

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

**LİTYUM VE ALÜMİNYUM-BOR HİDRÜR
TOPAKLARININ ELEKTRONİK YAPI
HESAPLAMALARIYLA İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
İskender MUZ**

**Danışman
Doç. Dr. Murat ATİŞ**

**Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

**Ekim 2014
KAYSERİ**

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

**LİTYUM VE ALÜMİNYUM-BOR HİDRÜR
TOPAKLARININ ELEKTRONİK YAPI
HESAPLAMALARIYLA İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
İskender MUZ**

**Danışman
Doç. Dr. Murat ATİŞ**

**Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi**

**Ekim 2014
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

İskender Muz

YÖNERGEYE UYGUNLUK

“Lityum ve Alüminyum-Bor Hidrür Topaklarının Elektronik Yapı Hesaplamalarıyla İncelenmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesine’ne uygun olarak hazırlanmıştır. Ek olarak bu tez çalışması Latex formatında yazılmıştır.



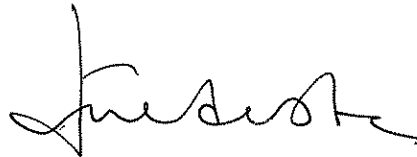
Tezi Hazırlayan

İskender MUZ



Danışman

Doç. Dr. Murat ATİŞ



Fizik ABD Başkanı

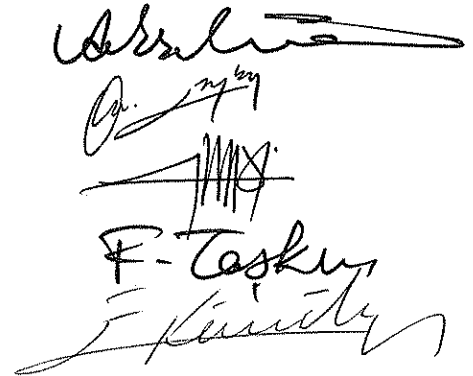
Prof. Dr. Ayhan GÜLDESTE

Doç. Dr. Murat ATİŞ danışmanlığında İskender MUZ tarafından hazırlanan “Lityum ve Alüminyum-Bor Hidrür Topaklarının Elektronik Yapı Hesaplamalarıyla İncelenmesi” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

31/10/2014

JÜRİ :

Başkan : Prof. Dr. Ahmet ERDİNÇ
 Üye : Prof. Dr. Osman CANKO
 Üye : Doç. Dr. Murat ATİŞ
 Üye : Doç. Dr. Ferhat TAŞKIN
 Üye : Doç. Dr. Erdem Kamil YILDIRIM



ONAY :

Bu tezin kabülü Enstitü Yönetim Kurulunun 25/11/2014 tarih ve 2014/53-02 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

25 / 11 / 2014



Prof. Dr. Kazım KEŞLIOĞLU

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanma aşamasında, engin bilgi ve tecrübeleriyle destek olan ve yol gösteren hocalarım Doç. Dr. Murat Atış ve Prof. Dr. Osman Cankö'ya,

Tez izleme komitelerimde, önerileri ile bu tezin hazırlanmasında katkıları bulunan Prof. Dr. Ahmet Erding ve Doç. Dr. Ferhat Taşkın'a,

Bilimsel çalışmalarında, fikirlerini ve bilgilerini benimle paylaşan Doç. Dr. Erdem Kamil Yıldırım'a,

Teze başlama aşamasında gerekli programları öğrenmem için vermiş olduğu destekten dolayı Doç. Dr. Cem Özdoğan'a,

Titizliği, özeni ve enerjisi ile yardımlarını her zaman hissettiğim Doç. Dr. Bayram Deviren'e,

Tez çalışmalarım boyunca samimi desteklerini benden esirgemeyen Enstitü Müdürüm Doç. Dr. Şahlan Öztürk'e,

Beni tüm yaşantım boyunca seven ve destekleyen sevgili annem, babam ve kardeşime,

Hayatın her aşamasında olduğu gibi tez yazma sürecinde de beni sabır ve özveriyle destekleyen sevgili eşim ve biricik kızıma,

Teşekkür ederim.

İskender MUZ

Ekim 2014

LİTYUM VE ALÜMİNYUM-BOR HİDRÜR TOPAKLARININ ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARIYLA İNCELENMESİ

İskender MUZ

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Ekim 2014

Danışman : Doç. Dr. Murat ATİŞ

ÖZET

Bu çalışmada, lityum hidrür (Li_5H_n ; $n=0-6$ ve Li_6H_n ; $n=0-7$) ve alüminyum bor hidrür ($\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$; $n=0-6$) topaklarının tüm izomerleri B3LYP/6-31G teori seviyesinde olasılıklı arama yöntemi kullanılarak elde edildi. Elde edilen tüm izomerler için yoğunluk fonksiyonel teorisinde yüksek seviyeli polarize ve difüz fonksiyonlu temel setler kullanılarak yeniden optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirildi. Lityum hidrür topakları için elde edilen en kararlı izomerlerin atom başına bağlanma enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri, elektron ilgileri, kimyasal sertlikleri, kimyasal yumuşaklıkları, kimyasal potansiyelleri, elektrofil indeksleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ve H_2 molekülünün kopması için gerekli enerjiler gibi yapısal ve elektronik özellikler incelendi. Alüminyum bor hidrür topakları için ise yapısal ve elektronik özelliklerinin yanında moleküler orbital analizleri gerçekleştirildi.

Topakların yapısal özelliklerine göre hidrojen eklenerek elde edilen en kararlı izomerlerin, hidrojensiz ya da daha az hidrojenli eşleniklerine benzer geometriler sergileyerek büyüdükleri belirlendi. Elektronik özellikler, topaklarda hidrojen atomu ya da moleküllerinin sayısı arttıkça onların kararlılığını da arttırdığını göstermektedir. Tersinir hidrojen depolama sistemleri için bahsedilen topakların H_2 kopma enerjileri; lityum hidrür formlarının tamamında yüksek, alüminyum bor hidrür formlarının bazılarında ise ideal enerji aralığındadır. Elde edilen sonuçlar literatürde uygun olan deneysel ve teorik çalışmalarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Olasılıklı arama yöntemi; Yoğunluk fonksiyonel teorisi; Lityum hidrür; Alüminyum bor hidrür; Yapı ve kararlılık; H_2 kopması; AdNDP analizi.

THE INVESTIGATION OF LITHIUM AND ALUMINUM-BORON HYDRIDE CLUSTERS WITH ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS

İskender MUZ

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ph.D. Thesis, October 2014

Supervisor: Assoc. Prof. Murat ATİŞ

ABSTRACT

In this study, all isomers of the lithium hydride (Li_5H_n ; $n=0-6$ and Li_6H_n ; $n=0-7$) and the aluminum boron hydride ($\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ and $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$; $n=0-6$) clusters are obtained by using the stochastic search method with B3LYP/6-31G level of theory. All obtained isomers are performed re-optimization and frequency calculations in Density Functional Theory by using polarize and diffuse function basis sets with high level. The most stable isomers for lithium hydride clusters are investigated the structural and electronic properties such as binding energies per atom, ionization potentials, electron affinities, chemical hardness, chemical softness, chemical potentials, electrophilic index, HOMO-LUMO energy gaps and H_2 fragmentation energies. Moreover, the most stable isomers for aluminum boron hydride clusters are performed the molecular orbital analysis as well as structural and electronic properties.

According to structural properties of clusters, the most stable isomers obtained by adding hydrogen are determined that grew up exhibiting similar geometries to unhydrogenated or less hydrogenated conjugates. The electronic properties of the clusters reveals that their stability also increases as number of hydrogen atoms or molecules are increased. H_2 fragmentation energies for reversible hydrogen storage systems among the studied clusters, all of lithium hydride forms have high while some aluminum bor hydride forms are in the range of ideal energy. The obtained results are compared with available experimental and theoretical studies in the literature.

Keywords: Stochastic search method; Density functional theory; Lithium hydride; Aluminum bor hydride; Structure and stability; H_2 fragmentation; AdNDP analysis.

İÇİNDEKİLER

LİTYUM VE ALÜMİNYUM-BOR HİDRÜR TOPAKLARININ ELEKTRONİK YAPI HESAPLAMALARIYLA İNCELENMESİ

Sayfa

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK	i
YÖNERGEYE UYGUNLUK	ii
KABUL VE ONAY SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Temel Kavramlar	2
1.2. Literatür Çalışması	4

2. BÖLÜM

YÖNTEM

2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	7
2.2. Yarı Deneysel Yöntemler	8
2.3. Ab-Initio Yöntemleri	8
2.3.1. Hatree-Fock (HF) Teorisi	12
2.3.1.1. Minimal Temel Setler	16

2.3.1.2. Split Valans Temel Setler	17
2.3.1.3. Polarize Fonksiyonlu Temel Setler	17
2.3.1.4. Difüz Fonksiyonlu Temel Setler	18
2.3.1.5. Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler	18
2.3.2. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorileri	23
2.3.3. Konfigürasyon Etkileşmeleri Metodu	24
2.3.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	25
2.4. Hesaplama Yöntemi	31
2.4.1. Olasılıklı Arama Yöntemi	32
2.4.2. Elektronik Özellikler	34
2.4.2.1. Kararlılık	34
2.4.2.2. İyonizasyon Potansiyeli ve Elektron İlgileri	34
2.4.2.3. Kopma Enerjileri	37
2.4.2.4. Koopmans Teoremi	38
2.4.3. Moleküler Orbital Analiz	39
2.4.3.1. NBO Analizi	41
2.4.3.2. AdNDP Analizi	42

3. BÖLÜM

YÜKLÜ VE YÜKSÜZ LİTYUM HİDRÜR TOPAKLARININ ÖZELLİKLERİ

3.1. Nötral ve Anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) Topakları	44
3.1.1. Giriş	44
3.1.2. Yapısal Özellikler	45
3.1.3. Elektronik Özellikler	47
3.1.3.1. Kararlılık	47
3.1.3.2. İyonizasyon Potansiyeli ve Elektron İlgisi	50
3.1.3.3. Genel Kimyasal Tanımlayıcılar	51
3.1.3.4. Kopma Enerjileri	53
3.2. Nötral ve Katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) Topakları	55
3.2.1. Giriş	55
3.2.2. Yapısal Özellikler	55
3.2.3. Elektronik Özellikler	61
3.2.3.1. Kararlılık	61

3.2.3.2. İyonizasyon Potansiyeli ve Elektron İlgisi . .	61
3.2.3.3. Genel Kimyasal Tanımlayıcılar	64
3.2.3.4. Kopma Enerjileri	65
3.3. Yüklü ve Yüksüz Lityum Hidrür Topaklarının Karşılaştırılması	68
3.3.1. Yapısal Özellikler	68
3.3.2. Elektronik Özellikler	69
3.4. Anyonik Li_6H_n Topaklarındaki Moleküler Orbital Sorunu . . .	73

4. BÖLÜM

YÜKSÜZ ALÜMİNYUM BOR HİDRÜR TOPAKLARININ ÖZELLİKLERİ

4.1. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ (n=0-6) Topakları	75
4.1.1. Giriş	75
4.1.2. Yapısal Özellikler	76
4.1.3. Elektronik Özellikler	80
4.1.4. Moleküler Orbital Analiz	82
4.1.4.1. AdNDP Analizi	82
4.2. Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) Topakları	86
4.2.1. Giriş	86
4.2.2. Yapısal Özellikler	86
4.2.3. Elektronik Özellikler	90
4.2.4. Moleküler Orbital Analiz	92
4.2.4.1. AdNDP Analizi	92
4.3. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ (n=0-6) Topakları	95
4.3.1. Giriş	95
4.3.2. Yapısal Özellikler	96
4.3.3. Elektronik Özellikler	99
4.3.4. Moleküler Orbital Analiz	101
4.3.4.1. AdNDP Analizi	101
4.4. Yüksüz Alüminyum Bor Hidrür Topaklarının Karşılaştırılması	105
4.4.1. Yapısal Özellikler	105
4.4.2. Elektronik Özellikler	106
4.4.3. Moleküler Orbital Analiz	109

5. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Yüklü ve Yüksüz Lityum Hidrür Topakları	112
5.2. Yüksüz Alüminyum Bor Hidrür Topakları	114
KAYNAKLAR	119
ÖZGEÇMİŞ	138

KISALTMA VE SİMGELER

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
H	Hidrojen	—
Li	Lityum	—
B	Bor	—
Al	Alüminyum	—
HF	Hatree-Fock teorisi	—
RHF	Sınırlı Hatree-Fock teorisi	—
UHF	Sınırsız Hatree-Fock teorisi	—
HFR	Hatree-Fock-Roothaan eşitliği	—
KS	Kohn-Sham teoremi	—
HK	Hohenberg-Kohn teoremi	—
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teorisi	—
GGA	Genelleştirilmiş eğim yaklaşımı	—
LDA	Yerel yoğunluk yaklaşımı	—
LSDA	Yerel spin yoğunluk yaklaşımı	—
LYP	Lee-Yang-Parr fonksiyoneli	—
B3LYP	Becke tipi üç parametrelili Lee-Yang-Parr fonksiyoneli	—
CCSD(T)	Tek, çift ve üç uyarılmalı birleştirilmiş küme teorisi	—
SCF	Öz uyumlu alan yaklaşımı	—
LCAO	Atomik orbitallerin lineer bileşimi	—
STO	Slater tipi orbital	—
GTO	Gaussian tipi orbital	—
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital	—
LUMO	En düşük boş moleküler orbital	—
ΔE	Bağlı enerji farkı	(kcal/mol)
E_{xc}	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi	(eV)
E_{BE}	Atom başına bağlanma enerjisi	(eV)
$\Delta^2 E$	İkincil fark enerjisi	(eV)

<u>Sembol</u>	<u>Anlamı</u>	<u>Birimi</u>
AIP	Adyabatik iyonizasyon potansiyeli	(eV)
VIP	Dikey iyonizasyon potansiyeli	(eV)
AEA	Adyabatik elektron ilgisi	(eV)
VEA	Dikey elektron ilgisi	(eV)
VDE	Dikey ayrılma enerjisi	(eV)
E_{HOMO}	En yüksek dolu moleküler orbitalin enerjisi	(eV)
E_{LUMO}	En düşük boş moleküler orbitalin enerjisi	(eV)
η	Kimyasal sertlik	(eV)
σ	Kimyasal yumuşaklık	(eV)
μ	Kimyasal potansiyel	(eV)
ω	Elektrofilite indeksi	(eV)
MO	Moleküler orbital	–
CP	Bağ yapmamış çekirdek elektron çifti	–
LP	Bağ yapmamış değerlik elektron çifti	–
AdNDP	Uyarlanabilir natürel yoğunluk bölümleme	–
NBO	Natürel bağ orbitali	–
ON	Doluluk Oranı	–

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1.	Nötral ve anyonik Li_5H_n topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP metodu kullanılarak hesaplanan H ve H_2 kopma enerjileri.	54
Tablo 3.2.	Nötral Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak hesaplanan Li, LiH, H ve H_2 kopma enerjileri.	65
Tablo 3.3.	Katyonik Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak hesaplanan Li, H, Li_2 , H_2 ve Li_2H_2 kopma enerjileri.	66
Tablo 3.4.	Katyonik Li_6H_n ($n=2-3$) topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak hesaplanan Li_2 , H_2 , LiH ve Li_2H_2 moleküllerinin kopma enerjileri ve literatürdeki deneysel karşılıkları.	68
Tablo 4.1.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağl enerji farkları (kcal/mol). Parantezsiz verilenler CCSD(T)/6-311++G**, normal parantez içerisinde verilenler CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**, köşeli parantez içerisinde verilenler ise B3LYP/6-311++G** teori seviyesinde hesaplanmıştır.	77
Tablo 4.2.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, B-B, B- H_t , B- H_b , Al- H_t ve Al- H_b ortalama bağ uzunlukları.	79
Tablo 4.3.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ve B_4H_{2n} ($n=1-5$) topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıkları.	82
Tablo 4.4.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı.	85

Tablo 4.5.	Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları (kcal/mol). Parantezsiz verilenler CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**, normal parantez içerisinde verilenler ise B3LYP/6-311++G** teori seviyesinde hesaplanmıştır.	88
Tablo 4.6.	Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, Al-Al, B-B, B-H _t , B-H _b , Al-H _t ve Al-H _b ortalama bağ uzunlukları.	89
Tablo 4.7.	Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı.	95
Tablo 4.8.	Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları (kcal/mol). Parantezsiz verilenler CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**, normal parantez içerisinde verilenler ise B3LYP/6-311++G** teori seviyesinde hesaplanmıştır.	97
Tablo 4.9.	Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, Al-Al, B-H _t , B-H _b , Al-H _t ve Al-H _b ortalama bağ uzunlukları.	99
Tablo 4.10.	Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ (n=0-6) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı.	104
Tablo 4.11.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, Al-Al, B-B, B-H _t , B-H _b , Al-H _t ve Al-H _b ortalama bağ uzunlukları.	106
Tablo 4.12.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ (n=0-6) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektron dağılımları. . .	110

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Nötral, anyonik ve katyonik formlar üzerinden iyonizasyon potansiyelleri ve elektron ilgilerinin görünüşü.	36
Şekil 3.1.	Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları için en kararlı ilk üç izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere bağlı enerji farkları (kcal/mol), elektronik durumları ve simetrileri.	45
Şekil 3.2.	Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) atom başına bağlanma enerjileri (b) ikincil fark enerjileri (c) Li-H ortalama bağ uzunlukları.	48
Şekil 3.3.	Nötral Li_5H_n ($n=0-5$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) iyonizasyon potansiyelleri ve $-E_{HOMO}$ değerleri (b) elektron ilgileri ve $-E_{LUMO}$ değerleri.	50
Şekil 3.4.	Nötral Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) kimyasal sertlik (b) kimyasal yumuşaklık (c) kimyasal potansiyel (d) elektrofilite indeksi.	52
Şekil 3.5.	Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) HOMO-LUMO enerji aralığı (b) H ve H_2 kopma enerjileri.	53
Şekil 3.6.	Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağlı enerji farkları (kcal/mol).	56
Şekil 3.7.	$\text{Li}_{14}\text{H}_{13}$ formunun dörtte birine karşılık gelen Li_6H_6 topağının ikinci izomeri.	59
Şekil 3.8.	Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) Li-H ortalama bağ uzunlukları (b) atom başına bağlanma enerjileri (c) ikincil fark enerjileri.	60
Şekil 3.9.	Nötral Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) iyonizasyon potansiyelleri (b) elektron ilgileri (c) HOMO-LUMO enerji farkları.	63
Şekil 3.10.	Nötral Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) kimyasal sertlik (b) kimyasal yumuşaklık (c) kimyasal potansiyel (d) elektrofilite indeksi.	64

Şekil 3.11.	Katyonik Li_6H_n ($n=2-3$) topaklarının en kararlı izomeri için Li_2 , H_2 , LiH ve Li_2+H_2 moleküllerinin kopma enerjileri.	67
Şekil 3.12.	Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) atom başına bağlanma enerjileri (b) HOMO-LUMO enerji aralığı (c) H_2 kopma enerjileri.	70
Şekil 3.13.	Nötral Li_5H_n ($n=0-5$) ve nötral Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) iyonizasyon potansiyelleri (b) elektron ilgileri.	72
Şekil 4.1.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri (c) HOMO-LUMO enerji aralıkları.	81
Şekil 4.2.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için AdNDP analizleri.	84
Şekil 4.3.	Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri ve HOMO enerjileri (c) HOMO-LUMO enerji aralıkları.	91
Şekil 4.4.	Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için AdNDP analizleri.	94
Şekil 4.5.	Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri ve HOMO enerjileri (c) HOMO-LUMO enerji aralıkları.	100
Şekil 4.6.	Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için AdNDP analizleri.	102
Şekil 4.7.	Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri (c) HOMO-LUMO enerji aralığı.	108

GİRİŞ

İnsanoğlunun atom kuramını kabul görmesinin ardından maddenin davranışı üzerine yaptığı yoğun çalışmalar 1970'li yıllara gelindiğinde atom topakları olarak yeni bir alan oluşturmuştur. Atom topaklarının büyüklüğü göz önüne alındığında bu alan doğrudan nanoteknolojinin vazgeçilmez alanlarından biri haline gelmiştir. Nanoteknoloji, metrenin milyarda biri olan nanometre ölçülerini esas alarak klasik davranışların yerini kuantum davranışlarına bıraktığı bir alandır. Nanoteknoloji, yeni yapılar tasarlayıp sentezlemeyi ya da varolan yapıları atomik ve moleküler seviyede kontrol ederek daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha küçük boyutlarda farklı özellikler kazandırmayı amaçlamaktadır.

Topak (cluster) kelimesi bir atom grubundan oluşan küme olarak tanımlanabilir. Topaklar, aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerin birleşmesiyle oluşur. Topaklar, içerdikleri atom sayısı ve yapısı bakımından moleküllerden farklıdır. Moleküllerin atom sayıları kesindir ve tek yapılarını daima muhafaza ederler. Topaklar, yüklü ve yüksüz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır ve sayıları iki atomdan başlayıp yüz binlerce atomu bulabilmektedir. Topakların fiziksel ve kimyasal özellikleri onları oluşturan atomların cinsine, sayısına, büyüklüğüne göre çok farklı davranışlar gösterebilmektedir [1]. Topaklar, maddenin mikro ve makro halleri arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarabilir ve olası büyüme serisi hakkında bilgi verebilir [2]. Topaklarda atom sayısı arttıkça, mümkün olan kararlı yapı ve izomer sayısı artmaktadır. Bir atom grubu için farklı şekillenime sahip birçok yapı elde edilebilir ve bu yapıların tamamı izomer olarak adlandırılır. Topaklarda bir atomun fazla olması veya eksik olması yapıyı bazen çok etkilemeyebilir bazen de tek bir elektronun fazlalığı veya eksikliği beklenmeyen bir sonuç verebilir. Bu durum topakların kararlılığına bağlı olarak değişebilir. Topakların kararlılığı onların yapısal ve elektronik özellikleri incelenerek anlaşılabilir.

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Temel Kavramlar

21. yüzyılda dünyamız, mevcut enerji kaynaklarının giderek tükenmesiyle yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duymaya başlamıştır. Bu anlamda dünyamızın yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi vazgeçilmez bir hal almaktadır. Günümüzde çevreyi kirletmemesi ve yenilenebilir olması gibi avantajları ile en ileri teknolojinin hidrojen enerjisi olduğu bilim insanları tarafından kabul görmektedir [3]. Hidrojen enerjisinin üretilmesi kadar gerektiğinde kullanılmak üzere depolanması da önemlidir.

Günümüzde hidrojeni depolamak için pek çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları sıkıştırılmış gaz, düşük sıcaklıklarda sıvı, nanotüpler ve metal hidrürler olarak sayılabilir. (i) Sıkıştırılmış gaz yönteminde ağırlıkça %1-7 oranında hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojen oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı (800 bar) çelik tanklarda sıkıştırılmaktadır. Fakat yüksek basınçlı ortamlarda çalışıldığı için tehlikeli durumlar oluşabilmektedir. Ayrıca hidrojeni tanklara sıkıştırma işlemi yüksek enerji gerektirmektedir [4]. Bu depolama yöntemindeki en büyük sorun ise çelik tüplerin kendi ağırlıklarıdır. (ii) Hidrojenin sıvılaştırılarak depolanması yönteminde ağırlıkça %16 oranında hidrojen depolanabilmektedir. Ayrıca hidrojen $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 K) gibi çok düşük bir sıcaklıkta sıvılaşmaktadır. Fakat hidrojeni bu sıcaklığa kadar soğutarak sıvılaştırma işlemi için çok yüksek bir enerjiye ihtiyaç vardır. Bunun yanında hidrojeni iyi bir izolasyon ile bu sıcaklıklarda sabit tutmak gerekmektedir. Bu yöntemle sıkıştırılmış gaz yöntemine göre daha düşük basınçlarda çalışıldığı için daha güvenilirdir. Hidrojenin sıvı olarak depolanması sonucu sıkıştırılmış gaz yöntemine göre ağırlık sorunu çözülmektedir. Fakat bu yöntemdeki sorunlardan biri tankın hacminin ve maliyetinin yükselmesidir

[5]. Diğer bir sorun ise, hidrojenin gaz haline geçmesi ile oluşan kayıplardır. Günümüzde bu şartlar altında sıvı hidrojen uzun mesafeli uçaklarda ve uzay araçlarında kullanılmasına rağmen kara araçlarında kullanımı avantajlı değildir. (iii) Hidrojen, gaz veya sıvı olarak saf halde uygun çelik tanklarda depolanabileceği gibi nanotüpler de depolanabilmektedir. Bu yöntem ile nanotüplerin cinsine (tek ya da çok duvarlı), kapalı veya açık olmasına ve ölçülerine (çapı ve uzunluğu) göre %14-20 oranında hidrojen depolanabilmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır [6]. Fakat gelecekte ucuz üretim yöntemlerinin gelişmesine bağlı olarak yaygın bir şekilde kullanımı mümkün hale gelebilir. (iv) Metal hidrürler ile depolama yöntemi ise çalışma sıcaklıklarına bağlı olarak iki şekilde yapılabilir. İlki; düşük sıcaklıkta hidrür şeklinde depolamadır. Bu yönteme göre %2 oranında hidrojen depolanabilmektedir. Üzerinde yoğun çalışmalar yapılmakta olan düşük sıcaklıkta hidrürler için en umut verici formlar arasında, Lantan-Nikel (LaNi_3), Demir-Titanyum (FeTi) ve Magnezyum-Nikel (Mg_2Ni) metalleri sayılabilir. Bu metaller; LaNi_3H_6 , FeTiH_2 ve Mg_2NiH_4 şeklinde hidrojen depolayabilirler [7]. Bu malzemeler ile hidrojen depolamanın olumsuz yanı ise ideal depolama kapasitesine sahip olmamasıdır. Çünkü Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bölümü'nün (U.S. DOE) 2015 yılı hedeflerine göre en iyi depolama için gerekli koşullar içerisinde hidrojen depolama kapasitesinin en az %5.5 civarında olması gerektiği rapor edilmektedir [8]. İkincisi; yüksek sıcaklıkta hidrür şeklinde depolama yöntemidir. Bu depolama yönteminde kullanılacak metale göre yüksek oranlarda hidrojen depolanabilmektedir. Bu yöntemin kullanışlı olarak hidrojen depolayabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir. Günümüzde malzemenin özellikle yüksek oranda hidrojeni depolaması, depoladığı hidrojeni serbest bırakabilmesi, hafif ve maliyeti uygun olması önemlidir.

Bir malzemenin hidrojen ile girdiği tepkime sonrasında elde edilen bileşiğine hidrür adı verilir. Metal hidrürler, uygun şartlarda ısıtıldıklarında depoladıkları hidrojeni serbest bırakırlar ($\text{M} + (\text{x}/2) \text{H}_2 \leftrightarrow \text{MH}_x + \text{enerji}$). Buna göre hidrür tepkimesinde egzotermik yani dışarıya ısı veren bir durum gerçekleşir. Ayrıca bu tepkime tersinirdir. Bu yüzden hidrürlere belli bir enerji verildiğinde depoladıkları hidrojeni serbest bırakırlar. Yüksek sıcaklıkta metal hidrür depolama yöntemleri 30-55 bar

gibi düşük basınçlarda çalışır. Bu sebeple diğer depolama yöntemlerine göre daha güvenilirdir ve hidrojen depolama yöntemleri arasında en umut vaat edici yöntemdir.

1.2. Literatür Çalışması

Hidrojen depolama birimlerinin yüksek oranda hidrojen depolama kapasitesi yanında düşük sıcaklık ve enerji değerlerinde hidrojen kopmalarına sahip olması da oldukça önemlidir. Hidrojen depolama birimlerinde düşük atom numaralı elementler tercih edilerek formlardaki hidrojenin kütlece yüzdesinin arttırıldığı üzerine çok sayıda çalışma rapor edilmiştir [9–18]. Hidrojenin depolandığı birimlerden kopması üzerine gerçekleştirilmiş deneysel çalışmalar, en ideal hidrojen kopma değerlerinin 1-10 atm hidrojen basıncı ve 25-120 °C sıcaklık olduğunu göstermektedir [19–21]. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda, bir yapıdan hidrojen molekülü kopmasının gerçekleşebilmesi için ideal enerji değerinin 38-51 kJ/mol (0.2-0.6 kcal/mol) arasında olması gerektiği rapor edilmiştir [22–24].

Lityum hidrür (LiH ile %12.7), bor hidrür (BH₄ ile %27.2) ve alüminyum hidrür (AlH₄ ile %13) formları, yapısında lityum, bor ve alüminyum gibi hafif elementleri ihtiva eden ağırlıkça yüksek oranda hidrojen depolayabilen umut verici iki bileşenli hidrürler arasında sayılabilir. Lityum, bor ve alüminyum elementlerinin yüksek oranda hidrojen depolama kapasitelerine karşılık, yüksek sıcaklıklarda (>300 °C) hidrojen kopmasına sahip olmaları ise önemli bir dezavantajdır [18]. Ancak son zamanlarda bazı metal hidrürlere katkı edilen alüminyum atomunun, hidrojen kopması için gerekli sıcaklık değerlerini 150 °C'nin altına düşürdüğü rapor edilmektedir [25–30]. Daha verimli malzemelerin bulunabilmesi için farklı metal hidrürler üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Literatürde iki bileşenli formların yanı sıra üç ya da daha fazla bileşenli genellikle Li, Na, B, Mg, Ca ve Al gibi hafif kütleli ve yüksek oranda hidrojen kapasitelerine sahip olan LiBH_n, LiAlH_n, NaBH_n, NaAlH_n, LiAlH_n ve LiBAIH_n gibi farklı hidrür formları da araştırılmaktadır [22, 25–27, 29, 31–69].

Lityum hidrür topaklarının yapısal ve elektronik özellikleri üzerine literatürde gerçekleştirilmiş çok sayıda teorik ve deneysel çalışma bulunmaktadır. Bu

çalışmaların tamamında farklı büyüklüklerdeki nötral ve katyonik formlar incelenmiştir. Bu çalışmalarda nötral olanlar; Li_nH_m ($m \leq n \leq 4$) topakları [70], $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}$ ($n=2-6$) topakları [71], Li_nH_m ($n=1-30$, $m \leq n$) topakları [72], katyonik olanlar; Li_nH_m ($n \leq 22$, $m \geq 6$ ve $n-m > 3$) topakları [73], $(\text{LiH}_n)\text{Li}_m$ ($m=0,1$ ve 3 ; $n \leq 15$) topakları [74], hem nötral hem de katyonik olanlar ise; nötral Li_nH_n ve katyonik $\text{Li}_{n+1}\text{H}_n$ ($n=1-7$) ve $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}$ topakları [75], nötral Li_nH ($n=1-7$) ve katyonik Li_nH_2 ($n=2-6$) topakları [76] olarak sayılabilir. Bu çalışmalarda sınırlı sayıda hidrojen atomu ihtiva eden nötral ve katyonik Li_nH_m ($n, m > 4$) topaklarının genellikle geometrileri, bağlanma enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları gibi bazı yapısal ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca hidrojen kopmaları için gerekli enerjiler üzerine ise çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır [73,74]. Bu konuda gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, bunların daha çok araştırmacı tarafından seçilen formlara hidrojenin elle rastgele bağlanması şeklinde olduğu görülmektedir. En iyi bilgilerimiz dahilinde nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için hidrojen atomlarının sayısının sistematik artırılması sonrasında topağın yapısal ve elektronik özellikleri üzerine herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Aynı grup elementi olan alüminyum ve bor atomu, hidrojen atomları ile çoklu bağ yapma eğilimine sahiptir. Bu sebeple alüminyum hidrür [77–81] ve bor hidrür [82–90] topakları literatürde yoğun olarak çalışılmaktadır. Fakat şimdiye kadar gerçekleştirilen çok sayıda çalışmaya rağmen formlardan ideal enerji aralıklarında hidrojen kopması üzerine tatmin edici sonuçlara ulaşamamıştır. Bu anlamda hem yüksek oranda hidrojen kapasitesine hemde düşük sıcaklık ve enerji aralıklarında hidrojen kopmasına uygun, daha verimli formların bulunması gerekmektedir. Bor atomunun yüksek oranda hidrojen depolayabilmesi, alüminyum atomunun ise hem hidrojen depolayabilmesi hem de düşük sıcaklıklarda hidrojen kopmasına olan etkisi sebebiyle bu çalışmada bor ve alüminyum atomu temsilci materyaller olarak seçilmiştir. Literatürde alüminyum bor topaklarının hidrojen depolaması üzerine gerçekleştirilmiş az sayıda çalışma bulunmaktadır [91–103]. Bu çalışmalar, genellikle ya tek form şeklinde ($\text{AlB}_4\text{H}_{11}$ ve $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$) [91–94] ya da sınırlı sayıda hidrojen atomundan oluşan formlar şeklinde ($\text{Al}(\text{BH}_4)_n$, ($n=1-4$); BAl_2H_n , ($n=3-6$);

B_2AlH_n , ($n=3-6$); $BA_{12}H_{2n}$, ($n=1-6$)) [95–99] geometri ve bağ uzunlukları gibi yapısal özelliklerin araştırılmasını temel almaktadır. Bunun yanı sıra topaklardan hidrojen kopması için gerekli enerjiler üzerine çok az sayıda çalışmaya rastlanmıştır [100–103]. Bu konuda gerçekleştirilen çalışmalarda da hidrojenin topaklara elle rastgele bağlanması şeklinde gerçekleştirildiği görülmektedir. En iyi bilgilerimiz dahilinde nötral AlB_3H_{2n} , $Al_2B_2H_{2n}$ ve Al_3BH_{2n} , $n=0-6$ topaklarının yapısal ve elektronik özelliklerinin yanında moleküler orbital analizleri üzerine herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Bu tez çalışmasının ilk kısmında iki bileşenli lityum hidrür topakları, ikinci kısmında ise üç bileşenli alüminyum bor hidrür topakları incelenecektir. Bunlar için olasılıklı arama yöntemi kullanılarak, çalışılacak formların potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki tüm izomerleri elde edilecektir. İlk olarak nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının en kararlı izomerleri için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, ikincil fark enerjisi, Li-H ortalama en yakın bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektrofili indeksi incelenecektir. 3. bölümde bu çalışmaların sonuçları rapor edilecektir. İkinci olarak ise nötral AlB_3H_{2n} , $Al_2B_2H_{2n}$ ve Al_3BH_{2n} ($n=0-6$) (bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması sonucu) topaklarının en kararlı izomerleri için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, ikincil fark enerjisi, atomlar arası ortalama bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, HOMO-LUMO enerji aralığı ve AdNDP analizi incelenecektir. 4. bölümde bu çalışmaların sonuçları rapor edilecektir. 5. bölümde ise yapılan çalışmalar özetlenerek elde edilen sonuçların tartışması yapılacaktır.

2. BÖLÜM

YÖNTEM

Atom topakları hem deneysel hem de teorik olarak incelenebilmektedir [104, 105]. Deneysel yöntemler ile bir formun yapısal, elektronik ve spektroskopik birçok özelliği incelenebilir fakat bunlar belli sınırlar çerçevesinde yapılabilir. Deneysel olarak bir formun herhangi bir özelliğini incelemek çok pahalı ve zaman aldığından dolayı bu süreci bilgisayar programları ile gerçekleştirmek daha ekonomiktir [106].

Deneysel çalışmaları desteklemek ya da öngöründe bulunabilmek için teorik yöntemler kullanılmaktadır. Topak ve moleküllerin yapısını inceleyebilmek için üç çeşit teorik yöntem bulunmaktadır. Bunlar; klasik mekanik kanunlarını temel alan moleküler mekanik yöntemler, kuantum mekaniği kanunlarını temel alan yarı deneysel ve ab-initio yöntemleridir. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak teorik yöntemler de hızla gelişmiş ve bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır [107].

2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler, molekülü birbirlerine yaylarla bağlanmış atomlar olarak kabul eder ve sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kanunlar ile tanımlar. Çekirdek arasındaki etkileşimlere dayanan hesaplamaları dikkate alırken elektronlar göz ardı edilir. Bu tür yöntemler ile milyonlarca atom ihtiva eden sistemler için hesaplamalar doğru bir şekilde gerçekleştirilebilirken, elektronlar arası etkileşimlerin baskın olduğu sistemlerde doğru sonuçlar alınamaz. Bu tür yöntemlere Amber, Charm ve Hyperchem gibi paket programları örnek verilebilir. Bu yöntemleri temel alan programlar oldukça hızlı

sonuç üretmektedir. Bu tür hesaplamalarla, enzimler ve proteinler gibi çok sayıda atom içeren sistemlerin özellikleri hesaplanabilir [108]. Bu yöntemlerin en büyük dezavantajı ise sisteme ait elektronik özellikler hakkında bilgi vermemeleridir.

2.2. Yarı-Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, deneylerde elde edilen bazı parametreleri teorik hesaplamalarda kullanarak Schrödinger denklemine yaklaşık çözümler önerir ve kuantum mekanik kanunları temel alır. Bu yöntemler, ab-initio yöntemlerinin yetersiz kaldığı makro moleküler hesaplamalarda, deneysel veriler ile uyumlu ve oldukça hızlı hesaplamalar gerçekleştirilebilmektedir. Böylece çok küçük sistemler için kullanılabildikleri gibi büyük sistemler için de kullanılabirler [107]. Ayrıca daha az veriye ihtiyaç duymaktadırlar. Fakat deneysel parametreler ve ab-initio yöntemlerine gereksinim duymalarının yanında ab-initio yöntemleri gibi kesin sonuç vermemeleri bu yöntemlerin dezavantajlarından biridir.

2.3. Ab-Initio Yöntemleri

Ab-initio “baştan, başlangıçtan itibaren” anlamına gelir ve deneysel verilerin kullanılmadığı (ışık hızı, planck sabiti, elektronların ve çekirdeğin kütlesi dışında) teorik ilkeler üzerine kurulan kuantum kimyasal hesaplamalara denir. Bu yöntemler, genellikle karmaşık bir fonksiyonun daha basit fonksiyonlara indirgenmesi gibi matematiksel yaklaşımları kullanır. Ayrıca bu yöntemler, yarı deneysel yöntemlerde olduğu gibi kuantum mekaniği kanunlarını temel alır.

Ab-initio metotlarının temeli 1928-1958 yılları arasında Hartree, Slater, Fock, Roothaan ve Hall’un yaptığı çalışmaları kapsamaktadır. Hartree, çok elektronlu sistemlerin elektronları için bireysel olarak tek elektron dalga denklemlerini yazmış ve bu denklemleri Öz Uyumlu Alan (Self Consistent Field, SCF) yöntemiyle çözmüştür [109, 110]. Sonra Slater, çok elektronlu sistemlerin tam dalga fonksiyonlarını Slater determinant dalga fonksiyonları olarak yazmıştır [111, 112]. Daha sonra Fock; Hartree ve Slater’in yaptığı çalışmaları sistematik bir şekilde birleştirerek Hartree-Fock (HF) denklemlerini oluşturmuştur [113, 114]. Son

olarak, Roothaan ve Hall tarafından moleküler orbitaller, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu olarak yazılarak HF denklemlerinin analitik çözümleri yapılmıştır [115, 116]. Ardı ardına yapılan bu sistematik çalışmaların birleşimi HF metodunu ortaya çıkarmıştır. Fakat bu metot, elektron korelasyon etkilerini dikkate almadığı için bugüne kadar birçok yeni metodun geliştirilmesine sebep olmuştur [117]. Ab-initio olarak adlandırılan Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi (Moller-Plesset Perturbation Theory, MP) [118, 119], Konfigürasyon Etkileşmeleri Metodu (Configuration Interaction, CI) [120, 121] ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) yöntemlerinin tamamı HF yöntemini temel almaktadır [122, 123].

Kuantum mekaniği ile herhangi bir formun enerjisini ve buna bağlı olarak diğer fiziksel özelliklerini tayin edebilmek için Schrödinger denklemini çözmek gerekir. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

ile verilir. (2.1) denkleminde H sistemin toplam enerji operatörü, E ise Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilen özdeğer olup sistemin toplam enerjisi olarak ifade edilir. ψ , sistemdeki çekirdek ve elektronları tanımlayan dalga fonksiyonu olup,

$$\psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (2.2)$$

şeklinde verilebilir. Schrödinger denklemi hidrojen ve benzer atom tipleri (H, H_2^+ , Li^{+2} ...) için analitik olarak çözülebilmiştir. Fakat çok elektronlu atomlar ve moleküller için tam olarak çözümleyebilmek şu an için imkânsızdır. Bunu gerçekleştirebilmek için çeşitli ihmaller ve yaklaşımlar yapılması gerekmektedir. Günümüzde bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi ile büyük moleküler sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek mümkün hale gelmiştir. Moleküler sistemlerde elektronların hareketi tanımlanırken ψ dalga fonksiyonları kullanılır. ψ , matematiksel olarak atomik orbitallerin (ϕ) doğrusal bileşimi şeklinde denklem (2.2)'deki gibi yazılır ve bu yöntemle atomik orbitallerin lineer bileşimi ilkesi (Linear

Combination of Atomic Orbitals, LCAO) denir.

Elektronik yapı hesaplamalarında sistemler tek ve çok elektronlu sistemler olmak üzere iki grup olarak sınıflandırılabilir.

Tek elektronlu sistemler: Tek elektronlu sistemler için Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü mümkündür. (2.2) denklemi, (2.1) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\sum_v c_v (H - E) \phi_v = 0 \quad (2.3)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik ϕ_μ atomik orbitaliyle çarpılıp integrali alındığında,

$$\sum_v c_v \int \phi_\mu (H - E) \phi_v dv = 0 \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu işlem enerji operatörleri için de gerçekleştirilirse,

$$H_{\mu v} = \int \phi_\mu H \phi_v dv \quad (2.5)$$

$$\int \phi_\mu E \phi_v dv = E \int \phi_\mu \phi_v dv = E S_{\mu v} \quad (2.6)$$

eşitlikleri elde edilebilir. (2.3) denkleminin son hali ise aşağıdaki denklemler ile verilebilir.

$$\sum_v c_v (H_{\mu v} - E S_{\mu v}) = 0 \quad (2.7)$$

$$|H_{\mu v} - E S_{\mu v}| = 0 \quad (2.8)$$

(2.7) ve (2.8) denklemlerine sırasıyla seküler eşitlik ve seküler determinant denklemleri denir. $H_{\mu v}$ ve $S_{\mu v}$ terimleri tek elektron integralleridir. Bu determinantın çözümü sonrasında H, H_2^+ , Li^{+2} vs. gibi tek elektronlu sistemlerin enerjileri hesaplanabilir [124].

Çok elektronlu sistemler: Moleküler bir sistemdeki elektronların hareketini incelemek için elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimlerini dikkate almak gerekmektedir. Bu terimler Schrödinger denklemi içerisinde potansiyel enerji ifadesi olarak tanımlanmalıdır. Bunun yanı sıra çekirdek ve elektronların kinetik enerji operatörleri ile onların orbital ve spin hareketlerinden oluşan manyetik moment etkileşimleri de dikkate alınmalıdır. Bu sebeple Schrödinger denklemine bazı yaklaşımlar yaparak doğruya yakın çözümler getirilmelidir. Bu yöntemlerden biri daha önce belirtildiği gibi LCAO yöntemidir. Bu yöntem, moleküler spin orbitallerini tek elektron moleküler spin orbitallerinin doğrusal bileşimi olarak ifade eder ve çok uygun moleküler orbital dalga fonksiyonları verir. Diğer yöntem ise Born-Oppenheimer yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, çekirdeklerin elektronlara göre daha yavaş hareket ettiğini kabul eder. Böylece Schrödinger denklemi, çekirdek koordinatlarına bağlı bir denklem ve elektron koordinatlarına bağlı bir denklem olarak ikiye ayrılabilir [125]. Sonuç olarak bu yaklaşımlar ve bazı kısaltmalar sonrasında moleküler sistemin Hamiltonyen operatörü,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{\mu_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > 0} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

ile verilir. (2.9) denklemindeki çekirdekler (α ve β), elektronlar ise (i ve j) ile gösterilmektedir. Denklemindeki ilk terim çekirdeklerin kinetik enerji operatörü, ikinci terim elektronların kinetik enerji operatörü, üçüncü terim çekirdekler arasındaki itmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörü, dördüncü terim çekirdekler ve elektronlar arasındaki çekimi temsil eden potansiyel enerji operatörü, beşinci terim ise elektronlar arasındaki itmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörüdür. Böylece Hamiltonyen kısaca,

$$\hat{H} = T_c + T_e + V_{cc} + V_{ce} + V_{ee} \quad (2.10)$$

denklemi ile tanımlanabilir. Born-Oppenheimer yaklaşımı ile çekirdeklerin konumları sabit olarak düşünüldüğünden Hamiltonyen’de iki sadeleştirme

yapılabilir. Birincisi, çekirdekler hareket etmediğinden çekirdek kinetik enerji operatörleri ihmal edilebilir. İkincisi ise r_α ve r_β operatörleri yer değiştirebilir olduğundan çekirdekler arası potansiyel enerji operatörleri ihmal edilebilir. Böylelikle (2.9) ya da (2.10) denklemlerindeki birinci ve üçüncü terim ihmal edilebilir. Bu ihmallerin ardından elektronik Hamiltonyen,

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

ile verilebilir [124]. Hamiltonyen denkleminin çözümü oldukça karmaşık olup bilgisayar programları aracılığı ile Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bu hesaplamaların tümüne elektronik yapı hesaplamaları denir.

2.3.1. Hatree-Fock (HF) Teorisi

HF teorisi elektronik yapı hesaplamalarının temelini oluşturur [120]. N tane elektron içeren bir sistemin enerji ve diğer özellikleri, o sistemin dalga fonksiyonu ve Hamiltonyen operatörünün bilinmesini gerektirir.

HF teorisinde incelenen sistemdeki elektronların spin yönelimleri açık ve kapalı kabuk şeklinde ikiye ayrılır. Eğer bir sistemde orbitallerin tümü zıt spinli iki elektrondan oluşuyorsa sistem kapalı kabuk yapıya sahiptir. Eğer eşleşmemiş en az bir elektron içeriyorsa sistem açık kabuk yapıya sahiptir.

Moleküler orbital yaklaşımı, orbitalleri yalnızca elektron koordinatlarına bağlı tek elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak düşünür. Böylece dalga fonksiyonu,

$$\psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \Phi_3(r_3) \dots \quad (2.12)$$

ile verilebilir. N elektronlu moleküler bir sistemde tek elektron moleküler spin orbitalleri,

$$\Phi_{1(1)} = \Phi_{1\alpha_1} \text{ ya da } \Phi_{1(1)} = \Phi_{1\beta_1}, \quad \Phi_{2(1)} = \Phi_{2\alpha_1} \text{ ya da } \Phi_{2(1)} = \Phi_{2\beta_1} \quad (2.13)$$

$$\Phi_{1(2)} = \Phi_{1\alpha_2} \text{ ya da } \Phi_{1(2)} = \Phi_{1\beta_2}, \quad \Phi_{2(2)} = \Phi_{2\alpha_2} \text{ ya da } \Phi_{2(2)} = \Phi_{2\beta_2} \quad (2.14)$$

şeklinde verilir ve Slater determinanı ile tanımlanır. α yukarı spinli elektronları, β ise aşağı spinli elektronları ifade eder. HF teorisinde N elektronlu bir sistemin dalga fonksiyonu,

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_{1\alpha_1} & \Phi_{1\beta_1} & \Phi_{2\alpha_1} & \dots & \Phi_{N\beta_1} \\ \Phi_{1\alpha_2} & \Phi_{1\beta_2} & \Phi_{2\alpha_2} & \dots & \Phi_{N\beta_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Phi_{1\alpha_N} & \Phi_{1\beta_N} & \Phi_{2\alpha_N} & \dots & \Phi_{N\beta_N} \end{vmatrix} \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanabilir. (2.15) denklemindeki determinantın her bir satırı N elektronlu moleküler bir sistemdeki N tane tek elektron moleküler spin orbitalinin olası elektron yerleşimini belirtir. Determinantın dışında kalan terim ise normalizasyon sabitidir.

HF teorisinde sistemi oluşturan her bir elektron, diğer elektronların oluşturduğu bir elektrik alan içinde hareket ettiğini kabul eder. Ardından elektronlar arasındaki etkileşmelerin ortalaması alınarak bir elektrik alan oluşturulur. Böylece N elektronlu sistemdeki her bir elektron sadece kendi dalga fonksiyonu (tek elektron dalga fonksiyonu) ile tanımlanır. Ayrıca diğer N-1 elektron ve çekirdeğin oluşturduğu elektrik alan içinde hareket eder. Diğer elektronların etkisi sadece potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlanır. Moleküler spin orbitalleri (ψ_i), tek elektron moleküler spin orbitallerinin (tek elektron dalga fonksiyonlarının, Φ_μ) lineer bileşimi olarak ifade edilir ve

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \Phi_\mu \quad (2.16)$$

ile verilir. Moleküler spin orbitaller, hidrojen benzeri orbitaller gibi tanımlanır. Böylece (2.16) eşitliğinin sağ tarafındaki tek elektron moleküler spin orbitalleri (Φ_μ), Slater tipi orbitaller (STO) ve Gaussian tipi orbitaller (GTO) olarak ifade edilir.

$$s_v(r) = e^{-\zeta v|r|} = e^{-\zeta v\sqrt{(x^2+y^2+z^2)}} \quad (2.17)$$

$$g_v(r) = e^{-\zeta v r^2} = e^{-\zeta v (x^2+y^2+z^2)} \quad (2.18)$$

Çekirdek ve elektronlar arasındaki uzaklığı (r) ifade eden üstel terim, H atomu için verilen orbitallerin aynısıdır. STO'lardaki üstel terim, çok merkezli sistemler için iki elektron integrallerini analitik olarak hesaplamayı mümkün kılmadığı için bu orbital tipleri genellikle yarı deneysel yöntemlerde ancak iki atomlu sistemler için doğru sonuç vermektedir. Bunun yanında STO'lar coulomb ve değiş-tokuş etkisi ihmal edilen DFT yöntemlerinde tercih edilir. Gaussian tipi orbitaller, (2.19) ve (2.20) denklemlerindeki üstel terim r^2 'ye bağlı olarak değiştiği için iki elektron integrallerini hesaplamada çok daha etkilidir ve bu sebeple uygulamada daha çok tercih edilir. Kuantum kimyasında tek bir Gaussian fonksiyonu, primitif Gaussian fonksiyonu ya da primitif Gaussian Tipi Orbitalleri (GTO) olarak adlandırılır. Bazı programlarda, kartezyen primitif GTO'lar kullanırken bazılarında ise küresel primitif GTO'lar kullanır [126]. Bu iki temel set sırası ile,

$$g_v(r) = x^k y^m z^n e^{-\zeta v r^2} = x^k y^m z^n e^{-\zeta v (x^2+y^2+z^2)} \quad (2.19)$$

$$g_v(r) = Y_{l,m}(\theta, \phi) r^l e^{-\zeta v r^2} = Y_{l,m}(\theta, \phi) r^l e^{-\zeta v (x^2+y^2+z^2)} \quad (2.20)$$

şeklinde verilir. Ayrıca gaussian tipi temel fonksiyonlar,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g^2 d\tau = 1 \quad (2.21)$$

şeklinde yazılır ve normalizasyon şartını sağlar. Kartezyen ve küresel fonksiyonlar $l=1$ 'e kadar (p fonksiyonu) aynı kalırken $l=2$ ve daha yüksek durumlar (d ve daha sonrası) için biraz farklılık gösterebilir. Kartezyen gaussian atomik fonksiyonları, atomik orbitallere benzer bir şekilde açılal momentum kuantum sayısı (l) olarak k, m ve n terimleri ile belirlenebilir ($l=k+m+n$). Küresel gaussian atomik fonksiyonları da benzer bir şekilde açılal momentum kuantum sayısı (l) ve onun bileşenleri ($m=-l, \dots, l$) ile belirlenebilir.

$$l = 0 \quad \overbrace{\left\{ e^{-\zeta r^2} \right\}}^{\text{Kartezyen ve Kuresel}} \mapsto s \text{ fonksiyonları} \quad (2.22)$$

$$l = 1 \quad \overbrace{\left\{ \begin{array}{c} x e^{-\zeta r^2} \\ y e^{-\zeta r^2} \\ z e^{-\zeta r^2} \end{array} \right\}}^{\text{Kartezyen}} \quad \text{ve} \quad \overbrace{\left\{ \begin{array}{c} Y_{1,-1}(\theta, \phi) r e^{-\zeta r^2} \\ Y_{1,0}(\theta, \phi) r e^{-\zeta r^2} \\ Y_{1,1}(\theta, \phi) r e^{-\zeta r^2} \end{array} \right\}}^{\text{Kuresel}} \mapsto p \text{ fonksiyonları} \quad (2.23)$$

$$l = 2 \quad \overbrace{\left\{ \begin{array}{c} x^2 e^{-\zeta r^2} \\ y^2 e^{-\zeta r^2} \\ z^2 e^{-\zeta r^2} \\ x y e^{-\zeta r^2} \\ x z e^{-\zeta r^2} \\ y z e^{-\zeta r^2} \end{array} \right\}}^{\text{Kartezyen}} \quad \text{ve} \quad \overbrace{\left\{ \begin{array}{c} Y_{2,-2}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,-1}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,0}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,1}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \\ Y_{2,2}(\theta, \phi) r^2 e^{-\zeta r^2} \end{array} \right\}}^{\text{Kuresel}} \mapsto d \text{ fonksiyonları} \quad (2.24)$$

Örnek olarak vermek gerekirse; s , p_y ve d_{xy} temel fonksiyonlarının gaussian tipi temel fonksiyonları matematiksel olarak,

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\zeta r^2} \quad (2.25)$$

$$g_{py}(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\zeta r^2} \quad (2.26)$$

$$g_{dxy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right)^{1/4} e^{-\zeta r^2} \quad (2.27)$$

eşitlikleri ile tanımlanabilir [127]. Bu gaussian tipi temel fonksiyonlar, primitif gaussian fonksiyonlar olarak da tanımlanabilmektedir. Örneğin p tipi temel fonksiyon, p tipi gaussian fonksiyonlarının lineer birleşiminden oluşmaktadır ve

$$\Phi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (2.28)$$

ile verilmektedir. Bu tip temel fonksiyonlar kısaltılmış (contracted) gaussian fonksiyonlar olarak da tanımlanır. Bu eşitlikler birleştirildiğinde bir temel set olarak genellikle aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.29)$$

Elektronik yapı hesaplamalarında kullanılan temel setler diferansiyel denklemleri çözmek için kullanılan matematiksel yöntemlerdir. Moleküler bir sistemde, moleküler orbitallerin oluşturulması için temel setlere ihtiyaç duyulur. Moleküler sistemdeki her bir atom bir grup temel fonksiyon ile tanımlanır. Başka bir ifadeyle; molekülü oluşturan atomlara ait atomik orbitaller temel fonksiyonlar ile tanımlanır. Temel fonksiyonlar ise STO ve GTO ile tanımlanır. Bu orbitallerin lineer bileşimi ile temel setler elde edilir. Bir temel setteki temel fonksiyon sayısı ne kadar fazla ise yapılan hesaplamalarda o derece doğruya yakın sonuçlar elde edilir. Fakat temel fonksiyon sayısının artması demek daha fazla hesaplama süresi demektir.

Elektronik yapı hesaplamalarında sistemin boyutuna ve elektronun bulunduğu farklı orbitallere göre temel set bulunmaktadır. Temel setler kullanılan temel fonksiyonun büyüklüğüne göre değişir. Temel setler; minimal, split valans, polarize fonksiyonlu, difüz fonksiyonlu ve yüksek açısal momentumlu temel setler olmak üzere beş grupta sınıflandırılabilir.

2.3.1.1. Minimal Temel Setler

Adından da anlaşılacağı üzere minimal temel setler moleküler bir sistemdeki her bir atom için gerekli olan temel fonksiyonların minimum sayısını içerir. STO-3G, STO-4G ve STO-6G bu setlere örnek olarak verilebilir. Örneğin; STO-3G temel seti, metan molekülü (CH_4) için yapılan bir hesaplama düşünüldüğünde 4 tane H atomunun her biri için 1 (H:1s) ve 1 tane C atomu için 5 ($\text{C:1s,2s,2p}_x, 2p_y, 2p_z$) olmak üzere toplamda 9 tane temel fonksiyon kullanır. STO-3G temel setinde her temel fonksiyon 3 tane primitif Gaussian fonksiyonundan oluştuğu için hesaplama esnasında toplam 27 tane primitif Gaussian fonksiyonu kullanılır.

Minimal temel setlerin iki eksik yönü bulunmaktadır. İlki, moleküler bir sistemdeki elektron dağılımının küresel olmayan yönlerini açıklamada; yani molekülü oluşturan atomlara ait bütün temel fonksiyonları ya tek başına küresel (s tipi fonksiyon) ya da tamamını küresel (p tipi fonksiyon) olarak ifade ettiği için yetersiz kalmaktadır. İkincisi ise elektronlar atom çekirdeğinden uzaklaştıkça yük dağılımı bozulduğu için moleküler bağlar arasındaki elektron dağılımını tanımlamada yetersiz kalmaktadır.

2.3.1.2. Split Valans Temel Setler

Minimal temel setlerdeki ilk eksiklik, her bir orbital için temel fonksiyon sayısı artırılarak giderilebilir. Bu eksikliği gidermek için split valans temel setler kullanılır. Split kelime olarak ayırık, bölünmüş anlamlarına gelmektedir. Bu setler valans orbitallerine eklenen fonksiyonların sayısı ile tanımlanır. İkili (double) ve üçlü (triple) zeta temel setleri, valans orbitallerini tanımlanmak için sırasıyla iki ve üç tane temel fonksiyon kullanırlar. Bu temel setler iç kabuk (core) ve valans (valance) orbitalleri olarak iki ayrı temel fonksiyon ile tanımlanır. Bu setler, iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan Gaussian fonksiyonlarının sayısı ile gösterilirler. 3-21G, 6-31G ve 6-311G bu setlere örnek olarak verilebilir. Örneğin; split valans temel seti ile metan molekülü (CH_4) için yapılan bir hesaplamada 4 tane H atomunun her biri için 2 ($\text{H}:1s,1s'$) ve 1 tane C atomu için 9 ($\text{C}:1s,2s,2s',2p_x,2p_y,2p_z,2p_x',2p_y',2p_z'$) olmak üzere toplamda 17 tane temel fonksiyon kullanılır.

2.3.1.3. Polarize Fonksiyonlu Temel Setler

Minimal temel setlerdeki ikinci eksiklik, bir atomun temel hali için gerekli olan temel fonksiyon dışındaki orbitaller hesaba katılarak giderilebilir. Öte yandan split valans temel setler, orbitalin boyutunun değişmesine olanak sağlarken orbitalin şeklinin değişmesine izin vermez. Polarize temel setler ile hidrojen atomuna p, ağır atomlara (C,N,O...) d, geçiş metallerine (Ti,Cr,Fe...) ise f fonksiyonları eklenerek bu sınırlama ortadan kaldırılmaya çalışılır. Bu temel setlere 6-31G* ve 6-31G** örnek olarak verilebilir. Tek yıldız (*) işareti (d), çift yıldız işareti (**) ise (d,p) ile aynı işlevi görmektedir. (d) ağır atomlara d fonksiyonlarının eklendiğini gösterir. (d,p)

ise ağır atomlara d ve hidrojen atomlarına p fonksiyonlarının eklendiğini gösterir. Temel fonksiyon sayısı arttırılarak çoklu polarize temel setler de bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak 6-31G(2d) ve 6-31G(2d,2p) temel setleri verilebilir.

2.3.1.4. Difüz Fonksiyonlu Temel Setler

Elektronların çekirdekten uzaklaşmaları orbitallerin uzayın daha büyük bölgelerine taşınmalarını sağlar. Ortaklaşmamış elektronları olan moleküller, negatif yük içeren sistemler, uyarılmış durumdaki sistemler, radikaller ve düşük iyonizasyon potansiyeline sahip sistemler bunlara en iyi örneklerdir. Difüz fonksiyonlu temel setler s ve p tipi temel fonksiyonların büyük boyutlu alternatifleridir. Bu temel setler “+” ya da “++” ile temsil edilirler. Bunlara 6-31+G(d,p) ve 6-311++G(d,p) temel setleri örnek verilebilir. “+” işareti ağır atomlara, “++” işareti ise hem ağır hem de hidrojen atomuna difüz fonksiyonlarının eklendiğini gösterir.

2.3.1.5. Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler

Difüz fonksiyonlu temel setlerde polarize fonksiyonlarının sayısı arttırılarak yüksek açısal momentumlu temel setler elde edilir. Bu temel setler genellikle HOMO-LUMO enerjileri birbirine çok yakın ve yüksek enerjili moleküller için kullanılır. Ayrıca üçlü zeta temel setlere genellikle difüz ve polarize fonksiyonları eklenerek elde edilir. Örnek olarak 6-311++G(2df,pd) ve 6-311++(3df,2df,p) temel setleri verilebilir. 6-311++G(2df,pd) temel seti, değerlik fonksiyonlarının yanı sıra ağır atomlara 2 tane d ve 1 tane f fonksiyonu ile hidrojen atomuna 1 tane p ve 1 tane d fonksiyonun eklendiğini gösterir. 6-311++(3df,2df,p) temel seti; $Z \geq 11$ (Na ve sonrası) olan atomlara 3 tane d ve 1 tane f, $3 \leq Z \leq 10$ (Li-Ne) arasında bulunan atomlara 2 tane d ve 1 tane f, $1 \leq Z \leq 2$ (hidrojen ve helyum) atomlarına ise bir tane p fonksiyonunun eklendiğini gösterir.

HF teorisinde bir temel sete karşılık gelen moleküler spin orbitallerini (ψ_i) elde edebilmek için (2.29) denklemindeki $c_{\mu i}$ katsayılarının hesaplanması gerekir. Her ψ_i için farklı olan bu katsayıların hesaplanmasında değişim yönteminden yararlanılır. Bu yöntem yaklaşık olarak bulunan ψ_i için hesaplanan moleküler spin orbital

enerjisinin, gerçek moleküler spin orbital enerjisinden büyük olduğunu söyler. Yapılan yaklaşımların doğruluğu ne kadar yüksek ise bulunan moleküler spin orbital enerjisi gerçek değere o kadar yakındır. Matematiksel olarak $c_{\mu i}$ katsayıları moleküler spin orbital enerjisinin en düşük değerini vermelidir. Başka bir ifadeyle yaklaşık olarak hesaplanan moleküler spin orbital enerjisi E' ile gösterilirse bu enerjinin $c_{\mu i}$ katsayılarının her birine göre birinci türevi sıfır olmalıdır. Böylece,

$$\frac{\partial E'}{\partial c_{\mu i}} = 0 \quad (\mu \text{ ve } i \text{ 'nin hepsi için}) \quad (2.30)$$

eşitliği ile verilen ortak çözümlerden bilinmeyen $c_{\mu i}$ katsayılarının sayısı kadar eşitlik türetilir. Eşitliklerin ortak çözümünden bilinmeyen $c_{\mu i}$ katsayılarının değerleri hesaplanır. HF teorisinde tek elektronlu sistemlerde tanımlanan eşitliklere benzer olan eşitlikler elde edilir. Böylece tek elektronlu Schrödinger denklemi için verilen (2.7) denkleminde tanımlanan H operatörü yerine HF operatörü olarak bilinen F terimi kullanılır. HF eşitlikleri Roothaan ve Hall tarafından türetildiği için bu eşitlikler Hatree-Fock-Roothaan (HFR) eşitlikleri olarak bilinir. Çok elektronlu sistemler için N elektrondan oluşan bir formun seküler eşitliği artık (2.7) denkleminde olduğu gibi tek elektron integrallerine değil, iki elektron integrallerine bağlı olarak

$$\sum_{v=1}^N (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $F_{\mu v}$ ve $S_{\mu v}$ terimleri iki elektron integralleridir. ε_i ise, ψ_i moleküler spin orbitalindeki tek elektron enerjisidir. Bu eşitlik NxN matris şeklinde,

$$|F_{\mu v} - \varepsilon S_{\mu v}| = 0 \quad \text{ya da} \quad FC = SC\varepsilon \quad (2.32)$$

eşitliği ile verilir. Burada $F_{\mu v}$ ve $S_{\mu v}$ terimleri ya da F ve S artık Fock ve örtüşme (çakışma) matrisleridir. Bu matris N elektronlu bir sistemin enerjisini hesaplayabilir. (2.30) denklemindeki $c_{\mu i}$ katsayılarından yararlanılarak $F_{\mu v}$ ve $S_{\mu v}$

integralleri hesaplanabilir. $F_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$ integrallerinin hesaplanabilmesi için $F_{\mu\nu}$ ve $S_{\mu\nu}$ matris elemanlarının bilinmesi gerekir. Üç boyutlu uzayda matris elemanları,

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (2.33)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\alpha=1}^N P_{\lambda\alpha} [\mu\nu|\lambda\alpha] - \frac{1}{2} [(\mu\nu|\lambda\alpha)] \quad (2.34)$$

şeklinde tanımlanabilir. $H_{\mu\nu}^{core}$, tek elektron için çekirdek Hamiltonyeni olup,

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int \Phi_{\mu}^*(1) \hat{H}^{core}(1) \Phi_{\nu}(1) dx_1 dy_1 dz_1 \quad (2.35)$$

şeklinde verilebilir. Burada H^{core} terimi, tek elektron kinetik enerji operatörü ve çekirdek-elektron potansiyel enerjisi operatöründen oluşur ve

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.36)$$

ile verilebilir. (2.34) denklemindeki $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ terimi, üç boyutlu uzay için $\Phi_{\mu}\Phi_{\nu}(1)$ ve $\Phi_{\lambda}\Phi_{\sigma}(2)$ dağılımına sahip iki elektron arasındaki itmeyi temsil eden iki elektron itme integralidir ve

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \Phi_{\mu}^*(1) \Phi_{\nu}(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \Phi_{\lambda}^*(2) \Phi_{\sigma}(2) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (2.37)$$

şeklinde yazılır. (2.34) denklemindeki $P_{\lambda\alpha}$ terimi ise tek elektron yoğunluk matrisi olarak ifade edilir ve

$$P_{\lambda\alpha} = 2 \sum_{i=1}^{dolu} c_{\lambda i}^* c_{\alpha i} \quad (2.38)$$

ile tanımlanabilir. Burada sadece dolu moleküler spin orbitallerin katsayıları dikkate alınır. Her bir moleküler spin orbitalinde iki elektron olduğu için tek elektron

yoğunluk matrisi iki ile çarpılır. N elektronlu bir sistem için elektronik enerji (E^{ee}) ve çekirdekler arasındaki itme enerjisi (E^{HF}),

$$E^{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \sum_{v=1}^N P_{\mu v} (F_{\mu v} + H_{\mu v}^{core}) \quad (2.39)$$

$$E^{HF} = \sum_A^M \sum_B^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.40)$$

ile verilir. Böylece N elektron içeren moleküler bir sistemin toplam enerjisi,

$$E^{toplamlam} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=i}^N \sum_{v=1}^N P_{\mu v} (F_{\mu v} + H_{\mu v}^{core}) + \sum_A^M \sum_B^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.41)$$

şeklinde yazılabilir. (2.32) denkleminde tanımlanan Fock (F) ve katsayı matrisi (C), NxN kare matrisidir. ε ise sistemdeki her bir elektrona ait moleküler spin orbitallerindeki tek elektron enerjilerinden oluşan köşegen matrisidir. Bu eşitliğin her iki tarafı $c_{\mu i}$ katsayılarına bağlı olduğu için lineer değildir ve bu problemi çözmek için iterasyon (SCF) yöntemi kullanılır.

Başlangıç olarak C için kaba bir tahmin yapılarak moleküler orbital dalga fonksiyonları seçilir. Bu seçilen moleküler orbital kümelerinden iki elektron integralleri ($F_{\mu v}$ ve $S_{\mu v}$), örtüşme matrisi (S) ve yoğunluk matrisi (P) hesaplanarak Fock matrisi elde edilir. Fock matrisi çözülerek yeni moleküler orbital bir küme bulunur. Bu küme için tek elektron enerjisi (ε) (2.32) denklemindeki seküler eşitlik kullanılarak hesaplanır. Ardışık iki hesaplama arasında önemli bir fark kalmayınca kadar iterasyon işlemine devam edilir. Katsayı matrisi (C) ile tek elektron enerjisi (ε)'nin çözümü kendisi ile uyumlu oluncaya kadar geçen sürece SCF denilmektedir.

Şimdiye kadar tanımlanan eşitlikler kapalı kabuk sistemler için geçerlidir. Bu tür sistemler tüm dolu moleküler spin orbitallerinde zıt spinli iki elektron içeren sistemler ile sınırlandırılmıştır. Bu nedenle HF teorisiyle yapılan hesaplamalar Restricted Hartree-Fock (RHF) olarak adlandırılmaktadır. Kapalı kabuğa sahip sistemlerde her elektron çifti için bir tane moleküler spin orbitali (ψ_i) tanımlanırken açık kabuğa sahip sistemlerde (Unrestricted Hartree-Fock, UHF) spin yönelmelerine (σ ve β)

bağlı olarak iki farklı moleküler spin orbitali (ψ_i^σ ve ψ_i^β) tanımlanır. Buna göre açık kabuk sistemlerde σ ve β spin yönelimlerine bağlı olarak yazılan yeni eşitlikler kapalı kabuk sistemlere benzer olarak

$$\psi_i^\alpha = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\alpha \Phi_\mu \quad ve \quad \psi_i^\beta = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i}^\beta \Phi_\mu \quad (2.42)$$

$$\sum_{v=i}^N (F_{\mu v}^\alpha - \varepsilon_i^\alpha S_{\mu v}) c_{\mu i}^\alpha = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.43)$$

$$\sum_{v=i}^N (F_{\mu v}^\beta - \varepsilon_i^\beta S_{\mu v}) c_{\mu i}^\beta = 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.44)$$

$$F_{\mu v}^\alpha = H_{\mu v}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \left[(P_{\lambda\alpha}^\alpha + P_{\lambda\alpha}^\beta) (\mu v | \lambda \alpha) - P_{\lambda\alpha}^\alpha (\mu v | \lambda \alpha) \right] \quad (2.45)$$

$$F_{\mu v}^\beta = H_{\mu v}^{core} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \left[(P_{\lambda\alpha}^\alpha + P_{\lambda\alpha}^\beta) (\mu v | \lambda \alpha) - P_{\lambda\alpha}^\beta (\mu v | \lambda \alpha) \right] \quad (2.46)$$

$$P_{\lambda\alpha}^\alpha = \sum_{i=1}^{\alpha \text{ dolu}} c_{\mu i}^{\alpha*} c_{v i}^{\alpha*} \quad ve \quad P_{\lambda\alpha}^\beta = \sum_{i=1}^{\beta \text{ dolu}} c_{\mu i}^{\beta*} c_{v i}^{\beta*} \quad (2.47)$$

denklemleri ile verilebilir [124].

HF teorisi, moleküler bir sistemdeki zıt spinli elektronların hareketleri arasındaki ilişkiyi açıklamada yetersiz kalmaktadır. Halbuki elektronlar diğer elektronların hareketlerini etkiler. HF teorisi, bu etkiyi ortalama bir etki olarak kabul edip her bir elektronu dikkate almasına rağmen elektron çiftlerinin anlık etkileşimlerini dikkate almaz. Elektron korelasyonu dikkate alındığında elektronların birbirleriyle etkileşiminden kaynaklanan ek bir enerji ortaya çıkar ve bu enerjiye korelasyon enerjisi denir. Korelasyon enerjisi, HF teorisi sonrası yöntemler olarak bilinen Möller-Plesset Pertürbasyon Teorileri ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile hesaba katılmaktadır. Bu yöntemler HF teorisini temel alarak hesaplamalarına devam eder.

2.3.2. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorileri

Möller-Plesset Pertürbasyon (MP) teorileri, HF teorisi sonrasında Möller ve Plesset tarafından elektron korelasyonu hesabını göz önünde bulundurmak üzere geliştirilmiştir. Bu teori Schrödinger eşitliğinde verilen Hamiltonyen operatörünü iki kısma ayırarak hesaplamalarına başlar. Pertürbasyon Hamiltonyen'i, HF Hamiltonyen'i ile tam Hamiltonyen arasındaki fark olarak tanımlanır ve

$$H_\lambda = H_0 + \lambda V \quad (2.48)$$

şeklinde verilir. Denklemdaki H_0 tek elektron için Fock işlemcilerinin toplamına eşittir ve pertürbe olmamış HF Hamiltonyen'ini gösterir. λ sabit bir terim olup, V ise düzensizlik operatörü olarak ifade edilir ve potansiyel enerjiye bağlı bir terim değildir. Böylece λV terimi, H_0 'a sistemdeki elektronlar tarafından uygulanan düzensizliği ifade eder. H_0 ve λV ,

$$H_0 = \sum_i F^i \quad (2.49)$$

$$\lambda V = \lambda (H - H_0) \quad (2.50)$$

denklemleri ile verilebilir. λ 'ya bağlı olarak elektronlar arasındaki ilişkileri içeren bir sistemin enerjisi (E_λ) ve dalga fonksiyonu (ψ_λ) tekrar tanımlanır. Sistem için yeniden tanımlanan dalga fonksiyonu ve sistemin toplam enerjisi Schrödinger denkleminde yerine yazılırsa denklemler,

$$\psi_\lambda = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \quad (2.51)$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned}
& (H_0 + \lambda V) (\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots) \\
& = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots) (\psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots) \quad (2.53)
\end{aligned}$$

şeklinde tanımlanabilir. (2.53) denklemindeki $\psi^{(0)}$ HF dalga fonksiyonunu, $E^{(0)}$ ise (2.31) denkleminde tanımlanan tek elektron enerjilerini (ε_i) ifade eder. Bu sebeple birinci dereceden MP teorisi HF enerjisine karşılık gelmektedir. MP teorileri λ 'ya bağlı olarak ikinci dereceden, üçüncü dereceden ve dördüncü dereceden MP teorileri olarak sırasıyla MP2, MP3 ve MP4 şeklinde tanımlanabilirler. Bu teoriler, moleküler sistemler için korelasyon enerjilerini dikkate aldığında HF teorisine göre daha güvenilir sonuçlar elde edebilir ve daha uzun hesaplama süresine ihtiyaç duyar.

2.3.3. Konfigürasyon Etkileşmeleri Metodu

Konfigürasyon Etkileşmeleri (Configuration Interaction, CI) metodu, teorik olarak HF orbitallerine sonsuz sayıda orbital eklenerek dalga fonksiyonlarının uyarılmış olası durumlarına katkısını göz önünde bulundurmak üzere geliştirilmiştir. Bu metot, varyasyonla elde edilen CI sabitlerinin farklı konfigürasyonlardaki daha yüksek enerjili orbitallerini hesaba katar. Bu konfigürasyonlarda Slater determinantlarının çizgisel bileşimlerinin simetrik olduğu varsayılır. Slater determinantları $D(i)$ ile gösterilecek olursa moleküler sistemin tüm simetri durumları üzerinden dalga fonksiyonu toplamı,

$$\psi = \sum_i C_i D_i \quad (2.54)$$

şeklinde bulunur. Bu denklemdeki C_i katsayı, D ise temel durum HF determinantları ve temel durumdan bir ya da daha fazla sayıda elektronun uyarılması ile elde edilen uyarılmış durum determinantlarını içeren bir parametredir. Dolayısıyla metot, orbitallerin yer değiştirme sayısına (yani uyarılma durumuna) göre tek elektron için Singlet (CIS), çift elektron için Doublet (CID), aynı anda tek, çift ve üç elektron için Triplet (CISD(T)), tüm uyarılmış durumlarda ise tam konfigürasyon etkileşimi (Full Configuration Interaction, FCI) şeklinde devam etmektedir. En yaygın

kullanılan metot ise Çok Konfigürasyonlu Öz Uyumlu Alan (Multi Configuration Self Consistent Field, MCSCF) metotudur. Bu metot, tüm HF determinantlarının çizgisel kombinasyonu sayısı kadar moleküler orbital dalga fonksiyonu ile tanımlanır ve dalga fonsiyonu,

$$\psi_{Full\ CI} = a_0\psi_{HF} + \sum_{n>0} a_n\psi_{S,D,T,...}$$

şeklinde verilir. Burada a_n toplam dalga fonksiyonunun enerjisini minimumlaştıran bir sabittir. Bu yöntem aşırı bilgisayar zamanı gerektirdiği için yalnızca çok küçük moleküllere uygulanabilmektedir.

2.3.4. Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi

Yoğunluk Fonsiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT), elektronik yapı ve ab initio hesaplamalarını temel alan yöntemlerin dördüncüsüdür. Teori, bir sistemin tüm özelliklerinin elektron olasılık yoğunluğu ile tanımlanacağını ileri süren Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilmiş bir teoreme dayanır [128]. Hohenberg-Kohn (HK) teoremi olarak bilinen bu teorem, toplam elektronik enerjiyi elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak tanımlar. Böylelikle moleküler sistemin elektronik enerjisi, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak ifade edilir. Yani toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından oluşan tek elektronlu yoğunluklara ayrışır. Tek elektronlu dalga fonksiyonları, HF teorisinde ifade edilen dalga fonksiyonlarına benzemektedir. (2.11) eşitliğinde olduğu gibi HK teoremi, elektronik enerjiyi üç ayrı terimden oluşmak üzere elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu (ρ) olarak tanımlar ve elektronik enerji,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ce}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.55)$$

şeklinde yazılır. $T[\rho]$ kinetik enerji, $V_{ce}[\rho]$ çekirdek elektron potansiyel enerjisi ve $V_{ee}[\rho]$ elektron-elektron itme potansiyel enerjisidir. (2.55) denklemindeki birinci ve ikinci terim (2.11) denkleminde tanımlandığı gibidir. Üçüncü terim ise elektron korelasyonundan gelen katkıyı ve diğer tüm elektron-elektron etkileşimlerini

temsil etmektedir. Bu anlamda DFT yönteminin HF yöntemini temel aldığı net olarak söylenebilir. Bunun yanında HF yöntemiyle değiş-tokuş etkisi iyi olarak hesaplanmasına rağmen korelasyon etkisi ihmal edilmektedir.

HK teoremine göre, (2.55) denklemindeki toplam elektronik enerjinin bulunması için elektron yoğunluğuna bağlı ifadeler kullanılmaktadır. Fakat, dalga fonksiyonunu tanımlamak için bu gerekli bir teorem olmamakla birlikte yüksek doğrulukta dalga fonksiyonunu tanımlamak için de oldukça zordur. SCF yöntemiyle hesaplanan dalga fonksiyonundan elektron yoğunluğunu tanımlamak daha uygun olacağı için Kohn ve Sham tarafından bir teorem geliştirilmiştir [129]. Kohn-Sham (KS) teoremi olarak bilinen bu teoreme göre (2.55) denklemindeki üçüncü terim ikiye ayrılır. Bunlardan ilki elektronlar arasındaki etkileşmelerden kaynaklanan Coulomb itme terimi ($J[\rho]$), ikincisi ise elektronlar arasındaki etkileşmelerin geri kalan kısmı ve değiş-tokuş korelasyon ($E_{xc}[\rho]$) terimidir. Böylece (2.55) eşitliği KS tarafından yeniden tanımlanır ve

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ce}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.56)$$

şeklinde verilebilir. Burada birinci terim birbiriyle etkileşime girmeyen elektronlara ait kinetik enerji terimidir. KS teoreminde etkileşime girmeyen bu elektronların her biri için spin fonksiyonlarına bağlı olarak moleküler spin orbitalleri tanımlanır. Bu orbitallere ise KS orbitalleri (ϕ_i^{KS}) denilmektedir. (2.56) denklemindeki birinci terim

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i (\phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS}) \quad (2.57)$$

ile verilebilmektedir. İkinci terim ise HK teoreminde daha önce tanımlandığı gibi

$$V_{ce}[\rho] = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \rho_r}{r_{i\alpha}} dr \quad (2.58)$$

ile verilir. Üçüncü terim elektronlar arasındaki etkileşmelerden kaynaklanan Coulomb itme terimidir ve

$$J[\rho] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.59)$$

şeklinde yazılır. Burada r_{12} , tek elektronun bulunduğu hacmin yarıçapını gösterir. (2.56) eşitliğinde elektronlar arasındaki etkileşimler yalnızca üçüncü ve dördüncü terimlerle tanımlanmıştır. Toplam enerjiye en fazla katkı ise (2.57), (2.58) ve (2.59) denklemleri ile verilen üç terimden gelmektedir. Dördüncü terimin katkısı küçük olmasına rağmen hesaplanması oldukça güçtür.

DFT hesaplamalarının esas amacı, dördüncü terimi iyi bir şekilde ifade edebilmektir [123, 130]. (2.55) denklemi, (2.56) denkleminde yerine yazılır ise değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.60)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $T[\rho]-T_s[\rho]$ farkı kinetik korelasyon enerjisi, $V_{ee}[\rho]-J[\rho]$ ise Coulomb korelasyon enerjisi olarak tanımlanabilir. KS teoreminde etkileşime girmeyen elektron yoğunluğu (ρ_s) ile molekülün temel durumdaki elektron yoğunluğunun (ρ) eşit olduğu kabul edilir ve

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.61)$$

ile verilir. Bu tanımlamalardan sonra (2.60) denklemindeki değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.62)$$

şeklinde tanımlanabilir. KS teoreminde, KS orbitalleri (ϕ_i^{KS}) değiştirilerek temel durum elektronik enerjisi hesaplanabilir. Sistem için en uygun ϕ_i^{KS} bulunduktan sonra KS orbital enerjisi ε_i^{KS} ,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ce}(r) + v_j(r) + v_{xc}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(r) \quad (2.63)$$

$$v_{ce}(r) = - \sum_A \frac{Z_A}{r_A} \quad (2.64)$$

$$v_j(r) = \int \frac{\rho(r_1)}{|r - r_1|} dr_1 \quad (2.65)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial E_{xc}(r)}{\partial \rho} \quad (2.66)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir. (2.66) denklemindeki v_{xc} , değiş-tokuş korelasyon potansiyelidir ve değiş-tokuş korelasyon enerjisinin elektron olasılık yoğunluğuna göre türevi olarak ifade edilir. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi E_{xc} , değiş-tokuş (E_x) ve korelasyon (E_c) enerjisi olarak iki terime ayrılır ve

$$E_{xc} = E_x + E_c = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr \quad (2.67)$$

şeklinde tanımlanır [107]. Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin tanımlanması için günümüzde üç farklı yaklaşım geliştirilmiştir. Bunlardan ilki Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA), ikincisi Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA), üçüncüsü ise Hibrit Yoğunluk Fonksiyonel yaklaşımıdır.

LDA, düzenli elektron gazı teorisi olarak bilinen bir modeli temel alır ve kapalı kabuğa sahip sistemler için geçerlidir [131,132]. Açık kabuk sistemine sahip sistemler için ise Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (Local Spin Density Approximation, LSDA) geliştirilmiştir. Bu yaklaşımlarda elektron yoğunluğu sabittir ve moleküler bir sistemde yük yoğunluğunun son derece yavaş değiştiği kabul edilir. Açık kabuğa sahip sistemler kapalı kabuğa sahip sistemlerden farklı olarak değiş-tokuş korelasyon enerjisini α ve β spinli elektron için ayrı ayrı elektron olasılık yoğunluğu olarak ifade etmektedir. Kapalı kabuk bir sistem için değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho] dr \quad (2.68)$$

ile verilir. Burada $\varepsilon_{xc}[\rho]$, yoğunluğu ρ olan düzenli elektron gazındaki her bir elektron için değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerinin toplamına eşittir ve

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (2.69)$$

şeklinde verilir. Burada verilen iki terim her bir elektron başına düşen enerjiyi ifade etmektedir. Değiş-tokuş enerji fonksiyoneli,

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho] = -C_x \rho^{1/3} \quad (2.70)$$

şeklinde tanımlanır. Böylece (2.68) denkleminde kapalı kabuk sistemler için değiş-tokuş enerji fonksiyoneline ($\varepsilon_x[\rho]$) bağlı olan değiş-tokuş enerji terimi,

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (2.71)$$

şeklinde yazılır. Açık kabuk bir sistem için değiş-tokuş korelasyon enerjisi ise LDA yaklaşımında tanımlanan eşitliklere benzemesine rağmen α ve β spin yönelimlerine bağlı olarak ayrı ayrı tanımlanabilir ve

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{1/2} C_x \int \left[\rho_\alpha^{4/3}(r) + \rho_\beta^{4/3}(r) \right] dr \quad (2.72)$$

ile verilir. (2.71) ve (2.72) denklemlerinde verilen C_x bir sabit olup,

$$C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.73)$$

şeklinde verilir. Korelasyon enerji fonksiyoneli ise ($\varepsilon_c[\rho]$) Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tarafından tanımlanır [133] ve

$$\varepsilon_c[\rho] = \varepsilon_c^{VWN}[\rho] \quad (2.74)$$

şeklinde yazılır. (2.69) denkleminde korelasyon enerji terimi çekilir ise

$$E_c = E_{xc} - E_x \quad (2.75)$$

denklemini elde edilir. Moleküllerin ayrışma enerjileri ve yapısal özelliklerinin tanımlanabilmesi için LDA yöntemi yeterince doğru sonuçlar vermez. Fakat elektron korelasyon terimine, elektron yoğunluğunun eğimine bağlı düzeltmeler eklenerek daha iyi sonuçlar elde etmek mümkündür. Bu yerel olmayan etkilerin düzeltilmesi için Lee-Yang-Parr parametresi ile Becke'nin değiş-tokuş fonksiyoneli içeren BLYP yöntemleri geliştirilmiştir.

GGA, hem elektron yoğunluğuna hem de elektron yoğunluğunun eğimine bağlı terimler içerir [134,135]. GGA, LDA fonksiyonelleri üzerinde bazı iyileştirmelerde bulunduğu için LDA yöntemlerine göre daha doğru sonuçlar ortaya koymaktadır. GGA yaklaşımında değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonelleri,

$$\varepsilon_{x/c}^{GGA}[\rho] = \varepsilon_{x/c}^{LDA}[\rho] + \Delta\varepsilon_{x/c} \left[\frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}} \right] \quad (2.76)$$

şeklinde tanımlanır. Bu denklemdeki ikinci terim elektron yoğunluğunun değişimine bağlı olarak değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerini içerir. Bu enerji fonksiyonları ise GGA enerji fonksiyonelleri olarak bilinir. Enerji fonksiyonellerine Becke88 (B88) ve Perdew-Wang (PW91), korelasyon fonksiyonellerine Lee-Yang-Parr (LYP) ve Becke96 (B96) örnek olarak verilebilir.

Değiş-tokuş korelasyon enerjisinin tanımlanabilmesi için geliştirilen son yöntem ise hibrit yoğunluk fonksiyonelleri yaklaşımıdır. Bu yöntemde LDA ve GGA yaklaşımlarında ifade edilen elektron yoğunluğuna bağlı değiş-tokuş ve korelasyon enerji fonksiyonellerinin yanında elektronların kendi aralarındaki Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan ve HF yöntemiyle hesaplanan değiş-tokuş enerjisi de hesaba katılır. Böylece değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} (E_{xc}^{HF} + E_{xc}^{DFT}) \quad (2.77)$$

ile verilir. Hibrit fonksiyonelleri kombinasyon seçimine bağlı olarak farklı sembollerle

temsil edilir. En popüler hibrit fonksiyoneli B3LYP sembolü ile temsil edilen Becke tipi üç parametrelili (B3) [136] değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee-Yang-Parr (LYP) [137] korelasyon fonksiyonellerinden oluşur ve

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a) E_x^{LDA} + a E_x^{HF} + b \Delta E_x^{B88} + (1 - c) E_c^{LDA} + c \Delta E_c^{LYP} \quad (2.78)$$

şeklinde yazılır. [138]. Denklemdaki a, b, c parametreleri B3LYP hibrit fonksiyonellerinin oluşumunda değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin katkısını ifade etmektedir. Becke; a, b, c parametrelerini atomizasyon enerjisi, iyonlaşma enerjisi ve proton ilgisi gibi deneysel verilere göre ayarlamış ve onları sırasıyla 0.20, 0.72 ve 0.81 olarak hesaplamıştır [136].

2.4. Hesaplama Yöntemi

Bir formun çok sayıda minimumu bulunabilir. Geometri optimizasyonu esnasında formun mevcut konumuna karşılık gelen minimumu, potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki enerji bariyerini aşamayabilir ve daha çukurda olan başka bir minimuma ulaşmayabilir. Bu sebeple bir formun optimizasyonu sonrasında en düşük enerjiye karşılık gelen global minimuma ulaşmasının da garantisi yoktur. Elektronik yapı hesaplamalarındaki asıl amaç ise global minimumun bulunmasıdır. Bu sebeple bir formun en kararlı yapısını elde edebilmek için bütün olası koordinatlarına karşılık gelen minimumlar göz önünde bulundurulmalıdır [127].

Bir topaktaki atomların sayısı arttıkça mümkün olan izomerlerin sayısı da artmaktadır. Buna çözüm olarak getirilebilecek bilinen en doğru yol, topağın potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki tüm izomerlerini elde etmektir. Bu anlamda literatürde topakların olası izomerlerini bulmak üzere geliştirilmiş bir çok yöntem bulunmaktadır [139, 140]. Bunlardan en çok kullanılanları arasında Genetik Algoritma [141], Monte Carlo [142] ve Stochastic Search [139, 143, 144] yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemler, herhangi bir form için şimdiye kadar görmeye alışık olmadığımız çok farklı geometrik şekiller verebilmektedir. Bu çalışmada incelenen tüm formlar, olasılıklı arama yöntemi (stochastic search method) kullanılarak elde

edilmiştir.

2.4.1. Olasılıklı Arama Yöntemi

Olasılıklı arama yöntemi topakların izomerlerinin bulunabilmesi için ilk kez Saunders tarafından geliştirilmiştir [139]. Yöntem, RHF metodu ve 6-311G temel seti kullanılarak ilk kez C_6 molekülüne uygulanmıştır. Sonuç olarak benzen molekülü haricinde 11 tane izomer elde edilmiştir [139]. Saunders'ın algoritmasına dayalı bilgisayar programı tez danışmanım tarafından yazılmıştır. Program Saunders'ın yaptığı gibi C_6 topağına uygulanmış ve aynı sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, literatürde farklı metotlarda yapılmış çalışmalarda sonuçlarla da programın güvenilirliği kanıtlanmıştır. Daha sonra ise bu tez çalışmasının hesaplamalarına başlanılmıştır.

Olasılıklı arama yöntemi, rastgele sayı kullanımını temel alır. Bu yöntemin uygulanması basit ve hızlıdır. Yöntem, herhangi bir formun tüm atomlarını rastgele hareket ettirerek yeni koordinat dizileri meydana getirir. Bu işlemden sonra formun gerekli şartları sağlaması sonucu Gaussian gibi ab initio kuantum mekaniksel programlar vasıtası ile optimizasyon süreci başlar. Bu işlem yüzlerce kez tekrarlandıktan sonra elde edilen minimumlardan bir tanesinin global minimum olması beklenir.

Yöntem, bir topak büyüklüğü için herhangi bir geometri ile başlayabilir. Daha sonra Gaussian de optimizasyona bırakılır. Elde edilen minimum enerjili topağı öteleme (kick) denilen bir işlem uygulanır. Topaktaki her bir atom rastgele yönlerde ve belirli sınırlamalar içerisinde rastgele bir uzaklığa öteleme işlemiyle hareket ettirilir. Buradaki sınırlama, atomların önceden belirlenen maksimum bir uzaklığa hareket ettirilmesidir. Her bir atom kendinden R uzaklıktaki bir daire içerisinde herhangi bir noktaya ötelemeye zorlanır. Burada R , maksimum öteleme mesafesidir. Atomları bu şekilde rastgele hareket ettirmek oldukça basittir. x , y ve z eksenleri boyunca yer değiştirmeler $-R$ ve $+R$ arasında rastgele değerler ile üretilebilir. Bu şekilde öteleme yapılan her bir atom bir kürenin alanına girer ve burada yapılması gereken tek şey yerdeğiştirme mesafesini hesaplamaktır. Eğer bu mesafe R 'den büyükse bu

öteleme reddedilir ve bu işlem tekrar edilir. Öteleme işleminin karşımıza çıkaracağı üç sonuç vardır. Bunların ilki; yapının eski durumuna geri dönmesidir çünkü öteleme yapılan mesafe küçükse Gaussian programı onu aynı izomer olarak tekrar optimize edecektir. İkincisi, öteleme mesafesi uygun aralıkta ise varolan bağlar kırılıp yeni bağlar elde edilebilir. Optimizasyon sonrasında ise farklı izomerlerin bulunma ihtimaliyeti yüksektir. Üçüncüsü ise yapının ikiye bölünmesidir. Bu durumda bu adım geriye alınıp kick basamağı tekrarlanır. Tüm bu işlemler yeterince tekrarlandığı taktirde muhtemel izomerler elde edilebilir. Burada elde edilen her farklı izomer bir kütüphane dosyasında toplanır.

Yöntemin uygulanmasına gelince, ilk olarak Gaussian formatında bir input dosyası oluşturulur. Bu input dosyası içerisindeki atom koordinatlarına öteleme işlemi uygulanır. Öteleme için gerekli kontrol parametreleri sağlandığı taktirde elde edilen yeni koordinatlar başka bir Gaussian input dosyasına yazılır. Yöntem, hesaplamaya başlayabilmek için Gaussian'ı çağırır ve input dosyasının okunması ile optimizasyon süreci başlar. Yeni formlar bulundukça bunların sonradan yeniden analizinin yapılabilmesi için kütüphane dosyasına taşınır. Eğer aynı formlar oluşursa onları dikkate almadan yeni izomerlerin elde edilmesi beklenir. İstenildiği taktirde farklı öteleme büyüklükleri ile daha farklı izomerler bulunması için aynı işlemler tekrar edilir. Öteleme büyüklüğü dediğimiz bu anahtar bir dosyadan okunur. Eğer öteleme işleminde bir problem varsa öteleme büyüklüğü değiştirilerek işleme devam edilebilir. Tarama metodundaki kontrol parametresi, öteleme büyüklüğüdür. Bunun için bir kaç farklı yeni izomerin ortaya çıktığı görüldüğünde burada izomerizasyon başladığı, uygun öteleme büyüklüğünün verildiği ve istenildiği taktirde yavaş yavaş öteleme büyüklüğünün artırılması sağlanabilir. Sonuç olarak, elde edilebilecek global minimumun ihtimaliyeti arttırılmış olur. Fakat çok büyük öteleme büyüklüğü seçildiğinde moleküller parçalara ayrılabilir. Bu parçalar optimizasyon işlemi sonunda yüksek ihtimaliyetle tekrar birleşmez ve optimizasyon olduğu noktada durur. Bu sebeple kontrol parametresi olarak nitelendirdiğimiz öteleme büyüklüğüne uygun olunabilecek en iyi uzaklık değerinin verilmesi gereklidir.

Bu çalışmadaki tüm topaklar B3LYP metodu ve 6-31G split valans temel seti [145] kullanılarak hesaplanmıştır. Herbir topak için farklı öteleme miktarlarıyla 400

izomerin aranması planlanmıştır. Arama süreci tamamlandıktan sonra aynı geometrik yapı ve enerjiye sahip formlar elenmiştir. Geriye kalan ve seçilmiş olan tüm izomerler için B3LYP ve CCSD(T) metotları ile 6-311++G(d,p) ve 6-311++G(2d,2p) polarize ve difüz fonksiyonları içeren temel setler kullanılarak yeniden optimizasyon, frekans ve single point enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar Gaussian 09 programı [146] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada rapor edilen tüm formların moleküler yapı görselleştirmesi için MOLDEN 5.0 [147] ve moleküler orbital görselleştirmesi için MOLEKEL 5.4.0.8 [148] programları kullanılmıştır.

2.4.2. Elektronik Özellikler

2.4.2.1. Kararlılık

Topakların bağlanma enerjisi kararlılığın bir ölçüsü olarak kabul edilir. Topakların kararlılığını tespit etmek için atom başına bağlanma enerjileri ve ikincil fark enerjileri hesaplanır. Atom başına bağlanma enerjileri (E_{BE}),

$$E_{BE}(X_nY_m) = [n \times E(X) + m \times E(Y) - E(X_nY_m)] / (n + m) \quad (2.79)$$

ile verilir. Topakların bağlı kararlılıklarını test etmenin diğer yolu ikincil fark enerjilerini hesaplamaktır. İkincil fark enerjileri (Δ^2E),

$$\Delta^2E(X_nY_m) = E(X_nY_{m+1}) + E(X_nY_{m-1}) - 2E(X_nY_m) \quad (2.80)$$

şeklinde yazılır.

2.4.2.2. İyonizasyon Potansiyeli ve Elektron İlgileri

Yüksüz (nötral) bir atomdan elektron kopartmak için gerekli enerji, iyonizasyon enerjisi olarak tanımlanır. Elektron koparılması için elektriksel alan kullanıldığından bu enerji iyonlaşma potansiyeli olarak adlandırılabilir. Bir molekülün iyonizasyon potansiyeli teorik olarak iki terime karşılık gelmektedir. Bunların ilki, en düşük

enerji seviyesinde bulunan nötral bir formun, katyonik bir form ile aynı enerji seviyelerine uyarılma durumudur. Bu durum adyabatik iyonizasyon potansiyeli (Adiabatic Ionization Potential, AIP) olarak ifade edilir. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi bu süreçte nötral ve katyonik formun titreşim kuantum durumları en düşük enerji seviyesinde bulunduğu için adiabatic terimi kullanılır. İkincisi ise en düşük enerji seviyesinde bulunan nötral formun, farklı enerji seviyelerindeki katyonik forma uyarılma durumudur. Bu süreç, Şekil 2.1’de görüldüğü üzere dikey bir çizgi ile gösterilir ve dikey iyonizasyon potansiyeli (Vertical Ionization Potential, VIP) olarak ifade edilir. AIP,

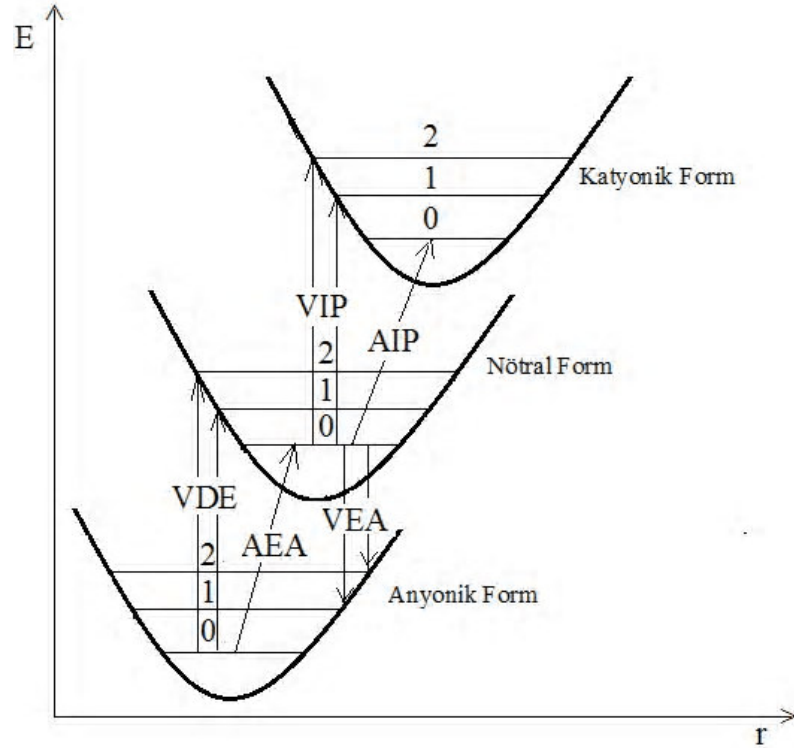
$$AIP = E_{opt. katyon} - E_{opt. notral} \quad (2.81)$$

ile verilir. $E_{opt. katyon}$, nötral formun geometrisi kullanılarak katyonik şartlarda optimizasyonu sonrası elde edilen enerjisini ve $E_{opt. notral}$ ise nötral formun optimizasyonu sonrası elde edilen enerjisini temsil etmektedir. VIP,

$$VIP = E_{notral opt. katyon} - E_{opt. notral} \quad (2.82)$$

şeklinde tanımlanır. $E_{notral opt. katyon}$, nötral şartlarda optimizasyon sonrası bulunan formun geometrisi kullanılarak katyonik şartlarda tek nokta enerji (single point energy, SPE) hesaplaması sonrası elde edilen enerjiyi temsil etmektedir. $E_{opt. notral}$ ise (2.81) denkleminde verilmektedir.

Elektron ilgisi, gaz fazında yüksüz bir atoma bir elektron eklenmesi ile meydana gelen ısı değişimi ya da bir atomun elektron alma eğiliminin ölçüsü olarak ifade edilir. Elektron ilgisi, elektronun atoma ne kadar sağlam bağlandığının göstergesidir. Elektron ilgisi arttıkça elektron atoma daha sıkı bağlanır. Bir molekülün elektron ilgisi teorik olarak üç terime karşılık gelmektedir. Bunların ilki; en düşük enerji seviyesinde bulunan nötral bir formun, aynı enerji seviyesindeki anyonik bir forma uyarılma durumudur. Bu durum adyabatik elektron ilgisi (Adiabatic Electron Affinity, AEA) olarak ifade edilir. İkincisi; en düşük enerji seviyesinde bulunan nötral bir formun, farklı enerji seviyesindeki anyonik bir forma uyarılma durumudur. Bu durum dikey elektron ilgisi (Vertical Electron Affinity, VEA) olarak ifade



Şekil 2.1. Nötral, anyonik ve katyonik formlar üzerinden iyonizasyon potansiyelleri ve elektron ilgilerinin görünüşü.

edilir. Üçüncüsü; en düşük enerji seviyesinde bulunan anyonik bir formun, farklı enerji seviyelerindeki nötral bir forma uyarılma durumudur. Bu durum dikey ayrılma enerjisi (Vertical Detachment Energy, VDE) olarak ifade edilir. Deneysel sınırlamaların olduğu çoğu durumda adyabatik elektron ilgisinin hesaplanması zor olabilir. Bu sebeple deneysel çalışmalarda kolayca tanımlanması ve ölçülebilmesi açısından VDE hesaplamaları oldukça önemlidir. AEA,

$$AEA = E_{opt. notral} - E_{opt. anyon} \quad (2.83)$$

şeklinde verilir. $E_{opt. notral}$, nötral formun optimizasyonu sonrası elde edilen enerjisini ve $E_{opt. anyon}$ ise nötral formun geometrisi kullanılarak anyonik şartlarda optimizasyonu sonrası elde edilen enerjisini temsil etmektedir [149]. VEA,

$$VEA = E_{opt. notral} - E_{notral opt. anyon} \quad (2.84)$$

şeklinde tanımlanır. $E_{notral opt. anyon}$, nötral şartlarda optimizasyon ile bulunan

formun geometrisi kullanılarak anyonik şartlarda SPE hesaplamasıyla elde edilen enerjiyi temsil etmektedir. $E_{opt. notral}$ ise (2.83) denkleminde verilmektedir [149]. VDE,

$$VDE = E_{anyon opt. notral} - E_{opt. anyon} \quad (2.85)$$

ile verilebilir. $E_{anyon opt. notral}$, anyonik şartlarda optimizasyon sonrası bulunan formun geometrisi kullanılarak nötral şartlarda SPE hesaplaması sonrası elde edilen enerjiyi temsil etmektedir. $E_{opt. anyon}$ ise (2.83) denkleminde verilmektedir [149].

2.4.2.3. Kopma Enerjileri

Bu tez çalışmasının amaçlarından biri de, topakların termodinamik kararlılıklarının incelenmesidir. Termokimyasal parametreler incelenerek termodinamik kararlılık hakkında bilgi sahibi olunabilir. Termodinamik kararlılık hesaplamaları ile kimyasal bir reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğine karar verilebilir. Deneysel yöntemler ile termodinamik parametreleri hesaplanmak zor olduğu için kuantum kimyasal hesaplamaların önemi daha da artmaktadır. Bu çalışmada, termodinamik parametreler kullanılarak başta H_2 olmak üzere H, Li, Li_2 , LiH ve Li_2H_2 gibi farklı atom ve moleküllerinin topaktan salınabilmeleri için gerekli enerjileri incelenecektir. Bunun için termokimyasal analiz gerçekleştirilecek ve reaksiyon entalpileri (ΔH) hesaplanacaktır. ΔH ,

$$\Delta H(298K) = H_{urunler} - H_{girenler} \quad (2.86)$$

şeklinde yazılabilir. (2.86) denkleminde $\Delta H(298K)$, gaz fazında 1 atm basınç ve 298 K sıcaklıkta ürünlerin reaksiyon entalpileri toplamı ile girenlerin reaksiyon entalpilerinin toplamının farkı olarak

$$\Delta H(298K) = \sum (\epsilon_0 + H_{corr})_{products} - \sum (\epsilon_0 + H_{corr})_{reactants} \quad (2.87)$$

ifade edilir. (2.87) denkleminde $\epsilon_0 + H_{corr}$ terimi, elektronik enerji ile entalpiye iç

enerjiden gelen düzeltme enerjisinin toplamını temsil etmektedir.

2.4.2.4. Koopmans Teoremi

Koopmans teoremi, bir topağın ilk iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi en yüksek dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) enerjilerinin negatifine yaklaşık ve eşit olduğunu belirtir [150]. Böylece HOMO enerji değerleri ile iyonizasyon potansiyelleri ($-E_{HOMO} \cong IP$) ve LUMO enerji değerleri ile elektron ilgileri ($-E_{LUMO} \cong EA$) benzer bir eğilim sergileyebilirler.

Koopmans teoremi, açık ve kapalı kabuklu sistemlere uygulanabilmektedir [117]. Koopmans teoremi kapalı kabuk HF teorisi ile hesaplandığında nötral molekül ile iyonlaşmış molekülün orbitallerinin aynı olduğunu (dondurulmuş orbital yaklaşımı) varsaymaktadır. Böylece iyonizasyon enerjileri, deneysel değerler ile oldukça uyumlu bir sonuç ortaya koyabilmektedir. Özellikle küçük moleküllerin ilk iyonizasyon enerjileri 2 eV'tan daha az bir sapma ile hesaplanabilmektedir [151,152]. Bu sebeple koopmans teoreminin geçerliliği HF dalga fonksiyonunun doğruluğuna bağlıdır. Bu sebeple DFT yöntemi ile gerçekleştirilen hesaplamalarda da aynı sapmalar görülebilir.

Koopmans teoreminin DFT yöntemi ile hesaplanması, yöntemin sağladığı değiş-tokuş korelasyon yaklaşımına bağlı olarak hesaplanan iyonizasyon enerjilerinin (VIP) Koopmans teoremi ile hesaplanan iyonizasyon enerjilerinden ($-E_{HOMO}$) 2 eV kadar hataya sebep olabilmektedir [153]. LUMO enerjilerinde ise basit yaklaşımlar kullanılarak elektron ilgilerinde ihmal edilebilecek kadar küçük hatalar görülebilmektedir [153]. Koopmans teoreminin DFT yöntemi ile hesaplanması karşılığındaki hata, değiş tokuş enerji fonksiyoneli için sağlanan yaklaşımın bir sonucudur. Bu yüzden HF yönteminden farklı olarak daha iyi yaklaşımların geliştirilmesi ile daha iyi sonuçların alınabileceği ihtimaliyeti bulunmaktadır.

HOMO ve LUMO enerji değerleri arasındaki boşluk molekülün kimyasal kararlılığına işaret etmektedir [154]. HOMO-LUMO enerji aralığı ne kadar küçükse molekülün diğer atom ya da moleküller ile etkileşimi o denli kolay olacaktır. Bu iki

düzey arasındaki enerji aralığı çok küçük olursa molekülün kararsız olduğu ya da dengede olmadığı yorumlanabilir. Ayrıca topak için elektronların daha kolay olarak uyarılabileceği ya da topağın uyarılmış durumda bulunabileceği söylenebilir. Hem iyonizasyon potansiyelleri ve elektron ilgileri hem de HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofili indeksi (ω) gibi küresel kimyasal tanımlayıcılar (global chemical descriptors) hesaplanabilmektedir [155–159]. Buna göre η , σ , μ ve ω parametreleri,

$$\eta = (VIP - AEA) / 2 \quad (2.88)$$

$$\mu = -(VIP + AEA) / 2 \quad (2.89)$$

$$\sigma = 1 / (VIP - AEA) \quad (2.90)$$

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (2.91)$$

şeklinde verilebilir. Kimyasal sertlik, molekül içerisindeki yük transferinin engellenmesinin bir ölçüsüdür. Kimyasal sertlik değeri yüksek olan moleküllerin molekül içi yük transferi daha zordur [159]. Kimyasal olarak sert formlar büyük HOMO-LUMO aralığına sahiptir ve elektron sayılarındaki değişimlere karşı direnç gösterebilir. Kimyasal olarak yumuşak formlar için bunun tam tersi söylenebilir. Bu yüzden sert formlar daha kararlıdır ve kimyasal olarak yumuşak formlara kıyasla daha az reaktiftir. Kimyasal potansiyel elektron transferinin yönünü gösterir ve onun negatifi, elektronegatifliği verir. Elektronegatiflik, sistemi oluşturan moleküllerin elektronları çekme gücü olarak tanımlanır. Elektrofili indeksi ise kimyasal potansiyel ile kimyasal sertliğin bir ölçüsü olarak ifade edilir. Elektronu seven ya da elektrona ihtiyacı olan formlar için ise yüksek değerlik gösterir.

2.4.3. Moleküler Orbital Analiz

Atomlar, elektronları paylaşarak bağ oluşturur. Atomlar; iki, dört ya da altı elektronlarını sırasıyla tekli, çiftli ve üçlü bağ yaparak paylaşabilir. Bir elektronun tam konumunu belirlemek imkansız olmasına rağmen Schrödinger denklemi kullanılarak bir elektronun çekirdek etrafında herhangi bir noktada

bulunabilme ihtimaliyetini hesaplamak mümkündür. Bu denklem elektronların enerji ve uzaysal dağılımında olduğu kadar her bir orbitalin şeklinin belirlenmesinde de yardımcı olur. Herhangi bir bileşik ya da moleküle ait yapısal parametrelerin belirlenerek elektronik yapının aydınlatılması, o formlardaki atomların birbirleri ile yapmış olduğu bağ hakkında bilgi verir. Atom gruplarını bir arada tutan çekim, kimyasal bağ olarak tanımlanır. İç tabakalardaki dolu olan elektronlar dış tabakadaki elektronlara göre çok daha fazla çekildikleri için kimyasal bağlanmaya pek katkıda bulunmazlar. Dış tabakalardaki elektronlar ise bağlanmanın ne şekilde olacağı hakkında bilgi verir. Bir topağı oluşturan atomların uzaydaki yerleşim şekilleri ile sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikler, moleküler orbital analizler ile açıklanabilir.

Elektronları kullanarak kimyasal bağlanmayı izah eden ilk teori 1916 yılında Gilbert N. Lewis tarafından öne sürülmüştür [160]. Lewis yapıları moleküldeki atomlar arasındaki bağları açıklamada oldukça başarılı bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Yöntem, molekülü oluşturan her kovalent bağın bir çift elektrondan meydana geldiği ve bu elektronların moleküldeki iki atom tarafından paylaşıldığı felsefesine dayanır. Paylaşılan bu elektron çiftleri, çizgi veya nokta olarak gösterilebilir. Atomların bağ yapmamış değerlik elektron çiftlerine LP (Lone Pair, Çekirdek Elektron Çifti) denir. LP'ler bağlanmaya doğrudan katkıda bulunmaz, fakat molekülün şeklini ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkiler. LP'ler nokta olarak gösterilebilir ve bu noktalı yapıya Lewis nokta yapısı denir. Normal bir lewis yapısı karşıt bağ (antibonding) orbitallerini vermez. Ayrıca orbitallerdeki doluluk oranları $2.00|e|$ değilse ideal bir lewis yapısından sapma olduğunu düşünür. Bu yüzden, normal lewis yapılarında karşıt bağ orbitallerinin sapma miktarı ölçülemez. Bu, lewis yapılarının en büyük dezavantajlarından biridir.

1927 yılında Heitler ve London tarafından değerlik bağ modeli geliştirilmiştir [161]. Bu modele göre iki atom birbirine yaklaştığında bu atomların elektron bulutları (orbitalleri) örtüşür ve tek bir elektron bulutu oluşur. Orbitaller ne kadar fazla örtüşür ise meydana gelen bağın o kadar kuvvetli olması beklenir. Bağ yapmış elektronlar örtüşme bölgesinde bulunurken diğerleri atomlar ayrı haldeyken hangi bölgedeyse etkileşme sonrasında da yine aynı bölgede bulunurlar. Bu nedenle

değerlik bağ teorisinde elektronlar sınırlandırılmış (lokalize olmuştur) denir.

Kimyasal bağlanmayı açıklayan diğer bir kuram 1930 yıllarında Hund ve Mulliken tarafından geliştirilen Moleküler Orbital (MO) teorisidir. Bu teori, değerlik bağ teorisinin kullanıldığı elektron çiftlerinin atomlar arasında lokalize olduğu fikrinin tam tersine elektronların molekülün tamamına ait olan orbitallerde bulunduğunu ve molekülün her yanına dağılmış (delokalize) olduğunu kabul eder. MO teorisi, kuantum fiziğinden yararlanarak orbitallerin hangi durumlarda bağ oluşturup oluşturamayacağını açıklamaya çalışır. Lewis yapıları basit modelleri açıklamak için yeterli iken moleküler orbital teorisi daha karmaşık modellerin sorularına cevap aramaktadır. Elektronlar, bir atomla bağ yapmadıkları zaman delokalize olurlar. Moleküler orbital teorisi, bir formun moleküler özelliklerini tahmin etmeye yarayan elektronların dağılımı hakkında bilgi verir. Literatürde moleküler özellikleri incelemek üzere geliştirilmiş birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerin genelinde ise moleküler orbital teorisi ve lewis metodu temel alınır.

2.4.3.1. NBO Analizi

Natürel Bağ Orbital (NBO) analizleri ile lewis bağ yapısındaki bir merkezli (1c-2e) ve iki merkezli (2c-2e) bağlara karşılık gelen dalga fonksiyonunun en uygun biçimde dönüşümü sağlanır. Bu dönüşüm sonrasında natürel bağ orbitalleri üretilir. Bu orbitaller bağ yapmayan çekirdek elektron çiftleri (CP), bir merkezli (LP) ve iki merkezli (bond pair, BP) bağ çifti) lokalize olan ve yaygın olarak lewis bağ yapısında kullanılan elektron çiftleridir. Her bir orbitalin türü (Bonding, Lone pair ve Antibonding) ve doluluk oranı (0 ile $2.00|e|$ arasında) NBO analizi ile belirlenir. NBO analizi, molekül içi ve moleküller arası bağlar hakkında bilgi verir. Ayrıca HOMO ve LUMO'daki etkileşimleri tanımlar. Ayrıca NBO analizi ile bir sistemdeki elektronların atom yörüngelerine nasıl yerleştiği hakkında bilgi sahibi olunabilir. Böylece NBO analizi, bağların (1c-2e, 2c-2e vs.) hangi bağ tiplerini (*sigma*, *pi* vs.) tercih edebileceği hakkında da fikir sahibi olmamıza yardımcı olabilir.

2.4.3.2. AdNDP Analizi

Uyarlanabilir Natürel Yoğunluk Bölümleme (Adaptive Natural Density Partitioning, AdNDP) analizi, moleküler sistemlerde kimyasal bağ desenlerini elde etmek için geliştirilmiş teorik bir araçtır [162]. AdNDP, moleküler orbital teorisinin genelliği ve esnekliği ile lewis metodunun basit ve etkili anlatımını birleştiren bir metottur. Kimyasal bağ modellerindeki elektron çiftlenimi fikrini temel alır. AdNDP, moleküler orbital tabanlı dalga fonksiyonlarını yorumlamak için çok etkili bir yöntemdir. Hesaplama açısından bakıldığında AdNDP, NBO analizinin genelleştirilmiş halidir ve elektron yoğunluğunun belirlenmesi için lokal blok özfonksiyonlarını elde ederek birinci dereceye indirgenmiş yoğunluk matrisi analizi gerçekleştirir. Birinci dereceye indirgenmiş yoğunluk matrislerinin lokal blokları n atomlarının dizilerine karşılık gelir. Bu metottaki kimyasal bağlar n merkezli ve 2 elektronlu ($nc-2e$) bağlar yapar. n , 1'den (lone pair, tekli bağ) başlayıp sistemdeki maksimum atom sayısına (tamamen lokalize olan ya da delokalize bağ) kadar gidebilir. AdNDP analizi hem Lewis bağ elementlerini ($1c-2e$ ya da $2c-2e$ bağları) hem de delokalize olan bağ elementlerini (aromatiklik) ortaya çıkartır. Söz konusu n atom bloğu için öz vektörlerin doluluk oranları, eşik değerlerini aşmayacak şekilde daima $2.00|e|$ yakın olarak kabul edilir [163]. AdNDP yöntemi sadece bir dizi yoğunluk matris bloğunu köşegenleştirdiği için nümerik olarak etkilidir. AdNDP analizinin gerçekleştirilebilmesi için bağlanma şekli hakkında hiçbir ön bilgiye gereksinim duyulmaz. AdNDP, Gaussian 03 yazılımı çıktılarını kullanabilecek şekilde, Fortran 77 programlama dilinde yazılmış bir programdır. Bu program iki tane output (NBO ve MO outputları) dosyası ve bir input dosyasını (NBO outputunun adı, atom sayısı, valans elektron çifti sayısı, toplam elektron çifti sayısı, toplam baz fonksiyonu sayısı, her bir atoma karşılık gelen baz fonksiyonları sayısı, doluluk sayısı eşik değerleri, MO outputunun adı) okuyarak çalışır.

Bu tez çalışmasında AdNDP yöntemi kullanılarak AlB_3H_{2n} , $Al_2B_2H_{2n}$ ve Al_3BH_{2n} ($n=0-6$) topakları için moleküler bağ analizi gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonu Gaussian 09 programı kullanılarak B3LYP/6-311++G** seviyesinde gerçekleştirilir. Optimizasyon sonrasında ilk olarak NBO analizi kullanılarak AONAO ve DMNAO içeren bir dosya üretilir. Burada AONAO, düzenli atomik

baz setleri ile doğal atomik orbital baz setleri arasındaki dönüşüm matrisi; DMNAO ise birinci dereceye indirgenmiş yoğunluk dönüşüm matrisidir. İkinci olarak ise moleküler orbital katsayılarını içeren ve orbitalleri görselleştirmek için kullanılacak program (Molden ya da Molekel) için ikinci bir dosya üretilir. Bu iki dosya Gaussian 03 programı kullanılarak B3LYP/STO-3G ($\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topakları için) ve B3LYP/3-21G ($\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topağı için) teori seviyelerinde single point enerji hesabı ile gerçekleştirilir. Daha sonra AdNDP kodu derlenerek çalıştırılır. Sonuç olarak eski moleküler orbital katsayılarını içeren dosya üzerine yenisi yazılır ve orbitallerin doluluk oranı ve rezidü (kalan ya da fark) yoğunluğunu veren bir dosya üretilir. Eğer elde edilen özvektörlerin özdeğerleri, $2.0|e|$ değerine yakın ise analizin doğru olarak gerçekleştiği kabul edilir. NBO analiz sonuçları, seçilen baz setinin kalitesine bağlı değildir. Literatürde STO-3G, 3-21G ve 6-31G* baz setleri kullanıldığında nc-2e bağ desenlerinin niteliksel olarak aynı kaldığı rapor edilmiştir. Bu baz setleri ile oluşan bağlarda meydana gelen doluluk oranlarındaki farkın $0.1|e|$ 'yi geçmediği rapor edilmiştir [162,163].

Bu tez çalışmasında hem atomlar arasındaki çoklu bağların elde edilebilmesi hem de orbitalleri daha basit ve anlaşılır bir şekilde vermesi sebebiyle moleküler orbital görselleştirmeleri için AdNDP analizi kullanılmıştır. Atomlar arasındaki olası bağların kontrolü ve elektronların atom yörüngelerine olası yerleşimi ise NBO analizi ile sağlanmıştır.

3. BÖLÜM

YÜKLÜ VE YÜKSÜZ LİTYUM HİDRÜR TOPAKLARININ ÖZELLİKLERİ

3.1. Nötral ve Anyonik Li_5H_n (n=0-6) Topakları

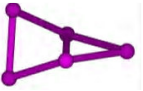
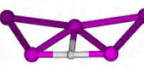
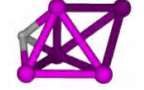
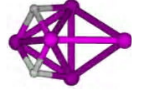
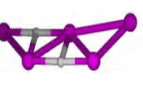
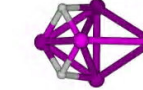
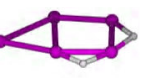
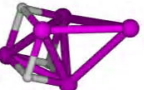
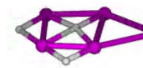
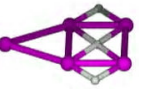
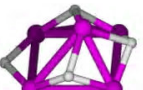
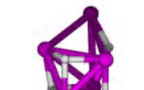
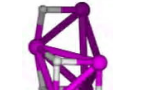
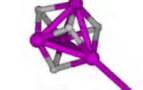
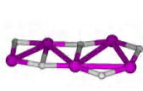
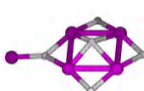
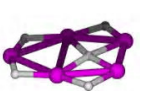
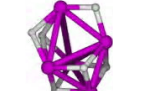
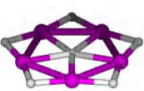
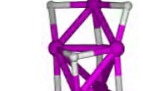
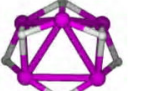
3.1.1. Giriş

Bu çalışmada, nötral ve anyonik Li_5H_n (n=0-6) topakları için olasılıklı arama yöntemi kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki olası izomerleri elde edilecektir. Elde edilen en kararlı izomerler için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, ikincil fark enerjisi, Li-H ortalama en yakın bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektrofili indeksi incelenecektir.

Nötral ve anyonik Li_5H_n (n=0-6) topakları için gerçekleştirilen işlemler sırasıyla; i) B3LYP/6-31G teori seviyesinde olasılıklı arama yöntemi ile geometri optimizasyonu ii) Arama yöntemi tamamlandıktan sonra aynı geometri ve enerjiye sahip izomerlerin elenmesi iii) En kararlı izomer ile arasında 30-50 kcal/mol enerji farkı kalana kadar olan izomerlerin seçilmesi iv) Seçilen izomerler için B3LYP/6-311++G(2d,2p) teori seviyesi kullanılarak yeniden geometri optimizasyonu ve frekans hesabının gerçekleştirilmesi olarak sayılabilir. Nötral ve anyonik Li_5H_n (n=0-6) topakları için gerçekleştirilen titreşim frekansı hesaplamalarına göre potansiyel enerji yüzeyi üzerinde geçiş durumuna işaret eden negatif frekansa rastlanmamıştır. Hesaplamalar Gaussian 09 programı [146] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada rapor edilen tüm formların moleküler yapı görselleştirmesi için MOLDEN 5.0 [147] programı kullanılmıştır.

3.1.2. Yapısal Özellikler

Nötr ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları için elde edilen en düşük enerjili üç izomerin geometrileri ve en düşük enerjili ilk izomere göre bağıl enerji farkları (ΔE), Şekil 3.1'de görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen en kararlı izomerler B3LYP/6-311++G(2d,2p) teori seviyesi kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon sonrası oluşan enerji farkına göre sıralanmıştır.

	Nötr			Anyonik		
Li_5	 $^2\text{A}, \text{C}_{2v}$	 $\Delta E=0.88$ $^2\text{A}, \text{C}_{2v}$	 $\Delta E=2.75$ $^2\text{A}, \text{C}_2$	 $^3\text{A}, \text{D}_{3h}$	 $\Delta E=1.24$ $^1\text{A}, \text{C}_{2v}$	 $\Delta E=1.79$ $^1\text{A}, \text{C}_{4v}$
Li_5H_1	 $^1\text{A}, \text{C}_{2v}$	 $\Delta E=0.10$ $^1\text{A}, \text{C}_{2v}$	 $\Delta E=2.01$ $^3\text{A}, \text{C}_s$	 $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=1.19$ $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=1.51$ $^2\text{A}, \text{C}_1$
Li_5H_2	 $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=7.77$ $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=8.30$ $^2\text{A}, \text{C}_1$	 $^1\text{A}, \text{D}_{3h}$	 $\Delta E=3.11$ $^1\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=4.02$ $^1\text{A}, \text{C}_s$
Li_5H_3	 $^1\text{A}, \text{C}_{3v}$	 $\Delta E=8.66$ $^1\text{A}, \text{C}_{2v}$	 $\Delta E=9.88$ $^1\text{A}, \text{C}_s$	 $^2\text{A}, \text{C}_{3v}$	 $\Delta E=2.87$ $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=3.41$ $^2\text{A}, \text{C}_{2v}$
Li_5H_4	 $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=1.15$ $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=4.79$ $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $^1\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=3.67$ $^1\text{A}, \text{C}_{3v}$	 $\Delta E=4.27$ $^1\text{A}, \text{C}_s$
Li_5H_5	 $^1\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=4.95$ $^1\text{A}, \text{C}_{5h}$	 $\Delta E=7.88$ $^1\text{A}, \text{C}_s$	 $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=1.91$ $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=2.30$ $^2\text{A}, \text{C}_{2v}$
Li_5H_6	 $^2\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=7.08$ $^2\text{A}, \text{C}_s$		 $^1\text{A}, \text{D}_{5h}$	 $\Delta E=6.99$ $^1\text{A}, \text{C}_s$	 $\Delta E=7.64$ $^1\text{A}, \text{C}_s$

Şekil 3.1. Nötr ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları için en kararlı ilk üç izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere bağıl enerji farkları (kcal/mol), elektronik durumları ve simetrileri.

Nötral Li_5 topağı için; en kararlı ilk izomer C_{2v} simetrlili üçgen piramit, ikinci izomer ise C_{2v} simetrlili W şekilli düzlemsel geometriye sahiptir. Bu iki izomer arasındaki enerji farkı 0.88 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu iki izomer daha önce Alexandrova ve Boldyrev tarafından rapor edilmiştir [140]. Yaptıkları çalışmada geliştirmiş oldukları Gradient Embedded Genetic Algorithm (GEGA) arama yöntemini kullanarak bu iki izomer arasındaki enerji farkını 1.50 kcal/mol olarak bulmuşlardır. İki farklı arama yöntemiyle elde edilen en kararlı izomerler arasındaki enerji farkının birbirine yakın olması, bu çalışmanın diğer teorik çalışmalarla uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Nötral Li_5 topağının üçüncü izomeri yapısal olarak literatürde daha önce rapor edilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyumludur [164]. Nötral Li_5H_1 topağı için; en kararlı ilk izomer C_{2v} simetrlili üçgen düzlemsel, ikinci izomeri ise kelebek şekilli geometriye benzemektedir. Bu iki izomer, nötral Li_5 topağının ikinci izomerinden gelen C_{2v} simetrlili düzlemsel forma sahiptir. Bu iki izomer arasındaki enerji farkı 0.10 kcal/mol olarak bulunmuş ve literatürde daha önce rapor edilmiştir [76, 165]. Bu topağın üçüncü izomeri ise diğer iki izomerden farklı olarak üç boyutlu geometriye sahiptir. İlk izomer ile üçüncü izomer arasındaki enerji farkı 2.01 kcal/mol olarak bulunmuştur. Nötral Li_5H_2 topağı için; ilk ve ikinci izomer arasındaki enerji farkı 7.77 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Üçüncü izomer, ilk izomerden 8.30 kcal/mol daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Ayrıca ikinci ve üçüncü izomer için lityum atomlarının yapısı incelendiğinde bozulmuş W şekilli düzlemsel geometriden geldikleri görülmektedir (Şekil 3.1). Wheeler ve arkadaşları, Symmetry Adapted Stochastic Search Algorithm (SASS) yöntemini kullanarak bu topak için 14 tane düşük enerjili izomer rapor etmişlerdir [166]. Rapor edilen ilk üç izomer, Şekil 3.1’de görülen ilk üç izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomerine göre bağıl enerji farkları olarak iyi uyumludur [166]. Nötral Li_5H_3 topağı için; en kararlı ilk izomer C_{3v} simetrlili, bozulmuş küp geometrisini andırmaktadır. İlk izomer ile ikinci izomer arasındaki enerji farkı 8.66 kcal/mol, ilk izomer ile üçüncü izomer arasındaki enerji farkı ise 9.88 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu topağın ilk izomeri literatürle uyumludur [71, 72]. Bu grubun diğer izomerleri ilk kez rapor edilmiştir. Nötral Li_5H_4 topağının ilk izomeri, ikinci izomerinden 1.15 kcal/mol daha kararlı olup, üç boyutlu geometriye sahiptir. Nötral Li_5H_4 topağı için Gautam ve arkadaşlarının elde ettiği en kararlı

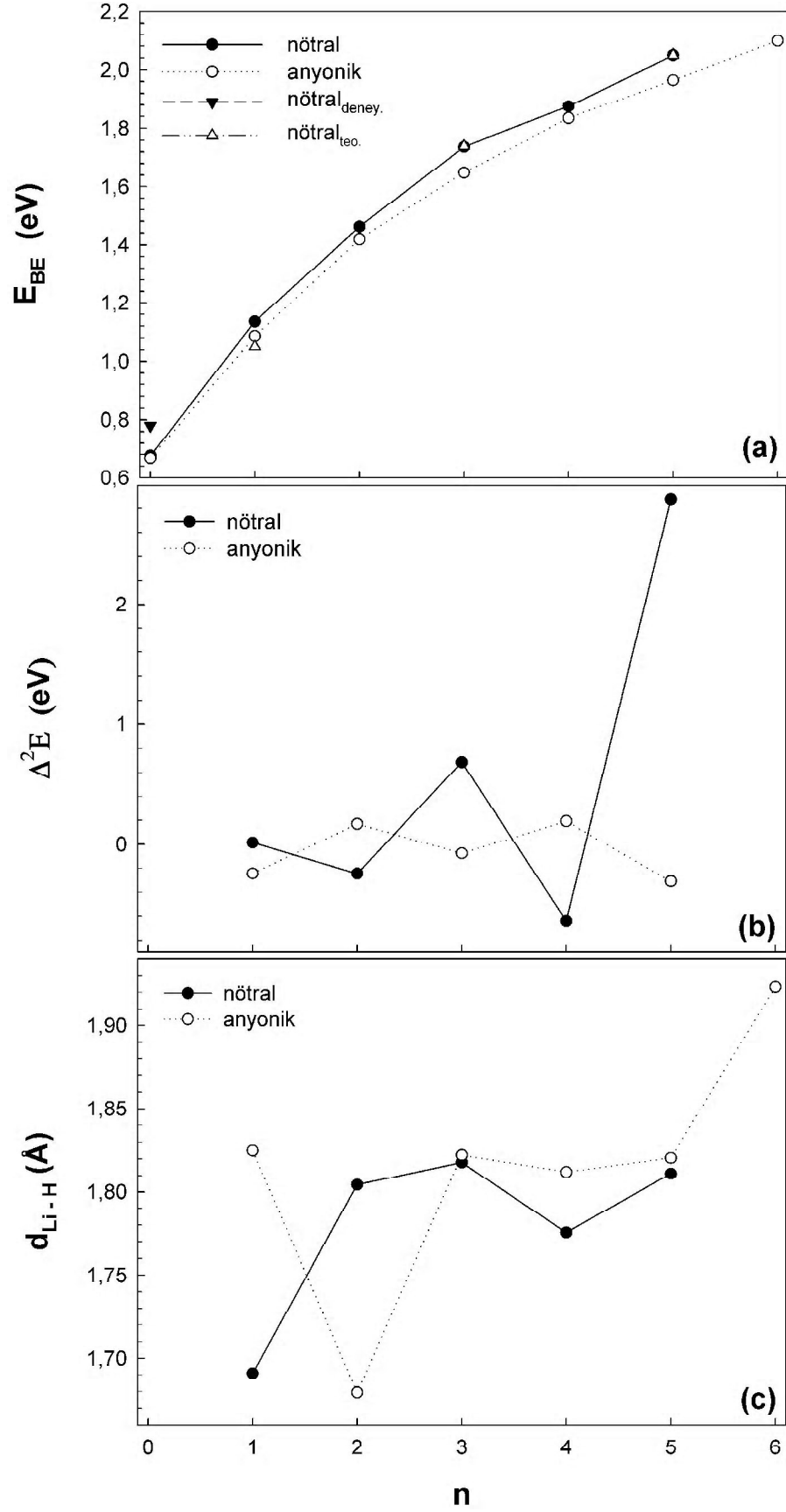
izomer, bu çalışmadaki ilk izomerden daha az kararlıdır [72]. Bu sebeple Şekil 3.1'de görüldüğü üzere ikinci izomer olarak verilmiştir. Nötral Li_5H_5 topağı için; ilk izomer C_s simetrlili sandalye tipi, ikinci izomeri ise C_{5h} simetrlili halka geometri yapısına sahiptir ve ilk izomerden 4.95 kcal/mol daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Bu topağın ilk izomeri ile üçüncü izomeri arasındaki enerji farkı 7.88 kcal/mol olarak bulunmuştur. İkinci ve üçüncü izomer, ilk izomerden farklı olarak düzlemsel geometriye sahiptir. Arama yöntemi sonrasında nötral Li_5H_6 topağı için neredeyse tüm izomerlerde hidrojen kopmalarına rastlanmıştır. Bunlar genellikle $\text{Li}_5\text{H}_4 + \text{H}_2$ olarak ayrılmaktadır. Kopmamış olan ilk iki izomer Şekil 3.1'de görülmektedir. Kopan formlar ise bu çalışmada rapor edilmemiştir. Buna göre bu topağın ilk ve ikinci izomeri Li_5H_5 topağının birinci ve ikinci izomerine oldukça benzemektedir. Bu iki izomer arasındaki enerji farkı ise 7.08 kcal/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca bu çalışmada rapor edilen nötral topaklar için; kapalı kabuk yapısını gösteren tüm formlar ^1A , açık kabuk yapısını gösteren tüm formlar ise ^2A elektronik durumuna sahiptir. Yani nötral formların tamamı, düşük spin çokluğunu tercih etmektedir.

Anyonik Li_5 hariç tüm anyonik topakların en düşük enerjili izomerleri düşük spin çokluğunu tercih etmektedir. Anyonik Li_5 topağının ilk iki izomeri nötral Li_5 topağının ilk iki izomerine oldukça benzemektedir. Buradaki fark anyonik Li_5 topağının ilk izomerinin elektronik durumu ^3A ve simetrisi D_{3h} olarak elde edilmiştir. Hidrojenli formlara kısaca bakıldığında Şekil 3.1'de görüleceği gibi; anyonik Li_5H_1 ve Li_5H_3 topaklarının en kararlı izomerleri üç boyutlu, Li_5H_2 topağı lineer, Li_5H_4 ve Li_5H_6 topakları düzlemsel, Li_5H_5 topağı ise yarı düzlemsel bir geometriye sahiptir. Bu çalışmada, anyonik Li_5H_n ($n=1-6$) topakları ilk kez rapor edilmektedir.

3.1.3. Elektronik Özellikler

3.1.3.1. Kararlılık

Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının kararlılığını tespit etmek için atom başına bağlanma enerjileri ve ikincil fark enerjileri hesaplanmıştır. Atom başına bağlanma enerjileri, hidrojen atomlarının sayısına bağlı olarak Şekil 3.2(a)'da görülmektedir.



Şekil 3.2. Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) atom başına bağlanma enerjileri (b) ikincil fark enerjileri (c) Li-H ortalama ba  uzunlukları.

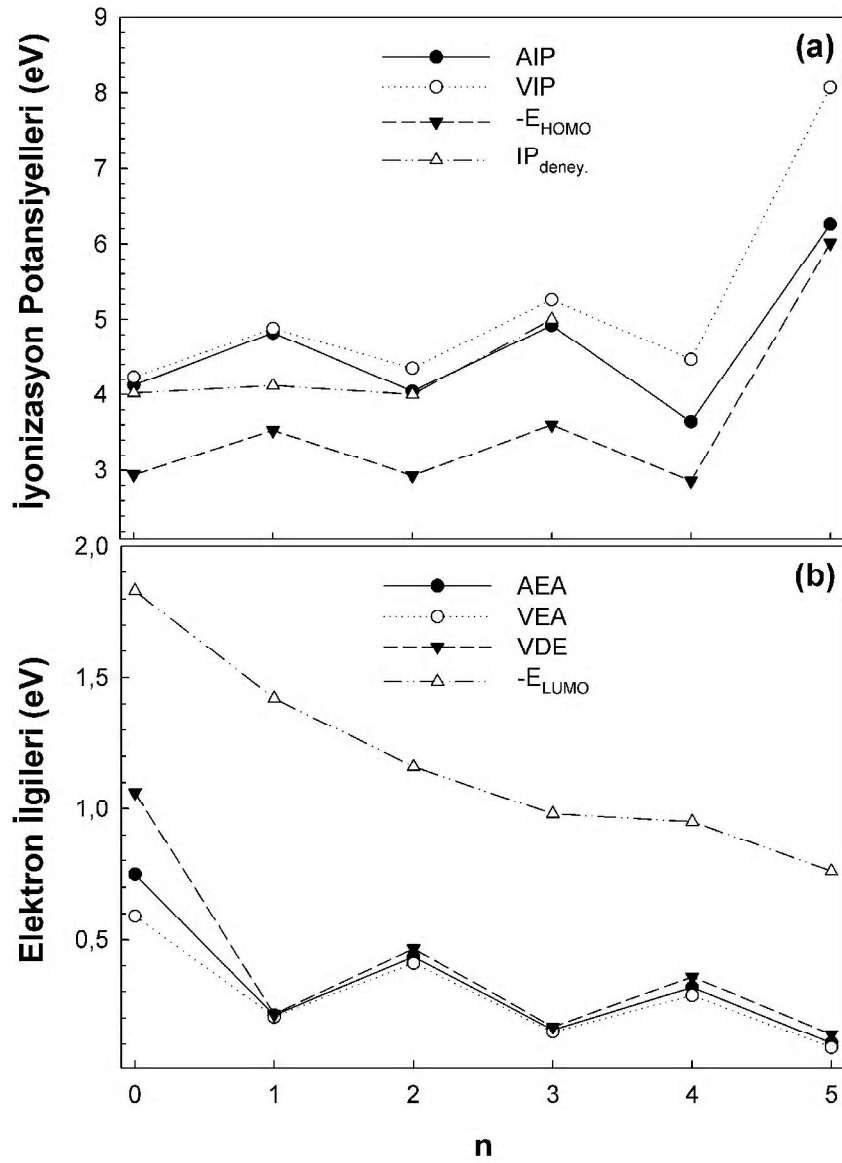
Nötral Li_5 topaklarına hidrojen atomu eklendikçe bağlanma enerjisi artmaktadır. Bu eğilim hidrojen atomlarının sayısı, lityum atomlarının sayısına eşitlene kadar devam etmektedir. Bu noktadan sonra bağlanma enerjisinde bir azalma görülmektedir. Bu durum, Li_5 topaklarının hidrojene doyduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir. En yüksek bağlanma enerjisi ise Li_5H_5 için elde edilmiştir. Bu çalışmada nötral Li_5 topağı için atom başına bağlanma enerjisi 0.68 eV olarak bulunmuştur. Bu form için deneysel bağlanma enerjisi değeri ise 0.78 eV [167] olup, deneysel çalışmalarla uyumlu bir sonuç olarak kabul edilebilir. Literatürde yalnızca nötral Li_5 topağı için deneysel bağlanma enerjisi bulunurken, Li_5 hidrür topakları için hiçbir deneysel çalışmaya rastlanmamıştır. Şekil 3.2(a)'dan görüleceği üzere nötral formların bağlanma enerji değerleri Li_5H_1 için 1.14 eV (1.05 eV [76]), Li_5H_3 için 1.74 eV (1.58 eV [71]) ve Li_5H_5 için 2.05 eV (2.05 eV [72]) olarak diğer teorik çalışmalardaki sonuçlar ile uyumludur. Şekil 3.2(a)'dan görülen bir başka parametre ise anyonik Li_5 hidrür topakları için bağlanma enerjisidir. Anyonik topaklar içerisinde en kararlı olan Li_5H_6 topağıdır. Bunun sebebi anyonik formlardaki ekstra bir elektrondur. Buna göre ekstra bir elektron yapıya fazladan bir hidrojen atomunun bağlanmasına sebebiyet olmaktadır.

İkincil fark enerjilerinin hidrojen sayısına bağlı grafiği Şekil 3.2(b)'de verilmektedir. Şekil 3.2(b)'den hem nötral hem de anyonik topaklar için net bir dalgalanma hareketi görülmektedir. Nötral Li_5H_5 topağı için ise keskin bir pik görülmektedir. Bu durum Li_5H_5 topağının yüksek kararlılık durumuna işaret edebilir. Anyonik topaklar arasındaki ikincil fark enerjileri nötral eşleniklerine göre daha dar bir aralıkta değişmektedir.

Bu çalışmada, nötral ve anyonik formlar için Li-H ortalama en yakın komşu uzaklıkları ($d_{\text{Li-H}}$) Şekil 3.2(c)'de görülmektedir. Buna göre nötral formlarda Li-H ortalama bağ uzunluğu 1.70-1.80 (Å) aralığında, anyonik formlarda ise 1.70-1.90 (Å) aralığında değişmektedir. Bu durum, topağın nötral forma göre aldığı ekstra bir elektronun Li-H bağ uzunluğunu arttırabileceğini göstermektedir. Ayrıca, Li-H ortalama bağ uzunlukları bu atom türleri için kabul edilebilir aralıktadır [52].

3.1.3.2. İyonizasyon Potansiyeli ve Elektron İlgisi

Nötral Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının iyonizasyon potansiyelleri Şekil 3.3(a)'da görülmektedir. Li_5 topağındaki hidrojen sayısının artması, iyonizasyon potansiyelinde dalgalı bir şekilde artışa sebep olmaktadır. Kapalı kabuklu yapıya sahip formlardan bir elektron kopartmak, açık kabuklu yapıya sahip formlara göre daha zor olduğu için Li_5H_n topaklarında n 'nin çift değerli formları tek değerli formlarına göre daha yüksek iyonizasyon potansiyeline sahiptir.



Şekil 3.3. Nötral Li_5H_n ($n=0-5$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) iyonizasyon potansiyelleri ve $-E_{\text{HOMO}}$ değerleri (b) elektron ilgileri ve $-E_{\text{LUMO}}$ değerleri.

Literatürde Li_5H_n ($n=0-3$) topak aralığında deneysel olarak ölçülebilmüş iyonizasyon potansiyelleri mevcuttur ve bunlar Şekil 3.3(a)'da görülebilmektedir. AIP değerleri; Li_5 topağı için 4.12 eV (4.02 ± 0.1 eV [168]), Li_5H_1 topağı için 4.33 eV (4.12 ± 0.1 eV [169]) , Li_5H_2 topağı için 4.04 eV (4.00 ± 0.08 eV [140]) ve Li_5H_3 topağı için 4.92 eV (5.00 ± 0.1 eV [169]) deneysel değerleri ile oldukça iyi uyumludur. Şekil 3.3(a)'dan görülebileceği gibi VIP değerleri, AIP değerlerinden daha yüksektir. Bu durum, nötral formun katyonik forma geçişinde tercih ettiği enerji seviyesinden kaynaklanmaktadır.

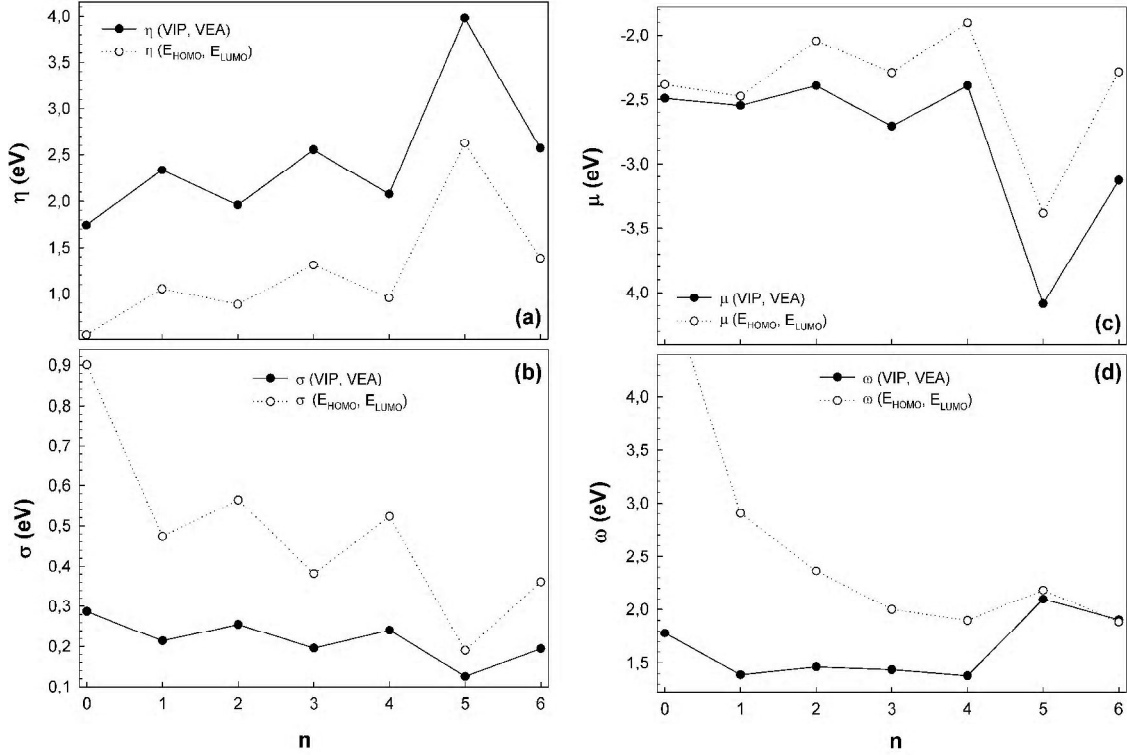
Nötral Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının elektron ilgileri Şekil 3.3(b)'de görülmektedir. Buna göre elektron ilgisi öncelikli olarak Li_5 topağının bir hidrojen alması ile ani olarak azalmakta ve bu noktadan sonra da azalmasını sürdürmektedir. Şekil 3.3(b)'den AEA, VEA ve VDE sonuçlarının birbirine çok yakın ve aynı eğilimde olduğu görülmektedir. Li_5H_n ($n=0-6$) topakları için elektron ilgileri ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen $-E_{HOMO}$ ve $-E_{LUMO}$ değerleri, Koopmans teoreminde öngörülenden daha düşük bir hata payı ile (yaklaşık 1 eV enerji farkı) Şekil 3.3(a-b)'de görüldüğü gibi iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgisi değerleriyle uyumludur ve benzer eğilim sergilemektedir.

3.1.3.3. Genel Kimyasal Tanımlayıcılar

Nötral Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için hem VIP/VEA hem de $-E_{HOMO}/-E_{LUMO}$ verileri kullanılarak hesaplanan kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (μ) ve elektrofili indeksi (ω) sonuçları Şekil 3.4'te görülmektedir.

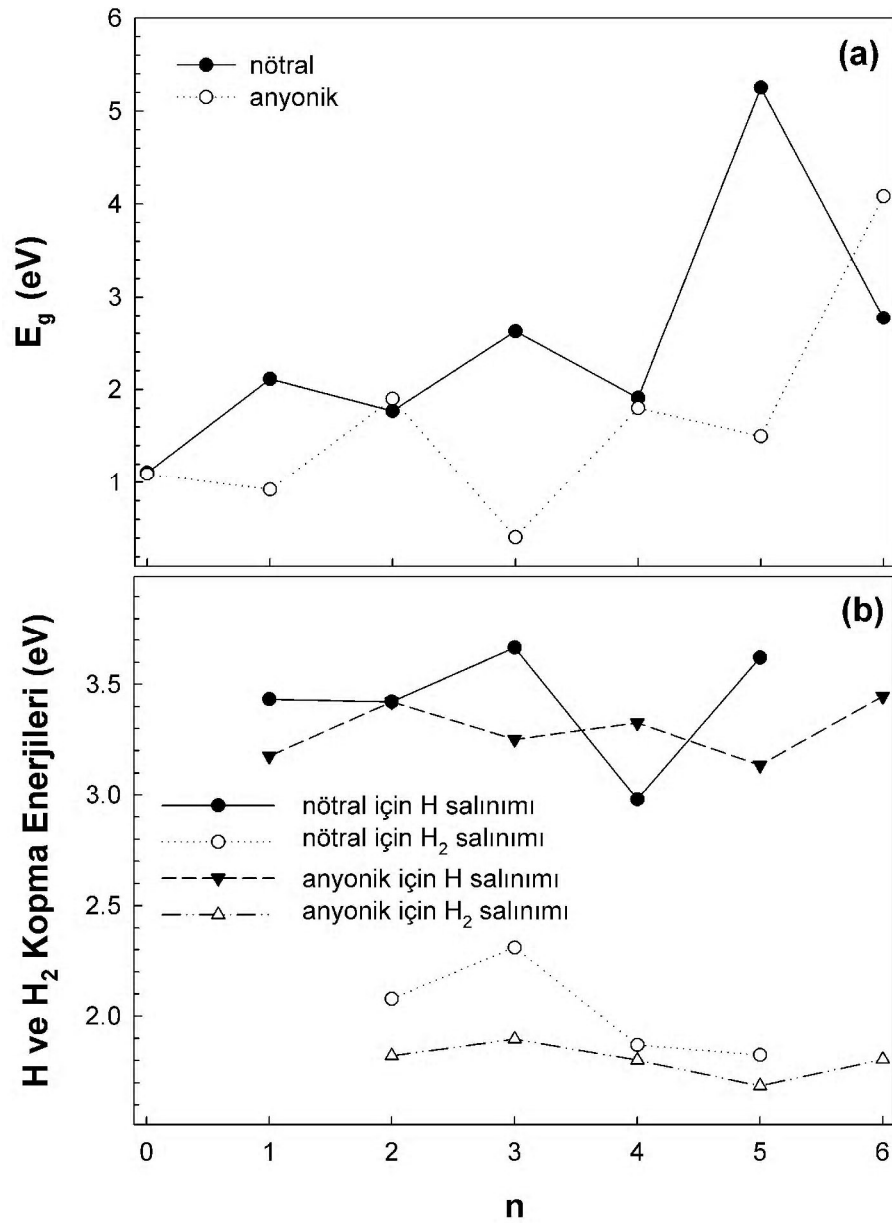
Nötral Li_5H_n ($n=0-6$) topakları için tek sayılı hidrojen atomu içeren formlar kapalı kabuk yapısındadır ve açık kabuk yapısında olan formlara göre daha yüksek kimyasal sertliğe sahiptir. Şekil 3.4(a-c)'den görüleceği üzere kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık ve kimyasal potansiyel değerleri hidrojen sayısının artması ile dalgalanma hareketi sergilemektedir. Maksimum sertlik prensibine göre [170] (Principle of Maximum Hardness, PMH) daha kararlı topaklar daha yüksek kimyasal sertliğe sahiptir. Bunun tam tersini kimyasal yumuşaklık için de söylemek

mümkündür. Buna göre Li_5H_5 topağı 3.98 eV değeri ile en yüksek kimyasal sertlik değerine sahiptir. Ayrıca tek valans elektronuna sahip formlar (Li_5H_n $n=0, 2, 4$ ve 6) diğerlerine göre daha yüksek kimyasal aktivite ve daha az kararlılığa sahiptir.



Şekil 3.4. Nötral Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) kimyasal sertlik (b) kimyasal yumuşaklık (c) kimyasal potansiyel (d) elektrofilite indeksi.

Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları için HOMO-LUMO enerji aralıkları (E_g) Şekil 3.5(a)'da görülmektedir. Buna göre nötral ve anyonik topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığı dalgalanma hareketi sergilemektedir. Bunun sebebi, formların açık ve kapalı kabuk yapısına sahip olmalarıdır. Hem nötral hem de anyonik topaklar için kapalı kabuk yapısındaki formların açık olanlara göre daha yüksek HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olduğu görülmektedir. Anyonik topaklar nötral topaklara göre genellikle daha küçük HOMO-LUMO enerji aralığına sahiptir. Nötral topaklar ile anyonik topakların zıt eğilim göstermesinin sebebi, anyonik topakların ekstra bir elektrona sahip olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.5. Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) HOMO-LUMO enerji aralığı (b) H ve H_2 kopma enerjileri.

3.1.3.4. Kopma Enerjileri

Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarından hidrojen atomu (H) ve molekülü (H_2) için kopma enerjileri iki reaksiyon şeklinde $\text{Li}_5\text{H}_n \rightarrow \text{Li}_5\text{H}_{n-j} + \text{H}_j$ ($1 \leq n \leq 6$, $j=1,2$) düşünülebilir. H ve H_2 kopma enerjileri Şekil 3.5(b) ve Tablo 3.1’de verilmektedir. Şekil 3.5(b)’ye göre nötral ve anyonik topaklarının H ve H_2 olarak kopması için gerekli enerjiler sırasıyla 3 eV ve 2 eV civarında sabit kalmaktadır. Buna göre Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarının nötral ya da anyonik olması hidrojen kopmasını çok etkilememektedir.

Tablo 3.1. Nötral ve anyonik Li_5H_n topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP metodu kullanılarak hesaplanan H ve H_2 kopma enerjileri.

Kopma Süreci				Kopma Süreci			
E_f (eV)				E_f (eV)			
Li_5H_1	$\rightarrow$	$\text{Li}_5 + \text{H}$	3.43	Li_5H_1^-	$\rightarrow$	$\text{Li}_5^- + \text{H}$	3.18
Li_5H_2	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_1 + \text{H}$	3.42	Li_5H_2^-	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_1^- + \text{H}$	3.42
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5 + \text{H}_2$	2.08		$\rightarrow$	$\text{Li}_5^- + \text{H}_2$	1.82
Li_5H_3	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_2 + \text{H}$	3.67	Li_5H_3^-	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_2^- + \text{H}$	3.25
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_1 + \text{H}_2$	2.31		$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_1^- + \text{H}_2$	1.90
Li_5H_4	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_3 + \text{H}$	2.98	Li_5H_4^-	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_3^- + \text{H}$	3.33
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_2 + \text{H}_2$	1.87		$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_2^- + \text{H}_2$	1.80
Li_5H_5	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_4 + \text{H}$	3.62	Li_5H_5^-	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_4^- + \text{H}$	3.13
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.82		$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_3^- + \text{H}_2$	1.69
				Li_5H_6^-	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_5^- + \text{H}$	3.45
					$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_4^- + \text{H}_2$	1.81

Yapıdan hidrojen kopmalarının tek hidrojen atomundan ziyade H_2 molekülü olarak kopmak istemesi oldukça ilginçtir. Nötral Li_5H_6 topağında hidrojenin yapıdan H_2 molekülü olarak kopması arama yöntemi esnasında en sık karşılaşılan durum olarak görülmektedir. Antoine ve arkadaşları çalışmalarında $(\text{LiH})_n\text{Li}_m^+$ ($m=0,1,3$; $n \leq 15$) katyonik formları için reflektrom kütle spektrometresini kullanarak H_2 kopma enerjisini 1.89 eV olarak hesaplamışlardır [74]. Bu çalışmada nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topaklarından H ve H_2 molekülünün kopması için gerekli enerji Tablo 3.1’de listelenmiştir. Nötral ve anyonik Li_5H_n topaklarının H ve H_2 kopma enerjileri literatürde ilk kez rapor edilmiştir. Bu anlamda elde edilen sonuçlar gelecekte gerçekleştirilebilecek deneysel ve teorik çalışmalara ışık tutacak niteliktedir. Tersinir hidrojen depolama ve kopmasında H_2 molekülünün kopması için 0.2-0.6 eV aralığında bir enerji gereklidir [23, 24, 171]. Buna göre nötral ve anyonik Li_5H_n topakları için elde edilen sonuçların hidrojen kopması için çok uygun olmadığı görülmektedir.

Buraya kadar sunulan sonuçlar Chemical Physics dergisinde yayınlanmıştır [172].

3.2. Nötral ve Katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) Topakları

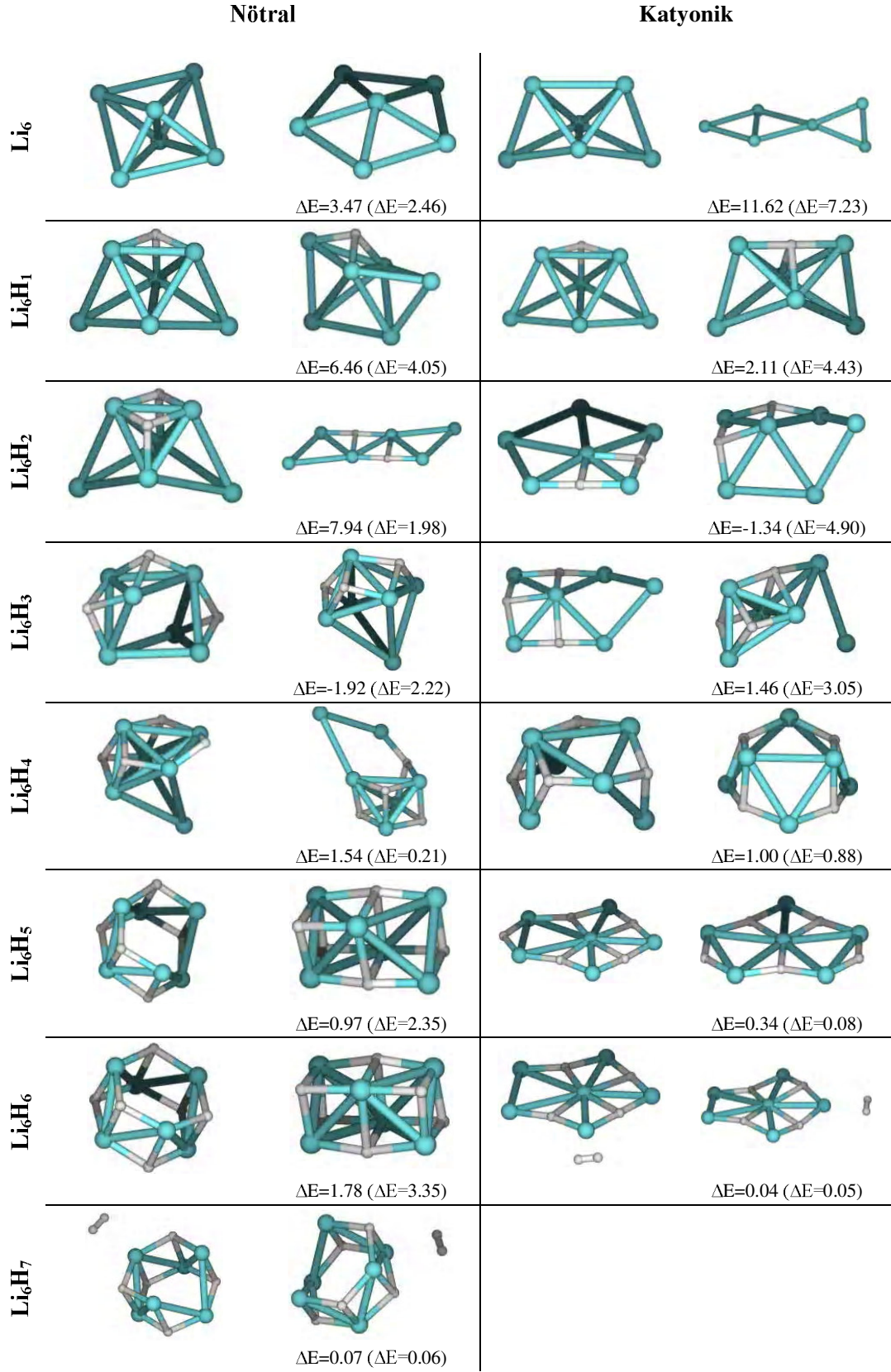
3.2.1. Giriş

Bu çalışmada nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için olasılıklı arama yöntemi kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki olası izomerleri elde edilecektir. Elde edilen en kararlı izomerler için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, ikincil fark enerjisi, Li-H ortalama en yakın bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektrofili indeksi incelenecektir.

Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için gerçekleştirilen işlemler sırasıyla; i) B3LYP/6-31G teori seviyesinde olasılıklı arama yöntemi ile geometri optimizasyonu ii) Arama yöntemi tamamlandıktan sonra aynı geometri ve enerjiye sahip izomerlerin elenmesi iii) En kararlı izomer ile arasında 30-50 kcal/mol enerji farkı kalana kadar olan izomerlerin seçilmesi iv) Seçilen bu izomerler için B3LYP/6-311++G(2d,2p) teori seviyesi kullanılarak yeniden geometri optimizasyonu ve frekans hesabı v) B3LYP/6-311++G(2d,2p) teori seviyesi ile elde edilen seçilmiş izomerlerin CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) teori seviyesi kullanılarak SPE hesabının gerçekleştirilmesi olarak sayılabilir. Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için gerçekleştirilen titreşim frekansı hesaplamalarına göre potansiyel enerji yüzeyi üzerinde geçiş durumuna işaret eden negatif frekansa rastlanmamıştır. Hesaplamalar Gaussian 09 programı [146] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada rapor edilen tüm formların moleküler yapı görselleştirmesi için MOLDEN 5.0 [147] programı kullanılmıştır.

3.2.2. Yapısal Özellikler

Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için elde edilen en düşük enerjili iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağli enerji farkları Şekil 3.6'da verilmektedir. Şekil 3.6'da parantez ile verilen enerji farkları B3LYP/6-311++G(2d,2p), parantezsiz verilen enerji farkları ise CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311++G(2d,2p) teori seviyeleri ile



Şekil 3.6. Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları (kcal/mol).

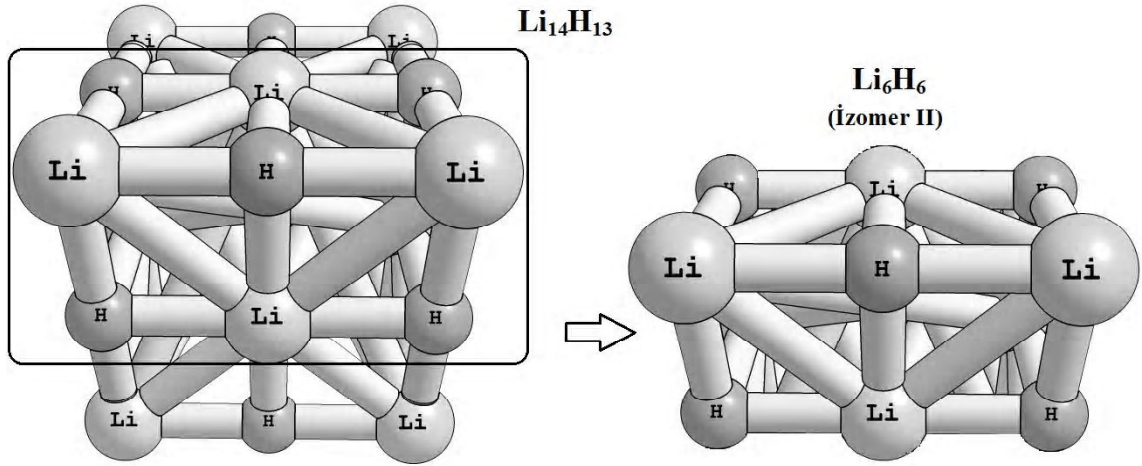
hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen en kararlı izomerler CCSD(T) metodu kullanılarak gerçekleştirilen SPE hesabı sonrası oluşan enerji farkına göre sıralanmıştır. Enerji farklarının öncelikli olarak CCSD(T) metoduna göre sıralanmasının sebebi CCSD(T) metodunun hesaplamalara açık elektron korelasyonunu dahil ederek güvenilir bir sonuç ortaya koyabileceği gerçeğidir [173–175].

En düşük enerjili nötral Li_6 topağının ilki izomeri iki piramitin birleşmesiyle oluşan geometriye, ikinci izomer ise yarı düzlemsel geometriye sahiptir. Bunlar arasındaki enerji farkı ise CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) teori seviyesinde 3.47 kcal/mol olarak bulunmuştur. Katyonik Li_6 topaklarının ilk izomeri üç boyutlu geometriye, ikinci izomeri ise yarı düzlemsel geometriye sahiptir ve bunlar arasındaki enerji farkı 11.62 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Alexandrova ve Boldyrev nötral topakların iki izomerini, katyonik topakların ise en kararlı izomerini rapor etmişlerdir. Nötral topakların iki izomeri arasındaki enerji farkını ise CCSD(T)/6-311+G* teori seviyesinde GEGA arama yöntemini kullanarak 4.2 kcal/mol olarak hesaplamışlardır [140]. Bu durum, kullanılan arama yönteminin güvenilirliğini pekiştirmektedir. Nötral Li_6H_1 topağı için ilk iki izomer arasındaki enerji farkı Şekil 3.6'da görüldüğü gibi 4.05 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu topak için elde edilen en kararlı izomer literatürde isimlendirildiği gibi köşeli piramit geometrisine sahiptir [71, 76, 165, 169]. Katyonik Li_6H_1 topağının her ikisi de C_s simetrisi ile üç boyutlu geometrilere sahiptir. Nötral Li_6H_2 topağının en kararlı izomerinin Li_6H_1 topağının ilk izomerinden büyüdüğü görülmektedir. İlk izomer üç boyutlu, ikinci izomer ise düzlemsel geometriye sahiptir. Katyonik Li_6H_1 topağının her ikisi de C_s simetrik üç boyutlu geometriye sahiptir. Katyonik Li_6H_1 topağının ilk izomeri de Li_6 topağının üst köşesinden bir hidrojen yakalamış geometriye sahiptir. Bu formların hidrojen atomu almış halleri, Li_6 iskelet yapısını bozmadan devam ettirmektedir. Katyonik Li_6H_2 topağının en kararlı izomeri, hidrojensiz ve tek hidrojenli formlarına göre üç boyutlu geometriden iki boyutlu düzlemsel geometriye geçişi göstermektedir. İkinci izomerinde ise yarı düzlemsel formunu korumaktadır. Katyonik Li_6H_2 topağının en kararlı izomeri, CCSD(T) metoduna göre en kararlı yapıya sahip olmasına rağmen B3LYP metoduna göre ikinci izomer olarak bulunmuştur. Bu iki izomer

arasındaki enerji farkının B3LYP metodu ile -1.34 kcal/mol olarak bulunması bu durumun bir göstergesidir. Bu durumun bir benzerini nötral Li_6H_3 topaklarında görmek mümkündür. Katyonik Li_6H_3 topağı incelendiğinde en kararlı izomerin Li_6H_2 topağının ikinci izomerinden büyüdüğü görülebilmektedir. Li_6H_3 topağının ikinci izomeri, ilk izomerden çok farklı geometriye sahiptir. Bu izomer Li_6H_3 topağının bir hidrojen alarak Li_6H_4 topağının en kararlı izomerine benzemesi anlamında önemlidir. Katyonik Li_6H_4 topağından Li_6H_5 topağına geçiş esnasında iki boyuttan üç boyutlu bir yapıya geçiş görülmektedir. Literatürde katyonik topaklar için Li_6H_1 , Li_6H_2 ve Li_6H_5 formları rapor edilmiştir [75, 76]. Nötral Li_6H_4 izomerinin en kararlı izomeri de literatürde rapor edilmiştir [72, 169]. Bu izomer geometri olarak bir şemsiyeyi andırmakta ve Li_6H_3 topağının ikinci izomerinden büyüdüğü Şekil 3.6'dan görülebilmektedir. Nötral ve katyonik Li_6H_5 topaklarının en kararlı izomerleri literatür ile uyumludur [71, 75]. Nötral Li_6H_5 topağının en kararlı izomeri altıgen, ikinci izomeri ise dikdörtgen şekilli birim hücreyi andırmaktadır. Bu iki kararlı izomer arasındaki enerji farkı ise 0.97 kcal/mol olarak birbirlerine oldukça yakındır. Nötral Li_6H_6 topağının ilk ve ikinci izomerinin sırasıyla Li_6H_5 topağındaki ilk ve ikinci izomerlerden büyüdüğü Şekil 3.6'dan görülebilmektedir. Katyonik Li_6H_5 topağının ilk iki izomeri benzer düzlemsel geometriye sahiptir. Katyonik Li_6H_6 topağının her iki izomeri de Li_6H_5 topağının ilk izomerinden büyümektedir. Ayrıca her iki izomerin aldığı ekstra bir hidrojen atomu yapıdan H_2 molekülü olarak kopmaya sebep olmaktadır. Aynı durum nötral Li_6H_7 topağı için de söylenebilir. Hem nötral Li_6H_7 topağı hem de katyonik Li_6H_5 topağı için kopan H_2 molekülleri 2.08 (Å) civarında bir uzaklıkta yapıdan uzaklaşmaktadır.

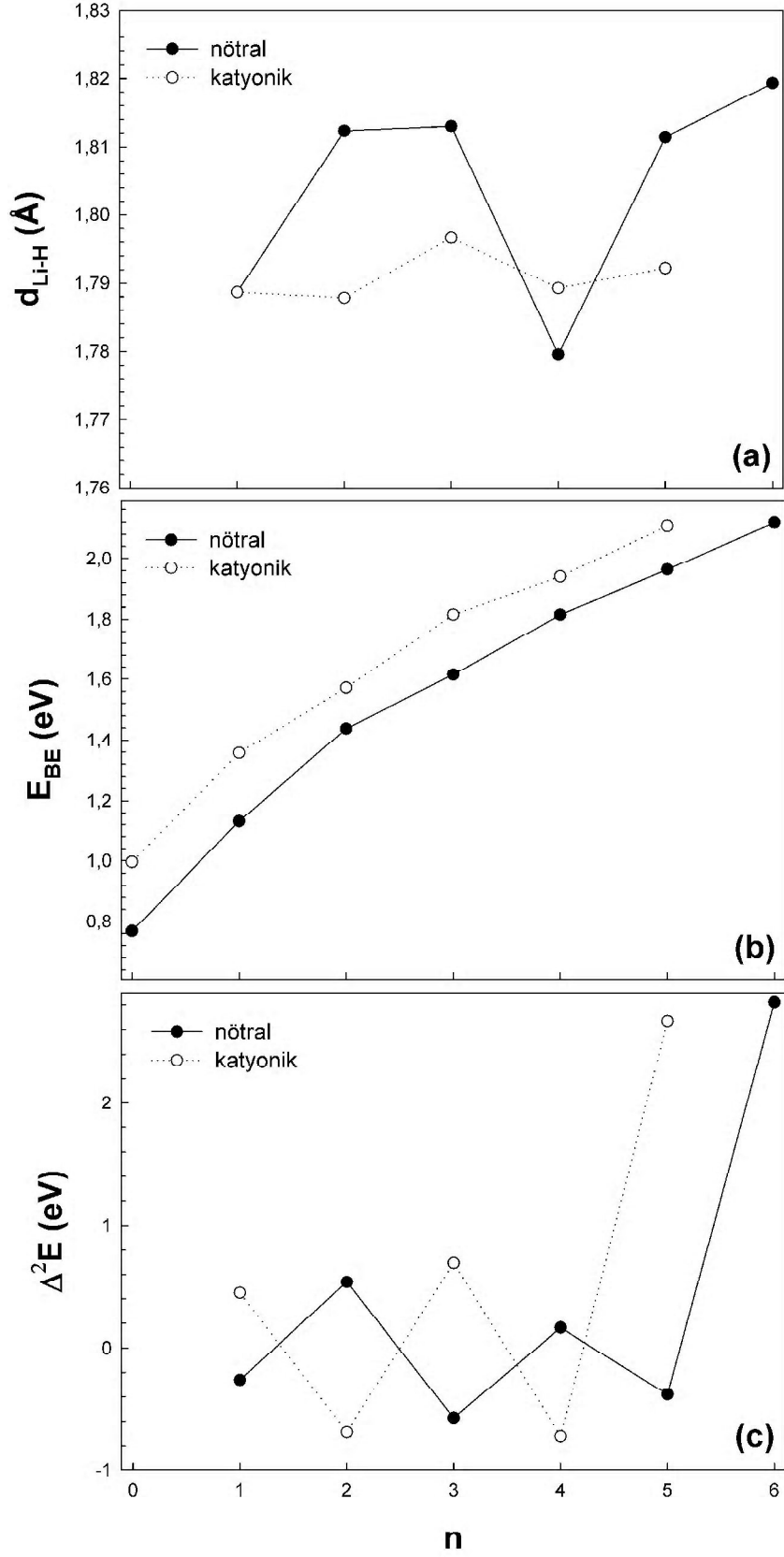
Şekil 3.7'de görüldüğü üzere, elde edilen nötral Li_6H_6 topağının ikinci izomeri [176], $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}$ kristal yapısının küçük bir parçası olarak bulunmaktadır [72]. Buna göre çalışmada Li_6H_6 topağının ikinci izomeri olarak elde edilen 3x2x2 örgü yapısı, 3x3x3 örgü yapısına sahip olan $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}$ kristal yapısının çeyrek parçasına karşılık gelmektedir [177]. Bu sonuçlar, ab initio hesaplamaları küçük alkali metal topaklarının yaklaşık olarak katı yapının küçük bir parçası olabileceğini destekler niteliktedir [74, 76, 178].

Bu çalışmada Şekil 3.8(a)'da görüldüğü üzere nötral ve katyonik formların Li-H



Şekil 3.7. Li₁₄H₁₃ formunun dörtte birine karşılık gelen Li₆H₆ topağının ikinci izomeri.

ortalama en yakın komşu uzunlukları (d_{Li-H}) hesaplanmıştır. Nötral formlarda Li-H ortalama bağ uzunluğu 1.81-1.82 (Å) civarında değişmektedir. Katyonik formlarda ise bu bağ uzunluğunun 1.76-1.80 (Å) civarında değiştiği görülmektedir. Bağ uzunlukları bu atom türleri için kabul edilebilir aralıktadır [75]. Nötral formların Li-H bağ uzunlukları katyonlara göre daha yüksek seyretmektedir. Öte yandan en kararlı nötral Li₅ hidrür topakları ile Li₆ hidrür topaklarının genellikle 1.80 (Å) Li-H bağ uzunluğu ile bağlandığı Şekil 3.2(c) ve Şekil 3.8(a)'dan görülmektedir. Li₅ hidrür anyonları ile Li₆ hidrür katyonları karşılaştırıldığında, katyonik formların Li-H bağ uzunlukları anyonlara göre genellikle daha düşüktür (Şekil 3.2(c) ve Şekil 3.8(a)). Bu durum elektron kaybedildiğinde Li₆ hidrür topaklarında anyonların da katyonlara göre daha kısa bağ yapabileceğini gösterebilir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen nötral Li₆H₆ topağının ilk izomerinin Li-H bağ uzunlukları 1.78 ile 1.82 (Å) arasında değişmektedir. Bu form için deneysel Li-H örgü parametresi değeri 4.08 (Å) olarak bulunmuştur [142]. Bertolus ve arkadaşları ise Li₄H₄, Li₆H₆ ve Li₁₄H₁₃⁺ formları arasındaki Li-H atomlar arası uzaklığını 1.82-1.86 (Å) civarında hesaplamışlardır [75]. Bu sonuç büyüyen topakların katı yapıya geçişini gösteren bir kanıtı olabilir.



Şekil 3.8. Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) Li-H ortalama bağ uzunlukları (b) atom başına bağlanma enerjileri (c) ikincil fark enerjileri.

3.2.3. Elektronik Özellikler

3.2.3.1. Kararlılık

Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının kararlılığını tespit etmek için atom başına bağlanma enerjileri ve ikincil fark enerjileri hesaplanmıştır. Hidrojen atomlarının sayısına bağlı olarak atom başına bağlanma enerjileri, Şekil 3.8(b)'de görülmektedir. Buna göre hidrojen sayısı arttıkça atom başına bağlanma enerjileri de artmaktadır. Bu durum hidrojen sayısına bağlı olarak kararlılığında arttığını göstermektedir. Kararlılık, nötral formlarda Li_6H_6 , katyonik formlarda Li_6H_5 topağında en yüksek değerdedir. Bunun yanında katyonik formların atom başına bağlanma enerjileri nötral formlara göre daha yüksektir. Bu durum nötral formlardan bir elektron kopması ile daha kararlı bir hal aldıklarının göstergelerinden biridir. Nötral ve katyonik Li_6 formları için atom başına bağlanma enerjileri ile alakalı deneysel veriler literatürde mevcuttur. Nötral Li_6 topağı için hesaplanan bağlanma enerjisi (0.77 eV), deneysel sonuçlar ile (0.88 eV) uyum içerisindedir [167]. Katyonik Li_6 topağı için hesaplanan bağlanma enerjisi de (1.00 eV) deneysel sonuçlar ile (1.08 eV) oldukça iyi uyumludur [167]. Öte yandan hidrojenli Li_6 topakları için bağlanma enerjileri üzerine literatürde hiçbir deneysel veriye rastlanmamıştır. Bu yüzden bağlanma enerjileri literatürde mümkün olan teorik sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Bu çalışmada formların bağlanma enerji değerleri katyonik Li_6H_1 için 1.36 eV (1.24 eV) [76] ve Li_6H_2 için 1.57 eV (0.89 eV) [76] diğer teorik çalışmalardaki sonuçlarla iyi uyumludur. Hidrojen atomlarının sayısına bağlı olarak ikincil fark enerjileri, Şekil 3.8(c)'de görülmektedir. Grafikte hem nötral hem de katyonik formlar için net bir dalgalanma hareketi görülmektedir.

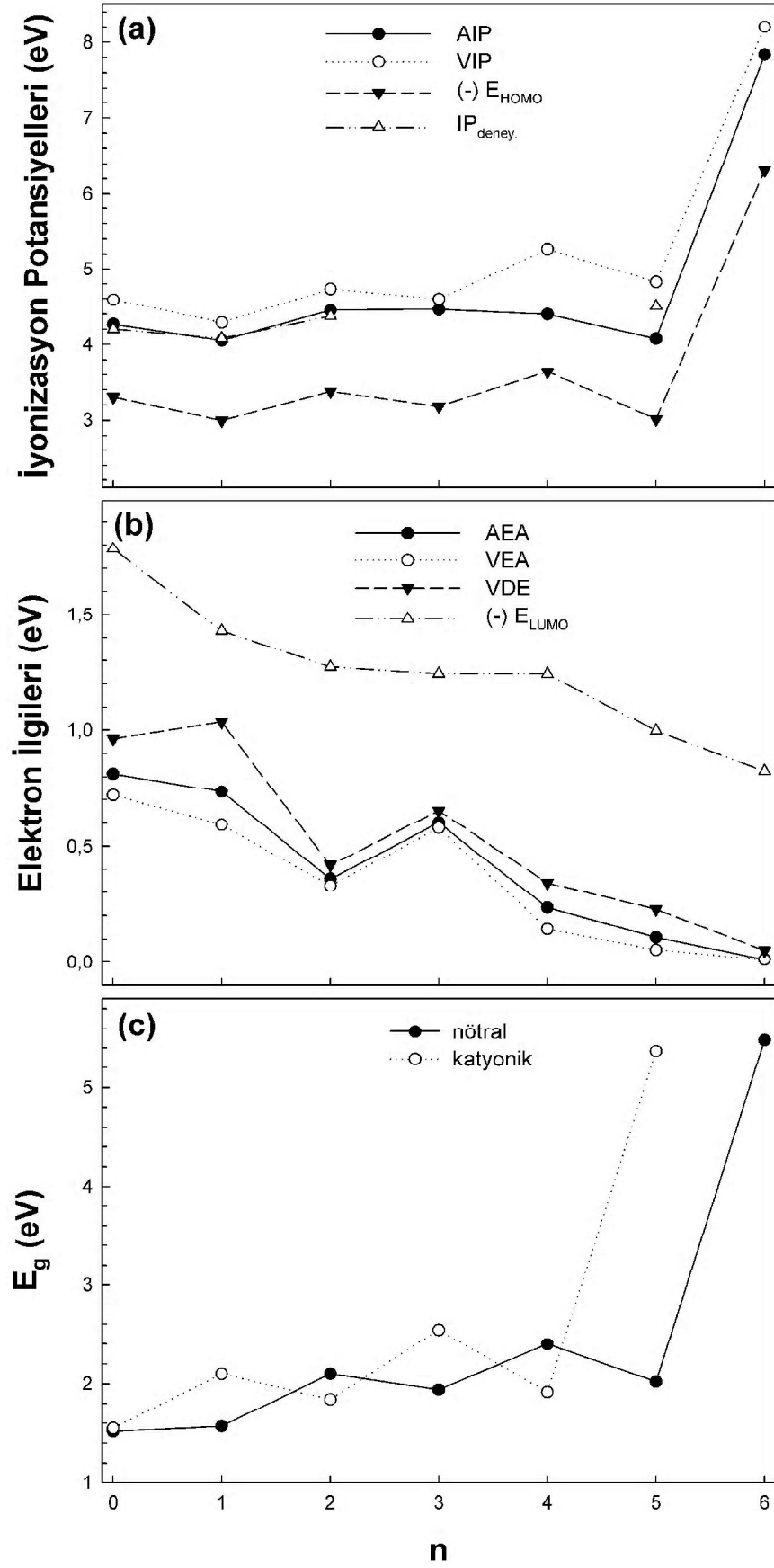
3.2.3.2. İyonizasyon Potansiyeli ve Elektron İlgisi

Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için iyonizasyon potansiyelleri deneysel sonuçlar ile kıyaslanmak üzere Şekil 3.9(a)'da grafik halinde verilmiştir. Li_6 topağındaki hidrojen sayısının artması ile $n=0-5$ aralığında iyonizasyon potansiyeli dalgalı bir biçimde değişmektedir. Dalgalanma hareketinin sebebi ise topakların açık ve kapalı kabuk

formlara sahip olmasıdır. Özellikle $n=6$ için maksimum bir artış söz konusudur. Bu durum, Li_6H_6 formunun diğer topaklara nazaran aşırı kararlılığının ispatı niteliğindedir. Li_6H_n ($n=0, 1, 2$ ve 5) topakları için literatürde deneysel iyonizasyon potansiyelleri mevcuttur. Li_6H_1 topağı için 4.03 eV AIP değeri, 4.08 eV deneysel değeri [169] ile oldukça iyi uyumludur. Li_6H_2 topağı için 4.42 eV AIP değeri, 4.37 eV deneysel değeri [169] ile uyum içerisindedir. Li_6H_5 topağı için 4.04 eV AIP değeri, 4.50 eV deneysel değeri [169] ile uyumludur. Ayrıca Şekil 3.9(a)'da görüldüğü üzere hesaplanan AIP ve VIP değerleri ile deneysel sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 3.9(a)'dan VIP değerlerinin, AIP değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

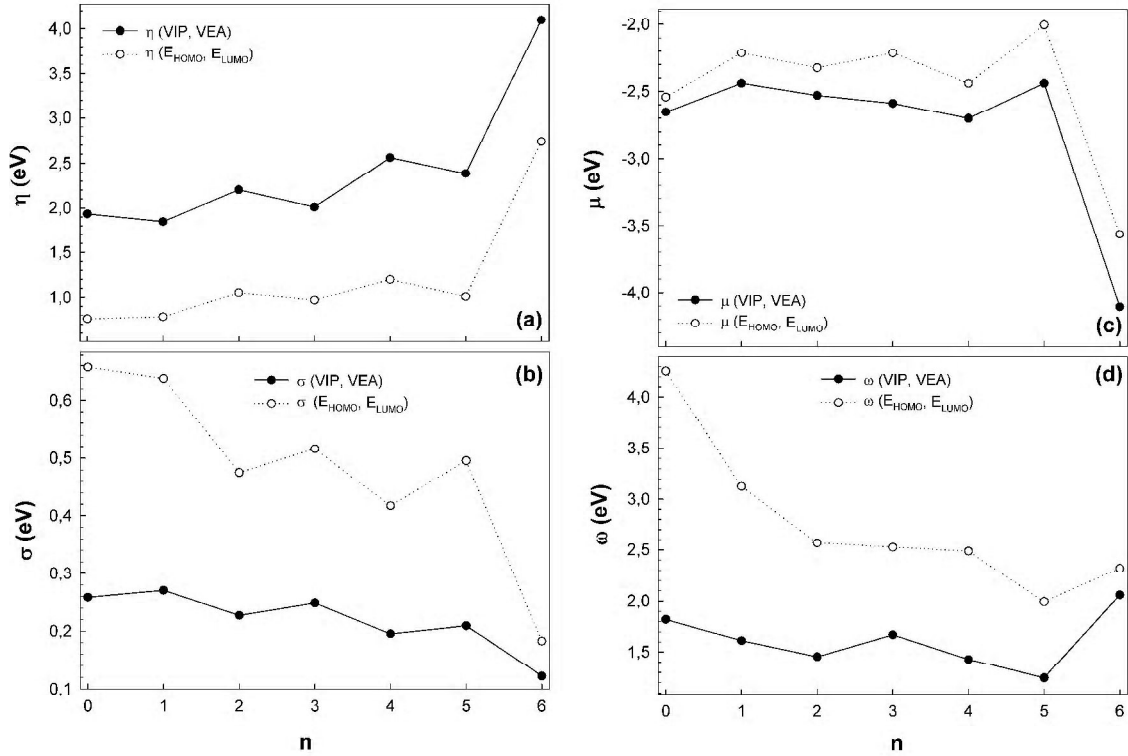
Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için elektron ilgileri Şekil 3.9(b)'de görülmektedir. Li_6 topağında hidrojen sayısının artması ile elektron ilgisi genellikle azalmaktadır. Elektron ilgileri, $n=3$ 'te bir pik yapmaktadır. Ayrıca $n=1$ durumu hariç AEA, VEA ve VDE verilerinin birbirine çok yakın ve aynı eğilimde oldukları görülmektedir. Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için elektron ilgileri ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmada elde edilen $-E_{\text{HOMO}}$ ve $-E_{\text{LUMO}}$ değerleri, Koopmans teoreminde öngörülenden (yaklaşık 1 eV enerji farkı) daha düşük bir hata payı ile iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgilerine benzer bir eğilim sergilemektedir (Şekil 3.9(a-b)).

Nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için HOMO-LUMO enerji aralıkları (E_g) Şekil 3.9(c)'de görülmektedir. Buna göre nötral ve katyonik formların HOMO-LUMO enerji aralıkları dalgalanma hareketi sergileyerek artmaktadır. Hem nötral hem de katyonik formlar için kapalı kabuk yapısına sahip tüm formlar açık olanlara göre daha HOMO-LUMO enerji aralığına sahiptir. HOMO-LUMO enerji aralığının daha yüksek olması ise daha kararlı olma durumuna karşılık gelmektedir. Şekil 3.9(c)'de nötral formlar ile katyonik formların aynı eğilimi göstermemesinin sebebi, katyonik formların bir elektronunu kaybetmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Nötral formlar için $n=6$ ve katyonik formlar için $n=5$ durumlarında topakların en yüksek HOMO-LUMO enerji aralığına sahip olmaları onların diğer topaklara nazaran daha güçlü kimyasal kararlılığa ve daha düşük bir kimyasal aktiviteye sahip olduklarının göstergesidir.



Şekil 3.9. Nötral Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) iyonizasyon potansiyelleri (b) elektron ilgileri (c) HOMO-LUMO enerji farkları.

3.2.3.3. Genel Kimyasal Tanımlayıcılar



Şekil 3.10. Nötral Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) kimyasal sertlik (b) kimyasal yumuşaklık (c) kimyasal potansiyel (d) elektrofili indeksi.

Nötral Li_6H_n ($n=0-7$) topakları için hem VIP/VEA hem de $-E_{\text{HOMO}}/-E_{\text{LUMO}}$ verileri kullanılarak hesaplanan kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektrofili indeksi değerleri Şekil 3.10'da görülmektedir. Şekil 3.10(a-b)'ye göre kimyasal sertlik değerleri artarken kimyasal yumuşaklık değerleri beklenildiği üzere azalmaktadır. Maksimum sertlik prensibine göre kararlılığa işaret eden yüksek sertlik ve düşük yumuşaklık Şekil 3.10(a-b) görüleceği üzere nötral Li_6H_6 topağını göstermektedir. Şekil 3.10(c)'de kimyasal potansiyel değerleri -1.9 ile -4.2 eV enerji aralığında değişmektedir. Ayrıca $n=0-5$ aralığında neredeyse sabit kalırken $n=6$ durumu için kimyasal potansiyel aniden düşmektedir. Bu durum Li_6H_6 topağının en güçlü bağ yapısına sahip olduğunun bir göstergesidir. İyi bir elektrofili bir vericiden (donor) elektron kabul etme yeteneğine sahiptir. Şekil 3.10(d)'de görüleceği üzere nötral Li_6H_6 topağı için elektrofili indeksinin maksimum bir pik yapması bu formun iyi bir elektrofili (elektronu seven) olduğunun göstergesidir.

3.2.3.4. Kopma Enerjileri

Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarından Li, H, LiH, Li_2 , H_2 ve Li_2H_2 kopma enerjileri beş farklı reaksiyon kanalı şeklinde incelenmiştir. Hem B3LYP/6-311++G(2d,2p) hem de CCSD(T)/6-311++G(2d,2p) teori seviyeleri kullanılarak nötral formlarda Li, H, LiH ve H_2 kopma enerjileri Tablo 3.2’de ve katyonik formlarda Li, H, LiH, Li_2 , H_2 ve Li_2H_2 kopma enerjileri ise Tablo 3.3’te listelenmiştir.

Tablo 3.2. Nötral Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak hesaplanan Li, LiH, H ve H_2 kopma enerjileri.

	Kopma Süreci				E_f (eV)	
					B3LYP	CCSD(T)
Li_6	$\rightarrow$	Li_5	+	Li	1.22	0.02
Li_6H_1	$\rightarrow$	Li_5H_1	+	Li	1.10	0.59
	$\rightarrow$	Li_6	+	H	3.31	2.93
	$\rightarrow$	Li_5	+	LiH	2.01	1.47
Li_6H_2	$\rightarrow$	Li_5H_2	+	Li	1.26	0.45
	$\rightarrow$	Li_6H_1	+	H	3.58	2.73
	$\rightarrow$	Li_5H_1	+	LiH	2.15	1.85
	$\rightarrow$	Li_6	+	H_2	2.11	2.04
Li_6H_3	$\rightarrow$	Li_5H_3	+	Li	0.63	0.58
	$\rightarrow$	Li_6H_2	+	H	3.04	2.84
	$\rightarrow$	Li_5H_2	+	LiH	1.77	1.82
	$\rightarrow$	Li_6H_1	+	H_2	1.84	1.95
Li_6H_4	$\rightarrow$	Li_5H_4	+	Li	1.26	0.52
	$\rightarrow$	Li_6H_3	+	H	3.61	2.56
	$\rightarrow$	Li_5H_3	+	LiH	1.72	1.67
	$\rightarrow$	Li_6H_2	+	H_2	1.87	1.77
Li_6H_5	$\rightarrow$	Li_5H_5	+	Li	1.09	0.89
	$\rightarrow$	Li_6H_4	+	H	3.45	3.09
	$\rightarrow$	Li_5H_4	+	LiH	2.18	2.14
	$\rightarrow$	Li_6H_3	+	H_2	2.28	2.02
Li_6H_6	$\rightarrow$	Li_5H_6	+	Li	4.18	2.83
	$\rightarrow$	Li_6H_5	+	H	3.83	2.88
	$\rightarrow$	Li_5H_5	+	LiH	2.39	2.29
	$\rightarrow$	Li_6H_4	+	H_2	2.50	2.34

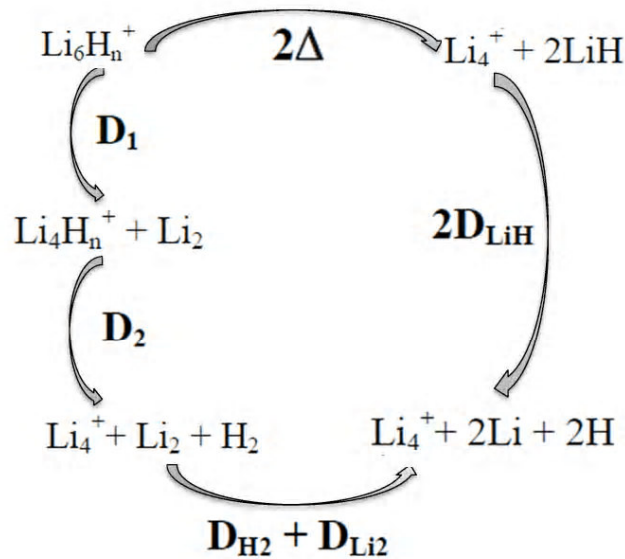
Tablo 3.2’ye göre topaklardan lityum atomunun kopma enerjisinin diğerlerine göre çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, lityum atomunun topaklardan daha kolay kopabileceğinin göstergesidir. Bunun yanında formlardan H atomu koparmak H_2 molekülüne göre daha zordur. Tablo 3.2 incelendiğinde H_2

molekölünün kopması için B3LYP metodu sonuçlarına göre en az 1.77 eV (Li_6H_4), en fazla ise 2.50 eV (Li_6H_6) civarında enerji gerekmektedir. H atomu için bu durumun 2.56 eV ile 3.09 eV aralığında değişmektedir. Nötral formlarda LiH ve H_2 moleküllerinin kopma enerjileri birbirlerine çok yakın olup özellikle yüksek hidrojenli formlarda H_2 molekülünün kopma enerjisi genellikle daha yüksektir. Literatürde bu yapı büyüklüğü için nötral lityum hidrür formları ile alakalı hiçbir kopma enerjisine rastlanmamıştır. Bu sebeple özellikle nötral formların kopma enerjileri gelecekteki çalışmalara ışık tutacak niteliktedir.

Tablo 3.3. Katyonik Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak hesaplanan Li, H, Li_2 , H_2 ve Li_2H_2 kopma enerjileri.

	Kopma Süreci	E_f (eV)	
		B3LYP	CCSD(T)
Li_6^+	$\rightarrow$	$\text{Li}_5^+ + \text{Li}$	1.10 0.90
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4^+ + \text{Li}_2$	1.46 1.24
Li_6H_1^+	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_1^+ + \text{Li}$	1.40 0.57
	$\rightarrow$	$\text{Li}_6^+ + \text{H}$	3.52 2.59
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5^+ + \text{LiH}$	2.09 2.02
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4\text{H}_1^+ + \text{Li}_2$	1.57 1.36
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_2^+ + \text{Li}$	0.76 0.94
Li_6H_2^+	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_1^+ + \text{H}$	3.07 3.09
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_1^+ + \text{LiH}$	1.95 2.19
	$\rightarrow$	$\text{Li}_6^+ + \text{H}_2$	1.82 2.06
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4\text{H}_2^+ + \text{Li}_2$	1.45 1.60
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4^+ + \text{Li}_2\text{H}_2$	1.81 2.10
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_3^+ + \text{Li}$	1.39 0.59
Li_6H_3^+	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_2^+ + \text{H}$	3.76 2.53
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_2^+ + \text{LiH}$	2.00 1.99
	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_1^+ + \text{H}_2$	2.06 1.99
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4\text{H}_3^+ + \text{Li}_2$	1.34 1.19
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4\text{H}_1^+ + \text{Li}_2\text{H}_2$	2.16 2.15
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_4^+ + \text{Li}$	0.55 0.28
Li_6H_4^+	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_3^+ + \text{H}$	3.07 2.62
	$\rightarrow$	$\text{Li}_5\text{H}_3^+ + \text{LiH}$	1.93 1.74
	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_2^+ + \text{H}_2$	2.05 1.53
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4\text{H}_2^+ + \text{Li}_2\text{H}_2$	2.04 1.93
	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_4^+ + \text{H}$	3.79 2.98
	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_4^+ + \text{LiH}$	1.80 1.79
Li_6H_5^+	$\rightarrow$	$\text{Li}_6\text{H}_3^+ + \text{H}_2$	2.08 1.97
	$\rightarrow$	$\text{Li}_4\text{H}_3^+ + \text{Li}_2\text{H}_2$	1.95 1.97

Katyonik formlarla alakalı kopma enerjileri incelendiğinde lityum atomunun ayrılmasının en tercih edilebilir reaksiyon olduğu hem literatürden [73] hem de Tablo 3.3'ten görülebilmektedir. Katyonik Li_6H_3 topağı için lityum atomu yerine Li_2 molekülünün kopması daha muhtemel görünmekte olup bu iki kopma için de enerji değerleri birbirine çok yakındır. H atomu ile H_2 molekülünün kopma enerjileri incelendiğinde nötral formlara benzer olarak katyonik topaklardan da kopması için H_2 molekülünün H atomuna göre daha tercih edilebilir olduğu görülmektedir. Bunun yanında katyonik formlar LiH ve H_2 için sırasıyla 1.95 eV ve 1.89 eV değerleri ile birbirlerine çok yakın ortalama kopma enerjilerine sahiptir. Deneysel sonuçlar LiH kopmasının Li_2H_2 molekülü kopmasına göre daha kolay ve tercih edilir olduğunu göstermektedir [74]. Antoine ve arkadaşları LiH ve Li_2H_2 molekülünün kopma enerjilerinin 2 eV yakın bir değer olarak hesaplamışlardır. Ayrıca farklı bir çalışmalarında hidrojenli lityum topaklarında LiH ve Li_2H_2 moleküllerinin kopma enerjilerinin Li atomu ve Li_2 molekülünün kopması için gerekli enerjinin iki katı olduğunu rapor etmişlerdir [73]. Bu çalışmada B3LYP metoduna göre LiH ve Li_2H_2 moleküllerinin kopması için gerekli enerji sırasıyla 1.95 eV ve 1.99 eV olarak bulunmuştur. Bunun yanında Li atomu ve Li_2 molekülünün kopma enerjileri ise sırasıyla 1.04 eV ve 1.46 eV olarak deneysel sonuçlarla uyumludur [73].



Şekil 3.11. Katyonik Li_6H_n ($n=2-3$) topaklarının en kararlı izomeri için Li_2 , H_2 , LiH ve Li_2+H_2 moleküllerinin kopma enerjileri.

Bu çalışmadaki sonuçlar, Antoine ve arkadaşları tarafından rapor edilen döngü ile

Şekil 3.11’de görüldüğü üzere karşılaştırılmıştır [74]. Şekil 3.11’de görülen n terimi, katyonik formlardaki hidrojen atom sayısını göstermektedir. D_1 (D_{Li2}), D_2 (D_{H2}) ve Δ (D_{LiH}) terimleri, katyonik formlardan sırasıyla Li_2 , H_2 ve LiH moleküllerinin kopması için gerekli enerjiyi temsil etmektedir. Şekil 3.11’de görülen katyonik Li_6H_n topaklarının deneysel LiH , Li_2 , H_2 ve Li_2H_2 kopma enerjileri bu çalışmada $n=2$ ve $n=3$ durumları ile karşılaştırılabilir. Bu çalışmadaki teorik sonuçlar ve deneysel sonuçlar Tablo 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.4. Katyonik Li_6H_n ($n=2-3$) topaklarının en kararlı izomeri için B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak hesaplanan Li_2 , H_2 , LiH ve Li_2H_2 moleküllerinin kopma enerjileri ve literatürdeki deneysel karşılıkları.

	n=2		n=3		Deneysel
	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)	
D_1	1.45	1.60	1.34	1.19	1.40^a
D_2	1.83	1.69	2.29	2.16	2.10^a
2Δ	3.91	4.14	4.25	4.20	4.02^a
$2D_{LiH}$	5.06	2.95	5.06	2.95	5.02^b
$D_{H2}+D_{Li2}$	5.68	3.79	5.68	3.79	$5.54^{c,d}$

^aRef. [74] , ^bRef. [179], ^cRef. [180] ve ^dRef. [181]. Tüm enerjiler eV cinsindendir.

Tablo 3.4’e göre hesaplanan sonuçların deneysel sonuçlar ile [74,179–181] iyi uyumlu olduğu görülmektedir.

3.3. Yüklü ve Yüksüz Lityum Hidrit Topaklarının Karşılaştırılması

3.3.1. Yapısal Özellikler

Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının bazı yapısal özellikleri aşağıda verilmektedir.

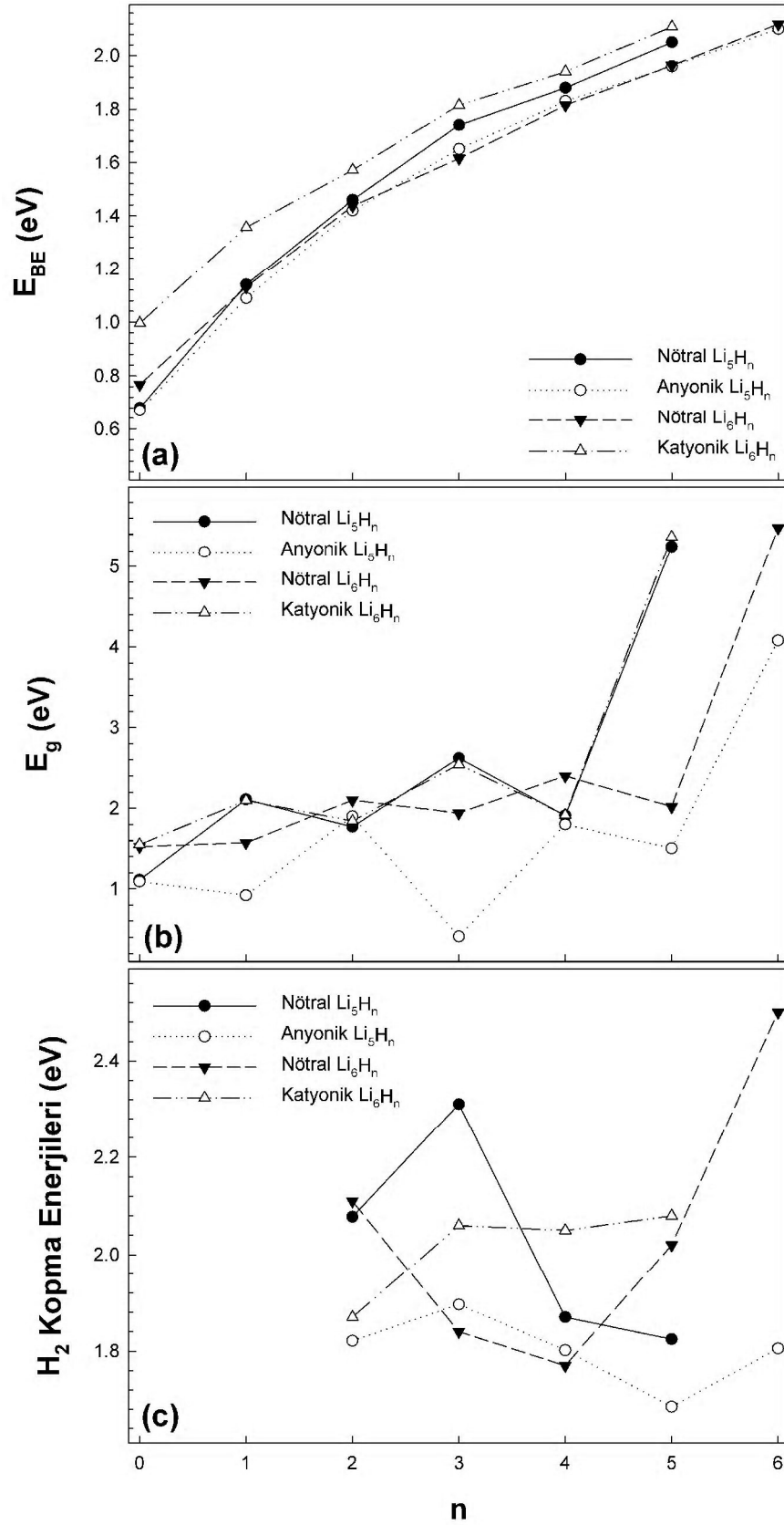
- Nötral Li_5 ve Li_6 hidrür topaklarının en kararlı izomerleri üç boyutlu geometriyi tercih etmesine rağmen bu topakların anyonik ve katyonik eşlenikleri genellikle düzlemsel ve yarı düzlemsel geometrileri tercih etmektedir.
- Topaklardaki H atomlarının sayısı arttıkça büyüyen formların geometrileri genellikle birbirlerine benzemektedir.

- Nötral Li_5H_n ve Li_6H_n topaklarının Li-H ortalama bağ uzunlukları 1.81 (Å) civarında sabit kalmaktadır. Anyonik Li_5H_n topaklarının Li-H ortalama bağ uzunlukları nötral olanlara göre daha yüksektir. Buna karşılık katyonik Li_6H_n topaklarının Li-H ortalama bağ uzunlukları nötral olanlara göre daha düşüktür. Bu durum katyonik formların nötral ve anyonik olanlara göre daha kararlı olduklarını gösterebilir.

3.3.2. Elektronik Özellikler

Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının bazı elektronik özellikleri aşağıda verilmektedir.

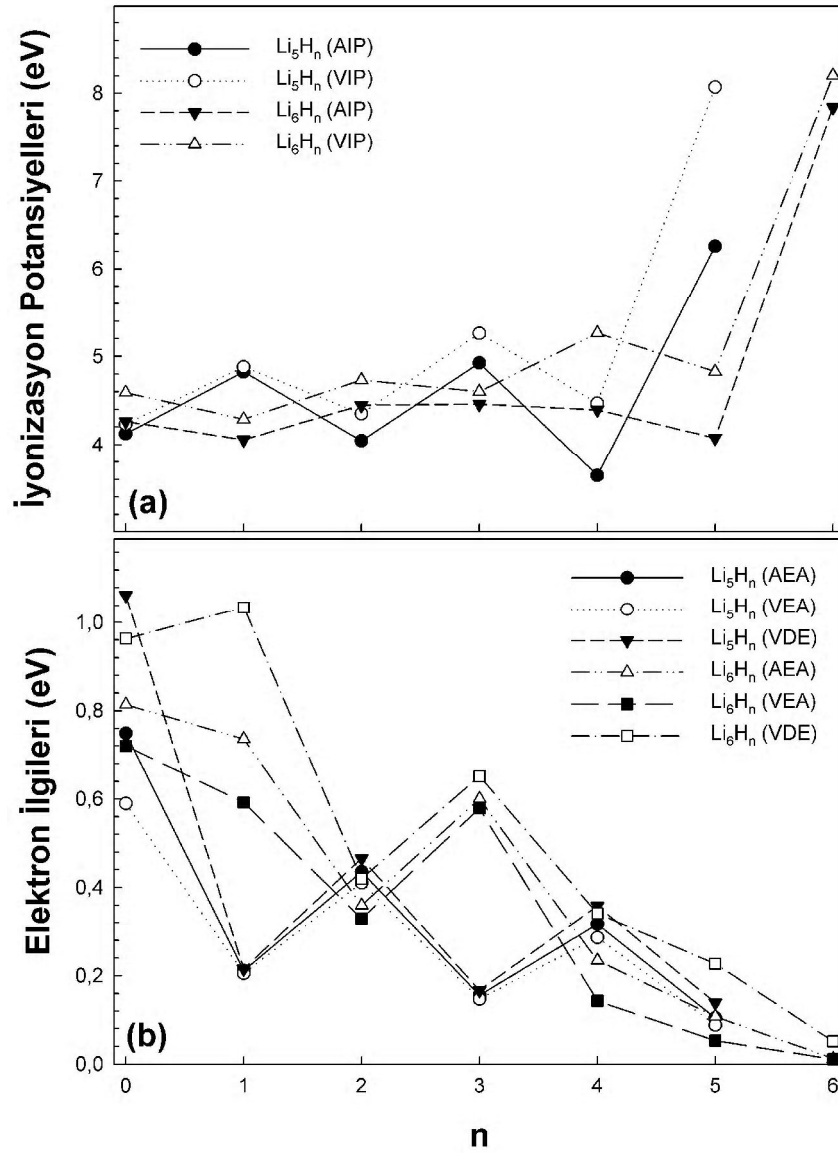
- Şekil 3.12(a)'da görüleceği üzere topaklarda hidrojen sayısının artması ile atom başına bağlanma enerjileri de artmaktadır. Ayrıca katyonik Li_6H_n topakları nötral olanlara göre daha karardır. Buna karşılık anyonik Li_5H_n topakları nötral eşleniklerine göre daha az karardır. Böylece, lityum hidrür topakları için sistemin kazanacağı ya da kaybedeceği bir elektron topağın kararlılığını etkilemektedir.
- Topaklardaki hidrojenlenmeye bağlı olarak HOMO-LUMO enerji aralıkları genellikle değişmemektedir. Fakat HOMO-LUMO enerji aralığı değerlerinde nötral Li_5H_5 ve anyonik Li_5H_6 formları ile nötral Li_6H_6 ve katyonik Li_6H_5 formlarının ekstra kararlı olduklarını gösteren keskin pikler Şekil 3.12(b)'de görülmektedir.
- Şekil 3.12(c)'de görüleceği üzere topaklardan H_2 molekülünün kopması için gerekli enerjiler hidrojen sayısının artmasına bağlı olarak değişmemektedir. Ayrıca bu durum H_2 kopması için ideal enerji aralıklarına göre oldukça büyüktür. Ayrıca topaklardan H_2 molekülü kopma enerjilerinin H atomuna göre daha düşük olduğu görülmektedir.
- Bu çalışmada özellikle nötral ve katyonik formlar için topağın alabileceğinden bir fazla hidrojen alması sağlanarak yapının kararlılığı araştırılmıştır. Örneğin nötral Li_6H_7 ve katyonik Li_6H_6 topağındaki ekstra bir hidrojen atomu yapıdan



Şekil 3.12. Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) atom başına bağlanma enerjileri (b) HOMO-LUMO enerji aralığı (c) H_2 kopma enerjileri.

H_2 molekülü olarak kopmalara sebep olabilmektedir. Arama yöntemi esnasında karşılaşılan H_2 molekülü kopmaları, H_2 molekülü kopma enerjilerinin H atomuna göre daha düşük olmasından kaynaklanabilir.

- Yüklü/yüksüz Li_5 ve Li_6 hidrür topakları için H atomu ve H_2 molekülünün kopması ekzotermik bir süreçtir. Elde edilen sonuçlar, Li_5H_n ve Li_6H_n gibi lityum hidrürlerin tersinir hidrojen depolama sistemleri için oldukça yüksek kopma enerjilerine sahip olduklarını göstermektedir.
- Şekil 3.13(a)'da görüldüğü gibi nötral Li_5H_n ve Li_6H_n topaklarının iyonizasyon potansiyelleri genellikle 4-5 eV civarında sabit kalmaktadır. Topakların en kararlı formlarının iyonizasyon potansiyellerinde ise ani artış görülmektedir.
- Nötral Li_5H_n ve Li_6H_n topaklarının elektron ilgileri Şekil 3.13(b)'da görüldüğü gibi genellikle azalmaktadır. Topaklardaki en kararlı formların elektron ilgileri ise diğerlerine göre en düşük değeri göstermektedir.
- Şekil 3.13(a-b)'ye göre lityum ve hidrojen atomlarının sayısının artmasına bağlı olarak iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgileri önemli ölçüde değişmemektedir. Buna karşılık iyonizasyon potansiyeli ve elektron ilgileri, Li_5H_n ve Li_6H_n topaklarındaki açık ve kapalı kabuk yapıya göre birbirlerine zıt olarak değişmemektedir.
- Bu sonuçlara göre lityum topaklarının sayısının artması sonucu geometri gibi yapısal özelliklerde değişiklik olmasına rağmen atom başına bağlanma enerjisi, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi, HOMO-LUMO enerji aralığı ve H_2 kopma enerjileri gibi elektronik özelliklerde önemli bir değişim görülmemektedir. Bu iki çalışmada özellikle topaklardan H_2 molekülü kopması için gerekli enerji değerleri (yaklaşık olarak 2 eV) ideal kopma enerji aralığına (0.2-0.6 eV) göre oldukça yüksektir. Öte yandan deneysel çalışmalar lityum hidrür topaklarının H_2 molekülü kopması için 300 °C'nin üzerinde sıcaklık gerektiğini rapor etmektedir [18].
- Literatürde lityum formlarına benzer olarak magnezyum formlarından da hidrojen moleküllerinin kopmasının yüksek sıcaklık ve enerji gerektirdiği rapor



Şekil 3.13. Nötral Li_5H_n ($n=0-5$) ve nötral Li_6H_n ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomeri için (a) iyonizasyon potansiyelleri (b) elektron ilgileri.

edilmektedir [182]. Magnezyum formlarındaki bu sorunun üstesinden gelebilmek için Ti, V, Mn, Fe, Ni gibi bazı geçiş metalleri katkı edilmiştir [183–186]. Bu çalışmalar sonucunda belli bir oranda yapılan nikel katkısının hidrojen molekülü kopma sıcaklığını bir miktar azalttığı rapor edilmektedir. Fakat sisteme ağır geçiş metallerinin katılması ile daha düşük oranda hidrojen depolanmıştır. Bu durum magnezyum formlarında daha verimli malzemelerin bulunmasına engel olmaktadır.

- Lityum hidrür topakları gibi iki bileşenli formların H_2 molekülü kopmaları,

hem teorik hem de deneysel çalışma sonuçlarına göre uygun değildir. Ayrıca lityum hidrür topakları için nötral ve katyonik formlar incelenebilirken bazı büyüklüklerdeki Li_6H_n anyonik formları incelenememiştir. Bunların bir sonucu olarak, bu çalışmada daha fazla lityum atomu ihtiva eden (Li_n , $n \geq 7$) topakların hidrojenli olan formlarına yoğunlaşılmamıştır.

3.4. Anyonik Li_6H_n Topaklarındaki Moleküler Orbital Sorunu

Bu çalışmada nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının yanında anyonik topaklar da incelenmiştir. Fakat bazı sorunlardan dolayı Li_6H_n topakları rapor edilmemiştir. Bunun sebebi DFT hesaplamalarında bazı moleküler orbitallere ait özdeğerlerin pozitif (+) olarak bulunmasıdır. Bu durumun sonucunda ise HOMO enerjilerinde pozitif enerji değerleri ortaya çıkmaktadır. Anyonik formların DFT yöntemleri ile hesaplanması sonucunda bu tür sorunların oluşabildiği literatürdeki çalışmalarda da rapor edilmektedir [187–191]. Bu çalışmalara göre sorunun temelinde anyonik formlardaki ekstra elektronların yapıya güçlü bir şekilde bağlanmaması yatmaktadır. Bu yüzden bazen ekstra elektron ya da elektronlar etkileşim hatası (self interaction error) verebilmektedir. Nötral formlara göre ekstra elektrona sahip olan anyonik formların yapıda kararsızlığa neden olduğu Şekil 3.12(a)'da nötral ve anyonik Li_5H_n topaklarının atom başına bağlanma enerjilerinden görülebilmektedir. Buna göre Li_6H_n topaklarının bazı formlarında ($n=0, 1, 5$ ve 6) ekstra bir elektron yapıda etkileşim hatalarına sebep olabilmektedir. Literatürdeki bazı çalışmalarda ise HF yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda bu sorunun görülmediği rapor edilmiştir [187]. Bunun üzerine literatürde önerildiği gibi anyonik formları HF yöntemi kullanılarak öncelikle düşük baz setinde (3-21G) arama yöntemi ile optimizasyon hesabı, sonra da elde edilen en kararlı izomerleri daha büyük farklı baz setlerinde (6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df)) yeniden optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilerek moleküler orbitaller kontrol edilmiştir. Ayrıca elde edilen en kararlı izomerler için farklı metod (M06-2x, MP2, OVGF ve CCSD(T)) ve baz setleri (6-311++G(d,p), 6-311++G(2d,2p), 6-311++G(3df)) kullanarak SPE hesaplamaları gerçekleştirilerek moleküler orbitaller tekrar kontrol edilmesine

rağmen en kararlı izomerlerin tamamında bu sorun giderilememiştir.

Buraya kadar sunulan sonuçlar Journal of Molecular Structure dergisinde yayınlanmıştır [176].

4. BÖLÜM

YÜKSÜZ ALÜMİNYUM BOR HİDRÜR TOPAKLARININ ÖZELLİKLERİ

4.1. Nötral AlB_3H_{2n} (n=0-6) Topakları

4.1.1. Giriş

Bu çalışmada, nötral AlB_3H_{2n} (n=0-6) topakları için olasılıklı arama yöntemi kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki olası izomerler elde edilecektir. Elde edilen en kararlı izomerler için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, atomlar arası bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, HOMO-LUMO enerji aralığı ve AdNDP analizi incelenecektir.

Nötral AlB_3H_{2n} (n=0-6) topakları için gerçekleştirilen işlemler sırasıyla; i) B3LYP/6-31G teori seviyesi kullanılarak olasılıklı arama yöntemi ile geometri optimizasyonu ii) Arama yöntemi tamamlandıktan sonra aynı geometri ve enerjiye sahip izomerlerin elenmesi iii) En kararlı izomer ile arasında 40-50 kcal/mol enerji farkı kalana kadar olan izomerlerin seçilmesi iv) Seçilen bu izomerler için B3LYP/6-311++G(d,p) ve CCSD(T)/6-311++G(d,p) teori seviyeleri kullanılarak yeniden geometri optimizasyonu ve frekans hesabı v) B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi ile elde edilen seçilmiş izomerlerin CCSD(T)/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak SPE hesabının gerçekleştirilmesi olarak sayılabilir. Nötral AlB_3H_{2n} (n=0-6) topakları için gerçekleştirilen titreşim frekansı hesaplamalarına göre potansiyel enerji yüzeyi üzerinde geçiş durumuna işaret eden negatif frekansa rastlanmamıştır. Hesaplamalar Gaussian 09 programı [146] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada rapor edilen formların moleküler yapı görselleştirmesi için MOLDEN 5.0 [147] ve moleküler orbital görselleştirmesi için

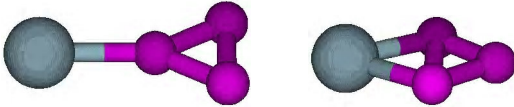
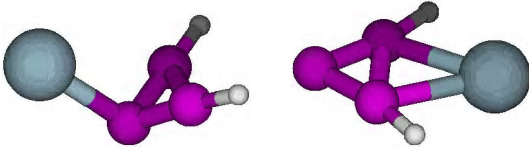
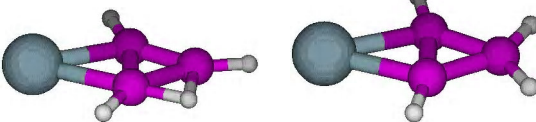
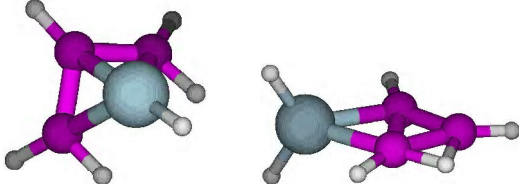
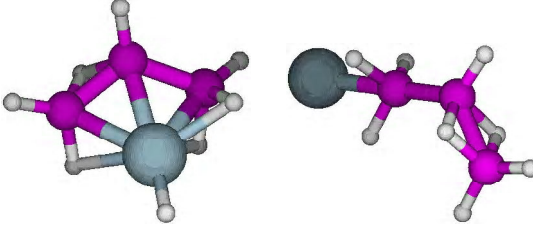
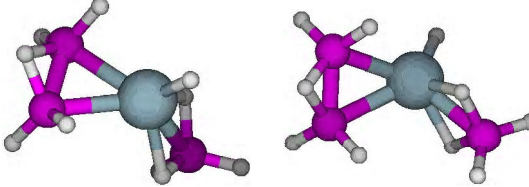
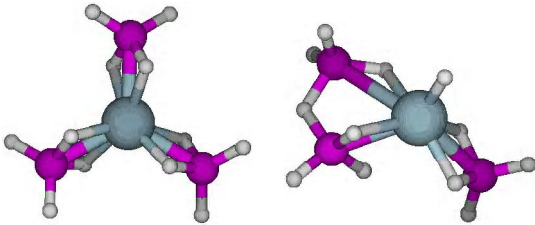
MOLEKEL 5.4.0.8 [148] programları kullanılmıştır.

4.1.2. Yapısal Özellikler

AlB_3H_{2n} ($n=0-6$) topakları için en düşük enerjili ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları Tablo 4.1'de verilmiştir. Köşeli parantez ile verilen B3LYP/6-311++G(d,p), normal parantez ile verilen CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) ve parantezsiz verilen ise CCSD(T)/6-311++G(d,p) teori seviyeleri ile elde edilmiş enerji farklarını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen en kararlı izomerler, CCSD(T) metodu kullanılarak gerçekleştirilen optimizasyon hesabı (CCSD(T)/6-311++G(d,p)) sonrası oluşan enerji farkına göre sıralanmıştır.

Tablo 4.1'de verildiği üzere AlB_3 topağının ilk izomeri C_s simetrlili düzlemsel geometriye sahiptir. Ayrıca alüminyum atomu B_3 topağının bir atomuyla bağ yapmaktadır. İkinci izomeri ise C_{2v} simetrlili düzlemsel forma sahiptir. Burada alüminyum atomu iki koordinasyon sayısı ile B_3 topağının dışına yerleşmiş bir konumdadır. Büyükata ve Güvenç bu iki izomer arasındaki enerji farkını B3LYP metodu ile 0.38 eV (8.81 kcal/mol) olarak hesaplamışlardır [192]. Tablo 4.1'den görüleceği üzere bu çalışmada iki izomer arasındaki enerji farkı aynı teori ve baz seti ile 7.93 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre AlB_3 topağının ilk iki izomeri literatürdeki teorik sonuçlar ile iyi uyumludur. AlB_3H_2 topağının birinci ve ikinci izomeri sırasıyla AlB_3 topağının birinci ve ikinci izomerinden büyükmektedir. AlB_3H_2 topağının en kararlı izomeri C_s simetrlili yarı düzlemsel geometriye sahiptir. İkinci izomeri ise C_{2v} simetrisi ile düzlemsel geometriye sahiptir. Ayrıca saf AlB_3 topağının en kararlı izomerine iki hidrojen atomu eklendiğinde düzlemselden yarı düzlemsel geometriye geçiş görülmektedir. AlB_3H_4 topağı için elde edilen her iki izomer de AlB_3H_2 topağının ikinci izomerinden büyükmektedir. Bu noktaya kadar topaklardaki en çarpıcı özellik, B-B-B üçgensel formlarını korumalarıdır. Ayrıca topaktaki hidrojen atomları ile bor atomları ya tekli bağ (B-H) ya da köprü bağı (B-H-B) oluşturmaktadır. AlB_3H_6 topağının en kararlı izomeri yarı düzlemsel geometriye sahiptir. İkinci izomeri ise AlB_3H_4 topağının ikinci izomerinden büyükmektedir. AlB_3H_6 topağının birinci ve ikinci izomerinin enerji farkları CCSD(T) optimizasyonu

Tablo 4.1. Nötral AlB_3H_{2n} topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları (kcal/mol). Parantezsiz verilenler CCSD(T)/6-311++G**, normal parantez içerisinde verilenler CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**, köşeli parantez içerisinde verilenler ise B3LYP/6-311++G** teori seviyesinde hesaplanmıştır.

AlB_3  $\Delta E=12.16$ $(\Delta E=11.60)$ $[\Delta E=7.93]$	AlB_3H_2  $\Delta E=22.36$ $(\Delta E=21.97)$ $[\Delta E=14.81]$
AlB_3H_4  $\Delta E=3.07$ $(\Delta E=3.21)$ $[\Delta E=4.52]$	AlB_3H_6  $\Delta E=0.28$ $(\Delta E=0.17)$ $[\Delta E=-1.51]$
AlB_3H_8  $\Delta E=1.61$ $(\Delta E=1.56)$ $[\Delta E=3.57]$	AlB_3H_{10}  $\Delta E=2.99$ $(\Delta E=3.12)$ $[\Delta E=1.44]$
AlB_3H_{12}  $\Delta E=19.31$ $(\Delta E=19.20)$ $[\Delta E=17.95]$	

ve CCSD(T) SPE hesaplamaları sonrası pozitif çıkarken B3LYP optimizasyonu sonrası negatif çıkmaktadır. $n \leq 4$ durumuna kadar alüminyum atomu topağın dışına yerleşmeyi tercih etmektedir. Bu noktadan sonra ($n \geq 6$) ise topağın merkezine doğru yerleşmeyi tercih etmektedir. Topaklardaki H_2 molekülünün sayısının artması ile bor atomlarının üçgensel formu bozulmaktadır. Bu yüzden Al atomu, üçgensel formu bor topaklarının merkezine doğru yerleşmeye başlamaktadır. Böylece Al atomu diğer daha düşük hidrojen sayılı topaklara göre koordinasyon sayısını arttırmaktadır. AlB_3H_8 topağının ilk izomeri, AlB_3H_6 topağından büyümetedir. İkinci izomer ise önceki izomerlerden farklı bir geometri olarak büyümetedir. Burada alüminyum atomu bir tane bor atomu ile bağ yapmaktadır. AlB_3H_{10} topağının her iki izomeri benzer geometriye ve aynı simetriye sahiptir. Fakat birinci izomer ile iki izomer arasındaki enerji farkı CCSD(T)/ 6-311++G** teori seviyesinde 2.99 kcal/mol olarak bulunmuştur. Literatürde alüminyum borhidrür ya da alüminyum tetrahidroborat olarak bilinen AlB_3H_{12} topağının en kararlı izomerindeki alüminyum atomu, bor atomları ile yaklaşık 120° 'lik bir açı yaparak B-Al-B formu şeklinde simetrik olarak bağlıdır. Her bir bor atomu, C_3 simetrisinde dört yüzlü bir geometrinin köşelerine yerleşen dört tane hidrojen atomu ile bağ yapmaktadır. Deneysel çalışmalar AlB_3H_{12} bileşiğinin ya D_{3h} ya da D_3 simetrisine sahip olabileceğini göstermektedir [193]. Bu çalışmada, AlB_3H_{12} topağı için bir sonraki yaklaşık simetri 0.01 tolerans ile D_3 olarak bulunmaktadır.

Alüminyum borhidrür ilk kez Schlesinger ve arkadaşları tarafından 1940 yılında sentezlendi [93] ve şimdiye kadar pek çok çalışmaya konu oldu [94, 95, 193, 194]. Teorik ve deneysel sonuçlar arasında kıyaslama yapabilmek için bu çalışmada Al-B, B-B, B-H ve Al-H atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları hesaplanmıştır. Özellikle Al ve B atomunun hidrojen atomu ile yaptığı bağ şekli incelenmiştir. Al atomunun H atomuyla yaptığı uç (terminal) bağı ($Al-H_t$) ve köprü (bridge) bağı ($Al-H_b$) için ortalama bağ uzunlukları hesaplanmıştır. Benzer olarak B atomunun H atomuyla yaptığı uç (terminal) bağı ($B-H_t$) ve köprü (bridge) bağı ($B-H_b$) için ortalama bağ uzunlukları hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir.

AlB_3H_{2n} ($n=0-6$) topaklarındaki H_2 moleküllerinin sayısının artması sonucu $n=3-6$ aralığında B-B ortalama bağ uzunluğunda artış görülmektedir. Yapısal olarak

Tablo 4.2. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, B-B, B- H_t , B- H_b , Al- H_t ve Al- H_b ortalama bağ uzunlukları.

Size	$d_{\text{Al-B}}$ (Å)	$d_{\text{B-B}}$ (Å)	$d_{\text{B-H}_t}$ (Å)	$d_{\text{B-H}_b}$ (Å)	$d_{\text{Al-H}_t}$ (Å)	$d_{\text{Al-H}_b}$ (Å)
AlB_3H_0	2.19	1.54	-	-	-	-
AlB_3H_2	2.15	1.50	1.18	-	-	-
AlB_3H_4	2.27	1.54	1.19	1.31	-	-
AlB_3H_6	2.10	1.64	1.19	1.26	1.57	1.85
AlB_3H_8	2.09	1.72	1.19	1.30	1.60	1.90
$\text{AlB}_3\text{H}_{10}$	2.18	1.65	1.19	1.28	1.56	1.92
$\text{AlB}_3\text{H}_{12}$	2.16	-	1.19	1.27	-	1.76
	2.14 ^a	-	1.19 ^a	1.28 ^a	-	-
	2.16 ^b	-	1.19 ^b	1.27 ^b	-	-

^aRef. [193], ^bRef. [94].

topağın üç boyuta geçtiği ve Al atomunun B atomu ile çoklu bağ yapmaya başladığı (Tablo 4.1) bu aralıkta, bor atomlarının birbirleri ile daha uzak mesafade bağlandığı Tablo 4.2'den görülmektedir. Bunun dışında ortalama bağ uzunluklarında önemli bir değişik görülmemektedir. B- H_t , B- H_b , ve Al- H_t ortalama bağ uzunlukları özellikle 1.2, 1.3 ve 1.6 (Å) civarında yaklaşık olarak sabittir. Benzer bir eğilim 1.9 (Å) bağ uzunluğuna sahip Al- H_b için de görülmektedir. Fakat burada $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ topağının Al- H_b ortalama bağ uzunluğu AlB_3H_6 , AlB_3H_8 ve $\text{AlB}_3\text{H}_{10}$ topaklarına göre ani olarak azalmaktadır. Bunun sebebi Al ile H atomunun AlB_3H_6 , AlB_3H_8 ve $\text{AlB}_3\text{H}_{10}$ topaklarında hem uç hem de köprü, $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ topağında ise yalnızca köprü bağını tercih etmesi olabilir. Al-B ortalama bağ uzunlukları 2.1-2.3 (Å) civarında değişmektedir. Tablo 4.2'den görüleceği üzere alüminyum ve bor atomlarının hidrojen atomu ile yaptığı köprü bağları (Al- H_b ya da B- H_b), uç bağlarına (Al- H_t ya da B- H_t) kıyasla daha uzundur. Bu durum köprü bağlı etkileşimlerin uç bağlı etkileşimlere göre daha zayıf olduğunu gösterebilir.

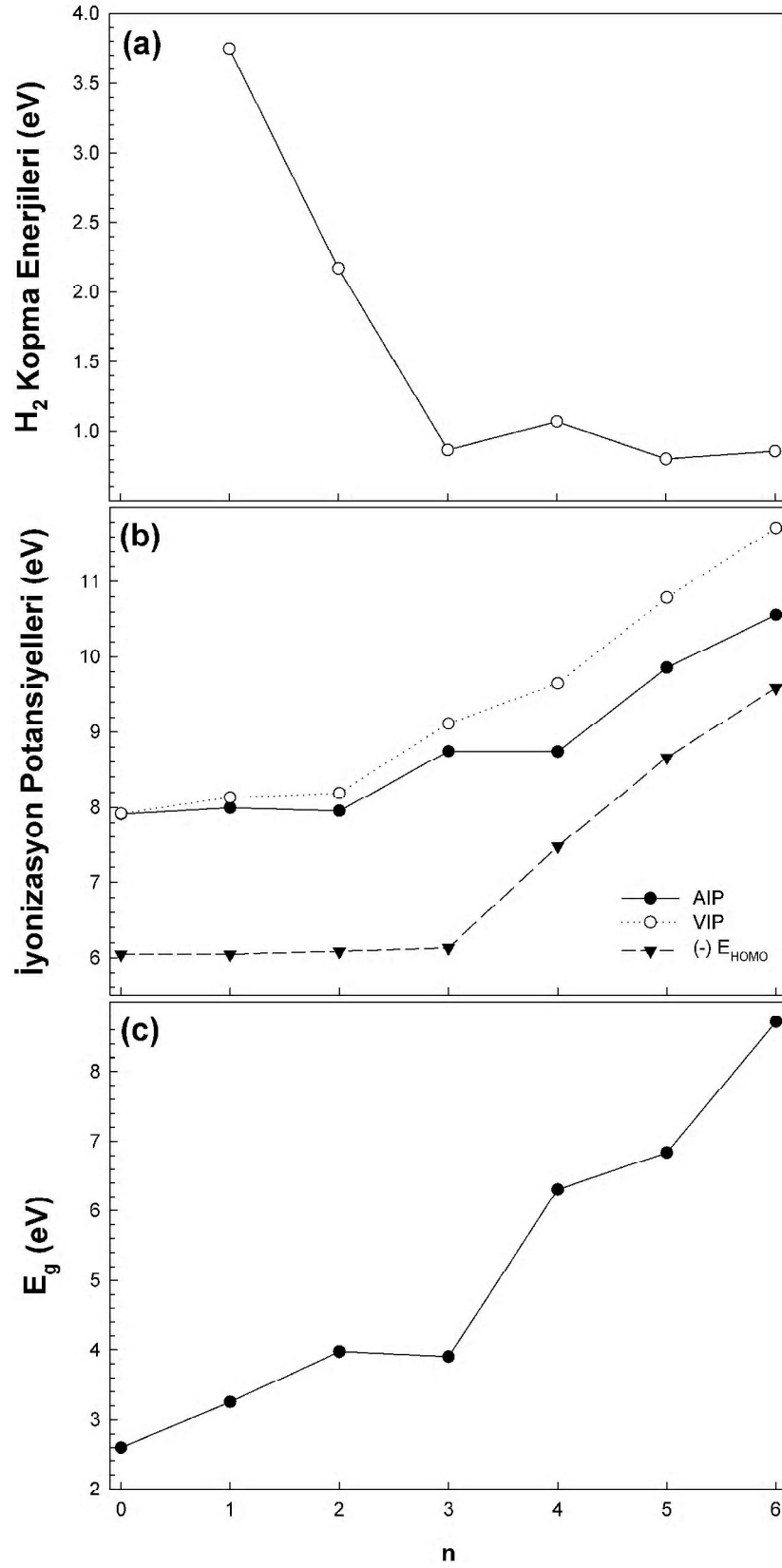
Elektron difraksiyon yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Al-B bağ uzunluğu için hesaplanan 2.16 (Å) bağ uzunluğu 2.14 (Å), B- H_b bağ uzunluğu için 1.27 (Å) bağ uzunluğu 1.28 (Å) ve B- H_t bağ uzunluğu için 1.19 (Å) bağ uzunluğu 1.19 (Å) deneysel sonuçları ile [193] oldukça iyi uyumludur. Bu çalışmada elde edilen AlB_3 ve $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ topaklarının geometri ve bağ uzunluğu gibi yapısal özellikleri literatürde rapor edilirken [94,192–194] diğer formlar ve özellikleri

ile alakalı hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

4.1.3. Elektronik Özellikler

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarından H_2 kopması için gerekli enerjiler Şekil 4.1(a)'da grafiksel olarak sunulmuştur. Hidrojen sayısının artması ile H_2 molekülünün kopma enerjisinde azalma görülmektedir. Şekil 4.1(a)'da görüldüğü gibi $n \geq 4$ durumlarında kopma enerjisi 0.8-1.0 eV civarında sabit kalmaktadır. Buna göre yüksek hidrojen ihtiva eden topaklarda ($n=3-6$) H_2 kopması için gerekli enerji, düşük hidrojen ihtiva eden topaklara ($n=1-2$) nazaran daha düşüktür. H_2 kopma enerjisindeki bu düşmenin sebebi, AlB_3H_4 topağından sonra alüminyum atomunun B_3 topağının merkezine doğru yerleşmeye başlaması olarak yorumlanabilir. H_2 molekülünün kopması için ihtiyaç duyulan ideal enerji değeri 0.2-0.6 eV civarındadır. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topakları ile %16.9 gibi yüksek oranda hidrojen depolanabilmesine karşın topaklardan H_2 kopmaları için gerekli enerjiler ideal enerji aralığına göre biraz yüksektir. Öte yandan Büyükata ve Güvenç'in çalışmasında, $\text{AlB}_{12}\text{H}_n$ ($n=2-13$) topaklarından H_2 molekülünün kopması için gerekli enerjinin 1.5-3.5 eV aralığında olduğu rapor edilmiştir [100]. Özellikle yüksek hidrojen içeren AlB_3 topaklarından H_2 molekülünün kopması için gerekli enerji, hidrojenli AlB_{12} topaklarına göre oldukça düşüktür. Hidrojenli AlB_3 topaklarına nispeten hidrojenli AlB_{12} topaklarındaki fazla sayıdaki bor atomunun hidrojen atomları ile güçlü bağ yaparak hidrojen kopmasına engel olması bu düşmenin sebebi olabilir.

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için iyonizasyon potansiyelleri Şekil 4.1(b)'de görülmektedir. AlB_3 topağındaki H_2 molekülü sayısının artması, iyonizasyon potansiyelinde kademeli olarak bir artışa sebep olmaktadır. $n=0-2$ aralığında neredeyse sabit kalan iyonizasyon potansiyeli, $n=3-6$ aralığında artışa geçmektedir. AIP ve VIP değerleri birbiri ile uyumlu olarak artmaktadır. Fakat VIP değerleri, AIP değerlerinden biraz yüksektir. Bunun sebebi nötral ile katyonik formun orbitalleri arasındaki iyonlaşmadır. Bunun yanında $(-)E_{\text{HOMO}}$ değerleri $n=3$ noktasına kadar sabit kalıp, bu noktadan sonra AIP ve VIP değerlerine benzer olarak artan eğilim sergilemektedir. Bu sonuç, Koopmans teoreminde öngörüldüğü üzere $(-)E_{\text{HOMO}}$ ve AIP/VIP değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.1. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri (c) HOMO-LUMO enerji aralıkları.

İyonizasyon potansiyellerinde $n=3$ noktasından (AlB_3H_4 topağından) itibaren meydana gelen artış, H_2 kopması için gerekli enerjideki düşme noktasına karşılık gelmektedir. Bu durum iyonizasyon potansiyeli ile H_2 kopma enerjileri arasında bir ilişki olduğunu gösterebilir.

$\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için HOMO-LUMO enerji aralıkları (E_g) Şekil 4.1(c)'de görülmektedir. Buna göre HOMO-LUMO enerji aralıkları iyonizasyon potansiyeline benzer bir eğilimde ve kademeli olarak artmaktadır. Hidrojen sayısının en yüksek olduğu durumda topağın HOMO-LUMO enerji aralığı da en yüksek değerine ulaşmaktadır.

Tablo 4.3. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ve B_4H_{2n} ($n=1-5$) topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıkları.

n	HOMO-LUMO Enerji Aralıkları (eV)	
	$\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ Topakları	^(a) B_4H_{2n} Topakları
1	3.25	3.57
2	3.97	4.56
3	3.90	5.18
4	6.31	5.90
5	6.84	8.85

^(a)Ref. [84].

Böyükata ve Güvenç, çalışmalarında B_4H_n ($n=1-11$) topaklarının HOMO-LUMO enerji aralığını rapor etmişlerdir [84]. Tablo 4.3'te $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ ve B_4H_n ($n=1-5$) topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıkları verilmiştir. Buna göre hidrojenli B_4 topağındaki bir bor atomu, alüminyum atomu ile yer değiştirdiğinde ($\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$) HOMO-LUMO enerji aralığı azalmaktadır. Bu sonuç, hidrojenli AlB_3 topaklarının B_4 topaklarına göre daha az kararlı olduğuna işaret etmektedir. Bu sonuca göre, B_3 topağına katkılanan alüminyum atomunun H_2 molekülünün kopmasını kolaylaştırdığı yorumlanabilir.

4.1.4. Moleküler Orbital Analiz

4.1.4.1. AdNDP Analizi

Bu çalışmada ilk olarak B3LYP/6-311++G** teori seviyesi kullanılarak

optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen en kararlı izomerlerin NBO ve AdNDP analizleri için B3LYP/STO-3G metodu kullanılarak SPE hesabı gerçekleştirilmiştir. AdNDP analizi, seçilen baz setinin kalitesine bağlı olmadığı için [162,163] çalışmada kullanılan metot ve baz seti AdNDP analizi için yeterlidir. $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için AdNDP analizleri Şekil 4.2’de görülmektedir.

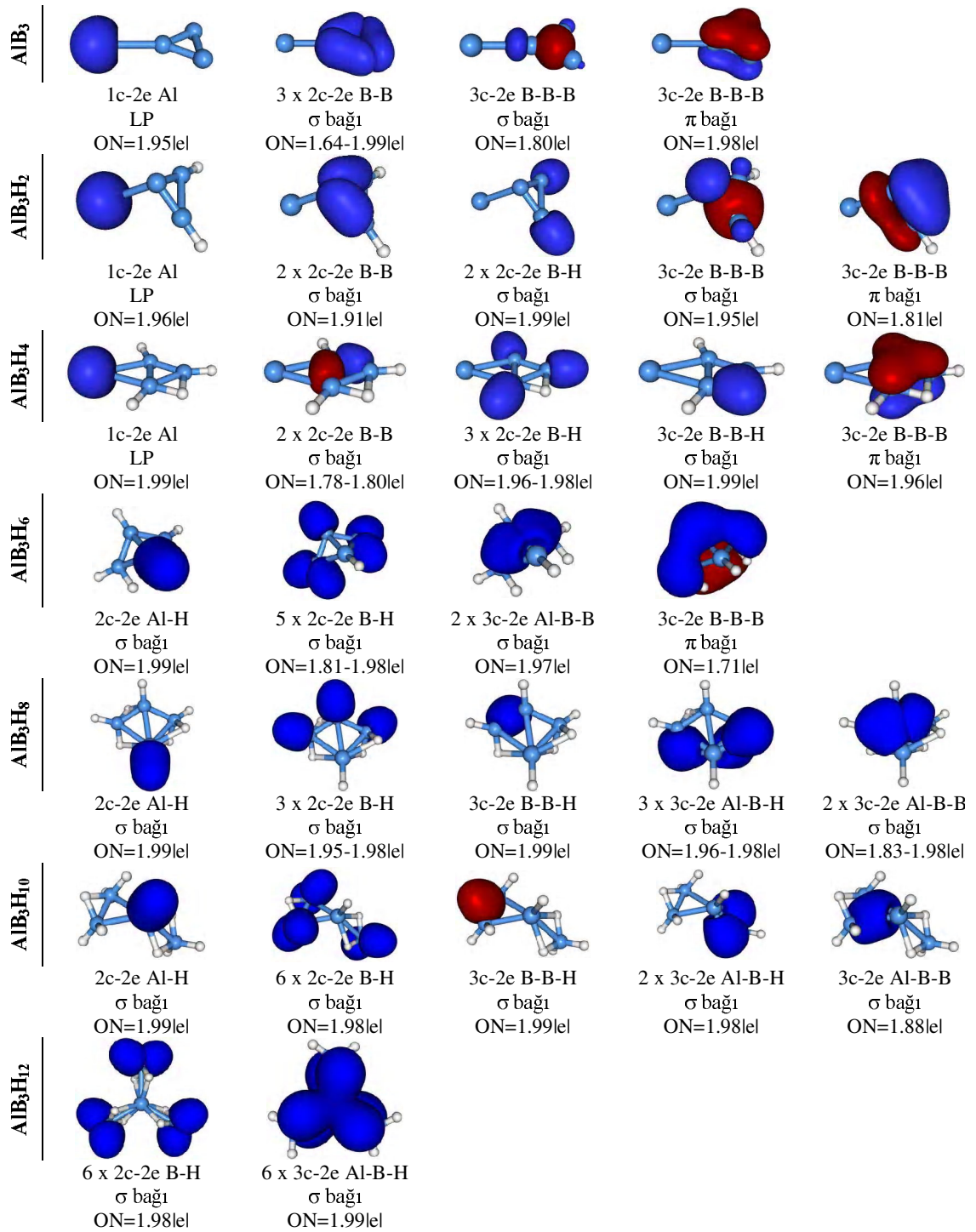
AdNDP analiz sonuçlarına göre; AlB_3 için toplam 14 tane elektron çifti (toplam 28 elektron) bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 1c-2e Al LP bağı ($\text{ON}=1.95|e|$), 3 tane 2c-2e B-B σ bağı ($\text{ON}=1.64-1.99|e|$), 1 tane 3c-2e B-B-B σ bağı ($\text{ON}=1.80|e|$) ve 1 tane 3c-2e B-B-B π bağı ($\text{ON}=1.98|e|$) olarak görülmektedir. Geriye kalan 8 elektron, bağ yapmayan çekirdek elektron çifti (core pairs, CP) olarak paylaşılmaktadır. Bunların 5 tanesi alüminyum atomundan 3 tanesi de her bir bor atomundan gelmektedir.

AlB_3H_2 için 8 tane CP, 1 tane LP ve 6 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 1c-2e Al LP bağı ($\text{ON}=1.96|e|$), 2 tane 2c-2e B-H σ bağı ($\text{ON}=1.99|e|$), 2 tane 2c-2e B-B σ bağı ($\text{ON}=1.91|e|$), 1 tane 3c-2e B-B-B σ bağı ($\text{ON}=1.95|e|$) ve 1 tane 3c-2e B-B-B π bağı ($\text{ON}=1.81|e|$) olarak görülmektedir.

AlB_3H_4 için 8 tane CP, 1 tane LP ve 7 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 1c-2e Al LP bağı ($\text{ON}=1.99|e|$), 3 tane 2c-2e B-H σ bağı ($\text{ON}=1.96-1.98|e|$), 1 tane 3c-2e B-B-H σ bağı ($\text{ON}=1.99|e|$), 2 tane 2c-2e B-B σ bağı ($\text{ON}=1.78-1.80|e|$) ve 1 tane 3c-2e B-B-B π bağı ($\text{ON}=1.96|e|$) olarak görülmektedir.

AlB_3H_6 için 8 tane CP ve 9 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 2c-2e Al-H σ bağı ($\text{ON}=1.99|e|$), 3 tane 2c-2e B-H σ bağı ($\text{ON}=1.81-1.98|e|$), 2 tane 3c-2e Al-B-B σ bağı ($\text{ON}=1.97|e|$), 1 tane 3c-2e B-B-B π bağı ($\text{ON}=1.71|e|$) olarak görülmektedir.

AlB_3H_8 için 8 tane CP ve 10 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 2c-2e Al-H σ bağı ($\text{ON}=1.99|e|$), 3 tane 2c-2e B-H σ bağı ($\text{ON}=1.95-1.98|e|$), 1 tane 3c-2e B-B-H σ bağı ($\text{ON}=1.99|e|$), 3 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı ($\text{ON}=1.96-1.98|e|$), 2 tane 3c-2e Al-B-B π bağı ($\text{ON}=1.83-1.98|e|$) olarak görülmektedir.



Şekil 4.2. Nötral AlB_3H_{2n} topaklarının en kararlı izomeri için AdNDP analizleri.

AlB_3H_{10} için 8 tane CP ve 11 tane bağı katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.99|e|), 6 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.98|e|), 1 tane 3c-2e B-B-B σ bağı (ON=1.99|e|), 2 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı (ON=1.98|e|) ve 1 tane 3c-2e Al-B-B σ bağı (ON=1.88|e|) olarak görülmektedir.

$\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ için 8 tane CP ve 12 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 6 tane 2c-2e B-H σ bağı ($\text{ON}=1.98|e|$) ve 6 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı ($\text{ON}=1.99|e|$) olarak görülmektedir.

Şekil 4.2'den görüleceği üzere $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarında bağa katılan atomlar 2c-2e ve 3c-2e bağına tercih etmektedir. Bunun yanında alüminyum atomları $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-2$) aralığında diğer formlardan farklı olarak LP bağı (tekli bağ) yapmayı tercih etmektedir. Hidrojen atomları ise ağırlıklı olarak bor atomları ile bağ yapmayı tercih etmektedir. Ayrıca, alüminyum atomları $n=3-6$ aralığında hidrojen atomları ile bağ yapmaktadır. Bor atomları ile hidrojen atomları genellikle 2c-2e σ bağına tercih etmektedir. AdNDP analizlerindeki doluluk oranları ideal değere ($\text{ON}=2.00|e|$) oldukça yakındır. Bu durum çalışmada sunulan kimyasal bağ desenlerinin tutarlılığını göstermektedir.

Tablo 4.4. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı.

n	Al	B(1)	B(2)	B(3)
0	3s(1.91)3p(0.45)	2s(1.32)2p(2.24)	2s(1.30)2p(1.74)	2s(1.30)2p(1.74)
1	3s(1.92)3p(0.40)	2s(1.21)2p(2.37)	2s(1.03)2p(1.89)	2s(1.03)2p(1.89)
2	3s(1.94)3p(0.36)	2s(0.88)2p(2.32)	2s(0.91)2p(2.38)	2s(0.90)2p(2.04)
3	3s(1.00)3p(0.98)	2s(0.97)2p(1.99)	2s(0.95)2p(2.35)	2s(0.97)2p(1.99)
4	3s(0.89)3p(0.95)	2s(0.90)2p(2.30)	2s(0.94)2p(2.12)	2s(0.91)2p(2.22)
5	3s(0.89)3p(0.95)	2s(0.89)2p(2.20)	2s(0.91)2p(2.17)	2s(0.91)2p(2.17)
6	3s(0.74)3p(0.95)	2s(0.89)2p(2.22)	2s(0.89)2p(2.22)	2s(0.89)2p(2.22)

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topakları için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı Tablo 4.4'te verilmektedir. Buna göre, $n=0-6$ aralığında her bir bor atomunun p orbitalinde bulunan iki elektronu ile sp^2 hibritleşmesi yapacak şekilde bir elektronik konfigürasyona sahip olduğu görülmektedir. Buna karşılık alüminyum atomunun son yörüngesinde bulunan s ve p orbitallerinde elektronların yerleşimine göre alüminyum atomunun ancak $n=3-6$ aralığında hibritleşebildiği görülmektedir. Alüminyum atomu $n=0-2$ aralığında ise normal elektronik dağılım sergilemektedir. Bu sonuçlara göre $n=0-3$ aralığında 3c-2e B-B-B π bağlarının görülme nedeni (Şekil 4.2), bor atomlarının hem üçlü bağ yapısını koruması hem de p orbitallerinde elektronlarının bulunması

ile açıklanabilir.

Buraya kadar sunulan sonuçlar yayınlanmak üzere dergiye gönderilmiştir [195].

4.2. Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) Topakları

4.2.1. Giriş

Bu çalışmada, nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) topakları için olasılıklı arama yöntemi kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki olası izomerler elde edilecektir. Elde edilen en kararlı izomerler için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, atomlar arası bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, HOMO-LUMO enerji aralığı ve AdNDP analizi incelenecektir.

Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) topakları için gerçekleştirilen işlemler sırasıyla; i) B3LYP/6-31G teori seviyesi kullanılarak olasılıklı arama yöntemi ile geometri optimizasyonu ii) Arama yöntemi tamamlandıktan sonra aynı geometri ve enerjiye sahip izomerlerin elenmesi iii) En kararlı izomer ile arasında 40-50 kcal/mol enerji farkı kalana kadar olan tüm izomerlerin seçilmesi iv) Seçilen bu izomerler için B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak yeniden geometri optimizasyonu ve frekans hesabı v) B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi ile elde edilen seçilmiş izomerlerin CCSD(T)/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak SPE hesabının gerçekleştirilmesi olarak sayılabilir. Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) topakları için gerçekleştirilen titreşim frekansı hesaplamalarına göre potansiyel enerji yüzeyi üzerinde geçiş durumuna işaret eden negatif frekansa rastlanmamıştır. Hesaplamalar, Gaussian 09 programı [146] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada rapor edilen tüm formların moleküler yapı görselleştirmesi için MOLDEN 5.0 [147] ve moleküler orbital görselleştirmesi için MOLEKEL 5.4.0.8 [148] programları kullanılmıştır.

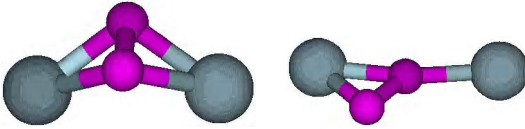
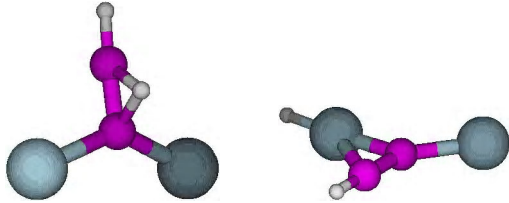
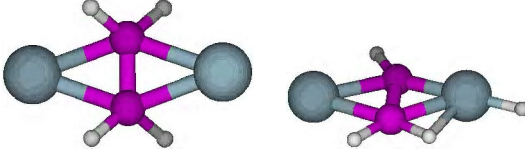
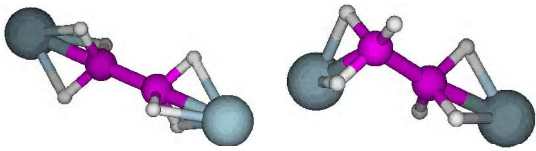
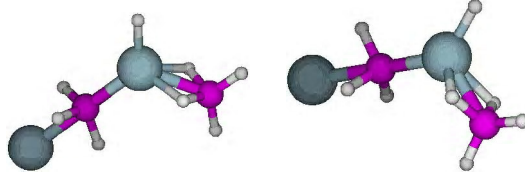
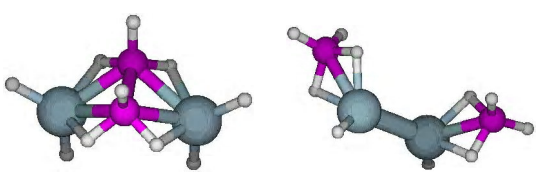
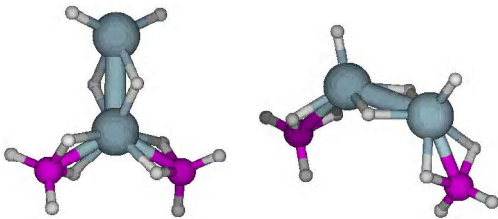
4.2.2. Yapısal Özellikler

Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ (n=0-6) topakları için elde edilen en düşük enerjili iki

izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları Tablo 4.5'te verilmiştir. Normal parantez ile verilen B3LYP/6-311++G(d,p), parantezsiz verilen ise CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyeleri ile elde edilmiş enerji farklarını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen en kararlı izomerler CCSD(T) metodu kullanılarak gerçekleştirilen SPE (CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)) hesabı sonrası oluşan enerji farkına göre sıralanmıştır.

Tablo 4.5'te verildiği üzere nötral Al_2B_2 topağının ilk izomerinde bor atomları birbirleri ile bağ yaparken alüminyum atomları simetrik olarak bor atomlarına bağlanmış şekilde yarı düzlemsel geometri oluşturmaktadır. Bu topağın ikinci izomeri ise ilk izomerde olduğu gibi bor atomlarının bağ yapısını koruyarak düzlemsel geometri oluşturmaktadır. İlk izomer ile ikinci izomer arasındaki enerji farkı B3LYP metoduna göre 2.95 kcal/mol olarak bulunmuştur. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_2$ topağının ilk izomeri, hidrojen eklenmemiş formundan (Al_2B_2) farklı bir geometriye sahiptir. Topağa eklenen iki hidrojen atomunun tekli ve köprü bağı ile bor atomlarına bağlandığı görülmektedir. Bu topağın ikinci izomeri Al_2B_2 topağının ikinci izomerinden büyümetedir. Eklenen hidrojen atomlarının biri bor, diğeri alüminyum atomu ile tekli bağ yaparak düzlemsel geometri oluşturmaktadır. Bu topağın ikinci izomeri en kararlı izomerden 1.08 kcal/mol kadar daha yüksek bir enerjiye sahiptir. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_4$ topağının en kararlı izomeri Al_2B_2 topağının ilk izomerine oldukça benzemektedir. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_4$ topağının ilk izomerinden Al_2B_2 topağına eklenen dört hidrojen atomunun iskelet yapısını koruyarak yarı düzlemselden düzlemsel geometriye geçtiği görülmektedir. Topağa eklenen hidrojen atomları iki ayrı bor atomu ile tekli bağ yapmaktadır. Bu topağın ikinci izomeri, ilk izomerden 6.29 kcal/mol kadar daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Bu form Tablo 4.1'de görülen AlB_3H_4 topağının ilk izomerine geometri olarak oldukça benzemektedir. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_6$ topağının ilk izomeri lineer geometriye sahiptir. Bor atomları birbirleri ile bağ yapmayı sürdürmektedir. Alüminyum atomları her bir bor atomuna simetrik biçimde bağlanmış, hidrojen atomları ise alüminyum ve bor atomları ile çok sayıda köprü bağı yapmaktadır. Bu topağın ikinci izomeri ilk izomerden farklı olarak bozulmuş lineer geometriyi andırmaktadır ve ilk izomere göre 3.76

Tablo 4.5. Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları (kcal/mol). Parantezsiz verilenler CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**, normal parantez içerisinde verilenler ise B3LYP/6-311++G** teori seviyesinde hesaplanmıştır.

Al_2B_2  $\Delta E=1.59$ ($\Delta E=2.95$)	$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_2$  $\Delta E=3.57$ ($\Delta E=1.08$)
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_4$  $\Delta E=7.79$ ($\Delta E=6.29$)	$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_6$  $\Delta E=5.64$ ($\Delta E=3.76$)
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_8$  $\Delta E=0.19$ ($\Delta E=0.18$)	$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$  $\Delta E=1.34$ ($\Delta E=5.45$)
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$  $\Delta E=1.15$ ($\Delta E=0.66$)	

kcal/mol daha yüksek bir enerjiye sahiptir. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_8$ topağının izomerleri birbirlerine oldukça benzemektedir ve ikisi arasında 0.18 kcal/mol gibi küçük bir enerji farkı bulunmaktadır. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$ topağının ilk izomeri yarı düzlemsel geometriye sahiptir ve Al_2B_2 iskelet yapısının bozulmadığı görülmektedir. Bu topağın ikinci izomerinde Al atomlarının ilk kez birbirleri ile bağ yapmaya başladığı görülmektedir. İkinci

izomer, ilk izomerden 5.45 kcal/mol daha fazla enerjiye sahiptir. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağının ilk izomeri, ikinci izomerinden 0.66 kcal/mol daha kararlı olarak bulunmuştur. Ayrıca buradan $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağının ilk izomeri ile $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ topağının en kararlı izomerinin aynı geometriye sahip olduğu görülmektedir. Yalnızca Tablo 4.1'deki $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ topağının en kararlı izomerinin üst kısmında görülen bor atomunun yerini Tablo 4.5'te görülen alüminyum atomu ($\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$) almıştır. Buradan bor atomuyla alüminyum atomunun yer değiştirmesinin topaktaki enerji sıralamasında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Bu topağın ikinci izomerinin ise $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$ topağının ikinci izomerinden geldiği görülebilmektedir.

Bu çalışmada Tablo 4.6'te görüleceği üzere Al-Al, Al-B, B-B, B-H ve Al-H atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları hesaplanmıştır.

Tablo 4.6. Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, Al-Al, B-B, B- H_t , B- H_b , Al- H_t ve Al- H_b ortalama bağ uzunlukları.

Size	$d_{\text{Al-B}}$ (Å)	$d_{\text{Al-Al}}$ (Å)	$d_{\text{B-B}}$ (Å)	$d_{\text{B-H}_t}$ (Å)	$d_{\text{B-H}_b}$ (Å)	$d_{\text{Al-H}_t}$ (Å)	$d_{\text{Al-H}_b}$ (Å)
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_0$	2.19	-	1.48	-	-	-	-
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_2$	2.15	-	1.49	1.17	1.45	-	-
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_4$	2.14	-	1.58	1.22	-	-	-
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_6$	2.13	-	1.70	1.25	-	-	-
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_8$	2.15	-	-	1.22	1.28	1.58	1.77
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$	2.28	-	1.83	1.19	1.25	1.57	1.81
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$	2.17	2.62	-	1.19	1.27	1.57	1.75

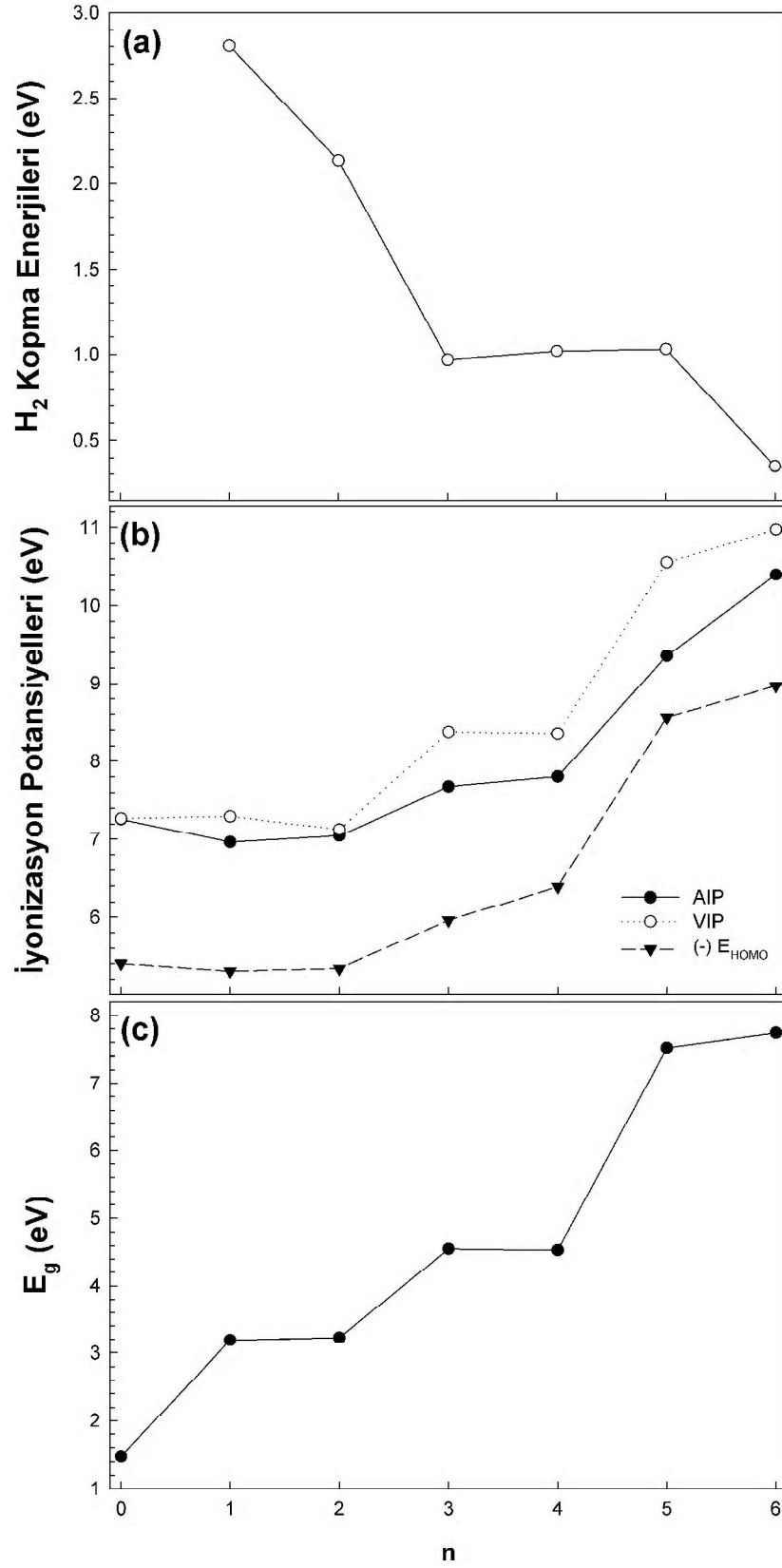
Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarında H_2 moleküllerinin sayısının artması ile B-B ortalama bağ uzunluklarında 1.5 (Å) seviyesinden 1.8 (Å) seviyesine bir artış görülmektedir. Burada özellikle $n=0, 2$ ve 5 durumlarında topakların benzer Al_2B_2 iskelet geometrisine sahip oldukları görülür. Buna göre geometri çok değişmese bile artan H_2 moleküllerinin bor atomları ile yaptığı bağ uzunluğunu arttırdığı görülmektedir. Bunun dışında ortalama bağ uzunluklarında önemli bir değişiklik görülmemektedir. Özellikle B- H_t , B- H_b , Al- H_t ve Al- H_b ortalama bağ uzunlukları sırasıyla 1.2, 1.3, 1.6 ve 1.8 (Å) civarında sabittir. Benzer bir eğilim yaklaşık 2.2 (Å) bağ uzunluğuna sahip Al-B için de görülmektedir. Bunların yanında alüminyum ve bor atomlarının hidrojen atomu ile yaptığı köprü bağlar (Al- H_b ya da B- H_b), uç bağlarına (Al- H_t ya da B- H_t) kıyasla daha uzundur. Ayrıca $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarında

$n=6$ durumu dışında alüminyum atomları genellikle birbirleri ile bağ yapmayı tercih etmemektedir. Bu çalışmada özellikleri sunulan $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topakları literatürde ilk kez rapor edilmektedir.

4.2.3. Elektronik Özellikler

Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarından H_2 molekülünün kopması için gerekli enerjiler Şekil 4.3(a)'da görülmektedir. Hidrojen sayısı arttıkça H_2 molekülünün kopmasını için gerekli enerji azalmaktadır. İlk olarak $n=1-3$ aralığında ani bir düşüş ($2.87 \text{ eV} \rightarrow 0.97 \text{ eV}$), sonra $n=5$ 'e kadar sabit ($0.97 \text{ eV} \rightarrow 1.03 \text{ eV}$) ve ardından $n=6$ 'da tekrar bir ani düşme ($1.03 \text{ eV} \rightarrow 0.35 \text{ eV}$) görülmektedir. Buna göre $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarındaki düşük hidrojen sayılı ($n=1-2$) formlar, yüksek hidrojen sayılı ($n=3-6$) formlara nispeten H_2 kopması için daha fazla enerjiye gerek duymaktadır. Bu enerjiler $n=3-5$ aralığında sabitlenirken, $n=6$ durumunda ise daha düşük olarak görülmektedir. $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağının H_2 kopmasına karşı gösterdiği bu düşük enerji (0.35 eV), $0.2-0.6 \text{ eV}$ olan ideal kopma enerji aralığındadır. Öte yandan nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topakları ile %13.8'e kadar hidrojen depolanabilir. Bu topaklardan %13.8 hidrojen depolama yüzdesine sahip olan $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağından bir H_2 molekülünün kopması sonrasında oluşacak $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$ topağının teorik hidrojen depolama oranı %11.8'e düşmektedir. Buna göre ideal H_2 kopma enerji aralığında bulunan $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağından bir H_2 molekülünün ayrılması ile %2 oranında hidrojen elde edilebilir. Bunlara ek olarak yaklaşık 1 eV (ideal parçalanma enerjisinden büyük) enerji ile sırasıyla $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_8$ ve $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_6$ topaklarından üç tane H_2 molekülü salınabilir. Böylece $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarından düşük bir enerji ile %7 civarında hidrojen daha koparılabilir. Bu durum bazı alüminyum bor hidrür topaklarının yapıdan H_2 kopmalarına karşı uygun bir form olabileceğinin önemli bir sonucudur.

Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için iyonizasyon potansiyelleri Şekil 4.3(b)'de görülmektedir. Yapıdaki hidrojen miktarının artması ile iyonizasyon potansiyeli de artmaktadır. İyonizasyon potansiyeli; $n=0-2$ aralığında neredeyse sabit kalırken, $n=3-6$ aralığında ise artmaktadır. Ayrıca AIP ve VIP değerleri birbirlerine uyumlu olarak artış göstermektedir. Nötral ile katyonik formun orbitalleri arasındaki



Şekil 4.3. Nötral Al₂B₂H_{2n} topaklarının en kararlı izomeri için (a) H₂ kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri ve HOMO enerjileri (c) HOMO-LUMO enerji aralıkları.

iyonlaşmadan dolayı VIP değerleri, AIP değerlerinden biraz yüksektir. Bunun yanında $(-)E_{HOMO}$ değerleri $n=2$ noktasına kadar sabit kalıp, bu noktadan sonra AIP ve VIP değerlerine benzer bir artan eğilim sergilemektedir. Koopmans teoreminde öngörüldüğü üzere $(-)E_{HOMO}$ değerleri, AIP ve VIP değerleri ile uyumludur. İyonizasyon potansiyellerinde $n=3$ noktasından (AlB_3H_4 topağından) itibaren meydana gelen artış, H_2 kopması için gerekli enerjideki düşme noktasına karşılık gelmektedir. Bu durum iyonizasyon potansiyeli ile H_2 kopma enerjileri arasında bir ilişkinin olabileceğini pekiştirmektedir.

Nötral $Al_2B_2H_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için HOMO-LUMO enerji aralıkları (E_g) Şekil 4.3(c)'de görülmektedir. Buna göre hidrojen molekülerinin sayısı arttıkça HOMO-LUMO enerji aralıkları kademeli olarak artmaktadır.

4.2.4. Moleküler Orbital Analiz

4.2.4.1. AdNDP Analizi

Bu çalışmada ilk olarak B3LYP/6-311++G** metodu kullanılarak optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen en kararlı izomerlerin NBO ve AdNDP analizleri için B3LYP/STO-3G metodu kullanılarak SPE hesabı gerçekleştirilmiştir. AdNDP analizi, seçilen baz setinin kalitesine bağlı olmadığı için [162,163] çalışmada kullanılan metot ve baz seti AdNDP analizi için yeterlidir. $Al_2B_2H_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için AdNDP analizleri Şekil 4.4'te görülmektedir.

AdNDP analiz sonuçlarına göre; Al_2B_2 için toplam 18 tane elektron çifti (toplam 36 elektron) bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 1c-2e Al LP bağı ($ON=1.92|e|$), 1 tane 2c-2e B-B σ bağı ($ON=1.93|e|$), 1 tane 2c-2e B-B π bağı ($ON=1.80|e|$), 2 tane 3c-2e Al-Al-B σ bağı ($ON=1.98|e|$) olarak görülmektedir. Geriye kalan 12 elektron elektron çifti, çekirdek elektron çiftleri (core pairs, CP) olarak paylaşılmaktadır. Bunların 10 tanesi iki tane alüminyum atomundan diğer 2 tanesi de iki bor atomundan gelmektedir.

$Al_2B_2H_2$ için 12 tane CP, 2 tane LP ve 5 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 1c-2e Al LP bağı ($ON=1.98|e|$), 1 tane 2c-2e B-B

σ bağı (ON=1.93|e|), 1 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.99|e|), 1 tane 3c-2e B-B-H σ bağı (ON=1.98|e|), 2 tane 2c-2e Al-B σ bağı (ON=1.79|e|) olarak görülmektedir.

$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_4$ için 12 tane CP, 2 tane LP ve 6 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.99|e|), 4 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.93|e|), 1 tane 2c-2e B-B σ bağı (ON=1.91|e|) ve 1 tane 4c-2e Al-Al-B-B σ bağı (ON=1.99|e|) olarak görülmektedir.

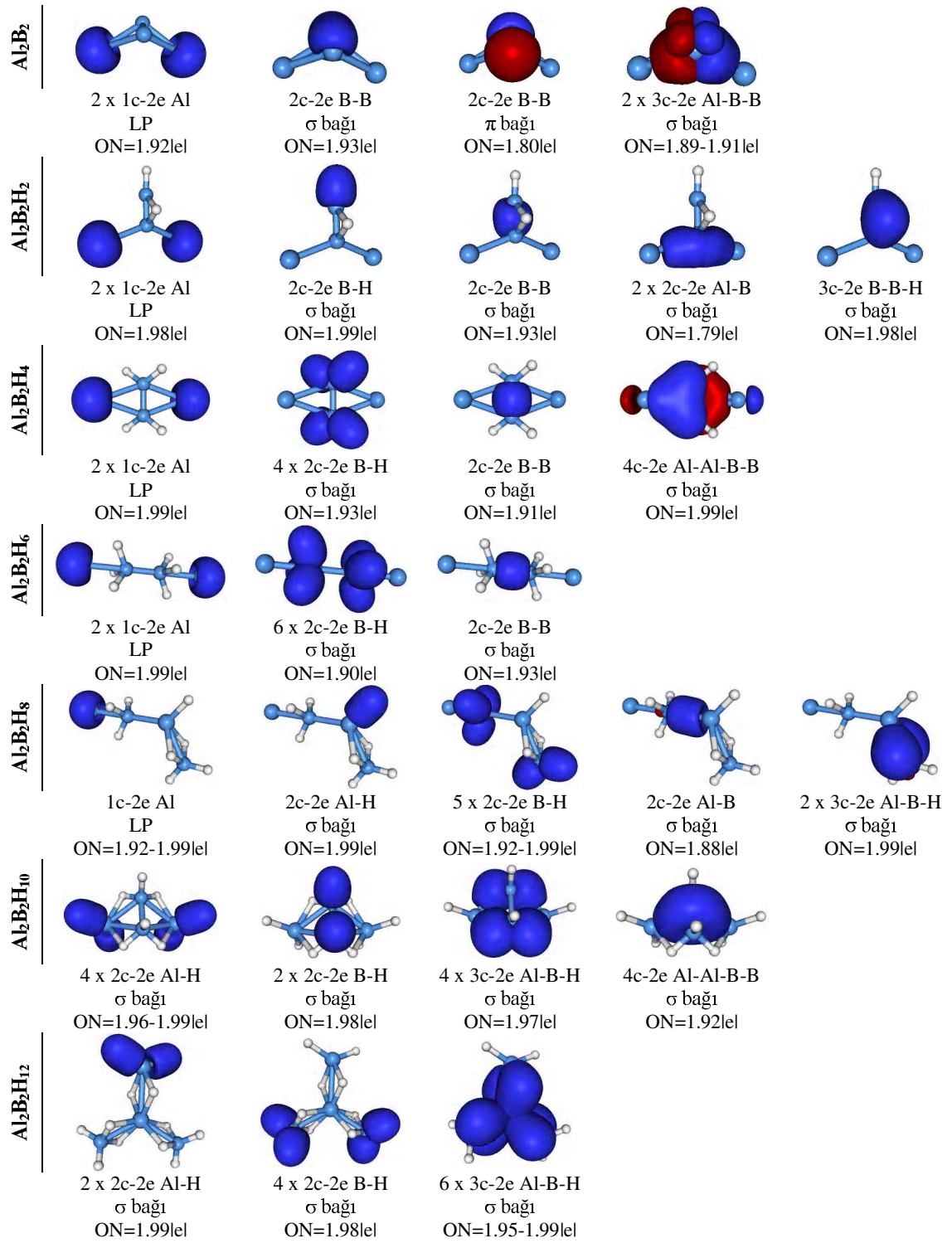
$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_6$ için 12 tane CP, 2 tane LP ve 7 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.99|e|), 1 tane 2c-2e B-B σ bağı (ON=1.93|e|) ve 6 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.90|e|) olarak görülmektedir.

$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_8$ için 12 tane CP, 1 tane LP ve 9 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.99|e|), 1 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.99|e|), 5 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.92-1.99|e|), 1 tane 2c-2e Al-B σ bağı (ON=1.88|e|) ve 2 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı (ON=1.99|e|) olarak görülmektedir.

$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$ için 12 tane CP ve 11 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 4 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.96-1.99|e|), 2 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.98|e|), 4 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı (ON=1.97|e|) ve 1 tane 3c-2e Al-Al-B-B σ bağı (ON=1.92|e|) olarak görülmektedir.

$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ için 12 tane CP ve 12 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.99|e|), 4 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.98|e|) ve 6 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı (ON=1.95-1.99|e|) olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, AdNDP analizleri sonucunda doluluk oranları ideal değere oldukça yakındır. Bu durum kimyasal bağ desenlerindeki tutarlılığın göstergesidir. AdNDP sonuçları incelendiğinde $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarında bağa katılan atomlar 2c-2e, 3c-2e ve 4c-2e bağlarını tercih etmektedir. Ayrıca Al_2B_2 topağındaki bir tane B-B hariç formlardaki atomlar σ bağı ile bağlanmaktadır. Ayrıca n=2 ve 5 durumlarında topaklar 4c-2e merkez bağı yapmaktadır. Alüminyum atomları, hidrojen atomları ile yalnızca n=4-6 aralığında bağ yapmaktadır. Öte yandan hidrojen atomları, n=5 durumu hariç tüm durumlarda çoğunlukla bor atomu ile bağ yapmayı tercih etmektedir. Alüminyum atomları (n=0-4) aralığında diğer formlardan farklı olarak



Şekil 4.4. Nötral $Al_2B_2H_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için AdNDP analizleri.

LP bağı (tekli bağı) yapmayı tercih etmektedir. Nötral $Al_2B_2H_{2n}$ topakları için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngesindeki

elektronik konfigürasyonlar Tablo 4.7’de verilmektedir. Buna göre, $n=0-6$ aralığında bulunan topaklardaki elektronlar her bir bor atomunun s orbitalinde bir, p orbitalinde ise en az iki elektron olacak şekilde dağılmıştır. Buna karşılık alüminyum atomundaki elektronlar s orbitalini tam doldururken, p orbitalini en fazla bir elektron alacak şekilde paylaşmışlardır. Bu durum $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarındaki bor atomlarının sp^2 hibritleşmesini, alüminyum atomlarının ise ancak $n=4-6$ aralığında hibritleşmeyi tercih ettiğini göstermektedir.

Tablo 4.7. Nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı.

n	Al(1)	Al(2)	B(1)	B(2)
0	3s(1.85)3p(0.66)	3s(1.85)3p(0.66)	2s(1.44)2p(2.05)	2s(1.44)2p(2.05)
1	3s(1.92)3p(0.51)	3s(1.92)3p(0.51)	2s(1.31)2p(2.65)	2s(1.04)2p(1.94)
2	3s(1.93)3p(0.42)	3s(1.93)3p(0.42)	2s(0.95)2p(2.42)	2s(0.95)2p(2.42)
3	3s(1.92)3p(0.39)	3s(1.92)3p(0.39)	2s(0.92)2p(2.27)	2s(0.92)2p(2.27)
4	3s(1.05)3p(0.92)	3s(1.94)3p(0.33)	2s(0.88)2p(2.20)	2s(0.99)2p(2.46)
5	3s(0.95)3p(1.01)	3s(0.95)3p(1.01)	2s(0.89)2p(2.33)	2s(0.89)2p(2.33)
6	3s(0.76)3p(1.03)	3s(0.98)3p(1.06)	2s(0.88)2p(2.23)	2s(0.88)2p(2.23)

Buraya kadar sunulan sonuçlar yayınlanmak üzere dergiye gönderilmiştir [196].

4.3. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) Topakları

4.3.1. Giriş

Bu çalışmada, nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için olasılıklı arama yöntemi kullanılarak potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki olası izomerler elde edilecektir. Elde edilen en kararlı izomerler için geometri, atom başına bağlanma enerjisi, atomlar arası bağ uzunluğu, iyonizasyon potansiyeli, HOMO-LUMO enerji aralığı ve AdNDP analizi incelenecektir.

Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için gerçekleştirilen işlemler sırasıyla; i) B3LYP/6-31G teori seviyesi kullanılarak olasılıklı arama yöntemi ile geometri optimizasyonu ii) Arama yöntemi tamamlandıktan sonra aynı geometri ve enerjiye sahip izomerlerin elenmesi iii) En kararlı izomer ile arasında 40-50 kcal/mol enerji

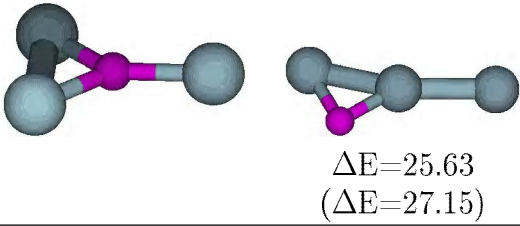
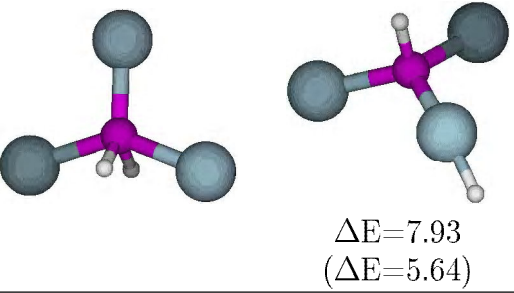
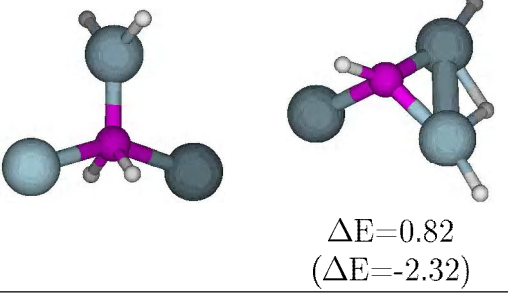
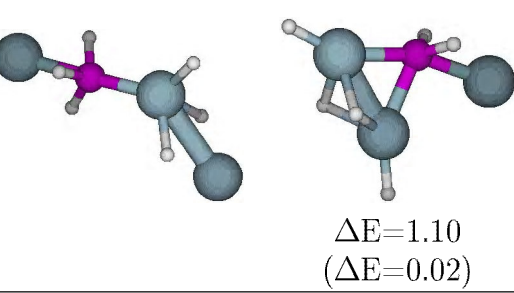
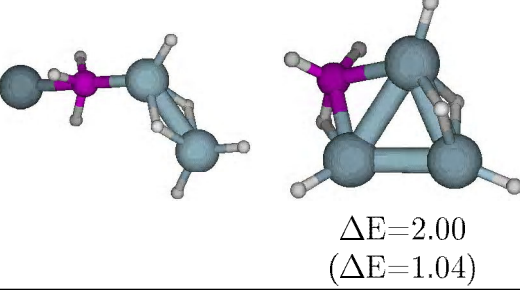
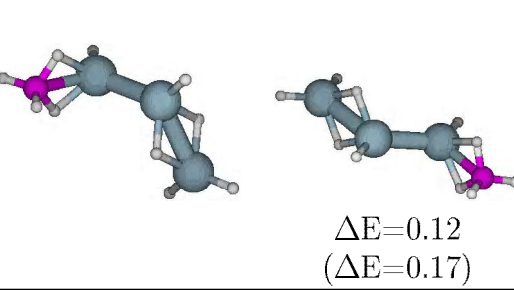
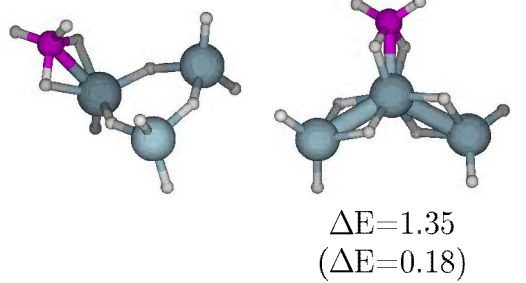
farkı kalana kadar olan tüm izomerlerin seçilmesi iv) Seçilen bu izomerler için B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak yeniden geometri optimizasyonu ve frekans hesabı v) B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi ile elde edilen seçilmiş izomerlerin CCSD(T)/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak SPE hesabının gerçekleştirilmesi olarak sayılabilir. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için gerçekleştirilen titreşim frekansı hesaplamalarına göre potansiyel enerji yüzeyi üzerinde geçiş durumuna işaret eden negatif frekansa rastlanmamıştır. Hesaplamalar Gaussian 09 programı [146] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada rapor edilen formların moleküler yapı görselleştirmesi için MOLDEN 5.0 [147] ve moleküler orbital görselleştirmesi için MOLEKEL 5.4.0.8 [148] programları kullanılmıştır.

4.3.2. Yapısal Özellikler

Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için elde edilen en düşük enerjili iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları Tablo 4.8'de verilmiştir. Normal parantez ile verilen B3LYP/6-311++G(d,p), parantezsiz verilen ise CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyeleri ile elde edilmiş enerji farklarını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen en kararlı izomerler CCSD(T) metodu kullanılarak gerçekleştirilen SPE (CCSD(T)/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)) hesabı sonrası oluşan enerji farkına göre sıralanmıştır.

Tablo 4.8'de verildiği üzere Al_3B topağının ilk iki izomeri düzlemsel geometriye sahiptir. Birinci ve ikinci izomer arasındaki enerji farkı 27.15 kcal/mol olarak bulunmuştur. Al_3BH_2 topağı için elde edilen ilk iki izomerin iskelet yapısı Al_3B topağına benzemektedir. Sadece iki alüminyum atomu arasındaki bağ ortadan kaybolmuş olarak görülmektedir. Bu topağın ilk izomeri için hidrojen atomları bor atomu ile bağlanırken ikinci izomer için hidrojen atomlarından biri bor diğeri de alüminyum atomu ile bağ yapmaktadır. Benzer yapıya sahip olmalarına rağmen H_2 molekülünün eklenmesi ile bu iki izomer arasındaki enerji farkı 5.64 kcal/mol olarak bulunmuştur. Al_3BH_4 topağının en kararlı izomerinin Al_3BH_2 topağının en kararlı izomerinden geldiği görülebilmektedir. Bor atomunun koordinasyon sayısının artması ile topağa eklenen H_2 moleküllerinin alüminyum atomu ile bağ yapmayı

Tablo 4.8. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları için en kararlı ilk iki izomerin geometrileri ve en düşük enerjili izomere göre bağıl enerji farkları (kcal/mol). Parantezsiz verilenler CCSD(T)/6-311++G**//B3LYP/6-311++G**, normal parantez içerisinde verilenler ise B3LYP/6-311++G** teori seviyesinde hesaplanmıştır.

Al_3B  $\Delta E=25.63$ ($\Delta E=27.15$)	Al_3BH_2  $\Delta E=7.93$ ($\Delta E=5.64$)
Al_3BH_4  $\Delta E=0.82$ ($\Delta E=-2.32$)	Al_3BH_6  $\Delta E=1.10$ ($\Delta E=0.02$)
Al_3BH_8  $\Delta E=2.00$ ($\Delta E=1.04$)	$\text{Al}_3\text{BH}_{10}$  $\Delta E=0.12$ ($\Delta E=0.17$)
$\text{Al}_3\text{BH}_{12}$  $\Delta E=1.35$ ($\Delta E=0.18$)	

tercih ettiği görülmektedir. Bu topağın ikinci izomeri B3LYP metoduna göre en kararlı izomer olarak bulunmaktadır. Fakat CCSD(T) metodu ile gerçekleştirilen SPE enerji hesabı sonrasında B3LYP metoduna göre birinci ve ikinci izomerin

enerji sıralamasında bir kayma meydana gelmektedir. Bu sebeple ikinci izomerin B3LYP metoduna göre enerji farkı Tablo 4.8’de görüldüğü üzere negatif olarak verilmektedir. Al_3BH_6 topağının ilk izomeri incelendiğinde daha farklı bir geometrik büyüme ile karşılaşılmaktadır. Benzer büyüme durumu $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_6$ topağında da görülebilir. Bu topağın ikinci izomeri ile en kararlı izomeri arasındaki enerji farkı, B3LYP metoduna göre 0.02 kcal/mol olarak bulunmaktadır. Al_3BH_8 topağının ilk izomeri incelendiğinde bu formun Al_3BH_6 topağından geldiği görülmektedir. Topağa eklenen H_2 molekülü, alüminyum atomu tarafından bağlanmaktadır. En kararlı izomer, ikinci izomerden 1.04 kcal/mol kadar daha yüksek enerjiye sahiptir. $\text{Al}_3\text{BH}_{10}$ topağının iki izomerinde bor atomunun yüksek oranda hidrojen tuttuğu söylenebilir. Şimdiye kadar üçlü alüminyum atomlarının arasına yerleşmeyi tercih eden bor atomu burada ilk kez alüminyum atomlarına uçtan bağlanmayı tercih etmektedir. Bu topağın en kararlı izomeri ile ikinci izomeri birbirine çok benzemesine rağmen Al-Al-Al-B ve Al-Al-Al-H dihedral açılarındaki farklılıklar görülmektedir. Ayrıca her iki metoda göre aralarında 0.17 kcal/mol kadar bağli enerji farkı ortaya çıkması bu izomerlerin iki en kararlı izomer olarak rapor edilmesine sebep olmuştur. $\text{Al}_3\text{BH}_{12}$ topağının ilk izomeri şimdiye kadar elde edilen izomerler arasında en ilginç geometriye sahip olanıdır. Alüminyum atomları doğrudan alüminyum atomları ile bağlanmak yerine hidrojen atomlarını aralarına alarak bağ yapmayı (Al-H-Al) tercih etmektedir. En kararlı izomer ile ikinci izomer arasındaki enerji farkı 0.18 kcal/mol olarak bulunmuştur. Bu topağın ikinci izomeri Tablo 4.1’de verilen $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ ve Tablo 4.5’te verilen $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topaklarının en kararlı izomerleri ile geometri anlamında oldukça benzerlik göstermektedir. Fakat burada düşük bir enerji farkı ile ikinci izomer olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada elde edilen en kararlı izomerler için Al-Al, Al-B, B-B, B-H ve Al-H atomları arasındaki ortalama bağ uzunlukları Tablo 4.9’da verilmiştir. Buna göre $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarında H_2 moleküllerinin sayısının artması ile bağ uzunluklarında önemli bir değişim görülmemektedir. B atomunun Al atomundan daha yüksek koordinasyona sahip olması, B atomunun Al atomlarının arasına yerleşmesine ve Al atomlarının daha çok B atomu ile bağ yapmasına sebep olmaktadır. Al-B ve Al-Al ortalama bağ uzunlukları 2.1-2.2 (Å) ve 2.6-2.7 (Å) civarında değişmektedir. B-H_t,

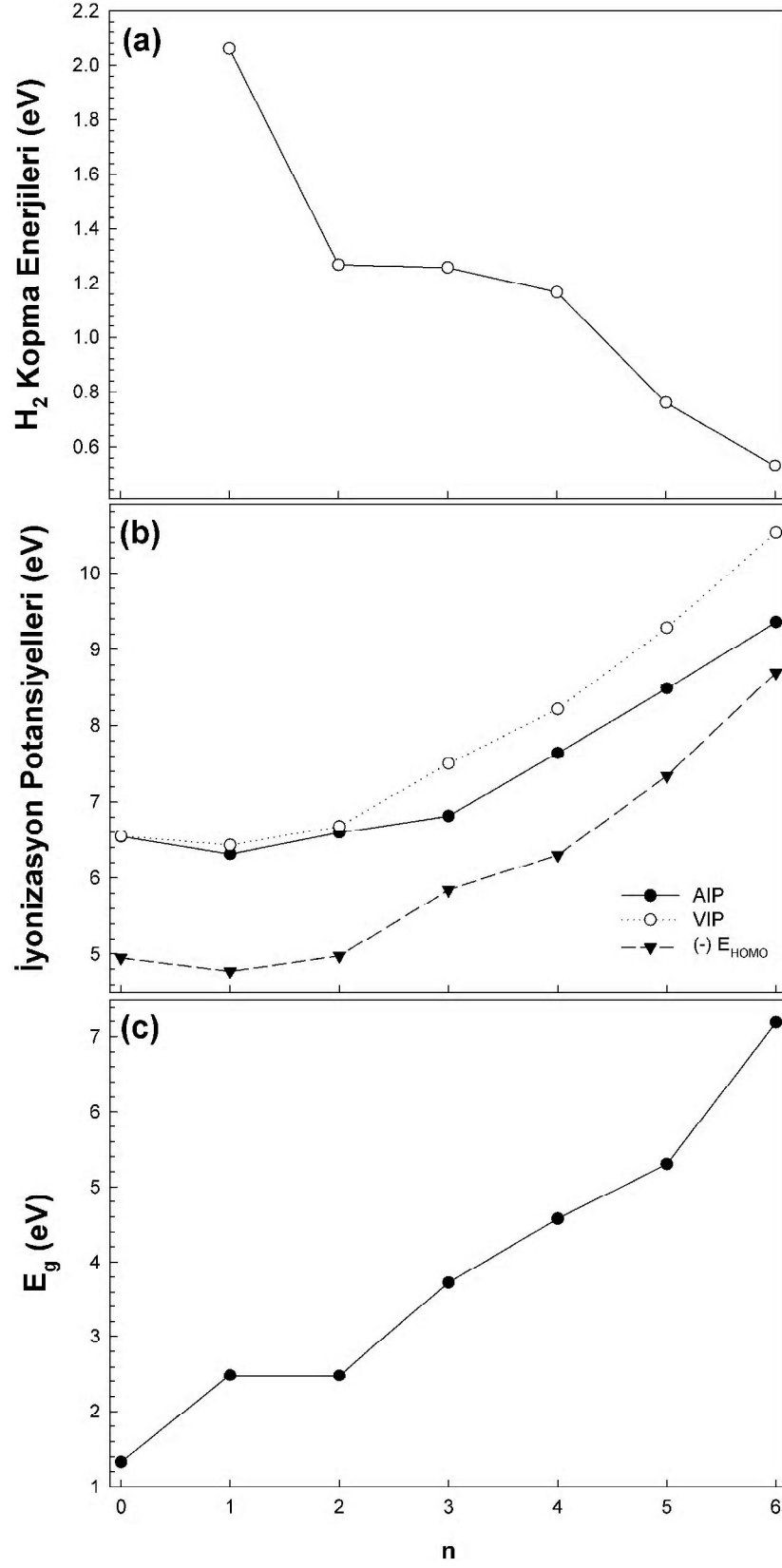
Tablo 4.9. Nötral Al_3BH_{2n} topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, Al-Al, B- H_t , B- H_b , Al- H_t ve Al- H_b ortalama bağ uzunlukları.

Size	d_{Al-B} (Å)	d_{Al-Al} (Å)	d_{B-H_t} (Å)	d_{B-H_b} (Å)	d_{Al-H_t} (Å)	d_{Al-H_b} (Å)
Al_3BH_0	2.07	2.58	-	-	-	-
Al_3BH_2	2.17	-	1.24	-	-	-
Al_3BH_4	2.14	-	1.22	-	1.59	-
Al_3BH_6	2.13	2.77	1.24	-	1.60	1.79
Al_3BH_8	2.13	2.63	1.23	-	1.58	1.74
Al_3BH_{10}	2.20	2.60	1.19	1.28	1.60	1.75
Al_3BH_{12}	2.15	-	1.19	1.26	1.57	1.73

Al- H_t ve Al- H_b ortalama bağ uzunlukları 1.2, 1.6 ve 1.7 (Å) civarında yaklaşık olarak sabittir. Bunların yanında Al_3BH_{2n} topaklarında B ile H atomları köprü bağından ziyade uç bağı tercih etmektedir. n=5-6 aralığında görülen B- H_b ortalama bağ uzunluğu da 1.3 (Å) civarında sabittir. Tablo 4.9'dan alüminyum ve bor atomlarının hidrojen atomu ile yaptığı köprü bağlarının (Al- H_b ya da B- H_b), uç bağlarına (Al- H_t ya da B- H_t) göre daha uzun olduğu görülmektedir.

4.3.3. Elektronik Özellikler

Al_3BH_{2n} (n=0-6) topaklarının H_2 kopma enerjileri Şekil 4.5(a)'da görülmektedir. Hidrojen sayısının artması ile H_2 molekülünün kopma enerjisinde azalma görülmektedir. H_2 kopması için gerekli enerji ilk olarak n=1-2 aralığında ani bir düşüş (2.06 eV $\rightarrow$ 1.27 eV), n=2-4 aralığına kadar neredeyse sabit (1.27 eV $\rightarrow$ 1.17 eV) ve n=5-6 aralığında tekrar bir düşme (1.17 eV $\rightarrow$ 0.53 eV) görülmektedir. Al_3BH_{12} topağının H_2 molekülü kopmasına karşı gösterdiği bu düşük enerji, 0.2-0.6 eV olan ideal kopma enerji aralığındadır. Öte yandan nötral Al_3BH_{2n} topakları ile %11.7 civarına kadar hidrojen depolayabilir. %11.7 hidrojen depolama yüzdesine sahip olan Al_3BH_{12} topağından bir H_2 molekülünün kopması sonrasında ortaya çıkacak Al_3BH_{10} topağının teorik hidrojen depolama oranı %9.9'a düşmektedir. Buna göre kopma sonrasında elde edilen teorik hidrojen oranı %1.8 civarındadır. Bu durum çalışmada elde edilen bazı alüminyum bor hidrür topaklarının yapıdan H_2 kopmalarına karşı uygun bir form olabileceklerini pekiştirmesi anlamında önemli bir sonuçtur.



Şekil 4.5. Nötral Al_3BH_{2n} topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri ve HOMO enerjileri (c) HOMO-LUMO enerji aralıkları.

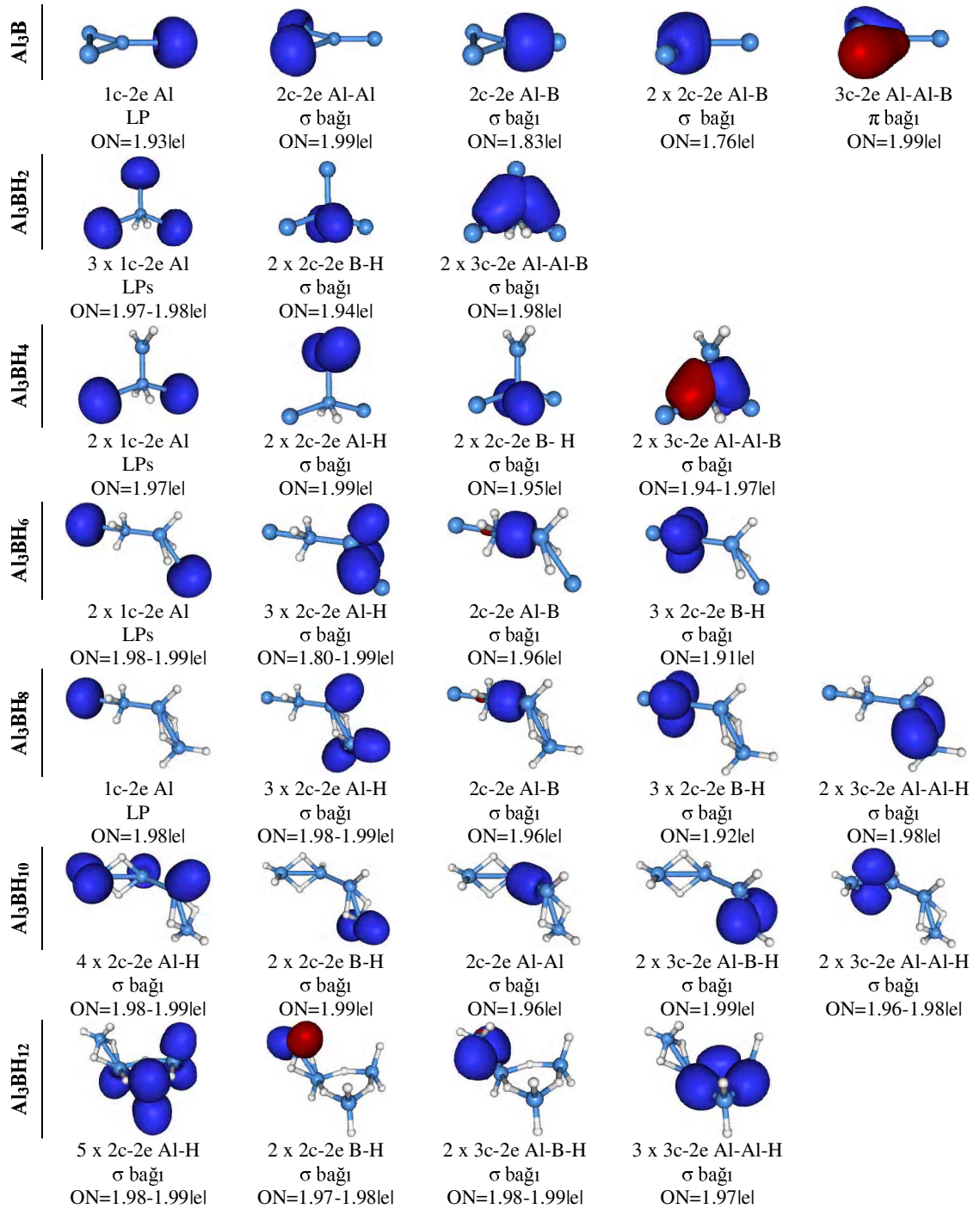
$\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için iyonizasyon potansiyelleri Şekil 4.5(b)'de görülmektedir. Al_3B topağındaki H_2 moleküllerinin sayısı arttıkça iyonizasyon potansiyeli de artmaktadır. İyonizasyon potansiyeli; $n=0-2$ aralığında neredeyse sabit kalırken, $n=3-6$ aralığında artmaya başlamaktadır. İyonlaşmanın orbitallerde kaymaya neden olmasından ötürü, VIP değerlerinin AIP değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun yanında $-E_{\text{HOMO}}$ enerji değerlerinin, iyonizasyon potansiyelleri ile artan eğilim sergilediği Şekil 4.5(b)'de net olarak görülmektedir. Bu durum Koopmans teoreminde öngörülenden daha düşük bir hata payı (yaklaşık 1 eV enerji farkı) ile iyonizasyon potansiyelleri ve $-E_{\text{HOMO}}$ enerji değerlerinin uyumlu olduğunu göstermektedir. İyonizasyon potansiyellerinde $n=2$ noktasından itibaren meydana gelen artışın H_2 molekülünün kopması için gerekli enerjideki ani düşmeye karşılık gelmesi, iyonizasyon potansiyelleri ile H_2 kopma enerjileri arasında bir ilişkinin varolabileceğini pekiştirmektedir.

$\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için HOMO-LUMO enerji aralıkları (E_g) Şekil 4.5(c)'de görülmektedir. Buna göre H_2 molekülleri sayısının artmasına bağlı olarak HOMO-LUMO enerji aralıkları $n=1-2$ aralığında sabit, $n=3-6$ aralığında ise artan eğilim göstermektedir. Buna göre hidrojen sayısının artması, topakların kararlılığını arttırmaktadır. Böylece HOMO seviyelerindeki bir elektronun LUMO seviyelerine uyarılması için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulacaktır.

4.3.4. Moleküler Orbital Analiz

4.3.4.1. AdNDP Analizi

Bu çalışmada ilk olarak B3LYP/6-311++G** metodu kullanılarak optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen en kararlı izomerlerin NBO ve AdNDP analizlerini gerçekleştirmek için B3LYP/3-21G metodu kullanılarak SPE hesabı yapılmıştır. AdNDP analizi, seçilen baz setinin kalitesine bağlı olmadığı için [162, 163] çalışmada kullanılan metot ve baz seti AdNDP analizi için yeterlidir. $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için AdNDP analizleri Şekil 4.6'da grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 4.6. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için AdNDP analizleri.

AdNDP analiz sonuçlarına göre; Al_3B için toplam 22 tane elektron çifti (toplam 44 elektron) bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.93|e|), 1 tane 2c-2e Al-Al σ bağı (ON=1.99|e|), 1 tane 2c-2e Al-B σ bağı (ON=1.83|e|), 2 tane 2c-2e Al-B σ bağı (ON=1.76|e|) ve 1 tane 3c-2e Al-Al-B π bağı (ON=1.99|e|) olarak görülmektedir. Geriye kalan 16 elektron çifti, bağ yapmayan çekirdek elektron çifti

(core pairs, CP) olarak paylaşılmaktadır. Bunların 15 tanesi alüminyum atomundan 1 tanesi de bir bor atomundan gelmektedir.

Al_3BH_2 için 16 tane CP, 3 tane LP ve 4 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 3 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.97-1.98|e|), 2 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.94|e|) ve 2 tane 3c-2e Al-Al-B σ bağı (ON=1.98|e|) olarak görülmektedir.

Al_3BH_4 için 16 tane CP, 2 tane LP ve 6 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.97|e|), 2 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.99|e|), 2 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.94|e|) ve 2 tane 3c-2e Al-Al-B σ bağı (ON=1.94-1.97|e|) olarak görülmektedir.

Al_3BH_6 için 16 tane CP, 2 tane LP ve 7 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 2 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.98-1.99|e|), 3 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.80-1.99|e|), 1 tane 2c-2e Al-B σ bağı (ON=1.96|e|), 3 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.91|e|) olarak görülmektedir.

Al_3BH_8 için 16 tane CP, 1 tane LP ve 9 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 1c-2e Al LP bağı (ON=1.98|e|), 3 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.98-1.99|e|), 3 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.92|e|), 1 tane 2c-2e Al-B σ bağı (ON=1.96|e|) ve 2 tane 3c-2e Al-Al-H σ bağı (ON=1.98|e|) olarak görülmektedir.

$\text{Al}_3\text{BH}_{10}$ için 16 tane CP ve 11 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 1 tane 2c-2e Al-Al σ bağı (ON=1.96|e|), 4 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.98-1.99|e|), 2 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.99|e|), 2 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı (ON=1.99|e|) ve 2 tane 3c-2e Al-Al-H σ bağı (ON=1.96-1.98|e|) olarak görülmektedir.

$\text{Al}_3\text{BH}_{12}$ için 16 tane CP ve 12 tane bağa katılan elektron çifti bulunmaktadır. Bunlar 5 tane 2c-2e Al-H σ bağı (ON=1.98-1.99|e|), 2 tane 2c-2e B-H σ bağı (ON=1.97-1.98|e|), 2 tane 3c-2e Al-B-H σ bağı (ON=1.98-1.99|e|) ve 3 tane 3c-2e Al-Al-H σ bağı (ON=1.97|e|) olarak görülmektedir.

Şekil 4.6'dan görüleceği üzere nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarındaki bağa katılan atomlar

Tablo 4.10. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı.

n	Al(1)	Al(2)	Al(3)	B
0	3s(1.49)3p(0.89) 4s(0.01)	3s(1.49)3p(0.89) 4s(0.01)	3s(1.81)3p(0.46) 4s(0.01)	2s(1.54)2p(3.41) 3p(0.01)
1	3s(1.85)3p(0.42)	3s(1.84)3p(0.49) 4s(0.01)	3s(1.85)3p(0.42)	2s(1.28)2p(3.93) 3p(0.02)
2	3s(0.84)3p(1.07)	3s(1.86)3p(0.38)	3s(1.86)3p(0.38)	2s(1.17)2p(3.88) 3p(0.02)
3	3s(0.80)3p(1.23)	3s(1.86)3p(0.36)	3s(1.87)3p(0.50) 4s(0.01)	2s(1.02)2p(3.14) 3p(0.03)
4	3s(0.85)3p(1.25)	3s(0.79)3p(1.14)	3s(1.87)3p(0.34)	2s(1.02)2p(3.17) 3p(0.03)
5	3s(0.97)3p(1.46) 4p(0.01)	3s(0.94)3p(1.17) 4p(0.01)	3s(0.85)3p(1.23)	2s(0.87)2p(2.62) 3p(0.01)
6	3s(0.69)3p(1.05)	3s(0.84)3p(1.12)	3s(0.84)3p(1.12)	2s(0.86)2p(2.76) 3p(0.01)

2c-2e ve 3c-2e bağıncı tercih etmektedir. Alüminyum atomları ($n=0-4$) aralığında diğer formlardan farklı olarak LP bağı (tekli bağ) yapmayı tercih etmektedir. Ayrıca Al_3B topağı dışındaki tüm formlarda atomlar σ bağı ile bağlanmayı tercih etmektedir. AdNDP analizlerindeki doluluk oranları ideal değere ($\text{ON}=2.00|e|$) yakındır. Bu durum kimyasal bağ desenlerindeki tutarlılığın bir sonucudur.

Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektron dağılımları Tablo 4.10'da verilmektedir. Buna göre B atomları genellikle sp^3 hibritlenmesini, Al atomları ise genellikle sp hibritlenmesini tercih etmektedir. Şekil 4.6'ya göre, Al_3B topağında görülen bir tane 3c-2e π bağının sebebi, $n=0$ durumunda yüksek hibritleşme eğilimi sergileyen B atomunun p orbitalindeki elektronu ile Al(1) ve Al(2) atomlarının p orbitalinde bulunan birer elektronlar olabilir (Tablo 4.10). $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları bunların dışında genellikle σ bağı ile bağ yapmayı tercih etmektedir.

4.4. Yüksüz Alüminyum Bor Hidrit Topaklarının Karşılaştırılması

4.4.1. Yapısal Özellikler

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının bazı yapısal özellikleri aşağıda verilmektedir.

- Bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının almasıyla geometriler genellikle birbirlerine benzer ve yakın geometriler sergilemektedir. Bunun sebebi çalışılan formların küçük topaklar olması, bor atomu ile alüminyum atomunun aynı periyotta ve benzer özellikler sahip olmasından kaynaklanabilir.
- Elde edilen en kararlı ilk iki izomere göre, topaklarda H_2 moleküllerinin sayısı arttıkça devamında gelen topağın geometrisinde genellikle çok farklı değişikliklerin olmadığı görülmektedir. Bu duruma her üç topakta da özellikle az sayıda hidrojen içeren formlarda sık karşılaşılmaktadır.
- Hidrojen atomları, alüminyum atomlarından daha çok bor atomları ile bağlanmayı tercih etmektedir. Bu durum bor atomunun alüminyum atomuna göre daha yüksek koordinasyona sahip olduğunu göstermektedir.
- En kararlı izomerlerde bor atomları genellikle birbirleriyle bağ yapmayı tercih ederken ($\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topakları), topaklarda bor atomunun yerini alüminyum atomlarının alması ile alüminyum atomları genellikle bor atomu ya da atomlarını merkezine alarak bağ yapmayı tercih etmektedir ($\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları).
- B3LYP ve CCSD(T) metotları kullanılarak en edilen en kararlı ilk iki izomerin enerjilerinin en kararlı izomere göre bağıl enerji farkları hesaplanması sonrasında AlB_3H_6 ve Al_3BH_4 formları dışında enerji sıralamasında herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Bunların dışında üç farklı topağın hesaplaması için kullanılan B3LYP ve CCSD(T) metotlarının birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir.
- Topaklarda Tablo 4.11’de verildiği üzere atomlar arası ortalama bağ uzunluklarında önemli bir değişik görülmemektedir. Bunun yanında alüminyum

ve bor atomlarının hidrojen atomu ile yaptığı köprü bağ (Al-H_b ya da B-H_b) uç bağlarına (Al-H_t ya da B-H_t) kıyasla daha uzundur. Bu durum köprü bağlı etkileşimlerin uç bağlı etkileşimlere göre daha zayıf olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.11. Nötral AlB₃H_{2n}, Al₂B₂H_{2n} ve Al₃BH_{2n} topaklarının en kararlı izomeri için Al-B, Al-Al, B-B, B-H_t, B-H_b, Al-H_t ve Al-H_b ortalama bağ uzunlukları.

	d _{Al-B} (Å)	d _{Al-Al} (Å)	d _{B-B} (Å)	d _{B-H_t} (Å)	d _{B-H_b} (Å)	d _{Al-H_t} (Å)	d _{Al-H_b} (Å)
<i>AlB₃</i>	2.19	-	1.54	-	-	-	-
<i>AlB₃H₂</i>	2.15	-	1.50	1.18	-	-	-
<i>AlB₃H₄</i>	2.27	-	1.54	1.19	1.31	-	-
<i>AlB₃H₆</i>	2.10	-	1.64	1.19	1.26	1.57	1.85
<i>AlB₃H₈</i>	2.09	-	1.72	1.19	1.30	1.60	1.90
<i>AlB₃H₁₀</i>	2.18	-	1.65	1.19	1.28	1.56	1.92
<i>AlB₃H₁₂</i>	2.16	-	-	1.19	1.27	-	1.76
Ortalama	2.16	-	1.60	1.19	1.28	1.58	1.86
<i>Al₂B₂</i>	2.19	-	1.48	-	-	-	-
<i>Al₂B₂H₂</i>	2.15	-	1.49	1.17	1.45	-	-
<i>Al₂B₂H₄</i>	2.14	-	1.58	1.22	-	-	-
<i>Al₂B₂H₆</i>	2.13	-	1.70	1.25	-	-	-
<i>Al₂B₂H₈</i>	2.15	-	-	1.22	1.28	1.58	1.77
<i>Al₂B₂H₁₀</i>	2.28	-	1.83	1.19	1.25	1.57	1.81
<i>Al₂B₂H₁₂</i>	2.17	2.62	-	1.19	1.27	1.57	1.75
Ortalama	2.17	2.62	1.62	1.21	1.31	1.57	1.78
<i>Al₃B</i>	2.07	2.58	-	-	-	-	-
<i>Al₃BH₂</i>	2.17	-	-	1.24	-	-	-
<i>Al₃BH₄</i>	2.14	-	-	1.22	-	1.59	-
<i>Al₃BH₆</i>	2.13	2.77	-	1.24	-	1.60	1.79
<i>Al₃BH₈</i>	2.13	2.63	-	1.23	-	1.58	1.74
<i>Al₃BH₁₀</i>	2.20	2.60	-	1.19	1.28	1.60	1.75
<i>Al₃BH₁₂</i>	2.15	-	-	1.19	1.26	1.57	1.73
Ortalama	2.14	2.65	-	1.22	1.27	1.59	1.75

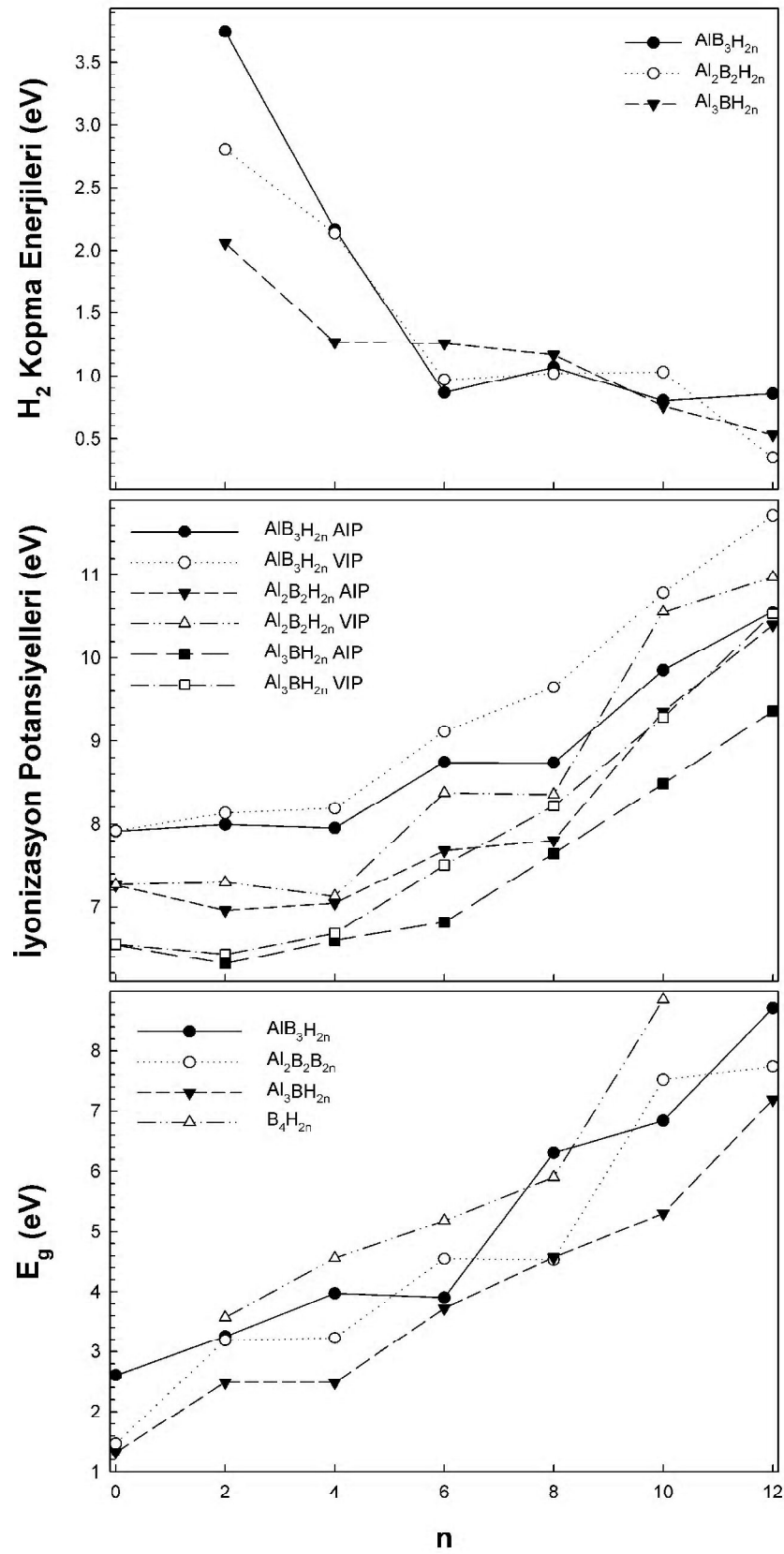
- Bu çalışmada elde edilen nötral AlB₃ ve AlB₃H₁₂ topaklarının geometri ve bağ uzunluğu gibi yapısal özellikleri literatürde rapor edilirken [94, 192–194] diğer topaklar ile alakalı hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

4.4.2. Elektronik Özellikler

Nötral AlB₃H_{2n}, Al₂B₂H_{2n} ve Al₃BH_{2n} (n=0-6) topaklarının elektronik özellikleri

aşağıda verilmektedir.

- Topaklarda Şekil 4.7(a)'da görüleceği üzere hidrojen sayısının artması ile H_2 molekülünün kopma enerjilerinde azalma görülmektedir.
- Topakların hidrojen sayısının artması kararlılığı arttırırken H_2 moleküllerinin kopması için gerekli enerjiyi azaltmaktadır.
- Nötral $Al_2B_2H_{12}$ (%13.8) ve Al_3BH_{12} (%11.7) gibi yüksek oranda hidrojen depolayabilen alüminyum bor hidrür topaklarından H_2 kopması için gerekli enerjilerin ideal enerji aralığında oldukları görülmektedir. Buna göre $Al_2B_2H_{12}$ ve Al_3BH_{12} topağından H_2 molekülünün kopması sonrasında sırasıyla %2 ve %1.8 oranında hidrojen elde edilebilir. Öte yandan nötral AlB_3H_{2n} topaklarının hidrojen depolama kapasiteleri %16.9 gibi yüksek bir orana karşılık gelmesine rağmen topaklardan H_2 kopmaları için gerekli enerjiler ideal enerji aralığına göre biraz yüksektir.
- Literatürde alüminyum topaklarının kararlılığı arttıkça H_2 moleküllerinin kopmasının ideal enerji aralığına kadar azaldığı üzerine gerçekleştirilen çalışmalar sonuçlarımızı desteklemektedir [77]. Çalışmada elde edilen bu sonuçlara göre, bazı alüminyum-bor hidrür topaklarının gelecekte hidrojen depolama ve kopması üzerine gerçekleştirilebilecek deneysel çalışmalar teşvik edilmektedir.
- Topaklarda Şekil 4.7(a)'da görüleceği üzere H_2 kopması için gerekli enerjiler 0.8-1.2 eV eşik değer aralığına yaklaştığında iyonizasyon potansiyelleri (AIP ve VIP) artmaktadır. Bu durum iyonizasyon potansiyelleri ile H_2 kopma enerjileri arasında bir ilişki olabileceğini göstermektedir. Özellikle hidrojenli formların hidrojen depolama ve kopması üzerine gerçekleştirilebilecek çalışmalarda önemli bir detay olarak değerlendirilebilir.
- Topaklarda Şekil 4.7(b)'de görüleceği üzere bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması ile iyonizasyon potansiyelinde azalma görülmektedir. Bu durum, bor atomu ile alüminyum atomu yer değiştirdiğinde topaktan daha kolay elektron koparılabilceğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarının en kararlı izomeri için (a) H_2 kopma enerjileri (b) iyonizasyon potansiyelleri (c) HOMO-LUMO enerji aralığı.

- Topaklarda $(-)\text{E}_{\text{HOMO}}$ ve AIP/VIP değerleri, Koopmans teoreminde öngörüldüğü üzere birbirleri ile uyumludur. Buna göre iyonizasyon potansiyellerinde artan ya da azalan bir eğilimin yönü $(-)\text{E}_{\text{HOMO}}$ değerleri ile kestirilebilir.
- Topaklarda Şekil 4.7(c)'de görüleceği üzere bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması ile HOMO-LUMO enerji aralıkları genellikle azalmaktadır.
- Hidrojenli B_4 ve AlB_3 topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıkları karşılaştırıldığında, bir bor atomu ile alüminyum atomunun yer değiştirmesi sonucu saf B_4 topağının alüminyum katkılı haline göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre alüminyum atomunun formlara katkılanması sonrası topağın kararlılığı azalmaktadır. Deneysel çalışmalar da bu durumu desteklemektedir [19–21].

4.4.3. Moleküler Orbital Analiz

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının moleküler orbital analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

- Topaklarda farklı sayıda hiç bağ yapmayan (CP), bir valans elektronu çifti olmasına rağmen bağa katılmayan (LP) ve bağa katılan elektron çiftleri bulunmaktadır. Bağa katılan elektronlar genellikle 2c-2e ve 3c-2e bağlanmalarını tercih etmektedir.
- Topakların yapısal özelliklerinde de belirtildiği üzere hidrojen atomları, alüminyum atomlarından daha çok bor atomları ile bağ (2c-2e ve 3c-2e σ) yapmayı tercih etmektedir. Buna göre alüminyum atomunun koordinasyonun düşük olduğu sonucu AdNDP analizi sonrasında da görülmektedir. Ayrıca alüminyum atomları hidrojeniz ve düşük hidrojenli formlarda genellikle LP bağ tipini sergilemektedir.
- Topaklar için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Tablo 4.12'te verildiği üzere Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı sonrasında, bor atomlarının p orbitallerinde iki elektron olacak şekilde dağılması sp^2 hibritleşmesini tercih ettiğini göstermektedir. Buna karşılık alüminyum

Tablo 4.12. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerleri için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektron dağılımları.

n	Al	B(1)	B(2)	B(3)
0	3s(1.91)3p(0.45)	2s(1.32)2p(2.24)	2s(1.30)2p(1.74)	2s(1.30)2p(1.74)
1	3s(1.92)3p(0.40)	2s(1.21)2p(2.37)	2s(1.03)2p(1.89)	2s(1.03)2p(1.89)
2	3s(1.94)3p(0.36)	2s(0.88)2p(2.32)	2s(0.91)2p(2.38)	2s(0.90)2p(2.04)
3	3s(1.00)3p(0.98)	2s(0.97)2p(1.99)	2s(0.95)2p(2.35)	2s(0.97)2p(1.99)
4	3s(0.89)3p(0.95)	2s(0.90)2p(2.30)	2s(0.94)2p(2.12)	2s(0.91)2p(2.22)
5	3s(0.89)3p(0.95)	2s(0.89)2p(2.20)	2s(0.91)2p(2.17)	2s(0.91)2p(2.17)
6	3s(0.74)3p(0.95)	2s(0.89)2p(2.22)	2s(0.89)2p(2.22)	2s(0.89)2p(2.22)
n	Al(1)	Al(2)	B(1)	B(2)
0	3s(1.85)3p(0.66)	3s(1.85)3p(0.66)	2s(1.44)2p(2.05)	2s(1.44)2p(2.05)
1	3s(1.92)3p(0.51)	3s(1.92)3p(0.51)	2s(1.31)2p(2.65)	2s(1.04)2p(1.94)
2	3s(1.93)3p(0.42)	3s(1.93)3p(0.42)	2s(0.95)2p(2.42)	2s(0.95)2p(2.42)
3	3s(1.92)3p(0.39)	3s(1.92)3p(0.39)	2s(0.92)2p(2.27)	2s(0.92)2p(2.27)
4	3s(1.05)3p(0.92)	3s(1.94)3p(0.33)	2s(0.88)2p(2.20)	2s(0.99)2p(2.46)
5	3s(0.95)3p(1.01)	3s(0.95)3p(1.01)	2s(0.89)2p(2.33)	2s(0.89)2p(2.33)
6	3s(0.76)3p(1.03)	3s(0.98)3p(1.06)	2s(0.88)2p(2.23)	2s(0.88)2p(2.23)
n	Al(1)	Al(2)	Al(3)	B
0	3s(1.49)3p(0.89) 4s(0.01)	3s(1.49)3p(0.89) 4s(0.01)	3s(1.81)3p(0.46) 4s(0.01)	2s(1.54)2p(3.41) 3p(0.01)
1	3s(1.85)3p(0.42)	3s(1.84)3p(0.49) 4s(0.01)	3s(1.85)3p(0.42)	2s(1.28)2p(3.93) 3p(0.02)
2	3s(0.84)3p(1.07)	3s(1.86)3p(0.38)	3s(1.86)3p(0.38)	2s(1.17)2p(3.88) 3p(0.02)
3	3s(0.80)3p(1.23)	3s(1.86)3p(0.36)	3s(1.87)3p(0.50) 4s(0.01)	2s(1.02)2p(3.14) 3p(0.03)
4	3s(0.85)3p(1.25)	3s(0.79)3p(1.14)	3s(1.87)3p(0.34)	2s(1.02)2p(3.17) 3p(0.03)
5	3s(0.97)3p(1.46) 4p(0.01)	3s(0.94)3p(1.17) 4p(0.01)	3s(0.85)3p(1.23)	2s(0.87)2p(2.62) 3p(0.01)
6	3s(0.69)3p(1.05)	3s(0.84)3p(1.12)	3s(0.84)3p(1.12)	2s(0.86)2p(2.76) 3p(0.01)

atomlarının p orbitalleri; $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarında $n=3-6$ aralığında, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarında $n=5-6$ aralığında ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarında $n=0,2-6$ durumlarında bir elektron alacak şekilde dağıldığı görülmektedir. Buna göre bor atomu her durumda hibritleşmeye hazırlanırken, alüminyum atomu ancak yüksek hidrojenli formlarda hibritleşme yapabilmektedir. Bu durumun en temel sebebi az sayıda hidrojene sahip formlarda öncelikli olarak bor atomun hidrojenleri depolaması, yüksek hidrojenli formlarda ise alüminyum atomunun hidrojenleri depolama

isteği olabilir.

- AdNDP analizleri sonrası elde edilen doluluk oranları 2.00|e|olan ideal değere yakındır. Bu durum kimyasal bağ desenlerindeki tutarlılığın bir sonucudur.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Yüklü ve Yüksüz Lityum Hidrür Topakları

Nötral ve anyonik Li_5H_n ($n=0-6$) topakları ile nötral ve katyonik Li_6H_n ($n=0-7$) topaklarının en kararlı izomerleri, olasılıklı arama yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen en kararlı izomerlerin geometrileri, bağlanma enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri, elektron ilgileri, kimyasal sertlikleri, kimyasal yumuşaklıkları, kimyasal potansiyelleri, elektrofil indeksleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ve topaklardan özellikle hidrojen atom ve moleküllerin kopma enerjileri incelenmiştir.

Nötral Li_5 hidrür topaklarının en kararlı izomerleri üç boyutlu geometrileri tercih ederken anyonik olanlar genellikle iki boyutlu geometrileri tercih etmektedir. Öte yandan nötral Li_6 hidrür topaklarının en kararlı izomerleri üç boyutlu geometrileri tercih ederken katyonik olanlar genellikle düzlemsel ve yarı düzlemsel geometrileri tercih etmektedir. Ayrıca topaklardaki hidrojen atom sayılarının artması ile topakların geometrileri genellikle birbirlerine benzer olarak büyümektedir. Nötral Li_5H_n ve Li_6H_n topaklarının Li-H ortalama bağ uzunlukları 1.81 (Å) civarında sabit kalmaktadır. Anyonik Li_5H_n topaklarının Li-H ortalama bağ uzunlukları nötral olanlara göre daha yüksektir. Buna karşılık katyonik Li_6H_n topaklarının Li-H ortalama bağ uzunlukları nötral olanlara göre daha düşüktür. Bu durum katyonik formların nötral ve anyonik olanlara göre daha kararlı olduklarını gösterebilir. Anyonik Li_5 hidrür topaklarının bağlanma enerjileri nötral olanlara göre daha düşükken, katyonik Li_6 hidrür topaklarının bağlanma enerjilerinin nötral olanlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Böylece, lityum hidrür topakları için sistemin kazanacağı ya da kaybedeceği bir elektron kararlılığı etkilemektedir.

Yüklü ve yüksüz Li_5 ve Li_6 hidrürlerin atom başına bağlanma enerjileri göz önünde bulundurulduğunda formların kararlılığı katyonik, nötral ve anyonik olarak sıralanabilir. Bu çalışmada elde edilen geometriler arasında nötral Li_6H_6 topağının ikinci izomeri $3 \times 2 \times 2$ örgü yapısına [176], $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}$ kristali ise $3 \times 3 \times 3$ örgü yapısına sahiptir [72]. Buna göre çalışmada Li_6H_6 topağının ikinci izomeri olarak elde edilen $3 \times 2 \times 2$ örgü yapısı, $3 \times 3 \times 3$ örgü yapısına sahip olan $\text{Li}_{14}\text{H}_{13}$ kristal yapısının çeyrek parçasına karşılık gelmektedir [177]. Bu ab initio hesaplamaları, lityum hidrürler gibi küçük alkali metal topaklarının katı yapının yaklaşık olarak küçük bir parçası olabileceğini doğrular niteliktedir [74, 76, 178].

Bu çalışmada iyonizasyon potansiyelleri ve elektron ilgileri detaylı olarak incelenmiştir. Hesaplanan iyonizasyon potansiyelleri diğer teorik ve deneysel sonuçlar ile oldukça iyi uyumludur. Elektron ilgileri literatürde ilk kez incelenmiştir. Böylece gelecekteki çalışmalara ışık tutacak nitelikte teorik sonuçlar literatüre kazandırılmıştır. Özellikle elektron ilgileri gelecekteki fotoelektron spektroskopisi çalışmalarını yorumlamada oldukça faydalı olabilir. Bunlara ek olarak bu çalışmada tüm formlar için topağın alabileceğinden bir fazla hidrojen alması sağlanarak yapının kararlılığı incelenmeye çalışılmıştır. Örneğin nötral Li_6H_7 ve katyonik Li_6H_6 topağındaki ekstra bir hidrojen atomu yapıdan H_2 molekülü olarak kopmalara sebep olabilmektedir. Bu durum hem arama yöntemi esnasında görülebilmekte hem de kopma enerjileri incelendiğinde anlaşılabilir. Li_6 hidrür topaklarının kopma enerjileri incelendiğinde nötral ve katyonik formlardan lityum atomunun ayrışması en olası yol olarak görünmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürde verilen deneysel bulgular ile uyumlu görünmektedir [73, 74, 167]. Yüklü/yüksüz Li_5 ve Li_6 hidrür topakları için H atomu ve H_2 molekülünün kopması ekzotermik bir süreçtir. Elde edilen sonuçlar, lityum hidrürlerin tersinir hidrojen depolama sistemleri için oldukça yüksek kopma enerjilerine sahip olduklarını göstermektedir.

Lityum formlarına benzer olarak magnezyum formlarından da hidrojen moleküllerinin kopması yüksek sıcaklık ve enerji gerektirmektedir [182]. Fakat literatürde magnezyum formlarına nikel gibi bazı geçiş metalleri katkı edilerek bu sıcaklık ve enerji değerlerinin düşürüldüğü rapor edilmektedir [183–186]. Buna çalışmalar göre nikel, deney koşullarında hidrojeni depolamayan ve sadece hidrojen

moleküllerini parçalayan bir aktivatör vazifesi görmektedir. Bu sebeple sisteme nikel katıldığında hidrojen molekülleri daha kolay parçalandığından hidritleşme hızı ve miktarı artmaktadır. Ayrıca bunun üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda belli bir oranda yapılan nikel katkısının çalışma sıcaklığını da bir miktar azalttığı rapor edilmiştir. Fakat sisteme ağır geçiş metallerinin katılması daha düşük oranda hidrojen depolamaya sebep olduğu için daha verimli malzemenin bulunması engelmektedir. Bu sebeple yapılacak çalışmalarda metal topaklarına katkı edilecek atomların hafif olması ve sistemdeki hidrojen oranını çok düşürmemesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada CCSD(T) metodunun kullanılarak hesaplamalara açık elektron korelasyonlarının dahil edilmesi ile gerçeğe en yakın sonuçlar elde edilmesi beklenmesine rağmen, lityum hidrür topaklarının elektronik yapı hesaplamalarında B3LYP metodu kullanılarak elde edilen sonuçların deneysel daha yakın sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu durum, Becke'nin hibrit fonksiyonlu metodunda daha doğru deneysel verileri kullanması ve hibrit fonksiyonlu hesaplamaların doğruluğunun diğer fonksiyonellerden daha iyi olması ile açıklanabilir [130].

5.2. Yüksüz Alüminyum Bor Hidrür Topakları

Nötral AlB_3H_{2n} , $Al_2B_2H_{2n}$ ve Al_3BH_{2n} ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerleri olasılıklı arama yöntemi ile B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen en kararlı izomerlerin geometrileri, atomlar arası ortalama bağ uzunlukları, iyonizasyon potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji aralıkları, H_2 kopma enerjileri ve AdNDP analizleri incelenmiştir.

AlB_3H_{2n} topakları için en kararlı izomerler $n=0-3$ aralığında düzlemsel ve yarı düzlemsel, $n=4-6$ aralığında ise üç boyutlu geometrileri tercih etmektedir. Bunun yanında topaklardaki H_2 molekülünün sayısının artması ile bor atomlarının üçgensel formu bozulmaya başlamaktadır. Al atomu; $n \leq 4$ durumlarında topağın dışına, $n \geq 6$ durumlarında ise B_3 topağının merkezine doğru yerleşmeyi tercih etmektedir. $Al_2B_2H_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının birinci ve ikinci izomerleri H_2 molekülünün sayısının artması ile B-B bağı, $n=3$ durumuna kadar varlığını sürdürmektedir. $n=3$ 'ten sonra

(yalnızca $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{10}$ topağının ilk izomeri hariç) bu bağın kırıldığı görülmektedir. Bu durum $n=3$ 'ten sonra topaklara bağlanan hidrojenlerin daha kolay biçimde salınabilmesinin sebebi olabilir. $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topaklarının en kararlı izomerlerine göre düşük hidrojenli formlarda ($n=1-4$) bor atomu, alüminyum atomlarının arasına yerleşmeyi tercih etmektedir. Ayrıca yüksek hidrojenli formlarda ($n=5-6$) ise bor atomu, alüminyum atomlarının dışında kalmayı tercih etmektedir. Bu $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarını birbirleri ile kıyaslayacak olursak, bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması ve topaklarda H_2 moleküllerinin sayısı artması ile devamında gelen topağın geometrisinde genellikle çok farklı değişikliklerin olmadığı görülmektedir. Buna göre büyüme şekillerinin aslında çoğu durumda rastgele olmadığı görülebilir. Bu durum özellikle düşük hidrojen sayılı formlarda oldukça dikkat çekicidir. Çalışılan formların küçük topaklar olması, bor atomu ile alüminyum atomunun aynı periyotta ve benzer özelliklere sahip olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca hidrojen atomları, alüminyum atomlarından daha çok bor atomları ile bağlanmayı tercih etmektedir. Buna göre bor atomu alüminyum atomuna göre daha yüksek koordinasyona sahiptir. En kararlı izomerlerde bor atomları genellikle birbirleri ile bağ yapmayı tercih ederken ($\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topakları), topaklarda bor atomunun yerini alüminyum atomlarının alması ile alüminyum atomları genellikle bor atomu ya da atomlarını merkezine alarak bağ yapmayı tercih etmektedir ($\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları).

Topaklarda atomlar arası ortalama bağ uzunluklarında önemli bir değişiklik görülmemektedir. Bunun yanında alüminyum ve bor atomlarının hidrojen atomu ile yaptığı köprü bağ (Al-H_b ya da B-H_b) uç bağlarına (Al-H_t ya da B-H_t) kıyasla daha uzundur. Bu durum köprü bağli etkileşimlerin uç bağli etkileşimlere göre daha zayıf olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topakları için elde ettiğimiz teorik sonuçlar literatürde var olan deneysel sonuçlar ile oldukça iyi uyumludur.

Topakların iyonizasyon potansiyelleri hidrojen moleküllerinin sayısının artmasına bağlı olarak $n=0-2$ aralığında sabit kalırken, $n=3$ durumundan itibaren genellikle artmaktadır. Ayrıca topaklarda bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması ile iyonizasyon potansiyellerinde azalma görülmektedir. Bu durum, bor atomu ile alüminyum atomu yer değiştirdiğinde topaktan daha kolay elektron

koparılabileceğini göstermektedir. Buna göre $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları, $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarına göre daha düşük iyonizasyon potansiyeline sahiptir. Bu durum, aynı grup elementlerinde yukarıdan aşağı doğru inildikçe iyonlaşma enerjisindeki azalmadan kaynaklanabilir. Öte yandan $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ ($n=0-6$) topakları için iyonizasyon potansiyelleri ile $-E_{\text{HOMO}}$ sonuçları karşılaştırıldığında Koopmans teoreminde öngörülen değerden daha düşük bir hata payı ile birbirleri ile uyum oldukları görülmektedir. Buna göre iyonizasyon potansiyellerinde artan ya da azalan bir eğilimin yönü $(-E_{\text{HOMO}})$ değerleri ile tahmin edilebilir.

$\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarında hidrojen moleküllerinin sayısı arttıkça HOMO-LUMO enerji aralıkları da genellikle artmaktadır. Bunun yanında topaklardaki bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması sonucu HOMO-LUMO enerji aralıkları genellikle azalmaktadır. Öte yandan hidrojenli B_4 ve AlB_3 topaklarının HOMO-LUMO enerji aralıkları karşılaştırıldığında, bir bor atomu ile alüminyum atomunun yer değiştirmesi sonucu saf B_4 topağının alüminyum katkılı haline göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre topaklardaki alüminyum atomları topağın kararlılığı azalmaktadır. Deneysel çalışmalar da bu durumu desteklemektedir [19–21]. Bu sonuçlar bor atomu ile alüminyum atomu yer değiştirdiğinde topaktan daha kolay elektron koparılabileceğini göstermektedir.

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarının hidrojen depolama kapasiteleri %16.9 gibi yüksek bir orana karşılık gelmektedir. AlB_3 topağındaki hidrojen moleküllerinin sayısının artması ile H_2 molekülünün salınması için gerekli enerji 0.8-1.0 eV aralığına kadar düşmektedir. Bu H_2 molekülünün salınması için ihtiyaç duyulan enerjiye (0.2-0.6 eV) yakındır. Literatürde rapor edilen bir çalışmaya göre [100] $\text{AlB}_{12}\text{H}_n$ ($n=2-13$) topakları için H_2 kopma enerjilerinin 1.5-3.5 eV civarında değiştiği rapor edilmiştir. Buna göre B_3 topağına katkı edilmiş alüminyum atomlu bir sistemden H_2 molekülünün salınması için gerekli enerji B_{12} topağına katkı edilmiş alüminyum atomlu bir sistemden daha düşük olmaktadır. Nötral Al_2B_2 topağındaki hidrojen moleküllerinin sayısının artması ile H_2 molekülünün salınması için gerekli enerji 2.87 eV'tan ($n=1$ durumunda) 0.35 eV ($n=6$ durumunda) değerine kadar azalmaktadır. Buna göre $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağından H_2 kopması için gerekli enerjinin,

ideal enerji aralığında (0.2-0.6 eV) olduğu görülmektedir. Buna karşılık nötral $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{12}$ topağı ile %13.8 oranında hidrojen depolanabilmektedir. Bu topaktan H_2 molekülünün kopması sonrasında ise %2 oranında hidrojen elde edilebilir. Nötral $\text{Al}_3\text{BH}_{12}$ topağındaki hidrojen moleküllerinin sayısının artması sonrası H_2 molekülünün salınması için gerekli enerji 2.06 eV'tan ($n=1$ durumunda) 0.53 eV ($n=6$ durumunda) değerine kadar azalmaktadır. Buna göre $\text{Al}_3\text{BH}_{12}$ topağından H_2 kopması için gerekli enerji ideal enerji aralığına karşılık gelmektedir. Ayrıca $\text{Al}_3\text{BH}_{12}$ topağı ile %11.7 oranında hidrojen depolanabilir ve bir H_2 molekülünün salınması sonrası %1.8 oranında hidrojen elde edilebilir. Literatürde alüminyum topaklarının kararlılığı arttıkça H_2 moleküllerinin kopmasının ideal enerji aralığına kadar azaldığı üzerine gerçekleştirilen çalışmalar sonuçlarımızı desteklemektedir [77]. Çalışmada elde edilen bu sonuçlara göre, bazı alüminyum bor hidrür topaklarının gelecekte hidrojen depolama ve kopması üzerine gerçekleştirilebilecek deneysel çalışmalar teşvik edilmektedir. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarında H_2 kopması için gerekli enerjiler 0.8-1.2 eV eşik değer aralığına yaklaştığında iyonizasyon potansiyelleri artmaktadır. Bu durum iyonizasyon potansiyelleri ile H_2 kopma enerjileri arasında bir ilişki olabileceğini gösterebilir. Özellikle hidrojenli formların hidrojen depolama ve kopması üzerine gerçekleştirilebilecek çalışmalarda önemli bir detay olarak değerlendirilebilir.

Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları için gerçekleştirilen AdNDP analiz sonuçlarına göre, formlarda farklı sayıda hiç bağ yapmayan (CP), bir valans elektronu çifti olmasına rağmen bağa katılmayan (LP) ve bağa katılan elektron çiftleri bulunmaktadır. Bağa katılan elektronlar genellikle 2c-2e ve 3c-2e bağ tiplerini tercih etmektedir. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ ($n=0-3$) topaklarındaki bor atomlarının birbiriyle bağ yaparak üçlü yapısını koruduğu ve bu sayede 3c-2e σ ve 3c-2e π bağlarını tercih ettiği görülmektedir. Bunların yanında hidrojen atomları, alüminyum atomlarından daha çok bor atomları ile 2c-2e ve 3c-2e σ bağını tercih etmektedir. Buna göre alüminyum atomunun bor atomuna göre koordinasyonun daha düşük olduğu sonucu AdNDP analizi sonrasında da görülmektedir. Topakların AdNDP analizleri sonrası elde edilen doluluk oranları 2.00|e|olan ideal değere yakındır. Bu durum kimyasal bağ desenlerindeki tutarlılığın bir sonucudur. Nötral $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$,

$\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topakları için gerçekleştirilen NBO analiz sonuçlarına göre Al ve B atomlarının son yörüngelerindeki elektronların dağılımı sonrasında, bor atomlarının p orbitallerinde iki elektron olacak şekilde dağılması sp^2 hibritleşmesini tercih ettiğini göstermektedir. Buna karşılık alüminyum atomlarının p orbitalleri; $\text{AlB}_3\text{H}_{2n}$ topaklarında $n=3-6$ aralığında, $\text{Al}_2\text{B}_2\text{H}_{2n}$ topaklarında $n=5-6$ aralığında ve $\text{Al}_3\text{BH}_{2n}$ topaklarında $n=0,2-6$ durumlarında bir elektron alacak şekilde dağıldığı görülmektedir. Buna göre bor atomu her durumda hibritleşmeye hazırken, alüminyum atomu ancak yüksek hidrojenli formlarda hibritleşme yapabilmektedir. Bu durumun en temel sebebi az sayıda hidrojene sahip formlarda öncelikli olarak bor atomun hidrojenleri depolaması, yüksek hidrojenli formlarda ise alüminyum atomunun hidrojenleri depolama isteği olabilir.

Bu çalışmaların devamı olarak hedeflenen sonraki çalışmalar, daha fazla bileşenli ve içerisinde farklı atom çeşidi bulunduran topakların hidrojen depolama ve kopmalarının araştırılması olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Haberland, H., 1994. Clusters of Atoms and Molecules. Springer Series in Chemical Physics, 422 pp.
2. Sugano, S., Nishina, Y., Ohnishi, S., 1987. Microclusters. Springer-Verlag, Berlin, 186 pp.
3. Hirscher, M., 2010. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage. Wiley-Vch Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 353 pp.
4. Schlapbach, L., Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, **414** (6861): 353–358.
5. Aceves, S. M., Berry, G. D., Martinez-Frias, J., Espinosa-Loza, F., 2006. Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. **International Journal of Hydrogen Energy**, **31** (15): 2274–2283.
6. Lee, S., Park, K., Choi, Y., Park, Y., Bok, J., Bae, D., Nahm, K., Choi, Y., Yu, S., Kim, N., Frauenheim, T., Lee, Y., 2000. Hydrogen adsorption and storage in carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, **113** (3): 209–216.
7. Buyukdere, A. 2003. New technology developments in production storage and usage of hydrogen energy. Mustafa Kemal University, Yüksek lisans tezi, Hatay, 85 s.
8. DOE. Hydrogen program and vehicle technologies program, 2009. <http://www.hydrogen.energy.gov>.
9. Bogdanovic, B., Böhmhammel, K., Christ, B., Reiser, A., Schlichte, K., Vehlen, R., Wolf, U., 1999. Thermodynamic investigation of the magnesium-hydrogen system. **Journal of Alloys and Compounds**, **282** (1-2): 84–92.
10. Dillon, A., Heben, M., 2001. Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future. **Applied Physics A-Materials Science and Processing**, **72** (2): 133–142.
11. Hirscher, M., Becher, M., Haluska, M., Dettlaff-Weglikowska, U., Quintel, A., Duesberg, G., Choi, Y., Downes, P., Hulman, M., Roth, S., Stepanek, I., Bernier, P., 2001. Hydrogen storage in sonicated carbon materials. **Applied Physics A-Materials Science and Processing**, **72** (2): 129–132.

12. Nijkamp, M., Raaymakers, J., van Dillen, A., de Jong, K., 2001. Hydrogen storage using physisorption - materials demands. **Applied Physics A-Materials Science and Processing**, **72** (5): 619–623.
13. Schimmel, H., Kearley, G., Nijkamp, M., Visserl, C., de Jong, K., Mulder, F., 2003. Hydrogen adsorption in carbon nanostructures: Comparison of nanotubes, fibers, and coals. **Chemistry-A European Journal**, **9** (19): 4764–4770.
14. Terres, E., Panella, B., Hayashi, T., Kim, Y., Endo, M., Dominguez, J., Hirscher, M., Terrones, H., Terrones, M., 2005. Hydrogen storage in spherical nanoporous carbons. **Chemical Physics Letters**, **403** (4-6): 363–366.
15. Zecchina, A., Bordiga, S., Vitillo, J., Ricchiardi, G., Lamberti, C., Spoto, G., Bjorgen, M., Lillerud, K., 2005. Liquid hydrogen in protonic chabazite. **Journal of the American Chemical Society**, **127** (17): 6361–6366.
16. Imamura, H., Masanari, K., Kusuhaara, M., Katsumoto, H., Sumi, T., Sakata, Y., 2005. High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling. **Journal of Alloys and Compounds**, **386** (1-2): 211–216.
17. Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., 1999. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, **291** (1-2): 295–299.
18. Zaluski, L., Zaluska, A., Strom-Olsen, J., 1997. Nanocrystalline metal hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, **253-254** (1-2): 70–79.
19. Graetz, J., Reilly, J. J., 2007. Kinetically stabilized hydrogen storage materials. **Scripta Materialia**, **56** (10): 835–839.
20. Li, S., Jena, P., Ahuja, R., 2006. Dehydrogenation mechanism in catalyst-activated MgH₂. **Physical Review B**, **74** (13): 132106.
21. Li, W., Li, C., Ma, H., Chen, J., 2007. Magnesium nanowires: Enhanced kinetics for hydrogen absorption and desorption. **Journal of the American Chemical Society**, **129** (21): 6710.
22. Kim, Y., Lee, E.-K., Shim, J.-H., Cho, Y. W., Yoon, K. B., 2006. Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of Mg(AlH₄)(2). **Journal of Alloys and Compounds**, **422** (1-2): 283–287.

23. Lu, Q. L., Meng, J. W., Song, W. J., Wan, J. G., 2013. High capacity hydrogen storage in closo-hexaborate dianion. **International Journal of Hydrogen Energy**, **38** (30): 13328 – 13334.
24. Meng, S., Kaxiras, E., Zhang, Z., 2007. Metal-diboride nanotubes as high-capacity hydrogen storage media. **Nano Letters**, **7** (3): 663–667.
25. Choi, Y. J., Lu, J., Sohn, H. Y., Fang, Z. Z., 2011. Reaction Mechanisms in the Li₃AlH₆/LiBH₄ and Al/LiBH₄ Systems for Reversible Hydrogen Storage. Part 1: H Capacity and Role of Al. **Journal of Physical Chemistry C**, **115** (13): 6040–6047.
26. Choi, Y. J., Lu, J., Sohn, H. Y., Fang, Z. Z., Kim, C., Bowman, Jr., R. C., Hwang, S.-J., 2011. Reaction Mechanisms in the Li₃AlH₆/LiBH₄ and Al/LiBH₄ Systems for Reversible Hydrogen Storage. Part 2: Solid-State NMR Studies. **Journal of Physical Chemistry C**, **115** (13): 6048–6056.
27. Kang, X.-D., Wang, P., Ma, L.-P., Cheng, H.-M., 2007. Reversible hydrogen storage in LiBH(4) destabilized by milling with Al. **Applied Physics A-Materials Science and Processing**, **89** (4): 963–966.
28. Ravnsbaek, D. B., Jensen, T. R., 2012. Mechanism for reversible hydrogen storage in LiBH₄-Al. **Journal of Applied Physics**, **111** (11): 112621.
29. Wu, X., Wang, X., Cao, G., Li, S., Ge, H., Chen, L., Yan, M., 2012. Hydrogen storage properties of LiBH₄-Li₃AlH₆ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, **517** (1): 127–131.
30. Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., 2007. Destabilizing LiBH₄ with a metal (M = Mg, Al, Ti, V, Cr, or Sc) or metal hydride (MH₂, MgH₂, TiH₂, or CaH₂). **Journal of Physical Chemistry C**, **111** (51): 19134–19140.
31. Andrei, C., Walmsley, J., Blanchard, D., Brinks, H., Holmestad, R., Hauback, B., 2005. Electron microscopy studies of lithium aluminium hydrides. **Journal of Alloys and Compounds**, **395** (1-2): 307–312.
32. Araujo, C., Li, S., Ahuja, R., Jena, P., 2005. Vacancy-mediated hydrogen desorption in NaAlH₄. **Physical Review B**, **72** (16).
33. Au, M., Jurgensen, A. R., Spencer, W. A., Anton, D. L., Pinkerton, F. E., Hwang, S.-J., Kim, C., Bowman, Jr., R. C., 2008. Stability and reversibility

- of Lithium borohydrides doped by metal halides and hydrides. **Journal of Physical Chemistry C**, **112** (47): 18661–18671.
34. Balogh, M., Tibbetts, G., Pinkerton, F., Meisner, G., Olk, C., 2003. Phase changes and hydrogen release during decomposition of sodium alanates. **Journal of Alloys and Compounds**, **350** (1-2): 136–144.
 35. Beattie, S. D., McGrady, G. S., 2009. Hydrogen desorption studies of NaAlH₄ and LiAlH₄ by in situ heating in an ESEM. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34** (22): 9151–9156.
 36. Borgschulte, A., Jain, A., Ramirez-Cuesta, A. J., Martelli, P., Remhof, A., Friedrichs, O., Gremaud, R., Züttel, A., 2011. Mobility and dynamics in the complex hydrides LiAlH₄ and LiBH₄. **Faraday Discussions**, **151**: 213–230.
 37. Brinks, H., Hauback, B., Jensen, C., Zidan, R., 2005. Synthesis and crystal structure of Na₂LiAlD₆. **Journal of Alloys and Compounds**, **392** (1-2): 27–30.
 38. Buckley, A. C., Carter, D. J., Sheppard, D. A., Buckley, C. E., 2012. Density Functional Theory Calculations of Magnesium Hydride: A Comparison of Bulk and Nanoparticle Thermodynamics. **Journal of Physical Chemistry C**, **116** (33): 17985–17990.
 39. Chu, L., Guang-Xu, L., Zhi-Qiang, L., Yi-Xin, L., Wen-Lou, W., Jin, G., 2008. Bond characters and thermodynamic stabilities of LiAlH₄ and Li₃AlH₆. **Acta Physico-Chimica Sinica**, **24** (4): 686–690.
 40. Fossdal, A., Brinks, H., Fichtner, M., Hauback, B., 2005. Determination of the crystal structure of Mg(AlH₄)(2) by combined X-ray and neutron diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, **387** (1-2): 47–51.
 41. Fossdal, A., Brinks, H., Fichtner, M., Hauback, B., 2005. Thermal decomposition of Mg(AlH₄)(2) studied by in situ synchrotron X-ray diffraction. **Journal of Alloys and Compounds**, **404**: 752–756. 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, AGH Univ Sci & Technol, Fac Phys & Comp Sci, Cracow, POLAND, SEP 05-10, 2004.
 42. Friedrichs, O., Kim, J. W., Remhof, A., Buchter, F., Borgschulte, A., Wallacher, D., Cho, Y. W., Fichtner, M., Oh, K. H., Züttel, A., 2009. The effect of Al on

- the hydrogen sorption mechanism of LiBH_4 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, **11** (10): 1515–1520.
43. Grove, H., Brinks, H., Heyn, R., Wu, F., Opalka, S., Tang, X., Laube, B., Hauback, B., 2008. The structure of $\text{LiMg(AlD}_4\text{)}(3)$. **Journal of Alloys and Compounds**, **455** (1-2): 249–254.
 44. Hanada, N., Lohstroh, W., Fichtner, M., 2008. Comparison of the calculated and experimental scenarios for solid-state reactions involving $\text{Ca(AlH(4))}(2)$. **Journal of Physical Chemistry C**, **112** (1): 131–138.
 45. Hudson, M. S. L., Raghubanshi, H., Pukazhselvan, D., Srivastava, O., 2010. Effects of helical GNF on improving the dehydrogenation behavior of $\text{LiMg(AlH}_4\text{)}(3)$ and LiAlH_4 . **International Journal of Hydrogen Energy**, **35** (5): 2083–2090.
 46. Ikeda, K., Kato, S., Shinzato, Y., Okuda, N., Nakamori, Y., Kitano, A., Yukawa, H., Morinaga, M., Orimo, S., 2007. Thermodynamical stability and electronic structure of a perovskite-type hydride, NaMgH_3 . **Journal of Alloys and Compounds**, **446** (SI): 162–165. 10th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications, Lahaina, HI, OCT 01-06, 2006.
 47. Iosub, V., Matsunaga, T., Tange, K., Ishikiriya, M., 2009. Direct synthesis of $\text{Mg(AlH}_4\text{)}(2)$ and CaAlH_5 crystalline compounds by ball milling and their potential as hydrogen storage materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34** (2): 906–912.
 48. Ke, X., Chen, C., 2007. Thermodynamic functions and pressure-temperature phase diagram of lithium alanates by ab initio calculations. **Physical Review B**, **76** (2).
 49. Lovvik, O., Opalka, S., Brinks, H., Hauback, B., 2004. Crystal structure and thermodynamic stability of the lithium alanates LiAlH_4 and Li_3AlH_6 . **Physical Review B**, **69** (13).
 50. Minella, C. B., Garroni, S., Pistidda, C., Goslawit-Utke, R., Barkhordarian, G., Rongeat, C., Lindemann, I., Gutfleisch, O., Jensen, T. R., Cerenius, Y., Christensen, J., Dolores Baro, M., Bormann, R., Klassen, T., Dornheim, M., 2011. Effect of Transition Metal Fluorides on the Sorption Properties and

- Reversible Formation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. **Journal of Physical Chemistry C**, **115** (5): 2497–2504.
51. Monteferrante, M., Bonella, S., Ciccotti, G., 2011. Short range hydrogen diffusion in Na_3AlH_6 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, **13** (22): 10546–10555.
 52. Nigam, S., Majumder, C., Kulshreshtha, S., 2006. Ab-initio molecular orbital theory of hydrogenation of LiAl and Li_2Al_2 : The magic clusters (LiAlH_4) and $(\text{LiAlH}_4)_2$. **Physical Review B**, **73** (11): 115424.
 53. Pan, S., Giri, S., Chattaraj, P. K., 2012. A computational study on the hydrogen adsorption capacity of various lithium-doped boron hydrides. **Journal of Computational Chemistry**, **33** (4): 425–434.
 54. Piinkerton, F. E., Meyer, M. S., Meisner, G. P., Balogh, M. P., Vajo, J. J., 2007. Phase boundaries and reversibility of $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ hydrogen storage material. **Journal of Physical Chemistry C**, **111** (35): 12881–12885.
 55. Popov, I. A., Boldyrev, A. I., 2013. Computational probing of all-boron $\text{Li}_2\text{nB}_2\text{nH}_{2\text{n}+2}$ polyenes. **Computational and Theoretical Chemistry**, 1004: 5–11.
 56. Soloveichik, G. L., Andrus, M., Gao, Y., Zhao, J. C., Kniajanski, S., 2009. Magnesium borohydride as a hydrogen storage material: Synthesis of unsolvated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34** (5): 2144–2152.
 57. Varano, A., Henry, D. J., Yarovsky, I., 2010. DFT Study of H Adsorption on Magnesium-Doped Aluminum Clusters. **Journal of Physical Chemistry A**, **114** (10): 3602–3608.
 58. Wen, R., Wen-Lang, L., Xiao-Guang, Y., An-Dong, X., Dong-Lan, W., 2013. Hydrogen storage capacity of lithium decorated B-6 cluster. **Acta Physica Sinica**, **62** (5).
 59. Xiao, X.-B., Tang, B.-Y., Liao, S.-Q., Peng, L.-M., Ding, W.-j., 2009. Thermodynamic and electronic properties of quaternary hydrides $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{MgH}_3$. **Journal of Alloys and Compounds**, **474** (1-2): 522–526.

60. Zhou, S.-C., Pan, R.-K., Luo, T.-P., Wu, D.-H., Wei, L.-T., Tang, B.-Y., 2014. Ab initio study of effects of Al and Y co-doping on destabilizing of MgH_2 . **International Journal of Hydrogen Energy**, **39** (17): 9254–9261.
61. Guo, J.-H., Zhang, H., Gong, M., Cheng, X.-L., 2013. Ca^{2+} - and Mg^{2+} -doped covalent organic frameworks exhibiting high hydrogen and acetylene storage. **Structural Chemistry**, **24** (2): 691–703.
62. Zeynali, S., Ketabi, S., Aghabozorg, H. R., 2014. Density functional study of hydrogen adsorption on alkali metal doped carbon nanotube. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, **11** (5): 1317–1322.
63. Rongeat, C., D'Anna, V., Hagemann, H., Borgschulte, A., Züttel, A., Schultz, L., Gutfleisch, O., 2010. Effect of additives on the synthesis and reversibility of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. **Journal of Alloys and Compounds**, **493** (1-2): 281–287.
64. Juan, R., Hong, Z., Xin-Lu, C., 2013. First-principles study of hydrogen binding property in alkaline-earth (Be, Mg, Ca) metal-doped closo-boranes. **Chinese Physics Letters**, **30** (3): 038801.
65. Samolia, M., Kumar, T. J. D., 2014. Fundamental studies of H-2 interaction with MAI_3 clusters [$\text{M} = \text{Li, Sc, Ti, Zr}$]. **Journal of Alloys and Compounds**, **588**: 144–152.
66. Liu, W., Liu, Y., Hao, L., Xu, Z., Yang, F., Zhu, Z., Wang, R., 2014. Hydrogen adsorption on Ca-decorated epoxy-coating graphene. **Polimers and Polimer Composites**, **22** (2): 141–145.
67. Guo, J.-H., Zhang, H., Liu, Z.-P., Cheng, X.-L., 2012. Multiscale study of hydrogen adsorption, diffusion, and desorption on Li-doped phthalocyanine covalent organic frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, **116** (30): 15908–15917.
68. Teprovich, Jr., J. A., Wellons, M. S., Lascola, R., Hwang, S.-J., Ward, P. A., Compton, R. N., Zidan, R., 2012. Synthesis and characterization of a Lithium-doped fullerane ($\text{Li-x-C}_{60}\text{-H-y}$) for reversible hydrogen storage. **Nano Letters**, **12** (2): 582–589.
69. Wang, L., Zhao, J., Zhou, Z., Zhang, S., Chen, Z., 2009. First-Principles Study of Molecular Hydrogen Dissociation on Doped Al_{12}X ($\text{X} = \text{B, Al, C, Si, P}$,

- Mg, and Ca) Clusters. **Journal of Computational Chemistry**, **30** (15): 2509–2514.
70. Esrafil, M. D., Elmi, F., Hadipour, N. L., 2007. Density functional theory study of binding energies, Li-7 nuclear magnetic shielding, and electric field gradient tensors on the small clusters of Li_nH_m ($m \leq n \leq 4$). **Computational and Theoretical Chemistry**, **6** (4): 959–973.
 71. Bonacic-Koutecky, V., Pittner, J., Koutecky, J., 1996. Ab initio study of structural and optical response properties of excess-electron lithium-hydride and sodium-fluoride clusters. **Chemical Physics**, **210** (1-2): 313–341.
 72. Gautam, S., Dharamyir, K., Goel, N., 2011. Structural Evolution and Stability of Hydrogenated Li_n ($n=1-30$) Clusters: A Density Functional Study. **Journal of Physical Chemistry A**, **115** (24): 6383–6389.
 73. Antoine, R., Dugourd, P., Rayane, D., Benichou, E., Broyer, M., 1997. Metal-insulator segregation in lithium rich Li_nH_m^+ clusters. **Journal of Chemical Physics**, **107** (7): 2664–2672.
 74. Antoine, R., Dugourd, P., Rayane, D., Broyer, M., 1996. Dissociation pathways and binding energies of $(\text{LiH})(n)\text{Li}^+$ and $(\text{LiH})(n)\text{Li}_3^+$ clusters. **Journal of Chemical Physics**, **104** (1): 110–119.
 75. Bertolus, M., Brenner, V., Millie, P., 2001. Are lithium hydride clusters purely ionic? Study using model potentials and density-functional theory. **Journal of Chemical Physics**, **115** (9): 4070–4079.
 76. Bonacic-Koutecky, V., Gaus, J., Guest, M., Cespiva, L., Koutecky, J., 1993. Ab-initio ci study of the electronic structure and geometry of neutral and cationic hydrogenated lithium clusters - predictions and interpretation of measured properties. **Chemical Physics Letters**, **206** (5-6): 528–539.
 77. Gandhi, K., Dixit, D. K., Dixit, B. K., 2010. Hydrogen desorption energies of Aluminum hydride (Al_nH_{3n}) clusters. **Physica B: Condensed Matter**, **405** (15): 3075–3081.
 78. Grubisic, A., Li, X., Stokes, S., Cordes, J., Gantefoer, G., Bowen, K., Kiran, B., Jena, P., Burgert, R., Schnoeckel, H., 2007. Closo-alanes (Al_4H_4 , $\text{Al}_n\text{H}_{n+2}$, $4 \leq n \leq 8$): A new chapter in aluminum hydride chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, **129** (18): 5969–5975.

79. Kawamura, H., Kumar, V., Sun, Q., Kawazoe, Y., 2003. Cyclic and linear polymeric structures of Al_nH_3n ($n=3-7$) molecules. **Physical Review A**, **67** (6).
80. Kempa, P. B., Thome, V., Herrmann, M., 2009. Structure, Chemical and Physical Behavior of Aluminum Hydride. **Particle and Particle Systems Characterization**, **26** (3): 132–137.
81. Li, Z. J., Li, J. H., 2009. Doping effect of hydrogen on Al-3 cluster. **Solid State Communications**, **149** (9-10): 375–378.
82. Bai, H., Li, S.-D., 2011. Hydrogenation of B-12(0/-): A Planar-to-Icosahedral Structural Transition in $\text{B}_{12}\text{H}_n0/-$ ($n=1-6$) Boron Hydride Clusters. **Journal of Cluster Science**, **22** (3): 525–535.
83. Boyukata, M., Ozdogan, C., Guvenc, Z. B., 2008. Effects of hydrogen hosting on cage structures of boron clusters: density functional study of $\text{B}(m)\text{H}(n)$ ($m=5-10$ and $n \leq m$) complexes. **Physica Scripta**, **77** (2).
84. Boyukata, M., Ozdogan, C., Guvenc, Z. B., 2007. An investigation of hydrogen bonded neutral B_4H_n ($n=1-11$) and anionic $\text{B}_4\text{H}_{11}(-1)$ clusters: Density functional study. **Journal of Molecular Structure-Theocem**, **805** (1-3): 91–100.
85. Lee, T. B., McKee, M. L., 2012. Redox Energetics of Hypercloso Boron Hydrides B_nH_n ($n=6-13$) and $\text{B}_{12}\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{and } \text{CH}_3$). **Inorganic Chemistry**, **51** (7): 4205–4214.
86. Malinina, E. A., Avdeeva, V. V., Goeva, L. V., Kuznetsov, N. T., 2010. Coordination Compounds of Electron-Deficient Boron Cluster Anions B_nH_n2- ($n=6, 10, 12$). **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, **55** (14): 2148–2202.
87. McKee, M., Wang, Z., Schleyer, P., 2000. Ab initio study of the hypercloso boron hydrides B_nH_n and B_nH_n- . Exceptional stability of neutral $\text{B}_{13}\text{H}_{13}$. **Journal of the American Chemical Society**, **122** (19): 4781–4793.
88. Mebel, A., Najafian, K., Charkin, O., Schleyer, P., 1999. An ab initio study of protonation of $\text{B}_{12}\text{H}_{12}2-$. Structure and non-rigidity of $\text{B}_{12}\text{H}_{13}-$ and formation of $\text{B}_{12}\text{H}_{11}-$ and $\text{B}_{24}\text{H}_{233}-$. **Journal of Molecular Structure-Theocem**, **461**: 187–202.

89. Ohishi, Y., Kimura, K., Yamaguchi, M., Uchida, N., Kanayama, T. Energy barrier of structure transition from icosahedral $B_{12}H_6^+$ to planar $B_{12}H_5^+$ and $B_{12}H_4^+$ clusters. In 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2008) (2009), Tanaka, T, Ed., vol. 176 of **Journal of Physics Conference Series**. 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, Matsue, JAPAN, SEP 07-12, 2008.
90. Zhizhin, K. Y., Mal'tseva, N. N., Bykov, A. Y., Kuznetsov, N. T., 2010. Modern Aspects of the Chemistry of Complex Boron and Aluminum Hydrides. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, **55** (14): 2128–2147.
91. Chen, X., Zhang, Y., Wang, Y., Zhou, W., Knight, D. A., Yisgedu, T. B., Huang, Z., Lingam, H. K., Billet, B., Udovic, T. J., Brown, G. M., Shore, S. G., Wolverton, C., Zhao, J.-C., 2012. Structure determination of an amorphous compound AlB_4H_{11} . **Chemical Science**, **3** (11): 3183–3191.
92. Robert, L., Douglas, A. K., Rana, M., PremKumar, S., Ragaiy, Z., 2013. Synthesis and structural characterization of stabilized aluminum borohydride adducts with $\tilde{A}\hat{A}$ triethylenediamine. **International Journal of Hydrogen Energy**, (0): –.
93. Schlesinger, H., Sanderson, R., Burg, A., 1940. Metallo borohydrides. I. Aluminum borohydride. **Journal of the American Chemical Society**, **62** (12): 3421–3425.
94. Al-Kahtani, A., Williams, D., Nibler, J., Sharpe, S., 1998. High-resolution infrared studies of $Al(BH_4)(3)$ and $Al(BD_4)(3)$. **Journal of Physical Chemistry A**, **102** (3): 537–544.
95. Mains, G., Bock, C., Trachtman, M., Finley, J., Mcnamara, K., Fisher, M., Wociki, L., 1990. Theoretical structures of aluminum boron hydrides. **Journal of Physical Chemistry**, **94** (18): 6996–7001.
96. Paduani, C., Wu, M. M., Willis, M., Jena, P., 2011. Theoretical study of the stability and electronic structure of $Al(BH_4)(n=1-4)$ and $Al(BF_4)(n=1-4)$ and their hyperhalogen behavior. **Journal of Physical Chemistry A**, **115** (36): 10237–10243.
97. Jemmis, E. D., Parameswaran, P., 2007. Structure and bonding in cyclic isomers of $BAI(2)H(n)(m)$ ($n=3-6$, $m=-2$ to $+1$): Preference for planar

- tetracoordination, pyramidal tricoordination, and divalency. **Chemistry-A European Journal**, **13** (9): 2622–2631.
98. Mallick, D., Parameswaran, P., Jemmis, E. D., 2008. Structure and Bonding in Cyclic Isomers of $B_2AlH_n m$ ($n=3-6$, $m=-2$ to $+1$): A Comparative Study with $B_3H_n m$, $BAl_2H_n m$ and $Al_3H_n m$. **Journal of Physical Chemistry A**, **112** (50): 13080–13087.
 99. Charkin, O. P., Klimenko, N. M., Charkin, D. O., 2006. Theoretical study of the isomerism of stepwise-hydrogenated B-doped aluminum clusters $BAl_{12}H_{2n}$ ($n=1-6$) with the $[B@Al_{12}](-)$ framework. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, **51** (5): 769–778.
 100. Boyukata, M., Guvenc, Z. B., 2011. DFT study of Al doped cage $B(12)H(n)$ clusters. **International Journal of Hydrogen Energy**, **36** (14): 8392–8402.
 101. Bowman, R., Hwang, S., Kim, C., Brown, G., Knight, D., Zhao, J., Reiter, J., Zan, J., Soloveichik, G., Kniajanski, S. Characterization studies of boron-containing compounds for hydrogen storage applications. Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy Sources (oral presentation).
 102. Dos Santos, A., Rawn, C., Bai, J., Knight, D., Brown, G. Structure and characterization of two novel aluminum borohydride amines. ACA Meeting (oral presentation).
 103. Knight, D., Brown, G., Zhao, J., Bowman, R., Zan, J., Kulleck, J., Kim, C., Hwang, S. Synthesis, characterization, and hydrogen sorption properties of complex metal boron hydrides. 238th ACS National Meeting (oral presentation).
 104. Pauling, L., Wilson, E., 1985. Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry. Publisher Dover, 468 pp.
 105. Hehre, W., 1995. Practical Strategies for Electronic Structure Calculations. Wavefunction, 248 pp.
 106. Dimoglo, A., Kandemirli, F., 2005. Molekuler Orbital Teorisiinin Prensipleri ve Uygulamalari. GYTE Yayinlari, Kocaeli, 260 s.
 107. Ratner, M., Schatz, G., 2001. Quantum Mechanics in Chemistry. Prentice- Hall, Inc., New Jersey, 173 pp.
 108. Cramar, C., 2004. Essentials of Computational Chemistry. Second Edition, John Wiley&Sons, Ltd. England, 524 pp.

109. Hartree, D., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I - Theory and Methods. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, **24** (1): 89–110.
110. Hartree, D., 1928. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II - Results and discussion. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, **24** (1): 111–132.
111. Slater, J., 1930. Note on Hatree's method. **Physical Review**, **35** (1): 210–211.
112. Slater, J., 1951. A simplification of the Hatree-Fock method. **Physical Review**, **81** (3): 385–390.
113. Fock, V., 1930. Naherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen mehrkorperprobleme. **Zeitschrift fur Physik**, **61** (1): 126.
114. Fock, V., 1930. Naherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen mehrkorperprobleme. **Zeitschrift fur Physik**, **63** (1): 855.
115. Roothaan, C., 1951. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, **23** (2): 69–89.
116. Hall, G., 1951. The molecular orbital theory of chemical valency. VIII - A Method of calculating ionization potentials. **Proceedings of the Royal Society A**, **205** (1083): 541–552.
117. Fulde, P., 1995. Electron Correlations in Molecules and Solids. Springer, 483 pp.
118. Moller, C., Plesset, M., 1934. Note on an approximate treatment for many-electron systems. **Physics Review**, **46** (7): 618–622.
119. Krishnan, R., Pople, J., 1978. Approxiamte 4th-order perturbation theory of electron corelation energy. **International Journal of Quantum Chemistry**, **14** (1): 91.
120. Szabo, A., Ostlund, N., 1996. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, Inc., 480 pp.
121. Levine, N., 1983. Quantum Chemistry. Allyn and Bacon Inc., 518 pp.
122. Seminario, I., Politzer, P., 1995. Modern Density Functional Theory, A Tool for Chemistry,. Elsevier, 418 pp.
123. Parr, R., Yang, W., 1989. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, USA, 352 pp.

124. Karakus, N. 2006. Molecular orbital investigation of the reactions and structural properties of some organic compounds emitted into the atmosphere. Cumhuriyet University, Doktora tezi, Sivas, 134 s.
125. Griffiths, D., 2005. Introduction to Quantum Mechanics. Second Edition, Pearson Education, Inc., New Jersey, 293 pp.
126. Jensen, F., 2007. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley and Sons Ltd., West Sussex, 294 pp.
127. Foresman, J., Frisch, A., 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Second Ed., Gaussian, Inc., Pittsburg, U.S.A., 335 pp.
128. Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas. **Physics Reviews**, **136** (3B): B864–B871.
129. Kohn, W., Sham, L., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physics Review**, **140** (4A): A1133–A1138.
130. Chong, D. P., 1997. Recent Advances in Density Functional Methods Part II. World Scientific, Singapore, 413 pp.
131. Kumar, H., Sun, Q., Kawazoe, Y., 2002. Magic behavior and bonding nature in hydrogenated aluminum clusters. **Physical Review B**, **65** (4): 045406.
132. Perdew, J. P., Zunger, A., 1981. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physics Review B**, **23** (10): 5048.
133. Vosko, S., Wilk, L., Nusair, M., 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, **58** (8): 1200.
134. Perdew, J., Chevary, J., Vosko, S., Jackson, K., Pederson, M., Singh, D., Fiolhais, C., 1992. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physics Review B**, **46** (11): 6671.
135. Perdew, J., Chevary, J., Vosko, S., Jackson, K., Pederson, M., Singh, D., Fiolhais, C., 1993. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physics Review B**, **48** (7): 4978–4978.
136. Becke, A., 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. **Journal of Chemical Physics**, **98** (7): 5648–5652.

137. Lee, C., Yang, W., Parr, R., 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. **Physical Review B**, **37** (2): 785–789.
138. Durbeej, B. 2004. Quantum chemical studies of protein-bound chromophores, uv-light induced dna damages, and lignin formation. Uppsala University, Doktora tezi, Uppsala, Sweden, 81 s.
139. Saunders, M., 2004. Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface. **Journal of Computational Chemistry**, **25** (5): 621–626.
140. Alexandrova, A., Boldyrev, A., 2005. Search for the $\text{Li-n}(0/+1/-1)$ ($n=5-7$) lowest-energy structures using the ab initio Gradient Embedded Genetic Algorithm (GEGA). Elucidation of the chemical bonding in the lithium clusters. **Journal of Chemical Theory and Computation**, **1** (4): 566–580.
141. Olson, J. K., Boldyrev, A. I., 2009. Ab Initio Search for Global Minimum Structures of the Novel B_3Hy ($y=4-7$) Neutral and Anionic Clusters. **Inorganic Chemistry**, **48** (21): 10060–10067.
142. Poteau, R., Spiegelmann, F., 1993. Structural properties of sodium microclusters ($n=4-34$) using a monte carlo growth method. **Journal of Chemical Physics**, **98** (8): 6540–6557.
143. Olson, J. K., Boldyrev, A. I., 2013. Planar to 3D Transition in the B_6Hy Anions. **Journal of Physical Chemistry A**, **117** (7): 1614–1620.
144. Olson, J. K., Boldyrev, A. I., 2011. Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic B_4H_5 clusters. Optical isomerism in B_4H_5 and B_4H_5^- . **Chemical Physics Letters**, **517** (1-3): 62–67.
145. Rassolov, V., Ratner, M., Pople, J., Redfern, P., Curtiss, L., 2001. 6-31G*basis set for third-row atoms. **Journal of Computational Chemistry**, **22** (9): 976–984.
146. Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H., Izmaylov, A., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Jr. Montgomery, J., Peralta, J., Ogliaro, F., M, B., Heyd, J., Brothers, E., Kudin, K., Staroverov, V.,

- Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J., Klene, M., Knox, J., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Martin, R., Morokuma, K., Zakrzewski, V., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Dapprich, S., Daniels, A., Farkas, O., Foresman, J., Ortiz, J., Cioslowski, J., Fox, D. Gaussian 09 Revision B.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
147. Schaftenaar, G., Noordik, J., 2000. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, **14** (2): 123–134.
 148. Varetto, U. Molekel 5.4.0.8. **Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland)**.
 149. Rienstra-Kiracofe, J., Tschumper, G., Schaefer, H., Nandi, S., Ellison, G., 2002. Atomic and molecular electron affinities: Photoelectron experiments and theoretical computations. **Chemical Reviews**, **102** (1): 231–282.
 150. Koopmans, T., 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, **1** (1-6): 104–113.
 151. Politzer, P., Abu-Awwad, F., 1998. A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies. **Theoretical Chemistry Accounts**, **99** (2): 83–87.
 152. Hamel, S., Duffy, P., Casida, M., Salahub, D., 2002. Kohn-Sham orbitals and orbital energies: fictitious constructs but good approximations all the same. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, **123** (2-3): 345–363.
 153. Zhang, G., Musgrave, C. B., 2007. Comparison of DFT methods for molecular orbital eigenvalue calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, **111** (8): 1554–1561.
 154. Fukui, K., 1982. Role of frontier orbitals in chemical reactions. **Science**, **218** (4574): 747–754.

155. Chattaraj, P. K., Giri, S., 2007. Stability, reactivity, and aromaticity of compounds of a multivalent superatom. **Journal of Physical Chemistry A**, **111** (43): 11116–11121.
156. Geerlings, P., De Proft, F., Langenaeker, W., 2003. Conceptual density functional theory. **Chemical Reviews**, **103** (5): 1793–1873.
157. Parr, R., Pearson, R., 1983. Absolute hardness - Companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, **105** (26): 7512–7516.
158. Parr, R., Von Szentpaly, L., Liu, S., 1999. Electrophilicity index. **Journal of the American Chemical Society**, **121** (9): 1922–1924.
159. Pearson, R., 1989. Absolute electronegativity and hardness - Applications to organic chemistry. **Journal of Organic Chemistry**, **54** (6): 1423–1430.
160. Lewis, G., 1916. The atom and the molecule. **Journal of the American Chemical Society**, **38** (4): 762.
161. Heitler, W., London, F., 1927. Theory of the chemical bond. **Zeitschrift fur Physik**, **44** (2): 619.
162. Zubarev, D. Y., Boldyrev, A. I., 2008. Developing paradigms of chemical bonding: adaptive natural density partitioning. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **10** (34): 5207–5217.
163. Zubarev, D. Y., Boldyrev, A. I., 2008. Revealing Intuitively Assessable Chemical Bonding Patterns in Organic Aromatic Molecules via Adaptive Natural Density Partitioning. **Journal of Organic Chemistry**, **73** (23): 9251–9258.
164. Yepes, D., Kirk, S. R., Jenkins, S., Restrepo, A., 2012. Structures, energies and bonding in neutral and charged Li microclusters. **Journal of Molecular Modeling**, **18** (9): 4171–4189.
165. Wu, C., Jones, R., 2004. Stability and structure of LinH molecules (n=3-6): Experimental and density functional study. **Journal of Chemical Physics**, **120** (11): 5128–5132.
166. Wheeler, S. E., Schleyer, P. V., Schaefer, H. F., 2007. SASS: A symmetry adapted stochastic search algorithm exploiting site symmetry. **Journal of Chemical Physics**, **126** (10): 104104.

167. Brechignac, C., Busch, H., Cahuzac, P., Leygnier, J., 1994. Dissociation pathways and binding-energies of lithium clusters from evaporation experiments. **Journal of Chemical Physics**, **101** (8): 6992–7002.
168. Perez, J. F., Florez, E., Hadad, C. Z., Fuentealba, P., Restrepo, A., 2008. Stochastic search of the quantum conformational space of small lithium and bimetallic lithium-sodium clusters. **Journal of Physical Chemistry A**, **112** (25): 5749–5755.
169. Vezin, B., Dugourd, P., Rayane, D., Labastie, P., Chevaleyre, J., Broyer, M., 1993. Ionization potential measurements of hydrogenated lithium clusters. **Chemical Physics Letters**, **206** (5-6): 521–527.
170. Pearson, R., 1993. The principle of maximum hardness. **Accounts of Chemical Research**, **26** (5): 250–255.
171. Kim, Y., Zhao, Y., Williamson, A., Heben, M., Zhang, S., 2006. Nondissociative adsorption of H₂ molecules in light-element-doped fullerenes. **Physical Review Letters**, **96** (1): 016102.
172. Muz, I., Atis, M., Canko, O., Yildirim, E. K., 2013. Ab initio search for global minimum structures of neutral and anionic hydrogenated Li₅ clusters. **Chemical Physics**, **418** (8): 14–21.
173. Purvis, G., Bartlett, R., 1982. A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples. **Journal of Chemical Physics**, **76** (4): 1910–1918.
174. Raghavachari, K., Trucks, G., Pople, J., Headgordon, M., 1989. A 5th order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chemical Physics Letters**, **157** (6): 479–483. ccsdt method.
175. Neugebauer, A., Hafelinger, G., 2005. Ab initio post-HF CCSD(T) calculations for triplet and singlet methylene in four consecutive dunning basis sets with extrapolations to infinite limits for various molecular properties. **International Journal of Molecular Sciences**, **6** (1-2): 157–176.
176. Muz, I., Atis, M., Canko, O., 2014. Stochastic search, fragmentation, electronic and reactivity properties of neutral and cationic hydrogenated Li₆ clusters. **Journal of Molecular Structure**, **1065-1066** (5): 65–73.

177. Wyckoff, R., 1963. Crystal Structures, vol. 1. John Wiley and Sons, New York, London.
178. Ochsenfeld, C., Ahlrichs, R., 1994. Excess electron alkali halide clusters $\text{Kn}+1\text{CLN}$ and $\text{LIN}+1\text{FN}$ - A Theoretical-study. **Journal of Chemical Physics**, **101** (7): 5977–5986.
179. Way, K., Stwalley, W., 1973. Accurate dissociation energies from rotational predissociation and long-range forces. **Journal of Chemical Physics**, **59** (10): 5298–5303.
180. Balakrishnan, A., Smith, V., Stoicheff, B., 1992. Dissociation-energy of the hydrogen molecule. **Physical Review Letters**, **68** (14): 2149–2152.
181. Verges, J., Bacis, R., Barakat, B., Carrot, P., Churassy, S., Crozet, P., 1983. New laser induced fluorescence fouriers transform spectrometry the $7\text{Li}2$ ground state dissociation limit. **Chemical Physics Letters**, **98** (3): 203–205.
182. Ucar, E. 2007. Synthesis of metal hydride nanoparticles and investigations of their hydrogen storage properties. Hacettepe University, Yuksek lisans tezi, Ankara, 72 s.
183. Darnaudery, J., Pezat, M., Darriet, B., 1983. Influence of the substitution of copper for nickel in Mg_2Ni on hydrogen storage. **Journal of the Less-Common Metals**, **92** (2): 199–205.
184. Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., 1999. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled $\text{MgH}_2\text{-Tm}$ ($\text{Tm}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$ and Ni) systems. **Journal of Alloys and Compounds**, **292** (1-2): 247–252.
185. Liang, G., Huot, J., Boily, S., Van Neste, A., Schulz, R., 1999. Hydrogen storage properties of nanocrystalline $\text{Mg}_{1.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}$ made by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, **282** (1-2): 286–290.
186. Gasiorowski, A., Iwasieczko, W., Skoryna, D., Drulis, H., Jurczyk, M., 2004. Hydriding properties of nanocrystalline $\text{Mg}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}$ alloys synthesized by mechanical alloying ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Al}$). **Journal of Alloys and Compounds**, **364** (1-2): 283–288.

187. Kim, M.-C., Sim, E., Burke, K., 2011. Communication: Avoiding unbound anions in density functional calculations. **Journal of Chemical Physics**, **134** (17).
188. Lee, D., Burke, K., 2010. Finding electron affinities with approximate density functionals. **Molecular Physics**, **108** (19-20, SI): 2687–2701. International Conference on Molecular Quantum Mechanics, Univ California, Berkeley, CA, MAY 24-29, 2010.
189. Sutton, C., Koerzdoerfer, T., Gray, M. T., Brunsfeld, M., Parrish, R. M., Sherrill, C. D., Sears, J. S., Bredas, J.-L., 2014. Accurate description of torsion potentials in conjugated polymers using density functionals with reduced self-interaction error. **Journal of Chemical Physics**, **140** (5).
190. Tsuneda, T., Hirao, K., 2014. Self-interaction corrections in density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, **140** (18).
191. Polo, V., Kraka, E., Cremer, D., 2002. Electron correlation and the self-interaction error of density functional theory. **Molecular Physics**, **100** (11): 1771–1790.
192. Boyukata, M., Guvenc, Z. B., 2011. Density functional study of AlBn clusters for n=1-14. **Journal of Alloys and Compounds**, **509** (11): 4214–4234.
193. Almenningen, A., Gundersen, G., Haaland, A., 1968. On the Molecular Structure of Aluminium Borohydride, Al(BH₄)₃. **Acta Chemica Scandinavica**, **22** (1): 328.
194. Beach, T., Bauer, S., 1940. The structure of the hydrides of boron. VI. AlB₃H₁₂. **Journal of the American Chemical Society**, **62** (12): 3440.
195. Muz, I., Canko, O., Atis, M., Yildirim, E. K., 2014. Search for global minimum structures of the AlB₃H_{2n} (n=0-6) clusters. **Journal of Computational Chemistry**, (Kabul edildi).
196. Muz, I., Atis, M., 2014. Theoretical investigation on structural and electronic properties of Al₂B₂H_{2n} (n=0-6) clusters: as a material for hydrogen storage. (Gönderildi).

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : İskender MUZ
Baba Adı : İbrahim
Anne Adı : Emine
Doğum Yeri : Ceyhan / ADANA
Doğum Tarihi : 16.12.1985

İlk ve orta öğrenimini Hatay'da tamamladı. 2003 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı ve 2007 yılında lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2009 yılında Araştırma Görevlisi sınavını kazanarak Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde göreve başladı ve Fizik bölümüne görevlendirildi. 2009 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

3 Uluslararası ve 1 Ulusal dergide olmak üzere toplam 4 adet makalesi yayınlandı. Ayrıca, 3 Uluslararası ve 2 Ulusal kongrede sunulmuş toplam 5 adet bildirisi bulunmaktadır.

İletişim adresi : iskender.muz@nevsehir.edu.tr