,-1}$ (n=3, 4) [35], $B_5^{0,-1}$ [36], $B_6^{0,-1}$ [37], $B_7^{0,-1}$ [38], B_n^- (n=10-15) [39], $B_{16}^{-1,-2}$ [40], B_{19}^- [41], B_n^+ (n=2-14) [42] ve $B_n^{0,\pm1}$ (n=3-15) [43, 44] çalışmaları örnek olarak verilebilir. Çalışmalar çoğunlukla kuantum mekaniksel hesaplamalar ile yapılmıştır. Teorik olarak incelenen bor topaklarının geometri, enerji, aromatik ve kimyasal bağlanma durumlarına ait özellikleri yoğun olarak araştırılmaktadır. Bu kapsamda $B_4^{0,\pm1}$ [45], $B_5^{0,\pm1}$ [46], $B_6^{0,\pm1}$ [47, 48], $B_7^{0,\pm1}$ [49], B_8 [50], B_{12} [51], $B_{12}^{0,+1}$ [52], B_n (n=2-12) [53], B_n (n=13-20) [54] ve $B_n^{0,-1}$ (n=5-13) [55] örnek olarak verilebilir. Topakların çoğunlukla kararlı yapılarının düzlemsel ve yarı-düzlemsel geometrileri tercih ettiği görülmüştür. Küçük topaklara ilaveten nanotüp, fulleren formdaki yapılar ve küçük topaklardan bu yapılara geçiş durumlarının araştırıldığı çalışmalarda mevcuttur. B_{20} topakları incelenmiş ve bu topaklarda düzlemsel geometrilerden nanotüp formuna geçiş gözlenmiştir [56]. Nötr bor topaklarının yanı sıra katyon durumdaki B_n^+ (n=12-25) topaklarınında üç-boyutlu geometrilere geçişi ayrıntılı olarak incelenmiştir [57]. Bununla birlikte B_n ($n\leq100$) topaklarında büyüklüğe bağlı olarak yapısal değişimler araştırılmıştır [58]. Diğer bir çalışmada ise altıgen piramit geometrideki küçük B_7 topaklarından yola çıkarak bor levha (sheet) ve nanotüpler çalışılmıştır [59]. Ayrıca sıvı bor topaklarının elektronik yapıları moleküler dinamik simülasyonlar yardımıyla da incelenmiştir [60].

Yüksek erime noktası, sertlik, sağlamlık, aşınmaya dayanıklılık, kimyasal kararlılık gibi özellikleri ile yüksek ısıl iletkenlik, düşük elektriksel özdirenç gibi metalik

özelliklerinden dolayı geçiş metali-borürler ilgi çekici konumdadır [61]. Isıya, aşınmaya ve paslanmaya dayanıklı yeni malzemelerin keşfi için MB_2 (M:geçiş metali) alaşımları üzerine yapılan çalışmalar önemlidir [62]. Bu yüzden geçiş metallerinden olan Ti atomu ile bor atomunun bir araya gelerek oluşturdukları bileşikler son yıllarda bilim adamlarının dikkatini çeken bir araştırma konusudur [63-66]. Genellikle bir metal veya ametal atomunun ilave edilmesiyle topaktaki B atomlarının sayısının artmasına bağlı olarak elektronik, geometrik ve manyetik özelliklerinin nasıl değiştiği araştırılmaktadır. Bu çalışmalardan bazılarında AlB_n (n=1-5) [67], AlB_n (n=2-12) [68], MB_n (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, $n \leq 7$) [69], NiB_n ($n \leq 5$) [70], NiB_n (n=6-12) [71], FeB_n (n=1-10) [72], ZrB_n (n=1-12) [73], CoB_n (n=1-7) [74], LiB_n (n=1-8) [75], AlB_n (n=1-14) [76] ve AlB_n^+ (n=2-10) [77] topakları incelenmiştir. Yapıdaki B sayısının artışına bağlı olarak kararlı izomerler belirlenmiş ve elektronik özellikleri tartışılmıştır. Ayrıca kase (bowl) ve lastik (tires) gibi özel geometriler içeren MB_n (n=8-14) [78] topakları da araştırılmıştır. Birden fazla atom içeren sistemlerin araştırıldığı çalışmalarda vardır. Li ve Al atomlarının yer aldığı Li_nB_m (n+m=6) [79], Al_nB ve Al_nB_2 (n=1-7) [80], Al_nB^- ve $Al_nB_2^-$ (n=1-7) [81] topaklarının yanı sıra oksijen atomunun katkılandığı B_xO_y ($x+y \leq 10$ ve $0 \leq y \leq 3$) [82], B_xO_y (x=5-10 ve y=1, 2) [83], OB_n ve O_2B_n ($n \leq 6$) [84] çalışmaları da örnek olarak verilebilir. Bor sayısının sabit olduğu sisteme metal veya ametal ilavesiyle yeni geometrilerin belirlenmeye çalışıldığı araştırmalarda vardır. Bu araştırmalarda MB_5 (M=Li, Na, K, Rb ve Cs), MB_5^+ (M=Be, Mg, Ca ve Sr) [85], MB_6 (M=Be, Mg, Ca ve Sr) [86], MB_7 (M=Li, Na, K, Rb ve Cs) [87], LiB_7, BeB_7^+ [88], $B_7Au_2^{0,-1}$ [89], B_4C [90] ve B_5O [91] topakları teorik olarak incelenmiştir. Ayrıca MB_{10} (M=Li, Na ve K) ve sandviç şeklindeki B_{10}-M-B_{10} sistemleri B3LYP/6-311+G(d) yöntemi yardımıyla belirlenmiştir [92]. Yarı-düzlemsel, kase, kafes ve tüp şeklindeki B_{32} yapıları ve bu topaklara Li atomunun katkılanmasıyla elde edilen LiB_{32} topaklarının hangi geometrilerde daha kararlı oldukları B3LYP/6-31G(d) yöntemiyle incelenmiştir [93]. Ayrıca LiB_6^- [94] ve CB_7^- [95] topakları da araştırılmaktadır. Görüldüğü gibi bor topaklarına metal ve ametal atomlarının katkılandığı sistemler yaygın bir şekilde çalışılmaktadır. Bor atomunun metal ve ametal topaklarına katkılandığı araştırmalarda yaygındır. Bu araştırmalara Fe_nB (n=1-6) [96], Ni_nB

(n=1-8,12) [97], Li_nB (n=1-7) [98], X_nB (X=B, Al, C, N ve Si, n=3-8) [99], Cr_nB (n=2-9) [100], C_nB ve C_nB_2 (n=4-10) [101] topakları örnek olarak verilebilir.

Bor halkasının merkezinde herhangi bir atomun yer aldığı tekerlek biçimindeki özel yapılarda yaygın olarak çalışılmaktadır. Bor içerikli halka yapılar deneysel ve teorik olarak araştırılan bir konudur. Örneğin Alexandrova ve arkadaşları $B_7^{0,-1}$ topaklarının elektronik yapılarını ve kimyasal bağlanma özelliklerini fotoelektron spektroskopisi ve ab initio hesaplamalarıyla inceleyerek, tekerlek geometrideki B_7^{-1} topağını üçüncü kararlı izomer olarak kaydetmişlerdir [38]. Ayrıca bu çalışmada ilk iki kararlı izomerin ise sırasıyla yarı düzlemsel ve piramit biçiminde olduğunu gözlemlemişlerdir. Boustani incelediği saf B topaklarında en küçük tekerlek yapıyı yedi B atomundan oluşan bor halkasının ortasında bir tane B atomu olan B_8 topağı olarak belirlemiştir [102]. Elde edilen bu yapıda bor halkasındaki atomlar arasındaki bağ uzunluğu 1.558 Å ve merkezdeki atomla halkadaki atomlar arasında ise 1.796 Å'dır. Halka biçimli nötr B_8 topaklarının enerjileri, harmonik titreşim frekansları ve aromatik özellikleri YFT (B3LYP/6-311G* ve B3PW91/6-311G*) ve MP2 (MP2/6-311G*) yöntemleriyle incelenmiştir [50]. En kararlı izomeri triplet durumdaki tekerlek geometri olarak belirlemişlerdir. Zhai ve arkadaşları tekerlek biçimindeki $B_8^{-2,-1,0}$, $B_9^{-1,0}$ topaklarını deneysel (fotoelektron spektroskopisi ile) ve teorik (YFT ve HF teorileri ile) olarak incelemişlerdir [103]. $B_8^{-2,0}$ ve B_9^{-1} yapılarının düzlemsel geometrilerde olmalarına rağmen B_8^{-1} ve B_9^{0} yapılarının çok az bir bozulma ile düzlemsel dizilimden çıktıklarını kaydetmişlerdir. B_8^{-2} ve LiB_8^{-1} topaklarının aromatik özellikleri fotoelektron spektroskopisi ve ab initio hesaplamalarıyla Alexandrova ve arkadaşları tarafından 2004 yılında incelenmiş ve bu yapıların kimyada yeni bir sınıf kararlı ligand olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir [104]. Fowler ve Gray ise tekerlek geometrideki B_8^{-2}, B_9^{-1} topaklarının aromatiklik özelliklerini ab initio hesaplamalarıyla araştırmışlardır [105]. Ayrıca Atış ve arkadaşları YFT (B3LYP/6-311++G(d,p)) metoduyla inceledikleri B_n (n=2-12) yapılarından n=7 topaklarında ikinci ve n=8 ve 9 topaklarında ise kararlı izomer olarak tekerlek geometrileri elde etmişlerdir [53]. Nötr ve iyon durumdaki bor topaklarında tekerlek geometriler genellikle B_n (n=7-9) yapılarında gözlenmiştir.

Geçiş metallerinin periyodik tablodaki diğer elementlere göre daha fazla B atomuyla bağ yapma özelliği nedeniyle tekerlek geometrideki saf bor topaklarına ilaveten halka merkezinde özellikle geçiş metali olan metal-bor topaklarına son yıllarda ilgi artmaktadır. Ito ve arkadaşları tekerlek geometrideki Co, Fe ve Ni metalleri içeren bor topaklarını teorik olarak incelemişlerdir [106]. Elde ettikleri topaklardan CoB_8^- ve FeB_9^- yapılarını kararlı izomer olarak ve CoB_9, NiB_9^+ yapılarını ise üç boyutlu geometrilerle kıyaslandığında kararlılığı daha düşük olan geometriler olarak belirlemişlerdir. Bununla birlikte FeB_8^{2-}, CoB_8^-, CoB_8^{3+}, FeB_8, CoB_8^+ ve CoB_8 topakları Wu ve arkadaşları tarafından incelenerek düzlemsel tekerlek geometrilerdeki FeB_8^{2-}, CoB_8^- yapılarının üç boyutlu izomerlerine kıyasla kararlı ve CoB_8^{3+} topağının ise ikinci kararlı yapı olduğu kaydedilmiştir [107]. Pu ve arkadaşları ise halka merkezinde birinci sıra geçiş metallerinin yer aldığı bor tekerlek yapılarını (MB_n ve n=7-10) YFT ile incelemişlerdir [108]. Elde ettikleri tekerlek yapılarda B_7 halkasının çapının yeterince büyük olmaması nedeniyle metal atomunun genellikle halkanın merkezinde yer almadığını sadece CoB_7^{+2} topağında düzlemsel tekerlek yapının gözlendiğini kaydetmişlerdir. B_8 halkasının merkezinde sadece Mn, Fe ve Co atomlarının yer aldığını, B_9 topaklarında ise genellikle metal atomlarının halkanın merkezinde durduğunu gözlemlemişlerdir. B_{10} topaklarında ise genellikle metal atomlarının halkanın merkezinde durmasına rağmen bor halkasının çapının halka merkezinde metal atomunu tutamayacak kadar büyük olduğunu söylemişlerdir. Miao ve arkadaşları ise tekerlek geometrideki MB_n topaklarını M=Ag, Au, Cd, Hg, In, Tl ve n=9, 10 durumları için incelemişlerdir [109]. $MB_8^{\pm}$, MB_9 (M=Al, Ga) [110], AlB_9, AlB_{10}^+ [111] ve MB_8^{-2} (M=Be, Mg, Ca, Sr ve Ba) [112] topakları da halka yapıdaki çalışmalara örnek olarak verilebilir. Ayrıca periyodik tablodaki 14. grup elementlerinden C [95, 113, 114], Si [113, 115], Ge, Sn ve Pb [113] atomlarının bor halkasının merkezinde yer aldığı tekerlek geometriler de çalışılmıştır.

Temiz enerji kaynağı olan hidrojen enerjisinin, gelecekte fosil yakıtlarının yerini alacağı öngörülmektedir. Çevre koşulları altında gaz halinde bulunmasından dolayı, hem akademik hem de endüstriyel alanlarda hidrojen (H) depolama konusuna ilgi artmaktadır. Yakıt hücre teknolojisinin gelişmesiyle birlikte hidrojen depolama malzemelerinin önemi artmakta ve kullanılacak malzemedeki bileşenlerin yüksek kapasite ve hızlı hareket etme özelliklerine sahip olması gerekmektedir [116]. Ti

atomunun karbon atomlarından oluşan nanotüp ve fulleren formundaki geometrilere ilave edilmesiyle oluşan yapıların yanı sıra, nanobor komplekslerinin de hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabileceği düşünülmektedir [117, 118]. Örneğin nanotüp TiB_2 [119] ve nanotop (buckyball) TiB_3 [120] formundaki yapılar, hidrojen depolama özellikleri sebebiyle araştırılmıştır.

B ve H atomlarının bir araya gelmesiyle elde edilen topaklar yeni malzemelerin oluşturulmasında ve medikal uygulamalardaki öneminden dolayı ilgi çekicidir [121]. Bu yapılardan da özellikle closo (kapalı) biçimindeki yapılar için orbital, elektron, bağ ve atom sayılarına bakılarak farklı kurallar keşfedilmiştir. Wade ve Mingos çalışmalarında elektron çiftlenmesini dikkate alarak closo yapılar için Wade-Mingos elektron çiftlenimi kuralını geliştirmişlerdir [122-125]. Elektron sayımına dayanan Wade-Mingos kuralı özellikle n+1 elektron çiftlenimi kuralındaki kapalı geometriye sahip iyon durumdaki $B_nH_n^{-2}$ yapıları için başarılıdır [126]. Bu kuralı anlamak için örneğin tetrahedron (dörtyüzlü) geometrideki $B_4H_4^{-2}$ topağını ele alalım. Bu yapıda dört (n=4) köşegen ve bor atomlarından altı, hidrojen atomlarından iki ve -2 yükünden bir tane olmak üzere toplam dokuz çift elektron vardır. Dokuz çift elektrondan dört tanesi B-H bağlarında kullanılmakta, geriye kalan beş çift elektron ise tetrahedron geometrideki bor atomlarını bir arada tutmak için kullanılmaktadır. Topakta her bir köşede ki B atomu ile bağ yapan H atomu arasında kullanılan elektronları çıkardığımızda geriye kalan elektron çifti sayısı yapıdaki köşegen sayısının bir fazlasına (n+1) karşılık geliyorsa bu topak Wade-Mingos n+1 elektron çiftlenimi kuralına uymaktadır. Kafes biçimindeki $B_nH_n^{-2}$ sistemleri içinde icosahedral (düzgün yirmi yüzlü) $B_{12}H_{12}^{-2}$ yapısı ilk olarak 1960 yılında Pitochelli ve Hawthorne tarafından sentezlenmiştir [127]. Bu çalışmanın ardından kafes geometriye sahip $B_nH_n^{-2}$ formundaki yapılar teorik (n=5-12 [128, 129], n=5-13 [130], n=6-10, 12 [131], $6 \leq n \leq 12$ [132], n=8-10 [133], n=13-17 [134], n=13-24 [135] ve n=13 [136]) ve deneysel ($6 \leq n \leq 12$ [137]) olarak incelenmiştir. Ayrıca $B_nH_n^{-2}$ (n=7, 8) topakları hem teorik hem de deneysel olarak çalışılmıştır [138]. Kafes geometrideki $B_nH_n^{-2}$ yapılarına farklı atomlar eklenerek ve Wade-Mingos elektron kuralı da dikkate alınarak incelenen sistemlerde vardır. Bu sistemlere dört tane valans elektronuna sahip geçiş metallerinden Ti atomunun yer aldığı kararlı elektronik yapılardaki TiB_nH_n (n=5-11) topakları örnek olarak verilebilir [121]. Bu çalışmada Ti

atomu ile bor atomları bir araya gelerek kafes geometrileri oluşturmaktadır. Özellikle TiB_5H_5 topağının hidrojen tutma kabiliyetleri MP2 ve MP4 yöntemleri yardımıyla incelenmiştir [121].

Kendini tekrarlayan düzlemsel zincir biçimindeki TiB_n (n=2-6) [139] ve kafes geometrideki TiB_nH_n [121] topaklarıyla, bu yapıların hidrojen depolama özellikleri teorik olarak incelenmiştir. Ayrıca bor atomunun Ti topaklarına katkılandığı Ti_nB (n=2-8, 12, 14) topakları yoğunluk fonksiyon teorisi metodu kullanılarak PW91 fonksiyoneli ve DNP baz setiyle araştırılmıştır [140]. Bununla birlikte, Ti atomunun bor topaklarına katkılandığı ve bu yapılarında B atomu sayısına bağlı olarak geometrik ve elektronik özelliklerinin nasıl değiştiğini ayrıntılı olarak inceleyen bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu tez çalışmasında, nötr TiB_n (n=1-15), tekerlek geometrili $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) ve kafes geometrili TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) sistemleri incelendi. Optimizasyonu yapılan geometriler sunulacak ve toplam enerjiler yardımıyla kararlı yapılar belirlenecektir. Tez içerisinde nokta grupları, elektronik durumları, atom başına bağlanma enerjileri, HOMO (molekül orbitaldeki en yüksek dolu orbital) enerjileri, LUMO (molekül orbitaldeki en düşük boş orbital) enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}) ve titreşim frekansları elde edilecektir. Ti atomu üzerindeki toplam yük, HOMO ve LUMO elektron bulutları incelenecektir. Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, HOMO-LUMO enerji aralığı (gap_{HL}), Ti atomu üzerindeki yük, topakta yer alan farklı atomlar arasındaki en kısa bağ uzunlukları, iyonlaşma potansiyelleri ve elektron ilgileri fonksiyonu olarak grafikler üzerinden B atomu sayısının analizleri yapılacaktır. İlerleyen bölümlerde araştırılan nicelikler tartışılacaktır.

2. TEORİK GERİ PLAN

Bilgisayar tabanlı hesaplamalar matematiksel ve teorik prensiplerin genişçe uygulandığı bir alandır. Moleküler modelleme, fizik ve kimyada hesaplamalı çalışmaların içerisinde yer alır. Moleküllerin davranışlarının tahmininde kullanılır. Kesine yakın düzeyde doğru kabul edilen moleküler modeller, kuantum mekanik prensiplere dayanan ab initio elektronik yapı yöntemlerini kullanır. Bilgisayar kapasitesinin ve işlemci performansının gelişimine bağlı olarak, moleküler modelleme de hızla gelişerek geniş bir alana yayılmıştır. Günümüzde çeşitli paket programlar yardımıyla, nano ölçekte molekül ve topak sistemlerini uygun zaman aralığında incelemek mümkün olabilmektedir [141].

Bu tez çalışmasında kullanılan Gaussian 03 paket programı ile aşağıdaki hesaplamalar gerçekleştirebilmektedir [142]. İncelenen sisteme bağlı olarak;

- Molekül enerjileri ve yapıları,
- Geçiş durumlarının enerjileri ve yapıları,
- Bağ ve reaksiyon enerjileri,
- Moleküler orbitalleri,
- Çok kutuplu (Multipole) momentleri,
- Atom yükleri ve elektrostatik potansiyelleri,
- Titreşim frekansları (IR) ve Raman spektrumları,
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) özellikleri,
- Kutuplanabilirlik (polarizability) ve yüksek kutuplanabilirlik (hyperpolarizability),
- Termokimyasal özellikler,
- Reaksiyon yönleri.

Bu özelliklerin tahmini yeni malzemelerin araştırılmasında; reaksiyon sentezi yönleri, reaksiyon ürünleri ve başlangıç mekanizmaları gibi uygulamalara sahiptir. Elektronik yapı yöntemlerinden özellikle ab initio hesaplamaları ile ±20 kJ/mol (0.207 eV) duyarlılıkta uygun tahminler yapılabilmektedir [141].

Bütün moleküler modelleme teknikleri; yarı-ampirik yöntemler, moleküler mekanik ve ab initio elektronik yapı hesaplamaları olmak üzere üç kategoride sınıflandırılabilir. Yarı-ampirik yöntemler, deneysel verilere dayandırılmış ab initio tekniklerinin yaklaşımlarını kullanarak hesaplama hızını arttırır [141]. Bu yöntemler tipik organik ya da biyolojik sistemlere göre ayarlanmıştır. Hidrojen bağları, kimyasal geçişler ya da azot (nitrat) bileşikleri içeren sistemlere uygulandığında hatalı sonuçlara götürebilir [143-146]. Bazı yarı-ampirik yöntemler, HyperChem [147] ve Chem3D [148] gibi paket programlarda kullanılmaktadır. Moleküler mekanik (MM) genellikle protein ya da polimerler gibi çok büyük ve simetrik olmayan kimyasal sistemler için kullanılan bir modeldir. Elektronların davranışlarını ihmal eden ve moleküllerin kimyasal özelliklerinin tahmininde klasik fizik yasalarına göre daha güvenilir olan ampirik bir yöntemdir. Bağ oluşumları ya da bağ kırılmaları gibi problemleri çözmede yeterli değildir. Burada elektronik ya da kuantum etkiler baskındır. Ayrıca MM modeli tamamen sisteme bağlıdır ve karşılaştırmalı çalışmalarda kullanışlıdır. Kuantum ve sürekli ortamlar mekaniği (continuum mechanics) arasında köprü görevi görür.

2.1. Ab İnitio Elektronik Yapı Yöntemleri

Kuantum mekaniğinin yasalarına dayanan, ab initio moleküler orbital yöntemi, gerçek sisteme en iyi matematiksel yaklaşımları sağlamaktadır. Bu yöntem; baz setlerini (molekül orbitallerinin matematiksel temsili), moleküler sistemin genel yapısını, elektronik durumunu ve elektron spin davranışlarını içerir. Kullanıcı tarafından hazırlanan giriş değerleri ile moleküllerin özellikleri incelenebilir. Molekülün geometrik optimizasyonu (minimum enerji konfigürasyonu) gerçekleştirilebilir. Bu hesabın yapılabilmesi için teorik yöntemin seçilmesi ve baz setinin belirlenmesi gerekir. Moleküler orbital yöntemleri, baz seti fonksiyonlarını kullanarak kimyasal sistemler için Schrödinger denklemini uygun yaklaşımlarla çözer [141].

Kuantum mekaniği elektronun hem parçacık hem de dalga karakterli olduğunu açıklar. Kimyasal bağların kuantum mekaniksel tanımlaması, olasılık dağılımının uzay ve zamana bağlılığı ile verilir. Moleküler dalga fonksiyonu ($\Psi(t)$) Schrödinger denklemini sağlar ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\hat{H}_{mol}\Psi_{mol}(t) = i\hbar\frac{\partial\Psi_{mol}(t)}{\partial t} \tag{2.1}$$

Eğer potansiyel enerji operatörü zamandan bağımsız ise çözüm matematiksel değişkenlere ayırma tekniği kullanılarak elde edilir. Böylece moleküler dalga fonksiyonu:

$$\Psi_{mol}(t) = \Psi_{mol}e^{-iE_{mol}t/\hbar} \tag{2.2}$$

şeklinde yazılabilir. Burada E_{mol} molekülün toplam enerjisidir. Zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemi ise

$$\hat{H}_{mol}\Psi_{mol} = E_{mol}\Psi_{mol} \tag{2.3}$$

şeklinde yazılır. Bu denklemin çözümü molekülün çeşitli sabit durumlarını (kararlı ya da yarı-kararlı elektronik konfigürasyonları) temsil eder. En düşük enerjili sabit durum 'taban durum' olarak adlandırılır.

Bu yöntemde temel denklemleri çözümlemek için çeşitli matematiksel dönüşüm ve yaklaşım teknikleri kullanılır [142]. Topaklarda yaygın olarak kullanılan yaklaşım teknikleri; Hartree-Fock (HF) Teorisi, Moller-Plesset (MP) Pertürbasyon ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT)'dir.

Schödinger denkleminin 1926 yılında yazılmasının ardından, bu denklem yardımıyla tüm kuantum mekaniksel uygulamalar yapılmaya çalışıldı. Schrödinger denklemi tek elektronlu H atomu için çözülebilirken, birden fazla elektron içeren sistemler için tam olarak çözülememekteydi. Zorluğu aşmak için ilk yaklaşım 1929'da D. Hartree tarafından yazılan, Hartree denklemleri ile atom ve molekül yapılarının incelenmesidir. Hartree tarafından elde edilen bu yaklaşım, zamandan bağımsız parçacık modeli üzerinedir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlardan ötürü itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket etmektedir. Böylece, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Ancak bu yöntem elektronların birer fermiyon (spini buçuklu olan parçacıklar) olarak antisimetrik kuantum durumları (dalga fonksiyonları) ile temsil edilmesi gerektiğini hesaba katmamaktaydı. Bu eksiklik V. Fock'un çalışmalarıyla giderilerek "HF teorisi" adı verilen teorinin temelleri atıldı. Uzaydaki elektron dağılımını iyi bir şekilde vermesi ve sonuçların x-

ışını kırınım desenleri ile oldukça uyumlu olması nedeniyle teori günümüzde hala geçerliliğini korumaktadır [149, 150].

HF yaklaşımında, bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli'nin dışarlama ilkesine uygun olarak, N elektronlu dalga fonksiyonunun bir ϕ Slater determinantı, başka bir deyişle bireysel elektron spin-yörünge etkileşmelerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. "En iyi" bireysel elektron-spin yörünge etkileşmelerini bulmak için, Slater determinantının en iyi biçimi varyasyonel yöntem kullanılarak elde edilir. Bu yüzden HF yöntemi varyasyonel yöntemin özel bir halidir. Burada N elektronlu bir atom için deneme fonksiyonu, bireysel spin-yörünge etkileşmelerinin en iyi yapılmış bir Slater determinantıdır. N elektronlu atomun Schrödinger denkleminin çözümü olan $\psi(q_1, q_2,\ldots..,q_N)$ dalga fonksiyonunun Slater determinantı sadece sonsuz bir toplam ile temsil edilir. Buna göre HF yöntemi atomsal dalga fonksiyonları ve enerjilerinin bulunmasında bir ilk adım olarak göz önüne alınabilir. HF yöntemi sadece atomlara değil aynı zamanda bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilir [150].

Atom numarası Z olan bir elektron sistemi için en genel Hamiltoniyen:

$$\hat{H} = \sum_{I=1}^{z}\left(\frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}\right) + \frac{1}{2}\left(\sum_{i\neq j=1}^{Z}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}\right)$$

$$= \sum_{i=1}^{Z}\hat{H}_i + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{Z}\hat{V}_{ij} \qquad (2.4)$$

şeklindedir. Burada özdurumlar, $\left\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2,\ldots, \vec{r}_Z \middle| \Psi \right\rangle$ ile verilir (atom çekirdeğini ihmal ettiğimizden dolayı Hamiltoniyen yaklaşık olarak verilmiştir). İlk olarak

$$\left\langle \vec{r}_1, \vec{r}_2,\ldots, \vec{r}_Z \middle| \Psi \right\rangle = \prod_{i=1}^{Z}\left\langle \vec{r}_i \middle| \phi_i \right\rangle \qquad (2.5)$$

çarpım durumuyla Z-elektronlu dalga fonksiyonuna yaklaşım yapılır. Fiziksel olarak, bu tahmini hesaplama çoklu elektron sistemindeki her bir elektronun kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanacağını gösterir. Bütün diğer elektronlar ve çekirdeklerden dolayı her bir elektronun eşit bir potansiyele sahip olduğu anlamına gelir. Çünkü |Ψ>

dalga fonksiyonu ve tüm $|\phi_i>$ tek elektron dalga fonksiyonu normalize edilmiştir. Böylece Hamiltoniyenin beklenen değeri aşağıdaki ifade ile verilir:

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = \sum_{i=1}^{Z} \left\langle \phi_i \left| \hat{H}_i \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{Z} \iint d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j \left\langle \phi_i \left| \vec{r}_i \right\rangle \right\langle \phi_j \left| \vec{r}_j \right\rangle \left\langle \vec{r}_i \vec{r}_j \left| \hat{V}_{ij} \right| \vec{r}_i \vec{r}_j \right\rangle \left\langle \vec{r}_i \left| \phi_i \right\rangle \right\langle \vec{r}_j \left| \phi_j \right\rangle \right. \tag{2.6}$$

Ortonormal (birbirlerine dik vektörlerin oluşturduğu küme) tek parçacık durumlarının, ilave kısıtlamalar altında $\langle \phi_i | \vec{r}_i \rangle$'ye göre varyasyonu

$$\left(\hat{H}_j + \sum_{i \neq j=1}^{Z} \left\langle \phi_i \left| \hat{V}_{ji} \right| \phi_i \right\rangle \right) \left| \phi_j \right\rangle = \varepsilon_j \left| \phi_j \right\rangle \tag{2.7}$$

denklemiyle ifade edilir. Denklem düzenlenirse,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} + e^2 \sum_{i \neq j=1}^{Z} \int d^3\vec{r}_i \frac{\left| \left\langle \vec{r}_i \left| \phi_i \right\rangle \right|^2}{\left| \vec{r}_j - \vec{r}_i \right|} \right) \left\langle \vec{r}_j \left| \phi_j \right\rangle = \varepsilon_j \left\langle \vec{r}_j \left| \phi_j \right\rangle \right. \tag{2.8}$$

elde edilir. Bu ifade Hartree denklemi olarak adlandırılır. Her bir parçacık üzerindeki diğer bütün parçacıkların etkisini gösteren integral potansiyel terimi öz-uyumlu bir potansiyeldir. Denklem (2.8), diğer bütün elektronlar tarafından oluşturulan bir potansiyele ek olarak Coulomb potansiyelinde taşınan tek bir elektronu tanımlar. Bununla birlikte öz-uyumlu potansiyel ($V_{S.C.}$)

$$V_{S.C.}(j) = e^2 \sum_{i \neq j=1}^{Z} \int d^3\vec{r}_i \frac{\left| \left\langle \vec{r}_i \left| \phi_i \right\rangle \right|^2}{\left| \vec{r}_j - \vec{r}_i \right|} \tag{2.9}$$

şeklinde olursa denklem (2.8) çözüldükten sonra elde edilen $e^2 \left| \left\langle \vec{r}_i \left| \phi_i \right\rangle \right|^2$ ifadesi yük yoğunluğuna bağlıdır. Toplam enerji E, denklem (2.6)'daki Hamiltoniyenin beklenen değeri ile verilir. Hartree denkleminin beklenen değeri iki kez itici elektronik etkileşimleri içerir. Bundan dolayı toplam ε_j enerjisi tek parçacık enerjilerinin toplamıyla elde edilemez. Fakat

$$E = \sum_j \left(\varepsilon_j - \frac{1}{2} \left\langle \phi_j \left| V_{S.C.}(j) \right| \phi_j \right\rangle \right) \tag{2.10}$$

denklemiyle elde edilebilir. Yukarıdaki Hartree çözümünde elektronların fermiyonlar olduğu dikkate alınmamıştır. Bu yüzden toplam dalga fonksiyonu antisimetrik olmalıdır. N tek parçacık durumların bir çarpımının antisimetrik olması

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N} (-1)^{p_i} \hat{P}_i \tag{2.11}$$

şeklindeki simetriyi bozan bir operatörle elde edilebilir. Burada $\hat{P}_i$ parite operatörüdür. Denklem (2.11) toplamı, bütün mümkün permütasyonlar üzerindeki genişlemedir. $(-1)^{P_i}$ değeri, p_i çift ise +1 değilse -1'dir. Ortonormal tek parçacık durumlarının antisimetrik dalga fonksiyonunu Slater determinantı ile yazmak daha uygundur:

$$\left|\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2, \vec{\alpha}_3 ... \vec{\alpha}_N \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle \vec{\alpha}_1 | \phi_1 \rangle & \langle \vec{\alpha}_2 | \phi_1 \rangle & ... & \langle \vec{\alpha}_N | \phi_1 \rangle \\ \langle \vec{\alpha}_1 | \phi_2 \rangle & \langle \vec{\alpha}_2 | \phi_2 \rangle & ... & \langle \vec{\alpha}_N | \phi_2 \rangle \\ ... & ... & ... & ... \\ \langle \vec{\alpha}_1 | \phi_N \rangle & \langle \vec{\alpha}_2 | \phi_N \rangle & ... & \langle \vec{\alpha}_N | \phi_N \rangle \end{vmatrix} \tag{2.12}$$

Burada $\vec{\alpha}_i = (\vec{r}_i, \vec{s}_i)$ uzay ve spin koordinatlarını içerir. Bunun anlamı ise en iyi Slater determinantı için öz-uyumlu alan teorisinin gerçek anlamda araştırıldığını göstermektedir. Böylece Pauli dışarlama prensibi dikkate alınır ve Hartree denklemine değiş-tokuş potansiyel terimi eklenmesiyle HF denklemi elde edilir. Denklem (2.12)'den Slater determinantının normalize olduğu kolayca görülebilir. Hamiltonyenin tek elektron kısmı ve elektron-elektron etkileşimleri için sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$\langle \psi_\alpha | \hat{H}_i | \psi_\alpha \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle \tag{2.13}$$

$$\langle \psi_\alpha | \hat{V}_{i,j} | \psi_\alpha \rangle = \sum_{i,j=1}^{N} \left(\langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_i, \phi_j \rangle - \langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_j, \phi_i \rangle \right) \tag{2.14}$$

Toplam enerji ise

$$E = \sum_{i=1}^{N} \langle \phi_i | \hat{H}_i | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \left(\langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_i, \phi_j \rangle - \langle \phi_i, \phi_j | \hat{V}_{i,j} | \phi_j, \phi_i \rangle \right) \tag{2.15}$$

denklemiyle ifade edilir [151].

Birçok molekül için, taban durum enerjisinin çoğu bir elektronlu HF katkılarından gelir. MP pertürbasyon teorisi elektron korelasyon etkilerinin çok az olduğunu kabul eder. HF çözümüne küçük düzeltmeler (pertürbasyonlar) yapılmasıyla tanımlanır. MP pertürbasyon teorisi Hamiltoniyenin iki bölüme ayrılmasına dayanır:

$$H = H_0 + \lambda V \tag{2.16}$$

Burada H_0 tam olarak çözülebilir bir Hamiltoniyendir. λV terimi H_0'a uygulanan bir pertürbasyondur ve H_0 ile karşılaştırıldığında oldukça küçük olduğu kabul edilir. Burada V pertürbasyon operatörüdür. λ katsayısı, moleküler dalga fonksiyonunun ve enerjinin üstel seri açılımlarını oluşturmak için kullanılır:

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \ldots$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \ldots \tag{2.17}$$

Pertürbe edilmiş dalga fonksiyonu ve enerji zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde yerine yazılır:

$$(H_0 + \lambda V)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \ldots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \ldots)(\psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \ldots) \tag{2.18}$$

Genişletilmiş bu denklemde λ katsayısının her bir üssü için denklemin her iki tarafındaki katsayıları birbirine eşitlenebilir. Böylelikle denklemde λ'nın ilk üç kuvveti için aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} = 0 \tag{2.19a}$$

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\psi^{(0)} \tag{2.19b}$$

$$(H_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} \tag{2.19c}$$

Bu kısma kadar sadece genel pertürbasyon teorisi sonuçları incelendi. Şimdi ise MP pertürbasyon teorisinin kısmi durumları incelenecektir. H_0 tek-elektronlu Fock operatörünün toplamı olarak tanımlanır:

$$H_0 = \sum_i F^i \tag{2.20}$$

Burada F^i, i. elektrona etki eden Fock operatörüdür. HF determinantı ve tüm değiştirilmiş determinantların tümü H_0'ın özfonksiyonlarıdır. Bunlar bölünmüş Hamiltoniyenin parçaları için çözümlerdir. Böylece bütün değiştirilmiş determinant dalga fonksiyonları için

$$H_0\psi_S = E_S\psi_S \tag{2.21}$$

eşitliği yazılabilir. Şimdi denklem (2.19)'daki ifadelerin her birisi çözülebilir. İlk olarak (2.19a) denkleminin her tarafının ‹$\psi^{(0)}$ ile iç çarpımı alınırsa, $E^{(0)}$ için aşağıdaki ifadeler elde edilir:

$$\left\langle \psi^{(0)} \middle| H_0 - E^{(0)} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = 0$$

$$\left\langle \psi^{(0)} \middle| H_0 \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = E^{(0)} \left\langle \psi^{(0)} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = E^{(0)} \tag{2.22}$$

Ψ dalga fonksiyonları ortonormal olduğundan herhangi birisinin kendisiyle iç çarpımı 1 olacaktır ve herhangi iki farklı durum için bu çarpım 0'dır. H_0 toplam Fock operatörlerinin toplamı olduğundan $E^{(0)}$ orbital enerjilerinin toplamıdır:

$$E^{(0)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| H_0 \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = \sum_i \varepsilon_i \tag{2.23}$$

Buradan $E^{(1)}$ kolaylıkla yazılabilir. Denklem (2.19a) için yapılan işlemler benzer şekilde denklem (2.19b) için de yapılırsa

$$\left\langle \psi^{(0)} \middle| \left(H_0 - E^{(0)}\right) \middle| \psi^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \left(E^{(1)} - V\right) \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \Rightarrow$$

$$\left\langle \psi^{(0)} \middle| \left(H_0\right) \middle| \psi^{(1)} \right\rangle - E^{(0)} \left\langle \psi^{(0)} \middle| \psi^{(1)} \right\rangle = E^{(1)} \left\langle \psi^{(0)} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle - \left\langle \psi^{(0)} \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \tag{2.24}$$

eşitlikleri elde edilir. $H_0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)}$ ve H_0 Hermitsel bir operatör ($H_0\psi^{(0)} = \psi^{(0)} H_0$) olduğundan denklem (2.24)'ün sol tarafı sıfır olur ve $E^{(1)}$

$$E^{(1)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \tag{2.25}$$

şeklinde yazılır. $E^{(0)}$ ve $E^{(1)}$ katkılarının toplamı HF enerjisini verir (H_0+V bütün Hamiltoniyen olduğundan):

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| H_0 \middle| \psi^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi^{(0)} \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle$$

$$= \left\langle \psi^{(0)} \middle| H_0 + V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| H \middle| \psi^{(0)} \right\rangle = E^{HF} \tag{2.26}$$

denklem (2.19c) de aynı yolla belirlenebilir:

$$\left\langle \psi^{(0)} \middle| \left(H_0 - E^{(0)}\right) \middle| \psi^{(2)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \left(E^{(1)} - V\right) \middle| \psi^{(1)} \right\rangle + E^{(2)} \left\langle \psi^{(0)} \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \Rightarrow$$

$$E^{(2)} = \left\langle \psi^{(0)} \middle| \left(V - E^{(1)}\right) \middle| \psi^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi^{(0)} \middle| V \middle| \psi^{(1)} \right\rangle \tag{2.27}$$

İkinci mertebe pertürbasyon enerji katkısı olan $E^{(2)}$'yi belirlemeden önce birinci mertebe düzeltme dalga fonksiyonu olan $\psi^{(1)}$ bulunmalıdır. $\psi^{(1)}$ dalga fonksiyonu yeri değiştirilmiş dalga fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu olarak

$$\psi^{(1)} = \sum_S a_S \psi_S \quad , \qquad H_0 \psi_S = E_S \psi_S \tag{2.28}$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.19b)'deki ifadeye tekrar dönülürse $\psi^{(1)}$ için katsayılar elde edilebilir.

$$\left(H_0 - E^{(0)}\right) \sum_S a_S \psi_S = \left(E^{(1)} - V\right) \psi^{(0)} \tag{2.29}$$

Denklem (2.29)'un her iki tarafı herhangi bir ψ_t fonksiyonuyla iç çarpılırsa a_t katsayıları için bir çözüm yazılabilir. Böylece

$$\left\langle \psi_t \middle| \left(H_0 - E^{(0)}\right) \middle| \sum_S a_S \psi_S \right\rangle = \left\langle \psi_t \middle| \left(E^{(1)} - V\right) \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \Rightarrow$$

$$\sum_S a_S \left(\langle \psi_t | H_0 | \psi_S \rangle - \langle \psi_t | E^{(0)} | \psi_S \rangle \right) = E^{(1)} \left\langle \psi_t \middle| \psi^{(0)} \right\rangle - \left\langle \psi_t \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle \tag{2.30}$$

bulunur ve denklemin sol tarafı sadece s=t olduğunda sıfırdan farklıdır. Sonuç olarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir:

$$a_t \left(E_t - E^{(0)}\right) = -\left\langle \psi_t \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle$$

$$a_t = \frac{\left\langle \psi_t \middle| V \middle| \psi^{(0)} \right\rangle}{E^{(0)} - E_t} \tag{2.31}$$

Bu ifade taban duruma yakın enerjideki değişmelerin pertürbasyona daha büyük katkı yaptığını gösterir. a_t ve a_s katsayıları $\psi^{(1)}$ çözümü için aşağıdaki açılımı ifade etmeye yardımcı olurlar.

$$\psi^{(1)} = \sum_t \left(\frac{\langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \psi_t \tag{2.32}$$

Sonuç olarak $E^{(2)}$ katkısı

$$E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi^{(0)} | V | \sum_t a_t \psi_t \rangle = \sum_t a_t \langle \psi^{(0)} | V | \psi_t \rangle \tag{2.33a}$$

$$= \sum_t \frac{\langle \psi^{(0)} | V | \psi_t \rangle \langle \psi_t | V | \psi^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} = -\sum_t \frac{\left| \langle \psi^{(0)} | V | \psi_t \rangle \right|^2}{E_t - E^{(0)}} \tag{2.33b}$$

şeklinde bulunur. Denklem (2.33b)'deki birinci ifadenin payındaki iki terimin biri diğerinin kompleks eşleniğidir. Bu da mutlak değerlerinin karesi şeklinde yazılabilir.

Son ifadede ki pertürbe edilmemiş sistemin en düşük enerji özdeğeri $E^{(0)}$ olduğundan, pay ve payda her zaman pozitiftir (payda, orbital enerjisindeki farklılığı azaltmaktadır). Ayrıca pay, sadece çift yer değiştirmeler için sıfırdan farklı, tek yer değiştirmeler için Brillouin teoreminden dolayı sıfır olur. Üçlü ve daha yüksek yer değiştirmeler de Hamiltoniyen sadece bir ve iki elektron içerdiğinden dolayı sıfır değerini verir (fiziksel olarak bunun anlamı, elektronlar arasındaki bütün etkileşimler çiftlenmeyi oluşturur). Böylece HF enerjisine eklenen birinci pertürbasyon olan $E^{(2)}$ değeri, daima negatif olacaktır [141, 142].

Sonuç olarak MP pertürbasyon teorisi pertürbe düzeltmelerin derecesiyle oluşturulmuştur. İkinci derece enerji terimi $E^{(2)}$, HF enerjisi için birinci derece düzeltmesidir. Tasarlama MP2'de başlar ve MP3, MP4, MP5 ile devam eder [141].

YFT 1920'deki kuantum mekanik araştırmalarından türeyen yöntemlere dayanmaktadır. Özellikle Thomas-Fermi Dirac modeli ve Slater'in 1950'lerdeki kuantum kimyasındaki temel çalışmalarıdır. YFT yaklaşımı elektron yoğunluğunun genel fonksiyonelleri aracılığıyla elektron korelasyonunu modelleme stratejisine

dayanır. Böyle yöntemler, 1964'te yayınlanan ve taban durum enerjisi ile yoğunluğu kesin olarak belirleyen, tek bir fonksiyonelin varlığını gösteren Hohenberg-Kohn teoremini esas alırlar. Teorem bu fonksiyonellerin biçimlerini vermez. Kohn ve Sham'ın çalışmalarını takiben, YFT metodu kullanılarak yaklaşık fonksiyoneller, elektronik enerjiyi birkaç terime böler [142].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \tag{2.34}$$

Burada E^T elektronun hareketinden kaynaklanan kinetik enerji terimi, E^V çiftlenmiş çekirdekler arasındaki, çekirdek-elektron itme ve çekmelerinin potansiyel enerjisini tanımlayan terim, E^J elektron-elektron itmelerini tanımlayan terim ve E^{XC} ise değiş-tokuş korelasyon terimidir. Aynı zamanda E^{XC} elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan bölümlerini içerir. Çekirdek-çekirdek itmeleri dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur. E^J aşağıdaki açılımla ifade edilir:

$$E^J = \frac{1}{2}\iint \rho(\vec{r}_1)(\Delta r_{12})^{-1}\rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.35}$$

$E^T + E^V + E^J$ ifadesi ρ yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir. Denklem (2.34)'deki E^{XC} terimi, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrisinden kaynaklanan değiş-tokuş enerjisine ve her bir elektronun hareketindeki dinamik korelasyona bağlıdır.

Hohenberg ve Kohn, değiş-tokuş korelasyon terimi E^{XC}'nin elektron yoğunluğu ile belirlendiğini gösterdiler. Uygulamada E^{XC} terimi genellikle sadece spin yoğunluğunu ve muhtemel spin yoğunluğu gradyentini içeren integralle ifade edilir.

$$E^{XC}(\rho) = \int f\left(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})\right) d^3\vec{r} \tag{2.36}$$

Burada ρ_α α spin yoğunluğunu, ρ_β β spin yoğunluğunu ve ρ toplam elektron yoğunluğunu ($\rho_\alpha + \rho_\beta$) göstermektedir. E^{XC} terimi değiş-tokuş ve korelasyon olmak üzere iki bölüme ayrılmıştır. Fakat bunlar sırasıyla aynı-spin ve karışık-spin etkileşimlerine karşılık gelir.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \tag{2.37}$$

Bu üç terim elektron yoğunluk fonksiyonelleridir. Denklem (2.37)'nin sağ tarafındaki iki bileşeni tanımlayan fonksiyoneller, sırasıyla değiş-tokuş fonksiyonelleri ve korelasyon fonksiyonelleridir. Her iki bileşen iki farklı tipte olabilir: sadece elektron yoğunluğu ρ'ya bağlı olan yerel fonksiyoneller ile ρ ve ρ'nun gradyentine ($\nabla\rho$) bağlı olan düzeltilmiş fonksiyoneller. Örnek fonksiyonellere bakacak olursak; yerel değiş-tokuş fonksiyoneli her zaman aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$E_{YYY}^{X} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3} d^3\vec{r} \tag{2.38}$$

Burada ρ, $\vec{r}$'nin bir fonksiyonudur. Bu form tekdüze elektron gazının değiş-tokuş enerjisini yeniden üretmek için geliştirilmiştir. Bununla birlikte moleküler sistemleri tanımlamada çok zayıftır.

Becke 1988'de yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) değiş-tokuş fonksiyoneline dayanan, eğim-düzeltilmiş değiş-tokuş fonksiyonelini formüle etmiştir ve yaygın olarak kullanılmaktadır:

$$E_{Becke88}^{X} = E_{YYY}^{X} - \gamma\int \frac{\rho^{4/3}x^2}{\left(1+6\gamma\sinh^{-1}x\right)} d^3\vec{r} \tag{2.39}$$

Burada $x=\rho^{-4/3}|\nabla\rho|$ şeklinde tanımlanır. γ eylemsiz gaz atomlarının bilinen değiş-tokuş enerjisine dayanılarak seçilmiş bir parametredir. Bu değer Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak belirlenmiştir. Becke fonksiyoneli, YYY değiş-tokuş fonksiyoneli için bir düzeltme olarak tanımlanır ve fonksiyonellerin birçok eksikliğinin giderilmesinde başarılıdır. Benzer şekilde yerel ve eğim-düzeltilmiş korelasyon fonksiyonelleri vardır. Perdew ve Wang'ın 1991'de buldukları korelasyon fonksiyonelinin yerel bölümünün formülasyonu örnek gösterilebilir:

$$E^{C} = \int \rho\varepsilon_C\left(r_S\left(\rho(\vec{r}),\xi\right)\right) d^3\vec{r} \quad , \quad r_S = \left[\frac{3}{4\pi\rho}\right]^{1/3} \quad , \quad \xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

$$\varepsilon_C(r_S,\xi) = \varepsilon_C(\rho,0) + a_C(r_S)\frac{f(\xi)}{f''(0)}\left(1-\xi^4\right) + \left[\varepsilon_C(\rho,1) - \varepsilon_C(\rho,0)\right] f(\xi)\,\xi^4 \tag{2.40}$$

$$f(\xi)=\frac{\left[(1+\xi)^{4/3}-(1-\xi)^{4/3}-2\right]}{\left(2^{4/3}-2\right)}$$

r_s yoğunluk parametresi terimidir. ξ göreli spin kutuplanmasıdır. ξ=0 durumu, eşit α ve β yoğunluklarına, ξ=1 bütün α yoğunluklarına ve ξ=-1 bütün β yoğunluklarına karşılık gelir. Burada f(0)=0 ve f(±1)=1'dir. G fonksiyonu ε_C (r_s, 0), ε_C (r_s, 1) ve $-a_C$ (r_s) değerlerini hesaplamak için kullanılır.

$$G\left(r_S,A,\alpha_1,\beta_1,\beta_2,\beta_3,\beta_4,P\right)=-2A\left(1+\alpha_1 r_S\right)\ln\left(1+\frac{1}{2A\left(\beta_1 r_S^{1/2}+\beta_2 r_S+\beta_3 r_S^{3/2}+\beta_4 r^{P+1}\right)}\right) \quad (2.41)$$

Burada r_s dışındaki G'nin bütün değişkenleri, tekdüze elektron gazındaki kesin hesaplamaların yeniden üretilmesi için Perdew ve Wang tarafından seçilen parametrelerdir. Parametre setleri, her bir ε_C (r_s, 0), ε_C (r_s, 1) ve $-a_C$ (r_s) ifadeleri için farklıdırlar. Yani, her ifade için ayrı parametre setleri kullanılır.

Saf YFT bir değiş-tokuş fonksiyoneli ile bir korelasyon fonksiyonelinin çiftlenmesiyle tanımlanır. Lee, Yang ve Parr'ın (LYP) eğim-düzeltilmiş korelasyon fonksiyoneli ile Becke'nin eğim-düzeltilmiş değiş-tokuş fonksiyonelinin çiftlenmesi (BLYP) örnek olarak verilebilir. Becke YFT korelasyonlarıyla birlikte YFT değiş-tokuşu ve HF karışımını içeren bir fonksiyonel oluşturmuştur.

$$E_{hibrit}^{XC}=c_{HF}E_{HF}^{X}+c_{YFT}E_{YFT}^{XC} \quad (2.42)$$

Burada c bir sabittir. Örneğin Becke-tipi üç parametreli bir fonksiyonel aşağıdaki açılım aracılığıyla tanımlanabilir:

$$E_{B3LYP}^{XC}=E_{YYY}^{X}+c_0\left(E_{HF}^{X}-E_{YYY}^{X}\right)+c_X\Delta E_{B88}^{X}+E_{VWN3}^{C}+c_C\left(E_{LYP}^{C}-E_{VWN3}^{C}\right) \quad (2.43)$$

Burada c_0 parametresi herhangi bir HF ve YYY'nın yerel değiş-tokuş fonksiyonunun karıştırılarak kullanılmasına izin verir. Ayrıca c_X ile ifade edilen kısım Becke'nin YYY değiş-tokuşu için eğim düzeltmesi içerir. Benzer şekilde VWN3, yerel korelasyon fonksiyonu olarak kullanılmıştır ve c_C parametresindeki LYP korelasyon düzeltmesi aracılığıyla düzeltilebilir. B3LYP fonksiyonelinde, parametrelerin

değerleri özel olarak Becke tarafından belirlenmiştir. Bu değerler sırasıyla c_0=0,20, c_X=0,72 ve c_C=0,81 şeklindedir. Becke çalışmalarında VWN3 ve LYP'nin yerine Perdew-Wang'ın 1991'de buldukları korelasyon fonksiyonunu kullanmıştır. Becke tarafından kullanılan aynı katsayılar HF ve YFT'de değiş-tokuş fonksiyonu için iyi sonuçlar verir [142].

Sonuç olarak bu üç yaklaşımı karşılaştırdığımızda; HF teorisi, elektron-elektron etkileşme enerjilerini tanımlar. Enerji hesaplamalarında dalga fonksiyonunu kullanır. Spin yörüngeleri ve elektron konfigürasyonlarını ele alır. Geniş molekülleri (proteinler ve daha kompleks yapılar) hesaplayamaz. MP pertürbasyon teorisi, HF üzerine elektron korelasyonu etkilerini de katar. YFT, HF üzerine kuruludur yani HF modelindeki elektron-elektron etkileşme enerjileri yerine elektron olasılık yoğunluğunu tanımlar. YFT'de dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu fonksiyonu kullanılarak enerji hesaplanır.

Tablo 2.1'de yarı-ampirik yöntem, moleküler mekanik ve ab initio elektronik yapı yöntemlerinin avantaj, dezavantaj ve uygunluk özellikleri gösterilmektedir.

Bir moleküler yapının en düşük enerjili (en kararlı) geometrisini bulma işlemi geometrik optimizasyon olarak tanımlanabilir. Enerjinin atomik koordinatlara göre birinci türevi ile molekülün geometrik optimizasyonu yapılır. İkinci türevi ile titreşim frekansları hesaplanır. Bu tez çalışmasında, geometrik optimizasyonlar Gaussian 03 paket programı ile yapıldı [152]. Optimizasyon işlemlerinde YFT altında Becke'nin 3 parametreli hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyonelinden oluşan B3LYP [153, 154] fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanıldı. Elde edilen yapıların üç boyutlu geometrileri, bağ, uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, atomik yükleri, simetri grupları ve molekül orbitalleri Chemcraft [155] programı yardımıyla belirlendi.

Pople ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan baz setleri, en içteki ve en dıştaki kabuk elektronları tanımlamak için kullanılan Gaussian fonksiyonlarının sayılarıyla gösterilir [156]. 6-311G baz setinde kapalı kabuk atomik orbitalleri altı tane ilkel (primitive) Gaussian fonksiyonunundan oluşan bir tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile temsil edilir. Açık kabuk atomik orbitalleri ise birincisi üç tane,

ikincisi ve üçüncüsü bir tane primitif Gaussian fonksiyonunundan oluşturulan üç tane sıkıştırılmış Gaussian fonksiyonu ile ifade edilir.

Tablo 2.1. Moleküler modelleme teknikleri [141]

Yöntem	**Avantajlar**	**Dezavantajlar**	**Uygunluk**
Ab initio • Kuantum fiziği yasalarını kullanır. • Matematiksel fonksiyonlar kullanır. Deneysel parametreleri içermez.	• Sistemlerin geniş bir aralığı için kullanışlıdır. • Deneysel verilere bağlı değildir. • Geçiş durumlarını ve uyarılmış durumları hesaplar.	• Hesaplama açısından pahalıdır.	• Küçük sistemler (onlarca atom) • Elektronik geçişler • Deneysel verinin kullanılmadığı sistemler • Yüksek kesinlik (hassasiyet) gerektiren sistemler
Yarı-ampirik • Kuantum fiziği yasalarını kullanır. • Deneysel parametreleri kullanır. • Kapsamlı yaklaşımlar kullanır.	• Hesaplamalar ab initio metotlarından daha az zahmetlidir. • Geçiş durumlarını ve uyarılmış durumları hesaplar.	• Parametreler için ab initio ya da deneysel veriler gerektirir. • Ab initio metotlarından daha az kesinliktedir.	• Orta boyutlu sistemler (yüzlerce atom) • Elektronik geçişler
Moleküler mekanik • Klasik fizik yasalarını kullanır. • Deneysel parametreleri içeren kuvvet alanlarına dayanır.	• Hesaplama açısından ucuz, hızlı ve sınırlı bilgisayar kaynaklarında kullanışlıdır. • Enzimler gibi büyük moleküller için kullanılabilir.	• Elektronik özellikleri hesaplamaz. • Parametreler için ab initio ya da deneysel veriler gerektirir. • Sınırlı aralıktaki moleküller için ticari yazılımlar uygulanabilir.	• Büyük sistemler (binlerce atom) • Sistem ya da süreçler bağ kırılmalarını içermez.

Çekirdek merkezlerinden uzaktaki elektron yoğunluğunda en dıştaki zayıf bağlı elektronları açıklamak için sadece sıkıştırılmış baz setlerin kullanılması yetersiz kalmaktadır. Bu eksikliğin giderilmesi için baz setine '+' veya '++' işaretleri ile gösterilen dağılma (diffuse) fonksiyonları ilave edilir [141]. Molekülde, hidrojen atomu dışında ağır atomlar olduğunda '+', hem ağır atomlar hem de hidrojen atomu bulunduğunda ise baz setine '++' işareti eklenir. İncelediğimiz Ti-B ve Ti-B-H sistemlerinde hem ağır atomların (Ti ve B) hem de H atomunun olması nedeniyle optimizasyon işlemlerinde baz setine difüz fonksiyonları (++) ilave edildi.

Atomik çekirdeklerden uzaklaşan yüklerin düzensiz bir şekilde yer değiştirmelerine izin vermek için baz setlerine kutuplu (polarize) fonksiyonlar eklenir [141]. Kullandığımız baz setinde '(d,p)' işaretleri polarize fonksiyonları temsil etmektedir. Molekülde H ve He atomları için 'p' polarize fonksiyonu ve atom numarası ikiden büyük olan atomlar için ise 'd' polarize fonksiyonu baz setine ilave edilir.

2.2. Hesaplanan Nicelikler

İncelenen sistemler için spin çarpanları, nokta grupları, elektronik durumları, HOMO ve LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}), Ti atomu üzerindeki toplam yük, titreşim frekansları, topakta yer alan farklı atomlar arasındaki en kısa bağ uzunluğu, atom başına bağlanma enerjileri, ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri ve kimyasal sertlik değerleri hesaplandı.

Bir molekülü oluşturan atomların enerjileri E_i (i=1, 2, 3, …) olmak üzere, molekülün enerjisi $E_{molekül} < \sum_i (E_i)$ olduğu görülür. Bu farklılık molekül oluşurken harcanan enerjiden kaynaklanır ve bu farka bağlanma enerjisi denir. TiB_n (n=1-15) ve TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için sırasıyla atom başına bağlanma enerjileri;

$$E_b(eV/atom) = \frac{E[TiB_n] - E[Ti] - nE[B]}{n+1} \tag{2.44}$$

$$E_b(eV/atom) = \frac{E[TiB_mH_n] - E[Ti] - mE[B] - nE[H]}{m+n+1} \tag{2.45}$$

denklemleriyle hesaplandı. E[Ti], E[B] ve E[H] ifadeleri sırasıyla bir tane Ti, B ve H atomlarının tek başlarına sahip oldukları toplam enerjilerine karşılık gelmektedir. Bu

enerji değerleri sırasıyla -23110.540, -671.105 ve -13.667 eV'dur. TiB_n (n=1-15) topaklarında toplam enerjiler üzerinden elde edilen Ti ve B atomu için ayrışma enerjileri (Ti veya bir B atomunu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji);

$$E_d(eV) = E[TiB_n] - E[B_n] - E[Ti] \tag{2.46}$$

$$E_d(eV) = E[TiB_n] - E[TiB_{n-1}] - E[B] \tag{2.47}$$

denklemleriyle hesaplandı. Ti atomunu koparmak için gerekli olan ayrışma enerjilerini hesaplarken (Denklem 2.46), $E[B_n]$ değerleri Atış ve arkadaşlarının çalışmalarından [53, 54] alındı. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topaklarında ise yapıdan BH (bir B ve bir H atomu) ve H atomlarını koparmak için gerekli olan ayrışma enerjisi değerleri;

$$E_d(eV) = E[TiB_mH_n] - E[TiB_{m-1}H_{n-1}] - E[BH] \tag{2.48}$$

$$E_d(eV) = E[TiB_mH_n] - E[TiB_mH_{n-1}] - E[H] \tag{2.49}$$

denklemleri yardımıyla elde edildi. Topaklarda bağıl olarak kararlılığı belirlemede önemli bir nicelik olan ikinci enerji farkları TiB_n (n=1-15) ve TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için sırasıyla aşağıdaki denklemlerle hesaplandı.

$$\Delta_2 E(eV) = E[TiB_{n-1}] + E[TiB_{n+1}] - 2E[TiB_n] \tag{2.50}$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[TiB_{m-1}H_{n-1}] + E[TiB_{m+1}H_{n+1}] - 2E[TiB_mH_n] \tag{2.51}$$

Topağın reaksiyona girme eğilimi hakkında fikir sahibi olmamızı sağlayan ve kimyasal kararlılığını belirlemede diğer bir kıstas olan, HOMO-LUMO (gap_{HL}) enerji aralıkları;

$$E_{gap} = [E_{LUMO}] - [E_{HOMO}] \tag{2.52}$$

denklemiyle elde edildi. Topaktan elektron koparmak için gerekli olan enerjiye iyonlaşma potansiyeli (enerjisi) denir. Topağın nötr durumu ile katyonik durumu arasındaki enerji farkı, iyonlaşma potansiyelini verir. İyonlaşma potansiyeli hesaplamalarında topağın katyonik durumunun enerjisi, nötr durumdaki geometri

değiştirilmeden, sadece elektronun topaktan koparılması ile elde ediliyorsa enerji farkı doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyelini (VIP) verecektir. Eğer iyonlaşma potansiyeli hesabında katyonik durumun enerjisi nötr durumun geometrisiyle sınırlandırılmadan elde ediliyorsa enerji farkı adyabatik iyonlaşma potansiyeline (AIP) karşılık gelir. Doğrudan (vertical) ve adyabatik iyonlaşma potansiyelleri sırasıyla;

$$VIP(eV) = E[\text{optimize olmuş nötr geometrinin katyonik durumu}] - E[\text{optimize olmuş nötr durum}] \quad (2.53)$$

$$AIP(eV) = E[TiB_n]^{+1} - E[TiB_n] \quad (2.54)$$

denklemleriyle hesaplandı. Nötr bir topağa elektron eklenerek (-1) yüklü iyonik duruma geçmesi durumunda açığa çıkan enerjiye elektron ilgisi denir. Topağın nötr durumu ile anyonik durumu arasındaki enerji farkı bize elektron ilgisini verir. Elektron ilgisinde de iyonlaşma potansiyeline benzer olarak elektron ilgisi hesaplamalarında topağın anyonik durumunun enerjisi, nötr durumdaki geometri değiştirilmeden sadece elektronun topağa eklenmesi ile elde ediliyorsa, enerji farkı doğrudan (vertical) elektron ilgisini (VEA) verecektir. Eğer elektron ilgisi hesabında anyonik durumun enerjisi nötr durumun geometrisiyle sınırlandırılmadan elde ediliyorsa, enerji farkı adyabatik elektron ilgisine (AEA) karşılık gelir. Doğrudan (vertical) ve adyabatik elektron ilgileri sırasıyla;

$$VEA(eV) = E[\text{optimize olmuş nötr durum}] - E[\text{optimize olmuş nötr geometrinin anyonik durumu}] \quad (2.55)$$

$$AEA(eV) = E[TiB_n] - E[TiB_n]^{-1} \quad (2.56)$$

denklemleriyle hesaplandı. Kimyasal sertlik (η); HOMO-LUMO enerji aralıklarına benzer olarak topaktaki kararlılığı belirlemede yani kimyasal reaksiyona girme eğilimini incelemede kullanışlı bir niceliktir [157]. Kimyasal sertlik;

$$\eta \approx 1/2(I - A) \quad (2.57)$$

denklemi yardımıyla hesaplandı. Denklemdeki I ve A ifadeleri sırasıyla doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisini temsil etmektedir.

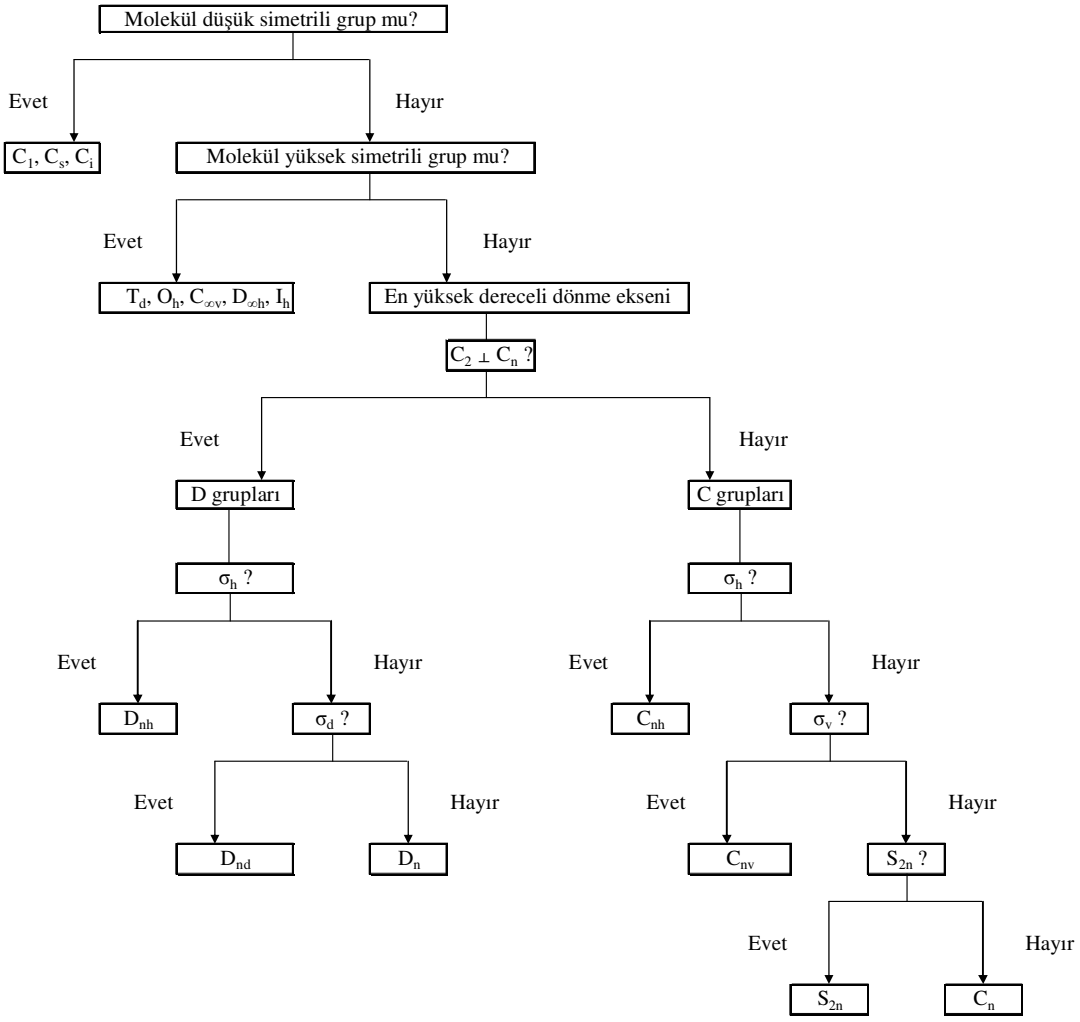
Bir molekülde atomların birbirlerine göre konumları atomlar arasındaki bağlarda dönme, öteleme ve titreşim hareketleri olması sebebiyle tam olarak sabit değildir. N atomlu bir molekülde her atomun konumu üç yer koordinatı (x, y, z) ile belirlenir. Molekülün toplam koordinat sayısı, her bir atomun üç yer koordinatına sahip olmasından dolayı 3N'dir. Her bir koordinat bir serbestlik derecesine karşılık geldiğinden, molekülün serbestlik derecesi 3N olur. Molekülde titreşim hareketi sayısını bulmak için dönme ve öteleme hareketlerinden kaynaklanan serbestlik derecelerinin çıkarılması gerekir. Lineer (doğrusal) olmayan bir molekülde 3 tane eksen boyunca öteleme ve 3 tane eksen etrafında dönme hareketinden dolayı toplam 6 serbestlik derecesi vardır. Bu durumda lineer olmayan bir molekül için titreşim hareketi sayısı 3N-6 olur. Lineer olan bir molekülde ise 3 tane eksen boyunca öteleme ve bağ ekseni etrafında dönme hareketi olmaması nedeniyle 2 tane dönme hareketi vardır. Bu durumun sonucu olarak da titreşim hareketi sayısı lineer moleküller için 3N-5 ifadesiyle elde edilir. İncelediğimiz TiB_n (n=1-15) ve TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) topakları için titreşim hareketlerinin tamamı yerine tablolarda sadece en düşük ve en yüksek titreşim frekanslarının değerleri verildi.

Bir elektronun spin kuantum sayısı, hilbert uzayındaki dönme hareketinden ortaya çıkar. Bu dönme spin-aşağı ve spin-yukarı şeklinde olmak üzere sadece iki değer alabilir (s =-1/2 ve s = +1/2). Kuantum mekaniğinde spin çarpanı (spin multiplicity) bir sistemin olası kuantum sayılarını belirtir ve başlıca dönme kuantum sayılarını (S) verir. Topağın spin çarpanı 2|s|+1 ifadesinden elde edilmektedir. Burada s terimi topaktaki atomların değerlik elektronlarının orbitallerdeki dizilimine bağlıdır. Ti atomunun elektronik konfigürasyonu, $[Ar]4s^23d^2$ şeklindedir. Ti atomunun s orbitalleri dolu olması nedeniyle sadece d orbitalindeki elektronların dizilimi ↑ ↑ _ _ _ şeklinde olacaktır. Burada spinlerin iki tanesi de yukarı yönelimli olması nedeniyle s=2.(+1/2)=1 olarak bulunur. Spin çarpanı ise 2.1+1=3 elde edilir. Ayrıca spinlerin ikisinin de sadece yukarı yönelimli olmadığı farklı durumlar da söz konusudur. Bu duruma bağlı olarak atomun spin çarpanı farklı bulunacaktır. B atomunun elektronik konfigürasyonu $1s^22s^22p^1$ şeklindedir. B atomunun p orbitalindeki elektronların

dizilimi ↑ _ _ şeklinde olacaktır. Burada spinin yukarı yönelimli olması nedeniyle s=1.(+1/2)=1/2 olarak bulunur. Spin çarpanı ise 2.(1/2)+1=2 elde edilir. Ayrıca B atomunun sp^2 hibritleşmesi yaptığı durumda p orbitalindeki elektronların dizilimi ↑ ↑ _ şeklinde olur. Bu durumda spin çarpanı 2.(1)+1=3 olacaktır. Birer tane Ti ve B atomunun spin çarpanlarının elde edilebilmelerine rağmen, molekülün en kararlı durumundaki spin çarpanını hesaplamak daha zordur. Bu hesap atom sayısının artmasıyla daha da zorlaşmaktadır. Spin çarpanının 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 olduğu durumlar sırasıyla Latincede 'singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextet, septet ve octet' ifadeleriyle adlandırılırlar.

İncelenen diğer bir nicelik ise simetridir. Bir molekül veya herhangi bir nesnenin hareket ettirilmesi sonucunda başlangıç konumuyla aynı ya da eşdeğer konuma geldiği gözleniyorsa, bu harekete simetri işlemi denir. Moleküller veya diğer nesneler simetri düzlemi, dönme açısı ve evirme (inversiyon) merkezi gibi simetri elemanlarına sahiptirler. Yansıma, dönme ve evirme işlemleri simetriktirler. Dönme işlemi (C_n), bir dönme ekseni etrafında 360/n derece dönme olarak tanımlanır. Örneğin su (H_2O) molekülünü ele alalım. Su molekülünde Oksijen atomunu Hidrojen atomlarına dik bir eksen etrafında 180^0 döndürdüğümüzde molekül başlangıç konumuna eşdeğer bir konuma sahip olacaktır. Bu durumda molekülün 360/180=2 katlı dönme ekseni (C_2) bulunur. Su molekülünde iki katlı dönme ekseninin yanı sıra 360/360=1 katlı dönme ekseni de (C_1) vardır. Birden çok dönme eksenine sahip moleküllerde, en büyük n değerine sahip C_n eksenine en yüksek dereceli dönme ekseni veya baş eksen denir. Yansıma işleminde (σ), molekülde bir ayna düzlemi bulunur. Yansıma işlemi solu sağa veya sağı sola taşır. Başlangıçtaki bir nokta ayna düzlemine dik ve eşit uzaklıkta başka bir noktaya hareket etmiş gibi olur. Molekülde ayna düzlemi belirlenirken seçilen düzlem; baş dönme eksenine dikse σ_h, baş dönme eksenini içerirse σ_v ve açıortaylardan geçiyorsa σ_d olarak işaretlenir. Evirme işleminde (i) her bir nokta molekül merkezi temel alınarak ilk konumunun zıddı olan konuma doğru hareket ettirilir. Dönme-yansıma işlemi (S_n), 360/n derece dönmeden sonra dönme eksenine dik bir düzlemden yansıtma işlemidir. Her molekülde, molekülün bütün simetri işlemlerini tanımlayan bir küme simetri işlemi bulunur. Bu

simetri kümesine molekülün nokta grubu denir. Bir molekülün nokta grubu Şekil 2.1'deki yol izlenerek tayin edilebilir.



Şekil 2.1. Nokta grubu belirleme diyagramı

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde tez kapsamında ulaşılan bulgular sunulacaktır. Nötr TiB_n (n=1-15) topakları, tekerlek geometrilerdeki $TiB_n^{0,\pm1}$ (n=8-11) yapıları ve kafes biçimli TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) sistemlerinin muhtemel geometrileri incelenerek, nokta grupları, elektronik durumları, bağlanma enerjileri, HOMO enerjileri, LUMO enerjileri, titreşim frekansları ve yük değerleri üzerinden analizler yapıldı. Topakların ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, HOMO-LUMO enerji aralığı (gap_{HL}), Ti atomu üzerindeki yük, atomlar arasındaki en kısa bağ uzunlukları, iyonlaşma potansiyelleri ve elektron ilgileri B atomu sayısının fonksiyonu olarak grafiklere aktarıldı.

Kullanılan yöntemin geçerliliğini görmek için iki atomlu yapılar B3LYP/6-311++G(d,p) ile hesaplandı. Daha önce aynı yöntemle hesaplanan B_2 [53] topağının verileri de göz önünde bulundurularak literatürdeki benzer çalışmalarda TiB ve B_2 moleküller için elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar Tablo 3.1'de karşılaştırıldı. TiB ve B_2 yapıları için spin çarpanı (S), bağ uzunluğu, bağlanma enerjisi ve frekans değerleri görülmektedir. Ti-B atomları arasındaki bağ uzunluğuna baktığımızda değerler birbirleriyle oldukça uyumludur. Titreşim frekansları 534 – 621 cm^{-1} aralığında değişmektedir. Ayrıca teorik çalışmaların hepsinde spin çarpanının sextet (S=6) olduğu durumda TiB topağı kararlıdır.

B_2 topaklarında B-B atomları arasındaki bağ uzunluğunun deneysel değerine (1.59Å) [158] en yakın 1.57Å [53] ve 1.61Å [159] mesafeleridir. Bağlanma enerjisi değerlerine bakıldığında ise deneysel değerle en uyumlu yöntemin MP4 yöntemi [160] olduğu görülmektedir. Deneysel titreşim frekansı değeriyle en uyumlu teoriksel çalışma Howard ve arkadaşlarının [159] çalışmasıdır. Bağ uzunluğu, bağlanma enerjisi ve frekans niceliklerinin üçü de dikkate alındığında ise B3LYP/6-311++G(d,p) [53] ve MP4/6-31+G(3d,p) [159] yöntemlerinin deneysel değerlerle daha uyumlu sonuçlar verdiği görülmektedir.

Ti_nB (n=2-8, 12 ve 14) topaklarını inceleyen Du ve arkadaşları [140] inceledikleri yapılarda Ti-Ti ve Ti-B atomları arasında etkileşme olduğu için yöntem belirlerken daha çok Ti_2 değerlerinin deneysel niceliklerle uyumluluğunu göz önünde

bulundurmuşlardır. Bizim çalışmamızda da elde edilen Ti-B bağlanma enerjisinin deneysel değerle kıyaslandığında, diğer yöntemlere göre daha az uyumlu olduğu görülmektedir. Diğer taraftan deneysel B_2 değerleri ile kıyaslandığında bu çalışmada kullanılan yöntem (B3LYP/6-311++G(d,p)) sonuçları uyumludur. Du ve arkadaşlarına [140] benzer düşünceyle incelenen TiB_n (n=1-15) topakları için yöntem belirlerken B_2 değerleri dikkate alındı. Burada kullanılan B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi bor [53, 54] ve bor içerikli bileşiklerde [76, 161-164] geçerli sonuçlar vermesi nedeniyle önceki çalışmalarda da kullanılmıştır.

Tablo 3.1. TiB ve B_2 için veriler

	Yöntem	Referans	S	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	E_b (eV)	E_b (eV/atom)	frekans
Ti-B	Deneysel	[165]				2.86±0.65		
	B3LYP/6-311++G(d,p)		6	2.04		3.89		621
	CASSCF	[166]	6	2.09		2.14		533.8
	MRCI	[166]	6	2.08		2.72		587.6
	MRCI+Q	[166]	6	2.08		2.80		583
	PW91/DNP	[140]	6	2.06		3.41		611
B-B	Deneysel	[158]			1.59	2.84		1051.1
	B3LYP/6-311+G(d)	[68]	5		1.52	2.75		1280.9
	B3LYP/6-311++G(d,p)	[53]	3		1.57	2.72	1.36	1080
	MP4/6-31+G(3d,p)	[159]	3		1.61		1.33	1042
	MP4(SDQ)/CBSB5	[167]			1.47			
	MP4	[160]	3		1.55	2.85		
	B3LYP	[160]	3		1.56	2.91		
	UHF	[168]	3		1.68		-0.53	
	MP4	[168]	3		1.68		0.48	
	MP2	[168]					0.49	

3.1. TiB_n (n=1-15) topaklarının analizi

Bor topaklarına geçiş metallerinden Ti atomunun katkılanması sonucu oluşan TiB_n (n=1-15) topaklarının geometrik ve elektronik özellikleri araştırıldı. Titanyum-bor nano yapılarının muhtemel kararlı yapıları belirlendi. Toplam 190 Ti-B sistemi incelendi. Elde edilen izomerlerin sayısı ve enerji aralığı Tablo 3.2'de ayrıntılı verildi. Elde edilen izomerlerin enerji aralıkları parantez içerisinde verilen değerlerdir. Şekil 3.1 – 3.11'de ise elde edilen bütün izomerlerin geometrileri

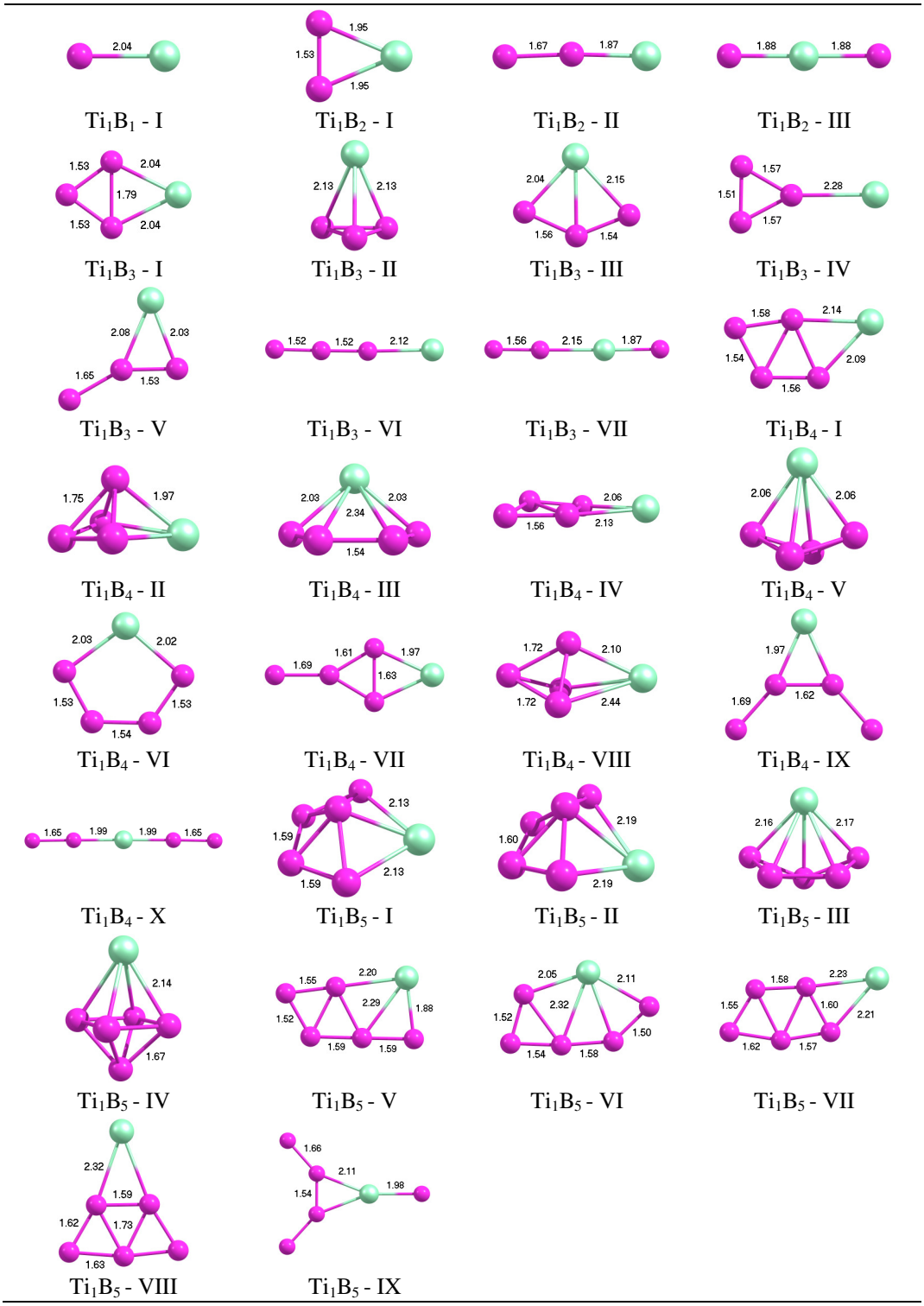
görülmektedir. Bir parçacık sistemi, toplam enerjisi en düşük değerine sahip olduğunda en kararlıdır. Elde edilen bu izomerler, toplam enerjisi en düşük enerjili yapıdan en büyük olana doğru sıralandırıldı.

Tablo 3.2. TiB_n (n=1-15) topakları için izomer sayıları (IS) ve enerji aralığı ΔE (eV)

n	IS (ΔE)	n	IS (ΔE)
1	1 (0.000)	9	15 (4.520)
2	3 (3.299)	10	17 (9.468)
3	7 (4.746)	11	19 (2.776)
4	10 (7.786)	12	20 (3.855)
5	9 (7.084)	13	12 (5.119)
6	17 (5.505)	14	17 (7.495)
7	11 (3.349)	15	16 (5.589)
8	16 (3.676)		

Burada, farklı spin çarpanları ile incelemeler yapıldı, ancak şekiller ve tablo verileri hazırlanırken aynı geometrilerde bulunan en kararlı (toplam enerjisi en düşük olan) yapılar sunuldu. Şekil 3.1'deki TiB_2 topaklarının izomerlerine baktığımızda en kararlı yapı ikizkenar üçgen geometridedir. İkinci (B-B-Ti) ve üçüncü (B-Ti-B) izomer ise lineer geometridedir. İkinci izomerde Ti atomu B atomlarının kenarında durmayı tercih etmektedir. Benzer durum metal-bor çalışmalarından AlB_2 [68, 76] ve ZrB_2 [73] topaklarında da görülmektedir. İkizkenar üçgen geometrideki TiB_2-I topağına bir bor atomu ilave edilmesiyle düzlemsel geometriye sahip kararlı TiB_3 yapısı elde edildi. Bu yapı geçiş metallerinden Cr, Mn, Fe, Co, Ni [69] ve Zr [73] atomlarının yer aldığı durumlarda da en kararlı geometriye karşılık gelmektedir. İkinci kararlı izomer ise üçgen piramit geometridedir. Benzer geometri FeB_3 [72] topaklarında en kararlı yapı olarak kaydedilmiştir. TiB_3 topakları için elde ettiğimiz diğer beş izomer iki boyutlu (2D) düzlemsel (III-V) ve lineer (VI, VII) geometrilerdedir. TiB_2 topaklarında ki lineer geometrilere birer B atomu eklenmesiyle oluşan lineer TiB_3 yapılarında da Ti atomunun topağın kenarında yer aldığı (B-B-B-Ti) izomer daha kararlıdır. TiB_3-I topağına bir B atomu ilave edilmesiyle düzlemsel geometriye sahip W biçimindeki kararlı TiB_4 yapısı triplet (S=3) durumda elde edildi. Bu yapı ayrıca B_5-I [53] topağındaki B atomlarından bir

tanesinin Ti atomu ile değiştirilmesiyle de elde edilebilir. En kararlı geometri diğer metal-bor çalışmalarından Cr, Mn, Fe, Co, Ni [69] ve Al [68, 76] atomlarının yer

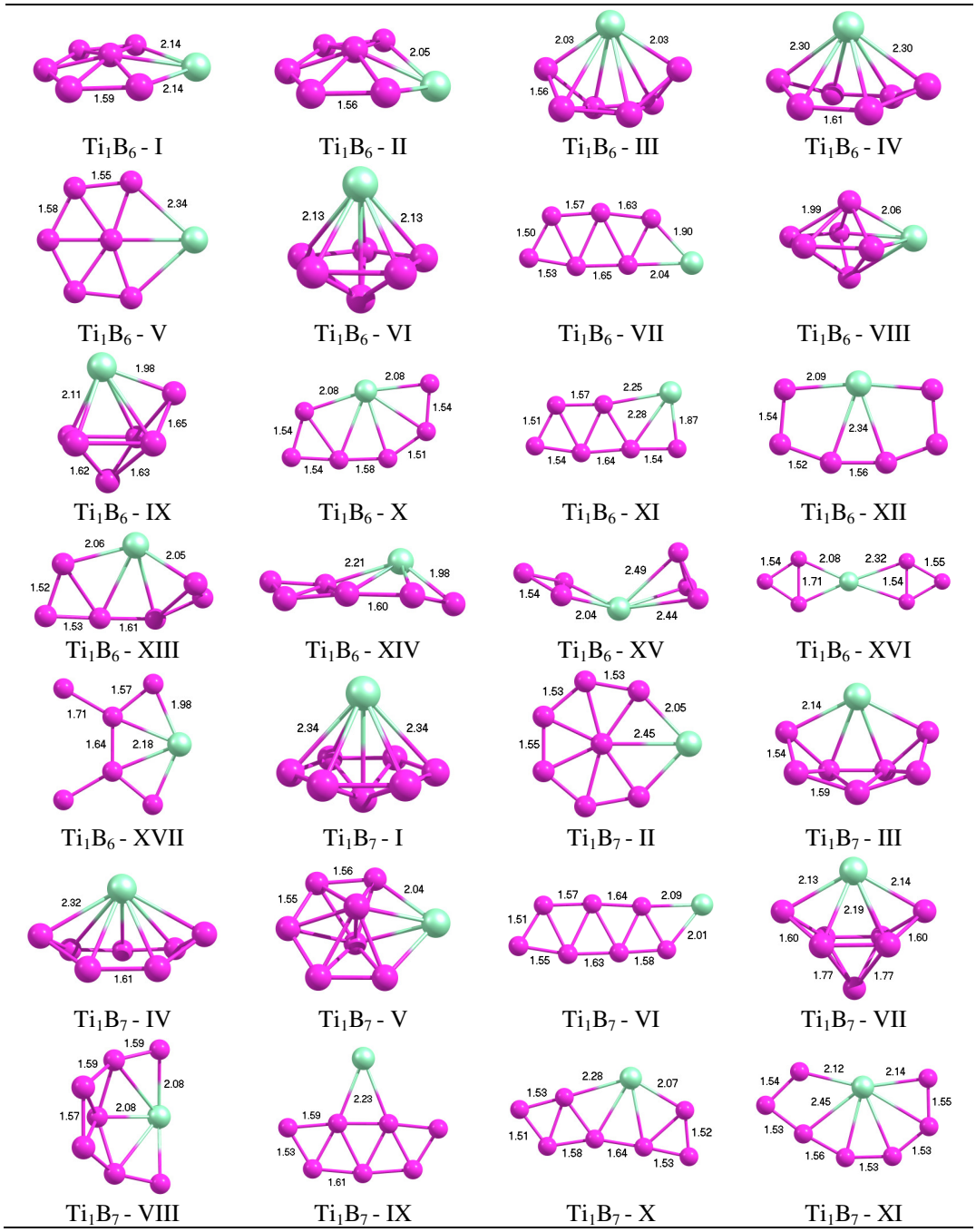


Şekil 3.1. TiB_n (n=1-5) topakları için elde edilen geometriler

aldığı yapılarla uyumludur. İkinci kararlı izomer kafes biçimindedir. Bu yapı ZrB_4 [73] topaklarında en kararlı izomere karşılık gelmektedir. Triplet durumda belirlenen düzlemsel geometrideki kararlı izomer, singlet (S=1) durumunda ise yarı-düzlemsel geometriye (IV. kararlı izomer) dönüşmektedir. V. ve VIII. izomerlerde kafes geometrilere sahiptir. Buradaki VIII. izomer FeB_4 [72] topaklarında en kararlı izomere karşılık gelmektedir. TiB_4 yapılarında kararlılığı en düşük olan lineer geometrideki X. izomerde Ti atomu yapının ortasında yer almaktadır. TiB_n (n=1-4) topaklarında en kararlı izomerler düzlemsel geometrilerdedir. En kararlı TiB_5 topağı konveks (içbükey) geometriye sahiptir. Doublet (S=2) durumda elde edilen en kararlı yapının daha büyük spin çarpanında (S=4) ise benzer geometrideki II. kararlı izomer elde edildi. Kafes biçimindeki III. kararlı izomere benzer yapılar, FeB_5 [72] ve ZrB_5 [73] topaklarında en kararlı geometriler olarak kaydedilmiştir. Ortasında dört B atomu, üzerinde Ti ve altında B atomunun yer alarak oluşturduğu C_{2V} simetrisindeki kafes geometri IV. kararlı izomer olarak elde edildi. En kararlı ilk dört izomerin içerisinde düzlemsel geometrili topak bulunmamaktadır. Diğer beş izomer düzlemsel geometridedir. Düzlemsel geometriye sahip VII. kararlı izomer geçiş metallerinin yer aldığı MB_5 (M=Cr, Mn, Fe, Co ve Ni) [69] topaklarında en kararlı geometriye, FeB_5 [72] ve ZrB_5 [73] topaklarında ise IV. kararlı izomere karşılık gelmektedir. Bu geometride Ti atomu ve geçiş metallerinden Cr, Mn, Fe, Co, Ni [69], Fe [72] ve Zr [73] atomları en kararlı B_5 [53] topağındaki iki bor atomuna tutunmayı tercih etmesine rağmen 13. grup elementlerden Al atomu [68, 76] topakta ki tek B atomuyla bağ yapmaktadır. Bununla birlikte birinci grup metallerden Li atomunun yer aldığı LiB_5 topağında ise her iki farklı izomerde gözlenmiştir [75].

En kararlı TiB_6 topağı yarı-düzlemsel geometridedir (Şekil 3.2). Ti atomu üç B atomu ile bağ yapmaktadır. Topağın ortasında yer alan B atomunun bir miktar düzlem dışına çıkmasıyla, geometri yarı-düzlemsel forma geçti. Bu geometri ayrıca altıgen biçiminde şapkaya benzemektedir. Aynı durum CoB_6-I, NiB_6-I [69] ve AlB_6-I [76] yapılarında da gözlenmektedir. Triplet durumda elde edilen kararlı yapının farklı spin çarpanlarından singlet durumda topağın bükülerek konveks geometriye (II. izomer) dönüştüğü ve quintet (S=5) durumda ise düzlemsel geometriye (V. izomer) geçtiği gözlendi. Düzlemsel geometrideki V. kararlı izomer Cr, Mn [69] ve Fe [69, 72] içeren B_6 topaklarında en kararlı geometriye karşılık gelmektedir. Kafes

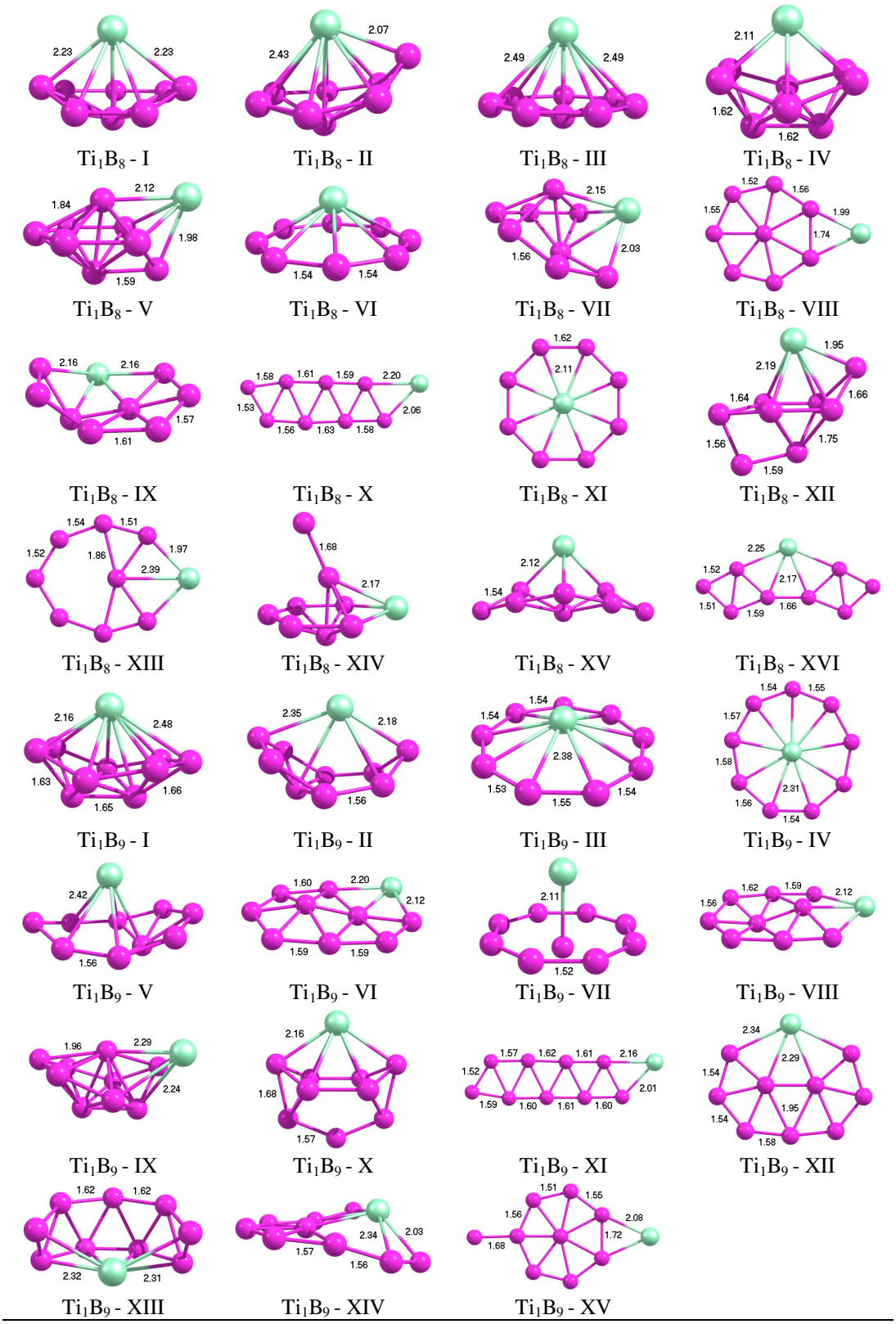
geometride ki III. kararlı izomer ise ZrB_6 [73] topaklarında en kararlı izomer olarak tayin edilmiştir. Kafes geometrili III. izomer gibi TiB_6 topaklarında farklı biçimde kapalı kafes geometriler elde edildi (VI. VIII. ve IX.). TiB_6-VI topağının ekvator bölgesindeki halkaya bir bor atomu eklenmesiyle kafes geometrideki en kararlı TiB_7-I topağı elde edildi. Altı B atomundan oluşan bor halkasının üzerinde Ti ve altında B



Şekil 3.2. TiB_n (n=6 ve 7) topakları için elde edilen geometriler

atomunun yer almasıyla oluşan kafes geometrideki en kararlı yapı aynı zamanda Cr, Mn, Fe, Co [69], Al [68], Fe [72] ve Zr [73] katkılı bor topaklarında da en kararlı izomere karşılık gelmektedir. İkinci kararlı izomer ise düzlemsel geometridedir. Bu yapı AlB_7 [76] topaklarında ki en kararlı geometriyle benzerdir. TiB_n (n=1-15) topaklarındaki kararlı izomerlerde üç boyutlu geometriye geçiş ilk olarak n=7 topağında gözlendi. Daha büyük n değerlerinde en kararlı geometriler üç boyutlu yapıları tercih etti. Metal-B_n topakları çalışmalarından Cr, Mn, Fe ve Co [69] atomlarının bor topaklarına katkılanmasıyla n=7'de, Al ilave edilmesiyle [68] n=6'da ve Zr katkılanmasıyla [73] n=4'de üç boyutlu geometrilere geçiş gözlenmiştir. FeB_n (n=3-5) topaklarında ise en kararlı yapılar üç boyutlu geometrilerde bulunmasına rağmen n=6 topaklarında düzlemsel geometri en kararlı izomer olarak tayin edilmiş ve n=7'den itibaren en kararlı yapıların üç boyutlu geometrileri tercih ettikleri kaydedilmiştir [72]. AlB_n (n=1-14) topaklarında n=8 ve 13 yapılarında en kararlı geometriler üç boyutlu dizilime sahip ancak düzlemsel ve yarı-düzlemsel geometrilerden üç boyutlu geometrilere geçiş belli bir büyüklükte gözlenmemiştir [76]. Ayrıca elde edilen diğer dokuz izomer ise açık kafes (III. ve IV.), kafes (V. ve VII.), düzlemsel (VI., IX.-XI.) ve konveks (VIII.) geometrilere sahiptir.

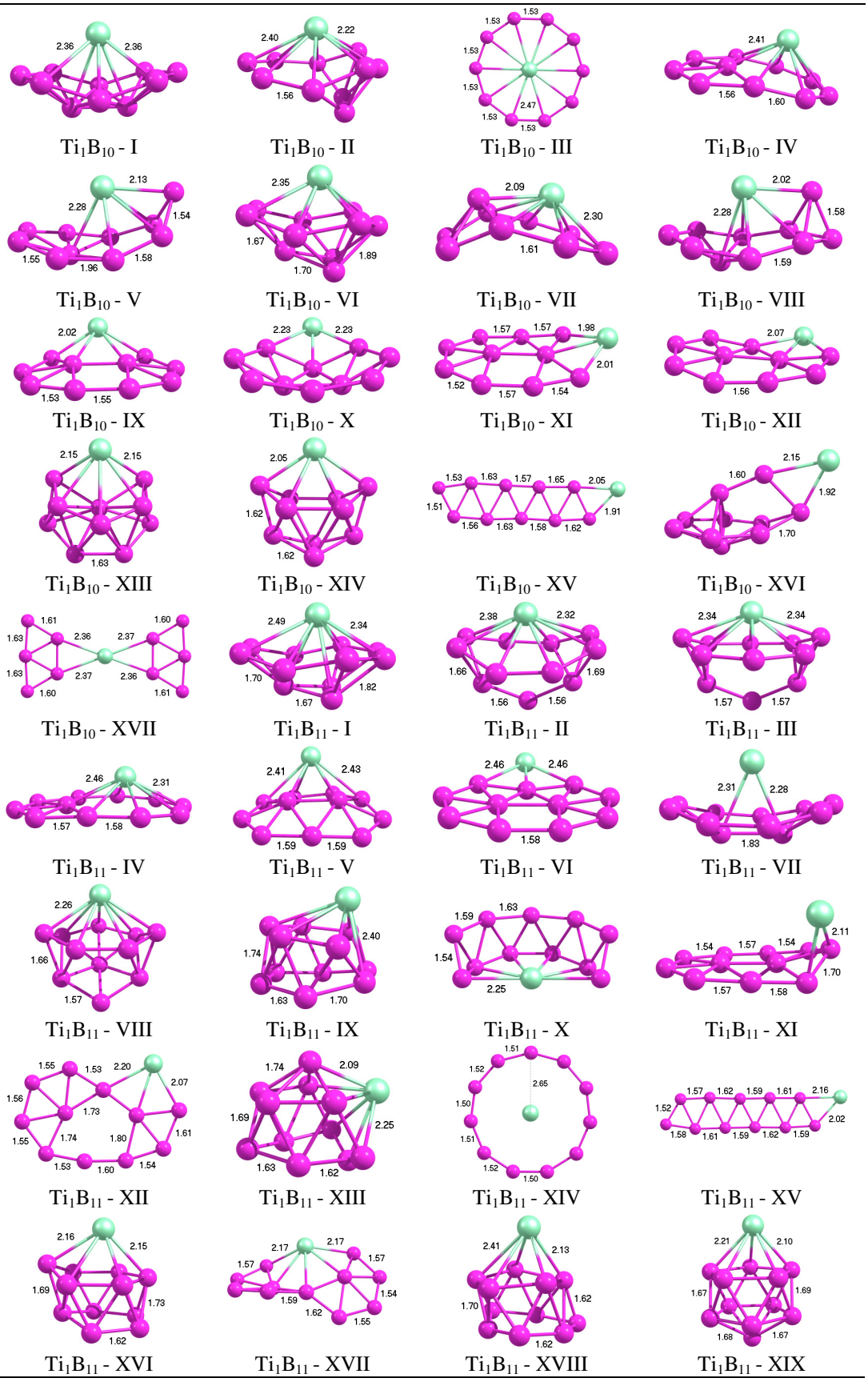
Açık kafes geometrideki TiB_8-I topağı en kararlı izomer olarak belirlendi (Şekil 3.3). İkinci kararlı izomerde yine kafes geometride elde edildi. İlk dört izomerin TiB_7-I topğından büyüdüğü anlaşılmaktadır. İkinci izomer ZrB_8 [73] topaklarında en kararlı izomere karşılık gelmektedir. C_{7V} simetrisindeki III. kararlı izomere benzer geometriler AlB_8 [68, 76] ve FeB_8 [72] topaklarında da en kararlı yapı olarak tayin edilmiştir. TiB_8 topaklarında ilk düzlemsel geometri VIII. kararlı izomer olarak belirlendi. Ortasında bor atomu olan ve etrafında yedi B atomunun çevrelediği tekerlek biçimindeki en kararlı B_8 [53] geometrisine de benzeyen VIII. kararlı izomerde, Ti atomu halkadaki iki B atomu ile bağ yapmayı tercih etmektedir. Ayrıca Ti atomunun bor halkasının merkezinde yer aldığı tekerlek biçimindeki geometri ilk olarak TiB_8 topaklarında gözlendi. Quintet (S=5) durumundaki bu geometri XI. kararlı izomer olarak tayin edildi. Düzlemsel tekerlek biçimindeki geometri AlB_8 [68, 76] ve FeB_8 [72] topaklarında sırasıyla II., III. ve II. kararlı yapılara karşılık gelmektedir. Burada olduğu gibi ilk tekerlek geometrinin gözlendiği en küçük topak AlB_8 [68, 76] olarak gözlenmiştir. Ti atomunun kase biçimindeki B_9 topağının



Şekil 3.3. TiB_n (n=8 ve 9) topakları için elde edilen geometriler

üzerinde durduğu yapı en kararlı TiB_9-I topağıdır (Şekil 3.3). Ti atomu en kararlı geometride sekiz bor atomu ile bağ yapmaktadır. TiB_9 topaklarıyla birlikte daha büyük n=10-15 değerlerinde Ti atomunun kase biçimindeki B_n topağının üzerinde yer aldığı geometriler topaklarda en kararlı izomerler olarak gözlendi. Benzer durum Ti atomu ile periyodik tabloda aynı grupta yer alan ZrB_n (n=9-12) [73] topaklarında da görülmüştür. En kararlı izomer olmasa da Al katkılı durumda da kase geometride bor topağının üzerinde durduğu yapı gözlenmiştir (AlB_9-IV) [76]. Geçiş metallerinin yer aldığı kase geometriler literatürde (MB_n, M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt ve n=8-14) ayrıntılı olarak incelenmiştir [78]. Ti atomunun kase geometriye benzer dizilimdeki B atomlarının üzerinde durduğu açık kafes geometrideki yapı TiB_9 topaklarında II. kararlı izomer olarak belirlendi. Dokuz B atomunun bir araya gelerek oluşturdukları halkanın merkezinden Ti atomunun biraz yukarıda yer almasıyla, konveks geometrideki III. kararlı izomer elde edildi. Quartet (S=4) durumda Ti atomunun halka merkezinde durduğu tekerlek biçimindeki IV. kararlı izomer belirlendi. Tekerlek IV. kararlı izomer AlB_9 topaklarında [76] en kararlı izomere ve FeB_9 [72] topaklarında ise V. kararlı yapıya karşılık gelmektedir. Sekiz tane B atomundan oluşan düzlemsel halka ile halkanın üzerinde Ti ve altında B atomunun yer alarak oluştuğu geometri VII. kararlı izomer olarak belirlendi. Bu yapıya benzer geometriler AlB_9 [68] ve FeB_9 [72] topaklarında en kararlı yapılar olarak tayin edilmiş, AlB_9 [76] topaklarında ise III. kararlı izomer olarak belirlenmiştir. Ayrıca iki bor halkasından oluşan nanotüpün ikiye bölünmesiyle oluşan geometriye benzeyen XIII. kararlı izomer elde edildi. Bu izomere ikişer tane B atomu eklenmesiyle daha büyük n değerlerinde yapının giderek ikili bor halkasını tamamlamaya çalıştığı gözlendi.

Nokta grubu C_{2V} olarak belirlenen en kararlı TiB_{10} topağında Ti atomu kase geometrideki B atomlarının üzerinde durmaktadır (Şekil 3.4). Sekiz bor atomu ile bağ yapmaktadır. Bağ yapmadığı atomlar arasındaki uzaklık ise 2.604 Å'dur. ZrB_{10} içinde benzer geometri en kararlı izomere karşılık gelmektedir [73]. Ti atomundan farklı olarak, Zr atomunun topaktaki bütün bor atomlarıyla bağ yaptığı gözlenmiştir [73]. AlB_{10} topaklarının en kararlı izomerinde Al atomu kase geometrinin üzerinde yer almasına rağmen sadece bir B atomu ile bağ yapmıştır [68]. İkinci kararlı izomer ise açık kafes geometride elde edildi. TiB_{10} topaklarında ilk düzlemsel geometri C_2



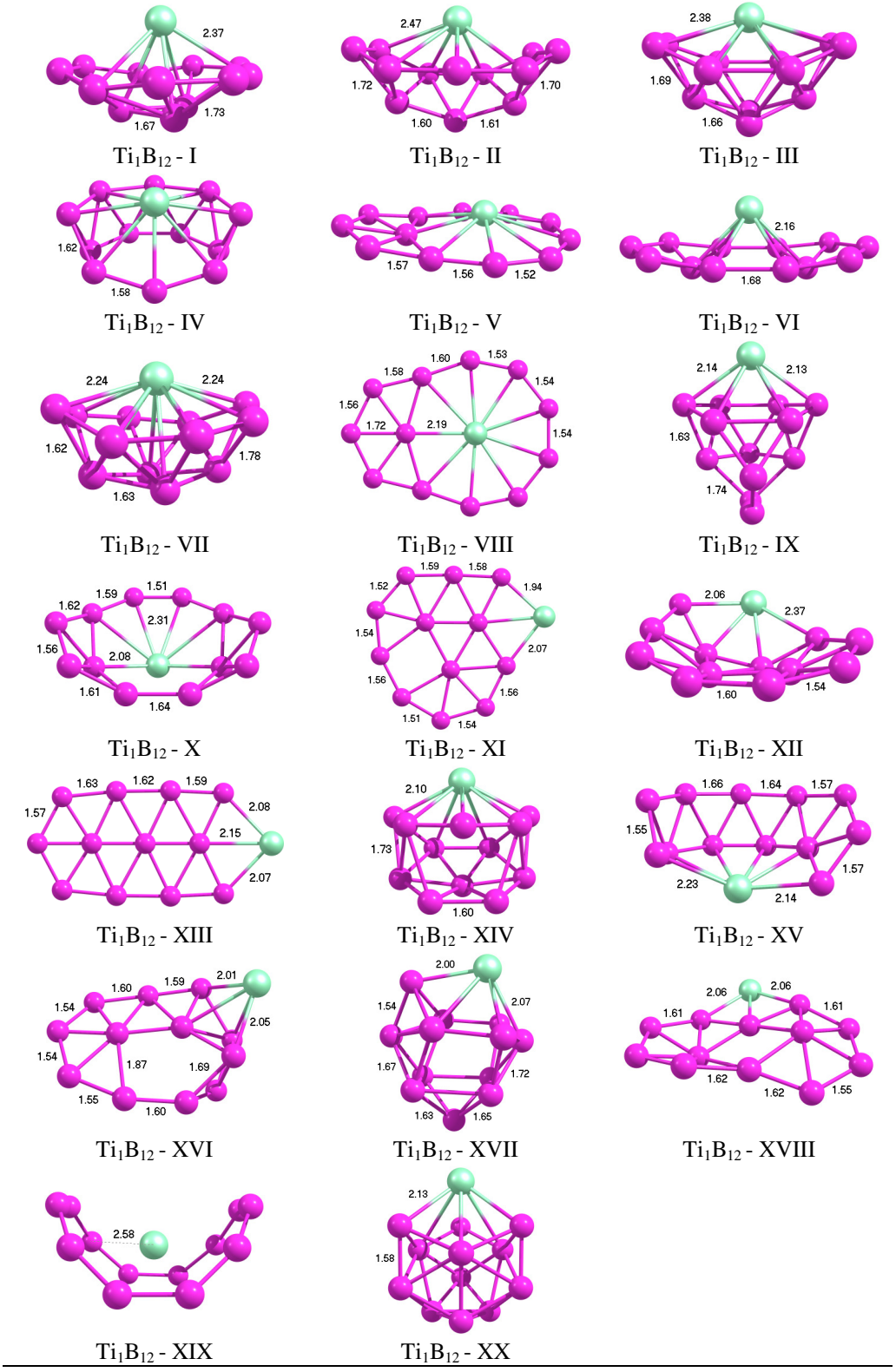
Şekil 3.4. TiB_n (n=10 ve 11) topakları için elde edilen geometriler

nokta grubunda ve triplet durumda bulunan tekerlek geometriye sahip III. kararlı izomerde gözlendi. Bu geometri FeB_{10} [72] topaklarında II. kararlı izomere karşılık gelmektedir. TiB_{10} topaklarında düzlemsel geometride toplam üç tane izomer belirlendi. İkincisi lineer biçimde dizilen ve iki sıradan oluşan yapının kenarına Ti atomunun tutunduğu XV. izomerdir. Üçüncüsü ise W biçimindeki iki adet B_5 topağının ortasında Ti atomunun köprü durumunda olduğu triplet durumdaki XVII. yapıdır. Düzlemsel geometrilerin yanı sıra IX., XI. ve XII. kararlı izomerleri yarı-düzlemsel geometrilerdedir. Ayrıca IV. kararlı izomer konveks ve V. kararlı izomer ise açık kafes geometriye sahiptir. Açık kafes geometrideki V. izomerde Ti atomu topaktaki altı B atomuyla bağ yapmaktadır. Benzer geometriler FeB_{10} [72] ve ZrB_{10} [73] topaklarında sırasıyla I. ve III. kararlı izomerlere karşılık gelmektedir. Kase geometride VI. kararlı izomer en kararlı TiB_{10}-I topağına benziyor, fakat kase yapının altında 3-B atomu bulunmaktadır. Benzer geometri ZrB_{10} topaklarında II. kararlı izomer olarak kaydedilmiştir [73]. Ti atomunun kase geometriyi oluşturan B atomlarının içinde yer aldığı durumda ise X. kararlı izomer oluşmaktadır. TiB_{10}-VI topağına bir B atomu eklenmesiyle en kararlı TiB_{11}-I topağı elde edildi (Şekil 3.4). Benzer geometri ZrB_{11} [73] topaklarında da en kararlı izomere karşılık gelmektedir. TiB_{11}-I topağının alt tarafındaki üç bor atomu üçgen geometridedir. Bu üç B atomunun farklı dizilimleri ile II. ve III. kararlı izomerler elde edildi. Dördüncü ve beşinci kararlı izomerler sırasıyla yarı-düzlemsel ve konveks geometriye sahiptir. Düzlemsel geometrideki en kararlı B_{11} [53] topağına Ti atomu ilave edilmesiyle VI. kararlı izomer elde edildi. Bu yapıda Ti atomu B_{11} topağının kenarındaki üç bor atomuyla bağ yapmakta ve topak yarı-düzlemsel geometriye kaymaktadır. Ti atomunun düzlem yapıyı kısmen değiştirdiği gözlendi. Ancak Al atomunun düzlemsel dizilimin içinde yer aldığı yapı, AlB_{11} topaklarında en kararlı izomere karşılık gelmektedir [76]. Kase geometrideki en kararlı TiB_{10} topağında kase yapının alt tarafında iki bor atomu vardı. TiB_{11} yapılarında ise topağın alt tarafında üç B atomu yer almaktadır. Yedinci kararlı izomer kase geometridedir. Bu izomerde topağın alt tarafındaki iki B atomunun biraz daha yukarıda yer almasıyla oluşacak geometri, AlB_{11} [68] topağının en kararlı izomerine benzemektedir. TiB_{11}-XII serinin ilk düzlemsel geometrisi olarak belirlendi. Düzlemsel geometrideki diğer izomerler ise XIV. ve XV. yapılarıdır. Tekerlek biçimindeki XIV. kararlı izomerin merkezinde

duran Ti atomu B atomlarıyla etkileşse de kuvvetli bağ yapmamaktadır. TiB_{11} topaklarında farklı dizilimlerde kafes geometriler bulundu. Pentagonal iki tane B_5 halkasından oluşan kutuplarında, yani alt tarafında bir B atomunun ve üst kısmında Ti atomunun yer aldığı kafes biçimindeki geometri, XIX. kararlı izomer olarak belirlendi.

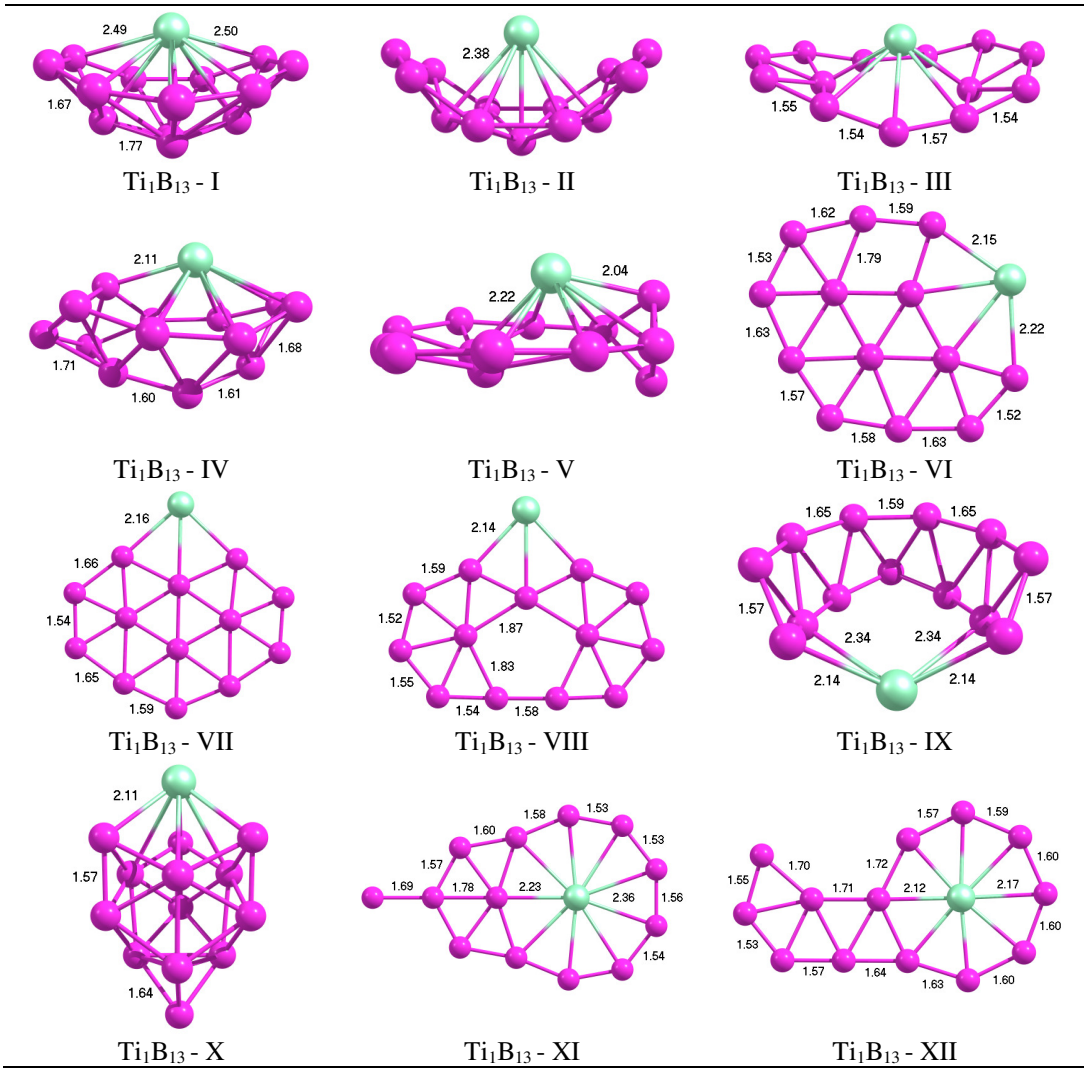
Kase geometrideki en kararlı B_{12} [53] topağının üzerinde Ti atomunun durduğu yapı TiB_{12} topakları arasında en kararlı izomer olarak belirlendi. Yapıda Ti atomu topaktaki bütün bor atomlarıyla etkileşebilecek durumda ancak altı bor atomu ile bağ yapmaktadır. Benzer geometri ZrB_{12} topaklarında da en kararlı izomere karşılık gelmektedir [73]. En kararlı geometrideki B atomlarının kase biçimindeki diziliminin bir miktar değişimiyle açık kafese dönüştüğü yapı, II. kararlı izomer olarak belirlendi. Kase biçimindeki bu topakların alt tarafında üç B atomu yer almaktadır. TiB_{12} yapılarında tabanda yer alan üç B atomu geometrinin kararlılığını arttırmaktadır. Burada dört atom varken III. ve VII. kararlı izomer elde edilmektedir. İki B olduğu zaman ise VI. kararlı izomer elde edildi. B_{12} topaklarına Ti atomu ilave edilmesi yerine B atomunun Ti topaklarına ilave edildiği çalışmada [140] genellikle B atomu kafes geometrideki Ti topağının kenarında yer almayı tercih etmekte (n=3-11 ve 14), ancak $Ti_{12}B$ topağında diğer yapılardan farklı olarak bor atomunun kafesin merkezinde durduğu geometri en kararlı izomere karşılık gelmektedir. İncelediğimiz TiB_{12} topaklarında kafes geometri yerine Ti atomunun altı B atomundan oluşan iki halkanın ortasına konularak optimizasyonu yapıldı. Bor halkalarının önce halka çaplarını büyüterek Ti atomundan uzaklaştığı, sonrasında ise Ti atomunun bor halkalarının merkezinden yapının kenarına kaçtığı gözlendi. Elde edilen yapı ise IV. kararlı izomere karşılık gelmektedir. Böylelikle kafes geometrideki Ti_{12} topağının merkezinde B atomu durmasına rağmen B_{12} topağının ortasında Ti atomunun durmadığı gözlendi. Bu seride düzlemsel geometrideki yapılar VIII., XI. ve XIII. izomerleridir. Ti atomunun bor halkasının ortasında yer aldığı tekerlek biçimindeki TiB_{12} topakları da incelendi. Ti atomunun merkezdeki konumunu bozmamasına rağmen bor halkasının bükülerek düzlemsel geometriden konveks yapıya dönüştüğü gözlendi. Bu yapı triplet durumda bulunan XIX. kararlı izomer olarak belirlendi. TiB_{12} topakları için elde edilen yirmi izomerden on tanesi kafes ve açık kafes

geometrilerinde, diğer on tanesi ise konveks, düzlemsel ve yarı-düzlemsel geometrilerdedir.



Şekil 3.5. TiB_{12} topakları için elde edilen geometriler

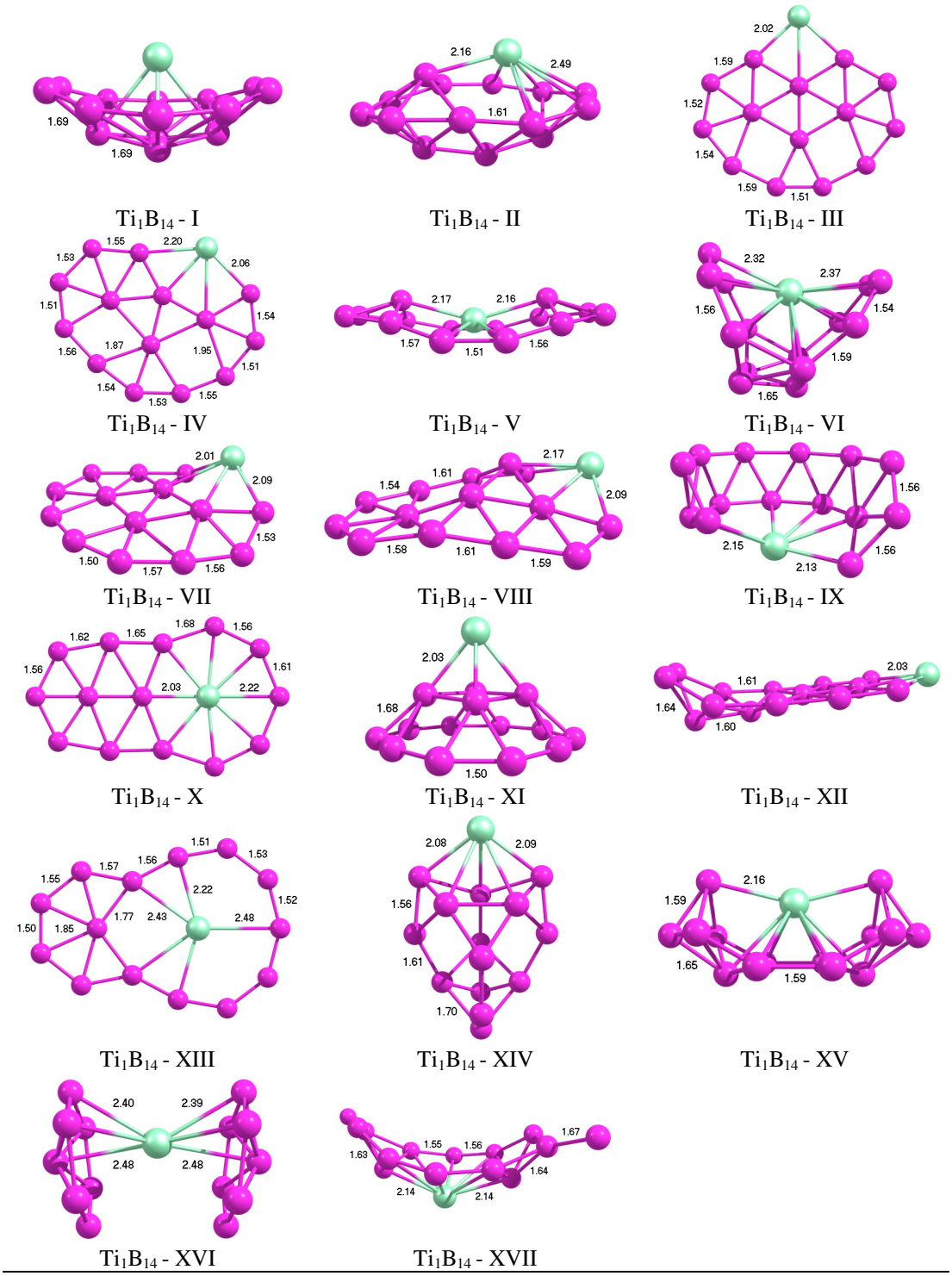
TiB_{12}-III topağına bir B atomu eklenmesiyle kase geometrideki TiB_{13}-I topağı en kararlı izomer olarak belirlendi (Şekil 3.6). Yapıdaki bütün B atomlarıyla etkileşim içerisinde olan Ti atomu 11 bor atomuyla bağ yapabilmektedir. Diğer iki B atomuyla arasındaki uzaklık ise 2.525 Å ve 2.528 Å mesafesindedir. En kararlı AlB_{13} topağında ise [76] Al atomu kase geometrisindeki bor topağının üzerinde dursa da, B atomlarıyla Ti atomunda olduğu gibi tam bir etkileşim içerisinde değildir. En kararlı TiB_{13} yapısında kase geometrisindeki bor topağının altında dört tane B atomu yer almaktadır. TiB_{13} yapılarında tabanda yer alan dört B atomu geometrinin kararlılığını arttırmaktadır. En kararlı geometriden başka topağın alt kısmında dört B atomu olan kase geometrideki izomer elde edilemedi. Ancak üç B atomunun yer aldığı kase



Şekil 3.6. TiB_{13} topakları için elde edilen geometriler

geometriler II. ve IV. kararlı izomer olarak belirlendi. En kararlı izomere kıyasla ikinci kararlı izomerde bor topaklarından oluşan kase geometride daha fazla bükülme gözlendi. Yarı-düzlemsel ve açık kafes geometriye sahip topaklar III. ve V. kararlı izomer olarak belirlendi. Ortasında dört B atomunun oluşturduğu dörtgen geometri ve bu geometriyi Ti atomu ile birlikte 10 atomun çevrelediği yapı TiB_{13}-VI olarak kaydedildi. Bu yapı TiB_{13} topaklarında gözlenen ilk düzlemsel geometridir. Bu izomere ilaveten VII., VIII., XI. ve XII. izomerlerde düzlemsel geometridedir. Buradaki VI. ve VII. izomerler AlB_{13} topaklarında III. ve V. kararlı yapılara karşılık gelmektedir [76]. Yedinci kararlı izomerde Ti atomu 'kalp' şeklini andıran yapının kenarında durarak üç B atomuyla bağ yapmaktadır. Farklı dizilimdeki VIII. kararlı izomerde de Ti atomu bor topağının kenarına tutunmayı tercih etmektedir. Düşük kararlılıkta ki diğer düzlemsel geometriye sahip XI. ve XII. izomerlerde ise Ti atomu topağın ortasında yer almaktadır.

Kase geometrideki en kararlı B_{14} [53] topağının üzerinde Ti atomunun durduğu yapı TiB_{14} topaklarında en kararlı izomer olarak belirlendi (Şekil 3.7). TiB_{14}-I topağında Ti atomunun kase yapının içerisine doğru girmeye başladığı gözlendi. Bu yüzden kase geometriyi oluşturan halkanın çapı artmaktadır. Ti atomu ile bor halkasındaki atomlar arasındaki uzaklıklar arttığı için Ti atomu sadece kase geometrinin altındaki dört bor atomuyla bağ yapabilmektedir. Açık kafes biçimindeki yapı II. kararlı izomer olarak belirlendi. TiB_{14} topaklarında ilk düzlemsel geometri III. kararlı izomerde gözlendi. III. ve IV. izomerde Ti atomu yapının kenarında durmaktadır. Ayrıca IV., X. ve XIII. kararlı izomerlerde düzlemsel geometridedir. 'Kapı anahtarına' benzeyen X. ve XIII. izomerlerde ise Ti atomu anahtarın baş tarafındaki halkanın ortasında yer almaktadır. FeB_{14} [78] topakları için elde edilen lastik (tire) biçimindeki yapılara benzer olarak Ti atomu yedi B atomundan oluşan iki halkanın ortasında optimizasyona bırakıldı. İlk önce bor halkalarında bükülme meydana geldi. Ti atomunun yapının ortasından kenarına doğru hareket ettiği gözlendi. Elde edilen bu yapı ise açık kafes geometrisindeki VI. kararlı izomerdir. Ti atomunun kase geometrideki B_{14} topağının alt tarafındaki B atomlarına tutturulmasıyla da XI. izomer elde edildi. Yarı-düzlemsel geometrideki XII. kararlı izomer ise B_{15}-III [54] topağının kenarındaki B atomu yerine Ti atomunun konulmasıyla belirlendi. $Ti_{14}B$ topaklarının en kararlı izomerinde B atomu kafes geometrinin üst tarafında durmayı



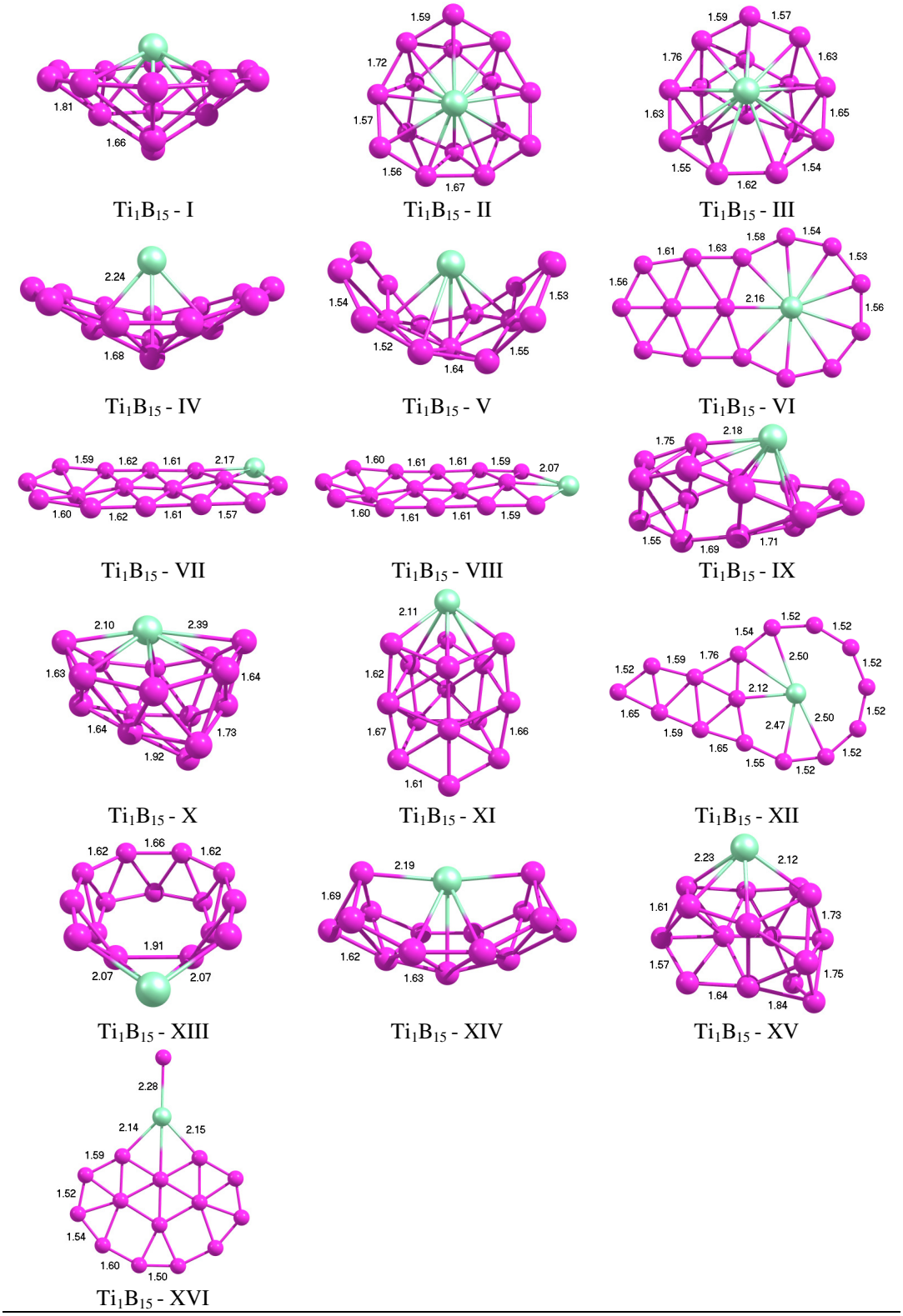
Şekil 3.7. TiB_{14} topakları için elde edilen geometriler

tercih etmiş ve B atomunun kafesin merkezinde olduğu geometri ise II. kararlı izomer olarak belirlenmiştir [140]. TiB_{14} yapıları için $Ti_{14}B$-II [140] topağına benzer geometride, kafes merkezinde Ti atomu olan ve etrafını altılı B halkalarının

çevrelediği ve bu halkalarında dışında birer B atomunun yer almasıyla meydana gelen, kafes geometrideki yapı optimize edildi. Optimizasyonu gerçekleştirilen yapıda ilk önce bor halkaları Ti atomundan uzaklaştı ve aynı zamanda bor halkalarında daralma meydana geldi. Bu durum Ti atomu ile konveks geometriye sahip B_7 yapılarının en dışında yer alan B atomuyla arasındaki uzaklık yaklaşık 2.46 Å oluncaya kadar simetrik bir şekilde devam etmektedir. Optimizasyonun devamında ise B_7 yapılarında bükülme gözlendi. Bu duruma bağlı olarak da Ti atomu sekiz B atomu ile bağ yapabilmektedir. Bağ yapmadığı diğer atomlarla arasında 2.51 – 2.59 Å aralığında değişen uzaklıklar bulunmaktadır. Böylelikle kafes geometrideki Ti_{14} yapısının merkezinde bor atomu [140] durmasına rağmen, B_{14} topağının merkezine Ti atomu konulduğunda kafes geometrinin bozularak sandviç biçimindeki geometriye dönüştüğü gözlendi (XVI. izomer).

Kase geometrideki B_{15}-II [54] topağının üzerinde Ti atomunun durduğu yapı TiB_{15} topaklarında en kararlı izomer olarak belirlendi (Şekil 3.8). En kararlı TiB_{15} topağında TiB_{14}-I yapısına kıyasla Ti atomu kase yapının içerisine daha fazla girmektedir. Kase geometrideki bor halkasının çapı artmaktadır. En kararlı izomerde kase geometrideki bor topağının alt tarafında beş B atomu yer almaktadır. TiB_{15} yapılarında tabanda yer alan beş B atomu geometrinin kararlılığını arttırmaktadır. En kararlı geometrideki Ti atomunun kase geometrideki B atomlarının hemen üzerinde yer aldığı duruma benzer şekilde II. ve III. kararlı izomerler elde edildi. Kase geometrinin üzerinde Ti atomu durmasıyla elde edilen bu iki izomerde, kase geometrinin alt tarafında altı B atomu dizilmektedir. Kase geometrinin altında dört B varken IV. kararlı izomer bulundu. Düzlemsel geometriye sahip olan en kararlı B_{15} [54] topağının ortasında ki B atomuna dik olacak şekilde Ti atomu eklendiğinde ise düzlemsel geometrideki bor topağı bükülerek kase geometrisine dönüştü. Elde edilen bu yapı ise V. kararlı izomerdir. TiB_{15} topaklarında ilk düzlemsel geometri kapı anahtarına benzeyen VI. kararlı izomer olarak gözlendi. Yarı-düzlemsel geometrideki en kararlı B_{16} [54] topağının kenarındaki B atomlarından birer tane çıkarılarak yerine Ti atomu yerleştirilmesiyle yarı-düzlemsel geometrilerdeki VII. ve VIII. kararlı izomerler elde edildi. Düzlemsel geometrideki VI. kararlı izomere ilaveten XII. ve XVI. kararlı izomerlerde düzlemsel geometridedir. On altı tane

izomer elde edilen TiB_{15} topaklarında üç düzlemsel ve iki tane yarı-düzlemsel geometrinin dışındaki yapılar üç boyutlu geometridedir.

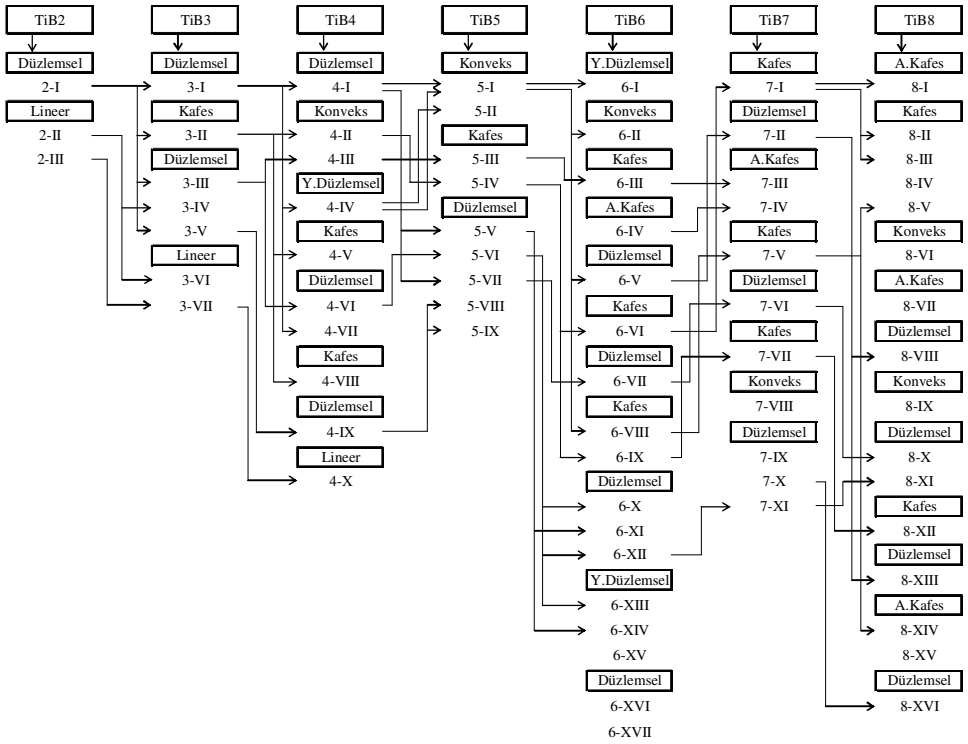


Şekil 3.8. TiB_{15} topakları için elde edilen geometriler

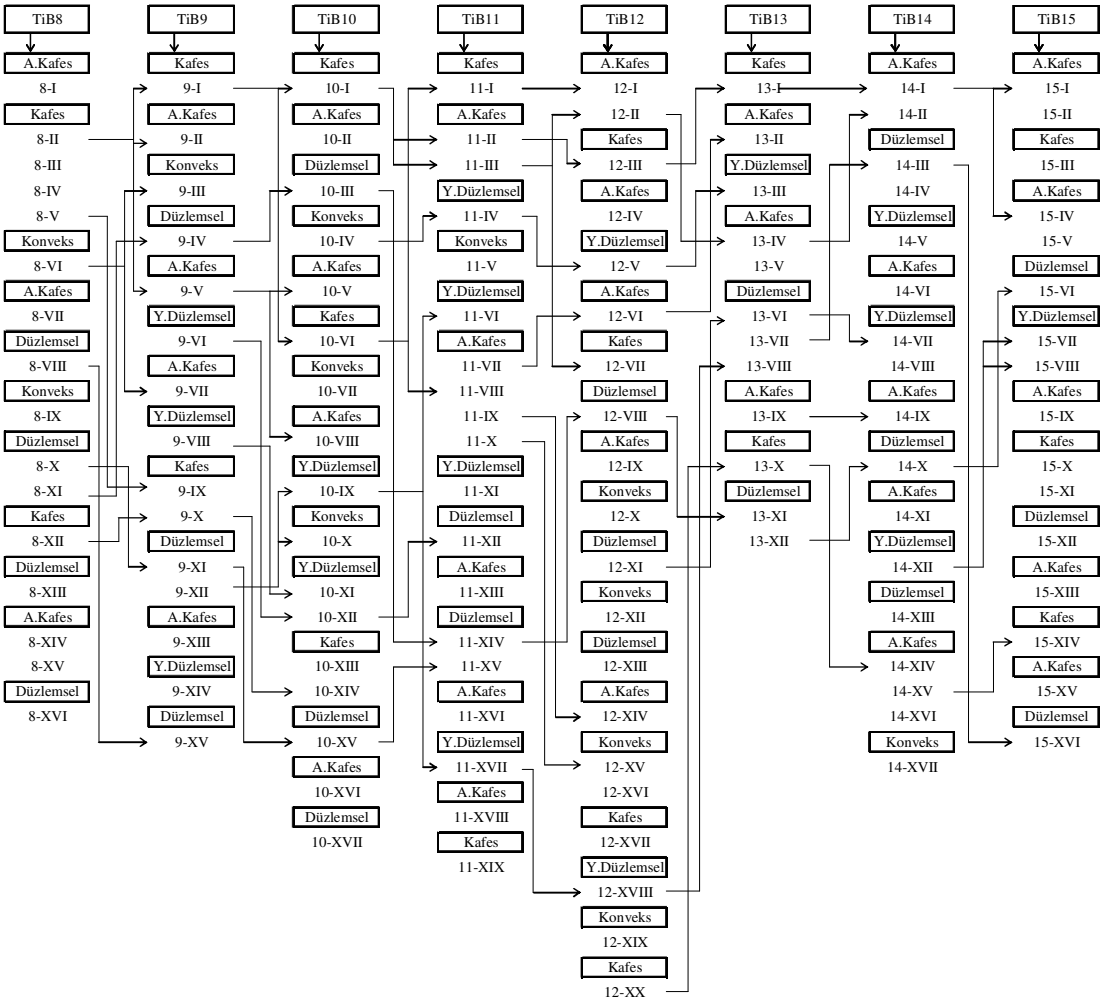
En kararlı B_n (n=2-19) yapılarının genellikle düzlemsel ve yarı-düzlemsel yapıları tercih ettikleri bilinmektedir [53, 54]. Bor topaklarına Ti atomu ilave edilmesiyle en kararlı yapıların n=7'den itibaren üç boyutlu yapılara geçtiği gözlendi. Ancak Al atomunun katkılandığı durumda ise genellikle en kararlı yapıların üç boyutlu geometriler yerine düzlemsel geometrileri tercih ettikleri kaydedilmiştir [76]. TiB_n (n=1-15) topaklarında elde edilen en kararlı yapıları Ti atomu ile periyodik tabloda aynı grupta yer alan Zr atomunun bor topaklarına katkılandığı yapılarla [73] kıyasladığımızda ise n=2, 3, 7 ve 9-12 topaklarında geometrilerin uyumlu oldukları gözlendi. Ayrıca TiB_n topaklarında elde edilen üç-boyutlu geometrilerden de n=9-15 topaklarının en kararlı izomerlerinde Ti atomu kase geometrideki bor topağının üzerinde durmayı tercih etmektedir. Benzer geometriler ZrB_n (n=9-12) [73], FeB_{10} [72], AlB_{10} [68] ve AlB_{13} [76] topaklarının kararlı izomerlerinde de görülmektedir. Kase geometrideki bor topağındaki atom sayısının artmasıyla topağın üst kısmındaki halkanın çapı büyümekte ve Ti atomu yapının içine doğru yaklaşmaktadır. İncelenen TiB_{15} topaklarına ilaveten daha büyük yapılarda Ti atomunun kase geometrinin tamamen içine gireceği düşünülmektedir. Ayrıca $Ti_{14}B$-II [140] topaklarında gözlenen kafes geometrideki Ti_{14} topağının merkezinde B atomunun yer aldığı yapılara benzer şekilde, TiB_{14} topaklarında kafes geometrinin bozularak sandviç biçimindeki geometriye dönüştüğü gözlendi. Bununla birlikte TiB_n (n=1-15) topaklarında Ti atomunun bor atomlarının ortasında yer aldığı düzlemsel yapılar genellikle düşük kararlılıktaki izomerlere karşılık gelmektedir.

Şekil 3.9 ve 3.10'da TiB_n (n=2-15) topaklarında elde edilen geometrilerin büyüme mekanizmaları gösterildi. Büyüme mekanizmaları, basitçe yapının bir önceki atom topağından nasıl geldiğini ve ne gibi bir değişikliğe maruz kaldığını anlamak için çizildi. Şekillerde yapıların büyüme durumları oklar yardımıyla gösterildi. Ayrıca bu yapıların geometrilerinin bir, iki ve üç boyuttaki durumları hakkında fikir vermesi amacıyla sınıflandırma yapıldı. Bu sınıflandırmaya göre yapılar lineer, düzlemsel, kafes ve bu geometriler arası geçiş durumları yarı-düzlemsel (y. düzlemsel), konveks ve açık kafes (a. kafes) olarak tanımlandı. Her ne kadar topaklarda bazı geometriler farklı isimlerle belirlense de, yapılar sadece lineer, düzlemsel, yarı-düzlemsel, konveks, açık kafes ve kafes dizilimleri düşünülerek adlandırıldı. Şekil 3.9'da da görüldüğü gibi topaklar aslında üç farklı dizilimden inşa edilerek meydana gelmiştir.

Bu yapılardan ilki düzlemsel olarak adlandırılan üçgen geometrideki TiB_2-I yapısı, diğer ikisi ise lineer geometrilerdeki TiB_2-II ve TiB_2-III yapılarıdır. Bu yapılardan da üçgen geometrideki TiB_2-I topağı ön plana çıkmaktadır. Bunun nedeni ise lineer geometrilerdeki diğer izomerlerin, topakta TiB_4 yapılarından sonra büyümelerinin durmasıdır. TiB_2-II topağının farklı yerlerine bir B atomu eklenmesiyle düzlemsel TiB_3-IV ve lineer geometrideki TiB_3-VI topakları elde edildi. Ancak TiB_3 topaklarından daha fazla sayıda atom içeren topaklara geçiş gözlenmedi. Lineer geometrideki diğer TiB_2-III topağına baktığımızda ise topaktaki B atomlarından birine B atomu eklenmesiyle yapı lineer geometrideki TiB_3-VII topağına, yine bu yapıya da bir B atomu eklenmesiyle lineer geometrideki TiB_4-X izomerine dönüşmektedir. Ancak lineer geometrideki TiB_4 topaklarından daha fazla sayıda atom içeren topaklara geçiş gözlenmedi. Bazı yapıların kendinden bir önceki (bir atom eksik olduğu yapı) topaktan büyümediği görülmektedir. Bu durum küçük topaklardan ilk olarak açık kafes geometrideki TiB_6-IV yapısında gözlenmekte, TiB_7 topaklarında da benzer durum TiB_7-(VIII-X) yapılarında görülmektedir. TiB_6 ve TiB_7 yapılarında sırasıyla dört ve üç izomerde görülen bu durum daha büyük yapılarda daha fazla sayıda gözlendi. TiB_n (n=2-15) topaklarındaki en kararlı



Şekil 3.9. TiB_n (n=2-8) topakları için izomerlerin büyüme mekanizması



Şekil 3.10. TiB_n (n=8-15) topakları için izomerlerin büyüme mekanizması

izomerler n=2-4 düzlemsel, n=5 konveks, n=6 yarı-düzlemsel, n=7, 9-11, 13 kafes ve n=8, 12, 14, 15 açık kafes olarak isimlendirildi. En kararlı geometrilerin büyüme mekanizmaları incelendiğinde ise 7-I, 9-I, 11-I ve 13-I dışındaki topakların bir önceki topakların en kararlı yapılarına bir B atomu eklenmesiyle elde edildiği görülmektedir.

Tablo 3.3 – 3.7'de TiB_n (n=1-15) topakları için elde edilen yapıların spin çarpanları (S), nokta grupları (NG), elektronik durumları (ED), atom başına bağlanma enerjileri (E_b), HOMO enerjileri, LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}), Ti atomu üzerindeki toplam yük miktarı, minimum (f_{min}) ve maksimum (f_{max}) frekans değerleri gösterildi. Parantez içerisinde verilen değerler negatif frekans modlarının sayılarını göstermektedir. Negatif frekansların olması bu topakların yarı kararlı geometrilerde olduklarını göstermektedir. Yapının potansiyel enerji çukurunda

minimuma inmemiş veya enerji çukuru etrafında bir yerde olabileceği söylenebilir. Tablodan da görüldüğü gibi TiB_{12} topağının dışındaki en kararlı izomerlerde negatif frekans modlarına rastlanılmadı. Negatif frekans modlarının gözlendiği geometriler dikkate alınmazsa, elde edilen TiB_n (n=1-15) topaklarında ki frekans değerlerinin 24 – 2941 cm^{-1} aralığında değiştiği söylenebilir. Tablodaki en düşük enerjili yapıların spin çarpanlarına bakıldığında TiB topağının daha önceki TiB [140] çalışmasında ve Ti atomuyla aynı grupta yer alan Zr atomunun bulunduğu ZrB [73] topağında olduğu gibi sextet (S=6) durumda olduğu gözlendi. Bununla birlikte en kararlı yapılardan TiB_4 ve TiB_6 topaklarının triplet, diğer düşük enerjili yapıların ise singlet ve dublet durumlarında bulunduğu belirlendi. Ayrıca en kararlı yapılardan n=2, 10 ve 14 topakları C_{2V}, n=7 topağı C_2 ve diğer en kararlı yapılar ise C_S simetrisinde elde edildi. En kararlı yapılara ilaveten diğer izomerlerde C_S, C_2, C_3, C_8, C_{2V}, C_{5V} ve C_{7V} simetrilerine sahip geometriler bulunmaktadır. Topakların HOMO-LUMO enerji aralıklarına baktığımızda en yüksek değer (3.858 eV) sekiz B atomunun oluşturduğu halkanın merkezinde Ti atomunun yer aldığı tekerlek biçimindeki, TiB_8-XI topağında gözlendi. Tekerlek biçimindeki TiB_9-IV (3.406 eV) ve TiB_{10}-III (3.108 eV) yapıları da TiB_n topaklarında elde edilen diğer izomerlere kıyasla yüksek HOMO-LUMO enerji aralıklarına sahiptir. Tekerlek biçimindeki bu yapıların kimyasal sertliklerinin diğer yapılara göre daha yüksek olduğu ve kimyasal reaksiyona girme eğilimlerinin daha düşük olduğu söylenebilir. En düşük HOMO-LUMO enerji aralığı (0.822 eV) tekerlek biçimindeki yapının sol tarafına, altı B atomu eklenmesiyle elde edilen ve düzlemsel dizilimdeki kapı anahtarına benzeyen geometride (TiB_{14}-X) gözlendi. TiB_{11}-X (-0.123 e), TiB_{14}-XV (-0.047 e) ve TiB_{15}-XIV (-0.232 e) izomerleri dışındaki yapılarda Ti atomu üzerindeki toplam yük pozitiftir. Bu izomerlerin dışındaki topaklarda Ti atomu elektron verici davranış göstermektedir.

Tablo 3.3. TiB_n (n=1-6) topakları için hesaplanan nicelikler

İzo	S	NG	ED	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
1-I	6	$C_{\infty V}$		-1.943	-4.720	-1.833	2.887	0.331	621	
2-I	1	C_{2V}	$^1A_1$	-2.829	-5.655	-3.053	2.602	0.336	594	1143
2-II	1	C_S	$^1A'$	-2.079	-4.518	-3.256	1.262	1.295	24	1053
2-III	1	C_S	$^1A'$	-1.729	-4.949	-3.215	1.734	0.504	68	622
3-I	2	C_S	^2A	-3.405	-5.688	-2.878	2.810	0.461	185	1212
3-II	4	C_S	^4A	-3.233	-4.921	-2.711	2.210	0.438	164	1134
3-III	4	C_S	$^4A''$	-3.193	-5.650	-2.922	2.729	0.613	153	1158
3-IV	4	C_S	$^4A''$	-3.032	-5.000	-3.350	1.650	0.767	74	2941
3-V	2	C_S	$^2A''$	-2.929	-5.315	-3.443	1.872	0.442	105	1282
3-VI	2	C_S	$^2A'$	-2.771	-4.383	-3.262	1.121	1.255	73	1498
3-VII	4	C_S	$^4A''$	-2.218	-5.522	-3.136	2.386	1.290	151[(1)]	1177
4-I	3	C_S	^3A	-3.655	-5.159	-2.880	2.280	0.863	165	1275
4-II	1	C_S	^1A	-3.497	-5.081	-2.754	2.326	0.476	203	1057
4-III	1	C_S	^1A	-3.478	-5.610	-3.314	2.296	0.631	115	1321
4-IV	1	C_S	^1A	-3.472	-4.880	-3.391	1.489	0.771	122	1259
4-V	1	C_{2V}	^1A	-3.460	-4.738	-2.764	1.974	0.364	404[(1)]	1053
4-VI	1	C_S	$^1A'$	-3.427	-5.248	-3.701	1.547	0.720	106[(1)]	1424
4-VII	1	C_{2V}	$^1A'$	-3.259	-4.809	-3.501	1.308	0.836	74	1246
4-VIII	7	C_S	^7A	-3.063	-4.676	-2.861	1.815	0.431	137	989
4-IX	1	C_S	$^1A'$	-2.873	-4.916	-3.694	1.222	1.021	76	1195
4-X	1	C_S	^1A	-2.098	-5.481	-4.553	0.928	2.819	49[(2)]	987
5-I	2	C_S	$^2A''$	-3.848	-5.382	-3.101	2.280	0.372	185	1140
5-II	4	C_S	^4A	-3.841	-5.341	-2.864	2.477	0.453	114	1181
5-III	2	C_S	^2A	-3.799	-5.310	-3.399	1.911	0.555	208	1134
5-IV	2	C_{2V}	^2A	-3.738	-4.644	-2.456	2.188	0.264	211	1029
5-V	2	C_S	^2A	-3.718	-5.748	-3.320	2.428	1.292	160	1286
5-VI	2	C_S	^2A	-3.684	-6.169	-3.351	2.818	0.756	109	1407
5-VII	6	C_S	^6A	-3.674	-4.956	-2.786	2.170	1.045	94	1192
5-VIII	2	C_S	$^2A''$	-3.577	-5.211	-2.830	2.381	0.634	103[(1)]	1178
5-IX	2	C_S	$^2A''$	-2.668	-5.956	-4.211	1.745	0.745	47[(1)]	1303
6-I	3	C_S	^3A	-4.100	-5.594	-3.151	2.443	0.712	124	1242
6-II	1	C_S	^1A	-4.079	-5.526	-3.373	2.153	0.382	87	1246
6-III	1	C_2	^1A	-4.043	-5.651	-3.511	2.139	0.462	336[(1)]	1213
6-IV	1	C_S	^1A	-4.017	-5.905	-3.724	2.181	0.678	194	1268
6-V	5	C_S	^5A	-3.959	-4.684	-3.016	1.668	0.771	116[(1)]	1232
6-VI	1	C_{5V}	^1A	-3.956	-5.562	-3.187	2.376	0.805	384	1086
6-VII	1	C_S	^1A	-3.940	-5.177	-3.353	1.824	1.493	125	1368
6-VIII	1	C_S	^1A	-3.938	-5.166	-3.269	1.897	0.369	232	1150
6-IX	1	C_S	^1A	-3.929	-5.427	-3.271	2.157	0.542	113[(1)]	1068
6-X	1	C_S	$^1A'$	-3.870	-6.557	-3.905	2.652	0.543	87	1499
6-XI	1	C_S	^1A	-3.866	-5.221	-3.347	1.874	1.460	103	1326
6-XII	1	C_S	^1A	-3.853	-6.607	-3.956	2.651	0.530	116[(1)]	1532
6-XIII	1	C_S	^1A	-3.831	-6.143	-3.693	2.450	0.715	133	1401
6-XIV	1	C_S	^1A	-3.829	-6.010	-3.817	2.193	0.912	96	1373
6-XV	1	C_S	^1A	-3.452	-6.294	-4.053	2.241	0.812	58	1245
6-XVI	1	C_S	^1A	-3.408	-6.490	-4.517	1.972	0.272	83[(3)]	1234
6-XVII	1	C_S	$^1A'$	-3.314	-5.805	-3.756	2.049	1.456	75	1178

Tablo 3.4. TiB_n (n=7-9) topakları için hesaplanan nicelikler

İzo	S	NG	ED	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
7-I	2	C_2	^2A	-4.346	-5.820	-3.053	2.766	0.732	117	1153
7-II	2	C_S	^2A	-4.223	-5.630	-3.182	2.447	1.276	115	1477
7-III	2	C_S	^2A	-4.208	-5.959	-3.212	2.747	0.460	184	1281
7-IV	2	C_S	^2A	-4.195	-6.144	-3.343	2.801	0.630	204	1379
7-V	2	C_{2V}	^2A	-4.162	-5.890	-3.195	2.694	0.401	157	1301
7-VI	2	C_S	^2A	-4.130	-5.638	-3.407	2.231	1.599	80	1344
7-VII	2	C_S	^2A	-4.054	-5.689	-3.117	2.571	0.410	61	1178
7-VIII	2	C_S	^2A	-3.976	-6.069	-3.872	2.197	0.645	96	1282
7-IX	2	C_S	^2A	-3.976	-5.720	-3.567	2.153	1.259	35	1283
7-X	2	C_S	^2A	-3.961	-5.832	-3.688	2.144	1.712	96	1353
7-XI	2	C_S	$^2A´$	-3.928	-6.305	-4.558	1.747	0.451	$122^{(1)}$	1544
8-I	1	C_S	^1A	-4.385	-5.282	-3.129	2.153	0.461	149	1376
8-II	1	C_S	^1A	-4.381	-5.850	-3.165	2.685	0.575	$130^{(1)}$	1344
8-III	1	C_{7V}	^1A	-4.327	-5.149	-3.711	1.437	0.258	240	1346
8-IV	1	C_S	^1A	-4.313	-5.764	-2.789	2.975	0.915	337	1167
8-V	1	C_S	^1A	-4.287	-5.618	-2.838	2.780	0.441	183	1202
8-VI	1	C_S	^1A	-4.284	-6.334	-4.889	1.445	0.810	239	1522
8-VII	1	C_S	^1A	-4.256	-6.187	-3.129	3.058	0.642	86	1400
8-VIII	1	C_S	^1A	-4.242	-4.970	-3.505	1.466	2.157	79	1458
8-IX	1	C_S	^1A	-4.234	-5.707	-3.795	1.911	0.709	102	1245
8-X	3	C_S	^3A	-4.219	-5.323	-3.378	1.945	1.097	69	1370
8-XI	5	C_S	$^5A´$	-4.213	-6.710	-2.851	3.858	1.401	$316^{(1)}$	1266
8-XII	1	C_S	^1A	-4.155	-5.314	-3.066	2.248	0.398	128	1130
8-XIII	1	C_S	^1A	-4.145	-5.599	-3.298	2.302	1.760	59	1595
8-XIV	1	C_S	^1A	-4.050	-5.566	-3.577	1.989	0.083	89	1273
8-XV	1	C_S	^1A	-4.032	-5.610	-3.688	1.922	0.626	154	1280
8-XVI	1	C_S	^1A	-3.977	-5.348	-3.685	1.663	2.569	$65^{(1)}$	1336
9-I	2	C_S	^2A	-4.469	-5.100	-3.117	1.982	0.811	160	1175
9-II	2	C_S	^2A	-4.435	-5.907	-3.640	2.266	0.529	194	1409
9-III	2	C_S	^2A	-4.431	-6.729	-4.971	1.758	1.005	106	1537
9-IV	4	C_S	$^4A´$	-4.430	-6.836	-3.430	3.406	0.957	$215^{(2)}$	1478
9-V	4	C_S	^4A	-4.416	-5.987	-3.339	2.648	0.483	187	1409
9-VI	2	C_S	^2A	-4.405	-5.657	-3.527	2.130	1.177	99	1310
9-VII	4	C_8	^4A	-4.396	-5.056	-2.798	2.258	0.275	117	1605
9-VIII	2	C_S	$^2A´´$	-4.391	-5.991	-3.573	2.417	0.812	102	1280
9-IX	2	C_S	^2A	-4.323	-5.079	-2.865	2.214	0.460	152	1315
9-X	2	C_S	^2A	-4.262	-5.123	-2.744	2.379	0.217	$107^{(1)}$	1210
9-XI	2	C_S	^2A	-4.259	-5.281	-3.801	1.480	1.444	62	1310
9-XII	6	C_{2V}	^6A	-4.241	-5.164	-3.221	1.943	1.259	126	1362
9-XIII	2	C_S	^2A	-4.228	-5.746	-4.021	1.725	0.525	115	1218
9-XIV	2	C_S	^2A	-4.161	-6.267	-4.212	2.054	1.147	98	1417
9-XV	2	C_S	^2A	-4.017	-5.158	-3.471	1.687	1.880	$59^{(2)}$	1376

Tablo 3.5. TiB_n (n=10 ve 11) topakları için hesaplanan nicelikler

İzo	S	NG	ED	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
10-I	1	C_{2V}	^1A	-4.557	-5.492	-3.198	2.294	0.642	188	1300
10-II	1	C_S	^1A	-4.522	-5.804	-3.160	2.644	0.641	166	1462
10-III	3	C_2	^3A	-4.496	-7.048	-3.939	3.108	0.723	89	1665
10-IV	1	C_S	^1A	-4.474	-6.079	-4.049	2.029	0.645	94	1446
10-V	1	C_S	^1A	-4.471	-6.097	-3.998	2.099	0.363	76	1469
10-VI	1	C_S	^1A	-4.461	-5.009	-3.120	1.889	0.819	282	1196
10-VII	1	C_S	^1A	-4.453	-6.047	-4.313	1.734	0.626	152	1416
10-VIII	1	C_S	^1A	-4.449	-6.001	-3.849	2.152	0.401	196	1370
10-IX	1	C_S	^1A	-4.416	-5.811	-3.562	2.249	0.955	96	1542
10-X	1	C_S	^1A	-4.408	-5.449	-3.474	1.975	0.780	149	1313
10-XI	1	C_S	^1A	-4.404	-5.495	-3.906	1.589	1.251	74	1501
10-XII	1	C_S	^1A	-4.398	-5.179	-3.786	1.392	1.310	78	1486
10-XIII	1	C_S	^1A	-4.378	-5.755	-3.082	2.673	0.303	174	1218
10-XIV	1	C_2	^1A	-4.327	-5.224	-2.996	2.228	0.401	288	1106
10-XV	1	C_S	^1A	-4.312	-5.183	-3.606	1.577	1.525	59	1383
10-XVI	1	C_S	^1A	-4.244	-5.377	-3.888	1.490	0.140	$191^{(1)}$	1240
10-XVII	3	C_S	$^3A''$	-3.696	-5.941	-4.939	1.003	2.695	$38^{(3)}$	1156
11-I	2	C_S	^2A	-4.589	-5.574	-3.710	1.865	0.717	116	1326
11-II	2	C_2	^2A	-4.567	-5.634	-3.527	2.108	0.849	93	1339
11-III	2	C_S	$^2A'$	-4.556	-5.520	-3.285	2.235	0.835	$92^{(1)}$	1343
11-IV	2	C_S	^2A	-4.550	-6.257	-4.267	1.990	0.908	105	1454
11-V	2	C_S	^2A	-4.538	-6.082	-3.497	2.585	0.849	107	1372
11-VI	4	C_S	^4A	-4.521	-4.950	-3.037	1.913	0.983	54	1463
11-VII	2	C_S	^2A	-4.515	-5.711	-3.806	1.905	0.370	$92^{(2)}$	1527
11-VIII	2	C_S	^2A	-4.496	-5.197	-2.880	2.317	0.585	215	1254
11-IX	2	C_S	^2A	-4.487	-5.255	-2.957	2.298	0.255	222	1182
11-X	2	C_S	^2A	-4.457	-6.062	-3.560	2.502	-0.123	142	1240
11-XI	2	C_S	^2A	-4.455	-5.537	-3.455	2.083	0.487	53	1474
11-XII	2	C_S	^2A	-4.443	-5.736	-3.631	2.105	1.935	63	1507
11-XIII	2	C_S	^2A	-4.440	-5.482	-2.857	2.625	0.188	133	1173
11-XIV	2	C_S	^2A	-4.439	-6.595	-4.143	2.452	0.661	$116^{(2)}$	1746
11-XV	2	C_S	^2A	-4.420	-5.439	-3.349	2.090	1.501	45	1340
11-XVI	2	C_S	^2A	-4.409	-5.107	-2.832	2.275	0.264	187	1107
11-XVII	2	C_2	^2A	-4.386	-6.163	-3.821	2.342	0.967	72	1350
11-XVIII	2	C_S	^2A	-4.375	-5.552	-2.816	2.736	0.140	144	1170
11-XIX	2	C_S	^2A	-4.358	-4.792	-2.679	2.113	0.194	32	1016

Tablo 3.6. TiB_n (n=12-14) topakları için hesaplanan nicelikler

İzo	S	NG	ED	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
12-I	1	C_S	^1A	-4.647	-5.916	-4.378	1.538	0.447	166$^{(1)}$	1448
12-II	1	C_S	^1A	-4.637	-5.889	-4.168	1.721	0.613	80	1402
12-III	1	C_S	^1A	-4.616	-5.476	-2.907	2.569	0.814	322	1193
12-IV	1	C_S	^1A	-4.590	-5.412	-3.576	1.836	0.491	128	1232
12-V	1	C_S	^1A	-4.566	-6.263	-4.642	1.622	1.180	79	1599
12-VI	1	C_2	^1A	-4.554	-6.568	-4.471	2.097	0.198	74	1354
12-VII	1	C_2	^1A	-4.554	-5.529	-4.065	1.464	0.830	227$^{(1)}$	1237
12-VIII	1	C_{2V}	$^1A´$	-4.545	-6.130	-5.019	1.112	2.506	60$^{(2)}$	1556
12-IX	1	C_S	^1A	-4.534	-5.819	-2.806	3.013	0.356	61	1316
12-X	1	C_S	^1A	-4.533	-6.224	-3.830	2.394	0.778	135	1484
12-XI	1	C_S	^1A	-4.529	-5.139	-3.443	1.696	2.025	78	1532
12-XII	1	C_S	^1A	-4.506	-5.568	-3.780	1.789	0.393	121	1453
12-XIII	1	C_S	^1A	-4.505	-5.425	-4.026	1.399	1.307	43$^{(1)}$	1285
12-XIV	1	C_S	$^1A´$	-4.470	-5.073	-3.230	1.842	0.228	216	1253
12-XV	1	C_S	^1A	-4.441	-5.742	-4.009	1.734	0.482	85	1278
12-XVI	1	C_S	^1A	-4.439	-5.535	-3.586	1.949	0.283	74	1436
12-XVII	1	C_S	^1A	-4.436	-5.694	-3.358	2.336	0.358	192$^{(1)}$	1263
12-XVIII	1	C_2	^1A	-4.436	-5.398	-3.519	1.880	1.655	121	1319
12-XIX	3	C_2	^3A	-4.375	-6.607	-3.963	2.644	1.102	112$^{(1)}$	1673
12-XX	1	C_3	^1A	-4.350	-4.372	-3.527	0.845	0.764	179	2040
13-I	2	C_S	^2A	-4.714	-5.876	-3.199	2.678	0.631	233	1308
13-II	2	C_S	^2A	-4.695	-5.925	-3.671	2.254	0.464	185	1362
13-III	2	C_S	^2A	-4.619	-6.361	-3.958	2.403	0.243	75	1472
13-IV	2	C_S	^2A	-4.611	-5.466	-3.398	2.068	0.501	184	1310
13-V	2	C_S	^2A	-4.601	-6.205	-3.517	2.688	0.312	72	1382
13-VI	2	C_S	^2A	-4.578	-5.922	-3.922	1.200	1.747	72	1329
13-VII	2	C_S	^2A	-4.548	-5.627	-3.784	1.844	2.361	34	1271
13-VIII	2	C_2	^2A	-4.488	-5.679	-3.756	1.922	2.013	31	1534
13-IX	2	C_S	^2A	-4.445	-5.423	-3.482	1.941	0.551	100$^{(1)}$	1272
13-X	2	C_S	^2A	-4.392	-5.701	-3.586	2.115	0.816	240	1121
13-XI	2	C_S	$^2A´$	-4.376	-6.379	-4.582	1.797	2.576	38$^{(1)}$	1540
13-XII	2	C_S	$^2A´$	-4.349	-6.640	-4.061	2.579	3.007	60$^{(1)}$	1405
14-I	1	C_{2V}	^1A	-4.738	-6.103	-3.561	2.542	0.412	132	1517
14-II	1	C_S	^1A	-4.653	-6.074	-3.856	2.217	0.481	133	1463
14-III	1	C_S	^1A	-4.570	-5.482	-3.514	1.968	2.749	91	1522
14-IV	1	C_S	^1A	-4.569	-5.225	-3.606	1.619	2.330	78	1554
14-V	1	C_2	^1A	-4.569	-6.248	-4.524	1.723	0.640	57$^{(1)}$	1561
14-VI	1	C_S	^1A	-4.565	-6.285	-4.137	2.148	1.117	139	1433
14-VII	1	C_S	^1A	-4.560	-5.681	-3.960	1.721	0.937	46	1552
14-VIII	1	C_S	^1A	-4.560	-6.016	-3.820	2.195	1.040	83	1472
14-IX	1	C_S	^1A	-4.518	-5.816	-3.812	2.005	0.283	56	1289
14-X	1	C_{2V}	$^1A´$	-4.515	-6.101	-5.279	0.822	3.148	111$^{(2)}$	1310
14-XI	1	C_2	^1A	-4.508	-5.476	-3.609	1.867	0.297	111$^{(1)}$	1499
14-XII	1	C_S	^1A	-4.508	-5.546	-3.762	1.784	1.405	55	1294
14-XIII	1	C_S	$^1A´$	-4.505	-6.326	-5.234	1.092	2.851	46$^{(1)}$	1649
14-XIV	1	C_S	^1A	-4.481	-5.665	-3.473	2.192	0.085	117$^{(1)}$	1325
14-XV	1	C_2	^1A	-4.468	-6.332	-4.005	2.327	-0.047	143	1411
14-XVI	1	C_S	^1A	-4.367	-6.264	-5.096	1.168	1.654	91$^{(1)}$	1183
14-XVII	1	C_2	^1A	-4.239	-5.829	-4.713	1.116	0.413	66	1376

Tablo 3.7. TiB_{15} topakları için hesaplanan nicelikler

İzo	S	NG	ED	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
15-I	2	C_S	^2A	-4.738	-5.646	-3.687	1.958	0.470	142	1455
15-II	2	C_S	^2A	-4.712	-4.873	-3.433	1.441	0.791	186	1234
15-III	2	C_S	^2A	-4.698	-5.314	-3.497	1.817	0.981	185	1339
15-IV	2	C_S	^2A	-4.678	-6.052	-3.417	2.635	0.425	86	1592
15-V	2	C_2	^2A	-4.631	-5.950	-3.134	2.816	0.100	101	1461
15-VI	2	C_S	$^2A´$	-4.624	-6.432	-5.370	1.062	2.769	$68^{(2)}$	1550
15-VII	2	C_S	^2A	-4.622	-5.566	-3.744	1.822	1.433	56	1338
15-VIII	2	C_S	^2A	-4.615	-5.486	-3.681	1.804	1.173	51	1307
15-IX	2	C_S	^2A	-4.582	-5.459	-3.503	1.956	0.588	145	1398
15-X	2	C_S	^2A	-4.555	-5.439	-3.093	2.345	0.595	222	1125
15-XI	2	C_S	^2A	-4.551	-5.696	-3.055	2.641	0.739	81	1129
15-XII	2	C_S	$^2A´´$	-4.548	-6.395	-4.664	1.731	2.580	41	1664
15-XIII	2	C_S	^2A	-4.544	-5.199	-3.207	1.992	0.787	129	1227
15-XIV	2	C_S	^2A	-4.519	-5.775	-3.772	2.003	-0.232	$37^{(1)}$	1385
15-XV	2	C_S	^2A	-4.510	-5.279	-3.482	1.796	0.511	53	1292
15-XVI	2	C_S	^2A	-4.389	-5.834	-4.315	1.519	2.763	$57^{(1)}$	1558

Tablo 3.8 ve 3.9'da TiB_n (n=1-15) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}) ve B-B (R_{B-B}) mesafeleri gösterilmektedir. TiB topağındaki Ti ile B atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.043 Å iken diğer metal-bor yapılarından Al [67], Fe [72] ve Zr [73] atomları içeren durumlar için bağ uzunlukları sırasıyla 1.954 Å, 1.723 Å ve 2.183 Å olarak elde edilmiştir. TiB_n (n=1-15) yapılarında Ti-B atomları arasındaki uzunluklar 1.865 – 2.474 Å aralığında değişmektedir. Ayrıca TiB_{11}-XIV ve TiB_{12}-XIX izomerlerinde Ti-B atomları arasında bağ yapamayacak kadar mesafe büyük olmakla birlikte, bu yapılarda en kısa Ti-B mesafeleri 2.655 Å ve 2.576 Å'dur. Topaklarda B-B atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları ise 1.499 – 1.668 Å aralığındadır. Lineer geometrideki TiB_2-III topağında bor atomlarının birbiri ile bağ yapmamasından dolayı B-B mesafesi 3.764 Å olarak kaydedildi (Tablo 3.8).

Tablo 3.8. TiB_n (n=1-13) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}) ve B-B (R_{B-B}) mesafeleri

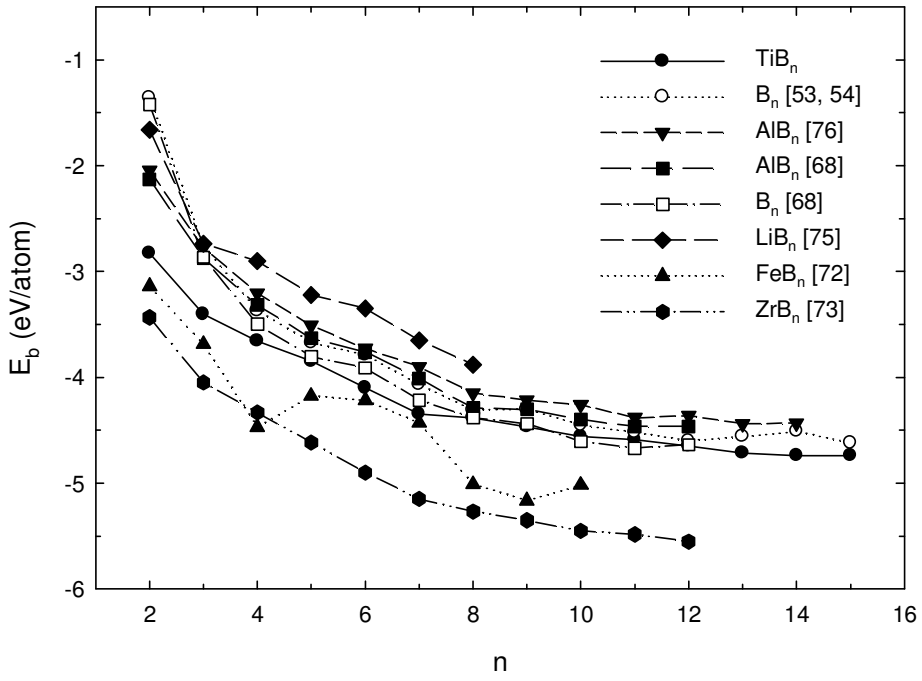
İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)
1-I	2.043		7-VII	2.125	1.602	11-I	2.279	1.540
2-I	1.945	1.531	7-VIII	2.078	1.568	11-II	2.226	1.562
2-II	1.865	1.668	7-IX	2.229	1.530	11-III	2.223	1.568
2-III	1.882	3.764	7-X	2.074	1.513	11-IV	2.198	1.525
3-I	2.041	1.528	7-XI	2.117	1.526	11-V	2.095	1.544
3-II	2.133	1.551	8-I	2.234	1.527	11-VI	2.120	1.537
3-III	2.041	1.539	8-II	2.068	1.543	11-VII	2.284	1.510
3-IV	2.284	1.513	8-III	2.065	1.546	11-VIII	2.249	1.568
3-V	2.026	1.527	8-IV	2.110	1.615	11-IX	2.134	1.589
3-VI	2.121	1.524	8-V	1.980	1.572	11-X	2.254	1.535
3-VII	1.871	1.558	8-VI	2.301	1.543	11-XI	2.010	1.536
4-I	2.090	1.536	8-VII	2.028	1.532	11-XII	2.066	1.528
4-II	1.972	1.577	8-VIII	1.989	1.519	11-XIII	2.085	1.587
4-III	2.032	1.541	8-IX	2.114	1.570	11-XIV	2.655	1.502
4-IV	2.059	1.533	8-X	2.057	1.531	11-XV	2.019	1.523
4-V	2.059	1.592	8-XI	2.114	1.618	11-XVI	2.150	1.607
4-VI	2.019	1.529	8-XII	1.947	1.561	11-XVII	2.169	1.541
4-VII	1.970	1.606	8-XIII	1.974	1.512	11-XVIII	2.074	1.574
4-VIII	2.099	1.631	8-XIV	2.054	1.565	11-XIX	2.104	1.660
4-IX	1.970	1.621	8-XV	2.120	1.542	12-I	2.294	1.507
4-X	1.988	1.647	8-XVI	2.166	1.509	12-II	2.235	1.524
5-I	2.024	1.592	9-I	2.164	1.568	12-III	2.172	1.580
5-II	2.153	1.555	9-II	2.180	1.523	12-IV	2.170	1.578
5-III	2.163	1.549	9-III	2.345	1.528	12-V	2.250	1.520
5-IV	2.143	1.668	9-IV	2.252	1.541	12-VI	2.163	1.541
5-V	1.877	1.521	9-V	2.276	1.538	12-VII	2.239	1.561
5-VI	2.051	1.500	9-VI	2.122	1.557	12-VIII	2.192	1.526
5-VII	2.212	1.555	9-VII	2.109	1.518	12-IX	2.131	1.549
5-VIII	2.325	1.585	9-VIII	2.119	1.562	12-X	2.080	1.506
5-IX	1.977	1.543	9-IX	2.039	1.543	12-XI	1.941	1.507
6-I	2.143	1.576	9-X	2.155	1.575	12-XII	2.057	1.517
6-II	2.048	1.561	9-XI	2.010	1.524	12-XIII	2.075	1.574
6-III	2.033	1.557	9-XII	2.287	1.538	12-XIV	2.101	1.576
6-IV	2.194	1.541	9-XIII	2.198	1.575	12-XV	2.142	1.547
6-V	2.270	1.546	9-XIV	2.024	1.541	12-XVI	2.012	1.537
6-VI	2.135	1.628	9-XV	2.082	1.513	12-XVII	2.002	1.539
6-VII	1.901	1.503	10-I	2.273	1.537	12-XVIII	2.061	1.540
6-VIII	2.009	1.552	10-II	2.225	1.524	12-XIX	2.576	1.517
6-IX	1.977	1.617	10-III	2.474	1.529	12-XX	2.130	1.576
6-X	2.078	1.513	10-IV	2.156	1.523	13-I	2.279	1.549
6-XI	1.866	1.512	10-V	2.127	1.521	13-II	2.264	1.548
6-XII	2.089	1.521	10-VI	2.117	1.540	13-III	2.166	1.534
6-XIII	2.049	1.507	10-VII	2.088	1.510	13-IV	2.113	1.549
6-XIV	1.980	1.505	10-VIII	2.015	1.535	13-V	2.043	1.547
6-XV	2.037	1.535	10-IX	2.017	1.526	13-VI	2.153	1.522
6-XVI	2.082	1.537	10-X	1.950	1.548	13-VII	2.162	1.537
6-XVII	1.978	1.573	10-XI	1.979	1.523	13-VIII	2.141	1.521
7-I	2.286	1.572	10-XII	2.042	1.519	13-IX	2.142	1.566
7-II	2.052	1.528	10-XIII	2.152	1.561	13-X	2.109	1.567
7-III	2.145	1.536	10-XIV	2.048	1.616	13-XI	2.226	1.529
7-IV	2.245	1.521	10-XV	1.907	1.507	13-XII	2.020	1.532
7-V	2.037	1.549	10-XVI	1.921	1.566			
7-VI	2.010	1.512	10-XVII	2.363	1.604			

Tablo 3.9. TiB_n (n=14 ve 15) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}) ve B-B (R_{B-B}) mesafeleri

İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)
14-I	2.255	1.517	14-XII	2.031	1.568	15-VI	2.160	1.531
14-II	2.161	1.521	14-XIII	2.219	1.505	15-VII	2.129	1.551
14-III	2.022	1.511	14-XIV	2.085	1.528	15-VIII	2.066	1.574
14-IV	2.062	1.513	14-XV	2.163	1.545	15-IX	2.183	1.528
14-V	2.161	1.511	14-XVI	2.384	1.559	15-X	2.098	1.593
14-VI	2.317	1.522	14-XVII	2.141	1.551	15-XI	2.070	1.607
14-VII	2.014	1.504	15-I	2.277	1.518	15-XII	2.121	1.519
14-VIII	2.086	1.536	15-II	2.289	1.564	15-XIII	2.070	1.582
14-IX	2.129	1.545	15-III	2.256	1.538	15-XIV	2.187	1.557
14-X	2.030	1.560	15-IV	2.235	1.509	15-XV	2.116	1.530
14-XI	2.033	1.503	15-V	2.250	1.518	15-XVI	2.145	1.499

Şekil 3.11'de TiB_n (n=2-15) yapılarının en düşük enerjili izomerleri için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b) görülmektedir. Burada kullanılan değerler denklem (2.44) ile elde edildi. Literatürden alınan bazı metal-B_n ve saf B_n topaklarının da atom başına bağlanma enerji değerleri ile karşılaştırıldı. Bağlanma enerjileri atom sayısının artmasıyla azalmaktadır. TiB_n topakları için n=2'den n=7'ye kadar hızlı bir azalma gözlendi. B_n topaklarında ise n=2'den n=8'e kadar enerji değerlerinde düşüş hızlı olmaktadır [53, 54]. Bu durum uyumlu bir değişimdir. Toplam atom sayısı göz önüne alındığında, benzer eğilimler ortaya çıkmış oldu. Saf B_n topaklarında atom sayısının artmasıyla azda olsa dalgalanma gözlendi. Ancak TiB_n (n=2-14) topaklarında TiB_{15} yapısının dışında devamlı bir azalma olduğu şekilden açıkça görülmektedir. Ayrıca Ti katkılı bor topaklarında atom başına bağlanma enerjisi B_n topaklarına göre daha düşüktür. Dolayısıyla B topaklarına Ti atomu katkılanmasının bağlanmayı güçlendirdiği söylenebilir. Diğer metal-B_n çalışmalarından Al [68, 76] ve Zr [73] atomlarının olduğu durumlarda benzer şekilde n=2'den n=7'ye veya n=8'e kadar enerji değerlerinde hızlı bir düşüş olmakla birlikte daha büyük topaklarda ise daha küçük dalgalanmalar gözlenmektedir. Topakta en fazla sekiz bor atomunun incelendiği LiB_n [75] yapılarında da atom sayısının artmasına bağlı olarak benzer eğilim göze çarpmaktadır. Fe içeren FeB_n (n=1-10) [72] topaklarında ise genelde azalma görülmesine rağmen n=5 ve n=10 yapılarında dalgalanma meydana gelmektedir. Bu dalgalanmalar diğer metal-B_n yapılarına kıyasla daha büyüktür. Li [75] ve Al [68, 76] atomlarının bor topaklarına katkılanmasıyla bağlanmanın genellikle zayıfladığı, Ti atomu katkılandığında ise Fe [72] ve Zr [73] atomlarında olduğu gibi güçlendirdiği anlaşılmaktadır. Şekil 3.11'de

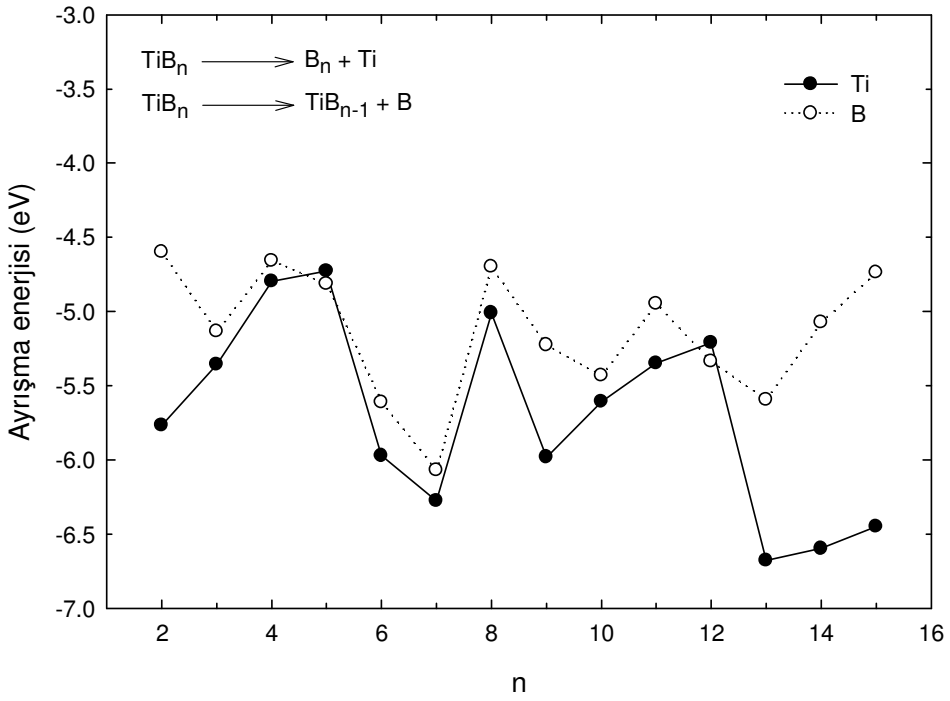
dikkat çeken bir nokta ise Ti içeren yapılarda herhangi bir n için gözlenen değer n+1 sayılı bor topağındakinden yukarıda seyrederken B_{12}-B_{15} topaklarında daha düşük enerjilidir. Bu tipik davranış sadece Ti katkılı durumda ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.11. Atom başına bağlanma enerjileri (E_b (eV/atom))

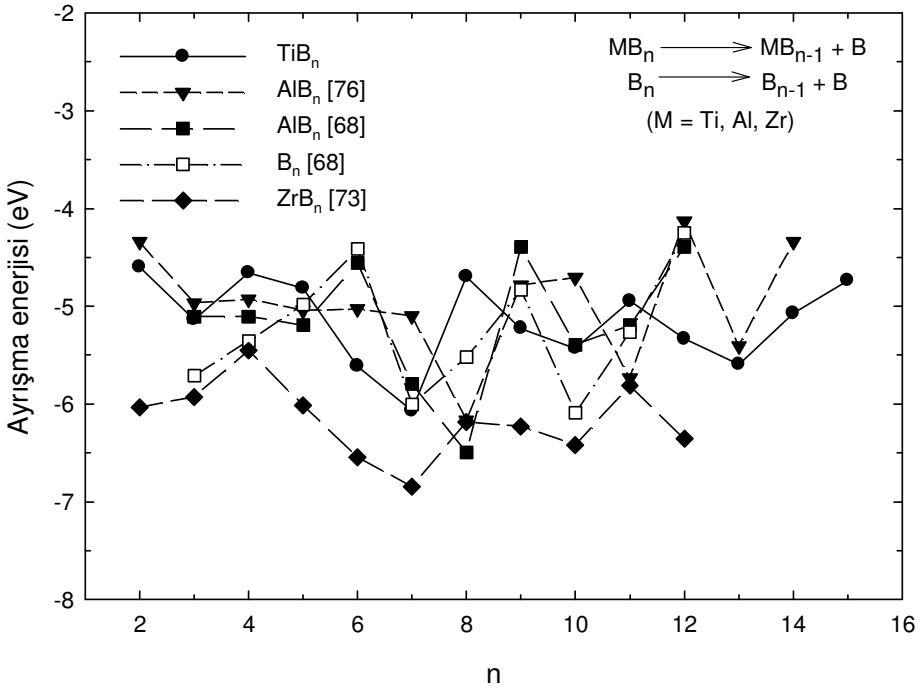
Şekil 3.12'de topakların toplam enerjileri üzerinden elde edilen Ti ve B atomu için ayrışma enerjileri (Ti veya bir B atomunu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji) görülmektedir. Buradaki ayrışma enerjileri sırasıyla denklem (2.46) ve (2.47) ile hesaplandı. TiB_n (n=2-15) topaklarında yapıdan Ti atomu koparmak için gerekli olan ayrışma enerjileri -4.726 eV ile -6.678 eV aralığında değişirken, bir B atomu koparmak için gerekli olan ayrışma enerjileri -4.599 eV ile -6.069 eV aralığında değişmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi topaktan Ti atomu koparmak için gerekli olan enerji değerleri B için gerekenden genelde daha fazladır. Özellikle TiB_7 ve TiB_{13} topaklarında ayrışma enerjisi değerleri her iki atom için komşu topaklara kıyasla düşüktür. Bu topaklardan Ti ve B atomu koparmak için daha yüksek enerji gerekmektedir. Ti atomunun kase yapının içine doğru yaklaşarak daha fazla B atomu ile etkileştiği, TiB_{14} (-6.597 eV) ve TiB_{15} (-6.450 eV) topaklarında da Ti atomunu

koparmak için gerekli olan ayrışma enerjisi düşüktür. TiB_8 topağında komşu topaklara kıyasla daha az enerji gerekmektedir. Bu durum, ayrışma enerjisini hesaplarken Ti ve B atomu koparmak için gerekli olan enerji değerlerinin düşük olduğu (değer olarak yüksek) TiB_7 topağının toplam enerjisinin kullanılmasından kaynaklanabilir. TiB_7 topaklarından itibaren kararlı yapıların üç boyutlu geometrilerde bulunduğu topaklarda, Ti atomu genellikle topağın üstünde ve ortasında yer alarak, yapıdaki bütün B atomlarıyla etkileşim içerisindedir. TiB_8 topağında Ti atomu topağın üzerinde yer almasının yanı sıra, topağın ortasında değilde biraz daha kenarda durduğu için, bütün B atomlarıyla tam bir etkileşim içerisinde değildir. Bu yüzden bu topaktan atom koparmak için gerekli olan enerji değerlerinin yüksek olmasından da kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca Ti atomunu koparmak için gerekli olan ayrışma enerjisi değerlerinde atom sayısının artmasıyla azalıp artan bir değişim gözlense de genel eğilim için değerlerin giderek azaldığı söylenebilir.



Şekil 3.12. Ayrışma enerjileri

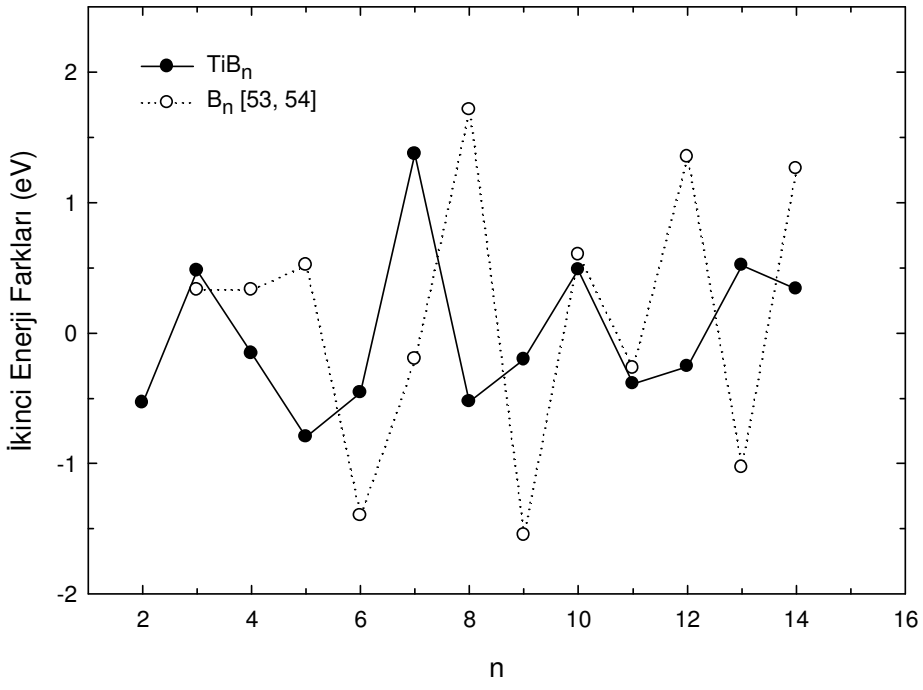
Şekil 3.13'de B atomu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji değerleri, saf B_n topakları ve bazı metal-B_n topakları ile karşılaştırmak için ayrıca gösterildi. TiB_n (n=2-15) topaklarındaki ayrışma enerjilerini B_n (n=3-12) [68] topaklarıyla kıyasladığımızda n=6, 7, 9 ve 12 topaklarının dışında daha yüksek olduğu görülmektedir. Böylelikle B_n [68] topaklarından B atomu koparmak genellikle TiB_n topaklarına göre daha zor olacaktır. TiB_n topaklarının yanı sıra AlB_n [68, 76] topakları içinde benzer durum söz konusudur. Bununla birlikte ZrB_n (n=2-12) [73] topaklarında ise bor atomunun ayrışma değerleri B_n (n=3-12) [68] topaklarından daha küçüktür. TiB_n topaklarını AlB_n (n=2-14) [76] yapıları ile kıyasladığımızda ise n=4, 5, 8 ve 11 topaklarının dışında genellikle ayrışma enerjilerinin daha küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca TiB_n ve ZrB_n [73] topaklarında n=3 topağından itibaren aynı yönelimler gözlenmektedir.



Şekil 3.13. Ayrışma enerjileri

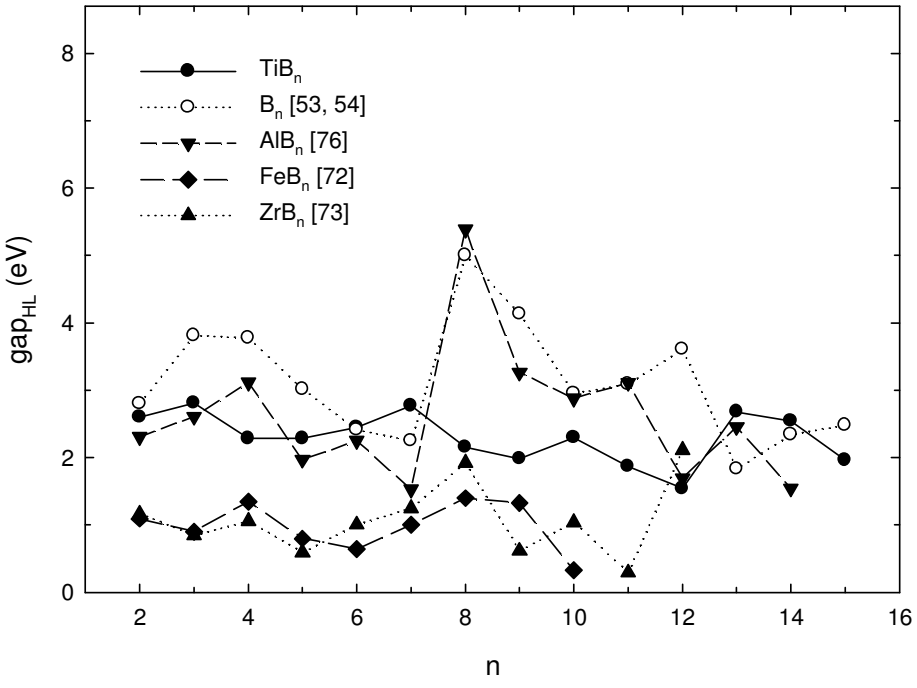
Topaklarda yapısal kararlılığın atom sayısına bağlı değişimini anlamak üzere ikinci enerji farkları incelendi. İkinci enerji farkları topaklarda bağıl kararlılığı belirlemede çoğu zaman kullanılan bir niceliktir. Kütle spektrometresi deneylerinde belirlenen bağıl çoklukla sık sık karşılaştırılır [72]. İkinci enerji farkları denklem (2.50) ile elde

edildi. Şekil 3.14'de atom topaklarında kararlılık fonksiyonuna karşılık gelen ikinci enerji farkları gösterilmekte ve buradaki maksimumlar bağıl olarak daha kararlı olan yapıları ifade etmektedir. İncelenen aralıkta kararlılığı komşu topaklara göre daha yüksek olan yapılar n=3, 7, 10 ve 13 topaklarıdır. Bu dört topaktan özellikle kafes geometrideki TiB_7 topağı yüksek kararlılığa sahiptir. Kararlılığı yüksek olan bu topaktan Ti veya B atomu koparmak diğer topaklara göre daha zordur. En yüksek ikinci enerji farkı değerine sahip olan kafes yapıdaki TiB_7 topağıyla, aynı geometrideki ZrB_7 topağının da ikinci enerji farkı grafiğine bakıldığında [73] bu yapının da TiB_7 topağına benzer şekilde maksimum değere sahip olduğu gözlendi. Ayrıca ZrB_n (n=1-12) topaklarında ikinci enerji farkı grafiğindeki diğer yüksek değerler bizim çalışmamızda olduğu gibi n=3 ve 10 topaklarında kaydedilmiştir [73]. İkinci enerji farkı değerlerini ayrışma enerjisi değerleri ile kıyasladığımızda her iki grafikte de TiB_7 ve TiB_{13} yapılarının yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. B_n (n=2-14) topaklarının ikinci enerji farkı değerlerine baktığımızda yüksek değerler düzlemsel geometrideki n=5, 8 ve kase geometrideki n=12, 14 topaklarında gözlenmektedir [53, 54].



Şekil 3.14. Kararlılık eğrisi

İncelenen TiB_n (n=2-15) yapılarında kararlılığı belirlemek için dikkat edilen diğer bir kıstas ise HOMO-LUMO (gap_{HL}) enerji aralıklarıdır. HOMO-LUMO enerji aralığı yüksek olan yapıların kimyasal sertliği yani kimyasal reaksiyona girme eğilimi daha düşüktür [169]. Şekil 3.15'de TiB_n topaklarının yanı sıra saf B_n topakları ve bazı metal-B_n topakları için gap_{HL} değerleri çizildi. HOMO-LUMO enerji aralıkları TiB_n (n=2-15) sistemleri için topak sayısına bağlı olarak artıp azalan bir değişim içerisindedir. Görüldüğü gibi n=3, 7, 10 ve 13 topakları komşu topaklara kıyasla yüksek enerji aralıklarına sahiptir. Yüksek gap_{HL} değerlerine sahip bu yapıların kimyasal reaksiyona girme eğilimleri diğer topaklara nazaran daha düşüktür. Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı ve gap_{HL} grafiklerine baktığımızda genellikle n=3, 7, 10 ve 13 topakları komşu topaklarına kıyasla daha yüksek enerji değerlerine sahiptir. Bu yapılar TiB_n (n=2-15) topaklarında kararlılığı yüksek olan yapılara karşılık gelmektedir. Bu dört topaktan özellikle kafes geometrideki TiB_7 topağı genellikle maksimum değerlere sahiptir. Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı ve gap_{HL} grafiklerinde elde edilen uyumlu sonuçlara dayanarak incelediğimiz TiB_n (n=2-15) sistemleri içinde TiB_7 topağının sihirli (magic) topak olduğu sonucu çıkarılabilir.

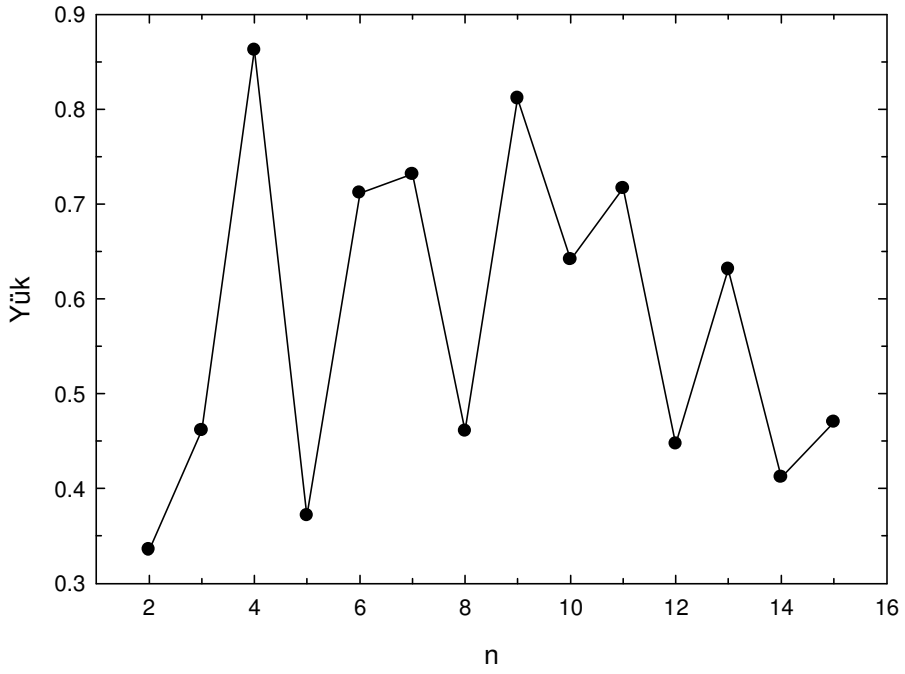


Şekil 3.15. HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL})

Ayrıca TiB_n (n=2-15) sistemleri için elde edilen HOMO-LUMO enerji aralıklarını B_n [53, 54] topakları ile kıyasladığımızda n=6, 7, 13 ve 14 yapılarının dışında Ti atomunun B_n topaklarına katkılanmasının, HOMO-LUMO enerji aralıklarını (kimyasal reaksiyona girme eğilimlerini) azalttığı gözlendi. Benzer şekilde AlB_n (n=2-14) topaklarında da n=8, 11 ve 13 yapılarının haricinde metal atomlarından Al atomunun B_n topaklarına katkılanması HOMO-LUMO enerji aralıklarını azaltmıştır [76]. Bununla birlikte FeB_n (n=2-10) [72] ve ZrB_n (n=2-12) [73] topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığı değerleri genellikle grafiğin alt taraflarında yer almaktadır. B_n ve diğer metal-B_n sistemlerinden daha düşük enerji aralıklarına sahiptir. Ayrıca FeB_n [72] ve ZrB_n [73] topakları için genellikle benzer yönelimler gözlenmektedir. Görüldüğü gibi B_n [53, 54] topaklarına geçiş metallerinden Fe [72] ve Zr [73] atomlarının katkılanması HOMO-LUMO enerji aralıklarını azaltmakta, Ti ve Al [76] atomlarının katkılanması ise bazı topaklarda arttırmaktadır.

Şekil 3.16'da topak içerisinde Ti atomunun sahip olduğu yük miktarının büyüklüğe bağlı değişimi gösterilmektedir. Ti atomu üzerindeki yük, bütün topaklarda pozitiftir. Ti atomu elektron verici durumdadır. Topaktaki B atomu sayısının artışına bağlı olarak artıp azalan bir davranış gözlenmektedir. Atomlar arası yük geçişinin topaktaki kararlılığa etki ettiği söylenebilir. Yük geçişlerinin büyük olması dayanıklı hibritleşme olduğunu, buna bağlı olarak da topağın kararlılığının yüksek olacağını gösterir [69]. TiB_n (n=2-15) topaklarının n=4, 7, 9, 11 ve 13 yapılarında yük değerleri diğer topaklara göre daha yüksektir. En düşük enerjili yapılardaki yük değerleri 0.336 – 0.863 e aralığında değişmektedir. Bu topaklarda (n=4, 7, 9, 11 ve 13) Ti atomundan B atomlarına yüksek yük transferinin gözlenmesi, elektrostatik etkileşmelerin bu topaklarda daha fazla olduğunu göstermektedir. TiB_n (n=2-15) topaklarında en düşük enerjili yapılarda metal atomu üzerindeki yük değerleri pozitif gözlenirken, AlB_n (n=2-14) topaklarında da tekerlek biçimindeki kararlı AlB_9 topağının (-0.443 e) dışındaki düşük enerjili yapılarda pozitiftir ve yük değerleri 0.245 – 0.728 e aralığında değişmektedir [76]. Başka bir AlB_n (n=2-12) çalışmasında Al atomu üzerindeki yük değerlerinin 0.228 – 1.332 e aralığında değiştiği gözlenmiştir [68]. Metal atomu üzerindeki yük miktarları FeB_n (n=1-10) topaklarında 0.122 – 0.405 e [72] ve MB_n (n=1-7) topaklarında M=Cr, Mn, Fe, Co ve Ni atomları için sırasıyla 0.107 – 0.419 e, 0.075 – 0.329 e, 0.106 – 0.374 e, 0.021 – 0.170 e ve

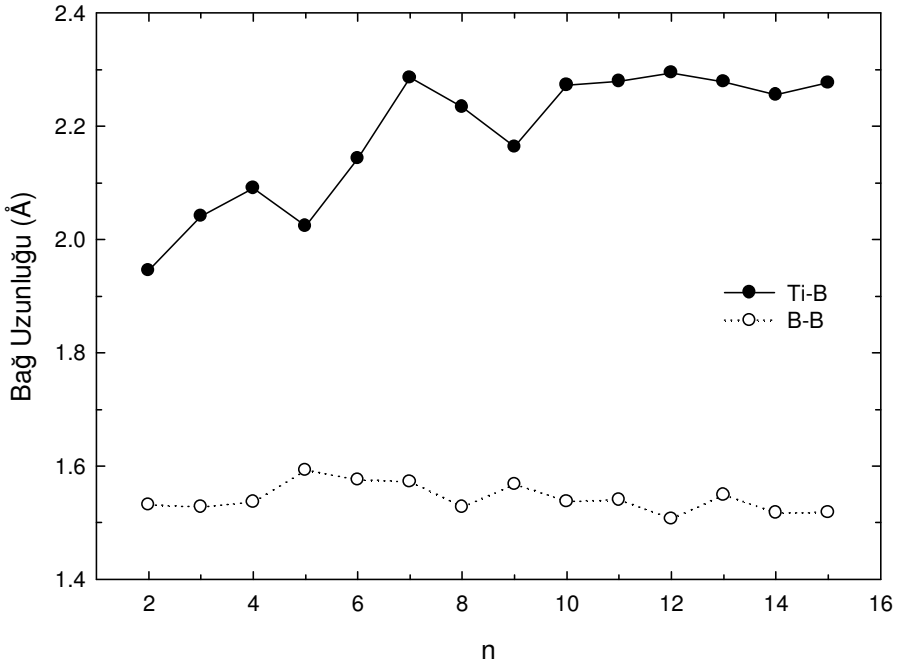
0.014 – 0.179 e aralıklarında değişmektedir [69]. Görüldüğü gibi düşük enerjili yapılarda genellikle metal atomundan B atomuna yük geçişi gözlenmektedir. Ti atomu üzerindeki yük değerlerinin diğer geçiş metallerinden Fe [72], Cr, Mn, Fe, Co, Ni [69] ve 13. grup metali olan Al atomundan [76] daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte AlB_n (n=2-12) topaklarındaki Al atomu üzerindeki yük değerleri daha fazladır [68].



Şekil 3.16. Ti atomunun yük dağılımı

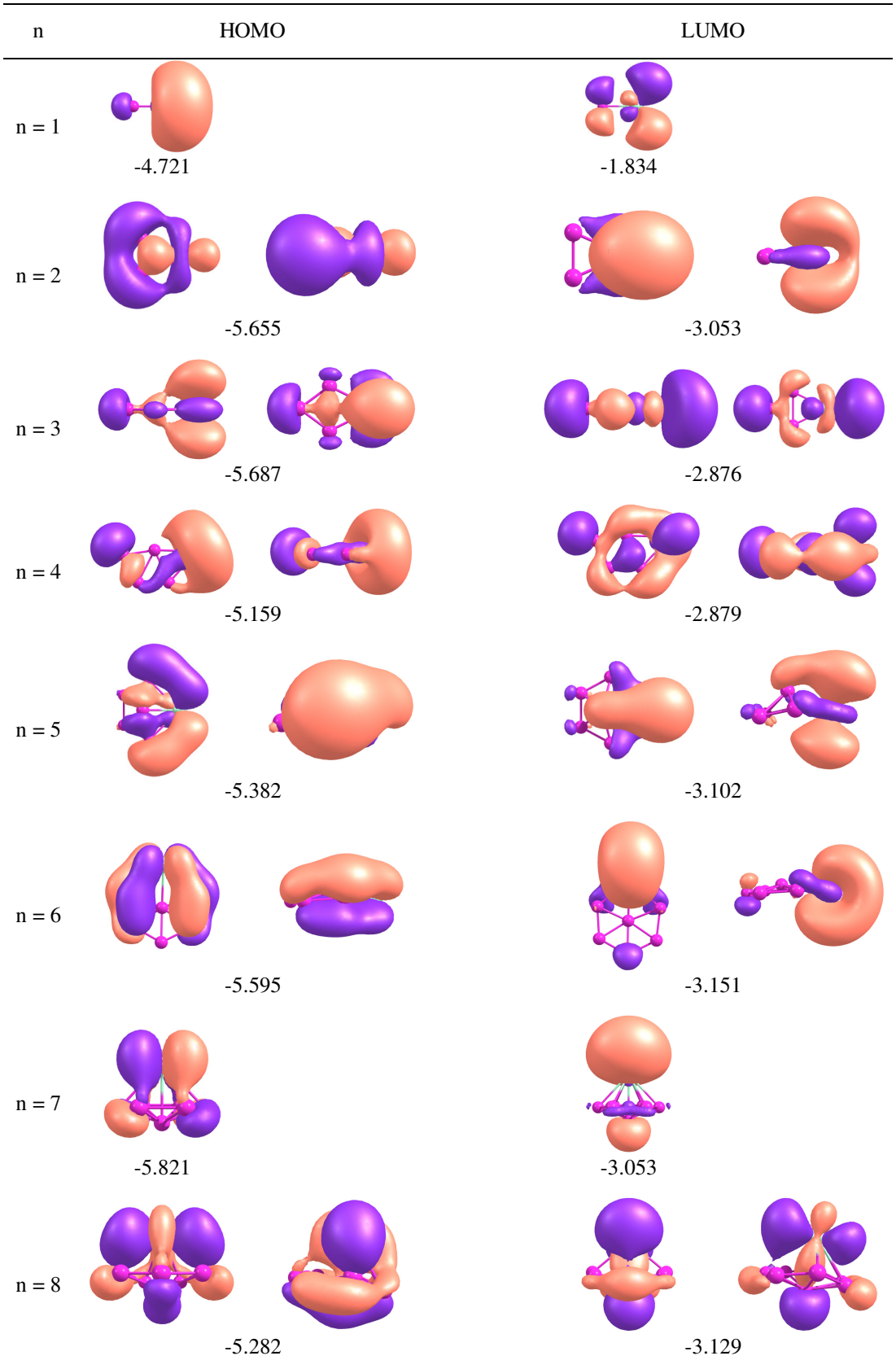
Şekil 3.17'de TiB_n (n=2-15) topakları için elde edilen en kararlı geometrilerde ki Ti-B ve B-B atomları arasındaki en kısa bağ uzunluklarının topaktaki atom sayısına bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Ti-B atomları arasındaki uzaklıklar topaktaki atom sayısının artmasıyla artıp azalan bir değişim göstermektedir. En kısa Ti-B bağ uzunluklarında n=2'den n=10'a kadar olan yapılarda (daha büyük n değerlerindeki topaklara kıyasla) büyük dalgalanmalar gözlenmekte ve bağ uzunlukları 1.945 – 2.286 Å aralığında değişmektedir. Devamında n=10'dan n=15'e kadar olan topaklarda ise en kısa Ti-B bağ uzunlukları 2.255 – 2.294 Å aralığında değişmektedir. Büyük topaklarda Ti-B bağ uzunluklarında küçük değişimler gözlenmektedir. Ayrıca Ti atomunun topak içerisinde koordinasyon sayısının

artması, en yakın B atomu ile mesafeyi büyütmektedir. Topaklardaki en kısa B-B bağ uzunlukları ise atom sayısının artmasıyla azalıp artan eğilim göstermektedir. Şekil 3.17'den de görüldüğü gibi Ti-B bağ uzunluklarındaki dalgalanmalar daha büyüktür. Topaklarda B-B atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları ise 1.507 – 1.592 Å aralığında değişmektedir. En düşük enerjili TiB_n (n=2-15) topaklarındaki en kısa B-B bağ uzunluklarının deneysel B-B bağ uzunluğu (1.59Å) [158] ile uyumlu olduğu görüldü.

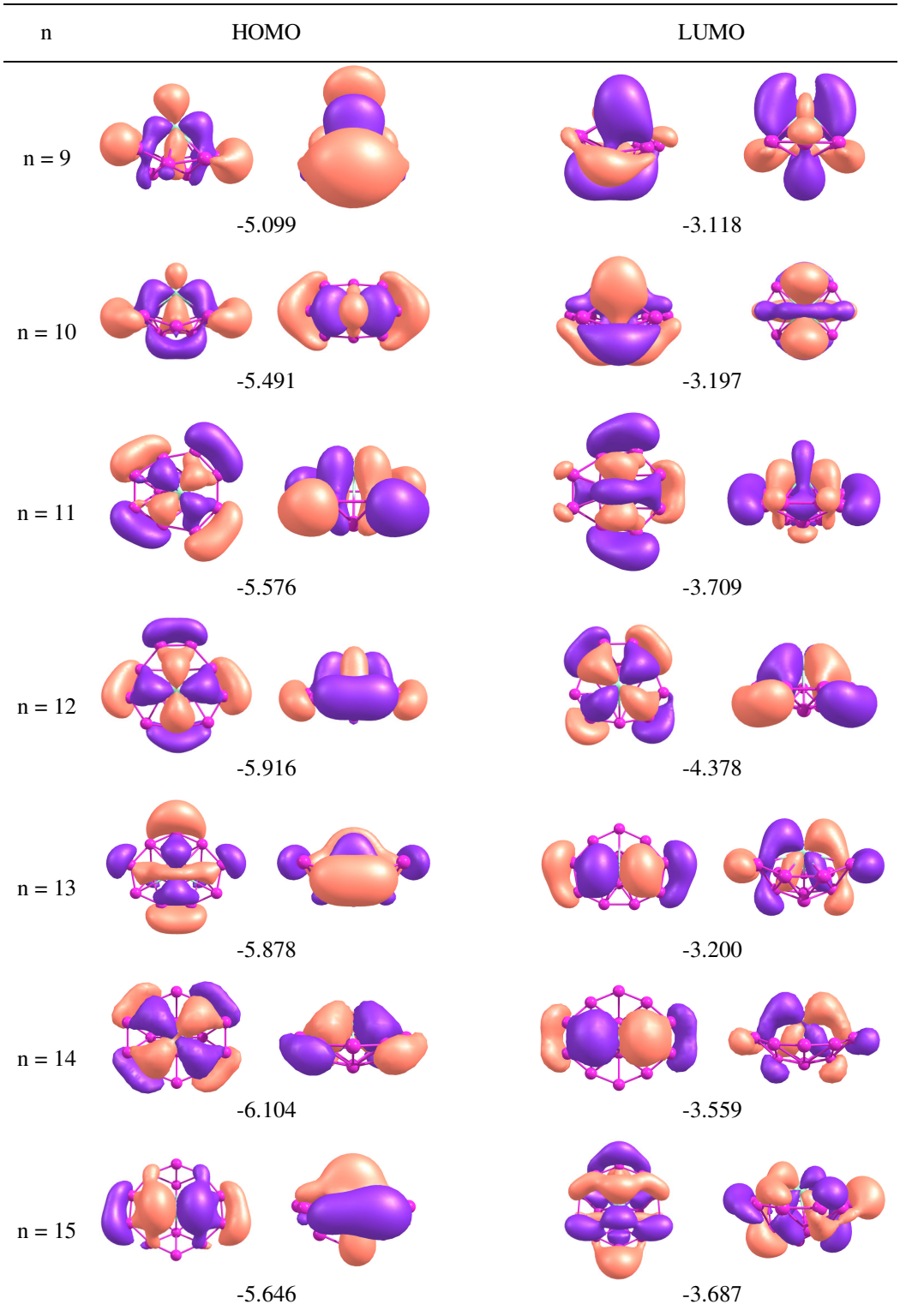


Şekil 3.17. TiB_n (n=2-15) topakları için Ti-B ve B-B atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları

Şekil 3.18 ve 3.19'da TiB_n (n=1-15) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları görülmektedir. Şekilde TiB ve TiB_7 topaklarında HOMO-LUMO elektron bulutlarının sadece tek bir açıdan görünüşleri verildi. Ancak diğer yapılarda (n=2-6 ve 8-15) HOMO-LUMO bulutlarındaki elektron yoğunluklarının daha iyi görülebilmesi amacıyla topaklardaki HOMO-LUMO bulutlarının iki farklı açıdan görünüşleri çizildi. Topakların HOMO ve LUMO enerji değerleri her bir şeklin hemen altına yazıldı. Şekillerdeki koyu renkli bulutlar molekül orbitallerinin pozitif bölgelerini, açık renkli bulutlar ise orbitallerin negatif bölgelerini göstermektedir.



Şekil 3.18. TiB_n (n=1-8) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları



Şekil 3.19. TiB_n (n=9-15) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

HOMO bulutlarına baktığımızda küçük topaklardan n=1, 3 ve 4 için elektron yoğunlukları daha çok Ti atomu üzerinde, n=2'de B atomları üzerinde ve diğer

büyük topaklarda (n=5-15) ise genellikle topaktaki bütün atomlar üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. En kararlı yapılarda HOMO elektron bulutları genellikle küçük topaklarda (n=1-4) Ti atomu üzerinde, büyük yapılarda ise topaktaki bütün atomlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. LUMO elektron bulutlarına baktığımızda küçük topaklardan n=1, 2 ve 5-7 yapılarında elektron bulutları çoğunlukla Ti atomu üzerindedir. Kase geometrideki bor topağının üzerinde Ti atomunun yer aldığı yapılardan, n=13 ve 14 topaklarında elektron bulutları daha çok Ti atomu ve bor kasesinin karşılıklı kenarlarında yoğunlaşmakta, n=12'de topakta kase geometrisinin altında yer alan B atomunun dışındaki atomların üzerinde ve diğer topaklarda (n=3, 4, 8-11 ve 15) ise bütün atomlar üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. TiB_n (n=1-15) topaklarının en kararlı yapılarında LUMO elektron bulutları küçük topaklarda daha çok Ti atomu üzerinde, büyük topaklarda ise genellikle topaktaki Ti atomu ve kase geometrideki B topağının kenarlarındaki atomlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektron yoğunlaşmalarına bağlı olarak topağa bir atom ilave edilmesi durumunda küçük topaklarda Ti atomuna, büyük topaklarda ise çoğunlukla bor kasesinin kenarındaki atomlara bağlanmayı tercih edeceği beklenir.

TiB_n (n=1-15) topaklarının elektronik özelliklerini anlamak için en kararlı yapılardaki Ti ve B atomlarının değerlik orbitallerinin elektron konfigürasyonları da incelendi. Ti ve B atomlarının serbest durumdaki elektron konfigürasyonları sırasıyla [core]4s(1.85)3d(2.15) ve [core]2s(2.00)2p(1.00) şeklindedir. Ti atomunun değerlik elektronundaki dolulukları s^2d^2 ve B atomunun ise s^2p^1 formundadır. Tablo 3.10 – 3.12'de Ti ve B atomlarının doğal elektron konfigürasyonları ve bu atomlardan diğer atomlara aktarılan yük miktarları gösterilmektedir. Bütün topaklarda Ti atomundan B atomlarına elektron geçişi olduğu açıkça görülmektedir. Bununla birlikte TiB topağına baktığımızda Ti atomunun elektron konfigürasyonu $4s^13d^3$ şeklinde olup, 4s orbitalinden 3d orbitaline yük geçişinden dolayı s-d hibritleşmesi gözlenmektedir. Ti ile bağ yapmış olan komşu B atomlarının s ve p orbitallerinin doluluk oranlarına bakıldığında sp^2 hibritleşmesininin etkin olduğu anlaşılmaktadır. Ti atomundan B atomuna gerçekleşen yük geçişleri ise Şekil 3.20'de gösterilmektedir. Topaktaki bor atomu sayısının artmasıyla Ti atomundan bor atomuna yük geçişlerinde artıp azalan bir davranış görülmektedir. Atom sayısının artması genelde yük geçişlerini

arttırmaktadır. En fazla elektron geçişleri n=7 ve 12-15 topaklarında gözlenmektedir. Bu geçişler 1.16 – 1.25 e aralığında değişmektedir.

Tablo 3.10. TiB_n (n=1-8) topaklarındaki Ti ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

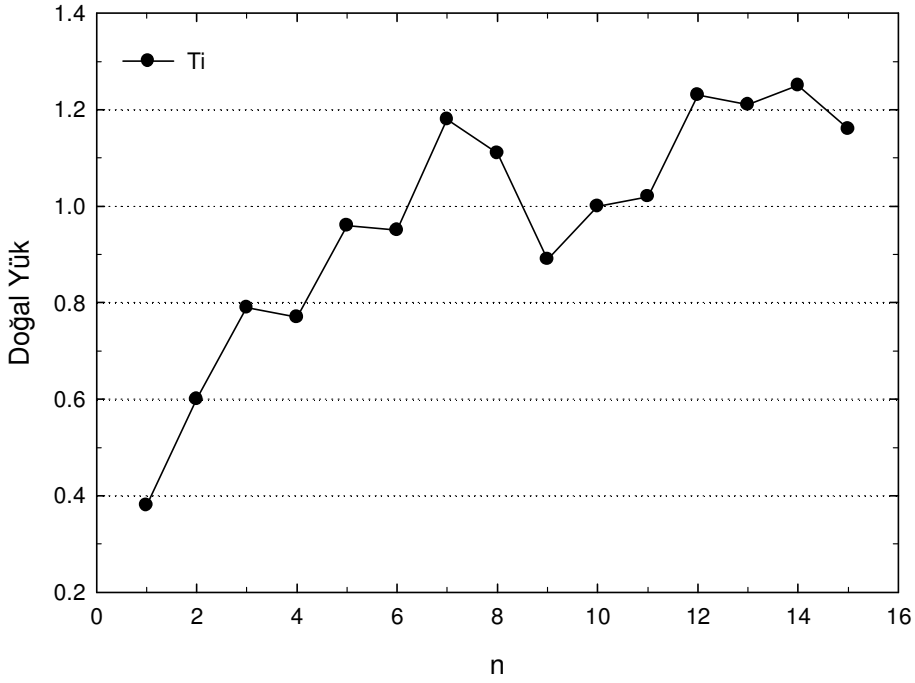
n			Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	Ti	1	[core]4S(0.90)3d(2.75)4p(0.03)	+0.32
	B	2	[core]2S(1.79)2p(1.52)	-0.31
2	Ti	1	[core]4S(0.66)3d(2.71)4p(0.01)4d(0.01)5p(0.01)	+0.60
	B	2	[core]2S(1.31)2p(1.99)3S(0.01)3p(0.01)	-0.32
	B	3	[core]2S(1.31)2p(1.99)3S(0.01)3p(0.01)	-0.32
3	Ti	1	[core]4S(0.52)3d(2.67)4p(0.01)4d(0.01)	+0.79
	B	2	[core]2S(1.12)2p(2.25)3S(0.01)3p(0.01)3d(0.01)	-0.40
	B	3	[core]2S(1.03)2p(1.97)3p(0.01)3d(0.01)	-0.02
	B	4	[core]2S(1.12)2p(2.25)3S(0.01)3p(0.01)3d(0.01)	-0.40
4	Ti	1	[core]4S(0.65)3d(2.57)4d(0.01)	+0.77
	B	2	[core]2S(0.96)2p(2.23)3S(0.01)3p(0.01)3d(0.01)	-0.22
	B	3	[core]2S(1.02)2p(1.81)3p(0.01)3d(0.01)	+0.15
	B	4	[core]2S(0.99)2p(2.47)3S(0.01)3p(0.01)3d(0.01)	-0.49
	B	5	[core]2S(1.11)2p(2.11)3p(0.01)3d(0.01)	-0.24
5	Ti	1	[core]4S(0.32)3d(2.70)4p(0.01)4d(0.01)	+0.96
	B	2	[core]2S(0.79)2p(2.53)3p(0.02)3d(0.02)	-0.36
	B	3	[core]2S(1.13)2p(2.11)3p(0.01)3d(0.01)	-0.26
	B	4	[core]2S(0.95)2p(2.09)3p(0.01)3d(0.01)	-0.06
	B	5	[core]2S(1.13)2p(2.11)3p(0.01)3d(0.01)	-0.26
	B	6	[core]2S(0.95)2p(2.09)3p(0.01)3d(0.01)	-0.06
6	Ti	1	[core]4S(0.34)3d(2.70)4d(0.01)	+0.95
	B	2	[core]2S(0.70)2p(2.79)3p(0.02)3d(0.01)	-0.52
	B	3	[core]2S(0.92)2p(2.06)3p(0.01)3d(0.01)	0.00
	B	4	[core]2S(1.10)2p(2.11)3p(0.01)3d(0.01)	-0.23
	B	5	[core]2S(0.93)2p(2.05)3p(0.01)3d(0.01)	0.00
	B	6	[core]2S(0.93)2p(2.05)3p(0.01)3d(0.01)	0.00
	B	7	[core]2S(1.10)2p(2.11)3p(0.01)3d(0.01)	-0.23
7	Ti	1	[core]4S(0.09)3d(2.70)4p(0.02)4d(0.01)	+1.18
	B	2	[core]2S(0.86)2p(2.30)3p(0.01)3d(0.01)	-0.18
	B	3	[core]2S(0.87)2p(2.32)3p(0.01)3d(0.01)	-0.21
	B	4	[core]2S(0.87)2p(2.32)3p(0.01)3d(0.01)	-0.21
	B	5	[core]2S(0.60)2p(2.31)3S(0.01)3p(0.04)3d(0.02)	+0.02
	B	6	[core]2S(0.87)2p(2.32)3p(0.01)3d(0.01)	-0.21
	B	7	[core]2S(0.87)2p(2.32)3p(0.01)3d(0.01)	-0.21
	B	8	[core]2S(0.86)2p(2.30)3p(0.01)3d(0.01)	-0.18
8	Ti	1	[core]4S(0.15)3d(2.69)4d(0.02)5p(0.01)6p(0.02)	+1.11
	B	2	[core]2S(0.88)2p(2.17)3p(0.01)3d(0.01)	-0.07
	B	3	[core]2S(0.86)2p(2.38)3p(0.01)3d(0.01)	-0.26
	B	4	[core]2S(0.64)2p(2.15)3p(0.05)4S(0.01)3d(0.01)	+0.14
	B	5	[core]2S(0.88)2p(2.17)3p(0.01)3d(0.01)	-0.07
	B	6	[core]2S(0.89)2p(2.34)3p(0.01)3d(0.01)	-0.25
	B	7	[core]2S(0.89)2p(2.34)3p(0.01)3d(0.01)	-0.25
	B	8	[core]2S(0.84)2p(2.33)3p(0.01)3d(0.01)	-0.19
	B	9	[core]2S(0.84)2p(2.33)3p(0.01)3d(0.01)	-0.19

Tablo 3.11. TiB_n (n=9-12) topaklarındaki Ti ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

n			Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
9	Ti	1	[core]4S(0.15)3d(2.91)4p(0.02)4d(0.03)	+0.89
	B	2	[core]2S(0.61)2p(2.30)3S(0.01)3p(0.03)3d(0.01)	+0.04
	B	3	[core]2S(0.84)2p(2.28)3p(0.01)3d(0.01)	-0.14
	B	4	[core]2S(0.66)2p(2.42)3p(0.02)3d(0.02)	-0.12
	B	5	[core]2S(0.85)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.10
	B	6	[core]2S(0.77)2p(2.33)3p(0.01)3d(0.01)	-0.12
	B	7	[core]2S(0.84)2p(2.28)3p(0.01)3d(0.01)	-0.14
	B	8	[core]2S(0.84)2p(2.25)3p(0.01)3d(0.01)	-0.11
	B	9	[core]2S(0.77)2p(2.33)3p(0.01)3d(0.01)	-0.12
	B	10	[core]2S(0.85)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.10
10	Ti	1	[core]4S(0.14)3d(2.79)4p(0.02)4d(0.04)6p(0.01)	+1.00
	B	2	[core]2S(0.88)2p(2.19)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
	B	3	[core]2S(0.83)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.08
	B	4	[core]2S(0.73)2p(2.48)3p(0.01)3d(0.01)	-0.23
	B	5	[core]2S(0.59)2p(2.38)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.01
	B	6	[core]2S(0.59)2p(2.38)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.01
	B	7	[core]2S(0.83)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.08
	B	8	[core]2S(0.88)2p(2.19)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
	B	9	[core]2S(0.83)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.08
	B	10	[core]2S(0.73)2p(2.48)3p(0.01)3d(0.01)	-0.23
	B	11	[core]2S(0.83)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.08
11	Ti	1	[core]4S(0.14)3d(2.74)4p(0.02)4d(0.08)	+1.02
	B	2	[core]2S(0.75)2p(2.34)3p(0.02)3d(0.01)	-0.12
	B	3	[core]2S(0.84)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
	B	4	[core]2S(0.84)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
	B	5	[core]2S(0.63)2p(2.39)3p(0.02)3d(0.01)	-0.05
	B	6	[core]2S(0.56)2p(2.47)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.07
	B	7	[core]2S(0.75)2p(2.34)3p(0.02)3d(0.01)	-0.12
	B	8	[core]2S(0.81)2p(2.30)3p(0.01)3d(0.01)	-0.13
	B	9	[core]2S(0.82)2p(2.22)3p(0.01)3d(0.01)	-0.06
	B	10	[core]2S(0.82)2p(2.22)3p(0.01)3d(0.01)	-0.06
	B	11	[core]2S(0.81)2p(2.31)3p(0.01)3d(0.01)	-0.14
	B	12	[core]2S(0.64)2p(2.40)3p(0.02)3d(0.01)	-0.07
12	Ti	1	[core]4S(0.13)3d(2.45)4p(0.01)4d(0.17)5p(0.01)	+1.23
	B	2	[core]2S(0.82)2p(2.16)3p(0.01)3d(0.01)	0.00
	B	3	[core]2S(0.79)2p(2.43)3p(0.01)3d(0.01)	-0.24
	B	4	[core]2S(0.84)2p(2.23)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
	B	5	[core]2S(0.56)2p(2.51)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.11
	B	6	[core]2S(0.56)2p(2.52)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.12
	B	7	[core]2S(0.79)2p(2.24)3p(0.02)3d(0.01)	-0.06
	B	8	[core]2S(0.83)2p(2.27)3p(0.01)3d(0.01)	-0.12
	B	9	[core]2S(0.83)2p(2.28)3p(0.01)3d(0.01)	-0.13
	B	10	[core]2S(0.79)2p(2.20)3p(0.02)3d(0.01)	-0.02
	B	11	[core]2S(0.84)2p(2.30)3p(0.01)3d(0.01)	-0.16
	B	12	[core]2S(0.56)2p(2.53)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.13
	B	13	[core]2S(0.82)2p(2.17)3p(0.02)3d(0.01)	-0.02

Tablo 3.12. TiB_n (n=13-15) topaklarındaki Ti ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

n			Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
13	Ti	1	[core]4S(0.12)3d(2.46)4p(0.02)4d(0.19)	+1.21
	B	2	[core]2S(0.61)2p(2.55)3p(0.02)3d(0.02)	-0.20
	B	3	[core]2S(0.81)2p(2.31)3p(0.01)3d(0.01)	-0.14
	B	4	[core]2S(0.59)2p(2.34)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	+0.03
	B	5	[core]2S(0.83)2p(2.21)3p(0.01)3d(0.01)	-0.06
	B	6	[core]2S(0.74)2p(2.36)3p(0.02)3d(0.01)	-0.13
	B	7	[core]2S(0.83)2p(2.21)3p(0.01)3d(0.01)	-0.06
	B	8	[core]2S(0.59)2p(2.34)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	+0.03
	B	9	[core]2S(0.74)2p(2.36)3p(0.02)3d(0.01)	-0.13
	B	10	[core]2S(0.81)2p(2.31)3p(0.01)3d(0.01)	-0.14
	B	11	[core]2S(0.78)2p(2.31)3p(0.02)3d(0.01)	-0.12
	B	12	[core]2S(0.77)2p(2.34)3p(0.01)3d(0.01)	-0.13
	B	13	[core]2S(0.78)2p(2.31)3p(0.02)3d(0.01)	-0.12
	B	14	[core]2S(0.57)2p(2.44)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.05
14	Ti	1	[core]4S(0.11)3d(2.42)4p(0.01)4d(0.21)	+1.25
	B	2	[core]2S(0.81)2p(2.26)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
	B	3	[core]2S(0.82)2p(2.17)3p(0.01)3d(0.01)	-0.01
	B	4	[core]2S(0.58)2p(2.41)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.03
	B	5	[core]2S(0.78)2p(2.33)3p(0.02)3d(0.01)	-0.14
	B	6	[core]2S(0.78)2p(2.32)3p(0.01)3d(0.01)	-0.12
	B	7	[core]2S(0.82)2p(2.25)3p(0.02)3d(0.01)	-0.10
	B	8	[core]2S(0.58)2p(2.41)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.03
	B	9	[core]2S(0.54)2p(2.53)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.02)	-0.12
	B	10	[core]2S(0.82)2p(2.17)3p(0.01)3d(0.01)	-0.01
	B	11	[core]2S(0.82)2p(2.25)3p(0.02)3d(0.01)	-0.10
	B	12	[core]2S(0.78)2p(2.33)3p(0.01)3d(0.01)	-0.13
	B	13	[core]2S(0.78)2p(2.33)3p(0.02)3d(0.01)	-0.14
	B	14	[core]2S(0.54)2p(2.53)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.02)	-0.12
	B	15	[core]2S(0.81)2p(2.26)3p(0.01)3d(0.01)	-0.09
15	Ti	1	[core]4S(0.11)3d(2.42)4p(0.02)4d(0.29)	+1.16
	B	2	[core]2S(0.80)2p(2.25)3p(0.01)3d(0.01)	-0.07
	B	3	[core]2S(0.79)2p(2.18)3p(0.01)3d(0.01)	+0.01
	B	4	[core]2S(0.57)2p(2.40)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	-0.01
	B	5	[core]2S(0.80)2p(2.12)3p(0.01)3d(0.01)	+0.06
	B	6	[core]2S(0.80)2p(2.25)3p(0.01)3d(0.01)	-0.07
	B	7	[core]2S(0.75)2p(2.38)3p(0.02)3d(0.01)	-0.16
	B	8	[core]2S(0.73)2p(1.85)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	+0.38
	B	9	[core]2S(0.61)2p(2.27)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	+0.08
	B	10	[core]2S(0.79)2p(2.68)3p(0.02)3d(0.02)	-0.51
	B	11	[core]2S(0.80)2p(2.11)3p(0.01)3d(0.01)	+0.07
	B	12	[core]2S(0.80)2p(2.35)3p(0.01)3d(0.01)	-0.17
	B	13	[core]2S(0.75)2p(2.38)3p(0.02)3d(0.01)	-0.16
	B	14	[core]2S(0.68)2p(2.78)3p(0.02)3d(0.02)	-0.50
	B	15	[core]2S(0.80)2p(2.35)3p(0.01)3d(0.01)	-0.17
	B	16	[core]2S(0.61)2p(2.27)3S(0.01)3p(0.02)3d(0.01)	+0.08

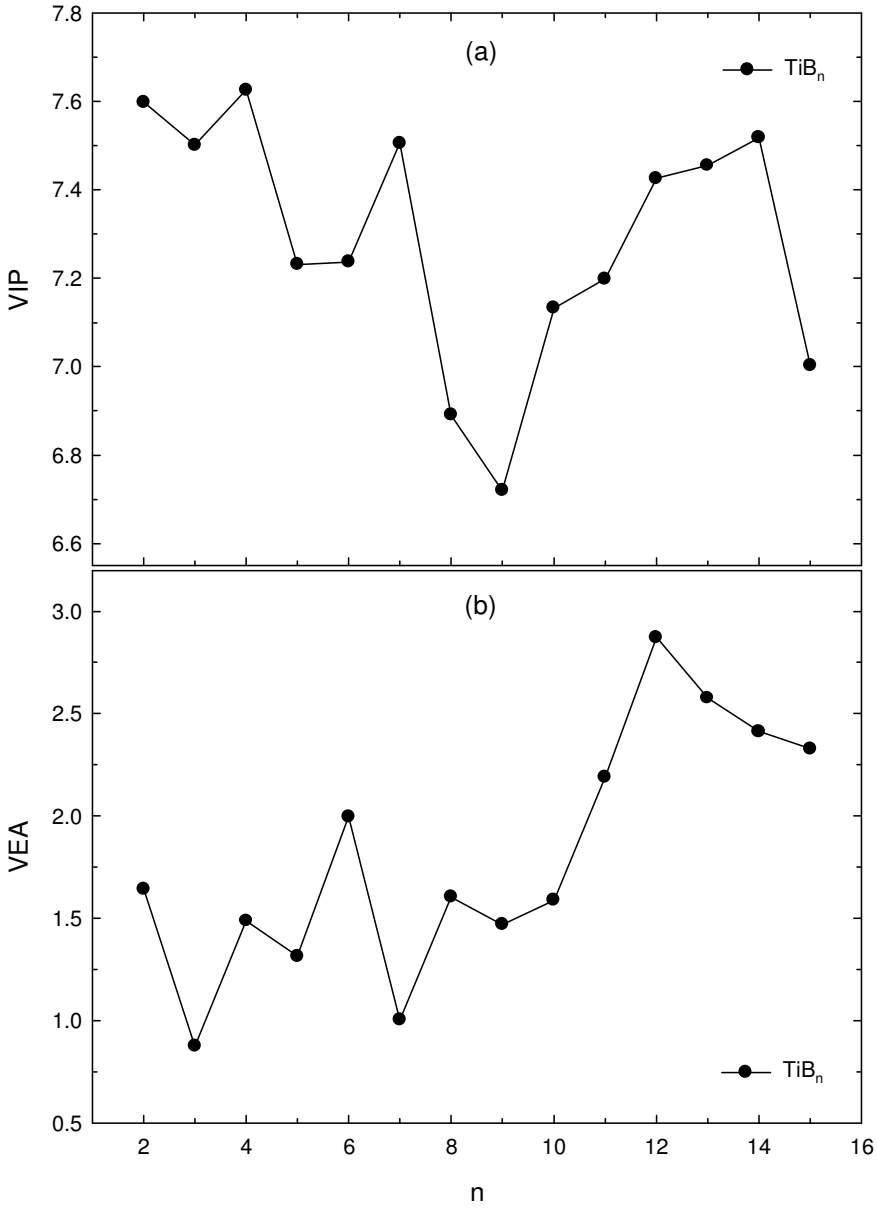


Şekil 3.20. Ti atomundan B atomlarına geçen yük miktarı

Tablo 3.13'de TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyeli (VIP)(a) ve doğrudan (vertical) elektron ilgisi (VEA)(b) değerleri görülmektedir. Elde edilen bu veriler denklem (2.53) ve (2.55) yardımıyla hesaplandı. VIP ve VEA kararlı topaklardan bir elektron koparmak veya eklemek için gerekli olan enerjileri belirlemek amacıyla hesaplandı ve Şekil 3.21'de gösterildi. Topaktaki B sayısının artmasına bağlı olarak genellikle VIP ve VEA artıp azalan bir davranış göstermektedir. Genel eğilim olarak atom sayısının artması VEA değerlerinin giderek arttığını söylemektedir. VIP grafiğindeki yüksek değerler ile VEA grafiğindeki düşük değerler topaktaki kimyasal kararlılığı yüksek olan yapılara karşılık gelmektedir [170]. VIP grafiğinde n=4, 7 ve 14 topaklarında maksimumlar belirlenmesine rağmen, daha önceki enerji grafiklerindeki kararlı yapılardan (n=3, 7, 10 ve 13) sadece n=7 topağıyla uyumlu olduğu gözlendi. Bununla birlikte VEA grafiğindeki n=3 ve 7 topaklarında düşük değerler gözlendi. Bu iki topak daha önceki enerji grafiklerindeki kararlı topaklar olarak düşünülen yapıların içerisinde yer almaktadır.

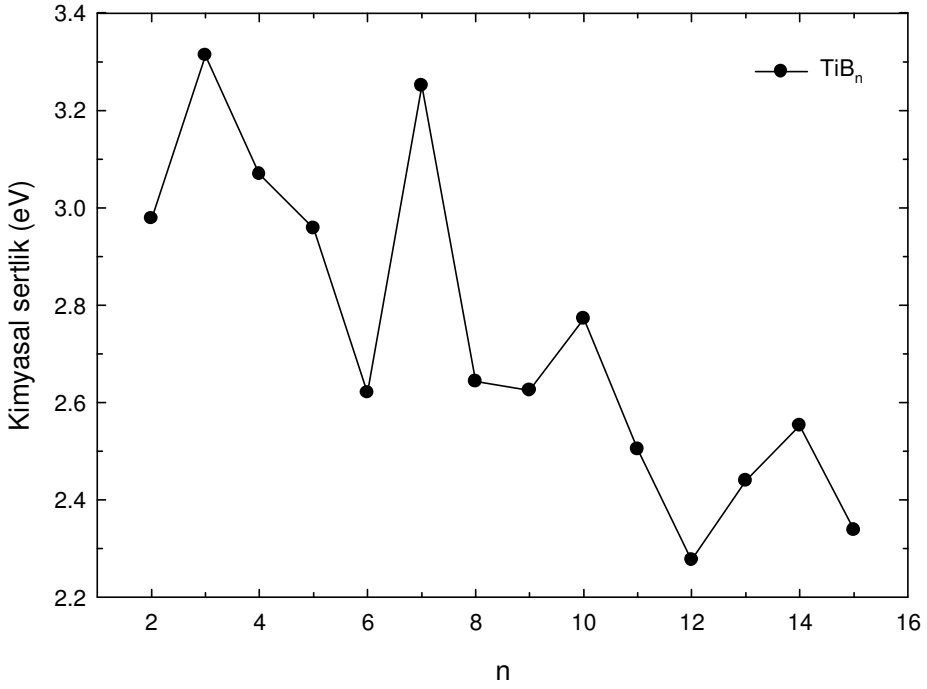
Tablo 3.13. TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyeli (VIP) ve doğrudan (vertical) elektron ilgisi (VEA) değerleri

n	VIP	VEA	n	VIP	VEA
2	7.5985	1.6431	9	6.7203	1.4701
3	7.5015	0.8753	10	7.1331	1.5890
4	7.6261	1.4880	11	7.1987	2.1905
5	7.2313	1.3151	12	7.4261	2.8726
6	7.2374	1.9973	13	7.4551	2.5766
7	7.5057	1.0041	14	7.5178	2.4123
8	6.8909	1.6048	15	7.0037	2.3276



Şekil 3.21. TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan doğrudan (vertical) iyonlaşma potansiyeli (a) ve doğrudan (vertical) elektron ilgisi (b) değerleri

Şekil 3.22'de TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplamaları yapılan η (kimyasal sertlik) değerleri görülmektedir. Kimyasal sertlik, HOMO-LUMO enerji aralıklarına benzer şekilde topaktaki kararlılığı belirlemede, yani kimyasal reaksiyona girme eğilimini incelemede kullanışlı bir niceliktir [157]. Kimyasal sertlik değerleri denklem (2.57) ile hesaplandı. B atomu sayısının artmasıyla dalgalı bir davranış gözlense de giderek azaldığı söylenebilir. Bununla birlikte n=3, 7, 10 ve 14 topaklarının komşu topaklara kıyasla yüksek değerlere sahip oldukları gözlendi. Bu yapıların HOMO-LUMO enerji aralıklarınında yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Her iki grafikte de n=3, 7 ve 10 topaklarının kimyasal reaksiyona girme eğilimlerinin düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca kimyasal sertlik grafiğinde komşu topaklara kıyasla yüksek değer gösteren altıgen bi-piramit geometrideki n=7 topağı ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, gap_{HL} ve VIP grafiklerinde de tipik davranışı göstermektedir.



Şekil 3.22. TiB_n (n=2-15) topakları için hesaplanan kimyasal sertlik değerleri

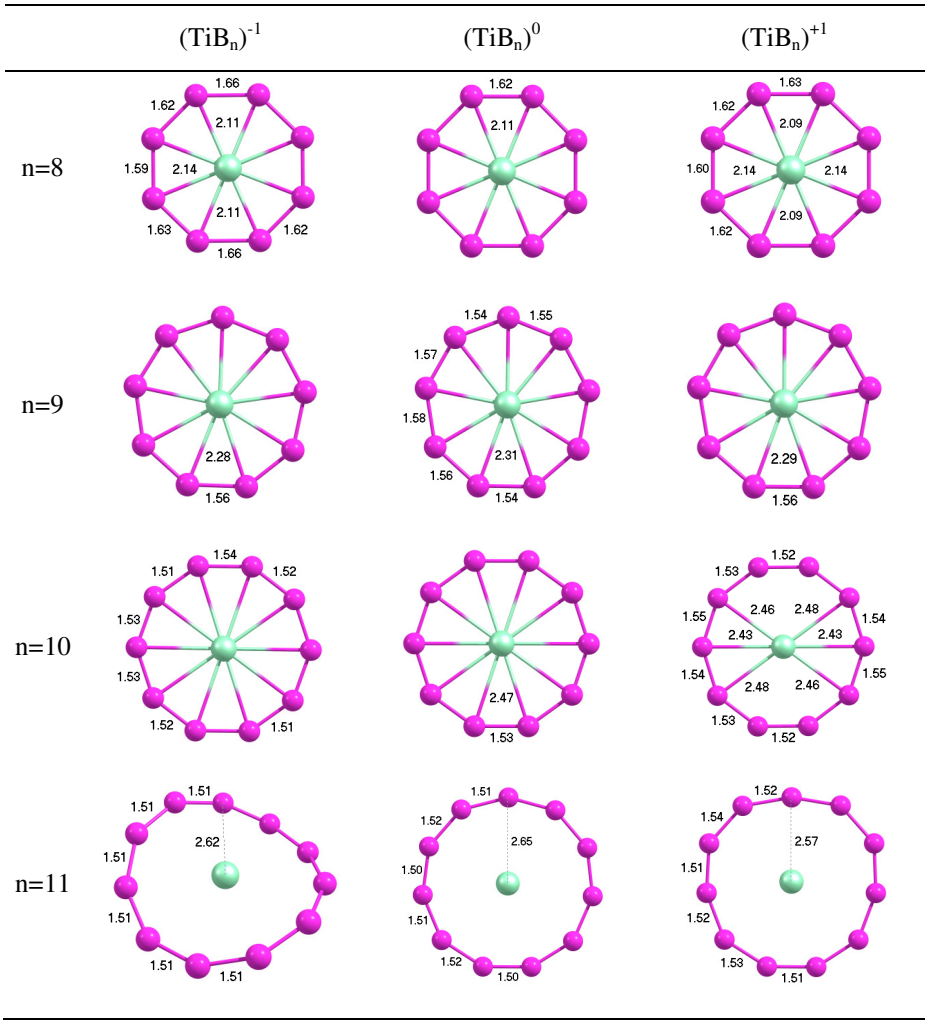
Buraya kadar tartışılan bulgular ışığında, ulaşılan analiz sonuçları kısaca özetlenebilir. B_n (n=2-19) topaklarının en kararlı geometrileri genellikle düzlemsel ve yarı-düzlemsel yapıları tercih etmektedir [53, 54]. Ti atomunun ilave edilmesiyle

incelenen TiB_n (n=1-15) topaklarında en kararlı geometrilerin n=7'den itibaren üç boyutlu yapılara geçtiği gözlendi. Ayrıca n=9-15 topaklarının kararlı izomerlerinde Ti atomu kase geometrideki bor topağının üzerinde durmayı tercih etmektedir. Bununla birlikte TiB_n (n=1-15) topaklarında Ti atomunun bor atomlarının ortasında yer aldığı dülemsel yapılar genellikle düşük kararlılıktaki izomerlere karşılık gelmektedir. Atom başına bağlanma enerjisi değerlerinin topaktaki B sayısının artmasına bağlı olarak TiB_n (n=2-14) topakları için azaldığı ve TiB_{15} topağında ise değişmediği belirlendi. Ayrıca B topaklarına Ti atomu katkılanmasının bağlanmayı güçlendirdiği gözlendi. Bununla birlikte elde edilen ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, gap_{HL}, VIP ve VEA grafiklerinde gözlenen enerji değerlerine göre n=3, 7, 10 ve 13 topaklarının komşu topaklarına kıyasla daha kararlı yapılar oldukları belirlendi. Bu dört topaktan TiB_7 topağı TiB_n (n=1-15) yapıları içerisinde sihirli (magic) topak olarak tayin edildi.

3.2. Tekerlek geometrili $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarının analizi

Tekerlek geometrideki yapıları elde etmek için, halka merkezindeki atomun elektronegatifliğinin halkayı oluşturan atomlarınkinden daha düşük olması gerekir [108, 109]. Bu şartın sağlanmamasında ise halka merkezindeki atom, düzlemsel geometriden uzaklaşarak topağı konveks geometriye dönüştürmektedir. Bu çalışmada, tekerlek geometrili bor halkasının merkezine elektronegatifliği daha düşük olan Ti atomu kullanıldı. Ti atomunun bor halkasının merkezinde yer aldığı tekerlek biçimindeki $TiB_n^{0,\pm1}$ (n=8-11) yapılarının geometrik ve elektronik özellikleri incelendi. Nötr ve yüklü (±1) tekerlek geometriler farklı spin çarpanları ile bulunmaya çalışıldı. Optimizasyonlar, sistem 3-boyutta serbest hareket edebilecek şekilde gerçekleştirildi. Başlangıç geometrilerinde simetri sınırlaması yapılmadı. Belirlenen tekerlek biçimindeki $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarının en düşük enerjili konfigürasyonları Şekil 3.23'de gösterildi. Geometrilere bakıldığında nötr ve katyon durumlarının tamamında düzlemsel tekerlek yapı korunmaktadır. $(TiB_{11})^{+1}$ topağında B atomlarından birinin Ti atomuna yaklaşması nedeniyle düzlemsel tekerlek geometri çok az bir bozulmaya uğradı. Anyonik durumda ise $(TiB_n)^{-1}$ (n=8-10) topaklarındaki düzlemsel tekerlek biçimli yapıların korunduğu gözlendi. Fakat $(TiB_{11})^{-1}$ topaklarında bor halkasındaki atomların düzlem dışına çıktığı ve tekerlek

yapının bozulduğu görüldü. Bu durum, $(TiB_{11})^{-1}$ yapılarında elektron fazlası olmasından kaynaklanmaktadır. Topaklarda bor atomu sayısının artmasıyla Ti-B bağ uzunluğu da artmaktadır. $(TiB_{10})^{+1}$ yapısı dışındaki n≤10 geometrilerinde Ti-B bağ uzunlukları 2.50 Å değerinin altında iken n=11 topaklarında anyon, nötr ve katyon durumlarında en kısa Ti-B bağ uzunluklarının sırasıyla 2.62 Å, 2.65 Å, 2.57 Å olduğu görüldü. $(TiB_{10})^{+1}$ topağındaki bağ yapmayan Ti-B atomları arasındaki uzaklıklar ise 2.52 Å ve 2.54 Å büyüklüğündedir.



Şekil 3.23. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için elde edilen tekerlek biçimindeki yapılar

Tablo 3.14'de tekerlek biçimli $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için spin çarpanları (S), nokta grupları (NG), elektronik durumları (ED), en kısa Ti-B (R_{Ti-B}) ve B-B (R_{B-B}) mesafeleri, toplam enerjileri (E_{tot}), HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}), minimum (f_{min}) ve maksimum (f_{max}) frekans değerleri görülmektedir. Nötr TiB_8

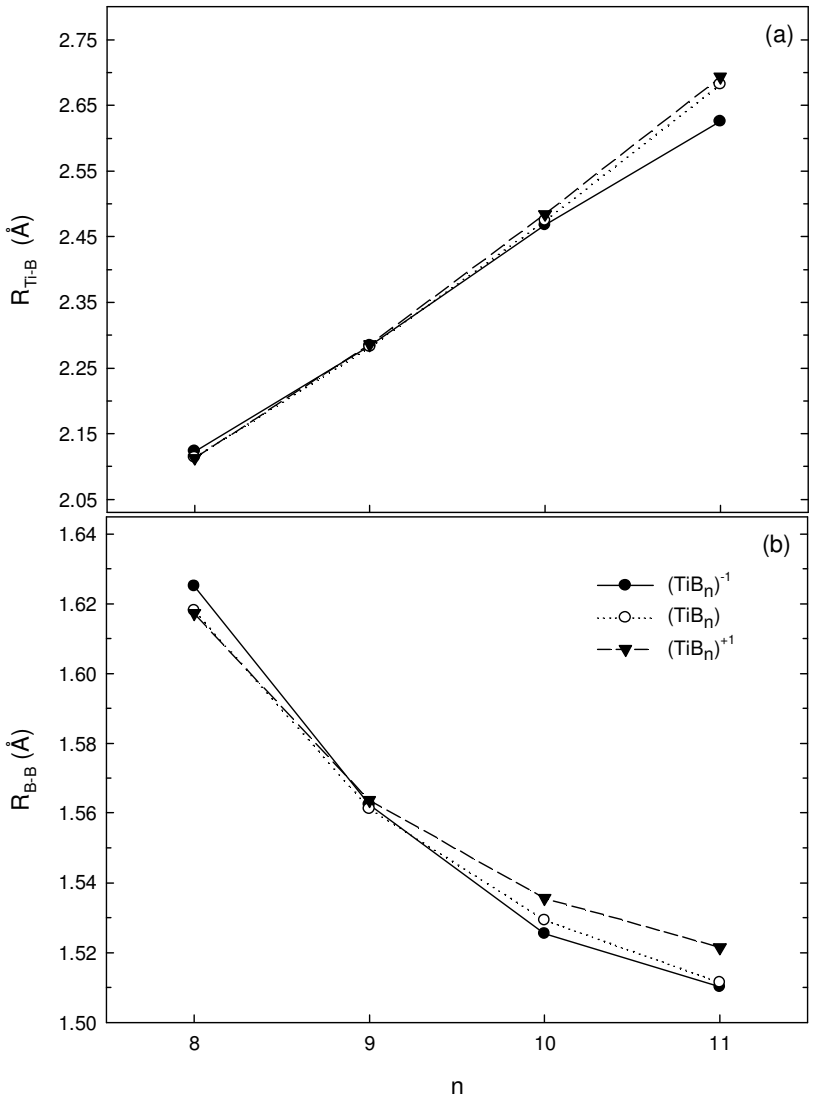
Tablo 3.14. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için hesaplanan nicelikler

n	iyon	S	NG	ED	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	E_{tot} (eV)	gap_{HL} (eV)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
8	-1	4	C_S	$^4A´$	2.106	1.592	-28520.085	3.332	$197^{(2)}$	1229
		6	C_{8h}	$^6A´´$	2.127	1.628	-28518.867	2.038	$204^{(1)}$	1221
		8	C_{2h}	$^8A´´$	2.144	1.608	-28516.198	1.547	$251^{(2)}$	1198
	0	5	C_S	$^5A´$	2.114	1.618	-28517.299	3.858	$316^{(1)}$	1266
		3	C_S	$^3A´$	2.096	1.549	-28516.492	1.460	$305^{(1)}$	1307
		1	C_S	$^1A´$	2.068	1.546	-28516.020	1.116	$266^{(1)}$	1280
		7	C_{2h}	$^7A´$	2.132	1.611	-28514.921	2.190	$201^{(2)}$	1212
	+1	4	C_{2h}	$^4A´$	2.088	1.599	-28508.891	1.301	$307^{(2)}$	2041
		2	C_S	$^2A´$	2.078	1.561	-28508.442	1.278	$296^{(2)}$	1290
		6	C_{2h}	$^6A´´$	2.123	1.612	-28508.355	3.440	$296^{(2)}$	1235
		8	C_{2h}	^8B_U	2.141	1.618	-28506.493	2.294	$99^{(1)}$	1179
9	-1	3	C_S	$^3A´$	2.284	1.562	-29198.280	3.225	$221^{(1)}$	1448
		1	C_S	$^1A´$	2.264	1.534	-29197.968	1.437	$211^{(2)}$	1459
		5	C_S	$^5A´´$	2.264	1.550	-29197.051	2.107	$159^{(2)}$	1429
		7	C_S	$^7A´$	2.290	1.567	-29194.573	0.932	92	1381
	0	4	C_S	$^4A´$	2.252	1.541	-29194.790	3.406	$215^{(2)}$	1478
		2	C_S	$^2A´$	2.270	1.553	-29194.412	1.378	$153^{(1)}$	1461
		6	C_S	$^6A´´$	2.292	1.568	-29193.662	2.113	$149^{(1)}$	1443
		8	C_S	$^8A´´$	2.289	1.556	-29191.409	1.318	$161^{(2)}$	1382
	+1	5	C_S	$^5A´$	2.285	1.563	-29186.997	3.797	$210^{(1)}$	1482
		3	C_S	$^3A´$	2.265	1.555	-29186.367	1.131	$204^{(2)}$	1473
		1	C_S	$^1A´$	2.267	1.540	-29185.669	1.130	$206^{(1)}$	1421
		7	C_S	$^7A´$	2.220	1.560	-29184.429	1.561	$203^{(1)}$	1341
10	-1	2	C_2	^2A	2.451	1.514	-29874.589	2.682	120	1647
		4	C_2	^4A	2.486	1.536	-29873.976	2.261	91	1610
		6	C_2	^6A	2.455	1.527	-29872.307	1.199	116	1546
		8	C_2	^8A	2.498	1.544	-29870.627	2.569	125	1495
	0	3	C_2	^3A	2.474	1.529	-29871.046	3.108	89	1665
		1	C_2	^1A	2.421	1.510	-29870.759	1.510	71	1669
		5	C_2	^5A	2.447	1.524	-29870.076	2.282	$101^{(1)}$	1620
		7	C_2	^7A	2.481	1.522	-29868.547	1.201	$118^{(1)}$	1542
	+1	4	C_2	^4A	2.435	1.522	-29862.860	3.246	24	1659
		2	C_2	^2A	2.463	1.531	-29862.613	1.463	$99^{(1)}$	1662
		6	C_2	^6A	2.497	1.543	-29861.984	2.315	99	1606
11	-1	1	C_S	^1A	2.619	1.509	-30549.491	1.859	2	1700
	0	2	C_S	^2A	2.655	1.502	-30545.961	2.452	$116^{(2)}$	1746
		4	C_{2V}		2.700	1.522	-30545.781	2.463	44	1707
		8	C_{2V}		2.714	1.529	-30542.850	2.294	$90^{(2)}$	1576
	+1	1	C_2	^1A	2.568	1.507	-30537.806	1.638	$20^{(1)}$	1736

topaklarında en kararlı yapı quintet (S=5) durumda elde edildi. Bu yapının toplam enerjisi triplet (S=3), singlet (S=1) ve septet (S=7) durumlarında elde edilen izomerlerden sırasıyla 0.807, 1.279 ve 2.378 eV daha düşüktür. $(TiB_8)^{\pm1}$ topaklarında ise en kararlı yapılar quartet (S=4) durumlarında elde edildi. Ayrıca $(TiB_8)^{0,-1}$ topaklarında C_{8h} ve C_{2h} simetrilerine sahip geometriler elde edilmesine rağmen, en düşük enerjili yapılar C_S simetrisinde gözlendi. Nötr TiB_9 topaklarında en kararlı yapı doublet (S=2), sextet (S=6) ve octet (S=8) durumlarından sırasıyla 0.378, 1.128 ve 3.381 eV enerji farklarıyla quartet (S=4) durumda elde edildi. Bununla birlikte

$(TiB_9)^{-1}$ topaklarında triplet (S=3) ve $(TiB_9)^{+1}$ topaklarında ise quintet (S=5) durumlarındaki tekerlek geometriler en kararlı yapılara karşılık gelmektedir. Ayrıca $(TiB_9)^{0,\pm1}$ topaklarındaki bütün izomerlerin C_S simetrisine sahip olduğu gözlendi. Nötr TiB_{10} topaklarında ise en kararlı yapının triplet durumda olduğu belirlendi. TiB_{10} topağının toplam enerjisi -29871.046 eV ve en düşük frekansı 88.87 cm^{-1}'dir. Daha önce B3LYP/6-311+G* yöntemi ile incelenen teorik bir çalışmada elde edilen toplam enerji (-29872.090 eV) ve frekans (88.8 cm^{-1}) değerleriyle uyumludur [108]. Elde ettiğimiz nötr TiB_{10} topağında ve önceki çalışmada [108] Ti-B ve B-B atomları arasındaki bağ uzunlukları sırasıyla 2.474 Å ve 1.529 Å olarak belirlenmiştir. Topağın HOMO-LUMO enerji aralığını 3.108 eV elde etmemize rağmen önceki çalışmada [108] bu değer 1.72 eV olarak kaydedilmiştir. Önceki çalışmada kullanılan [108] yönteme ilaveten baz setine bir '+' ve '*' işaretlerinin eklenmesinin toplam enerji, frekans ve ortalama bağ uzunluklarını değiştirmediği ancak HOMO-LUMO enerji aralıklarında farklılığa yol açtığı gözlendi. Anyon ve katyon TiB_{10} topaklarının en kararlı izomerleri sırasıyla doublet (S=2) ve quartet (S=4) durumlarında belirlendi. Ayrıca $(TiB_{10})^{0,\pm1}$ topaklarının bütün izomerleri C_2 simetrisindedir. $(TiB_{11})^{0,\pm1}$ topaklarında farklı spin çarpanları için tekerlek geometriler araştırılmasına rağmen nötr yapılar için S=2, 4, 8 ve yüklü durumlar için ise sadece S=1 durumunda tekerlek biçimindeki yapılar elde edildi. Nötr TiB_{11} topağında C_{2V} simetrilerine sahip geometriler de bulundu ama en düşük enerjili yapı C_S simetrisine uymaktadır. Çok sayıda topağın negatif frekanslı modlara sahip olduğu Tablo 3.14'den görülmektedir. Bu durum topakların aslında daha düşük enerjili yapılarının olacağını göstermektedir. $(TiB_{10})^{0,\pm1}$ topaklarının kararlı izomerlerinde negatif frekansların olmaması ise bu yapıların kararlılığının daha yüksek olduğunu belirtmektedir.

Şekil 3.24'de $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarında Ti-B ve B-B atomları arasındaki ortalama uzaklıkların topaktaki bor atomu sayısının artmasına bağlı olarak değişimi gösterildi. Ortalama Ti-B bağ uzunlukları topaktaki B atomu sayısının artmasıyla nötr ve iyon durumdaki tekerlek yapılar için artmaktadır. Anyon, nötr ve katyon durumlar için ortalama Ti-B mesafeleri sırasıyla 2.123 – 2.625 Å, 2.114 – 2.682 Å ve 2.113 – 2.693 Å aralıklarında değişmektedir. Uzaklık değerleri $(TiB_{11})^{-1}$ topağı dışında aynı sayıda atom içeren nötr ve iyon durumlarındaki yapılarda birbirine oldukça yakındır. $(TiB_{11})^{-1}$ topağındaki Ti-B atomları arasındaki ortalama uzaklık

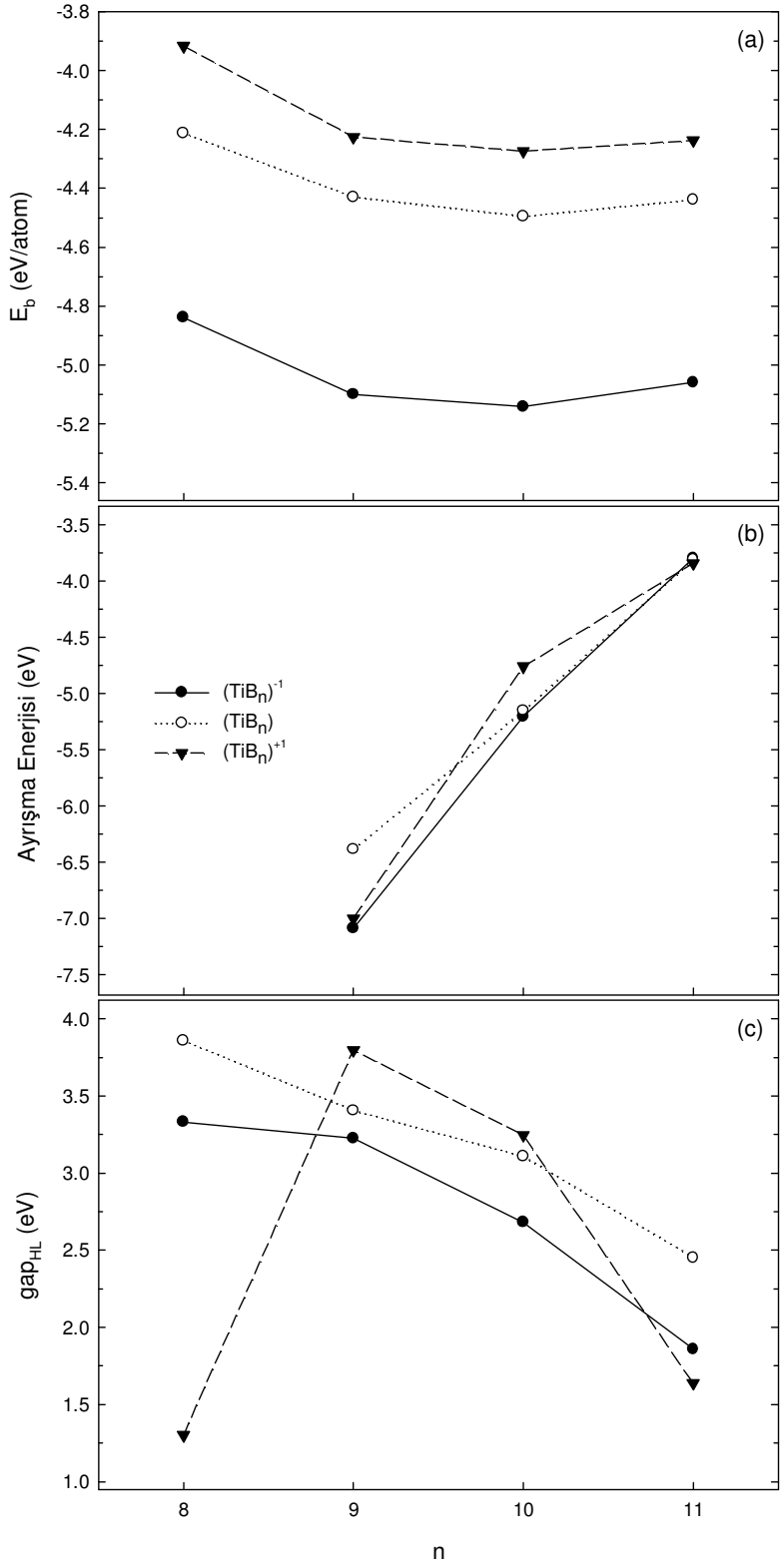


Şekil 3.24. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için Ti-B (a) ve B-B (b) atomları arasındaki ortalama uzunluklar

nötr ve katyon durumdaki yapılardan sırasıyla 0.056 Å ve 0.068 Å kadar daha kısadır. Bu durum, Şekil 3.23'den de görüldüğü gibi $(TiB_{11})^{-1}$ topağındaki düzlemsel bor halkasının bükülerek bor atomlarının Ti atomuna yaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ortalama B-B bağ uzunlukları ise topaktaki B atomu sayısının artmasıyla azalmaktadır. Bağ uzunluklarının azalması, topaklarda atom sayısının daha fazla olduğu yapılardaki B atomları arasında güçlü etkileşim olduğunu göstermektedir. Ortalama B-B uzunlukları anyon, nötr ve katyon durumları için sırasıyla 1.510 – 1.625 Å, 1.511 – 1.618 Å ve 1.521 – 1.617 Å aralıklarında değişmektedir. Tekerlek geometrideki $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarında bor atomu

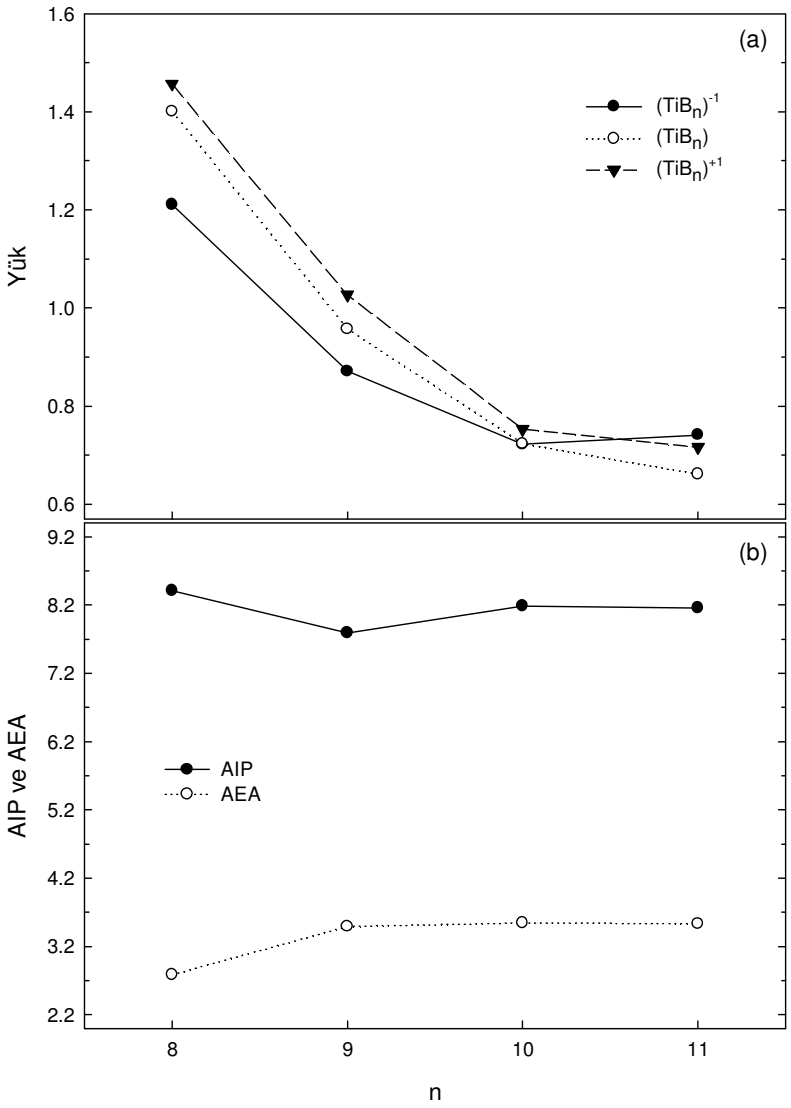
sayısının artmasıyla halka çapı artmakta ve bor atomları arasındaki bağ uzunlukları azalmaktadır.

Şekil 3.25(a)'da $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarının en düşük enerjili yapıları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjisi değerleri (E_b) görülmektedir. Bağlanma enerjisi değerleri denklem (2.44) yardımıyla elde edildi. Anyon topaklarının bağlanma enerjileri hesaplanırken B atomunun Ti atomundan daha fazla elektronegatif olması nedeniyle denklemde nötr durumdaki bir tane B atomunun tek başına sahip olduğu toplam enerji (E[B]) yerine anyon durumun enerjisi ($E[B]^{-1}$) kullanıldı. Benzer şekilde katyon topaklarının bağlanma enerjileri hesaplanırken nötr durumdaki bir tane Ti atomunun tek başına sahip olduğu toplam enerji (E[Ti]) yerine katyon durumun enerjisi ($E[Ti]^{+1}$) dikkate alındı. Bağlanma enerjisi değerleri n=8-10 topaklarında azalmakta ancak n=11 topağında artmaktadır. TiB_{11} topağında Ti-B atomları arasındaki bağların kırılması nedeniyle bağlanma enerjisi grafiğinde artma meydana geldiği anlaşılmaktadır. Enerjilerdeki artmalar 0.036 – 0.082 eV aralığındadır. $(TiB_{10})^{0,\pm1}$ topaklarındaki bağlanma enerjisinin minimum olması kararlılığının da yüksek olacağını göstermektedir. Bu durum Tablo 3.14'deki negatif frekanslı durumlar ile ilgili tartışmada ortaya konan sonuçla uyumludur. Şekil 3.25(b)'de $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarının en düşük enerjili yapıları için ayrışma enerjisi (topaktan bir B atomu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji) değerleri görülmektedir. Nötr ve iyon durumdaki TiB_n (n=9-11) topaklarında topaktaki B atomu sayısı arttıkça ayrışma enerjilerinin arttığı bir başka deyişle n sayısı arttıkça topaktan bir B atomu koparmanın kolaylaştığı söylenebilir. Ayrışma enerjisi değerleri -3.796 ile -7.089 eV aralığında değişmektedir. Şekil 3.25(c)'de $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için elde edilen HOMO-LUMO (gap_{HL}) enerji aralıkları görülmektedir. $(TiB_n)^{0,-1}$ (n=8-11) topaklarında HOMO-LUMO enerji aralıkları topaktaki B atomu sayısı arttıkça azalmaktadır. $(TiB_n)^{+1}$ (n=8-11) topaklarında ise sadece n=8'den n=9'a geçişte HOMO-LUMO enerji aralığı artmakta ve daha büyük n değerlerinde enerji aralıkları azalmaktadır. Ayrıca tekerlek biçimindeki $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarında $(TiB_8)^{0,-1}$ ve $(TiB_9)^{+1}$ yapılarının HOMO-LUMO enerji aralıkları komşu topaklarına göre yüksektir. Bu topakların kimyasal reaksiyona girme eğilimleri diğer topaklara kıyasla daha düşüktür.



Şekil 3.25. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b) (a), ayrışma enerjileri (b) ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (c)

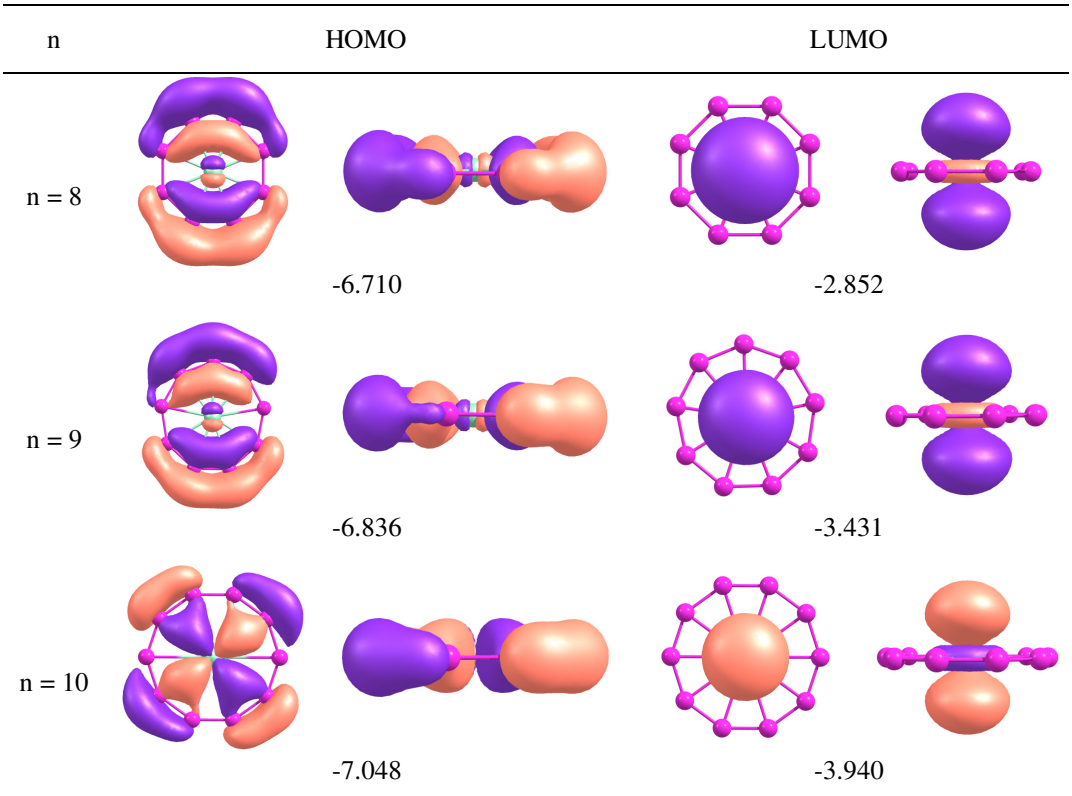
Şekil 3.26(a)'da $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarındaki Ti atomu üzerindeki toplam yük miktarı görülmektedir. $(TiB_n)^{-1}$ topağındaki n=10'dan n=11'e geçiş durumu dışındaki topaklarda n sayısı arttıkça Ti atomu üzerindeki yük miktarının azaldığı anlaşılmaktadır. Yük değerlerinin azalması, topakta atom sayısının artmasıyla Ti-B uzaklıklarının artarak atomlar arasındaki etkileşimlerin azalmasından kaynaklanmaktadır. $(TiB_{11})^{-1}$ topağında farklı yönelimin gözlenmesi bor halkasındaki atomların düzlemsellikten çıkarak geometrik yapısının değişmesindendir. Ti atomu üzerindeki toplam yük miktarı n=10 topağından 0.019 e daha fazladır.



Şekil 3.26. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları için Ti atomunun yük dağılımı (a), adyabatik iyonlaşma potansiyeli (AIP) ve elektron ilgisi (AEA) (b)

Şekil 3.26(b)'de TiB_n (n=8-11) topakları için elde edilen adyabatik iyonlaşma potansiyeli (AIP) ve elektron ilgileri (AEA) görülmektedir. AIP ve AEA değerleri sırasıyla denklem (2.54) ve (2.56) yardımıyla hesaplandı. İyonlaşma potansiyeli değerleri n=9'dan n=10'a geçişte artmakta diğer yapılarda ise azalmaktadır. Elektron ilgisi değerleri ise n=8'den n=10'a kadar artmakta ve n=10'dan n=11'e geçişte (0.014 eV) azalmaktadır. Ayrıca topaklarda kararlılığı belirlemede diğer bir nicelik olan iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisi değerlerine baktığımızda, iyonlaşma potansiyeli en yüksek ve elektron ilgisi en düşük olan yapı TiB_8 topağıdır.

Şekil 3.27'de TiB_n (n=8-10) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları görülmektedir. Şekilde HOMO ve LUMO bulutlarındaki elektron yoğunluklarının daha iyi görülebilmesi için halka düzlemine dik ve paralel görünüşleri çizildi. HOMO bulutları n=8 ve 9 yapılarında bor atomları üzerinde yoğunlaşmakta ve n=10 topağında ise halka merkezine doğru yönelim göstermektedir. LUMO bulutlarının ise n=8-10 topaklarında halka merkezindeki Ti



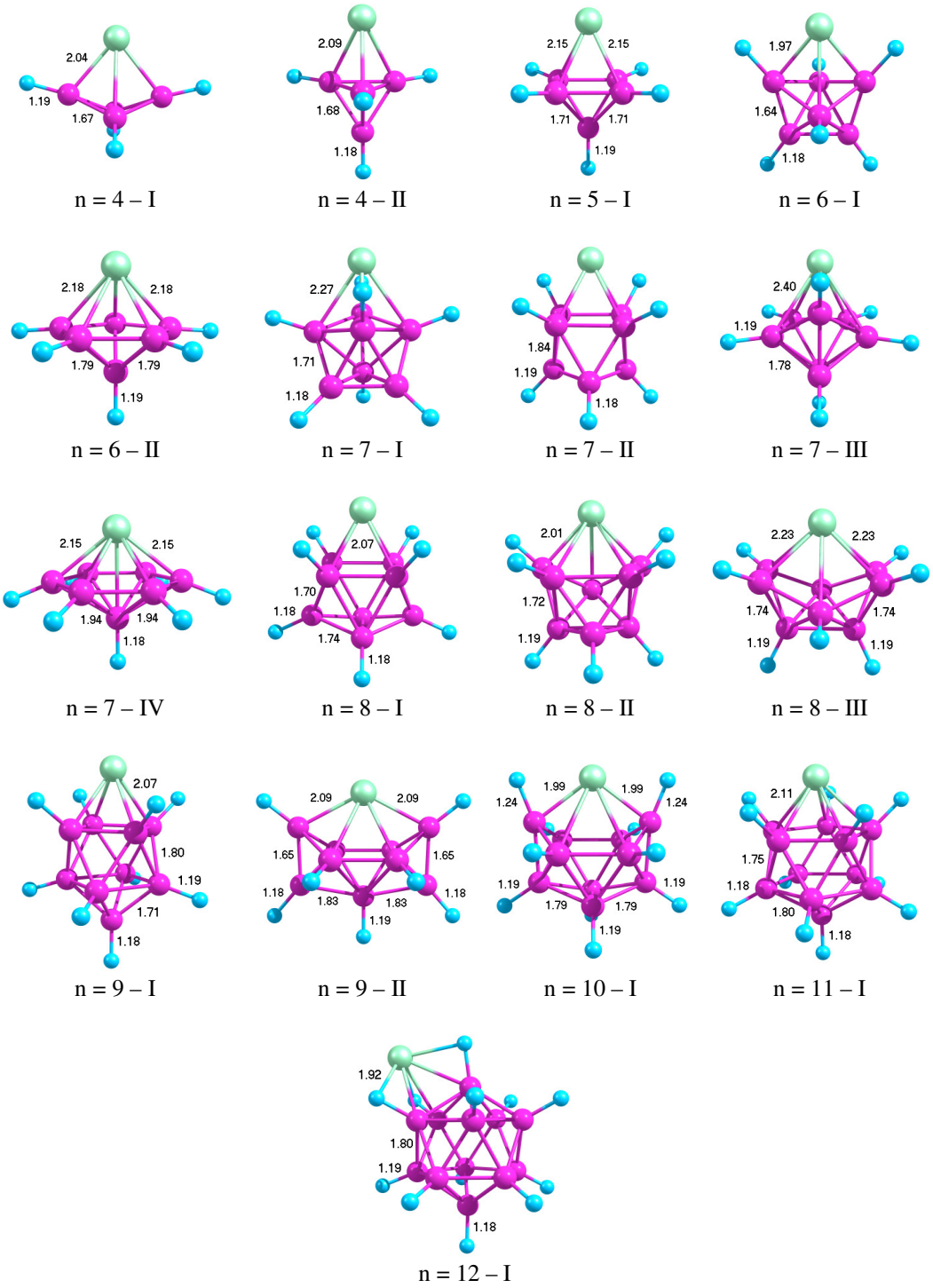
Şekil 3.27. TiB_n (n=8-10) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

atomu üzerinde yoğunlaştığı söylenebilir. LUMO elektron bulutlarının Ti atomu üzerinde yoğunlaşmasına bağlı olarak da n değerinin 11'den daha fazla olduğu durumlarda B atomunun Ti atomuna tutunmayı tercih edeceği beklenir.

Ti atomunun B_9 ve B_{10} halkalarının merkezinde durabildiği [108] gib bu çalışmada B_8 ve B_{11} topaklarının da merkezinde Ti atomunun durarak, düzlemsel tekerlek yapıların elde edilebileceği gösterildi. Elde edilen yapılarda negatif frekans modunun gözlenmediği topak TiB_{10} yapısıdır. Ti atomunun etrafında eğer B atomlarından oluşan tekerlek geometrideki nanoyapı elde edilecekse, bunun için en uygun yapı TiB_{10} topağı olabilir. Ti atomunun yanı sıra diğer metal atomlarından Mn, Fe, Co [108] atomlarında n=8'de, Al [76], V, Cr [108] atomlarında n=9'da ve Sc, Ti [108] atomlarında ise n=10'da halka yapıların daha uyumlu oldukları kaydedilmiştir. $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) topaklarında B atomu sayısının artmasıyla ortalama Ti-B uzunlukları, tekerlek geometrinin çapı ve ayrışma enerjileri artmaktadır. B-B uzunlukları ise topaktaki B atomu sayısının artmasıyla azalmaktadır. Nötr TiB_n (n=8-10) topaklarında HOMO elektron bulutlarının çoğunlukla B atomları üzerinde ve LUMO elektron bulutlarının ise Ti atomu üzerinde yoğunlaştığı gözlendi.

3.3. Kafes geometrili TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topaklarının analizi

Bu kısımda bir Ti atomu ile eşit sayıda B ve H atomları içeren kafes biçimli TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları incelendi. Şekil 3.28'de topakların optimizasyon sonucunda ulaşılan kafes geometrileri görülmektedir. Bu yapılardan m,n=4, 6-9 topakları için farklı izomerler de elde edildi. İzomerler toplam enerjisi en düşük enerjili yapıdan en büyük olana doğru sıralandı. Ti atomunun, rombik formdaki dört B atomu ile bağ yaptığı TiB_4H_4-I yapısı en az sayıda B atomu içeren kafes geometrideki Ti-B-H topakları için kararlı izomerdir. İkinci kararlı yapı ise üçgen bipiramit geometrisindedir. Bu yapıda Ti atomu üç bor atomu ile bağ yapmaktadır. TiB_5H_5 topaklarında dörtgen-bipiramit geometrideki izomer incelendi. Önceki çalışmada [121] benzer geometrideki kafes yapının özellikle H_2 molekülü tutma becerileri incelenmiştir. Kararlı TiB_4H_4 topağının alt tarafına iki bor atomu eklenmesiyle Ti atomunun dört bağ yaptığı TiB_6H_6-I topağı elde edildi. Önceki çalışmada [121] belirlenen beşgen-bipiramit yapısı bizim çalışmamızda ikinci kararlı izomere karşılık gelmektedir. TiB_7H_7 topaklarında dört izomer elde edildi. Ti atomunun dörtgen



Şekil 3.28. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler

şeklindeki bor atomlarının üzerinde yer aldığı geometri en kararlı izomer olarak belirlendi. İkinci kararlı izomerde de Ti atomu dört bor atomu ile bağ yapmakta ve

kafes geometrinin alt tarafında üç bor atomu bulunmaktadır. Ti atomunun beş ve altı bor atomu ile bağ yaptığı yapılar ise kararlılığı düşük olan topaklardır. TiB_8H_8 topaklarında kafes geometride üç izomer elde edildi. En kararlı geometri TiB_7H_7-II topağındaki kafes yapının alt tarafına bir bor atomu eklenmesiyle belirlendi. TiB_7H_7-II topağının alt tarafındaki, üçgen dizilimindeki bor atomlarından ikisinin arasındaki uzaklık 2.078 Å olup, B atomları arasında bağ oluşmamaktadır. Eklenen B atomuyla, B atomlarının birbirine daha fazla yaklaşarak bağ yaptıkları gözlendi. Diğer kararlı izomerlerde ise Ti atomu beş ve altı B atomuyla bağ yapmaktadır. İki tane dörtlü bor halkasının bir araya geldiği ve bu geometrinin bir tarafında B atomu diğer tarafında da Ti atomunun yer aldığı kafes geometri, TiB_9H_9 topaklarında kararlı izomer olarak belirlendi. İkinci kararlı izomer ise TiB_5H_5-I topağının her iki tarafına ikişer tane B atomunun ilave edilmesiyle elde edildi. En kararlı TiB_8H_8 topağının yan taraflarına, Ti ve B atomlarıyla bağ yapacak şekilde birer tane B atomu eklenerek $TiB_{10}H_{10}$-I topağı oluşturuldu. İki tane beşli B halkasının bir araya geldiği ve bu geometrinin bir tarafında B atomu diğer tarafında da Ti atomunun yer aldığı $TiB_{11}H_{11}$ topağı elde edildi. Ti atomu kararlı kafes geometrideki $B_{12}H_{12}$ topağına ilave edildiğinde ise, kafes geometrinin bir parçası olmak yerine, düzgün yirmi yüzlü (icosahedral) geometrideki B_{12} atomlarının kenarında durmayı tercih etmektedir. Aynı zamanda Ti atomu diğer topaklardan farklı olarak H atomlarıyla bağ yapmaktadır.

Ti atomunun en fazla koordinasyon sayısına (6) $TiB_{10}H_{10}$ topağında sahip olduğu gözlendi. Ti atomuna en yakın iki B atomundaki hidrojenler Ti atomuna doğru yaklaşmaktadır. Farklı izomerlerin elde edildiği m,n=4, 6-9 topaklarında ve TiB_5H_5 yapısında, Ti atomunun 4 bor atomu ile bağ yaptığı geometriler daha kararlı yapılardır. Bu durum Ti atomunun son yörüngesinin $4s^23d^2$ elektronik konfigürasyonuna sahip olmasındandır. Ayrıca elde edilen m=5 ve 8-11 topaklarındaki en kararlı geometriler, daha önce yapılan çalışmada [121] incelenen geometrilerle benzerdir.

Tablo 3.15'de TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için incelenen kafes biçimli yapıların nokta grupları (NG), atom başına bağlanma enerjileri (E_b), HOMO enerjileri, LUMO enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL}), Ti atomu üzerindeki toplam yük miktarı, minimum (f_{min}) ve maksimum (f_{max}) frekans değerleri görülmektedir.

Parantez içerisinde verilen değerler negatif frekans modlarının sayılarıdır. Elde edilen en kararlı yapılar için n=8, 9 ve 12 topaklarında birer tane negatif frekans bulundu. Frekanslar 39 – 2708 cm^{-1} aralığında değişmektedir. En kararlı yapıların nokta gruplarının çoğunlukla C_S simetrisine sahip olduğu gözlendi. Ancak n=4, 10 (C_{2V}), 5 (C_4) ve 6 (C_2) topaklarının nokta grupları farklıdır. Elde edilen kafes geometrideki yapılar için simetri sınırlaması yapılmadı. HOMO-LUMO enerji aralığı en yüksek olan TiB_{11}-I (3.892 eV) ve en düşük olan ise TiB_{12}-I (1.633 eV) topaklarıdır. Topaklarda Ti atomu üzerindeki toplam yük pozitiftir. Ti atomu bütün kafes geometrideki yapılarda elektron verici durumdadır. Ayrıca elde edilen bütün yapıların elektronik durumları ^1A'dır.

Tablo 3.15. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan nicelikler

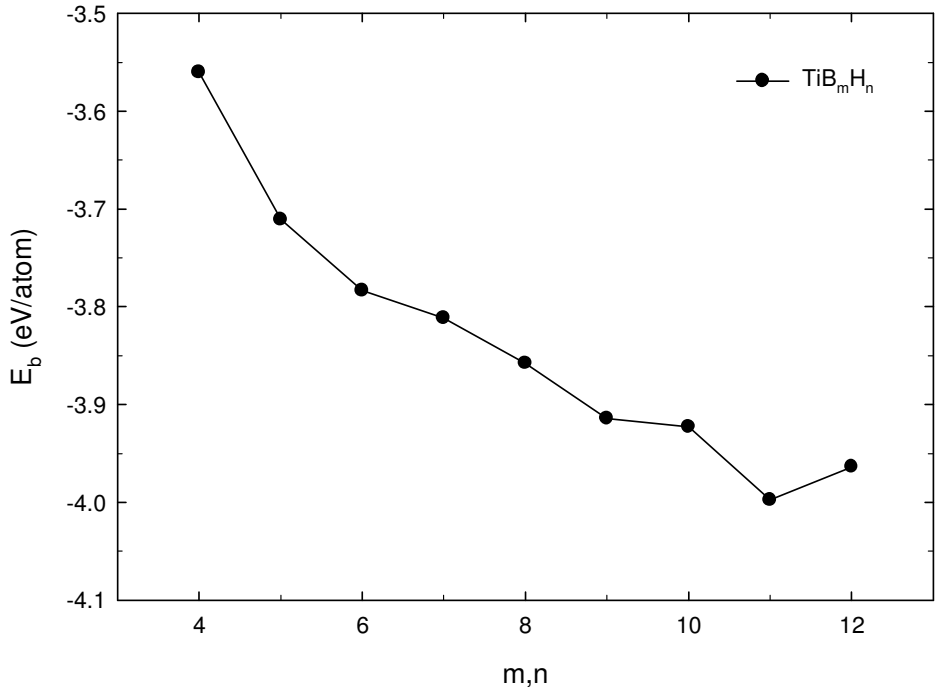
İzo	NG	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
4-I	C_{2V}	-3.560	-5.648	-2.855	2.793	0.482	227	2624
4-II	C_S	-3.503	-5.196	-2.871	2.325	0.721	$366^{(2)}$	2685
5-I	C_4	-3.711	-6.197	-2.984	3.213	0.613	276	2620
6-I	C_2	-3.784	-6.150	-3.253	2.897	0.429	224	2662
6-II	C_S	-3.767	-7.020	-3.388	3.631	0.724	352	2644
7-I	C_S	-3.812	-5.833	-3.203	2.630	0.315	160	2671
7-II	C_S	-3.803	-6.082	-2.872	3.209	0.567	$290^{(1)}$	2664
7-III	C_S	-3.791	-6.332	-3.761	2.572	0.627	219	2668
7-IV	C_2	-3.760	-6.826	-3.655	3.171	0.848	126	2690
8-I	C_S	-3.858	-5.785	-2.908	2.877	0.490	$80^{(1)}$	2679
8-II	C_S	-3.844	-6.396	-3.760	2.635	0.366	77	2681
8-III	C_S	-3.814	-6.704	-4.166	2.538	0.614	$250^{(1)}$	2620
9-I	C_S	-3.914	-6.389	-3.031	3.358	0.514	$39^{(1)}$	2679
9-II	C_S	-3.761	-6.163	-4.038	2.125	0.487	194	2708
10-I	C_{2V}	-3.923	-7.232	-3.961	3.271	0.140	185	2652
11-I	C_S	-3.998	-7.464	-3.572	3.892	0.384	86	2667
12-I	C_S	-3.964	-5.794	-4.161	1.633	0.429	$208^{(1)}$	2663

Tablo 3.16'da TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarında atomlar arasındaki en kısa bağ uzunlukları görülmektedir. Ti-B, B-B ve B-H atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları sırasıyla 1.937 – 2.231 Å, 1.642 – 1.752 Å ve 1.179 – 1.190 Å aralıklarında değişmektedir.

Şekil 3.29'da TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjilerinin değişimi görülmektedir. Bağlanma enerjisi değerleri, denklem (2.45) yardımıyla elde edildi. Bu enerjiler n arttıkça, yani topağa bir B ve bir H atomu ilave ettikçe azalmaktadır. Ancak $TiB_{12}H_{12}$ topağında tam tersi bir davranış

Tablo 3.16. TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}), B-B (R_{B-B}) ve B-H (R_{B-H}) mesafeleri

İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	R_{B-H} (Å)	İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	R_{B-H} (Å)
4-I	2.044	1.668	1.190	8-I	2.068	1.698	1.182
4-II	2.090	1.676	1.182	8-II	1.979	1.694	1.181
5-I	2.149	1.714	1.189	8-III	2.231	1.642	1.189
6-I	1.970	1.643	1.184	9-I	2.063	1.709	1.181
6-II	2.181	1.719	1.187	9-II	2.086	1.646	1.179
7-I	1.937	1.652	1.183	10-I	1.992	1.694	1.185
7-II	1.988	1.655	1.184	11-I	2.105	1.752	1.184
7-III	2.027	1.687	1.183	12-I	2.202	1.740	1.184
7-IV	2.152	1.682	1.180				

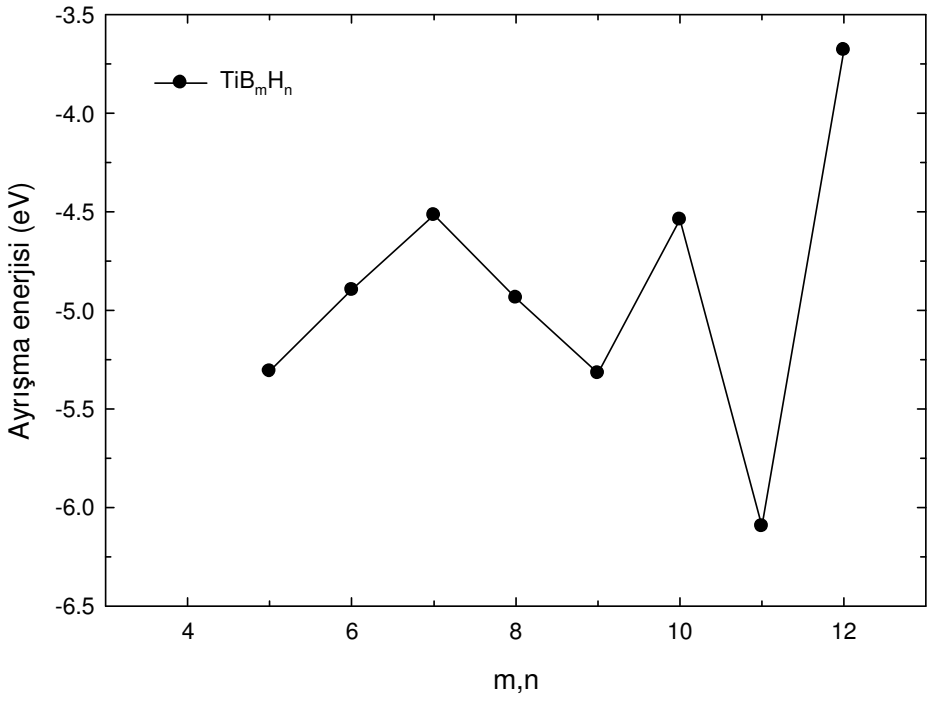


Şekil 3.29. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri

gözlenmektedir. $TiB_{12}H_{12}$ topağının dışındaki diğer topaklarda Ti atomu kafes yapıyı tamamlayacak şekilde yerleşmektedir. $TiB_{12}H_{12}$ topağında ise Ti atomu B_{12} kafes yapısının üzerinde durmaktadır. Bu yapının diğer kararlı yapılardan farkı konfigürasyon sayısının yani Ti atomunun B atomuyla yaptığı bağ sayısının düşük olmasıdır. Bir diğer noktada H atomu $TiB_{12}H_{12}$ topağında hem Ti hem de B atomları ile etkileşme içerisindedir. Ti atomunun kararlı kafes yapının bir parçası olmak yerine B_{12} yapısına tutunması topağa Ti atomunun kolayca bağlanabilmesi veya

kopabilmesine imkan sağlamaktadır. Bu durum n=11'den n=12'ye büyürken bağlanma enerjisinde gözlenen farklılığı açıklamaktadır.

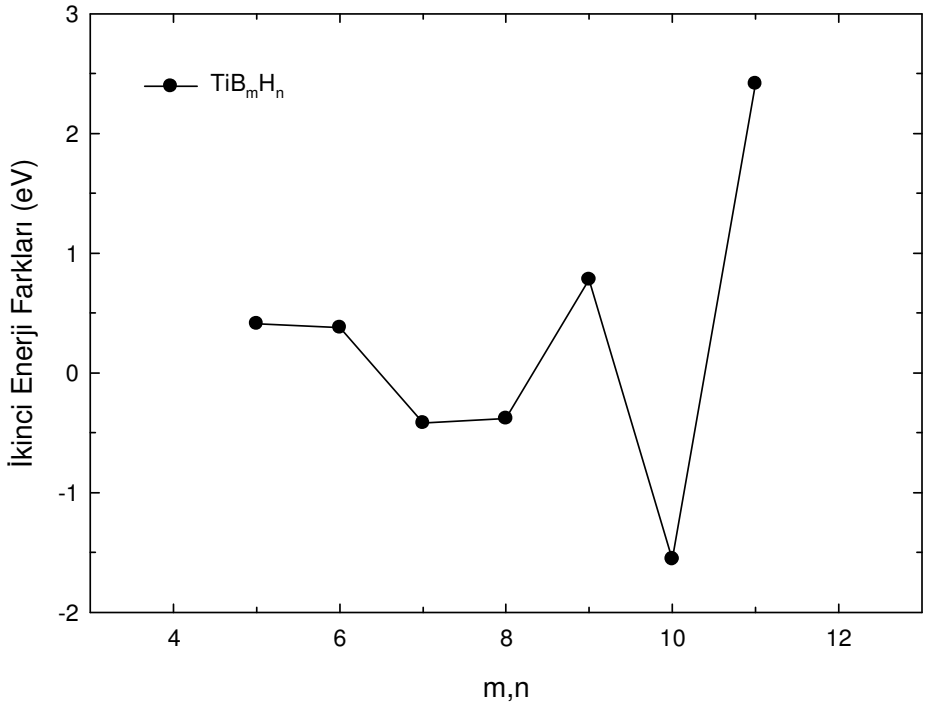
Şekil 3.30'da topakların toplam enerjileri üzerinden elde edilen ayrışma enerjileri ($TiB_mH_n \rightarrow TiB_{m-1}H_{n-1} + BH$) görülmektedir. Ayrışma enerjileri denklem (2.48) yardımıyla hesaplandı. Topaklardaki artan B ve H atomlarının sayılarına bağlı olarak ayrışma enerjileri dalgalı değişim göstermektedir. Topaklar içerisinde minimum değere (-6.096 eV) $TiB_{11}H_{11}$ topağı sahiptir. Bununla birlikte TiB_5H_5 (-5.308 eV) ve TiB_9H_9 (-5.319 eV) topaklarının da ayrışma enerjisi değerleri komşu topaklarına kıyasla düşüktür. Diğer kafes yapılara kıyasla bu topaklardan bir tane BH koparmak için daha fazla enerji gerekecektir. Diğer taraftan en kolay ayrışma $TiB_{12}H_{12}$ topağında olacaktır. Bu durum bağlanma enerjisi grafiğinde $TiB_{12}H_{12}$ topağı için gözlenen farklılığı da açıklamaktadır.



Şekil 3.30. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan ayrışma enerjileri

Şekil 3.31'de TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan ikinci enerji farkı değerleri görülmektedir. İkinci enerji farkları topakta bağıl olarak kararlılık fonksiyonuna karşılık gelmektedir. Denklem (2.51)'den de anlaşılacağı üzere ikinci

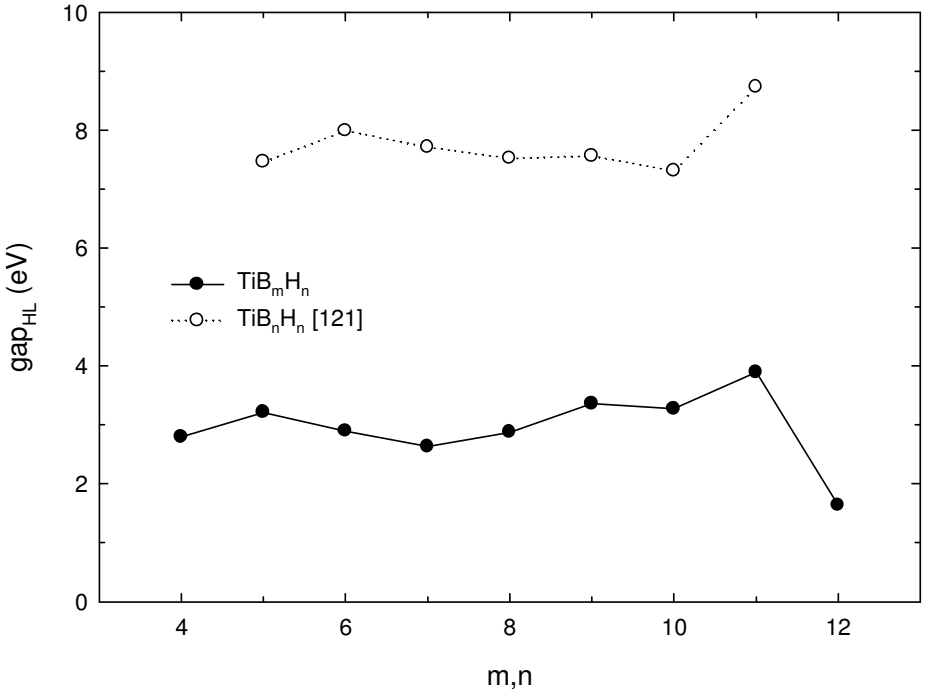
enerji farkları m,n=5-11 topakları için elde edildi. TiB_9H_9 ve $TiB_{11}H_{11}$ topaklarının diğer topaklara kıyasla bağıl olarak daha kararlı yapılar oldukları açıktır. Ayrışma enerjisi ve ikinci enerji farkı grafiklerine baktığımızda her iki grafikte de n=7 ve 10 topakları düşük enerjilere sahiptir. Bu topakların kararlılıkları komşu topaklara kıyasla daha düşüktür. Her iki grafikte de TiB_9H_9 ve $TiB_{11}H_{11}$ topakları diğer topaklara kıyasla daha kararlıdır.



Şekil 3.31. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan ikinci enerji farkları

Şekil 3.32'de TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan HOMO-LUMO (gap_{HL} (eV)) enerji aralıkları görülmektedir. Topaklarda n=5, 9 ve 11 yapıları komşu topaklarına kıyasla daha büyük gap_{HL} değerlerine sahiptir. Bu yapıların kimyasal sertlikleri diğer topaklara kıyasla daha büyüktür. Elde edilen yapıların HOMO-LUMO enerji aralıkları önceki çalışmayla [121] kıyaslandığında her iki çalışmada elde edilen enerji aralıklarının topaktaki atom sayısının artmasıyla genellikle aynı yönelimlere sahip olduğu görülmektedir. Farklılıklar iki çalışmada da incelenen kafes yapıların geometrilerinin aynı olmamasındandır. Elde edilen yapıların gap_{HL} değerlerinin önceki çalışmadan [121] daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum

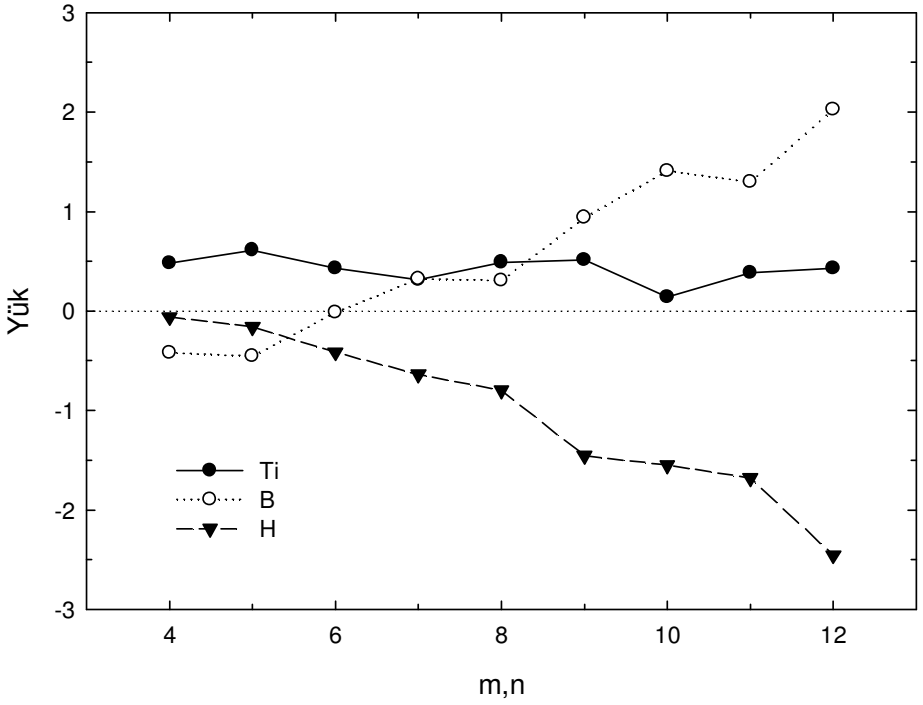
seçilen fonksiyonelin farklı olmasından kaynaklanabilir. Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı ve gap_{HL} grafiklerine baktığımızda n=9 ve 11 topakları komşu topaklara kıyasla daha yüksek enerji değerlerine sahiptir. Bu yapılar TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarında kararlılığı yüksek olan yapılara karşılık gelmektedir. Bu üç topaktan da özellikle kafes geometrideki kararlı B_{12} topağındaki B atomlarından birinin yerini Ti atomunun aldığı ve her bir B atomuna bir H atomunun bağlandığı $TiB_{11}H_{11}$ topağı maksimum değerlere sahiptir. Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı ve gap_{HL} grafiklerinde elde edilen uyumlu sonuçlar, incelenen TiB_mH_n (m,n=4-12) sistemleri içinde $TiB_{11}H_{11}$ topağının sihirli (magic) davranışa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.32. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralıkları (gap_{HL})

Şekil 3.33'de topaklardaki Ti, B ve H atomlarının toplam yükleri gösterildi. Ti atomu üzerindeki toplam yük bütün topaklarda pozitiftir. Dolayısıyla Ti atomu topaklarda elektron verici durumdadır. $TiB_{10}H_{10}$ topağındaki elektron geçişi (0.140 e) en düşüktür. Bu durumun nedeni Şekil 3.28'de görüldüğü gibi Ti atomunun diğer topaklara kıyasla daha fazla (6 atom) bor atomu ile bağ yapması ve hidrojen atomları ile etkileşmesidir. TiB_5H_5 topağında ise Ti atomu üzerindeki toplam yük değeri (0.613 e) maksimumdur. Toplam yük değerlerinin maksimum ve minimum olduğu

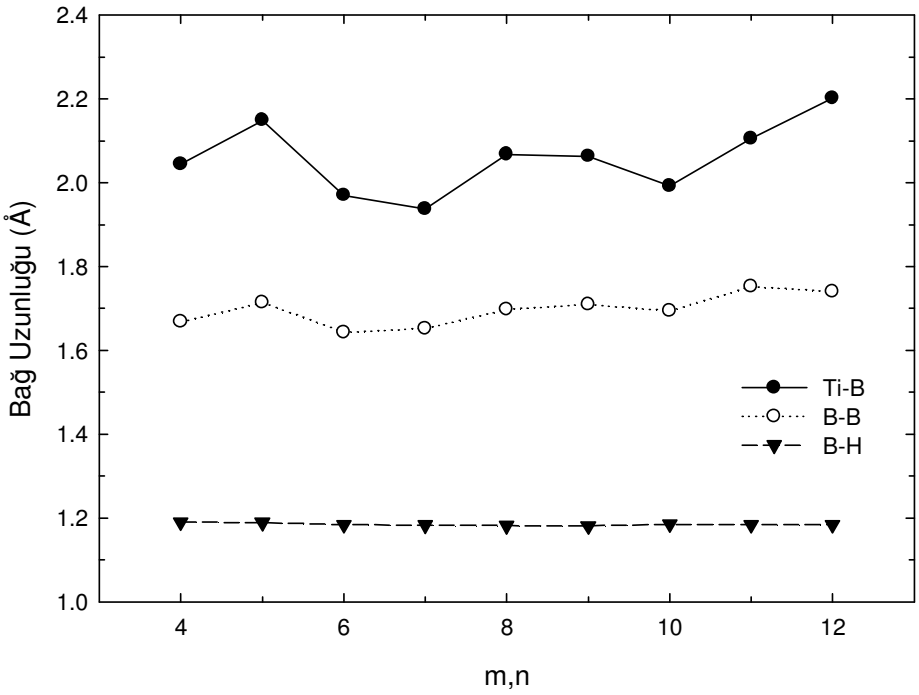
topaklarda titanyumla bağ yapan borların yüklerine baktığımızda TiB_5H_5 yapısında borların yükleri negatif iken $TiB_{10}H_{10}$ topağında bağ yapan B atomlarından iki tanesi pozitif yüke sahiptir, yani elektron verici duruma geçmiştir. Bu nedenle titanyumun yükü TiB_5H_5 yapısında $TiB_{10}H_{10}$ topağına göre daha elektropozitiftir. Ayrıca Ti atomu üzerindeki toplam yükün m,n arttıkça gösterdiği yönelim ($TiB_{12}H_{12}$ topağı dışında) gap_{HL} grafiğiyle (Şekil 3.32) benzerlik göstermektedir. Topaklardaki B atomları üzerindeki toplam yük değerlerinin m,n=4-6 için negatif olduğunu ve m,n=7-12 için pozitif olduğunu görmekteyiz. Bor atomları m,n=4-6 için elektron alıcı daha büyük topaklarda ise elektron verici davranış göstermektedir. Atom sayısının artmasına bağlı olarak genellikle B atomları üzerindeki toplam yük değeri artmaktadır. H atomları üzerindeki toplam yük miktarı ise negatiftir.



Şekil 3.33. TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki Ti, B ve H atomlarının yük dağılımı

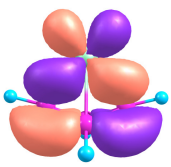
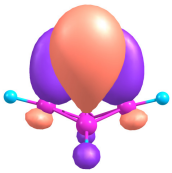
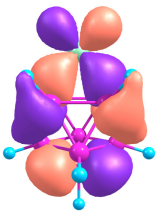
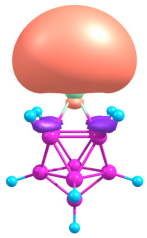
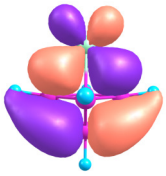
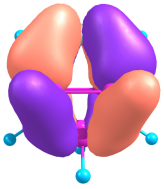
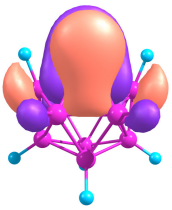
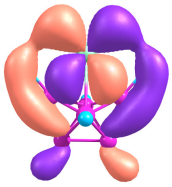
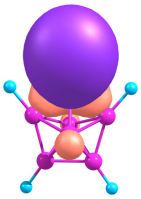
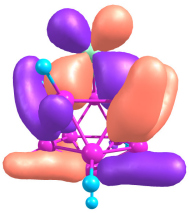
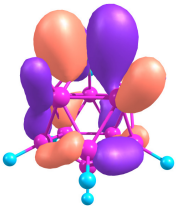
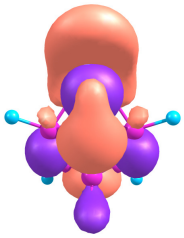
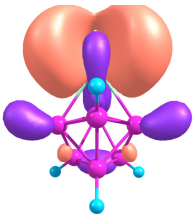
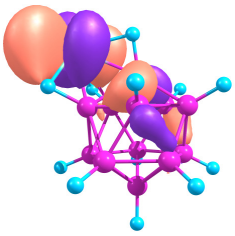
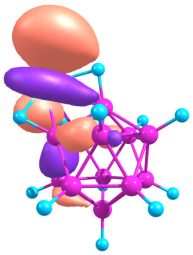
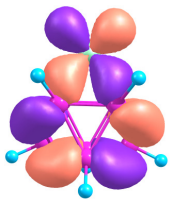
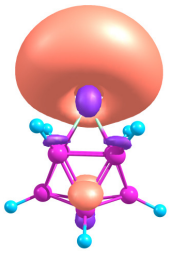
Şekil 3.34'de TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki en kararlı geometriler için atomlar arasındaki en kısa komşu bağ uzunlukları gösterilmektedir. Ti-B atomları arasındaki en kısa komşu bağ uzunlukları topaktaki atom sayısının artmasıyla dalgalı bir yönelime sahiptir. B-B ve B-H atomları arasındaki uzaklıklara kıyasla daha büyük dalgalanmalar gözlenmektedir. B-B atomları arasındaki en kısa komşu bağ

uzunlukları da m,n değerlerinin değişmesiyle artıp azalan bir yönelim göstermektedir. Bu yönelimler genellikle Ti-B eğrisine benzemektedir. B-H atomları arasındaki en kısa komşu bağ uzunlukları ise m,n değişmesiyle neredeyse değişmemektedir. En kısa komşu bağ uzunlukları Ti-B, B-B ve B-H atomları için sırasıyla 1.937 – 2.202 Å, 1.643 – 1.752 Å ve 1.181 – 1.190 Å aralıklarında değişmektedir.



Şekil 3.34. TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarındaki Ti-B, B-B ve B-H atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları

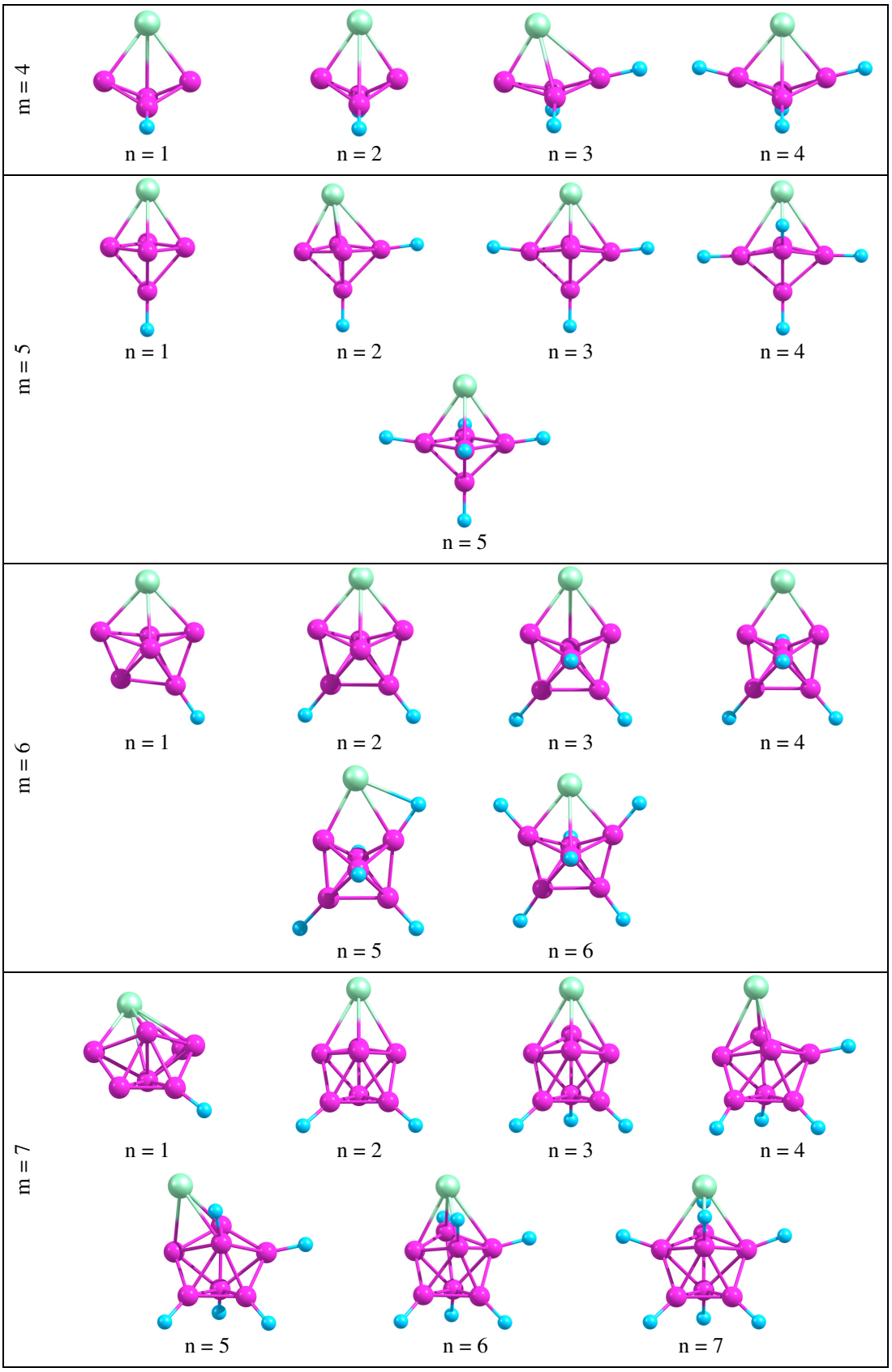
Şekil 3.35'de topaklar için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları görülmektedir. HOMO bulutlarına baktığımızda m,n=4, 5 ve 7-11 için elektron yoğunlukları daha çok TiB_m kafes geometrisi üzerinde, m,n=6'da kafes geometriye ilaveten H atomlarında da yoğunlaşma gözlenmekte ve m,n=12'de ise Ti atomu üzerinde yoğunlaşma gözlenmektedir. HOMO elektron bulutlarının genellikle kafes geometrinin üzerinde yoğunlaştığı söylenebilir. LUMO bulutlarında ise elektron yoğunluğu daha çok Ti atomu üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektron yoğunlaşmalarına bağlı olarak topağa bir atom ilave edilmesi durumunda atomun genellikle Ti atomuna bağlanmayı tercih edeceği beklenir.

m=n	HOMO	LUMO	m=n	HOMO	LUMO
4			9		
	-5.649	-2.854		-6.389	-3.031
5			10		
	-6.196	-2.985		-7.233	-3.962
6			11		
	-6.150	-3.252		-7.464	-3.573
7			12		
	-5.834	-3.203		-5.793	-4.158
8					
	-5.785	-2.909			

Şekil 3.35. TiB_mH_n (m,n=4-12) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarına ilaveten n≤m (m=4-12) olacak şekilde bu topakların farklı H atomu sayılarına bağlı olarak değişimleri incelendi. Kafes yapı korunarak H atomlarının Ti atomuna bağlı iken veya Ti atomu yerine B atomuna bağlı iken kararlı

izomerin belirlenmesi için özel bir yapı üzerinden test yapıldı. İncelenen TiB_mH_n sistemlerinde örneğin m,n=12 durumunda iki farklı izomer hesaplandı. Bu izomerlerden bir tanesinde, kafes yapıda Ti atomuna en uzak olan B atomundaki H atomu koparılarak Ti atomuyla bağ yapacak şekilde elde edilen geometridir. Diğer izomerde ise topaktaki her bir B atomuna bir H atomu bağlanılmasıyla elde edilen yapıdır. Bu iki farklı izomerin toplam enerjilerine bakıldığında kafes geometride Ti atomunun H atomuyla bağ yapmak yerine her bir B atomunun H atomuyla bağlandığı izomerin daha kararlı yapı olduğu belirlendi. Benzer durum kafes geometrideki $AlB_{12}H_{12}$ topaklarında da [164] gözlenmiştir. Böylelikle $TiB_{12}H_{12}$ topağındaki B atomlarına bağlı olan H atomlarından birer tane koparılarak optimizasyonlar yapıldı. Her bir H atomunun koparılmasıyla topaktaki geometrik ve enerjik değişimler incelendi. İzlenen bu yol daha küçük m=n topakları için denendi. Bütün yapılarda kafesteki her bir B atomunun bir H atomuyla bağ yaptığı sistemlerin daha düşük enerjilere sahip oldukları gözlendi. Şekil 3.36 – 3.39'da TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) topakları için optimizasyonları gerçekleştirilen kafes biçimindeki yapıların geometrileri görülmektedir. TiB_4H_4 yapısından bir ve iki tane H atomunun koparılması kafes yapıyı bozmadı. Ancak TiB_4H_2 topağında kafesin alt tarafındaki B atomlarının birbirinden uzaklaşarak bağ yapmaması (2.115 Å) ve TiB_4H_1 topağında da Ti atomunun B atomundan uzaklaşması (2.643 Å) nedeniyle geometri açık kafes biçimini almaktadır. TiB_5H_n (n=1-5) topakları rombik bipiramit geometridedir (Şekil 3.36). TiB_5H_5 topağından H atomlarının birer tane koparılmasıyla kafes geometride önemli bir bozulma gözlenmedi. TiB_5H_2 topağında Ti atomu kafes geometrinin üzerinde yer almakta ancak bir miktar sapmaya uğramaktadır. B_6H_n (n=1-6) topaklarında kafes yapılar kare bipiramit geometrilere sahip oldukları için kararlıdırlar [162]. Bu sistemlerdeki bir tane BH yapısı yerine Ti atomunun konulmasıyla kararlı kafes geometrilerin korunduğu gözlendi. TiB_6H_n (n=1-6) topaklarında ise bütün yapılarda kafes geometri korunmaktadır. Bununla birlikte bazı topaklarda (n=3-5) Ti atomunun B atomlarından uzaklaşmasına bağlı olarak topağın üst tarafında yer alan dört B atomunun hepsiyle bağ yapmadığı gözlendi. TiB_7H_n

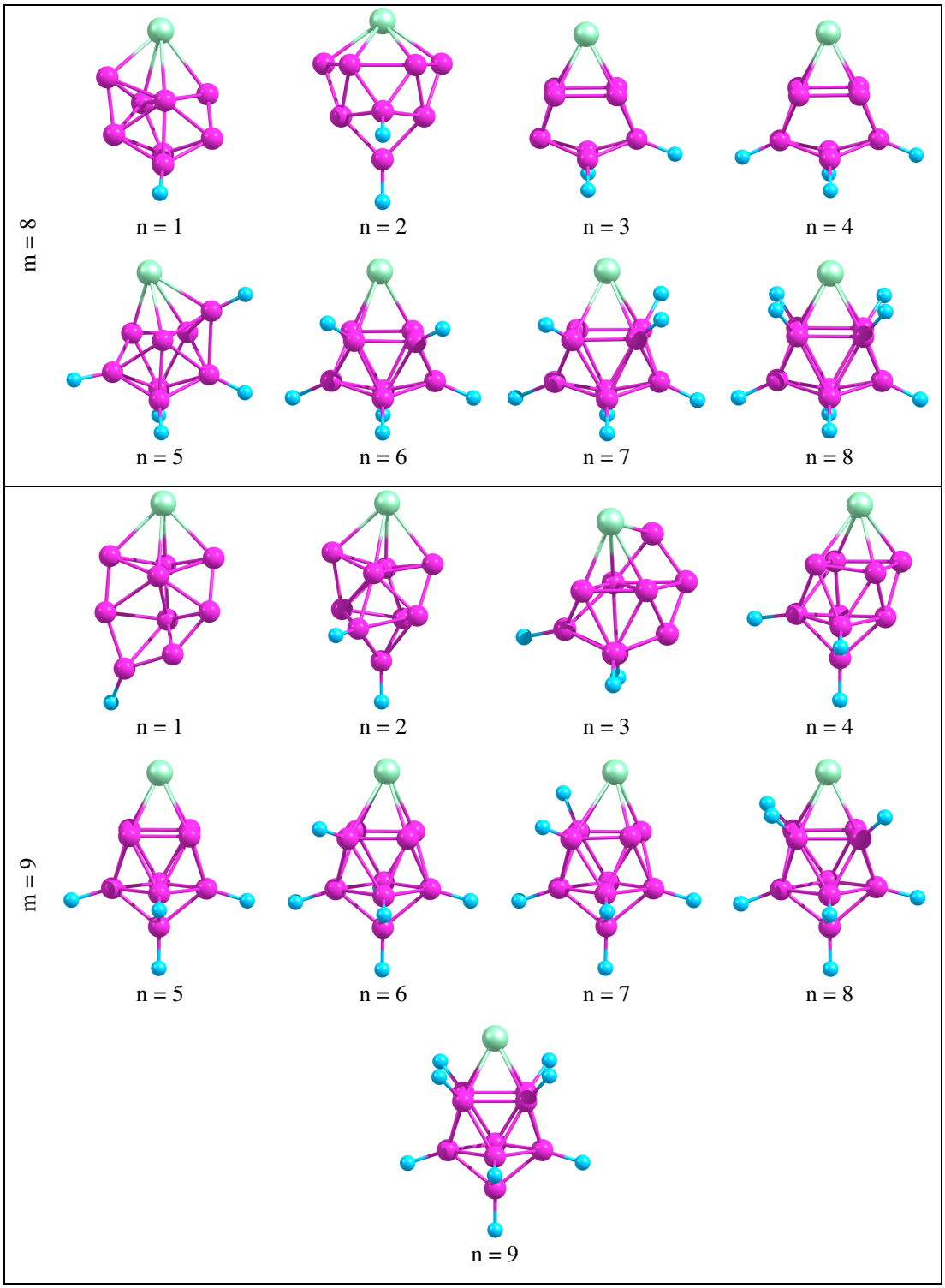


Şekil 3.36. TiB_mH_n (m=4-7 ve n=1-7) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler

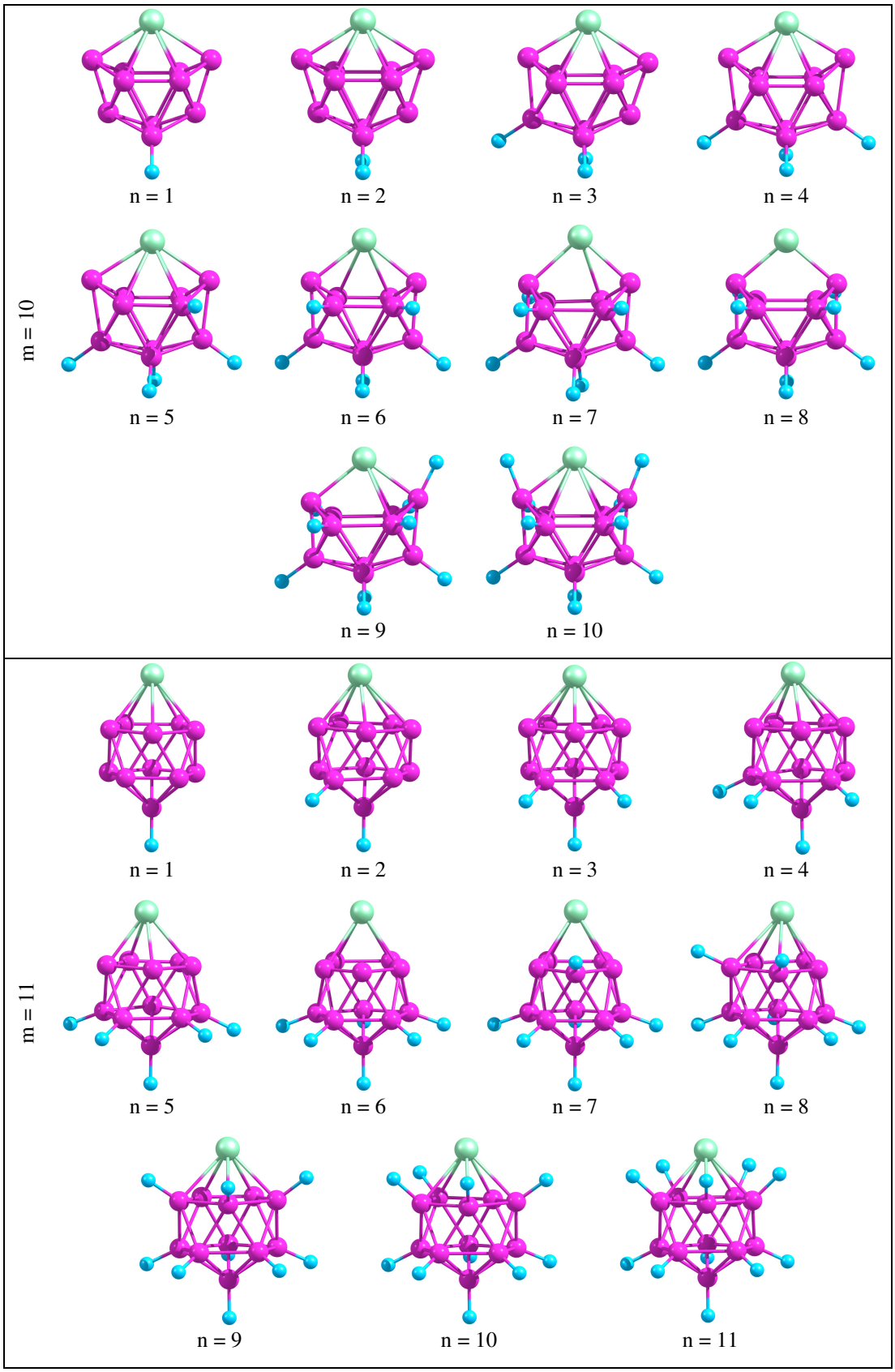
(n=1-7) topaklarında kafes yapı korunmasına rağmen n=1 durumundaki kafes geometri n=7 topağındaki kafes geometriden farklıdır. Ayrıca TiB_7H_n (n=1-7) topaklarında H atomlarının koparılmasıyla bazı yapılarda kafes yapının üst tarafının ortasında yer alan Ti atomunun yapının ortasından uzaklaşarak, yapının kenarına kaçtığı gözlendi. Bu yapılardan özellikle TiB_7H_n (n=4 ve 5) topaklarında Ti atomu yapının kenarındaki bir B atomu ile bağını koparacak kadar uzaklaşmaktadır.

TiB_8H_n (n=3-8) topaklarında kafes geometri korunmaktadır (Şekil 3.37). H atomu sayısının iki (n=2) olduğu durumda kafes geometri bozularak açık kafes geometriye dönüşmesine rağmen n=1 durumunda topak kafes geometriyi tercih etmektedir. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topaklarında H atomlarının koparılmasıyla kafes geometrinin en fazla bozulduğu topak TiB_8H_2'dir. Ayrıca n=3 ve 4 topaklarında kafes geometrinin üst tarafındaki dört B atomu ile topağın alt tarafının ortasında yer alan iki B atomu arasındaki bağların koptuğu gözlendi. Bağların koptuğu B atomları arasındaki uzaklıklar ise 2.035 – 2.089 Å aralığında değişmektedir. Kafes geometriler genellikle korunsa da, n=1 ve 5 yapılarındaki B atomlarının dizilimi, n=8 topağındaki kafes geometriden farklıdır. TiB_9H_n (n=1-9) topaklarında yapılar kafes geometridedir. Ancak topaktaki H atomu sayısının dört ve daha düşük olduğu durumlarda kafes geometrideki B atomlarının n=9 durumundan farklı bir dizilimi tercih ettikleri gözlendi. Bu yapılardan da TiB_9H_2 topağındaki kafes geometri, $B_{10}H_2$ [162] topağındaki kafes geometriyi oluşturan B atomlarının dizilimine benzemektedir.

TiB_mH_n (m=4-9 ve n≤m) topaklarında H atomlarının bağlanması kafes geometriyi bozmamaktadır. Ancak topaktaki her bir B atomuna bir H atomu bağlandığı yapılara kıyasla daha az sayıda H atomu içeren bazı topakların geometrilerinde değişimler olduğu görülmektedir. Bor atomu sayısının 10 ve 11 olduğu $TiB_{10}H_n$ (n=1-10) ve $TiB_{11}H_n$ (n=1-11) sistemlerinde topaktan H atomlarının koparılmasıyla kafes geometrilerde önemli bir değişiklik olmadığı gözlendi (Şekil 3.38).

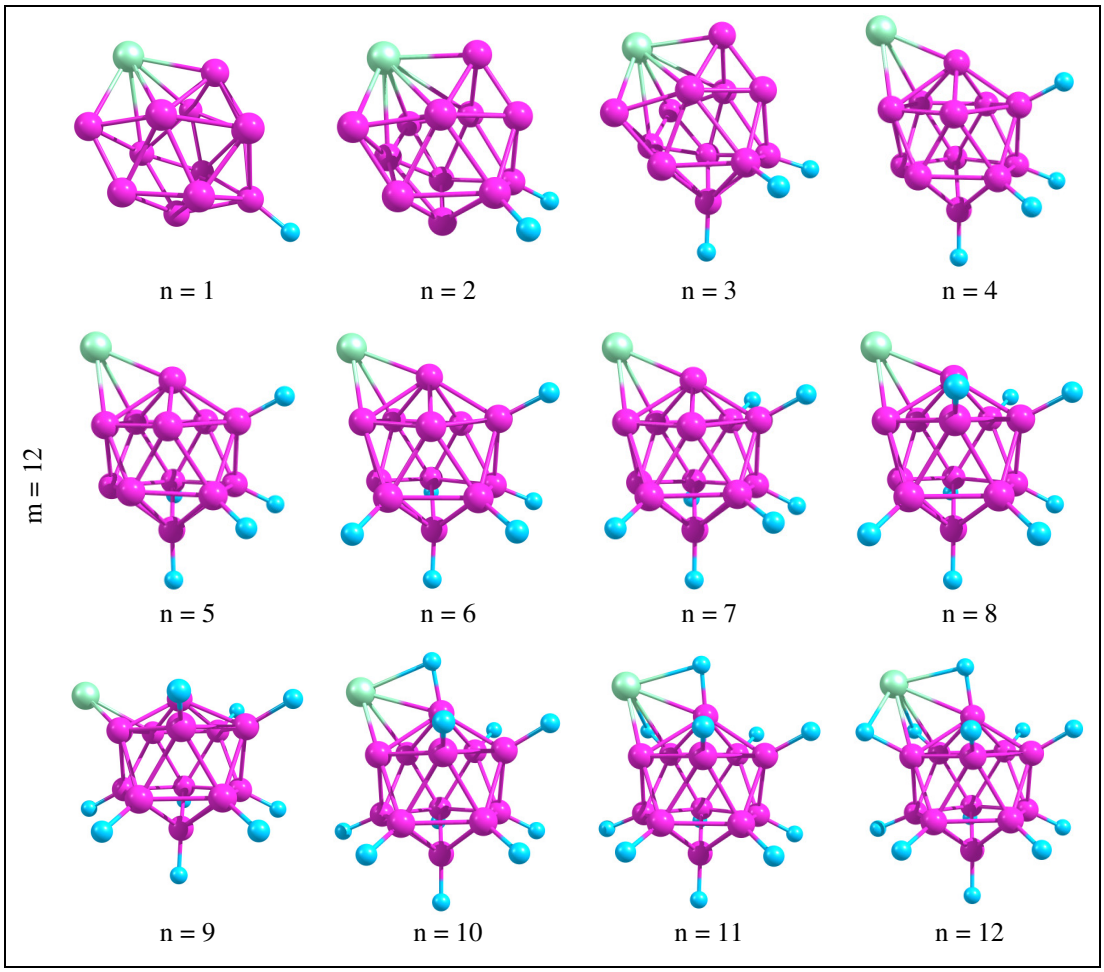


Şekil 3.37. TiB_mH_n (m=8,9 ve n=1-9) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler



Şekil 3.38. TiB_mH_n (m=10,11 ve n=1-11) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler

$TiB_{12}H_{12}$ topağında Ti atomu düzgün yirmi yüzlü (icosahedral) geometrideki B_{12} topağının kenarına tutunmayı tercih etmektedir. $TiB_{12}H_{12}$ topağında yapıdan H atomlarının koparılmasıyla B atomlarının diziliminde H atomu sayısının dört olduğu yapı da dahil olmak üzere değişme gözlenmedi. Topaktan daha fazla H atomlarının koparılmasıyla kafes geometri bozulmadı. Ancak Ti atomu kafes geometrinin kenarındaki B atomlarına tutunmak yerine icosahedral geometrideki B_{12} yapısını bozarak kafes geometriyi oluşturan atomlardan biri olmayı tercih etmektedir. Al atomunun kafes geometrideki $B_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarına katkılandığı çalışmada Al atomu n=5-12 topaklarında B_{12} kafes geometrisine tutunmaktadır [164]. $AlB_{12}H_n$ (n=2-4) topaklarında Al atomu icosahedral geometrideki B_{12} yapısını bozmakta ve n=1 yapılarında ise kafes geometriyi oluşturan atom olmayı tercih etmektedir [164]. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topaklarında açık kafes geometrideki TiB_4H_n (n=1 ve 2)



Şekil 3.39. $TiB_{12}H_n$ (n=1-12) topakları için elde edilen kafes şeklindeki geometriler

ve TiB_8H_2 yapılarının dışında topaklar kafes geometridedirler. Kafes geometrideki yapılardan H atomlarının koparılması topağı kafes geometriden çıkarmasa da bazı yapılardaki B atomlarının dizilimini değiştirmektedir. Benzer durum B_mH_n (m=5-10 ve n≤m) çalışmasındaki bazı topaklarda da gözlenmiştir [162]. Bununla birlikte Ti atomunun kafes geometriyi oluşturan atomların içinde yer aldığı TiB_mH_n (m=4-11 ve n≤m) topaklarında H atomlarının koparılması B atomu sayısının az olduğu topaklarda kafes geometrinin değişmesine daha fazla etki etmektedir.

Tablo 3.17 ve 3.18'de TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan nicelikler verildi. Yapıların nokta grupları genellikle C_S simetrisine sahip olmasına rağmen bazı topaklar C_2, C_4, C_{2V}, C_{3V} ve C_{4V} simetrilerindedir. TiB_6H_5, TiB_8H_3, TiB_8H_6, TiB_9H_2, TiB_9H_8 ve $TiB_{11}H_9$ yapılarında negatif frekans modları gözlendi. Negatif frekans modlarını dikkate almazsak elde edilen TiB_mH_n (m,n=4-12 ve n≤m)

Tablo 3.17. TiB_mH_n (m=4-8 ve n=1-8) topakları için hesaplanan nicelikler

m,n	S	NG	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
4,1	2	C_S	-3.577	-5.500	-2.555	2.945	0.494	177	2672
4,2	1	C_{2V}	-3.530	-5.486	-3.065	2.421	0.340	158	2654
4,3	2	C_S	-3.521	-6.021	-3.003	3.018	0.436	219	2671
4,4	1	C_{2V}	-3.560	-5.648	-2.855	2.793	0.482	227	2624
5,1	1	C_{4V}	-3.805	-5.244	-2.561	2.682	0.470	293	2667
5,2	2	C_S	-3.775	-5.647	-2.719	2.928	0.464	254	2661
5,3	1	C_{2V}	-3.795	-5.682	-2.963	2.719	0.417	234	2667
5,4	2	C_S	-3.732	-5.556	-2.952	2.604	0.550	172	2690
5,5	1	C_4	-3.711	-6.197	-2.984	3.213	0.613	276	2620
6,1	2	C_S	-3.951	-5.444	-2.874	2.570	0.487	249	2660
6,2	1	C_S	-3.934	-5.380	-3.149	2.231	0.617	177	2664
6,3	2	C_S	-3.883	-5.700	-2.884	2.816	0.664	186	2674
6,4	1	C_S	-3.853	-5.975	-3.429	2.546	0.346	104	2656
6,5	2	C_S	-3.828	-6.038	-3.303	2.736	0.666	208(1)	2676
6,6	1	C_2	-3.784	-6.150	-3.253	2.897	0.429	224	2662
7,1	1	C_S	-4.079	-5.843	-3.203	2.640	0.610	252	2678
7,2	2	C_S	-4.008	-4.914	-2.703	2.212	0.618	222	2686
7,3	1	C_S	-3.975	-4.945	-2.857	2.088	0.538	149	2658
7,4	2	C_S	-3.959	-6.010	-2.910	3.101	0.392	175	2681
7,5	1	C_S	-3.895	-5.742	-3.156	2.586	0.477	167	2670
7,6	2	C_S	-3.865	-5.768	-2.822	2.947	0.643	227	2683
7,7	1	C_S	-3.812	-5.833	-3.203	2.630	0.315	160	2671
8,1	2	C_S	-4.148	-5.353	-2.909	2.444	0.528	125	2685
8,2	1	C_S	-4.049	-5.713	-3.618	2.095	0.652	111	2703
8,3	2	C_S	-3.957	-5.124	-2.788	2.336	0.538	277(2)	2670
8,4	1	C_S	-3.973	-5.271	-2.800	2.471	0.518	71	2670
8,5	2	C_S	-3.988	-5.870	-2.876	2.995	0.524	131	2680
8,6	1	C_S	-3.879	-5.948	-3.703	2.244	0.364	221(1)	2678
8,7	2	C_S	-3.870	-5.816	-3.049	2.767	0.471	143	2673
8,8	1	C_S	-3.858	-5.785	-2.908	2.877	0.490	80(1)	2679

Tablo 3.18. TiB_mH_n (m=9-12 ve n=1-12) topakları için hesaplanan nicelikler

m,n	S	NG	E_b (eV/atom)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	gap_{HL} (eV)	Yük	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
9,1	1	C_S	-4.248	-6.180	-3.381	2.800	0.585	106	2661
9,2	2	C_S	-4.101	-5.403	-3.110	2.292	0.420	218(1)	2681
9,3	1	C_S	-4.093	-5.813	-3.161	2.653	0.607	160	2680
9,4	2	C_S	-4.033	-5.431	-2.793	2.638	0.564	181	2686
9,5	1	C_4	-4.019	-5.433	-2.979	2.454	0.445	147	2681
9,6	2	C_S	-4.009	-6.326	-2.995	3.332	0.285	248	2679
9,7	1	C_S	-3.949	-5.935	-3.237	2.698	0.266	231	2680
9,8	2	C_S	-3.924	-5.826	-3.192	2.634	0.417	240(1)	2680
9,9	1	C_S	-3.914	-6.389	-3.031	3.358	0.514	39(1)	2679
10,1	2	C_S	-4.326	-5.301	-2.756	2.545	0.606	293	2679
10,2	1	C_{2V}	-4.322	-5.626	-2.707	2.920	0.697	331	2678
10,3	2	C_S	-4.229	-5.569	-2.822	2.746	0.610	308	2661
10,4	1	C_{2V}	-4.176	-5.776	-3.243	2.533	0.581	317	2671
10,5	2	C_S	-4.112	-5.781	-3.202	2.579	0.491	289	2669
10,6	1	C_S	-4.041	-5.668	-4.043	1.626	0.337	183	2651
10,7	2	C_S	-4.019	-6.244	-3.540	2.704	0.316	164	2669
10,8	1	C_{2V}	-3.957	-6.412	-3.793	2.618	0.277	166	2651
10,9	2	C_S	-3.932	-6.560	-4.014	2.546	0.308	189	2650
10,10	1	C_{2V}	-3.923	-7.232	-3.961	3.271	0.140	185	2652
11,1	1	C_S	-4.309	-5.171	-3.099	2.072	0.277	58	2658
11,2	2	C_S	-4.262	-5.061	-2.807	2.254	0.290	142	2669
11,3	1	C_S	-4.243	-5.457	-2.800	2.657	0.303	159	2676
11,4	2	C_S	-4.189	-5.166	-2.830	2.336	0.385	162	2673
11,5	1	C_S	-4.165	-5.428	-2.976	2.452	0.275	172	2674
11,6	2	C_S	-4.125	-5.474	-2.995	2.479	0.367	193	2667
11,7	1	C_S	-4.128	-5.584	-2.977	2.607	0.220	187	2669
11,8	2	C_S	-4.094	-6.434	-3.319	3.114	0.371	234	2666
11,9	1	C_S	-4.035	-6.155	-4.007	2.148	0.471	266(1)	2668
11,10	2	C_S	-4.020	-6.139	-3.426	2.712	0.340	143	2664
11,11	1	C_S	-3.998	-7.464	-3.572	3.892	0.384	86	2667
12,1	2	C_S	-4.349	-4.875	-2.807	2.068	0.444	204	2667
12,2	1	C_S	-4.381	-5.656	-3.206	2.450	0.883	277	2664
12,3	2	C_{3V}	-4.325	-5.312	-3.098	2.214	1.062	290	2664
12,4	1	C_S	-4.177	-5.131	-3.430	1.701	0.295	178	2672
12,5	2	C_S	-4.138	-4.970	-3.271	1.699	0.620	194	2669
12,6	1	C_S	-4.102	-4.511	-2.930	1.581	-0.226	200	2675
12,7	2	C_S	-4.125	-4.820	-3.050	1.770	0.017	199	2672
12,8	1	C_S	-4.126	-6.470	-3.359	3.111	0.420	215	2672
12,9	2	C_S	-4.085	-6.572	-3.549	3.023	0.611	90	2668
12,10	1	C_S	-4.058	-6.775	-3.767	3.008	0.472	174	2666
12,11	2	C_S	-4.022	-6.589	-4.112	2.477	0.604	192	2664
12,12	1	C_S	-3.964	-5.794	-4.161	1.633	0.429	208(1)	2663

topaklarında frekans değerleri 39 – 2703 cm^{-1} aralığında değişmektedir. Bununla birlikte HOMO-LUMO enerji aralığı en yüksek olan $TiB_{11}H_{11}$ (3.892 eV) ve düşük olan ise $TiB_{12}H_6$ (1.581 eV) topaklarıdır. Bu topaklar aynı zamanda TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) yapıları içinde kimyasal sertlik değerleri en yüksek ve en düşük olan topaklara karşılık gelmektedir. Topaklarda Ti atomu üzerindeki toplam yük $TiB_{12}H_6$ topağı (-0.226 e) dışında pozitiftir. Ti atomu genellikle kafes geometrideki yapılarda

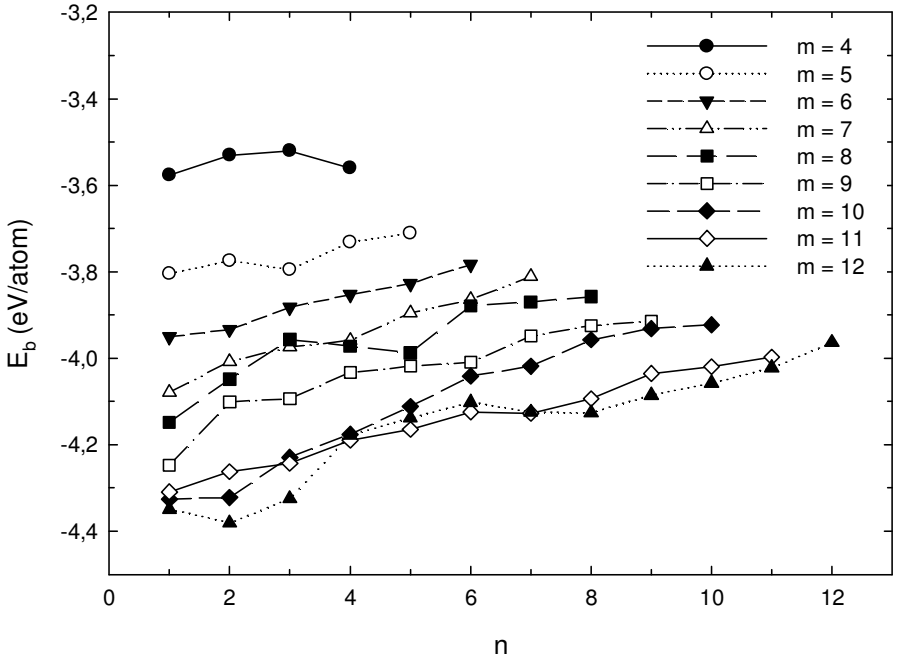
elektron verici durumdadır. $TiB_{12}H_6$ topağı dışındaki yapılarda Ti atomu üzerindeki toplam yük değerleri 0.017 – 1.062 e aralığında değişmektedir.

Tablo 3.19'da TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topaklarındaki Ti-B, B-B ve B-H atomları arasındaki en kısa bağ uzunlukları görülmektedir. En kısa bağ uzunlukları sırasıyla 1.937 – 2.202 Å, 1.547 – 1.752 Å ve 1.180 – 1.190 Å aralıklarındadır.

Tablo 3.19. TiB_mH_n (m=4-12 ve n=1-12) topaklarındaki en kısa Ti-B (R_{Ti-B}), B-B (R_{B-B}) ve B-H (R_{B-H}) mesafeleri

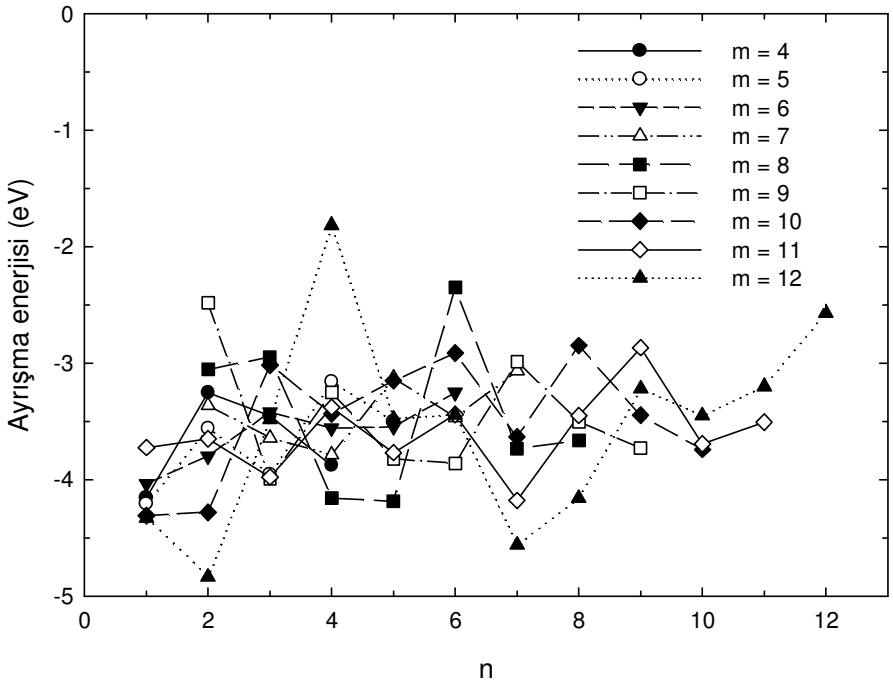
İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	R_{B-H} (Å)	İzo	R_{Ti-B} (Å)	R_{B-B} (Å)	R_{B-H} (Å)
4,1	2.068	1.547	1.184	9,7	2.007	1.684	1.181
4,2	1.945	1.636	1.186	9,8	2.017	1.709	1.181
4,3	1.863	1.644	1.184	9,9	2.063	1.709	1.181
4,4	2.044	1.668	1.190	10,1	2.066	1.596	1.182
5,1	2.090	1.635	1.183	10,2	2.057	1.586	1.182
5,2	2.047	1.606	1.184	10,3	2.026	1.591	1.184
5,3	1.998	1.665	1.183	10,4	2.053	1.586	1.182
5,4	2.041	1.632	1.181	10,5	2.029	1.565	1.183
5,5	2.149	1.714	1.189	10,6	2.006	1.577	1.185
6,1	2.069	1.561	1.184	10,7	1.995	1.594	1.183
6,2	1.989	1.684	1.184	10,8	1.983	1.660	1.185
6,3	2.029	1.645	1.183	10,9	1.996	1.643	1.185
6,4	1.947	1.649	1.185	10,10	1.992	1.694	1.185
6,5	1.991	1.646	1.183	11,1	2.059	1.626	1.183
6,6	1.970	1.643	1.184	11,2	2.034	1.631	1.182
7,1	2.002	1.558	1.183	11,3	1.967	1.618	1.182
7,2	2.119	1.657	1.182	11,4	2.014	1.625	1.182
7,3	1.981	1.626	1.185	11,5	2.010	1.588	1.182
7,4	2.009	1.576	1.182	11,6	2.049	1.630	1.183
7,5	1.996	1.646	1.183	11,7	2.036	1.660	1.183
7,6	2.072	1.606	1.182	11,8	2.093	1.622	1.184
7,7	1.937	1.652	1.183	11,9	2.102	1.589	1.183
8,1	2.106	1.569	1.181	11,10	2.150	1.696	1.184
8,2	2.020	1.603	1.180	11,11	2.105	1.752	1.184
8,3	2.075	1.644	1.184	12,1	2.023	1.596	1.182
8,4	2.080	1.672	1.184	12,2	2.098	1.547	1.183
8,5	2.001	1.619	1.182	12,3	2.141	1.555	1.184
8,6	1.969	1.647	1.182	12,4	2.021	1.632	1.182
8,7	2.009	1.650	1.183	12,5	2.056	1.641	1.183
8,8	2.068	1.698	1.182	12,6	2.112	1.705	1.182
9,1	2.041	1.579	1.185	12,7	2.086	1.671	1.182
9,2	2.123	1.547	1.182	12,8	2.067	1.666	1.182
9,3	2.010	1.553	1.182	12,9	2.037	1.670	1.183
9,4	2.046	1.635	1.182	12,10	2.005	1.732	1.184
9,5	2.075	1.680	1.181	12,11	2.041	1.724	1.184
9,6	2.039	1.654	1.181	12,12	2.202	1.740	1.184

Şekil 3.40'da topaklar için hesaplanan atom başına bağlanma enerjisi değerlerinin değişimi görülmektedir. Bağlanma enerjileri m=6, 7, 9 ve 10 topaklarında H atomu sayısının artmasıyla artmaktadır. $TiB_{11}H_n$ (n=1-11) yapılarında ise n=6'dan n=7'ye geçiş durumunun (0.003 eV) haricinde topaktaki H atomu sayısının artmasıyla bağlanma enerjisi değerlerinde artma görülmektedir. Diğer (m=4, 5, 8 ve 12) yapılarda bağlanma enerjisi değerleri azalıp artan bir dalgalanma gösterse de topaklarda H atomu sayısının artmasıyla bağlanma enerjisi giderek artmaktadır. Diğer taraftan aslında topaklardan H atomlarının koparılmasıyla genellikle atom başına bağlanma enerjisi değerleri azalmaktadır. Elde edilen yapılar içerisinde minimum bağlanma enerjisi (-4.381 eV) $TiB_{12}H_2$ topağındadır.

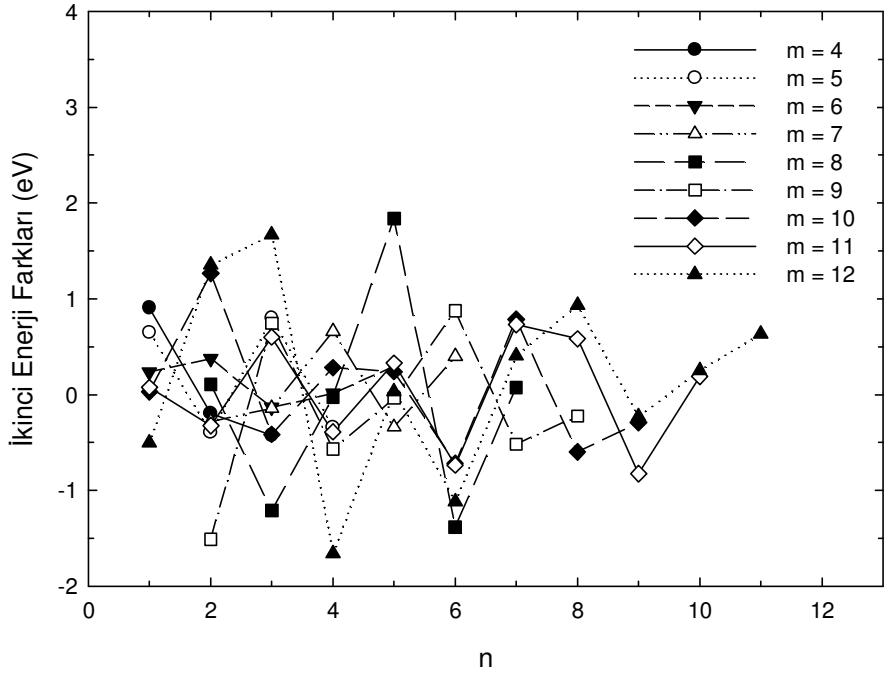


Şekil 3.40. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b)

Şekil 3.41 ve 3.42'de sırasıyla topakların toplam enerjileri üzerinden elde edilen ayrışma enerjileri (bir tane H atomu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji) ve ikinci enerji farkları görülmektedir. Topaklardaki artan H atomlarının sayılarına bağlı olarak ayrışma enerjileri grafiğinde dalgalı bir değişim gözlenmektedir. TiB_mH_n topakları içerisinde minimum değere bağlanma enerjisi grafiğinde olduğu gibi $TiB_{12}H_2$ topağı (-4.834 eV) sahiptir. $TiB_{12}H_7$ (-4.562 eV), $TiB_{12}H_1$ (-4.328 eV),



Şekil 3.41. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan ayrışma enerjileri

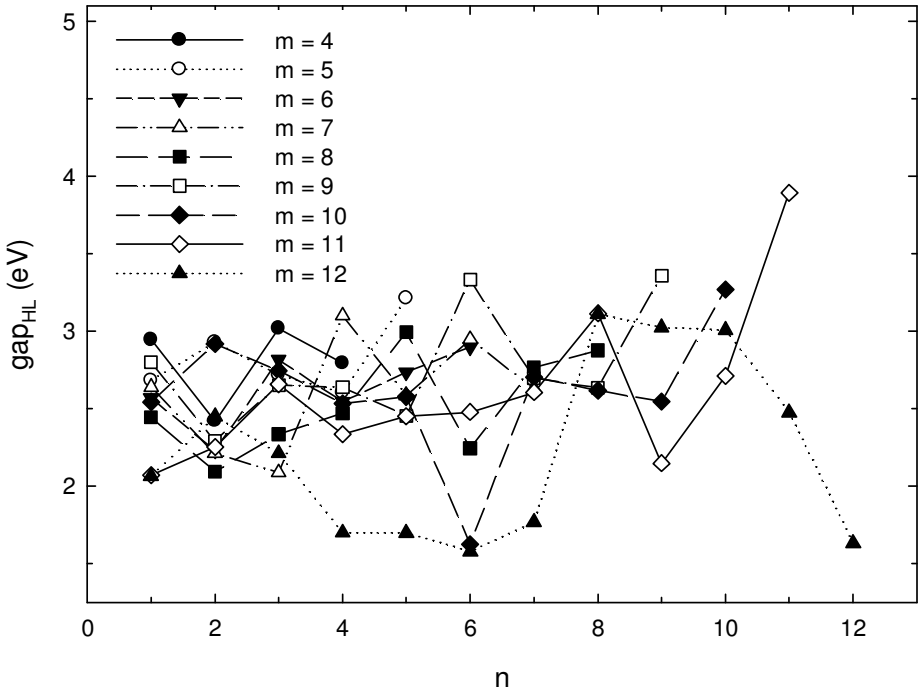


Şekil 3.42. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan ikinci enerji farkları

$TiB_{10}H_1$ (-4.311 eV), $TiB_{10}H_2$ (-4.280 eV) ve TiB_8H_5 (-4.188 eV) topaklarında da ayrışma enerjisi değerleri diğer yapılara göre düşüktür. Bu topaklardan H atomunu koparmak diğer topaklara kıyasla daha zor olacaktır. Başka bir ifade ile H atomunu koparmak için daha fazla enerji gerekecektir. Diğer taraftan maksimum ayrışma enerjisi değeri de (-1.815 eV) $TiB_{12}H_4$ topağında gözlendi. Ayrıca TiB_8H_6 (-2.351 eV), TiB_9H_2 (-2.485 eV) ve $TiB_{12}H_{12}$ (-2.568 eV) topaklarında da ayrışma enerjisi değerleri diğer topaklara göre yüksektir. Maksimum ve minimum ayrışma enerjili yapılarında bulunduğu $TiB_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarında, diğer topaklara kıyasla H atomunun artmasına bağlı olarak ayrışma enerjisindeki dalgalanmalar daha fazladır. Kafes geometrideki topaklar için elde edilen ikinci enerji farkı değerlerine baktığımızda TiB_4H_1, TiB_5H_3, TiB_6H_2, TiB_7H_4, TiB_8H_5, TiB_9H_6, $TiB_{10}H_2$, $TiB_{11}H_7$ ve $TiB_{12}H_3$ topaklarının komşu topaklarına kıyasla bağıl olarak daha kararlı yapılar oldukları anlaşılmaktadır. Bununla birlikte TiB_4H_3, TiB_5H_2, TiB_6H_3, TiB_7H_5, TiB_8H_6, TiB_9H_2, $TiB_{10}H_6$, $TiB_{11}H_9$ ve $TiB_{12}H_4$ kararlılığı düşük olan topaklardır.

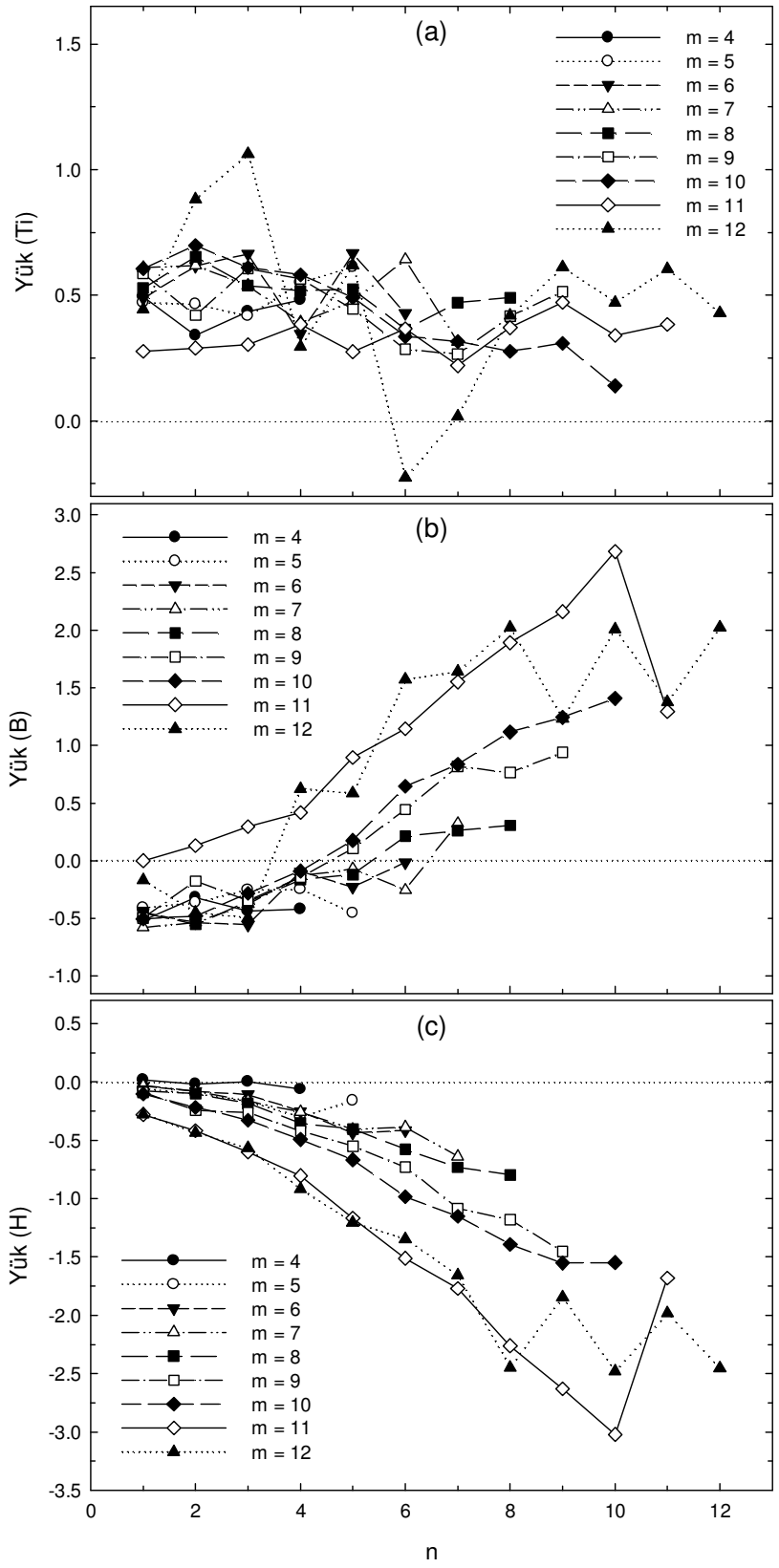
Şekil 3.43'de topaklardaki H atomu sayısının artışına bağlı olarak HOMO-LUMO enerji aralıkları gösterildi. Elde edilen kafes geometrideki TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) yapıları içinde maksimum değere (3.893 eV) $TiB_{11}H_{11}$ topağı sahiptir. Ayrıca TiB_9H_9 (3.358 eV), TiB_9H_6 (3.332 eV) ve $TiB_{10}H_{10}$ (3.271 eV) topaklarının da enerji aralıkları yüksektir. Bu yapılar diğer topaklarla karşılaştırıldığında kimyasal sertliği yüksek ve reaksiyona girme eğilimleri daha düşük olan topaklardır. Minimum değer (1.581 eV) $TiB_{12}H_6$ topağında görülmektedir. $TiB_{12}H_6$ topağının yanı sıra $TiB_{12}H_n$ (n=4, 5, 7 ve 12) ve $TiB_{10}H_6$ topaklarının da HOMO-LUMO enerji aralıkları düşüktür.

Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı ve gap_{HL} grafiklerine baktığımızda genellikle TiB_7H_4 ve TiB_8H_5 topakları komşu topaklarına kıyasla yüksek enerji değerlerine sahiptir ve bu topaklar TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) yapıları içinde kararlılığı yüksek olan topaklardır. TiB_8H_6, TiB_9H_2 ve $TiB_{12}H_4$ topakları da kararlılığı düşük olan yapılardır.



Şekil 3.43. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için hesaplanan HOMO-LUMO enerji aralıkları

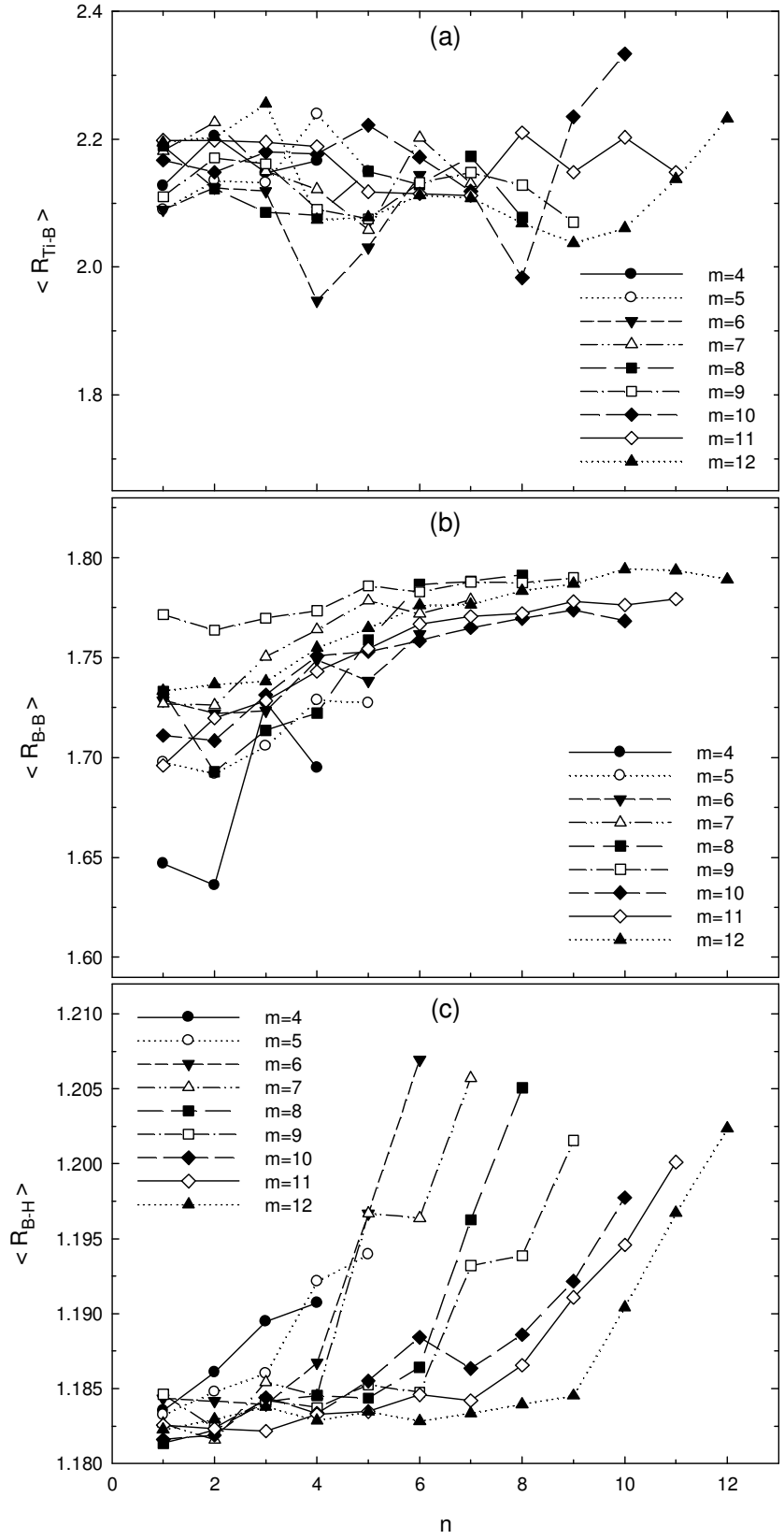
Şekil 3.44'de kafes geometriye sahip TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topaklarındaki Ti, B ve H atomlarının toplam yükleri gösterildi. Ti atomu topaklarda $TiB_{12}H_6$ yapısının dışında elektron verici durumdadır. Topaklarda elektron geçişi 0.2 – 0.7 e aralığında yoğunlaşmaktadır. Topaktaki H atomu sayısının artmasına bağlı olarak da Ti atomu üzerindeki toplam yük dalgalı bir değişim göstermektedir. Topaklarda B atomları üzerindeki toplam yük değerleri H atomu sayısının az olduğu yapılarda genellikle negatiftir ve elektron alıcı durumdadır. Ancak topaktaki H atomu sayısının artmasına bağlı olarak genellikle yük değerleri önce sıfıra yaklaşmakta, sonrasında ise B atomu üzerindeki yük değerleri pozitif olarak topakta elektron verici duruma geçmektedir. TiB_mH_n (m=4, 5 ve n=1-5) topaklarında B atomu üzerindeki toplam yük negatiftir. TiB_6H_n (n=1-6) topaklarında da toplam yük negatiftir ancak bu topaklarda H atomu sayısının artmasıyla yük değerleri sıfıra yaklaşmaktadır. TiB_mH_n (m=7-10, 12 ve n≤m) topaklarında ise H atomu sayısının az olduğu yapılarda B atomları üzerindeki toplam yük negatifken H atomu sayısının 4, 5, 6 ve 7 olduğu yapılarda pozitif duruma geçişler gözlendi. Yük değerleri H atomu sayısının artmasıyla genellikle artmaktadır. Ayrıca Ti atomunun B_{12} kafesine tutunmak yerine, kafes geometriyi



Şekil 3.44. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) topakları için Ti atomu (a), B atomları (b) ve H atomları (c) üzerindeki toplam yük değerleri

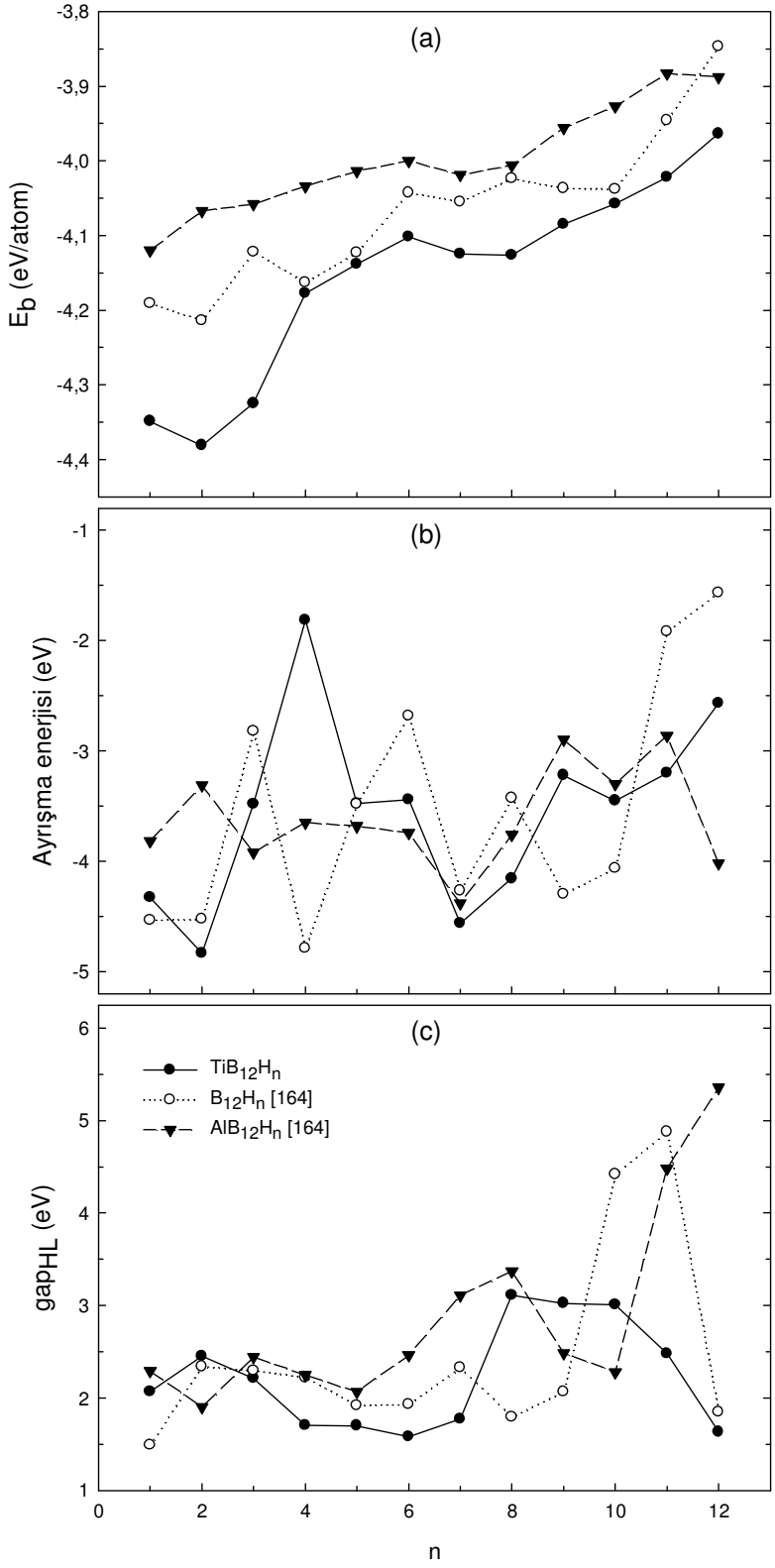
oluşturan atomların içinde yer aldığı $TiB_{12}H_n$ (n=1-3) yapılarında B atomları elektron alıcı durumdadır. $TiB_{11}H_n$ (n=1-11) yapılarında B atomları üzerindeki toplam yük pozitiftir. $TiB_{11}H_{11}$ topağının dışında H atomu sayısının artmasıyla yük değerleri artmaktadır. Topaklarda H atomları üzerindeki toplam yük TiB_4H_n (n=1 ve 3) yapıları dışında negatiftir. H atomu sayısının artmasına bağlı olarak TiB_mH_n (m=5-11 ve $n \leq m$) yapılarında H atomu üzerindeki toplam yük değerleri TiB_5H_5, TiB_6H_6, TiB_7H_6, $TiB_{10}H_{10}$ ve $TiB_{11}H_{11}$ topaklarının dışında azalmaktadır. $TiB_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarında ise n=1'den n=8'e kadar H atomu üzerindeki toplam yük değerlerinde azalma gözlenirken daha fazla n değerlerinde dalgalı bir davranış gözlenmektedir. Ayrıca TiB_mH_n (m=4, 5, 7, 11 ve $n \leq m$) topaklarında B ve H atomları üzerindeki toplam yük değerleri topakta H atomu sayısının artmasına bağlı olarak aynı yönelimleri göstermektedir.

Şekil 3.45'de topaklardaki Ti-B, B-B ve B-H atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları gösterilmektedir. Ti-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları m,n değişmesiyle dalgalı bir değişim göstermektedir. Bu değişim genellikle 2.04 – 2.26 Å mesafeleri arasında yoğunlaşmaktadır. B-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları topaktaki H atomu sayısının artmasıyla genellikle artmaktadır. B-B atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları 1.64 – 1.79 Å aralığında değişmektedir. Ortalama B-H bağ uzunlukları topaktaki H atomu sayısının artmasıyla kısmen artıp azalan bir davranış göstermekte ve H atomu sayısının artmasıyla bağ uzunlukları artmaktadır. Ayrıca topaktan birkaç tane H atomu koparıldığında ortalama B-H bağ uzunluklarındaki azalma, topaktaki H atomu sayısının iyice azaldığı yani n=1'e yaklaşıldığı durumlara kıyasla daha büyüktür. Topaklarda ortalama B-H bağ uzunlukları 1.18 – 1.21 Å aralığında değişmektedir.



Şekil 3.45. TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) için Ti-B (a), B-B (b) ve B-H (c) atomları arasındaki bağ uzunluklarının ortalaması

Şekil 3.46'da atom başına bağlanma enerjisi, topaktan bir H atomu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji (ayrışma enerjisi) ve gap_{HL} değerleri saf $B_{12}H_n$ ve $AlB_{12}H_n$ (n=1-12) [164] çalışmalarıyla karşılaştırılmak üzere ayrıca çizildi. Topaklarda H atomu sayısının artmasıyla bağlanma enerjisi değerlerinin genellikle arttığı görülmektedir. Kafes geometrideki $B_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarına Al atomu katkılanması $AlB_{12}H_{12}$ topağı dışında atom başına bağlanma enerjisi değerlerini arttırmakta [164], Ti atomu katkılanması ise bu değerleri azaltmaktadır. Dolayısıyla $B_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarına Al atomu katkılamanın bağlanmayı zayıflattığı, Ti atomu katkılamanın ise bağlanmayı güçlendirdiği söylenebilir. Ayrışma enerjileri (Şekil 3.46(b)) topaktaki H atomu sayısının artmasıyla dalgalı bir değişim göstermektedir. $TiB_{12}H_n$ topaklarının ayrışma enerjileri n=2, 3, 6-8, 11 ve 12 yapılarında $B_{12}H_n$ topaklarına göre daha düşüktür. Bununla birlikte n=1, 2 ve 7-11 topaklarında Ti katkılı $B_{12}H_n$ kafes yapıları Al [164] katkılı kafes yapılara göre daha düşük ayrışma enerjisi değerlerine sahiptir. Ayrışma enerjileri kafes yapılarda -1.566 eV ile -4.834 eV aralığında değişmektedir. Kafes geometrilerdeki $MB_{12}H_n$ (M=Ti ve Al) ve $B_{12}H_n$ (n=1-12) [164] topaklarında H atomu sayısının artmasıyla HOMO-LUMO enerji aralıklarında dalgalı bir değişim gözlendi. $TiB_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıklarında gözlenen dalgalanmalar $B_{12}H_n$ ve $AlB_{12}H_n$ (n=1-12) [164] topaklarına göre daha azdır. $B_{12}H_n$ (n=1-12) topaklarına Al [164] atomunun katkılanması HOMO-LUMO enerji aralıklarını n=1, 3-9, 12 yapılarında ve Ti atomunun katkılanması ise n=1, 2, 8, 9 yapılarında arttırmaktadır. Topaklarda kimyasal reaksiyona girme eğilimleri $AlB_{12}H_n < B_{12}H_n < TiB_{12}H_n$ şeklindedir.



Şekil 3.46. $MB_{12}H_n$ (M=Ti ve Al) ve $B_{12}H_n$ (n=1-12) topakları için hesaplanan atom başına bağlanma enerjileri (E_b) (a), ayrışma enerjileri (b) ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (c)

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, bor topaklarına geçiş metallerinden Ti atomunun katkılanması sonucu oluşan nötr TiB_n (n=1-15) topakları, tekerlek geometrili $(TiB_n)^{0,\pm1}$ (n=8-11) yapıları ve kafes biçimli TiB_mH_n (m=4-12 ve n≤m) sistemlerinin geometrik ve elektronik özellikleri YFT/B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemi ile incelendi. Topakların geometrik optimizasyonlarında Gaussian 03 paket programı kullanıldı.

Bor topaklarına Ti atomunun katkılanması ile elde edilen nötr TiB_n (n=1-15) topaklarının muhtemel kararlı yapıları belirlendi. Literatürde en kararlı B_n (n=2-19) topaklarının genellikle düzlemsel ve yarı-düzlemsel yapıları tercih ettiği, daha büyük n değerlerinde ise 3-boyutlu yapılara geçtiği rapor edilmiştir [53, 54]. Ti atomu katkılanmasıyla n=7'den itibaren topaklar üç boyutlu yapıya geçmektedir. Ti atomunun yanı sıra periyodik tablodaki diğer geçiş metali-B_n topakları çalışmalarından Cr, Mn, Fe ve Co [69] atomlarının bor topaklarına katkılanmasıyla n=7'de ve Zr katkılanmasıyla [73] n=4'de en kararlı izomerlerin üç boyutlu geometrilere geçtiği kaydedilmiştir. FeB_n (n=1-10) çalışmasında ise n=3-5 topaklarında en kararlı yapılar üç boyutlu geometrilerde bulunmasına rağmen n=6 için düzlemsel geometri en kararlı izomer olarak tayin edilmiş ve n=7'den sonra kararlı yapılar tamamen üç boyutlu geometrilere geçmiştir [72]. B atomu ile aynı grupta yer alan Al atomunun katkılandığı durumlarda ise genellikle düzlemsel geometrilerin daha kararlı oldukları belirlenmiştir [76]. Böylelikle Ti atomunun bor topaklarına katkılanmasıyla en kararlı yapıların diğer geçiş metali-B_n çalışmalarında olduğu gibi küçük n değerlerinin dışında üç boyutlu geometrilere sahip olduğu gözlendi. TiB_n (n=1-15) ve Ti_nB (n=2-8, 12, 14) [140] topaklarına bakarak Ti-B sistemlerinde en kararlı geometrilerin oluşumunda Ti atomunun etkin olduğu görülmektedir. TiB_n (n=1-15) topaklarında elde edilen en kararlı yapılar Zr atomunun bor topaklarına katkılandığı yapılarla [73] kıyaslandığında ise n=2, 3, 7 ve 9-12 topaklarında geometrilerin uyumlu oldukları gözlendi. TiB_n (n=1-15) topaklarında Ti atomunun düzlemsel dizilimdeki B atomlarının ortasında yer aldığı yapılar genellikle düşük kararlılıktaki izomerlere karşılık gelmektedir. Ayrıca büyüme mekanizmalarına bakıldığında izomerlerin genellikle üçgen geometrideki TiB_2-I

topağından büyüdüğü ve (3-I) – (6-I), (8-I), (10-I), (12-I), (14-I), (15-I) yapılarında bir önceki topağın en kararlı izomerinden elde edildiği görüldü. Topaklarda B atomu sayısının artmasına bağlı olarak TiB_n (n=2-15) yapılarının en düşük enerjili izomerleri için atom başına bağlanma enerjisi değerleri hesaplandı. Ti atomunun bor topaklarına katkılanması Fe [72] ve Zr [73] atomlarında olduğu gibi atom başına bağlanma enerjisi değerlerini güçlendirmektedir. Topak içerisinde atom sayısının artmasıyla bağlanma enerjisi değerlerinin yoğun madde formundaki değerine yaklaşması gerekir. Grafiklerden bu eğilim gözlendi. TiB_n (n=1-15) topaklarının yanı sıra daha fazla B atomu içeren sistemler üzerinde yapılacak çalışmalarla, topağın hangi büyüklükten sonra yoğun madde formundaki bağlanma enerjisi ile örtüştüğünü tespit etmek, sistemin topak durumundan yoğun madde durumuna geçiş sınırını belirlemeye katkı sağlayacaktır. Topaktan Ti veya B atomu koparmak için gerekli olan ayrışma enerjisi değerlerine bakıldığında Ti atomu koparmanın B atomuna göre genellikle daha zor olduğu kaydedildi. Bir B atomu koparmak için gerekli olan yaklaşık enerji değerleri saf B_n (n=3-12) [68] topaklarına göre metal içeren TiB_n (n=2-15) ve AlB_n [68, 76] topaklarında genellikle daha düşük, ZrB_n (n=2-12) [73] topaklarında ise daha yüksektir. Ayrıca TiB_n ve ZrB_n [73] topaklarında n=3 topağından itibaren topaktaki atom sayısının artmasına bağlı olarak aynı yönelimler gözlendi. B_n [53, 54] topaklarına Fe [72] ve Zr [73] atomlarının katkılanması HOMO-LUMO enerji aralıklarını azaltmasına rağmen, Ti ve Al [76] atomlarının katkılanması bazı topaklarda enerji aralıklarını arttırmaktadır. Elde edilen ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı, gap_{HL}, kimyasal sertlik (η) grafiklerinde gözlenen enerji değerlerine göre n=3, 7, 10 ve 13 topakları komşu topaklara kıyasla daha kararlı yapılar olarak belirlendi. Bu dört topak içerisinde de TiB_7 topağı sihirli (magic) topak olarak ortaya çıktı. Sihirli topaklar nano yapı oluşumunda temel yapı taşı olarak düşünülebilir. TiB_n (n=1-15) topaklarının en kararlı yapılarında LUMO elektron bulutları küçük topaklarda daha çok Ti atomu üzerinde, büyük topaklarda ise genellikle Ti atomu ve kase geometrilerde topağın kenarlarındaki atomlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektron yoğunlaşmalarına bağlı olarak topağa bir atom ilave edilmesi durumunda, küçük topaklarda Ti atomuna, büyük topaklarda ise çoğunlukla B kasesinin kenarında bulunan atomlara bağlanmayı tercih edecektir. Ayrıca bütün topaklarda Ti atomundan B atomlarına elektron geçişi olduğu açıkça görüldü. Ti ile

bağ yapmış olan komşu B atomlarının s ve p orbitallerinin doluluk oranlarına bakıldığında sp^2 hibritleşmesininin etkin olduğu gözlendi.

Ti merkezli tekerlek biçimindeki $TiB_n^{0,\pm1}$ (n=8-11) topakları da şalışıldı. Nötr ve katyon durumlarının tamamında düzlemsel tekerlek yapının korunduğu gözlendi. $(TiB_{11})^{+1}$ topağında B atomlarından biri Ti atomuna yaklaştı ve düzlemsel tekerlek geometri biraz bozuldu. Anyonik durumda ise $(TiB_n)^{-1}$ (n=8-10) topaklarında tekerlek yapılar korundu. Fakat $(TiB_{11})^{-1}$ topaklarında bor halkasındaki atomlar düzlem dışına çıktı ve tekerlek yapı bozuldu. B atomu sayısının artmasıyla ortalama Ti-B uzunlukları, tekerlek geometrinin çapı ve ayrışma enerjileri artmaktadır. B-B uzunlukları ise topaktaki B atomu sayısının artmasıyla azalmaktadır. TiB_n (n=8-10) topaklarında HOMO elektron bulutları genellikle B atomları üzerinde ve LUMO elektron bulutları Ti atomu üzerinde yoğunlaştı.

Kafes biçimli TiB_mH_n (m=4-12 ve $n \leq m$) sistemlerinin geometrik ve elektronik özellikleri de incelendi. Ti atomu m,n=4-11 topaklarında kafes geometriyi oluşturan atomlar arasında yer almaktadır. $B_{12}H_{12}$ topağında Ti atomu kafes geometrinin bir parçası olmak yerine B_{12} atomlarının üzerine yerleşti. Kafes yapılarda atom başına bağlanma enerjisi değerlerinin topaktaki atom sayısının artmasına bağlı olarak azaldığı, ancak $TiB_{12}H_{12}$ yapısında arttığı gözlendi. Ti atomu kararlı kafes yapının bir parçası olmak yerine, B_{12} yapısına tutunmakla topağa Ti atomunun kolayca bağlanabilmesi veya kopabilmesine imkan sağlamaktadır. Ayrışma enerjisi, ikinci enerji farkı ve gap_{HL} grafiklerine bakıldığında n=9 ve 11 topakları komşu topaklarına kıyasla daha yüksek kararlılığa sahiptir. $TiB_{11}H_{11}$ topağı maksimum değerlere sahiptir. TiB_mH_n (m,n=4-12) sistemleri içinde $TiB_{11}H_{11}$ topağı sihirli (magic) topak olarak tayin edildi. TiB_mH_n (m,n=4-12) topaklarında H atomlarının koparılması ile yapıların genellikle (TiB_4H_1, TiB_4H_2 ve TiB_8H_2 topakları dışında) kafes dizilimlerini koruduğu gözlendi. Buradan kafes formundaki TiB_m (m=1-12) topaklarının hidrojen tutmaya karşı kararlı yapılar olduğu sonucuna varıldı. Topaklarda H atomunun koparılmasıyla atom başına bağlanma enerjilerinin genellikle azaldığı gözlendi. TiB_7H_4 ve TiB_8H_5 topakları komşu topaklarına kıyasla yüksek enerji değerlerine sahiptir. Bununla birlikte TiB_8H_6, TiB_9H_2 ve $TiB_{12}H_4$ topakları da kararlılığı kısmen düşük olan yapılardır.

Ti-B ve Ti-B-H sistemlerinin incelenmesi nano topak araştırmalarını aydınlatıcı nitelikte bilgiler içermektedir. Böylelikle bor ve metal karışımı nano malzeme tasarımına ve hidrojen depolama açısından literatüre yeni veri ve bilgi sağlanmaktadır. Burada incelenen sistemlerin büyük yapıları içinde benzer çalışmalar yapılabilir. Bu çalışma, farklı bor-metal ve hidrojen içerikli çalışmalar için prototip olabilecek niteliktedir. Bu yönüyle de yeni araştırmalara ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

1. Haken, H., Wolf, H.C., Molecular Phsysics and Elements of Quantum Chemistry, Springer, Heidelberg, 2004.

2. Aygün, E., Zengin, D.M., Atom ve Molekül Fiziği, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.

3. Johnston, R.L., Atomic and Molecular Clusters, London, 2002.

4. Kawazoe, Y., Kondow, T., Ohno, K., Clusters and Nanomaterials, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2002.

5. Baysinger, G. ve ark., CRC Handbook of Chemistry and Physics, National Institute of Standards and Technology, Taylor and Francis, 2005.

6. Anderson, A.B., Structures, Binding Energies, and Charge Distributions for Two to Six Atom Ti, Cr, Fe, and Ni Clusters and Their Relationship to Nucleation and Cluster Catalysis, J. Chem. Phys., 64, 10, 4046-4055, 1976.

7. Salazar-Villanueva, M. ve ark., Stable Ti_n (n=2-15) Clusters and Their Geometries: DFT Calculations, J. Phys. Chem. A, 110, 34, 10274-10278, 2006.

8. Wei, S.H. ve ark., A Density-Functional Study of Small Titanium Clusters, J. Chem. Phys., 113, 24, 11127-11133, 2000.

9. Zhao, J.J. ve ark., Geometric and Electronic Properties of Titanium Clusters Studied by Ultrasoft Pseudopotential, Solid State Communications, 118, 3, 157-161, 2001.

10. Joswig, J.O., Springborg, M., Size-Dependent Structural and Electronic Properties of Ti_n Clusters ($n \leq 100$), J. Phys.: Condens. Matter, 19, 106207, 1-18, 2007.

11. Wang, S.Y. ve ark., First-Principles Study of the Stability of the Icosahedral Ti_{13}, Ti_{13}^{-1} and Ti_{13}^{+1} Clusters, Phys. Rev. B, 65, 165424, 1-6, 2002.

12. Castro, M. ve ark., Structural and Electronic Properties of Small Titanium Clusters: A Density Functional Theory and Anion Photoelectron Spectroscopy Study, J. Chem. Phys., 118, 5, 2116-2123, 2003.

13. Lian, L., Su, C.X., Armentrout, P.B., Collision-Induced Dissociation of Ti_n^+ (n=2-22) with Xe: Bond Energies, Geometric Structures, and Dissociation Pathways, J. Chem. Phys., 97, 6, 4084-4093, 1992.

14. Wu, H.B., Desai, S.R., Wang, L.S., Electronic Structure of Small Titanium Clusters: Emergence and Evolution of the 3d Band, Phys. Rev. Lett., 76, 2, 212-215, 1996.

15. Liu, S.R. ve ark., Photoelectron Spectroscopy of Ti_n^- Clusters (n=1–130), J. Chem. Phys., 118, 5, 2108-2115, 2003.

16. Shang, M.H., Wei, S.H., Zhu, Y.J., The Evolution of Geometric and Electronic Structures for the Hydrogen Storage on Small Ti_n (n=2-7) Clusters, J. Phys. Chem. C, 113, 35, 15507-15513, 2009.

17. Kumar, T.J.D., Weck, P.F., Balakrishnan, N., Evolution of Small Ti Clusters and the Dissociative Chemisorption of H_2 on Ti, J. Phys. Chem. C, 111, 20, 7494-7500, 2007.

18. Tarakeshwar, P., Kumar, T.J.D., Balakrishnan, N., Nature of Hydrogen Interaction and Saturation on Small Titanium Clusters, J. Phys. Chem. A, 112, 13, 2846-2854, 2008.

19. Kumar, T.J.D., Tarakeshwar, P., Balakrishnan, N., Geometric and Electronic Structures of Hydrogenated Transition Metal (Sc, Ti, Zr) Clusters, Phys. Rev. B, 79, 20, 1-11, 2009.

20. Tarakeshwar, P., Kumar, T.J.D., Balakrishnan, N., Hydrogen Multicenter Bonds and Reversible Hydrogen Storage, J. Chem. Phys., 130, 11, 1-9, 2009.

21. Kumar, T.J.D., Tarakeshwar, P., Balakrishnan, N., Structural, Energetic, and Electronic Properties of Hydrogenated Titanium Clusters, J. Chem. Phys., 128, 194714, 1-12, 2008.

22. Yıldırım, T., Ciraci, S., Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium, Phys. Rev. Lett., 94, 17, 1-4, 2005.

23. Sun, Q. ve ark., Clustering of Ti on a C_{60} Surface and Its Effect on Hydrogen Storage, J. Am. Chem. Soc., 127, 42, 14582-14583, 2005.

24. Yang, S.Y. ve ark., Energetics and Kinetics of Ti Clustering on Neutral and Charged C_{60} Surfaces, J. Chem. Phys., 129, 13, 1-7, 2008.

25. Oliker, V.E. ve ark., Mechanochemical Synthesis and Structure of Ti–Al–B-Based Alloys, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 47, 9, 546-556, 2008.

26. Finazzi, E., Valentin, C.D., Pacchioni, G., Boron-Doped Anatase TiO_2: Pure and Hybrid DFT Calculations, J. Phys. Chem. C, 113, 1, 220-228, 2009.

27. Wang, L.M. ve ark., Planar to Linear Structural Transition in Small Boron-Carbon Mixed Clusters: $C_xB_{5-x}^-$ (x=1-5), J. Am. Chem. Soc., 132, 40, 14104-14112, 2010.

28. Reisch, M.S., High-Performance Fibers Find Expanding Military, Industrial Uses, Chem. Eng. News, 65, 5, 9-14, 1987.

29. Meinkohn, D., The Ignition of Boron Particles, Combust. Flame, 59, 3, 225-232, 1985.

30. Mishima, O. ve ark., High-Temperature Cubic Boron-Nitride P-N-Junction Diode Made at High-Pressure, Sci., 238, 4824, 181-183, 1987.

31. Fakioğlu, E., Yurum, Y., Veziroglu, T.N., A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and its Compounds, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 13, 1371-1376, 2004.

32. Berkowitz, J., Chupka, W.A., Mass Spectrometric Study of Vapor Ejected from Graphite and Other Solids by Focused Laser Beams, J. Chem. Phys., 40, 9, 2735-2736, 1964.

33. Hanley, L., Anderson S.L., Production and Collision-Induced Dissociation of Small Boron Cluster Ions, J. Phys. Chem., 91, 20, 5161-5163, 1987.

34. Hanley, L., Whitten, J.L., Anderson S.L., Collision-Induced Dissociation and Ab Initio Studies of Boron Cluster Ions: Determination of Structures and Stabilities, J. Phys. Chem., 92, 20, 5803-5812, 1988.

35. Zhai, H.J. ve ark., Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of B_3^- and B_4^- Anions and Their Neutrals, J. Phys. Chem. A, 107, 44, 9319-9328, 2003.

36. Zhai, H.J., Wang, L.S., Electronic Structure and Chemical Bonding of B_5^- and B_5 by Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations, J. Chem. Phys., 117, 17, 7917-7918, 2002.

37. Alexandrova, A.N. ve ark., Structure and Bonding in B_6^- and B_6: Planarity and Antiaromaticity, J. Phys. Chem. A, 107, 9, 1359-1369, 2003.

38. Alexandrova, A.N. ve ark., Electronic Structure, Isomerism and Chemical Bonding in B_7^- and B_7, J. Phys. Chem. A., 108, 16, 3509-3517, 2004.

39. Zhai, H.J. ve ark., Hydrocarbon Analogues of Boron Clusters-Planarity, Aromaticity and Antiaromaticity, Nature Materials, 2, 12, 827-833, 2003.

40. Sergeeva, A.P. ve ark., A Photoelectron Spectroscopic and Theoretical Study of B_{16}^- and B_{16}^{2-} : An All Boron Naphthalene, J. Am. Chem. Soc., 130, 23, 7244-7246, 2008.

41. Huang, W. vc ark., A Concentric Planar Doubly π-Aromatic B_{19}^- Cluster, Nature Chem., 2, 3, 202-206, 2010.

42. Sowa-Resat, M.B. ve ark., Interaction of Small Boron Cluster Ions with HF, J. Phys. Chem., 106, 23, 9511-9522, 1997.

43. Alexandrova, A.N. ve ark., All Boron Aromatic Clusters as Potential New Inorganic Ligands and Building Blocks in Chemistry, Coord. Chem. Rev., 250, 21, 2811-2866, 2006.

44. Zubarev, D., Boldyrev A., I., Comprehensive Analysis of Chemical Bonding in Boron Clusters, J. Comput. Chem., 28, 1, 251-268, 2007.

45. Jin, H.W., Li, Q.S., Structure and Stability of B_4, B_4^+, and B_4^- Clusters, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 6, 1110-1115, 2003.

46. Li, Q.S., Jin, H.W., Structure and Stability of B_5, B_5^+ and B_5^- Clusters, J. Phys. Chem. A, 106, 30, 7042-7047, 2002.

47. Ma, J. ve ark., Density Functional Theory of the B_6, B_6^+, B_6^-, and B_6^{2-} Clusters, Chem. Phys. Lett., 372, 5, 708-716, 2003.

48. Li, Q.S. ve ark., Structure and Stability of B_6, B_6^+ and B_6^- Clusters, Int. J. Quantum Chem., 94, 5, 269-278, 2003.

49. Li, Q.S., Gong, L.F., Gao, Z.M., Structure and Stability of B_7, B_7^+ and B_7^- Clusters, Chem. Phys. Lett., 390, 1, 220-227, 2004.

50. Li, Q. ve ark., Structure and Stability of B_8 Clusters, Int. J. Quantum Chem., 101, 2, 219-229, 2005.

51. Satpati, P., Sebastian, K.L., Tunneling of Three Borons in a B_{12} Cluster, J. Mol. Struct. THEOCHEM, 823, 1, 74-77, 2007.

52. Lau, K.C., Deshpande, M., Pandey, R., A Theoretical Study of Vibrational Properties of Neutral and Cationic B_{12} Cluster, Int. J. Quantum Chem., 102, 5, 656-664, 2005.

53. 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.

54. Atış, M., Özdoğan, C., Güvenç, Z.B., Density Functional of Physical and Chemical Properties of Nano Size Boron Clusters: B_n (n=13-20), Chin. J. Chem. Phys., 22, 4, 380-388, 2009.

55. Tai, T.B. ve ark., 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.

56. Kıran, B. ve ark., Planar-to-Tubular Structural Transition in Boron Clusters: B-20 as the Embryo of Single-Walled Boron Nanotubes, Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America, 102, 4, 961-964, 2005.

57. Oger, E. ve ark., Boron Cluster Cations: Transition From Planar to Cylindrical Structures, Angew. Chem. Int. Ed., 46, 44, 8503-8506, 2007.

58. Lau, K.C., Pandey, R., The 2D-3D Structural Transition and Chemical Bonding in Elemental Boron Nanoclusters, Computing Lett., 1, 4, 259-270, 2005.

59. Quandt, A., Boustani, I., Boron Nanotubes, Chem. Phys. Chem., 6, 10, 2001-2008, 2005.

60. Hayami, W., First Principle Study of the Electronic Structure and Cluster Formation in Expanded Liquid Boron, J. Phys. Chem. A, 113, 19, 5506-5511, 2009.

61. Mouffok, B., Feraoun, H., Aourag, H., Electronic Structure of Some Mono-, Semi-Titanium Boride and Diboride, Mat. Lett., 60, 12, 1433–1436, 2006.

62. Shein, I.R., Ivanovskii, A.L., Influence of Lattice Vacancies on the Structural, Electronic, and Cohesive Properties of Niobium and Molybdenum Borides From First-Principles Calculations, Phys. Rev. B, 73, 14, 1-9, 2006.

63. Peters, J.S. ve ark., Erosion Resistance of TiB_2-ZrB_2 Composites, Wear, 267, 1, 136-143, 2009.

64. Peters, J.S. ve ark., Microstructure and Wear Resistance of Low Temperature Hot Pressed TiB_2, Wear, 266, 11, 1171-1177, 2009.

65. Ledbetter, H., Tanaka, T., Elastic-Stiffness Coefficients of Titanium Diboride, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 114, 6, 333-339, 2009.

66. Hamdad, N., Benosman, N., Bouhafs, B., First Principles Calculation of Electronic Structure, Bonding and Chemical Stability of TiB_2, NbB_2 and Their Ternary Alloy $Ti_{0.5}Nb_{0.5}B_2$, Physica B-Condens Matter, 405, 2, 540-546, 2010.

67. Wu, H.S., Xu, X.H., Zhou, W., Ab Initio Molecular Orbital Study of Structure on Aluminium Borides AlB_n (n=1-5) Series, Chinese Sci. Bulletin, 42, 11, 907-910, 1997.

68. Feng, X.J., Luo, Y. H., Structure and Stability of Al-Doped Boron Clusters by the Density-Functional Theory, J. Phys. Chem. A, 111, 12, 2420-2425, 2007.

69. Liu, X. ve ark., Structural, Electronic and Magnetic Properties of MB_n (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, $n \leq 7$) Clusters, Phys. Rev. A, 75, 6, 1-6, 2007.

70. Lei, X.L. ve ark., Structures and Magnetism of Small $B_nNi(n<=5)$ Clusters, Acta Physica Sinica, 56, 8, 4484-4490, 2007.

71. Lei, X.L. ve ark., Structures and Magnetism of B_nNi (n=6-12) Clusters from Density-Functional Theory, Acta Physica Sinica, 57, 9, 5491-5499, 2008.

72. Yang, Z., Xiong, S.J., Structures and Electronic Properties of Small FeB_n (n=1-10) Clusters, J. Chem. Phys., 128, 184310, 1-7, 2008.

73. Yao, J.G., Wang, X.W., Wang, Y.X., A Theoretical Study on Structural and Electronic Properties of Zr-Doped B Clusters: ZrB_n (n=1-12), Chem. Phys., 351, 1, 1-6, 2008.

74. Zhang, W.Q. ve ark., Study on Structures and Magnetism of CoB_n (n=1-7) Clusters, J. Magnetic Materials and Devices, 40, 3, 1-3, 2009.

75. Tai, T.B., Nguyen, M.T., Thermochemical Properties, Electronic Structure and Bonding of Mixed Lithium Boron Clusters (B_nLi, n=1-8) and Their Anions, Chem. Phys., 375, 1, 35-45, 2010.

76. Böyükata, M., Güvenç, Z.B., Density Functional Study of AlB_n Clusters for n=1-14, J. Alloys and Compounds, 509, 11, 4214-4234, 2011.

77. Li, L.S. ve ark., Theoretical Study of Structure and Infrared Vibration Spectra about AlB_n^+ (n=2-10) Clusters, Acta Photonica Sinica, 40, 2, 321-326, 2011.

78. Li, S.D. ve ark., Transition Metal–Boron Complexes B_nM: From Bowls (n=8-14) to Tires (n=14), J. Comput. Chem., 27, 15, 1858-1865, 2006.

79. Yıldırım, E.K., Güvenç, Z.B., A Density Functional Study of Small Li-B and Li-B-H Clusters, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 11, 4797-4816, 2009.

80. Jiang, Z.Y., Yang, C.J., Li, S.T., Structures and Stability of B-Doped Al Clusters: Al_nB and Al_nB_2 (n=1-7), J. Chem. Phys., 123, 20, 1-7, 2005.

81. Jiang, Z.Y. ve ark., Structures and Stability of B-Doped Al Anions: Al_nB^- and $Al_nB_2^-$ (n=1-7), Int. J. Mass Spectrometry, 252, 3, 197-203, 2006.

82. Drummond, M.L., Meunier, V., Sumpter, B.G., Structure and Stability of Small Boron and Boron Oxide Clusters, J. Phys. Chem. A, 111, 28, 6539-6551, 2007.

83. 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.

84. Feng, X.J. ve ark., Theoretical Study of Structure and Stability of B_nO and B_nO_2 Clusters, J. Clust. Sci., 19, 2, 421-433, 2008.

85. Li, Q.S., Jin, Q., Aromaticity of Planar B_5^- Anion in the MB_5 (M=Li, Na, K, Rb, and Cs) and MB_5^+ (M=Be, Mg, Ca, and Sr) Clusters, J. Phys. Chem. A, 108, 17, 855-860, 2004.

86. Li, Q.S., Jin, Q., Theoretical Study on the Aromaticity of the Pyramidal MB_6 (M=Be, Mg, Ca, and Sr) Clusters, J. Phys. Chem. A, 107, 51, 7869-7873, 2003.

87. Li, Q.S., Gong, L.F., Novel Pyramidal MB_7 (M=Li, Na, K, Rb, or Cs) Species: Structure and Aromaticity, J. Phys. Chem. A, 108, 19, 4322-4325, 2004.

88. Gong, L.F. ve ark., B_7^- As a Novel Ligand: Theoretical Investigations on Structures and Chemical Bonding of LiB_7 and BeB_7^+, Chem. Phys. Lett., 429, 1, 326-334, 2006.

89. Zhai, H.J., Wang, L.S., Gold Apes Hydrogen. The Structure and Bonding in the Planar $B_7Au_2^-$ and B_7Au_2 Clusters, J. Phys. Chem. A, 110, 5, 1689-1693, 2006.

90. Liu, C., Tang, M., Wang, H., The Conversion among Various B_4C Clusters: A Density Functional Theoretical Study, J. Phys. Chem. A, 111, 4, 704-709, 2007.

91. 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, 2011.

92. Zhao, Y.Y. ve ark., Density Functional Theory Study of the B_{10}, B_{10}^- and B_{10}^+ Clusters and Their Sandwich-Type Metal Compounds, Chem. Phys. Lett., 432, 1, 566-571, 2006.

93. Zhao, Y.Y. ve ark., Theoretical Study on the Stability of the Novel B_{32} Isomers and Their Metal-Poly-Boron MB_{32} Cluster, J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 759, 1, 25-30, 2006.

94. Alexandrova, A.N. ve ark., Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of the Doubly Antiaromatic B_6^{2-} Dianion in the LiB_6^- Cluster, J. Chem. Phys., 122, 5, 1-8, 2005.

95. Wang, L.M. ve ark., CB_7^-: Experimental and Theoretical Evidence Against Hypercoordinate Planar Carbon, Angew. Chem. Int. Ed., 46, 24, 4550-4553, 2007.

96. Sun, Q. ve ark., The Structures and Magnetic Properties of Small Fe_nB Clusters, J. Phys.: Condens Matter, 8, 11, 1805-1810, 1996.

97. Deshpande, M., Kanhere, D.G., Pandey, R., Structures, Energetics, and Magnetic Properties of Ni_nB Clusters with n=1-8, 12, Phys. Rev. A, 71, 6, 1-7, 2005.

98. Li, Y. ve ark., Structural and Electronic Properties Boron-Doped Lithium Clusters: Ab Initio and DFT Studies, J. Comput. Chem., 28, 10, 1677-1684, 2007.

99. Zhao, Y.Y. ve ark., Structure and Properties of Polycoordinate Planar Boron Compounds, J. Chem. Phys., 126, 4, 1-4, 2007.

100. Ge, G.X., Jing, Q., Luo, Y.H., A Computational Investigation of Boron-Doped Chromium and Chromium Clusters By Density Functional Theory, Sci. China-Phys. Mechanics & Astronomy, 53, 5, 812-817, 2010.

101. Chuckev, K., BelBruno, J.J., Density Functional Theory Study of the Isomers of C_nB and C_nB_2, J. Phys. Chem. A, 108, 24, 5226-5233, 2004.

102. Boustani, I., Systematic Ab Initio Investigation of Bare Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B_n (n=2-14), Phys. Rev. B, 55, 24, 16426-16438, 1997.

103. Zhai, H.J. ve ark., Hepta- and Octacoordinate Boron in Molecular Wheels of Eight- and Nine-Atom Boron Clusters: Observation and Confirmation, Angew. Chem. Int. Ed., 42, 48, 6004-6008, 2003.

104. Alexandrova, A.N. ve ark., Molecular Wheel B_8^{2-} as a New Inorganic Ligand. Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Characterization of LiB_8^-, Inorg. Chem., 43, 12, 3552-3554, 2004.

105. Fowler, P.W., Gray, B.R., Induced Currents and Electron Counting in Aromatic Boron Wheels: B_8^{2-} and B_9^-, Inorg. Chem., 46, 7, 2892-2897, 2007.

106. Ito, K. ve ark., Cyclic Boron Clusters Enclosing Planar Hypercoordinate Cobalt, Iron, and Nickel, Inorg. Chem., 47, 23, 10906-10910, 2008.

107. Wu, Q.Y., Tang, Y.P., Zhang, X.H., Boron Rings Containing Planar Octacoordinate Iron and Cobalt, Sci. China Ser B-Chem., 52, 3, 288-294, 2009.

108. Pu, Z.F. ve ark., Planar Hepta-, Octa-, Nona-, and Decacoordinate First Row d-Block Metals Enclosed by Boron Rings, Inorg. Chem., 48, 22, 10679-10686, 2009.

109. Miao, C.Q., Guo, J.C., Li, S.D., $M@B_9$ and $M@B_{10}$ Molecular Wheels Containing Planar Nona- and Deca-Coordinate Heavy Group 11, 12, and 13 Metals (M=Ag, Au, Cd, Hg, In, Tl), Sci. China Ser B-Chem., 52, 7, 900-904, 2009.

110. Guo, J.C. ve ark., Planar or Quasi-Planar Octa- and Ennea Coordinate Aluminum and Gallium in Boron Rings, Sci. China Ser. B-Chem., 52, 5, 566-570, 2009.

111. Averkiev, B.B., Boldyrev, A.I., Theoretical Design of Planar Molecules with a Nona- and Decacoordinate Central Atom, Russian J. General Chem., 78, 4, 769-773, 2008.

112. Pu, Z.F., Ge M.F., Li, Q.S., MB_8^{2-} (M=Be, Mg, Ca, Sr, and Ba): Planar Octacoordinate Alkaline Earth Metal Atoms Enclosed by Boron Rings, Sci. China Chem., 53, 8, 1737-1745, 2010.

113. Islas, R. ve ark., Boron Rings Enclosing Planar Hypercoordinate Group 14 Elements, J. Am. Chem. Soc., 129, 47, 14767-14774, 2007.

114. Averkiev, B.B. ve ark., Experimental and Theoretical Investigations of CB_8^-: Towards Rational Design of Hypercoordinated Planar Chemical Species, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 42, 9840-9849, 2009.

115. Li, S.D. ve ark., Planar Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, and Octacoordinate Silicons: A Universal Structural Pattern, J. Am. Chem. Soc., 126, 49, 16227-16231, 2004.

116. Cui, Y.H., Wang, J.G., Xu, W., A Density Functional Theory Study of the One-Dimensional Alane, Nanotechnology, 21, 2, 1-5, 2010.

117. Cabria, I., Lopez, M.J., Alonso, J.A., Density Functional Calculations of Hydrogen Adsorption on Boron Nanotubes and Boron Sheets, Nanotechnology, 17, 3, 778-785, 2006.

118. Li, Y.C. ve ark., Alkali-Metal-Doped B_{80} as High-Capacity Hydrogen Storage Media, J. Phys. Chem. C, 112, 19268-19271, 2008.

119. Meng, S., Kaxiras, E., Zhang, Z., Metal-Diboride Nanotubes as High-Capacity Hydrogen Storage Media, Nano Lett., 7, 3, 663-667, 2007.

120. Zhao, Y.F. ve ark., Boron-Based Organometallic Nanostructures: Hydrogen Storage Properties and Structure Stability, Nano Lett., 8, 1, 157-161, 2008.

121. Zhang, C.G. ve ark., Ti Substituted Boranes as Hydrogen Storage Materials: A Computational Quest for the Ideal Combination of Stable Electronic Structure and Optimal Hydrogen Uptake, Chem. Eur. J., 15, 24, 5910-5919, 2009.

122. Wade, K., The Structural Significance of the Number of Skeletal Bonding Electron-Pairs in Carboranes, the Higher Boranes and Borane Anions, and Various Transition-metal Carbonyl Cluster Compounds, J. Chem. Soc. D: Chem. Commun., 15, 792-793, 1971.

123. Wade, K., Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry, Adv. Inorg. Chem., 18, 1-66, 1976.

124. Mingos, D.M.P., A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements, Nature Physical Sci., 236, 99-102, 1972.

125. Mingos, D.M.P., Polyhedral Skeletal Electron Pair Approach, Acc. Chem. Res., 17, 9, 311-319, 1984.

126. Maatallah, M. ve ark., Are Closed Clusters Expected From the (n + 1) Skeletal Electron Pairs Rule in Alanes and Gallanes? A DFT Structural Study of A_nH_{n+2} (A=Al, Ga, and n=4–6), Polyhedron, 30, 6, 1080-1084, 2011.

127. Pitochelli, A.R., Hawthorne, F.M., The Isolation of the Icosahedral $B_{12}H_{12}^{-2}$ Ion, J. Am. Chem. Soc., 82, 12, 3228–3229, 1960.

128. Porterfield, W.W. ve ark., Extended Hückel MO Studies of Boranes. 1. Relative Stabilities of Closo-B_nH_n and -$B_nH_n^{2-}$, Inorg. Chem, 29, 16, 2914-2919, 1990.

129. Zubarev, D.Y., Theoretical Probing of Deltahedral Closo-AuroBoranes $B_xAu_x^{2-}$ (x=5-12), Inorg. Chem., 45, 14, 5269-5271, 2006.

130. Mckee, M.L., Wang, Z.X., Schleyer, P.V.R., Ab Initio Study of the Hypercloso Boron Hydrides B_nH_n and $B_nH_n^-$. Exceptional Stability of Neutral $B_{13}H_{13}$, J. Am. Chem. Soc., 122, 19, 4781-4793, 2000.

131. Mebel, A.M. ve ark., Structure and Nonrigidity of $B_9H_9^{2-}$ and $B_9H_{10}^-$. Comparisons of $B_nH_n^{2-}$ and $B_nH_{n+1}^-$ Systems, Inorg. Chem., 37, 8, 1693-1703, 1998.

132. King, R.B., Defective Vertices in Closo- and Nido-Borane Polyhedra, Inorg. Chem. 40, 25, 6369-6374, 2001.

133. King, R.B., Topological Aspects of the Skeletal Bonding in “Isocloso” Metallaboranes Containing “Anomalous” Numbers of Skeletal Electrons, Inorg. Chem., 38, 22, 5151-5153, 1999.

134. Schleyer, P.V.R., Najafian, K., Mebel, A.M., The Large closo-Borane Dianions, $B_nH_n^{2-}$ (n=13-17) Are Aromatic, Why Are They Unknown?, Inorg. Chem., 37, 26, 6765-6772, 1998.

135. Bicerano, J., Marynick, D.S., Lipscomb W.N., Molecular Orbital Studies on Large Closo Boron Hydrides, Inorg. Chem., 17, 12, 3443-3453, 1978.

136. Yang, X.M., Jiao, H.J., Schleyer, P.V.R., Structures of the 12- Vertex Oxa- and Thia-Nido-Dodecaborates and $B_{13}H_{13}^{2-}$: A Theoretical DFT/GIAO/NMR Investigation, Inorg. Chem., 36, 21, 4897-4899, 1997.

137. King, R.B., Duijvestijn, A.J.W., The Topological Uniqueness of the Deltahedra Found in the Boranes $B_nH_n^{2-}$ ($6 \leq n \leq 12$), Inorganica Chimica Acta, 178, 1, 55-57, 1990.

138. Klanberg, F. Ve ark., Chemistry of Boranes. XXVIII. New Polyhedral Borane Anions, $B_8H_8^{2-}$, $B_8H_8^-$, and $B_7H_7^{2-}$, Inorg. Chem., 6, 7, 1271-1281, 1967.

139. Li, F., Zhao, J.J., Chen Z.F., Hydrogen Storage Behavior of One-Dimensional TiB_x Chains, Nanotechnology, 21, 13, 1-6, 2010.

140. Du, J. ve ark., The Changes in the Geometrical, Electronic and Magnetic Properties of Titanium Clusters as One Titanium Atom is Substituted by Boron, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 43, 205103, 1-8, 2010.

141. Dorsett, H., White, A., Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials, Australia, 2000.

142. Frisch, E., Foresman, J.M., Exploring Chemistry with Elektronic Structure Methods, Gaussian, Inc., Wallingford, U.S.A., 1996.

143. Akutsu, Y., Tahara, S.Y., Calculations of Heats of Formation for Nitro Compounds by Semi-Empirical MO Methods and Molecular Mechanics, J. Energetic Materials, 9, 161-172, 1991.

144. De Paz, J.L., Ciller, J., On the Use of AM1 and PM3 Methods on Energetic Compounds, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 18, 33-40, 1993.

145. Levine, I.N., Quantum Chemistry, Boston: Allyn and Bacon, Inc., 1983.

146. Cook, D.B., Handbook of Computational Quantum Chemistry, New York: Oxford University Press, 1998.

147. HyperChem, (http://www.hyper.com/), Hypercube, Inc., FL, 1996.

148. Chem3D, (http://www.camsoft.com/), CambridgeSoft, MA, 1996.

149. http://tr.wikipedia.org/wiki/Atom_ve_Moleküllerin_Cok_Elektronlu_Teorisi

150. Bransden B.H., Joachain, C.J., Atom ve Molekül Fiziği, 1999.

151. Schweizer, W., Numerical Quantum Dynamics, University Tübingen, Germany, 2002.

152. Frisch, M.J. ve ark., Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

153. Becke, A.D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, Physical Review A, 38, 3098-3100, 1988.

154. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional of the Electron Density, Phys. Rev. B, 37, 2, 785-789, 1988.

155. Chemcraft, (http://www.chemcraftprog.com/), Version 1.6, Build 304, 2009.

156. Frisch, A., Frisch, M.J., Gaussian 98 User's Reference, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

157. Pearson, R.G., Chemical Hardness and Density Functional Theory, J. Chem. Sci., 117, 5, 369-377, 2005.

158. Rosen, B., Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules, Pergamon Press: Oxford, 1970.

159. Howard, I.A., Ray, A.K., A Correlation Study of Boron Dimers and Trimers, Z. Phys. D, 42, 4, 299-301, 1997.

160. Niu, J., Rao, B.K., Jena, P., Atomic and Electronic Structures of Neutral and Charged Boron and Boron-Rich Clusters, J. Chem. Phys., 107, 1, 132-140, 1997.

161. Böyükata, M., Özdoğan C., Güvenç, Z.B., An Investigation of Hydrogen Bonded Neutral B_4H_n (n=1-11) and Anionic $B_4H_{11}^{-1}$ Clusters: Density Functional Study, J. Mol. Struct., THEOCHEM, 805, 1, 91-100, 2007.

162. Böyükata, M., Özdoğan C., Güvenç, Z.B., Effects of Hydrogen Hosting on Cage Structures of Boron Clusters: Density Functional Study of B_mH_n (m=5–10 and n≤m) complexes, Physica Scripta, 77, 2, 1-7, 2008.

163. Böyükata, M., Özdoğan C., Güvenç, Z. B., Hydrogen Hosting on Nano Scale Boron Clusters, Romanian J. Information Sci. and Technology, 11, 1, 59-70, 2008.

164. Böyükata, M., Güvenç, Z.B., DFT Study of Al Doped Cage $B_{12}H_n$ Clusters, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 14, 8392-8402, 2011.

165. Gingerich, K.A., High. Temp. Sci., 1, 258-267, 1969.

166. Tzeli, D., Mavridis, A., Electronic Structure and Bonding of the 3d Transition Metal Borides, MB, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Cu Through All Electron Ab Initio Calculations, J. Chem. Phys., 128, 3, 1-14, 2008.

167. Takeuchi, T., Yamamoto, M., Kiuchi, M., An Ab Initio Molecular Orbital Study of the Electron Affinity of Boron Clusters, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 153, 1, 298-301, 1999.

168. Ray, A.K., Howard, I.A., Kanal, K.M., Structure And Binding In Small Neutral And Cationic Boron Clusters, Phys, Rev. B, 45, 24, 14247-14255, 1992.

169. Guo, L., The Structure and Energetic of $AlAs_n$ (n=1-15) Clusters: A First-Principles Study, J. Alloys and Compounds, 498, 2, 121-129, 2010.

170. Zhao, L.X. ve ark., Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Gold Clusters: Highly Symmetric Tubelike Cages, Physica B-Condens Matter, 404, 12, 1705-1708, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

23.10.1986 tarihinde Bolu'nun Mengen ilçesinde doğan Muhammed AKAR, ilköğretim ve lise öğrenimini sırasıyla; Devrek Gazi İlköğretim Okulu ve Devrek Anadolu Lisesi'nde tamamlamıştır. 2004 yılında kazandığı Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü 2008 yılında bitirerek, aynı yıl içerisinde yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA danışmanlığında hazırladığı 'Titanyum-Bor Topaklarının İncelenmesi' başlıklı teziyle 2011 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres : Karşıyaka Mah. Gölbaşı Sok. Akar Apt. No:9

67800 Devrek/ZONGULDAK

E-posta: muhammedakar@windowslive.com