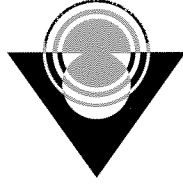


2007-285

✓



TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU
THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Group

90861

040802

Temiz Enerji Kaynağı

Hidrojenin

Nano Yapılarda Depolanması

PROJE NO : 105T084

Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ

Yrd. Doç. Dr. Cem ÖZDOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Mustafa BÜYÜKATA

Dr. Murat ATIŞ

Kasım 2007

ANKARA

ÖNSÖZ

Teorik ve deneysel araştırmalara paralel olarak hızlı gelişen bilgisayar yazılım ve donanımları ileri düzey hesaplamalı araştırmalara da olanak sağlar hale gelmiştir. Bu çalışmada ülkemizde rezervi yüksek olan bor elementinin nano yapıları incelendi ve bu nano yapılarda hidrojen depolanması bilgisayar tabanlı hesaplamalar ile araştırıldı. Mevcut bilgisayarlar verimli kullanılarak proje süresi içerisinde planlandığı gibi $B_2 - B_{20}$ mikro kümelerinin ve hidrojen bağlanmış B_mH_n (m ve $n \leq 11$) yapılarının elektronik ve geometrik durumları, toplam ve bağlanma enerjileri, ilk ve ikinci enerji farklılıkları, harmonik frekansları, simetri durumları, yük dağılım durumları, elektron alma eğilimleri, iyonlaşma yatkınlıkları, bağ yapılarının değişimi, aromatik özellikleri, dipol momentleri ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) yoğunluk fonksiyonu teorisi ile B3LYP seviyesinde incelendi.

Projede farklı üniversitelerden araştırmacıların ortaklaşa çalışmış olması ülkemizde bor konusunda bilimsel araştırmaların yaygınlaştırılmasına da katkı sağlamaktadır. Bu durum hızlı gelişme ile birlikte toplumumuzdaki duyarlılığın artışında da rol oynamaktadır. Seçilen konular için yapılan proje çıktıları ile literatüre önemli katkı sağlanması yanı sıra çeşitli ulusal ve uluslararası toplantılarda yapılan sunumlar ile de akademik düzeydeki bilimsel çalışmalar ve pratik uygulayıcıların arasında ele alınmasına imkan verilmiştir.

Hesaplamalar Çankaya Üniversitesi laboratuvarlarındaki bilgisayarları üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma TÜBİTAK, TBAG-105T084 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

İçindekiler

Özet	7
Abstract	8
1. Giriş	9
2. Genel Bilgiler	10
3. Gereç ve Yöntem	11
4. Bulgular	12
4.1. Bor Topakları	12
4.1.1. Yüksüz Bor Topakları	12
4.1.2. Yüklü Bor Topakları	23
4.1.3. Yapısal Kararlılıkları ve Enerjileri	23
4.1.4. Elektron Alma Yatkınlıları ve İyonlaşma Potansiyelleri	31
4.1.5. Aromatiklik ve Kimyasal Bağlanma	234
4.2. Hidrojen Tutturulmuş Bor Topakları	41
4.2.1. Hidrojen Eklenmesinin Bor Topağı Üzerindeki Etkisi	41
4.2.2. Yüksüz B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) Mikro Kompleksleri	53
4.2.3. Yüklü B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) Mikro Kompleksleri	57
4.3. Küçük Li-B Topaklarının YFT Yöntemiyle İncelenmesi	62
5. Tartışma ve Sonuç	67
Referanslar	72
Proje Özet Bilgi Formu	75

Şekil Listesi

Şekil 1 B_n ($n = 2-9$) topaklarının ve izomerlerinin geometrik yapıları.....	13
Şekil 2 B_n ($n = 10-12$) topaklarının ve izomerlerinin geometrik yapıları.....	14
Şekil 3 B_n ($n = 13-20$) topaklarının düzlemsel, yarı düzlemsel ve konveks izomerlerinin yapıları.....	20
Şekil 4 B_n ($n = 13-20$) topaklarının kafes, açık kafes ve kapsül izomerlerinin yapıları.....	21
Şekil 5 Topak büyüklüğünün değişimine göre atom başına düşen bağlanma enerjisi değişimi (-6 ev/atom daki katı çizgi katı hal bor değeridir).....	26
Şekil 6 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; $n=2-6$ için.....	27
Şekil 7 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; $n=7-11$ için.....	28
Şekil 8 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; $n=12-16$ için.....	29
Şekil 9 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; $n=17-20$ için.....	30
Şekil 10 Artan topak büyüklükleri göre Alpha-elektronları için HOMO-LUMO enerji aralık farklarının değişimi ve kimyasal sertlik değişimi (katı çizgi beta-rhombohedral bor katı halindeki HOMO-LUMO fark değeridir).....	34
Şekil 11 $n=2-5$ için HOMO çizimleri.....	36
Şekil 12 $n=6-9$ için HOMO çizimleri.....	37
Şekil 13 $n=10-13$ için HOMO çizimleri.....	38
Şekil 14 $n=14-17$ için HOMO çizimleri.....	39
Şekil 15 $n=18-20$ için HOMO çizimleri.....	40
Şekil 16 B_4H_{1-3} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.....	44
Şekil 17 B_4H_4 için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.....	45
Şekil 18 B_4H_{5-6} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.....	46

Şekil 19 B_4H_{7-8} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.....	47
Şekil 20 B_4H_{9-11} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.....	48
Şekil 21 En kararlı izomerler üzerinden hesaplanan ikinci fark enerji değerleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ve bağlanma enerjilerinin kompleks içerisindeki hidrojen sayılarının fonksiyonu.....	51
Şekil 22 Toplam yüklerin dağılımları.....	52
Şekil 23 Yapısal analizler için çizilen atomların borların kütle merkezine olan uzaklıkları.....	52
Şekil 24 Bor kafes yapıları.....	52
Şekil 25 Elde edilen komplekslerin geometrileri.....	52
Şekil 26 (-1) iyonik durumlar için elde edilen yapılar.....	52
Şekil 27 (+1) katyonik durumlar için elde edilen yapılar.....	59
Şekil 28 Li_nB_m topaklarının izomerleri.....	63-64
Şekil 29 En düşük enerjili Li_nB_m topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıklarının artan Li sayısı ile değişimi.....	65
Şekil 30 En düşük enerjili Li_nB_m topaklarındaki ortalama bor yükünün artan Li sayısı ile değişimi.....	65

Tablo 8 Kompleks içerisindeki bor

atomlarının konfigürasyonu

Tablo 9 Komplekslerin enerji değerleri

Tablo 10 Enerji farkları ve yükler

Tablo 11 (-1) iyonik durumlar

Tablo 12 (+1) katyonik durumlar

Tablo 13 Li_nB_m topaklarının

Tablo Listesi

Tablo 1 B_n ($n = 2-12$) topak izomerleri için nokta grup, elektronik durum, toplam ve bağlanma enerjileri (B.E.), frekanslar ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (α - ve β -elektronları için)	17
Tablo 2 B_n ($n = 13-20$) topak izomerleri için nokta grup, elektronik durum, toplam ve bağlanma enerjileri (B.E.), frekanslar ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (α - ve β -elektronları için) ve ortalama bağ uzunlukları	22
Tablo 3 Yüklü ve yüksüz yalın bor topakları için atom başına düşen bağlanma enerjileri, ortalama ilk-komşuluk mesafeleri ve titreşim frekanslarının en düşük ve en yüksek değerleri.	25
Tablo 4 Yüklü ve yüksüz yalın bor topakları için dipole momentler (field-independent basis, Debye).....	25
Tablo 5 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topaklarının dikey ve adiabatik elektron yatkınlıkları, iyonlaşma potansiyelleri ve HOMO-LUMO aralıkları.....	33
Tablo 6 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topaklarının hesaplanan NICS değerleri (ppm)	35
Tablo 7 Nokta grup simetrileri, elektronik durumları, ortalama B-H bağ uzunlukları, HOMO-LUMO enerji aralıkları, toplam enerjileri ve en düşük ile en yüksek frekansları.....	49
Tablo 8 Kompleks içerisinde bor atomlarının konfigürasyonuna ve hidrojen atomlarının konfigürasyonlarına bağlı tek nokta enerjileri ve bunlardan hesaplanmış olan bağ enerjileri.....	50
Tablo 9 Enerji, frekans, simetri ve bazı yapı parametrelerinin değerleri.....	56
Tablo 10 (-1) iyonik durumlar için hesaplanan özellikler.	60
Tablo 11 (+1) katyonik durumlar için hesaplanan özellikler.....	61
Tablo 12 Li_nB_m topaklarının bu çalışmada hesaplanan bazı fiziksel özellikleri.....	66

ÖZET

B_n ($n \leq 20$) mikro ölçekli topakların ve hidrojen bağlanmış B_mH_n (n ve $m \leq 11$) yapılarının elektronik ve geometrik durumları, toplam ve bağlanma enerjileri, ilk ve ikinci enerji farklılıkları, harmonik frekansları, simetri durumları, yük dağılım durumları, elektron alma eğilimleri, iyonlaşma yatkınlıkları, bağ yapılarının değişimi, aromatik özellikleri, dipol momentleri ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) (çalışılan sisteme göre bunlardan bazıları) yoğunluk fonksiyonu teorisi ile B3LYP/6-311**G(d,p) seviyesinde incelendi. Çalışılan fiziksel değerlerin hemen hepsinin sistem büyüklüğüne bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Mikro bor topakları için tercih edilen en kararlı yapılar düzlemsel geometrilerdi. B_{20} iken tüp yapıyı tercih ederek bu davranışın değişim gösterdiği gözlemlendi. Sisteme eklenen/çıkarılan elektronun sistemin yapısal geometrisinde, genelde, herhangi bir önemli etkiye sahip değildir. B_5 ve B_{13} atomlu topaklar bu duruma aykırı büyüklükler olarak bulundu. Elde edilen diğer bir sonuç ise yüklü topakların yüksüz topaklara göre daha küçük bir bant aralığında olduğudur. En kararlı 4 bor atomlu topağın 11 hidrojen atomuna kadar tutabildiği bulundu. Hidrojen atom sayılarının artışının bor mikro topaklarının ve boranların kafes biçimli yapılarına olan etkileri incelendi. Ayrıca, aynı kafes yapılar için yük indüklemesinin etkileri araştırıldı. Kafes yapılar için iki önemli etken rapor edildi. Birisi hidrojen atomlarının kafes yapıları "soyması" ve diğer proses de kalan bor atomları tarafından içeride daha küçük bir kafes yapı oluşturmasıdır. Tek sayılı bor topaklarında görece olarak daha fazla yapısal değişiklikler bulundu.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen depolanması, bor topakları, bor hidrürler, bor bileşikleri

ABSTRACT

The structural stability, electronic states, total and binding energy, first and second energy differences, harmonic frequencies, symmetry groups, charge distributions, electron affinities, ionization potentials, bonding properties, aromaticity, dipole moments, molecular orbital pictures (HOMO-LUMO) of bare and hydrogenated neutral B_n ($n \leq 20$) and charge induced bor clusters B_mH_n (n and $m \leq 11$) were investigated by the density functional theory at B3LYP/6-311**G(d,p) level of computation (some of the properties depending on the studied system). It is observed that all the specified properties are subject to change with respect to the system size. The preferred most stable structure for the micro size boron clusters is planar geometry. It is observed that this behavior changes as preferring tubular structure at the size of B_{20} . The addition/removal of electrons from the system for the most stable structures at each sizes do not have any considerable effect on the structural stability of the system. The sizes of B_5 and B_{13} are found as the exceptions for this behavior. Another obtained result is the smaller band gap of the charged clusters with respect to the neutral clusters. It is found that the most stable structure of the size 4 bor cluster can host hydrogen atoms up to 11. The effect of the increasing number of the hydrogen atoms to the cage structure of boron and boranes micro clusters was studied. Also, the charge induction effects on the same cage structures are investigated. Two considerable effects for the cage structures are reported. One of them is the "peeling" off the cage form of the structure by the hydrogen atoms, and the other process is forming a smaller cage structure inside by the remaining boron atoms. The structural changes are found relatively higher for the odd numbered boron clusters.

Keywords: Hydrogen storage, bor clusters, bor hydrates, bor compounds

1. GİRİŞ

Ülkemizde rezervi yüksek olan bor elementinin nano yapılarının incelenmesi ve bu nano yapılarda hidrojen depolanma mekanizmalarının araştırılması proje çerçevesinde hedeflendi. Bu materyaller, özel yoğun-durum mimarileri ve fiziksel özellikleri sebebiyle, modern teknoloji açısından ilgi çekicidirler. Endüstride ve ileri teknolojinin pek çok alanında olduğu gibi çevre ve insan sağlığına varıncaya kadar hayatımız içerisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Temiz enerji kaynağı olarak hidrojenin depolanması açısından da son derece önemli bir alternatif olarak bor önceliğini korumaktadır. Bu yüzden boranların ve bor hidrür serilerinin taban durum yapıları aktif olarak çalışılmaktadır.

Bu proje kapsamında $B_2 - B_{20}$ mikro topaklarının ve hidrojen bağlanmış B_mH_n (n ve $m \leq 11$) yapılarının ve bu yapıların yüklü ve yüksüz durumlarının çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri kuantum mekaniksel yöntem olan yoğunluk fonksiyonu teorisi ile B3LYP seviyesinde incelendi. Bor topaklarının ne kadar hidrojen tutabilme yeteneği olduğu ve bu bağlanan hidrojenlerin çalışılan kafes yapılarına olan etkileri araştırıldı. Sonuçlar literatürde bulunan çalışmalarla karşılaştırıldı. Proje süresi içerisinde hedeflenen çalışma takvimi başarıyla tamamlanarak, literatüre önemli katkı sağlandı. Bu bağlamda proje sonuçları ülkemizde konuya ilişkin gelişmelere paralel olarak arzulanan yaygınlaşmaya, akademik ölçekte yapılan araştırmalara ve bilimsel tartışmalara imkan ve katkı sağlayacak niteliktedir.

Ayrıca B_nH_n bor hidrür serisi, bor hidrürlerin içerisine metal elementlerin katılmasıyla ortaya çıkacak farklı etkilerin hidrojen tutma yeteneklerine olan katkısının incelenmesinin gerekliliği de tartışılmalıdır. İleride yapılabilecek benzer çalışmalara, kafes yapılı daha büyük bor topaklarının ve tüplerinin katılmasının da yeni açılımlar sağlayabileceği gözükmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

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

Bor topaklarının kimyasında belirleyici olan unsurlar çok-merkezli bağ yapabilmesi ve yerel olmayan elektronlara sahip olmasıdır. 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. Hidrojenin ideal enerji taşıyıcı olarak kabul edilmesi sebebiyle bor-hidrojen bileşikleri veya boranlar hidrojen depolamanın özünü oluşturmaktadır (FAKIOĞLU, 2004). Bu alan boron tabanlı topak kimyasında son derece zengindir. Bu çalışmalar kuantum mekanik yöntemlerin moleküller arası etkileşmelerin tanımlanmasında yüksek geçerliliğe sahip olduğunu göstermektedir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

Bütün hesaplamalar YFT'de Kohn–Sham denklemlerinin (PARR, 1989) çözülmesiyle gerçekleştirildi. Çalışmada Becke'nin 3-parametre hibrit değiş tokuş fonksiyoneli (BECKE, 1993) ve Lee–Yang– Parr (LYP) lokal olmayan dağılım fonksiyoneli (LEE, 1988) kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) tercih edildi. Sunulan bu araştırmada, geometri optimizasyonu ve titreşim frekansları hesabı 6-311++G(d,p) seti ile yapıldı. İncelemelerde üç aşamalı prosedür uygulandı. İlk, anlamlı geometri ve güvenilir başlangıç kestirimleri kısmen daha küçük 6-31G baz seti (lineer tight-SCF birleşim kriteri) ile elde edildi. Aynı hesaplama sürecinin devamında, ikinci olarak, bu denge yapılarından başlayıp, kararlı bir dalga fonksiyonu kurmak için kararlı yöntem (BAUERNSCHMITT, 1996) fakat daha geniş olan 6-311++G(d,p) seti kullanıldı. Son olarak, simetri kısıtlamasız tam geometri optimizasyonu ve titreşim frekansı hesaplamaları yapıldı. Eęer arzu edilen bir noktaya gidiyorsa B3LYP/6-311++G(d,p) seviyede optimizasyon için kuadratik SCF dönüşüm prosedürü, aksi takdirde tight SCF kriteri kullanıldı.

Bütün hesaplamalar Çankaya Üniversitesi'nde paralel bilgisayar laboratuvarında kurulu (bilgisayarlar x86 işlemciye ve RedHat9 sahip) Gaussian-03 (FRISCH, 2004) program paketi üzerinden yapıldı. Tek-nokta enerji (SPE) hesaplamaları da optimize edilen geometriler üzerinden B3LYP/6-311++G(d,p) ile gerçekleştirildi.

4. BULGULAR

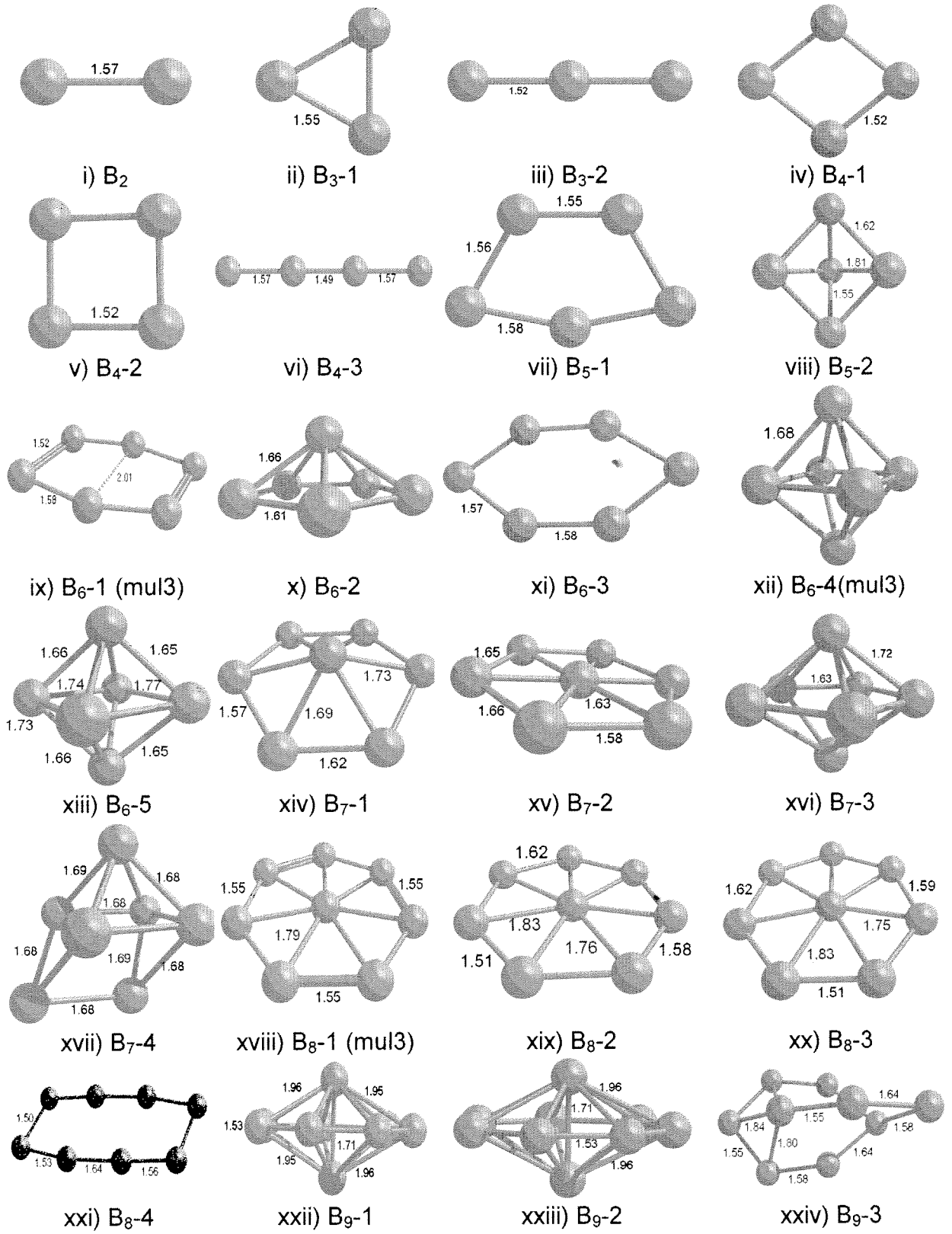
Proje çerçevesinde elde edilen sonuçlar iki ana bölümde sunulacaktır. Bunlar sırasıyla yüksüz ve yüklü bor topaklarını içeren kısım diğeri ise hidrojen eklenmiş bor topaklarının tartışıldığı kısım olacaktır. Üçüncüsü ise metal katkısının hidrojen depolamadaki görünen önemi üzerine başlattığımız Li ve Bor topaklarıyla ilgili çalışmadan oluşan bölümdür.

4.1. Bor Topakları

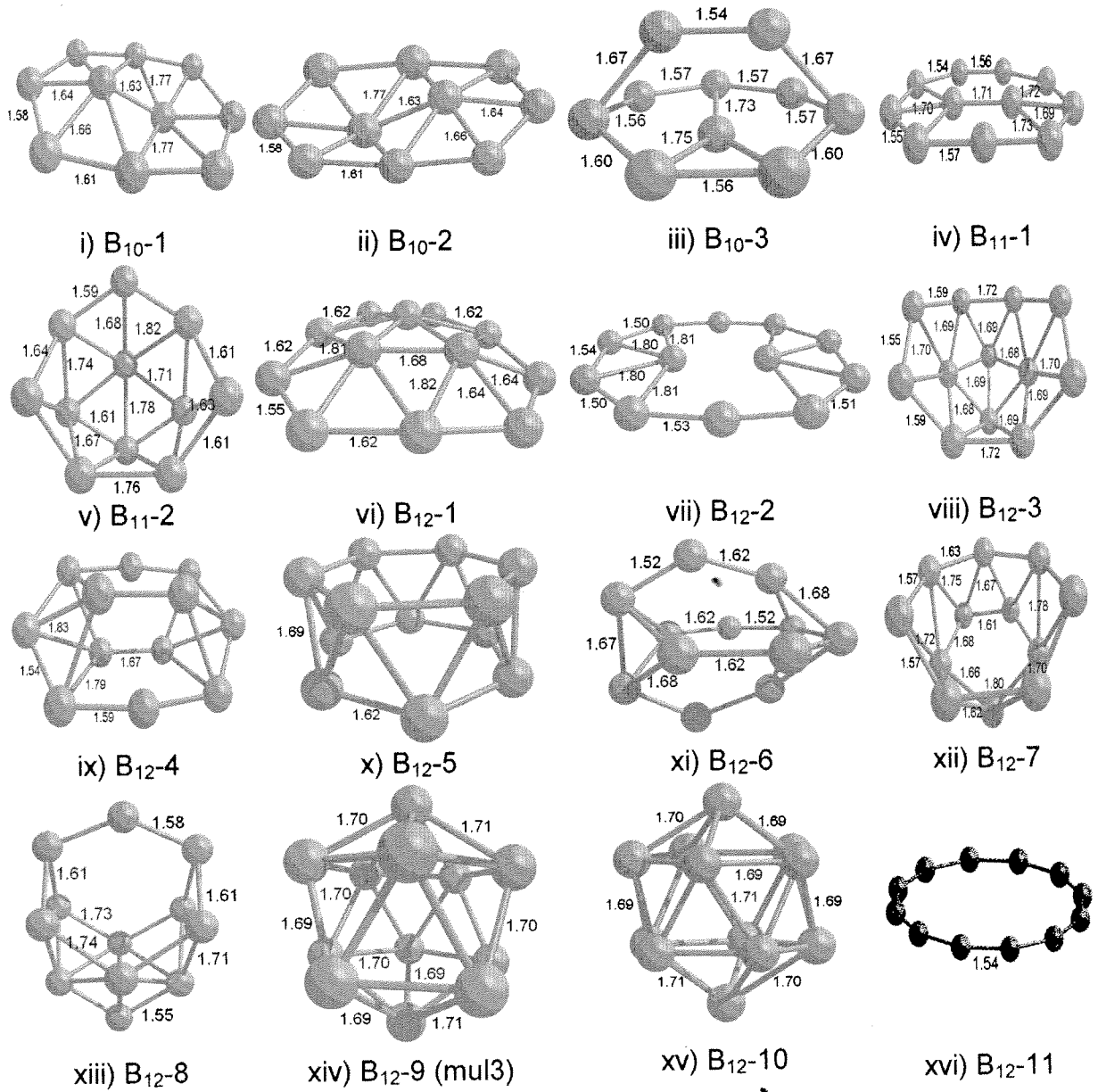
4.1.1. Yüksüz Bor Topakları

Bu proje kapsamında az sayıda atom içeren, nötr B_n ($n = 2-20$) topaklarının elektronik ve geometrik yapıları, toplam ve bağ enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri, harmonik frekansları, nokta geometrileri ve HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbitals - Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) enerji genişlikleri DFT (Density Functional Theory), B3LYP içindeki 6-311++G(d,p) baz seti, kullanılarak incelendi. Bu inceleme iki basamakta yapılmıştır. İlk basamakta B_n ($n = 2-12$) topakları sonraki basamakta ise B_n ($n = 13-20$) topakları incelendi.

B_n ($n = 2-12$) atoma sahip bor topaklarının düşük enerjili yapıları Şekil 1 ve Şekil 2'de, nokta grupları, elektronik durumları, toplam ve bağ enerjileri, frekans limitleri ve HOMO-LUMO enerji aralıkları Tablo 1'de verilmiştir. Tablolarda sanal frekansların sayısı en düşük frekans limit değerlerinin yanında parantez içerisinde verilmiştir. Enerji değerlerinde sıfır nokta enerji (ZPE, Zero Point Energy) düzeltmeleri göz önünde tutulmuştur. B_2 , B_6 ve B_8 'de üç, diğer topaklarda bir veya iki spin durumları incelendi. Genelde, çalışmada elde edilen yapılar karşılaştırılan literatür sonuçları ile uyumludur.



Şekil 1 B_n ($n = 2-9$) topaklarının ve izomerlerinin geometrik yapıları.



Şekil 2 B_n (n = 10-12) topaklarının ve izomerlerinin geometrik yapıları.

Bu çalışmada bulunan bağlanma enerjileri literatürde rastlanılan daha önceki diğer çalışmalarla birbirine yakın değerler vermektedirler. Ray ve arkadaşları (RAY, 1992) tarafından, n = 5 hariç, n ≥ 3 için MP2 ve MP4 teknikleri kullanılarak bulunan bağlanma enerjisi değerleri bu çalışmada bulunanlardan daha düşüktür. Bu çalışmadaki değerlerle en uyumlu değerler Kato ve Yamashita tarafından (HF/6-31G*) bulunmuştur (KATO, 1992). Bununla birlikte, Cao ve arkadaşları B₇ ve B₁₀ için literatürdeki en yüksek değerleri rapor etmişlerdir (CAO, 2001). Bu çalışmada

bulunan yapılar içerisinde en düşük enerjili olanlar düzlemsel, konveks ve yarı düzlemsel yapıdadırlar.

Birinci ve ikinci fark enerjileri farklı büyüklükteki topakların en düşük enerjili yapılarının bağıl kararlılıklarını anlamada yardımcı olmaktadır. Buna göre bu çalışmada 2, 4, 8 ve 10 atom sayılı topakların nispeten daha kararlı ve 6, 7, 9 ve 11 atom içeren topakların ise daha az kararlı oldukları görülmüştür. Bu sonuçlar Boustani tarafından yapılan tespitlerle uyum içerisinde (BOUSTANI, 1997). Diğer çalışmalarda ise 4 ve 6 atomlu yapıların daha kararlı ve 5 atomlu yapının daha az kararlı olduğu görülmüştür (BOUSTANI, 1997; HANLEY, 1988; KATO, 1991; KATO, 1992; RAY, 1992).

Bütün izomerler göz önüne alındığında, frekans aralığı 22 ile 1724 cm^{-1} arasında değişmektedir. Tablo 1'de de görüldüğü gibi üç boyutlu yapılar daha düşük frekans aralığına sahiptirler. Özellikle, simetrik kafes veya açık kafes yapıya sahip B_7 'nin üçüncü izomeri ve B_{12} 'nin üçüncü, beşinci ve onuncu izomerleri daha da düşük frekans aralıklarına sahiptirler. Bu durum istisna olarak B_9 'un simetrik kafes yapısında görülmemektedir.

Bilindiği gibi, HOMO-LUMO enerji aralıklarında daha büyük değerler beraberinde daha yüksek kimyasal sertliği getirmektedir (PEARSON, 1997). Bundan dolayı, farklı topak büyüklükleri ve izomerlerinin kimyasal sertlik potansiyellerini ve farklı kimyasal getirilerini araştırmada önemli bir değerlendirmedir. Elde edilen yapıların α - ve β -elektronları HOMO-LUMO enerji aralık değerleri Tablo 1'de verilmiştir. En kararlı izomerlerinde α - elektronları için bu değerler 2.245 ile 4.998 eV arasında değişmektedir. Tabloda, 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 büyüklükteki topaklar için HOMO-LUMO aralığı kafes veya yüksek simetrik izomerlerde daha yüksektir. Beklenildiği

gibi, çift sayıda atoma sahip topaklarda β -elektronları için enerji aralığı değerine rastlanmamıştır. Ayrıca, triplet spin durumlarına bakılan topaklar 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 davranışı vardır.

Bu sonuçların yanı sıra, bulunan kapsül ve kafes yapıların (B_6 'nın 4. ve 5. izomerleri, B_7 'nin 3. ve 4. izomerleri, B_9 'un 1. ve 2. izomerleri, B_{10} 'un 3. izomeri ve B_{12} 'nin 4., 9. ve 10. izomerlerinde görüldüğü gibi) düzlemsel, yarı düzlemsel, konveks ve açık kafes yapılara göre daha yüksek ortalama bağ uzunluklarına sahip olduğu gözlemlendi. Yüksüz bor topaklarının incelenmesinin ikinci aşamasında B_n ($n = 13-20$) topakları çalışıldı. Elde edilen kararlı B_n ($n=13-20$) izomerleri Şekil 3 ve Şekil 4'de sunulmuştur. Nokta (point) gruplar, elektronik durumlar, toplam enerjileri ve bağ enerjileri, en düşük ve en yüksek frekanslar, HOMO-LUMO enerji aralıkları Tablo 2'de verilmiştir. Toplam atom sayısının tek veya çift olmasına göre bir veya çift spin multiplisitetlerine bakıldı. Enerji değerlerinde ZPE (Zero Point Energy) düzeltmeleri göz önünde tutulmuştur.

Çalışmanın B_n ($n = 13-20$) topaklarının incelenmesini içeren bu kısmında; elde edilen izomerlerin kararlılık ve diğer özellikleri genelde dahil oldukları farklı yapı formları ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Bağ enerjileri incelendiğinde; iki katlı halka, kapsül ve yarı düzlemsel yapı formlarında atom başına BE (Bağ Enerjisi) küçük dalgalanmalar dışında genelde artmaktadır. Bu genellemeden farklı olarak 13 atomlu kafes yapıda kafes içerisinde bulunan merkez atomu yüzünden BE büyük bir düşüş göstermektedir ve diğer kafes yapılara nispeten bağ enerjisi çok düşüktür. Diğer kafes yapılarda yalnızca yüzeyde atom bulunmaktadır. B_{14} 'ün üçüncü izomeri yarı düzlemsel yapılar içerisinde düşük bir BE değerine sahiptir. Bunun sebebi, bu izomer düzlem dışında ikisi yukarıda ikisi aşağıda dört atom içermektedir. İncelenen aralıkta ($n=13-20$) küçük enerji dalgalanmaları global minimum yapının tam olarak bulunamamasına sebep olmaktadır. Bununla birlikte literatürdeki daha küçük boyutlu yapılar için de benzer enerji dalgalanmalarına rastlanmaktadır.

Tablo 1 B_n (n = 2-12) topak izomerleri için nokta grup, elektronik durum, toplam ve bağlanma enerjileri (B.E.), frekanslar ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (α - ve β -elektronları için)

Topak / izomer numarası	nokta grup	Elekt. durum	Toplam enerji (eV)	B.E. (eV)	Ortalama B.E. (eV)	Atom başına B.E. (eV/atom)	Frekans		HOMO-LUMO α -elektron aralığı (eV)	HOMO-LUMO β -elektron aralığı (eV)	
							düşük	yüksek			
B ₂	1	D _{∞h}	³ $\Sigma_{g,g}$	-1344.93	-2.718	-2.718	-1.359	1080	--	2.797	4.154
	1	D _{3h}	² A ₁	-2021.58	-8.268		-2.756	934	1223	3.809	2.743
B ₃	2	D _{∞h}	² $\Sigma_{g,g}$	-2019.67	-6.351	-7.310	-2.117	96	1509	1.772	2.172
	1	D _{2h}	¹ A _g	-2697.90	-13.478		-3.369	320	1268	3.775	
B ₄	2	D _{4h}	¹ A _{1g}	-2697.88	-13.461	-12.036	-3.365	232 ⁽¹⁾	1291	3.644	
	3	D _{∞h}	¹ $\Sigma_{g,g}$	-2693.59	-9.168		-2.292	64	1621	0.735	
B ₅	1	C _{2v}	² A'	-3373.89	-18.367		-3.673	266	1333	3.011	3.881
	2	C _s	² A	-3371.35	-15.824	-17.096	-3.165	469 ⁽¹⁾	1189	2.028	3.660
B ₆	1	C _{2h}	³ A''	-4049.36	-22.727		-3.788	239	1389	2.410	3.546
	2	C _{5v}	¹ A	-4049.24	-22.610		-3.768	336	1112	3.631	
	3	C _{2h}	¹ A'	-4048.95	-22.321	-21.734	-3.720	81 ⁽¹⁾	1398	1.425	
	4	T _d	³ A	-4047.48	-20.851		-3.475	250	1104	2.566	4.190
	5	C _s	¹ A	-4046.79	-20.160		-3.360	116	1104	1.186	
B ₇	1	C _{2v}	² A	-4726.23	-28.490		-4.070	274	1217	2.245	3.340
	2	C _{2h}	² A''	-4725.84	-28.102	-27.362	-4.015	332 ⁽¹⁾	1278	1.590	2.755
	3	C _s	² A	-4724.23	-26.491		-3.784	268	1023	2.381	2.309
	4	C _s	² A	-4724.10	-26.365		-3.766	123	1028	2.556	3.346
B ₈	1	D _{7h}	³ A'	-5403.30	-34.462		-4.308	275	1379	4.998	3.130
	2	C _s	¹ A'	-5402.79	-33.950	-33.799	-4.244	22 ⁽¹⁾	1435	1.002	
	3	C _s	¹ A'	-5402.79	-33.953		-4.244	55	1434	1.004	
	4	C _{2h}	¹ A'	-5401.67	-32.830		-4.104	145	1398	2.328	
B ₉	1	C _{7v}	² A	-6078.49	-38.542	-38.106	-4.282	201	1495	4.650	3.899
	2	D _{7h}	² A	-6078.49	-38.542		-4.282	201	1495	4.650	3.898

	3	C _s	² A	-6077.18	-37.232		-4.137	186	1277	2.507	3.495
B ₁₀	1	C _s	¹ A	-6755.57	-44.523		-4.452	98	1267	2.953	
	2	C _{2h}	¹ A	-6755.57	-44.523		-4.452	99	1267	2.956	
	3	C _s	¹ A	-6754.60	-43.547		-4.355	168	1310	3.376	
B ₁₁	1	C _{2v}	² A	-7431.88	-49.725		-4.520	161	1523	3.089	1.905
	2	C _s	² A	-7428.55	-46.388	-48.056	-4.217	94	1168	1.911	2.201
B ₁₂	1	C _{3v}	¹ A	-8108.46	-55.193		-4.599	200	1326	3.609	
	2	C ₂	¹ A	-8107.17	-53.905		-4.492	40 ⁽¹⁾	1648	2.734	
	3	C _{2v}	¹ A	-8106.33	-53.067		-4.422	176	1264	2.266	
	4	C _{2h}	¹ A	8106.30	-53.034		-4.419	235	1289	2.532	
	5	C ₃	¹ A	-8106.29	-53.030		-4.419	283	1134	3.013	
	6	D _{2d}	¹ A	-8105.97	-52.704	-52.045	-4.392	327	1315	2.475	
	7	C _s	¹ A	-8104.91	-51.651		-4.304	187	1209	2.190	
	8	C _s	¹ A	-8104.25	-50.988		-4.249	192 ⁽¹⁾	1292	2.488	
	9	S ₂	³ A _G	-8103.79	-50.531		-4.211	407 ⁽¹⁾	978	1.468	3.203
	10	S ₂	¹ A _G	-8103.20	-49.940		-4.162	163	1032	1.008	
	11	D _{3h}	¹ A	-8101.71	-48.448		-4.037	65	1724	2.151	

Kristal yapıdaki bor yapıları için BE değeri -6 eV/atom civarındadır. Bu çalışmada bulunan en düşük BE değeri ise iki katlı halka yapıdaki B₂₀ topağı için olan -4.779 eV/atom'dur. Düşük BE değerinde yarı-düzlemsel ve iki katlı halka yapılar daha fazla görülmektedir.

Topaklar arasındaki bağıl kararlılığı ortaya koyan bir diğer kıstas ise birinci ve ikinci enerji farklarına ait değerlerdir. Bu grafikten yarı düzlemsel B₁₆-1 ve iki katlı halka B₂₀-1 topakları yapıları nispeten daha kararlı görülmektedir. Diğer taraftan B₁₄-1 (konveks), B₁₇-1 (yarı düzlemsel) ve B₁₉-1 (yarı düzlemsel) yapılar bağıl olarak daha az kararlı yapılar olarak görülmektedir.

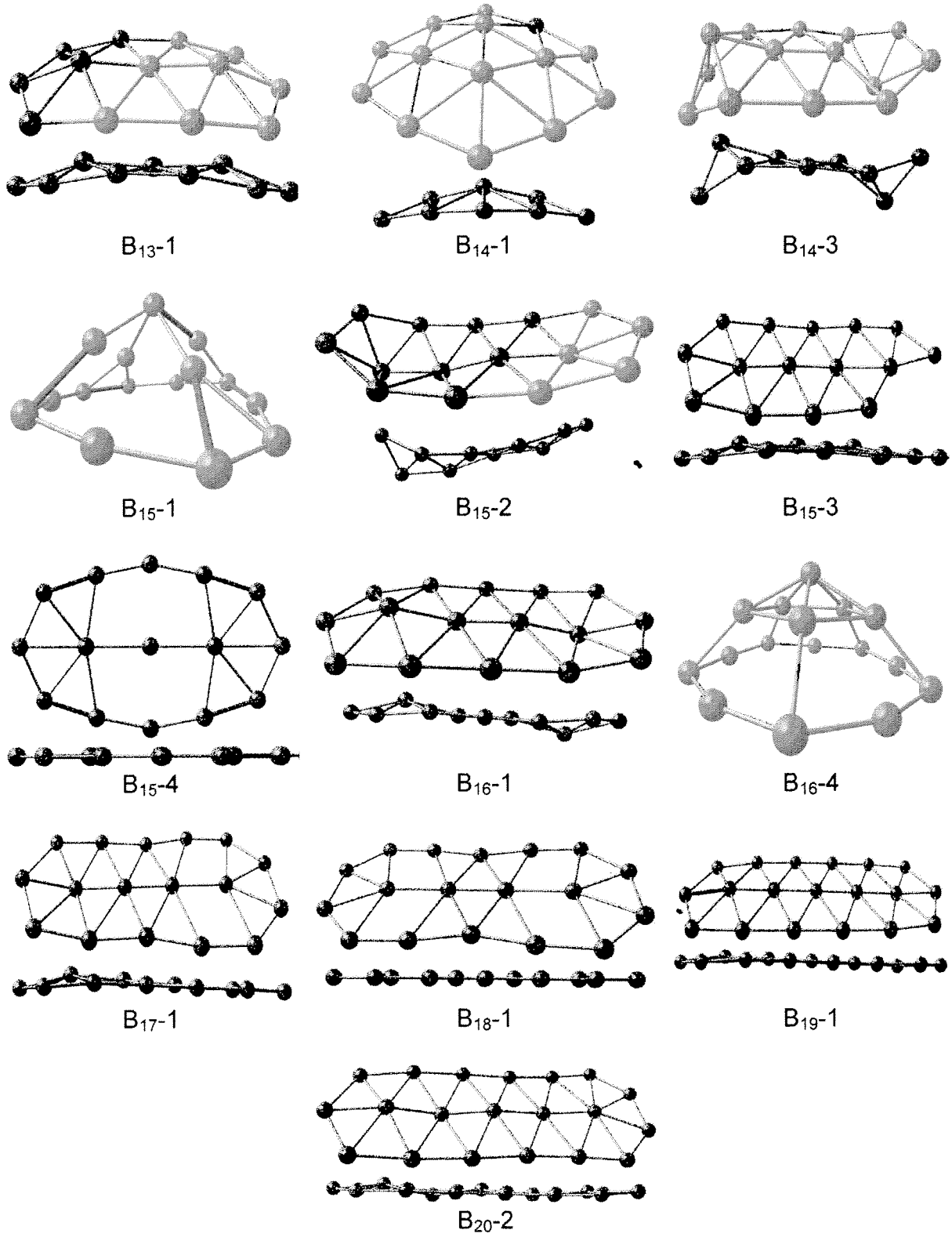
Topakların HOMO-LUMO değerlerinin yüksek olması ise daha yüksek kimyasal sertliği göstermektedir (PEARSON, 1997). Bunun yanı sıra geometrik formları kendi aralarında değerlendirmek daha uygundur. HOMO-LUMO değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Bu değerlerden yola çıkarak beklenenin aksine yüksek BE

değerinin daha yüksek kimyasal sertliğe sebep olduğu görülmektedir. İki katlı halkalar için atom sayısının artması ile hem BE hem de HOMO-LUMO enerji aralığı artmaktadır. Tablodan görüldüğü gibi; iki katlı halka yapıların çapları arttıkça HOMO-LUMO enerji aralığı artmaktadır. BE ile enerji aralığı arasındaki fark yarı düzlemsel yapılarda da görülmektedir; yarı düzlemsel yapıların çoğu yüksek BE ve 2.0 eV üzerinde enerji aralığına sahiptir. Bu ilişki kafes, kapsül ve konveks yapılarda daha çok göze çarpmamaktadır.

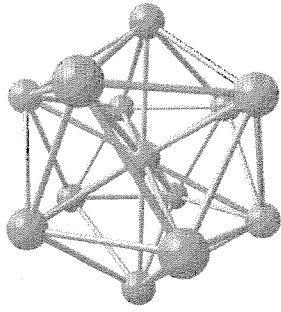
Genelde, yapıların titreşim frekansları aralığı tüp, düzlemsel/yarı düzlemsel, konveks ve kapsül formlarında yapının büyüklüğü arttıkça artmaktadır. Tablo 2'de görüldüğü gibi optimizasyon sonrası dahi negatif titreşim frekansları elde edilmiştir. Titreşim frekansları kararlı noktaların karakterize edilmesinde kullanılır. Hiç negatif frekans değerine sahip olmayan yapılar minimum, tek negatif değere sahip olanlar geçiş durumu ve daha fazla negatif değere sahip olanlar ise yüksek seviyeli geçiş bölgesi olarak adlandırılır. Ayrıca frekans aralığı ile BE arasında da bağlantı vardır. Yüksek BE değeri yüksek frekans aralığını beraberinde getirmektedir. En düşük frekans aralığı B₁₂'nin iki katlı halka ve kafes yapıları B₁₈₋₂ izomerinde görülmüştür. En büyük frekans aralığı ise düzlemsel (B₁₅₋₃), tekli ve üçlü halka (B₁₂₋₁₁ ve B₁₈₋₃) yapılarında görülmüştür.

Elde edilen yapıların ortalama bağ uzunluklarına bakıldığı zaman; iki katlı halka, yarı düzlemsel ve kapsül yapıları için ortalama bağ uzunluklarını sabit kaldığı görülmektedir. En yüksek ortalama bağ uzunluğu B₁₃'ün kafes yapısında görülmüştür. Bu yapı aynı zamanda en düşük atom başına BE değerine sahiptir.

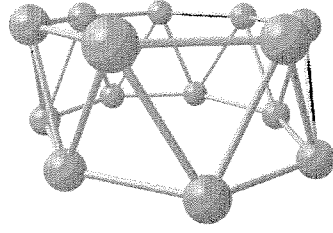
Yapıların basit büyüme yolunun takip edilmesi durumunda; aynı yapı grubunda yer alan bazı formların bir başlangıç durumuna tek atom eklenmesinden büyüyor izlenimi vermektedir. Örneğin konveks yapılar arasında B₁₄₋₁ → B₁₅₋₁ → B₁₆₋₄ şeklinde bir büyüme yolu görülmektedir. Aynı şekilde, düzlemsel yapılar arasında B₁₅₋₂ veya B₁₅₋₃ → B₁₆₋₁ → B₁₇₋₁ → B₁₈₋₄ → B₁₉₋₁ → B₂₀₋₂ şeklinde bir yol görülmektedir. Diğer formlar arasında da benzer büyüme yolları göze çarpmakla birlikte en belirgin iki örnek yukarıdaki gibidir.



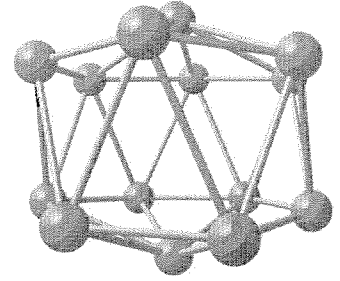
Şekil 3 B_n (n = 13-20) topaklarının düzlemsel, yarı düzlemsel ve konveks izomerlerinin yapıları.



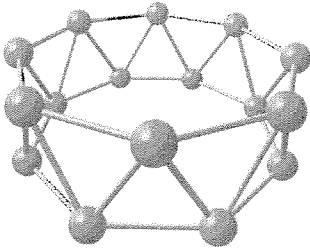
B₁₃-2



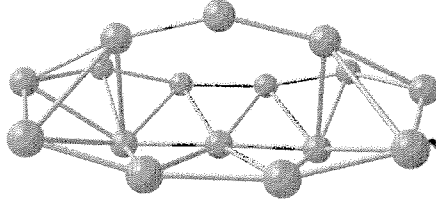
B₁₄-2



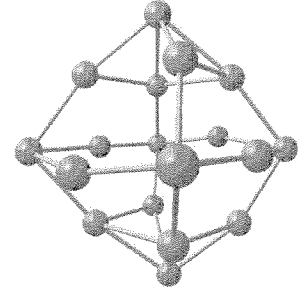
B₁₄-4



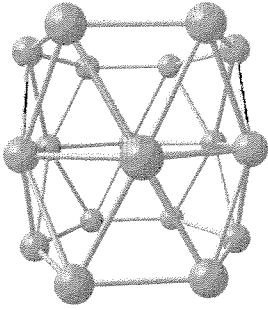
B₁₆-2



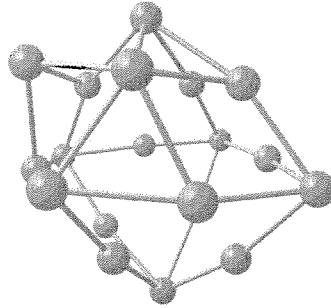
B₁₆-3



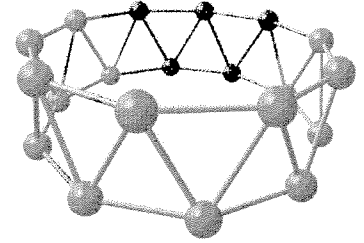
B₁₈-2



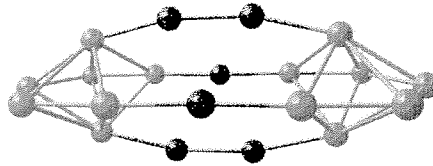
B₁₈-3



B₁₉-2



B₂₀-1



B₂₀-3

Şekil 4 B_n (n = 13-20) topaklarının kafes, açık kafes ve kapsül izomerlerinin yapıları.

Tablo 2 B_n (n = 13-20) topak izomerleri için nokta grup, elektronik durum, toplam ve bağlanma enerjileri (B.E.), frekanslar ve HOMO-LUMO enerji aralıkları (α - ve β -elektronları için) ve ortalama bağ uzunlukları

n / izom. no.	Nokta grup	Elek.. dur.	Toplam Enerji (eV)	BE (eV)	ortalama BE (eV)	BE (eV/atm)	Frekans		HOMO- LUMO α - elektron aralığı (eV)	HOMO- LUMO β - elektron aralığı (eV)	d (Å)	
							Düş.	Yük.				
13	1	C _{2v}	² A	-8783.69	-59.32	-54.525	-4.563	82	1302	1.831	2.438	1.672
13	2	S ₂	² A _u	-8774.09	-49.72		-3.825	550 ⁽⁵⁾	1038	1.777	2.089	1.813
14	1	C _{2v}	¹ A	-9458.67	-63.20	-61.523	-4.514	140	1324	--	2.340	1.680
14	2	C ₂	¹ A	-9458.37	-62.89		-4.493	73	1249	--	1.407	1.669
14	3	C _s	¹ A	-9456.60	-61.12		-4.366	57	1380	1.570	1.570	1.695
14	4	D ₂	³ A	-9454.34	-58.86		-4.205	32 ⁽¹⁾	1105	1.572	2.789	1.743
15	1	C ₂	² A	-10135.16	-68.58	-68.003	-4.572	131	1473	2.503	2.200	1.696
15	2	C _s	² A	-10134.86	-68.28		-4.552	82	1345	2.068	2.094	1.681
15	3	C _s	² A	-10134.72	-68.14		-4.543	57	1415	2.409	2.402	1.681
15	4	D _{2h}	² A _u	-10133.58	-67.00		-4.467	282 ⁽⁴⁾	1647	1.917	1.520	1.664
16	1	C _s	¹ A	-10812.15	-74.47	-73.417	-4.654	67	1335	--	2.142	1.680
16	2	D ₂	--	-10811.53	-73.84		-4.616	152	1272	--	1.671	1.637
16	3	C _{2v}	¹ A	-10810.63	-72.95		-4.560	137	1330	--	3.128	1.728
16	4	C _{5v}	¹ A	-10810.07	-72.39		-4.525	77 ⁽²⁾	1375	--	1.671	1.720
17	1	C _s	² A	-11487.98	-79.19	-79.194	-4.658	69	1543	1.650	1.811	1.684
18	1	D _{2h}	¹ A	-12164.09	-84.20	-81.891	-4.678	57	1562	--	1.505	1.683
18	2	S ₂	¹ A	-12162.17	-82.28		-4.571	335	1193	--	2.128	1.694
18	3	D _{3h}	¹ A	-12159.07	-79.18		-4.399	749 ⁽²⁾	1131	--	1.740	1.694
19	1	C _s	² A	-12840.39	-89.40	-87.285	-4.705	180 ⁽²⁾	1367	1.412	2.318	1.671
19	2	C _s	² A	-12836.16	-85.17		-4.483	208	1162	2.037	1.853	1.731
20	1	D _{2d}	--	-13517.67	-95.57	-94.303	-4.779	113	1286	--	2.481	1.655
20	2	C _s	¹ A	-13516.79	-94.68		-4.734	45	1540	--	2.183	1.684
20	3	D _{2h}	¹ A	-13514.75	-92.65		-4.632	135	1432	--	2.106	1.729

Sonuç olarak bu çalışmada göze çarpan en düşük enerjili yapılar yarı düzlemsel ve konveks yapılardır (B_{20-1} 'deki iki katlı halka yapı hariç). Bu sonuç daha önceki çalışmalarda gözlenen sonuçlar (ATİŞ, 2007; BOUSTANI, 1997) ile uyum içerisindedir. Genelde yarı düzlemsel yapılarla karşılaştırıldığında iki katlı halka yapılar daha düşük BE değerine sahiptirler. Kiran ve arkadaşları nötr ve iyonik B_{20} topakları için en kararlı yapının iki katlı halka olduğunu rapor etmişlerdir (KIRAN, 2005). Bizim bulgularımızda bu durumu desteklemektedir. Bizim çalışmamız, bor atomlarının bir araya gelerek çok çeşitli yapılar oluşturduklarını göstermektedir. Örneğin düzlemsel, yarı düzlemsel, konveks, kafes, açık kafes, tüp, küresel, halka, kabuk ve kapsül yapılarını almaktadır. Bor atomları nano boyutta çok değişik biçimli yapıları kolaylıkla alabilmektedir.

4.1.2. Yüklü Bor Topakları

Önceki teorik çalışmaların çoğunlukla, yalın yüksüz bor topaklarının yapısal ve elektronik hesaplarına odaklanmış olmasına rağmen, teknolojik uygulamalarda yüklü topakların mümkün olan potansiyelinden dolayı, farklı yük durumlarındaki topaklar hakkında temel bilgilere sahip olmakta önemli hale gelmiştir. Bir diğer sebep olarak da deneysel çalışmalarla elde edilen topakların çoğunlukla yüklü olmasıdır. Bu çalışmada YFT ($B3LYP/6-311++G(d, p)$ seviyesinde bir önceki bölümde anlatılan yüksüz bor topaklarının anyonik ve katyonik durumlarındaki enerjileri, yapısal kararlılıkları, titreşim frekansları, dipol momentleri, elektron alma eğilimleri ve iyonlaşma potansiyelleri araştırıldı. Ayrıca Natural Bond Orbital (NBO) ve Nuclear Independent Chemical Shift (NICS) analizleri ile de kimyasal bağlanma, aromatiklik gibi kimyasal özellikleri anlaşılmasına çalışıldı.

4.1.3. Yapısal Kararlılıkları ve Enerjileri

Bağlanma enerjilerinin (BE) topak boyutuna göre değişimlerinin hesabı için yüksüz, katyonik ve anyonik formlarda şu ilişkiler kullanıldı;

$$E_{BE} = E_n - nE \quad (1)$$

$$E^*_{BE} = E^*_n - E^* - (n-1)E \quad (2)$$

$$E_{BE}^- = E_n^- - E^- - (n-1)E \quad (3)$$

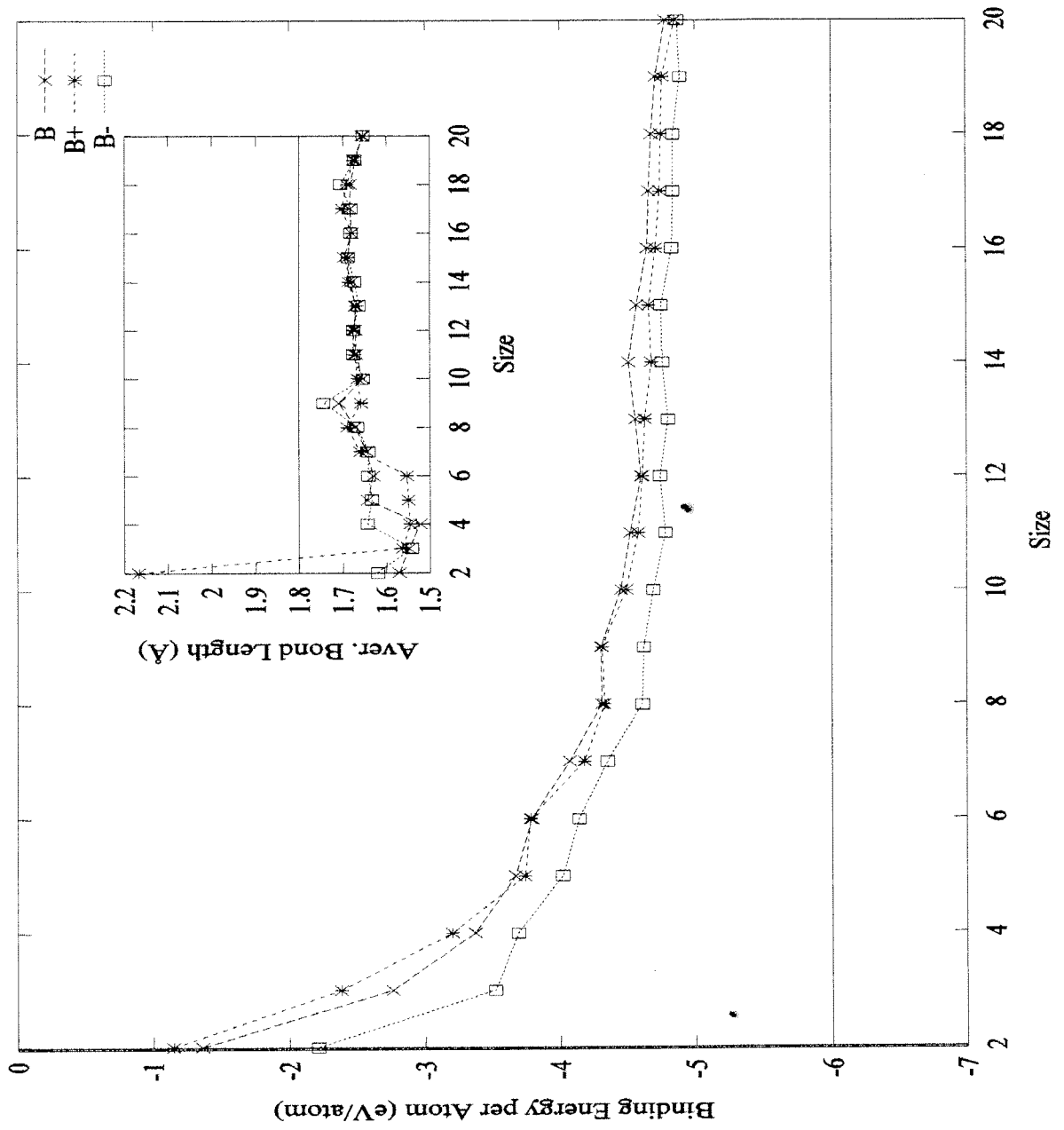
formüllerdeki E_n , E_n^+ ve E_n^- değerleri B_n , B_n^+ ve B_n^- için olan toplam enerji değerleri ve E , E^+ ve E^- ise B_1 , B_1^+ ve B_1^- için olan toplam enerji değerleridir. Hesaplanan bağlanma enerjileri (sıfır-nokta titreşim enerji (ZPE) düzeltmesi ile), ortalama komşuluk mesafeleri, xy -düzleminden sapmaları, en düşük ve en yüksek titreşim frekansları, dipol momentleri takip eden tablolar ve şekillerde verilmektedir (bakınız Tablo 3, Tablo 4 ve Şekil 5). Ayrıca nötür, katyonik ve anyonik topakların optimize edilmiş geometrileri de Şekil 6 - Şekil 9'lar da verilmiştir.

Tablo 3 Yüklü ve yüksüz yalın bor topakları için atom başına düşen bağlanma enerjileri, ortalama ilk-komşuluk mesafeleri ve titreşim frekanslarının en düşük ve en yüksek değerleri.

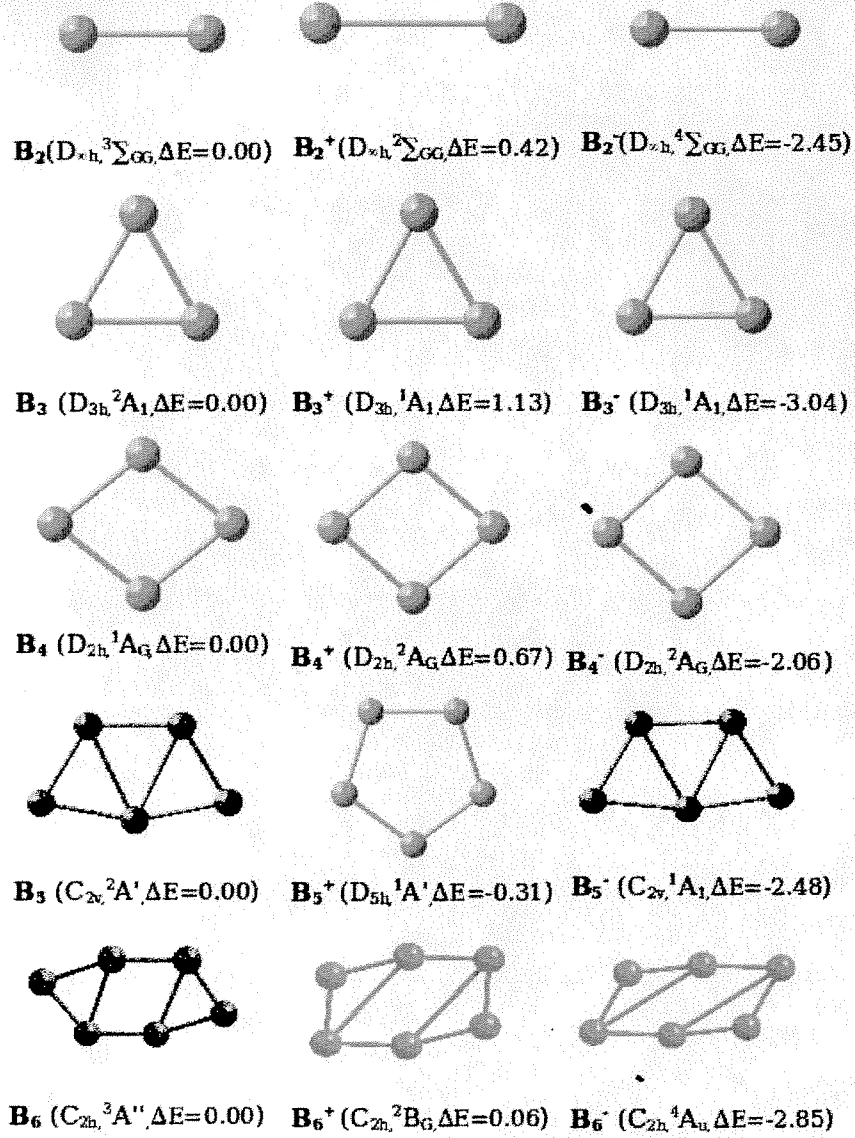
Size	Binding Energy per Atom (eV/Atom)			Averaged Distances (Å)			Deviation from the xy-plane (Å)			B Frequency (cm ⁻¹)		B ⁺ Frequency (cm ⁻¹)		B ⁻ Frequency (cm ⁻¹)	
	B	B ⁺	B ⁻	B	B ⁺	B ⁻	B	B ⁺	B ⁻	lowest	highest	lowest	highest	lowest	highest
2	-1.36	-1.15	-3.21	1.571	2.167	1.621	-	-	-	1080.31	-	388.90	-	1002.90	-
3	-2.76	-2.38	-3.52	1.548	1.563	1.542	-	-	-	933.81	1222.94	992.64	1190.52	958.52	1239.13
4	-3.37	-3.20	-3.69	1.523	1.546	1.644	-	-	-	319.7	1268.10	201.72	1189.37	139.89	1116.15
5	-3.67	-3.74	-4.02	1.644	1.550	1.634	-	-	-	265.96	1158.42	60.39	1383.93	253.01	1258.46
6	-3.79	-3.78	-4.14	1.631	1.553	1.642	-	-	-	238.91	1388.98	146.30 ⁽¹⁾	1374.28	215.25	1321.99
7	-4.07	-4.18	-4.35	1.645	1.661	1.642	0.186	0.176	0.244	273.77	1217.39	316.76	1289.75	239.53	1184.90
8	-4.31	-4.33	-4.61	1.672	1.690	1.667	-	-	-	275.02	1378.82	47.20	1397.57	16.57	1377.67
9	-4.30	-4.31	-4.62	1.709	1.659	1.744	-	-	-	57.47	1658.59	33.17	1601.19	199.71	1655.66
10	-4.45	-4.49	-4.69	1.654	1.666	1.654	0.092	0.219	0.119	97.82	1267.31	201.26	1317.43	82.60	1366.03
11	-4.52	-4.58	-4.78	1.670	1.673	1.676	0.000	0.005	0.000	160.64	1522.79	105.57 ⁽¹⁾	1532.84	139.27	1495.97
12	-4.60	-4.61	-4.74	1.671	1.676	1.676	0.197	0.215	0.178	200.45	1325.77	77.05	1300.68	148.34	1272.33
13	-4.56	-4.63	-4.80	1.672	1.669	1.663	0.199	0.297	0.095	82.44	1302.21	129.48	1425.21	76.64	1261.92
14	-4.51	-4.68	-4.76	1.680	1.687	1.673	0.235	0.265	0.172	139.79	1324.40	155.41	1322.34	124.40	1261.45
15	-4.57	-4.66	-4.75	1.696	1.688	1.688	0.549	0.561	0.549	131.06	1423.99	148.58	1494.46	98.96	1448.45
16	-4.65	-4.71	-4.83	1.680	1.680	1.682	0.103	0.085	0.067	66.62	1335.07	34.25	1387.61	52.28	1445.04
17	-4.66	-4.74	-4.84	1.684	1.702	1.682	0.069	0.122	0.000	68.79	1542.60	65.91	1547.52	67.67	1542.87
18	-4.68	-4.75	-4.84	1.683	1.690	1.705	0.000	0.000	0.000	57.24	1562.46	25.60	1561.90	64.69	1509.94
19	-4.71	-4.76	-4.89	1.671	1.676	1.673	0.036	0.095	0.072	65.88 ⁽²⁾	1366.87	39.01	1324.34	47.77	1309.20
20	-4.78	-4.85	-4.87	1.656	1.654	1.654	0.752	0.747	0.742	112.93	1286.45	106.004 ⁽¹⁾	1298.28	92.73	1259.11

Tablo 4 Yüklü ve yüksüz yalın bor topakları için dipole momentler (field-independent basis, Debye).

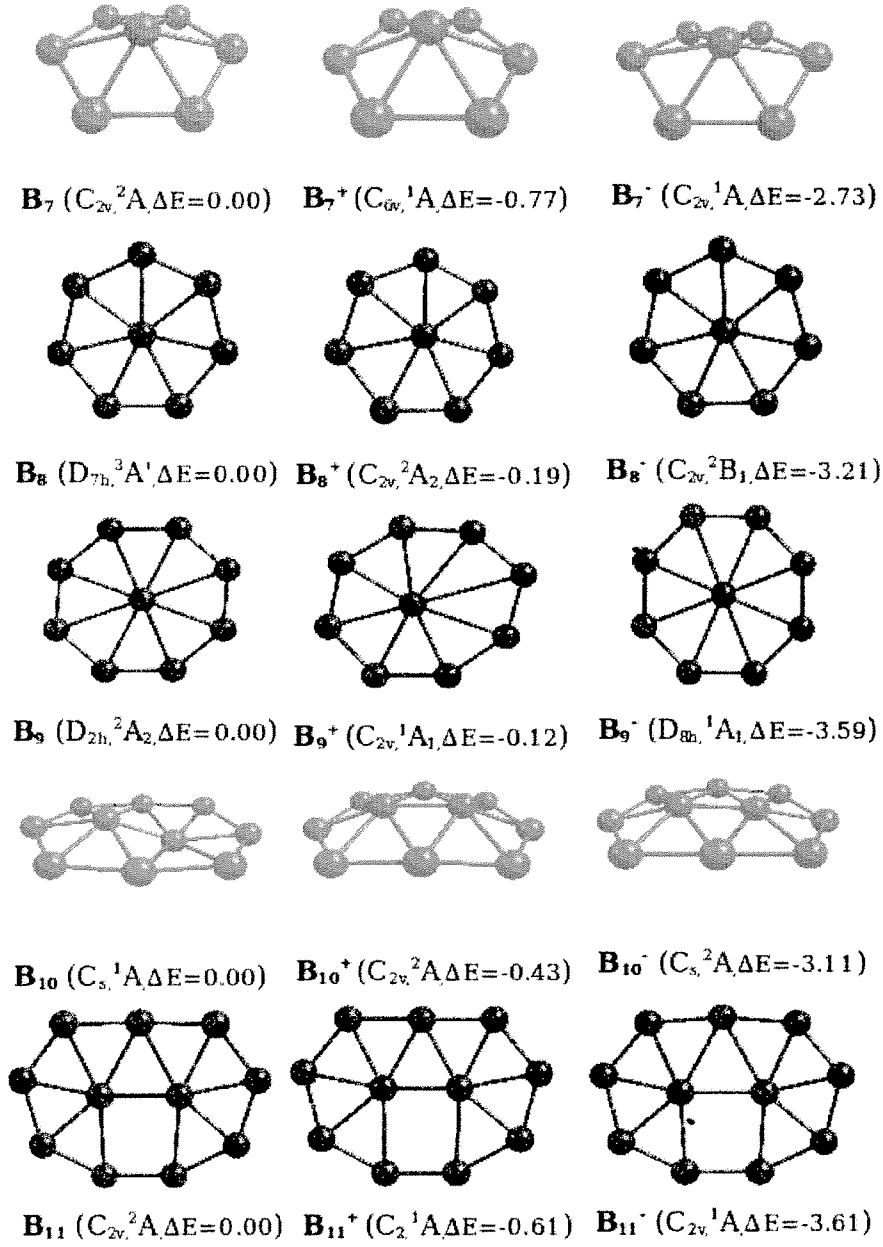
Size	B				B ⁺				B ⁻				
	x	y	z	total	x	y	z	total	x	y	z	total	
2	0.00000	0.00000	0.14970	0.14970	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.00000	-0.42430	0.00000	0.42430	-0.00010	-0.00020	0.00000	0.00030	0.00000	-1.94390	0.00000	1.94390	1.94390
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
7	0.00160	0.00020	2.11230	2.11230	-0.00010	0.00000	2.54210	2.54210	0.00000	0.00000	0.58680	0.58680	0.58680
8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00140	0.00000	0.00140	0.00000	-0.00080	0.00000	0.00080	0.00080
9	0.00000	-0.00090	0.00000	0.00090	0.00000	-0.86660	0.00000	0.86660	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	0.00310	0.00000	0.00380	0.00490	0.00000	0.00000	0.73560	0.73560	0.09430	0.00000	0.65580	0.66260	0.66260
11	0.00120	0.04490	0.00020	0.04500	-0.00730	-0.43700	0.00020	0.43700	0.00000	0.17790	0.00000	0.17790	0.17790
12	0.00580	0.00170	1.95580	1.95580	-1.09950	0.00030	1.22860	1.64870	-0.05850	0.00000	1.52220	1.52330	1.52330
13	0.00010	-0.00090	1.30640	1.30640	0.00000	-0.44600	1.47080	1.53700	0.00000	0.00000	0.50450	0.50450	0.50450
14	0.00000	0.00000	1.50130	1.50130	0.00000	0.00000	1.74500	1.74500	0.51630	0.00000	1.45970	1.54830	1.54830
15	0.00260	0.00720	1.28870	1.28880	0.00000	-0.00020	1.24630	1.24630	-0.23190	0.00000	0.90660	0.93580	0.93580
16	0.00160	-0.00020	-0.01040	0.01050	0.00020	0.00000	0.00020	0.00030	0.01060	-0.00110	-0.10000	0.10060	0.10060
17	-0.75650	0.01780	0.59650	0.96350	0.05400	0.00000	0.52320	0.52600	-1.57340	0.00020	0.00010	1.57340	1.57340
18	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
19	0.05150	-0.00130	0.15690	0.16520	0.00030	0.00000	-0.00010	0.00030	-0.00010	0.00000	0.53600	0.53600	0.53600
20	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00001	0.00001	0.00010	0.00000	-0.00040	0.00040	0.00040



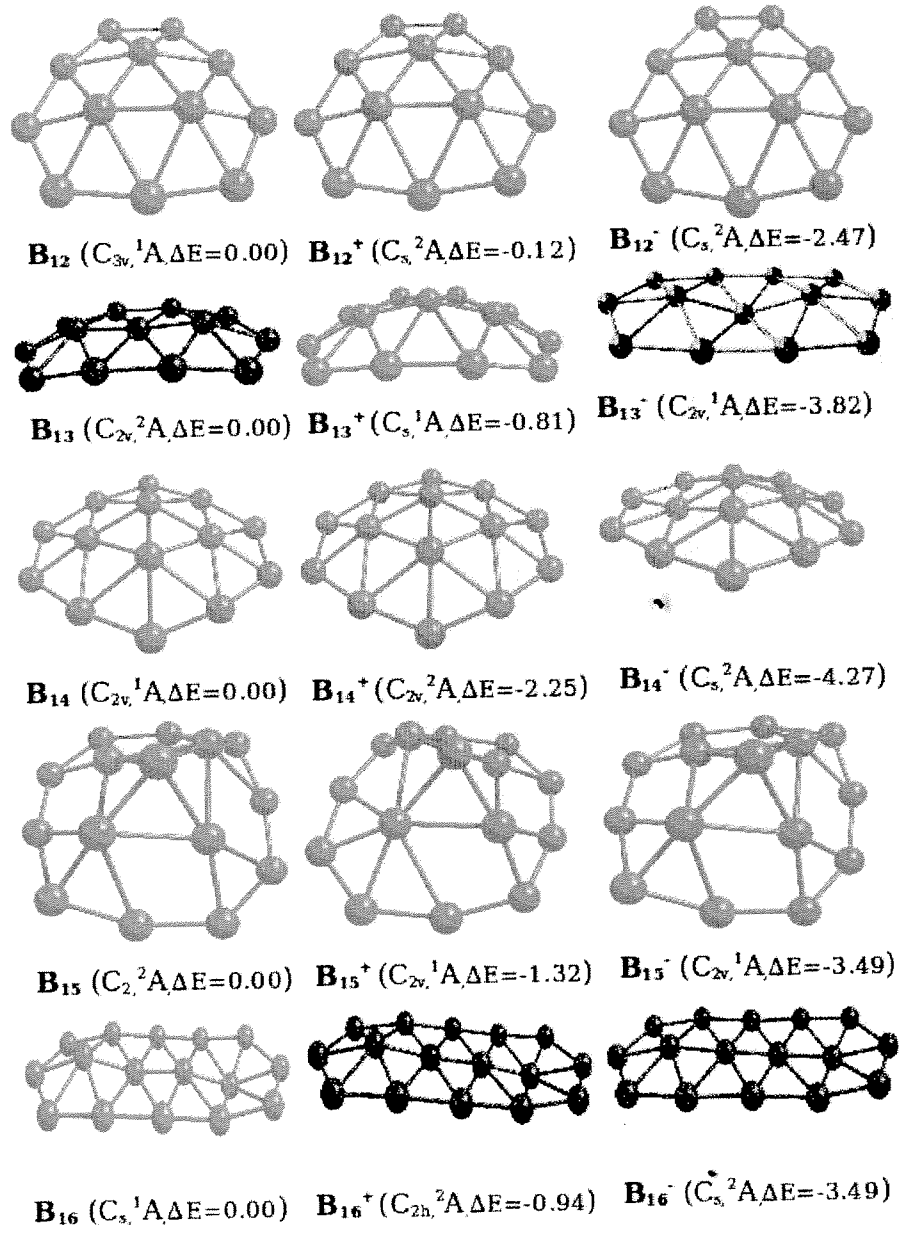
Şekil 5 Topak büyüklüğünün değişimine göre atom başına düşen bağlanma enerjisi değişimi (-6 eV/atom'daki katı çizgi katı hal bor değeridir).



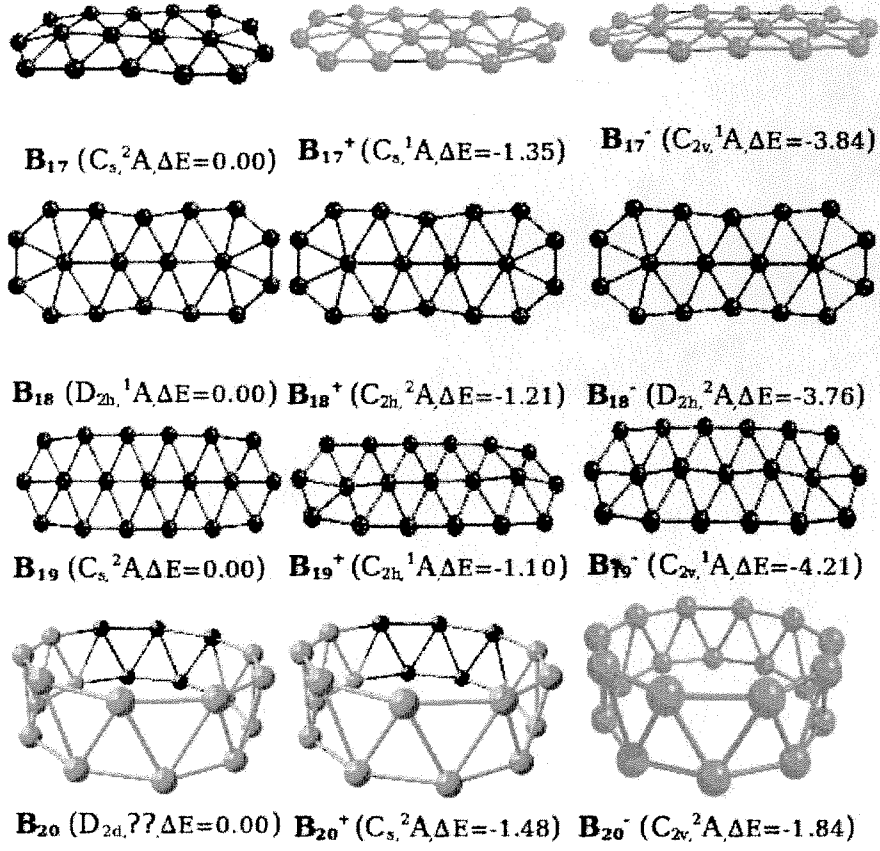
Şekil 6 Yüksüz, kationik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; n=2-6 için.



Şekil 7 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; n=7-11 için.



Şekil 8 Yüksüz, kationik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; n=12-16 için.



Şekil 9 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topakların yapıları, simetri grupları, elektronik durum değerleri ve enerji farkları; n=17-20 için.

4.1.4. Elektron Alma Yatkinliklari ve İyonlaşma Potansiyelleri

Yapısal optimizasyon yöntemlerinde kullanılan temel set, bor atomunun elektron alma yatkinliğinin (EA) ve iyonlaşma potansiyelin (IP) deneysel değerlerine yakın sonuçlar üretebilmelidir. Bu değerler sırasıyla 0.277 eV ve 8.297 eV'dur. Bizim kullandığımız yöntem ve temel set ile elde edilen değerler ise sırasıyla 0.405 eV ve 8.734 eV'tur. Bu değerlerin elde edildiği yaklaşımlar şu şekildedir;

$$EA = E - E^- \quad (4)$$

$$IP = E^+ - E \quad (5)$$

burada E bor atomunun toplam enerjisi, $E^{+/-}$ pozitif/negatif yüke sahip bor atomunun toplam enerjisidir. Elde ettiğimiz değerler deneysel değerlerden biraz daha fazladır.

Bu kullanılan yöntemlerin hassasiyet sınırları içerisinde tutarlı gözükmemektedir. Literatürdeki diğer hesaplamaların sonuçlarıyla karşılaştırıldığında görünen ise seçilen temel setin önemli olduğudur. Ayrıca diğer hesaplanan büyüklükler olarak elektron alma yatkinliklerinin ve iyonlaşma potansiyellerinin adiabatik ve dikey tanımlamaları söylenebilir. Adiabatik EA olarak anyonik ve nötral topaklarının kendi optimize edilmiş koordinatlarında ki değerlerinin kullanılması olarak ifade edilebilir. Aynı şekilde adiabatik iyonlaşma enerjileri için de katyonik ve nötral topakların kendi optimize edilmiş koordinatlarındaki değerleri alınır. Formül olarak ifadeleri ise

$$AEA = E_{(q=0)} - E_{(q=-1)} \quad (6)$$

$$AIP = E_{(q=+1)} - E_{(q=0)} \quad (7)$$

burada E topağın toplam enerjisi ve q topağın yüküdür (yükü ve yüksüz topakların kendi koordinatları ile optimize edilmiş durumlarındadır). Benzer şekilde dikey elektron alma yatkinliği, VEA, (dikey koparma enerjisi, VDE) nötral ve anyonik topakların her ikisinin de anyonik topağın koordinatlarında optimize edilip elde edilen enerji farkından bulunur. Aynı şekilde dikey ekleme enerjisi de (vertical attachment energy, VAE) nötral ve anyonik topakların her ikisi de nötral topağın koordinatlarına

sahipken optimize edilmesiyle elde edilmiş enerji değerlerinin farkının alınmasıyla bulunur. İlgili eşitlikler şöyledir;

$$VDE = E_{(q=0)} - E_{(q=-1)} \quad (8)$$

$$VAE = E_{(q=0)} - E_{(q=-1)} \quad (9)$$

Dikey iyonlaşma potansiyeli de (VIP) katyonik ve nötral topakların nötral topağın koordinatlarından optimize edilmesiyle elde edilen enerji değerlerinin farkının alınmasıyla bulunur.

$$VIP = E_{(q=+1)} - E_{(q=0)} \quad (10)$$

Elektron alma yatkınlıkları ve iyonlaşma potansiyelleri kullanılarak elde edilen bir diğer büyüklükte kimyasal sertlik kavramıdır. İlgili eşitlik;

$$\eta = VIP - VAE \quad (11)$$

şeklindedir. Bu bahsedilen değerler ve ayrıca HOMO-LOUMO aralığı değerleri Tablo 5'de ve Şekil 10'da karşılaştırılarak sunulmaktadır.

Tablo 5 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topaklarının dikey ve adiabatik elektron yatkınlıkları, iyonlaşma potansiyelleri ve HOMO-LUMO aralıkları.

Size	VAE ^a	VDE ^b	AEA ^c	VIP ^d	AIP ^e	η	HOMO-LUMO $\alpha - e^-$ gap			HOMO-LUMO $\beta - e^-$ gap		
							B	B ⁺	B ⁻	B	B ⁺	B ⁻
2	2.063	2.115	2.098	10.256	9.156	4.10	2.8	2.73	4.21	4.15	4.8	2.85
3	2.686	2.688	2.684	9.873	9.859	3.59	3.81	2.33	3.42	2.74	-	-
4	1.411	1.859	1.700	9.482	9.405	4.04	3.77	3.66	2.36	-	2.69	3.3
5	1.978	2.248	2.121	8.965	8.419	3.49	3.01	4.26	2.13	3.89	-	-
6	2.119	2.733	2.490	9.128	8.794	3.50	2.41	1.61	3.66	3.55	3.34	3.18
7	2.247	2.540	2.376	8.256	7.964	3.00	2.24	3.26	2.34	3.34	-	-
8	2.856	2.907	2.856	8.609	8.543	2.88	5	1.41	4.02	3.13	2.53	1.37
9	3.184	3.263	3.236	8.697	8.614	2.76	4.13	1.15	3.83	1.35	-	-
10	2.434	3.087	2.753	8.802	8.307	3.18	2.95	2.22	3.12	-	2.63	2.12
11	2.266	3.351	3.257	8.202	8.120	2.97	3.09	1.62	2.83	1.91	-	-
12	2.043	2.293	2.109	8.712	8.616	3.33	3.61	3.77	1.48	-	1.52	3.61
13	3.331	3.628	3.464	8.114	7.921	2.89	2.44	1.97	2.35	1.83	-	-
14	3.627	2.635	3.913	6.633	6.482	1.50	2.34	2.58	1.64	-	2.25	2.04
15	2.985	3.336	3.134	7.678	7.415	2.35	2.2	2.59	2.1	2.5	-	-
16	2.921	3.376	3.138	7.904	7.791	2.49	2.14	1.94	1.81	-	1.78	1.65
17	3.393	3.520	3.483	7.580	7.383	2.09	1.81	1.86	1.65	1.65	-	-
18	3.299	3.555	3.409	7.560	7.522	2.13	1.51	1.75	2.19	-	1.5	1.53
19	1.166	3.954	3.853	7.817	7.637	3.33	2.32	1.39	2.47	1.41	-	-
20	2.207	2.392	2.242	5.090	7.257	1.44	2.48	2.65	1.25	-	1.18	2.29

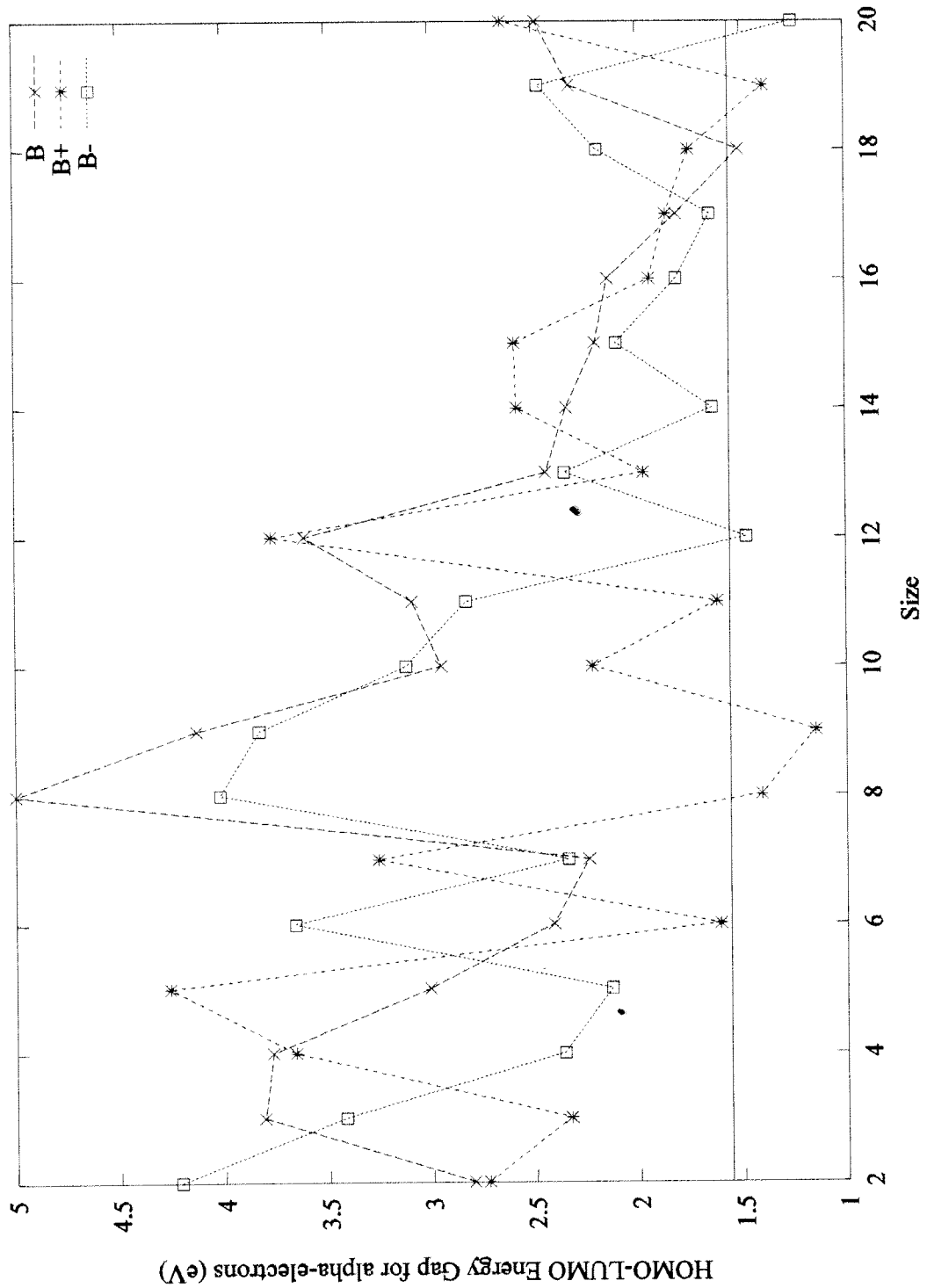
^a $E_{q=0} - E_{q=-1}$ calc. at the opt. neutral geometries.

^b $E_{q=0} - E_{q=-1}$ calc. at the opt. anion geometries.

^c $E_{q=0} - E_{q=-1}$ calc. at their respective opt. geometries.

^d $E_{q=+1} - E_{q=0}$ calc. at the opt. neutral geometries.

^e $E_{q=+1} - E_{q=0}$ calc. at their respective opt. geometries.



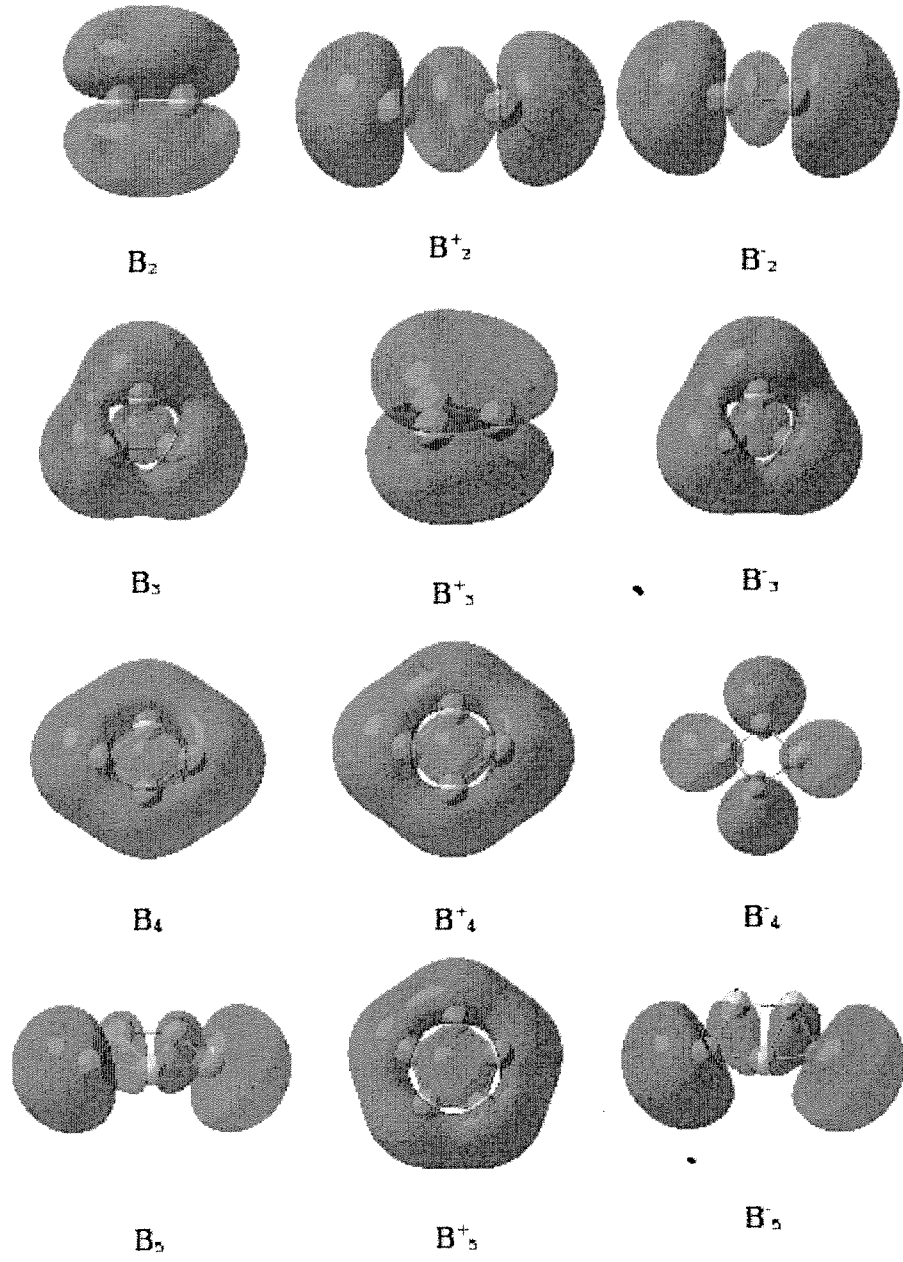
Şekil 10 Artan topak büyüklükleri göre Alpha-elektronları için HOMO-LUMO enerji aralık farklarının değişimi ve kimyasal sertlik değişimi (katı çizgi beta-rhombohedral bor katı halindeki HOMO-LUMO fark değeridir)

4.1.5. Aromatiklik ve Kimyasal Bağlanma

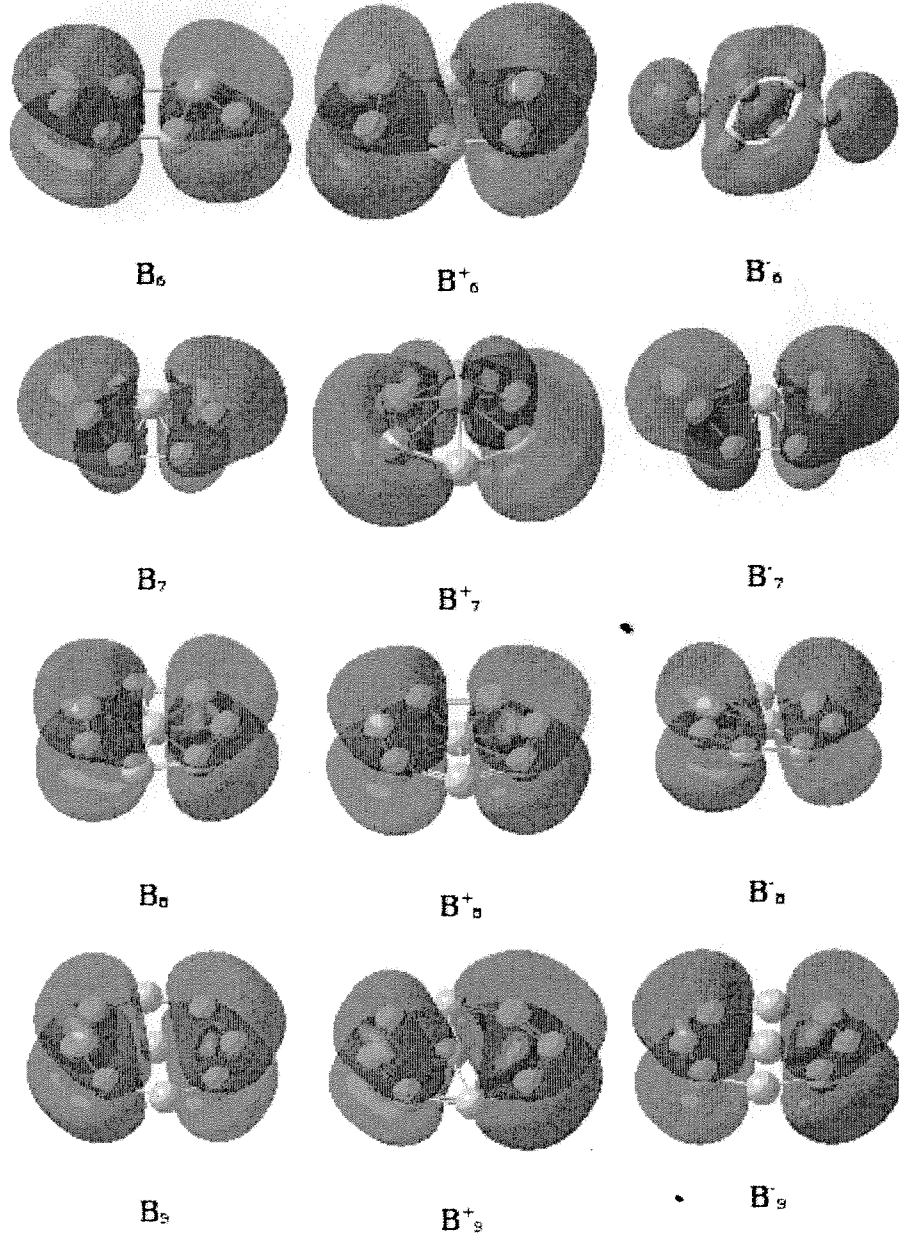
Aromatiklik kavramı kimya için temel öneme sahip kavramlardan birisidir. Temel olarak elektronların yerel olmamasının kazandırdığı ilginç özellikler olarak tanımlanabilir. Bu kavramın doğrudan ölçüm ile bulunabilme yolu yoktur. Bundan dolayı en yakın kavram olarak manyetik özelliklerden yola çıkarak bulmak yardımcı olabilir. Bunun içinde daha önce bahsedilen NICS sonuçlarına bakılıp elde edilen değerlerin yüksek negatif değerlere sahip olması aromatik, pozitif değerlere sahip olması anti-aromatik ve sıfıra yakın değerler ise aromatiklikten bahsedilmeyeceğini gösterir. Bununla ilgili tablo ve aynı zamanda tüm yük değerleri için elde edilen HOMO resimleri takip eden şekil ve tablolarda verilmiştir (Tablo 6, Şekil 11-15). Bu resimlerden görülebilecek ilk sonuç yerel olmayan elektron dağılımlarıdır.

Tablo 6 Yüksüz, katyonik ve anyonik bor topaklarının hesaplanan NICS değerleri (ppm) .

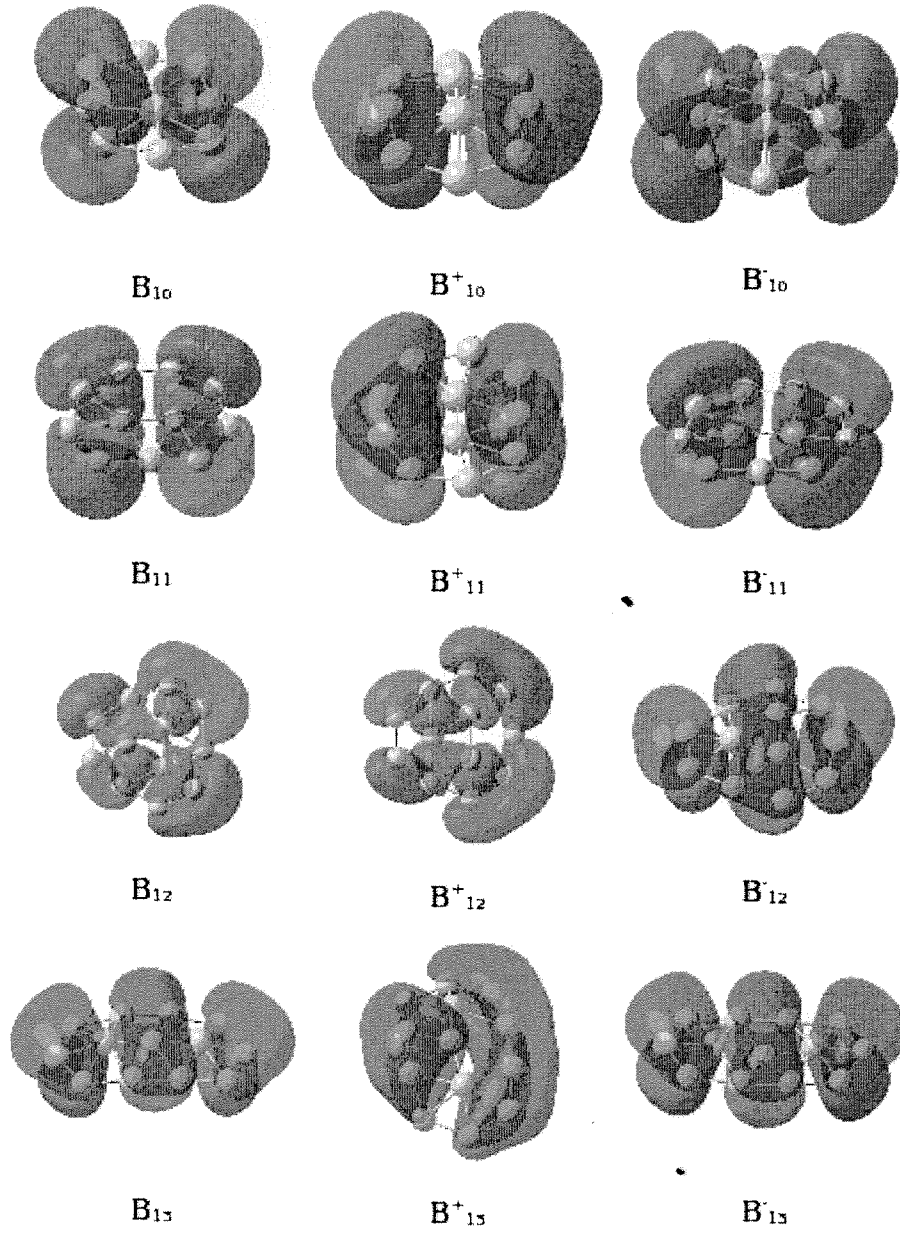
Site	NICS(0)			NICS(1)		
	B	B ⁺	B ⁻	B	B ⁺	B ⁻
2	-29.462	0.344	-19.938	-6.221	2.142	-4.260
3	-67.537	-65.450	-73.600	-22.099	-17.237	-28.192
4	-35.708	-33.373	-42.029	-9.155	-6.557	-19.233
5	-17.113	-36.167	-7.238	-14.086	-18.751	-13.748
6	-15.650	-23.047	-14.532	-5.498	-8.833	-11.611
7	-12.772	-37.373	1.703	-4.815	-23.181	10.123
8	-21.641	24.798	2.326	-15.840	16.157	11.497
9	-8.795	107.336	-35.100	2.186	108.857	-19.114
10	-17.003	-22.142	-29.684	-13.017	-7.165	-17.424
11	-25.823	-36.050	-18.162	-18.631	-20.739	-16.907
12	-27.778	-21.335	1.578	-20.453	-10.149	9.194
13	20.683	-12.560	30.539	-12.605	-11.923	-9.936
14	-17.212	-27.796	-14.871	-3.558	-13.420	-2.916
15	-30.012	-38.323	-22.955	-14.038	-24.347	-6.066
16	-21.648	-28.617	-14.111	-15.265	-15.989	-17.580
17	-9.413	-16.921	-7.601	-16.611	-14.270	-17.659
18	-16.554	-15.264	-7.549	-19.479	-18.419	-7.680
19	-16.996	-15.411	-17.016	-8.474	-7.378	-7.222
20	-39.893	6.173	17.990	-34.676	11.395	11.668



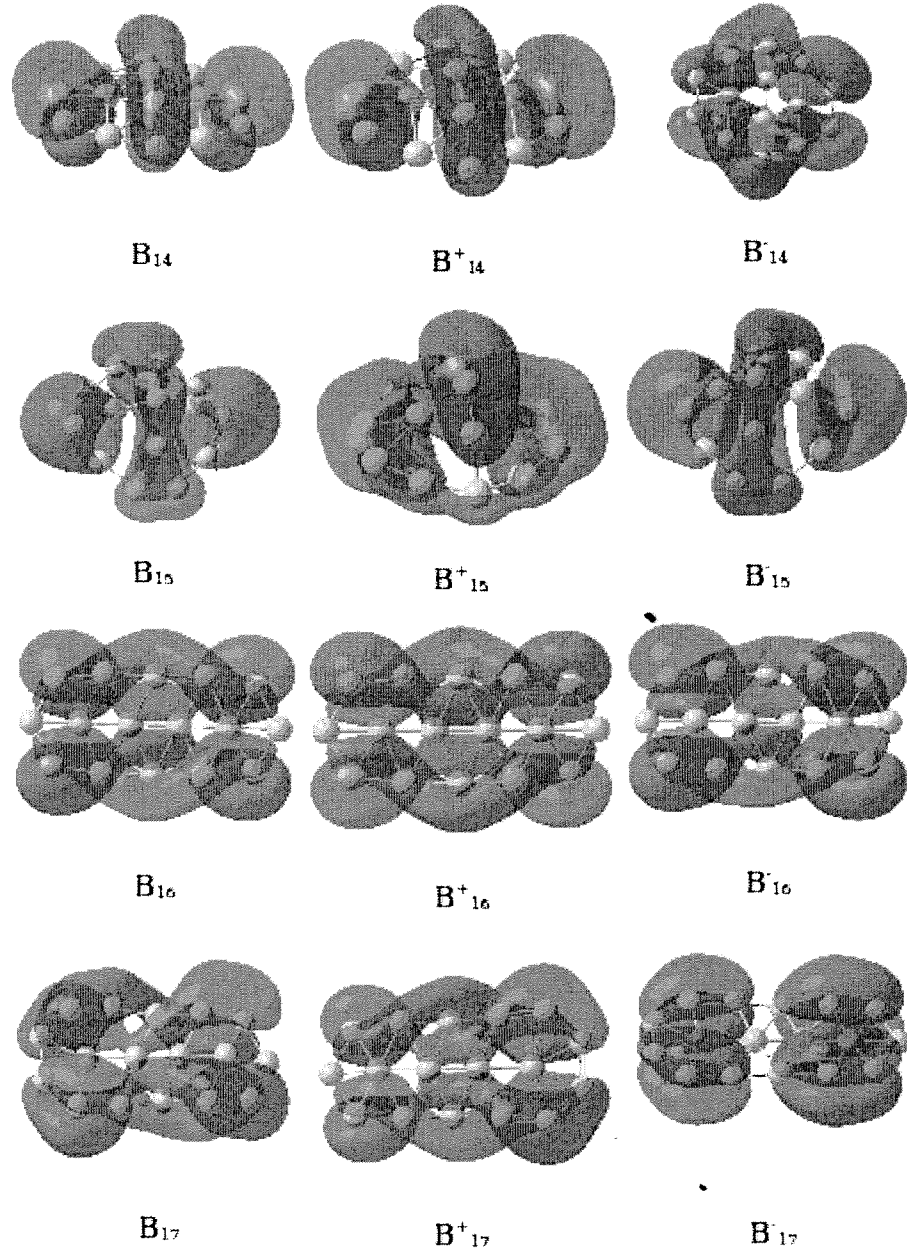
Şekil 11 $n=2-5$ için HOMO çizimleri.



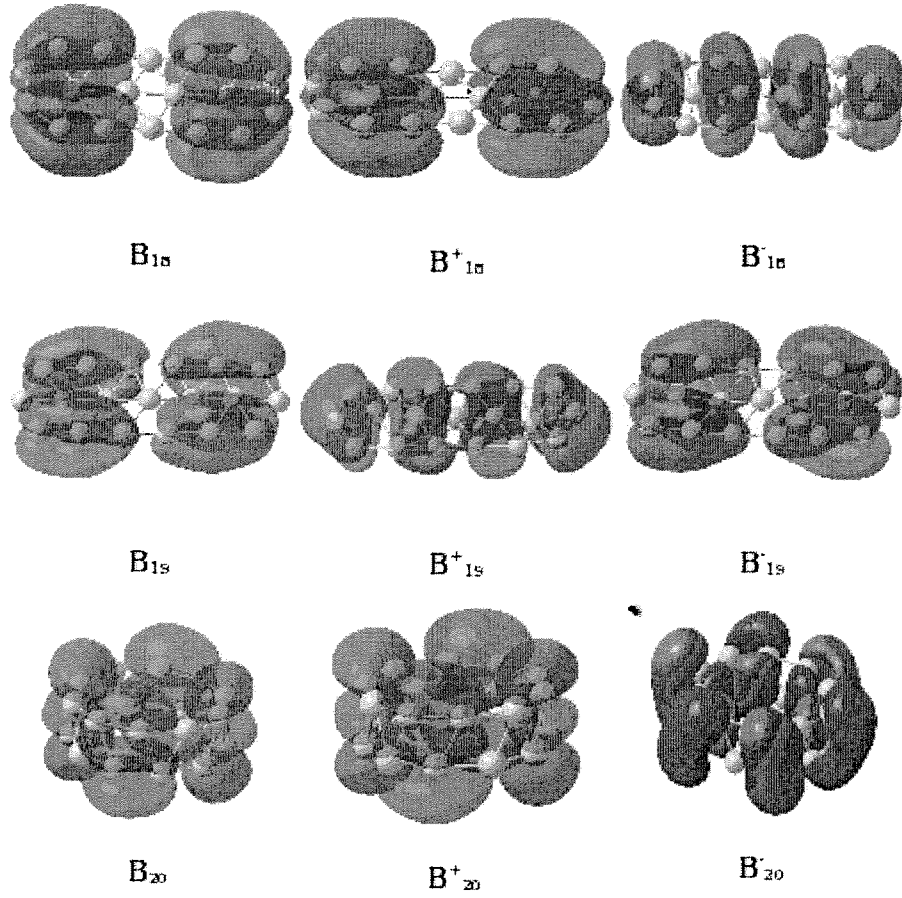
Şekil 12 $n=6-9$ için HOMO çizimleri.



Şekil 13 $n=10-13$ için HOMO çizimleri.



Şekil 14 $n=14-17$ için HOMO çizimleri



Şekil 15 $n=18-20$ için HOMO çizimleri

4.2. Hidrojen Tutturulmuş Bor Topakları

Raporun bu kısmında bor topaklarının hidrojen tutmadaki becerileri ile ilgili yapılan çalışmalar sunulmaktadır. Devam eden kısımlarda temel olarak yüksüz ve yüklü borhidrürlerin mikro komplekslerine ait elde edilen sonuçlar özetlenmektedir.

4.2.1. Hidrojen Eklenmesinin Bor Topağı Üzerindeki Etkisi

B_4H_n ($n=1-11$) kompleksleri üzerinde yaptığımız incelemeler yayınlanan makalelerde ayrıntılı olarak tartışıldı (BÖYÜKATA, 2007). Hesaplamaların tamamında B3LYP/6-311++G(d,p) kullanıldı. Gaussian-03 ile elde edilen veriler kullanılarak aşağıdaki formül ile topağın toplam bağlanma enerjisi belirlendi,

$$E_b[B_4H_n] = -E_{tot}[B_4H_n] + 4E[B] + nE[H] \quad (12)$$

burada $-E[B]$ (671.105 eV) ve $-E[H]$ (13.667 eV) değerleri tek bor ve tek hidrojen atomunun sıfır-nokta enerji düzeltmesini de içeren değerleridir. Kompleks içerisinde B-H bağ enerjisi ise

$$E_b\{[B_4][H_n]\} = -E_{sp}[B_4H_n] + E_{sp}[B_4] + E_{sp}[H_n] \quad (13)$$

ile hesaplandı. Burada $E_{sp}[B_4]$ ve $E_{sp}[H_n]$ optimize edilmiş kompleksteki 4-bor atomunun ve n-hidrojen atomunun tek nokta (single point – SP) enerjilerini göstermektedir. Optimizasyonu gerçekleştirilmiş olan topakların kararlılık fonksiyonlarını veren ikinci-fark enerjileri ise

$$\Delta_2 E = E_{tot}[B_4H_{n+1}] + E_{tot}[B_4H_{n-1}] - 2E_{tot}[B_4H_n] \quad (14)$$

bağıntısı ile hidrojen sayısının fonksiyonu olarak hesaplandı. Komplekslerin yapısal özelliklerini incelemek için B ve H atomlarının, sistemdeki bor atomlarının kütle merkezinden (B_4 'nin kütle merkezi - c.m.) uzaklıklarının ortalama değerlerine bakıldı. Bunun için ise

$$r_i = |\vec{R}_i - \vec{R}_{c.m.}|, \quad \vec{R}_{c.m.} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \vec{R}_i \quad (15)$$

formülü kullanıldı. Burada \vec{R}_i i'inci atomun konumu ve $\vec{R}_{c.m.}$ ise kütle merkezinin konum vektörlerini göstermektedir.

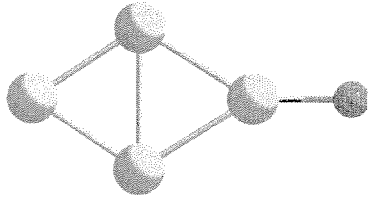
Optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanarak B_4H_1 den B_4H_{11} kompleksine kadar Şekil 16'dan Şekil 20'ye kadar sunulduğu gibidir. Bu geometrilere ait nokta grup simetrileri, elektronik durumları, ortalama B-H bağ uzunlukları, HOMO-LUMO enerji aralıkları, toplam enerjileri ve en düşük ile en yüksek frekansları Tablo 7 de sunulmuştur. Tablo 8 de ise kompleks içerisinde bor atomlarının konfigürasyonuna ve hidrojen atomlarının konfigürasyonlarına bağlı tek nokta enerjileri ile bunlardan hesaplanmış olan bağ enerjileri verilmektedir.

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 Å dur. Bu komplekste diğer bor atomları birbirlerinden 1.55, 1.60 ve 1.69 Å mesafelerde yerleşmiş olarak gözükmemektedir. Hidrojensiz olarak B_4 (-2697.899 eV) topağının rombik yapısında bu uzaklıklar 1.52 ve 1.88 Å'dur. B_2 (-1343.826 eV) ve B_3 (eşkenar üçgen, -2021.583 eV) topaklarında atomlar arası mesafeler ise 1.64 ve 1.55 Å'dur. Literatür ile karşılaştırıldığında en kısa B-H bağ uzunlukları 1.212 Å (BH_3), 1.207 Å (B_2H_6), 1.218 Å (B_6H_{12}) ve özellikle 1.126 Å (en küçük olan) (altıyüzlü $B_{32}H_{32}$ kafes yapıda) (QUONG, 1994) ve 1.191 Å (BH_3) (TIAN, 2005) MP2/6-311G(d,p) ile rapor edilmiştir. Koi ve arkadaşları bu B-H bağ uzunluğu değerini 1.229 Å olarak $B_{24}N_{24}$ topağı üzerinde hidrojen tutunmasında hesaplamışlardır (KOI, 2005). En küçük B-H bağ uzunluğu B_4H_2 için 1.18 Å iken B_4H_3 ve B_4H_4 topaklarının kararlı yapılarında 1.17 Å olarak bulundu. Quong ve arkadaşları B_4H_4 kafes yapısı için en yakın B-H ve B-B mesafelerini 1.199 ve 1.673 Å olarak hesaplamışlardır [QUONG, 1994]. İncelememizde bu kafes yapı için B-H ve B-B çiftleri 1.18 ve 1.68 Å uzaklıklarda bulunmaktadırlar. 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 Å olarak hesaplandı. B_4H_3 and B_4H_4 ün en kararlı yapılarında ortalama B-B bağ mesafeleri 1.638 ve 1.612 Å ve az da olsa B_4H_2 ninkinden fazla gözlendi. B-H

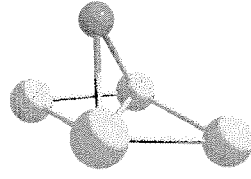
mesafesi ise çok yakın, 1.173 Å civarındadır. B_4H_4 topağına bir hidrojen eklendiğinde artık düzlemsel konfigürasyon gözlenmemektedir. B_4H_5 için 0.6 eV gibi çok dar bir enerji aralığında beş isomer belirlendi. Bu komplekslerde iki hidrojen atomuna bağ yapan bor atomları olduğu gibi, iki bor atomuyla bir hidrojenin bağ yaptığı geometriler de belirlendi. Bor atomlarının rombik tipi dizilişine sahip olan isomer, 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 büyüktür. Sadece bu izomerde üç H atomu iki bağ ile iki bor atomuna tutunmaktadır. B_4H_9 için de üç isomer 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 aynı yapıyı MP2/6-311G(d,p) yöntemiyle rapor etmişti (TIAN, 2005). Bağ uzunlukları çok iyi uyumaktadır.

B_4H_{10} 'nin bu seride en kararlı yapı oldu ve kimyasal olarak en sert olan yapı olduğu anlaşıldı. Ayrıca B_4H_{10} kapalı yapıdaki en sıkı paketlenen geometri olduğu da anlaşıldı. Hidrojen sayısındaki artış B-H ortalama etkileşme enerjilerinde düşüşe sebep olmaktadır. 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 ve hidrojen depolama kapasitesinin düştüğü gözlemlendi.

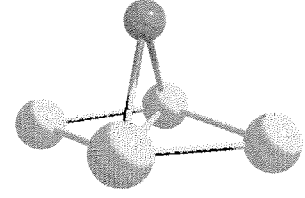
En kararlı izomerler üzerinden hesaplanan ikinci fark enerji değerleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ve bağlanma enerjilerinin kompleks içerisindeki hidrojen sayılarının fonksiyonu olarak Şekil 21'de verilmiştir. Ayrıca toplam yüklerin dağılımları da Şekil 22'de sunulmuştur. Yapısal analizler için çizilen atomların, borların kütle merkezine olan uzaklıkları da Şekil 23'de görülmektedir. Araştırmanın bu kısmında B_4H_{11} kompleksinin (-1) negatif yüklü durumu ile parçalanma mekanizması da incelendi. Aniyonik ve nötral yapı arasındaki enerji farkı 4.517 eV olup aniyonik yapı (-2883.565 eV) nötral olandan daha kararlıdır. Devam eden kısımlarda çalıştığımız bazı komplekslerin iyonik durumlarına da bakıldı.



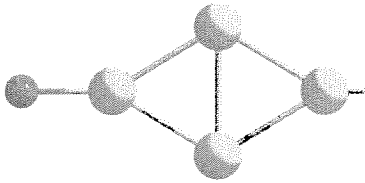
$B_4H_1 - I$ (mul2)



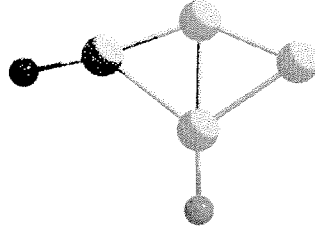
$B_4H_1 - II$ (mul2)



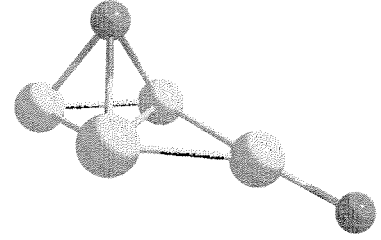
$B_4H_1 - III$ (mul2)



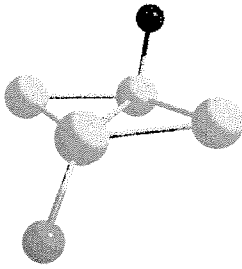
$B_4H_2 - I$ (mul1)



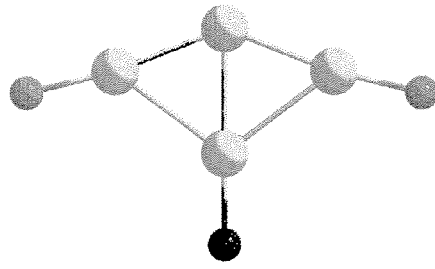
$B_4H_2 - II$ (mul3)



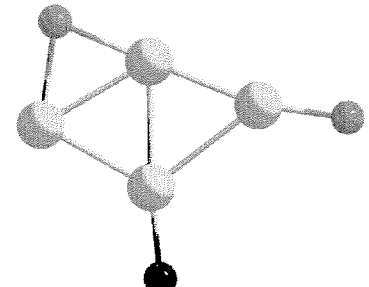
$B_4H_2 - III$ (mul1)



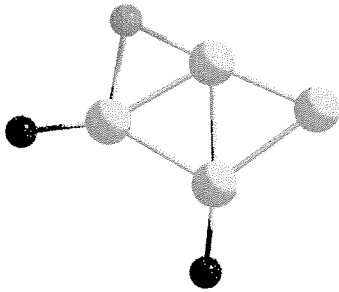
$B_4H_2 - IV$ (mul1)



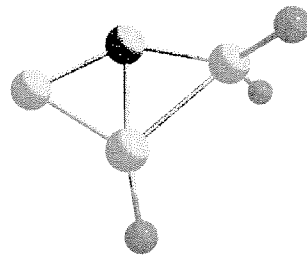
$B_4H_3 - I$ (mul2)



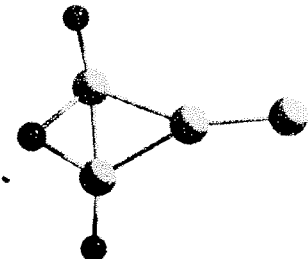
$B_4H_3 - II$ (mul2)



$B_4H_3 - III$ (mul2)

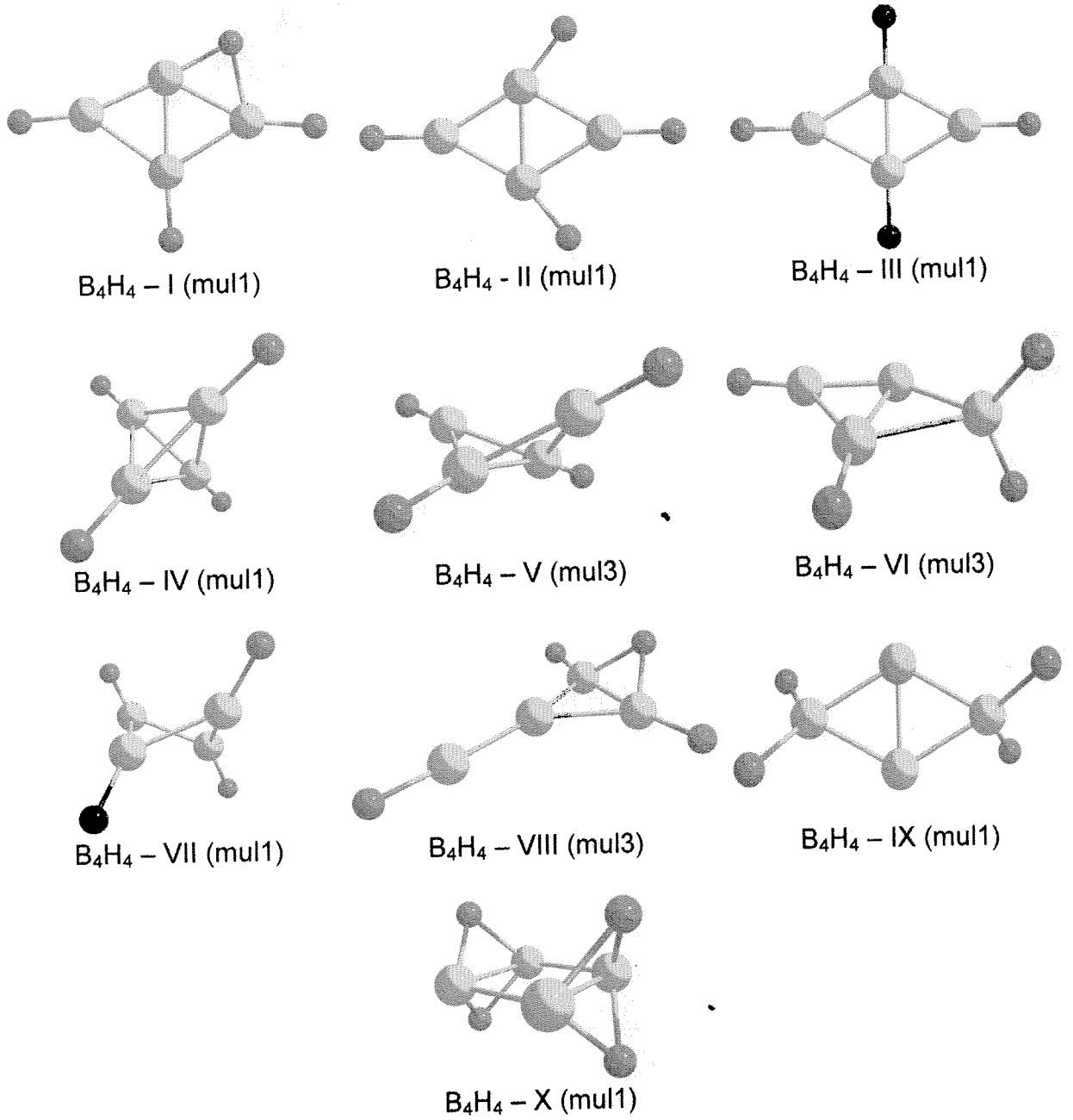


$B_4H_3 - IV$ (mul4)

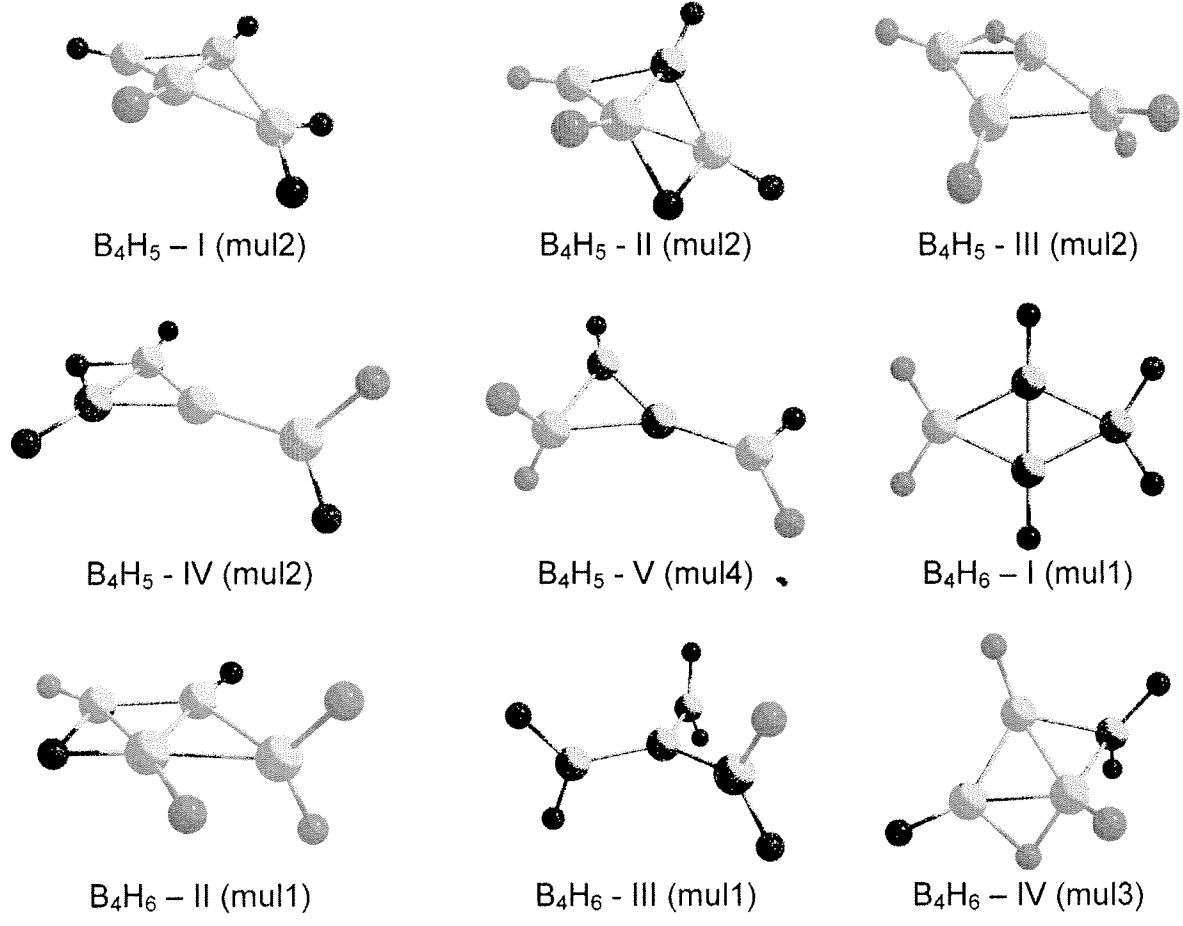


$B_4H_3 - V$ (mul4)

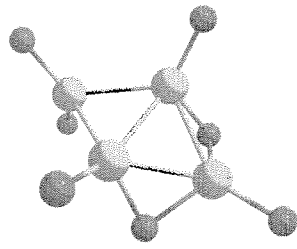
Şekil 16 B_4H_{1-3} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.



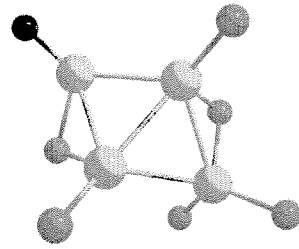
Şekil 17 B_4H_4 için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.



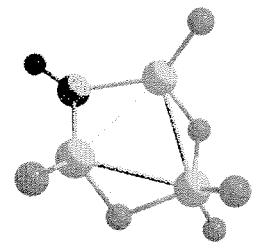
Şekil 18 B_4H_{5-6} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.



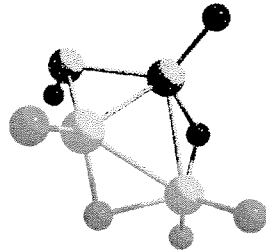
B₄H₇ - I (mul2)



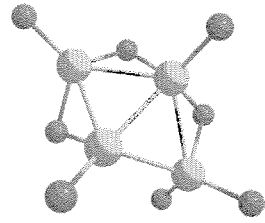
B₄H₇ - II (mul2)



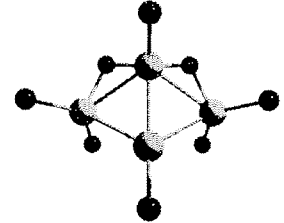
B₄H₇ - III (mul2)



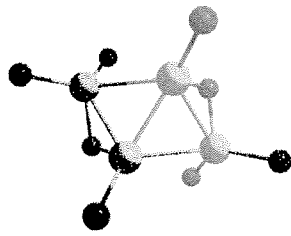
B₄H₇ - IV (mul4)



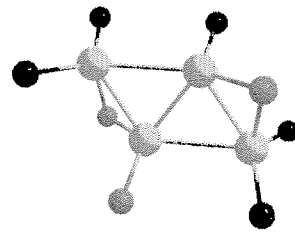
B₄H₈ - I (mul1)



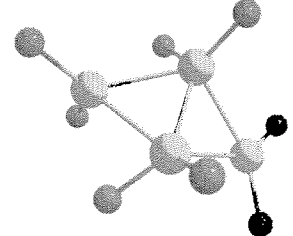
B₄H₈ - II (mul1)



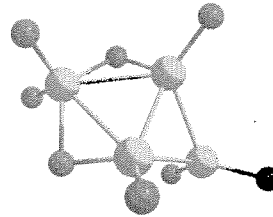
B₄H₈ - III (mul1)



B₄H₈ - IV (mul1)

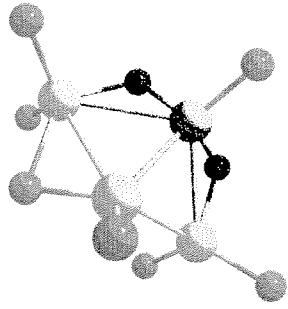


B₄H₈ - V (mul1)

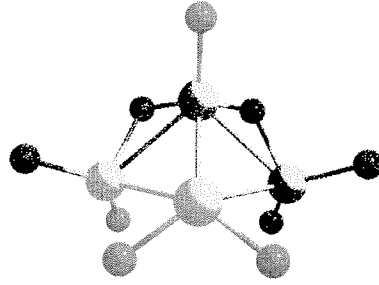


B₄H₈ - VI (mul3)

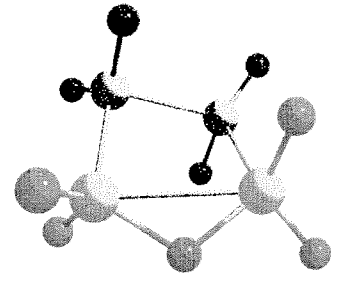
Şekil 19 B₄H_{7,8} için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.



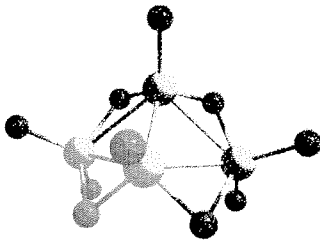
B₄H₉ - I (mul2)



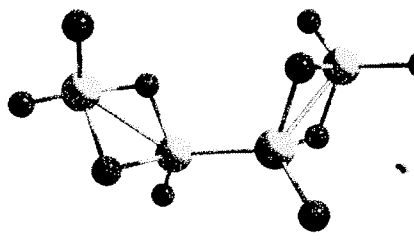
B₄H₉ - II (mul2)



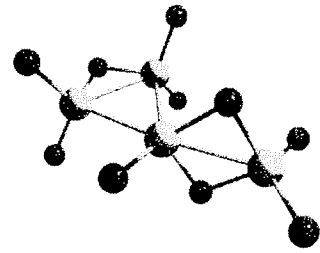
B₄H₉ - III (mul4)



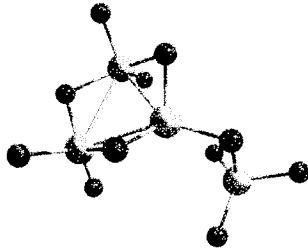
B₄H₁₀ - I (mul1)



B₄H₁₀ - II (mul1)



B₄H₁₀ - III (mul1)



B₄H₁₁ - I (mul2)

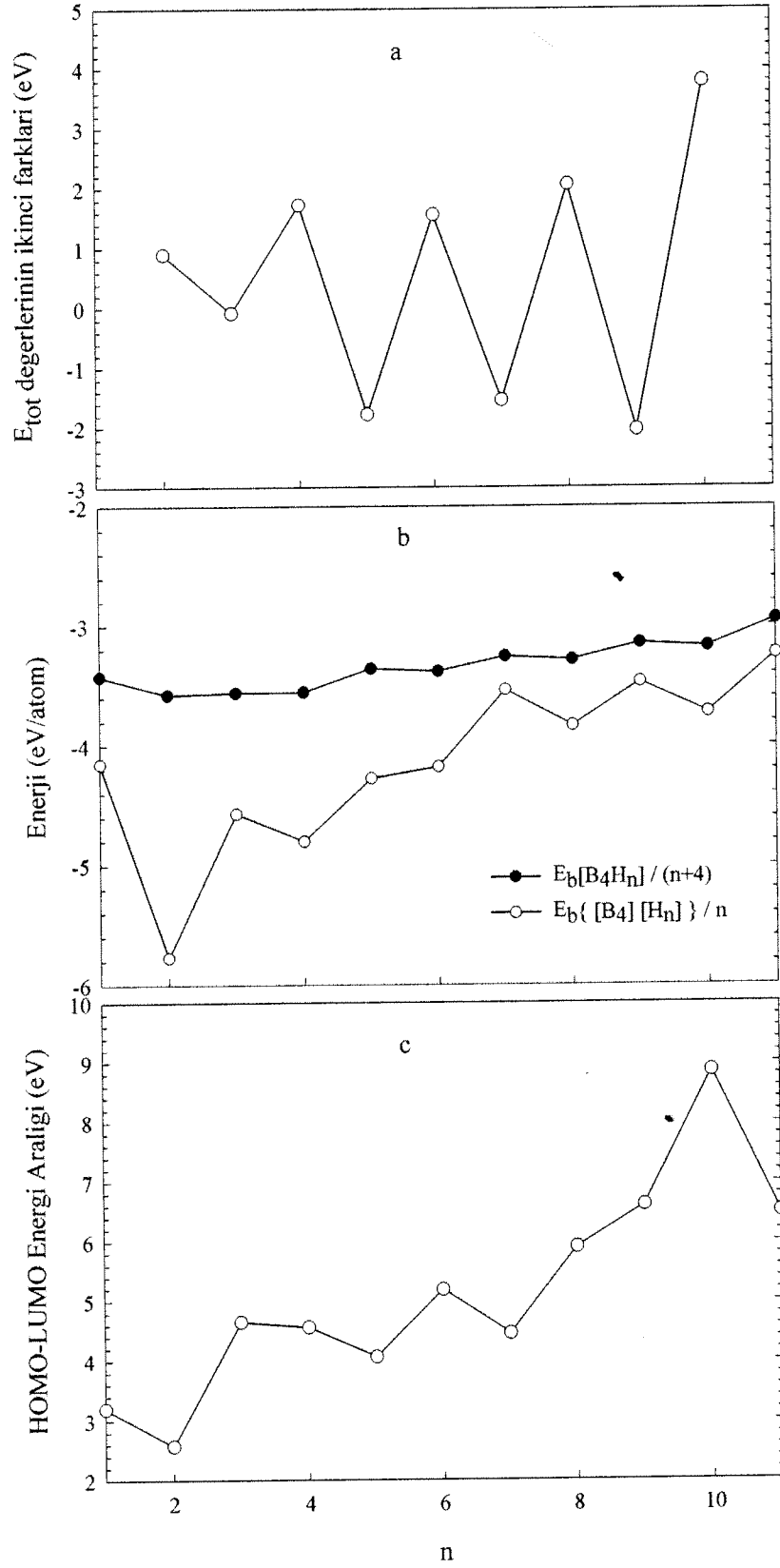
Şekil 20 B₄H₉₋₁₁ için optimizasyon sonucunda elde edilen kararlı geometriler enerji büyüklüğüne göre izomerleri sıralanmıştır.

Tablo 7 Nokta grup simetrisi, elektronik durumları, ortalama B-H bağ uzunlukları, HOMO-LUMO enerji aralıkları, toplam enerjileri ve en düşük ile en yüksek frekansları.

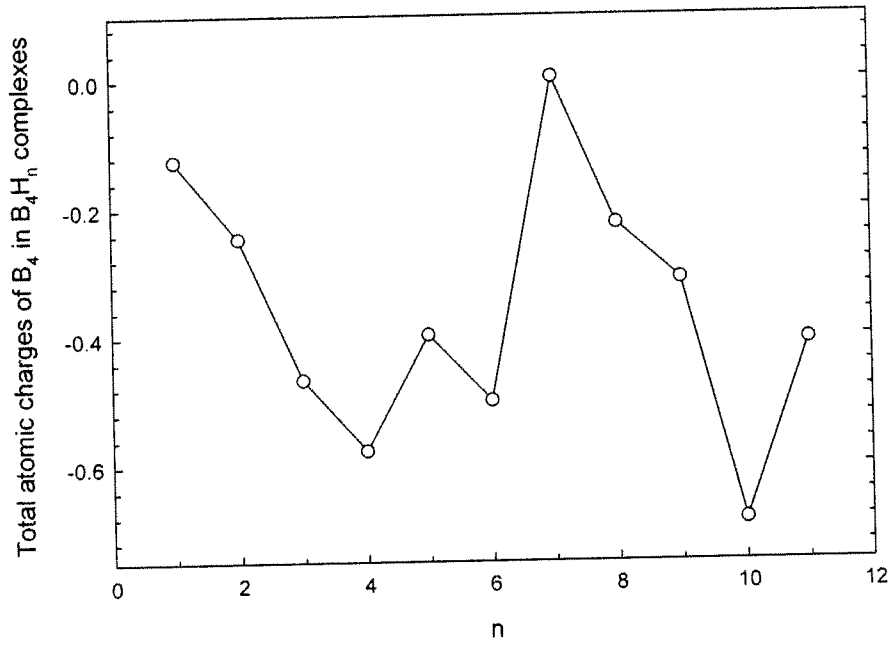
n	Isomer	PG	ES	$\langle r_{B-H} \rangle$ (Å)	E_{tot} (eV)	gap _{HL} (eV)	f_{min} (cm ⁻¹)	f_{max} (cm ⁻¹)
1	I	C _{2v}	² A'	1.18	-2715.210	3.198	235	2733
	II	C _s	² A	1.46	-2712.679	2.608	273	1716
	III	C _{2v}	² B ₁	1.42	-2712.665	2.605	273 ⁽¹⁾	1739
2	I	D _{2h}	¹ A'	1.18	-2733.221	3.574	161	2747
	II	C _s	³ A	1.18	-2732.067	4.399	169	2795
	III	C _s	¹ A	1.37	-2730.746	3.202	255	2742
	IV	C _s	¹ A	1.19	-2730.379	2.902	206 ⁽¹⁾	2655
3	I	C _{2v}	² A	1.17	-2750.336	4.648	186	2796
	II	C _s	² A	1.25	-2749.247	4.316	241	2789
	III	C _s	² A	1.25	-2749.193	4.132	253	2784
	IV	C _s	² A	1.25	-2748.883	4.669	193	2725
	V	C _s	⁴ A	1.19	-2747.334	5.238	182	2733
4	I	C _s	¹ A	1.23	-2767.534	4.560	252	2784
	II	C _{2v}	¹ A ₁	1.18	-2767.337	4.670	284 ⁽¹⁾	2809
	III	C _s	¹ A'	1.18	-2767.141	4.067	297 ⁽³⁾	2796
	IV	T	¹ A	1.18	-2767.021	5.149	608	2718
	V	C _{2v}	³ A	1.18	-2765.790	4.831	190	2769
	VI	C _s	³ A	1.19	-2765.554	5.524	120	2760
	VII	D ₂	¹ A	1.19	-2765.231	1.990	116	2666
	VIII	C _s	³ A	1.23	-2765.229	3.643	129	2804
	IX	D ₂	¹ A	1.20	-2764.609	2.726	251 ⁽¹⁾	2567
	X	D _{2h}	¹ A _G	1.18	-2762.198	2.904	189	2106
5	I	C _s	² A	1.23	-2783.009	4.065	107	2782
	II	C _s	² A	1.23	-2782.956	4.769	149	2767
	III	C ₂	² A	1.22	-2782.951	5.058	204	2789
	IV	C ₂	² A	1.19	-2782.838	5.187	134	2756
	V	C _s	⁴ A	1.20	-2780.666	3.671	26	2734
6	I	C _s	¹ A	1.22	-2800.264	5.184	50	2803
	II	C _s	¹ A	1.26	-2800.190	5.904	184	2780
	III	C _{3h}	¹ A	1.23	-2799.731	6.193	149	2648
	IV	C _s	³ A	1.19	-2798.493	4.652	230	2756
7	I	C _s	² A	1.25	-2815.958	4.450	187	2734
	II	C _s	² A	1.25	-2815.937	5.022	314	2747
	III	C _s	² A	1.24	-2814.751	4.583	197 ⁽¹⁾	2685
	IV	C _s	⁴ A	1.25	-2812.782	5.205	248	2677
8	I	C _s	¹ A	1.21	-2833.198	5.901	345	2729
	II	C _s	¹ A	1.25	-2833.146	5.618	288 ⁽¹⁾	2751
	III	C ₂	¹ A	1.25	-2833.100	5.511	321 ⁽¹⁾	2715
	IV	C _s	¹ A	1.20	-2832.212	5.179	161 ⁽¹⁾	2683
	V	C _s	¹ A	1.24	-2832.098	4.951	110	2672
	VI	C _s	³ A	1.24	-2830.832	6.857	227	2693
9	I	C _s	² A	1.26	-2848.380	6.601	206	2696
	II	C _s	² A	1.25	-2847.653	5.507	262 ⁽¹⁾	2668
	III	C ₂	⁴ A	1.22	-2844.291	6.837	143	2690
10	I	C _{2v}	¹ A	1.27	-2865.606	8.852	216	2687
	II	C ₂	¹ A	1.26	-2865.416	6.858	87	2680
	III	C _s	¹ A	1.25	-2865.225	7.193	48	2719

Tablo 8 Kompleks içerisinde bor atomlarının konfigürasyonuna ve hidrojen atomlarının konfigürasyonlarına bağlı tek nokta enerjileri ve bunlardan hesaplanmış olan bağ enerjileri.

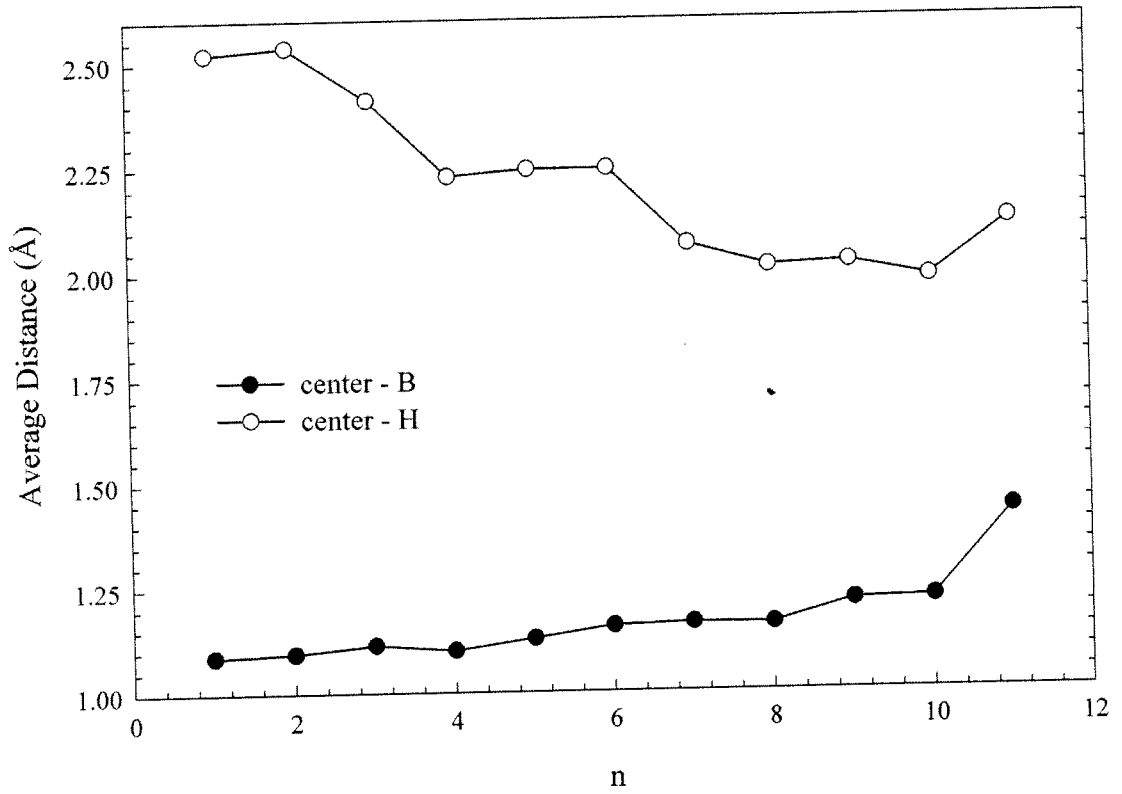
N	Isomer	SP (eV)			Energy (eV / atom)	
		$E_{sp}[B_4H_n]$	$E_{sp}[B_4]$	$E_{sp}[H_n]$	$E_b[B_4H_n] / (n+4)$	$E_b([B_4][H_n]) / n$
1	I	-2715.754	-2697.934	-13.667	-3.424	-4.153
	II	-2713.145	-2697.844	-13.667	-2.918	-1.633
	III	-2713.114	-2697.824	-13.667	-2.915	-1.623
2	I	-2734.030	-2697.783	-24.703	-3.578	-5.772
	II	-2732.862	-2696.685	-25.279	-3.385	-5.450
	III	-2731.524	-2697.797	-25.225	-3.165	-4.251
	IV	-2731.088	-2697.776	-25.004	-3.104	-4.155
3	I	-2751.392	-2696.639	-41.041	-3.559	-4.570
	II	-2750.304	-2697.235	-41.028	-3.403	-4.014
	III	-2750.267	-2697.385	-41.395	-3.396	-3.829
	IV	-2749.956	-2696.940	-42.061	-3.352	-3.652
	V	-2748.313	-2695.985	-40.784	-3.130	-3.848
4	I	-2768.877	-2697.307	-52.358	-3.556	-4.803
	II	-2768.615	-2697.570	-50.342	-3.531	-5.176
	III	-2768.358	-2697.438	-50.526	-3.506	-5.099
	IV	-2768.368	-2693.891	-50.072	-3.491	-6.101
	V	-2767.041	-2696.563	-49.862	-3.338	-5.154
	VI	-2766.788	-2695.972	-52.329	-3.308	-4.622
	VII	-2766.408	-2696.707	-50.185	-3.268	-4.879
	VIII	-2766.487	-2695.262	-52.251	-3.267	-4.744
	IX	-2765.826	-2696.791	-54.240	-3.190	-3.699
	X	-2763.389	-2697.093	-55.030	-2.889	-2.816
5	I	-2784.541	-2696.405	-66.752	-3.361	-4.277
	II	-2784.507	-2696.716	-69.235	-3.356	-3.711
	III	-2784.491	-2696.010	-69.085	-3.355	-3.879
	IV	-2784.372	-2695.834	-68.826	-3.342	-3.942
	V	-2782.125	-2695.174	-67.728	-3.101	-3.845
6	I	-2802.101	-2695.867	-81.157	-3.384	-4.179
	II	-2802.031	-2696.304	-80.302	-3.377	-4.238
	III	-2801.475	-2693.414	-81.268	-3.331	-4.466
	IV	-2800.257	-2696.295	-79.776	-3.207	-4.031
7	I	-2818.040	-2696.239	-97.014	-3.261	-3.541
	II	-2818.023	-2696.302	-97.093	-3.259	-3.518
	III	-2816.778	-2695.220	-97.213	-3.151	-3.478
	IV	-2814.824	-2694.950	-97.226	-2.972	-3.235
8	I	-2835.607	-2696.291	-108.601	-3.287	-3.839
	II	-2835.498	-2696.159	-108.156	-3.282	-3.898
	III	-2835.458	-2695.877	-108.459	-3.278	-3.890
	IV	-2834.894	-2695.165	-108.600	-3.229	-3.891
	V	-2834.491	-2694.855	-108.834	-3.204	-3.850
	VI	-2833.146	-2694.790	-108.210	-3.089	-3.768
9	I	-2851.024	-2694.638	-125.122	-3.150	-3.474
	II	-2850.265	-2694.078	-124.742	-3.094	-3.494
	III	-2846.705	-2693.054	-124.781	-2.836	-3.208
10	I	-2868.590	-2694.171	-137.136	-3.180	-3.728
	II	-2868.393	-2693.118	-134.917	-3.166	-4.036
11	III	-2868.197	-2694.343	-136.268	-3.152	-3.759



Şekil 21 En kararlı izomerler üzerinden hesaplanan ikinci fark enerji değerleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ve bağlanma enerjilerinin kompleks içerisindeki hidrojen sayılarının fonksiyonu.



Şekil 22 Toplam yüklerin dağılımları.

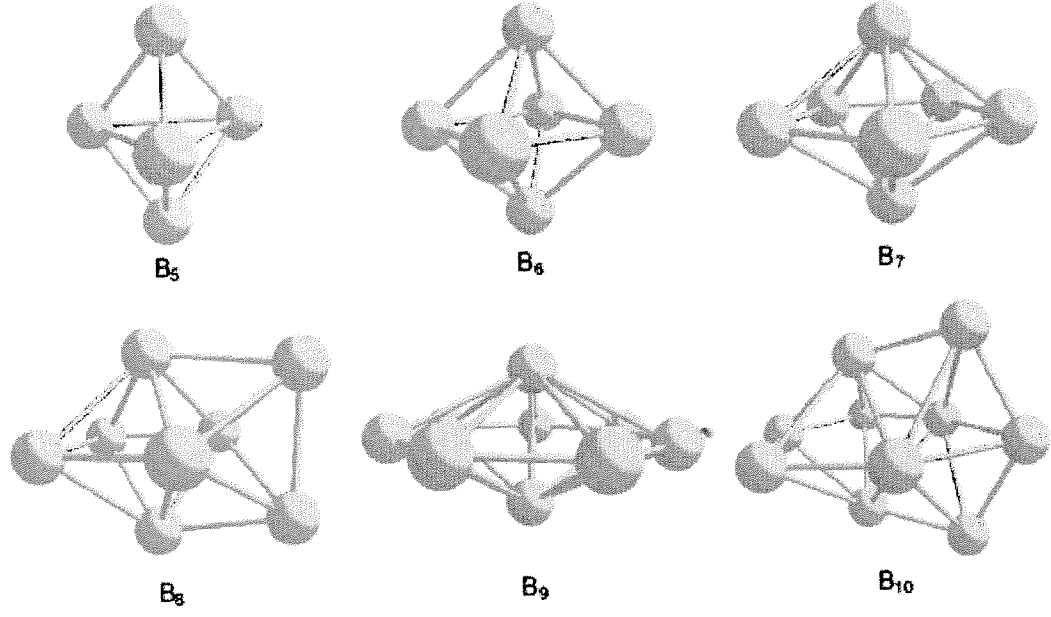


Şekil 23 Yapısal analizler için çizilen atomların borların kütle merkezine olan uzaklıkları.

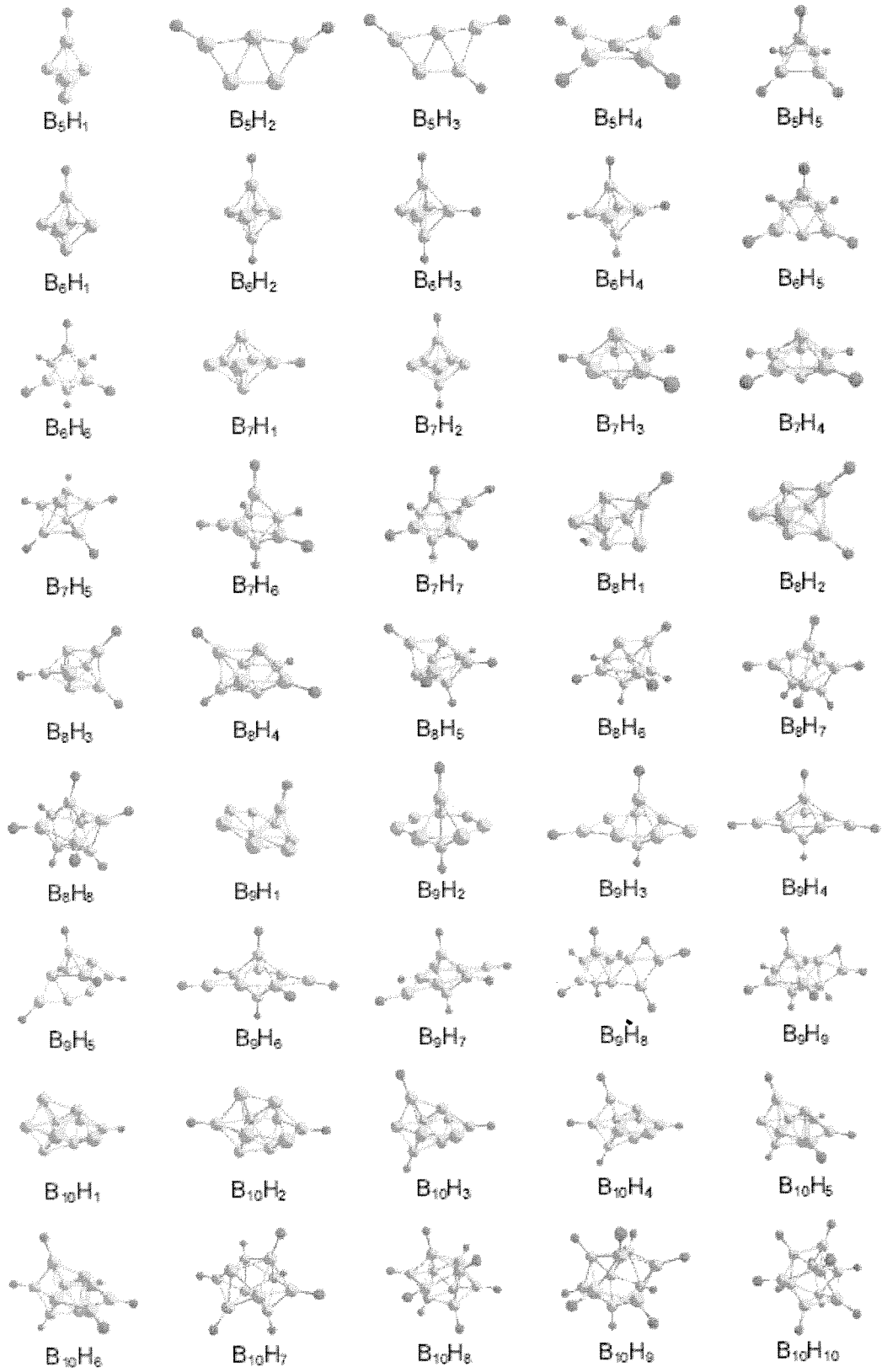
4.2.1. Yüksüz B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) Mikro Kompleksleri

Araştırmanın bu kısmında Şekil 24'de verilen kafes yapıların üzerinde hidrojenin etkisi incelendi (BÖYÜKATA, 2008). Hidrojen bağlanmış bor mikro kümelerinin B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) enerjik ve yapısal kararlılığı yoğunluk fonksiyonu (DFT) B3LYP/6-311++G(d, p) yöntemi ile çalışıldı. Elde edilen komplekslerin geometrileri Şekil 25'de verildiği gibidir. Enerji, frekans, simetri ve bazı yapı parametrelerinin değerleri ise Tablo 9'da görülmektedir.

B_mH_n hidrür komplekslerinin mümkün olan kararlı geometrileri, bağlanma enerjileri, ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) enerji aralıkları kararlaştırıldı. Böylece hidrojen atomlarının sayısının bor mikro kümelerinin kafes yapılarına olan etkileri incelendi. Tek sayıda bor içerenler için görel olarak daha fazla yapısal değişiklikler gözlemlendi. B_5H_n , B_7H_n ve B_9H_n kompleksleri bunlara örneklerdir. Diğer taraftan çift sayılı m değerlerine sahip komplekslerin, diğerlerine göre daha kararlı olduğu gözlemlendi. B_6 , B_8 ve B_{10} kümelerinin oluşturduğu kompleksler görel olarak daha kararlıdır. Bahsedilen tek sayılı bor atomlarının oluşturduğu kümelere koordinasyon sayısının azaldığı gözlenmiştir. Her iki iyonik olay için ve hem de gözlenen nötr olanlarda hidrojen atomları ile yapıların kafes formlarından "soyma" ve kalan bor atomları ile daha küçük bir kafes yapısını oluşturmak eğilimi içinde olduğu gözlenmiştir (BÖYÜKATA, yayına gönderildi).



Şekil 24 Bor kafes yapıları



Şekil 25 Elde edilen kopleklerin geometrileri

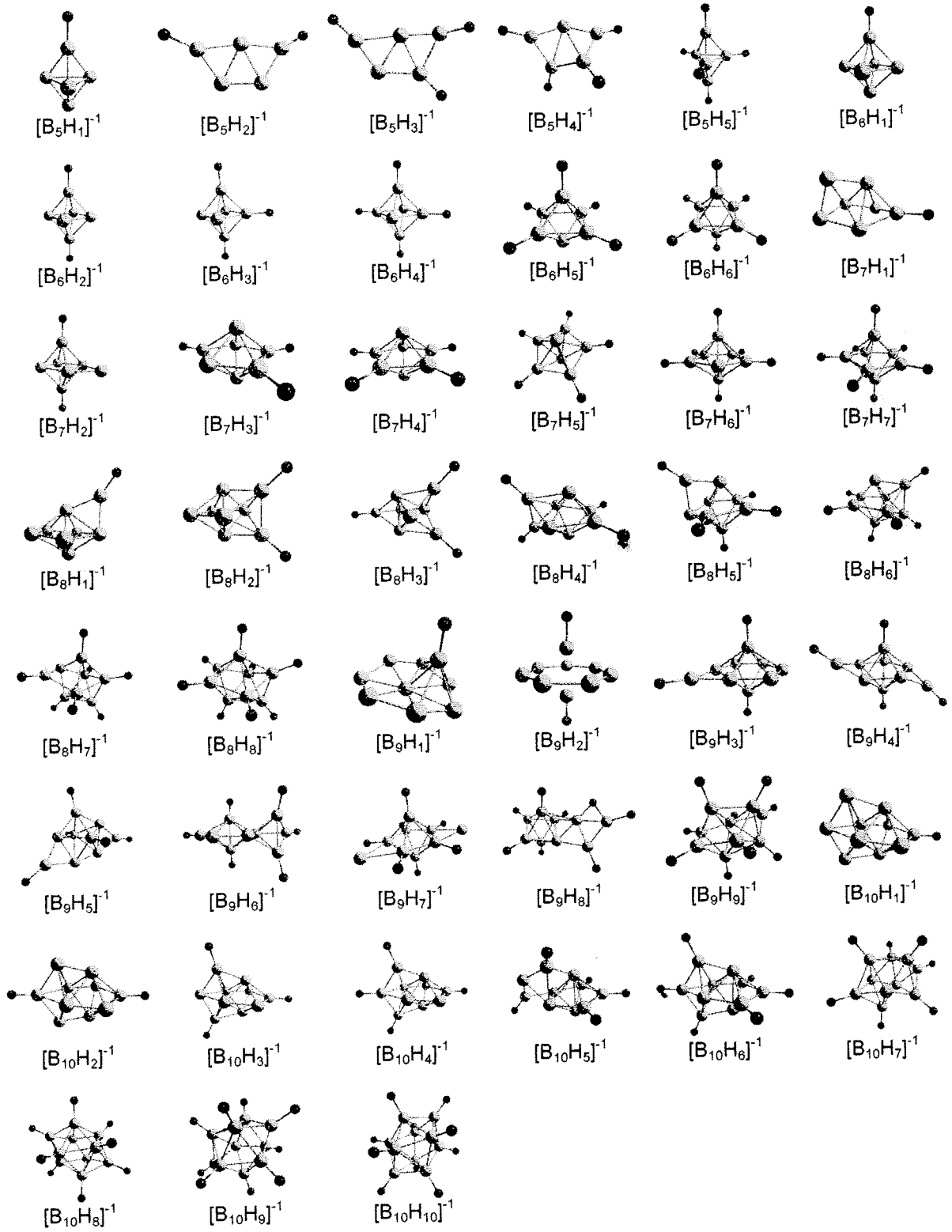
Tablo 9 Enerji, frekans, simetri ve bazı yapı parametrelerinin değerleri.

m	n	PG	ES	$\langle r_{B-E} \rangle$ (Å)	$\langle r_{B-H} \rangle$ (Å)	E (eV)	gap _{the} (eV)	f _{min} [*] (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
5	1	C _s	¹ A	1.661	1.177	-3388.941	3.078	206	2727
	2	C _{2v}	² A	1.648	1.177	-3409.161	3.213	240	2741
	3	C _s	¹ A	1.654	1.175	-3426.689	3.788	220	2797
	4	C _s	² A	1.644	1.177	-3442.801	3.078	108	2783
	5	C ₂	¹ A	1.701	1.181	-3459.289	4.366	276	2728
6	1	C _s	² A	1.680	1.176	-4065.220	2.147	273	2730
	2	D _{4h}	¹ A	1.673	1.176	-4083.536	3.376	347	2742
	3	C _{2v}	² A	1.701	1.179	-4100.450	3.166	236	2729
	4	D _{2h}	¹ A	1.738	1.176	-4117.969	1.890	103	2737
	5	C _s	² A	1.731	1.176	-4135.426	4.394	127	2773
	6	C _{3v}	¹ A	1.800	1.180	-4152.048	3.146	281 ⁽¹⁾	2724
7	1	C _s	¹ A	1.743	1.179	-4741.983	1.941	155 ⁽²⁾	2712
	2	C _{2v}	² A	1.744	1.176	-4760.176	2.430	48	2737
	3	C _{2v}	¹ A	1.709	1.182	-4777.031	2.846	315	2687
	4	C _s	² A	1.732	1.178	-4794.653	3.354	256	2735
	5	C _{2v}	¹ A	1.732	1.179	-4811.041	1.715	300 ⁽²⁾	2703
	6	C _s	² A	1.756	1.181	-4828.273	4.342	306 ⁽¹⁾	2734
8	1	C _s	¹ A	1.751	1.184	-4846.042	5.423	317	2793
	2	C _s	² A	1.715	1.178	-5417.449	2.788	313	2717
	3	C _{2v}	¹ A	1.738	1.179	-5435.198	2.335	323	2715
	4	C _s	² A	1.722	1.179	-5453.310	2.760	255	2719
	5	D ₂	¹ A	1.721	1.179	-5471.343	4.384	363	2716
	6	C _s	² A	1.764	1.182	-5487.545	3.164	292	2700
	7	C ₂	¹ A	1.781	1.180	-5505.269	3.718	228	2712
	8	C _s	² A	1.793	1.182	-5521.348	3.639	282	2766
9	1	D ₂	¹ A	1.787	1.183	-5538.608	3.912	336	2728
	2	C _s	¹ A	1.709	1.174	-6096.431	4.909	133 ⁽¹⁾	2764
	3	C _s	² A	1.716	1.181	-6111.473	5.124	88 ⁽¹⁾	2683
	4	C _s	¹ A	1.728	1.177	-6129.347	3.392	152	2738
	5	C ₂	² A	1.759	1.178	-6146.531	2.979	111 ⁽¹⁾	2727
	6	C _s	¹ A	1.712	1.179	-6163.827	3.633	151 ⁽¹⁾	2741
	7	C _s	² A	1.769	1.181	-6179.349	2.575	84 ⁽¹⁾	2808
	8	C _s	¹ A	1.768	1.180	-6197.407	4.509	56	2808
10	1	C _s	² A	1.747	1.211	-6213.559	4.647	109	2791
	2	C _s	¹ A	1.785	1.210	-6230.912	4.226	318 ⁽¹⁾	2806
	3	C _s	² A	1.761	1.183	-6769.199	2.923	292	2664
	4	S ₄	¹ A	1.772	1.183	-6785.822	1.909	247	2668
	5	C ₂	² A	1.773	1.182	-6803.982	2.497	147	2680
	6	C ₂	¹ A	1.774	1.180	-6821.977	3.120	121	2706
	7	C ₂	² A	1.778	1.180	-6839.034	2.449	332 ⁽¹⁾	2716
	8	D ₂	¹ A	1.778	1.178	-6857.138	3.858	87	2719
	9	C _s	² A	1.760	1.180	-6873.948	3.075	188	2716
	10	C ₂	¹ A	1.778	1.180	-6891.102	3.520	280	2737
10	1	C _s	² A	1.783	1.180	-6907.581	4.074	290	2741
	2	C _{3v}	¹ A	1.775	1.182	-6924.369	4.770	304	2734

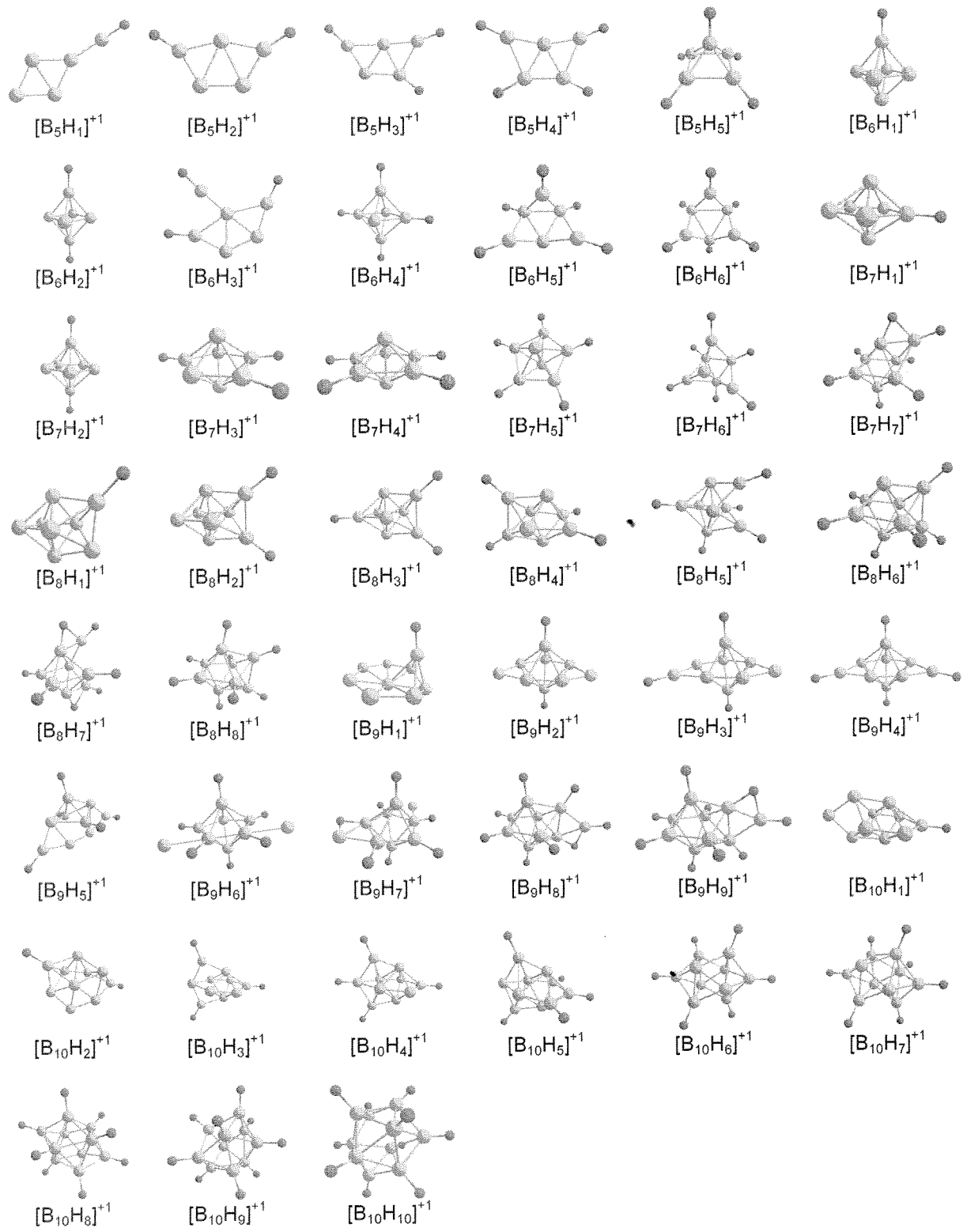
4.2.3. Yüklü B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) Mikro Kompleksleri

Hidrojen bağlanmış bor mikro kümelerinin B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) yüklü anyon ve katyonik durumlarının enerjik ve yapısal kararlılığı çalışıldı. Bor-hidrür komplekslerinin mümkün olan kararlı geometrileri, bağlanma enerjileri, ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) enerji aralıkları elde edildi. Bu komplekslerin yüklü durumlarda uğradıkları değişiklikleri görebilmek için yaptığımız çalışmada ise (-1) iyonik durumlar için Şekil 26 deki ve (+1) katyonik durumlar için de Şekil 27'deki yapılar elde edilmiştir (BÖYÜKATA, yayına gönderildi). Bunlara ait enerjiler de Tablo 10 ve Tablo 11 de sırasıyla verilmiştir.

Burada da B_5H_n , B_7H_n ve B_9H_n komplekslerinde daha fazla yapısal değişiklikler gözlemlendi. Bunların koordinasyon sayılarında azaldığı gözlenmektedir. B_6 , B_8 ve B_{10} içeren kompleksler görece olarak daha karardır. Nötür topaklar da olduğu gibi hidrojen ilavesi yapıların kafes formlarından "soyma" ve kalan bor atomları ile daha küçük bir kafes yapısını oluşturduğu burada da gözlemlendi (BÖYÜKATA, yayına gönderildi).



Şekil 26 (-1) iyonik durumlar için elde edilen yapılar.



Şekil 27 (+1) kationik durumlar için elde edilen yapılar.

Tablo 10 (-1) iyonik durumlar için hesaplanan özellikler.

m	n	PG	ES	$\langle r_{B-B} \rangle$ (Å)	$\langle r_{B-H} \rangle$ (Å)	E (eV)	gap _{HL} (eV)	f* _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
5	1	C _s	² A	1.706	1.188	-3391.191	2.393	23	2626
	2	C ₂	¹ A	1.636	1.191	-3411.613	2.560	188	2609
	3	C _s	² A	1.648	1.184	-3428.318	2.763	271	2697
	4	C ₂	¹ A	1.708	1.196	-3445.175	4.408	245 ⁽¹⁾	2627
	5	C _{2v}	² A	1.732	1.194	-3461.790	4.328	80	2632
6	1	C _s	¹ A	1.716	1.186	-4067.123	1.344	251 ⁽²⁾	2632
	2	D _{4h}	² A	1.704	1.187	-4085.877	2.492	281	2639
	3	C _{2v}	¹ A	1.698	1.189	-4103.451	2.699	345	2625
	4	D _{2h}	² A	1.719	1.187	-4121.341	4.240	318	2638
	5	C _s	¹ A	1.725	1.188	-4138.815	3.615	288	2646
	6	S ₂	² A	1.754	1.193	-4155.601	5.150	362	2617
7	1	C _s	² A	1.724	1.190	-4744.870	2.876	214	2603
	2	C _s	¹ A	1.704	1.183	-4762.222	1.933	217	2670
	3	C _s	² A	1.702	1.194	-4779.222	2.052	40	2579
	4	C _{2v}	¹ A	1.719	1.190	-4797.249	2.410	290	2617
	5	C _s	² A	1.744	1.189	-4814.793	4.863	428	2618
	6	C _s	¹ A	1.776	1.192	-4832.167	4.269	238	2626
	7	C _s	² A	1.779	1.194	-4848.422	5.357	216	2618
8	1	C _s	¹ A	1.719	1.187	-5420.059	2.432	239 ⁽¹⁾	2649
	2	C _s	² A	1.741	1.191	-5437.279	2.318	315	2595
	3	C _s	¹ A	1.733	1.186	-5455.917	3.343	226 ⁽¹⁾	2688
	4	C ₂	² A	1.748	1.189	-5472.525	2.151	229	2617
	5	C _s	¹ A	1.743	1.194	-5490.141	3.225	276	2615
	6	C ₂	² A	1.770	1.194	-5507.454	2.514	382 ⁽¹⁾	2596
	7	C _s	¹ A	1.771	1.192	-5524.619	3.736	187	2709
	8	D _{2d}	² A	1.784	1.193	-5541.811	4.607	383	2619
9	1	C _s	² A	1.731	1.185	-6097.946	2.699	117	2649
	2	C _s	¹ A	1.518	1.194	-6115.234	5.135	305	2555
	3	C _s	² A	1.786	1.192	-6131.891	3.451	126	2643
	4	C ₂	¹ A	1.756	1.189	-6149.192	3.047	169	2638
	5	C _s	² A	1.761	1.191	-6166.150	2.854	363 ⁽²⁾	2619
	6	C _s	¹ A	1.760	1.187	-6182.493	3.787	96	2683
	7	C _s	² A	1.780	1.193	-6194.801	1.761	55 ⁽¹⁾	2658
	8	C _s	¹ A	1.746	1.215	-6216.744	4.212	72 ⁽¹⁾	2728
10	9	C _s	² A	1.794	1.193	-6233.450	3.903	233	2710
	1	C _{2v}	¹ A	1.755	1.193	-6771.979	2.797	351	2570
	2	D _{2d}	² A	1.768	1.190	-6788.631	2.299	156	2593
	3	C _{2v}	¹ A	1.773	1.192	-6805.994	1.741	253 ⁽¹⁾	2591
	4	C ₂	² A	1.779	1.188	-6824.051	1.776	184	2624
	5	C _s	¹ A	1.750	1.188	-6842.838	4.293	208	2656
	6	C ₂	² A	1.779	1.187	-6859.070	2.990	199	2640
	7	C _s	¹ A	1.760	1.190	-6876.749	3.137	164	2628
	8	C ₂	² A	1.775	1.190	-6893.957	2.594	303	2629
	9	C _s	¹ A	1.782	1.190	-6911.736	3.788	335	2653
10	C _{2v}	² A	1.796	1.190	-6928.112	5.775	122	2654	

Tablo 11 (+1) katyonik durumlar için hesaplanan özellikler.

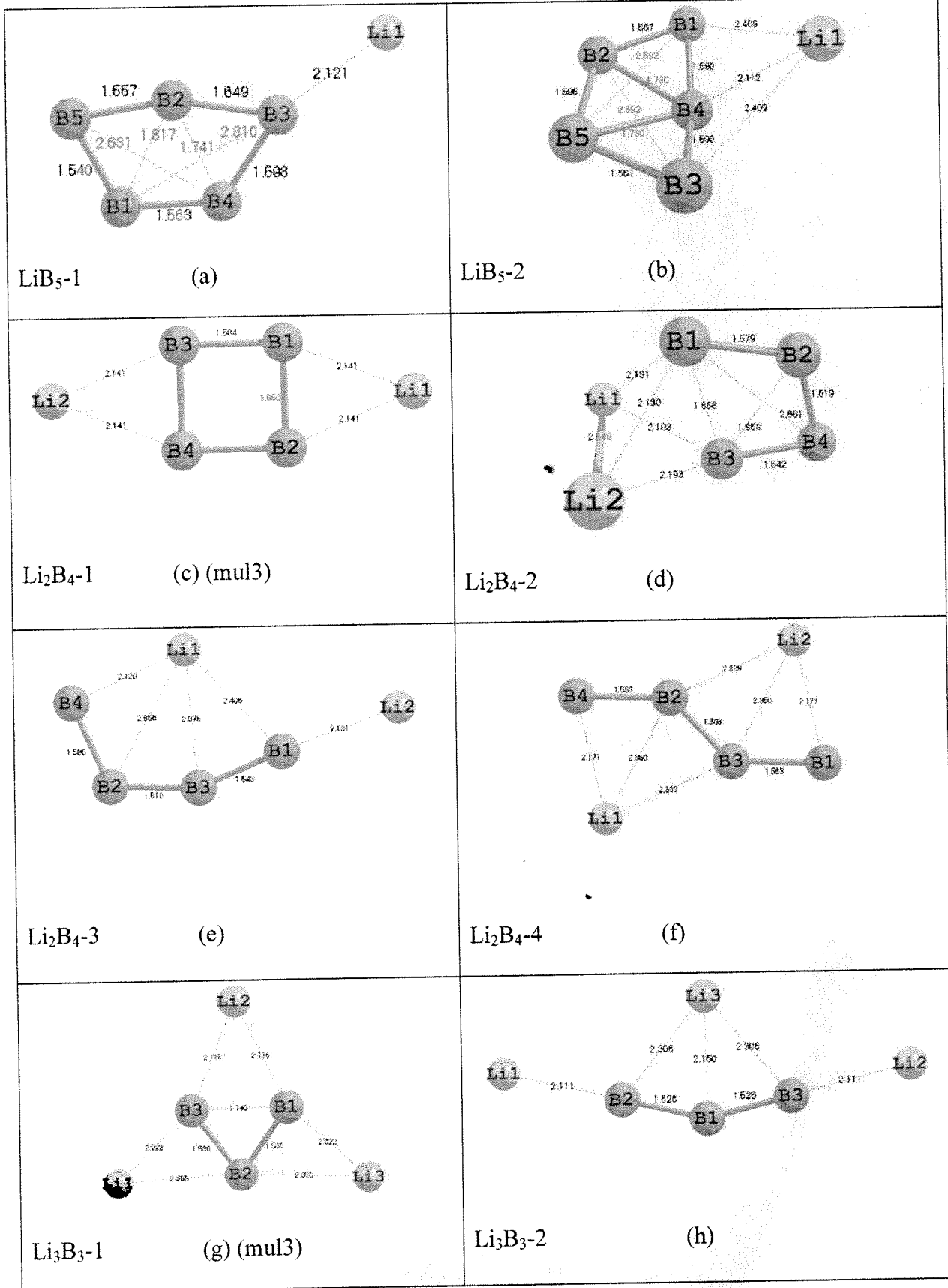
m	n	PG	ES	$\langle r_{B-B} \rangle$ (Å)	$\langle r_{B-H} \rangle$ (Å)	E (eV)	gap _{HL} (eV)	f* _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
5	1	C _s	² A	1.598	1.172	-3382.167	2.828	104	2831
	2	C ₂	¹ A	1.686	1.178	-3400.329	3.114	250	2734
	3	C _s	² A	1.657	1.173	-3417.464	4.420	183	2837
	4	C ₂	¹ A	1.658	1.175	-3435.260	4.277	183	2850
	5	C _{4v}	² A	1.724	1.180	-3450.162	3.811	276	2796
6	1	C _s	¹ A	1.653	1.171	-4057.243	3.794	389	2789
	2	D _{4h}	² A	1.685	1.174	-4074.077	3.118	235 ⁽²⁾	2749
	3	C _s	¹ A	1.654	1.172	-4093.949	3.611	160	2842
	4	C _{2h}	² A	1.750	1.171	-4108.974	2.913	312 ⁽²⁾	2788
	5	C _s	¹ A	1.682	1.177	-4126.804	3.683	174 ⁽¹⁾	2828
	6	C _{3v}	² A	1.768	1.180	-4142.430	3.176	177	2745
7	1	C _{2v}	² A	1.715	1.175	-4734.257	2.565	292	2756
	2	C _{2v}	¹ A	1.746	1.171	-4752.536	4.720	270	2799
	3	C _{2v}	² A	1.729	1.178	-4768.663	3.418	202	2746
	4	C _{2v}	¹ A	1.744	1.176	-4785.715	3.052	366 ⁽¹⁾	2788
	5	C _s	² A	1.749	1.179	-4802.041	2.073	290 ⁽³⁾	2785
	6	C _s	¹ A	1.742	1.179	-4820.206	5.074	154	2807
8	1	C _s	² A	1.770	1.217	-4836.652	4.699	142	2834
	2	C _s	¹ A	1.718	1.175	-5409.785	2.189	103	2757
	3	C _s	² A	1.720	1.173	-5427.781	2.068	339 ⁽¹⁾	2767
	4	C _s	¹ A	1.725	1.173	-5445.956	4.358	328	2776
	5	D _{2d}	² A	1.738	1.178	-5462.725	4.055	334	2726
	6	C _s	¹ A	1.758	1.175	-5479.857	4.407	220	2810
	7	C ₂	² A	1.775	1.177	-5496.284	3.597	219	2766
	8	C _s	¹ A	1.717	1.259	-5513.579	5.197	177	2807
9	1	C _s	² A	1.796	1.187	-5528.766	3.319	325 ⁽²⁾	2745
	2	C _s	² A	1.724	1.172	-6087.369	4.331	99	2790
	3	C _s	¹ A	1.782	1.172	-6103.447	2.719	214	2781
	4	C _s	² A	1.745	1.172	-6121.167	3.870	102	2794
	5	C _{2v}	¹ A	1.720	1.172	-6139.199	4.363	122	2798
	6	C _s	² A	1.737	1.180	-6154.841	3.570	165 ⁽¹⁾	2784
	7	C ₂	¹ A	1.807	1.193	-6167.118	3.160	48 ⁽¹⁾	2774
	8	C _s	² A	1.785	1.223	-6185.262	3.360	96 ⁽¹⁾	2758
10	1	C _s	¹ A	1.789	1.214	-6205.883	4.277	123	2830
	2	C _s	² A	1.790	1.209	-6222.180	4.642	65	2830
	3	C _{2v}	¹ A	1.745	1.186	-6761.579	3.355	97	2656
	4	C _s	² A	1.713	1.176	-6779.655	3.487	170	2771
	5	C _{2v}	¹ A	1.730	1.180	-6796.335	2.601	231 ⁽¹⁾	2721
	6	C ₂	² A	1.777	1.176	-6813.937	2.937	301 ⁽¹⁾	2759
	7	C ₂	¹ A	1.790	1.177	-6831.387	3.500	11	2754
	8	D ₂	² A	1.743	1.176	-6848.863	3.361	125	2752
	9	C _s	¹ A	1.768	1.176	-6865.944	3.221	158	2766
	10	C ₂	² A	1.798	1.176	-6881.983	3.689	290	2791
10	1	C _s	¹ A	1.789	1.179	-6898.347	4.036	205	2761
	2	C _s	² A	1.786	1.182	-6914.589	3.770	165	2795

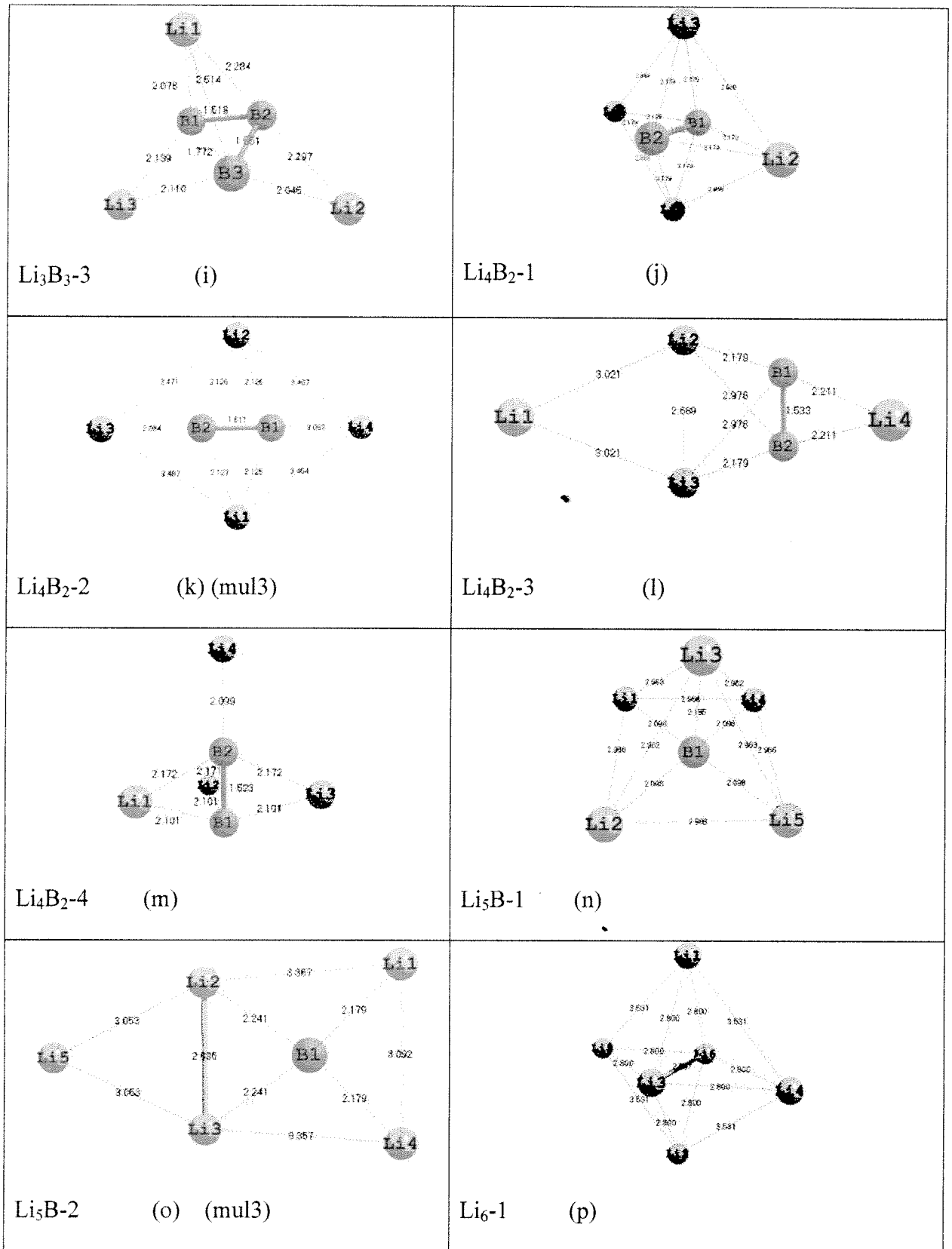
4.3. Küçük Li-B Topaklarının YFT Yöntemiyle İncelenmesi

Li-B sistemleri batarya ve süperiletken malzemeler ve hidrojen depolama sistemleri için oldukça önemli olmasına rağmen bu sistem üzerindeki çalışmalar sınırlı kalmıştır. Projenin bu kısmında Li-B topaklarının bazı fiziksel özelliklerini inceleyerek hidrojen depolamada kullanılması olası temel Li-B sistemlerini belirlenmesine çalışıldı. Bu amaçla, toplamda 6 atoma sahip Li-B yapıları, kararlı B₆ topağı başlangıç olarak seçildi. Bu yapıda değişik noktalara birer birer Li atomları eklenerek elde edilen farklı yapılar Gaussian 03 programı kullanarak optimize edildi ve elde edilen yapının HOMO-LUMO enerji aralığı, bağ enerjisi, Raman ve Infrared yoğunlukları gibi fiziksel özellikler hesaplandı.

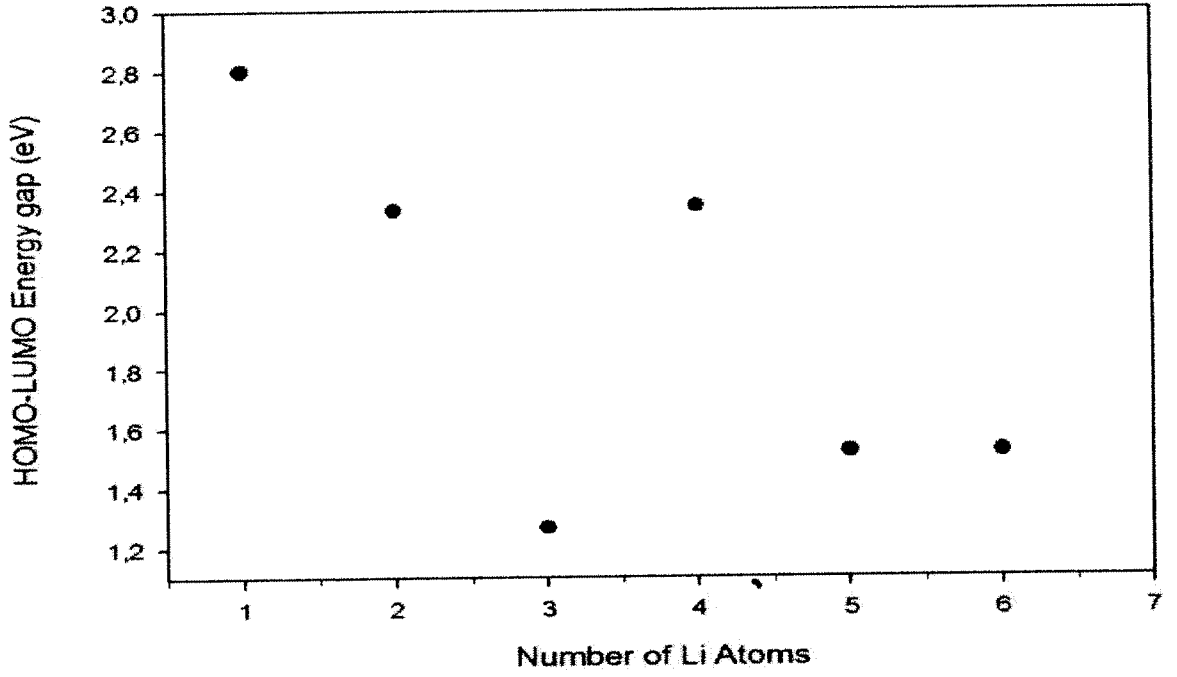
Optimizasyon sonucu elde edilen yapılar Şekil 28'de verilmiştir. Her gruba ait ilk yapı o grubun en düşük enerjili izomerini göstermektedir. Ayrıca Tablo 12 bu çalışmada hesaplanan fiziksel nicelikler verilmiştir. Li-B yapılarında bor atomları ve Li atomları kendi aralarında bir arada olmayı tercih ederek küçük topaklar oluşturmaktadırlar (Şekil 28). Li atomları simetrik olarak bor topağının çevresine bırakıldıklarında dengede kalarak bir araya gelmemektedirler (örneğin Şekil 28c). Tablo 12 de kararlı yapıların bağ enerjisi yapı içerisinde artan Li sayısı ile artarak topağın giderek karasızlaştığını göstermektedir. Bu sonucu Şekil 29'da HOMO-LUMO enerji aralığının Li sayısı ile değişimini gösteren grafikte de görmek mümkündür. Artan Li sayısı ile bu enerji değerindeki azalma topağın reaksiyona girmeye giderek daha hazır hale geldiğini göstermektedir. Topaktaki ortalama boron yük dağılımının Li sayısına göre grafiği Şekil 30 ile verilmektedir. Görüldüğü gibi artan Li sayısı ile birlikte ortalama boron yükü negatiften pozitif değerlere doğru parabolik olarak artmaktadır. Bu durum topakta artan Li sayısı ile önemli ölçüde yük transferinin yapı içerisindeki bor topağından Li atomlarına doğru gerçekleştiğini göstermektedir.

Bu çalışmada elde edilen kararlı Li-B yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri ve elde edilecek hidrojen katkılı yapıların bazı fiziksel özelliklerinin hesaplanmasıyla ilgili çalışma devam etmektedir.

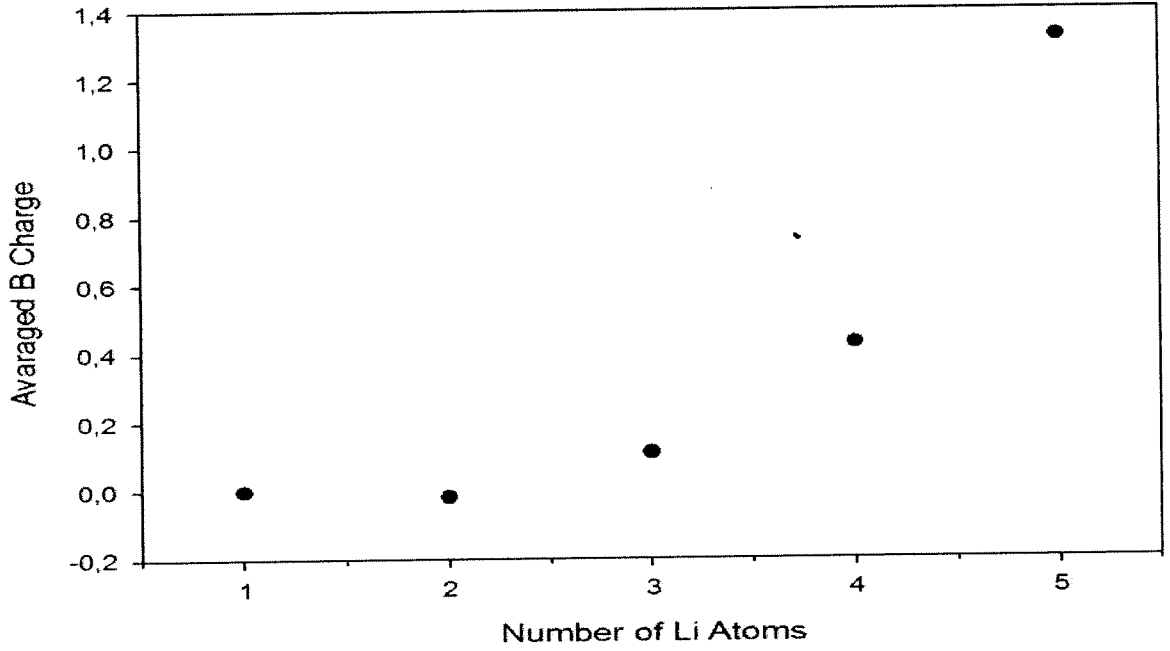




Şekil 28 Li_nB_m topaklarının izomerleri



Şekil 29 En düşük enerjili Li_nB_m topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıklarının artan Li sayısı ile değişimi.



Şekil 30 En düşük enerjili Li_nB_m topaklarındaki ortalama bor yükünün artan Li sayısı ile değişimi.

Tablo 12 Li_nB_m topaklarının bu çalışmada hesaplanan bazı fiziksel özellikleri.

Topak/izomer no	nokta grubu	Elektronik durumu	Toplam enerji (eV)	B.E. (eV)	B.E. (eV/atom)	Frekans	HOMO-LUMO enerji aralığı (eV)	
							Düşük /Yüksek	α -elektron / β -elektron
LiB ₅	1	C _s	¹ A'	-3580.065	-20.715	-3.452	75 / 1319	2.800 -
	2	C _s	¹ A	-3579.990	-20.640	-3.440	140 / 1232	2.749 -
Li ₂ B ₄	1	S ₂	¹ A	-3109.869	-17.769	-2.961	102 / 1226	2.333 -
	2	C _s	¹ A	-3109.376	-17.276	-2.879	67 / 1307	2.315 -
	3	C _s	¹ A'	-3108.307	-16.207	-2.701	67 / 1537	2.256 -
	4	C _{2h}	¹ A _G	-3108.058	-15.958	-2.660	-26 / 1450	2.451 -
Li ₃ B ₃	1	C _s	¹ A'	-2639.808	-14.958	-2.493	54 / 1509	2.379 -
	2	C ₂	¹ A	-2639.519	-14.669	-2.445	68 / 1219	1.269 -
	3	C _s	¹ A	-2639.480	-14.630	-2.438	61 / 1219	2.051 -
Li ₄ B ₂	1	C _{2h}	¹ A	-2169.766	-12.166	-2.028	148 / 1192	2.345 -
	2	C _s	¹ A'	-2169.290	-11.690	-1.948	-51 / 1272	1.958 -
	3	C _s	¹ A	-2168.850	-11.250	-1.875	60 / 1150	0.847 -
	4	C _{3v}	¹ A	-2169.643	-12.043	-2.007	81 / 1215	0.848 -
Li ₅ B	1	C ₂	¹ A	-1698.177	-7.827	-1.304	115 / 597	1.521 -
	2	C _s	¹ A'	-1696.881	-6.531	-1.089	-67 / 565	1.161 -
Li ₆	1	C _{4h}	¹ A	-1227.527	-4.427	-0.738	61 / 352	1.521 -

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu proje kapsamında az sayıda atom içeren, nütür B_n ($n = 2-20$) topaklarının elektronik ve geometrik yapıları, toplam ve bağ enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri, harmonik frekansları, nokta geometrileri ve HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbitals - Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) enerji genişlikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi (YFT) (DFT, Density Functional Theory), B3LYP içindeki 6-311++G(d,p) basis seti, kullanılarak incelenmiştir. Bu inceleme iki basamakta yapılmıştır. İlk basamakta B_n ($n = 2-12$) topakları sonraki basamakta ise B_n ($n = 13-20$) topakları incelenmiştir. B_n ($n = 2-20$) topakları farklı gruplar tarafından çalışılmış olmasına rağmen, aradaki bazı büyüklüklerin hiç çalışılmadığı ve literatürde bu yönde bir açık olduğu görülmüştür. Ayrıca, bu çalışmada kullanılan basis set daha önceki çoğu çalışmaya göre daha hassas hesaplama yapma kabiliyetine sahiptir. Bu çalışmada elde edilen yapılar karşılaştırılan referanslarla genelde uyumludur.

Birinci ve ikinci fark enerjileri farklı büyüklükteki topakların en düşük enerjili yapılarının bağıl kararlılıklarını anlamada yardımcı olmaktadır. B_n ($n = 2-12$) topakları göz önüne alındığında, birinci ve ikinci fark enerjileri değerlerinden 2, 4, 8 ve 10 atom sayılı topakların nispeten daha kararlı ve 6, 7 9 ve 11 atom sayılı topakların daha az kararlı oldukları görülmüştür. frekans aralığı 22i ile 1724 cm^{-1} arasında değişmektedir. Üç boyutlu yapılar daha düşük frekans aralığına sahiptirler. Özellikle, simetrik kafes veya açık kafes yapıya sahip B_7 'nin üçüncü izomeri ve B_{12} 'nin üçüncü, beşinci ve onuncu izomerleri daha da düşük frekans aralıklarına sahiptirler (bunun istisnası B_9 'un simetrik kafes yapısıdır). Bulunan kapsül ve kafes yapıların (B_6 'nın 4. ve 5. izomerleri, B_7 'nin 3. ve 4. izomerleri, B_9 'un 1. ve 2. izomerleri, B_{10} 'un 3. izomeri ve B_{12} 'nin 4., 9. ve 10. izomerleri) düzlemsel, yarı düzlemsel, konveks ve açık kafes yapılara göre daha yüksek ortalama bağ uzunluklarına sahip olduğu gözlemlendi.

B_n ($n = 13-20$) topakları göz önüne alındığında ise, iki katlı halka, kapsül ve yarı düzlemsel yapı formlarında atom başına BE (bağ enerjisi) küçük dalgalanmalar dışında genelde artmaktadır. Bu genellemeden farklı olarak 13 atomlu kafes yapıda kafes içerisinde bulunan merkez atomu yüzünden BE değeri büyük bir düşüş

göstermektedir ve diğer kafes yapılara nispeten bağ enerjisi çok düşüktür. Bu çalışmada bulunan en yüksek BE değeri ise iki katlı halka yapıdaki B_{20} topağı için olan -4.779 eV/atom'dur. Yüksek BE değerlerinde yarı-düzlemsel ve iki katlı halka yapılar daha fazla görülmektedir. Topakların birinci ve ikinci fark enerjilerinden; B_{16-1} (yarı düzlemsel) ve B_{20-1} (iki katlı halka) yapıları nispeten daha kararlı görülmektedir. Diğer taraftan B_{14-1} (konveks), B_{17-1} (yarı düzlemsel) ve B_{19-1} (yarı düzlemsel) yapıları bağıl olarak daha az kararlı yapılar olarak görülmektedir. Beklenenin aksine yüksek BE değerinin daha yüksek kimyasal sertliğe sebep olduğu görülmektedir. İki katlı halkalar için atom sayısının artması ile hem BE hem de HOMO-LUMO enerji aralığı artmaktadır. Genelde, yapıların titreşim frekansları aralığı tüp, düzlemsel/yarı düzlemsel, konveks ve kapsül formlarında yapının büyüklüğü arttıkça artmaktadır. Elde edilen yapıların ortalama bağ uzunluklarına bakıldığı zaman; iki katlı halka, yarı düzlemsel ve kapsül yapıları için ortalama bağ uzunluklarını sabit kaldığı görülmektedir. En yüksek ortalama bağ uzunluğu B_{13} 'ün kafes yapısında görülmüştür.

Sonuç olarak nötür bor topaklarının (B_n , $n = 2-20$) incelenmesinde göze çarpan en düşük enerjili yapılar yarı düzlemsel ve konveks yapılardır (B_{20-1} 'deki iki katlı halka yapı hariç). Genelde yarı düzlemsel yapılarla karşılaştırıldığında iki katlı halka yapılar daha düşük BE değerlerine sahiptirler. Bizim çalışmamız, bor atomlarının bir araya gelerek çok çeşitli yapılar oluşturduklarını göstermektedir. Örneğin düzlemsel, yarı düzlemsel, konveks, kafes, açık kafes, tüp, küresel, halka, kabuk ve kapsül yapılarını almaktadır. Bor atomları nano boyutta hemen hemen her şekli alabilmektedir.

$B_2 - B_{20}$ atomlu bor topaklarının bulunan kararlı yapılarının (ATİŞ, 2007 ve gönderildi) devamı niteliğinde olarak $B_2 - B_{20}$ yapılarının yük durumları altındaki davranışları (ATİŞ, devam eden çalışma) incelenmiştir. $B_{13} - B_{20}$ yapılarının elektronik ve geometrik durumları, toplam ve bağlanma enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri, harmonik frekansları, simetri durumları, yük dağılım durumları ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) YFT ile B3LYP seviyesinde incelenmiştir. Çalışılan fiziksel değerlerin hemen hepsinin sistem büyüklüğüne bağlı olarak değiştiği görünmüştür. En kararlı yapı olarak düzlemsel geometrileri tercih eden bor topaklarının, $n=20$ iken yapısal değişim gösterdiği görülmüştür. Bu değişim

düzlemden çift katmanlı tüp yapısına geçiş şeklindedir. Bulunan diğer bir sonuç ise titreşim frekanslarının en düşük ve en yüksek değerlerinin artan sistem büyüklüğüne göre arttığıdır. En kararlı yapıları elde edilen $B_2 - B_{20}$ atomlu bor topaklarının yüklü durumlarının (sisteme bir elektron eklenmesi yada çıkarılması ile) elektronik ve geometrik durumları, toplam ve bağlanma enerjileri, harmonik frekansları, simetri durumları, elektron alma eğilimleri, iyonlaşma yatkınlıkları, bağ yapılarının değişimi, aromatik özellikleri, dipol momentleri ve (HOMO-LUMO) yoğunluk fonksiyonu teorisi ile B3LYP seviyesinde incelenmiştir. Sisteme eklenen/çıkarılan elektronun sistemin yapısal geometrisinde genel olarak önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Bu duruma aykırı olarak 5 ve 13 atomlu topaklar gösterilebilir. Bu yapılarda dikkate alınacak bir yapısal değişim gözlenmiştir. Diğer bir elde edilen sonuç olarak yüklü topakların yüksüz topaklara göre daha küçük bir bant aralığına sahip olduğudur. Bu durum yüklü topakların kimyasal olarak reaksiyona girmeye daha istekli olduğu şeklinde açıklanabilir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içindedir.

$B_2 - B_{20}$ mikro kümelerinin ve hidrojen bağlanmış B_mH_n (n ve $m \leq 11$) yapılarının elektronik ve geometrik durumları, toplam ve bağlanma enerjileri, birinci ve ikinci fark enerjileri, harmonik frekansları, simetri durumları, yük dağılım durumları, elektron alma eğilimleri, iyonlaşma yatkınlıkları, bağ yapılarının değişimi, aromatik özellikleri, dipol momentleri ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) (çalışılan sisteme göre bunlardan bazıları) yoğunluk fonksiyonu teorisi ile B3LYP seviyesinde incelenmiştir. Çalışılan fiziksel değerlerin hemen hepsinin sistem büyüklüğüne bağlı olarak değiştiği görülmüştür.

Hidrojen bağlanmış bor mikro kümelerinin B_mH_n ($m=5-10$ ve $n \leq m$) enerji ve yapısal kararlılığı yoğunluk fonksiyonu (DFT) B3LYP/6-311++G(d, p) yöntemi ile çalışıldı. Yük durumları ile (anyon ve katyonik) B_mH_n hidrür komplekslerinin mümkün olan kararlı geometrileri, bağlanma enerjileri, ve moleküler yörünge bant yapıları (HOMO-LUMO) enerji aralıkları kararlaştırıldı. Hidrojen atomlarının sayısının bor mikro kümelerinin kafes yapılarında ve boranesin kafes biçimlerinde olan etkileri incelendi. Tek sayılı m değerleri için görece olarak daha fazla yapısal değişiklikler gözlemlendi. B_5H_n , B_7H_n ve B_9H_n kompleksleri bunlara örnektir. Diğer taraftan çift sayılı m değerlerine sahip komplekslerin, diğerlerine göre daha kararlı olduğu gözlemlendi. B_6 , B_8 ve B_{10} kümelerinin oluşturduğu kompleksler görece olarak daha karardır.

Bahsedilen tek sayılı bor atomlarının oluşturduğu kümelerde koordinasyon sayısının azaldığı gözlenmiştir. Her iki iyonik olay için ve hem de gözlenen nötr olanlarda hidrojen atomları ile yapıların kafes formlarından "soyma" ve kalan bor atomları ile daha küçük bir kafes yapısını oluşturmak eğilimi içinde olduğu gözlenmiştir (BÖYÜKATA, yayına gönderildi).

Yine yukarıda adı geçen yöntem ile bor mikro kümelerine hidrojenin bağlanması (m ve $n \leq 11$) için seçilen mikro B_mH_n hidrür komplekslerinin yapısal kararlılıkları, enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları, bağlanma enerjileri analiz edildi ve karşılaştırıldı. Ayrıca, kafes yapıları için hidrojenin etkileri yüklü ve yüksüz durumları için araştırıldı. Kafes biçimleri için iki önemli etken olduğu gözlemlendi. Hidrojen atomlarının kafes yapıları "soyması" ve eşzamanlı bir şekilde kalan bor atomları da daha küçük bir kafes yapısına geçmesi şeklinde söylenebilir. Bu çoğunlukla m değerlerinin tek sayı olduğu durumlarda gözlemlendi. Bu çalışmalarımızdan çıkarılabilecek bir diğer sonuç olarak hidrojen depolamasının kapasitesinin bor topaklarında artırılması için metal katkısının araştırılması gerekli olabileceğidir. Diğer aday sistemler olarak bor için daha yüksek ölçüde simetrik kafes biçimleri, toplar, nano tüpleri söylenebilir.

B_4 topağının hidrojen tutabilmesi detaylı bir şekilde araştırılmış ve bununla ilgili elde edilen sonuçlar yayınlanmıştır (BÖYÜKATA, 2007). Bu çalışmada hidrojen bağlanmış 4 atomlu bor topağı yine yukarıda adı geçen yöntemle incelenmiştir. Artan hidrojen atomu sayısının bor topağının yapısal dengesinde ve bağlanma enerjisi üzerinde etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuç en kararlı 4 bor atomlu topakların 11 hidrojen atomuna kadar tutabildiği olarak özetlenebilir. Bunun devamı niteliğinde daha büyük bor hidrür topaklarının (B_nH_n) yapıları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yayınlanmak üzere sunulmuştur (BÖYÜKATA, yayına gönderildi). Kafes yapıdaki 5 ila 10 atoma sahip bor topaklarının hidrojen tutabilme yetenekleri, hidrojenin topak yapısı, bağlanma enerjileri ve bant yapısı üzerindeki etkileri çalışılmıştır.

Hibritleşme özelliği sebebiyle bor atomları içeren topak ve kompleksler yapısal olarak çok çeşitli türlerde izomer şekilleri alabilmektedir. Mikro yapılarda dahi bor topakları rahatlıkla hidrojen tutabilmektedir. Bu becerilerinin metal katkılanmasıyla daha da yükselebileceği gözlemlendi. Bu nedenle devam ettirilecek olan yeni

araştırmalarımızda yoğun olarak metal katkılı yapıları incelemeye başlamış bulunmaktayız. Bunun yanısıra kafes yapılı $B_{12}H_{12}$ nin iyonik -2, -1 0, +1, +2 durumlarını da alışıyoruz.

REFERANSLAR

- ATIS M., Özdoğan C., Güvenç Z.B., Structure and Energetic of B_n ($n=2-12$) Clusters: Electronic Structure Calculations, *International Journal of Quantum Chemistry*, 107, 729-44, (2007).
- ATIS M., Özdoğan C., Güvenç Z.B., Density functional study of physical and chemical properties, and growth paths of nano size boron clusters: B_n ($n=13-20$), (submitted to *European Physical Journal B*).
- ATIS M., Özdoğan C., Güvenç Z.B., Density-functional study of the structures, stabilities, and electronic properties of neutral, cationic, and anionic B_n ($n=2-20$) clusters, (*çalışma devam ediyor*).
- BAUERNSCHMITT R., Ahlrichs R., Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation, *Journal of Chemical Physics*, 104, 9047-52, (1996).
- BECKE A. D., Density-Functional Thermochemistry .3. The Role of Exact Exchange, *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-52, (1993).
- BOUSTANI I., Systematic Ab Initio Investigation Of Bare Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B_n ($n=2-14$), *Physical Review B*, 55, 16426-38, (1997).
- 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 *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 805, 91-100, (2007).
- 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 $n \leq m$) Complexes, *Physica Scripta*, (2008), (accepted).

BÖYÜKATA M., Özdoğan C., Güvenç Z. B., Electronic Structure Analysis of Hydrogenated Nano Scale Boron Clusters: DFT Study of Anionic and Cationic Complexes of B_mH_n ($m=5-10$ and $n \leq m$), (*submitted*).

CAO P. L., Zhao Z., Li B. X., Song B., Zhou X. Y., *J Phys: Cond Matter*, 13, 5065, (2001).

FAKIOĞLU E., Yürüm Y., Veziroğlu T. N., A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1371-6, (2004).

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 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

HANLEY L., Whitten J. L., Anderson S. L., Collision-Induced Dissociation And Abinitio Studies of Boron Cluster Ions - Determination of Structures and Stabilities, *Journal of Physical Chemistry*, 92, 5803-12, (1988).

KATO H., Tanaka E., Stabilities of Small Be_n and B_n Clusters ($4 \leq n \leq 8$) by Vibrational Analysis, *J Computational Chemistry*, 12, 1097-109, (1991).

- KATO H., Yamashita K., Abinitio MO Study Of Neutral And Cationic Boron Clusters, *Chemical Physics Letters*, 190, 361-6, (1992).
- KIRAN B, Bulusu S, Zhai H J, Yoo S, Zeng X C, Wang L S, Planar-to-Tubular Structural Transition in Boron Clusters: B₂₀ as the Embryo of Single-Walled Boron Nanotubes, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 961-4, (2005).
- KOI, N.; Oku, T.; Suganuma, K. S., Effects of Endohedral Element in B₂₄N₂₄ Clusters on Hydrogenation Studied by Molecular Orbital Calculations, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 29, 541-5, (2005).
- LEE C. T., Yang W., Parr R. G., Development Of The Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional Of The Electron-Density, *Physical Review B*, 37, 785-9, (1988).
- PARR, S. X., Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- PEARSON R.G. *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim-NewYork, (1997).
- QUONG, A. A.; Pederson, M. R.; Broughton, J. Q., Boron Hydride Analogs of the Fullerenes, *Physical Review B*, 50, 4787-94, (1994).
- RAY A. K., Howard I. A., Kanal K. M., Structure And Binding In Small Neutral And Cationic Boron Clusters, *Physical Review B*, 45, 14247-55, (1992).
- TIAN, S. X., Ab Initio and Electron Propagator Theory Study of Boron Hydrides, *Journal of Physical Chemistry A*, 109, 5471-80, (2005).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 105T084
Proje Başlığı: Temiz Enerji Kaynağı Hidrojenin Nano Yapılarda Depolanması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Ziya B. Güvenç, Yrd. Doç. Dr. Cem Özdoğan, Yrd. Doç. Dr. Mustafa Büyükata, Dr. Murat Atış
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Çankaya Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Balgat Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK ve Çankaya Üniversitesi
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/11/2005 – 01/11/2007
Öz (en çok 70 kelime) <p>Ülkemizde rezervi yüksek olan bor elementinin nano yapılarının incelenmesi ve bu nano yapılarda hidrojen depolanması proje çerçevesinde araştırılmıştır. B₂ - B₂₀ yalın ve hidrojen bağlanmış topaklarının yüklü ve yüksüz durumlarının çeşitli fiziksel ve kimyasal büyüklükleri incelenmiştir. Çalışılan fiziksel değerlerin hemen hepsinin sistem büyüklüğüne bağlı olarak değiştiği görüldü. Bor elementinin hidrojen tutabildiği ama bu oranın daha da artırabilmesi için metal katkısının da araştırılmasının yararlı olacağı anlaşılmaktadır.</p>
Anahtar Kelimeler: : Hidrojen depolanması, bor topakları, bor hidrürler, bor bileşikleri

Projeden Yapılan Yayınlar:

Ek-1

M. Büyükata, C. Özdoğan, Z. B. Güvenç, An investigation of hydrogen bonded neutral B_4H_n ($n=1-11$) and anionic $B_4H_{11}^{(-)}$ clusters: Density functional study", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 805, 91 2007.

Ek-2

M. Atiş, C. Özdoğan, Z. B. Güvenç, Structure and energetic of B_n ($n = 2-12$) clusters: Electronic structure calculations, *International Journal of Quantum Chemistry* 107 (3), 729 2007.

Yayına kabul edilenler:

Ek-3

M. Büyükata, C. Özdoğan, Z.B. Güvenç, Effects of Hydrogen Hosting on Cage Structures of Boron Clusters: Density Functional Study of B_mH_n ($m=5-10$ and $n \leq m$) Complexes, *Physica Scripta*, (2008),

Basılmak için hakem değerlendirmesi aşamasında bulunan çalışmalar:

Ek-4

M. Atiş, C. Özdoğan, Z. B. Güvenç, Density functional study of physical and chemical properties of nano size boron clusters: B_n ($n = 13 - 20$), (*European Physical Journal B*)

Devam eden çalışmalar:

Ek-5

M. Atiş, C. Özdoğan, Z. B. Güvenç, Density-functional study of the structures, stabilities, and electronic properties of neutral, cationic, and anionic B_n ($n=2-20$) clusters".

Bildiriler ve katılınlan toplantılar:

Ek-6

15-17 Ekim 2007 tarihinde Romanya'nın Sinaia şehrinde yapılmış olan "international semiconductor conference CAS'07" adlı toplantısında "Hydrogen hosting of nano scale boron clusters" adlı çalışma sunulmuştur.

Ek-7

13-15 Temmuz 2007 tarihleri İstanbul'da yapılmış "International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007" adlı kongrede "Electronic Structure Analysis of Hydrogenated Boron Clusters: DFT Study of Neutral, Anionic and Cationic Complexes of B_mH_n ($m=5-10$ and $n<m$)" adlı çalışmamız sunulmuştur.

Ek-8

21-22 Kasım 2006 tarihinde Almanya' nın Karlsruhe şehrinde yapılmış olan Nanofair 2006 ya davetli panelist olarak katıldım.

Ek-9

17 Temmuz 2006, İstanbul III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongresinde, "Bor mikro-topakları ve hidrojen depolamasındaki becerilerinin incelenmesi" adlı çalışmamız sunulmuş olup tam metin olarak yayınlanmıştır.