



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**METAL-KALİKS[4]AREN KOMPLEKSLERİNİN HİDROJEN
ADSORPLAMA VE ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Numan YÜKSEL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Doktora Programı

EKİM 2024

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**METAL-KALİKS[4]AREN KOMPLEKSLERİNİN HİDROJEN
ADSORPLAMA VE ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Numan YÜKSEL

(182255195001)

ORCID: 0000-0003-1268-5775

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH

ORCID: 0000-0001-6314-3365

EKİM 2024

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 182255195001 numaralı Doktora Öğrencisi Numan YÜKSEL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “METAL-KALİKS[4]AREN KOMPLEKSLERİNİN HİDROJEN ADSORPLAMA VE ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Derya ÜNLÜ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yunus KAYA
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Oğuzhan İLGEN
Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Farabi TEMEL
Konya Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : 25.10.2024



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Numan YÜKSEL

İmzası:

[Handwritten signature of Numan Yüksel]



Sevgili Eşime,

ÖNSÖZ

Öncelikle, bu araştırmaya başlama, sürdürme ve başarıyla tamamlama fırsatını veren, sağlık, yetenek ve uygun bir ortam sunan, en merhametli Allah'a övgü ve şükranlarımı sunmak isterim.

Doktora sürecimde değerli rehberliğiyle beni aydınlatan, her konuda sabır ve büyük bir ilgiyle destek olan, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren çok saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Yunus KAYA ve Doç. Dr. Derya ÜNLÜ'ye, değerli görüş ve önerileriyle tezime katkı sağladıkları için teşekkürlerimi sunarım.

Sundukları altyapı ve çalışma imkanlarından dolayı, TÜBİTAK/ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi'ne ve Bursa Teknik Üniversitesi'ne teşekkür etmek isterim.

Doktora eğitimim boyunca görüş, öneri ve manevi desteği ile tezime katkı sağlayan değerli arkadaşım Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KÖSE'ye teşekkür ederim. Doktora eğitimim boyunca verdikleri manevi destekler ve değerli arkadaşlıkları için Arş. Gör. Enver BAYDIR ve Yüksek Mühendis Buğra AKMAN'a teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde büyük emekleri olan değerli aileme teşekkür etmeyi borç bilirim.

Bu stresli süreçte sabrı ve büyük desteği için hayat arkadaşım Büşra YÜKSEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Ekim 2024

Numan YÜKSEL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen Adsorpsiyonu	2
1.2 Hidrojen Depolama	3
1.3 Hidrojen Sensörleri	4
1.4 Nanoyapılar	6
1.4.1 Nanoyapılara metal katkısı.....	6
1.5 Kaliksarenler	8
1.5.1 Kaliksarenlerin yapısal özellikleri	8
1.5.2 Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....	9
1.6 Hesaplamalı Kimya	10
1.6.1 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metodu ve yaklaşımları.....	13
1.7 Hipotez	17
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	19
3. MODEL VE METOD	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1 C1 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları	38
4.1.1 C1 yapısı	38
4.1.2 C1-Cu kompleks yapısı.....	42
4.1.3 C1-Fe kompleks yapısı.....	45
4.1.4 C1-Ni kompleks yapısı.....	49
4.1.5 C1-Zn kompleks yapısı	53
4.1.6 C1 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri	56
4.2 C2 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları	58
4.2.1 C2 yapısı	59
4.2.2 C2-Cu kompleks yapısı.....	64
4.2.3 C2-Fe kompleks yapısı.....	67
4.2.4 C2-Ni kompleks yapısı.....	71
4.2.5 C2-Zn kompleks yapısı	74

4.2.6 C2 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri	77
4.3 C3 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları	80
4.3.1 C3 yapısı	80
4.3.2 C3-Cu kompleks yapısı	85
4.3.3 C3-Fe kompleks yapısı	90
4.3.4 C3-Ni kompleks yapısı	94
4.3.5 C3-Zn kompleks yapısı	98
4.3.6 C3 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri	101
4.4 C4 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları	105
4.4.1 C4 yapısı	105
4.4.2 C4-Cu kompleks yapısı	111
4.4.3 C4-Fe kompleks yapısı	116
4.4.4 C4-Ni kompleks yapısı	120
4.4.5 C4-Zn kompleks yapısı	125
4.4.6 C4 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikler	129
4.5 C5 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları	132
4.5.1 C5 yapısı	132
4.5.2 C5-Cu kompleks yapısı	137
4.5.3 C5-Fe kompleks yapısı	140
4.5.4 C5-Ni kompleks yapısı	144
4.5.5 C5-Zn kompleks yapısı	147
4.5.6 C5 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikler	150
4.6 İkinci Derece Pertürbasyon Teorisi Analizi	153
4.7 Hidrojen Depolama Çalışmaları	154
4.7.1 Desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi	159
4.8 Moleküler Dinamik Hesaplamaları	161
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	164
5.1 Sonuçlar	164
5.2 Öneriler	166
KAYNAKLAR	167
ÖZGEÇMİŞ	178

KISALTMALAR

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
ADMP	: Atom Merkezli Yoğunluk Matrisi Yayılımı (Atom Centered Density Matrix Propagation)
B3LYP	: Becke'in üçlü parametresi Lee-Yang-Parr
CCNT	: Konik Karbon Nanotüp (Conical Carbon Nanotube)
CNT	: Karbon Nanotüp (Carbon Nanotube)
CPU	: Merkezi İşlem Birimi (Central Process Unit)
CXP	: Kaliks[4]pirol (Calix[4]pyrrole)
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
DOE	: Enerji Bakanlığı (Department of Energy)
DOS	: Durum Yoğunluğu (Density of States)
ESP	: Elektrostatik Potansiyel
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approach)
GM	: Geçiş Metali
GTO	: Gaussian Tipi Orbital
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IRMOF	: İzoretiküler Metal Organik Çerçeve (Isorecticular Metal Organic Framework)
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approach)
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MCF	: Metal Karbin Çerçeve (Metal Carbyne Framework)
MD	: Moleküler Dinamik
MeCXP	: Oktametilkaliks[4]pirol
NBO	: Doğal Bağ Orbitali (Natural Bond Orbital)
RDG	: İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı (Reduced Density Gradient)
SCF	: Öz Tutarlı Alan (Self Consistent Field)
STO	: Slater Tipi Orbital
UMN	: University of Minnesota

SEMBOLLER

A	: Elektron ilgisi
Å	: Ångström
BD	: Bağ için Merkez Bağ Etkileşimi
BD*	: Anti-bağ için Merkez Bağ Etkileşimi
E	: Enerji
E⁽²⁾	: Stabilizasyon enerjisi
E_F	: Fermi seviye enerjisi
E_g	: HOMO-LUMO boşluk enerjisi
E_{xc}	: Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
f_s	: femtosaniye
ΔE	: Adsorpsiyon enerjisi
ΔE_g	: HOMO-LUMO boşluk enerjisi değişimi
ΔH	: Adsorpsiyon entalpisi
Φ	: İş fonksiyonu
H	: Entalpi
Ĥ	: Hamilton operatörü
K	: Kelvin
κ	: Boltzmann sabiti
LP	: Bağ için Yalnız Çift Etkileşimi
LP*	: Anti-bağ için Yalnız Çift Etkileşimi
P_i, P_i	: Moment bileşenleri
R	: Sensör tepki faktörü
σ	: Elektriksel iletkenlik
Ψ	: Dalga fonksiyonu
r_i, r_j, R_i, R_j	: İyon ve elektron koordinatları
ν₀	: Girişim frekansı
XC	: Değiş-tokuş korelasyonu
z	: İyon yükü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : C1 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	57
Çizelge 4.2 : C1 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerjideğerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir).	57
Çizelge 4.3 : C1 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülü ile etkileşimlerdeki yapısal parametreler (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	58
Çizelge 4.4 : Yapılardaki metal atomlarının ve H ₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler <i>e</i> birimindedir).	58
Çizelge 4.5 : C2 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	78
Çizelge 4.6 : C2 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerjideğerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir).	78
Çizelge 4.7 : C2 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülü ile etkileşimlerdeki yapısal parametreler (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	79
Çizelge 4.8 : Yapılardaki metal atomlarının ve H ₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler <i>e</i> birimindedir).	80
Çizelge 4.9 : C3 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	102
Çizelge 4.10 : C3 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerjideğerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir)..	103
Çizelge 4.11 : C3 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülü ile etkileşimlerdeki yapısal parametreler (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	104
Çizelge 4.12 : Yapılardaki metal atomlarının ve H ₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler <i>e</i> birimindedir).	104
Çizelge 4.13 : C4 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	130
Çizelge 4.14 : C4 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerjideğerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir)..	130
Çizelge 4.15 : C4 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülü ile etkileşimlerdeki yapısal parametreler (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	131
Çizelge 4.16 : Yapılardaki metal atomlarının ve H ₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler <i>e</i> birimindedir).	132
Çizelge 4.17 : C5 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).	151
Çizelge 4.18 : C5 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerjideğerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir)..	152

Çizelge 4.19 : C5 yapısının ve metal komplekslerinin H ₂ molekülü ile etkileşimlerdeki yapısal parametreler (verilen değerler <i>kJ/mol</i> birimindedir).....	152
Çizelge 4.20 : Yapılardaki metal atomlarının ve H ₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler <i>e</i> birimindedir).	153
Çizelge 4.21 : C3-Fe _{alt} /H ₂ sistemi için verici ve alıcı NBO etkileşimlerinin ikinci derece pertürbasyon stabilizasyon enerjileri (enerji değerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir).....	154
Çizelge 4.22 : C4-Cu _{halka} /H ₂ sistemi için verici ve alıcı NBO etkileşimlerinin ikinci derece pertürbasyon stabilizasyon enerjileri (enerji değerleri <i>kJ/mol</i> birimindedir).....	154
Çizelge 4.23 : Literatürdeki bazı malzemelerin hidrojen depolama özellikleri.	159



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : ABD Enerji Bakanlığı (DOE) 2020 ve 2025 yılları için hedeflenen hidrojen depolama kapasiteleri (Boateng ve Chen, 2020).	4
Şekil 1.2 : Örnek bir kimyasal sensör çalışma prensibinin şematik gösterimi.	5
Şekil 1.3 : Hidrojen güvenlik sensörleri için DOE performans hedefleri (Losurdo ve diğ, 2021).	5
Şekil 1.4 : Nanoyapıların boyutlarına göre sınıflandırılması.	6
Şekil 1.5 : Cu-ftalosiyanın yapısı (Salehabadi ve diğ, 2020).	7
Şekil 1.6 : a) Saf grafen yapısı ve hidrojen adsorpsiyonu ve b) Cr dekore edilmiş grafen yapısı ve hidrojen adsorpsiyonu (Xiang ve diğ, 2019).	7
Şekil 1.7 : <i>p</i> -tert-bütikaliks[4]aren bileşiğinin sentezi.	8
Şekil 1.8 : <i>p</i> -tert-bütikaliks[4]aren bileşiğinin bölgeleri.	9
Şekil 1.9 : Kaliks[4]arenlerin fonksiyonlandırılması.	10
Şekil 1.10 : Moleküler modelleme için kullanılan hesaplamalı kimya yöntemleri.	12
Şekil 1.11 : Teorik metotların optimizasyon hesapları için CPU süreleri.	13
Şekil 2.1 : Alkali atom katkılı benzen sistemi için optimize edilmiş yapılar; (a) 3 H ₂ moleküllü Li atomu, (b) 4 H ₂ moleküllü Li atomu, (c) 6 H ₂ moleküllü Na atomu ve (d) 6 H ₂ moleküllü K atomu (Venkataramanan ve diğ, 2010).	19
Şekil 2.2 : Ti ₄ -CXP yapısı üzerinde hidrojen depolama çalışmasının şeması (Kumar ve diğ, 2017).	21
Şekil 2.3 : Ti ₄ -kaliks[4]pirol-benzen yapısı üzerindeki hidrojen adsorpsiyon çalışmalarının gösterimi (Sathe, 2020).	22
Şekil 2.4 : Pillar[6]aren yapısı (Petrushenko ve diğ, 2021).	23
Şekil 2.5 : 22 H ₂ adsorbe eden Li ₄ -BN yapısı (Kumar ve diğ, 2018).	23
Şekil 2.6 : Hidrojen depolanmış Ti ₃ -[2,2,2]parasiklofanın optimize geometrisi (Sahoo ve Sahu, 2023).	24
Şekil 2.7 : Farklı gazların çalışmada kullanılan yapılar üzerindeki difüzyon katsayıları (Jiang ve diğ, 2022).	25
Şekil 2.8 : Y dekore edilmiş C ₃ N yapısının a) iki, b) üç, c) dört ve d) beş H ₂ molekülü adsorbe etmiş optimize geometrileri (Yang ve diğ, 2024).	25
Şekil 2.9 : CNT(5,5), Os-CNT ve 2Os-CNT yapılarının H ₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası optimize edilmiş geometrileri (Verma ve Jaggi, 2024).	26
Şekil 2.10 : a) Grafen yapısının ve b) Mg dekore edilmiş pridinik N katkılı grafen yapısının optimize edilmiş geometrileri (Tang ve diğ, 2024).	27
Şekil 2.11 : a) Konik CNT şeması, b) konik grafen tabakasının kesiti ve c) çalışmada kullanılan kısmi konik grafen tabakasının hidrojen atomlarıyla doyurulmuş küme yapısı (Sui ve diğ, 2024).	27
Şekil 2.12 : XMnH ₃ (X=Ba, Ca) kristal yapısı (Ghaffar ve diğ, 2024).	28
Şekil 2.13 : Li dekore edilmiş borofen yapısına hidrojen depolanması (Liu ve diğ, 2024).	29

Şekil 2.14 : a) Adsorpsiyon öncesi, b) 8 H ₂ adsorbe edilmiş ve c) 10 H ₂ adsorbe edilmiş 2 Ti atomu ile dekore edilmiş MoS ₂ yapıları (Yang ve diğ, 2021).	30
Şekil 2.15 : a) 4Mg-IRMOF-16 yapısının ve b) 48 H ₂ /4Mg-IRMOF-16 sisteminin optimize edilmiş geometrileri (Yuksel ve diğ, 2022).	30
Şekil 3.1 : Tez çalışmasında kullanılan kaliks[4]aren türevleri.	33
Şekil 3.2 : RDG analizindeki etkileşim türlerinin özdeğer ve renk skalası.	35
Şekil 4.1 : C1 yapısının optimize geometrisinin a) üstten ve b) yandan gösterimleri.	39
Şekil 4.2 : a) C1/H ₂ _{üst} , b) C1/H ₂ _{alt} sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.	39
Şekil 4.3 : a) C1 yapısının, b) C1/H ₂ _{üst} ve c) C1/H ₂ _{alt} sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.	40
Şekil 4.4 : a) C1 yapısının, b) C1/H ₂ _{üst} ve c) C1/H ₂ _{alt} sistemlerinin ESP gösterimleri.	41
Şekil 4.5 : a) C1 yapısının, b) C1/H ₂ _{üst} ve c) C1/H ₂ _{alt} sistemlerinin DOS gösterimleri.	42
Şekil 4.6 : a) C1-Cu _{alt} ve b) C1-Cu _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	43
Şekil 4.7 : C1-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	44
Şekil 4.8 : a) C1-Cu _{üst} kompleksinin ve b) C1-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	44
Şekil 4.9 : a) C1-Cu _{üst} kompleksinin ve b) C1-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	44
Şekil 4.10 : a) C1-Cu _{üst} kompleksinin ve b) C1-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	45
Şekil 4.11 : a) C1-Fe _{alt} ve b) C1-Fe _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	46
Şekil 4.12 : C1-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	46
Şekil 4.13 : a) C1-Fe _{üst} kompleksinin ve b) C1-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	47
Şekil 4.14 : a) C1-Fe _{üst} kompleksinin ve b) C1-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	48
Şekil 4.15 : C1-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.	48
Şekil 4.16 : a) C1-Fe _{üst} kompleksinin ve b) C1-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	49
Şekil 4.17 : a) C1-Ni _{alt} ve b) C1-Ni _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	50
Şekil 4.18 : C1-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	51
Şekil 4.19 : a) C1-Ni _{üst} kompleksinin ve b) C1-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	51
Şekil 4.20 : a) C1-Ni _{üst} kompleksinin ve b) C1-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	52
Şekil 4.21 : Ni _{üst} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.	52
Şekil 4.22 : a) C1-Ni _{üst} kompleksinin ve b) C1-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	53
Şekil 4.23 : a) C1-Zn _{alt} ve b) C1-Zn _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	54
Şekil 4.24 : C1-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	54
Şekil 4.25 : a) C1-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C1-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	55

Şekil 4.26 : a) C1-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C1-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	55
Şekil 4.27 : a) C1-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C1-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	56
Şekil 4.28 : C2 yapısının optimize geometrisinin a) üstten ve b) yandan gösterimleri.	60
Şekil 4.29 : a) C2/H ₂ _{üst} , b) C2/H ₂ _{alt} sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.	60
Şekil 4.30 : a) C2 yapısının, b) C2/H ₂ _{üst} ve c) C2/H ₂ _{alt} sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.	61
Şekil 4.31 : a) C2 yapısının, b) C2/H ₂ _{üst} ve c) C2/H ₂ _{alt} sistemlerinin ESP gösterimleri.	62
Şekil 4.32 : a) C2 yapısının, b) C2/H ₂ _{üst} ve c) C2/H ₂ _{alt} sistemlerinin DOS gösterimleri.	63
Şekil 4.33 : C2/H ₂ _{üst} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	63
Şekil 4.34 : C2/H ₂ _{alt} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	64
Şekil 4.35 : a) C2-Cu _{alt} ve b) C2-Cu _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	65
Şekil 4.36 : C2-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	65
Şekil 4.37 : a) C2-Cu _{üst} kompleksinin ve b) C2-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	66
Şekil 4.38 : a) C2-Cu _{üst} kompleksinin ve b) C2-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	67
Şekil 4.39 : a) C2-Cu _{üst} kompleksinin ve b) C2-Cu _{üst} /H ₂ sisteminin DOS grafikleri. .	67
Şekil 4.40 : a) C2-Fe _{alt} ve b) C2-Fe _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin gösterimleri.	68
Şekil 4.41 : C2-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	68
Şekil 4.42 : a) C2-Fe _{üst} kompleksinin ve b) C2-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	69
Şekil 4.43 : a) C2-Fe _{üst} kompleksinin ve b) C2-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	69
Şekil 4.44 : a) C2-Fe _{üst} kompleksinin ve b) C2-Fe _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	70
Şekil 4.45 : a) C2-Ni _{alt} ve b) C2-Ni _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	72
Şekil 4.46 : C2-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	72
Şekil 4.47 : a) C2-Ni _{üst} kompleksinin ve b) C2-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	73
Şekil 4.48 : a) C2-Ni _{üst} kompleksinin ve b) C2-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	74
Şekil 4.49 : a) C2-Ni _{üst} kompleksinin ve b) C2-Ni _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	74
Şekil 4.50 : a) C2-Zn _{alt} ve b) C2-Zn _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	75
Şekil 4.51 : C2-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	76
Şekil 4.52 : a) C2-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C2-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	76
Şekil 4.53 : a) C2-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C2-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	77
Şekil 4.54 : a) C2-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C2-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	77

Şekil 4.55 : C3 yapısının optimize geometrisinin a) üstten ve b) yandan gösterimleri.	82
Şekil 4.56 : a) C3/H ₂ ^{üst} ve b) C3/H ₂ ^{alt} sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri. ...	82
Şekil 4.57 : a) C3 yapısının, b) C3/H ₂ ^{üst} ve c) C3/H ₂ ^{alt} sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.	83
Şekil 4.58 : a) C3 yapısının, b) C3/H ₂ ^{üst} ve c) C3/H ₂ ^{alt} sistemlerinin ESP gösterimleri.	84
Şekil 4.59 : C3/H ₂ ^{alt} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	84
Şekil 4.60 : a) C3 yapısının, b) C3/H ₂ ^{üst} ve c) C3/H ₂ ^{alt} sistemlerinin DOS gösterimleri.	85
Şekil 4.61 : a) C3-Cu _{alt} ve b) C3-Cu _{üst} komplekslerin optimize edilmiş geometrileri.	86
Şekil 4.62 : C3-Cu _{alt} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	86
Şekil 4.63 : a) C3-Cu _{alt} kompleksinin ve b) C3-Cu _{alt} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	88
Şekil 4.64 : a) C3-Cu _{alt} kompleksinin ve b) C3-Cu _{alt} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	89
Şekil 4.65 : a) C3-Cu _{alt} kompleksinin ve b) C3-Cu _{alt} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	89
Şekil 4.66 : C3-Cu _{alt} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	90
Şekil 4.67 : a) C3-Fe _{alt} ve b) C3-Fe _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	91
Şekil 4.68 : C3-Fe _{alt} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	91
Şekil 4.69 : a) C3-Fe _{alt} kompleksinin ve b) C3-Fe _{alt} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	92
Şekil 4.70 : a) C3-Fe _{alt} kompleksinin ve b) C3-Fe _{alt} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	93
Şekil 4.71 : a) C3-Fe _{alt} kompleksinin ve b) C3-Fe _{alt} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	93
Şekil 4.72 : C3-Fe _{alt} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	94
Şekil 4.73 : a) C3-Ni _{alt} ve b) C3-Ni _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	95
Şekil 4.74 : C3-Ni _{alt} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	96
Şekil 4.75 : a) C3-Ni _{alt} kompleksinin ve b) C3-Ni _{alt} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	96
Şekil 4.76 : a) C3-Ni _{alt} kompleksinin ve b) C3-Ni _{alt} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	97
Şekil 4.77 : a) C3-Ni _{alt} kompleksinin ve b) C3-Ni _{alt} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	98
Şekil 4.78 : C3-Ni _{alt} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	98
Şekil 4.79 : a) C3-Zn _{alt} ve b) C3-Zn _{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	99
Şekil 4.80 : C3-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	100
Şekil 4.81 : a) C3-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C3-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	100
Şekil 4.82 : a) C3-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C3-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	101
Şekil 4.83 : a) C3-Zn _{üst} kompleksinin ve b) C3-Zn _{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	101
Şekil 4.84 : C4 yapısının optimize edilmiş geometrisi.	106

Şekil 4.85 : a) C4/H ₂ ^{üst} , b) C4/H ₂ OCH, c) C4/H ₂ NH ve d) C4/H ₂ halka sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.	107
Şekil 4.86 : a) C4 yapısının ve b) C4/H ₂ ^{üst} , c) C4/H ₂ NH ve d) C4/H ₂ halka sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.	108
Şekil 4.87 : a) C4 yapısının ve b) C4/H ₂ ^{üst} , c) C4/H ₂ NH ve d) C4/H ₂ halka sistemlerinin ESP gösterimleri.	109
Şekil 4.88 : a) C4 yapısının ve b) C4/H ₂ ^{üst} , c) C4/H ₂ NH ve d) C4/H ₂ halka sistemlerinin DOS gösterimleri.	110
Şekil 4.89 : C4/H ₂ ^{üst} sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.	110
Şekil 4.90 : C4/H ₂ NH sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.	111
Şekil 4.91 : a) C4-Cu ^{üst} , b) C4-CuOCH, c) C4-CuNH ve d) C4-Cu _{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	112
Şekil 4.92 : C4-Cu _{halka} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	113
Şekil 4.93 : a) C4-Cu _{halka} kompleksinin ve b) C4-Cu _{halka} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	114
Şekil 4.94 : a) C4-Cu _{halka} kompleksinin ve b) C4-Cu _{halka} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	115
Şekil 4.95 : a) C4-Cu _{halka} kompleksinin ve b) C4-Cu _{halka} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	115
Şekil 4.96 : C4-Cu _{halka} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	116
Şekil 4.97 : a) C4-Fe ^{üst} , b) C4-FeOCH, c) C4-FeNH ve d) C4-Fe _{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	117
Şekil 4.98 : C4-FeNH/H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	118
Şekil 4.99 : a) C4-FeNH kompleksinin ve b) C4-FeNH/H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	119
Şekil 4.100 : a) C4-FeNH kompleksinin ve b) C4-FeNH/H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	120
Şekil 4.101 : a) C4-FeNH kompleksinin ve b) C4-FeNH/H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	120
Şekil 4.102 : a) C4-Fe ^{üst} , b) C4-FeOCH, c) C4-FeNH ve d) C4-Fe _{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	122
Şekil 4.103 : C4-Ni ^{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	123
Şekil 4.104 : Şekil 4.106 : a) C4-Ni ^{üst} kompleksinin ve b) C4-Ni ^{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	123
Şekil 4.105 : a) C4-Ni ^{üst} kompleksinin ve b) C4-Ni ^{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	124
Şekil 4.106 : a) C4-Ni ^{üst} kompleksinin ve b) C4-Ni ^{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	125
Şekil 4.107 : a) C4-Zn ^{üst} , b) C4-ZnOCH, c) C4-ZnNH ve d) C4-Zn _{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	126
Şekil 4.108 : C4-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	127
Şekil 4.109 : a) C4-Zn ^{üst} kompleksinin ve b) C4-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	128
Şekil 4.110 : a) C4-Zn ^{üst} kompleksinin ve b) C4-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.	128
Şekil 4.111 : a) C4-Zn ^{üst} kompleksinin ve b) C4-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.	129
Şekil 4.112 : C5 yapısının optimize edilmiş geometrisi.	133

Şekil 4.113 : a) C5/H ₂ ^{üst} ve b) C5/H ₂ ^{alt} sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.	134
Şekil 4.114 : a) C5 yapısının ve b) C5/H ₂ ^{üst} sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.....	134
Şekil 4.115 : C5/H ₂ ^{alt} sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.....	135
Şekil 4.116 : a) C5 yapısının, b) C5-H ₂ ^{üst} sisteminin ve c) C5-H ₂ ^{alt} sisteminin ESP gösterimleri.....	135
Şekil 4.117 : a) C5 yapısının, b) C5-H ₂ ^{üst} sisteminin ve c) C5-H ₂ ^{alt} sisteminin DOS gösterimleri.....	136
Şekil 4.118 : C5/H ₂ ^{üst} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları... ..	136
Şekil 4.119 : C5/H ₂ ^{alt} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları. ..	137
Şekil 4.120 : a) C5-Cu ^{alt} ve b) C5-Cu ^{üst} komplekslerin optimize edilmiş geometrileri.	138
Şekil 4.121 : C5-Cu ^{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	138
Şekil 4.122 : a) C5-Cu ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Cu ^{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	139
Şekil 4.123 : a) C5-Cu ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Cu ^{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.....	140
Şekil 4.124 : a) C5-Cu ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Cu ^{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.....	140
Şekil 4.125 : a) C5-Fe ^{alt} ve b) C5-Fe ^{üst} komplekslerin optimize edilmiş geometrileri.	141
Şekil 4.126 : C5-Fe ^{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	142
Şekil 4.127 : a) C5-Fe ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Fe ^{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.....	142
Şekil 4.128 : a) C5-Fe ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Fe ^{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.....	143
Şekil 4.129 : a) C5-Fe ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Fe ^{üst} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.....	144
Şekil 4.130 : a) C5-Ni ^{üst} ve b) C5-Ni ^{alt} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	145
Şekil 4.131 : C5-Ni ^{alt} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	145
Şekil 4.132 : a) C5-Ni ^{alt} kompleksinin ve b) C5-Ni ^{alt} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	146
Şekil 4.133 : a) C5-Ni ^{alt} kompleksinin ve b) C5-Ni ^{alt} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.....	146
Şekil 4.134 : a) C5-Ni ^{alt} kompleksinin ve b) C5-Ni ^{alt} /H ₂ sisteminin DOS gösterimleri.....	147
Şekil 4.135 : C5-Ni ^{alt} /H ₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.	147
Şekil 4.136 : a) C4-Zn ^{üst} ve b) C4-Zn ^{alt} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.	148
Şekil 4.137 : C5-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	149
Şekil 4.138 : a) C5-Zn ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.	149
Şekil 4.139 : a) C5-Zn ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.....	150
Şekil 4.140 : a) C5-Zn ^{üst} kompleksinin ve b) C5-Zn ^{üst} /H ₂ sisteminin ESP gösterimleri.....	150

Şekil 4.141 : C4-Cu _{halka} /12H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	155
Şekil 4.142 : C4-Cu _{halka} kompleksinin 12H ₂ molekülüne karşı ayrı ayrı adsorpsiyon entalpi değerleri.	156
Şekil 4.143 : C4-Cu _{halka} /30H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	157
Şekil 4.144 : C4-Cu _{halka} /26H ₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.	158
Şekil 4.145 : C4-Cu _{halka} /10H ₂ sisteminin Van't Hoff desorpsiyon sıcaklıkları.	160
Şekil 4.146 : C4-Cu _{halka} /10H ₂ sisteminin H ₂ molekülü sayısına ve basınca göre desorpsiyon sıcaklığı değişimleri.	160
Şekil 4.147 : C3-Fe kompleksinin 298 K'deki potansiyel enerji yörüngeleri.	161
Şekil 4.148 : C3-Fe kompleksinin 1230 fs'deki geometrisi (MD hesaplamasına dayanmaktadır).	162
Şekil 4.149 : C4-Cu kompleksinin 298 K'deki potansiyel enerji yörüngeleri.	162
Şekil 4.150 : C4-Cu kompleksinin 1050 fs'deki geometrisi (MD hesaplamasına dayanmaktadır).	163



METAL-KALİKS[4]AREN KOMPLEKSLERİNİN HİDROJEN ADSORPLAMA VE ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Hidrojen yüksek ısı değere sahip ve çevreyi kirletmeyen bir yakıt türüdür. Bu nedenle hidrojene olan ilgi günümüzde artmaktadır. Ancak hidrojen enerjisi üzerinde yapılan çalışmalar içerisindeki en önemli sorun hidrojenin güvenli depolanmasıdır. Hidrojenin gaz veya sıvı olarak depolanmasının çok ciddi dezavantajları vardır. Bu nedenle hidrojenin bir maddeye adsorplanarak depolanması önemli bir alternatif çalışma olarak görülmektedir.

Son yıllarda, hidrojen adsorpsiyonu ve algılaması çalışmalarında metalo-organik komplekslere oldukça ilgi duyulmaktadır. Makrosiklik organik bileşiklerin metal kompleksleri üzerinde araştırmalar giderek artmaktadır. Çok çeşitli türevlendirilebilme özelliğine sahip olan kaliksaren makrosikliklerin hidrojen adsorpsiyon ve algılama çalışmaları yok denecek kadar azdır. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada, adsorplanması veya algılanması istenilen analitin yapısı ile etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla türevlendirilebilen kaliksaren bileşiklerinin hidrojen molekülünün adsorpsiyonunda ve algılanmasında kullanılabilecekleri gösterilmiştir.

Bu tez çalışmasında Gaussian09 yazılımı kullanılarak DFT hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. DFT hesaplamalarında wB97XD hibrit metodu, ve 6-31G(d,p)/LANL2DZ temel setleri kullanılmıştır. Çalışmada, temel kaliks[4]aren bileşiği olan *p*-tert-bütilkaliks[4]aren bileşiği ve ondan türetilen dört farklı yapıya sahip türevleri kullanılmıştır. Bu yapıların Cu, Fe, Ni ve Zn metal atomlarıyla kompleks oluşumları gerçekleştirilmiş ve hidrojen adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. En düşük adsorpsiyon enerji değerlerine sahip olan yapı C4-Cu_{halka} kompleks yapısı olarak belirlenmiştir. Bu kompleksin hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon enerji ve adsorpsiyon entalpi değerleri sırasıyla, -26,1 ve -28,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. RDG analizlerine göre tüm adsorpsiyon proseslerinde van der Waals etkileşimleri baskındır. Yapıların H₂ molekülüne karşı elektronik özellikleri incelendiğinde, C3-Fe_{alt} kompleksinin HOMO-LUMO band boşluğunda -78 kJ/mol'lük azalma meydana gelmiş, buna bağlı olarak elektriksel iletkenliğinde artma meydana gelmiştir. Ayrıca, en yüksek sensör tepki faktörü ve sensörün iş fonksiyonundaki en fazla değişime sahip yapı da C3-Fe_{alt} kompleksi olmuştur. Dolayısıyla bu kompleks için oda sıcaklığında H₂ sensörü olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır.

En iyi adsorpsiyon performansı gösteren C4-Cu_{halka} kompleksi üzerinde hidrojen depolama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 26 H₂ molekülü adsorbe edebilen C4-Cu_{halka} kompleksinin gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi %4,7 olarak hesaplanmıştır. Moleküler Dinamik hesaplamaları ile hem C3-Fe_{alt} kompleksi hem de C4-Cu_{halka} kompleksinin, çalışma sıcaklığında dinamik kararlılığını sürdürdükleri

gözelemlenmiştir. Son olarak, hem hidrojen sensörü hem de hidrojen depolama malzemesi adayı olan C3-Fe_{alt} ve C4-Cu_{halka} komplekslerinin hidrojen molekölü ile etkileşimi, pertürbasyon analizi ile incelenmiş ve etkileşimde en yüksek stabilizasyon enerjilerine sahip atomlar belirlenmiştir.

Gelecekte, bu çok yönlü makrosikliklerin farklı türevleri ile metal kompleks oluşumları incelenmeli ve güvenli hidrojen depolama malzemeleri olarak araştırma sayıları artırılmalıdır.

Anahtar kelimeler: DFT, Kaliksaren, Hidrojen, Adsorpsiyon, Sensör, Metal atom.



INVESTIGATION OF HYDROGEN ADSORPTION AND SENSING PROPERTIES OF METAL-CALIX[4]ARENE COMPLEXES BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)

SUMMARY

Hydrogen is a type of fuel that has a high calorific value and does not pollute the environment. For this reason, interest in hydrogen is increasing today. However, the most important problem in the studies on hydrogen energy is the safe storage of hydrogen. Storing hydrogen as gas or liquid has very serious disadvantages. For this reason, storage of hydrogen by adsorption on a substance is seen as an important alternative study.

In recent years, there has been considerable interest in metallo-organic complexes in hydrogen adsorption and sensing studies. Research on metal complexes of macrocyclic organic compounds is increasing. Hydrogen adsorption and sensing studies of calixarene macrocyclics, which have a wide range of derivatisation properties, are almost absent. In this thesis study, it has been shown that calixarene compounds, which can be easily derivatised with functional groups that can interact with the structure of the analyte to be adsorbed or sensed, can be used in the adsorption and sensing of hydrogen molecule.

In this thesis, DFT calculations were performed using Gaussian09 software. The wB97XD hybrid method and 6-31G(d,p)/LANL2DZ basis sets were used in DFT calculations. In the study, the basic calix[4]arene compound *p*-tert-butylcalix[4]arene and its derivatives with four different structures were used. Complex formation of these structures with Cu, Fe, Ni and Zn metal atoms was performed and hydrogen adsorption studies were carried out. The structure with the lowest adsorption energy values was determined as C4-Cu_{halka} complex structure. The adsorption energy and adsorption enthalpy values of this complex against hydrogen molecule were calculated as -26.1 and -28.6 kJ/mol, respectively. According to RDG analyses, van der Waals interactions are dominant in all adsorption processes. When the electronic properties of the structures against H₂ molecule were analysed, a decrease of -78 kJ/mol in the HOMO-LUMO band gap of the C3-Fe_{alt} complex occurred, resulting in an increase in electrical conductivity. In addition, the C3-Fe_{alt} complex has the highest sensor response factor and the highest change in the work function of the sensor. Therefore, it was found that this complex can be used as a H₂ sensor at room temperature.

Hydrogen storage studies were conducted on the C4-Cu_{halka} complex showing the best adsorption performance. The gravimetric hydrogen storage capacity of the C4-Cu_{halka} complex, which can adsorb 26 H₂ molecules, was calculated as 4.7%. Molecular Dynamics calculations showed that both C3-Fe_{alt} complex and C4-Cu_{halka} complex maintain their dynamic stability at operating temperature. Finally, the interaction of C3-Fe_{alt} and C4-Cu_{halka} complexes, which are both hydrogen sensor and hydrogen storage material candidates, with the hydrogen molecule was studied by perturbation

analysis and the atoms with the highest stabilisation energies in the interaction were determined.

In the future, the formation of metal complexes with different derivatives of these versatile macrocyclics should be investigated and the number of researches should be increased as safe hydrogen storage materials.

Keywords: DFT, Calixarene, Hydrogen, Adsorption, Sensor, Metal atom.



1. GİRİŞ

Dünya karbon çağından hidrojen çağına geçiş yaparken, enerji sektörüne önemli görevler düşmektedir. Başlıca yapılması gereken, karbon salınımı faktörünün en aza indirilmesidir (Dincer, 2020). Karbon salınımına neden olan fosil yakıtlar, genellikle petrol, doğalgaz ve kömür gibi organik kaynaklardan elde edilen yakıtlardır. Bu yakıtların çevresel etkileri ve sürdürülebilirlik açısından bir dizi problemi bulunmaktadır. Özellikle karbondioksit (CO_2), metan (CH_4), karbonmonoksit (CO) ve nitrojen oksitler (NO_x) gibi gazlar, atmosferde sera etkisi yaratarak gezegenimizin ısınmasına ve iklim değişikliğine katkıda bulunur. Ayrıca bu gazlar, hava kirliliğine yol açarak solunum yolu rahatsızlıkları, astım, bronşit ve diğer sağlık sorunlarına neden olabilir (Url-1). Fosil yakıt endüstrisi, çevreye zarar veren faaliyetlerle ilişkilendirilmektedir. Madencilik faaliyetleri, su kaynaklarının kirlenmesine, ekosistemlerin tahrip edilmesine ve habitat kaybına yol açabilir. Petrol sızıntıları ve rafineri atıkları gibi olaylar da çevre kirliliğine neden olabilir. Fosil yakıtlar sınırlı bir kaynak olduğu için, zamanla tükenir. İlaveten, fosil yakıtların çıkarılması ve kullanımı genellikle toplumlar ve ekonomiler üzerinde siyasi, ekonomik ve sosyal sorunlara da yol açabilir. Bu nedenlerden dolayı, fosil yakıtların yerine temiz, yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş yapılması, iklim değişikliğiyle mücadele etmek, hava ve çevre kirliliğini azaltmak ve sürdürülebilir bir enerji geleceği sağlamak için önemlidir. Hidrojen enerjisi, hidrojen gazının yakıt olarak kullanılmasıyla sağlanan yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Temelde, hidrojen gazı oksijenle reaksiyona girerek su oluştururken bir miktar enerji açığa çıkar. Bu reaksiyon, genellikle bir yakıt hücresi veya yanma motoru aracılığıyla gerçekleştirilir. Hidrojen enerjisinin çevre dostu olması, su buharı dışında herhangi bir zararlı emisyon bırakmaması nedeniyle çevreci bir alternatif olarak görülmesinin ana nedenlerinden biridir (Acar ve Dincer, 2014). Hidrojen enerjisinin çevre dostu olması ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla entegrasyon imkanı gibi avantajların yanında, bazı dezavantajları da vardır. Hidrojenin üretimi, depolanması, taşınması ve güvenliği gibi bazı teknik zorluklar ve maliyetler bulunmaktadır. Bu nedenle, hidrojenin geniş ölçekli kullanımı henüz bazı engellerle

karşılaşmaktadır, ancak araştırmalar ve teknolojik gelişmeler bu alanda hızla ilerlemektedir (Dincer, 2012). Son yıllarda yapılan araştırmaların önemli bir kısmı, hidrojen güvenliği için hidrojen sensör malzemelerinin geliştirilmesi üzerinedir. Diğer bir önemli kısmı ise, hidrojenin gravimetrik depolama kapasitesini artırmaktır. Hidrojenin gaz veya sıvı olarak depolanmasının çok ciddi dezavantajları vardır. Bu nedenle hidrojenin bir maddeye adsorplanarak depolanması önemli bir alternatif çalışma alanı olarak görülmektedir.

1.1 Hidrojen Adsorpsiyonu

Hidrojen, çeşitli uygulamalar için çevre dostu, bol, verimli ve uygun maliyetli bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edilmektedir. Yüksek gravimetrik enerji yoğunluğu, sıfır sera gazı emisyonu ve enerjiye dönüştürüldüğünde geriye kalan tek gaz olan su ile hidrojen, uzun vadeli çevresel enerji ile ilgili zorlukları ele almak için uygun çözümlerden biri olarak kabul edilmektedir (Quej ve diğ, 2024).

Etkili hidrojen depolamanın zorluklarını ele almak için farklı çalışmalarda çeşitli yöntemler araştırılmıştır. Kriyojenik sıvı, sıkıştırılmış gaz, metal hidritler ve alaşımlar açısından endüstriyel ölçekte hidrojen depolayabilmek için önemli çabalar sarf edilmiştir (Mao ve diğ, 2012). Katı hal malzeme tabanlı hidrojen depolama yöntemi, ortam koşullarında istenen miktarda hidrojeni adsorbe ve desorbe etmesi koşuluyla hidrojen enerjisini kullanmak için verimli bir alternatif olarak kanıtlanmıştır (Shet ve diğ, 2021). Katı hal malzemelerinde, hidrojen genellikle fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon süreci ile adsorbe edilir. Fiziksel adsorpsiyon sürecinde, adsorbe edilen hidrojen, zayıf etkileşim (adsorpsiyon enerjisi $\sim 0,1-0,8$ eV/H₂) yoluyla konak malzemelerin yüzeyine moleküler olarak bağlanır (Sahoo ve Sahu, 2022). Ancak, kimyasal adsorpsiyon sürecinde, H₂ molekülleri tek tek H atomlarına ayrışır ve konakçı atomlarla güçlü bir kimyasal bağ (>1 eV/H₂ bağlanma enerjisi ile) oluşturarak konakçı malzemelere göç eder. Gözlenen diğer bir adsorpsiyon süreci türü, hidrojen molekülündeki atomlar arası H-H bağının uzadığı ancak ayrışmadığı ve Kubas tipi orbital etkileşimlerle adsorbe edildiği fiziksel adsorpsiyona benzer bir türdür (Sahoo ve Sahu, 2023).

Çok sayıda çalışma, metal-organik kompleksler, zeolitler, aktif karbonlar ve nanotüpler gibi çeşitli malzemeler üzerinde hidrojen depolama ve adsorpsiyonu araştırmıştır. Bu araştırmaların temel odak noktası, malzeme özelliklerini optimize

ederek farklı basınç ve sıcaklık koşulları altında hidrojen adsorpsiyonunu geliştirmek ve böylece depolama kapasitesini artırmaktır. Bu tür malzemelerin belirli koşullar altında ağırlıkça %14'e kadar hidrojen depoladığı bulunmuştur (Muther ve Dahaghi, 2024). Özellikle fiziksel adsorpsiyonda, düşük hidrojen-katı etkileşimi nedeniyle hidrojen adsorpsiyonu için yüksek basınçlara ve düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır (Purewal ve diğ, 2012; Ghosh ve Padmanabhan, 2015). Ancak bir adsorbanın hidrojen depolama malzemesi olabilmesi için DOE (ABD Enerji Bakanlığı) tarafından belirlenen hedef değer aralığı -0,2 ila -0,7 eV/H₂ olarak belirlenmiştir (Srinivasan ve diğ, 2022; Mahamiya ve diğ, 2022; Habibi ve diğ, 2021).

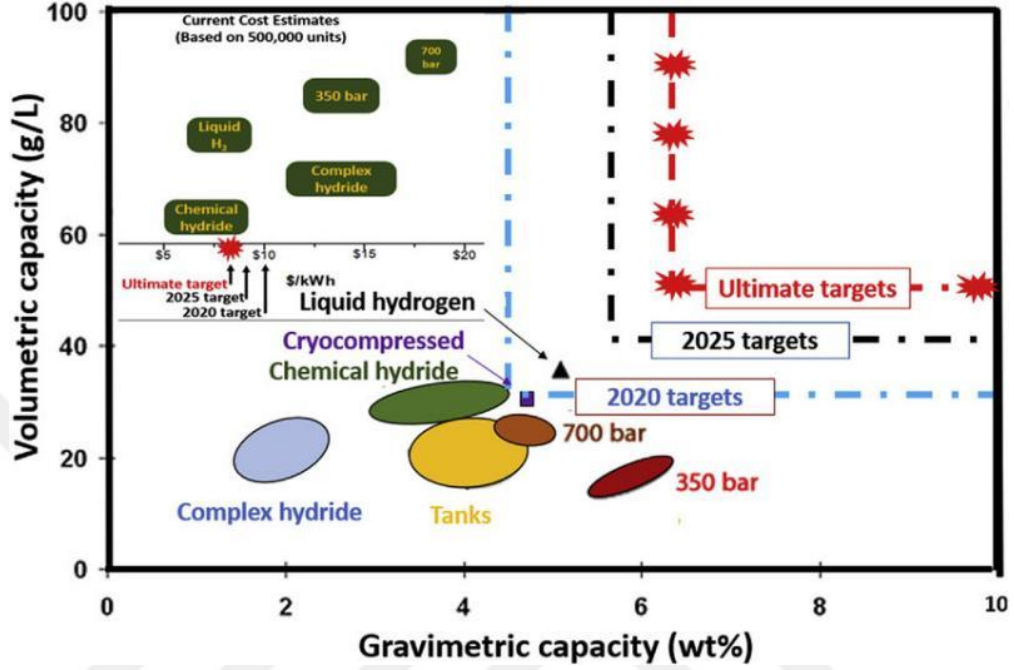
1.2 Hidrojen Depolama

Bilindiği gibi, çevreyi kirleten fosil yakıtlara alternatif yakıt olarak görülen hidrojen üzerine yapılan üretim, taşıma, depolama ve uygulama işlemlerinden en önemli ve kritik olan depolama için güvenilir bir depolama materyali belirleme konusunda bilimsel grupların çalışmaları devam etmektedir.

ABD'de Enerji Bakanlığı öncülüğünde, ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı içinde Teorik Malzeme Bilimi birimi bulunan bir grup tarafından ABD Ulusal Hidrojen Depolama Projesi başlatılmış ve çok büyük bütçeli projeler devam etmektedir. Bu durum hidrojen depolama konusunun önemi anlatmaya yeterlidir. Hidrojen ile çalışan bir otomobilin fosil yakıt ile çalışan bir otomobil gibi performans gösterebilmesi için gerekli olan hidrojen depolama miktarını gösteren grafik (DOE, 2020 ve 2025 hedefleri) Şekil 1.1'de gösterilmektedir (Boateng ve Chen, 2020).

Devam eden küresel enerji krizi, temiz enerji üretimi ve depolanmasını ilerletmek için yüksek saflık ve işlevselliğe sahip yeni yenilikçi malzemeler gerektirmektedir (Li ve diğ, 2024). Aslında, hidrojen ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasıyla bilinir, ancak diğer hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında, depolanmasıyla ilgili teknolojik zorluklar nedeniyle mevcut uygulamalarını sınırlayan düşük bir hacimsel enerji yoğunluğuna sahiptir (Abid ve diğ, 2022). Bu nedenle enerji talebini karşılamak için nispeten büyük bir depolama hacmi gerekmektedir (Zhang ve diğ, 2024). Adsorpsiyon ile hidrojen depolamanın avantajları arasında yüksek depolama kapasitesi, düşük depolama basıncı ve genellikle daha az enerji tüketimi bulunmaktadır. Ayrıca, adsorpsiyon tabanlı depolama sistemleri genellikle hidrojenin hızlı bir şekilde depolanması ve salınması için uygun bir şekilde tasarlanabilir (Janjua,

2022). Özellikle, hidrojeni bir yakıt olarak kullanmanın anahtarı, oda sıcaklığında büyük miktarda moleküler hidrojeni güvenli ve verimli bir şekilde depolayabilen ve verimli bir şekilde yenilenmesini sağlayan malzemeler geliştirmekte yatmaktadır (Nechaev, 2010).

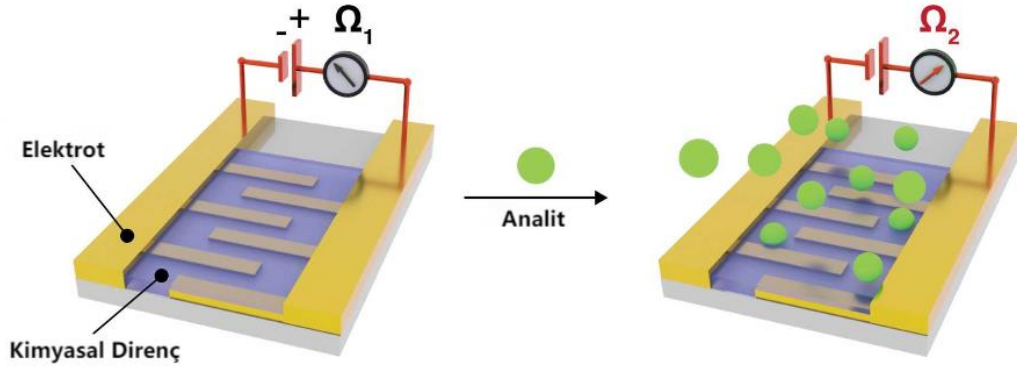


Şekil 1.1 : ABD Enerji Bakanlığı (DOE) 2020 ve 2025 yılları için hedeflenen hidrojen depolama kapasiteleri (Boateng ve Chen, 2020).

1.3 Hidrojen Sensörleri

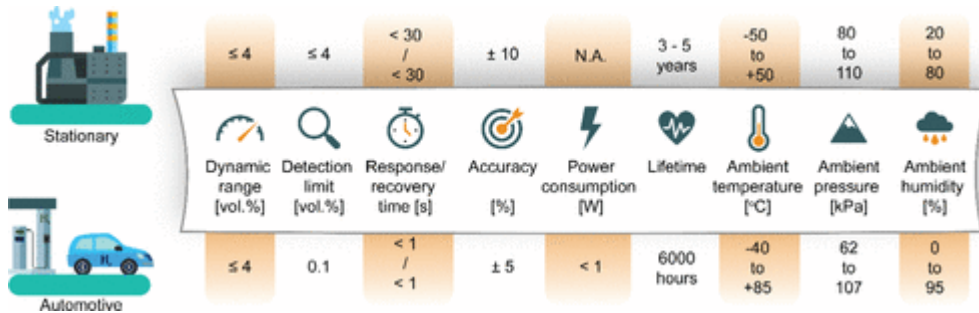
Kimyasal sensörler, kimyasal bir sinyali analitik bir sinyale dönüştürebilen cihazlardır. Kimyasal sinyal, sensöre yerleştirilen bir algılama malzemesi ile hedef analit arasındaki seçici bir etkileşim yoluyla oluşturulur ve her kimyasal sensör bir algılama elemanı ve bir dönüştürücüden oluşur. Bir sensörün en önemli parçası algılama elemanıdır. Algılama malzemesi hedef analit ile etkileşime girmekle yükümlüdür ve bu bağlanma etkileşiminin sonucu kütle veya elektrik iletkenliği gibi bir malzeme özelliğinin değişmesidir. Transdüser daha sonra bu değişikliği okunabilir bir sinyale, genellikle elektronik bir sinyale çevirir. Şekil 1.2’de bir kimyasal sensör sürecinin örneği gösterilmektedir. Kimyasal sensörler doğaları gereği oldukça hassastır. Çok az miktarda analiti buharından bile tespit edebilirler. Kimyasal sensörler tek moleküllerin tespitinde de etkilidir. Çok yakın zamana kadar, hidrojen gazının yaygın kullanımı ve büyük ölçekli dağıtımıyla ilgili belirli bir teknolojik zorluk kamuoyu tartışmalarında çok az dikkat çekmişti, ancak yakın zamanda Norveç’teki bir H₂ yakıt istasyonunda

meydana gelen bir kaza nedeniyle hidrojen güvenliği geniş çapta dikkat çekmeye başladı.



Şekil 1.2 : Örnek bir kimyasal sensör çalışma prensibinin şematik gösterimi.

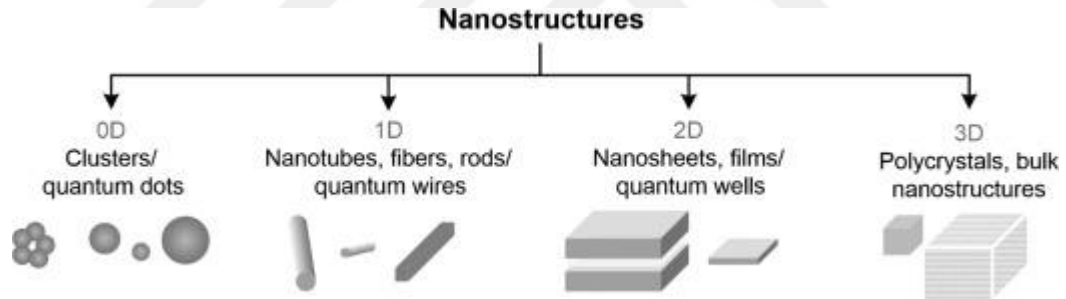
Bu olay, %4'ün üzerindeki H₂ konsantrasyonlarında H₂-hava karışımlarının yüksek yanıcılığını dramatik bir şekilde hatırlattı ve böylece sızıntı tespiti için sağlam ve hızlı hidrojen güvenlik sensörlerinin önemini oldukça belirgin hale getirdi (Darmadi ve diğ., 2020). Genel olarak H₂ sensörlerinin çalışması, H₂'nin algılama malzemeleriyle reaksiyona girmesine dayanır. Bu reaksiyonlar optik, elektrokimyasal, mekanik veya elektriksel ölçümler kullanılarak bir algılama sinyali üretmek için dönüştürülür (Koo ve diğ., 2020). Ancak bugüne kadar, en az on yıllık bir araştırmaya rağmen, örneğin ABD Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından belirlenen hidrojen güvenlik sensörü performans hedeflerinin (Şekil 1.3) tamamını karşılayabilecek bir hidrojen sensörü teknolojisi mevcut değildir (Losurdo ve diğ., 2021). Bu nedenle, hidrojen yakıt hücreleri, H₂ depolama sistemleri ve H₂ içeren veya kullanan altyapı/sanayi gibi H₂'nin kullanıldığı çeşitli alanlarda H₂ sensörlerinin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.



Şekil 1.3 : Hidrojen güvenlik sensörleri için DOE performans hedefleri (Losurdo ve diğ., 2021).

1.4 Nanoyapılar

Bir nano yapı, mikroskobik ve moleküler yapılar arasında ara boyutta bir yapıdır. Nanoyapıları tanımlarken, nano ölçekte olan bir nesnenin hacmindeki boyutların sayısı arasında ayırım yapmak gerekir. Nanoyapılı yüzeyler nano ölçekte bir boyuta sahiptir, yani bir nesnenin yüzeyinin sadece kalınlığı 0,1 ile 100 nm arasındadır (Siontorou ve diğ, 2019). Nanoyapıların boyutlarına göre sınıflandırılması, Şekil 1.4'te gösterilmektedir. Son yıllarda nanoyapılar, birçok alandaki uygulamalar için araştırılan yeni bir malzeme sınıfını temsil etmeye başlamıştır. Benzersiz fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra ultra küçük boyutları, ayarlanabilir optik emisyonları, son derece yüksek yüzey alanı/hacim oranları ve gelişmiş mekanik özellikleri açısından önemlidir (Tiwari ve Rohiwal, 2019). Nano yapıli malzemelerle gaz algılama uygulamaları, çevredeki farklı gaz moleküllerini tespit etmek için kullanılabilecek etkili bir teknik olarak literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmektedir (Yu ve diğ, 2021). Özellikle, nanoyapılar arasında sensör geliştirme için en yaygın olarak metal nanoparçacıklar öne çıkmaktadır (Gopinath ve diğ, 2014).

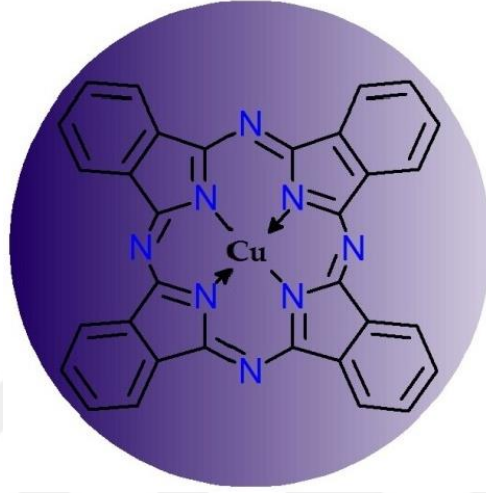


Şekil 1.4 : Nanoyapıların boyutlarına göre sınıflandırılması.

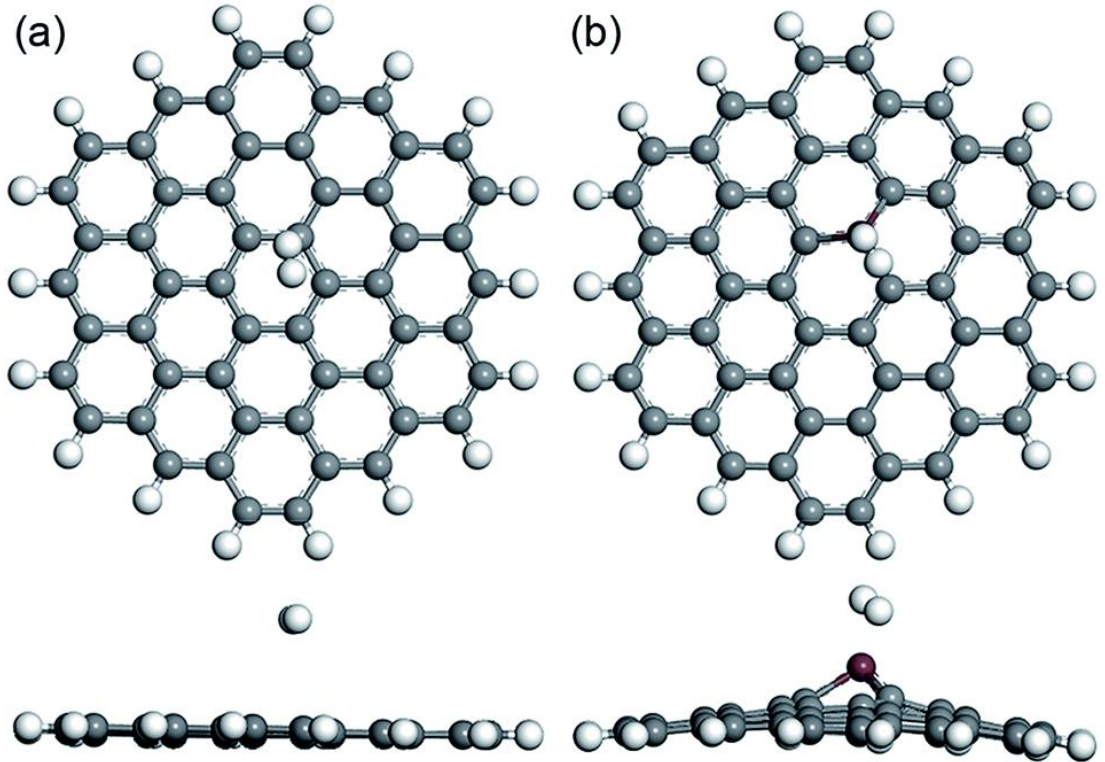
1.4.1 Nanoyapılara metal katkısı

Nanoyapılara metal eklemenin hidrojen depolama davranışı üzerindeki olumlu etkilere sebep olması, hidrojenin metal olan ortamda saçılmaya (spill over) uğramasından ileri gelmektedir (Zacharia ve diğ, 2005). Bu nedenle, metalo-organik komplekslere ve metal organik iskeletlere karşı ilgi artmaktadır. Metal organik iskeletler sınıfına giren porfirin ve ftalosiyanin vb. malzemeler, organik/inorganik komplekslerin hidrojen depolama üzerine umut verici sonuçları bildirilmektedir (Shet ve diğ, 2021; Salehabadi ve diğ, 2020). Şekil 1.5'te hidrojen adsorpsiyonunda çalışılmış bir Cu-ftalsiyanin yapısı gösterilmektedir. Metal organik bileşikler, organik ortamlarına göre bir çekirdek geçiş metal iyonu içerir ve hidrojen depolamanın artmasına olanak sağlar. Xiang ve

diğ. (2019) yaptıkları bir araştırmada Şekil 1.6'da gösterilen grafen yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Metal atomuna sahip grafen yapısının hidrojen adsorpsiyon enerjisi -55,4 kJ/mol iken, saf grafen yapısının adsorpsiyon enerjisi -9,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Metal atomları ile kompleks yapabilmeye kabiliyeti olan ve ftalosiyanın veya porfirin yapısına benzer bir başka makrosiklik ise, kaliksarenlerdir.



Şekil 1.5 : Cu-ftalosiyanın yapısı (Salehabadi ve diğ, 2020).



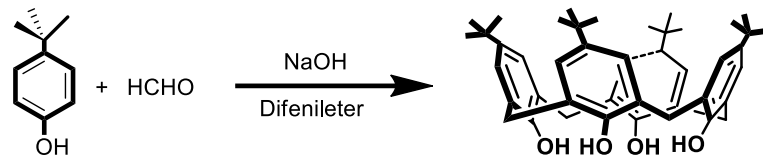
Şekil 1.6 : a) Saf grafen yapısı ve hidrojen adsorpsiyonu ve b) Cr dekore edilmiş grafen yapısı ve hidrojen adsorpsiyonu (Xiang ve diğ, 2019).

1.5 Kaliksarenler

Kaliksarenler, kolay ve çok çeşitli türevlendirilebilme özelliğine sahip olan, ortasında hidrofobik bir boşluk oluşacak şekilde metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirine bağlanması ile meydana gelen makrosiklik supramolekülerlerin bir sınıfıdır. Siklodekstrinler ve taç eterlerden sonra “üçüncü molekül üstü nesildir”. Kaliksarenler, metal katyonlarını (taç eterler gibi) ve ayrıca organik molekülleri (siklodekstrinler gibi) tanıyabilirler. Son yıllarda adsorpsiyon ve algılama çalışmalarında ilgi duyulan yapılar olup, literatürde ilaç taşıma, gaz sensörü, toksik madde giderimi vb. bir hayli çalışmaları mevcuttur (Kumar ve diğ, 2019; Montmeat ve diğ, 2014; Sarkar ve Srinives, 2018; Schulz ve diğ, 2018).

1.5.1 Kaliksarenlerin yapısal özellikleri

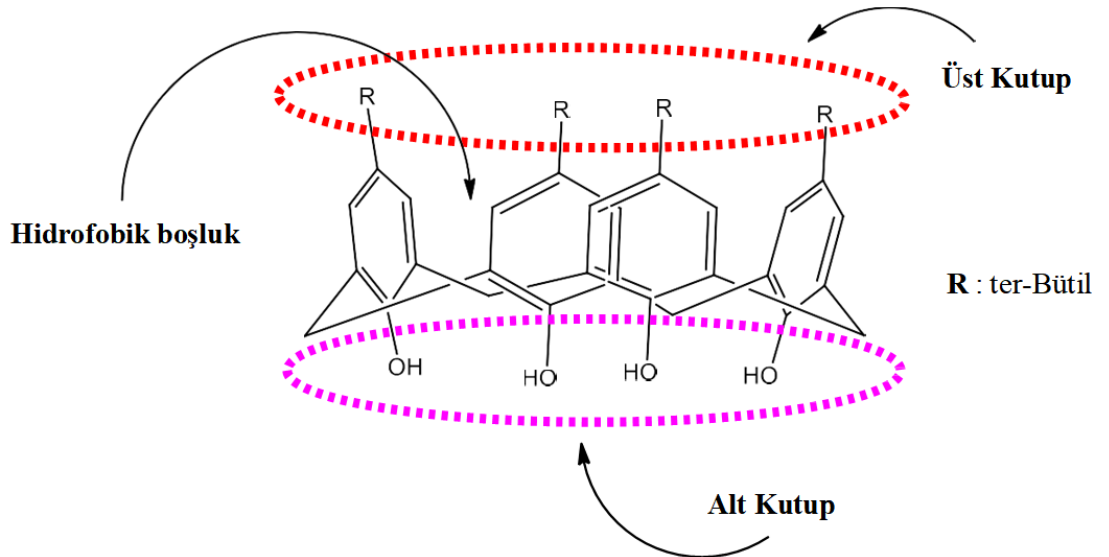
Kaliks[n]arenler (n=fenolik birim sayısı), fenol ve aldehitin yoğunlaşması yoluyla oluşur ve belirli moleküllere seçici olarak bağlanabilen merkezi bir boşluğa sahip döngüsel bir yapıya neden olur (Shokrzadeh ve diğ, 2024). Kaliksarenlerin büyük ölçekli hazırlanması son derece kolaydır, optik olarak aktif izomerleri sentezlenebilir ve ayrıca katı halka yapılarından dolayı seçicilikleri genellikle üstündür (Liu ve diğ, 2020). Glikoz birimlerinden oluşan siklik oligosakkaritler olan siklodekstrinlerle karşılaştırıldığında, her iki molekül de bazı yapısal benzerlikleri paylaşmaktadır. Bununla birlikte kaliksarenler, siklodekstrinlerden daha büyük ve daha karmaşık bir yapıya sahiptir, bu da onların daha geniş bir molekül yelpazesine bağlanmalarına ve benzersiz özellikler sergilemelerine olanak tanır (Gutsche ve Lin, 1986). Şekil 1.7’de temel kaliks[4]aren bileşiği olan *p*-tert-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin deneysel olarak belirlenen sentez şeması gösterilmektedir. Kaliksarenler, bazik ortam şartlarında *p*-süstitüeli fenoller ve formaldehitin kondensasyon reaksiyonu ile tek basamakta sentezlenebilirler (Gutsche, 1983).



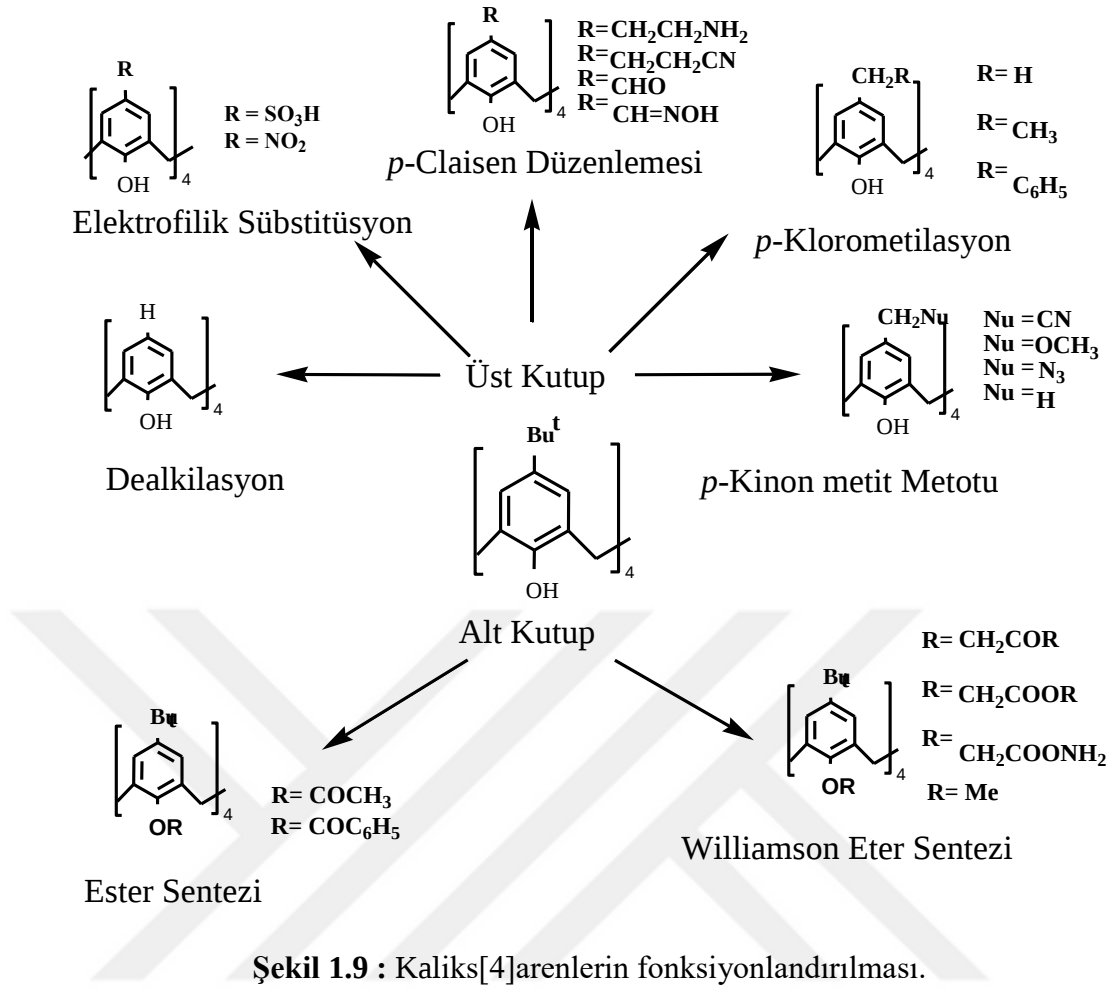
Şekil 1.7 : *p*-tert-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin sentezi.

1.5.2 Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Kaliksarenler, çeşitli fonksiyonel grupları dahil etme konusunda mükemmel bir potansiyele sahiptir ve bu moleküllerin özellikleri, eklenen fonksiyonel grubun türüne bağlı olarak değişebilir (Yang ve diğ., 2011). Kaliksarenlerin kadeh benzeri şekli işlevselleştirme için iki konum sağlar: üst kenar ve alt kenar. Şekil 1.8’de, bir kaliks[4]aren bileşiği ve türevlendirilebilen üst ve alt kutupları (upper rim ve lower rim) gösterilmektedir (Yüksel, 2018). Üst halka aromatik yer değiştirme reaksiyonları için uygundur ve alt gruplar nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları için uygundur (Shokrzadeh ve diğ., 2024). Fonksiyonlandırılmış kaliksarenler, antiradikal temizleyiciler, antibakteriyel ajanlar, metal iyon ekstraksiyonu, faz transferi, sıvı kristal, geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz jelleşme ve kendiliğinden birleşen tek tabakalar gibi çeşitli uygulamalara sahiptir (Jogani ve diğ., 2002; Ersoz, 2007; Yang ve diğ., 2012; Wang ve diğ., 2015; Consoli ve diğ., 2017; Moussa ve diğ., 2018; Sharma ve diğ., 2022). Çok çeşitli fonksiyonlandırılabilme özelliklerinden dolayı iyonlardan nötr moleküllere kadar geniş bir konakçı yelpazesıyla, yüksek moleküler seçicilik ve ilgi çekici supramoleküler tanıma yeteneği gösteren stabil konak-konakçı kompleksleri oluşturabildikleri için, kaliksarenlerin, en iyi konakçı molekül olduğu düşünülmektedir (Mliki ve diğ., 2024). Şekil 1.9’da kaliksarenlerin farklı şekilde türevlendirilmeleri gösterilmektedir.



Şekil 1.8 : *p*-tert-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin bölgeleri.



1.6 Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya, karmaşık kimyasal problemlerin çözümüne yardımcı olmak için bilgisayar simülasyonunu kullanan bir kimya dalıdır. Moleküllerin yapılarını, etkileşimlerini ve özelliklerini hesaplamak için verimli bilgisayar programlarına dahil edilen teorik kimya yöntemlerinden yararlanır (Shakerzadeh, 2016). Hesaplamalı kimya, dijital çağ başlamadan önce bile kimyanın bir alanı olarak ortaya çıktı. Erwin Schrödinger ve Douglas R. Hartree gibi kimyagerlerin, matematikçilerin ve fizikçilerin yanı sıra Nobel Kimya Ödülü sahibi John Pople ve Walter Kohn'un 20. yüzyıl boyunca ufuk açıcı çalışmaları hesaplamalı kimyanın temelini oluşturdu. Bilgisayar donanımı ve yazılımının devam eden gelişimiyle birlikte, hesaplamalı kimya, kimyasal süreçler ve yapılar hakkında sağladığı değerli bilgilerden deneysel olarak ölçülmesi zor olan özelliklerin tahminine kadar kimya için hayati önem kazanmıştır. Ab initio yöntemler, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), yarı ampirik yöntemler ve moleküler dinamik dahil olmak üzere teorik temellerine göre kategorize

edilen hesaplamalı kimyanın birçok alt alanı mevcut olsa da, burada odak noktası ab initio yaklaşımlar veya dayalı yöntemler üzerinde olacaktır. Atomların ve moleküllerin elektronik yapısının modellenmesine odaklanan ancak genellikle DFT ve yarı ampirik yöntemlere göre yüksek hesaplama maliyetine sahip olan ilk prensiplere dayanmaktadır (Karton ve diğ., 2011).

Bilgisayar teknolojisi geliştikçe hesaplamalı kimya da sürekli gelişmektedir. Ancak hesaplamalı kimyanın sürekli karşılaştığı zorluklar şunlardır:

(1) karmaşık matematiğin, modern bilgi işlem gücüyle bile hesaplama maliyetini (bellek, disk alanı, CPU zamanı) verimli bir şekilde azaltacak şekilde muhasebeleştirilmesi

(2) iyi oluşturulmuş deneysel olarak belirlenmiş özelliklerden termokimyasal özelliklerin 1 kcal/mol dahilinde güvenilir bir şekilde tahmin edilmesi, çünkü bu sıradaki enerji farklılıkları kabaca hız sabiti için bir büyüklük sırasına karşılık gelir (Patel ve diğ., 2021). Kuantum mekaniğinin uygulanmasına yönelik yaklaşık pratik yöntemlerin geliştirilmesi arzu edilir hale gelir; bu, karmaşık atomik sistemlerin ana özelliklerinin çok fazla hesaplama gerektirmeden açıklanmasına yol açabilir (Susli ve diğ., 2024). İlk prensipler yönteminin temeli, elektronların ve atom çekirdeklerinin herhangi bir durumdaki davranışını tanımlayan kuantum mekaniğine dayanmaktadır (Harun ve diğ., 2020). Schrödinger denklemi bu konuda temel denklem olarak hizmet eder ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Eşitlik (1.1)):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

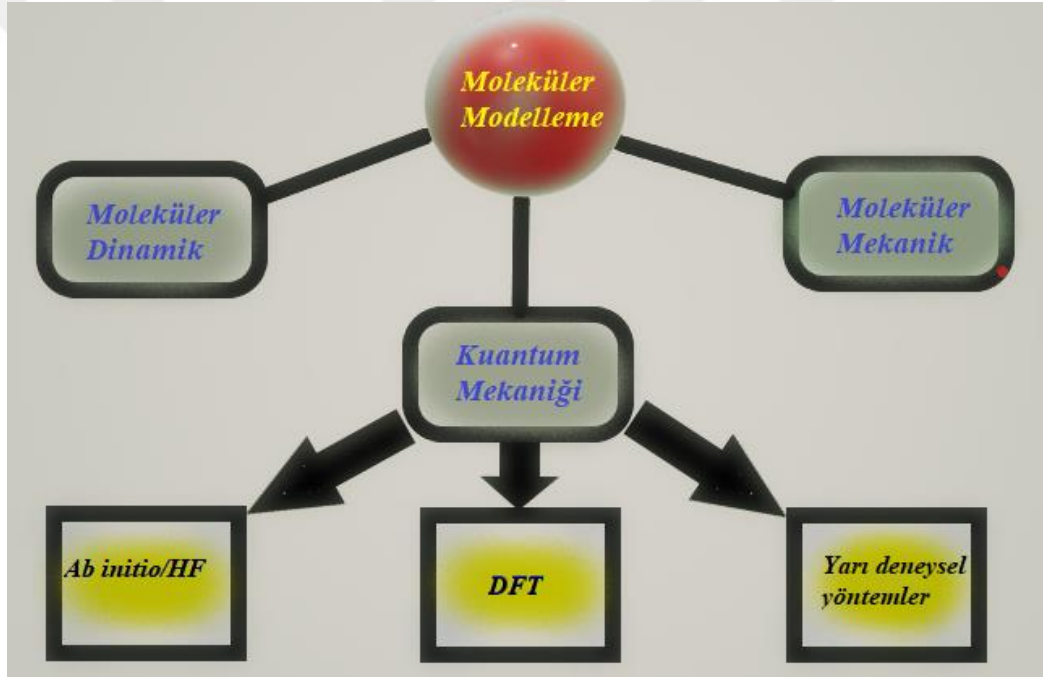
Burada $\hat{H}$ Hamilton operatörünü, Ψ dalga fonksiyonunu ve E sistemin enerjisini temsil eder. Hamilton operatörü, aşağıdaki gibi elektronlar ve çekirdekler arasındaki Coulombik etkileşimden kaynaklanan kinetik ve potansiyel enerjilerden oluşur (Eşitlik (1.2)):

$$\hat{H} = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2m_i} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,j} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad (1.2)$$

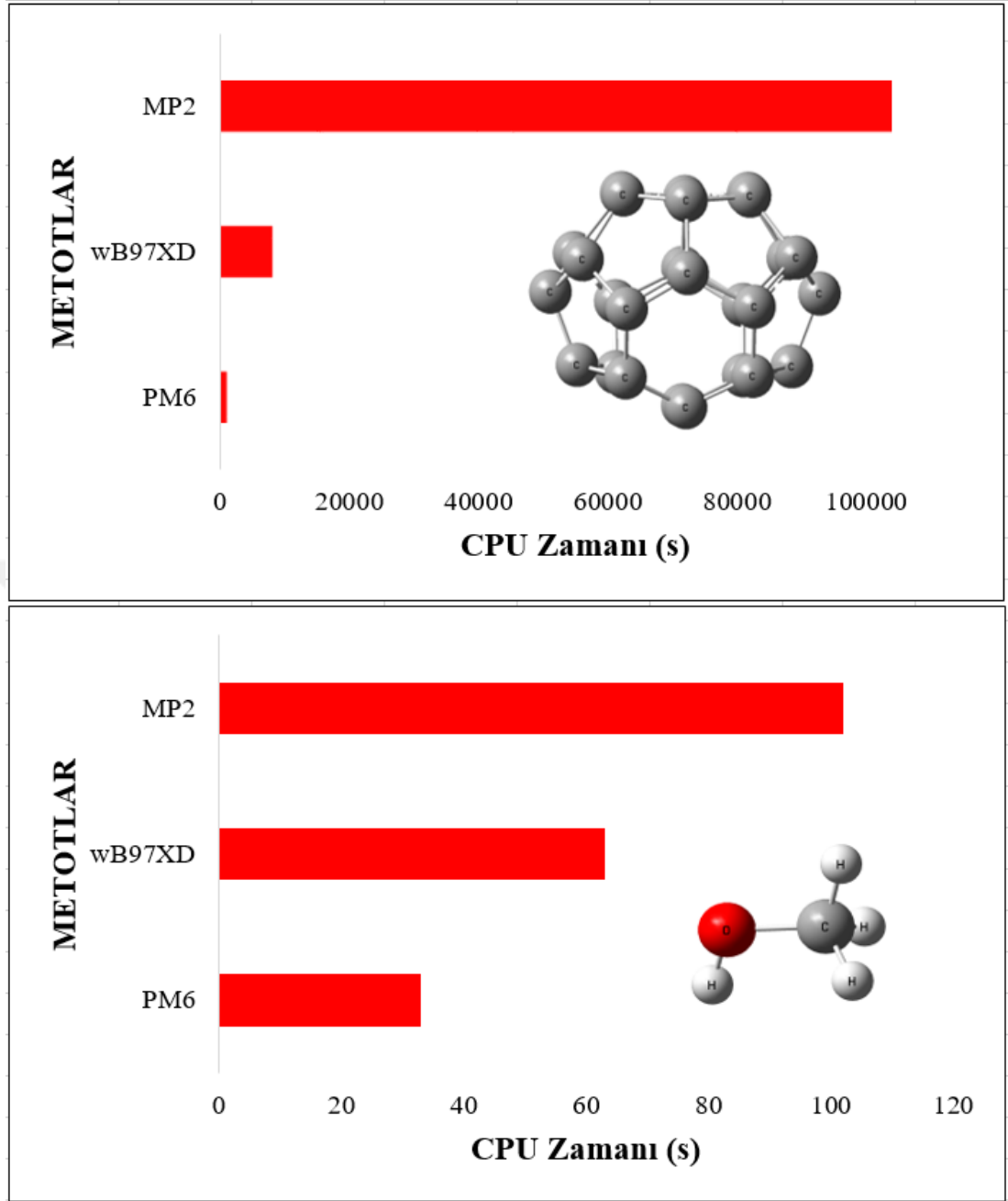
Burada P_I ve P_i iyonların ve elektronun momentumları, r ve R iyon ve elektronun koordinatları, Z iyonun yükü, e elektronun yükü ve m ve M kütleleridir. Görünüşe göre, Schrödinger denklemi çözülemeyecek kadar karmaşıktır ve birden fazla elektron içeren bir sistemde kontrol edilemeyen hesaplamalara yol açacaktır. Bu durum elektronların birbirleriyle güçlü bir şekilde etkileşime girerek çoklu cisim problemine yol açan doğasından kaynaklanmaktadır (Hasnip ve diğ., 2014). Daha sonra Schrödinger denklemini çözmek için çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir ve bunlardan

ilk kullanışlı olanı Born-Oppenheimer yaklaşımıdır (Stone, 1986). Born-Oppenheimer yaklaşımındaki fikir, elektron hareketi ile çekirdek hareketinin birbirinden ayrılmasıdır. Bunun nedeni, çekirdeğin kütlesinin elektronunkinden çok daha büyük olması ve çekirdeklerin temelde sabit parçacıklar olmasıdır. Bu yaklaşımı akılda tutarak, etkileşen elektron, iyon ve çekirdek problemi ortadan kalkar ve sonuçta Schrödinger denkleminin karmaşık bir sistemde uygulanmasını mümkün kılar (Harun ve diğ, 2020).

Genel olarak, moleküler modelleme için en önemli hesaplamalı kimya yöntemleri şöyledir; moleküler dinamik, moleküler mekanik ve kuantum mekaniği. Şekil 1.10'da gösterildiği gibi kuantum mekaniği ise üç kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar; yarı-deneysel yöntemler, ab-initio yöntemler ve DFT yöntemi (Köse, 2023).



Şekil 1.10 : Moleküler modelleme için kullanılan hesaplamalı kimya yöntemleri. Hesaplamalı yöntemlerin hesap sürelerini kıyaslamak için metanol molekülünün ve C₂₆ fullerenin optimizasyon ve frekans hesapları yapıldı. Hesaplamalar 56 çekirdekli ve 100 GB RAM kapasiteli bilgisayarda Gaussian09 yazılımı kullanılarak gerçekleştirildi. DFT hesaplamaları için wB97XD metodu, Ab initio/HF hesaplamaları için MP2 metodu ve yarı deneysel yöntem için PM6 metodu kullanıldı. Temel set olarak 6-31g** kullanıldı. Şekil 1.11'de, üstte C₂₆ fulleren ve altta metanol molekülü için grafikler gösterilmektedir. Dolayısıyla CPU süresi sistemde bulunan atomların sayısı ile değişmektedir.



Şekil 1.11 : Teorik metotların optimizasyon hesapları için CPU süreleri.

1.6.1 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) metodu ve yaklaşımları

Ab-initio, yarı deneysel ve yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemleri gibi hesaplamalı kimyada farklı yöntemler vardır. Bu yöntemler arasında DFT hesaplamaları, moleküller arasındaki etkileşimlerin araştırılmasında önemli bir rol kazanmıştır. DFT, Hohenberg ve Kohn'un, Kohn ve Sham'ın daha önceki temel çalışmalarına dayanan, atomların, moleküllerin ve katıların elektron yapısı hesaplamaları için yaygın olarak kullanılan bir formalizmdir (Kohn ve Sham, 1965; Hohenberg ve Kohn, 1964). Kohn-Sham DFT formalizminde, elektron yoğunluğu bir

dizi yörüngeye ayrıştırılır ve bu da bir dizi tek elektronlu Schrödinger benzeri denklemin kendi kendine tutarlı bir şekilde çözülmesine yol açar. Kohn-Sham denklemleri yapısal olarak Hartree-Fock denklemlerine benzer, ancak prensip olarak yerel değişim-korelasyon (XC) potansiyeli aracılığıyla çoklu cisim etkilerini tam olarak içerir. Bu yaklaşım, sayısal olarak çözülebilen bir dizi bağımsız parçacık denklemini verir. Bu nedenle DFT, çoklu elektron dalga fonksiyonu yaklaşımlarından, hesaplama açısından çok daha ucuz ve kısa sürelidir. Bu, onun büyük sistemlerdeki büyük başarısını açıklamaktadır (Lewars, 2011). DFT'nin temel unsuru, kesin şekli bilinmeyen değişim-korelasyon (E_{xc}) enerji fonksiyonelinin girdisidir. E_{xc} , korelasyon enerjisi, değişim enerjisi, Coulombic korelasyon enerjisi ve kendi kendine etkileşim düzeltmesini içeren değişim-korelasyon enerjisi olarak bilinir. Şimdiye kadar, bu değişim ve korelasyon potansiyeli için kesin bir ifade bilinmemektedir (Harun ve diğ, 2020). Bu nedenle, DFT hesaplamasının doğruluğunu sağlamak için formalizmde bazı yaklaşımlar yer almaktadır. LDA, GGA, meta-GGA ve hibrit fonksiyonel olmak üzere geliştirilmiş çeşitli yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımların her biri farklı tanımlar ve yaklaşımlar taşır ve bu nedenle belirli malzemeler için uygundur.

E_{xc} fonksiyoneli için en basit yaklaşım, homojen elektronik gazın yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) (Young, 2011) yoluyla yapılır. LDA'nın fikri, yük yoğunluğu yavaş değişen belirli bir malzeme bölgesi için, r noktasındaki XC enerjisinin yalnızca o noktadaki parçacık yoğunluğuna, $n(r)$ bağlı olduğudur (Perdew ve Zunger, 1981). LDA'nın katılarda ve büyük moleküllerde hesaplama gibi genişletilmiş sistemlerde de çok verimli olduğu bulunmuştur (Anisimov ve diğ, 1997). LDA'nın eksikliği, xc potansiyelinin üstel olarak azalması ve doğru uzun menzilli asimptotik Coulomb ($-1/r$) davranışını izlememesidir. Sonuç olarak LDA, elektronları çok zayıf bir şekilde bağlanmış hatta negatif iyonlar için bağlanmamış durumdadır.

XC enerji fonksiyonellerinin daha doğru formları, elektron yoğunluğunun gradyanını hesaba katan genelleştirilmiş gradyan yaklaşımından (GGA) elde edilebilir (Parr ve Yang, 1989). Ayrıca, bu GGA enerji fonksiyonellerinden türetilen xc potansiyelleri, LDA'dakine benzer problemlere sahiptir ve uygun uzun menzilli asimptotik potansiyel davranışına da sahip değildir. GGA yoğunluk fonksiyonelleri tarafından tahmin edilen temel durumların toplam enerjileri makul ölçüde doğrudur. Buna ek olarak, değişim ve korelasyon kısmının katkısını dahil etmek için GGA formalizminde birkaç düzeltilmiş fonksiyonel geliştirilmiştir. Bu fonksiyoneller katı için PBE, Perdew,

Burke ve Ernzerhof (PBESol) ve Perdew-Wang 1991 (PW91) (Perdew ve diğ, 1996; Perdew ve diğ, 1991).

Dördü dispersiyonu içermeyen "standart" fonksiyoneller (B3LYP, BP86, PBE ve TPSS) ve dördü dispersiyonu hesaba katmak için oluşturulmuş (B97D, wB97XD, M06 ve M06L) sekiz popüler yoğunluk fonksiyonelleri bulunmaktadır. Dağılımı hesaba katan tüm yöntemler, çekirdek içi mesafelerin sistematik olarak fazla tahmin edilmesini ortadan kaldırarak daha kompakt yapılara yol açmaktadır. Dağılımın daraltıcı etkisi geneldir ve kimyasal bağları da etkiler, böylece bağ uzunluklarının fazla tahmin edilmesini azaltır. Sadece koordinasyon merkezi geometrisi için wB97XD'nin doğruluğu PBE ve TPSS gibi standart fonksiyonellerle eşleşirken, M06 ve M06L daha büyük hatalarla ilişkilendirilmiştir. B3LYP metodunun hem tüm yapılar hem de yalnızca koordinasyon merkezlerinin geometrileri dikkate alındığında genel olarak büyük istatistiksel hatalar verdiği ve organik ligandlar için dağılmayı hesaba katan fonksiyoneller kadar iyi olmadığı söylenebilir (Minenkov ve diğ, 2012). DFT hesaplamalarından elde edilen sonuçlara genellikle büyük güven duyulsa da, DFT de dahil olmak üzere hesaplamalı geçiş metali kimyasının hesaplanan yapıların, bağıl enerjilerin ve diğer özelliklerin doğruluğunu azaltabilecek bir dizi zorlukla karşı karşıya olduğunun farkına varmak önemlidir. Örneğin, geçiş elementlerinin özellikleri ve reaktiviteleri sıklıkla tanımlanması zor rölativistik ve statik korelasyon etkilerinden etkilenir (Cohen ve diğ, 2008; Cramer ve Truhlar, 2009). Yakın elektronik durumların çok olması, öz tutarlı alan (SCF) yöntemleri için yavaş veya hatalı yakınsama gibi teknik zorluklara da neden olabilir. Ayrıca, çoğu katalizör ve geçiş metallerine sahip diğer fonksiyonel bileşikler, standart DFT tarafından hesaba katılmayan dağılım kuvvetlerinden etkilenecek olan büyük organik ligandlar içerir. Geçiş metali kimyasının tüm özel zorlukları, DFT kullanılarak elde edilen sonuçlarda önemli hatalara yol açabilir (Reimers ve diğ, 2003). Geçiş metali komplekslerinin, dağılımın geometrileri etkilemesi için yeterince büyük olması beklenmelidir. Bununla birlikte, xc fonksiyoneline yönelik çoğu yaklaşımın dayandığı GGA, dağılım tipi etkileşimleri içermez ve bazı durumlarda moleküler geometrilerde de önemli ve sistematik hatalara yol açar (Dilabio ve Johnson, 2006; Rydberg ve diğ, 2003). Yakın zamanda Kulkarni ve Truhlar (2011), modern yoğunluk fonksiyonellerinin, özellikle wB97XD metodunun, doğru bir koordinasyon geometrisi tahmin edebildiğini göstermiştir. Minenkov ve diğ. (2012) dağılmanın daraltıcı etkisinin genel olduğunu ve kimyasal

bağları da etkilediğini, böylece analizlerde görülen bağ uzunluklarının genel olarak fazla tahmin edilmesini azalttığını bildirmiştir. Sonuç olarak, geçiş metali kompleksleri için en iyi genel performans, tüm analizlerde nispeten küçük istatistiksel hatalar sunan wB97XD için gözlemlenmiştir. Zhao ve Truhlar (2009) tarafından geliştirilen çeşitli Minnesota fonksiyonelleri (M06*), kapsamlı ampirik parametrisasyon yoluyla kovalent olmayan etkileşimleri hesaba katmak için tasarlanmış ve doğrulama çalışmaları, M06 fonksiyonel ailesinin, DFT-D fonksiyonellerinin aksine, geniş bir element, bileşik ve reaksiyon yelpazesinin incelenmesi için uygun alternatifler sunduğunu göstermektedir (Johnson ve diğ, 2009). M06-2X, dört meta-hibrit GGA DFT fonksiyoneli olan bir dizedir. Zhao ve Truhlar (2009), π sistemleri ve hidrokarbonlar için iyi performans gösterdiğini ve kovalent olmayan etkileşimler için en iyi performansı gösterdiğini belirtmiştir. Bununla birlikte, M06-2X yönteminin, DFT'nin önemli bir başarısızlığı olarak kabul edilen π - π yığın etkileşimleri için en iyi performansı verdiği belirtilmektedir. Bu fonksiyonel, termokimya ve kinetik çalışmalar için tavsiye edilmektedir (Yuksel ve Fellah, 2023).

Hesaplamalı kimyada temel seti, modelin kısmi diferansiyel denklemlerini bir bilgisayarda verimli bir şekilde uygulanmaya uygun cebirsel denklemlere dönüştürmek için Hartree-Fock yönteminde veya yoğunluk fonksiyoneli teorisinde elektronik dalga fonksiyonunu temsil etmek için kullanılan bir dizi fonksiyondur. Temel set, atomik orbitallerin doğrusal kombinasyonu yaklaşımından ve katı hal topluluğunda kullanılan düzlem dalgalarından veya gerçek uzay yaklaşımlarından oluşabilir. Çeşitli atomik orbital türleri mevcuttur: Gauss tipi orbitaller (GTO), Slater tipi orbitaller (STO) veya sayısal atomik orbitaller (Lehtola, 2019). Moleküler hesaplamalar yapılırken, molekül içindeki her bir çekirdeği merkez alan atomik orbitallerden oluşan bir temel kullanmak yaygındır. Fiziksel olarak en iyi motive edilmiş temel seti, hidrojen benzeri atomların Schrödinger denkleminin çözümleri olan ve çekirdekten uzakta üstel olarak bozunan Slater tipi orbitallerdir (STO'lar). Hartree-Fock ve yoğunluk fonksiyoneli teorisinin moleküler orbitalleri de üstel bozunma sergileyebilir. Ne yazık ki, STO'lar ile integral hesaplamak, hesaplama açısından zordur. Frank Boys tarafından STO'ların yerine GTO'ların doğrusal kombinasyonları olarak yaklaşılabileceği fark edilmiştir. İki GTO'nun çarpımı GTO'ların doğrusal bir kombinasyonu olarak yazılabildiğinden, Gauss temel fonksiyonlu integraller kapalı

formda yazılabilir ve bu da büyük hesaplama tasarruflarına yol açar (Jensen, 2012). Çoğu moleküler bağlanma sırasında, önemli olan değerlik elektronlarıdır. Bu gerçeğin farkında olarak, değerlik orbitallerini birden fazla temel fonksiyonla temsil etmek yaygındır. Her bir değerlik atomik orbitaline karşılık gelen birden fazla baz fonksiyonunun bulunduğu temel setlerine değerlik ikili, üçlü, dördü-zeta ve benzeri temel setleri denir (Davidson ve Feller, 1986). Bölünmüş değerlik orbitalleri farklı uzamsal genişliklere sahip olduğundan, kombinasyonun elektron yoğunluğunun uzamsal genişliğini belirli moleküler ortama uygun olarak ayarlamasına izin verir. Buna karşılık, minimal temel setleri, farklı moleküler ortamlara uyum sağlama esnekliğinden yoksundur. John Pople grubundan kaynaklanan bölünmüş değerlik temel kümeleri için gösterim tipik olarak X-YZg'dir (Ditchfield ve diğ, 1971). Bu durumda X, her bir çekirdek atomik orbital temel fonksiyonunu içeren ilkel Gauss sayısını temsil eder. Y ve Z, değerlik orbitallerinin her birinin iki temel fonksiyondan oluştuğunu gösterir. Bu durumda, tire işaretinden sonra iki rakamın bulunması, bu temel setin bölünmüş değerlikli çift zeta temel seti olduğunu gösterir. Orijinal Pople notasyonu, tüm “ağır” atomların (Hidrojen ve Helyum hariç tümü) temele eklenen küçük bir polarizasyon fonksiyonu setine sahip olduğunu belirtmek için “*” eklemiştir. “**” notasyonu, tüm ‘hafif’ atomların da polarizasyon fonksiyonları aldığını gösterir (bu, her hidrojen atomu için temele bir dizi 2p orbitali ekler). Örneğin, * gösterimi (d) olur ve ** gösterimi artık (d,p) olarak verilir (Young, 2004). En yaygın kullanılan bölünmüş değerlik temel setleri şöyledir; 3-21G, 3-21G*, 3-21G**, 4-21G, 4-31G, 6-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G ve 6-311G*’dir.

1.7 Hipotez

Bu çalışmada, kaliks[4]aren türevlerinin ve metal komplekslerinin hidrojen adsorplama ve algılama özellikleri kuantum kimyasal yöntemlerinden DFT ile incelenmiştir. Adsorpsiyon enerji değeri -19,3 kJ/mol'den (0,2 eV) daha düşük olan yapı üzerinde hidrojen depolama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Literatürde, hem deneysel hem de teorik olarak çok az çalışılmış olan, metal-kaliksaren komplekslerinin hidrojen adsorpsiyon, depolama ve algılama özelliklerinin incelenmesi, çalışmanın özgün yanlarını oluşturmaktadır. Böylece teorik olarak yapılan bu çalışmada, çevreyi kirleten ve tükenme aşamasında olan fosil yakıtların en önemli alternatifi ve geleceğin yakıtı olarak düşünülen ve depolanma riskleri halen tam olarak giderilememiş olan

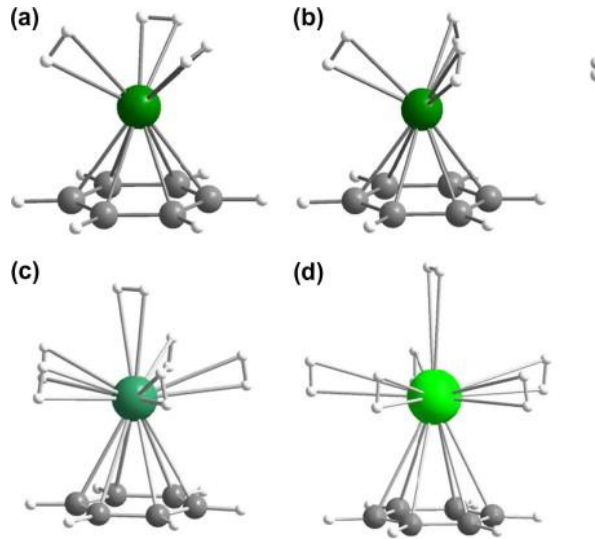
hidrojenin güvenli depolanması için uygun bir adsorban ve hidrojenin algılanması için sensör materyallerinin teorik olarak belirlenmesi hipotezi üzerine çalışılmıştır. Sonuç olarak, bu çalışma ile metal-kaliksaren yapılarının akademik ve endüstriyel araştırmalarda ve uygulamalarda önemli kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Geçmişte, teorik çalışmalar hidrojenin malzemeler üzerindeki adsorpsiyonunun daha iyi anlaşılmasını sağlamış ve $\sim 19,3 - 67,5$ kJ/mol ($0,2 - 0,7$ eV) enerji aralığının, DOE'nin belirlediği gerekliliği karşılaması için ideal değer aralığı olduğu vurgulanmıştır (Shajahan ve diğ, 2022). Literatürde kaliksaren ve benzeri makrosiklik yapılar üzerinde yapılan hidrojen adsorpsiyon ve depolama çalışmaları az da olsa mevcuttur. Ayrıca, bu alanda son yıllarda araştırılan metal-organik komplekslerin, gelecekte hidrojen enerjisinde kullanılabilecek materyallerle ilgili çalışmaları göze çarpmaktadır.

Venkataramanan ve diğ. (2010) oda koşullarında alkali yüklenmiş kaliks[4]aren yapısı üzerinde B3LYP metodu kullanılarak hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada Li-, Na- ve K-kaliks[4]aren yapıları için adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla $-17,6$, $-8,7$ ve $-8,3$ kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.1'de Li-, Na- ve K-kaliks[4]aren yapılarının hidrojen adsorplama geometrilerine ait metal katkı kısımları gösterilmektedir.

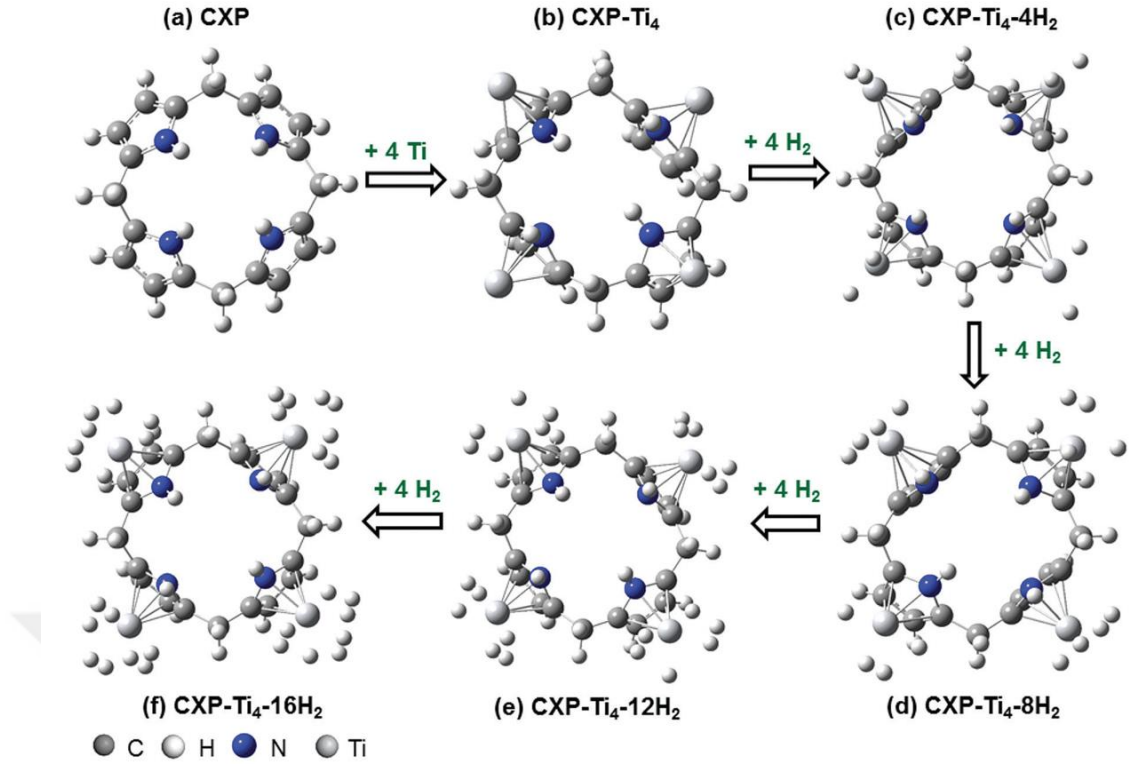


Şekil 2.1 : Alkali atom katkı benzen sistemi için optimize edilmiş yapılar; (a) 3 H₂ molekülü Li atomu, (b) 4 H₂ molekülü Li atomu, (c) 6 H₂ molekülü Na atomu ve (d) 6 H₂ molekülü K atomu (Venkataramanan ve diğ, 2010).

Aynı araştırma grubunun bir başka çalışmasında, PW91 metodu kullanılarak Li modifiyeli *p*-tert-bütilkaliks[4]aren yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, bir hidrojen molekülünün adsorpsiyon enerjisi -28,2 kJ/mol ve gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %9,5 olarak hesaplanmıştır. Moleküler dinamik simülasyonları yapının 200 K'e kadar kararlı olduğunu göstermiştir. Hidrojen molekülleri yapıya 2,260 Å'a kadar mesafede yer almaktadır. Ayrıca H-H bağ uzunlukları 0,751 – 0,758 Å arasında değişmektedir (Venkataramanan ve diğ, 2008).

Kumar ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada M06 fonksiyoneli ile DFT metodunu kullanarak kaliks[4]pirol (CXP) ve oktametilkaliks[4]pirol (MeCXP) yapılarının her bir pirol halkasına Ti metal atomu dekore ederek hidrojen sorpsiyonu gerçekleştirmiştir. İlk etkileşime giren hidrojen molekülleri ile kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği için adsorpsiyon enerji değeri -180,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonraki hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon enerji değerleri -68,5 kJ/mol'e kadar azalma göstermiştir. HOMO-LUMO boşluk enerjileri her iki yapı içinde artış göstermiştir (yaklaşık 50 kJ/mol artış). Gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri CXP ve MeCXP yapıları için sırasıyla, ağırlıkça %9,7 ve %10,5 olarak hesaplanmıştır. Fakat, yük transferi mekanizmasına dayalı fiziksel adsorpsiyon olarak etkileşime giren hidrojen molekülleri göz önüne alındığında, kullanılabilir hidrojen depolama kapasiteleri Ti₄-CXP ve Ti₄-MeCXP yapıları için sırasıyla, ağırlıkça %6,3 ve %5,2 olarak hesaplanmıştır. Şekil 2.2'de depolama çalışmalarındaki optimize geometrileri gösterilmektedir.

Aynı çalışma grubu bir başka çalışmada, Sc-kaliks[4]aren (Sc₄-CX) ve Sc-oktametilkaliks[4]aren (Sc₄-MCX) yapılarını kullanarak hidrojen adsorplama ve depolama çalışmaları gerçekleştirmiştir (Kumar ve diğ, 2019). Yapıların hidrojen molekülü ile etkileşiminde, HOMO-LUMO boşluk enerjileri artmıştır (en fazla 6,7 kJ/mol artış var). Sc₄-CX ve Sc₄-MCX yapıları için hidrojen adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla, -27,0 ve -17,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri Sc₄-CX ve Sc₄-MCX yapıları için sırasıyla, ağırlıkça %8,9 ve %9,7 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.2 : Ti₄-CXP yapısı üzerinde hidrojen depolama çalışmasının şeması (Kumar ve diğ, 2017).

Bir DFT çalışmasında PBE fonksiyoneli kullanılarak Ti₄-kaliks[4]pirol-benzen yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu hesaplanmıştır. Hidrojen adsorpsiyon enerji değeri -45,3 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Adsorplanan hidrojen moleküllerinin ortalama bağ uzunluğu 0,832 Å ve metal atomuna olan mesafe ise ortalama 1,949 Å olarak hesaplanmıştır. Depolama çalışmalarında adsorplanan son hidrojen moleküllerinin yapıya olan ortalama uzaklıkları yaklaşık olarak 3,000 Å olarak hesaplanmıştır (Sathe, 2020). Şekil 2.3'te hidrojen depolama çalışmasının şematik gösterimi sunulmaktadır.

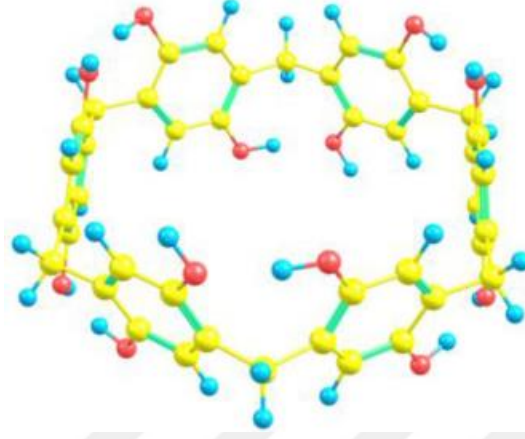
Petrushenko ve diğ. (2021) Şekil 2.4'te gösterilen pillar[6]aren yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. Dağılım düzeltmesi içeren BLYP-D3 fonksiyoneli kullanılarak yapılan bu çalışmada hidrojen adsorpsiyon enerji değerleri pillar[6]aren ve Li-pillar[6]aren yapıları için sırasıyla, -6,2 ve -6,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, hidrojen depolama için uygun enerji aralığı dışındadır. Bu çalışmada en yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %3,8 olarak hesaplanmıştır.

Kumar ve diğ. (2018) Sc ve Li metal atomları ile dekore edilmiş borazosin (B₄N₄H₈) yapıları üzerinde hidrojen adsorplama ve depolama çalışmaları ile ilgili araştırma yapmıştır. Serbest H₂ molekülünün bağ uzunluğu 0,741 Å'dır. Adsorplanan H₂

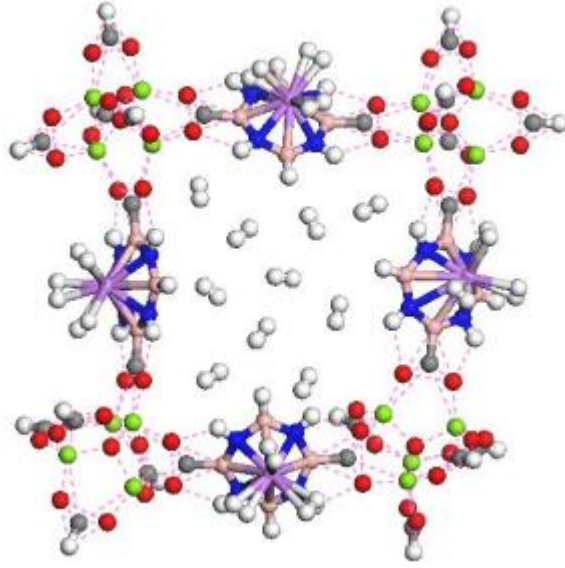
moleküllerinin bağ uzunlukları Sc₄-BN için 0,817 – 0,789 Å aralığında değişmektedir. Bu değer aralığı Li₄-BN yapısı için, 0,754 – 0,755 Å aralığında değişmektedir. Metal atomları ile H₂ molekülleri arasındaki mesafeler ise, Sc₄-BN için 2,078 – 2,144 Å arasında değişirken, Li₄-BN yapısı için 2,101 – 2,378 Å arasında değişmektedir. Sc₄-BN için hidrojen adsorpsiyon enerjisi -67,5 kJ/mol iken, Li₄-BN yapısı için -31,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Depolama çalışmalarının sonuçlarına göre 26 H₂ adsorbe eden Sc₄-BN yapısı için gravimetrik depolama kapasitesi ağırlıkça %7,8 iken, 22 H₂ adsorbe eden Li₄-BN yapısı (Şekil 2.5) için bu değer ağırlıkça %8,2 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 2.3 : Ti₄-kaliks[4]pirol-benzen yapısı üzerindeki hidrojen adsorpsiyon çalışmalarının gösterimi (Sathe, 2020).

depolama kapasitesi ağırlıkça %6,1 olarak hesaplanmıştır. Termodinamik olarak kullanılabilir hidrojen depolama kapasitesi ise, %5'e kadar olduğu bildirilmiştir. Şekil 2.6'da hidrojen depolama çalışması gerçekleştirilmiş Ti-[2,2,2]parasiklofan yapısının optimize geometrisi gösterilmektedir.



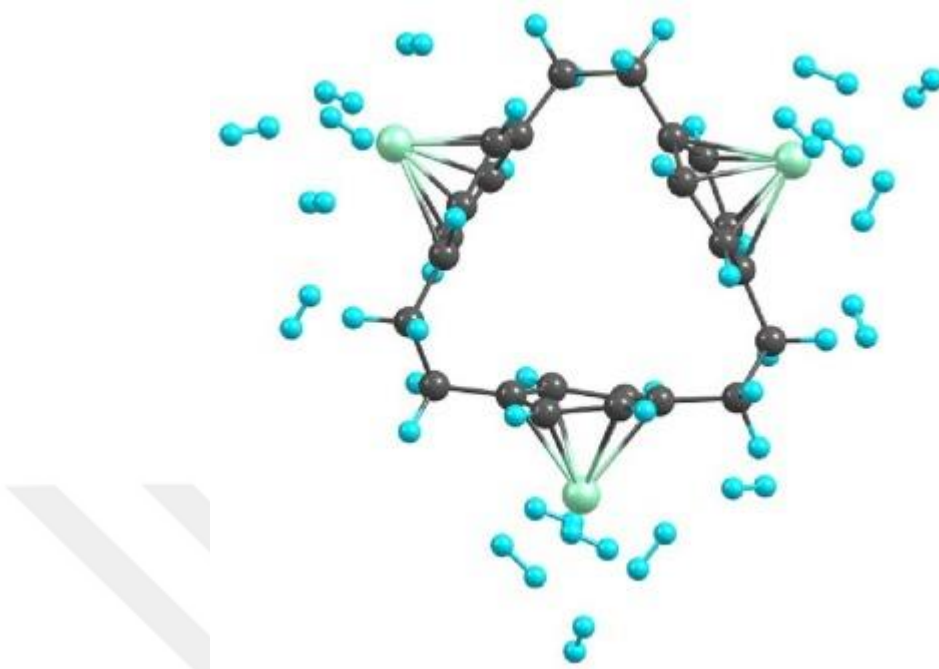
Şekil 2.4 : Pillar[6]aren yapısı (Petrushenko ve diğ, 2021).



Şekil 2.5 : 22 H₂ adsorbe eden Li₄-BN yapısı (Kumar ve diğ, 2018).

Boruah ve Kalita (2023) wB97XD fonksiyoneli kullanarak geçiş metali (GM) yüklenmiş küçük Mg kümeleri üzerinde hidrojen depolama çalışmasını ortaya koymuştur. Maksimum hidrojen depolama kapasitesi, GM:Mg alaşımlama oranının 1:1 oranına ait olduğu belirtilmiştir. V-Mg, Fe-Mg ve Ni-Mg kümelerinin gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla, ağırlıkça %11,8, %9,1 ve %6,8 olduğu hesaplanmıştır. Dağılım etkilerinin dahil edildiği B3LYP-D3 ve PBE0-D3BJ fonksiyoneller de kullanılarak hesaplamalar yapılmış ve wB97XD'nin 3d GM katkılı yapıların incelenmesi için kullanışlılığının daha doğru olduğu belirtilmiştir. Bu

kümeler için hesaplanan ortalama hidrojen adsorpsiyon enerjileri, Ni-Mg ve Ni₃-Mg₃ hariç -9,6 ila -28,9 kJ/mol aralığındadır.

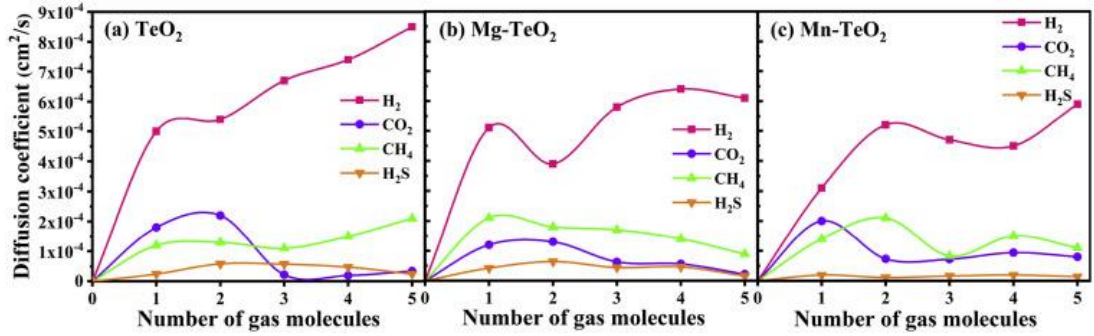


Şekil 2.6 : Hidrojen depolanmış Ti₃-[2,2,2]parasiklofanın optimize geometrisi (Sahoo ve Sahu, 2023).

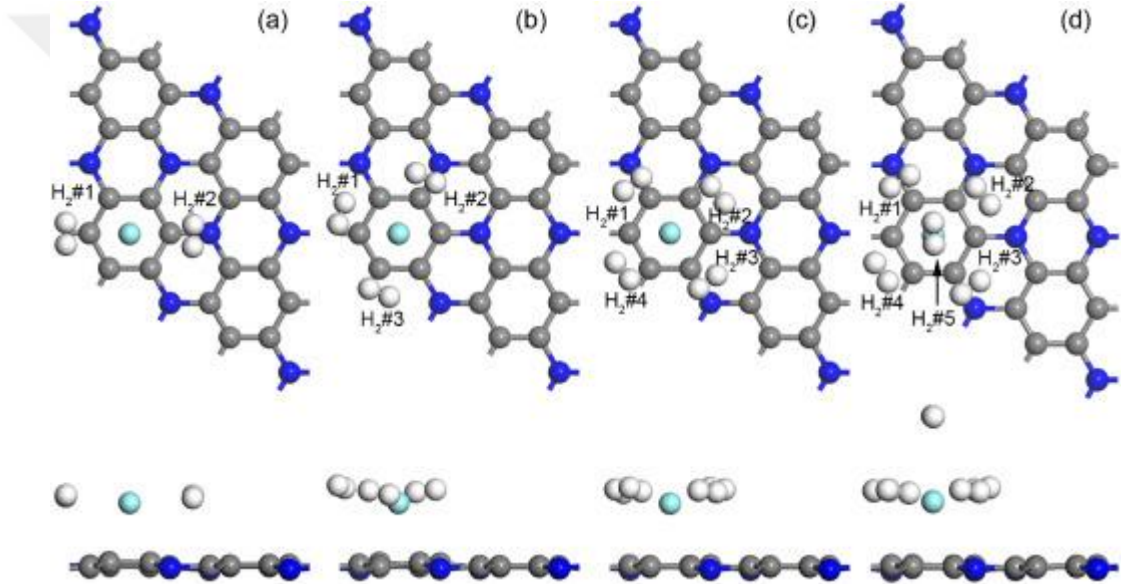
Jiang ve diğ. (2022) Mg ve Mn yüklenmiş TeO₂ yapısı üzerinde PBE-GGA metodunu kullanarak hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir. TeO₂, Mg-TeO₂ ve Mn-TeO₂ yapılarının hidrojen adsorplama değerleri sırasıyla, -78,1, -342,5 ve -185,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu enerji değerleri H₂ molekülünün kimyasal adsorpsiyona uğradığını ve iki H atomu birbirinden ayrılarak yapıdaki O atomuna bağlandığını göstermektedir. H-O bağ uzunluğu 0,980 Å olarak belirtilmiştir. Ayrıca, H₂ molekülü ile etkileşime girdikten sonra Mg-TeO₂ ve Mn-TeO₂ yapılarının HOMO-LUMO boşluk enerjilerinde çok fazla artış olmuştur. Bu çalışmadaki diğer gazlar (CO₂, CH₄ ve H₂S) ile arasındaki büyük farktan dolayı, bu yapıların hidrojen sensörü olabileceği vurgulanmıştır. Şekil 2.7’de farklı gazların yüzeyler üzerindeki difüzyon katsayıları gösterilmektedir. H₂ gazının bu yüzeylerde daha kolay difüzyon olduğunu ve konsantrasyon arttıkça daha hızlı yanıt oranına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Yang ve diğ. (2024) dağılım düzeltmeleri entegre edilmiş PBE fonksiyoneli kullanarak Y element dekore edilmiş tek tabakalı C₃N yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir (Şekil 2.8). Hidrojen adsorpsiyon enerji değerleri -34,8 ila -25,6 kJ/mol aralığında olduğu belirtilmiştir. Adsorbe edilen tüm H₂ molekülleri, yaklaşık 500 K’e ulaşan bir sıcaklıkta Y ile dekore edilmiş C₃N’den

tamamen desorbe edilebilmiştir. Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça %6,8 olarak hesaplanmıştır.



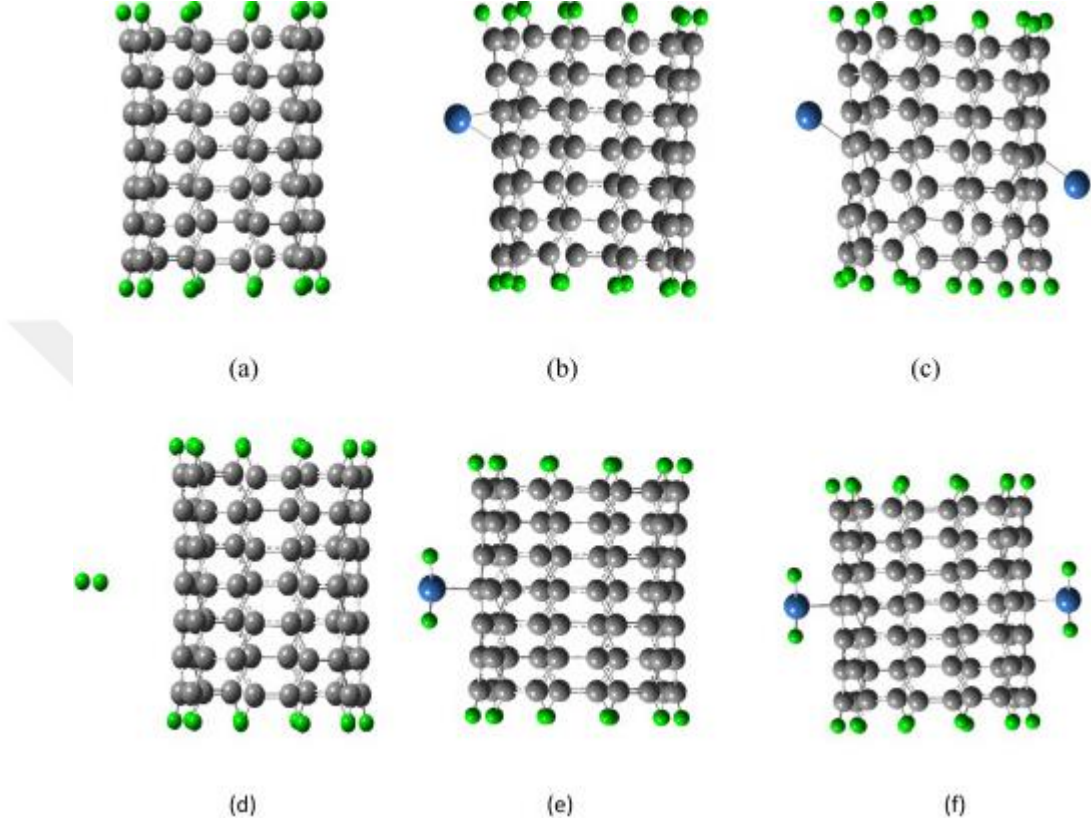
Şekil 2.7 : Farklı gazların çalışmada kullanılan yapılar üzerindeki difüzyon katsayıları (Jiang ve diğ, 2022).



Şekil 2.8 : Y dekore edilmiş C₃N yapısının a) iki, b) üç, c) dört ve d) beş H₂ molekülü adsorbe etmiş optimize geometrileri (Yang ve diğ, 2024).

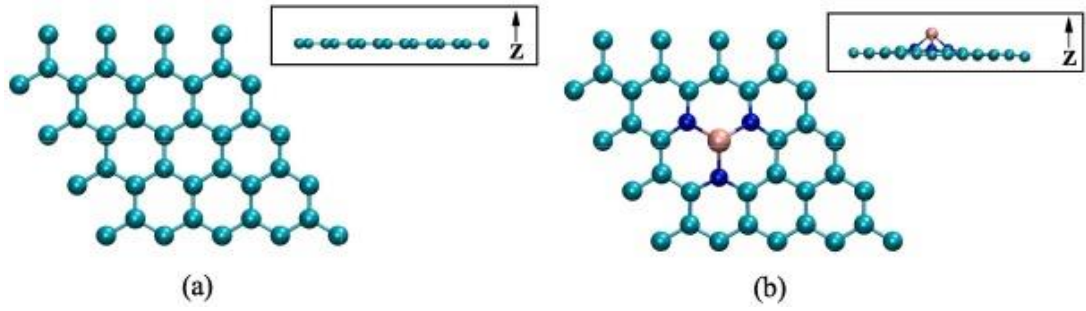
Verma ve Jaggi (2024) Os dekore edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp (Os-CNT) yapısı üzerinde hidrojen depolama çalışması gerçekleştirmiştir. Şekil 2.9’da yapıların optimize geometrileri gösterilmektedir. Os-CNT yapısının tek H₂ molekülü için adsorpsiyon enerjisi -226,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 2Os-CNT yapısı için ise bu değer, -222,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu oldukça yüksek bir değer ve burada hidrojen molekülünün saçılmaya uğrayarak kimyasal adsorpsiyona maruz kaldığı belirtilmiştir. Depolama çalışmaları sonucunda Os-CNT ve 2Os-CNT yapılarının gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri, 298,5 K sıcaklık ve 10 atm basınçta sırasıyla ağırlıkça %1,3 ve %2,5 olarak bulunmuştur. Os-CNT yapısının bir hidrojen molekülü ile etkileşime girmesi ile sahip olduğu 177,0 kJ/mol HOMO-LUMO boşluk

enerjisi, 215,8 kJ/mol'e artmıştır (38,8 kJ/mol artış). İlâveten, yayınlanmış bu makalede geçmişte araştırılan metal modifiyeli CNT yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri derlenmiştir. Buna göre, en yüksek gravimetrik depolama kapasitesine sahip olan 6Y-CNT (6 adet Y atomu ile kaplanmış CNT yapısı) yapısı ile ağırlıkça %7,5 olduğu belirtilmiştir.



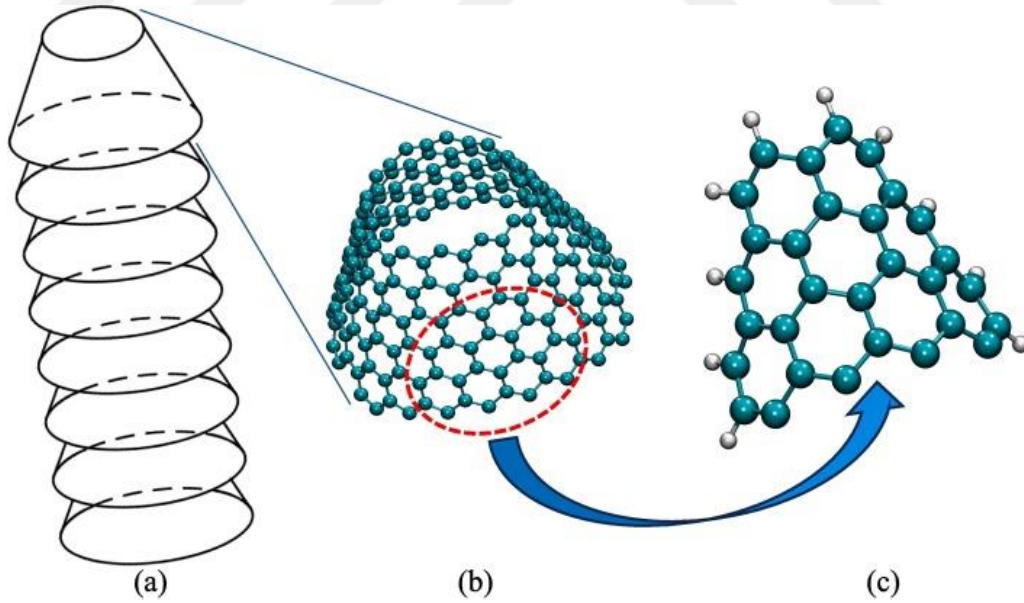
Şekil 2.9 : CNT(5,5), Os-CNT ve 2Os-CNT yapılarının H₂ adsorpsiyonu öncesi ve sonrası optimize edilmiş geometrileri (Verma ve Jaggi, 2024).

Tang ve diğ. (2024) yayınladıkları bir araştırmada, azot atomu yüklenmiş Mg-grafen yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarını göstermiştir. Yapıların optimize geometrileri Şekil 2.10'da gösterilmektedir. Yapı üzerinde 7 H₂ molekülü adsorbe edilmiş ve adsorpsiyon enerji değerleri -14,5 ila -20,3 kJ/mol aralığındadır. Adsorpsiyon mekanizması H₂ moleküllerinin polarizasyonu ve H atomları ile substrat arasındaki orbital hibridizasyonun neden olduğu van der Waals kuvvetine dayandığı vurgulanmıştır. Adsorplanan H₂ molekülleri ile substrat arasındaki mesafeler 2,4 – 2,6 Å aralığındadır. Ayrıca, adsorplanan H₂ molekülü içinde de yük transferinin gerçekleştiğini ve H-H bağının apolar bir kovalent bağdan polar bir kovalent bağa dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 2.10 : a) Grafen yapısının ve b) Mg dekore edilmiş pridinik N katkılı grafen yapısının optimize edilmiş geometrileri (Tang ve diğ, 2024).

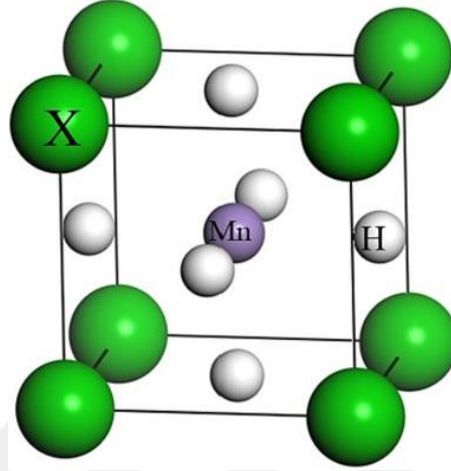
Sui ve diğ. (2024) Pt atomu ile modifiye edilmiş konik şeklinde karbon nanotüp yapısı (Pt-CCNT) ve B atomu yüklenmiş karbon nanotüp yapısı (Pt-B-CCNT) üzerinden hidrojen depolama çalışmasını DFT metodu kullanarak gerçekleştirmiştir. Şekil 2.11’de konik CNT yapısından konik grafen tabakasının nasıl elde edildiği gösterilmektedir. Çalışmada B3LYP-D3 hibrit metodu kullanılmıştır. Ayrıca B atomu iki farklı konfigürasyonda yüklenmiştir. Pt-CCNT, Pt-B1-CCNT ve Pt-B2-CCNT yapılarının hidrojen adsorpsiyon enerjileri sırasıyla, -80,3, -161,5 ve -48,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pt-H mesafeleri 1,676 ila 3,259 Å arasında değişmektedir. Pt-B1-CCNT yapısı 7 H₂ molekülünü adsorbe edebilmiştir.



Şekil 2.11 : a) Konik CNT şeması, b) konik grafen tabakasının kesiti ve c) çalışmada kullanılan kısmi konik grafen tabakasının hidrojen atomlarıyla doyurulmuş küme yapısı (Sui ve diğ, 2024).

Son yıllarda, hidrit perovskitler hidrojen depolama uygulamaları için araştırmalara konu olmaktadır. Perovskit malzemeler metalik, kırılkan ve elastik olarak anizotropiktir. Ghaffar ve diğ. (2024) DFT metodu ile Mn temelli hidrit perovskitlerin

(XMnH_3 , $\text{X}=\text{Ba}, \text{Ca}$) hidrojen depolama özelliklerini incelemiştir. Şekil 2.12’de XMnH_3 kristal yapısı gösterilmektedir. Elektronik özellikler, optik özellikler ve spin-polarize hesaplamalar da HSE06 fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi BaMnH_3 ve CaMnH_3 için sırasıyla ağırlıkça %1,5 ve %3,1 olarak bulunmuştur.

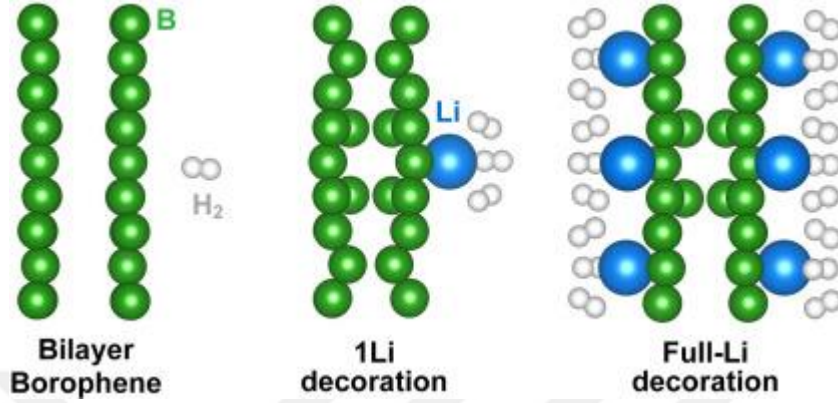


Şekil 2.12 : XMnH_3 ($\text{X}=\text{Ba}, \text{Ca}$) kristal yapısı (Ghaffar ve diğ, 2024).

Bahhar ve diğ. (2024) NaXH_3 (Ti, Cu) hidrit perovskit bileşiğinin hidrojen depolama özelliklerinin sonuçlarını sunmuştur. Yapıların termodinamik kararlılığı, negatif oluşum enerjileri ile sağlanmıştır. Dinamik kararlılık, fonon dağılımı yoluyla araştırılmış ve bu bileşiklerin kararlı olduğu kanıtlanmıştır. Optik özellikler, her iki bileşiğin de ultraviyole dalga boyu aralığında en yüksek absorpsiyon ve iletkenlik seviyelerini sergilediğini göstermektedir. NaTiH_3 ve NaCuH_3 için gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmış ve sırasıyla ağırlıkça %3,9 ve 3,3 olarak bulunmuştur. Hidrojen desorpsiyon sıcaklığı NaTiH_3 ve NaCuH_3 için sırasıyla 637 ve 563 K olarak belirlenmiştir. Diğer perovskit hidritlerle ilgili yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar sergilenmiştir. Siddique ve diğ. (2023) perovskit hidritler AeVH_3 ($\text{Ae} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) üzerinde çalışmış ve AeVH_3 serisinin $\text{Ae} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ve Sr için sırasıyla ağırlıkça %4,6, %3,7, %3,1 ve %2,0 gravimetrik kapasiteler sergilediğini ortaya koymuştur. Bir başka çalışmada, XCoH_3 ($\text{X} = \text{In}, \text{Mn}, \text{Sr}, \text{Sn}, \text{Cd}$) üzerinde DFT hesaplamaları yapmış ve MnCoH_3 ve SrCoH_3 hidritlerin gravimetrik oranlarının sırasıyla %2,6 ve %2,0 olduğu sonucuna varmışlardır (Rafique ve diğ, 2023).

Liu ve diğ. (2024) Li dekore edilmiş çift katmanlı borofen yapısı (Li-B) üzerinde hidrojen depolama çalışması gerçekleştirmiştir. Şekil 2.13’te borofen yapıları gösterilmektedir. Tüm H_2 moleküllerinin yüzeye adsorbe olduğu ve Li atomlarını

çevreleyen H_2 moleküllerinin merkezlerinin metal atomlarından $2,190 - 2,500 \text{ \AA}$ mesafede bulunduğu belirtilmiştir. Li_4-B yapısı gravimetrik olarak ağırlıkça %6,1 H_2 içermektedir. $Li-B$ ve Li_4-B yapılarının H_2 adsorplama enerjileri aynıdır ve $-12,5 \text{ kJ/mol}$ ortalama adsorpsiyon enerjisi elde edilmiştir.



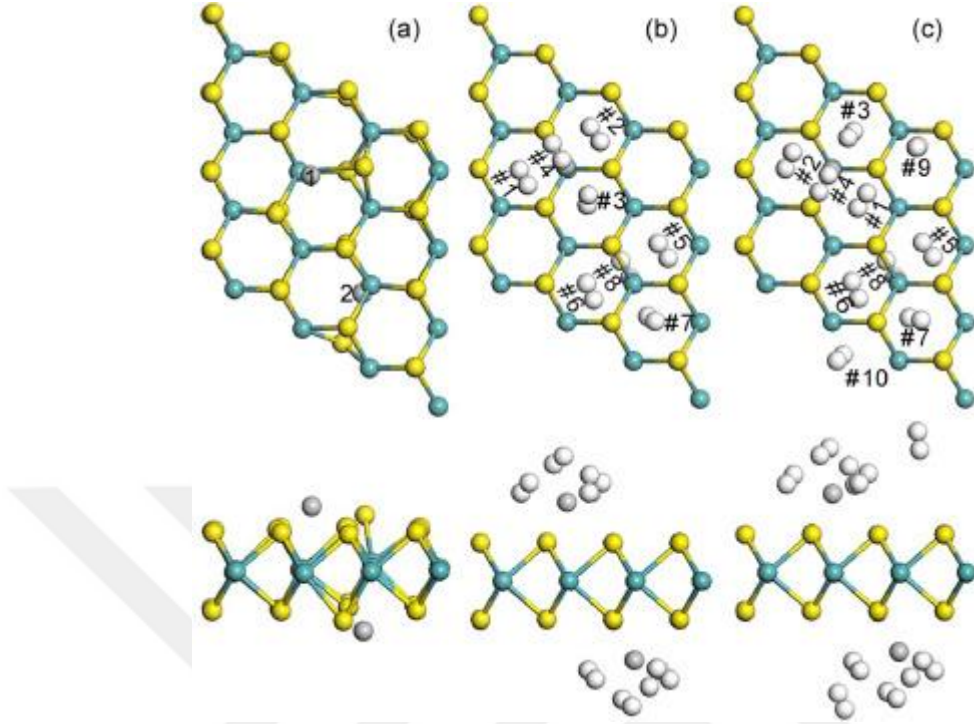
Şekil 2.13 : Li dekore edilmiş borofen yapısına hidrojen depolanması (Liu ve diğ, 2024).

Beniwal ve Kumar (2023) organik bir bağlayıcı olarak karbon ve inorganik bir kısım olarak Mg_4O içeren Ti atomu ile fonksiyonelleştirilmiş bir metal karbon çerçevenin (MCF) hidrojen depolama kapasitesi araştırmıştır. Tüm yapısal simülasyon hesaplamaları, dağılım düzeltmeli DFT hesaplamaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu Ti fonksiyonlu MCF'de, her bir Ti, Kubas mekanizması yoluyla beş adede kadar H_2 molekülünü adsorbe etmiştir ve adsorpsiyon enerjisi $-31,8$ ile $-42,4 \text{ kJ/mol}$ arasındadır. Moleküler dinamik simülasyonlarından elde edilen bulgulara göre, Ti-MCF, H_2 moleküllerini yaklaşık ağırlıkça %9,4 gibi yüksek bir gravimetrik yoğunlukla adsorbe edebilmektedir.

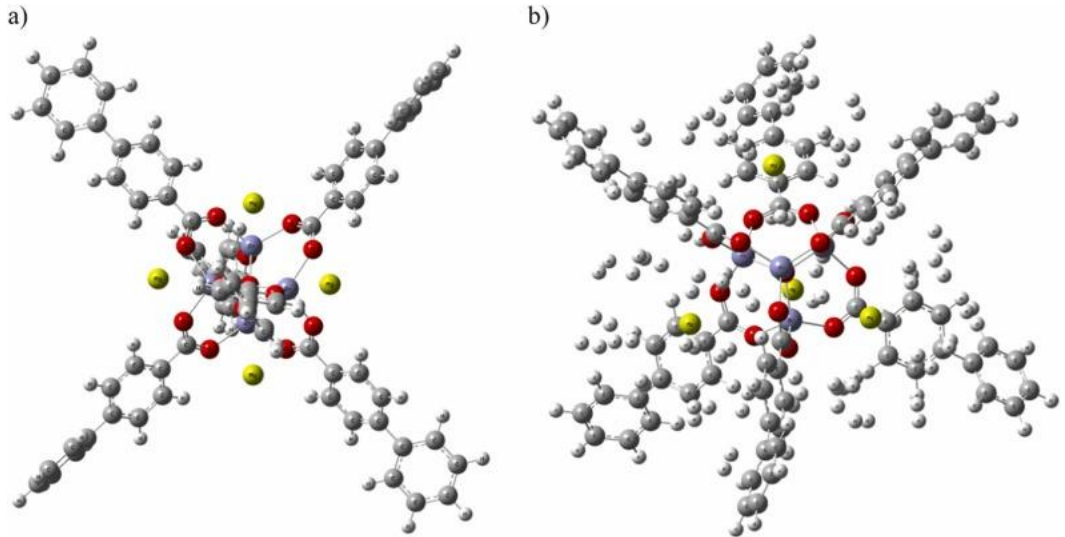
Yang ve diğ. (2021) Ti dekore edilmiş MoS_2 yapısının hidrojen depolama kapasitesini belirlemişlerdir. Hidrojen molekülü saf MoS_2 ile sadece $-2,2 \text{ kJ/mol}$ 'lük düşük bir adsorpsiyon enerjisiyle zayıf bir şekilde etkileşime girmiş, ancak dekore edilmiş MoS_2 yapısındaki Ti atomunun aktif bölgesine $-45,5 \text{ kJ/mol}$ 'lük bir adsorpsiyon enerjisiyle güçlü bir şekilde adsorbe edilmiştir. Şekil 2.14'te Ti dekore edilmiş MoS_2 yapıları gösterilmektedir. Son olarak, Ti atomu ile dekore edilmiş MoS_2 yapısının hidrojen depolamasının gravimetrik yoğunluğu, ağırlıkça %5,9 olarak hesaplanmıştır.

Yuksel ve diğ. (2022) wB97XD hibrit metodunu kullanarak Mg dekore edilmiş IRMOF-16 yapısının hidrojen adsorplama ve depolama özelliklerini incelemiştir. Dört Mg atomu ile dekore edilmiş IRMOF-16 yapısının gravimetrik hidrojen depolama

kapasitesi ağırlıkça %5,8 olarak belirlenmiştir. Yapı, toplamda 48 H₂ molekülü adsorbe etmiştir ve Şekil 2.15'te gösterilmektedir.



Şekil 2.14 : a) Adsorpsiyon öncesi, b) 8 H₂ adsorbe edilmiş ve c) 10 H₂ adsorbe edilmiş 2 Ti atomu ile dekore edilmiş MoS₂ yapıları (Yang ve diğ., 2021).



Şekil 2.15 : a) 4Mg-IRMOF-16 yapısının ve b) 48 H₂/4Mg-IRMOF-16 sisteminin optimize edilmiş geometrileri (Yuksel ve diğ., 2022).

Özetle, birçok farklı yapı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için gerçekleştirilen çalışmalar literatürde mevcuttur. Özellikle makrosiklik yapıların hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırılabilirdiği ortaya koyulmuştur. Makrosiklik yapılar

arasında en kullanışlı özellikler sergileyen kaliksarenlerin metal atomları ile katkılanarak hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artırılacağı öngörülmüştür.

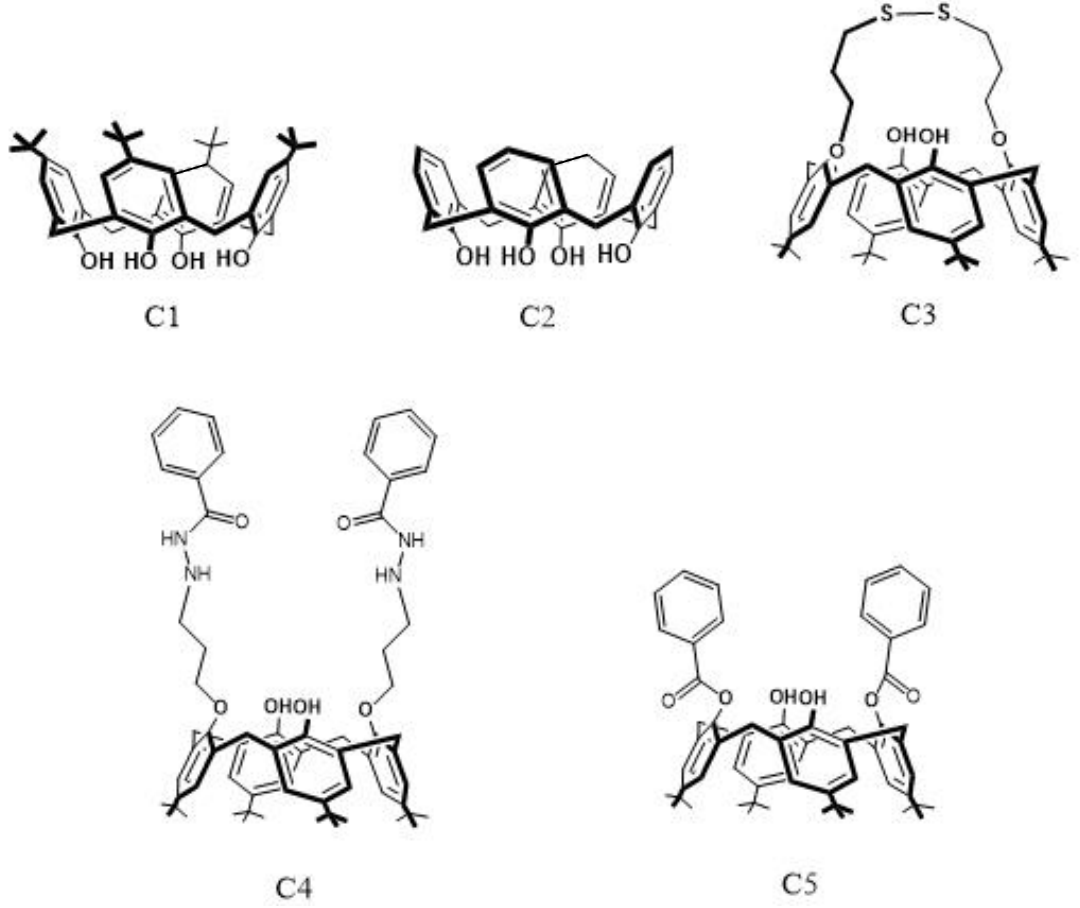


3. MODEL VE METOD

Tez kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmadaki teorik hesaplamalar için, Gaussian09 yazılımı aracılığıyla DFT metodu kullanılmıştır (Kohn ve Sham, 1965; Frisch ve diğ., 2009). Hidrojen molekülü adsorpsiyonu ve algılama özelliklerini araştırmak için beş kaliksaren bileşiği ve bu bileşiklerin Fe, Ni, Cu, Zn kompleksleri kullanılmıştır. DFT hesaplamalarında, değişim ve korelasyon etkilerini hesaba katmak için wB97XD (dağılım dahil) hibrit tekniği kullanılmıştır (Chai ve Gordon, 2008). Giriş kısmında da bahsedildiği gibi, tüm analizlerde geçiş metali kompleksleri için en iyi performansı wB97XD metodunun gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca, hidrojen adsorpsiyonu üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada, wB97XD metoduyla hesaplanan adsorpsiyon entalpileri ile deneysel adsorpsiyon entalpileri arasında sadece 1,1 kcal/mol'lük bir fark olduğu bildirilmiştir (Mounssef ve diğ., 2021). Dolayısıyla hem geçiş metali içeren yapılar için hem de hidrojen adsorpsiyonu çalışmaları için en etkili hibrit metodunun wB97XD metodu olduğundan dolayı tez kapsamında yapılan bu çalışmada kullanılmıştır. C, O, N, S ve H atomları için 6-31G(d, p) temel seti, metal atomları (Cu, Fe, Ni ve Zn) için ise LANL2DZ temel seti kullanılmıştır. Tez kapsamında kullanılan kaliksaren türevleri, literatürde farklı analitlere karşı kullanılmış bileşiklerdir. Bu kaliks[4]aren bileşiklerinin seçiminde, etkisi belirlenebilecek veya karşılaştırması yapılabilecek farklı fonksiyonel gruplarla türevlendirilmiş bileşikler olması dikkate alınmıştır. Kaliks[4]aren bileşiklerinin hem metal atomları ile kompleks oluşumunda hem de hidrojen molekülü ile etkileşiminde, türevlerin; tert-bütıl grupları, aromatik yapılar, -NH, -C=O, -S-S- gibi farklı grupların etkisi incelenmiştir. Şekil 3.1'de, çalışmada kullanılan kaliks[4]aren bileşikleri gösterilmektedir (Yüksel, 2018; Memon ve diğ., 2006; Sayın ve Yılmaz, 2011; Dalbavie ve diğ., 2000).

Grafen, karbon nanokoni, karbon nanotüp ve fulleren yapıları için DFT hesaplamalarını kullanan teorik bir çalışmaya göre, 6-31G(d) temel setli wB97XD hibrit yöntemi için temel set süperpozisyon hatası (BSSE) düzeltilmesi oldukça küçük olarak hesaplanmıştır (1 kcal/mol daha negatif olarak rapor edilmiştir) ve böylece BSSE'nin önemli bir rol oynamadığı belirtilmiştir (Kobko ve Dannenberg, 2001;

Vessally ve diğ, 2019). Ancak bu çalışmada, karşı denge (CP) yaklaşımı kullanılarak BSSE etkisini görmek için bir kontrol hesaplaması yapılmıştır. C3-Fe kompleks yapısı için yapılan DFT hesaplamasına göre BSSE enerjisi 1,07 kJ/mol olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1 : Tez çalışmasında kullanılan kaliks[4]aren türevleri.

Tüm yapıların optimize edilmiş geometrilerini elde etmek için gerçekleştirilen optimizasyon ve frekans hesaplamalarından önce, tek nokta enerjisi (SPE) hesaplamaları yapılarak Spin Çokluğu (SM) belirlenmiştir. Bu hesaplamalarda en düşük enerjiye sahip olan SM'yi bulmak için en az iki SPE hesabı yapılmaktadır. Böylece, en düşük enerjiye sahip olan SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplamaları yapılarak, yapılar için en doğru ve en kararlı geometrilerin elde edilmesi sağlanmıştır.

Tez kapsamında yapılan tüm teorik hesaplamalar sırasında tüm atomlar serbest bırakılmıştır. Öte yandan, enerji değerleri için sıfır nokta enerjisi (ZPE) düzeltmeleri dikkate alınmıştır. Metal-kaliksaren kompleksleri üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için bu enerji değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$E = E_{elektronik} + E_{titreşim} + E_{dönme} + E_{öteleme} + ZPE \quad (3.1)$$

$$H = E + RT \quad (3.2)$$

Burada E elektronik, ZPE ve termal enerjilerin toplamını, H ise elektronik ve termal entalpilerin toplamını ve T sıcaklığı (298,15 K) temsil etmektedir. Yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için göreceli adsorpsiyon enerjisi (ΔE) ve adsorpsiyon entalpisi (ΔH) değerlerini hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

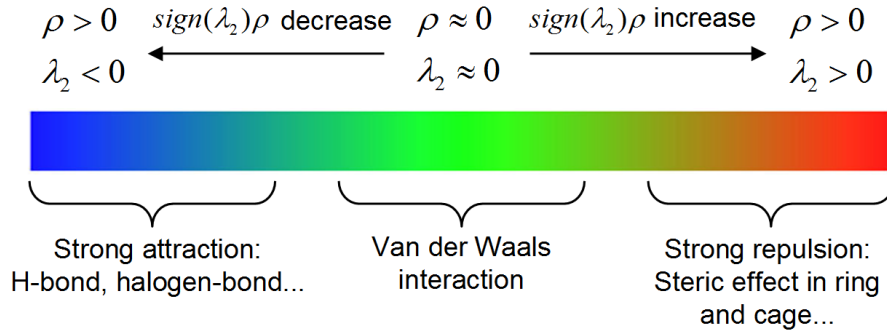
$$\Delta(E/H) = (E/H)_{sistem} - [(E/H)_{hidrojen} + (E/H)_{kaliksaren}] \quad (3.3)$$

Burada, $(E/H)_{kaliksaren}$, $(E/H)_{H_2}$ ve $(E/H)_{sistem}$ ifadeleri sırasıyla, kaliksaren yapısının, hidrojen molekülünün ve kaliksaren yapısı ile H_2 molekülünün etkileşimi ile meydana gelen sistemin termal enerji/entalpi değerlerini belirtmektedir. Birden fazla H_2 molekülü adsorbe edilen yapılarda bir hidrojen molekülü başına adsorpsiyon entalpisi aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır:

$$\Delta H = \frac{[(H)_{nH_2/kaliksaren} - (n \times (H)_{H_2} + (H)_{kaliksaren})]}{n} \quad (3.4)$$

Burada n, adsorplanan toplam H_2 molekülü sayısını ifade etmektedir. H, entalpi değerlerini ifade etmektedir. Optimize edilmiş geometrilerin oda sıcaklığındaki termal enerji/entalpi değerlerini, ZPE ve yapısal parametrelerini elde etmek için frekans hesaplamaları yapılmıştır. Tüm DFT hesaplamaları için Hessian matrisinde hayali (negatif) frekans kontrolü yapılmış ve bulunmamıştır.

İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı (RDG) dağılım grafiklerini ve RDG'lerin eşyüzeylerini elde etmek için Multiwfn yazılımı kullanılmıştır (Lu ve Chen, 2012). RDG analizi, etkileşim türleri hakkında bilgi sağlar. Buna dayanarak, kovalent olmayan etkileşim türleri arasında bir ayrım yapılabilir (Johnson ve diğ., 2010). Elektron yoğunluğun indirgenmiş gradyanı, Hessian matrisinin ikinci özdeğerinin işareti ile çarpılarak hesaplanır ve Hessian matrisindeki en büyük özdeğerin λ_2 olduğu bilinir. Bu kritik noktanın çevresindeki yoğunluk değişimini açıklamaktadır. Güçlü çekici etkileşimler, zayıf etkileşimler ve güçlü itici etkileşimler sırasıyla mavi, yeşil ve kırmızı renklerle temsil edilir. Dağılım haritalarındaki sıfıra yakın bölgeler ve eşyüzey haritalarındaki yeşil renkler van der Waals etkileşimlerinin varlığını gösterir. Şekil 3.2'de etkileşim türlerini açıklayan şematik gösterim verilmektedir (Yuksel ve Fellah, 2023).



Şekil 3.2 : RDG analizindeki etkileşim türlerinin özdeğer ve renk skalası.

Hidrojen adsorpsiyonu çalışmalarında H_2 molekülünün ve metal atomlarının atomik yükleri Doğal Bağ Orbitali (NBO) popülasyon analizinden faydalanılmıştır. Böylece, NBO yüklerin belirlenmesi ile etkileşimlerdeki yük transferi mekanizması ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, metal-kaliksaren yapılarının sensör özelliklerinin incelenmesi için Durum Yoğunluğu (DOS) grafikleri, GaussSum3.0 yazılımı kullanılarak elde edilmiştir (O'Boyle ve diğ, 2008).

Elektron yoğunluğunun düşük ve yüksek olduğu bölgelerin görselleri için Elektrostatik Potansiyel (ESP) haritaları Gaussview6.0 yazılımı kullanılarak oluşturulmuştur (Dennington ve diğ, 2016). Van der Waals yüzeyinin pozitif ve negatif alanları sırasıyla mavi ve kırmızı renkleri tanımlamaktadır (Yu ve diğ, 2018). Elektrostatik potansiyel kırmızı-sarı-yeşil-mavi (kırmızıdan maviye) olmak üzere farklı renkler ile artmaktadır.

Çalışmada kullanılan tüm metal-kaliksaren komplekslerin H_2 molekülü adsorplamış denge geometrilerinin elde edilmesinden sonra, en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği kompleks (DOE için 0,2 – 0,7 eV) için hidrojen depolama kapasitesi hesapları yapılmıştır. Burada, metal-kaliksaren kompleks üzerine ikinci H_2 molekülü için de denge geometrisi hesapları yapılır. Bu hesaplar son eklenen H_2 molekülü, yapıya adsorplanmayıncaya kadar devam eder. Böylece, kaliksaren yapılarının gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi wt% olarak belirlenir. Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır:

$$H_2 \text{ (wt\%)} = \frac{M_{H_2}}{M_{H_2} + M_{kaliksaren}} \times 100 \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte, M_{H_2} hidrojen moleküllerinin, $M_{kaliksaren}$ ise kaliksaren yapılarının kütlelerini ifade etmektedir.

HOMO-LUMO göreselleri ve enerji değerleri (E_{HOMO} ve E_{LUMO}) Gaussview6.0 yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. HOMO ve LUMO enerji değerleriyle ilişkili olarak elektron ilgisi (A) ve iyonizasyon potansiyeli (I) kimyasal sertlik (η), elektronegatiflik (χ), kimyasal potansiyel (μ) değerleri hesaplanacaktır. Bu değerlere, Koopmans teoremine göre aşağıdaki denklemler kullanılarak ulaşılabacaktır (Pearson, 1986):

$$\text{Kimyasal Sertlik}, \eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (3.6)$$

$$\text{Kimyasal Potansiyel}, \mu = -\frac{I+A}{2} \quad (3.7)$$

$$\text{Elektronegatiflik}, \chi = -\mu \quad (3.8)$$

Burada, $I \approx -E_{HOMO}$ ve $A \approx -E_{LUMO}$ enerji değerlerini belirtmektedir. İyonizasyon potansiyeli (I), bir molekülden bir elektron çıkarmak için gereken en düşük enerji seviyesini gösterir. Elektron ilgisi (A), bir molekül gaz halindeyken bir elektron eklenmesi durumunda enerjideki artışı ifade eder. Hem adsorpsiyon öncesi hem de adsorpsiyon sonrası HOMO ve LUMO enerjileri belirlendikten sonra, HOMO-LUMO boşluk enerjilerindeki (E_g) değişimler hesaplanmıştır. E_g hesabı için kullanılacak eşitlik aşağıda verilmektedir:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.9)$$

Literatürde E_g değeri için nanosensörlerin hassasiyetini hesaplamak için iyi bir parametre olduğu vurgulanmaktadır (Fellah, 2019). Ayrıca, E_g ile elektriksel iletkenlik (σ) arasında bir ilişki vardır (Hadipour ve diğ, 2015):

$$\sigma = AT^{3/2} \exp\left[-\frac{E_g}{2\kappa T}\right] \quad (3.10)$$

κ Boltzmann sabiti, A (elektron/ $m^3K^{3/2}$) bir sabit ve T sıcaklıktır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bu formül, elektriksel iletkenliğin E_g değerinin azalmasıyla arttığını belirtmektedir. Elektriksel değişimin miktarını tahmin etmek için sensör tepki faktörü (R) aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$R = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \exp\left[-\frac{E_{g2}-E_{g1}}{2\kappa T}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta E_g}{2\kappa T}\right] \quad (3.11)$$

Burada σ_1 ve σ_2 sırasıyla kaliksaren yapılarının adsorpsiyon öncesi ve sonrası elektriksel iletkenlikleridir. Bir malzemenin adsorpsiyonu, sensörün geçit voltajını etkileyen, bir elektrik sinyali üreten ve kimyasal tanımayaya yardımcı olan iş fonksiyonu

değerini (ϕ) değiştirir (Korotchenkov, 2013; Li ve diğ, 2020). ϕ , bir elektronu Fermi seviyesinden çıkarmak için gereken enerji miktarıdır.

$$\phi = V_{el}(+\infty) - E_F \quad (3.12)$$

E_F , Fermi seviyesi enerjisidir ve $V_{el}(+\infty)$, elektronun malzeme yüzeyinden uzakta bulunan ve sıfır olarak kabul edilen elektrostatik potansiyel enerjisidir. $V_{el}(+\infty) = 0$ ve $\phi - E_F$ 'ye eşittir. Böylece Fermi seviyesi aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$E_F = E_{HOMO} + \frac{E_g}{2} \quad (3.13)$$

Adsorplanan H_2 moleküllerinin desorpsiyon sıcaklığını belirlemek kritik bir faktördür. Çünkü, tekrar kullanılabilen bir hidrojen depolama ortamı oluşturmak için bu önemlidir. Hidrojen molekülünün desorpsiyon sıcaklığını (T_d) belirlemek için aşağıda verilen Van't Hoff denklemi kullanılmıştır (Sathe ve diğ, 2021).

$$T_d = \left(\frac{E_{ads}}{\kappa}\right) \left(\frac{\Delta S}{R} - \ln P\right)^{-1} \quad (3.14)$$

Bu denklemde E_{ads} hidrojen adsorpsiyon enerjisini, R ideal gaz sabitini ve ΔS hidrojen molekülünün gaz halden sıvı hale geçerken meydana gelen entropi değişimini ($75,4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) ifade eder (Lide ve Frederikse, 1995). Denge basıncı (P), 1 ile 5 atm aralığında 0.5 atm artışla alınmıştır.

Çok güçlü etkileşimler desorpsiyonda zorluklara neden olduğundan moleküllerin tespit edilemediği bilinmektedir. Bu da sistemin daha uzun geri kazanım süreleriyle sonuçlanır. Geçiş teorisi, adsorpsiyon enerjisinin önemli ölçüde yüksek olması durumunda çok daha uzun bir geri kazanım süresi öngörmektedir. Bu durumu açıklamak için aşağıdaki denklem kullanılabilir (Eslami ve diğ, 2016):

$$\tau = v_0^{-1} \exp\left[-\frac{\Delta E}{\kappa T}\right] \quad (3.15)$$

Boltzmann sabiti $\sim 8,368 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$ alınmış ve v_0 genellikle $\sim 10^{12} \text{ s}$ olduğu varsayılır (Koettgen ve diğ, 2017).

Gaussian yazılımında kullanılan DFT hesaplamaları için maksimum yer değiştirme için $18 \times 10^{-4} \text{ bohr}$, kök-ortalama-kare (rms) yer değiştirme gradyanları için $12 \times 10^{-4} \text{ radyan}$, maksimum kuvvet için $45 \times 10^{-5} \text{ hartree/bohr}$ ve rms kuvveti için $3 \times 10^{-4} \text{ hartree/radyan}$ yakınsama kriterleri kullanılmıştır. DFT hesaplamalarında yoğunluk matrisindeki rms değişim ve maksimum değişim için uygulanan Öz Tutarlı Alan (SCF) yakınsama kriterleri sırasıyla 1×10^{-8} ve 1×10^{-6} 'dır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında Şekil 3.1’de gösterilen beş kaliks[4]aren türevi (C1, C2, C3, C4 ve C5 olarak isimlendirilmiştir) ve onların metal (Cu, Fe, Ni Zn) kompleksleri modellenerek optimize geometrileri elde edildi. Bu kompleksler oluşturulurken, kaliksaren bileşiklerinin farklı etkileşim bölgeleri dikkate alınarak farklı konfigürasyonlarda hesaplamalar yapıldı. Daha sonra bu yapıların hidrojen adsorpsiyon ve sensor özellikleri DFT hesaplamaları yapılarak incelendi. Hidrojen molekülü ile iyi etkileşime giren yapılar ve konfigürasyonları ortaya çıkarıldı. Adsorpsiyon enerjisi -20 kJ/mol değerinden daha düşük olan yapı üzerinde hidrojen depolama çalışmaları gerçekleştirilerek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi belirlendi. Ayrıca sensör özelliği gösteren yapılar için Pertürbasyon Teorisi Analizi ve Moleküler Dinamik hesapları yapıldı.

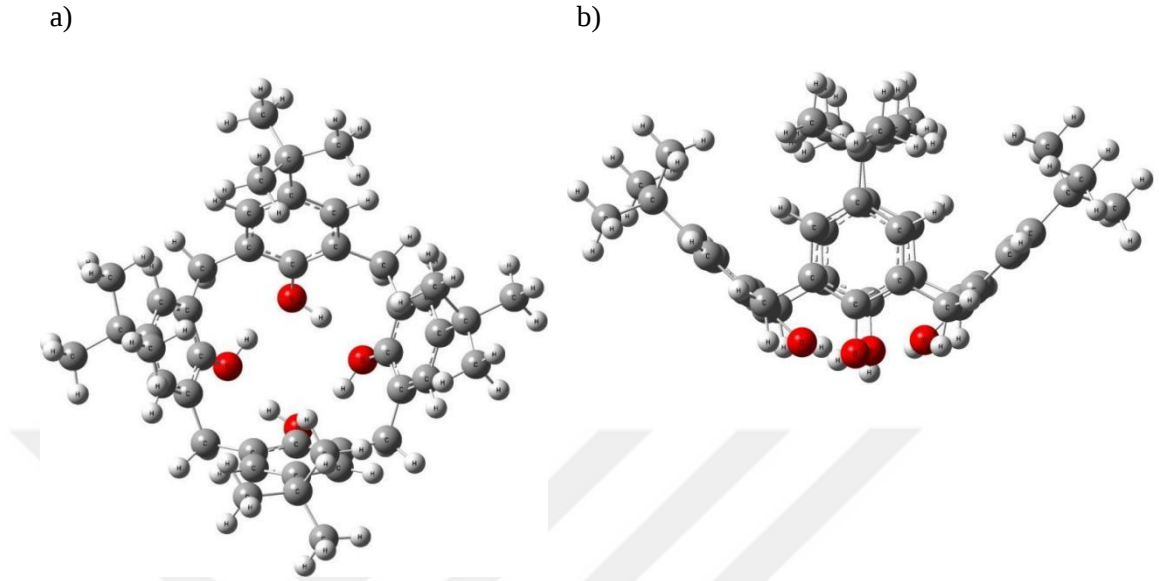
4.1 C1 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları

C1 bileşiği modellenerek önce SM hesapları yapıldı. En kararlı SM belirlendikten sonra optimizasyon ve frekans hesapları yapıldı. Metal komplekslerini oluşturmak için, elde edilen C1 geometrisinde metal atomlarının yapıya nereden yaklaştırılacağı belirlendi. C1 yapısında, hem H₂ adsorpsiyonu hem de metal kompleksi için iki konfigürasyon çalışıldı. Bu konfigürasyonlar, üst kutup bölgesi ve alt kutup bölgesidir. Dolayısıyla hem H₂ molekülü hem de metal atomları, hidrofobik boşluğun üst kısmından ve fenolik hidroksi gruplarının alt kısmından yaklaştırıldı. Sırasıyla bu bölgeleri tanımlamak için “üst” ve “alt” terimleri alt indis olarak kullanılmıştır.

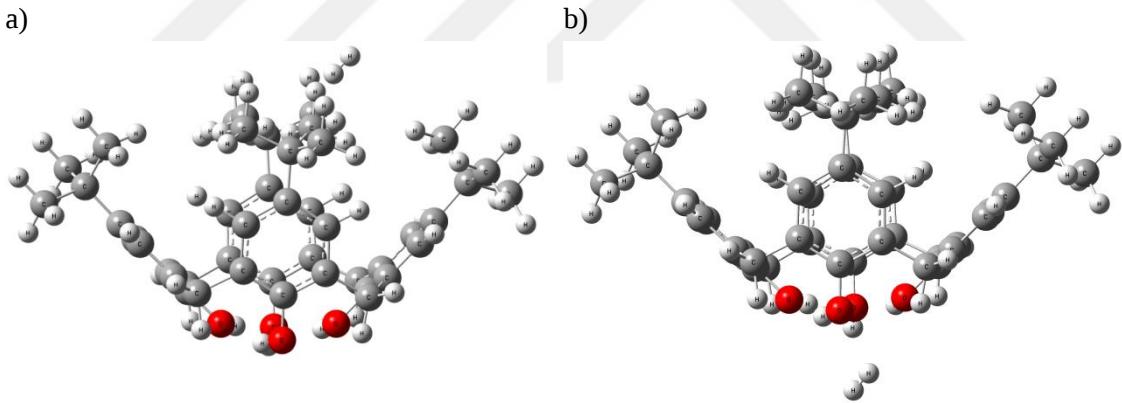
4.1.1 C1 yapısı

C1 yapısının SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının optimize edilmiş geometrisi elde edildi. Şekil 4.1’de C1 yapısının optimize edilmiş geometrisinin görseli verilmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C1

yapısının üst ve alt kısmından H_2 molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrileri elde edildi. Şekil 4.2’de $C1/H_{2\text{üst}}$ ve $C1/H_{2\text{alt}}$ sistemleri gösterilmektedir.



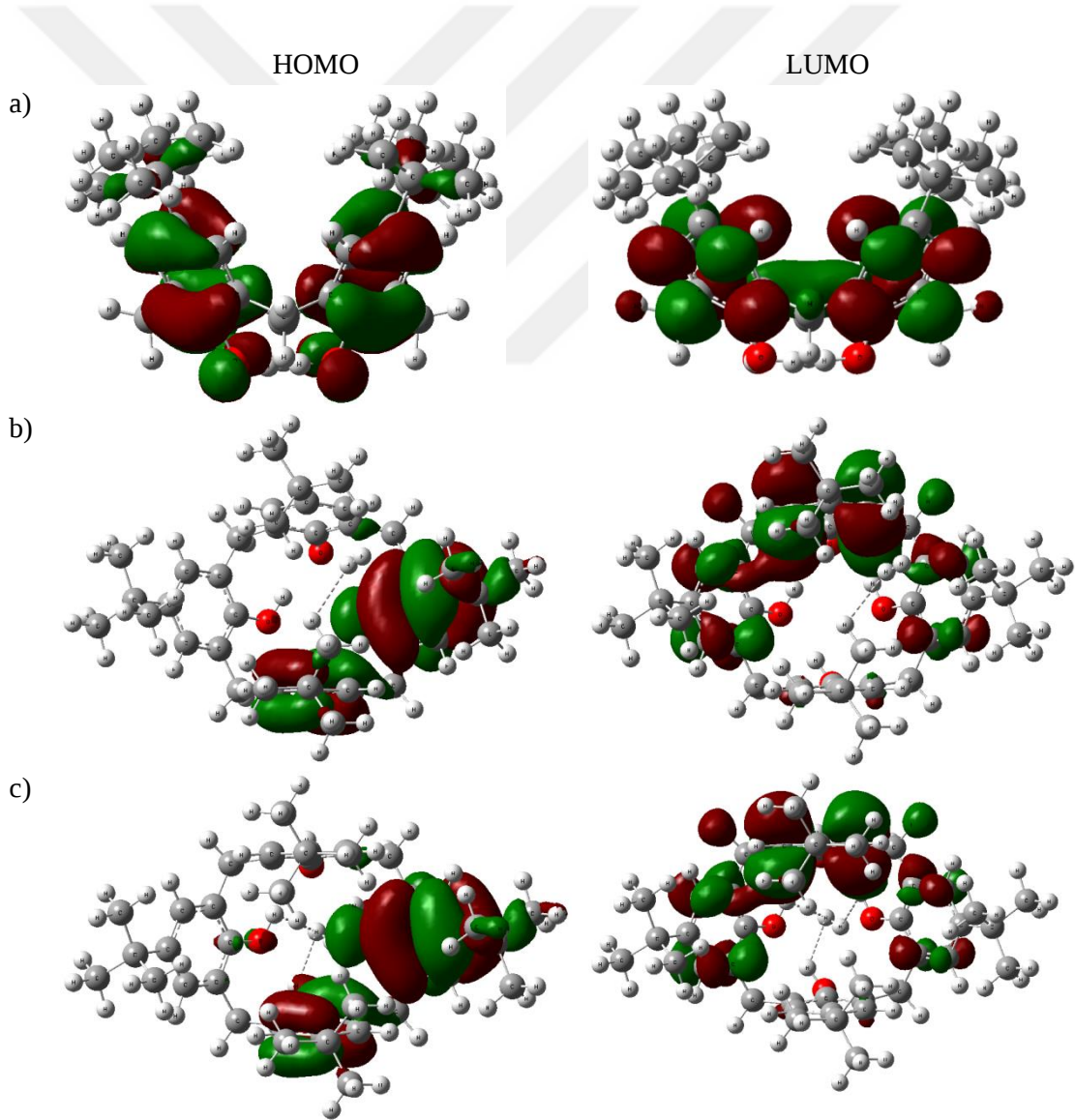
Şekil 4.1 : C1 yapısının optimize geometrisinin a) üstten ve b) yandan gösterimleri.



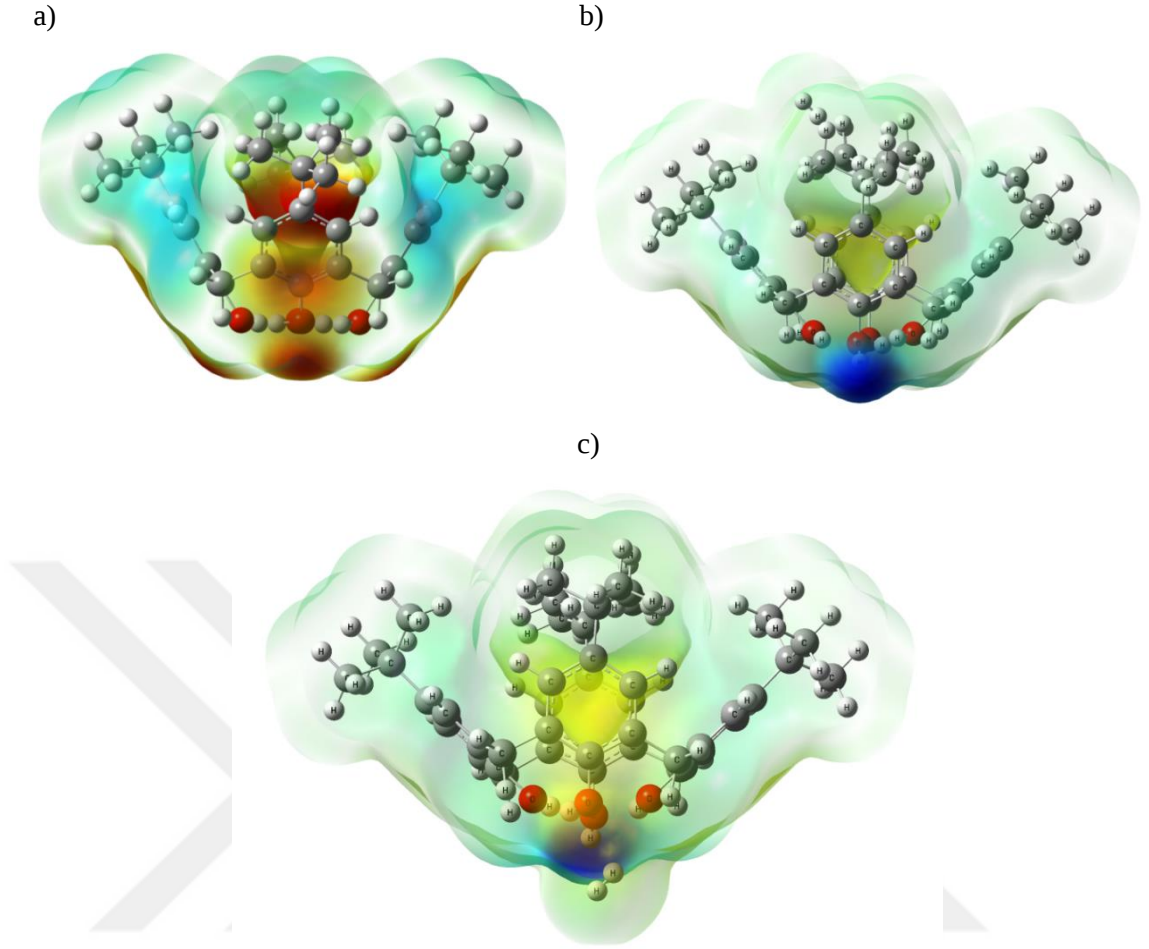
Şekil 4.2 : a) $C1/H_{2\text{üst}}$, b) $C1/H_{2\text{alt}}$ sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.

DFT hesaplamaları sonucunda $C1/H_{2\text{üst}}$ ve $C1/H_{2\text{alt}}$ sistemleri için adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla 68,4 ve 64,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, H_2 molekülünün C1 yapısına adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), $C1/H_{2\text{üst}}$ ve $C1/H_{2\text{alt}}$ sistemleri için sırasıyla -34,2 ve -30,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik yapıdaki bu değişim, elektriksel iletkenliğin arttığını göstermektedir. Dolayısıyla, C1 yapısının H_2 molekülüne karşı bir adsorban malzeme olamayacağı fakat, bir sensör adayı olabileceği ortaya çıkmıştır. Etkileşim sonrasında H_2 molekülünün negatif yüke sahip olması, sensör mekanizmasının yük transferine dayandığını göstermektedir. Şekil 4.3’te C1 yapısının

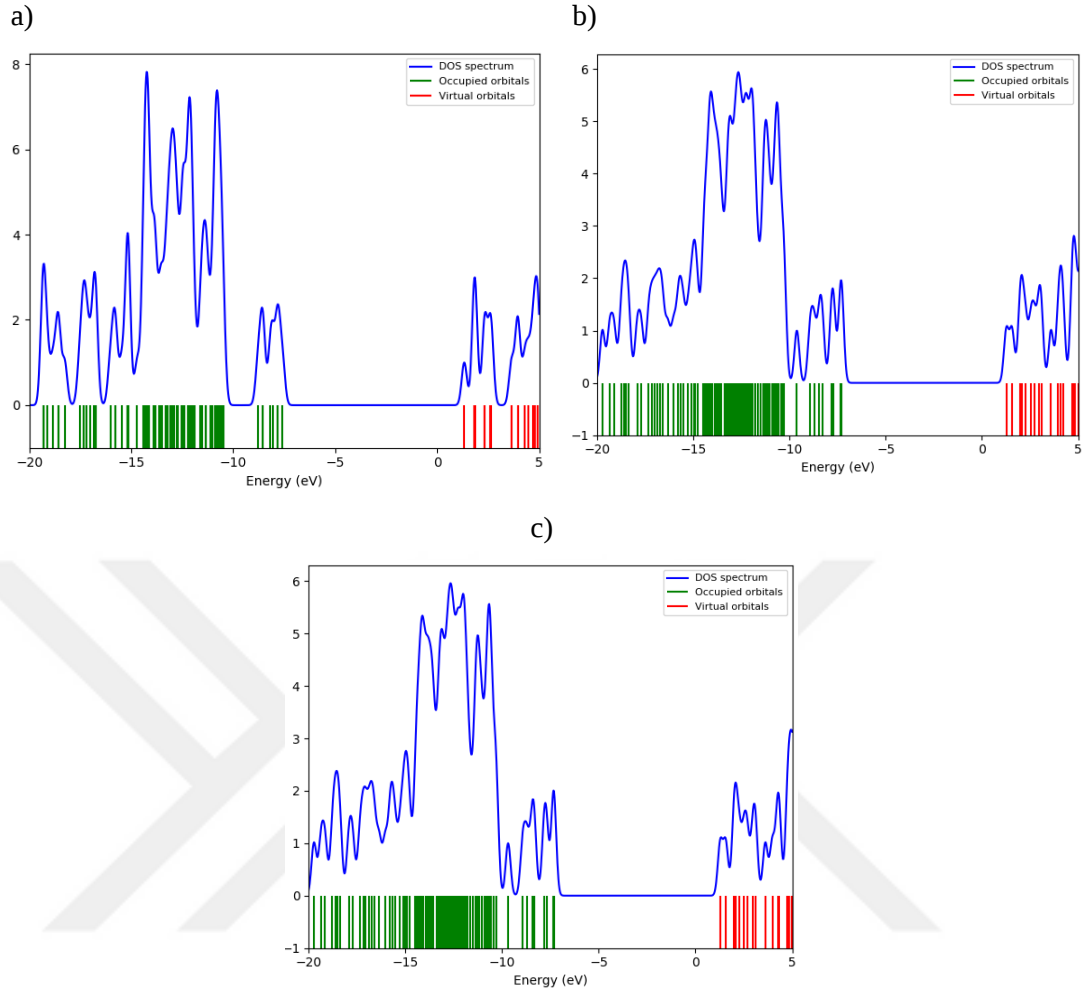
H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, adsorpsiyon öncesi C1 yapısına eşit şekilde dağılmış olan HOMO ve LUMO orbitalleri, etkileşimden sonra yapı içerisinde ayrılmışlardır. H₂ molekülünün HOMO orbitallerine daha yakın olması, etkileşimden sonra elektron alıp negatif yüklü olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.4'te C1 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, C1 yapısının hidrofobik boşluğundaki kırmızıya yakın renklerin H₂ adsorpsiyonu sonrası maviye doğru dönmesi, yapıdaki negatif alanların pozitifte döndüğünü böylece yük transferinin gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Şekil 4.5'te C1 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğundaki azalma görsel olarak anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 : a) C1 yapısının, b) C1/H₂üst ve c) C1/H₂alt sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.4 : a) C1 yapısının, b) C1/H₂^{üst} ve c) C1/H₂^{alt} sistemlerinin ESP gösterimleri. Ayrıca geçmiş yapılan bir çalışmada, C1 yapısındaki metilen köprülerinde bulunan C_{Ar}-C bağ uzunluğu ve C_{Ar}-C-C_{Ar} bağ açısı (C_{Ar} = fenolik birimlerin orto pozisyonundaki karbon), deneysel olarak sırasıyla, 1,51 Å ve 113,9⁰ olarak bildirilmiştir (Sone ve diğ, 1997). Tez kapsamında yapılan bu çalışmada, C1 yapısının optimizasyon ve frekans hesabı yapıldıktan sonra elde edilen optimize geometrilere göre teorik olarak C_{Ar}-C bağ uzunluğu ve C_{Ar}-C-C_{Ar} bağ açısı sırasıyla, 1,52 Å ve 113,7⁰ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre, WB97XD hibrit metodunun deneysel verilerle ne kadar uyumlu sonuçlar verebildiği ortaya çıkmıştır.

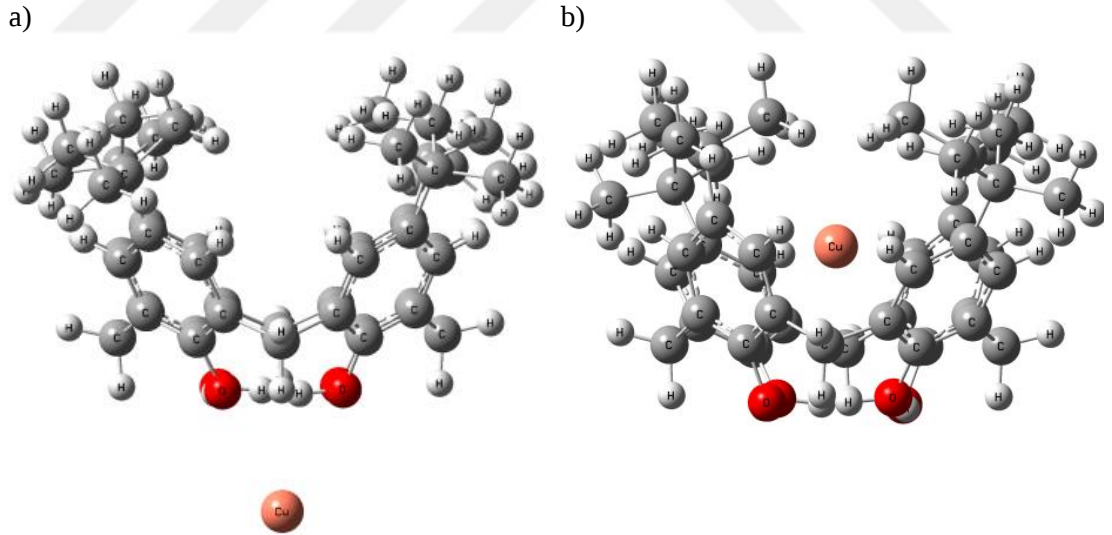


Şekil 4.5 : a) C1 yapısının, b) C1/H₂üst ve c) C1/H₂alt sistemlerinin DOS gösterimleri.

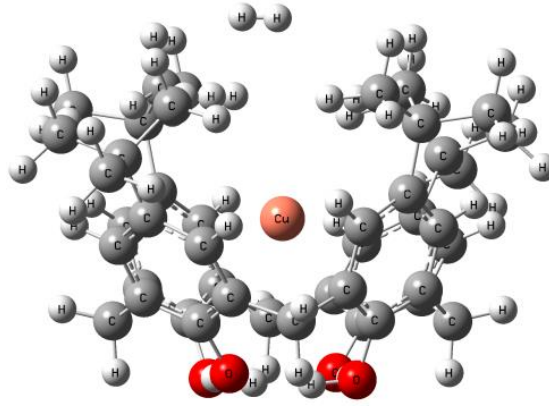
4.1.2 C1-Cu kompleks yapısı

C1-Cu kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri doublet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.6’da C1-Cu_{alt} ve C1-Cu_{üst} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 57,0 kJ/mol farkla C1-Cu_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C1-Cu_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -597,0 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C1-Cu_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.7’de C1-Cu_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C1-Cu_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 3,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C1-Cu_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki

değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla -2,1 ve 4,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C1-Cu_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C1-Cu_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.8’de C1-Cu_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında önemli bir değişim olmaması etkileşimin iyi olmadığını göstermektedir. Şekil 4.9’da C1-Cu_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.10’da C1-Cu_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO HOMO orbitalleri ve β MO LUMO orbitalleri metal atomu etrafında yer almaktadır. Diğer orbitaller ise yapı aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası özellikle H₂ molekülü etrafında değişiklik olmaması, elektronik özelliklerde bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır.

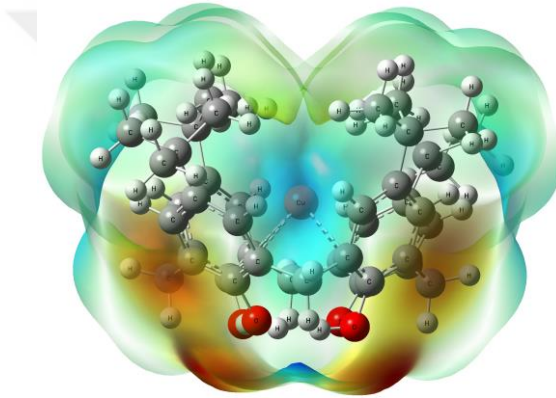


Şekil 4.6 : a) C1-Cu_{alt} ve b) C1-Cu_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

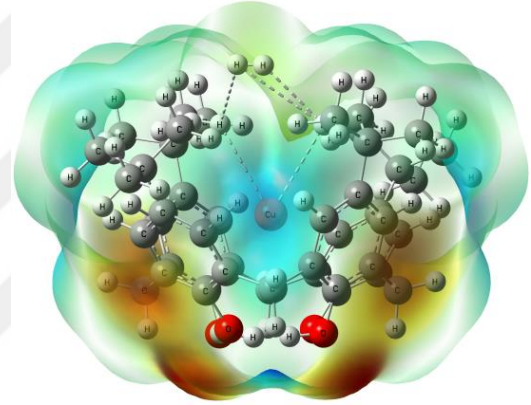


Şekil 4.7 : C1-Cu^I/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

a)

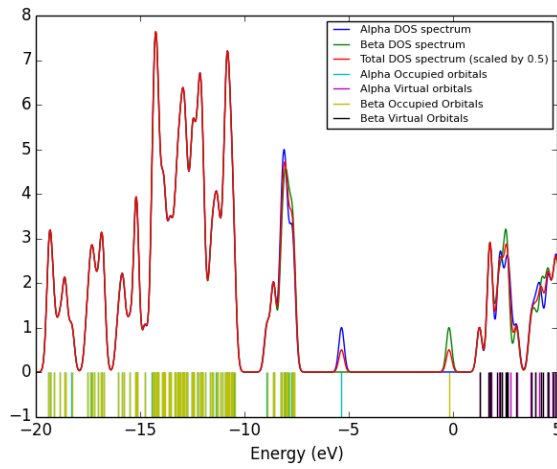


b)

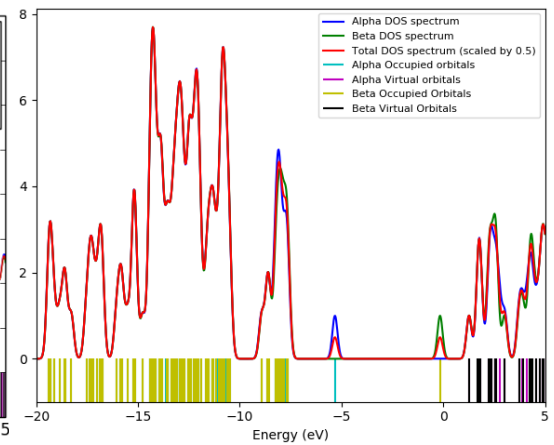


Şekil 4.8 : a) C1-Cu^I kompleksinin ve b) C1-Cu^I/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

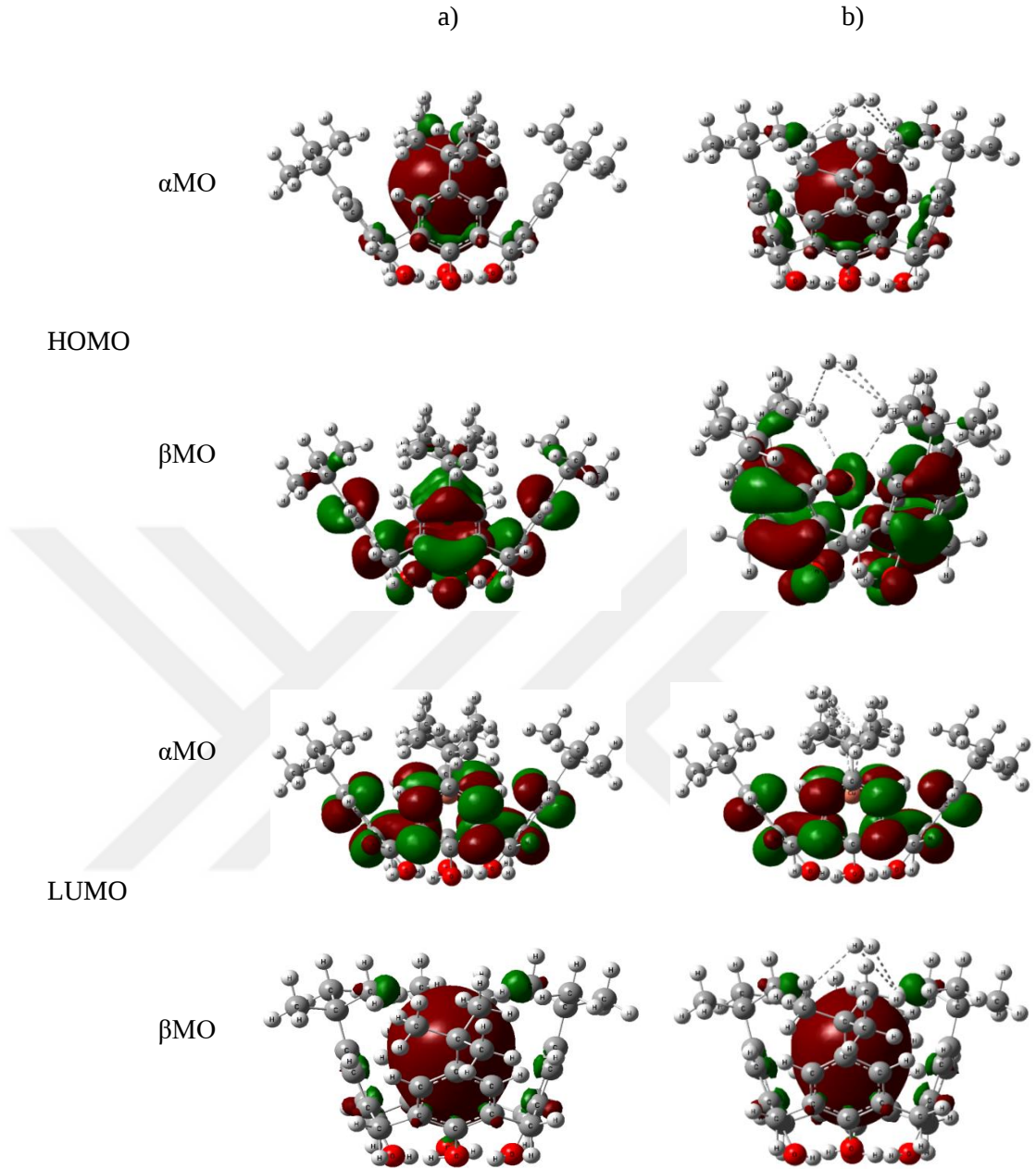
a)



b)



Şekil 4.9 : a) C1-Cu^I kompleksinin ve b) C1-Cu^I/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

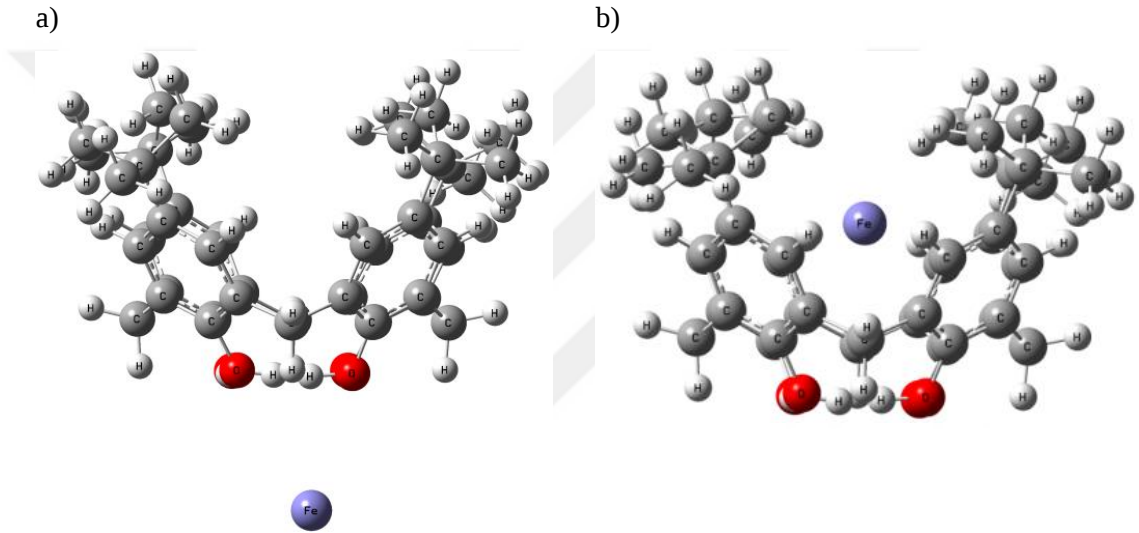


Şekil 4.10 : a) C1-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C1-Cu_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

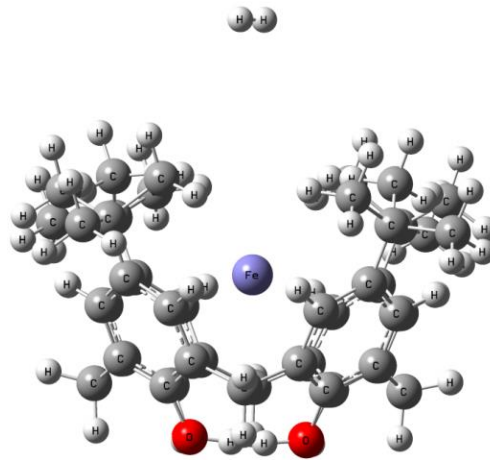
4.1.3 C1-Fe kompleks yapısı

C1-Fe kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri quintet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.11’de C1-Fe_{alt} ve C1-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 50,0 kJ/mol farkla C1-Fe_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C1-Fe_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -86,6 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize

edilmiş geometrisi elde edilen C1-Fe_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.12’de C1-Fe_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C1-Fe_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -7,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C1-Fe_{üst} kompleksine adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 1,0 ve -0,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C1-Fe_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir.

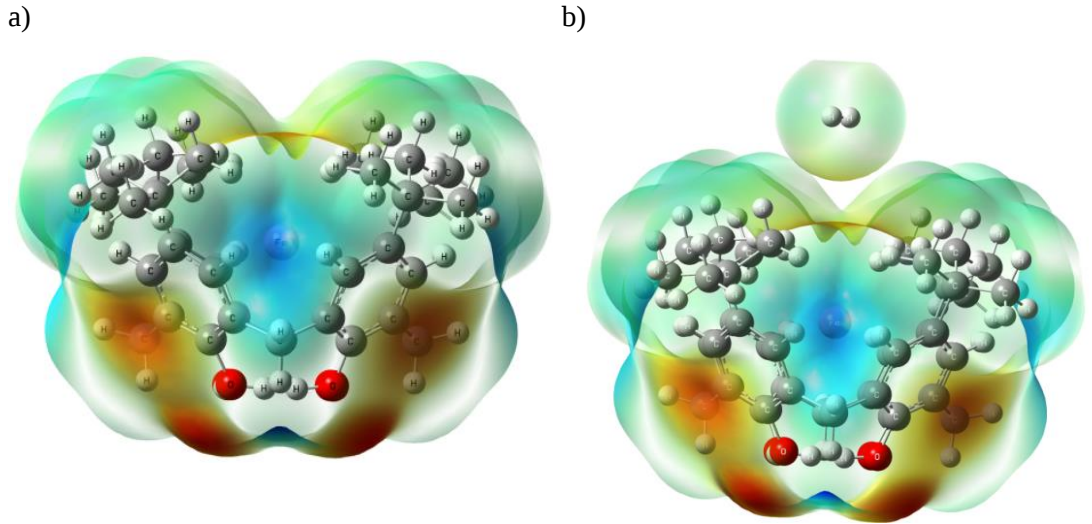


Şekil 4.11 : a) C1-Fe_{alt} ve b) C1-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

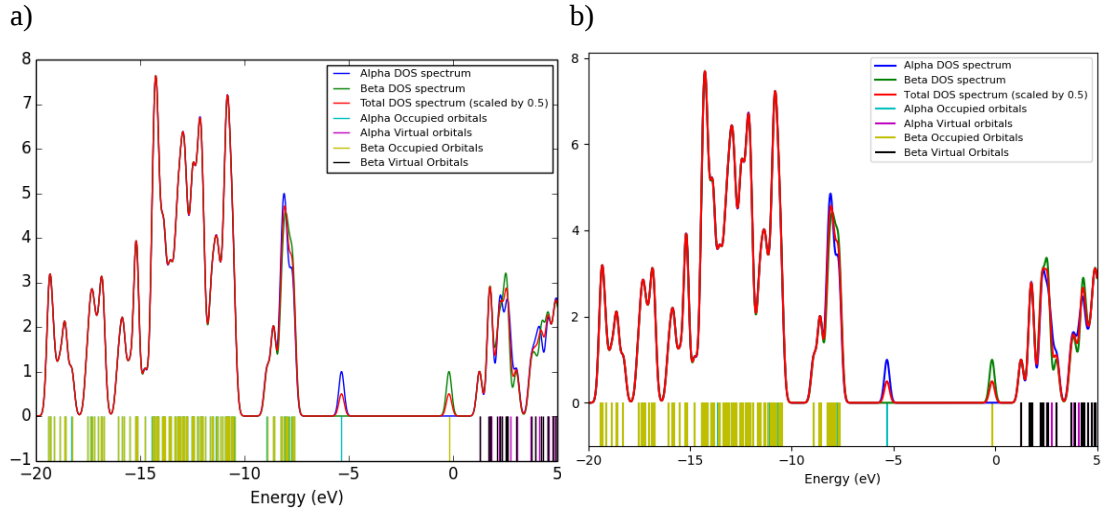


Şekil 4.12 : C1-Fe_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

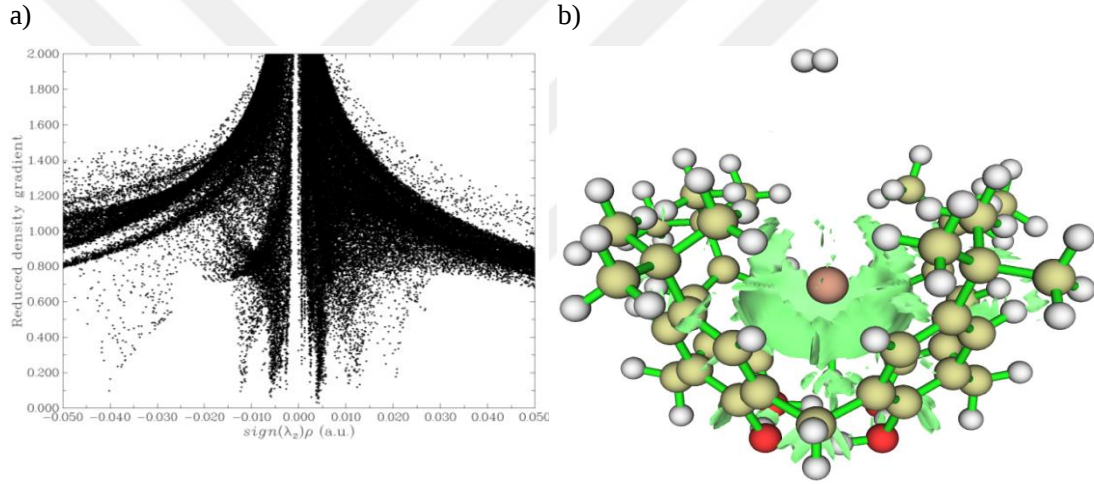
Etkileşim sonrasında H_2 molekülü ile C1-Fe_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.13'te C1-Fe_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H_2 molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin iyi olmadığını ve yük değişiminin çok fazla olmadığını göstermektedir. Şekil 4.14'te C1-Fe_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.15'te C1-Fe_{üst} kompleksinin H_2 adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG'lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu belirtmektedir. Şekil 4.16'da C1-Fe_{üst} kompleksinin H_2 molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO ve β MO HOMO orbitalleri ve β MO LUMO orbitalleri metal atomu etrafında yer almaktadır. α MO LUMO orbitaller ise yapının aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası özellikle H_2 molekülü etrafında değişiklik olmaması, elektronik özelliklerde bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır.



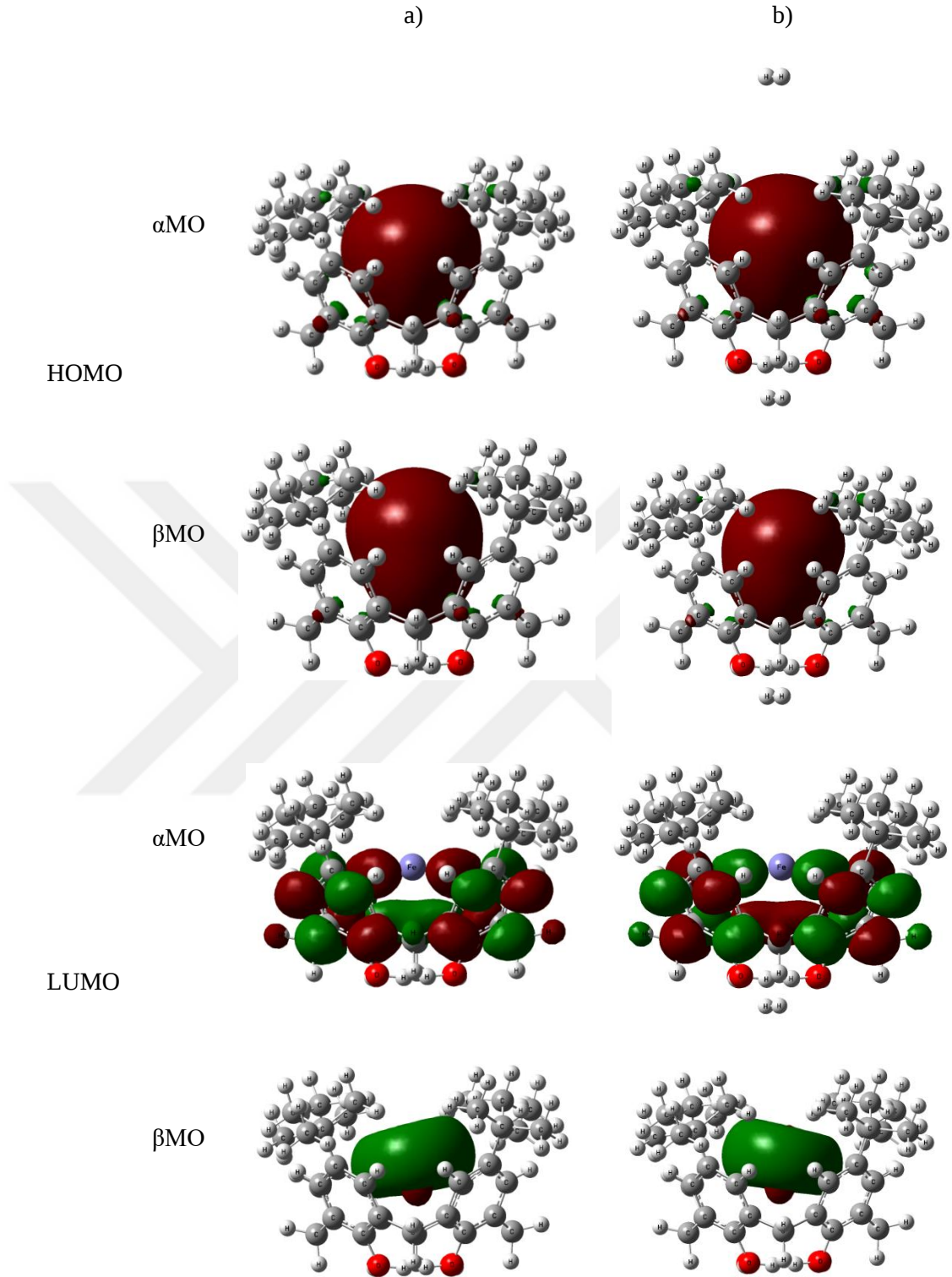
Şekil 4.13 : a) C1-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C1-Fe_{üst}/ H_2 sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.14 : a) C1-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C1-Fe_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.



Şekil 4.15 : C1-Fe_{üst}/H₂ sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.

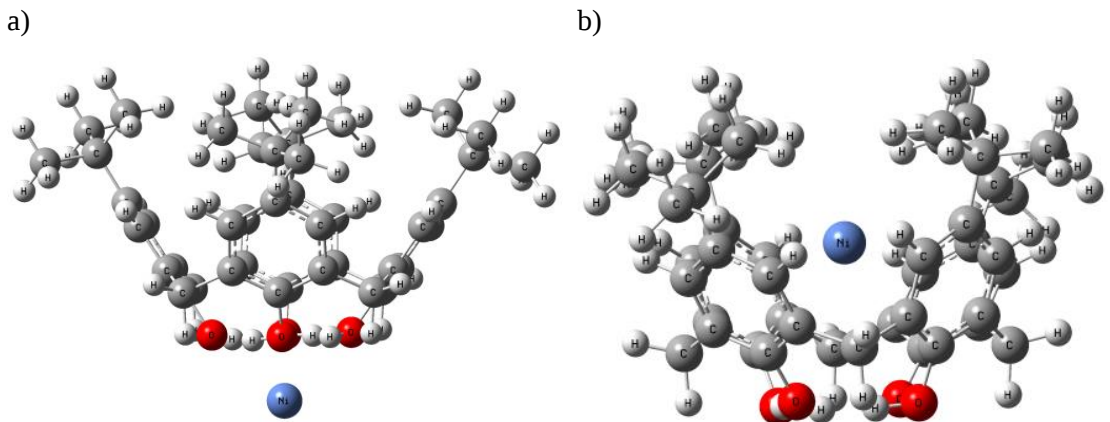


Şekil 4.16 : a) C1-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C1-Fe_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

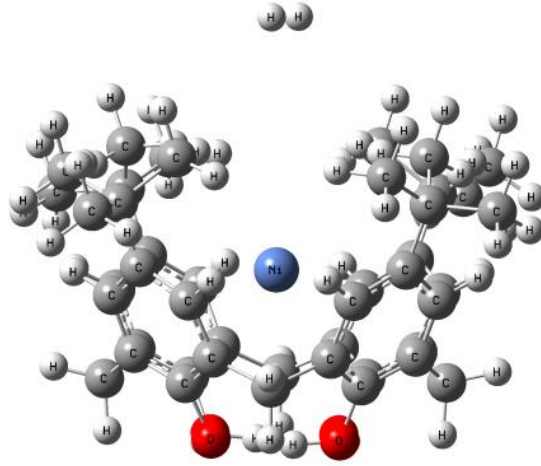
4.1.4 C1-Ni kompleks yapısı

C1-Ni kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri triplet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının

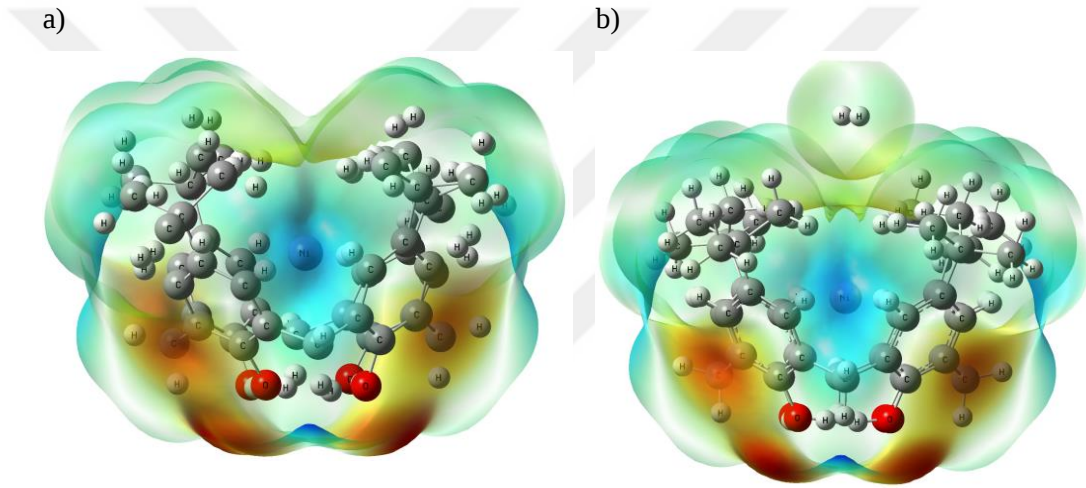
farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.17’de C1-Ni_{alt} ve C1-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 32,6 kJ/mol farkla C1-Ni_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C1-Ni_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -357,1 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C1-Ni_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.18’de C1-Ni_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C1-Ni_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -2,0 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C1-Ni_{üst} kompleksine adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 10,1 ve -18,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C1-Ni_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olabileceğini göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C1-Ni_{üst} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.19’da C1-Ni_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını ve yük değişiminin çok fazla olmadığını göstermektedir. Şekil 4.20’de C1-Ni_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, β MO orbitallerinde bir miktar azalma ve α MO orbitallerinde ise bir miktar artış olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17 : a) C1-Ni_{alt} ve b) C1-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

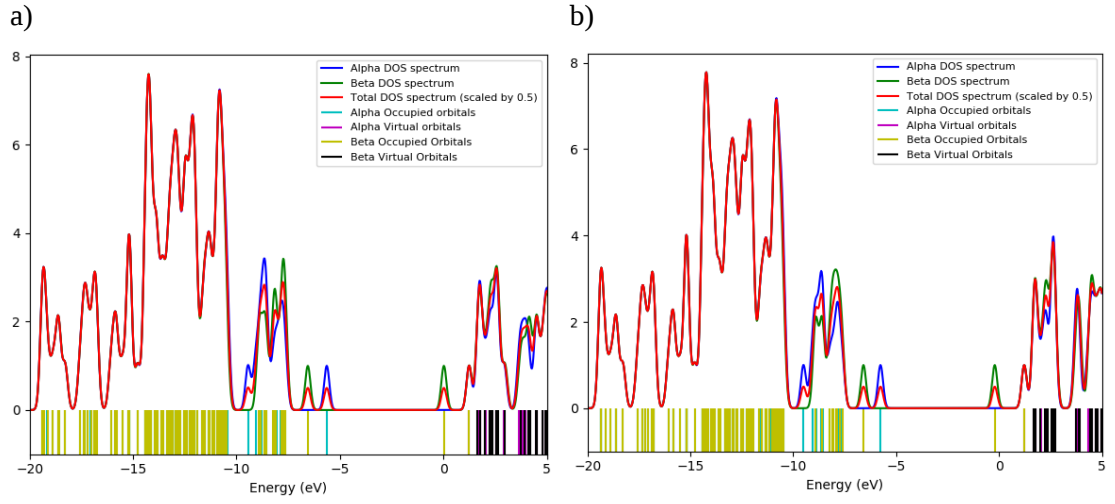


Şekil 4.18 : C1-Ni^{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

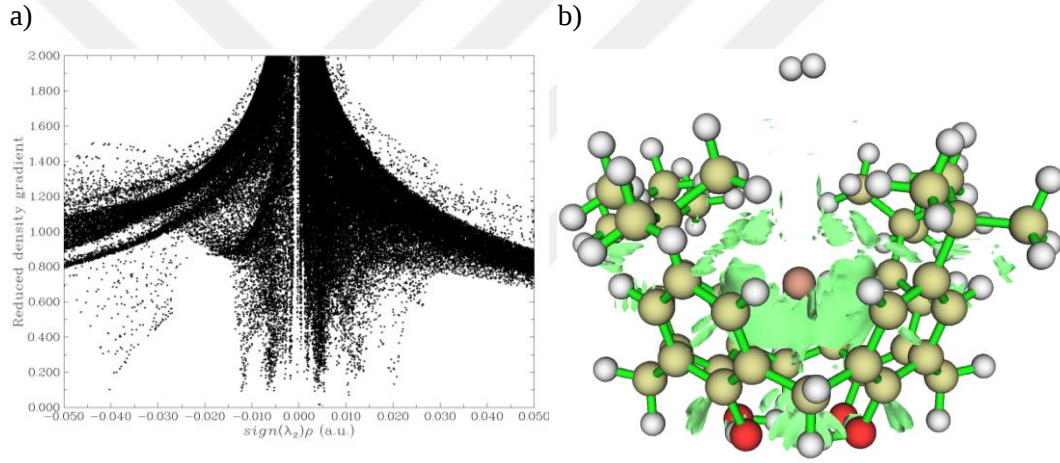


Şekil 4.19 : a) C1-Ni^{üst} kompleksinin ve b) C1-Ni^{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

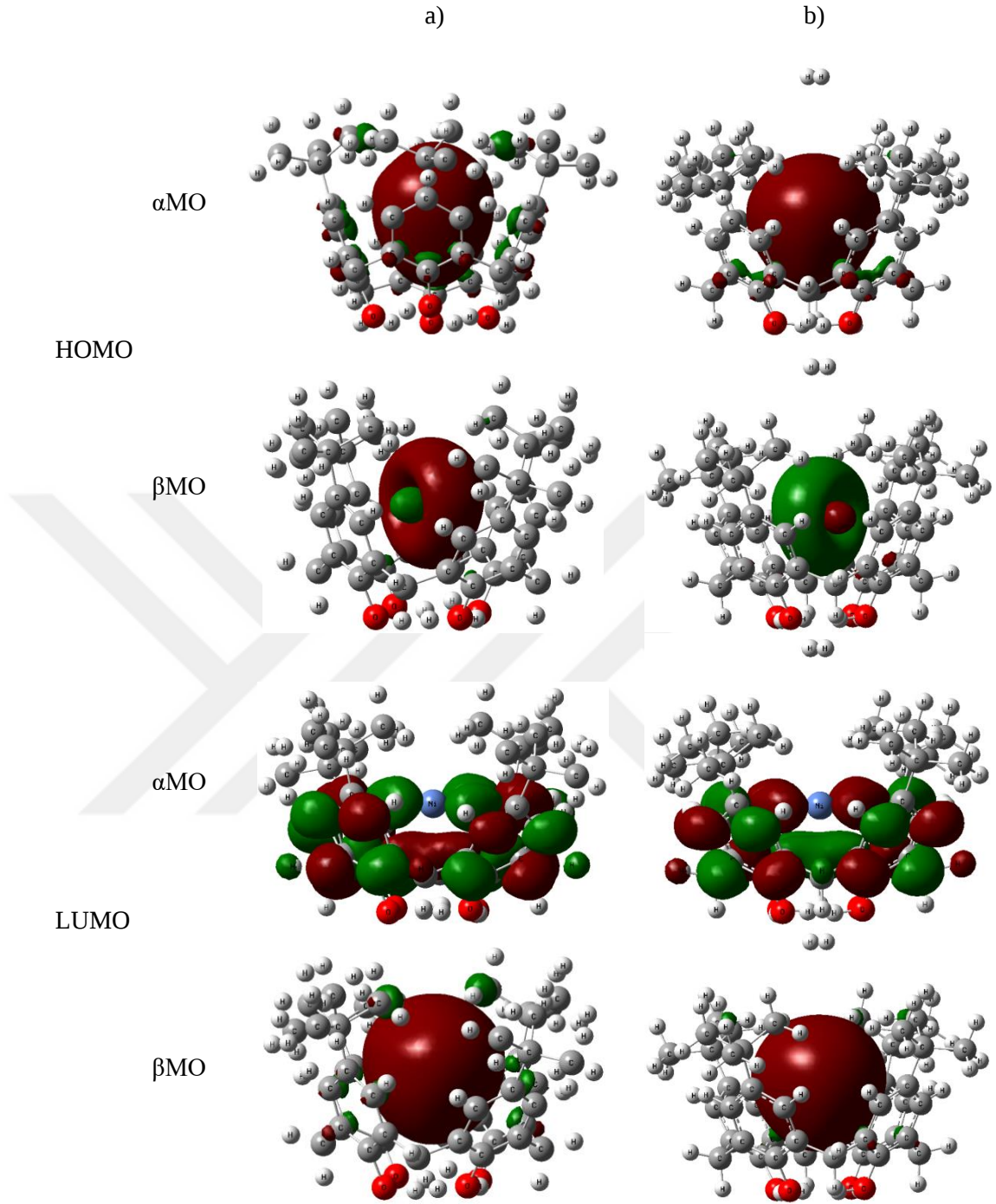
Şekil 4.21’de C1-Ni^{üst} kompleksinin H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG’lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir. Şekil 4.22’de C1-Ni^{üst} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO LUMO orbitalleri yapıdaki aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. Diğer orbitaller metal atomu etrafında yer almaktadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası özellikle H₂ molekülü etrafında değişiklik olmaması, etkileşimin elektronik özelliklerinde önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır.



Şekil 4.20 : a) C1-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C1-Ni_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.



Şekil 4.21 : Ni_{üst}/H₂ sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.

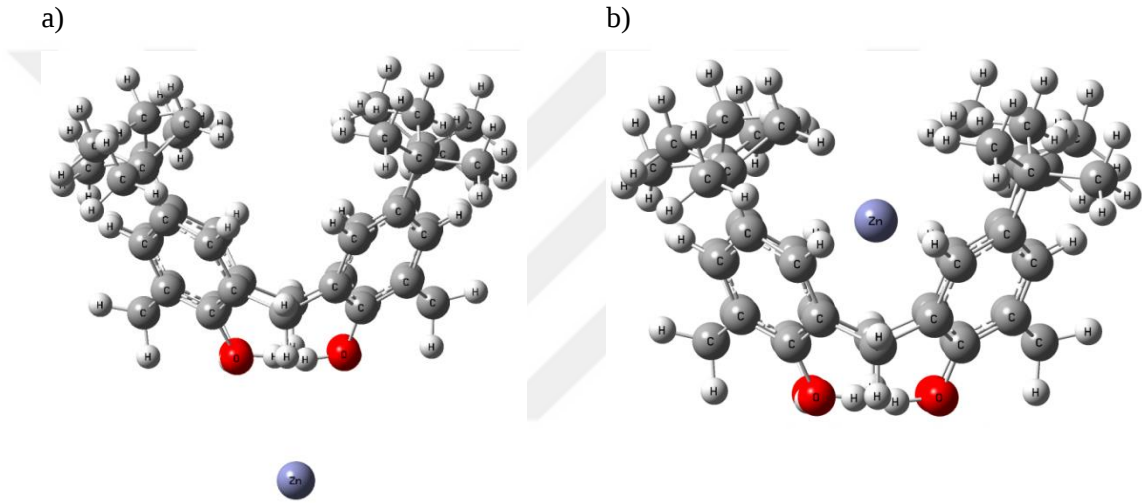


Şekil 4.22 : a) C1-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C1-Ni_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

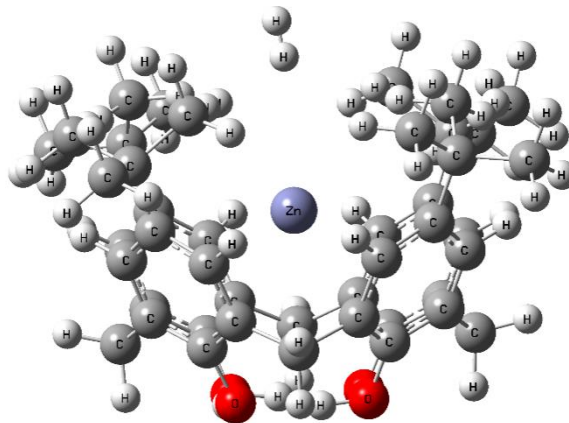
4.1.5 C1-Zn kompleks yapısı

C1-Zn kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.23'te C1-Zn_{alt} ve C1-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri

verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 26,9 kJ/mol farkla C1-Zn_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C1-Zn_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi 16,0 kJ/mol olarak hesaplandı. Dolayısıyla bu kompleksin oluşması için bir miktar enerji verilmesi gerekmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C1-Zn_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.24'te C1-Zn_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C1-Zn_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 0,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C1-Zn_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir.

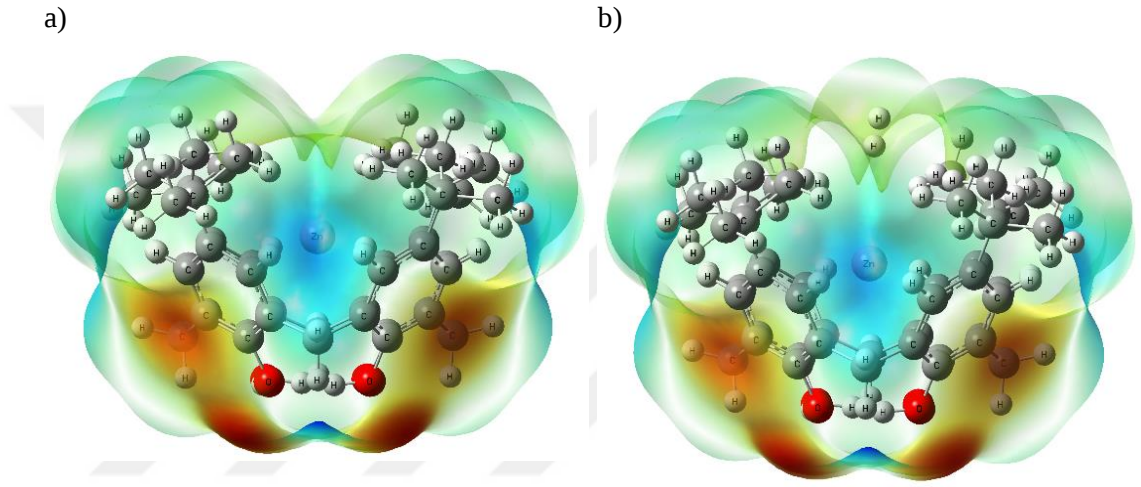


Şekil 4.23 : a) C1-Zn_{alt} ve b) C1-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

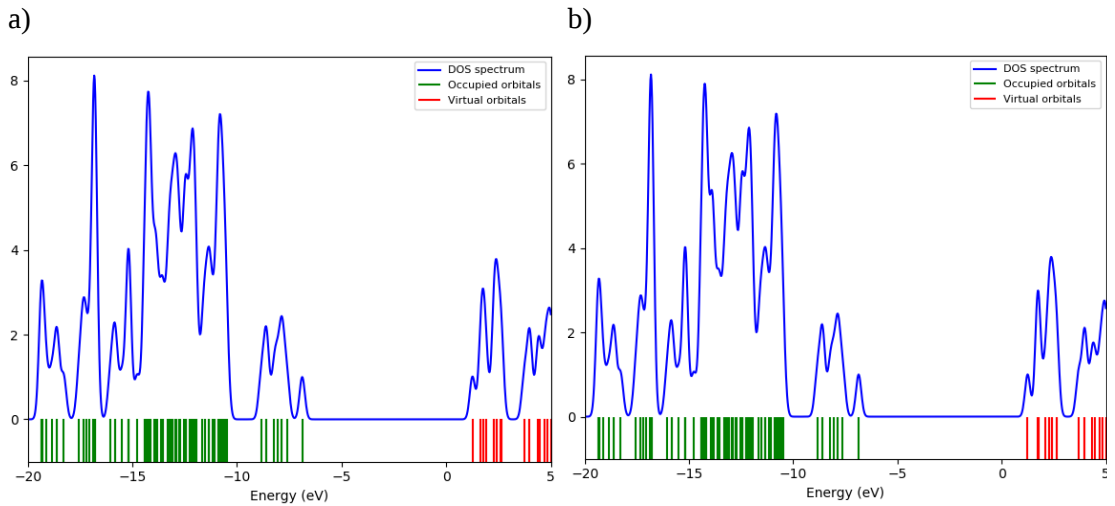


Şekil 4.24 : C1-Zn_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), -2,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C1-Zn_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C1-Zn_{üst} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.25'te C1-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını göstermektedir.

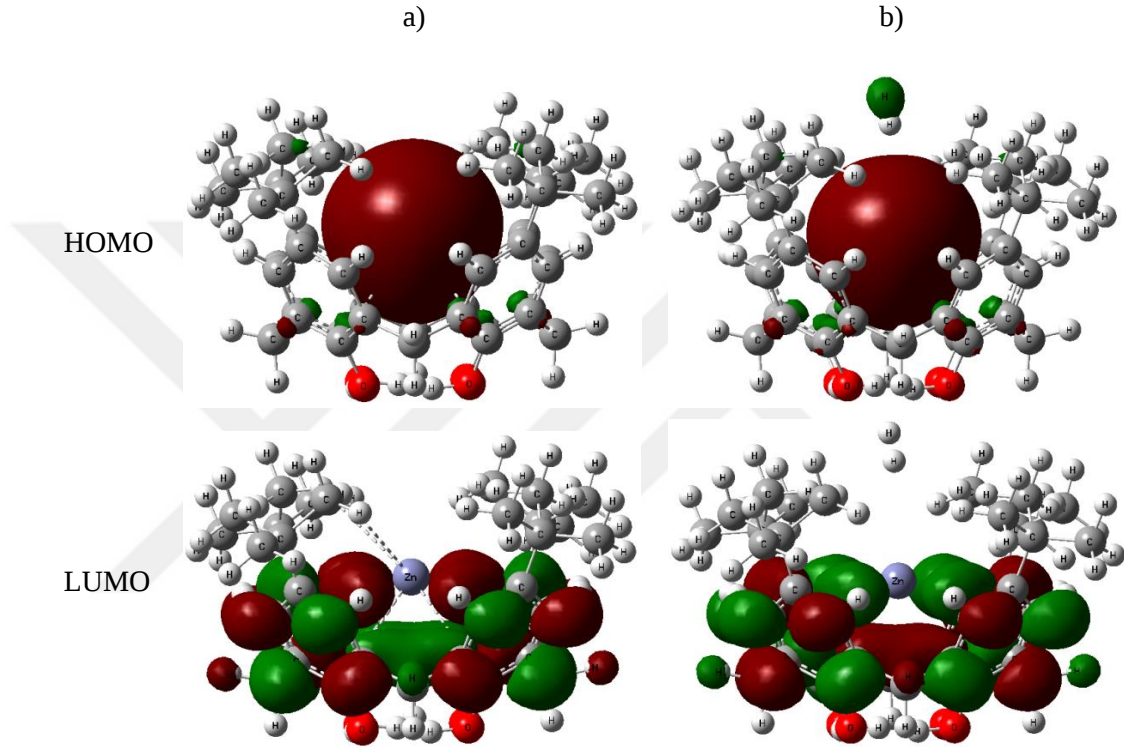


Şekil 4.25 : a) C1-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C1-Zn_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.26 : a) C1-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C1-Zn_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

Şekil 4.26’da C1-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda görülebilir bir değişim olmadığı görülmektedir. Şekil 4.27’de C1-Zn_{üst} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, LUMO orbitalleri yapıdaki aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. HOMO orbitalleri ise metal atomu etrafında ve H₂ molekülü etrafında yer almaktadır.



Şekil 4.27 : a) C1-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C1-Zn_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

4.1.6 C1 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri

C1 yapısı ve metal kompleksleri DFT hesaplamalarıyla modellenerek hidrojen adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildikten sonra, yapılan analizler ve hesaplanan parametrelerin sonuçları irdelenmiştir. Çizelge 4.1’de, yapıların hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri listelenmiştir. Buna göre, C1-Fe_{üst} ve C1-Ni_{üst} komplekslerinin enerji değerleri negatif değer olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu kompleksler adsorban malzeme adayı olarak söylenebilir. Fakat, bu komplekslerin adsorpsiyon enerji değerleri DOE’nin belirttiği -20,0 kJ/mol’den daha düşük olmadığı için hidrojen depolama malzemeleri olarak kullanılamazlar. Çizelge 4.2’de, yapıların elektronik özellikleri listelenmektedir. En fazla E_g değeri değişimine

sahip olan yapı saf C1 yapısıdır. Bu yapının iş fonksiyonundaki değişimi %3,6'dır. Sensör tepki faktörü ise 950,8'dir. Fakat yüzdesel olarak E_g değişimi %4,0'dır.

Çizelge 4.1 : C1 yapısının ve metal komplekslerinin H_2 adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler kJ/mol birimindedir).

Yapı	ΔE	ΔH
C1/ $H_{2üst}$	68,4	65,9
C1/ H_{2alt}	64,9	62,5
C1-Cu $_{üst}$ / H_2	3,1	0,6
C1-Fe $_{üst}$ / H_2	-7,5	-10,0
C1-Ni $_{üst}$ / H_2	-2,0	-4,4
C1-Zn $_{üst}$ / H_2	0,7	-1,7

Çizelge 4.2 : C1 yapısının ve metal komplekslerinin H_2 molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerji değerleri kJ/mol birimindedir).

Yapı	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	ΔE_g	$\Phi\%$	R
C1	-731,9	128,4	860,3			
C1/ $H_{2üst}$	-703,9	122,2	826,1	-34,2	-3,6	950,8
C1/ H_{2alt}	-706,2	123,5	829,7	-30,6	-3,4	462,0
C1-Cu $_{üst}$	αMO -515,7	121,7	637,4			
	βMO -734,7	-18,8	715,9			
C1-Cu $_{üst}$ / H_2	αMO -513,4	121,9	635,3	-2,1	-0,6	1,5
	βMO -735,1	-15,1	720,0	4,1	-0,4	0,4
C1-Fe $_{üst}$	αMO -599,2	116,8	716,0			
	βMO -589,2	20,3	609,5			
C1-Fe $_{üst}$ / H_2	αMO -600,3	116,6	716,9	1,0	0,3	0,8
	βMO -590,3	19,0	609,4	-0,1	0,4	1,0
C1-Ni $_{üst}$	αMO -543,7	119,9	663,6			
	βMO -632,0	2,4	634,4			
C1-Ni $_{üst}$ / H_2	αMO -555,6	118,1	673,7	10,1	3,2	0,1
	βMO -635,4	-19,9	615,5	-18,9	4,1	44,2
C1-Zn $_{üst}$	-663,9	121,0	784,9			
C1-Zn $_{üst}$ / H_2	-661,9	120,3	782,2	-2,6	-0,2	1,7

Çizelge 4.3'te, yapıların adsorpsiyon öncesi ve sonrası kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektronegatiflik değerleri listelenmektedir. Buna göre, yapıların yapısal kararlılığında ve reaktivitesinde önemli bir değişim olmamıştır. Sadece C1 yapısında belirgin değişimler vardır. C1 yapısı daha yumuşak bir hale gelmiştir ve elektronegatifliği azalmıştır. Çizelge 4.4'te komplekslerdeki metal atomların atomik yükleri ve adsorplanan hidrojen molekülünün toplam yükleri listelenmektedir. Yük değerleri oldukça küçük olmakla birlikte H_2 molekülü yalnızca C1 yapısıyla olan etkileşimde elektron alarak negatif yüklü hale gelmiştir. Komplekslerle olan etkileşimi sonucunda H_2 molekülü, elektron vererek pozitif yüklü hale gelmiştir. Tüm metal atomları ise etkileşim sonrasında daha negatif yüklü hale gelerek elektron almıştır. Böylece etkileşimlerde yük transferi olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 : C1 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşimlerindeki yapısal parametreler (verilen değerler kJ/mol birimindedir).

Yapı		Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektronegativite (χ)
C1		430,2	-301,7	301,7
C1/H ₂ üst		413,1	-290,8	290,8
C1/H ₂ alt		414,9	-291,3	291,3
C1-Cu _{üst}	αMO	318,7	-197,0	197,0
	βMO	357,9	-376,7	376,7
C1-Cu _{üst} /H ₂	αMO	317,6	-195,7	195,7
	βMO	360,0	-375,1	375,1
C1-Fe _{üst}	αMO	358,0	-241,2	241,2
	βMO	304,7	-284,5	284,5
C1-Fe _{üst} /H ₂	αMO	358,5	-241,9	241,9
	βMO	304,7	-285,6	285,6
C1-Ni _{üst}	αMO	331,8	-211,9	211,9
	βMO	317,2	-314,8	314,8
C1-Ni _{üst} /H ₂	αMO	336,8	-218,7	218,7
	βMO	307,7	-327,6	327,6
C1-Zn _{üst}		392,4	-271,5	271,5
C1-Zn _{üst} /H ₂		391,1	-270,8	270,8

Çizelge 4.4 : Yapılardaki metal atomlarının ve H₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler e birimindedir).

Yapı	Metal atomu yükü	H ₂ molekülü toplam yükü
C1/H ₂ üst	-	-0,001
C1/H ₂ alt	-	-0,005
C1-Cu _{üst}	-0,181	-
C1-Cu _{üst} /H ₂	-0,198	+0,008
C1-Fe _{üst}	-0,151	-
C1-Fe _{üst} /H ₂	-0,156	+0,002
C1-Ni _{üst}	-0,176	-
C1-Ni _{üst} /H ₂	-0,180	+0,004
C1-Zn _{üst}	-0,116	-
C1-Zn _{üst} /H ₂	-0,141	+0,006

4.2 C2 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algilama Çalışmaları

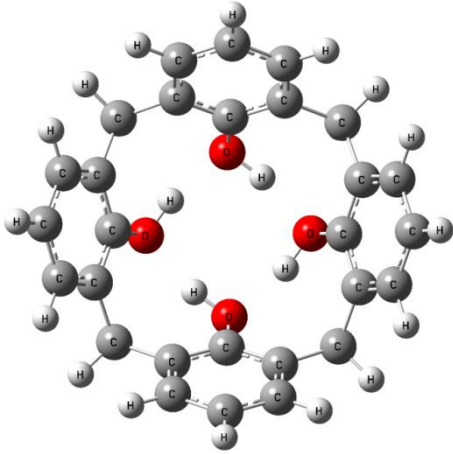
C2 bileşiği modellenerek önce SM hesapları yapıldı. En kararlı SM belirlendikten sonra optmizasyon ve frekans hesapları yapıldı. Metal komplekslerini oluşturmak için, elde edilen C2 geometrisinde metal atomlarının yapıya nereden yaklaştırılacağı belirlendi. C2 yapısında, hem H₂ adsorpsiyonu hem de metal kompleksi için iki konfigürasyon çalışıldı. Bu konfigürasyonlar, üst kutup bölgesi ve alt kutup bölgesidir.

Dolayısıyla hem H₂ molekülü hem de metal atomları, hidrofobik boşluğun üst kısmından ve fenolik hidroksi gruplarının alt kısmından yaklaştırıldı. Sırasıyla bu bölgeleri tanımlamak için “üst” ve “alt” terimleri alt indis olarak kullanılmıştır.

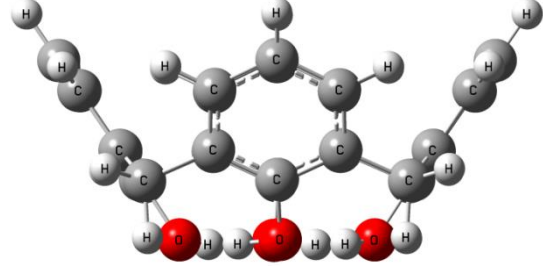
4.2.1 C2 yapısı

C2 yapısının SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının optimize edilmiş geometrisi elde edildi. Şekil 4.28’de C2 yapısının optimize geometrisinin görseli verilmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C2 yapısının üst ve alt kısmından H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrileri elde edildi. Şekil 4.30’da C2/H₂^{üst} ve C2/H₂^{alt} sistemleri gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C2/H₂^{üst} ve C2/H₂^{alt} sistemleri için adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla -10,3 ve 2,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, H₂ molekülünün C2 yapısına üst kısımdan adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), C2/H₂^{üst} ve C2/H₂^{alt} sistemleri için sırasıyla -10,0 ve -8,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik yapısındaki bu değişim, Denklem 3.10’a göre elektriksel iletkenliğin arttığını göstermektedir. Dolayısıyla, C2 yapısının H₂ molekülüne karşı hem bir adsorban malzeme olabileceği hem de bir sensör adayı olabileceği ortaya çıkmıştır. Etkileşim sonrasında H₂ molekülünün negatif yüke sahip olması, sensör mekanizmasının yük transferine dayandığını göstermektedir. Şekil 4.30’da C2 yapısının H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, adsorpsiyon öncesi C2 yapısına eşit şekilde dağılmış olan HOMO ve LUMO orbitalleri, etkileşimden sonra yapı içerisinde ayrılmışlardır. Şekil 4.31’de C2 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, C2 yapısının hidrofobik boşluğundaki kırmızıya yakın renklerin H₂ adsorpsiyonu sonrası maviye doğru dönmesi, yapıdaki negatif alanların pozitifte döndüğünü böylece yük transferinin gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Şekil 4.32’de C2 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğundaki azalma görsel olarak anlaşılmaktadır. Şekil 4.33 ve 4.34’te C2 yapısının H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG’lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.

a)

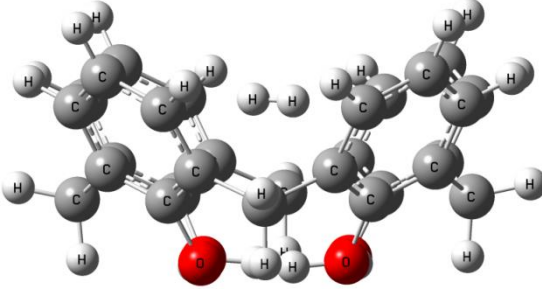


b)

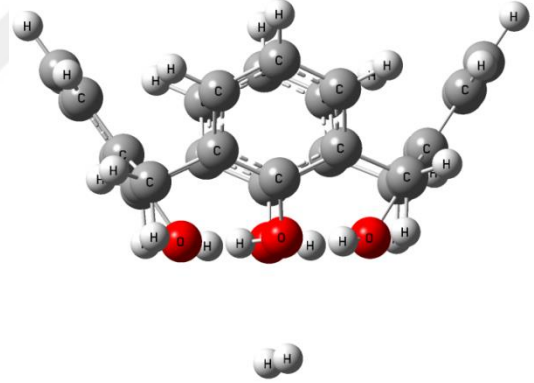


Şekil 4.28 : C2 yapısının optimize geometrisinin a) üstten ve b) yandan gösterimleri.

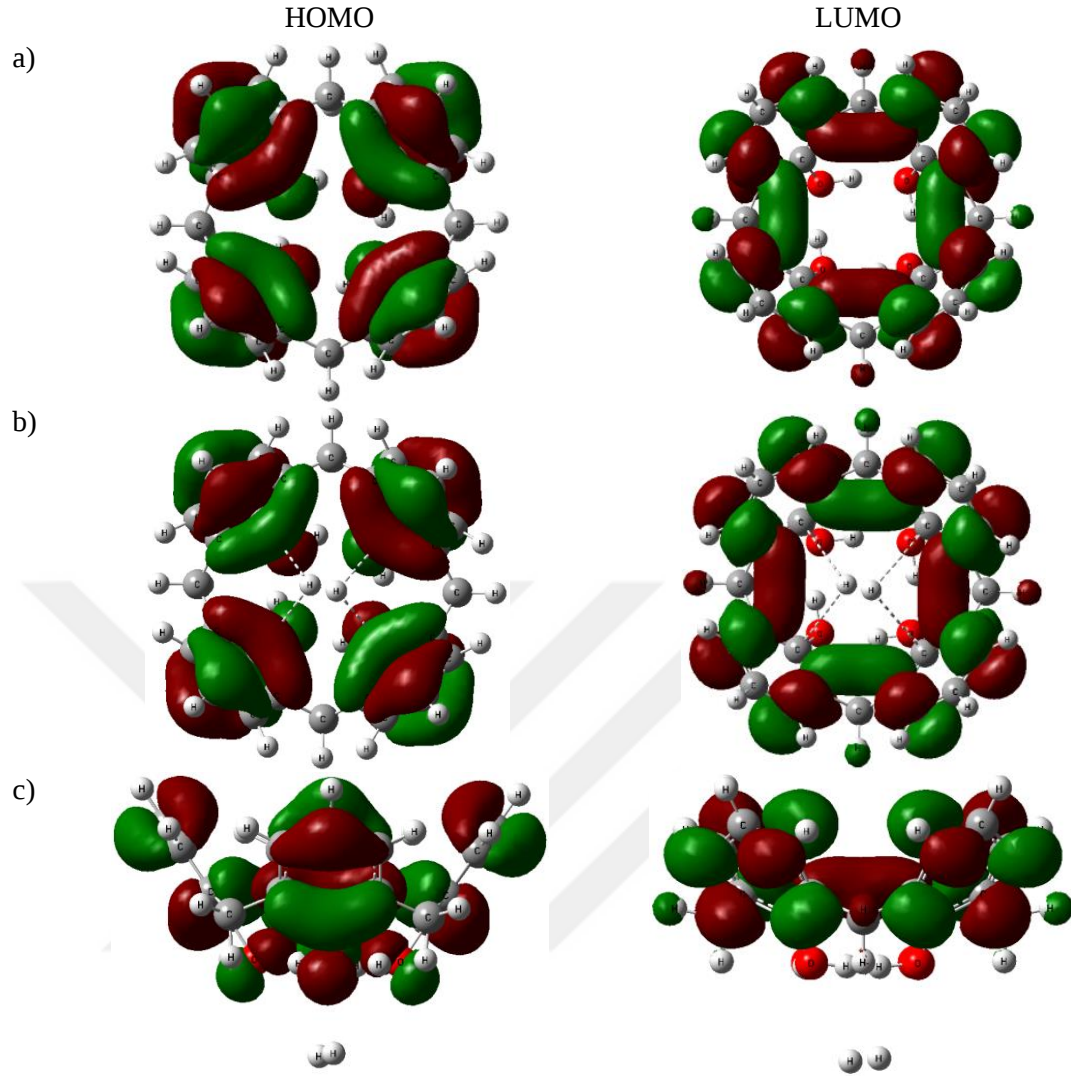
a)



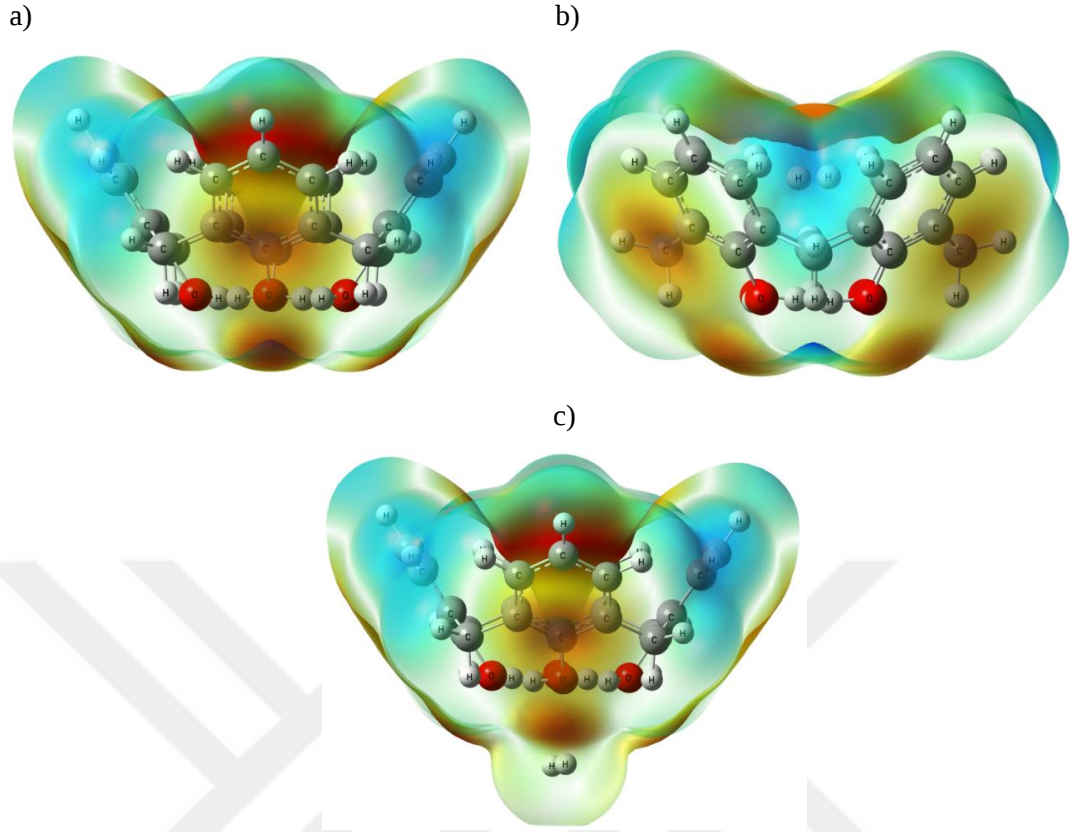
b)



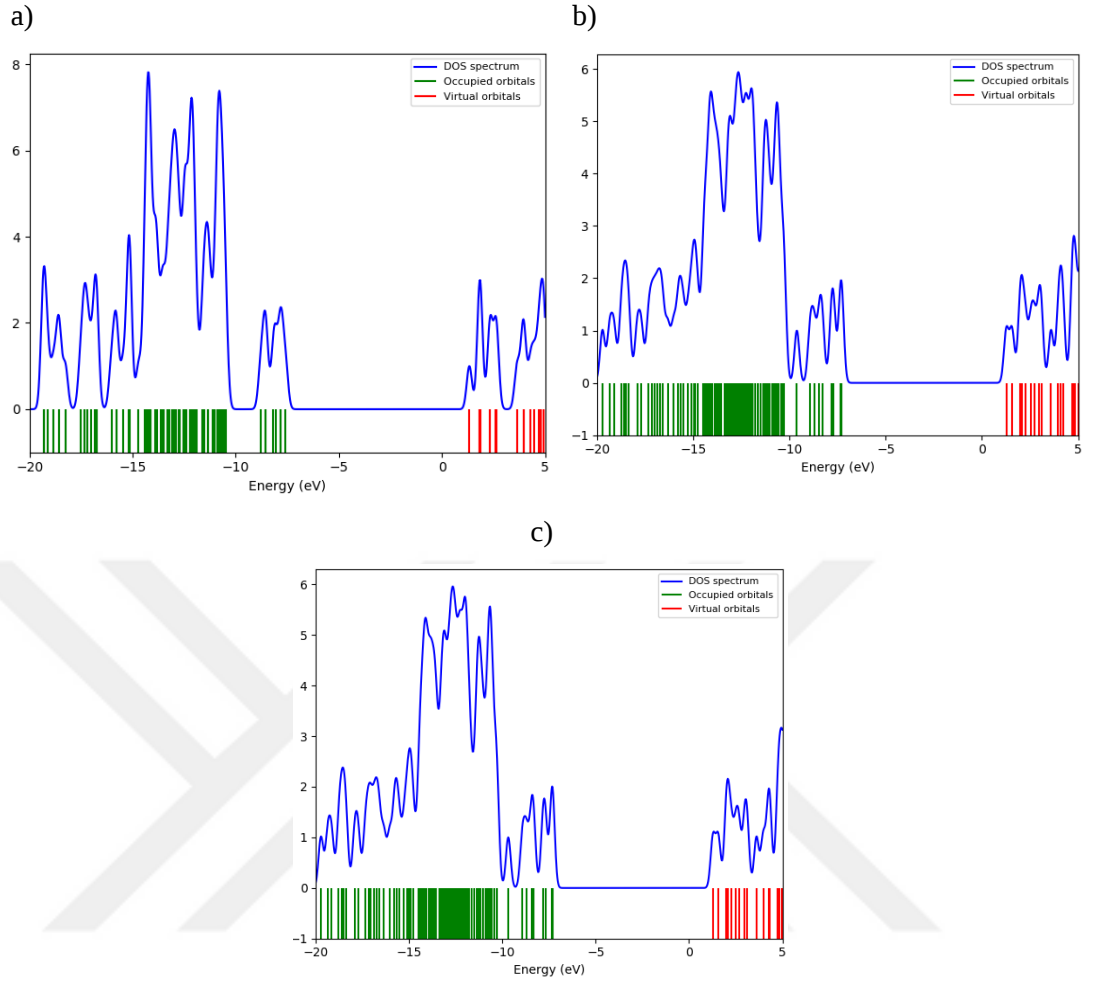
Şekil 4.29 : a) C2/H₂üst, b) C2/H₂alt sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.



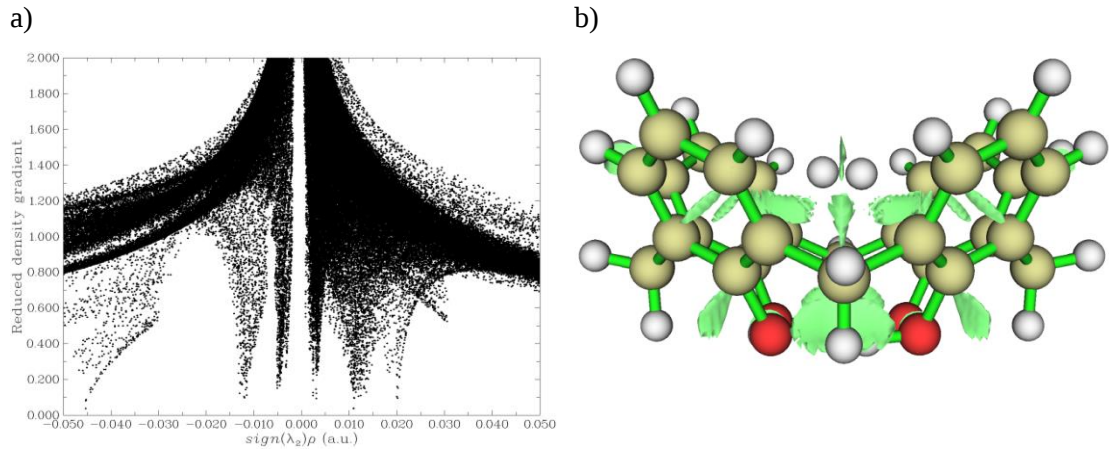
Şekil 4.30 : a) C2 yapısının, b) C2/H₂^{üst} ve c) C2/H₂^{alt} sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.



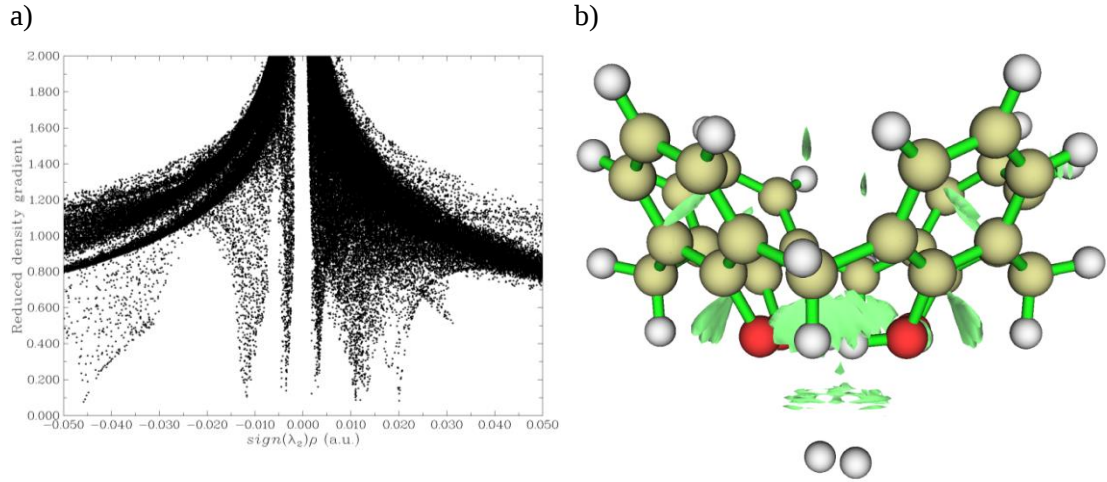
Şekil 4.31 : a) C₂ yapısının, b) C₂/H₂^{üst} ve c) C₂/H₂^{alt} sistemlerinin ESP gösterimleri.



Şekil 4.32 : a) C2 yapısının, b) C2/H₂^{üst} ve c) C2/H₂^{alt} sistemlerinin DOS gösterimleri.



Şekil 4.33 : C2/H₂^{üst} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

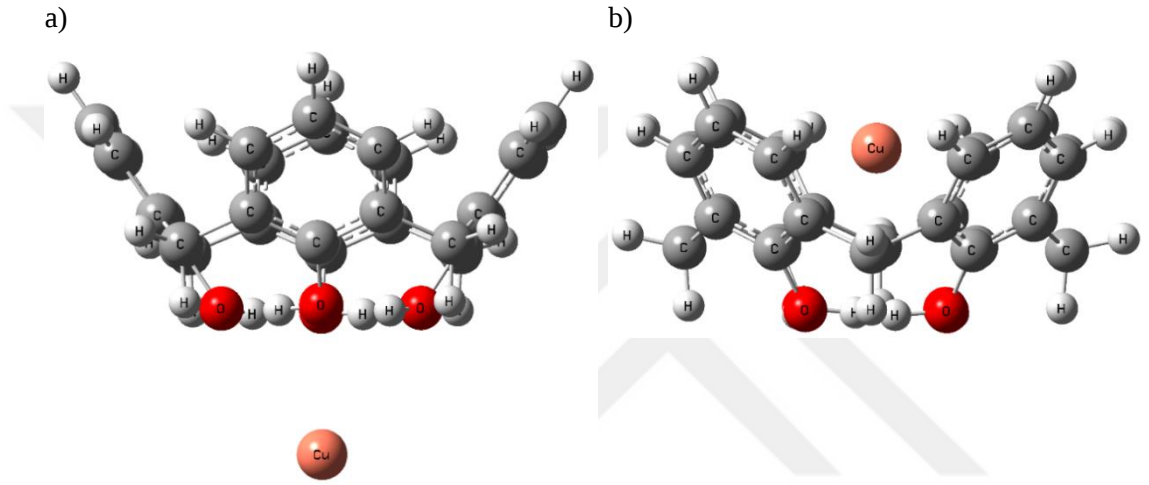


Şekil 4.34 : C2/H_{2alt} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

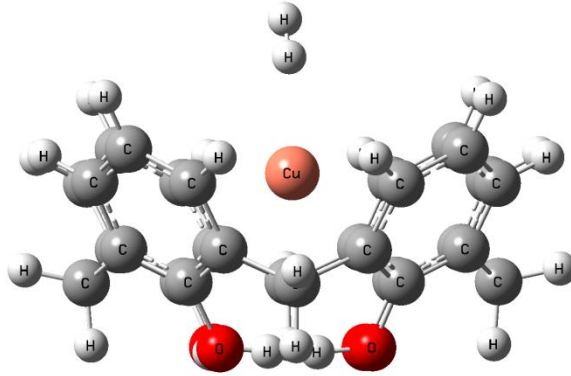
4.2.2 C2-Cu kompleks yapısı

C2-Cu kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri doublet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.35'te C2-Cu_{alt} ve C2-Cu_{üst} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 40,0 kJ/mol farkla C1-Cu_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C2-Cu_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -602,4 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C2-Cu_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.36'da C2-Cu_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C2-Cu_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 1,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C2-Cu_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 0,01 ve -5,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C2-Cu_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C2-Cu_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.37'de C2-Cu_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO HOMO orbitalleri ve β MO LUMO orbitalleri metal atomu etrafında yer almaktadır. Diğer orbitaller ise yapının aromatik halkaları etrafında eşit olarak dağılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve

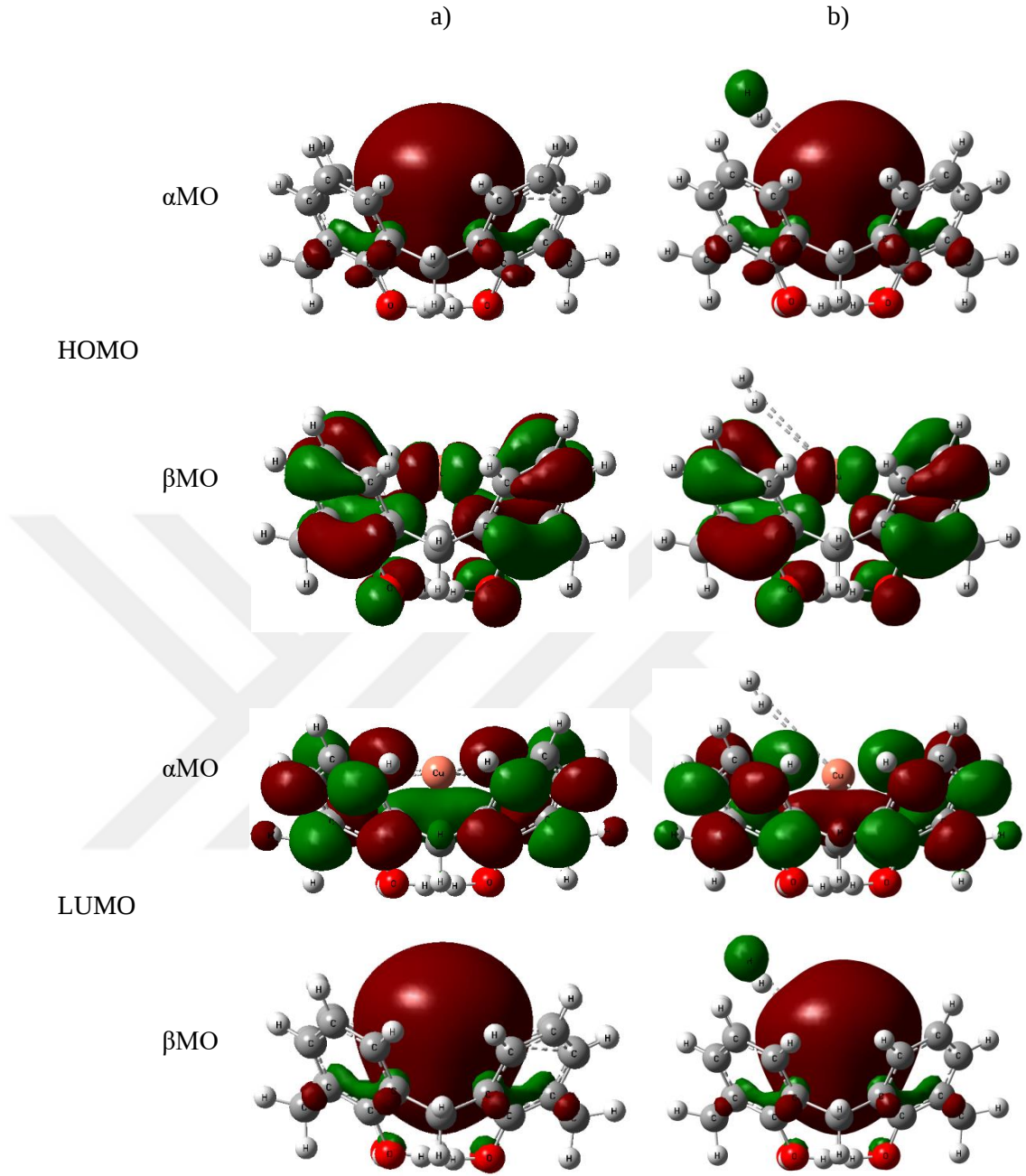
sonrası çok fazla değişim olmaması, elektronik özelliklerde de önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır. Şekil 4.38’de C2-Cu_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, metal atomu etrafında bulunan pozitif alanların bir miktar azaldığı, fakat çok fazla yük transferinin olmamasından dolayı renk değişimlerinin az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.39’da C2-Cu_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır.



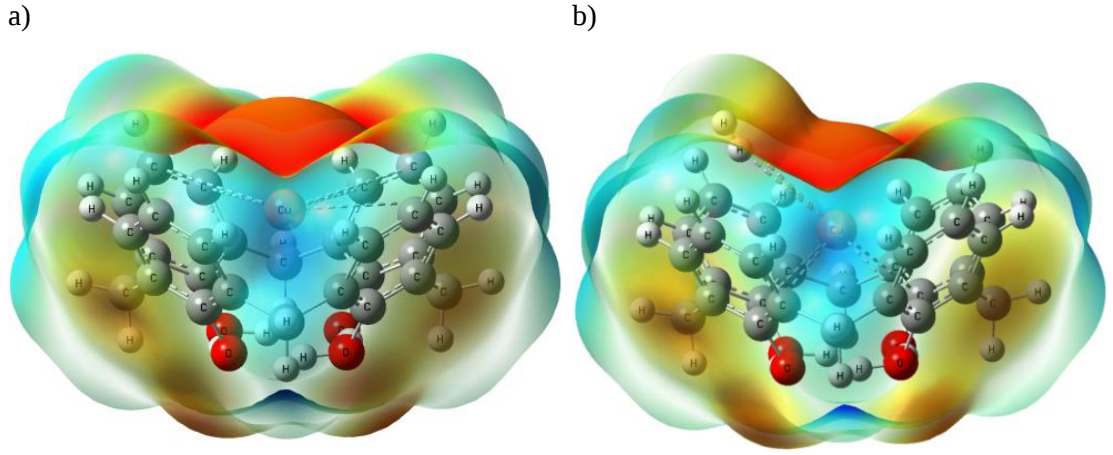
Şekil 4.35 : a) C2-Cu_{alt} ve b) C2-Cu_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



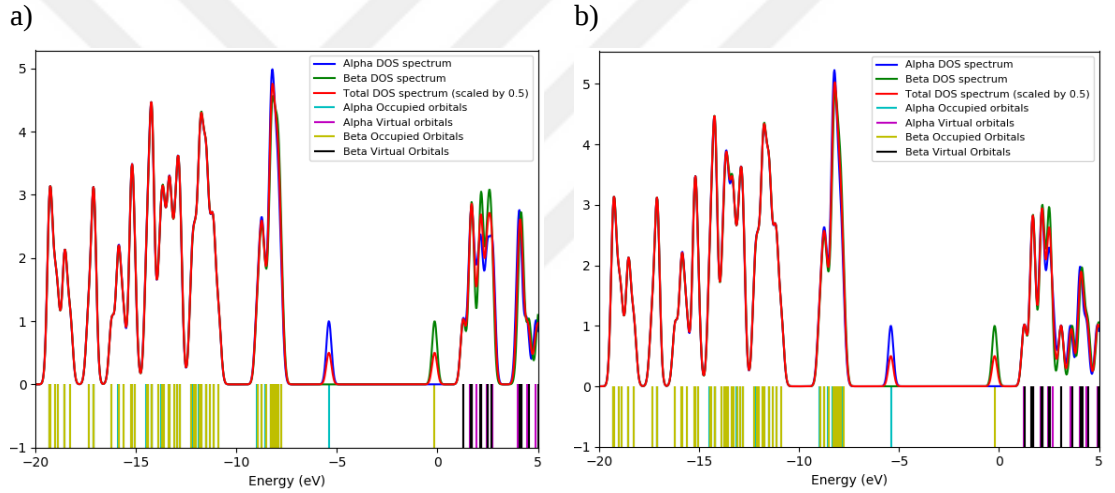
Şekil 4.36 : C2-Cu_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.37 : a) C2-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C2-Cu_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.38 : a) C2-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C2-Cu_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

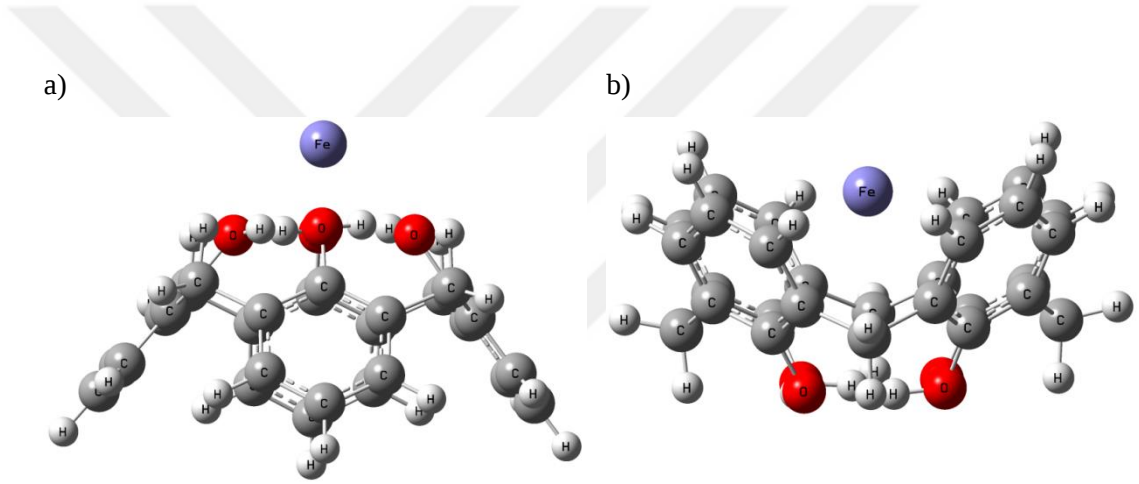


Şekil 4.39 : a) C2-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C2-Cu_{üst}/H₂ sisteminin DOS grafikleri.

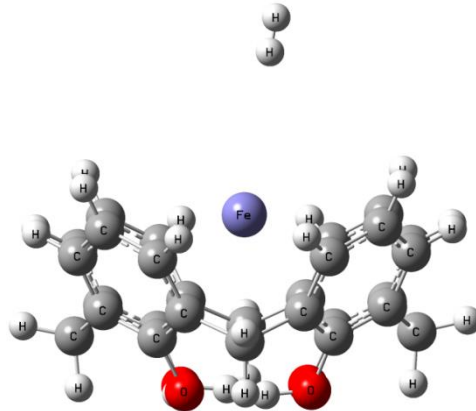
4.2.3 C2-Fe kompleks yapısı

C2-Fe kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri quintet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.40'ta C2-Fe_{alt} ve C2-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 15,0 kJ/mol farkla C2-Fe_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C2-Fe_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -90,8 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C2-Fe_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak

yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.41’de C2-Fe_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C2-Fe_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 3,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C2-Fe_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla -1,0 ve 0,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C2-Fe_{üst} yapısının H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C2-Fe_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.42’de C2-Fe_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, pozitif bölgeler metal atomu etrafında, negatif bölgeler ise hidrofobik boşluğun üst kısmında görülmektedir.

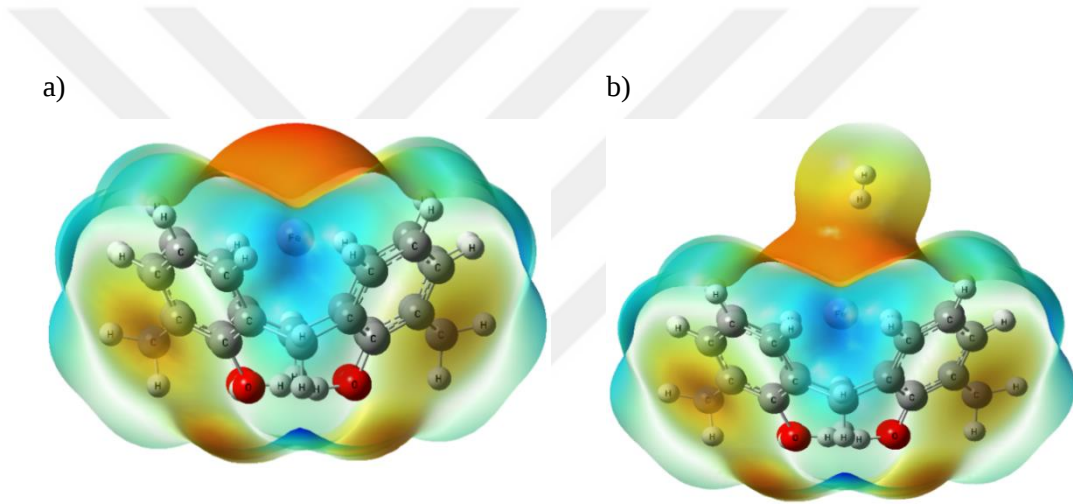


Şekil 4.40 : a) C2-Fe_{alt} ve b) C2-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin gösterimleri.

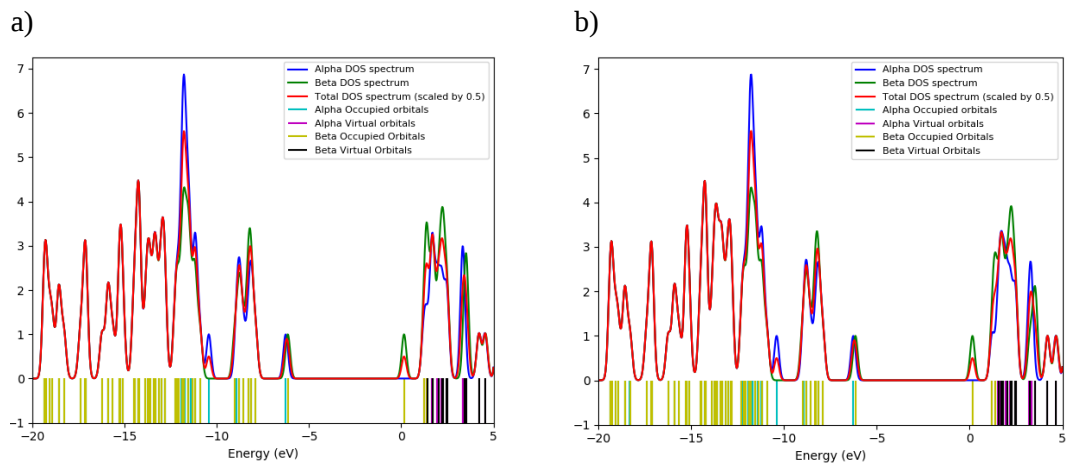


Şekil 4.41 : C2-Fe_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

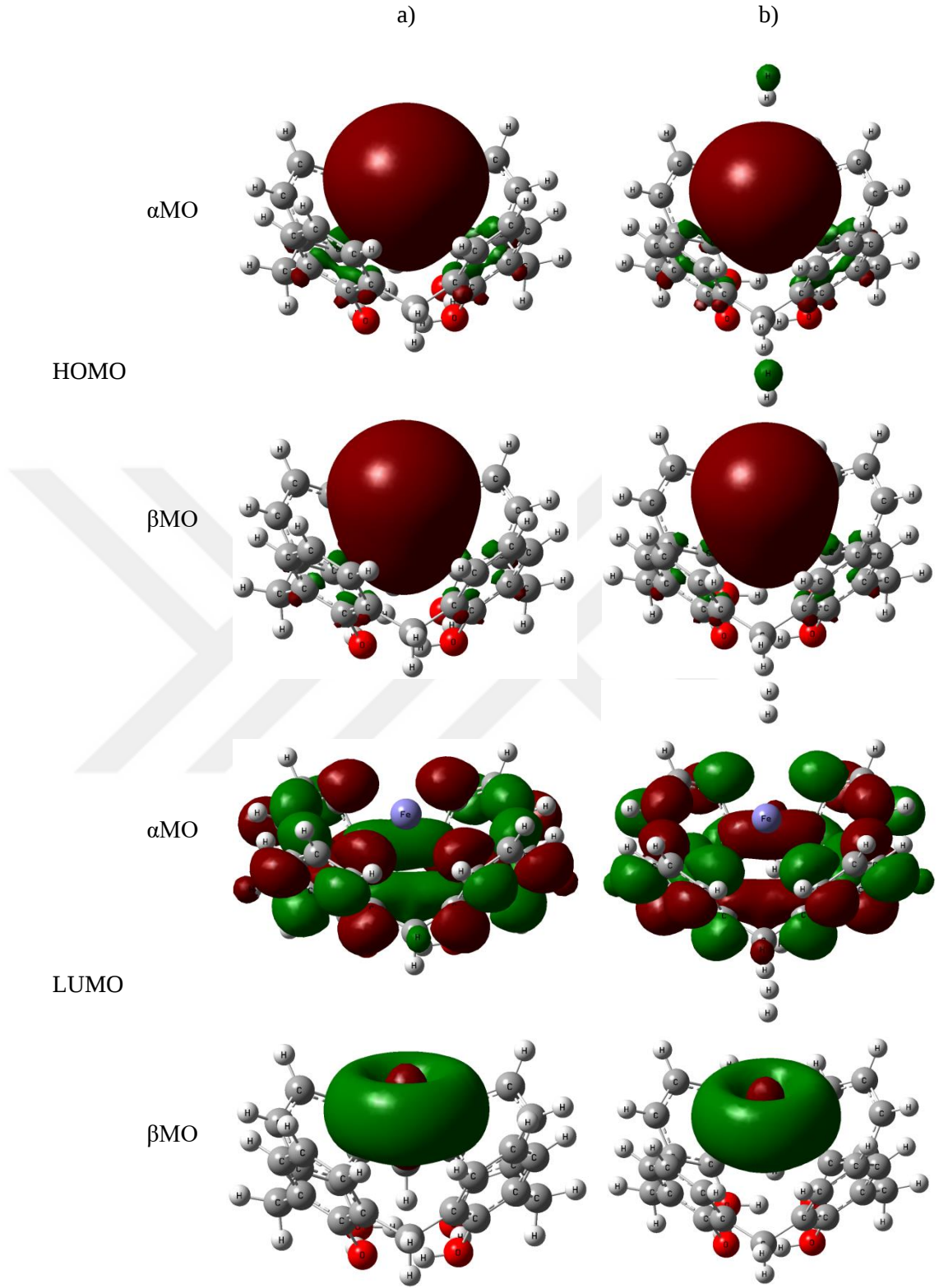
Buna göre, pozitif bölgeler metal atomu etrafında, negatif bölgeler ise hidrofobik boşluğun üst kısmında görülmektedir. Yapıdaki renk değişimlerinin çok fazla olmaması, yük transferinin az olduğunu gösterir. Şekil 4.43'te C2-Fe_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.44'te C2-Fe_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MOs ve β MOs HOMO orbitalleri ve β MOs LUMO orbitalleri metal atomu etrafında yer almaktadır. α MOs LUMO orbitaller ise yapının aromatik halkalarına eşit olarak dağılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çok fazla değişiklik olmaması, elektronik özelliklerde de önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır.



Şekil 4.42 : a) C2-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C2-Fe_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



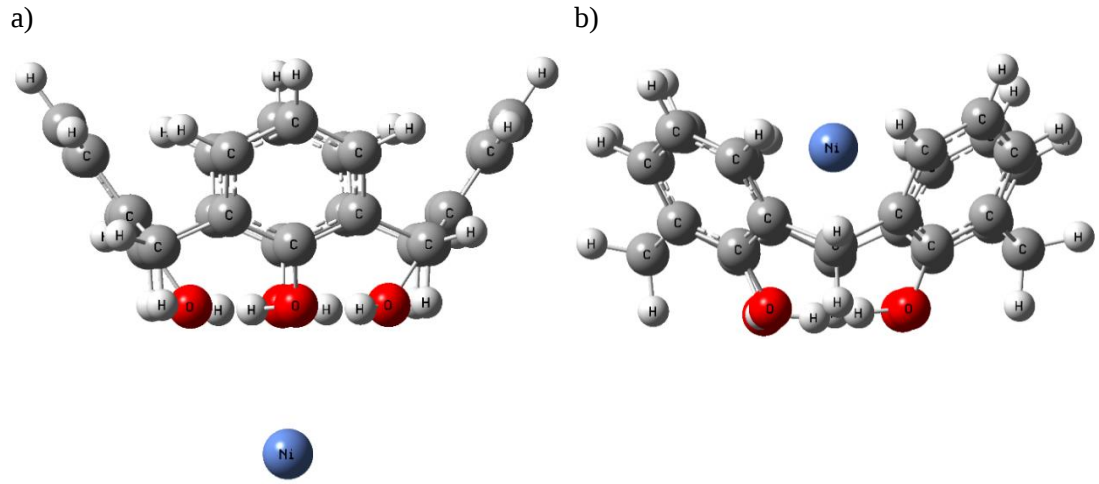
Şekil 4.43 : a) C2-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C2-Fe_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.



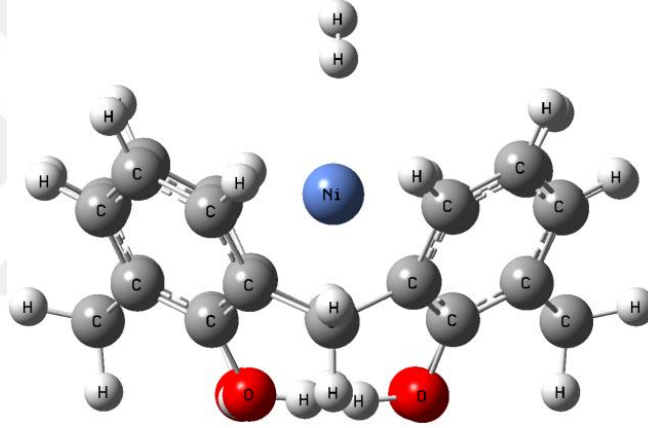
Şekil 4.44 : a) C2-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C2-Fe_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

4.2.4 C2-Ni kompleks yapısı

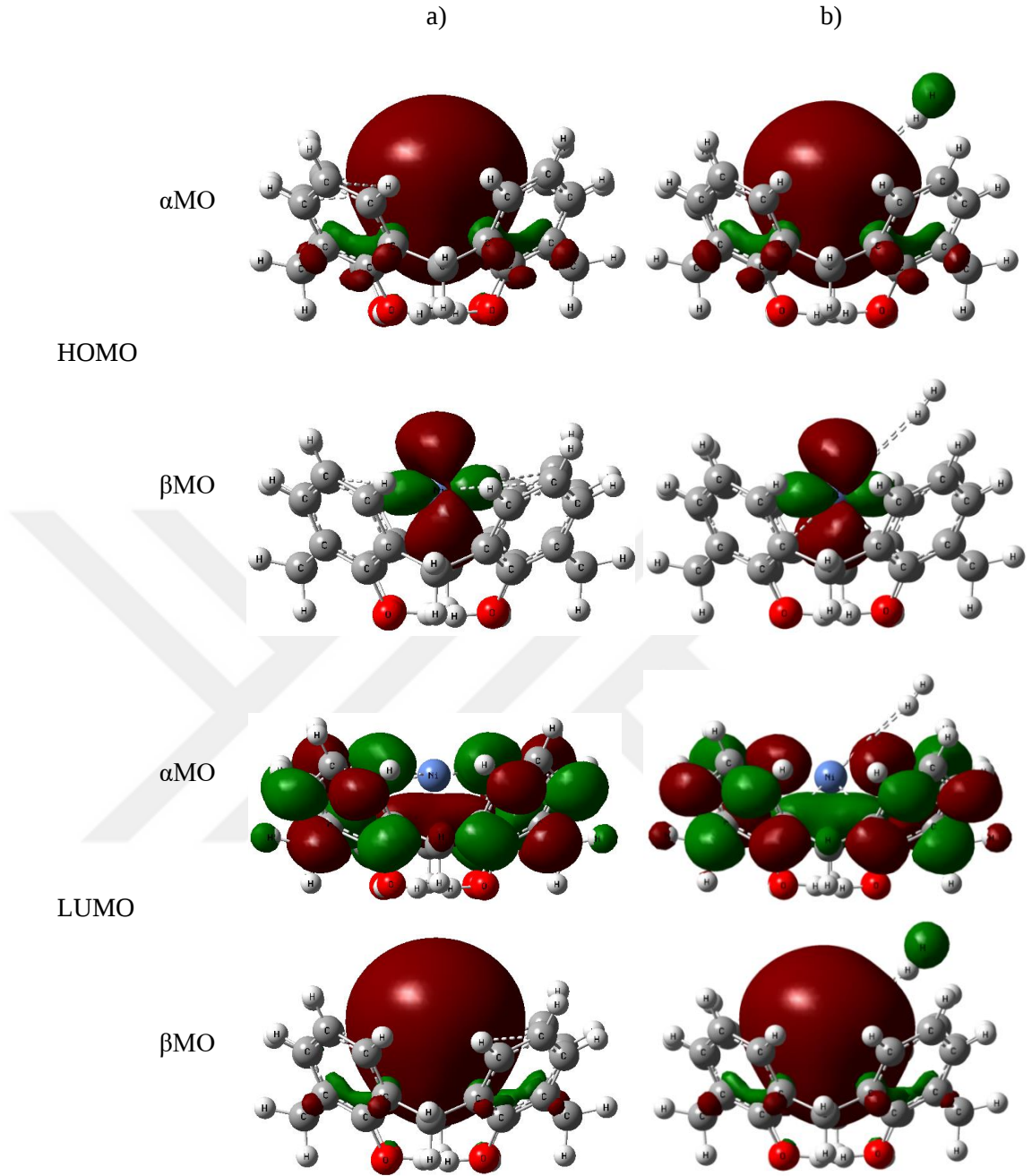
C2-Ni kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri triplet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.45'te C2-Ni_{alt} ve C2-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 41,1 kJ/mol farkla C2-Ni_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C2-Ni_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -359,2 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C2-Ni_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.46'da C2-Ni_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C2-Ni_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 0,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C2-Ni_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla -2,0 ve 3,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C2-Ni_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C2-Ni_{üst} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.47'de C2-Ni_{üst} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO LUMO orbitalleri yapının aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. Diğer orbitaller metal atomu etrafında yer almaktadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası önemli değişim olmaması, etkileşimin elektronik özelliklerinde önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır. Şekil 4.48'de C2-Ni_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını ve yük değişiminin çok fazla olmadığını göstermektedir. Metal atomunun bulunduğu kısımdaki mavilikte azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni metal atomunun elektron alarak daha negatif hale gelmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.49'da C2-Ni_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda önemli bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.



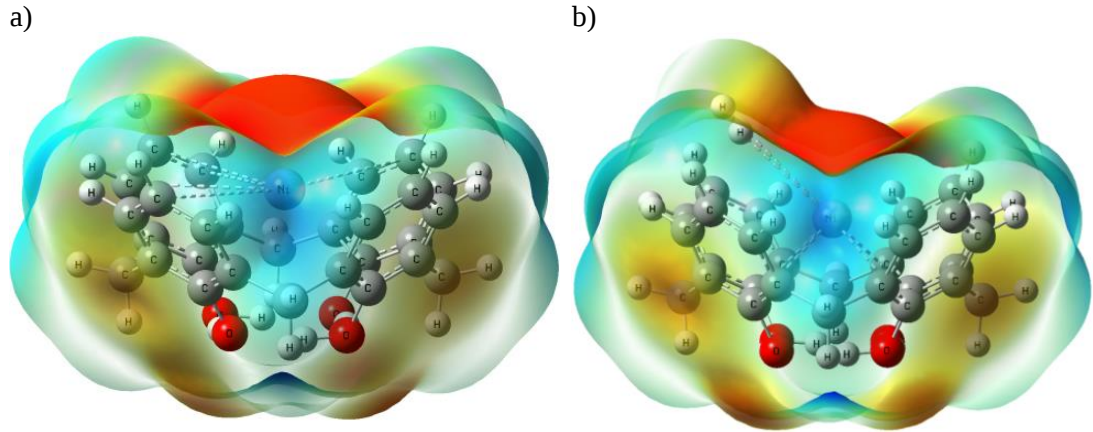
Şekil 4.45 : a) C2-Ni_{alt} ve b) C2-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



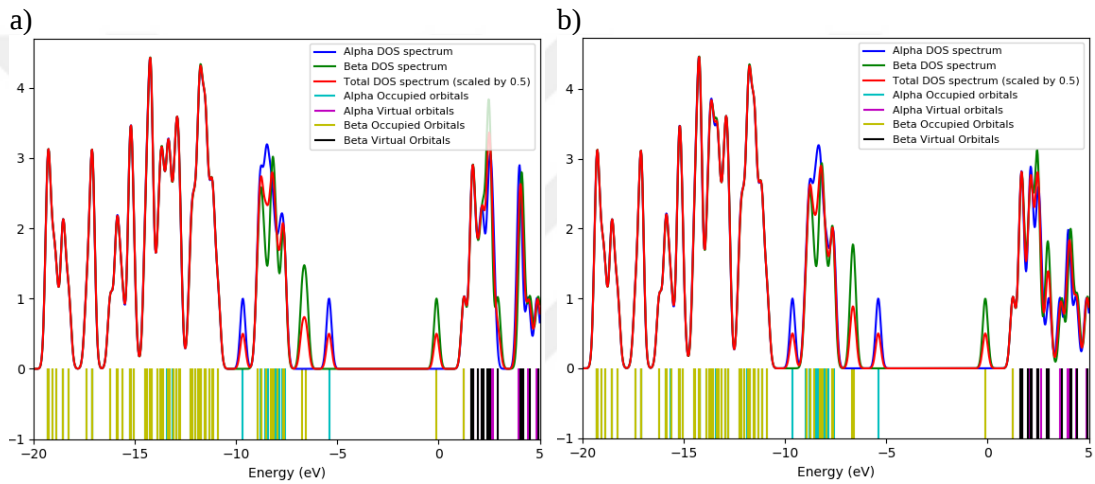
Şekil 4.46 : C2-Ni_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.47 : a) C2-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C2-Ni_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.48 : a) C2-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C2-Ni_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

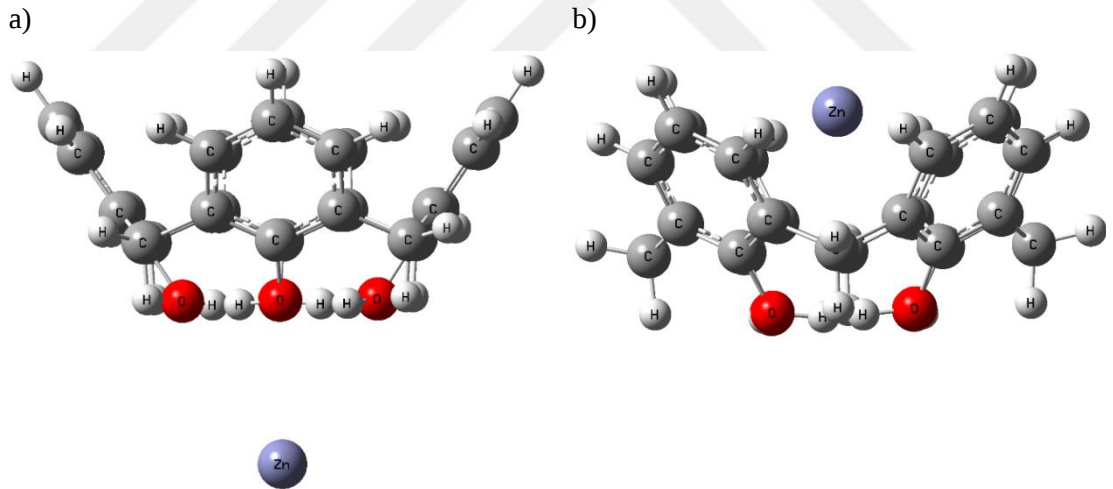


Şekil 4.49 : a) C2-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C2-Ni_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

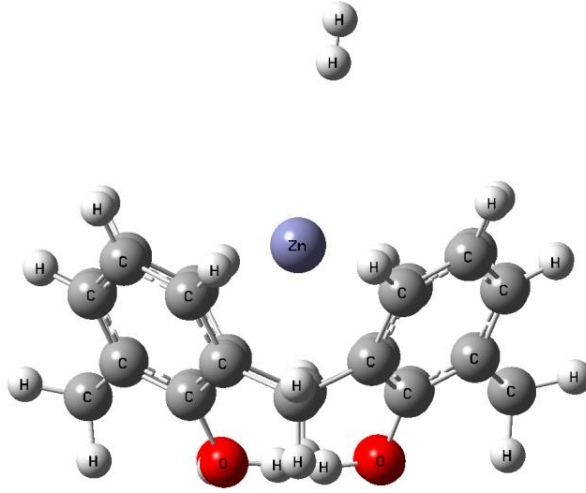
4.2.5 C2-Zn kompleks yapısı

C2-Zn kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.50’de C2-Zn_{alt} ve C2-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 30,8 kJ/mol farkla C2-Zn_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C2-Zn_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi 6,4 kJ/mol olarak hesaplandı. Dolayısıyla bu kompleksin oluşması için bir miktar enerji verilmesi gerekmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C2-Zn_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.51’de C2-Zn_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C2-Zn_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 0,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün

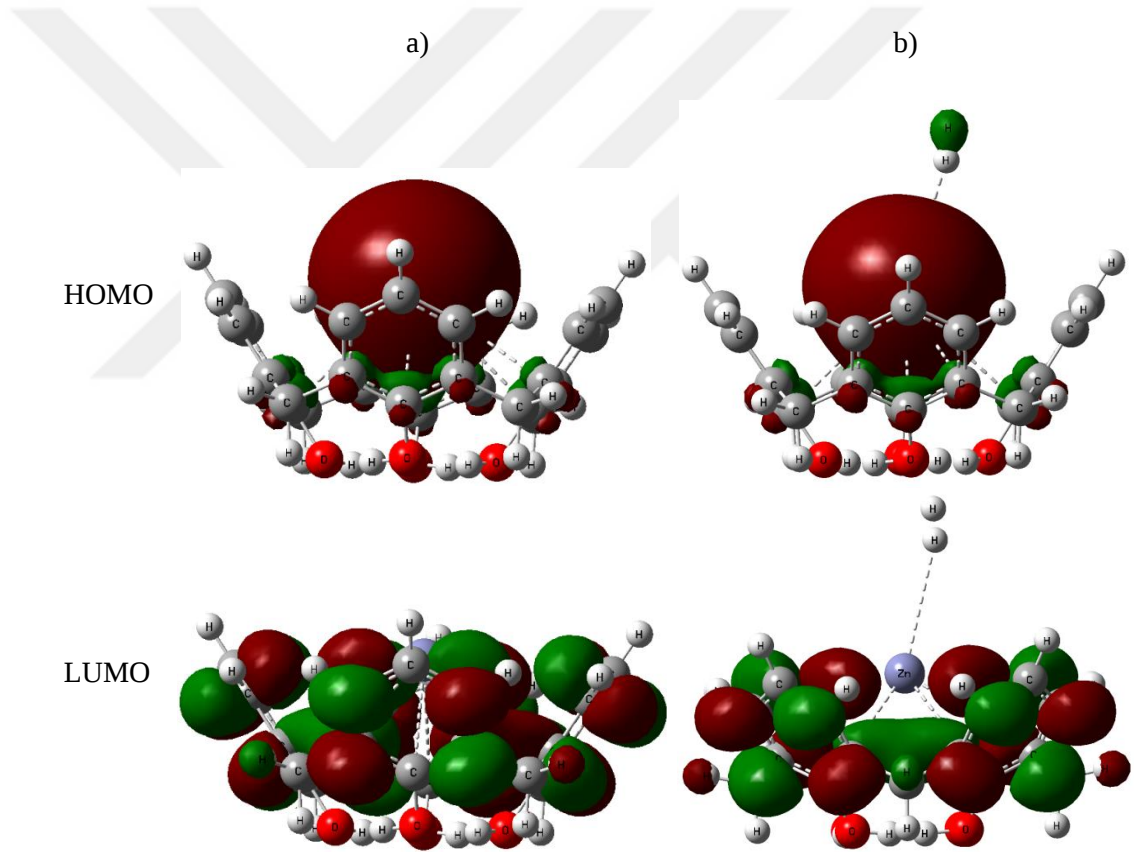
C2-Zn_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), -2,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C2-Zn_{üst} kompleksine H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C2-Zn_{üst} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.52’de C2-Zn_{üst} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, LUMO orbitalleri yapıdaki aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. HOMO orbitalleri ise metal atomu etrafında ve H₂ molekülü etrafında yer almaktadır. Şekil 4.53’te C2-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını göstermektedir. Şekil 4.54’te C2-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda görülebilir bir değişim olmadığı görülmektedir.



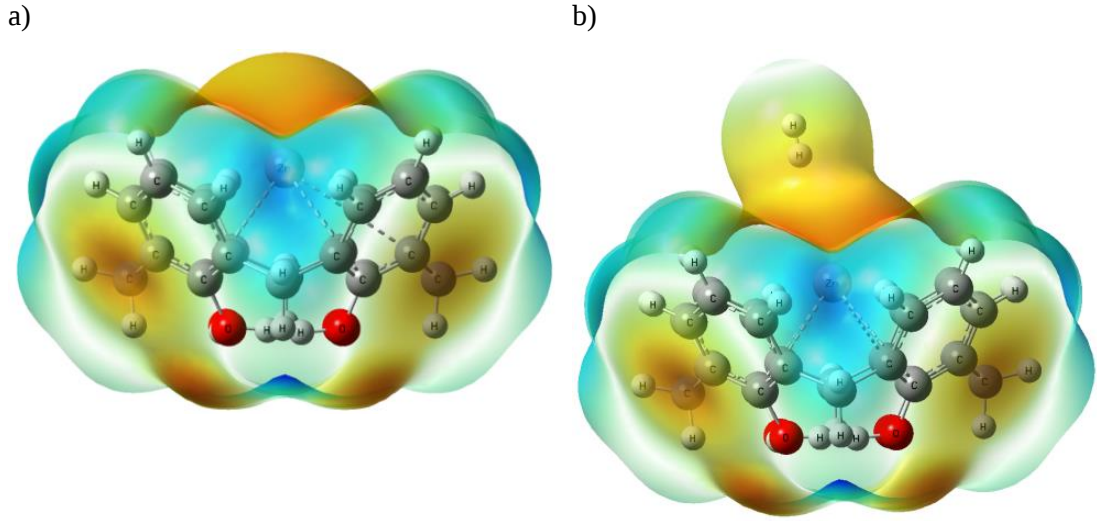
Şekil 4.50 : a) C2-Zn_{alt} ve b) C2-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



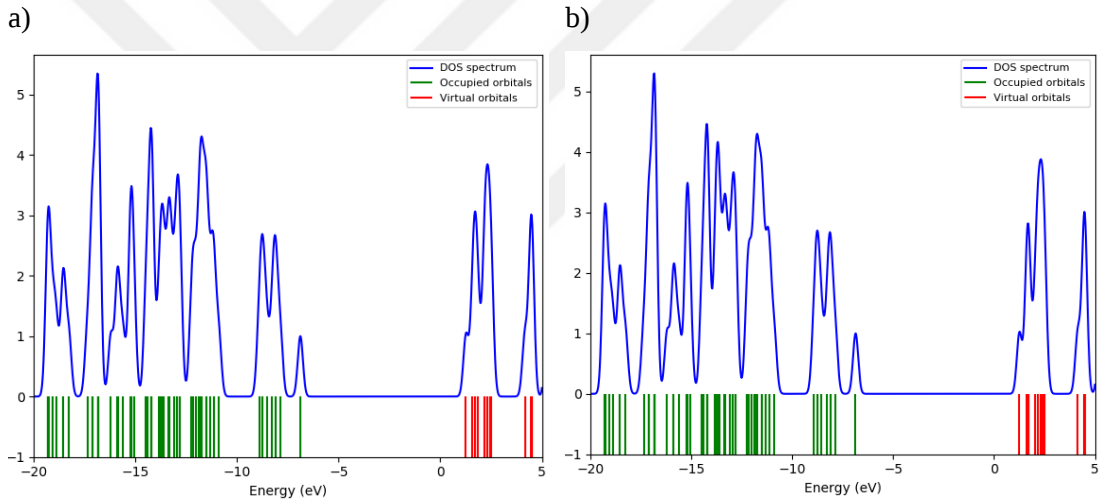
Şekil 4.51 : C2-Zn_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.52 : a) C2-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C2-Zn_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.53 : a) C2-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C2-Zn_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.54 : a) C2-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C2-Zn_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

4.2.6 C2 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri

C2 yapısı ve metal kompleksleri DFT hesaplamalarıyla modellenerek hidrojen adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildikten sonra, yapılan analizler ve hesaplanan parametrelerin sonuçları irdelenmiştir. Çizelge 4.5'te, yapıların hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri listelenmiştir. Buna göre, sadece C2/H₂_{üst} sisteminin adsorpsiyon enerji değeri negatif değer olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla bu yapı adsorban malzeme adayı olarak söylenebilir. Fakat, bu yapının

adsorpsiyon enerji değeri DOE'nin belirttiği -20,0 kJ/mol'den daha düşük olmadığı için hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılamaz. Çizelge 4.6'da, yapıların elektronik özellikleri listelenmektedir. En fazla E_g değeri değişimine sahip olan yapı saf C2 yapısıdır. Bu yapının iş fonksiyonundaki değişimi %1,1'dir. Sensör tepki faktörü ise 7,5'tir. Bu sonuçlara göre C2 yapısının ve metal komplekslerinin H_2 molekülüne karşı sensör yeteneği oldukça yetersizdir.

Çizelge 4.5 : C2 yapısının ve metal komplekslerinin H_2 adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler kJ/mol birimindedir).

Yapı	ΔE	ΔH
C2/ $H_{2\text{üst}}$	-10,3	-12,8
C2/ $H_{2\text{alt}}$	2,2	-0,3
C2-Cu $_{\text{üst}}$ / H_2	1,9	-0,6
C2-Fe $_{\text{üst}}$ / H_2	3,9	1,4
C2-Ni $_{\text{üst}}$ / H_2	0,8	-1,7
C2-Zn $_{\text{üst}}$ / H_2	0,5	-1,9

Çizelge 4.6 : C2 yapısının ve metal komplekslerinin H_2 molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerji değerleri kJ/mol birimindedir).

Yapı	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	ΔE_g	$\Phi\%$	R
C2	-765,4	128,1	893,5			
C2/ $H_{2\text{üst}}$	-756,8	126,6	883,5	-10,0	-1,1	7,5
C2/ $H_{2\text{alt}}$	-756,8	128,0	884,8	-8,7	-1,3	5,7
C2-Cu $_{\text{üst}}$	αMO -521,2	122,4	643,7			
	βMO -748,2	-13,8	734,3			
C2-Cu $_{\text{üst}}$ / H_2	αMO -522,5	121,7	643,8	0,01	0,6	1,0
	βMO -749,8	-21,4	728,4	-5,9	1,2	3,3
C2-Fe $_{\text{üst}}$	αMO -605,0	117,8	722,8			
	βMO -593,8	14,4	608,2			
C2-Fe $_{\text{üst}}$ / H_2	αMO -605,0	116,8	721,8	-1,0	0,2	1,2
	βMO -593,9	14,7	608,6	0,4	0,04	0,9
C2-Ni $_{\text{üst}}$	αMO -522,4	120,8	643,2			
	βMO -630,8	-10,2	620,6			
C2-Ni $_{\text{üst}}$ / H_2	αMO -521,4	119,8	641,2	-2,0	0,01	1,5
	βMO -635,9	-11,4	624,5	3,9	0,1	0,5
C2-Zn $_{\text{üst}}$	-664,5	121,7	786,2			
C2-Zn $_{\text{üst}}$ / H_2	-662,3	121,1	783,5	-2,7	0,3	1,7

Çizelge 4.7'de, yapıların adsorpsiyon öncesi ve sonrası kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektronegatiflik değerleri listelenmektedir. Buna göre, yapıların yapısal kararlılığında ve reaktivitesinde önemli bir değişim olmamıştır. Sadece C2 yapısında bir miktar değişim meydana gelmiştir. Adsorpsiyon sonrası C2 yapısı daha yumuşak

bir hale gelmiştir ve elektronegatifliği azalmıştır. Çizelge 4.8’de komplekslerdeki metal atomların NBO atomik yükleri ve adsorplanan hidrojen molekülünün NBO toplam yükleri listelenmektedir. H₂ molekülü yalnızca C2 yapısıyla olan etkileşimde elektron alarak negatif yüklü hale gelmiştir. Komplekslerle olan etkileşimi sonucunda H₂ molekülü, elektron vererek pozitif yüklü hale gelmiştir. Tüm metal atomları ise etkileşim sonrasında daha negatif yüklü hale gelerek elektron almıştır. Böylece etkileşimlerde yük transferi olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7 : C2 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşimlerindeki yapısal parametreler (verilen değerler *kJ/mol* birimindedir).

Yapı		Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektronegativite (χ)
C2		446,8	-318,6	318,6
C2/H ₂ üst		441,7	-315,1	315,1
C2/H ₂ alt		442,4	-314,4	314,4
C2-Cu _{üst}	α MO	321,8	-199,4	199,4
	β MO	367,2	-381,0	381,0
C2-Cu _{üst} /H ₂	α MO	321,9	-200,7	200,7
	β MO	364,2	-385,6	385,6
C2-Fe _{üst}	α MO	361,4	-243,6	243,6
	β MO	304,1	-289,7	289,7
C2-Fe _{üst} /H ₂	α MO	360,9	-244,1	244,1
	β MO	304,3	-289,5	289,5
C2-Ni _{üst}	α MO	321,6	-200,8	200,8
	β MO	310,3	-320,5	320,5
C2-Ni _{üst} /H ₂	α MO	320,6	-200,7	200,7
	β MO	312,5	-323,7	323,7
C2-Zn _{üst}		393,1	-271,5	271,5
C2-Zn _{üst} /H ₂		391,7	-270,6	270,6

Çizelge 4.8 : Yapılardaki metal atomlarının ve H₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler e birimindedir).

Yapı	Metal atomu yükü	H ₂ molekülü toplam yükü
C2/H ₂ _{üst}	-	-0,002
C2/H ₂ _{alt}	-	-0,001
C2-Cu _{üst}	-0,088	-
C2-Cu _{üst} /H ₂	-0,101	+0,003
C2-Fe _{üst}	-0,076	-
C2-Fe _{üst} /H ₂	-0,087	+0,001
C2-Ni _{üst}	-0,088	-
C2-Ni _{üst} /H ₂	-0,099	+0,002
C2-Zn _{üst}	-0,065	-
C2-Zn _{üst} /H ₂	-0,083	+0,003

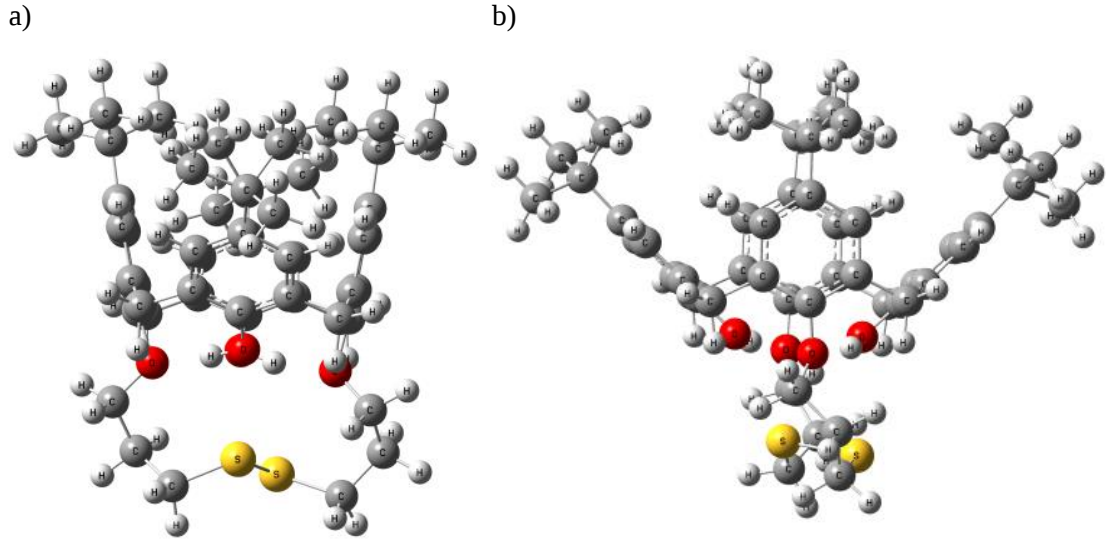
4.3 C3 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları

C3 bileşiği modellenerek önce SM hesapları yapıldı. En kararlı SM belirlendikten sonra optmizasyon ve frekans hesapları yapıldı. Metal komplekslerini oluşturmak için, elde edilen C3 geometrisinde metal atomlarının yapıya nereden yaklaştırılacağı belirlendi. C3 yapısında, hem H₂ adsorpsiyonu hem de metal kompleksi için iki konfigürasyon çalışıldı. Bu konfigürasyonlar, üst kutup bölgesi ve alt kutup bölgesidir. Dolayısıyla hem H₂ molekülü hem de metal atomları, hidrofobik boşluğun üst kısmından ve disülfid gruplarının bulunduğu alt kısmından yaklaştırıldı. Sırasıyla bu bölgeleri tanımlamak için “üst” ve “alt” terimleri alt indis olarak kullanılmıştır.

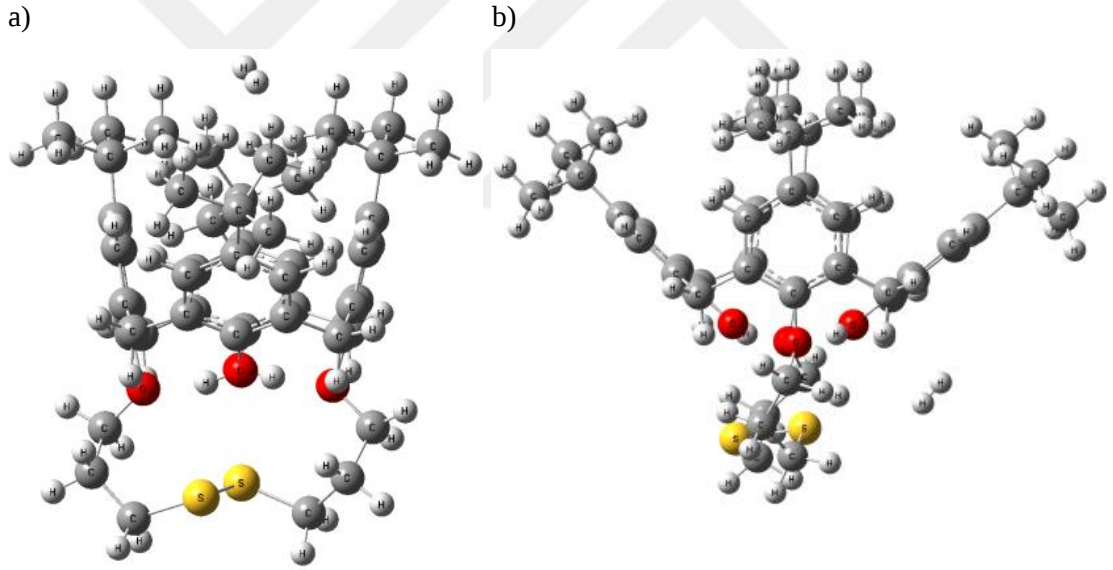
4.3.1 C3 yapısı

C3 yapısının SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının optimize edilmiş geometrisi elde edildi. Şekil 4.55’te C3 yapısının optimize geometrisinin görseli verilmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C3 yapısının üst ve alt kısmından H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrileri elde edildi. Şekil 4.56’da C3/H₂_{üst} ve C3/H₂_{alt} sistemleri gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C3/H₂_{üst} ve C3/H₂_{alt} sistemleri için adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla 0,5 ve -0,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, H₂ molekülünün C3 yapısına alt kısımdan çok az miktarda adsorbe olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g),

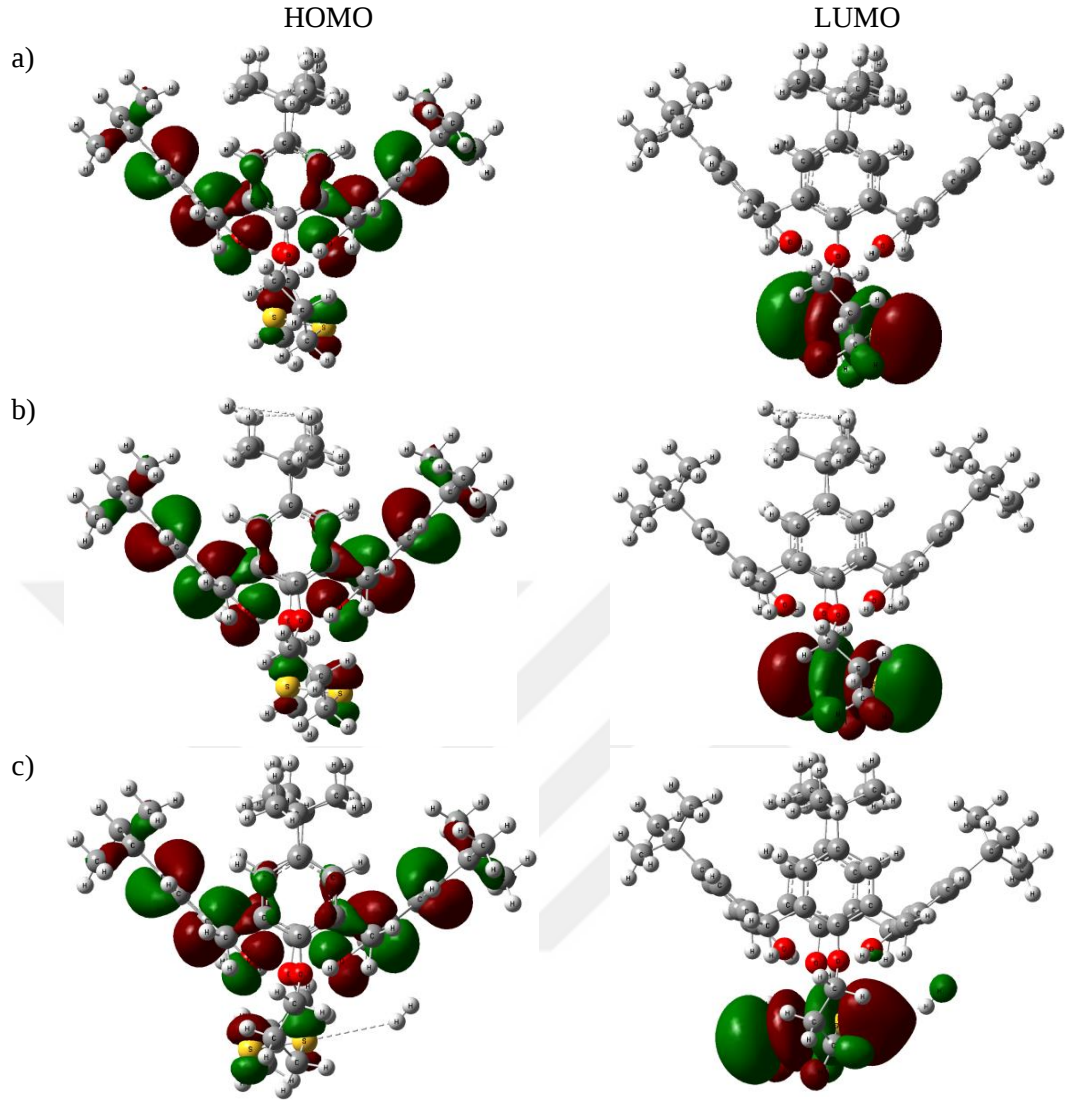
C3/H₂_{üst} ve C3/H₂_{alt} sistemleri için sırasıyla -1,2 ve -7,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik yapısındaki bu değişim, elektriksel iletkenliğin arttığını göstermektedir. Dolayısıyla, C3 yapısının H₂ molekülüne karşı hem bir adsorban malzeme olabileceği hem de bir sensör adayı olabileceği ortaya çıkmıştır. Etkileşim sonrasında H₂ molekülünün negatif yüke sahip olması, sensör mekanizmasının yük transferine dayandığını göstermektedir. Şekil 4.57’de C3 yapısının H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, hem adsorpsiyon öncesi hem adsorpsiyon sonrası HOMO orbitalleri karşılıklı iki aromatik halka kısımlarına dağılmıştır. LUMO orbitalleri ise, disülfid yapısının etrafında yer almaktadır. Şekil 4.58’de C3 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, C3 yapısının hidrofobik boşluğundaki kırmızıya yakın renklerin üst taraftan gerçekleştirilen H₂ adsorpsiyonu sonrası maviye doğru dönmesi, yapıdaki negatif alanların pozitifte döndüğünü böylece yük transferinin gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Alt kısımdan gerçekleştirilen H₂ adsorpsiyonu sonrası çok az renk değişimi meydana gelmiştir. Şekil 4.59’da C3 yapısının H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG’lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir. Şekil 4.60’ta C3 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğundaki bir miktar azalma görsel olarak anlaşılmaktadır. Fakat yüdesel olarak çok önemli bir azalma olmadığı için belirgin bir değişim yoktur.



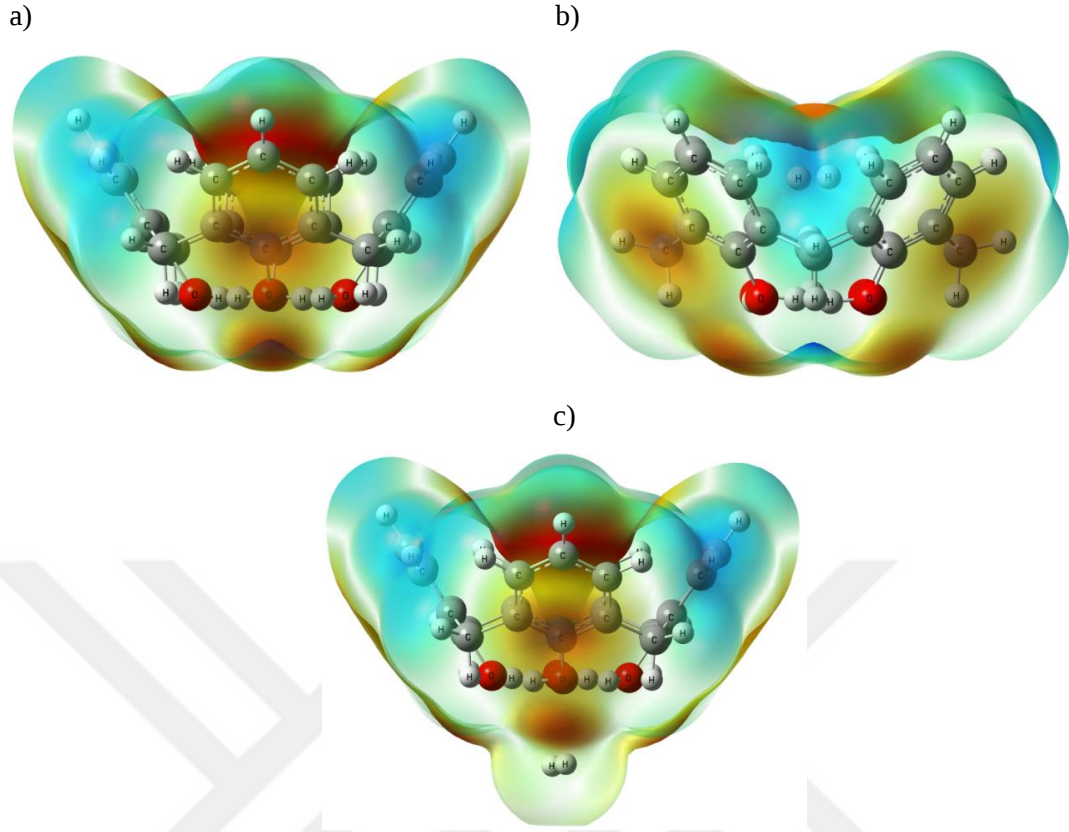
Şekil 4.55 : C3 yapısının optimize geometrisinin a) üstten ve b) yandan gösterimleri.



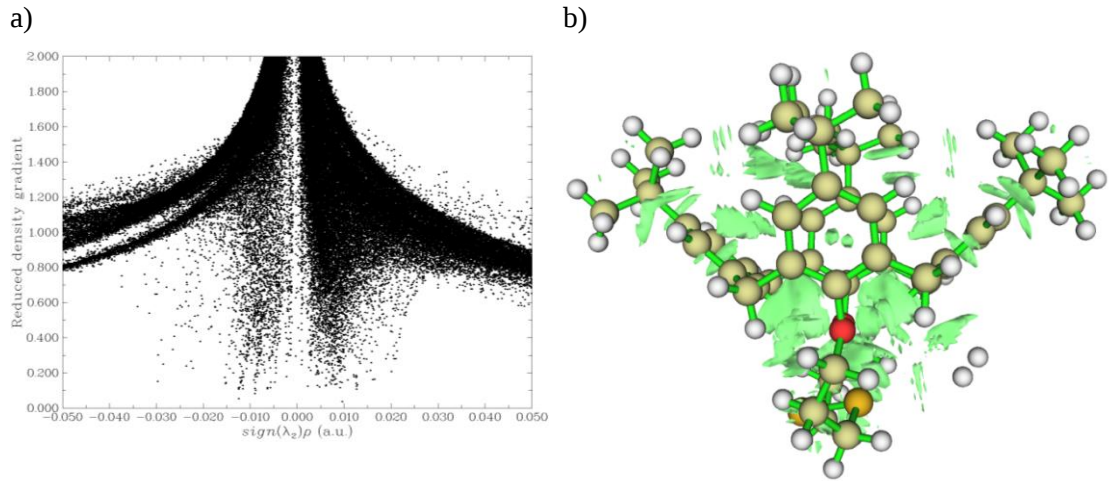
Şekil 4.56 : a) C3/H₂üst ve b) C3/H₂alt sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.



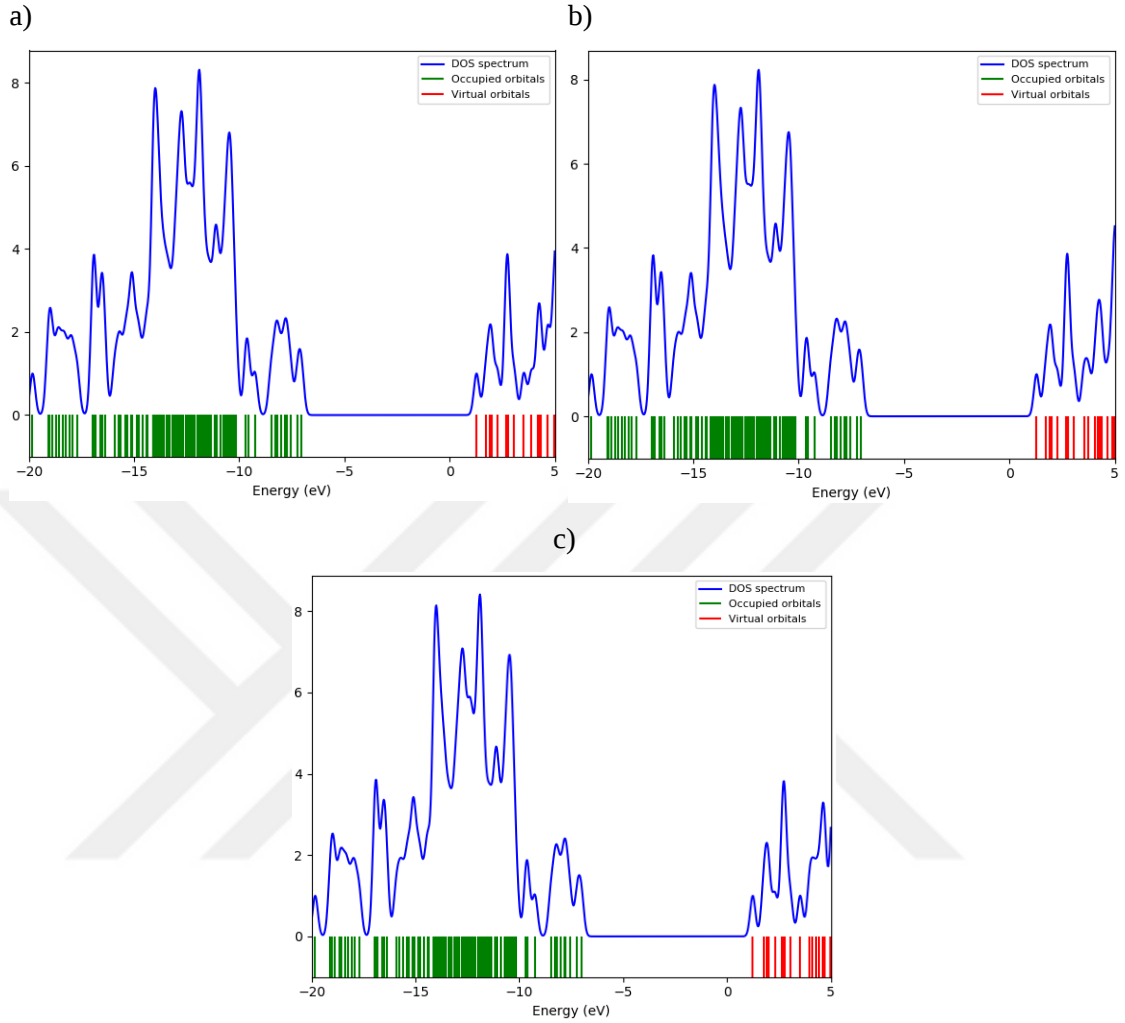
Şekil 4.57 : a) C3 yapısının, b) C3/H₂^{üst} ve c) C3/H₂^{alt} sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.58 : a) C3 yapısının, b) C3/H₂üst ve c) C3/H₂alt sistemlerinin ESP gösterimleri.



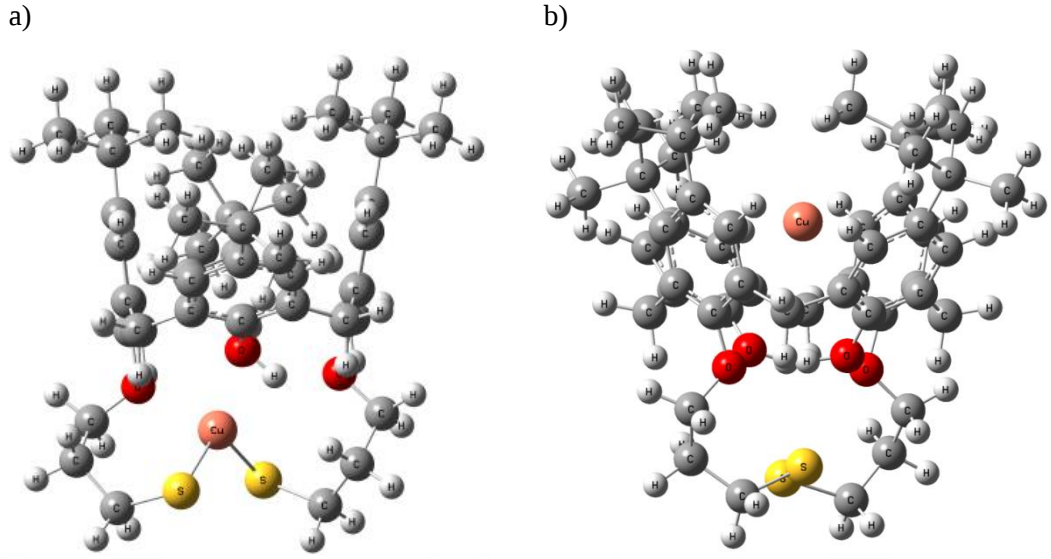
Şekil 4.59 : C3/H₂alt sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.



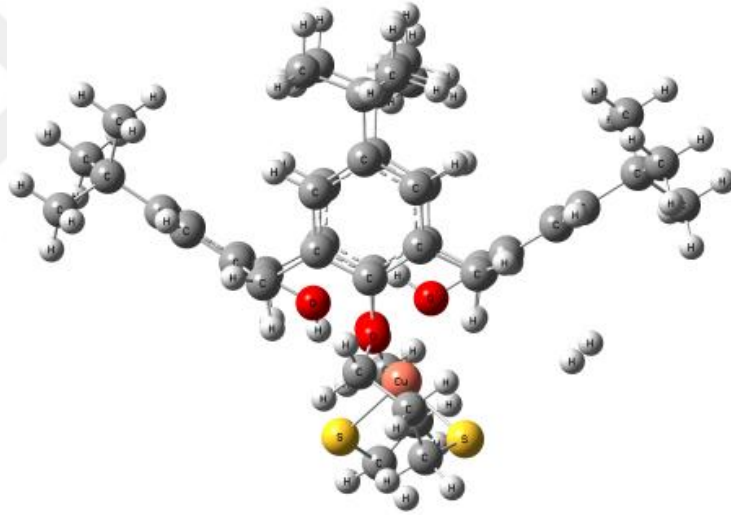
Şekil 4.60 : a) C3 yapısının, b) C3/H₂_{üst} ve c) C3/H₂_{alt} sistemlerinin DOS gösterimleri.

4.3.2 C3-Cu kompleks yapısı

C3-Cu kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri doublet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.61’de C3-Cu_{alt} ve C3-Cu_{üst} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu komplekslerin enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 200,0 kJ/mol farkla C3-Cu_{alt} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C3-Cu_{alt} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -782,4 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C3-Cu_{alt} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi.

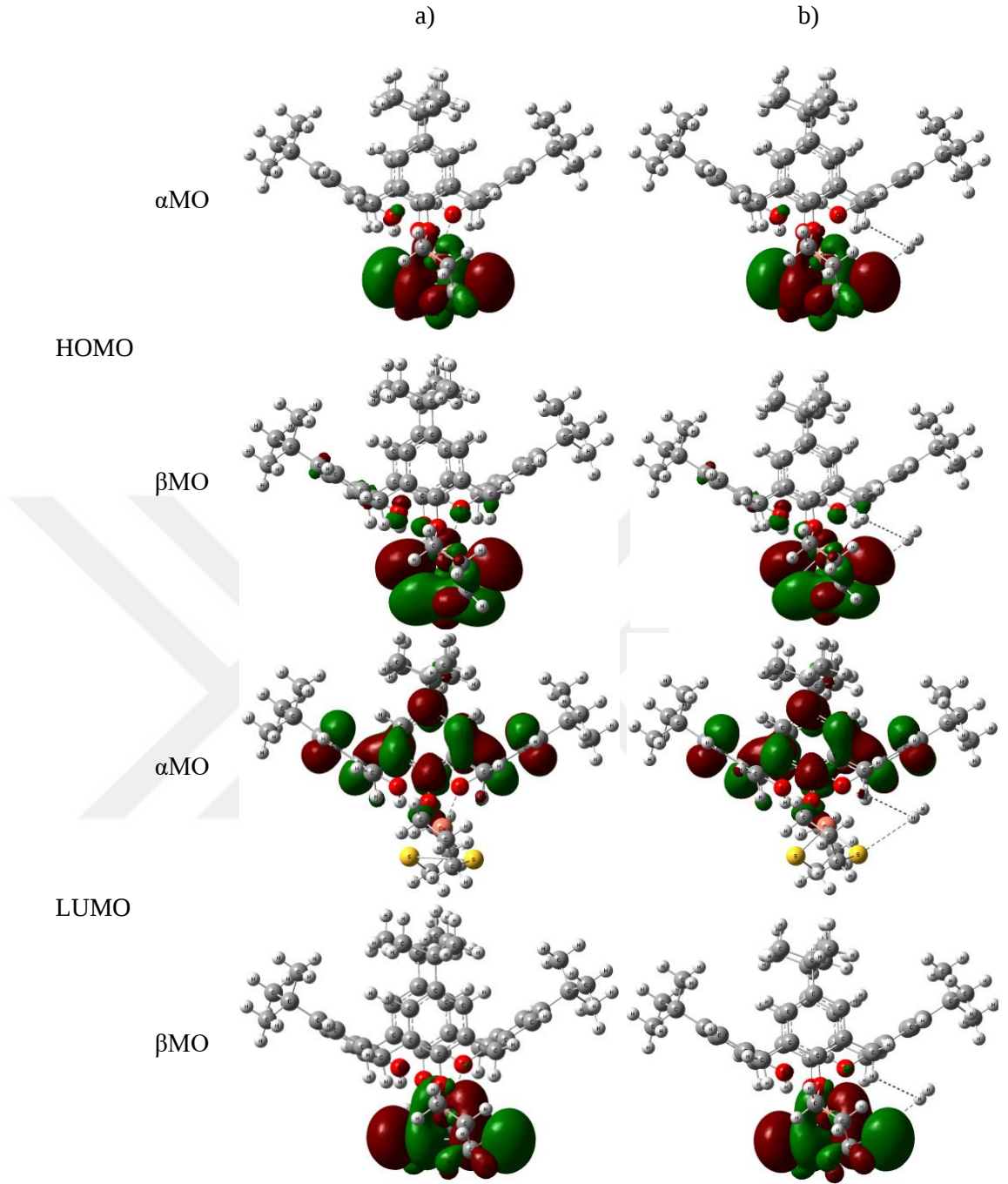


Şekil 4.61 : a) C3-Cu_{alt} ve b) C3-Cu_{üst} komplekslerin optimize edilmiş geometrileri.

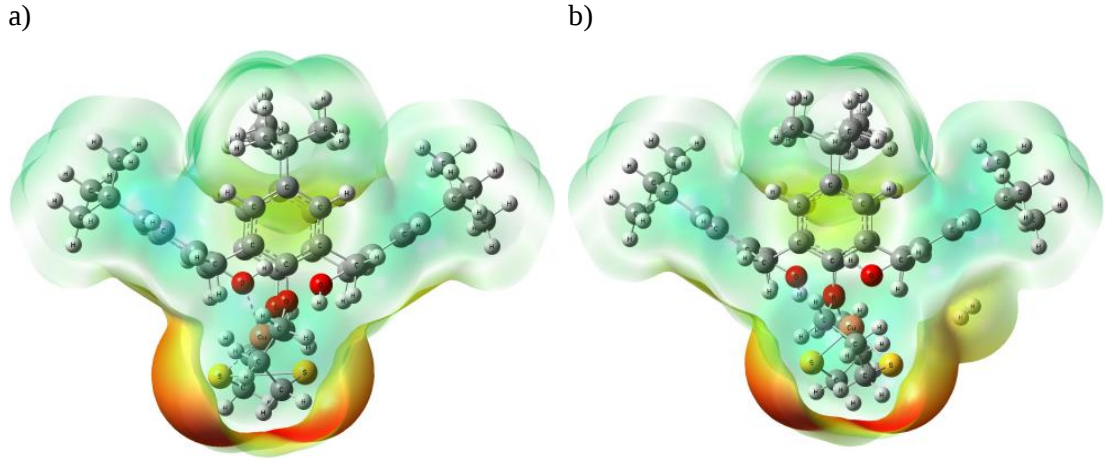


Şekil 4.62 : C3-Cu_{alt}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

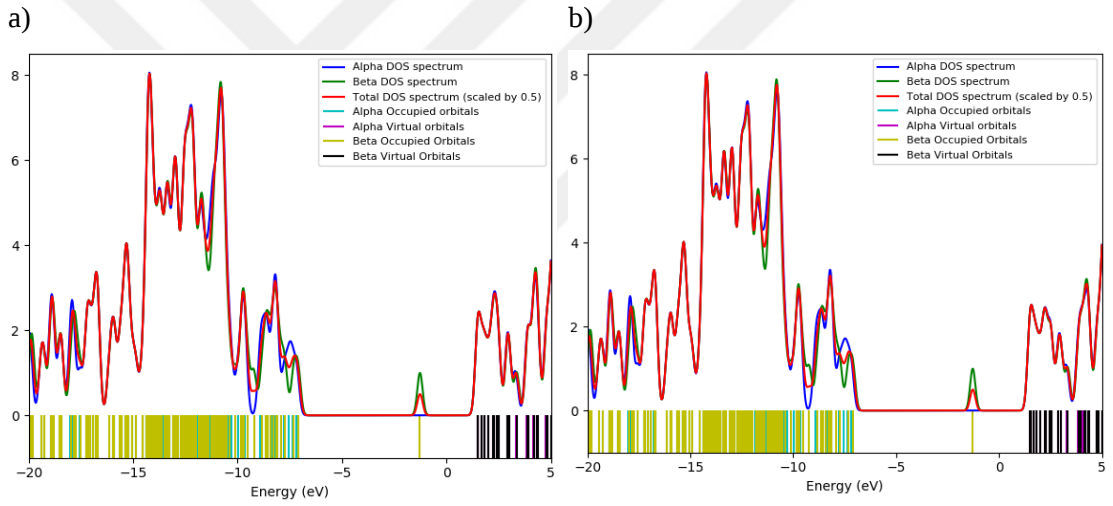
Şekil 4.62’de C3-Cu_{alt}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C3-Cu_{alt}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -0,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C3-Cu_{alt} kompleksine çok az adsorbe olabildiğini göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 0,7 ve -0,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C3-Cu_{alt} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C3-Cu_{alt} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.63’te C3-Cu_{alt} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, yalnızca α MO LUMO orbitalleri yapının aromatik halkalarının olduğu yerde eşit olarak dağılmıştır. Diğer orbitaller ise metal atomunun ve disülfid grubunun olduğu yerde bulunmaktadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çok fazla değişim olmaması, elektronik özelliklerde de önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır. Şekil 4.64’te C3-Cu_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, metal atomu ve disülfid grubunun etrafında bulunan negatif alanların bir miktar azaldığı, fakat çok fazla yük transferinin olmamasından dolayı renk değişimlerinin az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.65’te C3-Cu_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.66’da C3-Cu_{alt} kompleksinin H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG’lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.



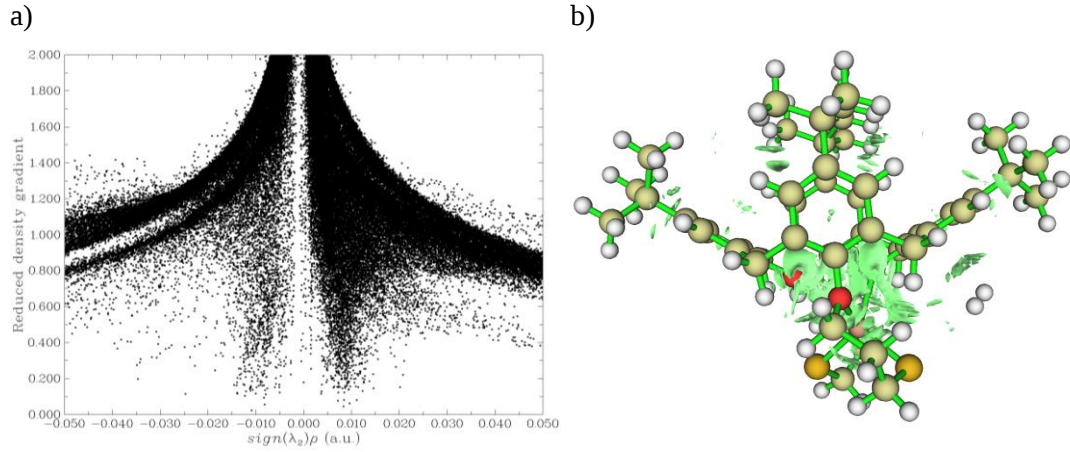
Şekil 4.63 : a) C3-Cu_{ait} kompleksinin ve b) C3-Cu_{ait}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.64 : a) C3-Cu_{alt} kompleksinin ve b) C3-Cu_{alt}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.65 : a) C3-Cu_{alt} kompleksinin ve b) C3-Cu_{alt}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

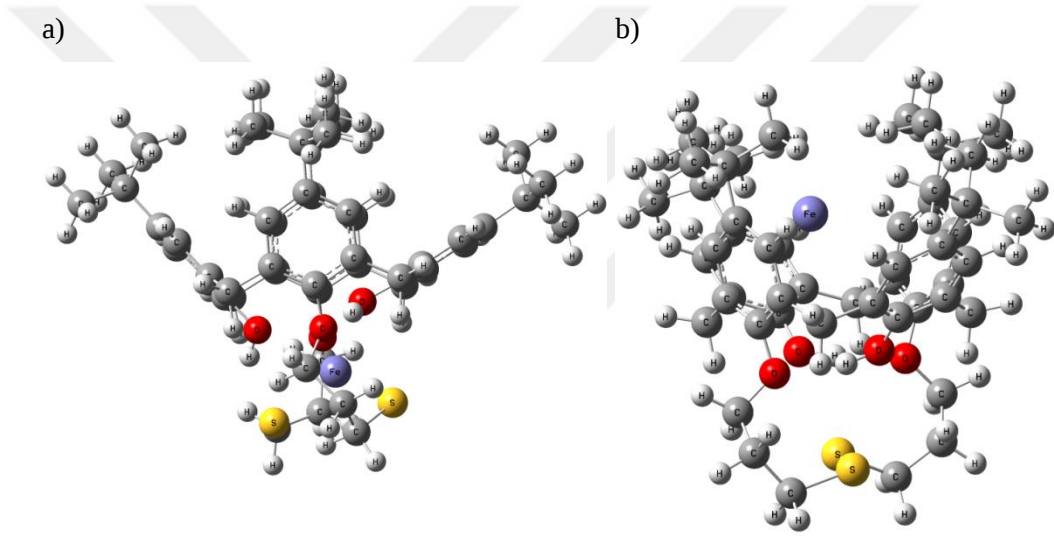


Şekil 4.66 : C3-Cu_{alt}/H₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

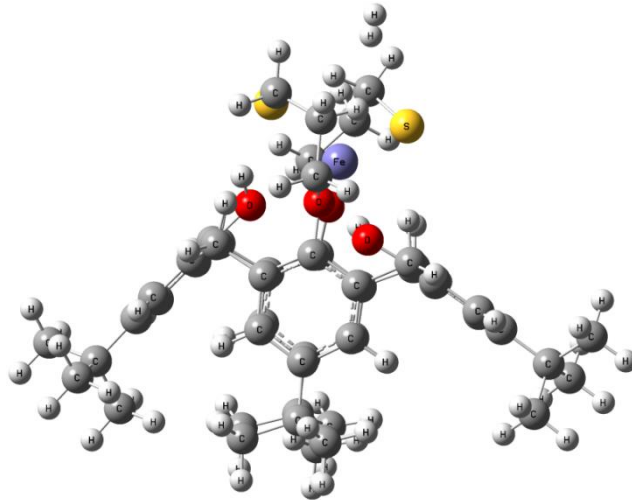
4.3.3 C3-Fe kompleks yapısı

C3-Fe kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri quintet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.67’de C3-Fe_{alt} ve C3-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 405,0 kJ/mol farkla C3-Fe_{alt} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C3-Fe_{alt} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -415,3 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C3-Fe_{alt} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.68’de C3-Fe_{alt}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C3-Fe_{alt}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -0,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C3-Fe_{alt} kompleksine çok az miktarda adsorbe olabildiğini göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla -78,0 ve 3,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C3-Fe_{alt} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olabileceğini göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C3-Fe_{alt} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.69’da C3-Fe_{alt} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO ve β MO HOMO orbitalleri ve β MO LUMO orbitalleri metal atomu ve disülfid grubu etrafında yer almaktadır. α MO LUMO orbitaller ise yapının aromatik

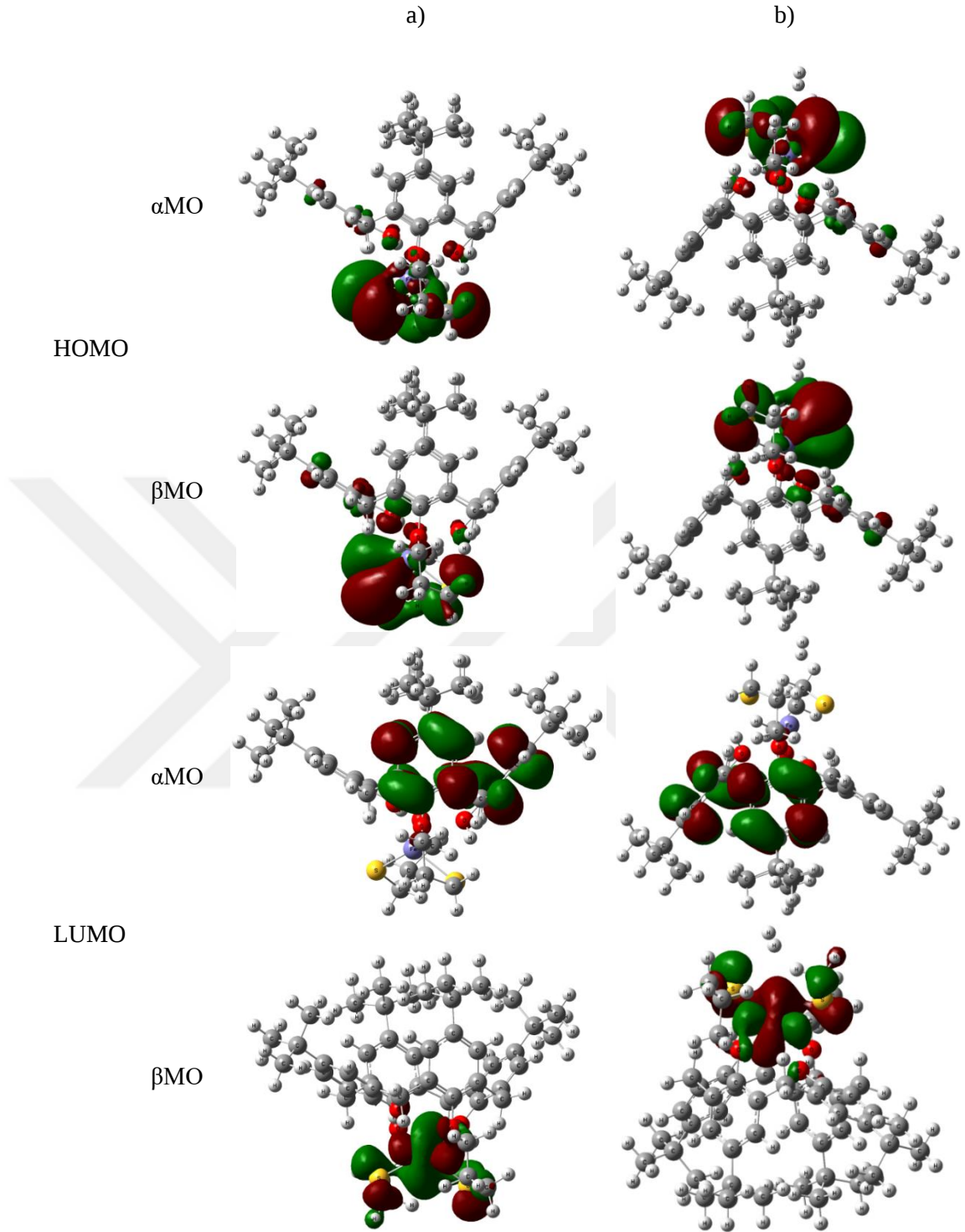
halkalarında yer almaktadır. Şekil 4.70’de C3-Fe_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, yapıdaki renk değişimlerinin çok fazla olmaması, yük transferinin az miktarda olduğunu gösterir. Şekil 4.71’de C3-Fe_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, özellikle aMOs orbitallerinde belirgin bir değişim olduğu ve HOMO-LUMO boşluğunun azaldığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.72’de C3-Fe_{alt} kompleksinin H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG’lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.



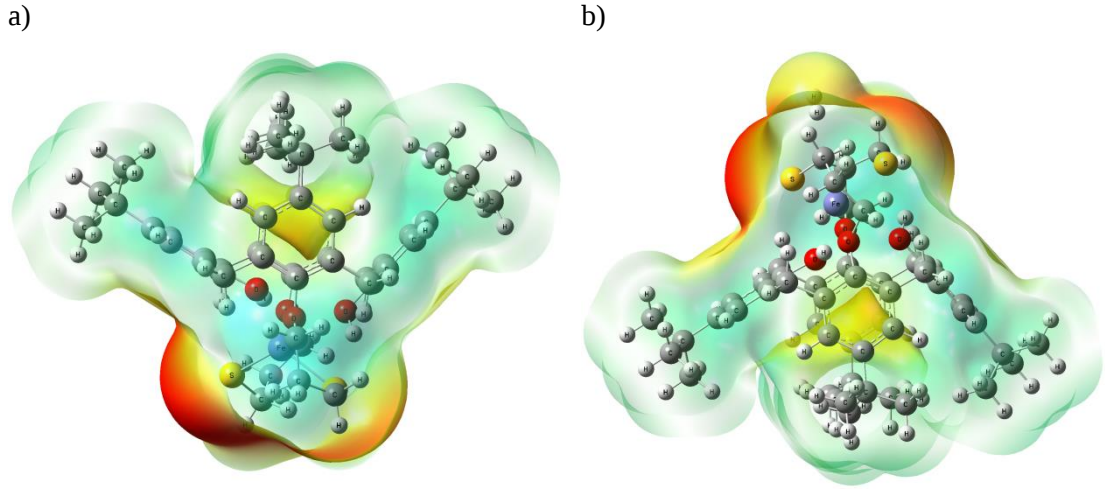
Şekil 4.67 : a) C3-Fe_{alt} ve b) C3-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



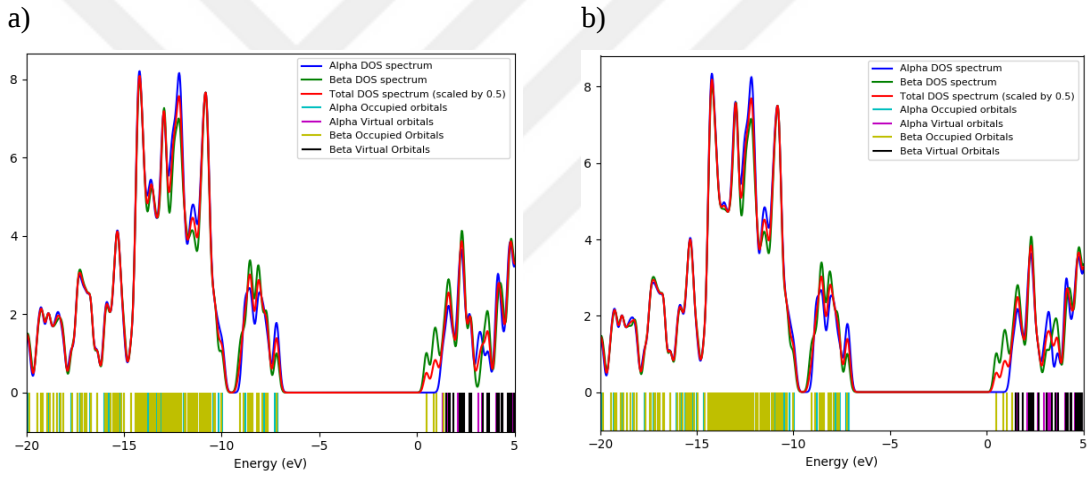
Şekil 4.68 : C3-Fe_{alt}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



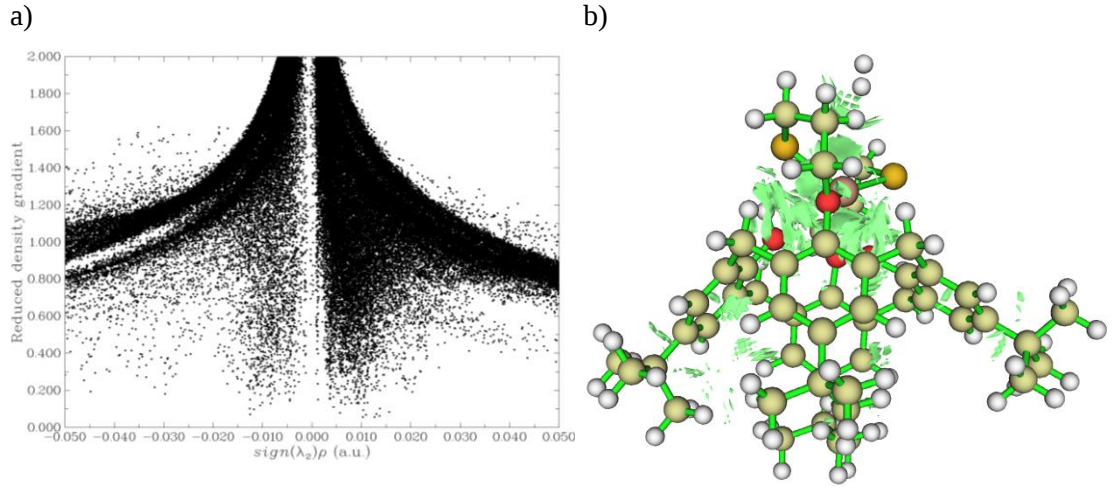
Şekil 4.69 : a) C3-Fe_{alt} kompleksinin ve b) C3-Fe_{alt}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.70 : a) C3-Fe_{alt} kompleksinin ve b) C3-Fe_{alt}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.71 : a) C3-Fe_{alt} kompleksinin ve b) C3-Fe_{alt}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

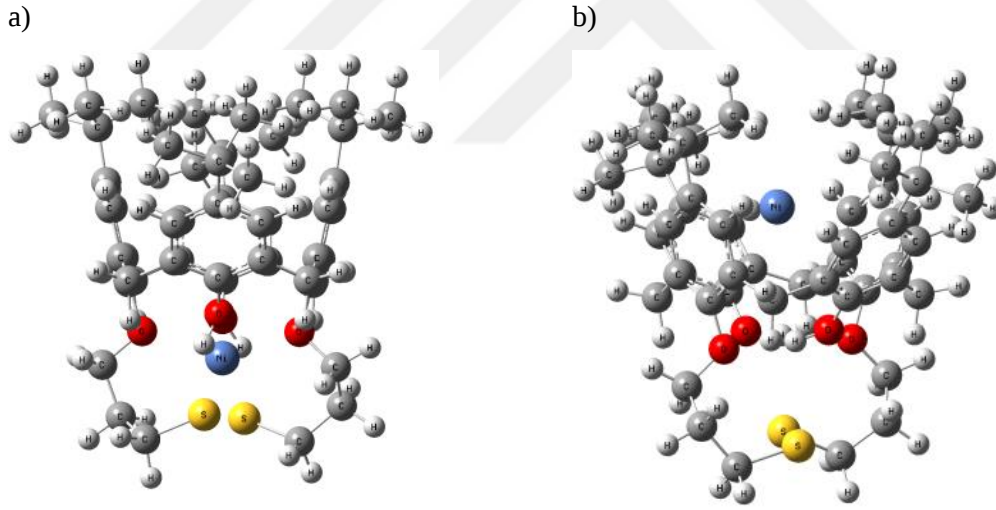


Şekil 4.72 : C3-Fe_{alt}/H₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

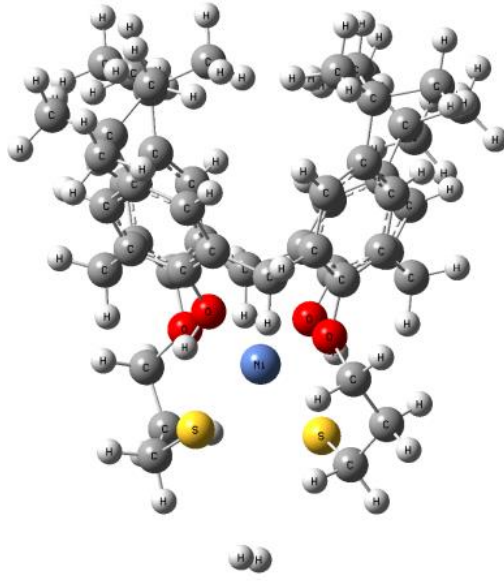
4.3.4 C3-Ni kompleks yapısı

C3-Ni kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri triplet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.73'te C3-Ni_{alt} ve C3-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 283,0 kJ/mol farkla C3-Ni_{alt} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C3-Ni_{alt} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -635,7 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C3-Ni_{alt} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.74'te C3-Ni_{alt}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C3-Ni_{alt}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -2,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C3-Ni_{alt} kompleksine az miktarda adsorbe olabildiğini göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 1,0 ve 1,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C3-Ni_{alt} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C3-Ni_{alt} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.75'te C3-Ni_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını ve yük değişiminin çok fazla olmadığını

göstermektedir. Fakat metal atomu ve disülfid grubunun olduğu kısımlardaki kırmızı rengin sarıya dönmesi, biraz daha pozitif olduğunu kanıtlamaktadır. Şekil 4.76'da C3-Ni_{alt} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO LUMO orbitalleri yapının aromatik halkalarına eşit şekilde dağılmıştır. Diğer orbitaller metal atomu ve disülfid grubunun etrafında yer almaktadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası önemli değişim olmaması, etkileşimin elektronik özelliklerinde önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır. Şekil 4.77'de C3-Ni_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda önemli bir değişim meydana gelmediği görülmektedir. Şekil 4.78'de C3-Ni_{alt} kompleksinin H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG'lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.

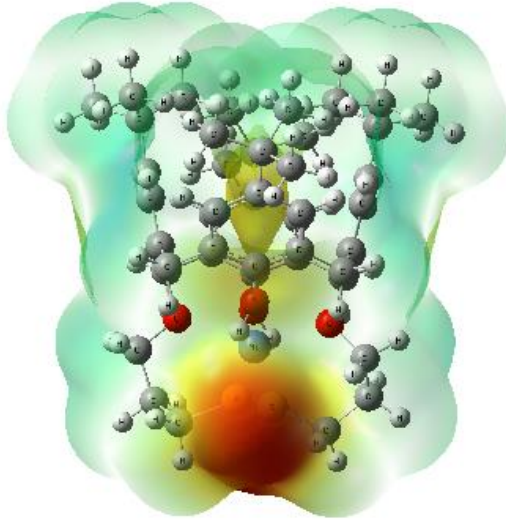


Şekil 4.73 : a) C3-Ni_{alt} ve b) C3-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

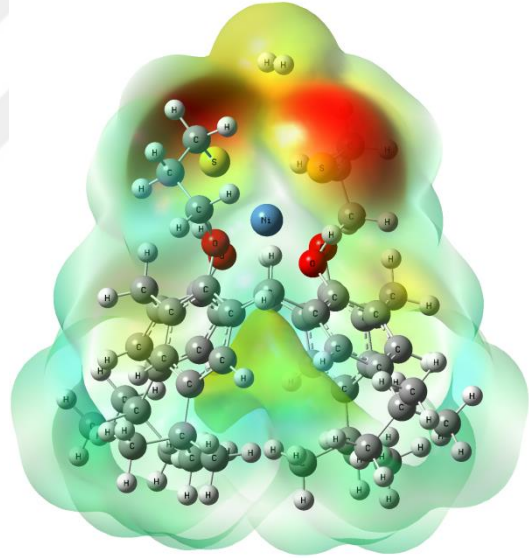


Şekil 4.74 : C3-Ni_{alt}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

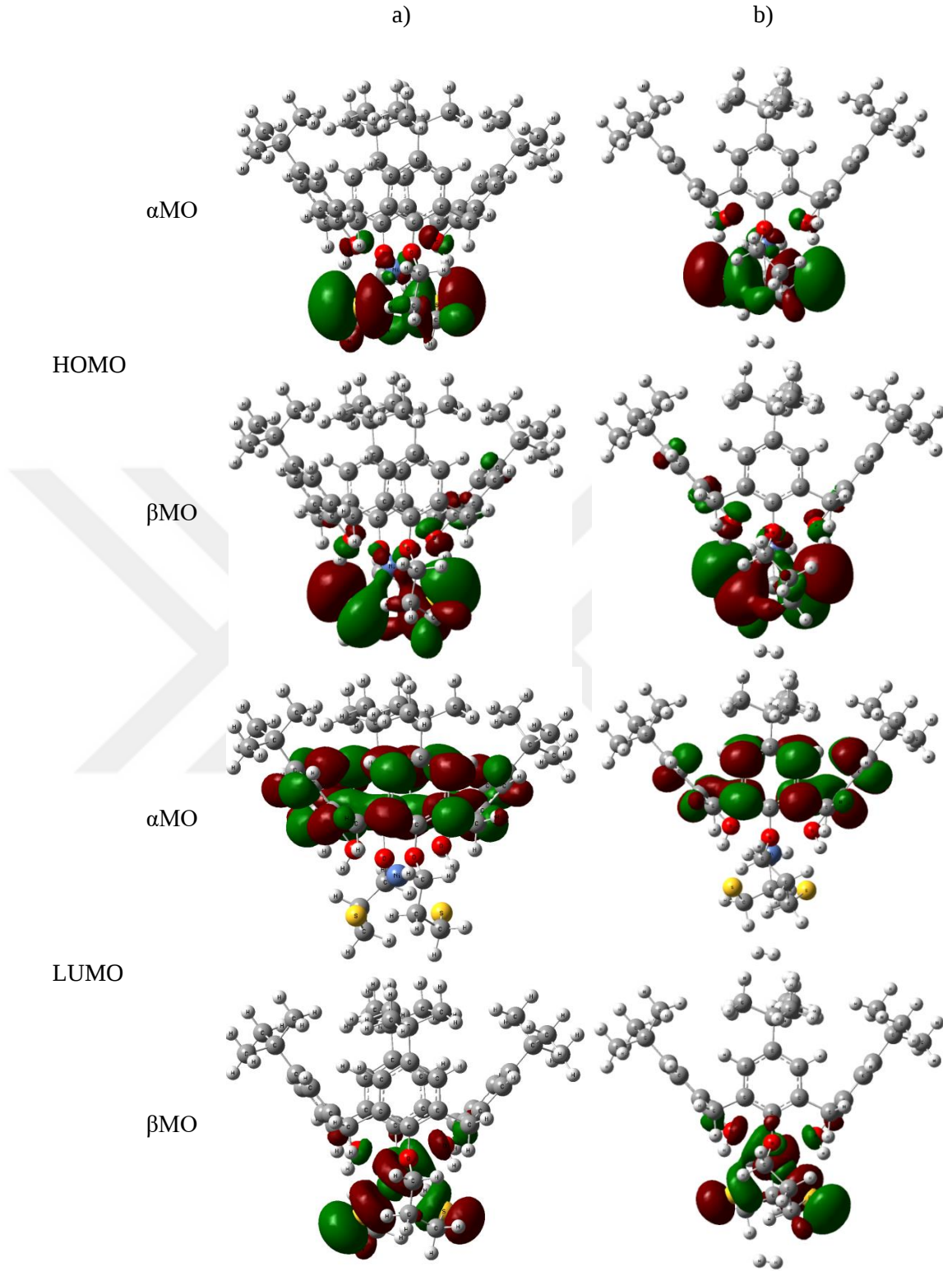
a)



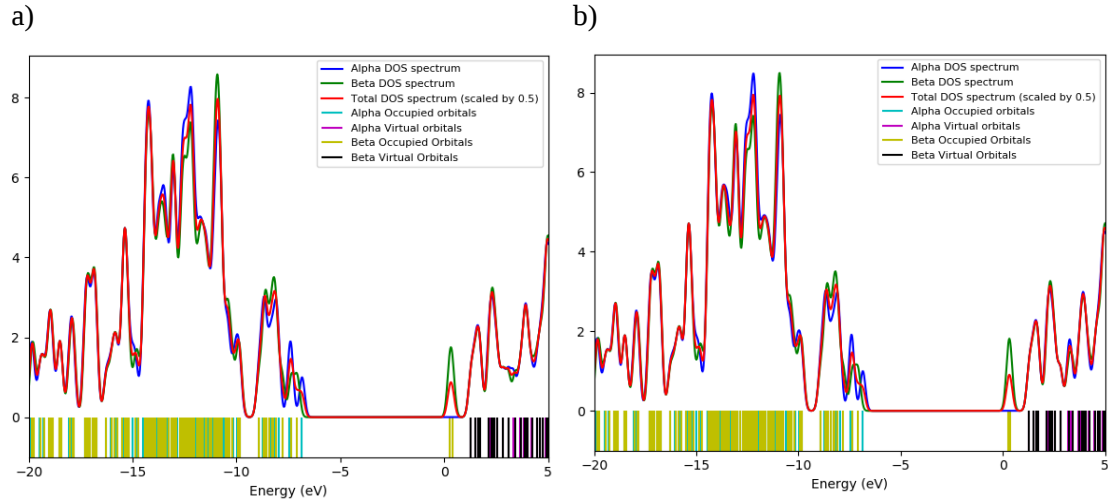
b)



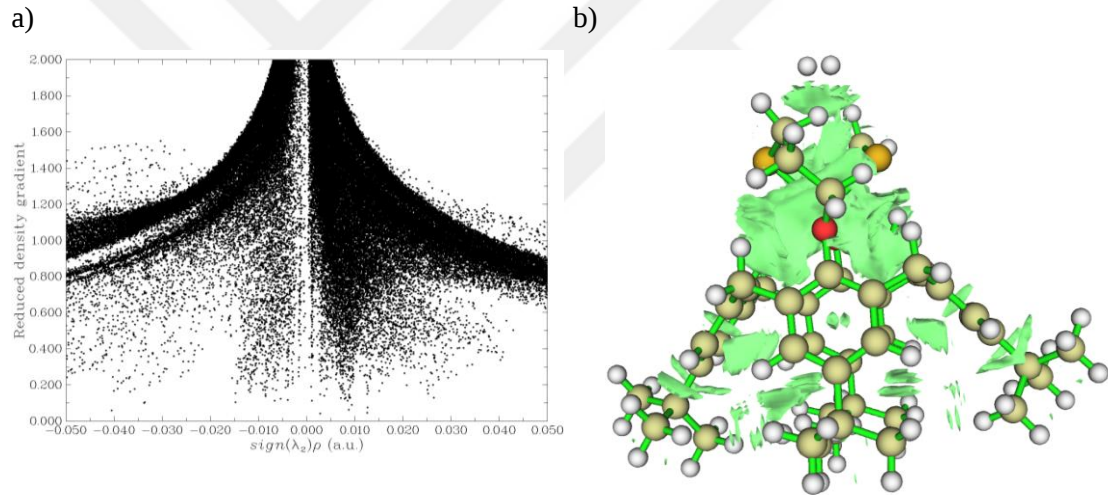
Şekil 4.75 : a) C3-Ni_{alt} kompleksinin ve b) C3-Ni_{alt}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.76 : a) C3-Ni_{alt} kompleksinin ve b) C3-Ni_{alt}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.77 : a) C3-Ni_{alt} kompleksinin ve b) C3-Ni_{alt}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

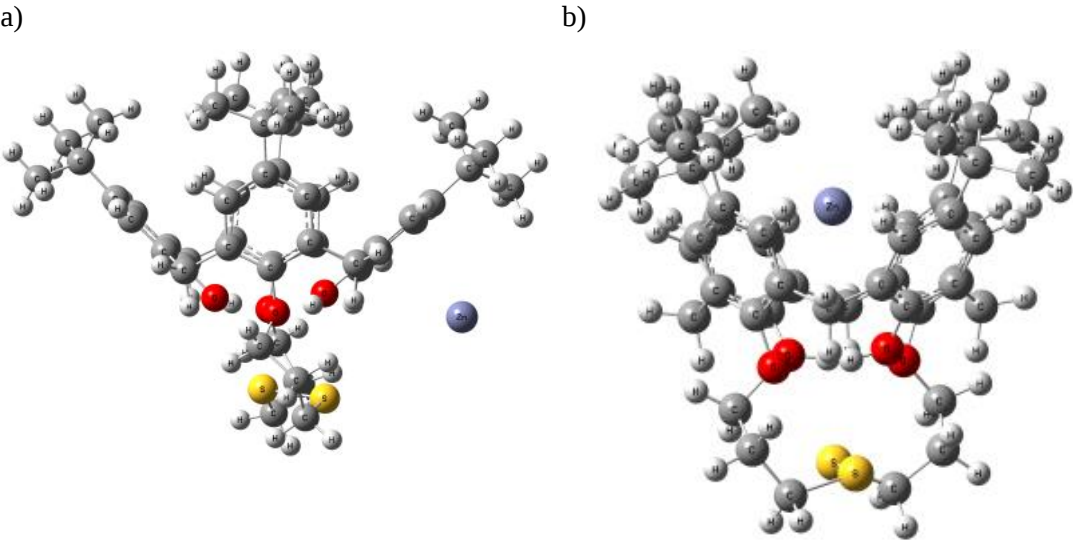


Şekil 4.78 : C3-Ni_{alt}/H₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

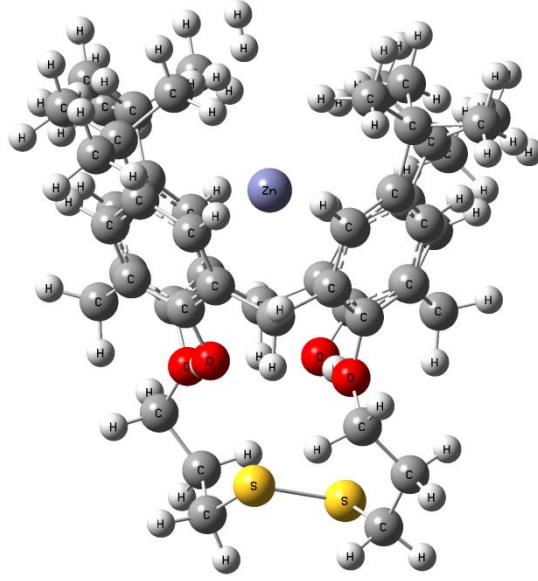
4.3.5 C3-Zn kompleks yapısı

C3-Zn kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.79’da C3-Zn_{alt} ve C3-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 17,0 kJ/mol farkla C3-Zn_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C3-Zn_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi 41,3 kJ/mol olarak hesaplandı. Dolayısıyla bu kompleksin oluşması için bir miktar enerji verilmesi gerekmektedir. Optimize edilmiş

bulunduğu bölgede yer almaktadır. HOMO orbitalleri ise metal atomu etrafında ve H₂ molekülü etrafında yer almaktadır. Şekil 4.82’de C3-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını göstermektedir. Şekil 4.83’te C3-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda bir değişim olmadığı



Şekil 4.79 : a) C3-Zn_{alt} ve b) C3-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

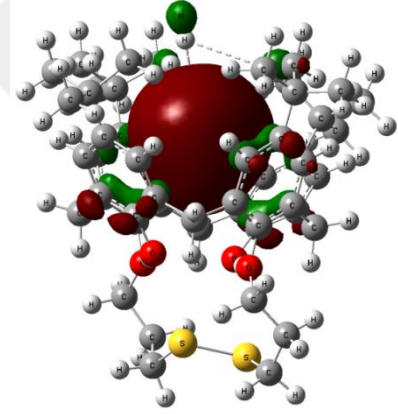
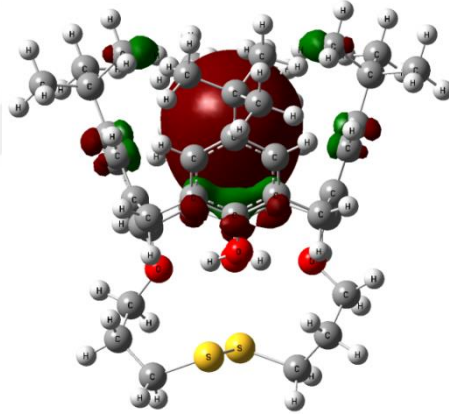


Şekil 4.80 : C3-Zn_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

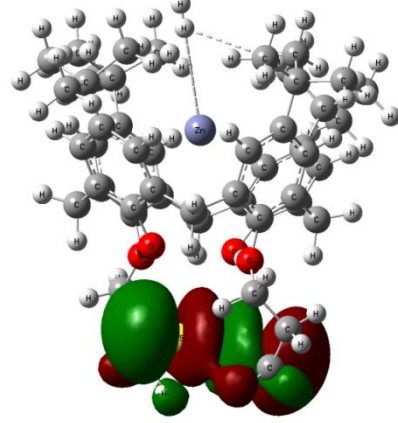
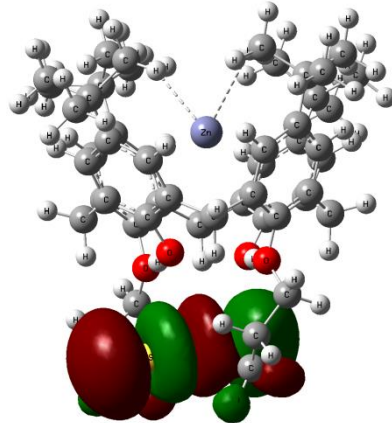
a)

b)

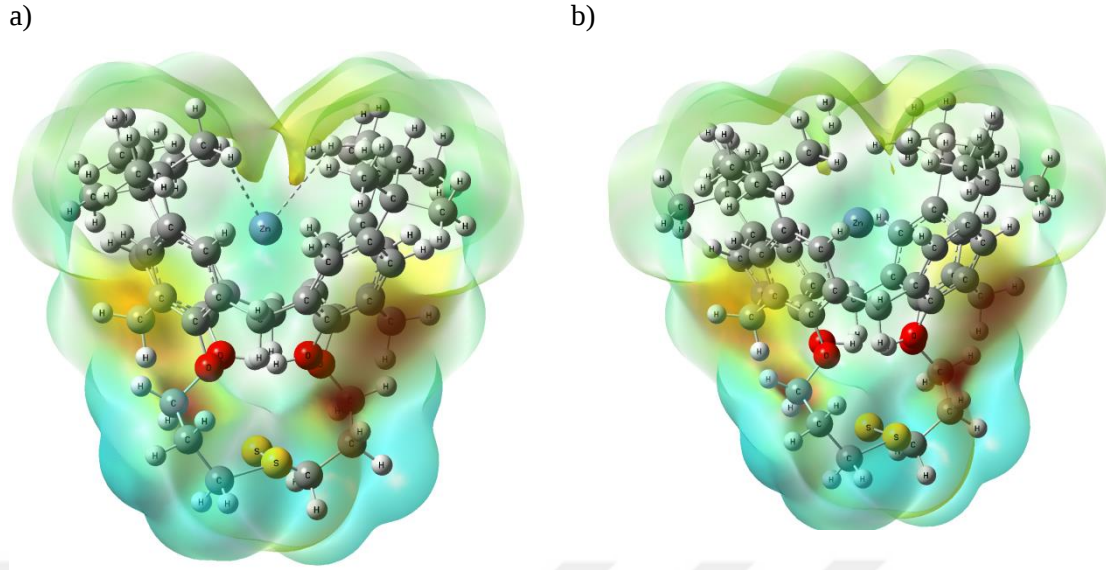
HOMO



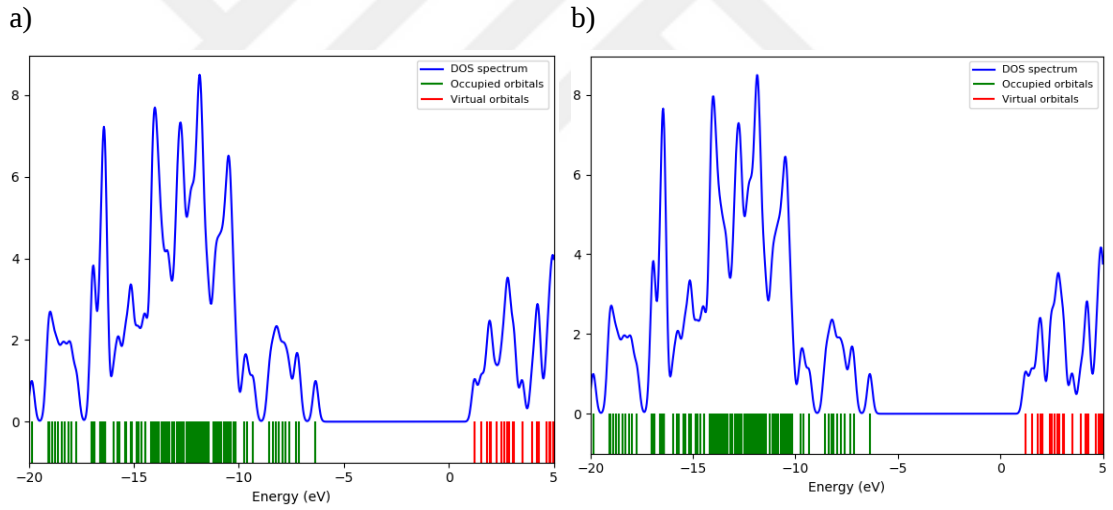
LUMO



Şekil 4.81 : a) C3-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C3-Zn_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.82 : a) C3-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C3-Zn_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.83 : a) C3-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C3-Zn_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

4.3.6 C3 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikleri

C3 yapısı ve metal kompleksleri DFT hesaplamalarıyla modellenerek hidrojen adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildikten sonra, yapılan analizler ve hesaplanan parametrelerin sonuçları irdelenmiştir. Çizelge 4.9’da, yapıların hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri listelenmiştir. Buna göre, C3/H₂_{üst} ve C3-Zn_{üst}/H₂ sistemlerinin adsorpsiyon enerji değerleri pozitif değerler

olarak hesaplanmıştır. Diğer sistemlerde negatif değerler elde edilmiştir. Dolayısıyla bu yapılar adsorban malzeme adayı olarak söylenebilir. Fakat, bu yapıların adsorpsiyon enerji değerleri DOE'nin belirttiği -20,0 kJ/mol'den daha düşük olmadığı için hidrojen depolama malzemeleri olarak kullanılamazlar. Çizelge 4.10'da, yapıların elektronik özellikleri listelenmektedir. En fazla E_g değeri değişimine sahip olan yapı saf C3-Fe_{alt} kompleksidir. Bu kompleksin iş fonksiyonundaki değişimi %14,3'tür. Sensör tepki faktörü ise 6×10^6 'dır. Bu sonuçlara göre C3-Fe_{alt} kompleksi, hem bir elektronik sensör hem de bir Φ -tipi gaz sensörü olarak kullanılabilir. Eşitlik (3.15) kullanılarak sensörün yüzey yenilenme süresi $1,2 \times 10^{-12}$ s olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.11'de, yapıların adsorpsiyon öncesi ve sonrası kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektronegatiflik değerleri listelenmektedir. Buna göre, C3-Fe_{alt} kompleksi dışında diğer yapıların yapısal kararlılığında ve reaktivitesinde önemli bir değişim olmamıştır. C3-Fe_{alt} kompleksinde önemli bir değişim meydana gelmiştir. Adsorpsiyon sonrası C3-Fe_{alt} kompleksi daha yumuşak bir hale gelmiştir ve elektronegatifliği artmıştır. Çizelge 4.12'de komplekslerdeki metal atomların NBO atomik yükleri ve adsorplanan hidrojen molekülünün NBO toplam yükleri listelenmektedir. H₂ molekülü yalnızca C3-Zn_{üst} ve C3-Ni_{alt} kompleksleriyle olan etkileşimlerde elektron alarak negatif yüklü hale gelmiştir. Diğer komplekslerle olan etkileşimi sonucunda H₂ molekülü, elektron vererek pozitif yüklü hale gelmiştir. Zn metal atomu hariç diğer tüm metal atomları ise etkileşim sonrasında elektron alarak daha negatif yüklü hale gelmiştir. Böylece etkileşimlerde ve özellikle sensör olarak belirlenen C3-Fe_{alt} kompleksi ile yük transferi olduğu, sensör mekanizmasının yük transferine dayandığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.9 : C3 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler kJ/mol birimindedir).

Yapı	ΔE	ΔH
C3/H ₂ _{üst}	0,5	-2,1
C3/H ₂ _{alt}	-0,4	-2,9
C3-Cu _{alt} /H ₂	-0,9	-3,4
C3-Fe _{alt} /H ₂	-0,4	-2,8
C3-Ni _{alt} /H ₂	-2,5	-4,9
C3-Zn _{üst} /H ₂	2,3	-0,1

Çizelge 4.10 : C3 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerji değerleri *kJ/mol* birimindedir).

Yapı		E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	ΔE _g	Φ%	R
C3		-678,9	125,2	804,2			
C3/H ₂ _{üst}		-678,7	124,3	803,0	-1,2	0,1	1,3
C3/H ₂ _{alt}		-677,0	119,8	796,9	-7,3	0,6	4,3
C3-Cu _{alt}	αMO	-691,6	144,1	835,7			
	βMO	-684,2	-122,1	562,2			
C3-Cu _{alt} /H ₂	αMO	-692,7	143,7	836,4	0,7	0,2	0,9
	βMO	-684,7	-123,0	561,6	-0,6	0,1	1,1
C3-Fe _{alt}	αMO	-688,0	129,2	817,1			
	βMO	-693,7	46,8	740,5			
C3-Fe _{alt} /H ₂	αMO	-689,0	50,1	739,1	-78,0	14,3	6x10 ⁶
	βMO	-695,9	48,0	743,9	3,4	0,2	0,5
C3-Ni _{alt}	αMO	-660,1	124,6	784,7			
	βMO	-682,4	25,1	707,5			
C3-Ni _{alt} /H ₂	αMO	-660,9	124,7	785,6	1,0	0,1	0,8
	βMO	-683,6	25,4	709,1	1,5	0,1	0,7
C3-Zn _{üst}		-612,1	117,5	729,5			
C3-Zn _{üst} /H ₂		-614,4	117,4	731,8	2,4	0,5	0,6

Çizelge 4.11 : C3 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşimlerindeki yapısal parametreler (verilen değerler *kJ/mol* birimindedir).

Yapı		Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektronegativite (χ)
C3		402,1	-276,8	276,8
C3/H ₂ üst		401,5	-277,2	277,2
C3/H ₂ alt		398,4	-278,6	278,6
C3-Cu _{alt}	α MO	417,8	-273,8	273,8
	β MO	281,1	-403,2	403,2
C3-Cu _{alt} /H ₂	α MO	418,2	-274,4	274,4
	β MO	280,8	-403,8	403,8
C3-Fe _{alt}	α MO	408,6	-279,4	279,4
	β MO	370,2	-323,4	323,4
C3-Fe _{alt} /H ₂	α MO	369,5	-319,4	319,4
	β MO	371,9	-323,9	323,9
C3-Ni _{alt}	α MO	392,3	-267,7	267,7
	β MO	353,8	-328,7	328,7
C3-Ni _{alt} /H ₂	α MO	392,8	-268,1	268,1
	β MO	354,5	-329,1	329,1
C3-Zn _{üst}		364,8	-247,3	247,3
C3-Zn _{üst} /H ₂		365,9	-248,5	248,5

Çizelge 4.12 : Yapılardaki metal atomlarının ve H₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler *e* birimindedir).

Yapı	Metal atomu yükü	H ₂ molekülü toplam yükü
C3/H ₂ üst	-	-0,001
C3/H ₂ alt	-	-0,002
C3-Cu _{alt}	+0,487	-
C3-Cu _{alt} /H ₂	+0,499	-0,001
C3-Fe _{alt}	+0,800	-
C3-Fe _{alt} /H ₂	+0,806	-0,002
C3-Ni _{alt}	+0,786	-
C3-Ni _{alt} /H ₂	+0,800	0,001
C3-Zn _{üst}	-0,129	-
C3-Zn _{üst} /H ₂	-0,150	0,006

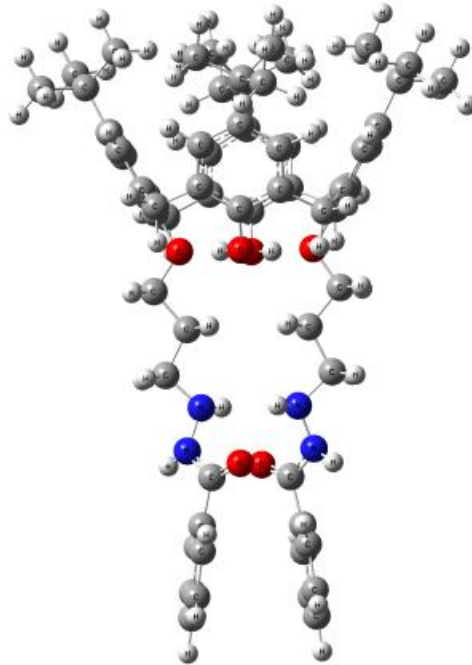
4.4 C4 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları

C4 bileşiği modellenerek önce SM hesapları yapıldı. En kararlı SM belirlendikten sonra optmizasyon ve frekans hesapları yapıldı. Metal komplekslerini oluşturmak için, elde edilen C4 geometrisinde metal atomlarının yapıya nereden yaklaştırılacağı belirlendi. C4 yapısında, hem H₂ adsorpsiyonu hem de metal kompleksi için dört konfigürasyon çalışıldı. Bu konfigürasyonlar, üst kutup bölgesi, alt kutup bölgesindeki fenolik -OCH kısmı, -NH grubunun olduğu kısım ve yapının en altında bulunan aromatik halkaların olduğu kısımdır. Dolayısıyla hem H₂ molekülü hem de metal atomları bu dört kısımdan yapıya yaklaştırıldı. Sırasıyla bu bölgeleri tanımlamak için “üst”, “OCH”, “NH” ve “halka” terimleri alt indis olarak kullanılmıştır.

4.4.1 C4 yapısı

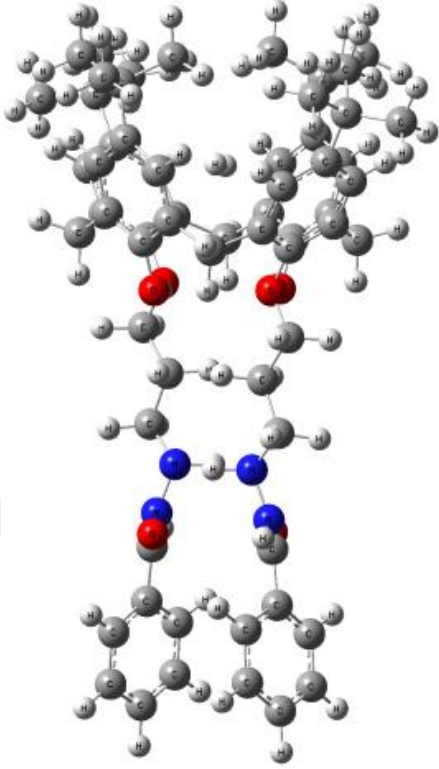
C4 yapısının SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının optimize edilmiş geometrisi elde edildi. Şekil 4.84’te C4 yapısının optimize geometrisinin görseli verilmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C4 yapısının üst kısmından, fenolik -OCH kısmından, -NH grubunun olduğu kısımdan ve en altta bulunan aromatik halka kısmından H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrileri elde edildi. Şekil 4.85’te C4/H₂üst, C4/H₂OCH, C4/H₂NH ve C4/H₂halka sistemleri gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C4/H₂üst, C4/H₂OCH, C4/H₂NH ve C4/H₂halka sistemleri için adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla -9,9, -4,7, -4,8 ve 8,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, H₂ molekülünün C4 yapısına adsorbe olabileceğini (özellikle üst kısımdan) göstermektedir. İlaveten, C4/H₂OCH ve C4/H₂NH sistemlerinin hem enerji değerleri aynı değer çıkmış, hem de optimize geometriler aynı görünmektedir. H₂ molekülünü C4 yapısına OCH kısmından yaklaştırdınca aşağı doğru giderek NH kısmından adsorbe olduğu görülmektedir. Üstelik NH kısmından yaklaştırılan H₂ molekülü ile aynı konuma gelmektedir. Dolayısıyla OCH konfigürasyonu C4 yapısı için dikkate alınmamıştır. E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), C4/H₂üst, C4/H₂OCH, C4/H₂NH ve C4/H₂halka sistemleri için sırasıyla 5,4, -5,1, -5,1 ve -24,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, C4 yapısının H₂ molekülüne karşı hem bir adsorban malzeme olabileceği hem de bir sensör adayı olabileceği ortaya çıkmıştır. Etkileşim sonrasında H₂

molekölünün negatif yüke sahip olması, sensör mekanizmasının yük transferine dayandığını göstermektedir. Şekil 4.86'da C4 yapısının H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, C4 yapısındaki HOMO orbitalleri üst kısımdaki fenolik birimlerde yer almaktayken, LUMO orbitalleri alt kısımdaki aromatik halkaların olduğu bölgede yer almaktadırlar. Adsorpsiyon sonrası, H₂ molekülü üst kısımdan etkileşime girdiğinde önemli bir değişim görülmemektedir. Fakat, diğer iki etkileşimde ise HOMO orbitalleri bulunduğu iki fenolik birimden bir birime olacak şekilde azalıyor. Şekil 4.87'de C4 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ adsorpsiyonu sonrası, yapıdaki negatif alanların gözle görülebilir şekilde pozitifle döndüğünü böylece yük transferinin gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.88'de C4 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, C4/H₂halka sistemi için HOMO-LUMO boşluğundaki bir miktar azalma görsel olarak anlaşılmaktadır. Fakat yüzdesel olarak çok önemli bir azalma olmadığı için bu değişim çok belirgin değildir. Şekil 4.89 ve 4.90'da, C4/H₂üst, ve C4/H₂NH sistemleri için RDG dağılım haritalarını ve RDG'lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.

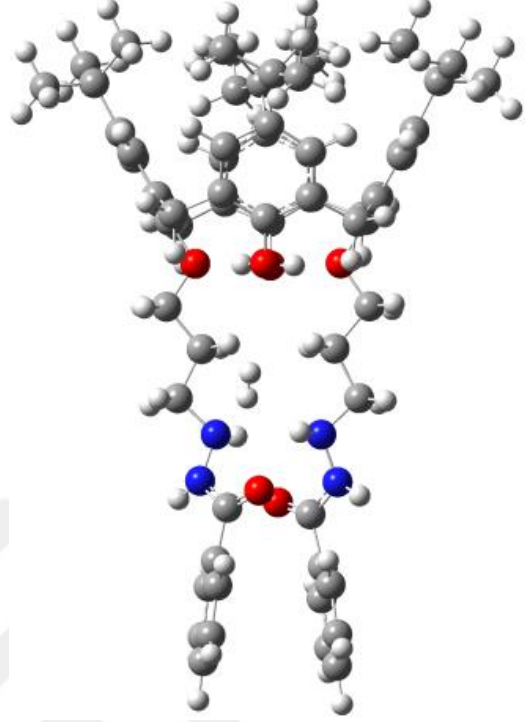


Şekil 4.84 : C4 yapısının optimize edilmiş geometrisi.

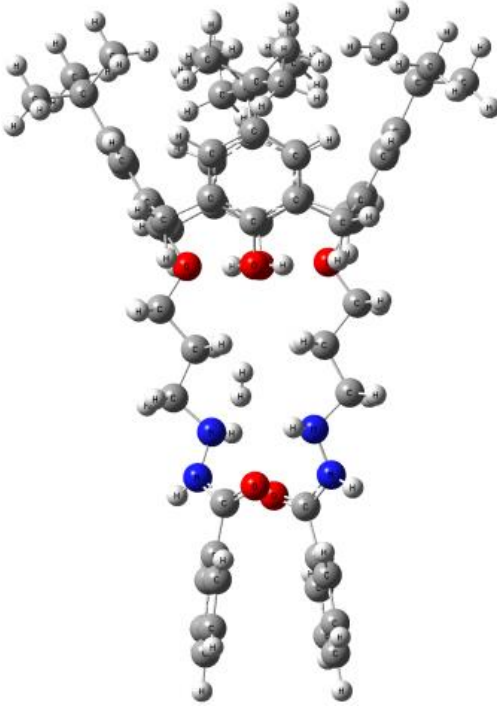
a)



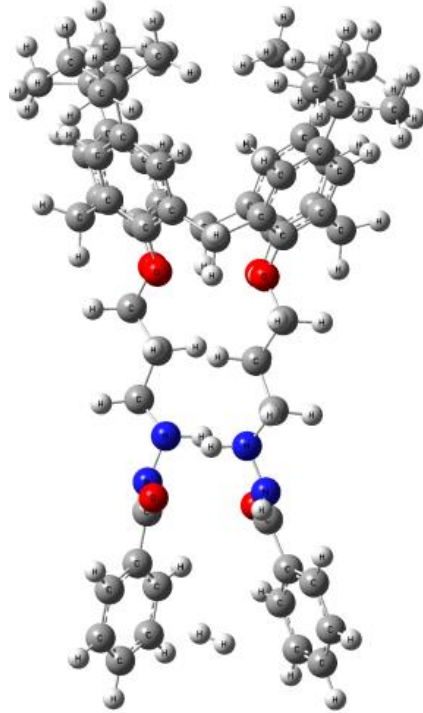
b)



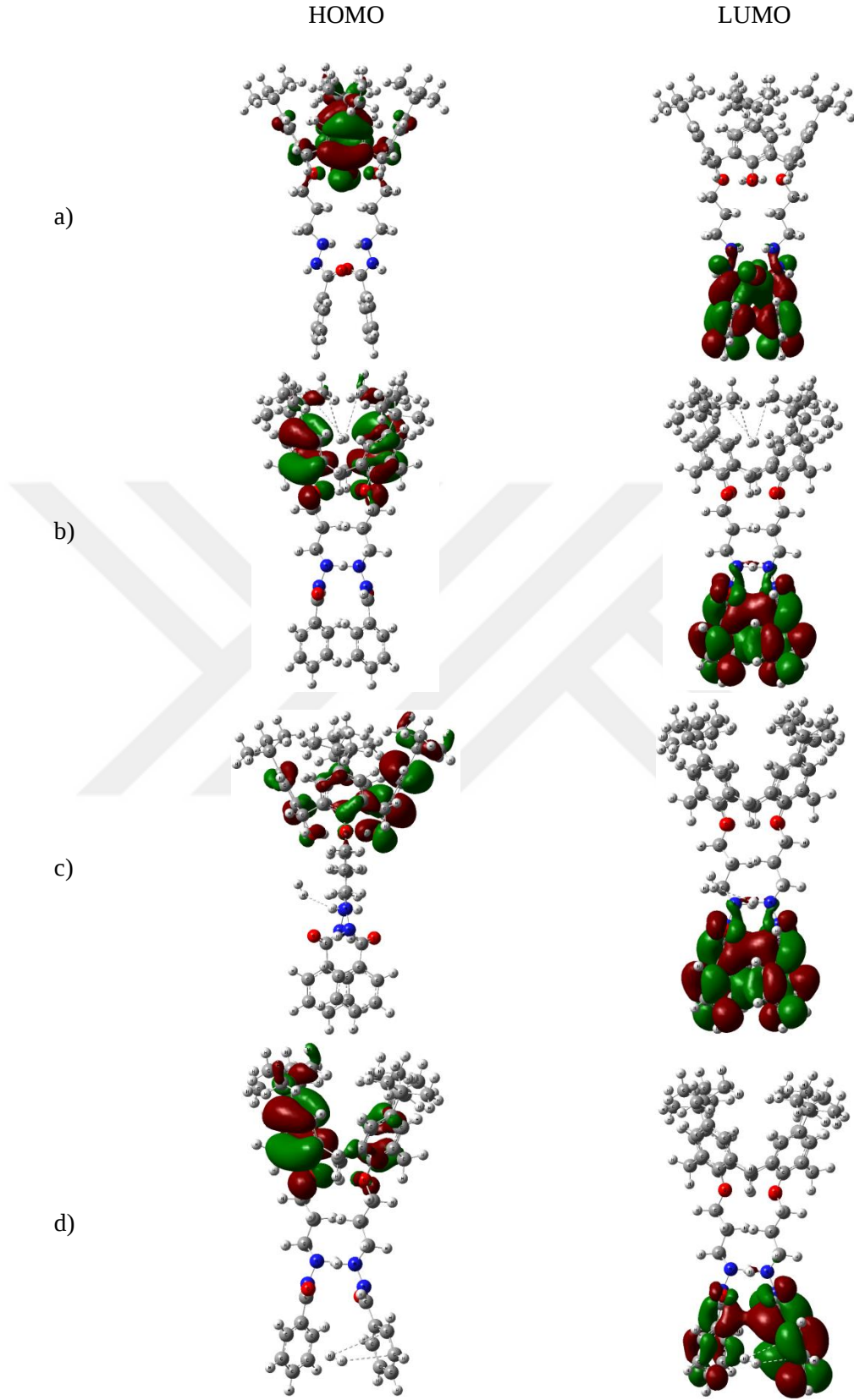
c)



d)

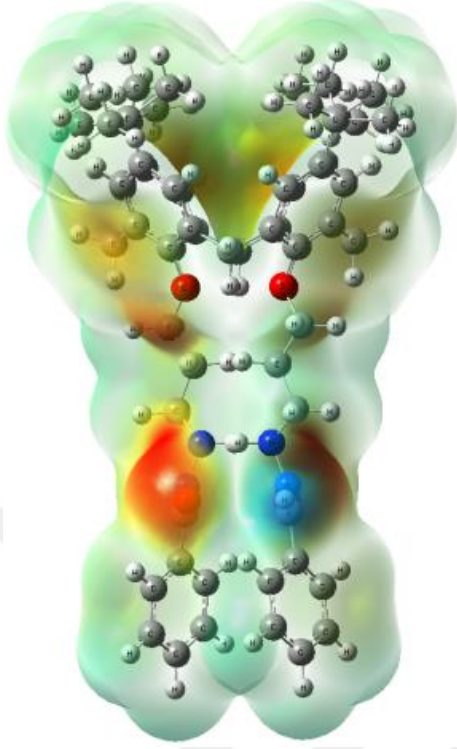


Şekil 4.85 : a) C4/H₂üst, b) C4/H₂OCH, c) C4/H₂NH ve d) C4/H₂halıka sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.

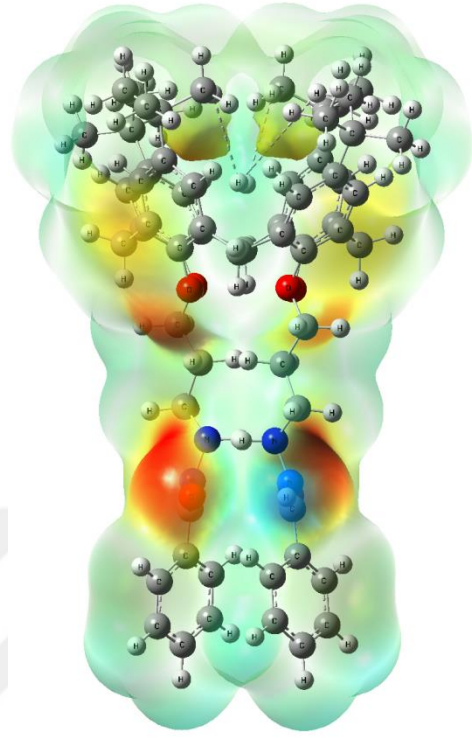


Şekil 4.86 : a) C4 yapısının ve b) C4/H₂üst, c) C4/H₂NH ve d) C4/H₂halke sistemlerinin HOMO-LUMO gösterimleri.

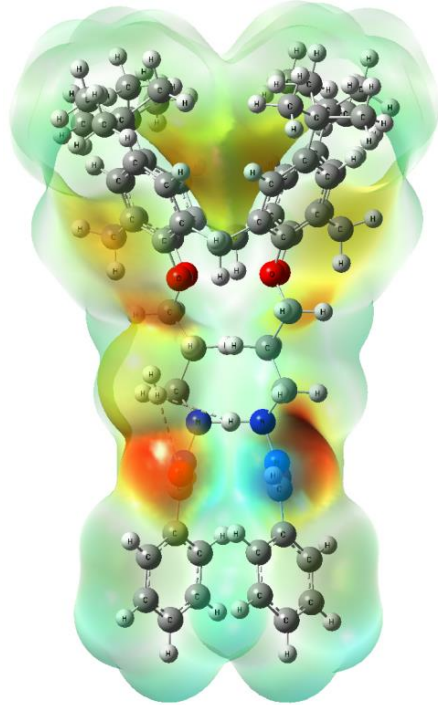
a)



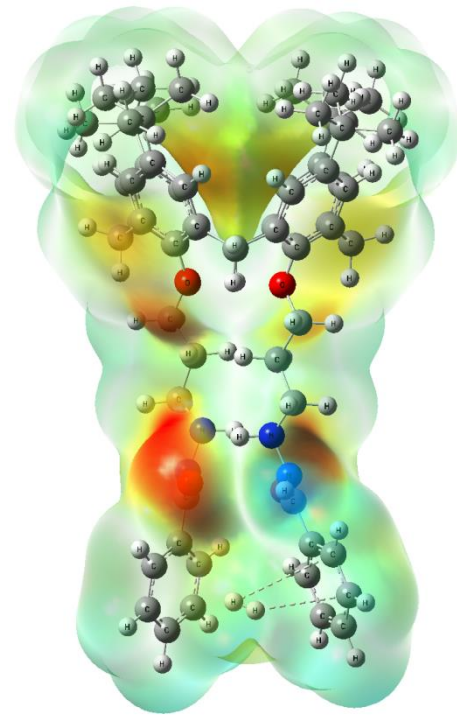
b)



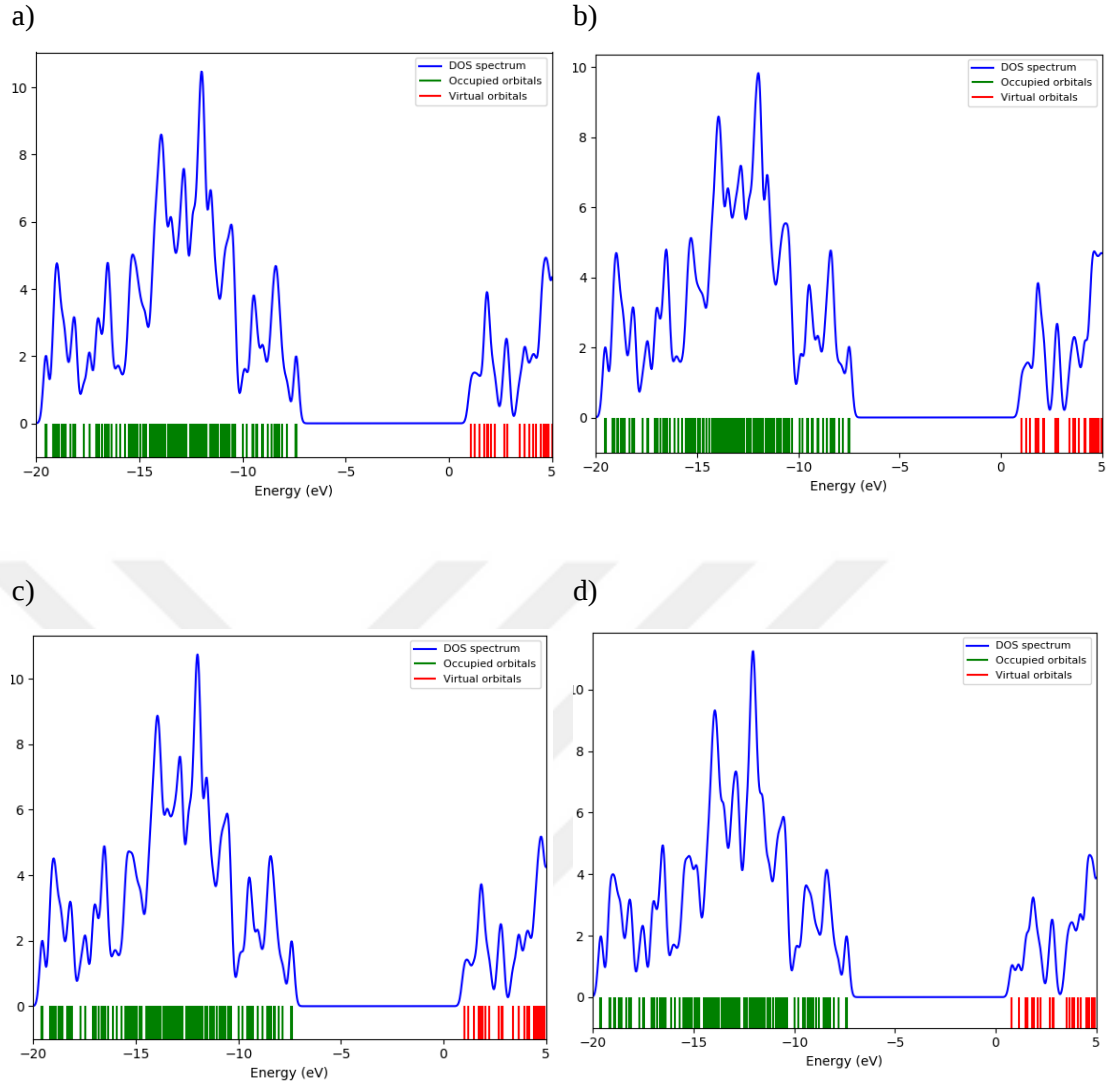
c)



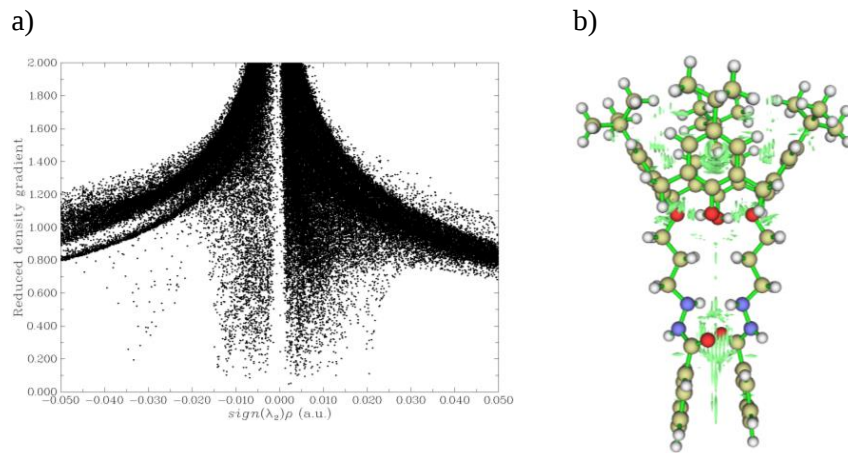
d)



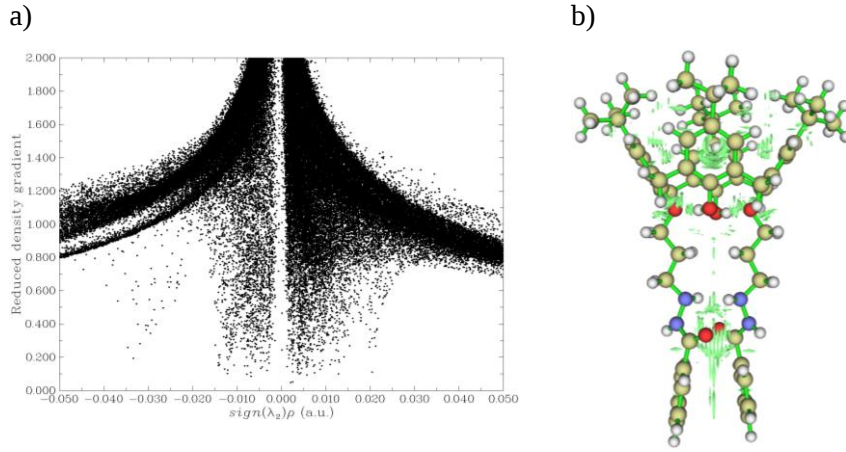
Şekil 4.87 : a) C4 yapısının ve b) C4/H₂üst, c) C4/H₂NH ve d) C4/H₂halka sistemlerinin ESP gösterimleri.



Şekil 4.88 : a) C4 yapısının ve b) C4/H₂^{üst}, c) C4/H₂NH ve d) C4/H₂halka sistemlerinin DOS gösterimleri.



Şekil 4.89 : C4/H₂^{üst} sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.

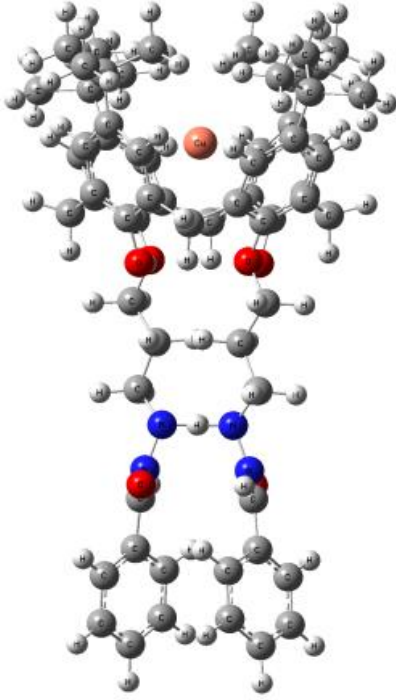


Şekil 4.90 : C4/H₂NH sisteminin a) RDG dağılım ve b) RDG eşyüzey haritaları.

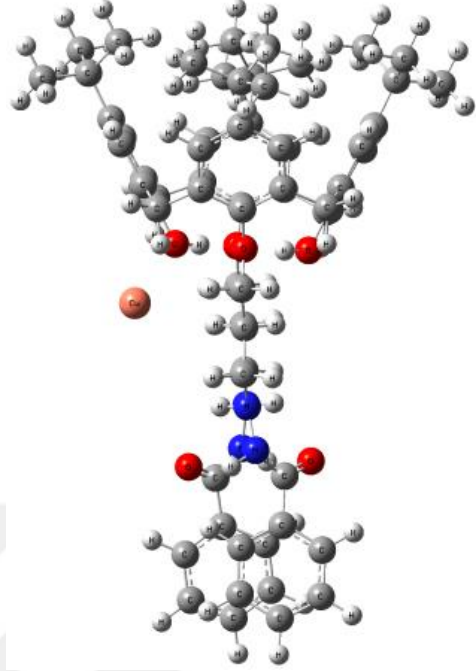
4.4.2 C4-Cu kompleks yapısı

C4-Cu kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri doublet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.91’de C4-Cu_{üst}, C4-Cu_{OCH}, C4-Cu_{NH} ve C4-Cu_{halka} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu komplekslerin enerjileri karşılaştırıldığında C4-Cu_{halka} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Enerji değeri olarak en yakın konfigürasyonla arasındaki fark yaklaşık 45,0 kJ/mol olarak hesaplandı. C4-Cu_{halka} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -510,4 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C4-Cu_{halka} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.92’de C4-Cu_{halka}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C4-Cu_{halka}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -26,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C4-Cu_{halka} kompleksine iyi adsorbe olduğunu göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla -59,6 ve -58,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C4-Cu_{halka} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olabileceğini göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C4-Cu_{halka} kompleksi arasında önemli miktarda yük transferi olduğu hesaplanmıştır.

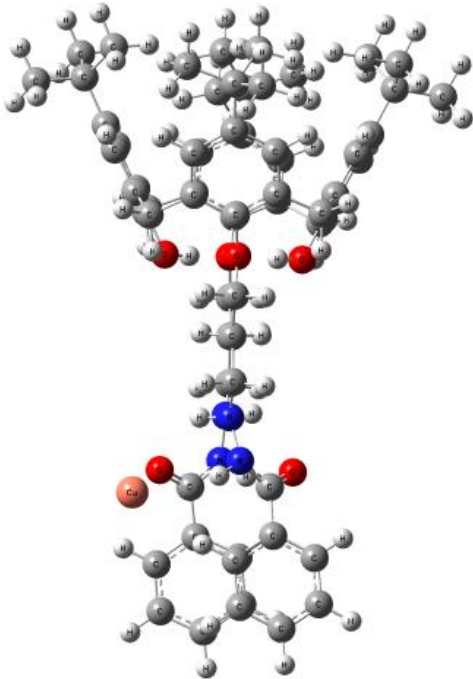
a)



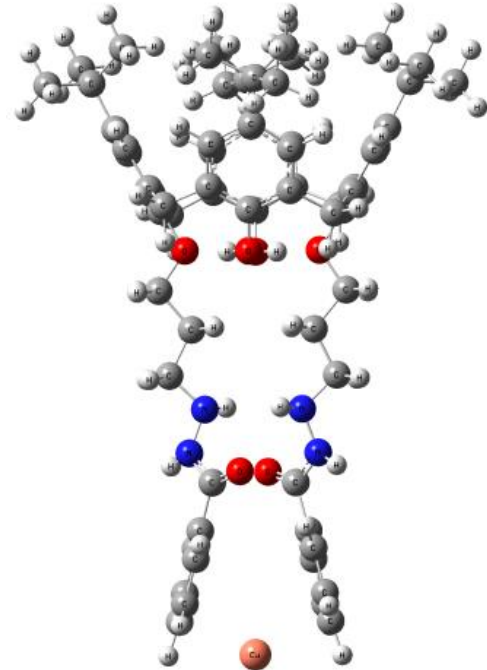
b)



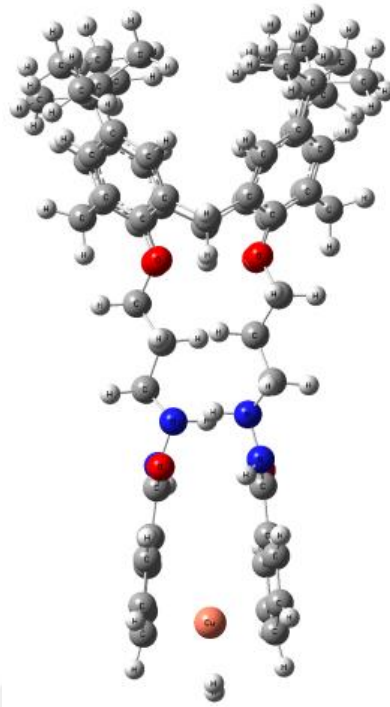
c)



d)

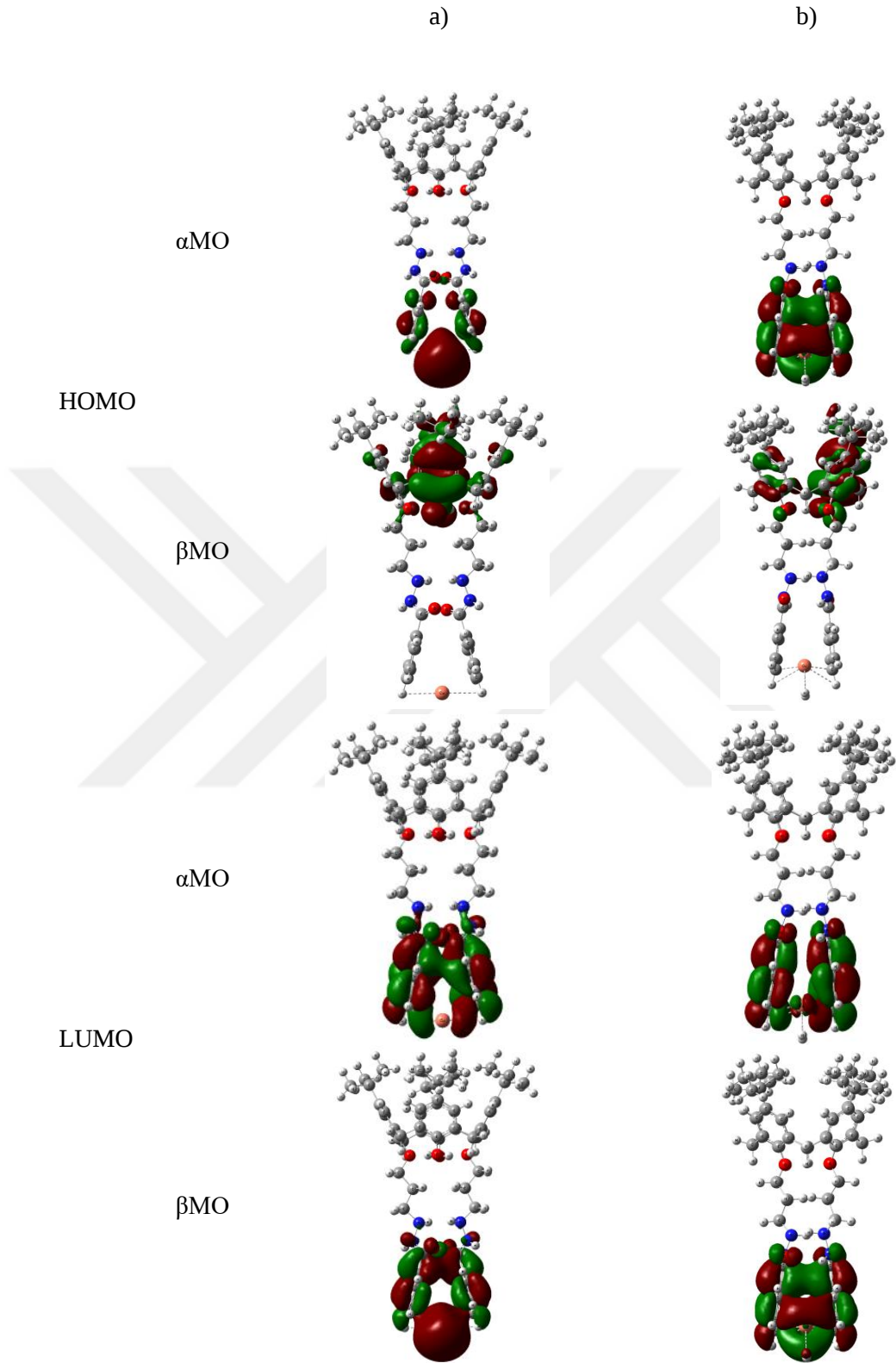


Şekil 4.91 : a) C4-Cu_{üst}, b) C4-CuOCH, c) C4-Cu_{NH} ve d) C4-Cu_{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



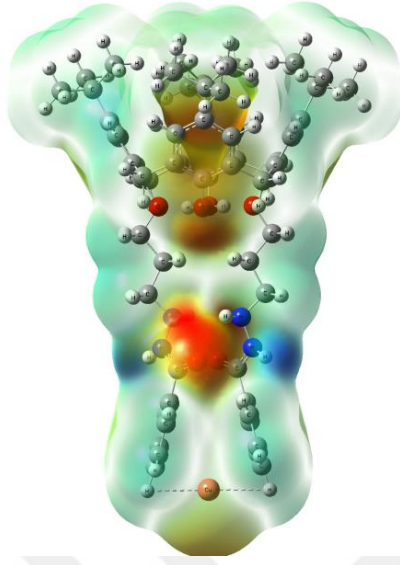
Şekil 4.92 : C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

Şekil 4.93'te C4-Cu_{halka} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, metal atomunun etrafında bulunan α MO HOMO orbitalleri, adsorpsiyon sonrasında aromatik halkalara doğru yerleşmişlerdir. Benzer bir durum β MO LUMO orbitalleri içinde gerçekleşmiştir. Metal atomunu saran orbitaller, etkileşimden sonra hem H₂ molekülü hem de aromatik halkalarla birleşerek daha yakın hale gelmiş ve daha homojen davranış göstermiştir. Şekil 4.94'te C4-Cu_{halka} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, metal atomunun olduğu bölgedeki sarı renkler kaybolup mavi renkler oluşmuştur. Bu, yapının daha pozitif hale geldiğini gösterir. Ayrıca, pozitif yük bulutunun içine H₂ molekülünün de bulunması, H₂ molekülünün de pozitif yüklü hale geldiğini gösterir. Şekil 4.95'te C4-Cu_{halka} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir azalma meydana geldiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.96'da C4-Cu_{halka} kompleksinin H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG'lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.

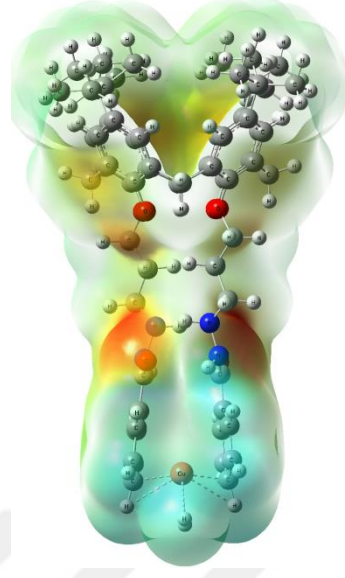


Şekil 4.93 : a) C4-Cu_{halka} kompleksinin ve b) C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

a)

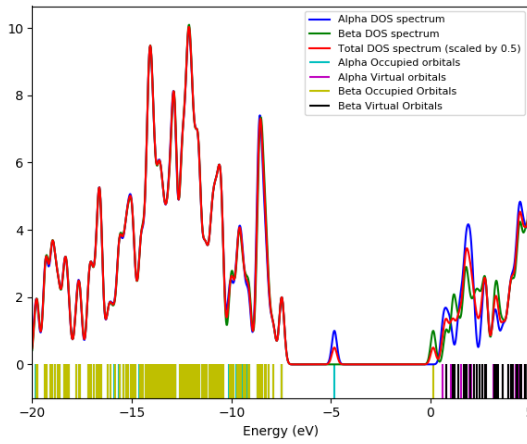


b)

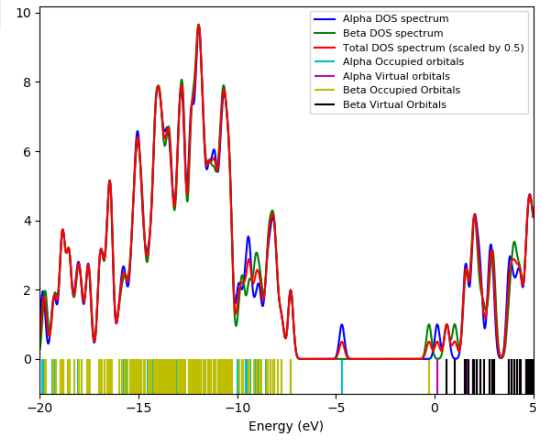


Şekil 4.94 : a) C4-Cu_{halka} kompleksinin ve b) C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

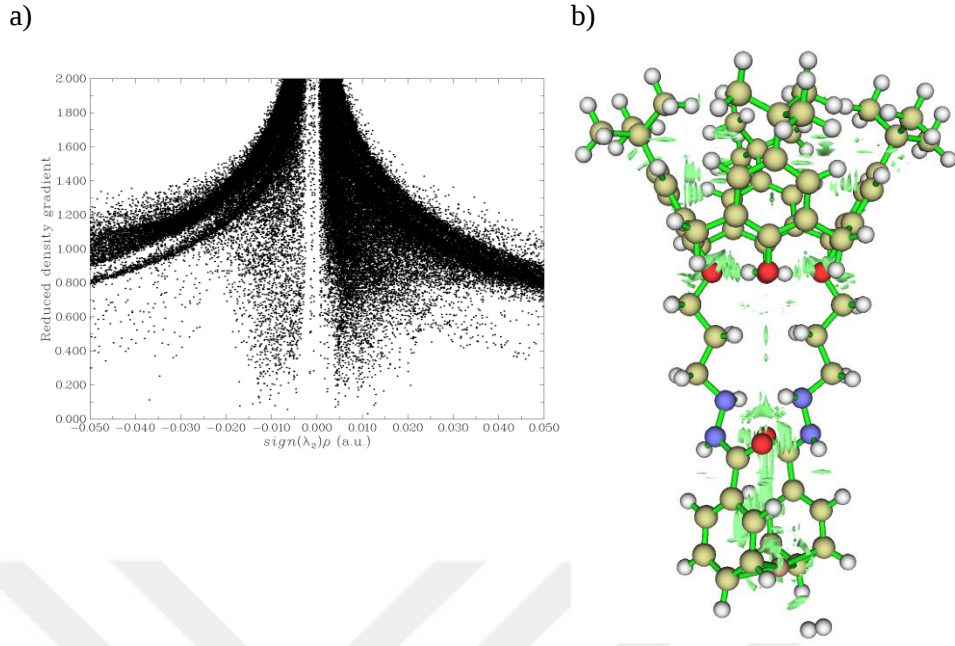
a)



b)



Şekil 4.95 : a) C4-Cu_{halka} kompleksinin ve b) C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

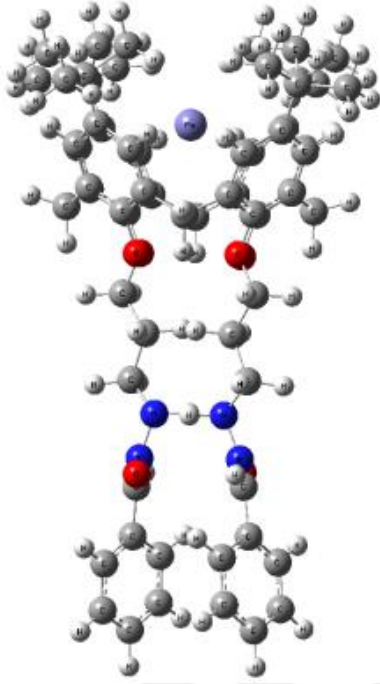


Şekil 4.96 : C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

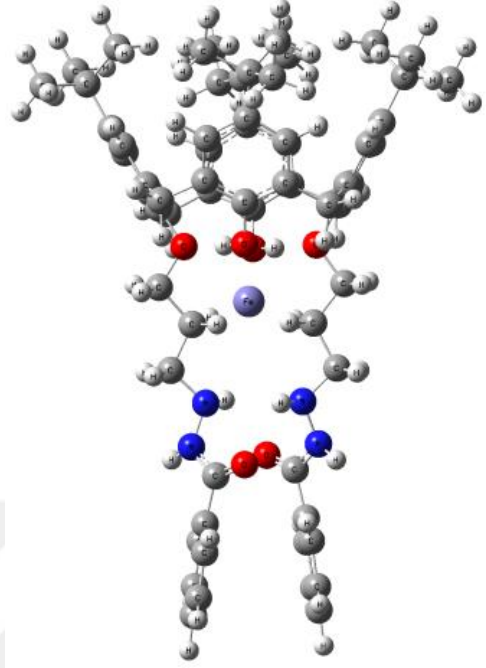
4.4.3 C4-Fe kompleks yapısı

C4-Fe kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri quintet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.97’de C4-Fe_{üst}, C4-Fe_{OCH}, C4-Fe_{NH} ve C4-Fe_{halka} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu komplekslerin enerjileri karşılaştırıldığında C4-Fe_{NH} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Enerji değeri olarak en yakın konfigürasyonla arasındaki fark yaklaşık 30,0 kJ/mol olarak hesaplandı. C4-Fe_{NH} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -77,1 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C4-Fe_{NH} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.98’de C4-Fe_{NH}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C4-Fe_{NH}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 2,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C4-Fe_{NH} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), αMO ve βMO için sırasıyla 8,5 ve -4,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C4-Fe_{NH} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C4-Fe_{NH} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır.

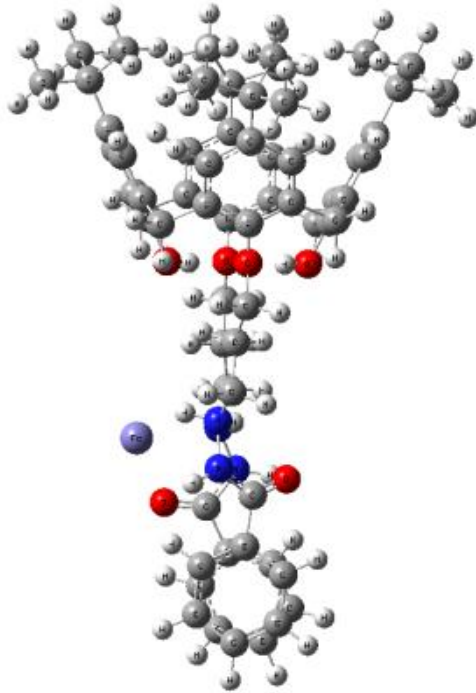
a)



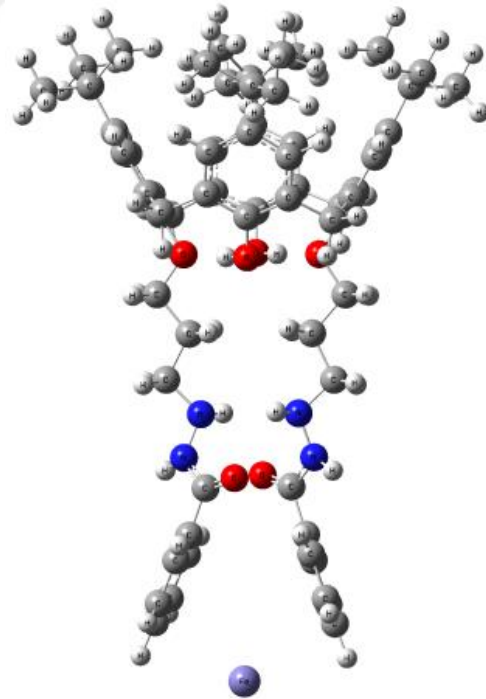
b)



c)

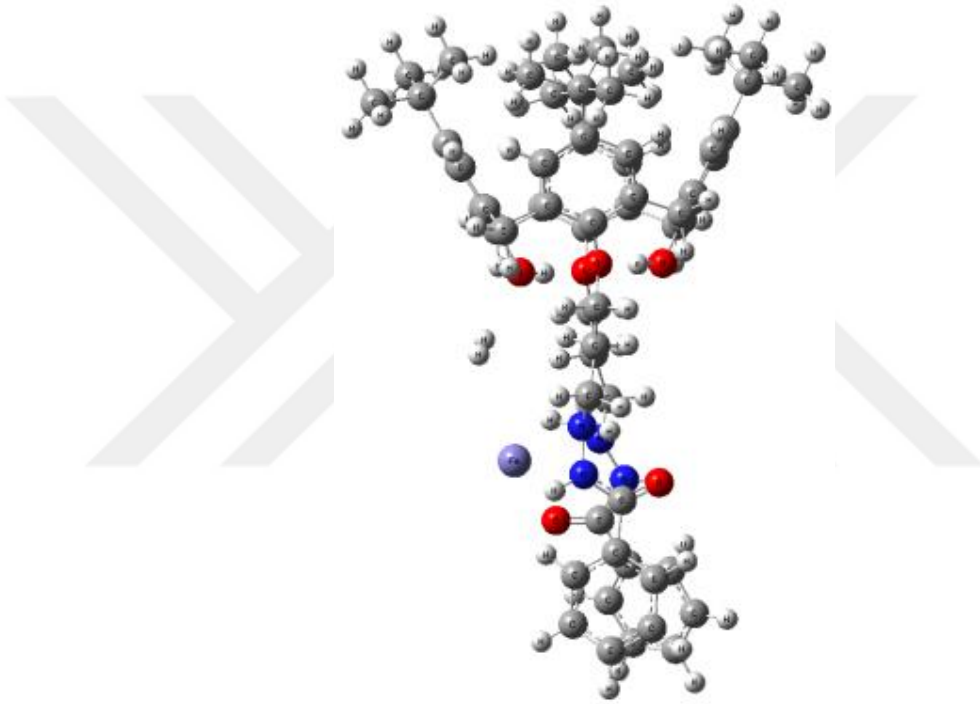


d)

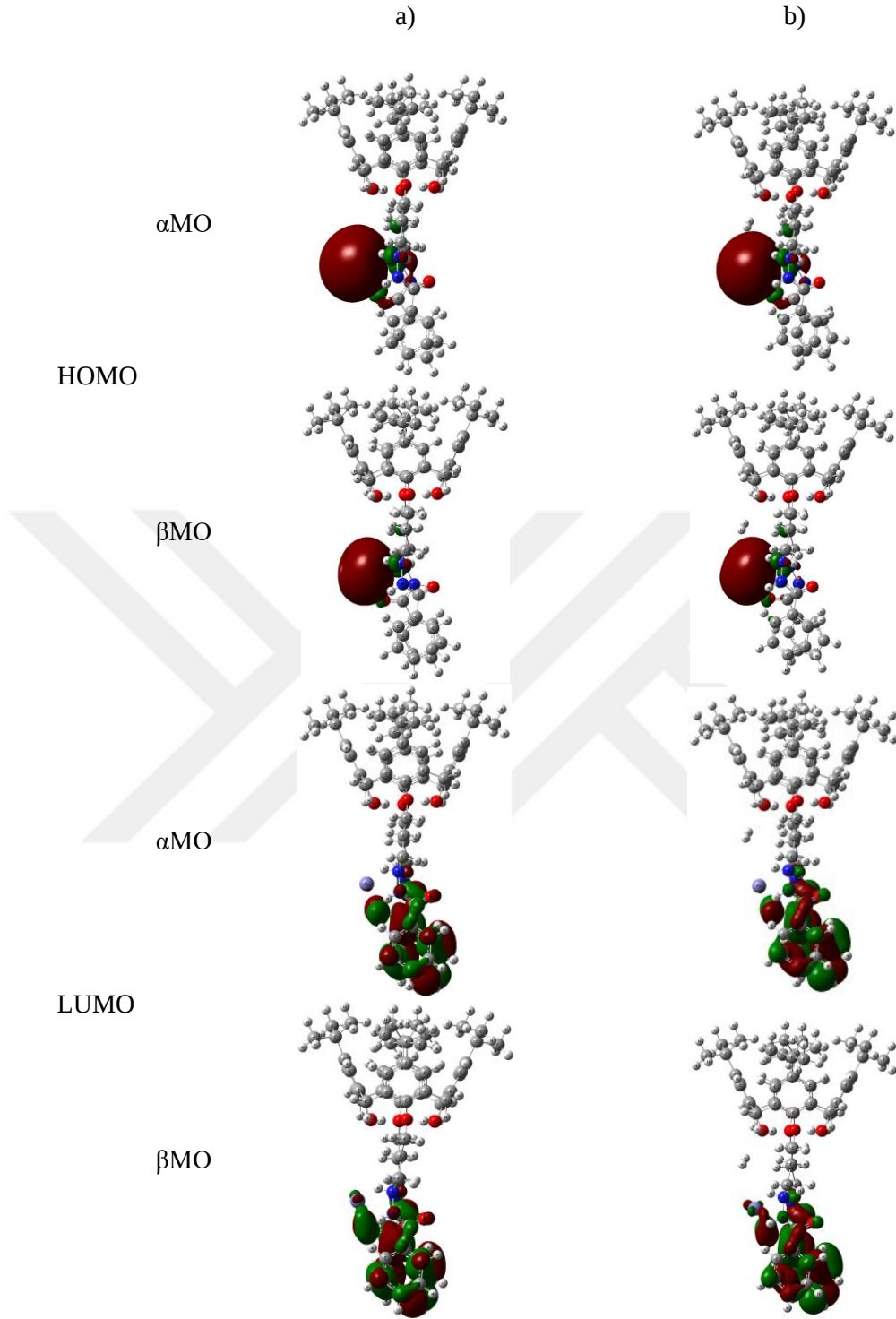


Şekil 4.97 : a) C4-Fe_{üst}, b) C4-FeOCH, c) C4-Fe_{NH} ve d) C4-Fe_{ħalka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

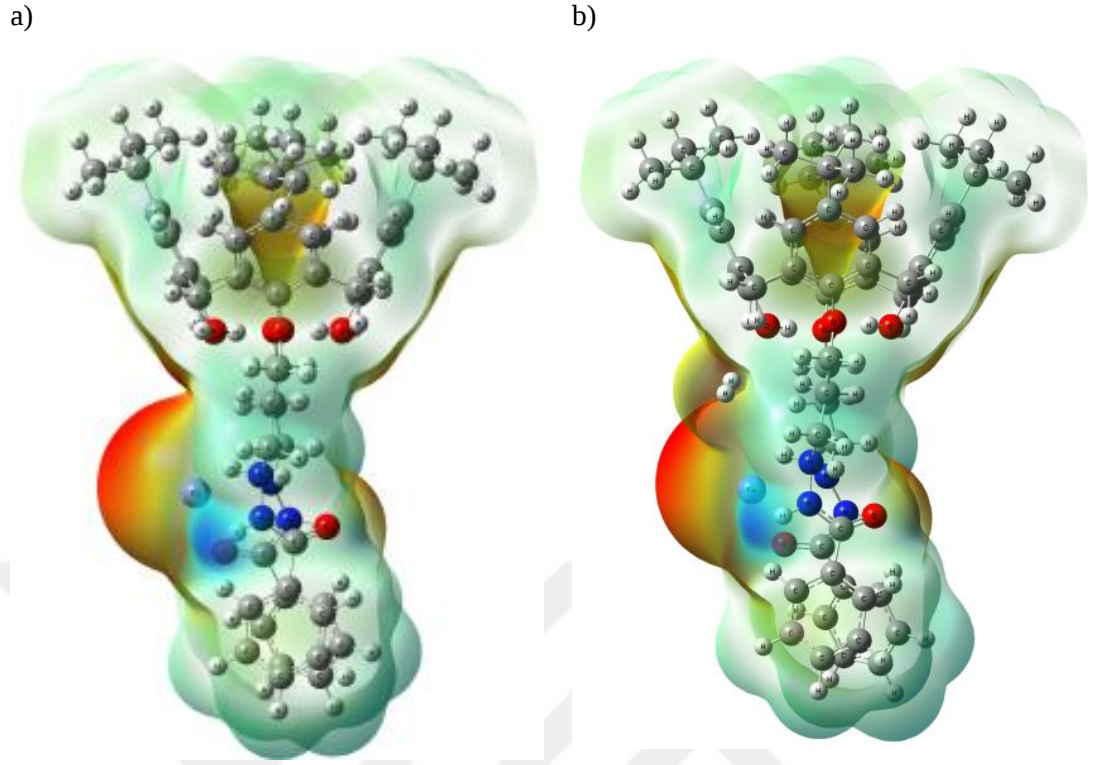
Şekil 4.99’da C4-Fe_{NH} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, HOMO orbitalleri tamamen metal atomunda bulunmaktayken, LUMO orbitalleri aromatik halkanın olduğu bölgede yer almaktadır. Şekil 4.100’de C4-Fe_{NH} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, belirgin bir renk değişiminin olmaması yük transfer miktarının çok az olduğunu gösterir. Şekil 4.101’de C4-Fe_{NH} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır.



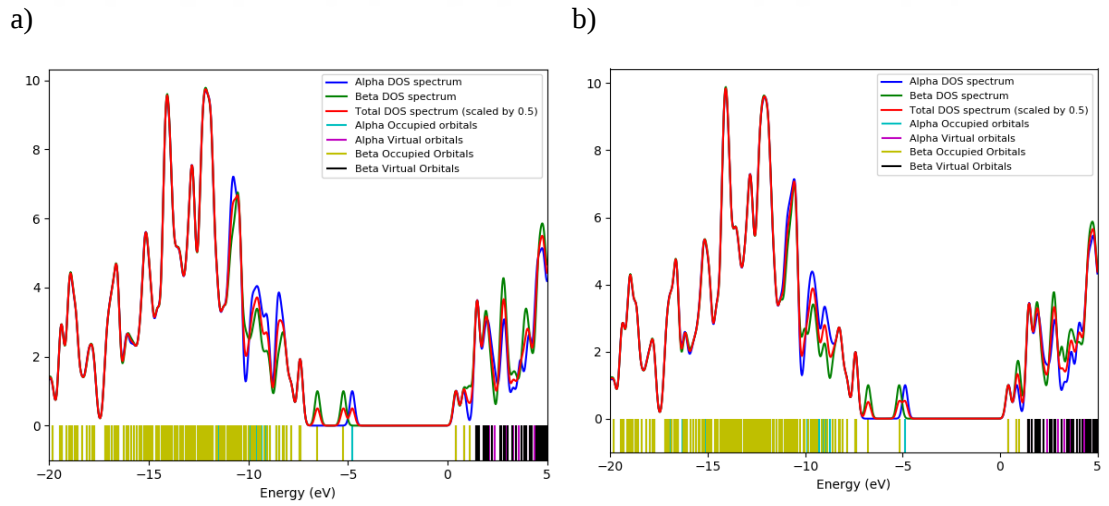
Şekil 4.98 : C4-Fe_{NH}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.99 : a) C4-Fe_{NH} kompleksinin ve b) C4-Fe_{NH}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.100 : a) C4-Fe_{NH} kompleksinin ve b) C4-Fe_{NH}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



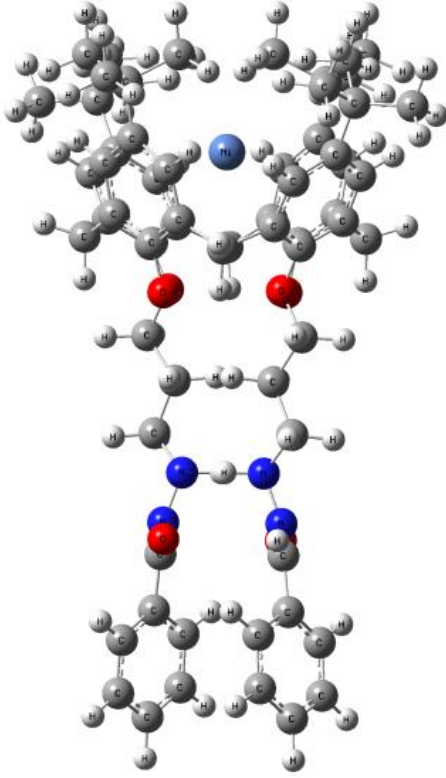
Şekil 4.101 : a) C4-Fe_{NH} kompleksinin ve b) C4-Fe_{NH}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

4.4.4 C4-Ni kompleks yapısı

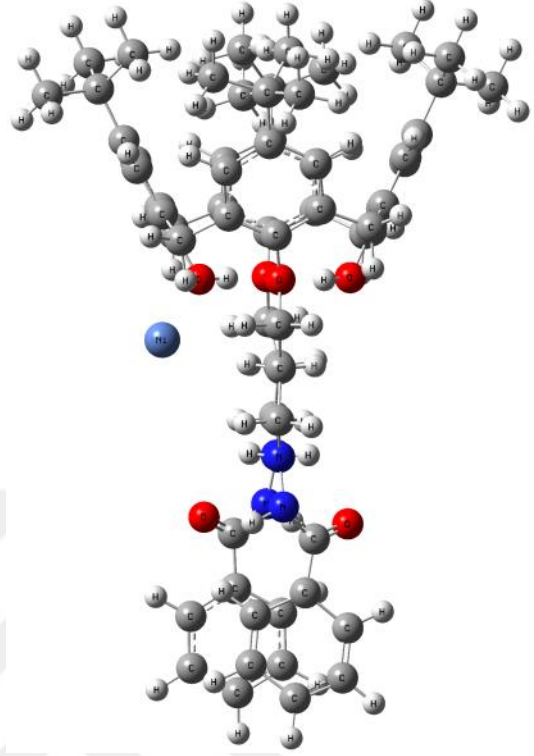
C4-Ni kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri triplet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.102’de C4-

Ni_{üst}, C4-NiOCH, C4-Ni_{NH} ve C4-Ni_{halka} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu komplekslerin enerjileri karşılaştırıldığında C4-Ni_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Enerji değeri olarak en yakın konfigürasyonla arasındaki fark yaklaşık 20,0 kJ/mol olarak hesaplandı. C4-Ni_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -321,7 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C4-Ni_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.103'te C4-Ni_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C4-Ni_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 7,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C4-Ni_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla -27,5 ve -30,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C4-Ni_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olabileceğini göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C4-Ni_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.104'te C4-Ni_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, belirgin bir renk değişiminin olmaması yük transfer miktarının çok az olduğunu gösterir. Şekil 4.105'te C4-Ni_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO LUMO orbitalleri alt kısımdaki aromatik halkaların bulunduğu bölümde yer alırken, diğer orbitaller metal atomunun etrafında yer almaktadır. Şekil 4.106'da C4-Ni_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda bir miktar azalma olduğu anlaşılmaktadır.

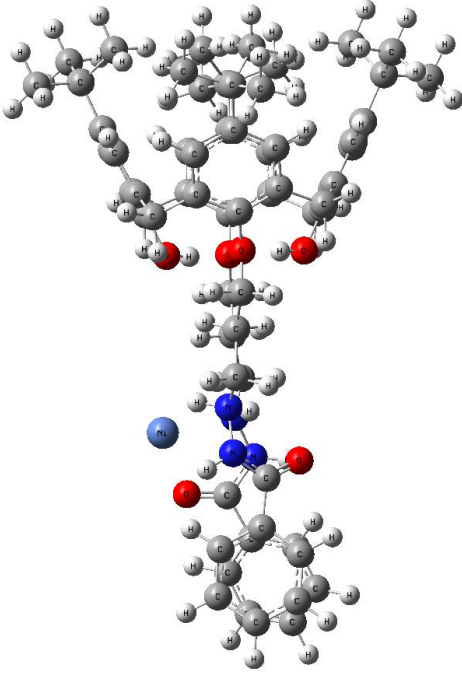
a)



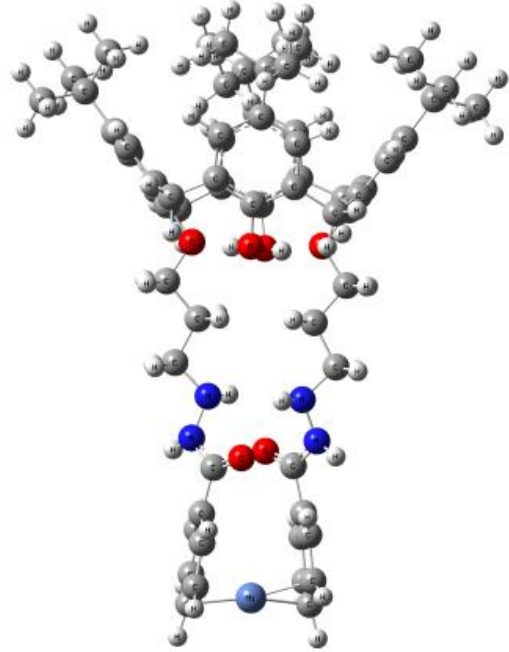
b)



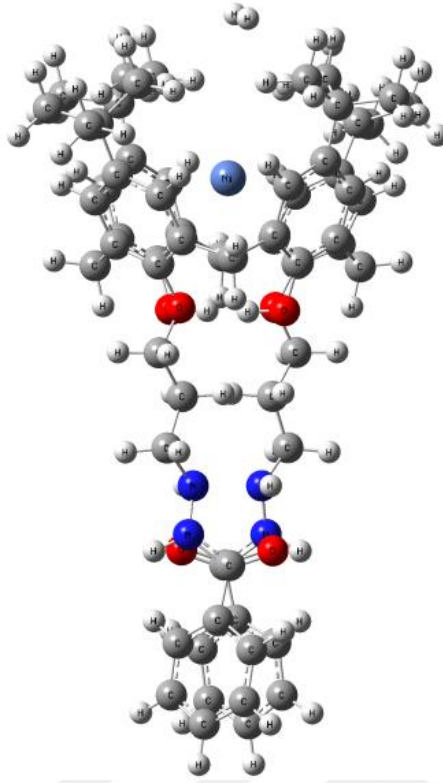
c)



d)



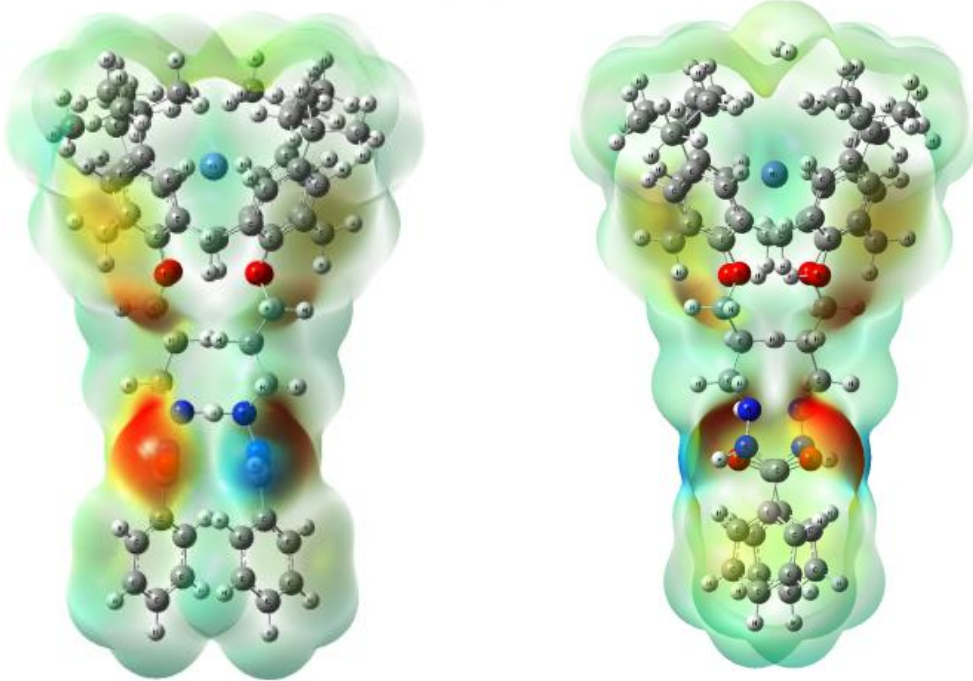
Şekil 4.102 : a) C4-Fe_{üst}, b) C4-Fe_{OCH}, c) C4-Fe_{NH} ve d) C4-Fe_{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



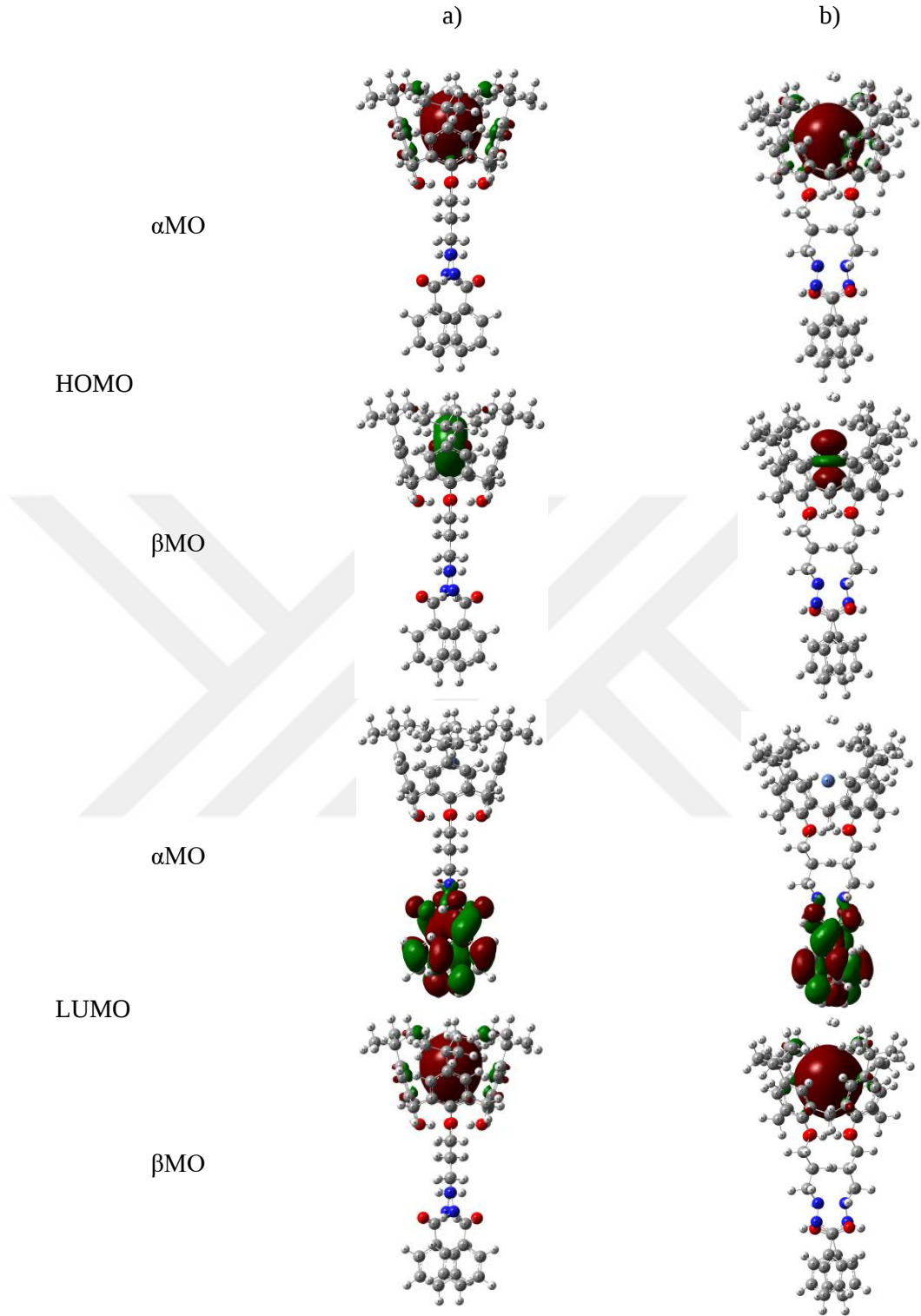
Şekil 4.103 : C4-Niüst/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

a)

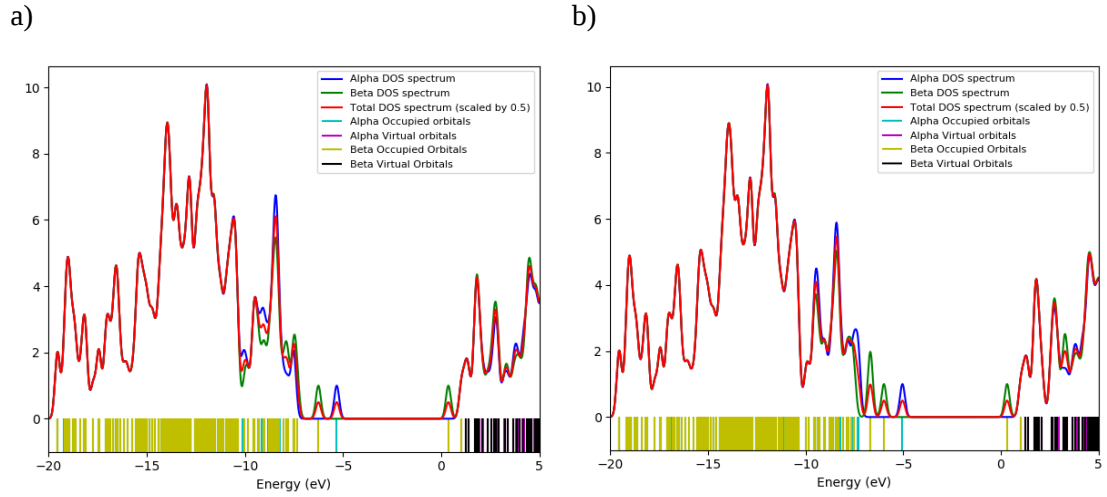
b)



Şekil 4.104 : Şekil 4.106 : a) C4-Niüst kompleksinin ve b) C4-Niüst/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



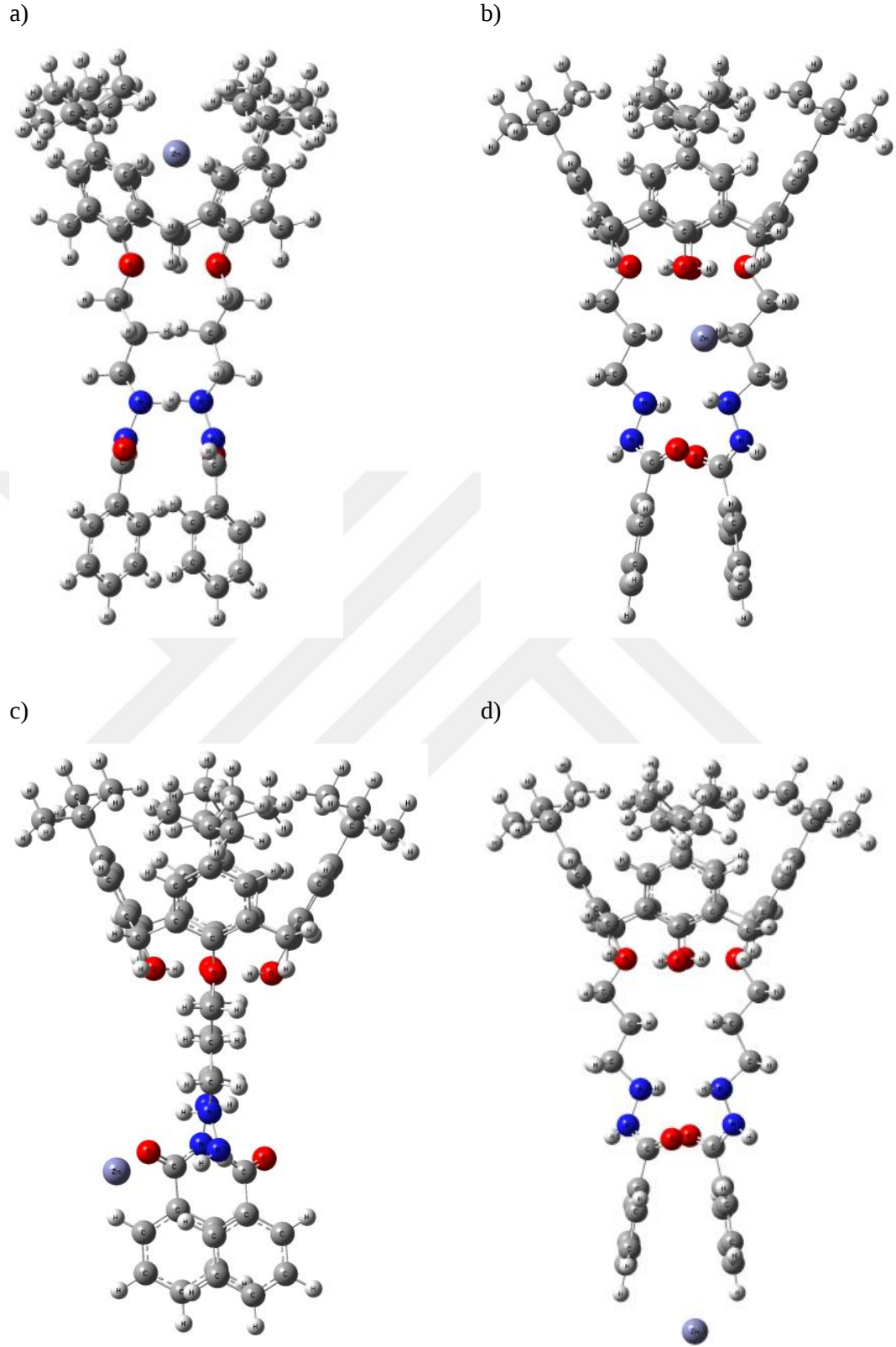
Şekil 4.105 : a) C4-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C4-Ni_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.106 : a) C4-Ni_{üst} kompleksinin ve b) C4-Ni_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

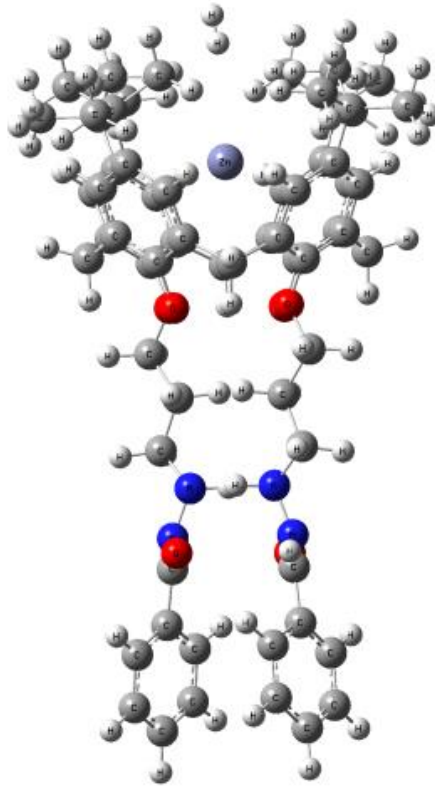
4.4.5 C4-Zn kompleks yapısı

C4-Zn kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.107’de C4-Zn_{üst}, C4-Zn_{OCH}, C4-Zn_{NH} ve C4-Zn_{halka} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu komplekslerin enerjileri karşılaştırıldığında C4-Zn_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Enerji değeri olarak en yakın konfigürasyonla arasındaki fark yaklaşık 35,0 kJ/mol olarak hesaplandı. C4-Zn_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi 55,5 kJ/mol olarak hesaplandı. Dolayısıyla bu kompleksin oluşması için bir miktar enerji verilmesi gerekmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C4-Zn_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.108’de C4-Zn_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C4-Zn_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 1,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C4-Zn_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerindeki değişim (ΔE_g), -1,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuç C4-Zn_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C4-Zn_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır.

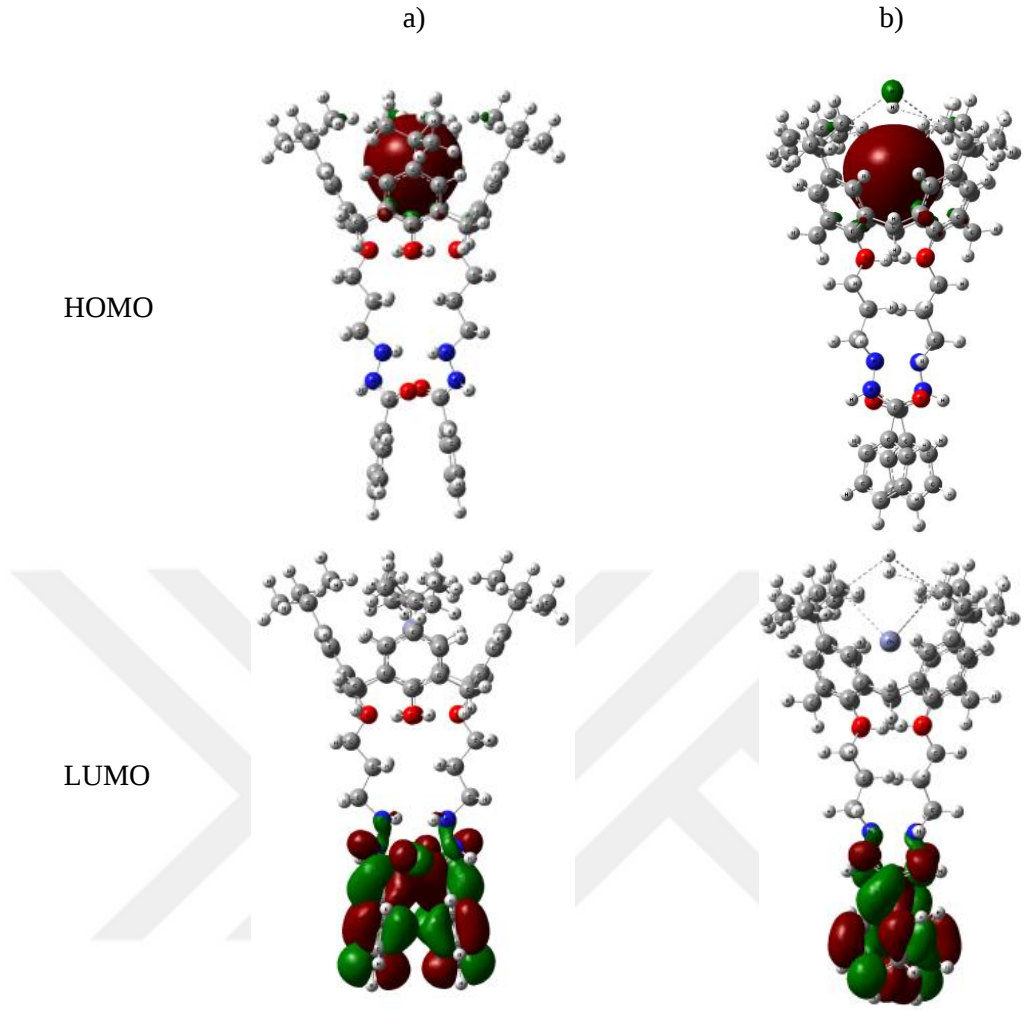


Şekil 4.107 : a) C4-Zn_{üst}, b) C4-Zn_{OCH}, c) C4-Zn_{NH} ve d) C4-Zn_{halka} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.

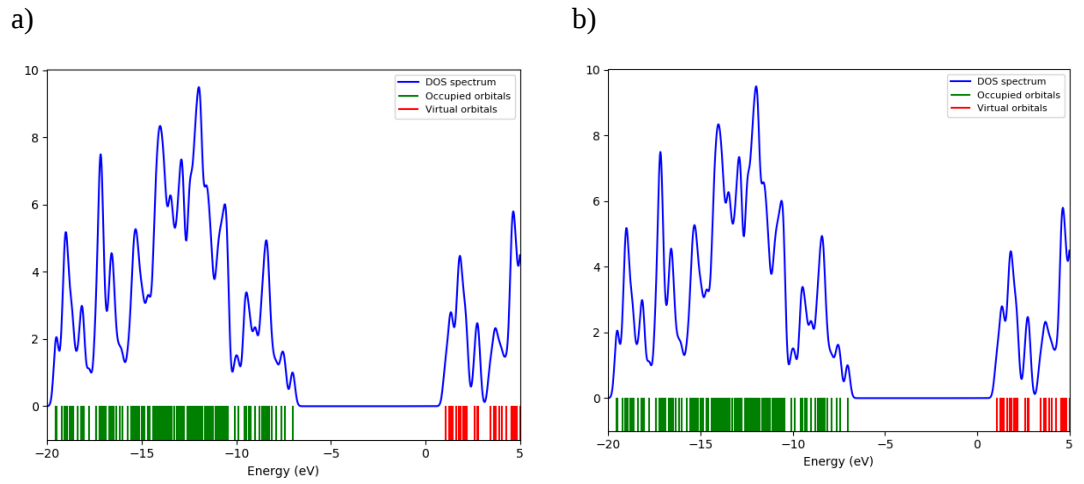
Şekil 4.109’da C4-Zn_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, HOMO orbitalleri metal atomunun etrafında yer alırken, LUMO orbitalleri alt kısımda bulunan aromatik halkalarda yer almaktadır. Şekil 4.110’da C4-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 4.111’de C4-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, belirgin bir renk değişiminin olmaması yük transfer miktarının çok az olduğunu gösterir.



Şekil 4.108 : C4-Zn_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



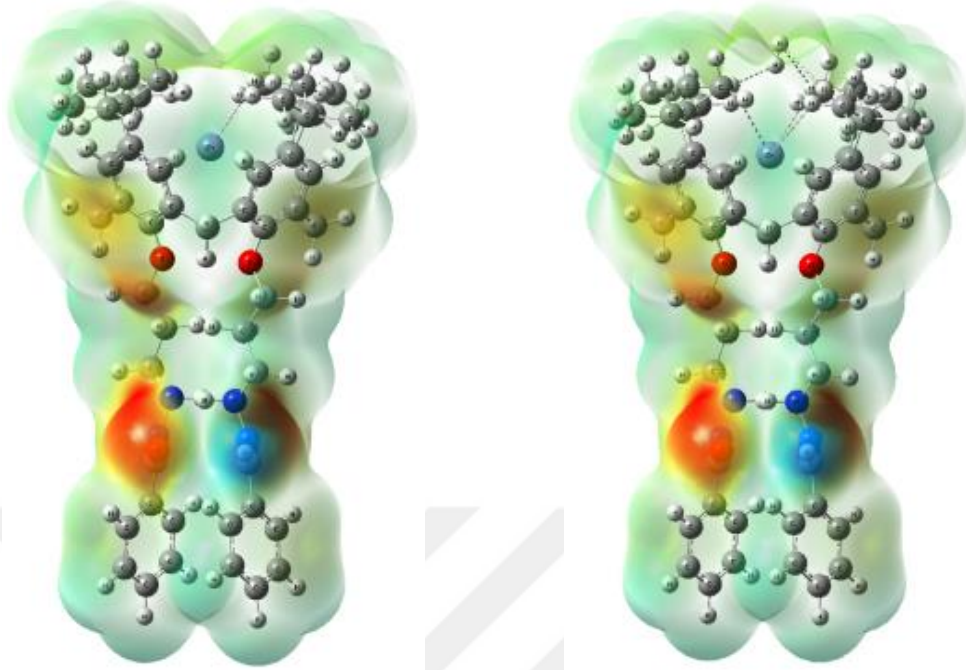
Şekil 4.109 : a) C4-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C4-Zn_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.110 : a) C4-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C4-Zn_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

a)

b)



Şekil 4.111 : a) C4-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C4-Zn_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

4.4.6 C4 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikler

C4 yapısı ve metal kompleksleri DFT hesaplamalarıyla modellenerek hidrojen adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildikten sonra, yapılan analizler ve hesaplanan parametrelerin sonuçları irdelenmiştir. Çizelge 4.13'te, yapıların hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri listelenmiştir. Buna göre, C4/H₂halka, C4-Fe_{NH}/H₂, C4-Ni_{üst}/H₂ ve C4-Zn_{üst}/H₂ sistemlerinin adsorpsiyon enerji değerleri pozitif değerler olarak hesaplanmıştır. Diğer sistemlerde negatif değerler elde edilmiştir. Fakat C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminin -26,1 kJ/mol'lük adsorpsiyon enerji değeri, DOE'nin belirttiği -20,0 kJ/mol'den daha düşük olduğu için hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilir. Dolayısıyla C4-Cu_{halka} kompleksi üzerinde hidrojen depolama çalışmaları yapılmıştır. Çizelge 4.14'te, yapıların elektronik özellikleri listelenmektedir. En fazla E_g değeri değişimine sahip olan yapı C4-Cu_{halka} kompleksidir. Bu kompleksin iş fonksiyonundaki değişimi %8,6'dır. Sensör tepki faktörü ise 15x10⁴'tür. Bu sonuçlara göre C4-Cu_{halka} kompleksi, hem bir elektronik

sensör hem de bir Φ -tipi gaz sensörü olarak kullanılabilir. Eşitlik (3.15) kullanılarak sensörün yüzey yenilenme süresi $3,5 \times 10^{-8}$ s olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13 : C4 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler *kJ/mol* birimindedir).

Yapı	ΔE	ΔH
C4/H ₂ üst	-9,9	-12,6
C4/H ₂ OCH	-4,7	-7,2
C4/H ₂ NH	-4,8	-7,3
C4/H ₂ halka	8,3	5,8
C4-Cu _{halka} /H ₂	-26,1	-28,6
C4-Fe _{NH} /H ₂	2,7	0,3
C4-Ni _{üst} /H ₂	7,9	5,4
C4-Zn _{üst} /H ₂	1,5	-1,0

Çizelge 4.14 : C4 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerjideğerleri *kJ/mol* birimindedir).

Yapı		E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	ΔE_g	$\Phi\%$	R
C4		-712,9	102,4	815,3			
C4/H ₂ üst		-719,9	100,7	820,7	5,4	1,4	0,3
C4/H ₂ OCH		-712,3	97,9	810,2	-5,1	0,6	2,8
C4/H ₂ NH		-712,3	97,9	810,2	-5,1	0,6	2,8
C4/H ₂ halka		-712,0	78,7	790,7	-24,6	3,7	139,0
C4-Cu _{halka}	α MO	-465,5	60,7	562,1			
	β MO	-719,7	13,3	732,9			
C4-Cu _{halka} /H ₂	α MO	-453,0	13,5	466,5	-59,6	8,6	15x10 ⁴
	β MO	-702,0	-27,2	674,8	-58,2	3,2	11x10 ⁴
C4-Fe _{NH}	α MO	-461,1	42,0	503,2			
	β MO	-504,1	40,2	544,3			
C4-Fe _{NH} /H ₂	α MO	-469,7	42,0	511,7	8,5	2,0	0,2
	β MO	-499,1	40,9	540,1	-4,3	-1,2	2,3
C4-Ni _{üst}	α MO	-513,3	100,2	613,5			
	β MO	-603,5	35,5	639,0			
C4-Ni _{üst} /H ₂	α MO	-486,1	99,9	586,0	-27,5	-6,5	246,1
	β MO	-577,7	31,1	608,8	-30,2	-3,8	425,5
C4-Zn _{üst}		-633,0	99,0	732,0			
C4-Zn _{üst} /H ₂		-630,9	99,4	730,3	-1,2	-0,5	1,4

Çizelge 4.15'te, yapıların adsorpsiyon öncesi ve sonrası kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektronegatiflik değerleri listelenmektedir. Buna göre, C4-Cu_{halka} kompleksi ve bir miktar C4-Ni_{üst} kompleksi dışında diğer yapıların yapısal kararlılığında ve reaktivitesinde önemli bir değişim olmamıştır. Adsorpsiyon sonrası C4-Cu_{halka} kompleksi daha yumuşak bir hale gelmiştir ve elektronegatifliği artmıştır.

Çizelge 4.16’da komplekslerdeki metal atomların NBO atomik yükleri ve adsorplanan hidrojen molekülünün NBO toplam yükleri listelenmektedir. H₂ molekülü C4 yapısı ve C4-Fe_{NH} kompleksleriyle olan etkileşimlerde elektron alarak negatif yüklü hale gelmiştir. Diğer komplekslerle olan etkileşimi sonucunda H₂ molekülü, elektron vererek pozitif yüklü hale gelmiştir. En önemli değişim C4-Cu_{halka}/H₂ sisteminde meydana gelmiştir. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada en fazla yük değişimi bu sistemde gerçekleşmiştir. C4-Cu_{halka} kompleksinde Cu atomu çok fazla elektron vermiştir. Bu etkileşimde electron alan taraf aromatik halkalar olmuştur. Böylece etkileşimlerde ve özellikle sensör olarak belirlenen C4-Cu_{halka} kompleksinin sensör mekanizmasının yük transferine dayandığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.15 : C4 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşimlerindeki yapısal parametreler (verilen değerler *kJ/mol* birimindedir).

Yapı		Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektronegativite (χ)
C4		407,7	-305,3	305,3
C4/H ₂ üst		410,3	-309,6	309,6
C4/H ₂ OCH		405,1	-307,2	307,2
C4/H ₂ NH		405,1	-307,2	307,2
C4/H ₂ halka		395,4	-316,7	316,7
C4-Cu _{halka}	α MO	263,1	-202,4	202,4
	β MO	366,5	-353,2	353,2
C4-Cu _{halka} /H ₂	α MO	233,3	-219,7	219,7
	β MO	337,4	-364,6	364,6
C4-Fe _{NH}	α MO	251,6	-202,4	202,4
	β MO	272,2	-353,2	353,2
C4-Fe _{NH} /H ₂	α MO	255,8	-219,7	219,7
	β MO	270,0	-364,6	364,6
C4-Ni _{üst}	α MO	306,7	-206,5	206,5
	β MO	319,5	-284,0	284,0
C4-Ni _{üst} /H ₂	α MO	293,0	-193,1	193,1
	β MO	304,4	-273,3	273,3
C4-Zn _{üst}		366,0	-267,0	267,0
C4-Zn _{üst} /H ₂		365,1	-265,7	265,7

Çizelge 4.16 : Yapılardaki metal atomlarının ve H₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler e birimindedir).

Yapı	Metal atomu yükü	H ₂ molekülü toplam yükü
C4/H ₂ üst	-	-0,002
C4/H ₂ OCH	-	-0,009
C4/H ₂ NH	-	-0,009
C4/H ₂ halka	-	-0,004
C4-Cu _{halka}	+0,054	-
C4-Cu _{halka} /H ₂	+0,615	+0,027
C4-Fe _{NH}	-0,077	-
C4-Fe _{NH} /H ₂	-0,070	-0,003
C4-Ni _{üst}	-0,198	-
C4-Ni _{üst} /H ₂	-0,222	+0,010
C4-Zn _{üst}	-0,129	-
C4-Zn _{üst} /H ₂	-0,154	+0,006

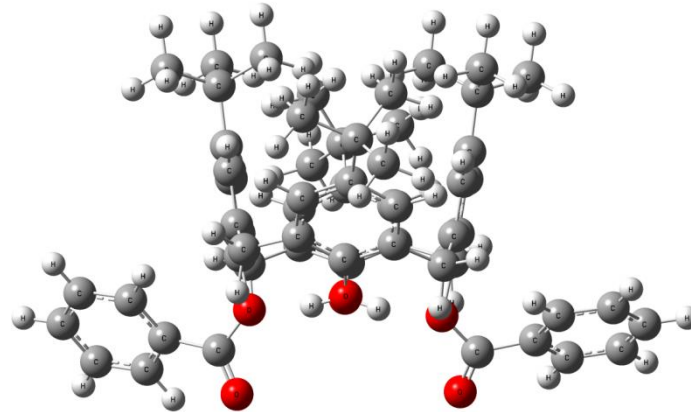
4.5 C5 Yapısı ve Metal Komplekslerinin Hidrojen Adsorplama ve Algılama Çalışmaları

C5 bileşiği modellenerek önce SM hesapları yapıldı. En kararlı SM belirlendikten sonra optimizasyon ve frekans hesapları yapıldı. Metal komplekslerini oluşturmak için, elde edilen C5 geometrisinde metal atomlarının yapıya nereden yaklaştırılacağı belirlendi. C5 yapısında, hem H₂ adsorpsiyonu hem de metal kompleksi için iki konfigürasyon çalışıldı. Bu konfigürasyonlar, üst kutup bölgesi ve alt kutup bölgesindeki fonksiyonel grupların olduğu kısımdır. Dolayısıyla hem H₂ molekülü hem de metal atomları, hidrofobik boşluğun üst kısmından ve benzoil gruplarının bulunduğu alt kısmından yaklaştırıldı. Sırasıyla bu bölgeleri tanımlamak için “üst” ve “alt” terimleri alt indis olarak kullanılmıştır.

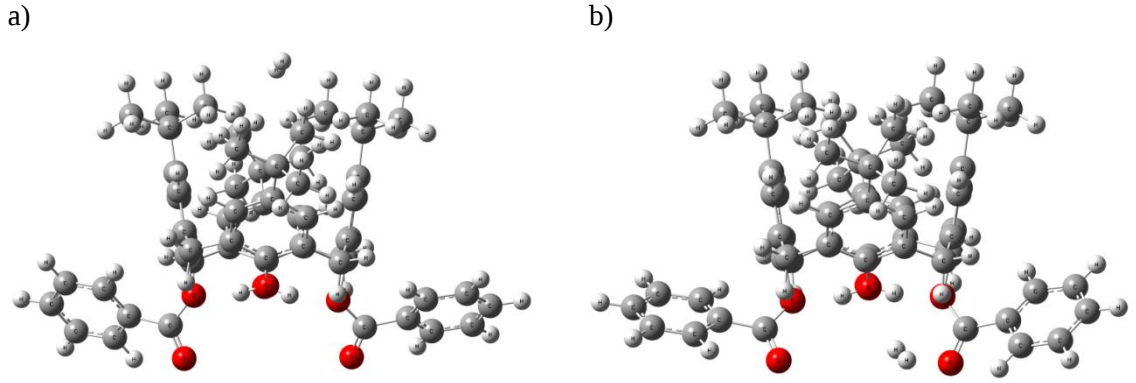
4.5.1 C5 yapısı

C5 yapısının SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının optimize edilmiş geometrisi elde edildi. Şekil 4.112’de C5 yapısının optimize geometrisinin görseli verilmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C5 yapısının üst ve alt kısmından H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrileri elde edildi. Şekil 4.113’te C5/H₂üst ve C5/H₂alt sistemleri gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C5/H₂üst ve C5/H₂alt

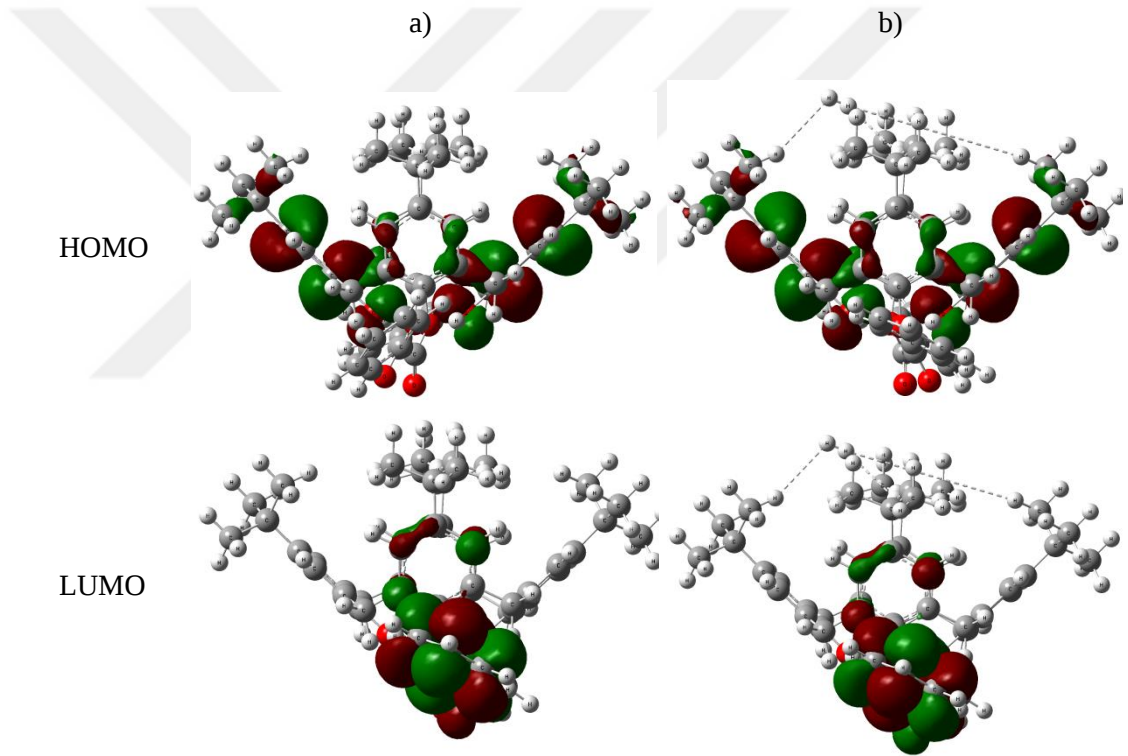
sistemleri için adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla -2,1 ve -0,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, H₂ molekülünün C5 yapısına hem alt kısımdan hem üst kısımdan çok az miktarda adsorbe olabileceğini göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), C5/H₂^{üst} ve C5/H₂^{alt} sistemleri için sırasıyla 0,2 ve 0,8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik yapısındaki bu değişim, elektriksel iletkenlik bakımından önemli değildir. Dolayısıyla, C5 yapısının H₂ molekülüne karşı bir elektronik sensör olamayacağı ortaya çıkmıştır. Etkileşim sonrasında H₂ molekülünün negatif yüke sahip olması, yük transferinin gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.114 ve 4.115'te C5 yapısının H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, HOMO orbitalleri benzoil gruplarının bağlı olmadığı fenolik birimlerde yer alırken, LUMO orbitalleri ise benzoil gruplarının aromatik yapılarında yer almaktadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası önemli bir değişim olmaması, iyi bir etkileşimin olmamasına bağlanabilir. Şekil 4.116'da C5 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, adsorpsiyon öncesi ve sonrası çok fazla renk değişiminin olmaması, yük transferinin az olmasına bağlanmaktadır. Şekil 4.117'de C5 yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda önemli bir azalma meydana gelmediği anlaşılmaktadır. Şekil 4.118 ve 4.119'da C5 yapısının H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG'lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.112 : C5 yapısının optimize edilmiş geometrisi.

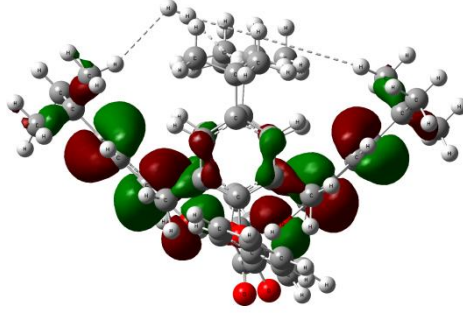


Şekil 4.113 : a) C5/H₂^{üst} ve b) C5/H₂^{alt} sistemlerinin optimize edilmiş geometrileri.

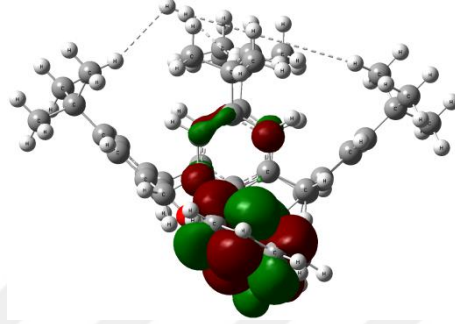


Şekil 4.114 : a) C5 yapısının ve b) C5/H₂^{üst} sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

HOMO

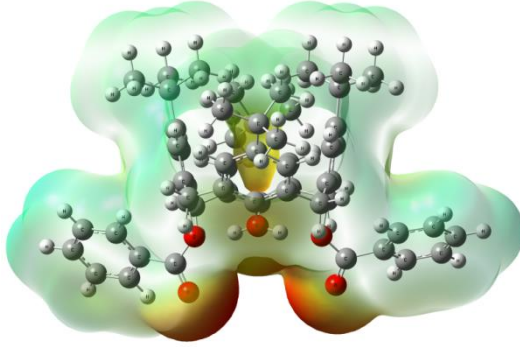


LUMO

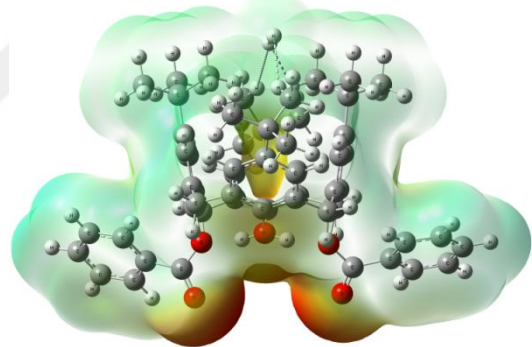


Şekil 4.115 : C5/H_{2alt} sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

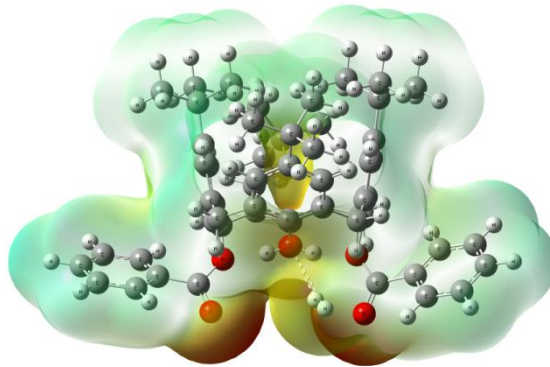
a)



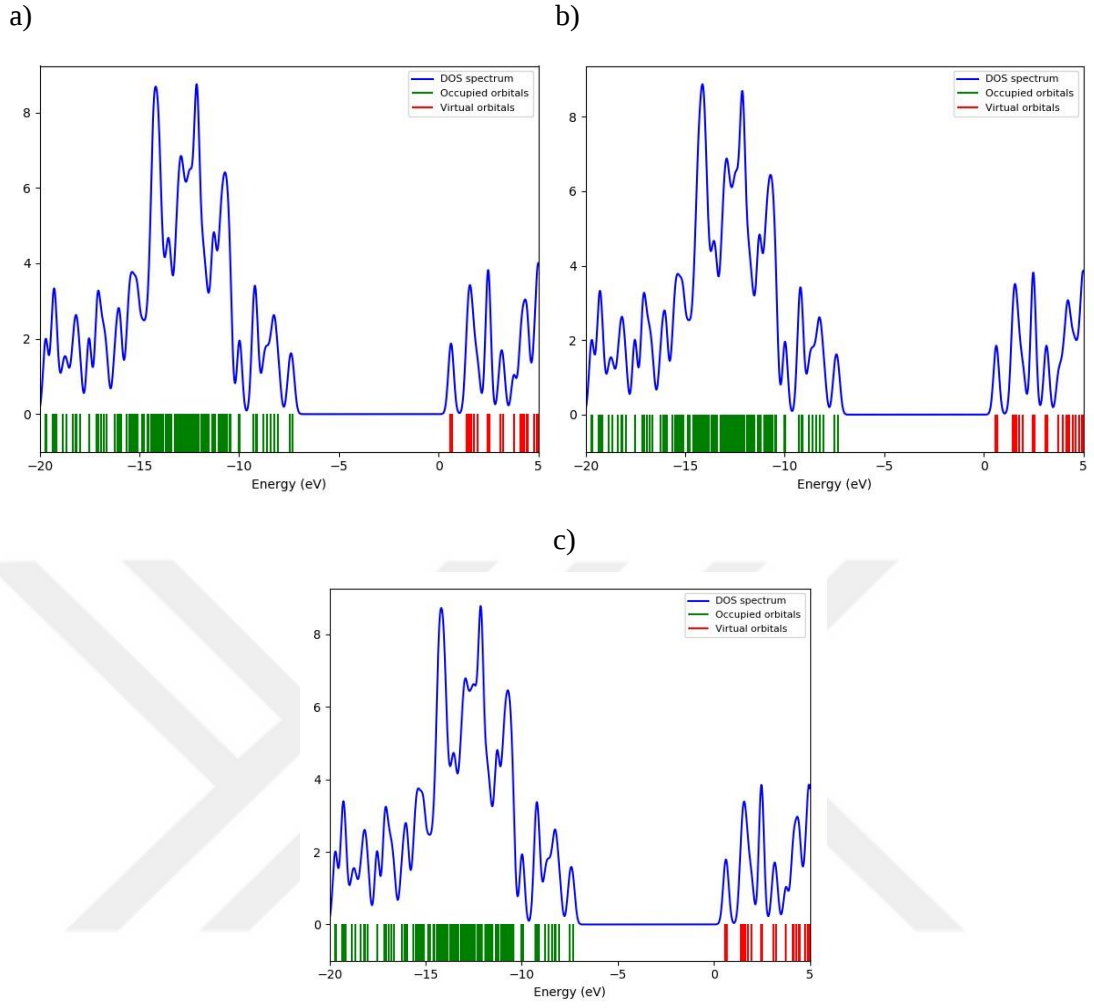
b)



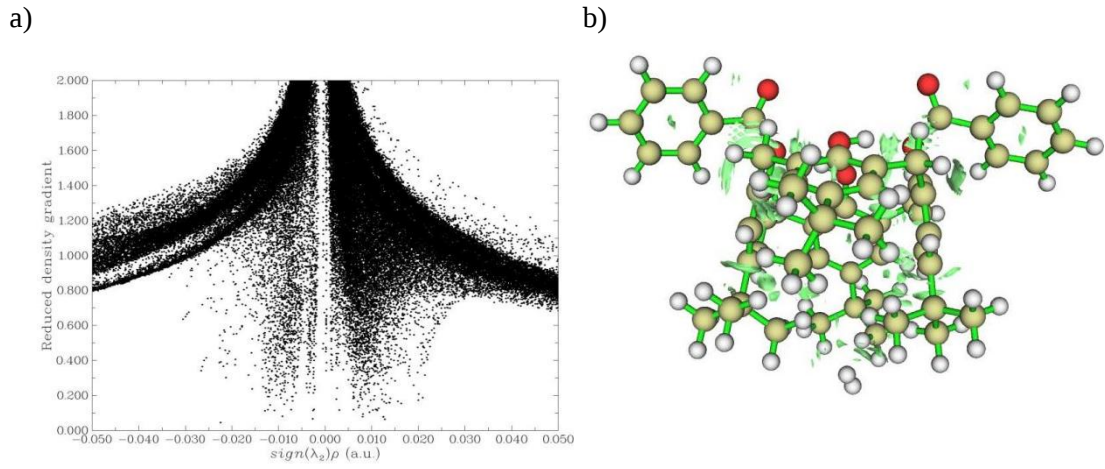
c)



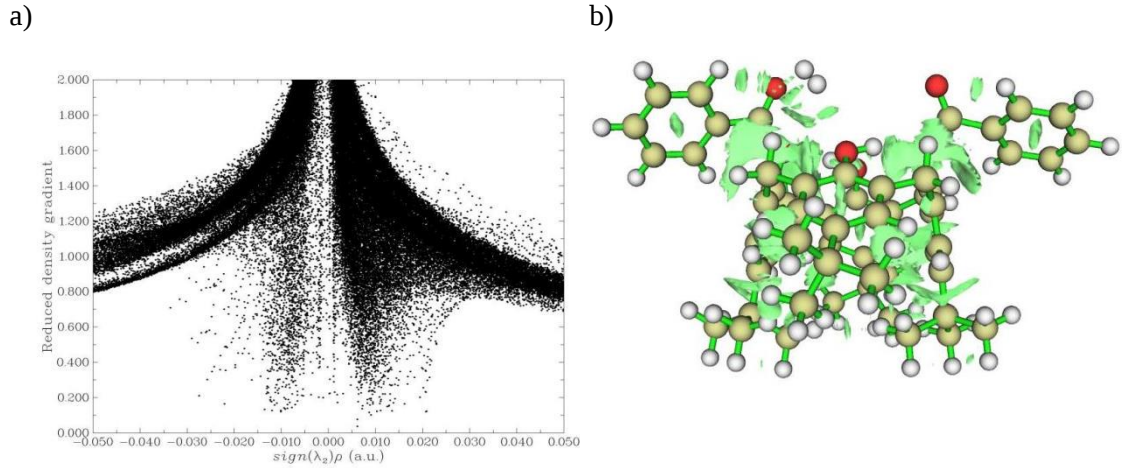
Şekil 4.116 : a) C5 yapısının, b) C5-H_{2üst} sisteminin ve c) C5-H_{2alt} sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.117 : a) C5 yapısının, b) C5-H₂^{üst} sisteminin ve c) C5-H₂^{alt} sisteminin DOS gösterimleri.



Şekil 4.118 : C5/H₂^{üst} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

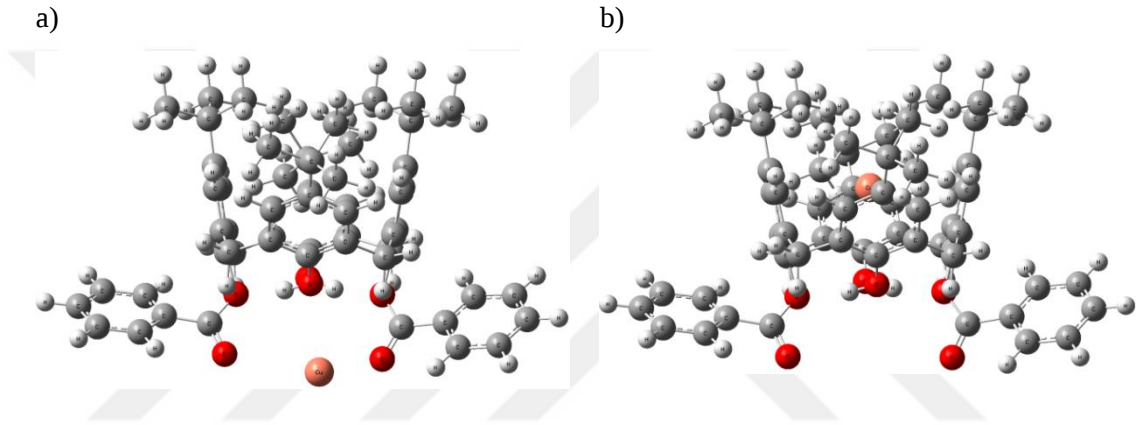


Şekil 4.119 : C5/H_{2alt} sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

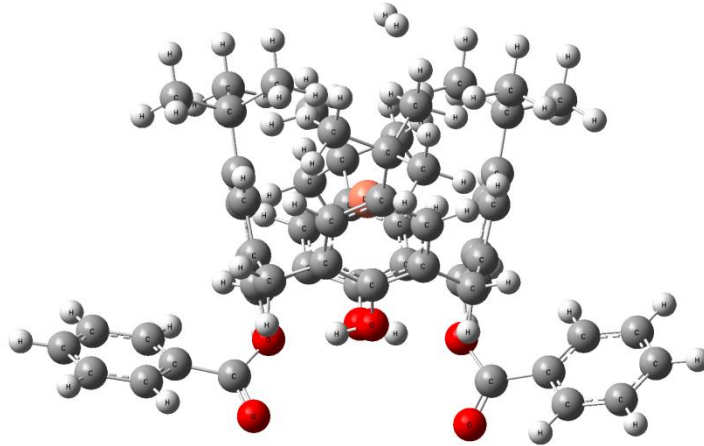
4.5.2 C5-Cu kompleks yapısı

C5-Cu kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri doublet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda geometrileri optimize edilmiş elde edildi. Şekil 4.120’de C5-Cu_{alt} ve C5-Cu_{üst} komplekslerinin optimize geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu komplekslerin enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 31,0 kJ/mol farkla C5-Cu_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C5-Cu_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -573,4 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C5-Cu_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.121’de C5-Cu_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C3-Cu_{alt}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 1,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C5-Cu_{üst} kompleksine adsorbe olamadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 0,7 ve 1,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C5-Cu_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C5-Cu_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.122’de C5-Cu_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, yalnızca α MO HOMO ve β MO LUMO orbitalleri metal atomunda yer almaktayken, β MO HOMO orbitalleri yapının benzoil grubuna bağlı olmayan fenolik birimlerine

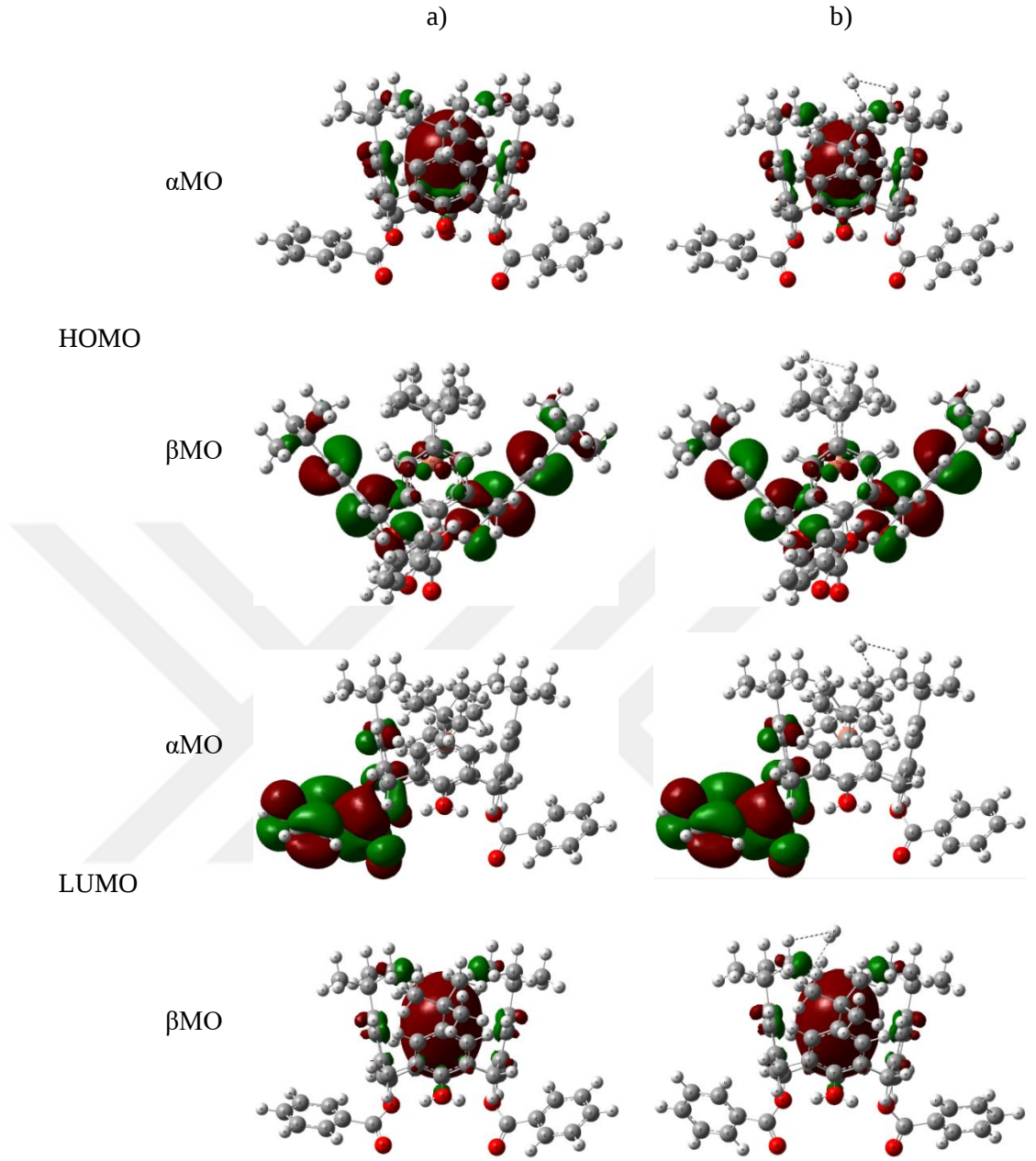
dağılmıştır. α MO LUMO orbitalleri ise benzoil gruplarından birisinde yer almaktadır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çok fazla değişim olmaması, elektronik özelliklerde de önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır. Şekil 4.123'te C5-Cu_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, metal atomu ve benzoil grubunun etrafında bulunan pozitif alanların bir miktar azaldığı, fakat çok fazla yük transferinin olmamasından dolayı renk değişimlerinin az olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.124'te C5-Cu_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda belirgin bir değişim olmadığı anlaşılmaktadır.



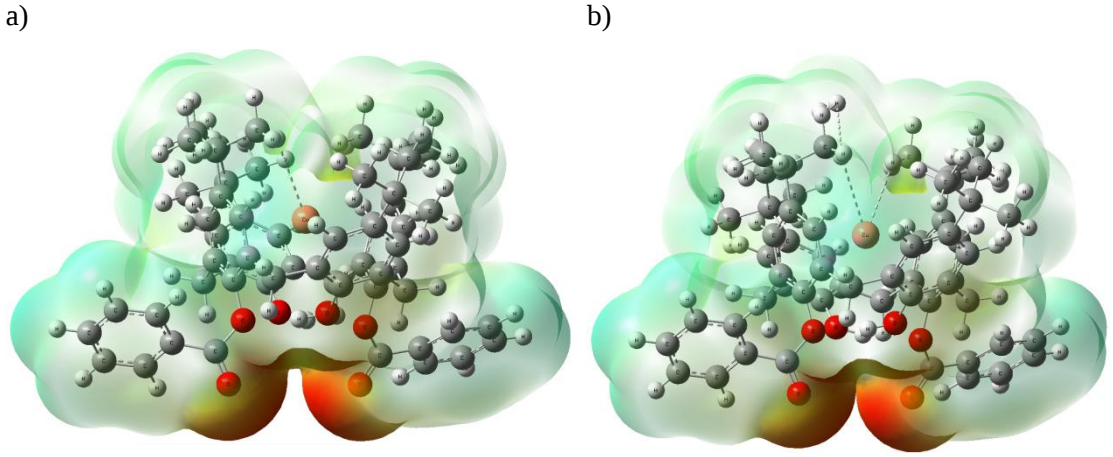
Şekil 4.120 : a) C5-Cu_{alt} ve b) C5-Cu_{üst} komplekslerin optimize edilmiş geometrileri.



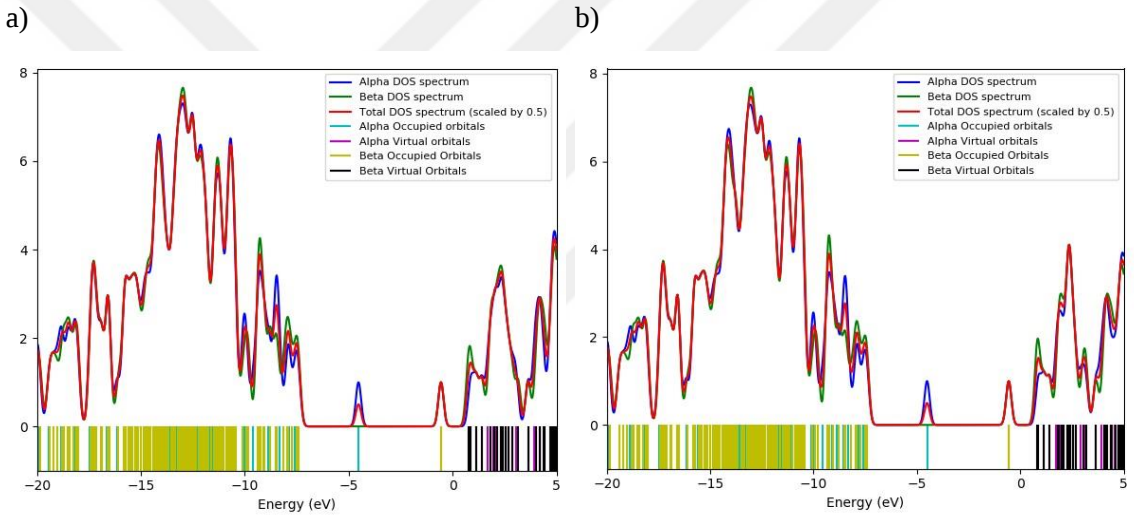
Şekil 4.121 : C5-Cu_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.122 : a) C5-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C5-Cu_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.123 : a) C5-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C5-Cu_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

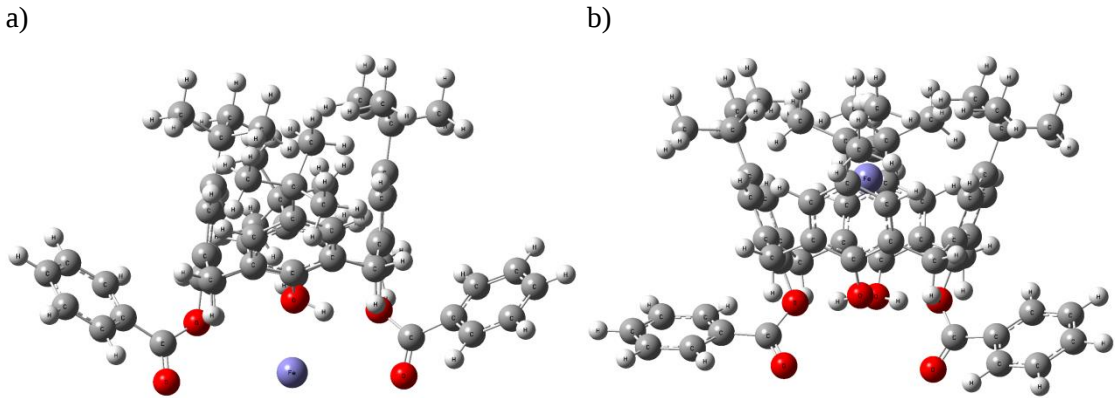


Şekil 4.124 : a) C5-Cu_{üst} kompleksinin ve b) C5-Cu_{üst}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

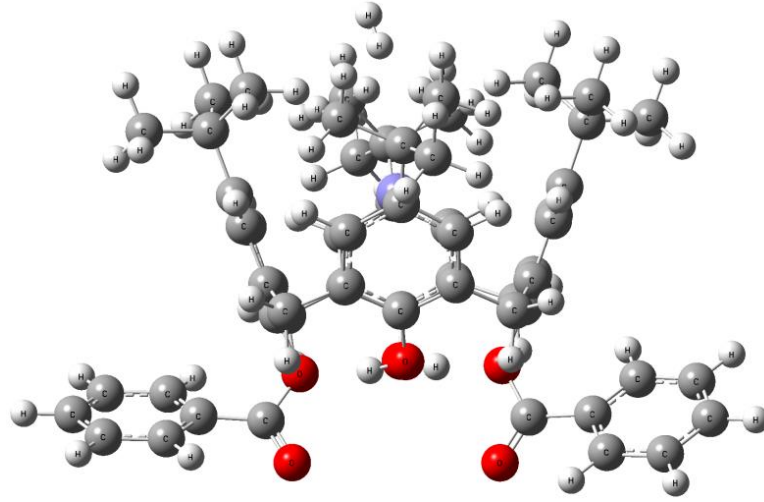
4.5.3 C5-Fe kompleks yapısı

C5-Fe kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri quintet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.125'te C5-Fe_{alt} ve C5-Fe_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 19,0 kJ/mol farkla C5-Fe_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C3-Fe_{alt} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -53,1 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C5-Fe_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil

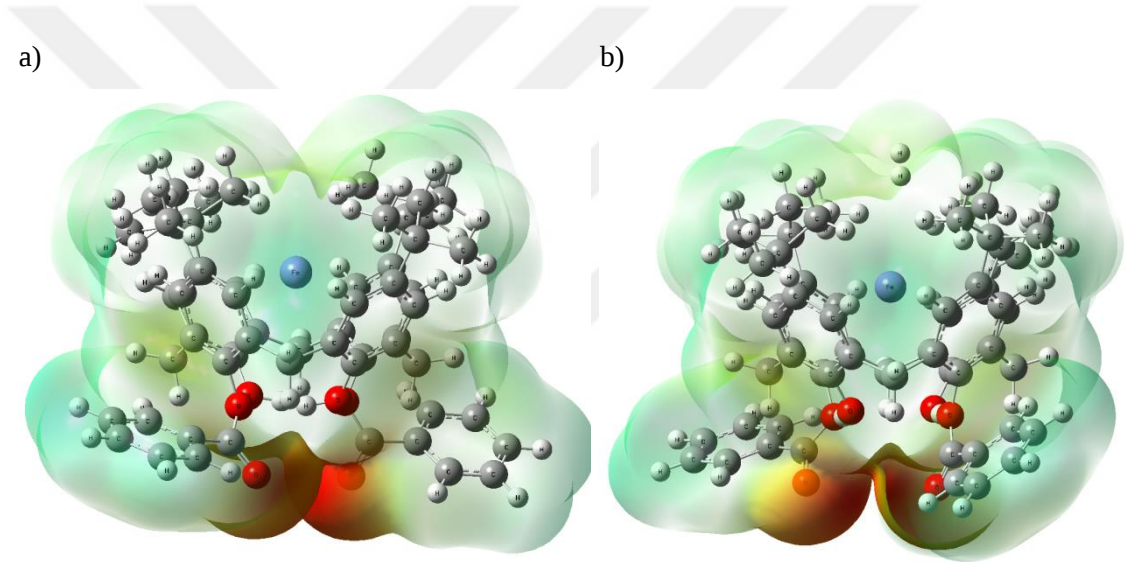
4.126'da C5-Fe_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C5-Fe_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -0,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C5-Fe_{üst} kompleksine adsorbe olamadığı söylenebilir. Ayrıca, E_g değerlerindeki değişim (ΔE_g), α MO ve β MO için sırasıyla 3,1 ve 0,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuçlar C5-Fe_{üst} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olabileceğini göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C5-Fe_{üst} kompleksi arasında yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.127'de C5-Fe_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, yapıdaki renk değişimlerinin çok fazla olmaması, yük transferinin az miktarda olduğunu gösterir. Şekil 4.128'de C5-Fe_{üst} kompleksinin H₂ molekülü adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, α MO ve β MO HOMO orbitalleri ve β MO LUMO orbitalleri metal atomu etrafında yer almaktadır. α MO LUMO orbitaller ise yapının benzoil gruplarından birisinde yer almaktadır. Şekil 4.129'da C5-Fe_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, özellikle α MO'da belirgin bir değişim olduğu ve HOMO-LUMO boşluğunun azaldığı anlaşılmaktadır.



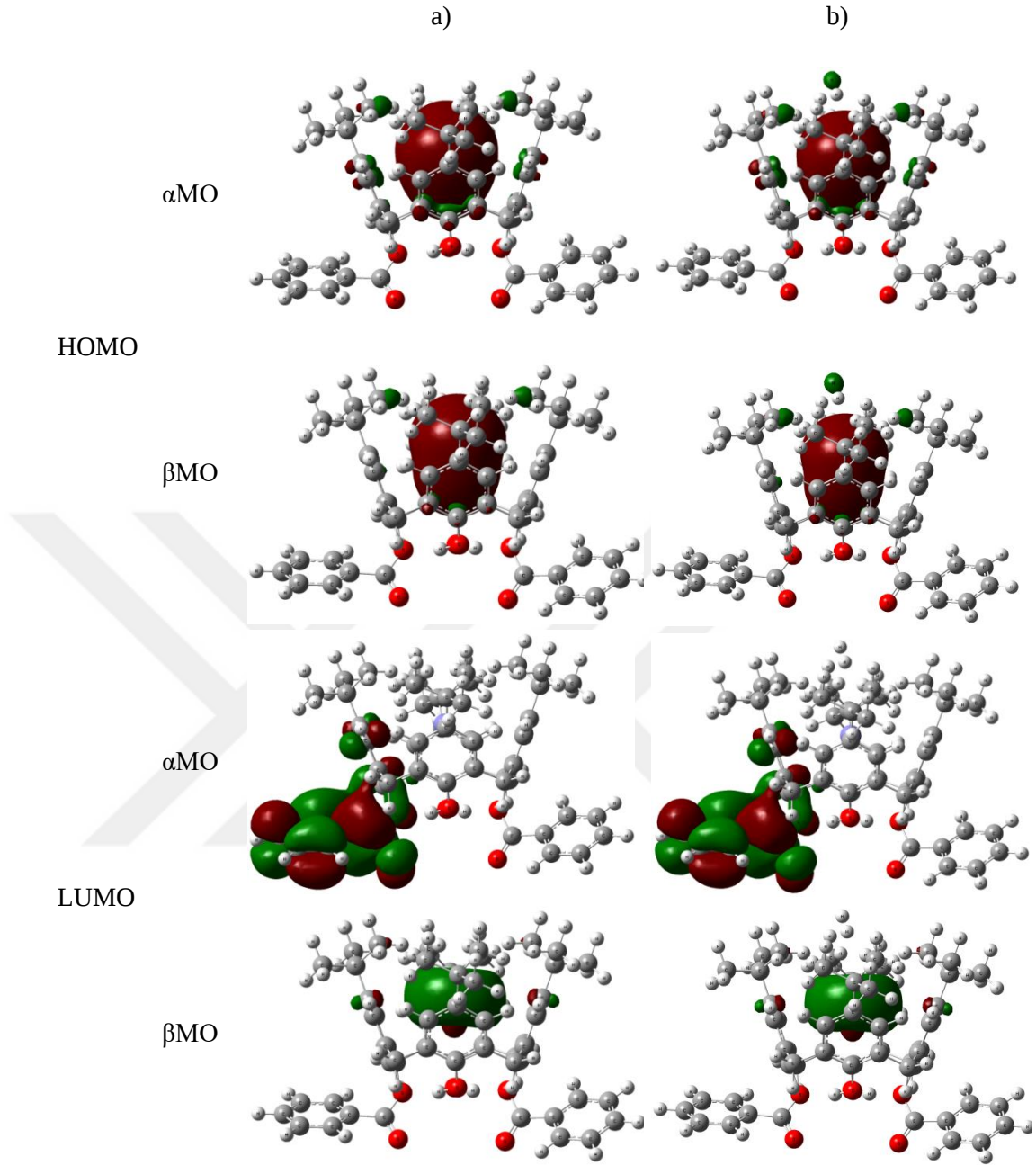
Şekil 4.125 : a) C5-Fe_{alt} ve b) C5-Fe_{üst} komplekslerin optimize edilmiş geometrileri.



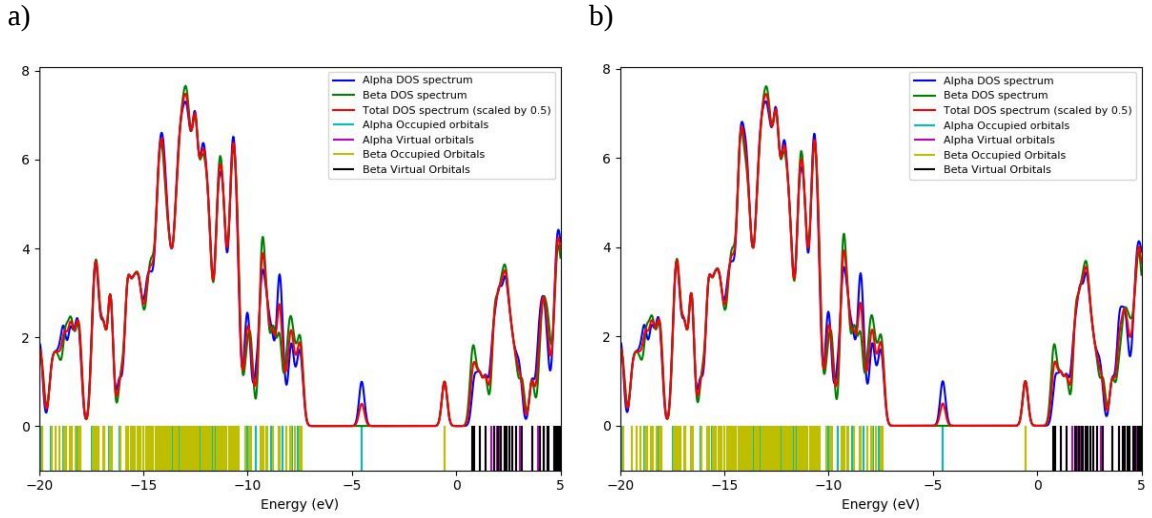
Şekil 4.126 : C5-Feüst/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.127 : a) C5-Feüst kompleksinin ve b) C5-Feüst/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.128 : a) C5-Fe_{üst} kompleksinin ve b) C5-Fe_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.

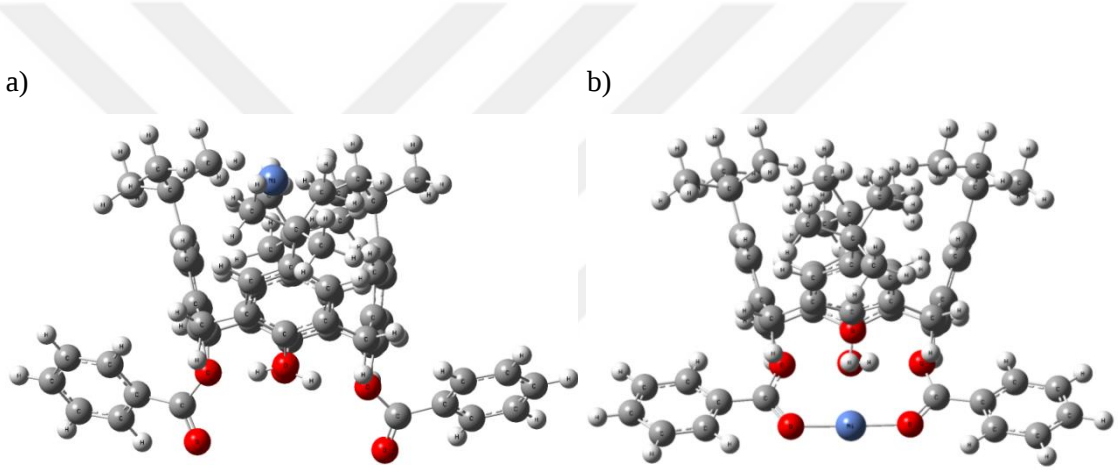


Şekil 4.129 : a) C5-Feüst kompleksinin ve b) C5-Feüst/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

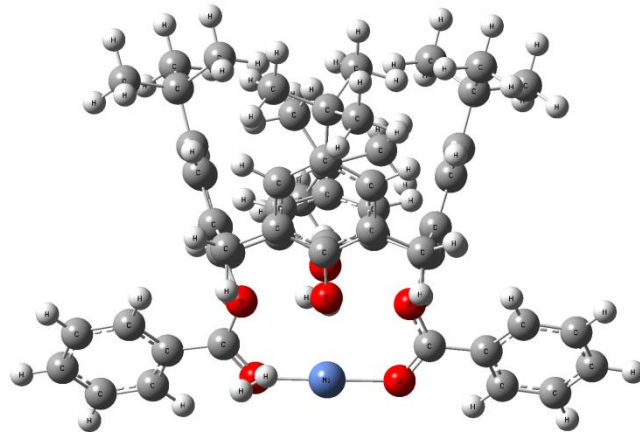
4.5.4 C5-Ni kompleks yapısı

C5-Ni kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.130’da C5-Ni_{alt} ve C5-Ni_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 58,0 kJ/mol farkla C5-Ni_{alt} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C5-Ni_{alt} kompleksinin metal bağlanma enerjisi -370,3 kJ/mol olarak hesaplandı. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C5-Ni_{alt} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.131’de C5-Ni_{alt}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C5-Ni_{alt}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri -1,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C5-Ni_{alt} kompleksine az miktarda adsorbe olabildiğini göstermektedir. Ayrıca, E_g değerindeki değişim (ΔE_g), 1,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuç C5-Ni_{alt} kompleksinin H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C5-Ni_{alt} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.132’de C5-Ni_{alt} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, HOMO orbitalleri metal atomunun etrafında yer almaktadır. LUMO orbitalleri ise benzoil gruplarına dağılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası önemli değişim olmaması,

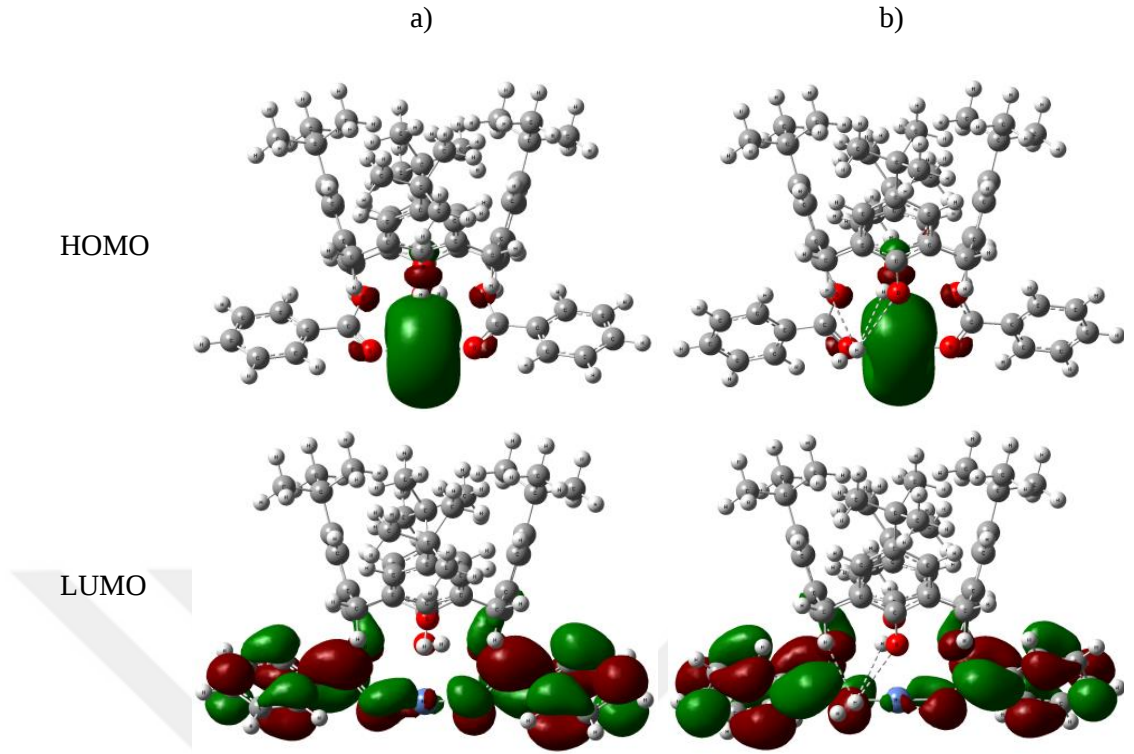
etkileşimin elektronik özelliklerinde önemli bir değişim olmadığına atıfta bulunmaktadır. Şekil 4.133'te C5-Ni_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması yük değişiminin çok fazla olmadığını göstermektedir. Şekil 4.134'te C5-Ni_{alt} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda önemli bir değişim meydana gelmediği görülmektedir. Şekil 4.135'te C5-Ni_{alt} kompleksinin H₂ adsorpsiyonu için RDG dağılım haritalarını ve RDG'lerin eş yüzeylerini gösterilmektedir. Dağılım haritalarında sıfıra yakın bölgeler ve eş yüzey haritalarındaki yeşil renkler, bu etkileşimde van der Waals etkileşimlerinin söz konusu olduğunu göstermektedir.



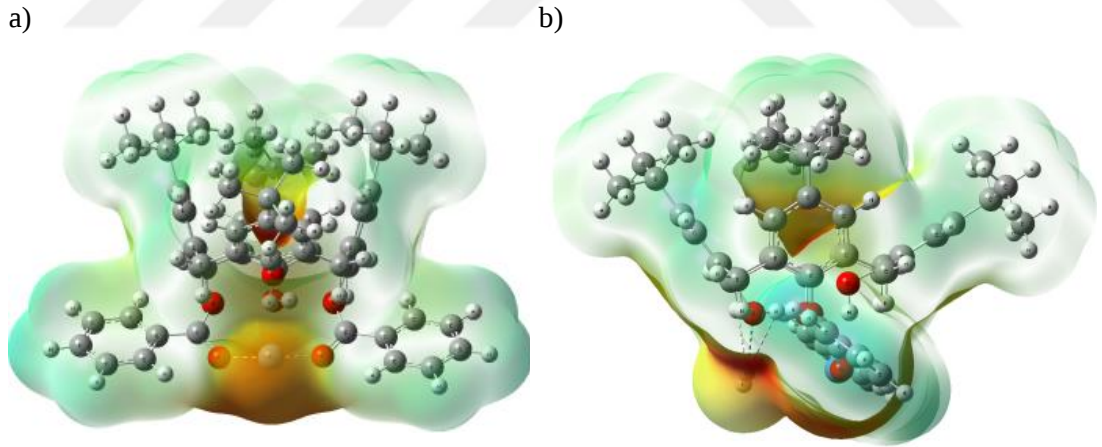
Şekil 4.130 : a) C5-Ni_{üst} ve b) C5-Ni_{alt} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



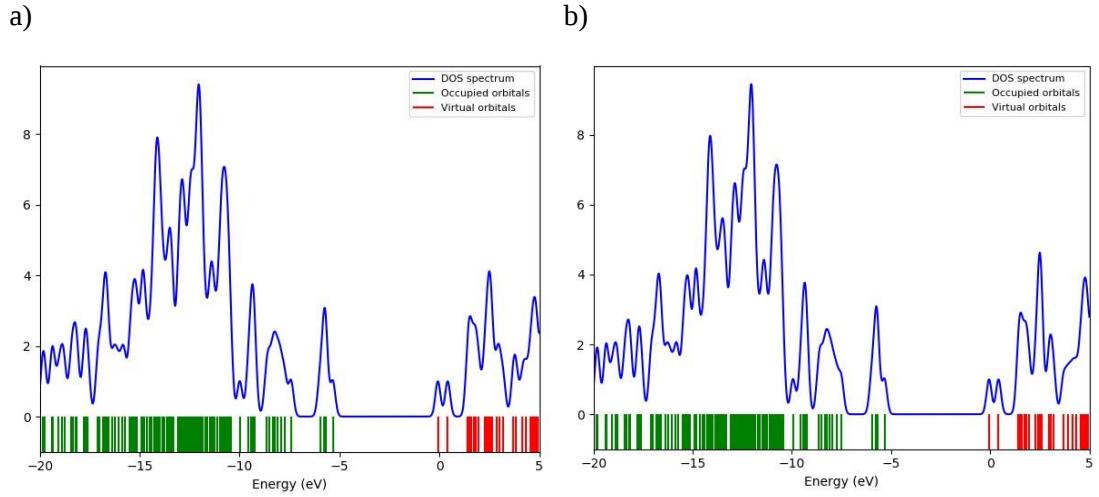
Şekil 4.131 : C5-Ni_{alt}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



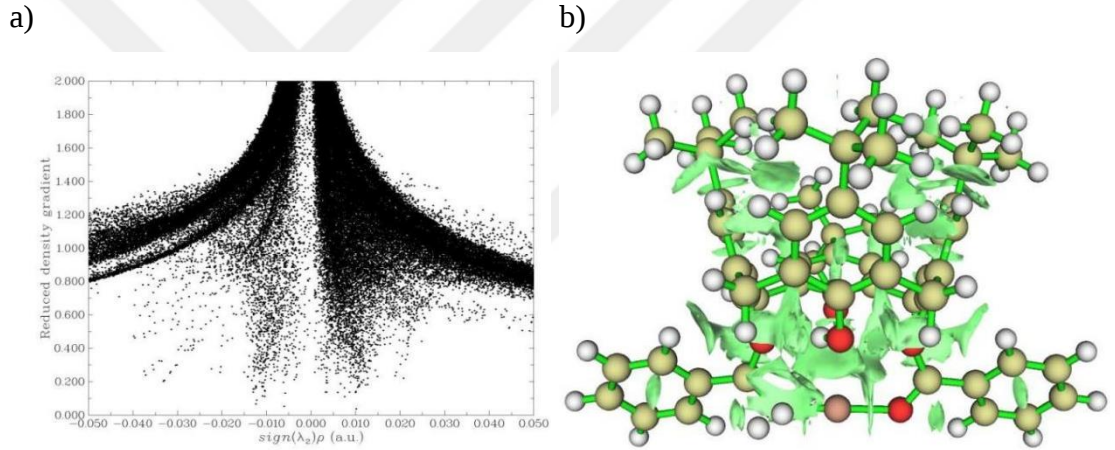
Şekil 4.132 : a) C5-Ni_{alt} kompleksinin ve b) C5-Ni_{alt}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.133 : a) C5-Ni_{alt} kompleksinin ve b) C5-Ni_{alt}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.134 : a) C5-Ni_{alt} kompleksinin ve b) C5-Ni_{alt}/H₂ sisteminin DOS gösterimleri.

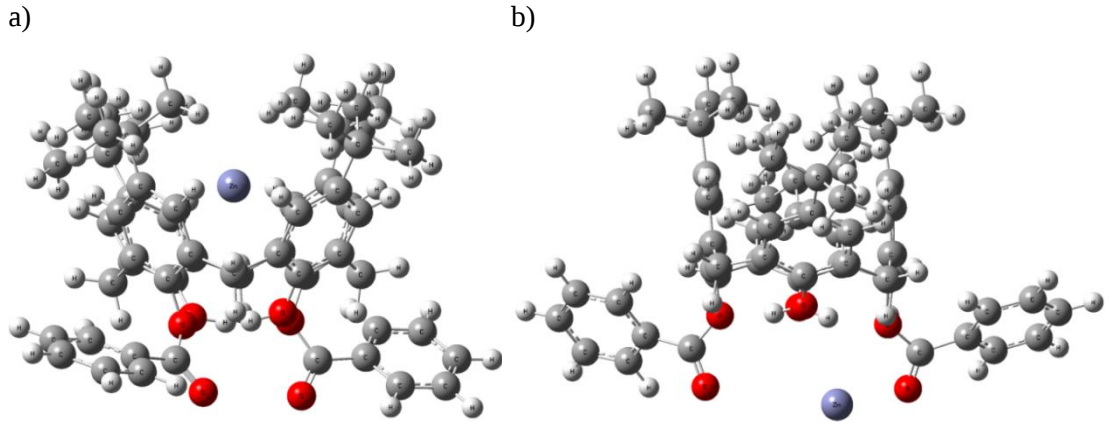


Şekil 4.135 : C5-Ni_{alt}/H₂ sisteminin a) RDG dağılımı ve b) RDG eşyüzeyi haritaları.

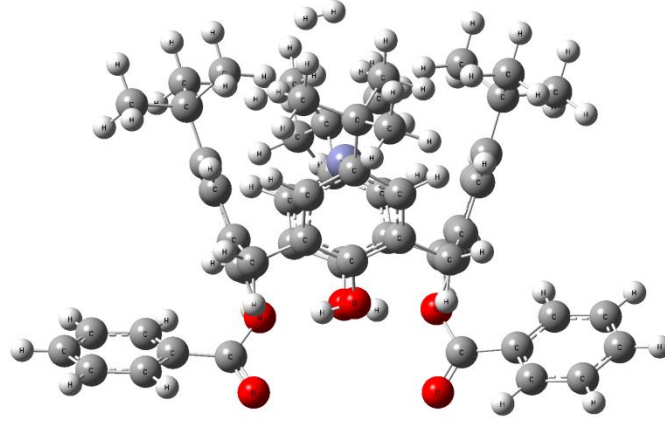
4.5.5 C5-Zn kompleks yapısı

C5-Zn kompleksinin SM hesaplamaları sonucu, SM değeri singlet olarak belirlendi. Daha sonra bu SM değerinde optimizasyon ve frekans hesaplaması yapılarak, yapının farklı konfigürasyonlarda optimize edilmiş geometrileri elde edildi. Şekil 4.136'da C5-Zn_{alt} ve C5-Zn_{üst} komplekslerinin optimize edilmiş geometrilerinin görselleri verilmektedir. Bu yapıların enerjileri karşılaştırıldığında yaklaşık 15,0 kJ/mol farkla C5-Zn_{üst} konfigürasyonunun daha kararlı olduğu belirlendi. Ayrıca, C5-Zn_{üst} kompleksinin metal bağlanma enerjisi 49,4 kJ/mol olarak hesaplandı. Dolayısıyla bu kompleksin oluşması için bir miktar enerji verilmesi gerekmektedir. Optimize edilmiş geometrisi elde edilen C5-Zn_{üst} kompleksine H₂ molekülü yaklaştırılarak yapılan DFT

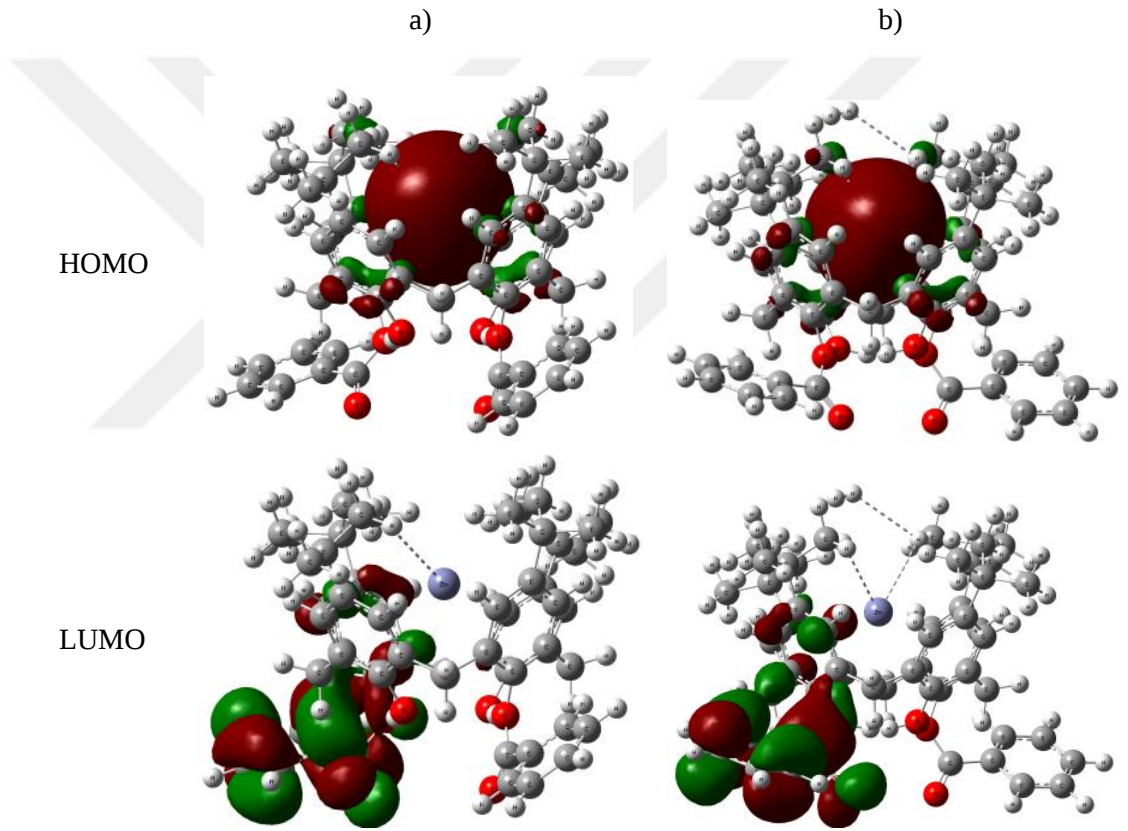
hesaplamaları sonucunda adsorplama geometrisi elde edildi. Şekil 4.137’de C5-Zn_{üst}/H₂ sistemi gösterilmektedir. DFT hesaplamaları sonucunda C5-Zn_{üst}/H₂ sistemi için adsorpsiyon enerji değeri 0,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer, H₂ molekülünün C5-Zn_{üst} kompleksine adsorbe olmadığını göstermektedir. Ayrıca, E_g değerindeki değişim (ΔE_g), -6,5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elektronik özelliklerindeki bu sonuç C5-Zn_{üst} kompleksine H₂ molekülü için potansiyel bir sensör adayı olamayacağını göstermektedir. Etkileşim sonrasında H₂ molekülü ile C5-Zn_{üst} kompleksi arasında bir miktar yük transferi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.138’de C5-Zn_{üst} kompleksinin H₂ molekül adsorpsiyonu öncesi ve sonrası için HOMO-LUMO gösterimleri sunulmaktadır. Buna göre, LUMO orbitalleri benzoil gruplarından birinde yer almaktadır. HOMO orbitalleri ise metal atomu etrafında ve H₂ molekülü etrafında yer almaktadır. Şekil 4.139’da C5-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası ESP haritaları gösterilmektedir. Buna göre, H₂ molekülünün ESP bulutunun içine girmesi yük transferinin olduğunu, fakat yapının renk dağılımında çok fazla değişim olmaması, etkileşimin çok iyi olmadığını göstermektedir. Şekil 4.140’ta C5-Zn_{üst} kompleksinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası DOS grafikleri gösterilmektedir. Grafiklere bakıldığında, HOMO-LUMO boşluğunda önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.



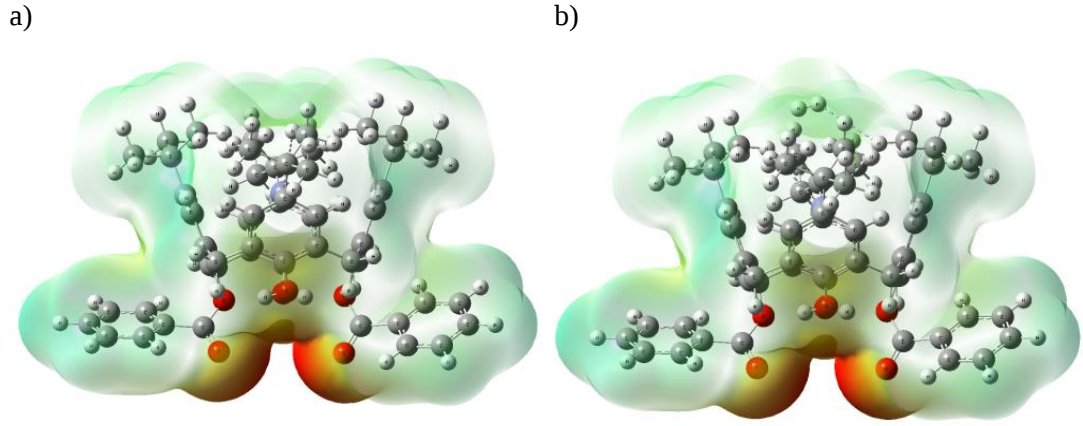
Şekil 4.136 : a) C4-Zn_{üst} ve b) C4-Zn_{alt} komplekslerinin optimize edilmiş geometrileri.



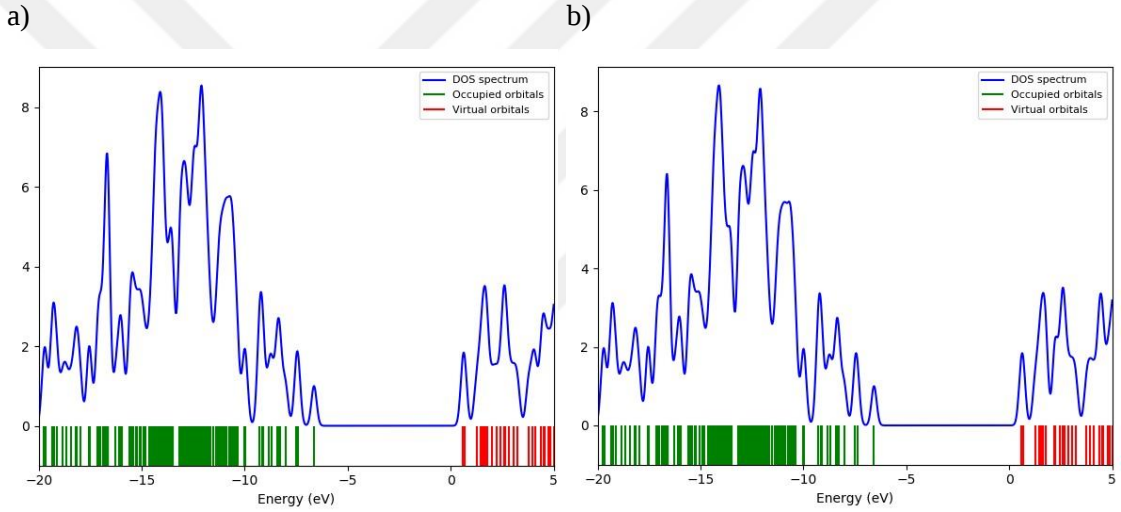
Şekil 4.137 : C5-Zn_{üst}/H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.138 : a) C5-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C5-Zn_{üst}/H₂ sisteminin HOMO-LUMO gösterimleri.



Şekil 4.139 : a) C5-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C5-Zn_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.



Şekil 4.140 : a) C5-Zn_{üst} kompleksinin ve b) C5-Zn_{üst}/H₂ sisteminin ESP gösterimleri.

4.5.6 C5 yapısı ve metal komplekslerinin yapısal, elektronik ve termodinamik özellikler

C5 yapısı ve metal kompleksleri DFT hesaplamalarıyla modellenerek hidrojen adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildikten sonra, yapılan analizler ve hesaplanan parametrelerin sonuçları irdelenmiştir. Çizelge 4.17’de, yapıların hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon enerjileri ve adsorpsiyon entalpileri listelenmiştir. Buna göre, sadece C5-Zn_{üst}/H₂ sisteminin adsorpsiyon enerji değerleri pozitif değerler olarak hesaplanmıştır. Diğer sistemlerde negatif değerler elde edilmiştir. Dolayısıyla bu yapılar adsorban malzeme adayı olarak söylenebilir. Fakat, bu yapıların adsorpsiyon enerji değerleri DOE’nin belirttiği -20,0 kJ/mol’den daha düşük olmadığı için hidrojen depolama malzemeleri olarak kullanılamazlar. Çizelge 4.18’de, yapıların elektronik

özellikleri listelenmektedir. En fazla E_g değeri değişimine sahip olan yapı saf C5-Zn_{üst} kompleksidir. Bu kompleksin iş fonksiyonundaki değişimi %1,0'dır. Sensör tepki faktörü ise 3,3'tür. Bu sonuçlara göre C5 yapısı ve onun metal kompleksleri, hidrojen molekülüne karşı sensör olarak kullanılamazlar. Çizelge 4.19'da, yapıların adsorpsiyon öncesi ve sonrası kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel ve elektronegatiflik değerleri listelenmektedir. Buna göre, C5-Zn_{üst} kompleksi dışında diğer yapıların yapısal kararlılığında ve reaktivitesinde önemli bir değişim olmamıştır. C5-Zn_{üst} kompleksinde de çok önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Adsorpsiyon sonrası C5-Zn_{üst} kompleksin yapısı daha yumuşak bir hale gelmiştir ve elektronegatifliği bir miktar artmıştır. Çizelge 4.20'de komplekslerdeki metal atomların NBO atomik yükleri ve adsorplanan hidrojen molekülünün NBO toplam yükleri listelenmektedir. H₂ molekülü yalnızca C5-Fe_{üst} kompleksiyle olan etkileşimlerde elektron vererek pozitif yüklü hale gelmiştir. Diğer komplekslerle olan etkileşimi sonucunda H₂ molekülü, elektron alarak negatif yüklü hale gelmiştir. En fazla yük değişimi yaşayan metal atomu Zn atomu olmuştur. Diğer metal atomlarından çok daha fazla elektron alarak daha negatif yüklü hale gelmiştir. Böylece etkileşimlerde yük transferi olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.17 : C5 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ adsorpsiyon enerjisi ve entalpisi (verilen değerler *kJ/mol* birimindedir).

Yapı	ΔE	ΔH
C5/H ₂ _{üst}	-2,1	-4,6
C5/H ₂ _{alt}	-0,5	-3,0
C5-Cu _{alt} /H ₂	-4,0	-6,5
C5-Fe _{üst} /H ₂	-0,1	-2,5
C5-Ni _{alt} /H ₂	-1,5	-4,0
C5-Zn _{üst} /H ₂	0,6	-1,8

Çizelge 4.18 : C5 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülüne karşı elektronik ve sensör özellikleri (enerji değerleri *kJ/mol* birimindedir).

Yapı	E _{HOMO}	E _{LUMO}	E _g	ΔE _g	Φ%	R
C5	-705,6	56,1	761,7			
C5/H ₂ üst	-706,0	55,9	761,9	0,2	0,1	0,9
C5/H ₂ alt	-707,5	55,0	762,5	0,8	0,5	0,8
C5-Cu _{alt}	αMO -406,8	-54,1	382,7			
	βMO -715,9	-53,9	662,0			
C5-Cu _{alt} /H ₂	αMO -434,9	-53,8	381,0	-1,7	-0,5	1,4
	βMO -715,5	-53,6	661,9	-0,1	-0,1	1,0
C5-Fe _{üst}	αMO -573,9	55,3	629,2			
	βMO -567,0	41,9	608,9			
C5-Fe _{üst} /H ₂	αMO -576,8	55,5	632,3	3,1	0,5	0,5
	βMO -570,8	38,2	609,0	0,1	1,4	1,0
C5-Ni _{alt}	-514,4	-7,0	507,4			
C5-Ni _{alt} /H ₂	-514,2	-5,5	508,7	-1,3	-0,3	0,8
C5-Zn _{üst}	-640,0	56,1	696,1			
C5-Zn _{üst} /H ₂	-633,8	55,9	689,7	-6,5	-1,0	3,3

Çizelge 4.19 : C5 yapısının ve metal komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşimlerindeki yapısal parametreler (verilen değerler *kJ/mol* birimindedir).

Yapı	Kimyasal Sertlik (η)	Kimyasal Potansiyel (μ)	Elektronegativite (χ)
C5	380,8	-324,8	324,8
C5/H ₂ üst	381,0	-325,0	325,0
C5/H ₂ alt	381,3	-326,2	326,2
C5-Cu _{alt}	αMO 191,4	-245,5	245,5
	βMO 331,0	-384,9	384,9
C5-Cu _{alt} /H ₂	αMO 190,5	-244,4	244,4
	βMO 330,1	-384,5	384,5
C5-Fe _{üst}	αMO 314,6	-259,3	259,3
	βMO 304,4	-262,5	262,5
C5-Fe _{üst} /H ₂	αMO 316,2	-260,6	260,6
	βMO 304,5	-266,3	266,3
C5-Ni _{alt}	253,7	-260,7	260,7
C5-Ni _{alt} /H ₂	254,3	-259,8	259,8
C5-Zn _{üst}	348,1	-291,9	291,9
C5-Zn _{üst} /H ₂	344,8	-288,9	288,9

Çizelge 4.20 : Yapılardaki metal atomlarının ve H₂ molekülünün yük değerleri (verilen değerler e birimindedir).

Yapı	Metal atomu yükü	H ₂ molekülü toplam yükü
C5/H ₂ üst	-	-0,001
C5/H ₂ alt	-	-0,008
C5-Cu _{alt}	+0,594	-
C5-Cu _{alt} /H ₂	+0,593	-0,001
C5-Fe _{üst}	-0,164	-
C5-Fe _{üst} /H ₂	-0,178	+0,004
C5-Ni _{alt}	+0,012	-
C5-Ni _{alt} /H ₂	+0,024	-0,003
C5-Zn _{üst}	-0,128	-
C5-Zn _{üst} /H ₂	-0,151	-0,010

4.6 İkinci Derece Pertürbasyon Teorisi Analizi

İkinci dereceden pertürbasyon teorisi analizinde etkileşimlerde hesaplanan en yüksek enerjiler elde edilmektedir. Elektriksel iletkenliğin en çok değiştiği ve sensör tepki faktörünün en yüksek olduğu iki kompleks (C3-Fe ve C4-Cu) üzerinden bu analiz yapılmıştır. Elektron alıcı orbital “j” ve elektron verici orbital “i” arasındaki stabilizasyon enerjileri ($E^{(2)}$), etkileşimleriyle birlikte C3-Fe ve C4-Cu kompleksleri için sırasıyla, Çizelge 4.21 ve Çizelge 4.22’de listelenmiştir. $E^{(2)}$ ne kadar büyükse, aralarındaki etkileşim o kadar güçlüdür ve i'nin j'ye elektron sağlama eğilimi o kadar büyüktür. Yani daha fazla yük aktarılacaktır (Khan ve Khan, 2012). Verici ve alıcı arasındaki elektron delokalizasyonu ile ilgili stabilizasyon enerjisini belirlemek için aşağıdaki formül kullanılır (Eno ve diğ, 2022).

$$E^{(2)} = q_i \frac{F_{ij}^2}{E_i - E_j} \quad (4.1)$$

Orbital doluluk “ q_i ” ile gösterilir ve diyagonal elemanlar ise E_i ve E_j 'dir. Diyagonal olmayan NBO Fock matris elemanı her bir verici NBO (i) ve alıcı NBO (j) için $F_{i,j}$ 'dir. C3-Fe_{alt}/H₂ sistemi için, Lewis tipi (verici) ve Lewis tipi olmayan (alıcı) NBO'lar arasındaki $E^{(2)}$ değerlerinden, elektron yoğunluğunun O ve S atomlarından Fe atomuna büyük bir delokalizasyon olduğu görülmektedir. Burada LP-LP* ve LP*-BD* etkileşimleri vardır. LP-LP* geçişi daha büyük bir stabilizasyon enerjisi sergilemiştir. Sonuçlar ışığında, en büyük enerji farkının verici O ve S atomları ile alıcı Fe atomu arasında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.21 : C3-Fe_{alt}/H₂ sistemi için verici ve alıcı NBO etkileşimlerinin ikinci derece pertürbasyon stabilizasyon enerjileri (enerji değerleri kJ/mol birimindedir).

Verici NBO (i)	Alıcı NBO (j)	E ⁽²⁾
LP(3) S(65)	LP*(2) Fe(123)	384,1
LP(2) S(66)	LP*(3) Fe(123)	91,9
LP*(4) Fe(123)	BD*(1) S(66)-Fe(123)	205,5
LP(1) O(28)	LP*(5) Fe(123)	50,5
LP(2) O(38)	LP*(5) Fe(123)	64,9

C4-Cu_{halka}/H₂ sistemi için, Lewis tipi (verici) ve Lewis tipi olmayan (alıcı) NBO'lar arasındaki E⁽²⁾ değerlerinden, elektron yoğunluğunun yapının en alt kısmında bulunan iki aromatik benzen halkasındaki C atomlarından Cu atomuna ve benzen halkalarının C atomları arasında delokalizasyon olduğu görülmektedir. Burada BD-LP* ve BD*-BD* etkileşimleri vardır. BD*-BD* geçişi daha büyük bir stabilizasyon enerjisi sergilemiştir. Sonuçlar ışığında, en büyük enerji farkının verici benzen C atomları ile alıcı benzen C atomları arasında olduğu belirlenmiştir.

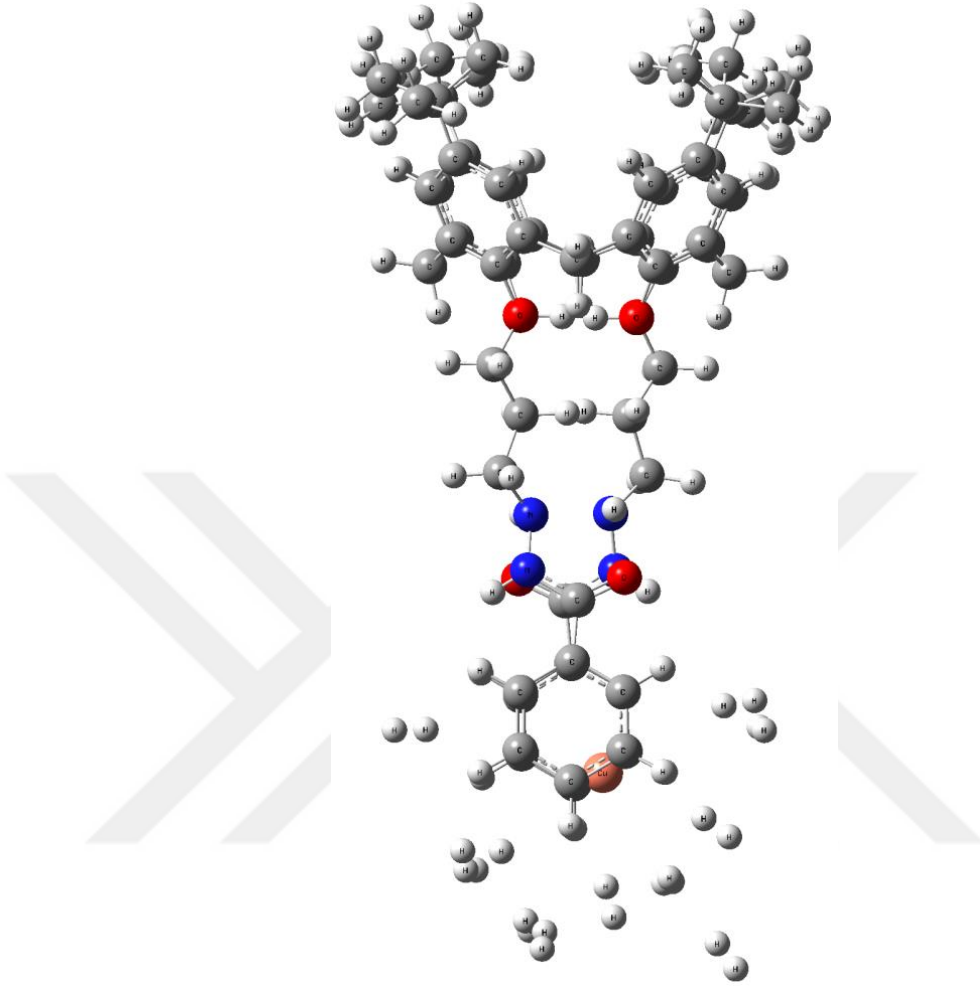
Çizelge 4.22 : C4-Cu_{halka}/H₂ sistemi için verici ve alıcı NBO etkileşimlerinin ikinci derece pertürbasyon stabilizasyon enerjileri (enerji değerleri kJ/mol birimindedir).

Verici NBO (i)	Alıcı NBO (j)	E ⁽²⁾
BD(2) C(138)-C(140)	LP*(6) Cu(155)	101,2
BD(2) C(147)-C(151)	LP*(6) Cu(155)	99,4
BD*(2) C(147)-C(151)	BD*(2) C(144)-C(145)	148,8
BD*(2) C(144)-C(145)	BD*(2) C(146)-C(149)	480,4
BD*(2) C(144)-C(145)	BD*(2) C(131)-O(132)	356,6

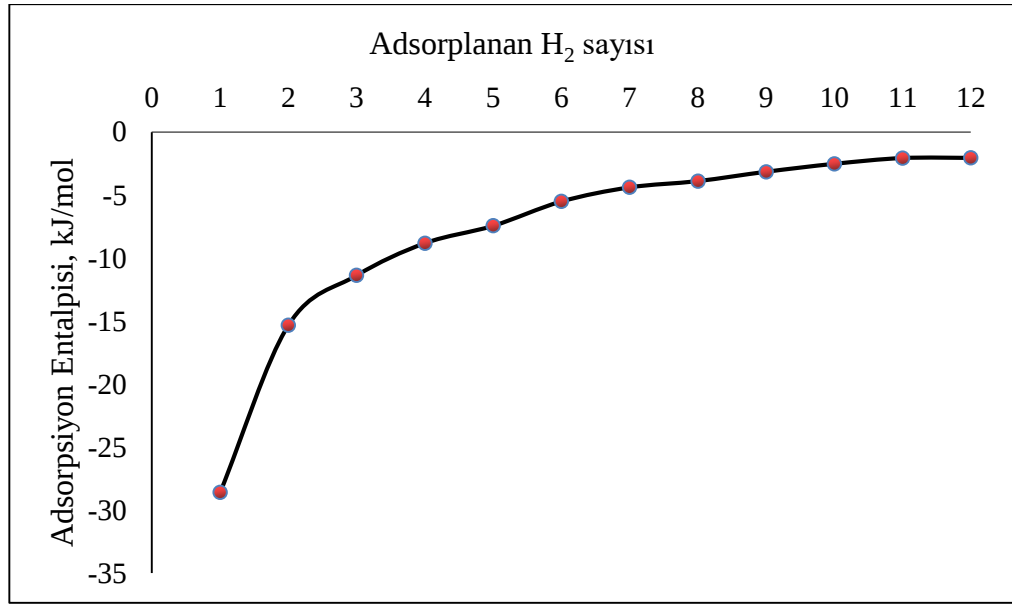
4.7 Hidrojen Depolama Çalışmaları

Hidrojen depolama çalışmalarını gerçekleştirmek için DOE'nin belirlediği gerekliliği karşılaması için ideal adsorpsiyon enerjisi aralığı ~19,3 – 67,5 kJ/mol (0,2 – 0,7 eV)'dür. Dolayısıyla, hidrojen adsorpsiyon çalışmaları sonucunda bu enerji değeri aralığına giren sadece C4-Cu_{halka} kompleksi olmuştur. Böylece hidrojen depolama çalışmaları bu kompleks üzerinde gerçekleştirilmiştir. Depolama çalışmalarını gerçekleştirmek için öncelikle Cu metal atomunun olduğu kısımda DFT çalışmaları yapılarak, bu kısımda kaç hidrojen molekülünün adsorplandığı belirlenmiştir. Bunun için, tek tek H₂ molekülü yaklaştırılarak DFT hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.141'de 12 H₂ molekülü adsorplanmış C4-Cu_{halka} kompleksi gösterilmektedir. Şekil 4.142'de, adsorpsiyon entalpisinin adsorplanan H₂ molekülü sayısına karşı grafikte, H₂ molekül sayısının sabitlendiği gösterilmektedir. Tek tek gerçekleştirilen H₂ adsorpsiyon

alışmalarında 11. ve 12. H₂ moleküllerine karşı ortalama adsorpsiyon entalpi değerleri sırasıyla, -2,05 ve -2,04 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



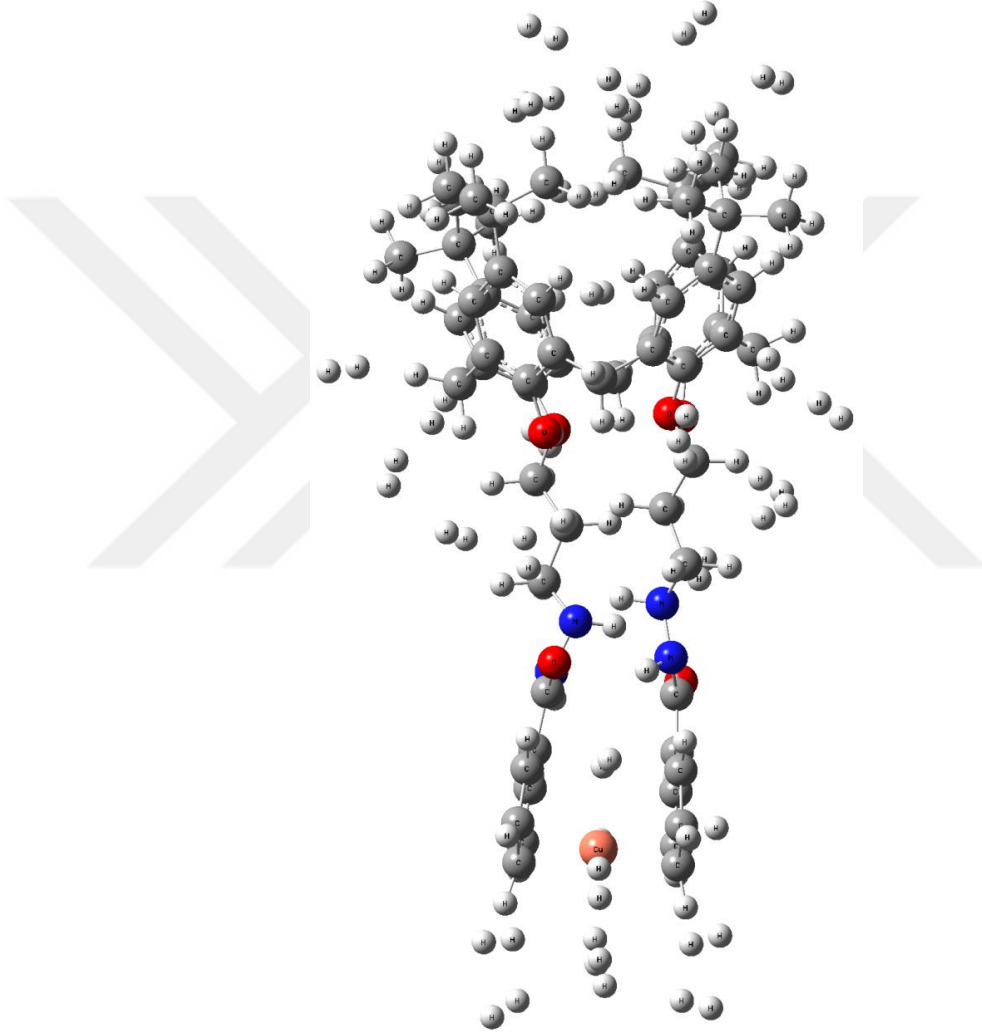
şekil 4.141 : C4-Cu_{halka}/12H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



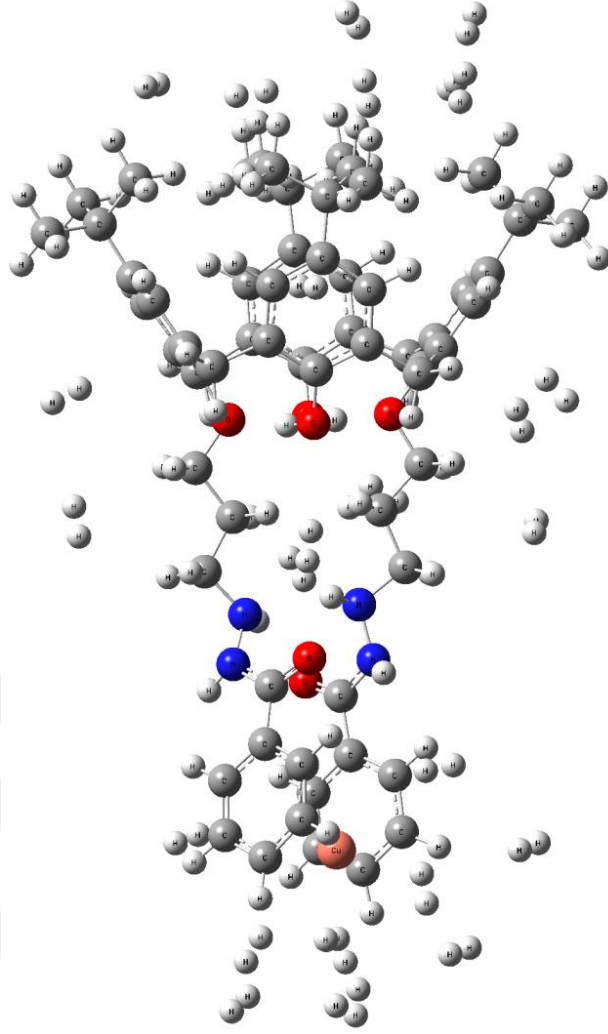
Şekil 4.142 : C4-Cu_{halka} kompleksinin 12H₂ molekülüne karşı ayrı ayrı adsorpsiyon entalpi değerleri.

Elde edilen optimize geometride H₂ moleküllerinin Cu atomuna olan uzaklığı 2,70 – 4,30 Å aralığındadır. Yalnız iki H₂ molekülünün uzaklığı 4,85 ve 5,10 Å'dur. Bu uzaklık, adsorpsiyon için oldukça uzak bir mesafedir. Dolayısıyla C4-Cu_{halka} kompleksinin Cu atomu kısmından adsorplanabilen H₂ molekül sayısı 10 olarak belirlenmiştir. C4-Cu_{halka}/10H₂ sisteminin adsorpsiyon entalpi değeri -2,5 kJ/mol'dür. C4 yapısında H₂ adsorpsiyonu ve metal kompleks oluşumu için dört konfigürasyon belirlenmişti. Diğer konfigürasyonlarda Cu atomu varken H₂ adsorpsiyon değerleri oldukça düşüktü. Fakat, metal atomu olmadan C4 yapısı halka konfigürasyonu dışında diğer konfigürasyonlarda H₂ molekülünü adsorbe etmiştir. C4/H₂üst, C4/H₂NH ve C4/H₂OCH sistemleri için adsorpsiyon entalpisi sırasıyla -12,6, -7,3 ve -7,2 kJ/mol olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.13'te verilmiştir. Böylece, hidrojen depolama çalışması için diğer bölgelerde de hidrojen adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Cu atomu kısmından bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpisi -28,6 kJ/mol iken 10 H₂ molekülü adsorbe edebilmişken diğer bölgelerde daha az adsorpsiyon enerji değerleri olduğu için daha az H₂ molekülü adsorbe olacaktır. Bu nedenle tahmini olarak, üst kısımdan 8 H₂ molekülü, yan bölgelerden ise 6 H₂ molekülü yaklaştırılmıştır. Şekil 4.143'te C4-Cu_{halka}/30H₂ sistemi gösterilmektedir. Bu sistem için ΔH ve ΔE değerleri sırasıyla -2,05 ve 0,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisinin pozitif olmasından dolayı bir H₂ molekülü çıkarılarak tekrar DFT hesabı yapılmıştır. 29, 28 ve 27 H₂ adsorplamış sistemlerin de ΔE değerleri pozitifdir. Şekil 4.144'te gösterilen C4-Cu_{halka}/26H₂ sistemi

için ΔH ve ΔE değerleri sırasıyla -2,6 ve -0,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla depolama çalışmaları burada sonlandırılmıştır. Eşitlik (3.5) kullanılarak gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi hesaplanmış ve %4,7 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, DOE'nin belirlediği 2020 hedefi (%4,5) ile 2025 hedefi (%5,5) arasındadır. Fakat, DOE'nin belirlediği bu hedeflerin basınç aralığı 5 – 12 bar'dır. Tez kapsamında yapılan bu çalışmada ortaya çıkan %4,7 gravimetrik depolama kapasitesi, 1 atm ve oda sıcaklığı şartlarında belirlenmiştir.



Şekil 4.143 : C4-Cu_{halka}/30H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.



Şekil 4.144 : C4-Cu_{halka}/26H₂ sisteminin optimize edilmiş geometrisi.

Literatürde yapılan bazı çalışmalardaki hidrojen molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerji değerleri, adsorplanan hidrojen molekülü sayısı ve gravimetrik yüzde değerleri Çizelge 4.23'te listelenmektedir. Buradaki değerlere bakıldığında, H₂ molekülü başına ortalama adsorpsiyon enerjisi -10,0 kJ/mol'den daha düşük olan yapılarda yüksek depolama kapasitesi sunulmaktadır. Fakat, H₂ moleküllerinin desorpsiyonu oldukça zordur. Örnek olarak, 4Li-SiBP yapısının 20. H₂ molekülü adsorpsiyonundan sonra ortalama adsorpsiyon enerjisi -27,0 kJ/mol olarak verilmektedir. Bunun anlamı, ilk başta adsorbe olan H₂ moleküllerinin adsorpsiyon enerjiler çok düşüktür. Çok fazla düşük enerji değerleri kimyasal adsorpsiyona neden olabilir. Dolayısıyla H₂ moleküllerinin desorpsiyonu daha zor olur. Çizelge 4.23'te verilen 4Y-SWCNT ve C₂₄N₂₄ yapıları hidrojen depolama için daha idealdir. Çünkü, 4Y-SWCNT yapısı 24 H₂ molekülü adsorplamış ve adsorpsiyon enerjisi -3,8 ve

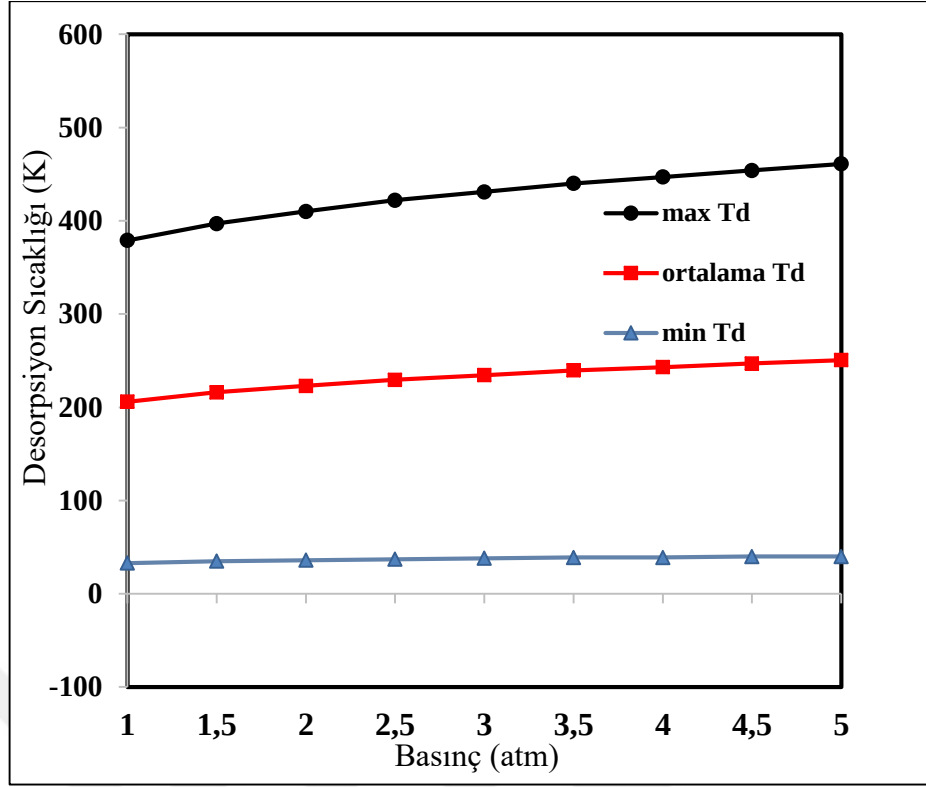
depolama kapasitesi %6,1'dir. Benzer şekilde, $C_{24}N_{24}$ yapısı 24 H_2 molekülü adsorplamış ve adsorpsiyon enerjisi -2,9 ve depolama kapasitesi %7,7'dir.

Çizelge 4.23 : Literatürdeki bazı malzemelerin hidrojen depolama özellikleri.

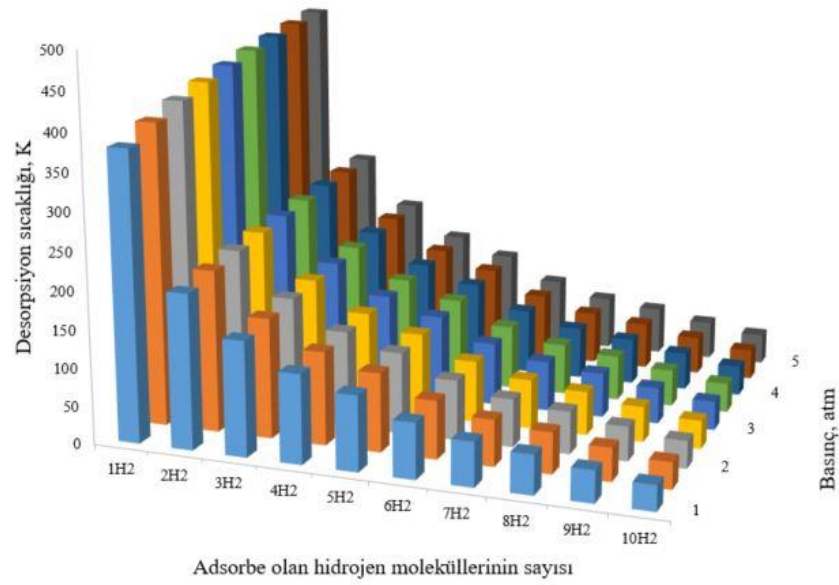
Yapı	H_2 Molekül Sayısı	Adsorpsiyon Enerjisi (kJ/mol)	%wt	Referans
6Li- $B_{16}C_{16}N_{16}$	20	-19,4	6,3	(Zhang ve diğ, 2023)
4Li-SiBP	20	-27,0	8,5	(Bimgdi ve diğ, 2024)
4Na-SiBP	20	-26,0	7,4	
1Li-SiBP	5	-13,5	2,4	
1Na-SiBP	5	-13,1	2,3	
Cr-PBCF-G	17	-10,4	9,1	(Darvishnejad ve diğ, 2024)
Cr-PBCF-G	18	-4,6	-	
18Li-BeS	54	-22,8	6,5	(Xu ve diğ, 2024)
1Li-BeS	5	-9,2	-	
Y- C_3N	5	-25,6	-	(Yang ve diğ, 2024)
8Y- C_3N	40	-24,0	6,8	
4Y-SWCNT	24	-3,8	6,1	(Chakraborty ve diğ, 2012)
TiO_2 -SWCNT	6	-24,1	3,6	(Kanmani ve diğ, 2014)
8 TiO_2 -SWCNT	56	-9,6	6,6	(Lavanya ve diğ, 2014)
K- $C_6O_6Li_6$	6	-8,3	9,7	(Kaviani ve diğ, 2023)
$C_{24}N_{24}$	18	-1,9	5,8	(Kaewruksa ve diğ, 2022)
$C_{24}N_{24}$	24	-2,9	7,7	

4.7.1 Desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi

Desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi, tersinir bir hidrojen depolanması için önemli bir faktördür. $C_4-Cu_{halıka}/10H_2$ sisteminden hidrojen moleküllerinin desorpsiyon sıcaklığını belirlemek için Eşitlik (3.14)'te verilen Van't Hoff denkleminde yararlanılmıştır. Her bir H_2 molekülü için hesaplanmış adsorpsiyon entalpi değerleri kullanılarak, 1 - 5 atm denge basınç değerleri aralığında desorpsiyon sıcaklıkları hesaplanmıştır. Sonuç olarak maksimum (max T_d), minimum (min T_d) ve ortalama (ortalama T_d) desorpsiyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Şekil 4.145'te basınç değerlerine karşı desorpsiyon sıcaklık eğrileri gösterilmektedir. Buna göre, 1 atm basınçta min T_d , max T_d ve ortalama T_d sırasıyla 33 K, 379 K ve 206 K olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.146'daki grafiğe göre, sabit basınçta H_2 molekülü sayısı arttıkça desorpsiyon sıcaklığı azalmakta, basınç arttıkça desorpsiyon sıcaklığı artmaktadır. Literatürdeki bazı hidrojen depolama çalışmalarında da benzer bir eğilim bildirilmiştir (Köse, 2023; Sahoo ve Sahu, 2023).



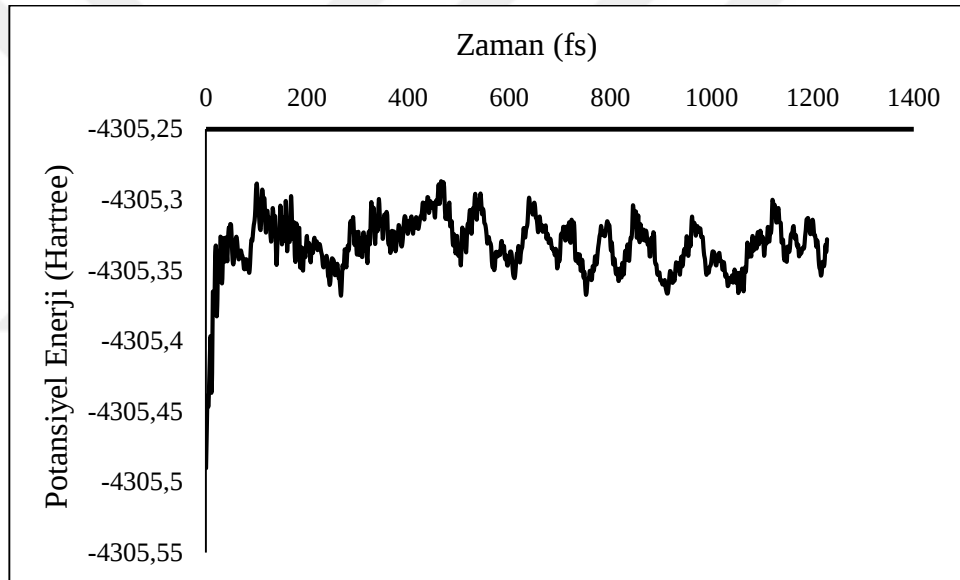
Şekil 4.145 : C4-Cu_{halka}/10H₂ sisteminin Van't Hoff desorpsiyon sıcaklıkları.



Şekil 4.146 : C4-Cu_{halka}/10H₂ sisteminin H₂ molekülü sayısına ve basınca göre desorpsiyon sıcaklığı değişimleri.

4.8 Moleküler Dinamik Hesaplamaları

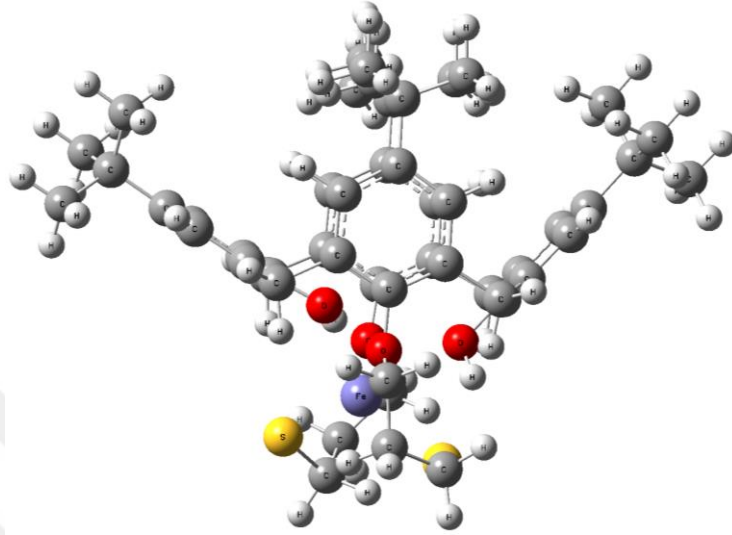
Hidrojen molekülüne karşı sensör özelliği gösteren yapılar üzerinden MD (Moleküler Dinamik) hesapları yapıldı. Genel olarak, MD simülasyonları daha küçük zaman adımları kullanıldığında daha doğru ve güvenilir yörüngeler sağlar. ADMP (Atom Merkezli Yoğunluk Matrisi Yayılımı) MD hesaplamaları, C3-Fe ve C4-Cu komplekslerinin çalışma sıcaklığındaki dinamik kararlılıklarını doğrulamak için gerçekleştirildi. C3-Fe kompleks yapısı için ADMP MD simülasyonları 0,1 fs zaman adımıyla 1230 fs için gerçekleştirilmiş ve MD simülasyonları sırasında sıcaklığı korumak için hız ölçekleme yöntemi kullanılmıştır. C3-Fe kompleks yapısı için 298 K'deki potansiyel enerjinin zaman içindeki yörüngeleri Şekil 4.147'de gösterilmektedir.



Şekil 4.147 : C3-Fe kompleksinin 298 K'deki potansiyel enerji yörüngeleri.

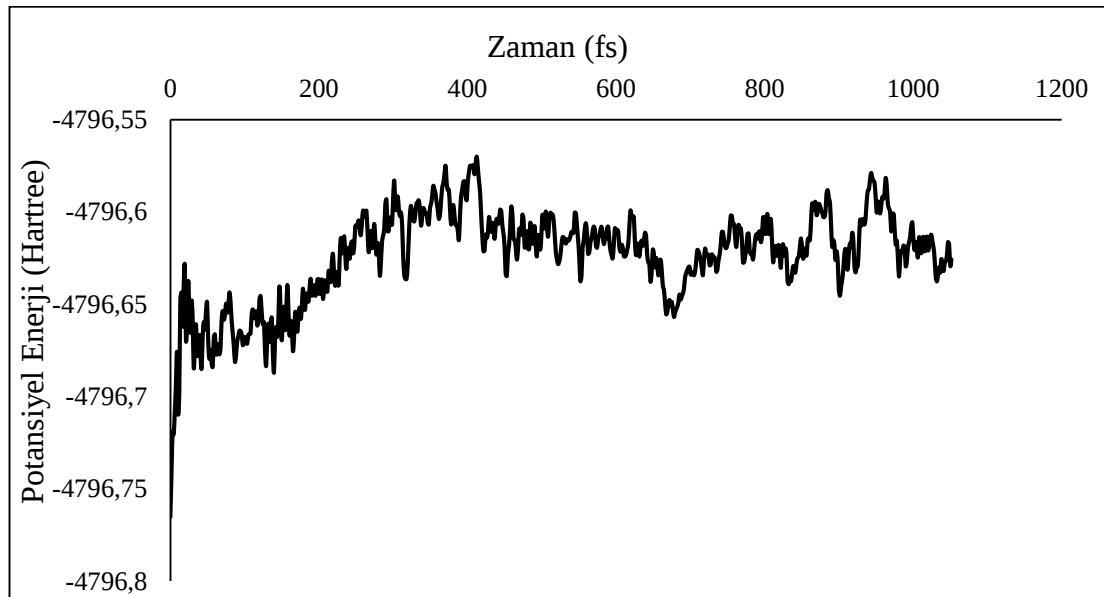
MD simülasyonunun sonuçları, C3-Fe yapısının potansiyel enerji değerlerinin yaklaşık olarak sabit kaldığını ve yapının kararlılığının devam ettiğini göstermektedir. C3-Fe kompleksinin 1230 fs sonrasındaki geometrisi Şekil 4.148'de gösterilmektedir. MD simülasyon hesaplamalarına göre, Fe atomlarının S atomlarına ortalama uzaklıkları 2,36 Å ve 2,29 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, DFT hesaplamaları ile elde edilen optimize geometrilerden alınan Fe-S mesafelerinin ortalama değerleri ile uyumludur (sırasıyla 2,38 Å ve 2,30 Å). Benzer şekilde, ortalama Fe-O mesafeleri MD simülasyonları ile hesaplanmış ve yakın sonuçlar elde edilmiştir. Fe atomunun OH gruplarındaki O atomlarına olan uzaklıklar DFT hesaplamaları ile 2,30 ve 2,72 Å iken, MD hesaplamaları ile bu değerler sırasıyla 2,24 ve 3,02 Å olarak bulunmuştur.

Fe atomunun, C-O-C bağındaki O atomlarına olan uzaklıkları DFT hesaplamalarıyla 2,16 ve 3,20 Å iken, MD hesaplamalarıyla bu değerler sırasıyla 2,63 ve 3,02 Å olarak hesaplanmıştır. MD simülasyonunun bulguları, C3-Fe kompleksinin dinamik kararlılığını koruduğunu göstermektedir.



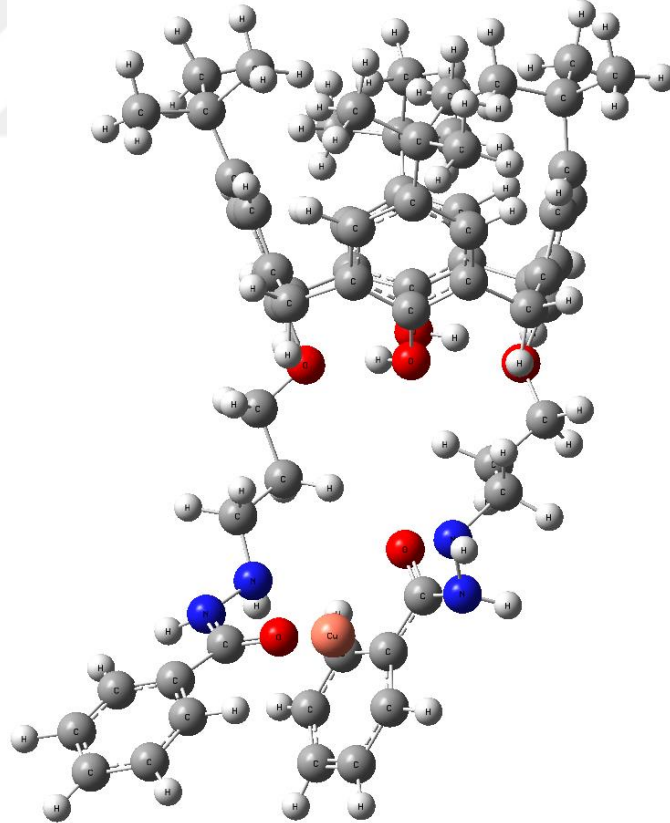
Şekil 4.148 : C3-Fe kompleksinin 1230 fs'deki geometrisi (MD hesaplamasına dayanmaktadır).

C4-Cu kompleks yapısı için ADMP MD simülasyonları 0,1 fs zaman adımıyla 1050 fs için gerçekleştirilmiş ve MD simülasyonları sırasında sıcaklığı korumak için hız ölçekleme yöntemi kullanılmıştır. C4-Cu kompleks yapısı için 298 K'deki potansiyel enerjinin zaman içindeki yörüngeleri Şekil 4.149'da gösterilmektedir.



Şekil 4.149 : C4-Cu kompleksinin 298 K'deki potansiyel enerji yörüngeleri.

MD simülasyonunun sonuçları, C4-Cu yapısının potansiyel enerji değerlerinin yaklaşık olarak sabit kaldığını ve yapının kararlılığının devam ettiğini göstermektedir. C4-Cu kompleksinin 1050 fs sonrasındaki geometrisi Şekil 4.150'de gösterilmektedir. MD simülasyon hesaplamalarına göre, C=O bağlarının ortalama uzunlukları 1,23 Å ve 1,24 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, DFT hesaplamaları ile elde edilen optimize geometrilerden alınan bağ uzunluklarının ortalama değerleri ile uyumludur (sırasıyla 1,22 Å ve 1,23 Å). Benzer şekilde, ortalama N-N mesafeleri MD simülasyonları ile hesaplanmış ve yakın sonuçlar elde edilmiştir. N-N bağ uzunlukları DFT hesaplamaları ile 1,39 Å iken, MD hesaplamaları ile bu uzunluklar 1,41 ve 1,39 Å olarak bulunmuştur. Cu atomunun iki benzen halkasının alt kısmından üst kısmına doğru biraz ilerlediği gözlemlenmiştir. Cu atomunun, benzen gruplarındaki C atomlarına olan en yakın mesafeleri DFT hesaplamalarıyla 2,48 ve 2,88 Å iken, MD hesaplamalarıyla bu değerler sırasıyla 2,55 ve 2,72 Å olarak hesaplanmıştır. MD simülasyonunun bulguları, C4-Cu kompleksinin dinamik kararlılığını koruduğunu göstermektedir.



Şekil 4.150 : C4-Cu kompleksinin 1050 fs'deki geometrisi (MD hesaplamasına dayanmaktadır).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Tez kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada, temel kaliks[4]aren bileşiği ve ondan türetilen dört farklı kaliks[4]aren türevi kullanılarak hidrojen molekülüne karşı algılama ve adsorplama özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin Cu, Fe, Ni ve Zn metal atomları ile kompleksleri oluşturularak H₂ molekülüne karşı hem metal atomların hem de metal-organik kompleks özelliklerinin nasıl bir performans sergileyeceği araştırılmıştır. Ayrıca, çalışılan kaliks[4]aren türevlerinin seçiminde, etkisi belirlenebilecek veya karşılaştırması yapılabilecek fonksiyonel gruplarla türevlendirilmiş bileşikler seçilmiştir. Kaliks[4]aren bileşiklerinin hem metal atomları ile kompleks oluşumunda hem de hidrojen molekülü ile etkileşiminde, türevlerin; tert-bütıl grupları, aromatik yapılar, -OH, -NH, N-N, C=O, S-S, benzen yapısı gibi farklı grupların etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

- 1) Beş kaliks[4]aren bileşiğinin ve bunların metal atomları ile oluşturulmuş kompleksleri modellenerek optimize edilmiş geometrileri elde edilmiştir. Bu komplekslerde metal atomlarının kaliks[4]aren bileşiğinin hangi bölgesinde en kararlı kompleksi oluşturacağı belirlenmiş ve bağlanma enerjileri hesaplanmıştır.
- 2) Konfigürasyonların belirlenmesinden sonra elde edilen tüm yapılar üzerine H₂ molekülü gönderilerek H₂ adsorplama geometrileri elde edilmiştir. Bu hesaplamalardan sonra termodinamik ve elektronik özellikler analiz edilmiştir. DOE'nin belirlediği depolama hedefleri için uygun adsorpsiyon aralığına giren tek bir sonuç vardır. C4-Cu_{halka} kompleksinin H₂ adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon entalpisi sırasıyla, -26,1 ve -28,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Tüm adsorpsiyon proseslerinde van der Waals etkileşimlerin baskın olduğu RDG analizinde ortaya çıkarılmıştır.
- 3) Çalışmadaki yapıların H₂ molekülüne karşı elektronik özellikleri incelediğinde, HOMO-LUMO boşluğunda en fazla azalma meydana gelen ve

en fazla sensor tepki faktörüne sahip olan iki yapı ön plana çıkmıştır. C4-Cu_{halka} ve C3-Fe_{alt} komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşiminden sonra ΔE_g değerleri sırasıyla, -59,6 ve -78,0 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, yapılardaki elektroniksel iletkenliğin artmasına neden olarak, bu iki kompleksin oda sıcaklığında birer elektronik sensör olabileceğini göstermektedir.

- 4) C4-Cu_{halka} ve C3-Fe_{alt} komplekslerinin H₂ molekülü ile etkileşiminden sonra sırasıyla %8,6 ve %14,3 iş fonksiyonunda değişim meydana gelmiştir. İş fonksiyonlarındaki bu önemli değişimler bu iki kompleksin hidrojen molekülüne karşı birer Φ -tipi gaz sensörü adayı olabileceğini göstermektedir.
- 5) En iyi adsorpsiyon performansı gösteren C4-Cu_{halka} kompleksi üzerinde hidrojen depolama çalışmaları yapılmış ve 26 H₂ molekülü adsorbe edilerek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi ortam şartlarında %4,7 olarak hesaplanmıştır. Bu değer DOE'nin 2020 ve 2025 yılları hedeflenen depolama kapasitesi değerleri arasındadır. Ayrıca, ortalama desorpsiyon sıcaklığı 206 K olarak belirlenmiştir.
- 6) C4-Cu_{halka} ve C3-Fe_{alt} kompleksleri için Moleküler Dinamik hesaplamaları gerçekleştirilmiş, ve yapıların çalışma sıcaklığında (298 K) dinamik kararlılıklarını sürdürdükleri gözlemlenmiştir.
- 7) İkinci dereceden pertürbasyon teorisi analizine göre; hidrojen molekülüne karşı üstün elektronik özellikler gösteren C3-Fe_{alt} kompleksinde bulunan Fe-S yapısı, kompleksin H₂ molekülü ile girdiği etkileşimde önemli bir rol oynamaktadır. C4-Cu_{halka} kompleksinde ise Cu atomu benzen halkaları arasındadır. Cu atomunun benzen- π orbitali ile etkileşimi ile ortaya çıkan özellikler H₂ molekülüne karşı daha iyi etkileşim sağlamıştır. Böylece, Fe atomunun S atomları ile birlikte, Cu atomunun ise benzen halkaları ile birlikte H₂ molekülüne karşı üstün elektronik özellikler sergiledikleri gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, hidrojen adsorpsiyon ve algılama özelliklerine sahip metal-kaliksaren komplekslerinin, hem sensör malzemesi hem de depolama malzemesi olarak kullanılabilmesi, çevre sağlığı ve güvenliği ve enerji depolama açısından önemli yapılar olabileceğini ortaya koymuştur.

5.2 Öneriler

Çok çeşitli türevlendirilebilme özelliklerine sahip olan kaliksarenlerin, farklı türevleri ile metal kompleksleri oluşturularak hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon ve algılama özellikleri incelenebilir. Sensör özelliklerinin geliştirilmesi için farklı türevlerde Fe-S ve Cu-benzen birliktelikleri oluşturulabilir. Ayrıca, depolama mazlemesi olarak kullanılabilecek olan C4-Cu_{halka} kompleksinin, üst kutuptan da türevlendirilerek metal atomlarına bağlanılabilir hale getirilebilir. Bu çalışmada öne çıkan C4-Cu_{halka} ve C3-Fe_{alt} komplekslerinin hidrojen molekülüne karşı deneysel çalışmaları yapılarak teorik sonuçlarla kıyaslanabilir. Son olarak, farklı fenolik birim sayısına sahip diğer kaliks[n]arenlerin, hem metal atomları ile kompleks oluşumları hem de H₂ molekülüne karşı adsorpsiyon ve algılama özellikleri incelenebilir. Fakat, bazı kaliks[n]arenlerin sentezinde meydana gelen zorluklar ve yapısını koruyamaması gibi nedenlerden dolayı, en stabil olan kaliks[6]aren ve kaliks[8]aren yapıları kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abid, H. R., Yekeen, N., Al-Yaseri, A., Keshavarz, A., & Iglauer, S.** (2022). The impact of humic acid on hydrogen adsorptive capacity of eagle ford shale: Implications for underground hydrogen storage, *Journal of Energy Storage*, 55 (C), 105615.
- Acar, C., & Dincer, İ.** (2020). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (1), 1–12.
- Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., & Lichtenstein, A. I.** (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 767.
- Bahhar, S., Tahiri, A., Jabar, A., Louzazni, M., Idiri, M., & Bioud, H.** (2024). DFT-based first-principles calculations of new NaXH₃ (X = Ti, Cu) hydride compounds for hydrogen storage applications, *Computational Materials Science*, 238, 112928.
- Beniwal, P., & Kumar, T. J. D.** (2023). Hydrogen storage in a Ti-functionalized metal carbyne framework: Insights from a first-principles study, *ACS Applied Energy Materials*, 6 (11), 6251-6261.
- Bimgdi, H., Kaddar, Y., Houmad, M., El Kenz, A., & Benyoussef, A.** (2024). Unveiling the potential of silicon-doped boron phosphide as a reversible hydrogen storage media: DFT insights, *Materials Science and Engineering: B*, 306, 117443.
- Boateng E., & Chen, A.** (2020). Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage, *Materials Today Advances*, 6, 100022.
- Boruah, B., & Kalita, B.** (2023). Alloying ratio versus cluster size for reversible hydrogen storage in 3d transition metal doped small Mg clusters: Dispersion corrected DFT study, *Journal of Energy Storage*, 72 (A), 108217.
- Chai, J. D., & Head-Gordon, M.** (2008). Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *Journal of Chemical Physics*, 128, 084106.
- Chakraborty, B., Modak, & P., Banerjee, S.** (2012). Hydrogen Storage in Yttrium-Decorated Single Walled Carbon Nanotube, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (42), 22502-22508.
- Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W.** (2008). Insights into current limitations of density functional theory, *Science*, 321, 792-794.

- Consoli, G. M. L., Bari, I. D., Blanco, A. R., Nostro, A., D'Arrigo, M., Pistarà, V., & Sortino, S.** (2017). Design, synthesis, and antibacterial activity of a multivalent polycationic calix[4]arene–NO photodonor conjugate, *ACS Medicinal Chemistry Letters*, 8 (8), 881-885.
- Cramer, C. J., & Truhlar, D. G.** (2009). Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11, 10757-10816.
- Dalbavie, J-O., Regnouf-de-Vains, J-B., Lamartine, R., Lecocq, S., & Perrin, M.** (2000). Complexation of cobalt(II) at the upper rim of two new calix[4]arene/bipyridine-based podands, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 683-691.
- Darmadi, I., Nugroho, F. A. A., & Langhammer, C.** (2020). High-performance nanostructured palladium-based hydrogen sensors—current limitations and strategies for their mitigation, *ACS Sensors*, 5 (11), 3306-3327.
- Darvishnejad, M. H., Afshari, M., & Khavar, A. H. C.** (2024). Transition metal atoms (TM = Sc, Ti, V, Cr, and Mn) decorated PBCF-graphene as a possible reversible hydrogen storage material: A DFT-D2 investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 78, 40-51.
- Davidson, E. R., & Feller, D.** (1986). Basis set selection for molecular calculations, *Chemical Reviews*, 86 (4), 681–696.
- Dincer, İ.** (2012). Green methods for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2), 1954-1971.
- Dincer, İ.** (2020). Covid-19 coronavirus: Closing carbon age, but opening hydrogen age, *International Journal of Energy Research*, 44, 6093–6097.
- Ditchfield, R., Hehre, W. J., & Pople, J. A.** (1971). Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *Journal of Chemical Physics*, 54, 724-728.
- Eno, E. A., Louis, H., Unimuke, T. O., Gber, T. E., Mbonu, I. J., Ndubisi, C. J., & Adalikwu, S. A.** (2022). Reactivity, stability, and thermodynamics of para-methylpyridinium-based ionic liquids: Insight from DFT, NCI, and QTAIM, *Journal of Ionic Liquids*, 2 (1), 100030.
- Ersoz, M.** (2007). Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134, 96-104.
- Eslami, M., Vahabi, V., & Peyghan, A. A.** (2016). Sensing properties of BN nanotube toward carcinogenic 4-chloroaniline: A computational study, *Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 76, 6-11.
- Fellah, M. F.** (2019). Pt doped (8,0) single wall carbon nanotube as hydrogen sensor: A density functional theory study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (49), 27010-27021.
- GaussView** (Version 6.1.1) [Computer software]. Shawnee Mission, KS : Gaussian.
- Ghaffar, N., Usman, M., Rehman, J. U., Hussain, A., Ali, S. M., & Ali, M.** (2024). A DFT study to investigate physical properties and hydrogen storage capability of Mn-based hydride perovskites XMnH₃ (X = Ba, Ca) for

- hydrogen storage application, *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112167.
- Ghosh, S., & Padmanabhan, V.** (2015). Adsorption of hydrogen on single-walled carbon nanotubes with defects, *Diamond and Related Materials*, 59, 47-53.
- Gopinath, S. C. B., Tang, T. H., Chen, Y., Citartan, M., Tominaga, J., & Lakshmipriya, T.** (2014). Sensing strategies for influenza surveillance, *Biosensors and Bioelectronics*, 61, 357-369.
- Gutsche, C. D.** (1983). Calixarenes, *Accounts of Chemical Research*, 16, 161-170.
- Gutsche, C. D., & Lin, L. G.** (1986). Calixarenes 12: The synthesis of functionalized calixarenes, *Tetrahedron*, 42 (6), 1633-1640.
- Habibi, P., Vlugt, T. J. H., Dey, P., & Moulτος, O. A.** (2021). Reversible hydrogen storage in metal-decorated honeycomb Borophene Oxide, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (36), 43233–43240.
- Hadipour, N. L., Peyghan, A. A., & Soleymanabadi, H.** (2015). Theoretical study on the Al-doped ZnO nanoclusters for CO chemical sensors, *Journal of Physical Chemistry C*, 119 (11), 6398-6404.
- Harun, K., Salleh, N. A., Deghfel, B., Yaakob, M. K., & Mohamad, A. A.** (2020). DFT + U calculations for electronic, structural, and optical properties of ZnO wurtzite structure: A review, *Results in Physics*, 16, 102829.
- Hasnip, P. J., Refson, K., Probert, M. I. J., Yates, J. R., Clark, S. J., & Pickard, C. J.** (2014). Density functional theory in the solid state, *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 372, 20130270.
- Hohenberg, P., & Kohn, W.** (1964). Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*, 136, B864.
- Janjua, M. R. S. A.** (2022). Hydrogen as an energy currency: Encapsulation of inorganic Ga₁₂N₁₂ with alkali metals for efficient H₂ adsorption as hydrogen storage materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 160, 110352.
- Jensen, F.** (2012). Atomic orbital basis sets, *WIREs Computational Molecular Science*, 3 (3), 273-295.
- Jiang, M., Xu, J., Munroe, P., & Xie, Z. H.** (2022). Augmented hydrogen adsorption on metal (Mg, Mn) doped α -phase TeO₂: A DFT investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (40), 17835-17844.
- Jogani, S. K., Menon, S. K., & Agrawal, Y. K.** (2002). Synthesis and characterisation of a calix(4)arene schiff base and its complexation studies with transition metal ions, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (3), 603-615.
- Johnson E. R., & DiLabio, G. A.** (2006). Structure and binding energies in van der Waals dimers: Comparison between density functional theory and correlated ab initio methods, *Chemical Physics Letters*, 419 (4-6), 333-339.

- Johnson, E. R., Keinan, S., Sánchez, P. M., García, J. C., Cohen, A. J., & Yang, W.** (2010). Revealing noncovalent interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (18), 6498-6506.
- Johnson, E. R., Mackie, I. D., & DiLabio, G. A.** (2009). Dispersion interactions in density-functional theory, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22 (12), 1127-1135.
- Kaewrukxa, B., Du, A., & Ruangpornvisuti, V.** (2022). Adsorption ability of pristine C₂₄N₂₄ nanocage promising as high hydrogen storage material: A DFT-D3 investigation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (69), 29896-29906.
- Kanmani, M., Lavanya, R., Silambarasan, D., Iyakutti, K., Vasu, V, & Kawazoe, Y.** (2014). First principles studies on hydrogen storage in single-walled carbon nanotube functionalized with TiO₂, *Solid State Communications*, 183, 1-7.
- Karton, A., Daon, S., & Martin, J. M. L.** (2011). W4-11: A high-confidence benchmark dataset for computational thermochemistry derived from first-principles W4 data, *Chemical Physics Letters*, 510 (4-6), 165-178.
- Kaviani, S., Piyanzina, I., Nedopekin, O. V., & Tayurskii, D. A.** (2023). A DFT-D3 investigation on Li, Na, and K decorated C₆₀Li₆ cluster as a new promising hydrogen storage system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (77), 30069-30084.
- Khan, M. S., & Khan, M. S.** (2012). Comparative theoretical study of iron and magnesium incorporated porphyrin induced carbon nanotubes and their interaction with hydrogen molecule, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44 (9), 1857-1861.
- Kobko, N., & Dannenberg, J. J.** (2001). Effect of basis set superposition error (BSSE) upon ab initio calculations of organic transition states, *Journal of Physical Chemistry A*, 105 (10), 1944-1950.
- Koettgen, J., Zacherle, T., Grieshammer, S., & Martin, M.** (2017). Ab initio calculation of the of oxygen diffusion in pure and samarium doped ceria, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 9957-9973.
- Kohn, W., & Sham, L. J.** (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review*, 140, A1133.
- Koo, W. T., Cho, H. J., Kim, D. H., Kim, Y. H., Shin, H., Penner, R. M., & Kim, I. D.** (2020). Chemiresistive hydrogen sensors: Fundamentals, recent advances, and challenges, *ACS Nano*, 14 (11), 14284-14322.
- Korotcenkov, G.** (2013). Handbook of Gas Sensor Materials. *Sensing Layers in Work-Function-Type Gas Sensors* (Vol. 1, pp.377-388). Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7165-3_17
- Köse, A.** (2023). *Element modifiye edilmiş cnc, bnnc ve alnc yapılarının hidrojen depolama ve sensör özelliklerinin yoğunluk fonksiyoneli teorisi (dft) ile incelenmesi.* (Doktora Tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bursa.
- Kulkarni, A. D., & Truhlar, D. G.** (2011). Performance of density functional theory and Møller–Plesset second-order perturbation theory for structural

parameters in complexes of Ru, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7 (7), 2325–2332.

- Kumar, R., Sharma, A., Singh, H., Suating, P., Kim, H. S., Sunwoo, K., Shim, I., Gibb, B. C., & Kim, J. S.** (2019). Revisiting fluorescent calixarenes: from molecular sensors to smart materials, *Chemical Reviews*, 119 (16), 9657-9721.
- Kumar, S., Samolia, M., & Kumar, T. J. D.** (2018). Hydrogen storage in Sc and Li decorated metal–inorganic framework, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (3), 1328–1336.
- Kumar, S., Sathe, R. Y., & Kumar, T. J. D.** (2017). Hydrogen sorption efficiency of titanium decorated calix[4]pyrroles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 32566-32574.
- Kumar, S., Sathe, R. Y., & Kumar, T. J. D.** (2019). First principle study of reversible hydrogen storage in Sc grafted calix[4]arene and octamethylcalix[4]arene, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (10), 4889-4896.
- Lavanya, R., Surya, V. J., Lakshmi, I., Iyakutti, K., Vasu, V., Mizuseki, H., & Kawazoe, Y.** (2014). Hydrogen storage in TiO₂ functionalized (10, 10) single walled carbon nanotube (SWCNT) – First principles study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (10), 4973-4980.
- Lehtola, S.** (2019). A review on non-relativistic, fully numerical electronic structure calculations on atoms and diatomic molecules, *International Journal of Quantum Chemistry*, 119 (19), e25968.
- Lewars, E. G.** (2011). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics*. New York, NY.: Springer.
- Li, M., Wei, Y., Zhang, G., Wang, F., Li, M., & Soleymanabadi, H.** (2020). A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C₇₀ fullerenes, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 118, 113878.
- Li, Y., Wei, H., Zheng, S., Kong, J., Wen, L., Yuan, Q., Liu, Y., Shen, Y., Zhang, Y., Wu, H., Zhou, L., Shen, G., Domblesky, J. P., Hussain, G., & Ostrikov, K.** (2024). Hydrogen adsorption and diffusion on the surface of alloyed steel: First-principles studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 1478-1486.
- Lide, D. R., Frederikse, H. P. R.** (1996). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. New York, NY.: CRC Press.
- Liu, Z., Dai, X., Sun, Y., & Liu, Y.** (2020). Organic supramolecular aggregates based on water-soluble cyclodextrins and calixarenes, *Aggregate*, 1 (1), 31-44.
- Liu, Z., Zhao, W., & Chai, M.** (2024). Li-decorated bilayer borophene as a potential hydrogen storage material: A DFT study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 51 (A), 229-235.
- Losurdo, M., Gutiérrez, Y., Suvorova, A., Giangregorio, M. M., Rubanov, S., Brown, A. S., & Moreno, F.** (2021). Gallium plasmonic nanoantennas

- unveiling multiple kinetics of hydrogen sensing, storage, and spillover, *Advanced Materials*, 33 (29), 2100500.
- Lu, T., & Chen, F.** (2011). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *Journal of Computational Chemistry*, 33 (5), 580-592.
- Mahamiya, V., Shukla, A., & Chakraborty, B.** (2022). Exploring yttrium doped C₂₄ fullerene as a high-capacity reversible hydrogen storage material: DFT investigations, *Journal of Alloys and Compounds*, 897, 162797.
- Mao, S. S., Shen, S., & Guo, L.** (2012). Nanomaterials for renewable hydrogen production, storage and utilization, *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (6), 522-534.
- Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D. M., & Yilmaz, M.** (2006). Synthesis and evaluation of the Cr(IV) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1342-1349.
- Mliki, H., Rouis, A., Echabaane, M., Ceron, L., Perol, N., Darbost, U., Bonnamour, I., Bessueille, F., Ayed, D., & Renault, N. J.** (2024). A highly sensitive and selective impedimetric sensor for the determination of oxytetracycline based on a new polyamine functionalized calix [4] arene, *Microchemical Journal*, 199, 109957.
- Montmeat, P., Veignal, F., Methivier, C., Pradier, C. M., & Hairault, L.** (2014). Study of calixarenes thin films as chemical sensors for the detection of explosives, *Applied Surface Science*, 292, 137-141.
- Mounssef Jr, B., Morais, S. F. A., Batista, A. P. L., Lima, L. W., & Braga, A. A. C.** (2021). DFT study of H₂ adsorption at a Cu-SSZ-13 zeolite: a cluster approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, 9980-9990.
- Moussa, Y. E., Ong, Y. Q. E., Perry, J. D., Cheng, Z., Kayser, V., Cruz, E., Kim, R. R., Scortino, N., & Wheate, N. J.** (2018). Demonstration of in vitro Host-guest complex formation and safety of para-sulfonatocalix[8]arene as a delivery vehicle for two antibiotic drugs, pharmaceuticals, *Drug Delivery and Pharmaceutical Technology*, 107 (12), 3105-3111.
- Muther, T., & Dahaghi, A. K.** (2024). Hydrogen adsorption on calcite mineral surface in the presence of CO₂ and CH₄: A key factor in hydrogen storage in carbonate rocks, *International Journal of Hydrogen Energy*, 58, 583-595.
- Nechaev, Y. S.** (2010). Carbon Nanomaterials, Relevance to Solving the Hydrogen Storage Problem, *Journal of Nano Research*, 12, 1-44.
- O'Boyle, N. M., Tenderholt, A. L., & Langner, K. M.** (2008). CcLib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *Journal of Computational Chemistry*, 29, 839-845.
- Parr, R. G., & Yang, W.** (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford, UK.: Oxford University Press.
- Patel, P., Melin, T. R. L., North, S. C., & Wilson, A. K.** (2021). Annual Reports in Computational Chemistry. Dixon, D. A. (Eds.), *Ab initio composite methodologies: Their significance for the chemistry community* (Vol.

17, pp.113-161). Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1574140021000050>

- Pearson, R. G.** (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83, 8440-8441.
- Perdew, J. P.** (1991). *Electronic Structure of Solids '91*. Berlin.: Akademie Verlag.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M.** (1996). Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77, 3865.
- Perdew, J. P., & Zunger, A.** (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23, 5048.
- Petrushenko, I. K., Tikhonov, N. I., & Petrushenko, K. B.** (2021). Hydrogen adsorption on pillar[6]arene: A computational study, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 130, 114719.
- Purewal, J., Liu, D., Sudik, A., Veenstra, M., Yang, J., Maurer, S., Müller, U., & Siegel, D. J.** (2012). Improved hydrogen storage and thermal conductivity in high-density MOF-5 composites, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (38), 20199-20212.
- Quej, C., Medina, J., Canto, G., Casais-Molina, M. L., Cab, C., & Tapia, A.** (2024). Electronic and structural properties of hydrogen adsorption on γ -Graphyne and γ -BNyne, *Computational Materials Science*, 232, 112677.
- Rafique, A., Usman, M., Rehman, J. U., Nazeer, A., Ullah, H., & Hussain, A.** (2023). Investigation of structural, electronic, mechanical, optical and hydrogen storage properties of cobalt-based hydride-perovskites $XCoH_3$ ($X = \text{In, Mn, Sr, Sn, Cd}$) for hydrogen storage application, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 181, 111559.
- Reimers, J. R., Cai, Z. L., Bilić, A., & Hush, N. S.** (2003). The appropriateness of density-functional theory for the calculation of molecular electronics properties, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1006, 235-251.
- Rydberg, H., Dion, M., Jacobson, N., Schröder, E., Hyldgaard, P., Simak, S. I., Langreth, D. C., & Lundqvist, B. I.** (2003). Van der waals density functional for layered structures, *Physical Review Letters*, 91, 126402.
- Sahoo, R. K., & Sahu, S.** (2022). Reversible hydrogen storage capacity of Li and Sc doped novel C₈N₈ cage: Insights from density functional theory, *International Journal of Energy Research*, 46 (15), 22585-22600.
- Sahoo, R. K., & Sahu, S.** (2023). Transition from chemisorption to physisorption of H₂ on Ti functionalized [2,2,2]paracyclophane: A computational search for hydrogen storage, *Journal of Energy Storage*, 63, 106951.
- Salehabadi, A., Morad, N., & Ahmad, M. I.** (2020). A study on electrochemical hydrogen storage performance of β -copper phthalocyanine rectangular nanocuboids, *Renewable Energy*, 146, 497-503.

- Sarkar, T., & Srinives, S.** (2018). Single-walled carbon nanotubes-calixarene hybrid for sub-ppm detection of NO₂, *Microelectronic Engineering*, 197, 28-32.
- Sathe, R. Y.** (2020). Ab-initio investigation of hydrogen sorption in Ti functionalized modified calix[4]pyrrole-benzene, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (51), 27443-27451.
- Sathe, R. Y., Ussama, M., Bae, H., Lee, H., & Kumar, T. J. D.** (2021). Density functional theory study of Li-functionalized nanoporous R-graphyne–metal–organic frameworks for reversible hydrogen storage, *ACS Applied Nano Materials*, 4 (4), 3949-3957.
- Sayın, S., & Yılmaz, M.** (2011). Synthesis of a new calixarene derivative and its immobilization onto magnetic nanoparticle surfaces for excellent extractants toward Cr(VI), As(V), and U(VI), *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 5, 2020-2029.
- Schulz, M., Gehl, A., Schlenkrich, J., Schulze, H. A., Zimmermann, S., & Schaate, A.** (2018). A calixarene-based metal–organic framework for highly selective NO₂ detection, *Angewandte Chemie International Edition*, 57 (39), 12961-12965.
- Shajahan, A. S., Kalarikkal, N., Garg, N., Kawazo, Y., & Chakraborty, B.** (2022). A quest to high-capacity hydrogen storage in zirconium decorated pentagraphene: DFT perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (85), 36190-36203.
- Shakerzadeh, E.** (2016). Boron Nitride Nanotubes in Nanomedicine. In Micro and Nano Technologies. Ciofani, G. Mattoli, V. (Eds.), *Theoretical investigations of interactions between boron nitride nanotubes and drugs* (pp.59-77). Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323389457000043>
- Sharma, V. S., Vishwakarma, V. K., Shrivastav, P. S., Sudhakar, A. A., Sharma, A. S., & Shah, P. A.** (2022). Calixarene functionalized supramolecular liquid crystals and their diverse applications, *ACS Omega*, 7 (50), 45752–45796.
- Shet, S. P., Priya, S. S., Sudhakar, K., & Tahir, M.** (2021). A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (21), 11782-11803.
- Shokrzadeh, M., Dilmaghani, K. A., & Mardani, Z.** (2024). Synthesis and characterization of selective upper rim di-formylation and lower rim di-butylation of a *p*-t-butyl-calix[4]arene to evaluate its binding ability along with some analogues toward DNA and proteins, *Journal of Molecular Structure*, 1305, 137791.
- Siddique, A., Khalil, A., Almutairi, B. S., Tahir, M. B., Sagir, M., Ullah, Z., Hannan, A., Ali, H. E., Alrobei, H., & Alzaid, M.** (2023). Structures and hydrogen storage properties of AeVH₃ (Ae = Be, Mg, Ca, Sr) perovskite hydrides by DFT calculations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (63), 24401-24411.

- Siontorou, C. G., Nikoleli, G. P., Nikolelis, M. T., Nikolelis, D. P.** (2019). Advanced Biosensors for Health Care Applications. In R. Khan, A. Mohammad, A.M. Asiri (Eds.), *Challenges and Future Prospects of Nanoadvanced Sensing Technology* (pp.375-396). Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128157435000159>
- Sone, T., Ohba, Y., Moriya, K., Kumada, H., & Ito, K.** (1997). Synthesis and properties of sulfur-bridged analogs of p-tert-Butylcalix[4]arene, *Tetrahedron*, 53 (31), 10689-10698.
- Srinivasan, S. K. V., Seth, A., Mohapatra, D., Ramachandran, S., & Sujith, R.** (2022). Iron decorated defective phosphorene as a viable hydrogen storage medium – A DFT study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (82), 34976-34993.
- Stone, M.** (1986). Born-Oppenheimer approximation and the origin of Wess-Zumino terms: Some quantum-mechanical examples, *Physical Review D*, 33 (4), 1191.
- Sui, Y., Sun, M., Wang, Y., Xu, Z., Yan, J., & Liu, H.** (2024). DFT study of B substitution on the hydrogen storage properties of pt-modified conical cup-stacked carbon nanotube, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1231, 114402.
- Susli, M., Alhameedi, K., Chandler, G., & Jayatilaka, D.** (2024). Roby-Gould bond indices, *Comprehensive Computational Chemistry*, 2, 265-305.
- Tang, L., Shi, S., Yao, C., Zhan, S., Liu, Y., Duan, Z., Jiang, J., & Chen, D.** (2024). A DFT study on defects and N doping to enhance hydrogen storage in Mg-decorated graphene, *Applied Surface Science*, 648, 159078.
- Tiwari, A. P., Rohiwal, S. S.** (2019). Hybrid Nanostructures for Cancer Theranostics. In R.A. Bohara, N. Thorat (Eds.), *Synthesis and Bioconjugation of Hybrid Nanostructures for Biomedical Applications* (pp.17-41). Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139066000020>
- Venkataramanan, N. S., Sahara, R., Mizuseki, H., & Kawazoe, Y.** (2010). Hydrogen Adsorption on Lithium-Functionalized Calixarenes: A Computational Study, *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (49), 19676–19679.
- Venkataramanan, N. S., Sahara, R., Mizuseki, H., & Kawazoe, Y.** (2010). Quantum chemical study on the alkali atom doped calix[4]arene as hydrogen storage material, *Computational Materials Science*, 49 (4), S263-S267.
- Verma, R., & Jaggi, N.** (2024). A DFT investigation of Osmium decorated single walled carbon nanotubes for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 1507-1520.
- Vessally, E., Alkorta, I., Ahmadi, S., Mohammadi, R., & Hosseinian, A.** (2019). A DFT study on nanocones, nanotubes (4,0), nanosheets and fullerene C60 as anodes in Mg-ion batteries, *RSC Advances*, 9, 853-862.

- Wang, K. P., Chen, Y., & Liu, Y.** (2015). A polycation-induced secondary assembly of amphiphilic calixarene and its multi-stimuli responsive gelation behavior, *Chemical Communications*, 51, 1647-1649.
- Xiang, C., Li, A., Yang, S., Lan, Z., Xie, W., Tang, Y., Xu, H., Wang, Z., & Gu, H.** (2019). Enhanced hydrogen storage performance of graphene nanoflakes doped with Cr atoms: a DFT study, *RSC Advances*, 9, 25690-25696.
- Xu, W., Zhou, Y., Yang, S., Lei, G., Xie, W., Xu, M., Xiong, J., & Lan, Z.** (2024). BeS decorated with alkali-metal atom for outstanding and reversible hydrogen storage: A DFT study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 83, 226-235.
- Yang, F., Guo, H., Jiao, Z., Li, C., & Ye, J.** (2012). Calixarene ionic liquids: excellent phase transfer catalysts for nucleophilic substitution reaction in water, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 9, 327-332.
- Yang, S., Hu, C., Lei, G., Xie, W., Xiong, J., & Xu, H.** (2024). C₃N monolayer decorated with single-atom Y for outstanding and reversible hydrogen storage: A DFT study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 58, 46-55.
- Yang, S., Wang, X., Lei, G., Xu, H., Wang, Z., Xiong, J., & Gu, H.** (2021). A DFT study on the outstanding hydrogen storage performance of the Ti-decorated MoS₂ monolayer, *Surfaces and Interfaces*, 26, 101329.
- Yang, Y., Arora, G., Fernandez, F. A., Crawford, J. D., Surowiec, K., Lee, E. K., & Bartsch, R. A.** (2011). Lower-rim versus upper-rim functionalization in di-ionizable calix[4]arene-crown-5 isomers. Synthesis and divalent metal ion extraction, *Tetrahedron*, 67 (7), 1389-1397.
- Young, D.** (2004). Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems, John Wiley & Sons.
- Young, D. C.** (2001). *Computational Chemistry*. Hoboken, NJ.: Wiley.
- Yu, G., Lyu, L., Zhang, F., Yan, D., Cao, W., & Hu, C.** (2018). Theoretical and experimental evidence for rGO-4-PP Nc as a metal-free Fenton-like catalyst by tuning the electron distribution, *RSC Advances*, 8, 3312-3320.
- Yu, H., Zhou, Y., & Liang, Z.** (2021). Adsorption of CO₂ and CH₄ molecules on the Pd-decorated C₃N based sensors: A first-principles study, *Physica E: Low-dimensional systems and Nanostructures*, 129, 114622.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F.** (2022). A DFT investigation of hydrogen adsorption and storage properties of Mg decorated IRMOF-16 structure, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128510.
- Yüksel, N.** (2018). Schiff - bazı fonksiyonlu kaliksaren kaplı kuartz kristal mikrobaleans (QCM) sensörlerinin hazırlanması ve bazı katyonlara karşı algılama özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- Zacharia, R., Kim, K. Y., Kibria, A. K. M. F., & Nahm, K. S.** (2005). Enhancement of hydrogen storage capacity of carbon nanotubes via spill-over from vanadium and palladium nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 412 (4-6), 369-375.
- Zhang, L., Ren, J., He, Y., & Chen, X.** (2023). DFT study of superlight ambient temperature reversible H₂ storage media based on Li decorated on new planar BCN, *Applied Surface Science*, 622, 156947.
- Zhang, M., Yang, Y., Pan, B., Liu, Z., Jin, Z., & Iglauer, S.** (2024). Molecular simulation on H₂ adsorption in nanopores and effects of cushion gas: Implications for underground hydrogen storage in shale reservoirs, *Fuel*, 361, 130621.
- Zhao, Y., & Truhlar, D. G.** (2009). Benchmark energetic data in a model system for Grubbs II metathesis catalysis and their use for the development, assessment, and validation of electronic structure methods, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5 (2), 324-333.
- Url-1** <<https://www.carbonbrief.org/analysis-coronavirus-has-temporarily-reduced-chinas-co2-emissions-by-a-quarter/>>, erişim tarihi 19.05.2024.

ÖZGEÇMİŞ

TARANMIŞ
VESİKALIK
FOTOĞRAF

Ad-Soyad : NUMAN YÜKSEL

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2015, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- Yüksek Lisans** : 2019, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- Doktora** : Halen, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2023). Hydrogen adsorption and sensing properties of *p*-tert-butylcalix[4]arene and its transition metal complexes: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 23348–23361.
- Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2024). The Adsorption and Sensing Characteristics of Metal-Calix[4]Arenes Toward Hydrogen Molecule: Density Functional Theory, Perturbation Theory and Molecular Dynamics Approaches. *Chemistry&Select*, 9(41), e202402470.
- Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2022). Hydrogen adsorption on Ni and Cu complexes of calix[4]arene compound by DFT method, 6th *International Hydrogen Technologies Congress*, 2022, Çanakkale, Türkiye.
- Yuksel, N., Köse, A., & Fellah, M.F.** (2021). Investigation of H adsorption onto Fe complex of *p*-tert-butylcalix[4]arene by DFT method. 5th *International Organic Chemistry Congress*, Malatya, Türkiye.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Balkanlı, B., Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2024). Neurotransmitter Amino Acid Adsorption on Metal Doped Boron Nitride Nanosheets as Biosensor: DFT Study

on Neural Disease Prediagnosis System. *Sensors and Actuators A: Physical*, 366, 114980.

- **Tunali, Ö.F., Yuksel, N., Gece, E.G., & Fellah, M.F.** (2024). A DFT study of H₂S adsorption and sensing on Ti, V, Cr and Sc doped graphene surfaces. *Structural Chemistry*, 35, 759–775.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2023). Formaldehyde Adsorption and Sensing: A Density Functional Theory Study on Pd₄ Nanocluster Decorated CNT Structure. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67, 83–93.
- **Yuksel, N., Kose, A., Duzenli, D., & Fellah, M.F.** (2023). Hydrogen molecule adsorption and sensing on lanthanide (La) doped/decorated carbon nanotube and graphene structures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 41, 023202.
- **Dolmaseven, S., Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2023). Au, Ag and Cu Doped BNNT for ethylene oxide gas detection: A density functional theory study. *Sensors and Actuators A: Physical*, 350, 114109.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2022). A Density Functional Theory Study for Adsorption and Sensing of 5-Fluorouracil on Ni-doped Boron Nitride Nanotube. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 137, 106183.
- **Kose, A., Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2022). A Density Functional Theory Study on Rechargeable Mg-ion Batteries: C20 Fullerene as a Promising Anode Material. *Chemistry&Select*, 7(42).
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2022). Sensing properties of propylene oxide on Pt and Pd doped graphene sheets: A DFT Investigation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 344, 113726.
- **Kose, A., Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2022). Hydrogen Adsorption on Ni Doped Carbon Nanocone. *Diamond & Related Materials*, 124, 108921.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2022). A DFT investigation of hydrogen adsorption and storage properties of Mg decorated IRMOF-16 structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128510.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2022). Pd, Ag and Rh doped (8,0) Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs): A DFT study on furan adsorption and detection. *Surface Science*, 137, 106183.
- **Kose, A., Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2022). Metal-Porphyrin Complexes: A DFT Study of Hydrogen Adsorption and Storage. *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 6(2), 38–48.
- **Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2021). Host-guest complex properties of calix[4]arene derivatives: a DFT study of adsorption and sensing of an anticancer drug, 5-Fluorouracil. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 152, 217–228.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2021). The supramolecularly complexes of calix[4]arene derivatives toward favipiravir antiviral drug (used to treatment of COVID-19): A DFT study on the geometry optimization, electronic structure and infrared spectroscopy of adsorption and sensing. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 101, 77-78.

- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2021). Methyl-mercaptane adsorption and sensing on Fe-/Co-graphene structures: A DFT study. *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 5(2), 35–45.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2020). A Density Functional Theory study of molecular hydrogen adsorption on Mg site in OFF type zeolite cluster. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34983-34992.
- **Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M.F.** (2019). Pt doped 8,0 CNT: A DFT study of furan detection. *International Conference on Engineering Technologies*, Konya, Türkiye.
- **Kose, A., Yuksel, N., & Fellah, M.F.** (2021). A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption on Ni Doped Carbon Nanocone. *5th International Hydrogen Technologies Congress*, Niğde, Türkiye.
- **Tabakcı, B., Yüksel N., Özçelik, E., Akceylan, E., & Tabakcı, M.** (2018). Detection of Some Metal Ions by a Calix[4]arene coated Quartz Crystal Microbalance Sensor. *3. International Conference on Civil and Environmental Engineering*, İzmir, Türkiye.
- **Tabakcı, M., Özçelik, E., Temel, F., & Yüksel, N.** (2018). Adsorption of *p*-Nitrophenol in Aqueous Media by Diamide functionalized Calix[4]arene Bonded Merrifield Adsorbent. *3. International Conference on Civil and Environmental Engineering*, İzmir, Türkiye.
- **Yüksel, N., Temel, F., Özçelik, E., Akpınar, M., & Tabakcı, M.** (2017). Sensing Studies of Nitrogen-based Pollutants with *p*-tert-butylcalix[4]arene coated QCM Sensors. *XIII.Nanoscience ve Nanotechnology Conference*, Antalya, Türkiye.
- **Yüksel, N., Şara, O.N., Çopur, M., & Fellah, M.F.** (2019). A Density Functional Theory Study of Molecular Hydrogen Adsorption on Mg site in OFF Type Zeolite Cluster. *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Edirne, Türkiye.
- **Kose A., Yuksel N., & Fellah M.F.** (2021). Hydrogen adsorption on alkali metals (Li and K) CNCs: A DFT study. *5th International Organic Chemistry Congress*, Malatya, Türkiye.
- **Akpınar, M., Yüksel, N., Temel, F., & Tabakcı, M.** (2017). Ascorbic Acid Detection in Aqueous Media by Calix[4]arene Modified QCM Sensors. *PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference*, Wroclaw, Polonya.
- **Kose A., Yuksel N., & Fellah M.F.** (2021). Hydrogen Adsorption on Metal (Na, K, Mg, Ca) Porphyrin Complexes: A DFT Study. *5th International Hydrogen Technologies Congress*, Niğde, Türkiye.