

<http://www.uhk2006.org/sozel/UHK-1002.doc>
**BOR MİKRO-TOPAKLARI VE HİDROJEN DEPOLAMASINDAKİ
 BECERİLERİNİN İNCELENMESİ**

Murat ATİŞ¹, Mustafa BÖYÜKATA², Cem ÖZDOĞAN³ ve Ziya B. GÜVENÇ^{4,*}

¹ Kırıkkale Üniversitesi, Fizik Bölümü, Yahşihan 71451 Kırıkkale

² Bozok Üniversitesi, Fizik Bölümü, 66100 Yozgat

³ Çankaya Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Balgat 06530 Ankara

⁴ Çankaya Üniversitesi, Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Bölümü, Balgat 06530 Ankara

ÖZET

Bu çalışmada bor mikro-topaklarının (B_2 - B_{12}) kararlı geometrileri, enerjileri ve izomerleri kuantum mekaniksel yöntem kullanılarak incelenmiştir. Genel olarak düzlemsel ve yarı düzlemsel yapıların daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. İzomerler arasında ise kafes ve açık kafes yapılar da bulunmaktadır. Bu topakların HOMO-LUMO durumlarına karşı gelen enerji aralığı, atom başına düşen bağ enerjileri ve titreşim frekansları da hesaplandı. Birinci ve ikinci komşuluk enerji farklarının topak büyüklüğüne göre incelenmesiyle çift sayılı bor topaklarının daha kararlı olduğu tespit edildi. Prototip olarak seçilen B_4 topağının en fazla 11 hidrojen atomu tutabildiği gözlemlendi. B_4H_n komplekslerinin $n=1-11$ arasındaki değerleri için çeşitli izomerleri belirlendi. Bağlanan hidrojenlerdeki artışın, incelenen bor hidrürdeki bor topağının yapısında değişikliğe sebep olduğu belirlendi. Enerji değerleri açısından “kelebek” yapıdaki B_4H_{10} un bu serinin en kararlı topağı olduğu sonucu elde edildi. Ayrıca B_4 topağına 11 hidrojen atomunun bağlanması durumunda, bir bor atomunun sistemden ayrılarak uydu BH_3 topağı meydana getirerek hidrojen köprüsü ile büyük topağa bağlandığı gözlemlendi. Buna ilave olarak, B_4H_{11} topağının $\rightarrow BH_3 + B_3H_8$ yapısına parçalandığı da gözlemlenmiştir. Her iki örnek durumda da B_4 topağı parçalanmaktadır. B_4H_{11} sistemine yapılan bir elektron ilavesi ile elde edilen $B_4H_{11}^{(-1)}$ iyonik yapısının nötral sisteme göre daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar literatürde bulunan çalışmalarla karşılaştırıldı. Ayrıca B_nH_n bor hidrür serisi, bor hidrürlerin içerisine sodyum gibi elementlerin katılmasıyla ortaya çıkacak farklı etkilerin incelenmesi ve elde edilen özel bor kafes yapılarının hidrojen tutma yeteneklerine dönük olarak çalışmalarımız devam etmektedir.

1. GİRİŞ

Yoğun madde formlarından farklı olmaları sebebiyle atom ve molekül topaklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri aktif olarak çalışılmaktadır [1]. Geometrik yapıları ve elektronik özellikleri farklı parçacıkların karıştırılmasıyla daha da değişebilmektedir [2,3]. Farklı alanlardaki uygulamaları sebebiyle, bilinmeyen davranış ve özellikleri yanı sıra büyüme ve oluşum mekanizmalarına dönük sürekli araştırmalar gerçekleştirilmekte ve geliştirilmektedir.

Bor atomları elektron verici atomlar ile halka formlar oluşturmakta ve son yörünge elektronlarının s^2p^1 ’den sp^2 ’ye hibritlenmesi sebebiyle üç ya da daha fazla atoma bağlanabilmektedir. Bu durum büyük koordinasyon sayıları, kısa kovalent yarıçapları ve kuvvetli kimyasal bağlar üretmektedir. Metal-bor yapıları ve bileşimleri metal zenginleştirilmiş olanlardan bor zenginleştirilmiş olanlarına kadar geniş aralıklı ve çok çeşitliliktedir. Bu materyaller, özel yoğun-durum mimarileri ve fiziksel özellikleri sebebiyle, modern teknoloji açısından ilgi çekicidirler. Bu yüzden boranların ve bor hidrür serilerinin taban durum yapıları aktif olarak çalışılmaktadır [2, 4-13]. Hidrojenin ideal enerji taşıyıcı olarak kabul edilmesi sebebiyle bor-hidrojen bileşikleri veya boranlar hidrojen depolamanın özünü oluşturmaktadır [9]. Bu alan boron tabanlı topak kimyasında son derece zengindir. Başlıca çalışmalardan bazı örnekler vermek gerekirse Quong [10] kafes yapıları andıran bor hidrürleri, özellikle B_nH_n ($n=4, 12, 32$ ve 60) yapıları lokal-yoğunluk-fonksiyonu yaklaşımı (LYY) tabanlı elektronik yapı yöntemini kullanarak incelemiştir. Minyaev ve arkadaşları [11] kapalı-hekza boranın kararlılık ve yapılarını yoğunluk fonksiyoneli (B3LYP/6-311+G(d,p)) yöntemi ve teoremin MP2(full)/6-311+G(d,p) seviyesi ile çalışmışlardır. Yoğunluk fonksiyonu teoremi (YFT)’nin yüksek seviyesi ve B3LYP/6-31+G* baz seti kullanımıyla, McKee ve arkadaşları da [12] aşırı kapalı bor hidrürleri (B_nH_n , $n=5-13, 16, 19$ ve 22 için) incelemiştir. İlaveten, Tian son bir çalışmada [13], çeşitli nötr ve katyonik boron hidrürler (BH_3 , B_2H_6 , B_3H_7 , B_4H_{10} , B_5H_9 , ve B_5H_{11}) için bunların geometri, enerji ve titreşim özelliklerinin tahmini için ab initio çalışma sonuçlarını rapor etmiştir. Bu çalışmalar kuantum mekanik yöntemlerin moleküller arası etkileşmelerin tanımlanmasında yüksek geçerliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu makalenin devam eden ikinci kısmında bilimsel hesaplamaların yöntemi,

* guvenc@cankaya.edu.tr, Fax: (312) 284 8043

üçüncü kısımda B_n ($n = 2-12$) topaklarının fiziksel özellikleri ve dördüncü kısımda ise B_4H_n ($n=1-11$) yapıları sunulacaktır.

2. YÖNTEM

Bütün hesaplamalar YFT'de Kohn–Sham denklemlerinin [14] çözülmesiyle gerçekleştirildi. Becke'nin 3-parametre hibrit değiş tokuş fonksiyoneli [15] ve Lee–Yang–Parr (LYP) lokal olmayan dağılım fonksiyoneli [16] kullanılarak geliştirilmiş gradyan yaklaşımını (GGA) kullandık. Sunulan bu çalışmada, geometri optimizasyonu ve titreşim frekansları hesabı için 6-311++G(d,p) seti kullanılmıştır. İncelememizde üç aşamalı prosedür uyguladık. İlk, anlamlı geometri ve güvenilir başlangıç tahmini elde etmede kısmen küçük 6-31G baz seti lineer (tight-SCF birleşim kriteri), ikinci olarak, bu denge yapılarından başlayarak, kararlı bir dalga fonksiyonu kurmak için kararlı yöntem [17] fakat daha geniş 6-311++G(d,p) seti kullanıldı. Son olarak, simetri kısıtlanmasız tam geometri optimizasyonu ve titreşim frekansı hesaplamaları yapıldı. Eğer arzu edilen bir noktaya gidiyorsa kuadratik SCF dönüşüm prosedürü B3LYP/6-311++G(d,p) seviyede optimizasyon için kullanılmış, aksi takdirde tight SCF kriteri kullanılmıştır. Bütün hesaplamalar paralel bilgisayar laboratuvarımızda kurulu (bilgisayarlar x86 işlemciye ve RedHat9 sahip) Gaussian-03 [18] program paketi üzerinden yapıldı. Tek-nokta enerji (SPE) hesaplamaları da optimize edilen geometriler üzerinden B3LYP/6-311++G(d,p) ile yapılmıştır.

3. B_n ($n = 2-12$) TOPAKLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

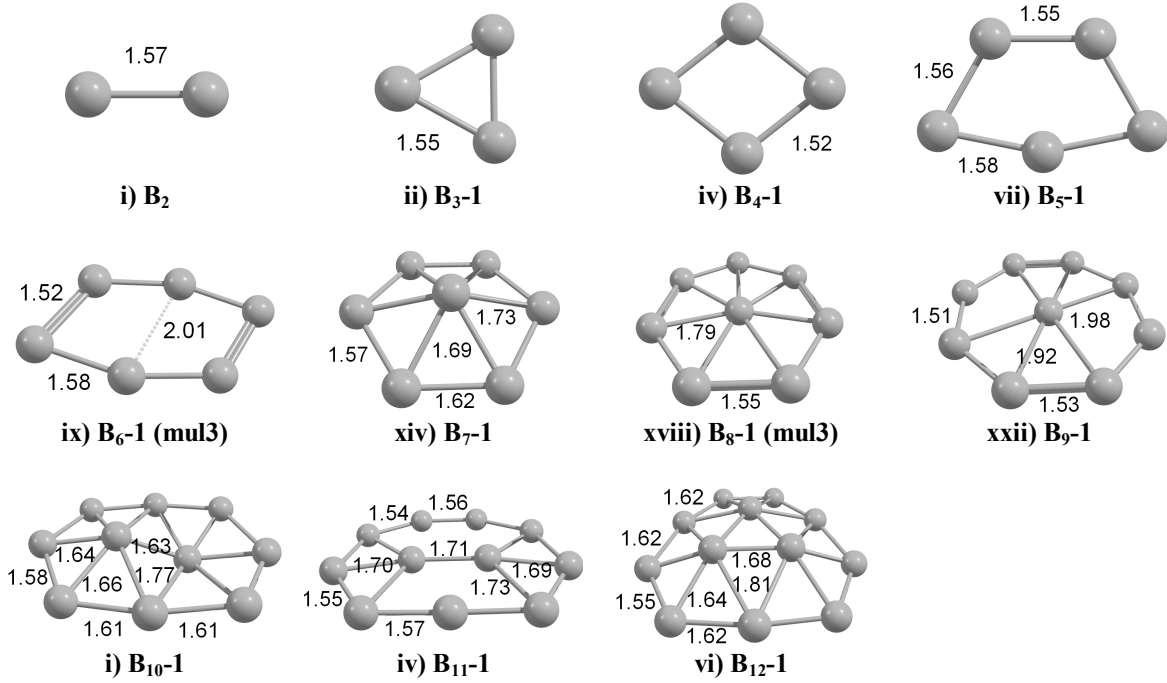
Bu kısımda, küçük ve saf B_n ($n = 2-12$) topaklarının özellikleri YFT metodu ve B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesinde hesaplamalar kullanılarak incelenmiştir. En düşük enerjili yapıların hiçbirisi iç atoma sahip değildir, yani, tüm atomlar yüzeyde yerleşmişlerdir. Bu topakların diğer izomerleri içerisinde lineer, düzlemsel, konveks, yarı-düzlemsel, üç boyutlu kafes ve açık-kafes yapıları bulunmuştur. İncelenen tüm topakların en düşük enerjili yapıları düzlemsel, yarı düzlemsel veya konveks yapıya sahiptir.

Bu çalışmada elde edilen yapılar karşılaştırılan referanslardakiler ile genellikle uyum göstermektedirler. Hesaplamalarımız bağlanma enerjileri bakımından literatürdeki diğer çalışmalara yakın değerler vermektedir. Ray ve arkadaşları [19] tarafından, $n = 5$ hariç, $n \geq 3$ için bulunan bağlanma enerjisi değerleri (MP2 ve MP4 teknikleri kullanılarak) bu çalışmada bulunanlardan daha düşüktür. Bu çalışmadaki değerlerle en uyumlu değerler Kato ve Yamashita tarafından (HF/6-31G*) [20] bulunmuştur. Bununla birlikte, Cao ve arkadaşları B_7 ve B_{10} için literatürdeki en yüksek değerleri rapor etmişlerdir. Bu çalışmada bulunan yapılar içerisinde en düşük enerjili olanlar düzlemsel, konveks ve yarı düzlemsel yapıdadırlar.

Enerjilerin birinci ve ikinci fark değerleri farklı büyüklükteki topakların en düşük enerjili yapılarının bağlı kararlılıklarını anlamada yardımcı olmaktadır. Bu niceliklerden, bu çalışma için 2, 4, 8 ve 10 atom sayılı topakların nispeten daha kararlı ve 6, 7, 9 ve 11 atom sayılı topakların düşük kararlılıkta oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar Boustani [21] tarafından yapılan tespitlerle uyum içerisindedir. Diğer çalışmalarda [19-23] ise 4 ve 6 atomlu yapıların daha kararlı ve 5 atomlu yapının daha az kararlı olduğu görülmüştür.

Bütün izomerler göz önüne alındığında, frekans aralığı 22i ile 1724 cm^{-1} arasında değişmektedir. Üç boyutlu yapılar daha düşük frekans aralığına sahiptirler. Özellikle, B_7 ve B_{12} 'nin simetrik kafes veya açık kafes yapıya sahip izomerleri daha da düşük frekans aralıklarına sahiptirler. İstisna olarak B_9 'un simetrik kafes yapısı bu davranışa sahip değildir.

Bilindiği gibi, daha büyük HOMO-LUMO aralığı değeri beraberinde daha yüksek kimyasal sertliği getirmektedir [24]. O sebeple, farklı topak büyüklükleri ve izomerlerinin kimyasal sertlik potansiyellerini ve farklı kimyasal getirilerini araştırmada önemli bir değerlendirmedir. En kararlı izomerlerinde α -elektronları için bu değerler 2.245 ile 4.998 eV arasında değişmektedir. Topak büyüklüğü, çift ve tek sayıda atoma sahip olması ve enerji aralığı arasında herhangi bir ilişki göze çarpmamıştır. Bu değerler 3.11 eV ortalama değeri civarında değişmektedir. Fakat, kararlılık ve kimyasal sertlik arasındaki ilişkiden dolayı, verilen bir atom sayısı için en kararlı yapıların enerji aralık değerlerinin daha yüksek olması beklenen bir özelliktir. Bu özellik, 6, 7 ve 10 atom sayılı yapılar hariç, bizim bulgularımız için de genel bir özelliktir. Mevcut istisnalar, en kararlı yapıları kafes/açık-kafes olmayan düzlemsel, konveks veya yarı düzlemsel yapılarda rastlanmaktadır. Bununla birlikte, bu büyüklükler için HOMO-LUMO aralığı kafes veya yüksek simetrik izomerlerde daha yüksektir. Beklendiği gibi, çift sayıda atoma sahip topaklarda β -elektronları için enerji aralığı değerine rastlanmamıştır. Bunun yanı sıra, triplet spin durumlarına bakılanlar için (B_6 ve B_8) bu değerler mevcuttur. β -elektronları enerji aralığı, 11 atomlu yapı hariç, α -elektronları enerji aralığı için gözlenen kimyasal sertlik, yapısal kararlılık ve daha yüksek enerjili olması arasındaki ilişkiye benzer bir davranış sergilemektedir. Ayrıca, B_6 , B_7 , B_9 , B_{10} , ve B_{12} topakları incelenirken bulunan kapsül ve kafes yapıların düzlemsel, yarı düzlemsel, konveks ve açık kafes yapılara göre daha yüksek ortalama bağ uzunluklarına sahip olduğu gözlemlendi.



Şekil 1. En düşük enerjili B_n ($n = 2-12$) topaklarının geometrik yapıları (Mul3, spin multiplisitesi 3 demektir).

4. BOR HİDRÜR TOPAK YAPILARI: B_4H_n ($n=1-11$)

Bu kısımda, hidrojen bağlı bor topaklarının geometrik yapıları, kararlılıkları, büyüme yolları ve B-H etkileşme enerjilerinin n (hidrojen atom sayısı) artışıyla değişimi gibi elektronik özelliklerini anlamak için nötral B_4H_n ($n=1-11$) topaklarının izomerlerinin ayrıntılı analizlerine odaklandık. B_4 'ün rombik yapısı hidrojen artışıyla bozulurken, $n=11$ de komplekste parçalanma gözlemlendi. Ayrıca komplekste bir elektron artışı olduğu zaman kompleksin bir arada kalabilmesini test etmek için eksi yüklü $B_4H_{11}^{(-)}$ de çalışıldı. Bu hedefler çalışmamızın literatürde var olan işlerden farklı olduğunu ve orijinal kısımlar içerdiğini göstermektedir.

B_4H_1 - B_4H_{10} bor hidrürlerin belirlenen kararlı yapıları Şekil 2'de sırasıyla görülmektedir. B_4H_1 , B_4H_2 , B_4H_3 , B_4H_4 ve B_4H_6 yapıları düzlemsel konfigürasyona sahiptir. B_4H_1 içerisinde hidrojen ve en yakın komşu bor atomu arasındaki mesafe 1.18 \AA 'dur. Bu komplekste diğer bor atomları birbirlerinden 1.55 , 1.60 ve 1.69 \AA mesafelerinde yerleşmiş olarak gözükmemektedir. Hidrojeniz olarak B_4 (-2697.899 eV) topağının rombik yapısında bu uzaklıklar B3LYP/6-311++G(d,p) seviyesindeki hesaplamayla 1.52 ve 1.88 \AA 'dur. B_2 (-1343.826 eV) ve B_3 (eşkenar üçgen, -2021.583 eV) topaklarında atomlar arası mesafeler ise 1.64 ve 1.55 \AA 'dur. Karşılaştırma amacıyla bakıldığında, literatürde en kısa B-H bağ uzunlukları 1.212 \AA (BH_3), 1.207 \AA (B_2H_6), 1.218 \AA (B_6H_{12}) ve özellikle 1.126 \AA (en küçük olan) (altı yüzlü $B_{32}H_{32}$ kafes yapıda) [10] ve 1.191 \AA (BH_3) [13] MP2/6-311G(d,p) ile rapor edilmiştir. Koi ve arkadaşları bu B-H bağ uzunluğu değerini 1.229 \AA olarak $B_{24}N_{24}$ topağı üzerinde hidrojen tutunmasında hesaplamışlardır [25]. En küçük B-H bağ uzunluğu B_4H_2 için 1.18 \AA iken B_4H_3 ve B_4H_4 topaklarının kararlı yapılarında 1.17 \AA olarak bulundu. Quong ve arkadaşları B_4H_4 kafes yapısı için en yakın B-H ve B-B mesafelerini 1.199 ve 1.673 \AA olarak hesaplamışlardır [10]. İncelememizde bu kafes yapı için B-H ve B-B çiftleri 1.18 ve 1.68 \AA uzaklıklarda bulunmaktadır. Bu sonuçlar gayet uyumlu değerler olarak gözlenmiştir. B_4H_2 topağında ortalama B-B bağ uzunlukları sırasıyla 1.604 , 1.626 , 1.664 ve 1.625 \AA olarak hesaplandı. B_4H_3 ve B_4H_4 ün en kararlı yapılarında ortalama B-B bağ mesafeleri 1.638 ve 1.612 \AA ve az da olsa B_4H_2 'ninkinden fazla gözlemlendi. B-H mesafesi ise çok yakın, 1.173 \AA civarındadır. B_4H_4 topağına bir hidrojen eklendiğinde artık düzlemsel konfigürasyon gözlenmemektedir. B_4H_5 için 0.6 eV gibi çok dar bir enerji aralığında beş izomer belirlendi. Bu komplekslerde iki hidrojen atomuna bağ yapan bor atomları olduğu gibi, iki bor atomuyla bir hidrojenin bağ yaptığı geometriler de belirlendi. Bor atomlarının rombik tipi dizilişine sahip olan izomer, bir bağı kopmuş olan bor atomu taşıyan diğer başka bir izomerden daha kararsız durumdadır. B_4H_7 nin yapısında üç hidrojenle bağ yapan bor atomları gözlemlendi. B_4H_8 kararlı geometrisi, B_4H_7 'nin en kararlı geometrisinden büyüme şeklindedir. Sadece bu izomerde üç H atomu iki bağ ile iki bor atomuna tutunmaktadır. B_4H_9 için de üç izomer belirlendi. En kararlı olanı B_4H_8 topağının kararlı izomerinden büyüme göstermektedir. Bu izomerde bir bor atomu dört B-H bağına sahiptir. B_4H_{10} topağının en kararlı yapısı B_4H_9 kompleksinin en kararlı geometrisinden üremektedir. Tian [13] aynı yapıyı MP2/6-311G(d,p) yöntemiyle rapor etmişti. Bağ uzunlukları çok iyi uyumaktadır.

Bu analizlere ilaveten optimize ettiğimiz B_4H_{11} topağı, onun parçalanmış yapısı ve aniyonik konfigürasyonu da incelendi. Parçalı yapı ile kararlı yapı arasındaki enerji farkı 0.034 eV'dir. Bu topağın parçalanmasından yavru bir BH_3 yapısı ($B_4H_{11} \square B_3H_8 + BH_3$) ve hidrojen depolama kapasitesinin düştüğü gözlemlendi. Elektron fazlalığının etkisini görmek için aniyonik ($B_4H_{11}^{(-1)}$) formu da incelendi. Aniyonik ve nötral yapı arasındaki enerji farkı 4.517 eV olup aniyonik yapı (-2883.565 eV) nötral olandan daha kararlıdır.

Belirlenen bütün komplekslerin bağlanma enerjileri elde edilen E_{tot} değerleri, tek bor ve tek hidrojen enerjileri kullanılarak hesaplandı. Toplam bağlanma enerjisi için kullanılan denklem,

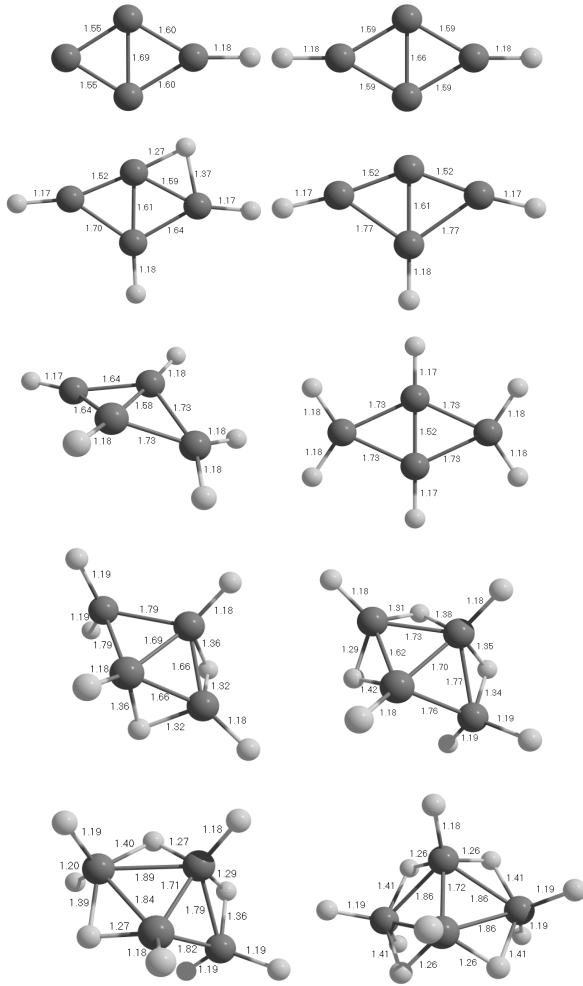
$$E_b[B_4H_n] = -E_{tot}[B_4H_n] + 4E[B] + nE[H] \quad (1)$$

olup burada $-E[B]$ (671.105 eV) ve $-E[H]$ (13.667 eV) tek bor ve tek hidrojene ait enerjileri göstermektedir. Yaklaşık olarak toplam B-H etkileşme enerjisi

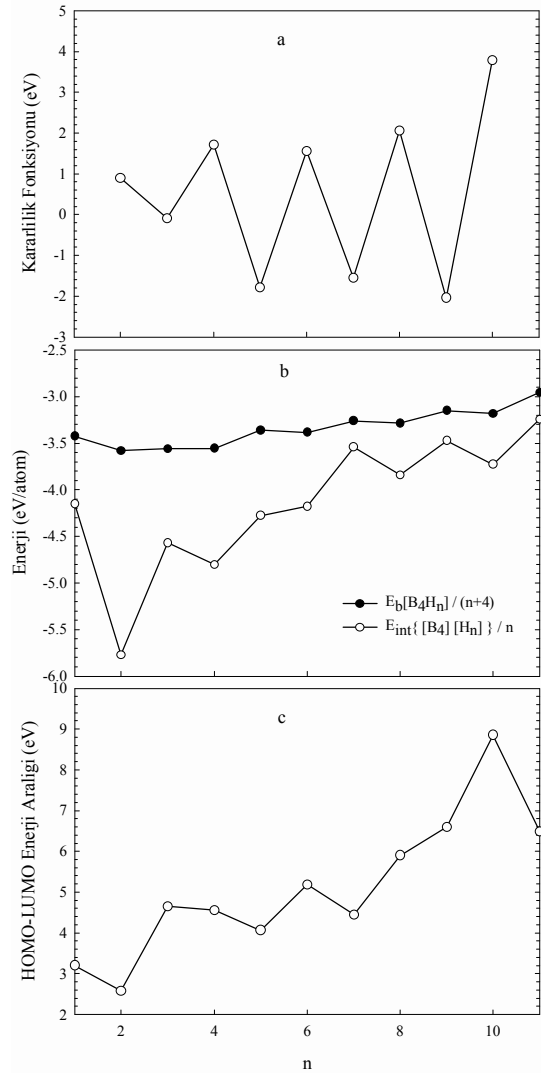
$$E_{int}\{[B_4][H_n]\} = -E_{sp}[B_4H_n] + E_{sp}[B_4] + E_{sp}[H_n] \quad (2)$$

bağıntısıyla bulunabilir. Burada $E_{sp}[B_4]$ ve $E_{sp}[H_n]$ kompleksteki dört atomlu bor ve hidrojenlerin oluşturduğu yapılar için SPE değerleridir. Optimize edilen topakların toplam enerjilerine ait kararlılık fonksiyonu ise ikinci sonlu farkları bulunarak belirlendi. Bunun için;

$$\Delta_2 E = E_{tot}[B_4H_{n+1}] + E_{tot}[B_4H_{n-1}] - 2E_{tot}[B_4H_n] \quad (3)$$



Şekil 2: B_4H_1 - B_4H_{10} için belirlenen kararlı yapılar.



Şekil 3: a) B_4H_n , $n=1-11$ için kararlılık fonksiyonu (toplam enerji üzerinden ikinci sonlu fark değerleri), b) atom başına ortalama bağ enerjileri ve hidrojen başına ortalama B-H etkileme enerjileri, c) HOMO-LUMO enerji farkları.

bağıntısı hidrojen sayısının fonksiyonu olarak hazırlandı. Şekil 3 sırasıyla bu fonksiyonu, atom başına ortalama bağ enerjisi ile hidrojen başına ortalama B-H etkileşme enerjisini ve HOMO-LUMO enerji farklarını göstermektedir. Çift sayıda hidrojen içeren kompleksler (n=2-8 ve 10) kısmen daha karardır. B₄H₁₀ incelenen bor-hidrürler arasında en kararlı olanıdır. Ortalama bağ enerjilerinde (E_b[B₄H_n]/(n+4)) belirgin bir davranış gözlenmezken, hidrojen artışıyla çok az bir düşüş fark ediliyor. Ama hidrojen başına B-H etkileşme enerjilerinde büyüklük olarak 4.153 den 5.772 eV/atom (n=1 den n=2) a önce açık bir artış ve sonrada düşüş gözlenmiştir. n=7 için bağlanma ve etkileşme enerjilerinin birbirine çok yakın olduğu gözlendi (sırayla 3.261 ve 3.541 eV/atom). Bu eğilimler hidrojen artışıyla boronların hidrojen tutabilme kapasitelerinde azalma olduğunu gösteriyor. Çift sayılı hidrojen durumlarında duyarlılık daha yüksek olmaktadır. HOMO-LUMO enerji aralıkları da n'deki artış ile artmaktadır. En geniş HOMO-LUMO enerji farkı B₄H₁₀ (8.852 eV) için gözlendi. Diğer yandan B₄H₂ en düşük (2.574 eV) enerji aralığına sahiptir.

Bu çalışmada incelenen B₄H_n (n=1-11) bor-hidrür serisinde B₄H₁₀'un en kararlı yapı ve kimyasal olarak da en sert yapı olduğu ayrıca B₄H₁₀ kapalı en sıkı paketlenen geometri olduğu da anlaşılmıştır. Hidrojen sayısındaki artış B-H ortalama etkileşme enerjilerinde düşüşe sebep olmaktadır.

Çalışmalarımız, kafes yapıdaki bor-hidrürler (B_nH_n) üzerinde ve topakların içerisine sodyum gibi farklı elementler katılarak oluşacak komplekslerin, hidrojen depolanmasına etkilerini incelemekle devam etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK, TBAG-105T084 no'lu proje kapsamında ve Çankaya Üniversitesi'nce desteklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kumar, V.; Esfarjani, K.; Kawazoe, Y. *Clusters and Nano-materials*; Springer Series in Cluster Physics Springer-Verlag: Berlin, 2002.
- [2] Deshpande, M.; Kanhere, D. G.; Pandey, R. *Phys Rev A* 2005, 71, 063202.
- [3] De Almeida, W. B. *J Braz Chem Soc* 2005, 16, 345.
- [4] Etourneau, J.; Hagenmuller, P. *Phil Mag B* 1985, 52, 589.
- [5] Minyaev, R. M.; Hoffmann, R. *Chem Mater* 1991, 3, 547.
- [6] Vajeeston, P.; Ravindran, P.; Kjekshus, A.; Fjellvag, H. *J Alloys and Compd* 2005, 387, 97.
- [7] Cheng, M. F.; Ho, H. O.; Lam, C. S.; Li, W. K. *Chem Phys Lett* 2002, 356, 109.
- [8] Greenwood, N. N. *Coord Chem Rev* 2002, 226, 61.
- [9] Fakioğlu, E.; Yürüm, Y.; Veziroğlu, T. N. *Int J Hydrogen Energy* 2004, 29, 1371.
- [10] Quong, A. A.; Pederson, M. R.; Broughton, J. Q. *Phys Rev B* 1994, 50, 4787.
- [11] Minyaev, R. M.; Minkin, V. I.; Gribanova, T. N.; Starikov, A. G. *Russian Chem Bullt* 2004, 53, 1.
- [12] McKee, M. L.; Wang, Z. X.; Schleyer, P. v. R. *J Am Chem Soc* 2000, 122, 4781.
- [13] Tian, S. X. *J Phys Chem A* 2005, 109, 5471.
- [14] Parr, S. X.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- [15] Becke, A. D. *J Chem Phys* 1993, 98, 5648.
- [16] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys Rev B* 1988, 37, 785.
- [17] Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R.; *J Chem Phys* 1996, 104, 9047
- [18] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [19] Ray, A. K.; Howard, I. A.; Kanal, K. M. *Phys Rev B* 1992, 45, 14247.
- [20] Kato, H.; Yamashita, K. *Chem Phys Lett* 1992, 190, 361.
- [21] Boustani, I. *Phy Rev B* 1997, 55, 16426.
- [22] Kato, H.; Tanaka, E. *J Comput Chem* 1991, 12, 1097.
- [23] Hanley, L.; Whitten, J. L.; Anderson, S. L.; *J Phys Chem* 1988, 92, 5803.
- [24] Pearson, R.G. *Chemical Hardness*; Wiley-VCH: Weinheim-NewYork, 1997.
- [25] Koi, N.; Oku, T.; Suganuma, K. S. *Physica E* 2005, 29, 541.