

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

**SU KÜMELERİ VE AĞIR METAL KATKILI SU
KÜMELERİNİN HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ YÖNTEMLERİ İLE
İNCELENMESİ**

**Hazırlayan
Salih CINAKLI**

**Danışman
Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR**

Doktora Tezi

**Temmuz 2022
KAYSERİ**

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

**SU KÜMELERİ VE AĞIR METAL KATKILI SU
KÜMELERİNİN HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK
FONKSİYONEL TEORİSİ YÖNTEMLERİ İLE
İNCELENMESİ**

(Doktora Tezi)

**Hazırlayan
Salih CINAKLI**

**Danışman
Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR**

**Temmuz 2022
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

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

Salih CINAKLI

“Su Kümeleri ve Ağır Metal Katkılı Su Kümelerinin Hartree-Fock ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi Yöntemleri İle İncelenmesi” adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi’ ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Hazırlayan

Salih CINAKLI

Danışman

Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

Fizik ABD Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın tamamlanmasında, yardımlarını ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR 'e içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında, engin bilgi ve tecrübesiyle bilimsel katkı sağlayan, emeğini ve desteğini her zaman eksiltmeden vererek sürekli yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA 'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşantım boyunca bu günlere gelmemde maddi manevi desteklerini hep hissettiğim anne ve babama teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince sabır göstererek beni daima destekleyen sevgili eşim ve biricik kızıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Salih CINAKLI

Temmuz 2022, KAYSERİ

SU KÜMELERİ VE AĞIR METAL KATKILI SU KÜMELERİNİN HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

Salih CINAKLI

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi, Temmuz 2022

Danışman: Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR

II. Danışman: Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

ÖZET

Bu çalışmada, $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerinin izomerleri ile büyüme mekanizması ve su kümelerine ağır metal atomları eklenerek oluşturulan $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) ağır metal katkılı su kümeleri incelendi. Hesaplamalarda Hartree-Fock (HF) ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT/B3LYP ve YFT/PBE) yöntemleri ile birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanıldı. Elde edilen kararlı geometriler için bağlanma enerjileri, ayrışma enerjileri, birinci ve ikinci enerji farkları, HOMO-LUMO enerji aralıkları, iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri, kimyasal sertlikleri, kimyasal yumuşaklıkları, kimyasal potansiyelleri, elektronegativiteleri incelendi. Ağır metal katkılı su kümeleri için elektrofili indeksleri hesaplandı. Bunun yanı sıra kümeler için atomlar arası mesafeler, açılar ve frekans değerleri elde edildi.

Su kümelerinde küme büyüklüğü arttıkça su molekülü başına bağlanma enerjisinin arttığı belirlendi. Su kümelerine ağır metal eklendiğinde yapı geometrilerinin bozulduğu gözlemlendi. Kullanılan yöntemlerden elde ettiğimiz sonuçlar, birbirleriyle ve literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalarla karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler: Hartree-Fock, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Su kümeleri, Krom, Demir, Kobalt, Nikel, Bakır, Çinko.

INVESTIGATION OF WATER CLUSTERS AND HEAVY METAL DOPED WATER CLUSTERS WITH HARTREE-FOCK AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY METHODS

Salih CINAKLI

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

PhD Thesis, July 2022

Supervisor: Prof. Dr. Yılmaz DAĞDEMİR and Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

ABSTRACT

In this study, the growth mechanism of $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) water clusters with the isomers have been investigated. Furthermore, heavy metal doped water clusters of $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) formed by adding heavy metal atoms have been examined. In the calculations 6-311++G(d,p) basis set have been used with Hartree-Fock (HF), Density Functional Theory (DFT/B3LYP and DFT/PBE) methods. For the obtained stable geometries, binding energies, dissociation energies, first and second energy differences, HOMO-LUMO energy gaps, ionization potentials, electron affinities, chemical hardness, chemical softness, chemical potentials, electronegativity have been examined. Electrophilic index for heavy metal doped water clusters have been calculated. In addition, the distances, angles and frequency values of the atoms have been obtained for the clusters.

It has been determined that as the clusters size increases in the water clusters, the binding energy per water molecule increases. It has been observed that the structure geometries were deteriorate when heavy metal is added to the water clusters. The obtained results have been compared with between the used methods the theoretical and experimental studies available in the literature.

Keywords: Hartree-Fock, Density Functional Theory, Water clusters, Chromium, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, Zinc.

İÇİNDEKİLER

SU KÜMELERİ VE AĞIR METAL KATKILI SU KÜMELERİNİN HARTREE-FOCK VE YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ YÖNTEMLERİ İLE İNCELENMESİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK.....	iii
KABUL VE ONAY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
GİRİŞ	1

1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Suyun Doğası ve Özellikleri.....	4
1.2. Suyun Yeryüzünde Dağılımı.....	7
1.3. Su İçerisinde Bulunan Ağır Metaller.....	8
1.4. Su Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	11

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler	14
2.2. Yarı DeneySEL Yöntemler	15
2.3. Ab initio Elektronik Yapı Yöntemleri.....	15
2.3.1. Çok Cisim Problemi ve Schrödinger Denklemi.....	17
2.3.2. Hartree-Fock Yöntemi.....	19

2.3.3. Temel Setler.....	21
2.3.3.1. Minimal Temel Setler.....	22
2.3.3.2. Split Valans Temel Setleri.....	22
2.3.3.3. Polarize Fonksiyonlu Temel Setler.....	23
2.3.3.4. Difüz Fonksiyonlu Temel Setler.....	23
2.3.3.5. Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler.....	23
2.3.4. Møller-Plesset Pertürbasyon Teorisi.....	24
2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi.....	25
2.4.1. B3LYP Hibrit Fonksiyoneli.....	28
2.4.2. PBE Fonksiyoneli.....	28
2.5. Kullanılan Programlar ve Hesaplanan Nicelikler.....	29
2.5.1. Geometri Optimizasyonu ve Enerji.....	29
2.5.2. Küresel Tamamlayıcı Kuantum Kimyasal Parametreler.....	33

3. BÖLÜM BULGULAR

3.1. Giriş.....	35
3.2. (H ₂ O) _n n=1-30 Su Kümeleri.....	35
3.3. Cr(H ₂ O) _n n=1-10 Kümeleri.....	68
3.4. Fe(H ₂ O) _n n=1-10 Kümeleri.....	81
3.5. Co(H ₂ O) _n n=1-10 Kümeleri.....	95
3.6. Ni(H ₂ O) _n n=1-10 Kümeleri.....	108
3.7. Cu(H ₂ O) _n n=1-10 Kümeleri.....	122
3.8. Zn(H ₂ O) _n n=1-10 Kümeleri.....	134

4. BÖLÜM TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

Tartışma-Sonuç ve Öneriler.....	147
KAYNAKÇA	151
ÖZGEÇMİŞ.....	164

KISALTMALAR

O :	Oksijen
H :	Hidrojen
Cr :	Krom
Fe :	Demir
Co :	Kobalt
Ni :	Nikel
Cu :	Bakır
Zn :	Çinko
HF :	Hartree-Fock
MP :	Moller-Plesset
YFT :	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
B3LYP :	Becke'nin 3 parametrelili Lee-Yang-Parr Fonksiyoneli
PBE :	Perdew-Burke-Ernzerhof Fonksiyoneli
STO :	Slater Tipi Orbital
GTO :	Gaussian Tipi Orbital
LDA :	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA :	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
E_{elec} :	Elektronik Enerji
E_{top} :	Toplam Enerji
ZPE :	Sıfır Nokta Enerjisi
E_b :	Bağlanma Enerjisi
E_d :	Ayrışma Enerjisi
$\Delta_1 E$:	Birinci Enerji Farkı
$\Delta_2 E$:	İkinci Enerji Farkı
HOMO :	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO :	En Düşük Boş Moleküler Orbital
E_{gapHL} :	HOMO-LUMO Enerji Aralığı
I :	İyonlaşma Potansiyeli
A :	Elektron İlgisi
η :	Kimyasal Sertlik

σ :	Kimyasal Yumuşaklık
μ :	Kimyasal Potansiyel
χ :	Elektronegativite
ω :	Elektrofil İndeksi



TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1.	Dünya su kaynaklarının hareketi ve dağılımı.....	8
Tablo 2.1.	Moleküler modelleme yöntemlerinin özellikleri.....	16
Tablo.2.2.	Cr, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn metal atomlarına ait toplam enerji değerleri...	31
Tablo 3.1.	(H ₂ O) _n (n=1-12) su kümelerinin HF/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	37
Tablo 3.2.	(H ₂ O) _n (n=13-30) su kümelerinin HF/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	38
Tablo 3.3.	(H ₂ O) _n (n=1-12) su kümelerinin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	39
Tablo 3.4.	(H ₂ O) _n (n=13-30) su kümelerinin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	40

Tablo 3.5.	$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-12$) su kümelerinin PBE/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri	41
Tablo 3.6.	$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=13-30$) su kümelerinin PBE/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri	42
Tablo 3.7.	$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-12$) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa O-H, O <i>i</i> -O <i>j</i> , H-H, H <i>i</i> -O <i>j</i> mesafeleri ve en kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	60
Tablo 3.8.	$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=13-30$) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa O-H, O <i>i</i> -O <i>j</i> , H-H, H <i>i</i> -O <i>j</i> mesafeleri ve en kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	61
Tablo 3.9.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri	69
Tablo 3.10.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Cr-O, Cr-H, O-H, O <i>i</i> -O <i>j</i> , H-H, H <i>i</i> -O <i>j</i> mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	72
Tablo 3.11.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Cr atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri	81

Tablo 3.12.	Fe(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	83
Tablo 3.13.	Fe(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Fe-O, Fe-H, O-H, O _i -O _j , H-H, H _i -O _j mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	85
Tablo 3.14.	Fe(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinde Fe atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri	94
Tablo 3.15.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	96
Tablo 3.16.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Co-O, Co-H, O-H, O _i -O _j , H-H, H _i -O _j mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	98
Tablo 3.17.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinde Co atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri	108
Tablo 3.18.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	109

Tablo 3.19.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Ni-O, Ni-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	112
Tablo 3.20.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinde Ni atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri	121
Tablo 3.21.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	123
Tablo 3.22.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Cu-O, Cu-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	125
Tablo 3.23.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinde Cu atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri	134
Tablo 3.24.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E _{top}), HOMO enerjisi (E _{HOMO}), LUMO enerjisi (E _{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E _{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f _{min}) ve maksimum frekans (f _{max}) değerleri	136
Tablo 3.25.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Zn-O, Zn-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri	138
Tablo 3.26.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerinde Zn atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri	146

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Su molekülünde (a) yükler ve (b) hidrojen bağı ile kovalent bağ gösterimi	7
Şekil 2.1.	İki çekirdek ve iki elektrondan oluşan sistem	17
Şekil 3.1.	(H ₂ O) _n (n=1-6) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	44
Şekil 3.2.	(H ₂ O) _n (n=7,8) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	46
Şekil 3.3.	(H ₂ O) _n (n=9,10) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	47
Şekil 3.4.	(H ₂ O) _n (n=11,12) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	49
Şekil 3.5.	(H ₂ O) _n (n=13,14) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	51
Şekil 3.6.	(H ₂ O) _n (n=15-17) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	52
Şekil 3.7.	(H ₂ O) _n (n=18,19) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	54
Şekil 3.8.	(H ₂ O) _n (n=20,21) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	55
Şekil 3.9.	(H ₂ O) _n (n=22-30) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları	57
Şekil 3.10.	(H ₂ O) _n (n=1-30) su kümelerinin büyüme mekanizması.....	58
Şekil 3.11.	(H ₂ O) _n (n=1-30) su kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ayrışma enerjisi, (c) birinci enerji farkları, (d) ikinci enerji farkları, (e) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (f) dipol moment grafikleri	64
Şekil 3.12.	(H ₂ O) _n (n=1-30) su kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi, (c) kimyasal sertlik, (d) kimyasal yumuşaklık, (e) kimyasal potansiyel, (f) elektronegativite grafikleri	66

Şekil 3.13.	$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerine ait en kısa (a) O-H mesafesi, (b) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (c) H-H mesafesi, (d) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (e) H-O-H açısı değerleri	67
Şekil 3.14.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler.....	70
Şekil 3.15.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.....	73
Şekil 3.16.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Cr için birinci enerji farkı grafiği	74
Şekil 3.17.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri	75
Şekil 3.18.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri	77
Şekil 3.19.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofili indeksi grafikleri	79
Şekil 3.20.	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa (a) Cr-O mesafesi, (b) Cr-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (g) H-O-H açısı değerleri	80
Şekil 3.21.	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler	84
Şekil 3.22.	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri	86
Şekil 3.23.	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Fe için birinci enerji farkı grafiği	87
Şekil 3.24.	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri	89
Şekil 3.25.	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri	90
Şekil 3.26.	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofili indeksi grafikleri	91

Şekil 3.27.	Fe(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kısa (a) Fe-O mesafesi, (b) Fe-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) O _i -O _j mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) H _i -O _j mesafesi ve (g) H-O-H açısı değerleri	93
Şekil 3.28.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler	97
Şekil 3.29.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri	100
Şekil 3.30.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) H ₂ O için ve (b) Co için birinci enerji farkı grafiği	101
Şekil 3.31.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri	103
Şekil 3.32.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri	104
Şekil 3.33.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait elektrofili indeksi grafikleri.....	105
Şekil 3.34.	Co(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kısa (a) Co-O mesafesi, (b) Co-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) O _i -O _j mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) H _i -O _j mesafesi ve (g) H-O-H açısı değerleri	107
Şekil 3.35.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler	111
Şekil 3.36.	Ni (H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri	113
Şekil 3.37.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) H ₂ O için ve (b) Ni için birinci enerji farkı grafiği	114
Şekil 3.38.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri	115
Şekil 3.39.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri	116
Şekil 3.40.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait elektrofili indeksi grafikleri	118

Şekil 3.41.	Ni(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kısa (a) Ni-O mesafesi, (b) Ni-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) Oi-Oj mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) Hi-Oj mesafesi ve (g) H-O-H açı değerleri	119
Şekil 3.42.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler	124
Şekil 3.43.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri	126
Şekil 3.44.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) H ₂ O için ve (b) Cu için birinci enerji farkı grafiği	127
Şekil 3.45.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri	129
Şekil 3.46.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri	130
Şekil 3.47.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait elektrofilite indeksi grafikleri	131
Şekil 3.48.	Cu(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kısa (a) Cu-O mesafesi, (b) Cu-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) Oi-Oj mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) Hi-Oj mesafesi ve (g) H-O-H açı değerleri	133
Şekil 3.49.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler	137
Şekil 3.50.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri	139
Şekil 3.51.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) H ₂ O için ve (b) Zn için birinci enerji farkı grafiği	141
Şekil 3.52.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri	142
Şekil 3.53.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri	143
Şekil 3.54.	Zn(H ₂ O) _n (n=1-10) kümelerine ait elektrofilite indeksi grafikleri	144

Şekil 3.55. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa (a) Zn-O mesafesi, (b) Zn-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (g) H-O-H açısı değerleri 145



GİRİŞ

Yirminci yüzyılın başlarında kuantum mekaniğinin doğmasıyla atom ve molekül dünyasında yeni gelişmeler yaşanmıştır. Bunun yansıması, günümüze kadar birçok alanda özellikle temel bilimlerde disiplinler arası çalışmalarda kendini göstermiştir. Bunların başında birkaç atom veya molekülden binlercesinin bira araya gelmesiyle oluşan kümeler (clusters) üzerine yapılan çalışmalar yer almaktadır. Atom ve molekül kümeleri, atomik ve moleküler sistemlerden yoğun madde formuna geçiş bölgesinde köprü niteliğinde rol oynamakta ve pek çok fiziksel özellik bakımından farklılık göstermektedir [1-5]. Nano ölçekteki bu kümelerin sınıflandırılması atom sayısı ile belirlenir. İki ile on üç arasında atoma sahip kümelere mikroküme adı verilirken, küçük kümeler yüz atoma kadar çıkabilirler. Yüz ile bin arasında atomdan oluşan kümelere büyük kümeler denir ve çapları 1-50 nm arasında değişir [2]. En az bin atomdan oluşan moleküllere ise küçük parçacık veya nanokristal denir.

Bilişim teknolojileri alanındaki ortaya çıkan hızlı gelişmelerle birlikte temel bilimlerde elektronik yapı yöntemlerinin kullanımı çoğalarak artmıştır. Bu yöntemlerde meydana gelen gelişmeler farklı branşlardan bilim insanlarına disiplinler arası bilimsel araştırmalarda çalışma olanağı sunmuştur. Bilgisayar tabanlı teorik çalışmalar maliyeti yüksek olan, risk içeren ve yüksek derecede hassasiyet gerektiren araştırmaları gerçekleştirme olanağı sunmuştur. Bu araştırmalarda kullanılan kuantum mekaniği yasalarına dayanan elektronik yapı yöntemleri, deneysel olarak gözlenmesi zahmetli olan moleküle ait özelliklerden; yapısal, elektronik ve optik özelliklerin aydınlanmasında oldukça başarılıdır. Bu yüzden deneysel çalışmaların hedeflediği birçok araştırmada çalışmalara yön vererek literatüre geniş çapta veri kazandırmıştır.

Elektronik yapı yöntemleri son otuz yıl içerisinde geniş ölçüde yaygınlaşarak kabul görmüş ve popüler hale gelmiştir. Bu yöntemlerin temeli Shcrödinger'in 1926 yılında de Broglie'nin ışığın parçacık benzeri özelliklere sahip olduğu gibi elektronlar ve diğer

maddesel parçacıklarda dalga özelliğine sahiptir fikrini esas alarak türettiği Schrödinger denklemi ile başlamıştır [6]. Born ve Oppenheimer 1927 yılında, çok parçacıklı sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan yaklaşımı geliştirmiştir [7]. Hartree, 1928'de Schrödinger denkleminin yayımlanmasından iki sene sonra bu denklemi çok elektronlu sistemler için çözen bir yöntem önermiştir [8,9]. Slater 1929 yılında antisimetrik dalga fonksiyonunu determinant biçiminde ifade ederek genel bir yöntem geliştirmiştir [10] ve 1930 yılında Schrödinger denkleminin çözümü için bu yöntemi önermiştir [11]. Aynı yıl Fock, Slater determinantını Hartree yöntemine uygulamış ve kuantum kimyasında temel teorilerden birisi olan Hartree-Fock (HF) yöntemini önermiştir [12,13]. 1934 yılında Moller ve Plesset, HF yöntemine ek olarak farklı bir yaklaşım olan Moller-Plesset (MP) yöntemini geliştirmişlerdir [14]. 1920'lerde ortaya çıkan Thomas-Fermi-Dirac Modeli [15-17] ve 1950'lerdeki Slater'in kuantum kimyasındaki temel çalışmalarından [18] elde edilen Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) (Density Functional Theory-DFT) yöntemi, 1964 yılında Hohenberg-Kohn Teoremi [19] ve Kohn-Sham'ın çalışmalarına [20] dayanmaktadır.

Su (H_2O) yaşıantımızda en fazla rastladığımız moleküldür. Her gün içtiğimiz, temizlikte ve çeşitli şekillerde kullandığımız sıvı sudur. Bu yüzden bizlere sıradan bir madde gibi gelir. Sıradan olduğu kadar olağan dışı özelliklere sahiptir. Yaşam için gereklidir. Dünyadaki en yaygın maddeler arasında yer alır. Su molekülü sadece biyolojide değil aynı zamanda fizik ve kimyada aktif çalışılan konular arasındadır [21]. Su en basit hidrojen bağı oluşturan moleküldür ve hidrojen bağlama düzeni doğa bilimi için ilgi uyandırıcı bir çalışma alanıdır [22]. Ayrıca kimyasal, biyolojik ve yıldızlar arası sistemlerde önemli bir rol oynar [23]. Canlılar için önemli olmasına rağmen, yapısı ve kimyası tam olarak anlaşılmış değildir [24]. Literatürde çalışmalar bulunmasına rağmen halen küçük su kümeleri ile ilgili araştırmaya ihtiyaç duyulan noktalar bulunmaktadır. Su ekosistemin son derece önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Ancak birçok insan faaliyeti su kirliliğine neden olmaktadır. Bu kirlenmenin başlıca nedeni ağır metallerdir.

Bu çalışmada (H_2O)_n n=1-30 saf su kümeleri (water clusters) kuantum mekaniksel yöntemler olan HF ve YFT yöntemleri ile incelenerek ele alınmıştır. Ayrıca su kümelerine; Krom (Cr), Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) ağır metalleri eklenerek elde edilen kümelere ait yapılar aynı sistematik çerçevesinde araştırılmıştır. Çalışmanın birinci bölümünde su ile ilgili genel bilgiler verilerek, su

kümeleri ve ağır metal katkılı su kümeleriyle yapılan literatür çalışmalarına yer verilmiştir. İkinci bölümde çalışmada kullanılan yöntemlerin anlatıldığı kısım yer almaktadır. Üçüncü bölümde saf su kümeleri ve ağır metal katkılı su kümelerinin HF, YFT içerisinde yer alan Becke'nin 3 parametrelili Lee-Yang-Parr (B3LYP) ve Perdew–Burke-Ernzerhof (PBE) yöntemleriyle araştırılması sonucu bulunan bulgular sunulmuştur. Dördüncü bölümde ise tartışma-sonuç ve önerilere yer verilmiştir.



1. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Su, iki Hidrojen (H) ve bir Oksijen (O) atomundan meydana gelir. H_2O ile temsil edilen en basit moleküllerden biridir. Basit olduğu kadar olağan dışı özellikleri suyu ilginç hale getirmektedir.

1.1. Suyun Doğası ve Özellikleri

Su molekülü yeryüzünde doğal olarak oluşan tek inorganik kimyasal bileşiktir. Canlı sistemlerde en bol bulunan maddedir. Aynı zamanda canlı doku ve hücreleri için gerekli bir bileşendir. Su olmadığında canlılar hayatını sınırlı bir süre dışında sürdüremez. Su bileşimi kütlece %11.19 hidrojen ve %88.81 oksijenden oluşur. Sıvı su katı suya (buza) dönüştüğünde farklı görünür, hacmi artar ama yine de kütle oranları değişmez [25]. Dünya yüzeyinin %70 'i su ile kaplıdır. Geriye kalan %30 'unu karalar oluşturmaktadır. İlk canlılar sulu ortamda ortaya çıkmıştır ve gelişimi yaşamın başladığı sulu ortamın özellikleri ile şekillenmiştir [26]. Kuran'da (Enbiyâ 21/30) canlıların sudan yaratıldığına dair açıklamalar vardır [27]. Çoğu organizmanın %70 veya daha fazlasını su oluşturur. İnsan vücut ağırlığının %55 - %60 'ı su içerir. Güneş sistemimizde, uzayda yıldız çekirdeklerinde ve kozmik tozda bulunur [28].

Bir su molekülünün her hidrojen atomu, merkezi oksijen atomu ile bir elektron çiftini paylaşır. Oksijen altı değerlik (valans) elektronuna sahiptir ve değerlik kabuğunu tamamlamak için sekiz elektrona ihtiyaç duyduğundan dolayı pozitif yüklü iki hidrojen atomundan iki elektron paylaşır. Molekülün geometrisi oksijen atomunun sp^3 dış elektron orbitallerinin şekilleri ile belirlenir. Bu orbitaller iki köşesinin her birinde bir hidrojen atomu ve diğer iki köşede paylaşılmamış elektron çiftleri bulunan kaba bir dörtyüzlüyü

(tetrahedron) tanımlar (Şekil 1.1a). H-O-H bağ açısı bağ yapmayan orbitalleri tarafından kalabalıklaşması nedeniyle 104.5° 'dır [26,29]. Büyük oksijen atomu, küçük hidrojen atomlarına göre elektronlar için güçlü bir çekiciliğe (afiniteye) sahiptir. Elektronlar hidrojenden daha çok oksijene yakındır. Yani oksijen daha elektronegatifdir. Bu nedenle elektronlar, hidrojen ve oksijen atomları arasında eşit olmayan bir biçimde paylaşılır. Bu paylaşımın sonucu olarak su molekülü H-O bağlarının her biri boyunca bir elektrik dipolü olmak üzere iki dipole sahiptir. Her hidrojen kısmi bir pozitif yük (δ^+) taşır ve oksijende ise bu yüklerin toplamına eşit bir kısmi negatif yük ($2\delta^-$) oluşur (Şekil 1.1a). Sonuç olarak bir su molekülünün oksijen atomu ve diğer su molekülünün hidrojeni arasında hidrojen bağı adı verilen elektrostatik bir çekim vardır. Aynı su molekülünün oksijeni ile hidrojeni arasında ise kovalent bağ mevcuttur (Şekil 1.1b).

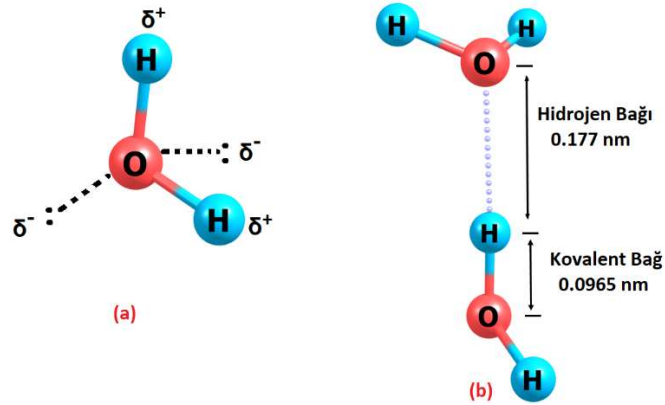
Hidrojen bağları kovalent O-H bağlarından daha uzun ve daha zayıftır. Sıvı sudaki 23 kJ/mol olan hidrojen bağı ayrışma enerjisi, 470 kJ/mol olan kovalent O-H bağı enerjisi ile kıyaslandığında nispeten zayıftır. Sıvı sudaki hidrojen bağının ömrü 1 ps ile 20 ps aralığında değişir. Bir hidrojen bağının kopması üzerine 0.1 ps içinde yeni bir hidrojen bağı oluşur [26].

Katı su olan buzda her su molekülü en fazla dört komşu molekül ile hidrojen bağı oluşturur. Oda sıcaklığında atmosferik basınç altındaki sıvı su molekülleri düzensizdir ve sürekli hareket halindedir. Böylece her molekül ortalama yalnızca 3.4 komşu molekül ile hidrojen bağı yapar. Katı haldeki su molekülleri (buz), moleküller arasında boşluklar olan bir kristal modelde tutulur. Buz eridiğinde kristal çöker, moleküller birbirine daha yakındır. Bu yüzden sıvı su buzdan daha yoğundur.

Neredeyse tüm maddeler ısıtıldıklarında genleşirler, yoğunlukları azalır. Soğuduklarında ise büzüşürler ve yoğunlukları artar. Bunun aksine su soğudukça 4°C 'ye ulaşana kadar daha yoğun hale gelerek bu sıcaklıkta maksimum değerini alır. 4°C 'nin altında daha az yoğun hale gelir. Su donduğunda moleküller kendilerini “açık” bir kristal yapıya yerleştirdiklerinden hacminde %9 artış olur [30]. Bu husus suyun en sıra dışı özelliğidir. Bu sayede göller ve nehirlerde su sıcaklığı 4°C 'nin altına düştüğünde daha yoğun olan su gölün ve nehrin dibine çöker. Böylelikle daha soğuk yüzey suyu donar. Gölün ve nehrin üst kısmındaki buz aşağıdaki suyu ısı kaybından izole etme eğilimindedir. Böylelikle balıklar kış aylarında donmuş bir gölde hayatta kalırlar. Hidrojen bağının su

moleküllerinde böyle bir etkisi olmasaydı göller aşağıdan yukarıya doğru donardı ve burada yaşayan hiçbir canlı hayatını sürdüremezdi.

Su, daha birçok olağandışı özelliklere sahiptir. Katı, sıvı ve buhar gibi üç fiziksel durumda da olabilir. Diğer küçük moleküllerle karşılaştırıldığında suyun çok yüksek erime noktası sıcaklığı (0 °C) ve kaynama noktası sıcaklığı (100 °C) vardır. Yaygın olan sıvılar arasında en yüksek ısı kapasitesine, 1 cal/g°C (sıvı su için 4.18 j/g°C, katı buz için 2.11 j/g°C, su buharı için 2.08 j/g°C) sahiptir. Bu sayede canlı bir vücudun ısıl kararlılığını sağlar ve ılımlı iklimde önemlidir. Örneğin bir gölün yaz mevsiminde ısınmasının, kış mevsiminde soğumasının diğer arazi türlerine göre daha uzun sürmesi sonucu göl kenarında bulunan yerleşimler diğer uzak yerleşimlere göre yaz aylarında daha serin kış aylarında daha sıcak olma eğilimindedir [25]. Ayrıca suyun yüksek ısı kapasitesi ılık okyanus akıntılarının yüksek miktarda ısı taşımaya izin verir [28]. Gizli erime ısısı 79 cal/g°C (330 j/g°C) ile çok yüksektir ve hava sıcaklıklarını dengeler. Çok yüksek gizli buharlaşma ısısına 540 cal/g (2257 j/g) sahiptir ve yağış oranı dengesi için önemlidir. Yoğunluğu 4 °C 'de 1 g/cm³ tür. Hava-su yüzeyinde donmaya neden olarak göl ve okyanuslarda sıcaklık dağılımını, su sirkülasyonunu kontrol eder [31]. Yüzey gerilimi 20 °C'de 72 dyne/cm ile çok yüksektir. Bu özelliği nedeniyle ağaçlar suyu köklerinden en yüksek yapraklara kadar ulaştırabilirler. Dielektrik sabiti 20 °C'de 80.1'dir ve suyu iyonlar için iyi bir çözücü yapar. Dipol momenti organik sıvılar ile karşılaştırıldığında 1.85 Debye ile yüksektir. Bu çözücü özelliğinin bir nedenidir. 20 °C'de viskozitesi 1.0x10⁻³ Pa.s (1 cP (centiPoise)) ile organik sıvılardan 2-8 kat daha yüksektir ve çözünen maddelerin hareketini yavaşlatır. Ayrıca çoğu sıvı basınç altında viskozitesini artırırken sıkıştırılmış su daha hızlı akar. Geçirgenliği yüksektir. Organik sıvılarla karşılaştırıldığında ısı iletkenliği 0.6 W/mK değeri ile yüksektir. Bu değer doğal ve tasarlanmış sistemlerde ısı transferi için kritiktir [31].



Şekil 1.1. Su molekülünde (a) yükler ve (b) hidrojen bağı ile kovalent bağ gösterimi [26].

1.2. Suyun Yeryüzünde Dağılımı

Su yeryüzüne çok düzensiz olarak dağılmıştır. Bu nedenle % 0.027 'sinden azı taze ve hemen elde edilebilir. Tatlı suyun çoğu Kuzey Kutbu ve Antarktika buzullarında hapsolmuş durumdadır. Yeryüzünde bulunan suyun %97'si büyük okyanuslarda bulunur. Okyanuslar $3.6 \times 10^8 \text{ km}^2$ lik bir alanı kaplar ve $13 \times 10^8 \text{ km}^3$ su içerir. Dünya atmosferinin 7 mil aşağısında yalnızca $13 \times 10^3 \text{ km}^3$ su vardır ve toplam suyun %0.000053 'ünü içerir. Hidrolojik döngü okyanuslardan suyun buharlaşması, ardından yağış ile okyanuslara geri dönüşünden oluşur. Yıllık dönüşen su miktarı $3.5 \times 10^5 \text{ km}^3$ 'tür. $1.5 \times 10^7 \text{ km}^2$ 'yi kaplayan Antarktika'nın $2.5 \times 10^7 \text{ km}^3$ ile $2.9 \times 10^7 \text{ km}^3$ aralığında buz örtüsü en büyük tatlı su hacmini oluşturmaktadır. Ertilirse Dünya'nın tüm nehirlerini 830 yıl boyunca yetebilir [32]. Bununla kıyaslandığında Grönland buz örtüsü içerdiği $2.6 \times 10^6 \text{ km}^3$ su ile önemsiz kalmasına rağmen tatlı su açısından büyük bir miktardır. Çünkü bu buz örtüsü eritilirse Amazon veya Missisipi gibi nehirleri 4000-5000 yıl boyunca tedarik edebilir. Buzullarda hapsolmuş su miktarı $2.1 \times 10^5 \text{ km}^3$ 'tür. Dünya'nın en büyük gölleri mevcut yüzey tatlı su miktarının küçük ama önemli bir bölümünü olan $1.2 \times 10^5 \text{ km}^3$ 'lük kısmını içerir. Bu hacmin yarıdan fazlasını Baykal (26000 km^3), Tanganyika (20000 km^3), Nyasa (13000 km^3) ve Superior (12000 km^3) gölleri barındırır. Tatlı su göllerinin hacmine eşit tuzlu su gölü olan Hazar Denizi (78000 km^3) gibi göllerde mevcuttur. Asya, Amerika ve Afrika kıtalarında temiz yüzey suyunun %75'i göllerden oluşmaktayken bu miktar Avrupa için sadece %2 'dir. Dünyanın tüm nehirlerinde bulunan tatlı su miktarı sadece 1200 km^3 olmasına rağmen yıllık okyanuslara akan miktar 34400 km^3 'tür. Buna en büyük katkıyı

Amazon, Kongo ve Missisipi nehir sistemleri 5100 km^3 su ile katkıda bulunur. Yeraltı rezervuarları daha fazla temiz su sağlar. Toplamda $4.1 \times 10^6 \text{ km}^3$ yeraltı suyu 1 km derinliğe kadar bulunmaktadır. Yerkabuğunun en üst tabakasındaki su miktarı dünya üzerindeki tüm nehirlerin barındırdığı suyun 4000 katına eşittir. Tatlı suyun en önemli kaynağı yağmurdur. Yağmur yeryüzüne düzensiz şekilde dağılmıştır. Yağışın bir sonucu olarak yeraltı suyu seviyesinden üst toprak tabakasına süzülme meydana gelir. Bunun sonucu olarak dünya üzerindeki toprağın toplam nem miktarı 25000 km^3 'tür. Bitkilerin büyüdüğü kuru toprağın %15 'i su içermektedir [32]. Dünyadaki su kaynaklarının hareketi ve dağılımı Tablo 1.1 'de verilmiştir [33].

Tablo 1.1. Dünya su kaynaklarının hareketi ve dağılımı (km^3) [33]

Nehirler	1.200
Üst toprak tabakası	25.000
Yıllık yüzeysel akış	34.000
Göller	100.000
Buzullar	200.000
Tatlı yer altı suyu (1 km derinlik)	4.000.000
Kuzey kutbu buz örtüsü	3.000.000
Antarktika buz örtüsü	30.000.000
Yıllık yağış	2.000.000
Atmosferdeki nem	60.000
Fotosentez (Yıllık)	100 (10^{11} ton)
Okyanuslar	1.300.000.000

1.3. Su İçerisinde Bulunan Ağır Metaller

Yeraltı suları ve yüzey seviyesi tatlı suları, doğal bileşikler ve insan sağlığı açısından hayati öneme sahip biyolojik olarak aktif elementler içerir. Bu element ve bileşikler içme suyu için verilen maksimum konsantrasyonları büyük ölçüde aşar [34]. Günümüzde sanayi faaliyetleri, kentsel atıklar ve daha birçok insan faaliyeti su kirliliğine neden olmaktadır. Su kirliliğine neden olan başlıca maddeler arasında ağır metaller gelmektedir.

Yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan ve düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etkiler gösteren metallere ağır metal denir [35]. Bu ağır metaller arasında yer alan krom, demir, kobalt, nikel, bakır ve çinko gibi metallerin çok küçük miktarları canlı bünyesinde faaliyetlerin devamlılığı için gereklidir ama yüksek miktarları toksisiteye ve sağlık sorunlarına neden olabilir. Bunun yanı sıra çok küçük miktarlarda dahi toksik etkiler gösteren ve canlı bünyesinde bilinen bir fonksiyona sahip olmayan kadmiyum, kurşun ve civa gibi metallerde yer almaktadır [36].

Tüm bu metaller yer kabuğunda yaygın olarak bulunur. Doğada biyolojik olarak parçalanamaz. İnsan vücuduna hava, su ve yiyecek yoluyla girerler. Madencilik faaliyetleri, endüstriyel ve kentsel atıklar ile çevreye, yakınlardaki su kaynaklarına girebilirler [37]. Ağır metaller kimyasal özellikleri bakımından büyük farklılıklar gösterir. Elektronikte, makinelerde, ileri teknoloji uygulamalarında ve günlük yaşamda kullandığımız araç gereçlerde yaygın olarak kullanılır. Sonuç olarak toprak ve kayaların doğal jeokimyasal ayrışmasının yanı sıra insan kökenli kaynaklardan insanların ve hayvanların besin zincirine girebilirler. Başlıca kirlenme kaynakları arasında maden atıkları, elektrokaplama, elektronik ve metal kaplama endüstrisinden gelen sızıntılar, belediye atık suları ve endüstriyel atık suları sayılabilir. Ağır metaller, atık suda bulunan en yaygın kirleticilerdir arasında yer alır. Bu metaller düşük konsantrasyonlarda bile insan ve hayvanlar için toksisite tehdidi oluşturmaktadır [38].

Krom volkanik püskürmeler, kayaların, toprakların ve tortuların jeolojik ayrışması ile doğal yolla çevreye girer. İnsan kökenli olarak çevreye yayılmasında fosil yakıtların yakılması, kromat üretimi, plastik üretimi, metallerin elektrokaplaması, deri ve tabakhane endüstrilerindeki yaygın kullanım sayılabilir. Endüstriyel uygulamalarda krom bileşiklerinin yoğun kullanımı, toksik krom türleri içeren çok büyük miktarlarda atık suyu su kaynaklarına boşaltmıştır. İnsan sağlığı için az miktarda krom gereklidir [39]. Yüksek düzeyde maruz kalma, cilt ülserine, karaciğer ve böbrek hasarına neden olur. Ayrıca merkezi sinir sistemini, etkiler. Bitki türlerinde fotosentez oranını düşürür.

Demir dünya kabuğunda %4.7 oranında en çok bulunan metallerden biridir [25]. Demir içme suyunda istenmeyen bir durumdur. Sağlık için toksisite tehdidi oluşturabilir. Bununla birlikte hemoglobin sentezinde ve hücrelerin işleyişinde önemli rol oynadığı için biyolojik sistem tarafından gereklidir. Bu metalin içme suyunda bulunması suya paslı bir

tat vermesine neden olabilir. Diyetle alınan demir alımına endişe ile bakılmaktadır. Çünkü yüksek bir miktarı yeni doğan bebekler ve küçük çocuklar için akut toksisite oluşturabilir. Demir toksisitesinin görüldüğü yerler karaciğer, böbrekler ve kardiyovasküler sistemlerdir.

Kobalt dünyanın kabuğunda yalnızca %0.002 oranında bulunur [25]. Az miktarda kobalt, çoğu kayalarda, toprakta, suda ve bitkilerde doğal olarak bulunur. Biyokimyasal olarak önemli bir kobalt bileşiği B12 vitamini veya siyanokobalamindir. B12 vitamini insan ve hayvan sağlığı için önemlidir [40]. Yüksek miktarda kobalta maruz kalma, insanlarda ve hayvanlarda solunum sistemini bozar. Akciğer dokularını işlevini azaltır. Astım ve akciğer hastalıklarına neden olabilir. Kobalt kirlenmesinin kaynakları arasında fosil yakıtların yakılması, kobalt içeren fosfatlı gübrelerin tarımda kullanılması, metal işlemede kobalt cevheri madenciliği ve endüstriyel uygulamalar sayılabilir.

Nikel, toprakta ve volkanik kayalarda doğal olarak bulunur. En çok bulunan 24. elementtir. Dünya çekirdeğinin %6 'sını oluşturur [25,41]. Nikel ve tuzları elektrokaplama, uçak ve otomobil parçaları, piller, maden, paralar, bujiler, kozmetikler ve paslanmaz çelik gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Ayrıca endüstriyel ölçekte nikel-kadmiyum pillerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Kayaların, toprakların ayrışması ve minerallerin süzülmesi yoluyla su kaynaklarına doğal yolla girer. Su sistemlerinin kirlenmesinde ana sebeplerden birisini nikelin suda çözünür tuzları oluşturur. Boya formülasyonu ve emaye endüstrisi nikel içeren maddeleri yakınlardaki su kaynaklarına boşaltır. Ayrıca nikel karbonil olarak bilinen uçucu bir bileşik sigarada bulunur. Nikel, kırmızı kan hücrelerinin sentezinde önemli rol oynar. Ancak daha yüksek dozlarda alındığında toksik hale gelir. Eser miktarda nikel biyolojik hücrelere zarar vermemesine rağmen uzun süreli yüksek miktarda nikel maruz bırakılma hücreler açısından tehlikeli olabilir. Vücut ağırlığını azaltarak karaciğer ve kalbe zarar verebilir. Nikel zehirlenmesi hücre büyümesinde azalmaya, kanser oluşumuna ve sinir sistemi hasarına neden olabilir.

Bakır, biyolojik sistemler tarafından fotosentez sırasında bazı enzimlerin aktivasyonu için gerekli bir elementtir. Ancak yüksek konsantrasyonlarda insan vücudu üzerinde zararlı etkilerde bulunabilir. Yüksek düzeyde bakır tozuna maruz kalma burun, göz ve ağızda tahrişe neden olur. Mide bulantısı ve ishale sebep olabilir. Sürekli maruz kalmak böbrek

hasarına ve hatta ölüme yol açabilir [42]. Ayrıca bakır çok küçük konsantrasyonlarda bile çeşitli suda yaşayan organizmalar için zehirlidir. Çevrede bakıra maruz kalmanın ana kaynakları arasında madencilik, metalürji ve endüstriyel uygulamalar gelmektedir.

Çinko, beslenme düzeninde önemli bir element olmasına rağmen çok fazla miktarları sağlığa zarar verebilir [43]. Çinko zehirlenmesi çocuklarda mide bulantısı ve kusmaya neden olabilir. Daha yüksek çinko konsantrasyonu insanlarda anemi ve kolesterol sorunlarına neden olabilir. Havada, toprakta ve suda yer alan çinko kaynakları arasında kömürün yakılması, çinko cevherlerinin madencilik ve metalürjik olarak işlenmesi ve endüstriyel uygulamalar yer almaktadır.

Kadmiyum özellikle elektrokaplama endüstrilerinde, fotoğrafçılık, lehimler, piller, böcek ilaçları, seramikler, metal kaplama endüstrileri ve metalürjik faaliyetlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevreye kadmiyum aktarımı fosfatlı gübreler ve atıkların boşaltımı yoluyla oluşur. Gıda zincirinde düşük konsantrasyonlarda bile en zehirli elementlerden biridir. Japonya’da itai-itai hastalığına neden olduğu belirlenmiştir. Bu hastalıkta kadmiyum madenlerden nehre geçmiştir. Nehir sularının ev kullanımı, içme suyu ve pirinç yetiştirilmesinde kullanılması sonucu insanlarda kemik ve eklem ağrıları meydana gelmiştir [44]. Biyolojik sistemlerde kadmiyum diğer ağır metallerin aksine gerekli değildir. Ekosistemde faydası yerine zararı vardır. Kadmiyuma maruz kalma insan ve hayvanlarda böbrek fonksiyon bozukluğuna, akciğer kanserine, osteomalazi hastalığına (kemik yumuşaması), karaciğer ve kanda hasara neden olur [45].

Özellikle bütün bu ağır metaller doğal ve insan kökenli yukarıda açıklanan nedenlerle su kaynaklarına geçerek insan, bitki ve hayvanlar üzerinde etkisini gösterirler.

1.4. Su Üzerine Yapılan Çalışmalar

Su, Aristoteles tarafından bütün maddeleri oluşturan dört ana element arasında toprak, hava ve ateşin yanı sıra sayılmıştır [32]. Leonardo da Vinci suyun önemli özelliklerini “Del Moto E Misura Dell’ Acqua” isimli kitabında yer verdi [46]. 1781 ’de Priestley suyu sentezledi. Bundan kısa bir süre sonra 1783 ’te Lavoisier, Priestley ve Cavendish ’in çalışmalarından da yararlanarak suyun oksijen ve hidrojenden oluştuğunu kanıtladı [47]. 1891 ’de Vernon, su moleküllerinin maksimum yoğunlukta kümelenmesi gerektiği varsayımında bulundu [48]. 1892 ’de Röntgen suyun anormal özelliklerinden bazılarını

niteliksel olarak açıkladı [49]. Dorsey, “Sıradan Maddesinin Özellikleri” adını verdiği monografide suyun gözlenen olağan dışı özelliklerinin örneklerini içeren kapsamlı bir çalışmayı yayınladı [50]. 1930’larda su molekülü ile ilgili x-ışını kırınım verileri yayınlandı [51-55]. Bernal ve Fowler su için ilk gerçekçi modeli geliştirdiler [56]. Bu modeli temel alan Pople, hidrojen bağı özelliklerine ilişkin çalışmasını yayınladı [57]. 1969’da suyun bilgisayar simülasyonu, Monte Carlo yöntemiyle Barker ve Watts [58] tarafından, 1971 ’de Moleküler Dinamik yöntemiyle Rahman ve Stillinger [59] tarafından yapıldı. Bunun yanı sıra ab initio kuantum mekaniksel yöntemlerle incelenmesi ikili (dimer) su [60,61] ve üçlü (trimer) su [62] kümeleri üzerine uygulanmaya başlandı. 1993 ’te su kümeleri için ab initio Moleküler Dinamik yöntemiyle incelendi [63].

Bu yıllarda su kümeleri üzerine yapılan deneysel ve teorik çalışmalar hız kazandı. Su kümelerinin deneysel çalışmalarında ikili su kümesinin özellikleri [64,65], üçlü su kümelerinin izomerleri [66], Benzen-(H₂O)_n n=1-7 kümelerinin spektral özellikleri [67], dördü (tetramer) su kümesinin özellikleri [68], beşli (pentamer) su kümesinin yapısal özellikleri [69], altılı (hexamer) su kümesinin izomer özellikleri [70] ve kafes yapıların dipol momentleri [71], (H₂O)_n n=1-6 kümelerinin analizi [72], sekizli (octamer) su kümesinin kızıl ötesi spektrumu [73], sıvı helyum içerisinde altılı su kümesinin spektral özellikleri [74], su kümelerinin kristalleşmesi ve spektral özellikleri [75], altılı su kümesinin farklı izomerlerinin enerji ve spektral özellikleri [76], yedili (heptamer) su kümesinin yapısal ve spektral özellikleri [77], izole olmuş su kümesinin Raman spektrumları [78], ılık su kümelerinin O-H gerilme spektrumları [79] ve (H₂O)₂₀ su kümesinin izomerlerinin spektral özellikleri [80] incelenmiştir.

Bilgisayar teknolojilerindeki ilerlemelere dayalı olarak teorik çalışmalar özellikle kuantum mekaniksel hesaplamalar ile artarak devam etmiştir. Bu çalışmalar düşük seviyeli teori ve temel setlerle küçük su kümelerinin araştırılması ile başlanarak [81], daha yüksek seviyeli temel setler kullanılarak su kümesi büyüklüğü artarak devam etmiştir [82-86]. Özellikle ikili suyun hidrojen atomlarının değişimi [87], yapısal enerji özelliklerinin sistematik olarak incelenmesi [88], enerji korelasyon hesabı [89], hidrojen bağı enerjisi incelemesi [90] ile çalışmalar başlamıştır. Üçlü su kümesinin enerji ve yapısal özellikleri [91-94], potansiyel enerji yüzeyi [95,96], bağlanma enerjileri [97] incelenmiştir. Beşli su kümesinin enerji ve termodinamik özelliklerine [98,99] bakılmıştır. Altılı su kümesinin enerji ve yapısal özellikleri [100-103] yanında titreşim frekansları [104], termodinamik

büyüklikleri, IR ve Raman spektrumları [105], bağlanma enerjisi ve dipol momentleri [106] elde edilmiştir. Yedili su kümesinin termodinamik özellikleri, IR ve Raman spektrumlarına [107], enerji ve yapısal özelliklerine [108] bakılmıştır. Sekizli su kümesinin enerji ve yapısal özellikleri [102,109], termodinamik büyüklükleri [110] incelenmiştir. Dokuzlu (nonamer) su kümesinin termodinamik büyüklükler, IR ve Raman spektrumları [111] çalışılmıştır. Daha büyük su kümeleri sistematik seri halinde enerji ve yapısal özellikleri [112-114], yapısal eğilimler ve parçalanma davranışları [115] çalışıldığı gibi, özel yapılar halinde de enerji [116-118] ve IR spektrumları [119] elde edilmiştir.

Bunlara ek olarak krom katkılı su kümelerinin enerji ve yapısal özelliklerinin [120] yanı sıra kızılötesi spektroskopisi hakkında [121] çalışmalar mevcuttur. Demir katkılı su kümelerinden özellikle $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ komplekslerinin enerjileri, yapısal özellikleri ve titreşimleri bir hayli araştırma konusu olmuştur [122-125]. Kobalt katkılı su kümelerinin yapısal özellikleri ve kızılötesi spektroskopi özellikleri hem deneysel hem teorik incelenmiştir[126]. Nikel katkılı su kümelerinin çözücü dinamikleri kızıl ötesi spektroskopisi ile incelenmiştir [127]. Bakır katkılı su kümelerinin yapısal özellikleri, yükleri, kararlılık ve parçalanma enerjileri araştırılmıştır [128]. Çinko katkılı su kümelerinin kızıl ötesi spektroskopisi incelenmiştir [129].

2. BÖLÜM

YÖNTEM VE MATERYAL

Atom ve molekül kümeleri çalışmalarında teorik yöntemler, deneysel yöntemlerin zahmetli ve maliyetli olması gibi dezavantajlarından dolayı büyük ilgi görmektedir. Bu nedenle bilgisayar tabanlı elektronik yapı yöntemleri kullanılarak araştırmaları daha az maliyetle ve daha makul sürelerde gerçekleştirmek mümkündür. Teorik yöntemler deneysel çalışmaları desteklemek içinde kullanılır. Bu bakımdan birçok branşta yaygın şekilde kullanılmaktadır. Teorik yöntemler arasında en çok rağbet gören moleküler modelleme teknikleridir.

Moleküler modelleme teknikleri genel olarak üç grupta toplanır. Bunlar moleküler mekanik yöntemler, yarı deneysel yöntemler ve ab initio elektronik yapı yöntemleri şeklindedir [130]. Tablo 2.1’de her yöntemin genel özellikleri özetlenmiştir. Bunlara dördüncü olarak YFT eklenebilir ve bu yöntem ab initio yöntemleriyle benzerlik gösterir.

2.1. Moleküler Mekanik Yöntemler

Moleküler mekanik yöntemler, proteinler veya polimerler gibi çok büyük ve simetrik olmayan kimyasal sistemleri modellemek için kullanılır. Bu yöntem elektronların davranışını açık bir şekilde ihmal ederek bunun yerine moleküllerin kimyasal özelliklerini tahmin etmek için klasik fizik yasalarını kullanan tamamen deneysel bir yöntemdir.

Sonuç olarak moleküler mekanik yöntem hesaplamaları elektronik veya kuantum etkilerinin baskın olduğu bağ kırılması veya oluşumu gibi problemlerle başa çıkamaz. Ayrıca moleküler mekanik modelleri tamamen sisteme bağlıdır. Enerji tahminleri ve mutlak miktarlar olarak anlamsız olma eğilimindedir. Genellikle yalnızca karşılaştırmalı

çalışmalar için faydalıdır. Bu yöntemlerin kullanıldığı programlar arasında AMBER, CHARMM gibi paket programlar gelmektedir.

2.2. Yarı Deneysel Yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, deneysel verilere (örneğin organik moleküllerin yapıları ve oluşum enerjileri) fit edilmiş ab initio tekniklerinin yaklaşımlarını kullanarak (örneğin moleküler orbital seçimlerini sınırlandırarak veya yalnızca valans elektronlarını dikkate alarak) hesaplama hızını artırır. Moleküler sistemlerin nitel tanımlarını, enerjilerini ve yapılarının doğru niceliksel tahminlerini yapar. Bununla birlikte, yarı deneysel yöntemler tipik organik ve biyolojik sistemlere göre kalibre edilmiştir. Hidrojen bağlanması, kimyasal geçişler veya nitratlanmış bileşikler içeren problemler için hatalı olma eğilimindedir. Ab initio yöntemleri gibi kesin sonuç vermezler. Çeşitli yarı deneysel yöntemler, HyperChem ve Chem3D gibi ticari olarak elde edilebilen hesaplamalı kimya yazılım paketlerinde görülmektedir.

2.3. Ab initio Elektronik Yapı Yöntemleri

Ab initio moleküler orbital yöntemleri üç yöntem arasında en doğru ve tutarlı sonucu veren yöntemlerdir. Çünkü gerçek sisteme en iyi matematiksel yaklaşımı sağlarlar. Ab initio terimi, hesaplamaların yalnızca kuantum mekaniği yasalarına, elektronların ve atom çekirdeğinin kütleleri, yükleri ve ışık hızı veya Planck sabiti gibi temel fiziksel sabitlerin değerlerine dayandığını ifade eder ve hiçbir yaklaşım içermez. Moleküler orbital yöntemleri kimyasal bir sistem için bir dizi titiz matematiksel yaklaşımı karşılayan temel set fonksiyonlarını kullanarak Schrödinger denklemini çözer.

Ab initio moleküler orbital hesaplamaları bir “kimya modeli” ile belirlenir. Kimya modeli; yöntem, temel set seçimi, incelenen moleküler sisteminin genel yapısını, elektronik durumunu (örneğin yük ve spin durumunu) ve elektron spininin davranışını içerir. Moleküler özellikler, kullanıcı tarafından belirlenen bir girdiden (tek nokta enerji hesaplaması) veya molekülün minimum enerjili konfigürasyonuna (geometri optimizasyonu) gitmesine izin verilebilir.

Tablo 2.1. Moleküler modelleme yöntemlerinin özellikleri [130].

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar	Uygulanan Yerler
Ab initio ➤ Kuantum fiziği yasaları kullanılır. ➤ Matematiksel fonksiyonlar kullanılır. DeneySEL parametreler içermez.	➤ Büyük sistemler için elverişlidir. ➤ DeneySEL verilere bağlı değildir. ➤ Geçiş durumlarını ve uyarılmış durumları hesaplar.	➤ Hesaplama açısından maliyetli ve hesaplama süresi uzundur.	➤ Küçük sistemler (onlarca atom), ➤ Elektronik geçişler, ➤ DeneySEL verinin kullanılmadığı sistemler, ➤ Yüksek hassasiyet gerektiren sistemler
Yarı deneySEL ➤ Kuantum fiziği yasaları kullanılır. ➤ DeneySEL parametreler kullanılır. ➤ Kapsamlı yaklaşımlar kullanılır.	➤ Hesaplamalar ab initio yöntemlerine göre daha kısa süre gerektirir. ➤ Geçiş durumlarını ve uyarılmış durumları hesaplar.	➤ Parametreler için ab initio ya da deneySEL veriler gerektirir. ➤ Ab initio yöntemlerinden daha az hassasiyettedir.	➤ Orta büyüklükte sistemler (yüzlerce atom), ➤ Elektronik geçişler
Moleküler Mekanik ➤ Klasik fizik yasaları kullanılır. ➤ DeneySEL parametreler içeren kuvvet alanlarına dayanır.	➤ Hesaplama açısından az maliyetli, hızlı ve sınırlı bilgisayar kaynaklarında kullanışlıdır. ➤ Enzimler gibi büyük moleküller için kullanışlıdır.	➤ Elektronik özellikleri hesaplamaz. ➤ Parametreler için ab initio ya da deneySEL veriler gerektirir. ➤ Sınırlı büyüklükteki moleküller için ticari yazılımlar uygulanabilir.	➤ Büyük sistemler (binlerce atom), ➤ Bağ kırılması içermeyen sistemler ya da süreçler,

Ab initio moleküler orbital hesaplamaları, çok çeşitli moleküler sistemler için kimyasal özelliklerin doğru nicel tahminlerini sağlayabilir. Ancak, güçlü ve yüksek performansa sahip bilgisayar desteğine gereksinim duyarlar. Teorik yöntem ve temel set seçimi, hesaplamaların süresini belirler. Bu nedenden dolayı, karmaşık bir yöntem ve geniş bir temel set daha doğru sonuçlar sağlar. Ancak aynı zamanda daha fazla bilgisayar kaynağı gerektirir. Bu nedenle 10-30 atoma sahip büyük moleküller için yapılan hesaplamalar

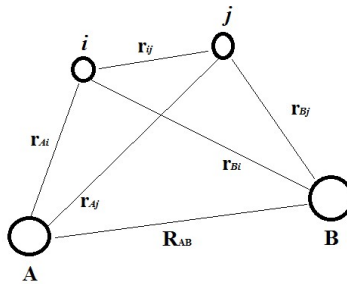
yalnızca minimum temel setlerle temel teoriyi kullanarak mümkün olabilirken, çok büyük sistemler için (50 atom ve fazlası) hesaplamalar, daha az gelişmiş yöntem ve temel set ile mümkündür. İlk ab initio yöntemlerini kullanan programlar küçük sistemleri ele alabilirken modern programlarda bu sınırlama ortadan kalkmıştır.

2.3.1. Çok Cisim Problemi ve Schrödinger Denklemi

Bir molekülün enerjisini ve fiziksel özelliklerini bulabilmek için kuantum mekaniğinde Schrödinger denkleminin [6] çözümüne ihtiyaç duyulur. Zamandan bağımsız, relativistik olmayan Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada H : sistemin hamiltonyeni, E : Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilen sistemin toplam enerjisi ve $\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$: sistemdeki çekirdek ve elektronları tanımlayan dalga fonksiyonudur. Elektron sayısı az olan Hidrojen ve benzeri atomlar için Schrödinger denklemini çözmek analitik olarak mümkündür. Fakat birbirleriyle etkileşen çok elektronlu atomlar ve moleküllerde analitik çözüm yapmak çok zordur. Bu durumda çok parçacıklı sistemlerin (Şekil 2.1) Schrödinger denklemini çözmek başlıca problemlerin en önemlisidir. Bu problemi çözmek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Bunlardan bir tanesi Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.



Şekil 2.1. İki çekirdek ve iki elektrondan oluşan sistem.

1927 yılında Born ve Openheimer tarafından önerilen bu yaklaşım [7], çok parçacıklı sistemlerde Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılır. Atomik çekirdekler

elektronlardan çok daha ağırdır. Bir çekirdek içerisinde bulunan proton veya nötronun kütlesi, elektronun kütlesinin 1800 katıdır. Born-Openheimer Yaklaşımı bu temele dayanır. Elektronların çevrelerindeki değişimlere çekirdeklere nazaran daha çabuk karşılık verir. Elektron konumunu, çekirdek hareketlerini hemen izler ve çekirdeğin hızına göre değil konumuna göre belirler. Moleküler Schrödinger denklemi;

$$(T_{\text{çekirdek}} + T_{\text{elektron}} + V_{\text{çekirdek}} + V_{\text{elektron}} + V_{\text{elektron-çekirdek}})\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

şeklindedir. Burada, $T_{\text{çekirdek}}$: çekirdeğin kinetik enerjisi, T_{elektron} : elektronun kinetik enerjisi, $V_{\text{çekirdek}}$: çekirdeğin itme potansiyel enerjisi, V_{elektron} : elektronun itme potansiyel enerjisi ve $V_{\text{elektron-çekirdek}}$: elektron ve çekirdeğin çekme potansiyel enerjisidir.

$$T_{\text{elektron}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (2.3)$$

$$T_{\text{çekirdek}} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.4)$$

$$V_{\text{çekirdek}} = \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

$$V_{\text{elektron}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

$$V_{\text{elektron-çekirdek}} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.7)$$

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.8)$$

ile verilir. M_A : elektron kütlesinin A çekirdek kütlesine oranı, Z_A : A çekirdeğinin atom numarasıdır.

Bu yaklaşımda çekirdekler sabit tutulup elektronik hareketlere ait dalga fonksiyonları bulunur. Çekirdek koordinatları sadece elektronik dalga fonksiyonlarının parametreleridir. Dolayısıyla çekirdeğe ait kinetik enerji itici potansiyel enerji ihmal edilir. Dolayısıyla Schrödinger denklemi;

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.9)$$

halini alır.

2.3.2. Hartree-Fock Yöntemi

1928 yılında Hartree, Hartree-Fock (HF) yönteminin başlangıcını bir yaklaşımla formüle etmiştir [8,9]. Bu yaklaşımda atom veya moleküldeki her elektron etkin bir potansiyelde hareket eder. Bu etkin potansiyel çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronların etkisiyle oluşan itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katar. Çok elektronlu sistemlerde her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Hartree bu dalga fonksiyonlarının denklemlerini yazmıştır. [131]

1930 yılı ve sonrasında Hartree yaklaşımı genelleştirilmiştir. Fock ve Slater tarafından Pauli Dışarlama İlkesi ile getirilen antisimetri durumu dikkate alarak Hartree yaklaşımı geliştirildi [10-13].

HF yönteminde bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli Dışarlama İlkesi göz önüne alınır. Burada N elektronlu dalga fonksiyonunun bir Φ Slater determinantı veya tek elektron spin orbitalleri antisimetrik bir çarpım olduğu varsayılır. N elektronlu atomun, q_i ler i elektronunun r_i uzay koordinatlarını göstermek üzere Schrödinger denklemi,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (2.10)$$

şeklinde. Bu denklemin çözümü olan $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ dalga fonksiyonu Slater determinantının sonsuz toplamı ile temsil edilir. HF yöntemi sadece atomlara değil bir molekül yada katıdaki elektronlara da uygulanabilir.

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

denklemini ile verilen Hamiltonyen,

$$H = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (2.12)$$

denkleminde,

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (2.13)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (2.14)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.15)$$

$$r_{ij} = |r_i - r_j| \quad (2.16)$$

şeklindedir. Denklem (2.12) nin ilk terimi $\hat{H}_1$; N tane tek cisim Hamiltonyenleri $\hat{h}_i$ lerin toplamıdır. $\hat{h}_i$ Hamiltonyeni elektronun kinetik enerjisinin ve çekirdeğin çekiminden dolayı meydana gelen potansiyel enerjini toplamıdır. İkinci terim $\hat{H}_2$ ise elektron çiftleri arasındaki iki cisim etkileşmelerini gösterir ve $N(N-1)/2$ tane özdeş $1/r_{ij}$ terimlerinin toplamıdır. Sistemin taban durum enerjisi E_0 olmak üzere,

$$E_0 \leq E[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2.17)$$

bağıntısı vardır. Burada ψ ,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (2.18)$$

biçiminde 1'e normalleştirilmiş dalga fonksiyonudur. HF yönteminde N tane tek parçacıklı sistemin dalga fonksiyonu,

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & & \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

biçiminde bir Slater determinantıdır. Burada $1/\sqrt{N!}$ çarpanı, $q_1, q_2, \dots, q_N$ elektron koordinatlarının $N!$ permütasyonu olmasından kaynaklanan normalleştirme çarpanıdır. $\alpha, \beta, \dots, \nu$ gösterimlerinin her biri n, l, m_l ve m_s kuantum sayılarını gösterir. Elektron koordinatlarının yer değiştirmesi P ile gösterilirse Slater determinantı,

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N) = \sqrt{N!} A \psi_H \quad (2.20)$$

şeklinde gösterilebilir. Buradaki ψ_H spin orbitallerinin basit bir çarpımıdır.

$$\psi_H(q_1, q_2, \dots, q_N) = u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2) \dots u_\nu(q_N) \quad (2.21)$$

Hartree dalga fonksiyonudur. Denklem (2.20) de gösterilen A işlemcisi,

$$A = \frac{1}{N!} \sum (-1)^P P \quad (2.22)$$

antisimetrikleştirme işlemcisidir.

HF yöntemi elektron değiş tokuşunu iyi tanımlar. Buna rağmen hesapladığı enerji, her bir elektronun diğer elektronlarla etkileşmelerini doğru tanımlamadığından dolayı gerçek elektron dalga fonksiyonunun enerjisinden farklılık gösterir. Elektron korelasyon enerjisi, HF yöntemiyle hesaplanan enerji ile gerçek taban durumu enerjisi arasındaki farktır. HF hesaplamalarında, her elektron etkin bir potansiyelde hareket eder. Çekirdeklerin konumları sabitlenir. Her bir elektron diğer elektronların etkisini özellikle bir birine yaklaştıkça meydana gelen anlık itici kuvvetleri hesaba katmak yerine, yalnızca ortalama elektron yoğunluğunu hesaba katarak çözümü gerçekleştirir [132]. Dolayısıyla HF yöntemi elektron korelasyonu hesaplanmasında başarısızdır. Bu eksikliğin bazı kısımlarının ifade edilmesinde başarılı olan ve HF yaklaşımındaki varsayımların geliştirilmesiyle ortaya çıkan farklı yöntemler vardır. Bunlara, HF yöntemini temel aldığından dolayı HF sonrası yöntemlerde denir.

2.3.3. Temel Setler

Genel olarak, bir temel set, diferansiyel bir denklemi çözmek için kullanılan matematiksel fonksiyonların bir çeşididir [130]. Kuantum kimyasal hesaplamalarda, “temel set” terimi, bir sistemin istenen kimyasal özelliklerini yeniden üretmek için optimize edilmiş atomik orbitalleri temsil eden bir kısaltılmış gaussian koleksiyonuna uygulanır.

Standart ab initio yazılım paketleri genellikle hem boyutları hem de farklı atomik orbitallerdeki elektronların tanımlanması açısından değişen bir temel set seçimini sağlar. Daha büyük temel setler, giderek daha fazla temel fonksiyon aralığını içerir. Bu nedenle daha büyük temel setler “gerçek” moleküler dalga fonksiyonuna daha iyi yaklaştırabilir. Ancak buna bağlı olarak daha fazla bilgisayar kaynağı gerektirir. Alternatif olarak

atomlardaki elektronların farklı davranışlarından doğru dalga fonksiyonları elde edilebilir. Örneğin 30'dan fazla atom içeren moleküller genellikle relativistik olayı açıklayan iç kabuk elektronlarının yaklaşık davranışlarını içeren temel setler kullanılarak modellenir. Temel setler; minimal temel setler, split valans temel setleri, polarize fonksiyonlu temel setler, difüz fonksiyonlu temel setler ve yüksek açısall momentumlu temel setler başlığı altında aşağıda açıklanmıştır.

2.3.3.1. Minimal Temel Setler

Minimal temel setler, her bir atomu tanımlamak için gereken minimum atomik orbital (AO) temel fonksiyonu sayısını içerir (örneğin H ve He için 1s, Li'den Ne'a kadar 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z). Minimum temel setin bir örneği, atomik Slater tipi orbitallere (STO) yaklaşmak için temel fonksiyon başına üç gaussian tipi orbital (GTO) fonksiyon (3G) kullanan STO-3G'dir. Minimum temel setler, moleküler enerjilerin doğru ve tutarlı tahminleri için tavsiye edilmese de, basit yapıları kimyasal bağın niteliksel yönlerini görselleştirmek için iyi bir araçtır.

2.3.3.2. Split Valans Temel Setleri

Split valans temel setlerinde, her bir valans atomik orbitaline ilave temel fonksiyonlara (bir kısaltılmış gaussian ile birlikte birkaç primitif gaussian) yer verilir. Ortaya çıkan doğrusal kombinasyon, atomik orbitallerin belirli bir moleküler ortam için bağımsız olarak ayarlanmasına izin verir.

Split valans temel setleri, valans orbitallerine atanan fonksiyonların sayısı ile karakterize edilir. "Çift zeta" temel setleri valans elektronlarını tanımlamak için iki temel fonksiyon kullanır. "Üçlü zeta" ise üç fonksiyon kullanır. Pople ve arkadaşları [133] tarafından geliştirilen temel setler, iç ve dış kabuk elektronlarını tanımlamak için kullanılan gauss fonksiyonlarının sayısı ile gösterilir. Bu nedenle "6-31G; altı primitif fonksiyondan oluşan kısaltılmış gaussianlı bir iç valans kabuğunu ve üç primitif fonksiyon ile bir dış valans kabuğunu tanımlar. 3-21G, 4-31G ve 6-311G diğer split valans setleri arasında yer alır.

2.3.3.3. Polarize Fonksiyonlu Temel Setler

Polarizasyon fonksiyonları, atomik çekirdeklerden düzensiz yük değişimine izin vermek için temel setlere eklenebilir. Böylece kimyasal bağlanma tanımlamaları iyileştirilebilir. Polarizasyon fonksiyonları, izole edilmiş atom için gerekenden daha yüksek açısal momentum kuantum sayısına sahip orbitalleri tanımlar (örneğin, H ve He atomu için p-tipi fonksiyonlar ve $Z > 2$ olan atomlar için d-tipi fonksiyonlar) ve valans elektron kabuklarına eklenir.

Örneğin 6-31G(d) temel seti, her bir hidrojen olmayan atomun 6-31G açıklamasına altı d-tipi primitif gaussian fonksiyonu eklenerek oluşturulur. Bu temel setlerde H ve He atomuna “p”, ağır atomlara “d” fonksiyonları ilave edilir. Burada (*) işareti ile (d), (**) işareti ile (d,p) aynı işlevi yerine getirir. Yani 6-311G(d,p) temel seti gösterimi ile 6-311G(**) temel set gösterimi aynı anlama gelir.

2.3.3.4. Difüz Fonksiyonlu Temel Setler

Çekirdek merkezinden çok uzaktaki önemli elektron yoğunluğuna sahip türler (örneğin anyonlar, bağ yapmamış elektron çiftleri ve uyarılmış durumlar) en dıştaki zayıf bağlı elektronları hesaba katmak için difüz fonksiyonlarına gereksinim duyar. Anyonlardaki elektron ilgileri, proton ilgileri, inversiyon bariyerleri ve bağ açıları hesaplamaları için difüz fonksiyonlu temel setler önerilir.

Bu temel setlerde hidrojen atomu dışındaki ağır atomlar için “+”, hem ağır atomlar hem de hidrojen atomu için “++” işareti eklenir. 6-31+G(d,p) temel seti ve 6-311++G(d,p) temel seti [134,135] difüz fonksiyonlu temel setlere örnek verilebilir.

2.3.3.5. Yüksek Açısal Momentumlu Temel Setler

Çoklu polarizasyon fonksiyonlarına sahip temel setler birçok sistem için pratiktir. Bu temel setler genellikle Hartree-Fock hesaplamaları için lüzumlu olmasa da elektron korelasyon yöntemlerinde elektronlar arasındaki etkileşimleri açıklamak için kullanışlıdır. Yüksek açısal momentumlu temel set örnekleri aşağıdaki gibi açıklanabilir.

➤ **6-31G(2d)** : Ağır atomlara iki d-fonksiyonu eklenir.

- **6-311G(2df,pd)** : (311) valans fonksiyonlarının yanı sıra, ağır atomlara iki d-fonksiyonu ile bir f-fonksiyonu ve hidrojen atomuna p ve d fonksiyonları eklenir.
- **6-311(3df,2df,p)** : $Z > 11$ olan atomlara üç d-fonksiyonu ile bir f-fonksiyonu, birinci sıradaki atomlara (Li 'dan Ne 'a) iki d-fonksiyonu ile bir f-fonksiyonu ve hidrojenlere bir p-fonksiyonu eklenir.

Difüz fonksiyonlarla güçlendirilmiş yüksek açısal momentumlu temel setler, mevcut en gelişmiş temel setlerdir. Bu nedenle karmaşık elektronik yapıya sahip olan enerjik moleküllerle ilgili en doğru ab initio çalışmaları, açısal momentumlu ve difüz fonksiyonlu atomik orbitallerle artırılmış makul polarize fonksiyonlu split valans temel setleriyle yapılır. Bununla birlikte uygun bir temel setin büyüklüğü, özellikle elektron korelasyon yöntemleriyle kullanıldığında molekülün boyutunu hesaplama gücü miktarına ve çalışmalar için ayrılan süreye göre belirlenir.

2.3.4. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

1934 yılında Moller ve Plesset, HF yöntemine ek olarak farklı bir yaklaşım geliştirdiler [14]. Moller-Plesset (MP) pertürbasyon teorisi, Rayleigh - Schrödinger pertürbasyon teorisine dayanır. Buna göre Hamiltonyen iki kısma ayrılır [136].

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.23)$$

Burada $\hat{H}_0$ tek elektron Fock operatörlerinin toplamıdır. Aynı zamanda pertürbe olmamış Hamiltonyen veya sıfıncı dereceden Hamiltonyendir. $\hat{V}$ pertürbasyon operatörüdür. λ ise reel bir terimdir. $\lambda = 0$ ise pertürbasyon yok, $\lambda = 1$ ise tam pertürbedir.

$$\hat{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i h(i) + V^{HF} \quad (2.24)$$

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \left(\frac{1}{r_{ij}} - V^{HF} \right) \quad (2.25)$$

şeklindedir. Hartree-Fock potansiyel terimi,

$$V_{pq}^{HF} = \sum_b \langle pb || qb \rangle \quad (2.26)$$

ile verilir. Burada b dolu orbitallerin toplamıdır. p -inci ve q -uncu dereceden HF spin orbitallerini p ve q temsil eder. Sistemin dalga fonksiyonu ve enerjisi aşağıdaki seriler halinde genişletilebilir.

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \lambda^3\psi_n^{(3)} + \dots \quad (2.27)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad (2.28)$$

Burada $\psi_n^{(0)}$ pertürbe olmamış dalga fonksiyonu ve $E_n^{(0)}$ pertürbe olmayan sistemin enerji özdeğeridir. Üst terimler birinci dereceden, ikinci dereceden artarak devam eden dalga fonksiyonu ve enerjiye yapılan düzeltmedir. Pertürbe olmuş dalga fonksiyonu ve enerji Schrödinger denkleminde yazılırsa,

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \dots) \quad (2.29)$$

elde edilir. Birinci dereceden enerji düzeltmesi,

$$E_0^{(1)} = \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \frac{1}{r_{12}} - \hat{V}^{HF} \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle \quad (2.30)$$

şeklinde dir. Birinci dereceden enerji ise,

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = \sum_a \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab || ab \rangle \quad (2.31)$$

ile verilir. ϵ_a dolu orbital enerjilerinin toplamıdır, a ve b uyarılmış elektronlardır. Bu enerji aynı zamanda HF enerjisine karşılık gelir. İkinci dereceden MP pertürbasyon teorisi (MP2) en çok kullanılan yöntemdir. Bunu üçüncü dereceden ve dördüncü dereceden MP pertürbasyon teorileri (MP3, MP4) takip eder. Bu yöntemlerde korelasyon enerjisi göz önüne alındığından HF yöntemine göre daha güvenilir sonuçlar verebilir. Fakat hesaplama süresi HF hesaplamalarından çok daha uzun sürmektedir.

2.4. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Elektronik yapı yöntemleri arasında yer alan YFT yöntemleri son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Birçok yönden ab initio yöntemleriyle benzerlik gösterirler ve

HF yöntemiyle aynı kaynakları kullanırlar. YFT hesaplamaları üç genel gruba ayrılır; Yerel Yoğunluk Yaklaşımları (LDA/YYYY), Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı (GGA/GGY) ve YFT ile HF terimlerinin melez kombinasyonları olan yaklaşımlardır. YFT tabanlı yöntemler, 1920'lerden gelen kuantum mekaniği araştırmalarından özellikle Thomas-Fermi-Dirac Modeli [15-17] ve Slaterin 1950'lerdeki kuantum kimyasındaki temel çalışmalarından [18] elde edilmiştir.

YFT yöntemleri elektron korelasyon etkilerini içerdiklerinden diğer yöntemlere göre daha caziptir. Molekül sistemindeki elektronlar birbirlerinin hareketine tepki gösterir. Bu yöntemler elektron korelasyonu dahil olmak üzere zıt spinli elektron çiftlerinin anlık etkileşmelerini hesaplarken, HF yöntemi bu etkiyi sadece ortalama olarak hesaplamalara dahil eder. Bu çerçevede her elektron ortalama elektron yoğunluğunu görür ve tepki verir. YFT yöntemi bazı sistemler için HF yöntemine göre aynı kaynakları kullanarak daha doğru sonuçlar verir.

YFT yaklaşımı elektron yoğunluğunun genel fonksiyonelleri vasıtasıyla elektron korelasyonu modellenmesi stratejisine bağlıdır. Bu yöntemin temeli 1964 yılında yayımlanan Hohenberg-Kohn (HK) Teoremine dayanır [19]. Kohn-Sham'ın (KS) çalışmalarından sonra YFT yöntemleri tarafından kullanılan fonksiyoneller elektronik enerjiyi ayrı ayrı hesaplarken kinetik enerji, elektron-nükleer etkileşimi, Coulomb itme kuvveti ve elektron-elektron etkileşiminin geri kalan kısmı için olan değiş-tokuş korelasyon terimi gibi birkaç bileşene ayırır [20];

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.32)$$

Burada, E^T : elektronların hareketinden dolayı oluşan kinetik enerji terimi, E^V : çekirdek-elektron çekiminin potansiyel enerjisini ve çekirdek çiftleri arasındaki iticiliği açıklayan terimleri, E^J : elektron-elektron itme terimini (elektron yoğunluğunun Coulomb etkileşimini), E^{XC} : değiş-tokuş korelasyon terimidir ve elektron-elektron etkileşmelerinin kalan kısmını içerir. Çekirdek-çekirdek itmesinin dışındaki tüm terimler ρ elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. E^J aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1)(\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.33)$$

$E^T + E^V + E^J$ ifadesi ρ yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir. Denklem (2.32)'deki E^{XC} terimi, kuantum mekanik dalga fonksiyonun anti simetrisinden kaynaklanan değiş-tokuş enerjisi ve korelasyon ifadesini içeren terimdir. Hohenberg-Kohn, E^{XC} 'nin elektron yoğunluğuyla tamamen belirlenebildiğini göstermiştir. Uygulamada E^{XC} genellikle sadece spin yoğunluklarını ve muhtemel eğimleri içeren integral yaklaşımıdır.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (2.34)$$

Burada α spin yoğunluğu için ρ_α , β spin yoğunluğu için ρ_β , ve $(\rho_\alpha + \rho_\beta)$ toplam elektron yoğunluğu için ρ kullanılır. E^{XC} genellikle değiş-tokuş ve korelasyon kısımları olarak ikiye ayrılır.

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.35)$$

Her üç terim elektron yoğunluğunun fonksiyoneli. Denklem (2.35) 'in sağ tarafında bulunan iki bileşen sırasıyla değiş-tokuş fonksiyoneli ve korelasyon fonksiyoneli. Her iki bileşen iki ayrı tip olabilir: yerel fonksiyoneller sadece ρ elektron yoğunluğuna bağlıdır, öyle ki gradyent düzeltmeli fonksiyoneller hem ρ hem de $\nabla\rho$ gradyentine bağlıdır. Yerel değiş-tokuş fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad (2.36)$$

Burada ρ , $\vec{r}$ 'nin bir fonksiyonudur. Bu form serbest elektron gazı değiş-tokuş enerjisini üretmek için kullanılır. Bununla birlikte moleküler sistemleri tanımlamada tek başına yetersizdir. Saf YFT yöntemleri, bir değiş-tokuş fonksiyonunu bir korelasyon fonksiyonuyla eşleştirerek tanımlanır. Örneğin iyi bilinen BLYP fonksiyoneli, Becke'nin (B) gradyent düzeltmeli değiş-tokuş fonksiyonu [137] ile Lee, Yang ve Parr'ın (LYP) gradyent düzeltmeli korelasyon fonksiyonu [138,139] ile işlevseldir.

2.4.1. B3LYP Hibrit Fonksiyoneli

E^{XC} 'yi kavramsal olarak tanımlayan fonksiyonel Becke tarafından üretildi [140]. Bu fonksiyonel YFT korelasyon fonksiyonu ile HF ve YFT değiş-tokuş fonksiyonunun karışımını içermektedir.

$$E_{hibrit}^{XC} = c_{HF}E_{HF}^X + c_{DFT}E_{DFT}^{XC} \quad (2.37)$$

Burada c 'ler sabittir. Örneğin Becke tarzı 3 parametrelili Lee-Yang-Parr (B3LYP) fonksiyoneli aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$E_{B3LY}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X\Delta E_{B8}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.38)$$

Burada c_0 parametresi, HF ve LDA yerel yoğunluk değiş-tokuş fonksiyonun herhangi bir katkısına izin verir. Becke'nin LDA değiş-tokuş fonksiyonu gradyent düzeltmesi c_X parametresi ile ölçeklendirilerek dâhil edilir. Benzer şekilde, VWN3 (Vosko, Wilk ve Nusair 1980 korelasyon fonksiyonu III) yerel korelasyon fonksiyonu [141] kullanılır. İsteğe bağlı olarak c_C parametresi üzerinden LYP korelasyon düzeltmesi ile düzeltilebilir. Becke tarafından B3LYP fonksiyoneli yer alan parametre değerleri; $c_0=0.20$, $c_X=0.72$ ve $c_C=0.81$ şeklinde açıkça belirlenmiştir. Çoğu moleküler sistem için B3LYP fonksiyonelinin kullanıldığı yöntem HF yönteminden daha iyi sonuç elde eder [142,143].

2.4.2. PBE Fonksiyoneli

PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) fonksiyoneli GGA'nın bir uyarlamasıdır [144,145]. Bu yaklaşımda, yoğunluk değişimi işlemlere dâhil edilir. Sistemlerin toplam enerjisini, bağ uzunluğunu ve örgü sabitlerini tahmin etmede doğru sonuçlar verir. Günümüzde bu fonksiyonel katı hâl hesaplamaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hiçbir deneysel parametre içermez. Elektron yoğunluğunda yavaş biçimde değişme olmaması sonucu olarak ortaya çıkan eksiklik bu yaklaşımda giderilir. Moleküller, çekirdek yakınındaki elektronların homojen olmayan dağılımlarını içerir. Bu dağılımları en iyi şekilde tanımlamak gerekir. Bazı araştırmacılar bu yaklaşımda kullanılan değiş tokuş korelasyon enerjisine iyileştirme faktörü geliştirilmiştir. Değiş tokuş enerjisi,

$$E_x^{PBE}[n] = \int n\epsilon_x^{PBE}(n)F_x^{PBE}(s)d^3\vec{r} \quad (2.39)$$

şeklinde tanımlanır. Burada değiş tokuş korelasyon enerjisi,

$$\epsilon_x^{PBE}(n) = -3k_F/4\pi \quad (2.40)$$

ile verilir. Fermi dalga vektörü,

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.41)$$

eşitliği ile ifade edilir. Yoğunluk gradyenti,

$$s = |\nabla_n|/2k_F n \quad (2.42)$$

şeklindeir. Değiş tokuş fonksiyonunun iyileştirme faktörü

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2} \quad (2.43)$$

formunu alır. Burada $\kappa=0.804$ ve $\mu=0.21951$ 'dir.

2.5. Kullanılan Programlar ve Hesaplanan Nicelikler

Bu tez çalışması hesaplamalarında, içerisinde elektronik yapı yöntemlerini barındıran, ele alınan moleküler sistemin enerjilerini, moleküler yapılarını, spektroskopik verilerini (NMR, IR, UV, vb.) ve çok daha gelişmiş hesaplamaları tahmin etmek için kuantum mekaniğinin temel yasalarına uyan Gaussian 03 paket programı [146] kullanılmıştır. Hesaplama sonuçlarını görselleştirmek için Chemcraft programı [147] kullanılmıştır. Bu program ile enerjileri, optimize geometriler, geometrik parametreler (mesafe, açı), titreşimsel ve elektronik spektrumlar, moleküler orbitallerin eş yüzeylerinin görselleştirilmesinde Gaussian programı ile uyumludur.

Yapılan bu çalışmada hesaplamalar HF, YFT/B3LYP ve YFT/PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak yapılmıştır.

2.5.1. Geometri Optimizasyonu ve Enerji

Geometri optimizasyonu, molekülün minimum enerjisinin konfigürasyonunu bulmaya çalışan sürecin ismidir. Süreç, bir başlangıç geometrisindeki dalga fonksiyonunu ve

enerjiyi hesaplar. Ardından daha düşük bir enerjinin yeni bir geometrisini araştırmaya devam eder. Bu işlem en düşük enerji geometrisi bulunana kadar tekrarlanır. Süreç, enerjinin gradyenti (birinci türevi) atomik konumlara göre değerlendirilerek her bir atom üzerindeki kuvveti hesaplar. En düşük enerjinin geometrisine hızlı yakınsamayı amaçlayan yeni bir geometri seçmek için her adımda algoritmalar kullanılır. Sonunda minimum enerji geometrisinde her bir atom üzerindeki kuvvet sıfırdır. Bu süreç küresel minimumu, yani en düşük enerjiye sahip geometriyi bulmak zorunda değildir. Doğası gereği ardışık bir minimum arama, en düşük enerjiye sahip olmayan yerel bir minimuma da karşılık gelebilir. Aslında optimizasyon süreci sabit bir nokta, yani atomlar üzerindeki kuvvetlerin sıfır olduğu bir durumda sonlandırılır ve bu aynı zamanda bir eyer noktası (yani bir geçiş yapısı) olabilir. Bu durum molekülün simetrisi kısıtlanırsa ve programın moleküler konfigürasyon serbestlik derecelerinin tüm alanı aramasına izin verilmezse ortaya çıkar.

Belirli bir problem için temel sete ve tercih edilen yönteme geçmeden önce, küçük bir temel set ve nispeten zayıf bir yöntemle bir geometri optimizasyonu hesaplama sürecini başlatmak her zaman iyi bir fikirdir [148].

Kuantum mekanik bir sistemin sahip olabileceği olası en düşük enerji temel durum enerjisidir. Sıfır nokta enerjisi olarak adlandırılır ve 0 K'de moleküler sistemin titreşim hareketinden kaynaklanır. Kuantum mekaniksel hesaplamalarda elde edilen enerji, optimizasyon enerjisi olan elektronik enerjidir (E_{elec}). Toplam temel durum enerjisi (E_{top}), optimizasyon enerjisi ile sıfır nokta enerjisinin (ZPE) toplamına eşittir. Böylelikle toplam enerji,

$$E_{top} = E_{elec} + ZPE \quad (2.44)$$

denklemleriyle ifade edilir. Saf su kümelerinin molekül başına bağlanma enerjisi,

$$E_b(\text{eV/molekül}) = \frac{E[(H_2O)_n] - nE[H_2O]}{n} \quad (2.45)$$

eşitliğiyle verilir. Cr, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn metalleri katkılanmış su kümelerinin bağlanma enerjileri sırasıyla,

$$E_b(\text{eV}) = E[Cr(H_2O)_n] - E[Cr] - nE[H_2O] \quad (2.46)$$

$$E_b(\text{eV}) = E[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{Fe}] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.47)$$

$$E_b(\text{eV}) = E[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{Co}] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.48)$$

$$E_b(\text{eV}) = E[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{Ni}] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.49)$$

$$E_b(\text{eV}) = E[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{Cu}] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.50)$$

$$E_b(\text{eV}) = E[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n] - E[\text{Zn}] - nE[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.51)$$

denklemleriyle ifade edilir. Denklemlerde yer alan metal atom kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle 6-311++G(d,p) temel seti ile hesaplanan toplam enerjiler Tablo.2.2 'de verilmiştir. Saf su kümelerinden bir su molekülünü koparmak için gereken ayrışma enerjisi,

$$E_d(\text{eV}) = E[(\text{H}_2\text{O})_n] - E[(\text{H}_2\text{O})_{n-1}] - E[\text{H}_2\text{O}] \quad (2.52)$$

şeklinde ifade edilir.

Tablo.2.2. Cr, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn metal atomlarına ait toplam enerji değerleri.

Metal	Etop (eV)		
	HF	B3LYP	PBE
Cr	-28382.980	-28414.773	-28400.436
Fe	-34340.719	-34382.176	-34377.052
Co	-37580.491	-37624.990	-37617.248
Ni	-40995.278	-41040.210	-41026.953
Cu	-44594.805	-44639.514	-44631.477
Zn	-48373.550	-48418.665	-48409.958

Toplam enerjiler üzerinden hesaplanan birinci enerji farkı saf su kümelerine bir su molekülü eklendiğinde ortaya çıkan enerji farkı $\Delta_1 E$,

$$\Delta_1 E(\text{eV}) = E[(\text{H}_2\text{O})_{n+1}] - E[(\text{H}_2\text{O})_n] \quad (2.53)$$

bağıntısı ile verilir. Metal katkılı su kümesine bir su molekülü eklendiğinde ortaya çıkan enerji farkı olan birinci enerji farkı sırasıyla aşağıdaki denklemlerle verilir.

$$\Delta_1 E(eV) = E[Cr(H_2O)_{n+1}] - E[Cr(H_2O)_n] \quad (2.54)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Fe(H_2O)_{n+1}] - E[Fe(H_2O)_n] \quad (2.55)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Co(H_2O)_{n+1}] - E[Co(H_2O)_n] \quad (2.56)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Ni(H_2O)_{n+1}] - E[Ni(H_2O)_n] \quad (2.57)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Cu(H_2O)_{n+1}] - E[Cu(H_2O)_n] \quad (2.58)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Zn(H_2O)_{n+1}] - E[Zn(H_2O)_n] \quad (2.59)$$

Metal katkılı su kümesine bir metal atomu eklendiğinde ortaya çıkan enerji farkı olan birinci enerji farkı sırasıyla,

$$\Delta_1 E(eV) = E[Cr(H_2O)_n] - E[(H_2O)_n] \quad (2.60)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Fe(H_2O)_n] - E[(H_2O)_n] \quad (2.61)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Co(H_2O)_n] - E[(H_2O)_n] \quad (2.62)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Ni(H_2O)_n] - E[(H_2O)_n] \quad (2.63)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Cu(H_2O)_n] - E[(H_2O)_n] \quad (2.64)$$

$$\Delta_1 E(eV) = E[Zn(H_2O)_n] - E[(H_2O)_n] \quad (2.65)$$

denklemleriyle ifade edilir. İkinci enerji farkları kümelerin komşu kümelere göre bağlı olarak kararlılığını ifade eder.

$$\Delta_2 E(eV) = E[(H_2O)_{n+1}] + E[(H_2O)_{n-1}] - 2E[(H_2O)_n] \quad (2.66)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[Cr(H_2O)_{n+1}] + E[Cr(H_2O)_{n-1}] - 2E[Cr(H_2O)_n] \quad (2.67)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[Fe(H_2O)_{n+1}] + E[Fe(H_2O)_{n-1}] - 2E[Fe(H_2O)_n] \quad (2.68)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[Co(H_2O)_{n+1}] + E[Co(H_2O)_{n-1}] - 2E[Co(H_2O)_n] \quad (2.69)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[Ni(H_2O)_{n+1}] + E[Ni(H_2O)_{n-1}] - 2E[Ni(H_2O)_n] \quad (2.70)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[Cu(H_2O)_{n+1}] + E[Cu(H_2O)_{n-1}] - 2E[Cu(H_2O)_n] \quad (2.71)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[Zn(H_2O)_{n+1}] + E[Zn(H_2O)_{n-1}] - 2E[Zn(H_2O)_n] \quad (2.72)$$

şeklinde ifade edilir.

2.5.2. Küresel Tamamlayıcı Kuantum Kimyasal Parametreler

Molekülün en yüksek dolu moleküler orbital (Highest Occupied Molecular Orbital-HOMO) enerjisi (E_{HOMO}) ile en düşük boş moleküler orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital-LUMO) enerjisi (E_{LUMO}) farkı olan HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}),

$$E_{gapHL} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2.73)$$

şeklinde ifade edilir. Bu enerji aralığı molekülün kimyasal kararlılığıyla ilişkilidir [149]. Molekülün reaksiyona girme eğilimi hakkında fikir verir. E_{gapHL} ne kadar küçükse molekülün diğer atom ve moleküllerle etkileşime girmesi o ölçüde daha kolaydır.

Koopmans teoremi, kimyasal türlerin iyonlaşma potansiyeli ve elektron ilgisinin tahmini sağlayan bir yöntemdir [150]. Bu yöntemle göre HOMO enerjisinin negatifi, molekülden bir elektron koparmak için gerekli enerji olan iyonlaşma potansiyeline (I) eşittir. Aynı zamanda LUMO enerjisinin negatifi, bir atomun bir elektron kazandığında oluşan enerji olan elektron ilgisine (A) eşittir.

$$I = -E_{HOMO} \quad (2.74)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (2.75)$$

HOMO ve LUMO enerjileri kullanılarak kimyasal sertlik (η), kimyasal yumuşaklık (σ), kimyasal potansiyel (μ), elektronegativite (χ) ve elektrofilite indeksi (ω) gibi kuantum kimyasal parametreler hesaplanabilir [151-157]. Kimyasal sertlik, kimyasal türlerin kararlılığının bir ölçüsüdür. Molekül; kimyasal sertlik değeri büyük ise sert, küçük ise yumuşak olarak ifade edilir.

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (2.76)$$

Polarlanabilirliğin bir ölçüsü de kimyasal yumuşaklıktır. Kimyasal yumuşak moleküller bir elektron alıcı yüzeye veya moleküle daha kolay elektron verebilir.

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I-A} \quad (2.77)$$

Kimyasal potansiyel elektron transferinin yönünü gösterir.

$$\mu = -\left(\frac{I+A}{2}\right) \quad (2.78)$$

Kimyasal potansiyelin negatifi, kimyasal türlerin elektron çekme gücünden sorumlu olan elektronegativiteyi verir.

$$\chi = -\mu = \left(\frac{I+A}{2}\right) \quad (2.79)$$

Elektrofilite indeksine göre bir kimyasal türün elektrofilite gücü, elektronegatiflik ve kimyasal sertlik ile ilişkilidir [157]. İyi bir elektrofilite, yüksek elektronegatiflik (veya kimyasal potansiyel) ve düşük kimyasal sertlik ile karakterize edilir ve

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.80)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bunlara ek olarak optimize olmuş geometrilerin bağ uzunlukları, bağ açıları, dipol moment, yükler ve elektron konfigürasyonları incelenmiştir.

3. BÖLÜM

BULGULAR

3.1. Giriş

Bu çalışmada $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-30$ su kümeleri ile birlikte $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ ağır metal katkılı su kümeleri Gaussian 03 paket programı [146] ile incelenmiştir. İncelenen kümeleri düzenlemek ve görselleştirmek için Chemcraft programı [147] kullanılmıştır. Bu kümeler araştırılırken HF, YFT/B3LYP ve YFT/PBE yöntemleri ile birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Hesaplamalar sonucunda optimize olmuş geometriler, nokta grupları, atomlar arası mesafeler, açılar ve dipol moment değerleri bulunmuştur. Optimize geometrilerin elektronik enerjisi, sıfır nokta enerjisi, bu iki enerjinin toplamı olan toplam enerji, bağlanma enerjisi, ayrışma enerjisi, birinci enerji farkları, ikinci enerji farkları, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, frekans değerleri elde edilmiştir. Bunun yanı sıra küresel tamamlayıcı olarak adlandırılan kuantum kimyasal parametreler olan iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegativite ve elektrofilite indeksi hesaplanmıştır. Bunlara ek olarak metallerin doğal elektron konfigürasyonu ve doğal yükleri belirlenmiştir.

3.2. $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-30$ Su Kümeleri

$(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-30$ saf su kümeleri üç farklı yöntem ile incelenmiştir. Bunlar HF, B3LYP ve PBE yöntemleridir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta su kümelerinin başlangıç koordinatları belirlenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda su kümelerinin ve izomerlerinin en düşük

enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol moment ve frekans değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu değerler HF yöntemiyle hesaplanan $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-12$ su kümeleri ve izomerleri için Tablo 3.1 'de, $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=13-30$ su kümeleri ve izomerleri için Tablo 3.2 'de gösterilmiştir. Bu su kümelerinin YFT/B3LYP yöntemi ile hesaplanarak ulaşılan bu değerler Tablo 3.3 ile Tablo 3.4 'te, YFT/PBE yöntemi kullanılarak hesaplanan veriler Tablo 3.5 ile Tablo 3.6 'da verilmiştir. Her bir su kümeleri ve izomerinin sıralaması en düşük enerjili duruma göre yapılmıştır. Bir kümenin izomerleri arasında elektronik enerjinin büyüklük sıralaması, sıfır nokta enerjisi eklenmesi ile oluşan enerji sıralamasını değiştirebilmektedir. Burada sıralamaya esas olan enerji optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerji değil, bu enerjiye sıfır nokta enerjisinin eklenmesi ile elde edilen toplam enerjidir. Sıralama, kullanılan yöntemlerden HF, B3LYP ve PBE yöntemleri karşılaştırıldığında en düşük enerjiler B3LYP yönteminde elde edildiğinden bu yönteme göre ifade edilmiştir. Tablo 3.1, Tablo 3.3, Tablo 3.5 'te H_2O ve $(\text{H}_2\text{O})_2$ bir tane, $(\text{H}_2\text{O})_3$ ve $(\text{H}_2\text{O})_4$ iki tane, $(\text{H}_2\text{O})_5$ üç tane, $(\text{H}_2\text{O})_6$ altı tane, $(\text{H}_2\text{O})_7$ beş tane, $(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $(\text{H}_2\text{O})_9$ dört tane, $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ yedi tane, $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ iki tane, $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ beş tane izomere ait değerler verilmiştir. Tablo 3.2, Tablo 3.4, Tablo 3.6 'da $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ dört tane, $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ beş tane, $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ iki tane, $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ dört tane, $(\text{H}_2\text{O})_{18}$ üç tane, $(\text{H}_2\text{O})_{19}$ dört tane, $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ beş tane, $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ üç tane, $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{23}$ bir tane, $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ iki tane, $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=25-30$ birer tane olmak üzere değerler sunulmuştur. En fazla izomer yedi tane ile $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ su kümesine aittir ve izomere ait toplam enerjisi HF yöntemi için -20690.939 eV ile -20691.168 eV, B3LYP yöntemi için -20802.490 eV ile -20802.842 eV ve PBE yöntemi için -20779.749 eV ile -20780.174 eV aralığında değişmektedir. Hesaplanan kümedeki su molekülü sayısı arttıkça izomer sayısı artar fakat bunun yanı sıra kümedeki atom sayısı arttıkça hesaplamalarda yüksek bilgisayar gücü ve uzun hesaplama süreleri gibi güçlükler ortaya çıkar. Bu yüzden yüksek su molekülüne sahip su kümesinin izomeri azdır.

$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) su kümelerine ait en kararlı geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları Şekil 3.1 'de gösterilmiştir. C_{2v} simetrik H_2O ve C_s simetrik $(\text{H}_2\text{O})_2$ birer tane geometrisi elde edilmiştir ve ikili su kümesi geometrisi daha önce de rapor edilmiştir [64,65,81-90].

Tablo 3.1. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-12$) su kümelerinin HF/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
H_2O	C_{2v}	-2069.519	0.627	-2068.892	-13.904	1.190	15.093	2.196	1726.8	4243.5
$(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-4139.246	1.347	-4137.899	-13.115	0.974	14.089	3.450	130.0	4235.8
$(\text{H}_2\text{O})_3$ I	C_3	-6209.150	2.106	-6207.044	-13.679	1.193	14.872	0.765	111.3	4221.8
$(\text{H}_2\text{O})_3$ II	C_3	-6209.128	2.078	-6207.051	-13.631	1.193	14.824	1.895	124.0	4227.5
$(\text{H}_2\text{O})_4$ I	S_4	-8279.115	2.861	-8276.254	-13.768	1.190	14.958	0.000	47.8	4212.2
$(\text{H}_2\text{O})_4$ II	C_i	-8279.081	2.844	-8276.237	-13.583	1.164	14.747	0.004	27.0	4215.0
$(\text{H}_2\text{O})_5$ I	C_s	-10348.981	3.579	-10345.402	-13.596	1.170	14.767	0.716	19.1	4213.6
$(\text{H}_2\text{O})_5$ II	C_s	-10348.906	3.580	-10345.326	-13.467	1.102	14.570	2.503	38.5	4224.1
$(\text{H}_2\text{O})_5$ III	C_s	-10348.864	3.589	-10345.275	-13.241	1.014	14.254	3.624	37.3	4218.1
$(\text{H}_2\text{O})_6$ I	C_3	-12418.846	4.309	-12414.537	-13.704	1.172	14.875	0.001	30.7	4209.5
$(\text{H}_2\text{O})_6$ II	C_s	-12418.812	4.327	-12414.485	-13.335	1.068	14.403	2.380	27.1	4214.7
$(\text{H}_2\text{O})_6$ III	C_s	-12418.772	4.321	-12414.450	-13.175	1.008	14.183	3.328	34.0	4217.5
$(\text{H}_2\text{O})_6$ IV	C_s	-12418.773	4.339	-12414.434	-13.375	1.083	14.459	1.940	41.4	4222.8
$(\text{H}_2\text{O})_6$ V	C_s	-12418.773	4.358	-12414.415	-13.244	1.017	14.261	2.826	54.5	4209.1
$(\text{H}_2\text{O})_6$ VI	C_2	-12418.713	4.307	-12414.406	-13.552	1.087	14.639	1.019	26.2	4224.0
$(\text{H}_2\text{O})_7$ I	C_s	-14488.684	5.056	-14483.629	-13.197	1.058	14.255	2.428	20.2	4213.9
$(\text{H}_2\text{O})_7$ II	C_s	-14488.683	5.054	-14483.629	-13.263	1.065	14.328	2.582	19.9	4214.9
$(\text{H}_2\text{O})_7$ III	C_s	-14488.694	5.103	-14483.591	-13.226	1.047	14.273	2.152	40.0	4209.9
$(\text{H}_2\text{O})_7$ IV	C_2	-14488.648	5.013	-14483.635	-13.566	1.159	14.725	0.104	15.6	4213.1
$(\text{H}_2\text{O})_7$ V	C_s	-14488.667	5.078	-14483.589	-13.041	1.035	14.076	2.883	25.9	4216.2
$(\text{H}_2\text{O})_8$ I	C_i	-16558.642	5.877	-16552.765	-13.296	1.003	14.299	0.004	59.5	4203.4
$(\text{H}_2\text{O})_8$ II	C_s	-16558.558	5.802	-16552.756	-13.559	1.109	14.667	0.575	24.4	4215.5
$(\text{H}_2\text{O})_8$ III	C_i	-16558.571	5.816	-16552.755	-13.436	1.139	14.575	0.000	18.6	4211.2
$(\text{H}_2\text{O})_8$ IV	C_2	-16558.450	5.722	-16552.727	-13.546	1.132	14.679	0.120	12.1	4212.1
$(\text{H}_2\text{O})_9$ I	C_2	-18628.480	6.596	-18621.884	-13.163	0.985	14.148	1.619	39.2	4216.8
$(\text{H}_2\text{O})_9$ II	C_2	-18628.407	6.516	-18621.891	-13.425	1.125	14.550	0.812	14.9	4217.5
$(\text{H}_2\text{O})_9$ III	C_s	-18628.364	6.553	-18621.812	-13.322	0.928	14.250	4.007	34.2	4219.0
$(\text{H}_2\text{O})_9$ IV	C_s	-18628.359	6.566	-18621.793	-13.183	0.962	14.146	4.567	18.2	4211.5
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ I	C_s	-20698.546	7.378	-20691.168	-13.217	1.028	14.245	2.504	54.1	4202.0
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ II	C_s	-20698.515	7.335	-20691.180	-13.346	1.109	14.455	2.395	38.9	4217.0
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ III	C_s	-20698.487	7.362	-20691.125	-13.460	1.086	14.546	2.423	27.8	4214.7
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ IV	C_s	-20698.351	7.304	-20691.047	-13.295	1.074	14.370	2.224	20.4	4216.0
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ V	C_s	-20698.297	7.308	-20690.989	-12.928	0.882	13.809	3.781	24.0	4218.8
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ VI	C_{16}	-20698.227	7.224	-20691.003	-13.411	1.123	14.534	0.865	12.8	4217.5
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ VII	C_{16}	-20698.260	7.321	-20690.939	-13.470	1.063	14.533	2.878	29.5	4225.4
$(\text{H}_2\text{O})_{11}$ I	C_s	-22768.295	8.093	-22760.202	-13.263	0.928	14.191	3.673	26.7	4219.0
$(\text{H}_2\text{O})_{11}$ II	C_s	-22768.163	8.069	-22760.094	-12.810	0.918	13.728	4.272	31.6	4216.4
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ I	C_i	-24838.388	8.870	-24829.518	-13.514	1.171	14.686	0.009	41.1	4200.1
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ II	S_4	-24838.355	8.869	-24829.486	-13.194	0.986	14.180	3.591	51.0	4202.8
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ III	S_4	-24838.352	8.901	-24829.451	-13.678	1.131	14.809	0.045	46.6	4202.1
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ IV	C_s	-24837.944	8.774	-24829.170	-12.574	0.889	13.463	5.731	25.6	4217.0
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ V	C_s	-24837.957	8.762	-24829.194	-13.227	0.886	14.112	6.346	24.4	4219.1

Tablo 3.2. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=13-30$) su kümelerinin HF/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ I	C_{16}	-26908.225	9.593	-26898.632	-13.167	1.031	14.198	2.409	26.1	4217.7
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ II	C_s	-26908.218	9.585	-26898.633	-13.385	1.135	14.520	0.775	26.2	4215.2
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ III	C_{16}	-26908.221	9.633	-26898.588	-13.396	1.088	14.485	1.948	35.9	4203.8
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ IV	C_{16}	-26907.920	9.547	-26898.373	-12.936	0.841	13.777	5.696	12.8	4217.7
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ I	C_s	-28978.185	10.363	-28967.821	-13.089	0.996	14.084	3.327	46.9	4200.0
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ II	C_s	-28978.227	10.399	-28967.828	-13.344	1.081	14.425	2.412	43.3	4201.6
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ III	C_s	-28978.055	10.328	-28967.727	-13.208	1.066	14.273	2.304	28.5	4199.1
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ IV	C_2	-28978.026	10.295	-28967.731	-13.296	1.122	14.418	1.483	21.9	4213.3
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ V	C_s	-28977.932	10.333	-28967.598	-12.969	0.824	13.793	6.578	24.4	4210.6
$(\text{H}_2\text{O})_{15}$ I	C_{16}	-31048.093	11.097	-31036.996	-13.320	1.066	14.386	2.231	33.2	4216.3
$(\text{H}_2\text{O})_{15}$ II	C_s	-31048.101	11.135	-31036.966	-13.235	0.921	14.155	4.188	44.8	4200.4
$(\text{H}_2\text{O})_{16}$ I	C_2	-33117.995	11.857	-33106.138	-13.018	0.980	13.998	4.286	43.7	4201.5
$(\text{H}_2\text{O})_{16}$ II	C_2	-33117.988	11.913	-33106.076	-13.709	1.111	14.821	0.010	34.6	4201.3
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ I	C_{16}	-35187.960	12.625	-35175.335	-13.242	1.083	14.325	2.024	31.5	4202.6
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ II	C_{16}	-35187.848	12.623	-35175.226	-13.232	1.060	14.292	2.999	36.2	4216.0
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ III	C_{16}	-35187.854	12.640	-35175.213	-13.479	1.076	14.554	2.502	36.2	4202.9
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ IV	C_{16}	-35187.865	12.630	-35175.235	-13.522	1.098	14.620	1.375	28.8	4216.8
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ I	C_{16}	-37257.881	13.371	-37244.510	-13.151	1.051	14.202	2.175	28.7	4203.1
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ II	C_2	-37257.877	13.416	-37244.460	-13.350	1.051	14.402	2.328	34.0	4202.3
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ III	C_i	-37257.865	13.371	-37244.493	-13.624	1.164	14.788	0.019	41.8	4198.0
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ I	C_{16}	-39327.860	14.147	-39313.714	-13.141	0.901	14.042	5.204	38.5	4202.1
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ II	C_{16}	-39327.804	14.145	-39313.659	-13.125	1.051	14.177	3.477	44.6	4200.2
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ III	C_1	-39327.728	14.121	-39313.607	-13.205	1.036	14.241	3.654	22.1	4201.3
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ IV	C_s	-39327.666	14.128	-39313.538	-13.201	0.915	14.115	4.558	23.4	4201.0
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ I	C_{16}	-41397.795	14.886	-41382.909	-13.378	1.108	14.486	0.209	26.8	4213.1
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ II	C_2	-41397.805	14.915	-41382.891	-13.614	1.113	14.726	0.272	38.5	4199.3
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ III	C_2	-41397.571	14.831	-41382.740	-12.982	0.996	13.978	3.985	40.1	4195.6
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ IV	C_s	-41397.621	14.896	-41382.725	-13.141	0.860	14.001	5.363	33.9	4201.9
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ V	C_2	-41397.644	14.923	-41382.721	-13.728	1.107	14.835	0.001	28.1	4201.2
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ I	C_1	-43467.732	15.644	-43452.088	-13.040	0.953	13.993	2.961	45.8	4200.0
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ II	C_{16}	-43467.462	15.632	-43451.831	-13.460	1.056	14.516	2.568	32.4	4199.1
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ III	C_s	-43467.398	15.568	-43451.830	-13.204	0.962	14.166	3.879	28.5	4198.0
$(\text{H}_2\text{O})_{22}$	C_s	-45537.402	16.352	-45521.050	-13.456	1.002	14.458	3.183	29.4	4202.5
$(\text{H}_2\text{O})_{23}$	C_s	-47607.342	17.109	-47590.233	-13.550	1.113	14.663	1.398	30.2	4199.7
$(\text{H}_2\text{O})_{24}$ I	C_3	-49677.378	17.885	-49659.493	-13.663	1.145	14.808	0.002	34.7	4197.9
$(\text{H}_2\text{O})_{24}$ II	C_2	-49677.283	17.931	-49659.352	-13.737	1.103	14.840	0.012	21.4	4200.8
$(\text{H}_2\text{O})_{25}$	C_s	-51747.201	18.679	-51728.522	-13.054	0.771	13.825	8.374	25.7	4201.0
$(\text{H}_2\text{O})_{26}$	C_{16}	-53816.849	19.294	-53797.555	-13.372	0.925	14.297	4.937	19.2	4201.8
$(\text{H}_2\text{O})_{27}$	C_{16}	-55886.879	20.062	-55866.817	-13.372	0.965	14.337	3.479	28.2	4198.1
$(\text{H}_2\text{O})_{28}$	C_s	-57956.792	20.826	-57935.967	-13.164	0.888	14.052	5.538	29.9	4197.9
$(\text{H}_2\text{O})_{29}$	C_s	-60026.853	21.623	-60005.230	-13.584	1.111	14.695	1.328	25.8	4199.4
$(\text{H}_2\text{O})_{30}$	C_3	-62096.889	22.399	-62074.491	-13.700	1.142	14.842	0.006	28.0	4197.4

Tablo 3.3. (H₂O)_n (n=1-12) su kümelerinin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
H ₂ O	C _{2v}	-2080.542	0.579	-2079.963	-8.788	-0.634	8.154	2.159	1602.7	3922.1
(H ₂ O) ₂	C _s	-4161.337	1.258	-4160.079	-7.994	-0.957	7.037	3.173	141.0	3915.3
(H ₂ O) ₃ I	C ₃	-6242.378	1.987	-6240.391	-8.654	-0.668	7.985	1.071	184.8	3894.5
(H ₂ O) ₃ II	C ₃	-6242.339	1.967	-6240.373	-8.618	-0.701	7.917	3.155	113.0	3900.8
(H ₂ O) ₄ I	S ₄	-8323.503	2.692	-8320.811	-8.775	-0.653	8.122	0.009	56.5	3886.3
(H ₂ O) ₄ II	C _i	-8323.458	2.682	-8320.776	-8.596	-0.690	7.906	0.003	42.4	3889.2
(H ₂ O) ₅ I	C _s	-10404.482	3.365	-10401.117	-8.575	-0.685	7.890	0.963	30.2	3890.5
(H ₂ O) ₅ II	C _s	-10404.379	3.372	-10401.007	-8.519	-0.762	7.757	2.263	44.0	3895.4
(H ₂ O) ₅ III	C _s	-10404.321	3.374	-10400.948	-8.218	-0.875	7.343	4.283	60.1	3898.1
(H ₂ O) ₆ I	S ₆	-12485.451	4.042	-12481.409	-8.682	-0.676	8.006	0.041	29.4	3891.9
(H ₂ O) ₆ II	C _s	-12485.434	4.074	-12481.360	-8.336	-0.819	7.518	2.516	31.1	3888.2
(H ₂ O) ₆ III	C _s	-12485.383	4.067	-12481.317	-8.210	-0.862	7.348	2.894	39.7	3898.9
(H ₂ O) ₆ IV	C _s	-12485.384	4.091	-12481.293	-8.437	-0.841	7.596	2.066	49.5	3896.8
(H ₂ O) ₆ V	C _s	-12485.387	4.106	-12481.281	-8.267	-0.916	7.350	2.782	70.5	3884.1
(H ₂ O) ₆ VI	C ₂	-12485.266	4.056	-12481.209	-8.536	-0.742	7.794	0.427	37.3	3898.9
(H ₂ O) ₇ I	C _s	-14566.424	4.752	-14561.672	-8.177	-0.836	7.341	2.711	20.4	3888.5
(H ₂ O) ₇ II	C _s	-14566.422	4.755	-14561.667	-8.261	-0.830	7.430	2.775	25.5	3888.3
(H ₂ O) ₇ III	C _s	-14566.457	4.811	-14561.646	-8.251	-0.888	7.363	1.893	51.8	3885.5
(H ₂ O) ₇ IV	C ₂	-14566.337	4.699	-14561.638	-8.545	-0.692	7.853	0.615	11.0	3892.9
(H ₂ O) ₇ V	C _s	-14566.408	4.775	-14561.633	-8.017	-0.928	7.089	4.503	34.9	3896.0
(H ₂ O) ₈ I	C _i	-16647.579	5.534	-16642.046	-8.312	-0.937	7.375	0.003	73.8	3879.7
(H ₂ O) ₈ II	C _s	-16647.441	5.465	-16641.976	-8.607	-0.757	7.850	0.305	31.4	3891.6
(H ₂ O) ₈ III	C _i	-16647.451	5.477	-16641.974	-8.449	-0.768	7.682	0.003	21.1	3885.2
(H ₂ O) ₈ IV	C ₂	-16647.235	5.381	-16641.854	-8.541	-0.748	7.793	0.949	11.5	3889.2
(H ₂ O) ₉ I	C ₂	-18728.539	6.215	-18722.324	-8.200	-0.965	7.234	1.710	49.5	3890.4
(H ₂ O) ₉ II	C ₂	-18728.316	6.102	-18722.214	-8.053	-0.861	7.191	2.730	7.9	3888.6
(H ₂ O) ₉ III	C _s	-18728.308	6.183	-18722.125	-8.323	-1.035	7.289	4.672	43.0	3892.7
(H ₂ O) ₉ IV	C _s	-18728.321	6.197	-18722.124	-8.190	-0.999	7.191	4.620	42.8	3883.3
(H ₂ O) ₁₀ I	C _s	-20809.784	6.942	-20802.842	-8.219	-0.913	7.305	2.645	66.2	3878.6
(H ₂ O) ₁₀ II	C ₂	-20809.709	6.909	-20802.800	-8.350	-0.827	7.523	2.456	44.8	3890.2
(H ₂ O) ₁₀ III	C _s	-20809.686	6.938	-20802.748	-8.510	-0.846	7.664	2.284	32.8	3891.4
(H ₂ O) ₁₀ IV	C _s	-20809.494	6.889	-20802.605	-8.333	-0.867	7.467	2.916	27.5	3890.4
(H ₂ O) ₁₀ V	C _s	-20809.450	6.884	-20802.567	-7.956	-0.391	7.565	3.723	36.5	3894.7
(H ₂ O) ₁₀ VI	C ₁₆	-20809.288	6.796	-20802.492	-8.408	-0.801	7.606	2.353	15.7	3894.7
(H ₂ O) ₁₀ VII	C ₁₆	-20809.387	6.897	-20802.490	-8.529	-0.861	7.668	2.111	35.5	3899.2
(H ₂ O) ₁₁ I	C _s	-22890.605	7.627	-22882.978	-8.298	-0.978	7.320	3.329	37.0	3891.5
(H ₂ O) ₁₁ II	C _s	-22890.455	7.594	-22882.861	-7.801	-1.091	6.709	5.640	38.2	3894.0
(H ₂ O) ₁₂ I	C _i	-24971.891	8.348	-24963.544	-8.543	-0.811	7.732	0.005	50.5	3876.0
(H ₂ O) ₁₂ II	S ₄	-24971.868	8.349	-24963.519	-8.178	-0.968	7.210	3.778	64.2	3880.8
(H ₂ O) ₁₂ III	S ₄	-24971.839	8.395	-24963.443	-8.727	-0.862	7.865	0.120	57.0	3876.7
(H ₂ O) ₁₂ IV	C ₁₆	-24971.302	8.256	-24963.045	-7.556	-1.107	6.449	6.572	26.4	3892.1
(H ₂ O) ₁₂ V	C _s	-24971.250	8.279	-24962.971	-8.232	-1.059	7.173	6.240	29.3	3892.0

Tablo 3.4. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=13-30$) su kümelerinin B3LYP/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ I	C_{16}	-27052.845	9.022	-27043.824	-8.162	-0.933	7.228	2.369	38.1	3893.6
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ II	C_s	-27052.825	9.020	-27043.805	-8.374	-0.834	7.540	0.989	32.6	3890.9
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ III	C_s	-27052.863	9.087	-27043.775	-8.397	-0.899	7.499	2.093	52.5	3880.4
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ IV	C_{16}	-27052.473	8.996	-27043.478	-7.979	-1.174	6.804	5.532	32.5	3889.5
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ I	C_s	-29133.978	9.739	-29124.239	-8.072	-0.979	7.093	3.405	57.4	3877.6
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ II	C_s	-29134.013	9.800	-29124.213	-8.365	-0.906	7.458	2.482	51.6	3879.2
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ III	C_s	-29133.763	9.718	-29124.045	-8.186	-0.894	7.292	2.465	35.1	3875.9
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ IV	C_2	-29133.724	9.686	-29124.038	-8.364	-0.823	7.541	1.336	27.2	3889.5
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ V	C_s	-29133.651	9.744	-29123.907	-7.954	-1.127	6.827	6.271	34.5	3883.1
$(\text{H}_2\text{O})_{15}$ I	C_{16}	-31215.017	10.453	-31204.564	-8.323	-0.879	7.444	2.382	41.0	3888.9
$(\text{H}_2\text{O})_{15}$ II	C_s	-31215.018	10.498	-31204.520	-8.214	-1.056	7.158	4.413	55.9	3876.1
$(\text{H}_2\text{O})_{16}$ I	C_2	-33296.075	11.144	-33284.931	-8.001	-1.010	6.991	4.338	54.2	3878.8
$(\text{H}_2\text{O})_{16}$ II	C_2	-33296.020	11.237	-33284.783	-8.760	-0.896	7.864	0.014	42.1	3875.7
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ I	C_{16}	-35377.176	11.884	-35365.292	-8.225	-0.918	7.307	2.167	38.8	3879.7
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ II	C_{16}	-35377.032	11.897	-35365.135	-8.253	-0.924	7.329	2.947	43.8	3897.3
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ III	C_{16}	-35377.035	11.921	-35365.115	-8.577	-0.939	7.638	2.576	43.5	3879.3
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ IV	C_s	-35377.009	11.914	-35365.095	-8.538	-0.891	7.647	1.545	33.2	3892.5
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ I	C_{16}	-37458.251	12.580	-37445.670	-8.141	-0.927	7.213	2.339	36.6	3879.2
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ II	C_2	-37458.223	12.643	-37445.580	-8.386	-0.943	7.443	2.371	40.4	3877.5
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ III	C_i	-37458.167	12.593	-37445.574	7.773	-0.877	7.773	0.005	52.1	3873.6
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ I	C_{16}	-39539.382	13.311	-39526.072	-8.125	-1.073	7.052	5.492	46.6	3879.9
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ II	C_{16}	-39539.305	13.324	-39525.981	-8.093	-0.943	7.149	3.704	56.0	3877.0
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ III	C_1	-39539.192	13.307	-39525.885	-8.205	-0.965	7.240	3.862	27.9	3879.1
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ IV	C_s	-39539.089	13.315	-39525.772	-8.180	-1.069	7.111	4.462	16.5	3878.3
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ I	C_{16}	-41620.467	14.006	-41606.461	-8.407	-0.882	7.525	0.334	32.6	3886.6
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ II	C_2	-41620.446	14.054	-41606.393	-8.656	-0.892	7.764	0.259	47.0	3874.8
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ III	C_s	-41620.200	13.933	-41606.266	-7.949	-1.015	6.935	4.396	49.1	3870.8
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ IV	C_s	-41620.275	14.051	-41606.224	-8.159	-1.144	7.015	6.242	41.6	3876.2
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ V	C_2	-41620.215	14.077	-41606.138	-8.795	-0.921	7.874	0.001	34.1	3876.4
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ I	C_{16}	-43701.533	14.728	-43686.804	-8.027	-0.999	7.028	2.997	57.2	3877.1
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ II	C_{16}	-43701.198	14.746	-43686.452	-8.590	-1.017	7.573	2.575	42.2	3874.2
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ III	C_s	-43701.016	14.664	-43686.353	-8.179	-1.025	7.153	4.142	35.5	3873.6
$(\text{H}_2\text{O})_{22}$	C_s	-45782.164	15.396	-45766.768	-8.556	-0.973	7.582	2.131	22.5	3878.5
$(\text{H}_2\text{O})_{23}$	C_s	-47863.286	16.116	-47847.170	-8.546	-0.977	7.570	1.487	37.2	3876.7
$(\text{H}_2\text{O})_{24}$ I	C_3	-49944.501	16.848	-49927.653	-8.692	-0.919	7.773	0.004	42.5	3873.3
$(\text{H}_2\text{O})_{24}$ II	C_2	-49944.394	16.920	-49927.473	-8.796	-0.939	7.857	0.002	25.9	3876.0
$(\text{H}_2\text{O})_{25}$	C_s	-52025.542	17.611	-52007.931	-8.091	-1.222	6.869	8.386	33.0	3875.8
$(\text{H}_2\text{O})_{26}$	C_{16}	-54106.102	18.166	-54087.936	-8.330	-1.065	7.265	5.080	16.8	3878.5
$(\text{H}_2\text{O})_{27}$	C_{16}	-56187.304	18.891	-56168.413	-8.352	-1.023	7.329	3.764	34.5	3874.9
$(\text{H}_2\text{O})_{28}$	C_s	-58268.343	19.619	-58248.724	-8.128	-1.119	7.010	5.934	37.2	3873.9
$(\text{H}_2\text{O})_{29}$	C_s	-60349.618	20.370	-60329.248	-8.573	-1.003	7.570	1.351	31.2	3875.4
$(\text{H}_2\text{O})_{30}$	C_i	-62430.831	21.103	-62409.728	-8.729	-0.949	7.780	0.006	34.3	3873.1

Tablo 3.5. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-12$) su kümelerinin PBE/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

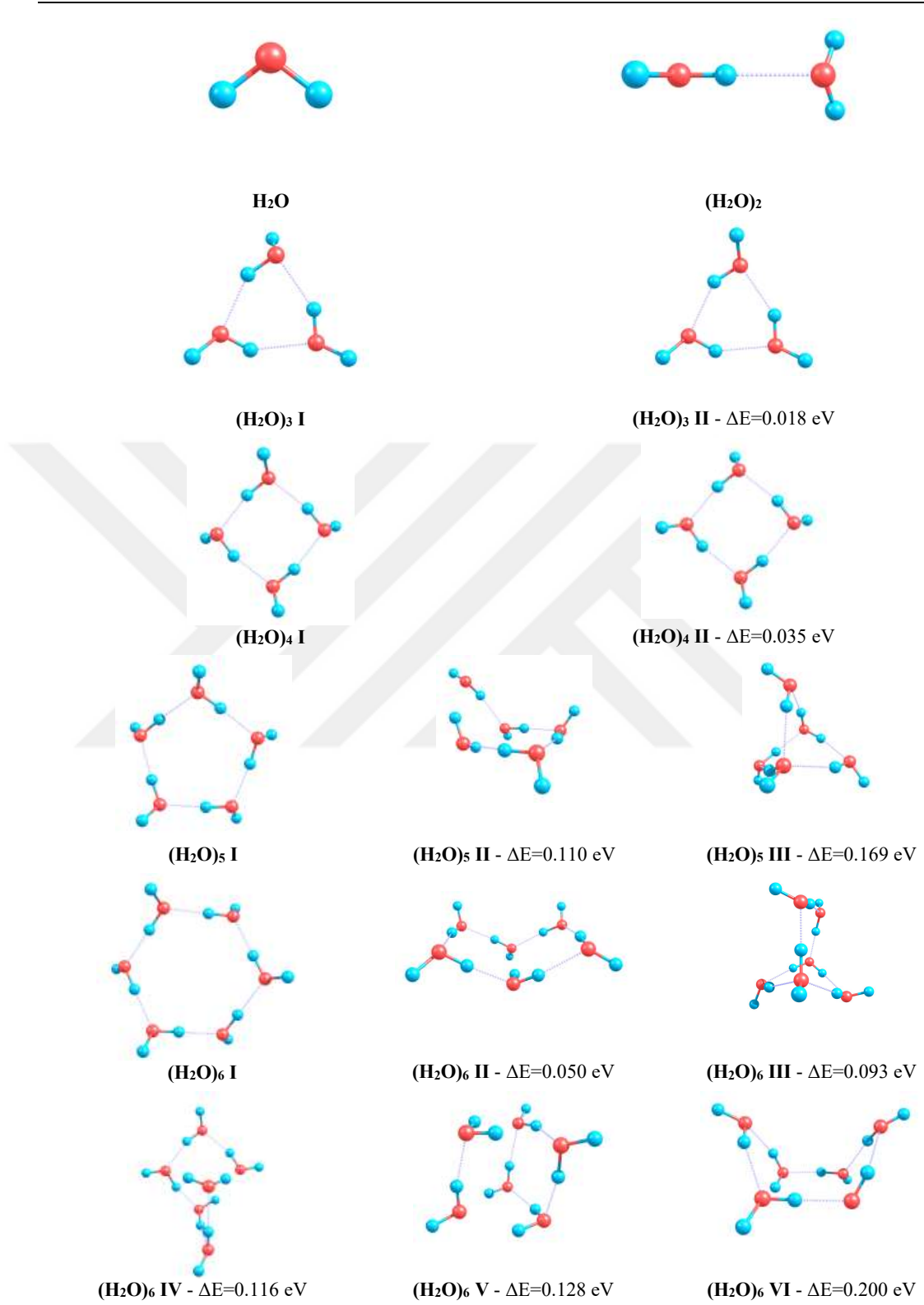
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
H_2O	C_{2v}	-2078.201	0.565	-2077.636	-7.181	-0.940	6.241	2.135	1568.0	3830.5
$(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-4156.680	1.230	-4155.449	-6.410	-1.319	5.091	3.020	146.5	3819.9
$(\text{H}_2\text{O})_3 \text{ I}$	C_3	-6235.441	1.945	-6233.496	-7.134	-1.052	6.081	1.191	199.1	3792.8
$(\text{H}_2\text{O})_3 \text{ II}$	C_3	-6235.396	1.933	-6233.463	-7.108	-1.112	5.997	3.573	182.4	3798.8
$(\text{H}_2\text{O})_4 \text{ I}$	C_2	-8314.291	2.630	-8311.661	-7.250	-1.034	6.216	0.008	58.9	3785.6
$(\text{H}_2\text{O})_4 \text{ II}$	C_i	-8314.241	2.623	-8311.619	-7.093	-1.080	6.013	0.003	47.8	3789.1
$(\text{H}_2\text{O})_5 \text{ I}$	C_s	-10392.974	3.286	-10389.688	-7.063	-1.080	5.983	1.079	28.0	3791.0
$(\text{H}_2\text{O})_5 \text{ II}$	C_s	-10392.872	3.294	-10389.578	-7.035	-1.161	5.874	2.307	46.5	3793.0
$(\text{H}_2\text{O})_5 \text{ III}$	C_s	-10392.820	3.297	-10389.524	-6.752	-1.276	5.475	4.282	63.0	3797.2
$(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ I}$	S_6	-12471.641	3.943	-12467.698	-7.152	-1.073	6.079	0.001	27.0	3788.1
$(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ II}$	C_s	-12471.639	3.977	-12467.662	-6.800	-1.231	5.569	2.575	36.9	3789.4
$(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ III}$	C_s	-12471.603	3.975	-12467.628	-6.740	-1.271	5.470	2.823	46.4	3795.8
$(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ IV}$	C_s	-12471.607	3.989	-12467.618	-6.956	-1.257	5.699	2.101	52.9	3793.8
$(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ V}$	C_s	-12471.618	4.005	-12467.613	-6.793	-1.316	5.477	2.703	76.2	3785.5
$(\text{H}_2\text{O})_6 \text{ VI}$	C_2	-12471.464	3.960	-12467.504	-7.054	-1.150	5.904	0.716	37.8	3794.5
$(\text{H}_2\text{O})_7 \text{ I}$	C_s	-14550.343	4.635	-14545.707	-6.696	-1.263	5.433	2.827	24.2	3789.8
$(\text{H}_2\text{O})_7 \text{ II}$	C_s	-14550.342	4.638	-14545.703	-6.777	-1.245	5.532	2.822	27.0	3788.3
$(\text{H}_2\text{O})_7 \text{ III}$	C_s	-14550.411	4.688	-14545.723	-6.788	-1.297	5.491	1.698	51.0	3786.8
$(\text{H}_2\text{O})_7 \text{ IV}$	C_s	-14550.215	4.595	-14545.620	-7.033	-1.121	5.912	0.865	22.0	3795.8
$(\text{H}_2\text{O})_7 \text{ V}$	C_s	-14550.347	4.658	-14545.689	-6.567	-1.357	5.210	4.551	37.9	3793.6
$(\text{H}_2\text{O})_8 \text{ I}$	C_i	-16629.276	5.387	-16623.889	-6.836	-1.342	5.493	0.008	78.7	3782.0
$(\text{H}_2\text{O})_8 \text{ II}$	C_s	-16629.082	5.328	-16623.753	-7.116	-1.177	5.939	0.191	32.8	3792.1
$(\text{H}_2\text{O})_8 \text{ III}$	C_i	-16629.093	5.341	-16623.752	-6.964	-1.190	5.774	0.000	22.4	3784.2
$(\text{H}_2\text{O})_8 \text{ IV}$	C_s	-16628.798	5.244	-16623.555	-6.991	-1.210	5.781	0.745	10.0	3793.5
$(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ I}$	C_s	-18707.950	6.047	-18701.902	-6.733	-1.382	5.351	1.719	52.4	3790.2
$(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ II}$	C_{16}	-18707.637	5.956	-18701.681	-6.579	-1.302	5.277	2.905	10.5	3790.0
$(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ III}$	C_s	-18707.663	6.030	-18701.633	-6.842	-1.456	5.386	4.921	46.2	3789.7
$(\text{H}_2\text{O})_9 \text{ IV}$	C_s	-18707.691	6.040	-18701.650	-6.716	-1.418	5.299	4.549	45.1	3785.5
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ I}$	C_s	-20786.926	6.752	-20780.174	-6.739	-1.333	5.407	2.687	70.7	3780.9
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ II}$	C_2	-20786.830	6.730	-20780.100	-6.868	-1.256	5.612	2.496	52.6	3786.9
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ III}$	C_s	-20786.803	6.753	-20780.049	-7.041	-1.266	5.776	2.155	33.3	3791.6
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ IV}$	C_s	-20786.598	6.712	-20779.886	-6.860	-1.298	5.562	3.145	24.2	3788.8
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ V}$	C_s	-20786.589	6.695	-20779.894	-6.514	-1.484	5.030	3.558	31.7	3795.5
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ VI}$	C_{16}	-20786.320	6.634	-20779.686	-6.912	-1.248	5.663	2.743	18.4	3794.2
$(\text{H}_2\text{O})_{10} \text{ VII}$	C_{16}	-20786.475	6.725	-20779.749	-7.062	-1.291	5.771	1.801	37.6	3799.8
$(\text{H}_2\text{O})_{11} \text{ I}$	C_s	-22865.437	7.424	-22858.013	-6.838	-1.399	5.439	3.058	30.8	3789.2
$(\text{H}_2\text{O})_{11} \text{ II}$	C_s	-22865.297	7.388	-22857.909	-6.350	-1.530	4.819	5.604	36.6	3793.0
$(\text{H}_2\text{O})_{12} \text{ I}$	C_i	-24944.463	8.115	-24936.348	-7.067	-1.245	5.822	0.003	53.3	3777.1
$(\text{H}_2\text{O})_{12} \text{ II}$	S_4	-24944.458	8.116	-24936.341	-6.692	-1.393	5.299	3.818	68.6	3783.0
$(\text{H}_2\text{O})_{12} \text{ III}$	S_4	-24944.427	8.171	-24936.256	-7.262	-1.292	5.970	0.005	60.2	3776.7
$(\text{H}_2\text{O})_{12} \text{ IV}$	C_{16}	-24943.853	8.038	-24935.815	-6.134	-1.551	4.584	6.441	30.8	3792.4
$(\text{H}_2\text{O})_{12} \text{ V}$	C_s	-24943.745	8.077	-24935.668	-6.756	-1.489	5.267	6.101	30.0	3790.3

Tablo 3.6. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=13-30$) su kümelerinin PBE/6-311++G(d,p) yöntemiyle hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ I	C_{16}	-27023.143	8.774	-27014.369	-6.684	-1.370	5.315	2.337	38.8	3789.8
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ II	C_s	-27023.101	8.773	-27014.328	-6.891	-1.289	5.602	1.100	30.3	3787.4
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ III	C_s	-27023.181	8.843	-27014.338	-6.906	-1.334	5.572	2.075	56.3	3782.2
$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ IV	C_{16}	-27022.754	8.758	-27013.996	-6.516	-1.613	4.903	5.370	35.2	3788.8
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ I	C_s	-29102.015	9.465	-29092.550	-6.597	-1.410	5.187	3.342	61.0	3778.6
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ II	C_s	-29102.044	9.532	-29092.512	-6.885	-1.338	5.547	2.468	53.5	3781.5
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ III	C_s	-29101.741	9.449	-29092.291	-6.698	-1.333	5.365	2.499	37.2	3778.9
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ IV	C_2	-29101.694	9.427	-29092.267	-6.908	-1.276	5.632	1.244	31.4	3789.4
$(\text{H}_2\text{O})_{14}$ V	C_s	-29101.666	9.482	-29092.184	-6.467	-1.554	4.914	6.056	32.6	3783.9
$(\text{H}_2\text{O})_{15}$ I	C_{16}	-31180.757	10.165	-31170.591	-6.852	-1.318	5.534	2.435	44.3	3784.7
$(\text{H}_2\text{O})_{15}$ II	C_s	-31180.775	10.212	-31170.563	-6.733	-1.483	5.250	4.437	58.4	3777.4
$(\text{H}_2\text{O})_{16}$ I	C_2	-33259.566	10.824	-33248.741	-6.543	-1.445	5.098	4.204	58.0	3779.6
$(\text{H}_2\text{O})_{16}$ II	C_2	-33259.493	10.935	-33248.557	-7.298	-1.337	5.960	0.016	43.3	3777.1
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ I	C_{16}	-35338.385	11.551	-35326.834	-6.741	-1.360	5.381	2.210	41.0	3781.2
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ II	C_{16}	-35338.232	11.569	-35326.663	-6.784	-1.357	5.427	2.863	45.9	3801.3
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ III	C_{16}	-35338.247	11.595	-35326.652	-7.117	-1.386	5.731	2.570	44.5	3780.6
$(\text{H}_2\text{O})_{17}$ IV	C_{16}	-35338.192	11.596	-35326.596	-7.049	-1.336	5.713	1.590	38.0	3787.3
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ I	C_{16}	-37417.188	12.223	-37404.965	-6.654	-1.371	5.283	2.420	38.6	3780.9
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ II	C_2	-37417.151	12.294	-37404.857	-6.932	-1.380	5.551	2.344	40.9	3780.7
$(\text{H}_2\text{O})_{18}$ III	C_i	-37417.067	12.241	-37404.826	-7.164	-1.330	5.834	0.002	54.9	3775.0
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ I	C_{16}	-39496.041	12.935	-39483.106	-6.631	-1.510	5.121	5.482	49.0	3781.9
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ II	C_{16}	-39496.001	12.954	-39483.047	-6.604	-1.392	5.212	3.769	59.1	3778.1
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ III	C_1	-39495.843	12.943	-39482.901	-6.730	-1.414	5.316	3.949	16.2	3782.2
$(\text{H}_2\text{O})_{19}$ IV	C_s	-39495.712	12.944	-39482.769	-6.704	-1.564	5.140	4.876	21.2	3779.0
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ I	C_{16}	-41574.860	13.611	-41561.249	-6.940	-1.329	5.611	0.487	34.2	3784.7
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ II	C_2	-41574.830	13.663	-41561.166	-7.186	-1.336	5.850	0.283	49.0	3776.0
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ III	C_s	-41574.578	13.533	-41561.044	-6.463	-1.476	4.987	4.519	52.0	3771.6
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ IV	C_s	-41574.635	13.662	-41560.973	-6.658	-1.583	5.076	6.371	43.1	3777.4
$(\text{H}_2\text{O})_{20}$ V	C_2	-41574.575	13.692	-41560.883	-7.323	-1.372	5.951	0.001	34.3	3777.3
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ I	C_1	-43653.686	14.319	-43639.367	-6.551	-1.436	5.115	2.945	61.3	3779.2
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ II	C_1	-43653.334	14.346	-43638.988	-7.134	-1.479	5.655	2.498	44.3	3775.8
$(\text{H}_2\text{O})_{21}$ III	C_s	-43653.032	14.262	-43638.770	-6.700	-1.475	5.225	4.183	36.8	3775.3
$(\text{H}_2\text{O})_{22}$	C_s	-45731.977	14.971	-45717.005	-7.103	-1.440	5.663	1.981	25.7	3779.2
$(\text{H}_2\text{O})_{23}$	C_s	-47810.803	15.667	-47795.136	-7.056	-1.448	5.609	1.340	37.8	3777.5
$(\text{H}_2\text{O})_{24}$ I	C_3	-49889.742	16.374	-49873.367	-7.209	-1.384	5.825	0.005	44.1	3774.8
$(\text{H}_2\text{O})_{24}$ II	C_2	-49889.640	16.458	-49873.182	-7.335	-1.397	5.938	0.002	26.5	3776.8
$(\text{H}_2\text{O})_{25}$	C_s	-51968.536	17.128	-51951.408	-6.596	-1.663	4.933	8.490	34.0	3777.2
$(\text{H}_2\text{O})_{26}$	C_1	-54046.783	17.662	-54029.121	-6.747	-1.473	5.274	4.330	30.3	3776.9
$(\text{H}_2\text{O})_{27}$	C_{16}	-56125.660	18.366	-56107.294	-6.841	-1.486	5.354	3.939	34.9	3777.9
$(\text{H}_2\text{O})_{28}$	C_s	-58204.410	19.078	-58185.333	-6.645	-1.574	5.071	6.000	39.0	3775.3
$(\text{H}_2\text{O})_{29}$	C_s	-60283.469	19.799	-60263.671	-7.082	-1.483	5.600	1.305	30.6	3777.0
$(\text{H}_2\text{O})_{30}$	C_i	-62362.410	20.509	-62341.902	-7.247	-1.423	5.824	0.004	35.4	3774.3

(H₂O)₃ su kümesinde hidrojenlerin yukarı-aşağı-yukarı (I) ve yukarı-yukarı-yukarı (II) olmasına göre C₃ simetrlili iki halka geometri elde edilmiştir. Enerji farkı 0.018 eV 'tur. Bu geometri daha önceki çalışmalarda ele alınmıştır [66,67,91-94]. (H₂O)₄ su kümeleri hidrojenlerin yukarı-aşağı-yukarı-aşağı (I) ve yukarı-yukarı-aşağı-aşağı (II) olmak üzere iki tane en kararlı halka yapıya ulaşılmıştır. Bu iki yapı arasındaki enerji farkı 0.035 eV 'tur. (H₂O)₄ I geometrisi önceki çalışmalarda yer almaktadır [68,82-86]. (H₂O)₅ I su kümelerinin en kararlı geometrisi C_s simetrlili halka yapıdır. Daha sonra zarf geometrisine sahip C_s simetrlili (H₂O)₅ II yapısı gelmektedir ve enerji farkı 0.169 eV 'tur. Üçüncü olarak C_s simetrlili (H₂O)₅ III pervane geometrisi yer almaktadır. En kararlı halka geometriye göre enerji farkı 0.169 eV 'tur. Daha önce yapılan çalışmalarda (H₂O)₅ I geometrisine [69,82-86,99], (H₂O)₅ II geometrisine [99] ve (H₂O)₅ III geometrisine [98,99] rastlanmıştır. Altılı su kümeleri içerisinde S₆ nokta grubuna sahip (H₂O)₆ I halka yapı en kararlı geometridir. Sonraki en kararlı yapı C_s simetrisine sahip (H₂O)₆ II kitap şeklindeki yapı geometrisi gelmektedir ve enerji farkı 0.050 eV 'tur. Üçüncü sırada C_s nokta grubuna sahip (H₂O)₆ III çanta yapı vardır ve enerji farkı 0.093 eV 'tur. Dördüncüsü C_s simetrlili (H₂O)₆ IV kafes yapı yer alır ve en kararlı yapı ile enerji farkı 0.116 eV 'tur. Beşinci izomer C_s simetrlili (H₂O)₆ V üçgen prizma yapı gelmektedir. Enerji farkı 0.128 eV 'tur. Son izomer C₂ nokta grubuna sahip (H₂O)₆ VI bot yapı yer alır ve enerji farkı 0.200 eV 'tur. Bu yapılara daha önce yapılan çalışmalarda (H₂O)₆ I geometrisi [70,74,100,104,105], (H₂O)₆ II geometrisi [70,100-104,106], (H₂O)₆ III geometrisi [100,102-106], (H₂O)₆ IV geometrisi [70,71,74,100-104,106], (H₂O)₆ V geometrisi [70,101-105], (H₂O)₆ VI geometrisi [70,102,103,105] yer almaktadır. (H₂O)_n n=3-6 kümelerinde en kararlı yapılar halka geometrisine sahip yapılardır. Ayrıca (H₂O)₅ 'ten itibaren üç boyutlu yapılar elde edilmeye başlanmıştır.

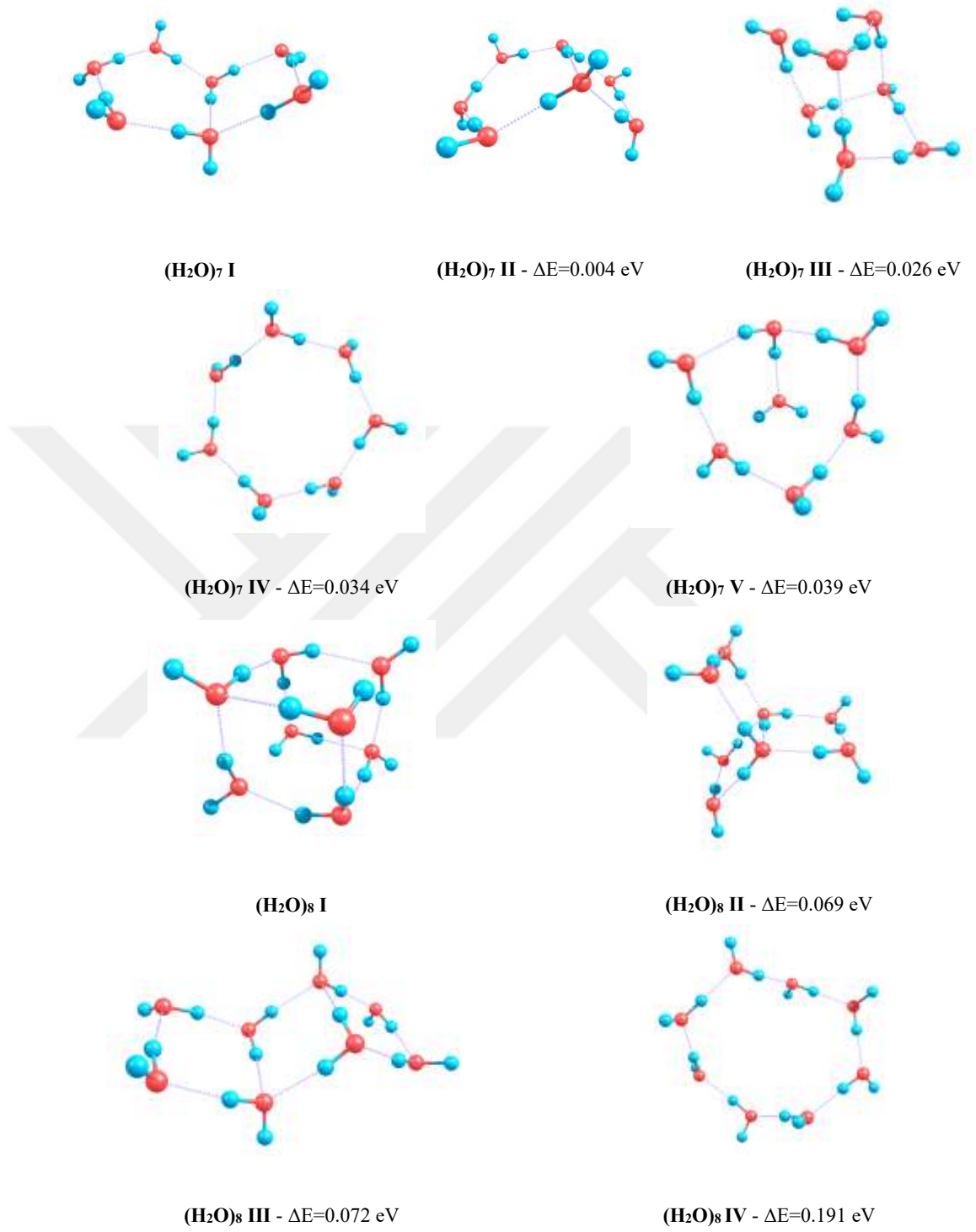
Şekil 3.2 'de (H₂O)₇ ve (H₂O)₈ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları yer almaktadır. Yedili su kümelerinden en kararlısı C_s simetrisine sahip (H₂O)₇ I kitap geometrisidir. İkinci sırada C_s simetrlili (H₂O)₇ II kitap geometrisi yer alır ve enerji farkı 0.004 eV 'tur. Üçüncüsü C_s nokta grubuna sahip olan (H₂O)₇ III prizma geometrisidir ve enerji farkı 0.026 eV 'tur. Dördüncüsü C₂ nokta gruplu (H₂O)₇ IV halka geometrisine sahip yapıdır ve 0.034 eV enerji farkı vardır. Beşinci geometri olan C_s simetrlili (H₂O)₇ V prizma yapısıdır. Enerji farkı 0.039 eV 'tur.



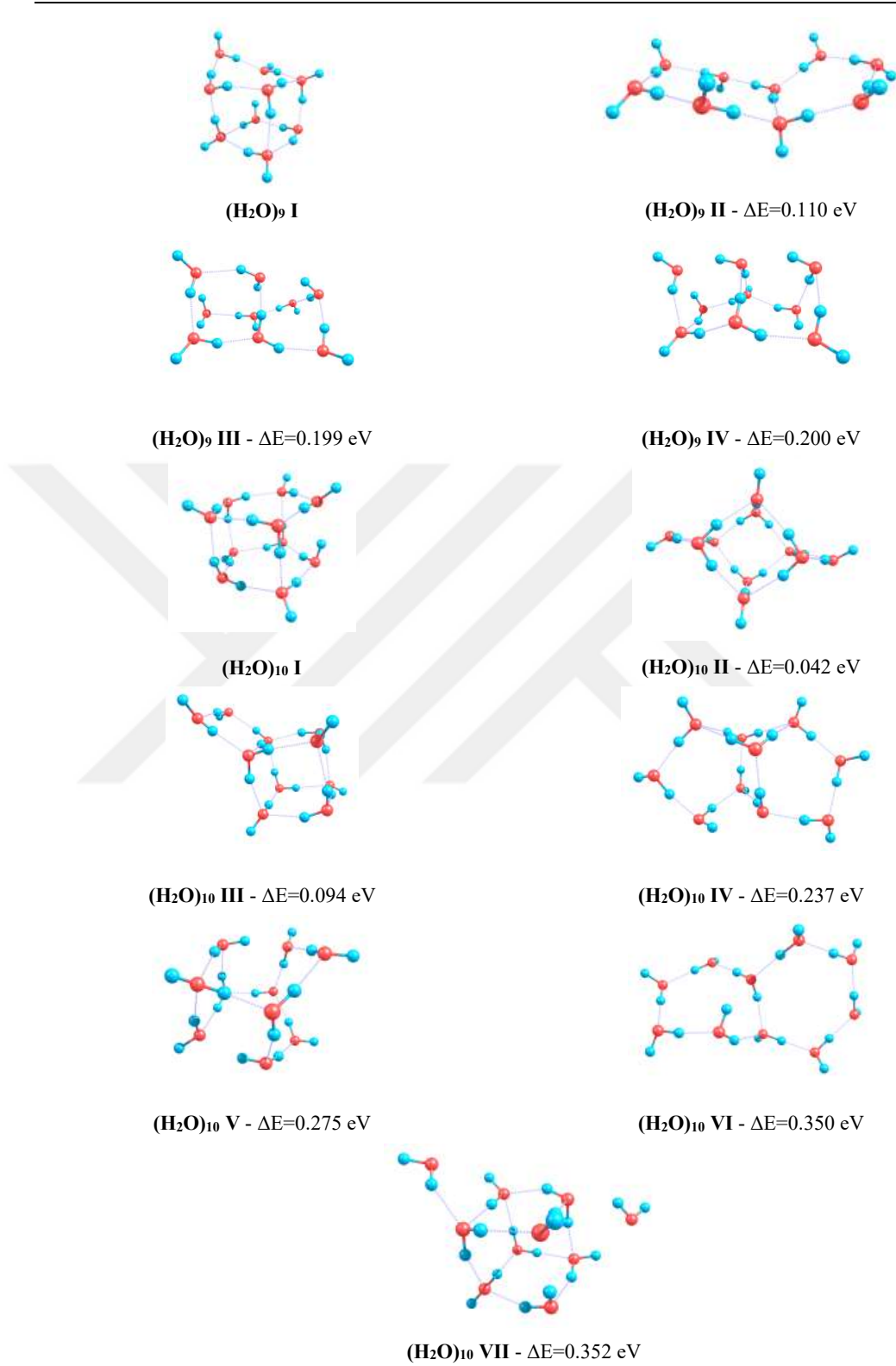
Şekil 3.1. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.

(H₂O)₇ geometrileri daha önce rapor edilmiştir [77,107,108]. Sekizli su kümelerinin en kararlı geometrisi C_i simetrlili (H₂O)₈ I kübik yapıdır. İkincisi C_s simetrisine sahip (H₂O)₈ II bisiklik geometridir ve enerji farkı 0.069 eV 'tur. Üçüncüsü C_i simetrlili (H₂O)₈ III düzlemsel yapıdır ve 0.072 eV enerji farkına sahiptir. Dördüncü yapı C₂ simetrisine sahip (H₂O)₈ IV halka geometridir ve enerji farkı 0.191 eV 'tur. Önceki çalışmalarda (H₂O)₈ I geometrisine [73,109,110,112,113,116], (H₂O)₈ II geometrisine [110,112], (H₂O)₈ III geometrisine [110] ve (H₂O)₈ IV geometrisine [109] rastlanmıştır.

(H₂O)₉ ve (H₂O)₁₀ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları Şekil 3.3 'te yer almaktadır. Dokuzlu su kümelerinin en kararlı geometrisi dörtlü halka yapı ve beşli halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan C₂ simetrlili (H₂O)₉ I kübik yapı elde edilmiştir. İkinci sırada beşli ve altılı halka yapıların birleşmesiyle oluşan C₂ simetri grubuna sahip (H₂O)₉ II kitap geometrisi gelmektedir ve birinci yapı ile enerji farkı 0.110 eV 'tur. Üçüncü ve dördüncü sırada üç katlı üçlü halka su kümelerinin oluşturduğu C_s simetrilerine sahip (H₂O)₉ III prizma ve (H₂O)₉ IV prizma geometriler gelmektedir. Bu iki yapı arasındaki fark (H₂O)₉ III geometrisinin üçüncü halkasındaki hidrojen konum ve yöneliminin (H₂O)₉ IV geometrisinde ikinci halkada oluşmasından kaynaklanmaktadır. Enerji farkları sırasıyla 0.199 eV ve 0.200 eV elde edilmiştir ki bu iki yapıda hidrojenlerin yöneliminden dolayı 0.001 eV 'luk enerji farkı oluşmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda (H₂O)₉ I geometrisine [111-115], (H₂O)₉ II geometrisine [111] ve (H₂O)₉ III geometrisine [111,112] rastlanmıştır. Onlu su kümesinin en düşük enerjili en kararlı yapısı çift katlı beşgen halka yapıdan oluşan C_s nokta grubuna sahip (H₂O)₁₀ I beşgen prizma geometrisidir. İkinci olarak C₂ simetrisine sahip (H₂O)₁₀ II kübik yapı gelmektedir ve en kararlı yapı ile 0.042 eV'luk enerji farkı vardır. Üçüncüsü 0.094 eV enerji farkına sahip olan C_s simetrlili (H₂O)₁₀ III kübik geometridir. C_s simetrlili dördüncü yapı olan (H₂O)₁₀ IV kafes yapının enerji farkı 0.237 eV 'tur. Beşinci sırada C_s simetrlili (H₂O)₁₀ V prizma yapı vardır ve enerji farkı 0.275 eV 'tur. Altıncısı 0.350 eV enerji farkına sahip olan C₁₆ nokta gruplu (H₂O)₁₀ VI kitap geometrisi yer alır. Yedinci ve son geometri C₁₆ nokta grubuna sahip ve 0.352 eV enerji farkı olan (H₂O)₁₀ VII kübik yapı karşımıza çıkmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda (H₂O)₁₀ I [112-115], (H₂O)₁₀ III [112] ve (H₂O)₁₀ IV geometrisi [112] yer almaktadır.



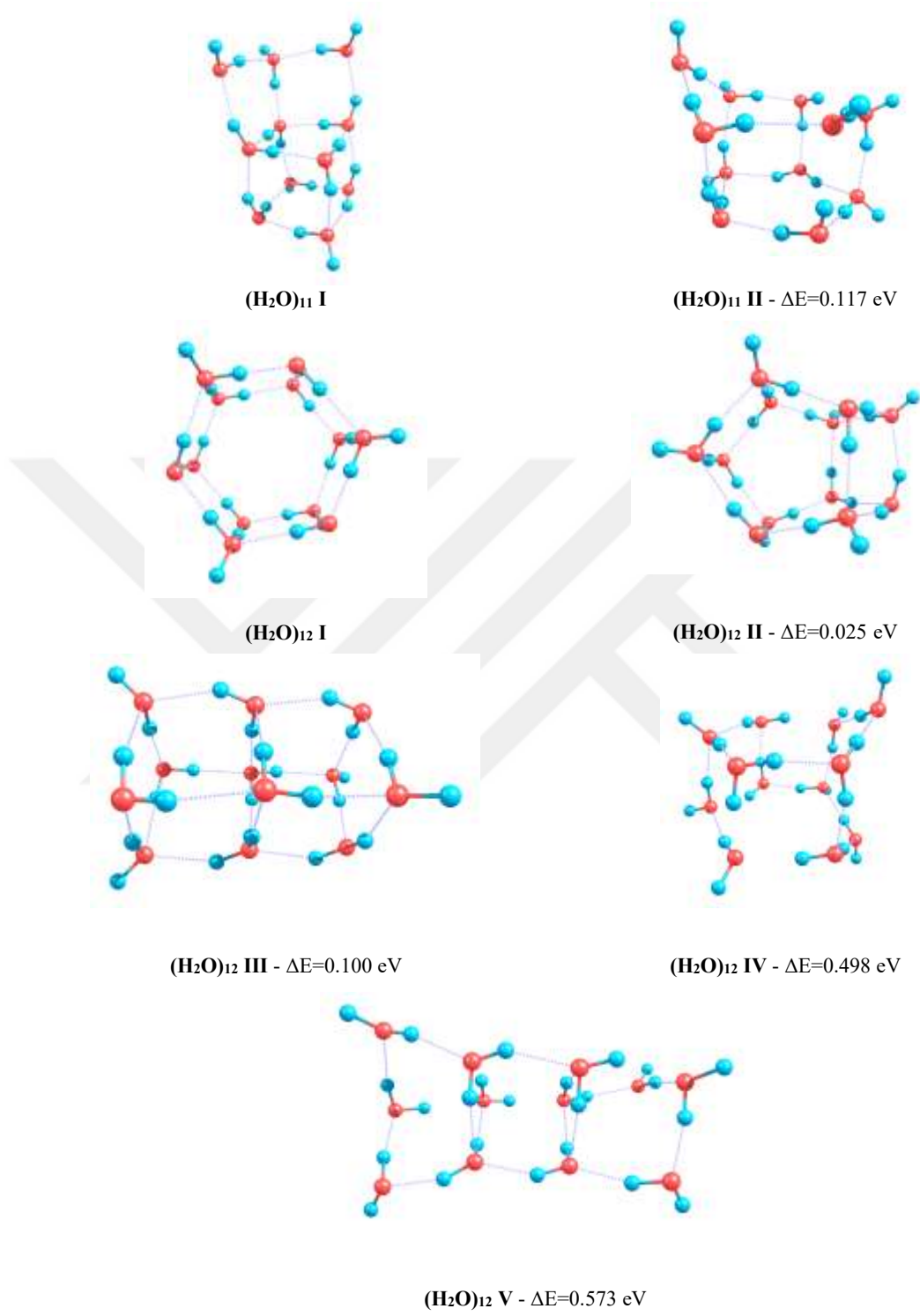
Şekil 3.2. (H₂O)_n (n=7,8) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.



Şekil 3.3. (H₂O)_n (n=9,10) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.

Şekil 3.4 'te $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları yer almaktadır. C_s simetrikli iki dördü halka yapı ve bir üçlü yapının oluşturduğu $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ I prizma geometrisi en kararlı yapıdır. Diğerleri ise C_s simetrikli beşli halka yapı ve altılı halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ II prizma geometrisi yer alır. Enerji farkı 0.117 eV 'tur. Önceki çalışmalarda $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ I [112] geometrisinden ziyade $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ II [112-115] geometrine rastlanmıştır. On ikili su kümelerinden elde edilen en düşük enerjili geometri C_i simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ I altıgen prizma yapısıdır. İkincisi ise S_4 simetrisine sahip beşgen prizmaya iki su molekülünün eklenmesi ile oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ II kafes geometrisidir ve 0.025 eV enerji farkı vardır. Üçüncü sırada S_4 simetrikli üç katmanlı dördü halka su kümesi yapısından meydana gelen $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ III kaynaşmış küp geometrisi yer almaktadır. En düşük enerjili geometri ile arasındaki enerji farkı 0.100 eV 'tur. Dördüncü geometri C_{16} nokta grubuna sahip $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ IV altıgen prizma yapısı en kararlı yapı geometrisine benzer fakat hidrojen atomlarının konum ve yöneliminden dolayı 0.498 eV 'luk enerji farkı oluşur. Beşinci son geometri olan C_s nokta gruplu $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ V yapısı dört katlı üçlü halka su kümesinden meydana gelmiştir ve 0.573 eV 'luk enerji farkına sahiptir. Önceki çalışmalarda $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ I [112,116,119], $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ II [112,119], $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ III [112-116,118,119] geometrilerine rastlanmıştır.

$(\text{H}_2\text{O})_{13}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları Şekil 3.5 'te gösterilmiştir. En kararlı geometri C_{16} nokta grubuna sahip $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ I kafes yapısıdır. İkincisi altılı halka yapı ve yedili halka yapının oluşturduğu C_s nokta gruplu $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ II altıgen prizma yapısıdır. Enerji farkı 0.019 eV 'tur. Üçüncüsü ise $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ III geometrisinin ikinci halkasına bir su molekülü eklenmesi ile oluşan C_s nokta gruplu $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ III yapısı yer almaktadır ve 0.048 eV enerji farkına sahiptir. Dördüncüsü C_{16} nokta grubuna sahip olan iki katlı beşli halka yapı üzerine üçlü halka yapının eklenmesi oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ IV yapısıdır. En kararlı geometri ile arasındaki enerji farkı 0.346 eV 'tur. Önceki çalışmalarda $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ I [114], $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ III [113-115] ve $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ IV [112] geometrilerine rastlanmıştır. On dördü su kümelerinden beş tane izomer elde edilmiştir. Bu yapıların arasında en düşük enerjili kararlı yapı C_s simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ I kafes yapısıdır. İkinci sırada küp ve beşgen prizmanın kaynaşmasıyla oluşan C_s simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{14}$ II geometrisi yer alır ve 0.026 eV enerji farkı oluşur.

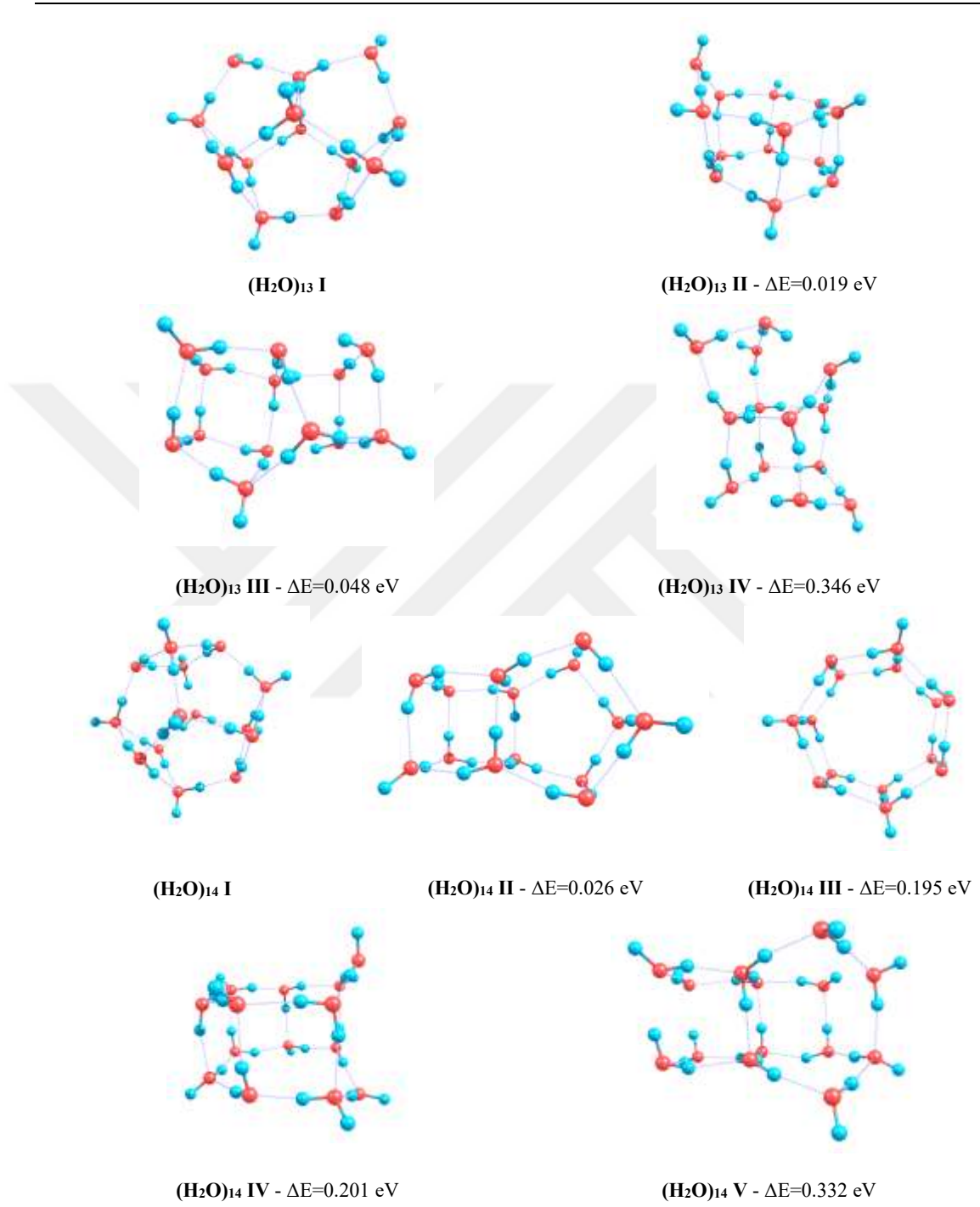


Şekil 3.4. (H₂O)_n (n=11,12) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.

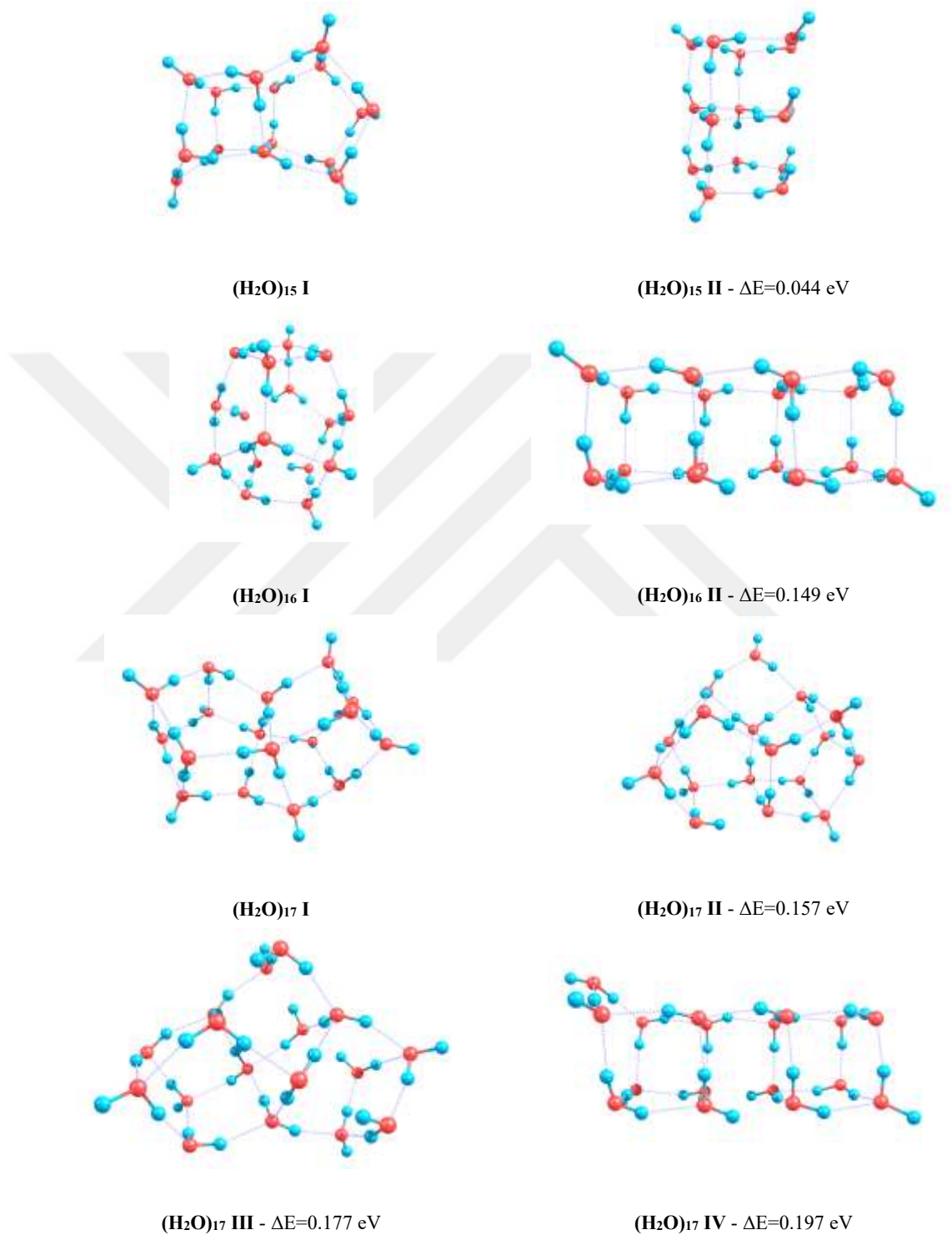
Üçüncüsü iki tane yedili halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan C_s simetrlili $(H_2O)_{14}$ III yedigen prizma geometrisidir. Enerji farkı 0.195 eV 'tur. Dördüncü sırada $(H_2O)_{14}$ III geometrisinde su moleküllerinin konum ve yöneliminden dolayı oluşan C_2 simetrlili $(H_2O)_{14}$ IV yedigen prizma yer alır ve enerji farkı 0.201 eV 'tur. $(H_2O)_{14}$ III ve $(H_2O)_{14}$ IV arasında 0.006 eV kadar enerji farkı vardır. On dörtlü su kümeleri arasındaki son kararlı geometri C_2 simetrlili $(H_2O)_{14}$ II yapısına benzeyen fakat hidrojenlerin konum ve yönelimine bağlı olarak değişen C_s simetrlili $(H_2O)_{14}$ V geometrisi yer alır ve enerji farkı 0.332 eV 'tur. $(H_2O)_{14}$ II ve $(H_2O)_{14}$ V arasındaki enerji farkı 0.306 eV kadardır. Önceki çalışmalarda $(H_2O)_{14}$ I [114] ve $(H_2O)_{14}$ II [112-115] geometrileri incelenmiştir.

Şekil 3.6 'da $(H_2O)_{15}$, $(H_2O)_{16}$ ve $(H_2O)_{17}$ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları bulunmaktadır. On beşli su kümelerinin en düşük enerjiye sahip geometrisi C_{16} simetrlili $(H_2O)_{15}$ I kaynaşmış prizmalar yapısıdır. İkinci sırada ise üç katlı beşli halka yapıdan meydana gelen nanotüp şeklindeki C_s simetrlili $(H_2O)_{15}$ II kaynaşmış beşgen prizma yapı gelir ve enerji farkı 0.044 eV 'tur. $(H_2O)_{15}$ I [114] ve $(H_2O)_{15}$ II [112-115] yapıları daha önceden incelenmiştir. On altılı su kümesinin en düşük enerjili yapısı C_2 simetrisine sahip $(H_2O)_{16}$ I kafes yapısıdır. İkincisi ise dört tane dörtlü halka yapıdan oluşan C_2 simetrlili $(H_2O)_{16}$ II kaynaşmış küp geometrisi yer alır. En kararlı yapı ile arasında 0.149 eV enerji farkı vardır. Daha önceki çalışmalarda $(H_2O)_{16}$ I [114] ve $(H_2O)_{16}$ II [112-114] geometrilerine rastlanmıştır. On yedili su kümelerinden en düşük enerjiye sahip olan C_{16} nokta grubuna sahip olan $(H_2O)_{17}$ I kafes yapısıdır. İkinci sırada C_{16} nokta gruplu $(H_2O)_{17}$ II kaynaşmış prizma yapı gelmektedir ve enerji farkı 0.157 eV 'tur. Üçüncüsü de yine C_{16} nokta grubuna sahip olan $(H_2O)_{17}$ III kafes yapı yer alır ve 0.177 eV 'luk bir enerji farkı mevcuttur. Dördüncüsü $(H_2O)_{16}$ II geometrisine bir su kümesi eklenmesiyle oluşan C_s simetrlili $(H_2O)_{17}$ IV çok katlı dikdörtgenler prizması geometrisidir. Enerji farkı 0.197 eV 'tur. Daha önce yapılan çalışmalarda $(H_2O)_{17}$ I [114] ve $(H_2O)_{17}$ IV [112] geometrisine rastlanmıştır.

$(H_2O)_{18}$ ve $(H_2O)_{19}$ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları Şekil 3.7 'de verilmiştir. On sekizli su kümesinin en düşük enerjili geometrisi, $(H_2O)_{10}$ I ve $(H_2O)_{12}$ II geometrisinin kaynaşmasıyla meydana gelen C_{16} simetrisine sahip $(H_2O)_{18}$ I kaynaşmış prizma yapısıdır.



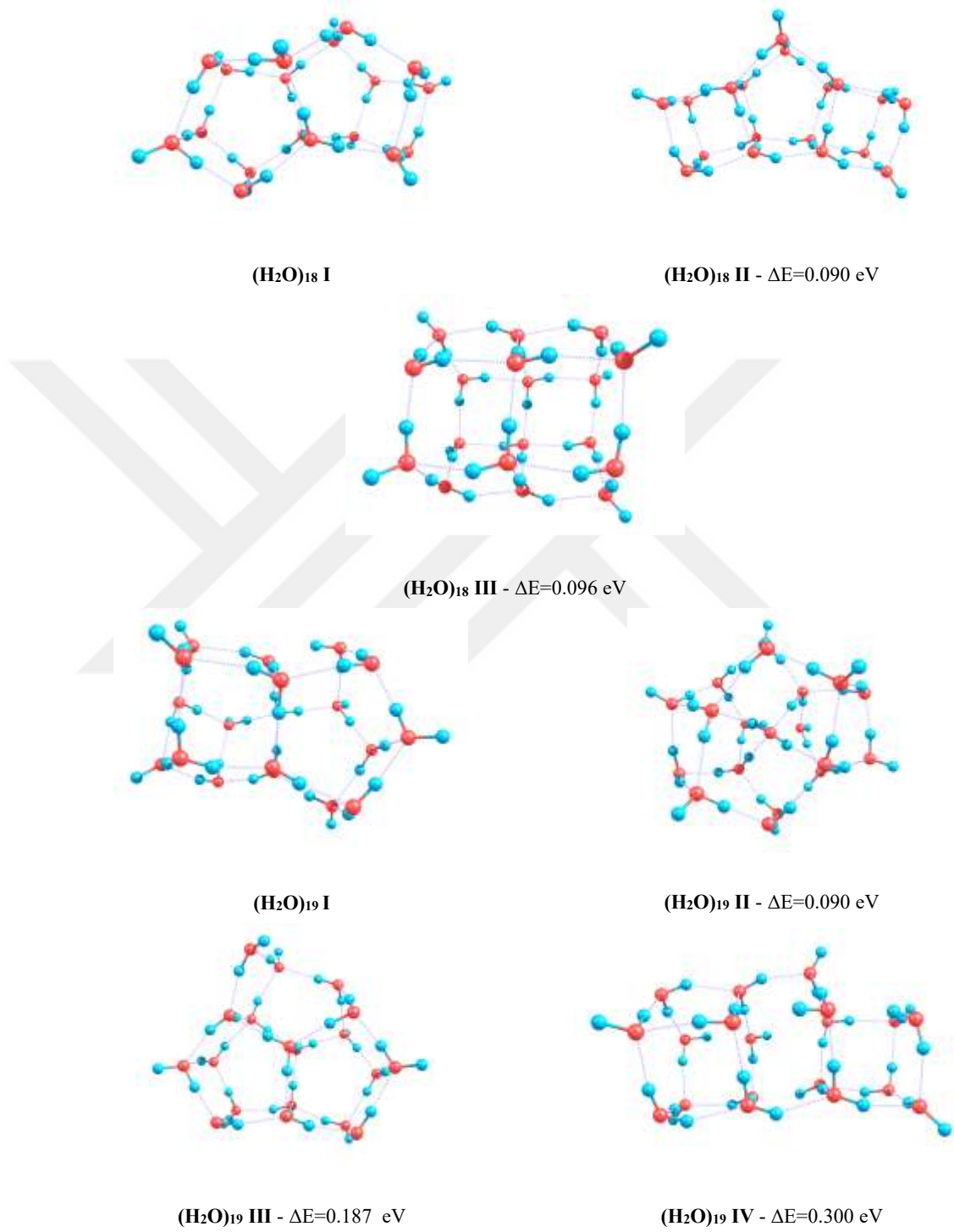
Şekil 3.5. (H₂O)_n (n=13,14) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.



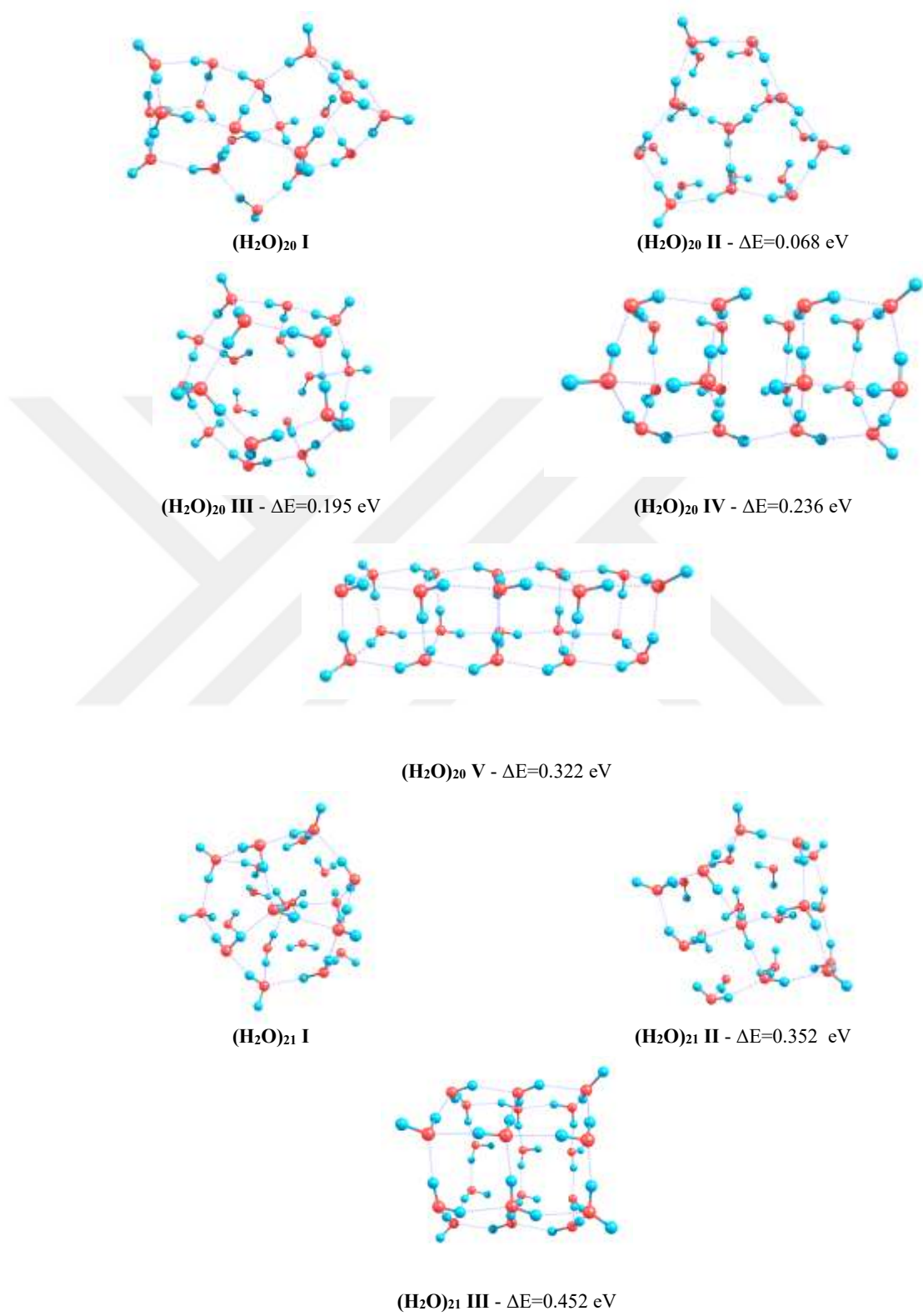
Şekil 3.6. (H₂O)_n (n=15-17) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.

İkinci yapı iki tane küp ve bir tane beşgen prizmanın kaynaşmasıyla oluşan C_{16} simetrlili $(H_2O)_{18}$ II yapısıdır. Enerji farkı 0.090 eV 'tur. Üçüncüsü üç tane altılı halka yapıdan meydana gelen nanotüp şeklindeki C_i simetrlili $(H_2O)_{18}$ III kaynaşmış altıgen prizma geometrisidir ve enerji farkı 0.096 eV 'tur. Daha önce yapılan çalışmalarda $(H_2O)_{18}$ I [114], $(H_2O)_{18}$ II [113,114] ve $(H_2O)_{18}$ III [115] geometrilerine rastlanmıştır. On dokuzlu su kümeleri arasında en düşük enerjili yapı iki tane $(H_2O)_{12}$ II geometrisinin kaynaşması ile oluşan C_{16} simetrlili $(H_2O)_{19}$ I kafes yapısıdır. İkincisi C_{16} simetrlili $(H_2O)_{19}$ II kafes yapıdır ve 0.090 eV enerji farkı vardır. Üçüncü sırada C_1 simetriye sahip olan $(H_2O)_{19}$ III yapısı yer alır ve enerji farkı 0.187 eV 'tur. Dördüncü izomer bir tane dörtlü halka yapının $(H_2O)_{15}$ II geometrisiyle birleşmesi sonucu oluşan C_s simetrlili $(H_2O)_{19}$ IV yapısıdır ve en düşük enerjili yapı ile arasında 0.300 eV enerji farkı vardır. Önceki çalışmalarda $(H_2O)_{19}$ I ile $(H_2O)_{19}$ II yapısı [114] ve $(H_2O)_{19}$ III ile $(H_2O)_{19}$ IV yapısı [112] ele alınmıştır.

Şekil 3.8 'de $(H_2O)_{20}$ ve $(H_2O)_{21}$ su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları gösterilmiştir. Yirmili su kümelerinden en düşük enerjili yapı iki tane beşgen prizma ve bir su molekülünün kaynaşarak oluşturduğu C_{16} simetrisine sahip olan $(H_2O)_{20}$ I yapısıdır. İkincisi üç tane beşgen prizmanın kaynaşarak oluşturduğu C_2 simetrlili $(H_2O)_{20}$ II kaynaşmış prizma (fused prism) geometrisidir ve enerji farkı 0.068 eV 'tur. Üçüncü yapı C_s simetrisine sahip olan $(H_2O)_{20}$ III onikiyüzlü (dodecahedron) yapısıdır ve 0.195 eV enerji farkı vardır. Dördüncüsü dört tane beşli halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan nanotüp şeklindeki C_s simetrlili $(H_2O)_{20}$ IV kaynaşmış beşgen prizma yapısıdır. En düşük enerjili yapı ile enerji farkı 0.236 eV 'tur. Beşinci geometri beş tane dörtlü halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan C_2 simetrlili $(H_2O)_{20}$ V kaynaşmış küp yapısıdır. En düşük enerjili yapı ile enerji farkı 0.322 eV iken $(H_2O)_{20}$ IV kaynaşmış beşgen prizma arasındaki enerji farkı 0.086 eV 'tur. $(H_2O)_{20}$ I [114], $(H_2O)_{20}$ II [112-119], $(H_2O)_{20}$ III [112,116,118,119], $(H_2O)_{20}$ IV [112,113,116,118] ve $(H_2O)_{20}$ V [112,113,116-118] geometrilerine bir hayli rastlanmaktadır. Yirmi birli su kümelerinin en düşük enerjili yapısı C_{16} simetri grubuna sahip olan $(H_2O)_{21}$ I kafes yapısıdır. İkinci sırada ise C_{16} simetrlili $(H_2O)_{21}$ II kafes yapısı gelmektedir ve enerji farkı 0.352 eV 'tur. Üçüncüsü ise üç tane yedili halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan C_s simetrlili $(H_2O)_{21}$ III kaynaşmış yedigen prizma yapı gelmektedir. En düşük enerjili geometri ile arasında 0.452 eV enerji farkı vardır. $(H_2O)_{21}$ I ve $(H_2O)_{21}$ II geometrilerine daha önce yapılan çalışmada [114] rastlanmıştır.



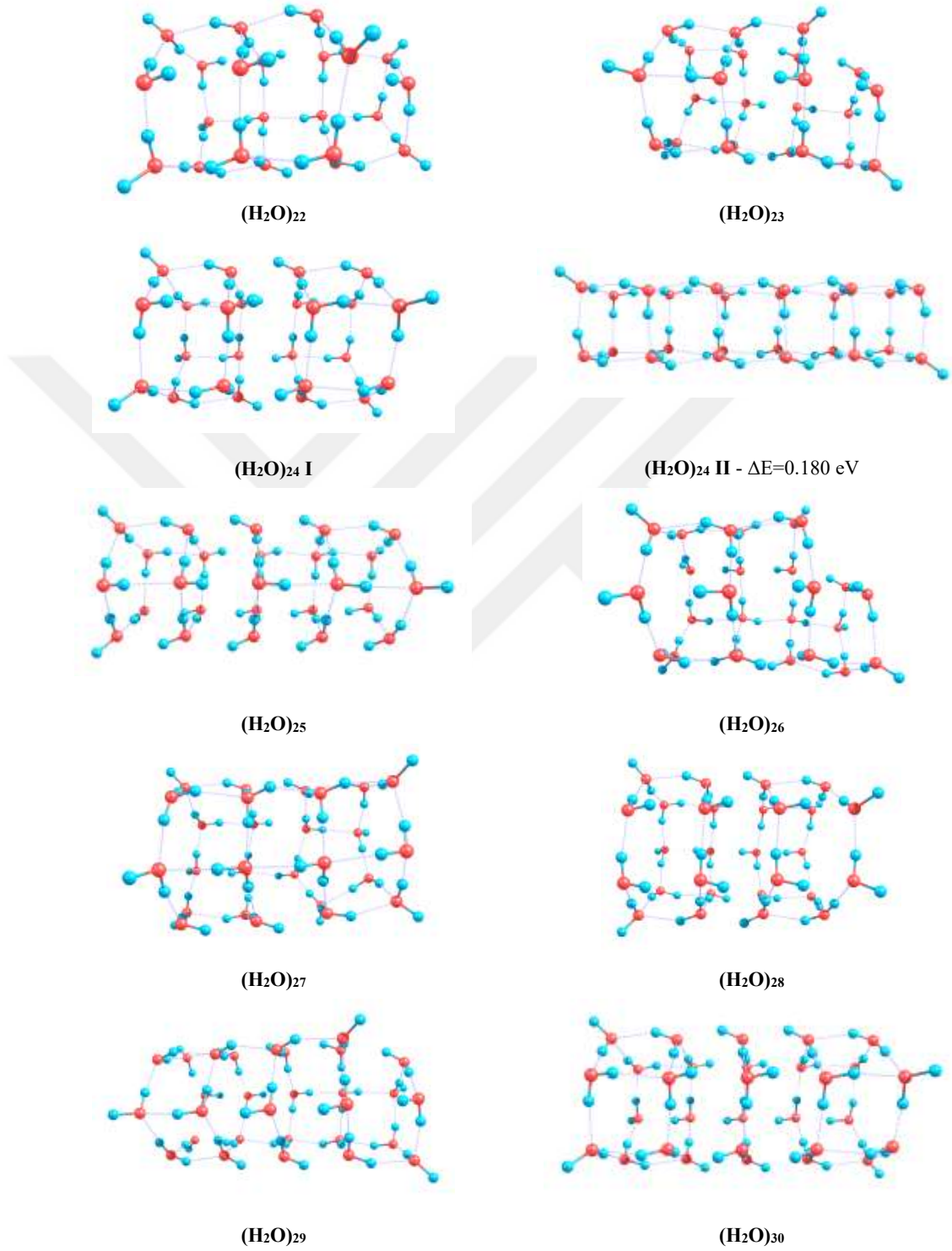
Şekil 3.7. (H₂O)_n (n=18,19) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.



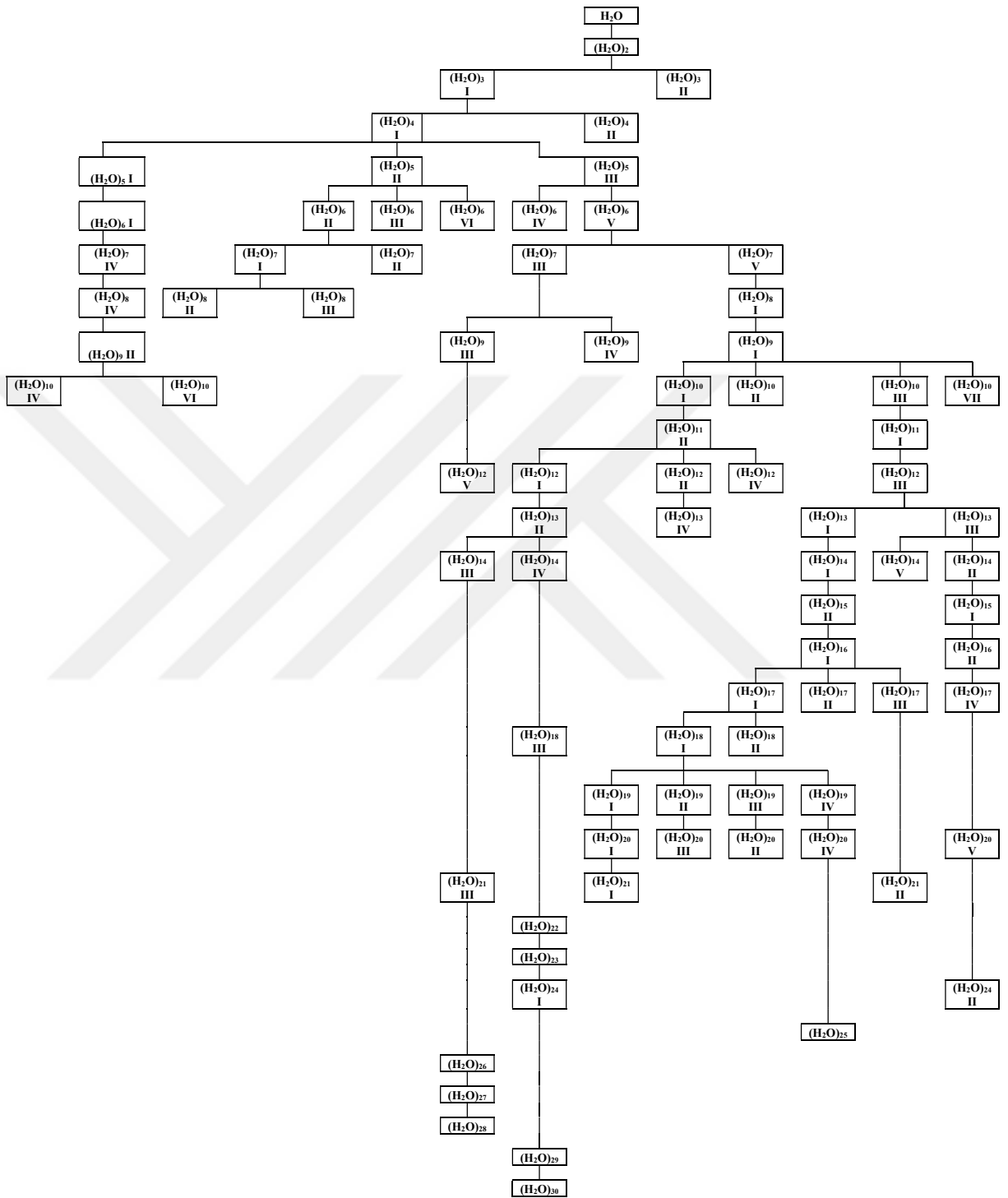
Şekil 3.8. (H₂O)_n (n=20,21) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.

$(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=22-30$) su kümelerine ait optimize olmuş geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları Şekil 3.9 'da verilmiştir. $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ su kümesi üç tane altılı halka yapı ve bir tane dörtlü halka yapının üst üste gelmesiyle oluşur ve C_s simetrisine sahiptir. Bu kümenin dörtlü halkasına bir su molekülü eklenmesi ile C_s simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{23}$ yapısı oluşur. Yirmi dörtlü su kümesinin en düşük enerjili geometrisi dört tane altılı halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan ile C_3 simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ I kaynaşmış altıgen prizma yapısıdır. İkincisi ise altı tane dörtlü halka yapının üst üste gelmesiyle oluşan C_2 simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ II kaynaşmış küp yapısıdır ve enerji farkı 0.180 eV 'tur. C_s simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ kaynaşmış beşgen prizma yapısı beş tane beşli halkanın üst üste gelmesiyle oluşur. $(\text{H}_2\text{O})_{26}$ yapısı üç tane yedili halka yapıya bir tane beşli halka yapının eklenmesiyle oluşur ve C_{16} nokta grubuna sahiptir. Bu kümenin beşli halkasına bir su molekülü eklenmesiyle C_{16} nokta gruplu $(\text{H}_2\text{O})_{27}$ yapısı oluşur. Dört tane yedili halka yapının üst üste gelmesiyle C_s simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{28}$ kaynaşmış yedigen prizma yapı meydana gelir. Dört tane altılı halka yapı ve bir tane beşli halka yapının üst üste gelmesiyle C_s simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{29}$ geometrisi oluşur. Bu geometrinin beşli halkasına bir su molekülü eklenmesiyle beş tane altılı halka yapı elde edilir ki bu yapıya C_1 simetrikli $(\text{H}_2\text{O})_{30}$ kaynaşmış altıgen prizma geometrisi denir. Şekillerde yer alan tüm geometriler B3LYP yöntemi ve 6-311++G(d,p) temel setiyle elde edilen geometrilerdir. Elde edilen bu geometrilerin büyüme mekanizması Şekil.3.10 'da gösterilmiştir. Büyüme mekanizmasında su kümelerinin ve izomerlerinin kendinden önceki hangi su kümesinden oluştuğu hakkında bilgi vermektedir.

Tablo 3.7 'de $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-12$) su kümelerinin, Tablo 3.8 'de ise $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=13-30$) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa O-H, O_i-O_j, H-H, H_i-O_j mesafeleri ve en kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri verilmiştir. Bu çalışmada H_2O molekülünün en kısa O-H mesafesi HF yöntemiyle 0.941 Å, B3LYP yöntemiyle 0.962 Å ve PBE yöntemiyle 0.970 Å elde edilmiştir. Deneyel olarak bu mesafe 0.958 Å ölçülmüştür [81]. H-O-H açısı ise bu çalışmada üç yöntem için sırasıyla 106.2°, 105.1° ve 104.2° bulunmuştur. Deneyel olarak bu değer 104.45° 'dir [81].



Şekil 3.9. (H₂O)_n (n=22-30) su kümelerine ait optimize geometriler, izomerleri ve en kararlı geometriye göre enerji farkları.



Şekil 3.10. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerinin büyüme mekanizması.

(H₂O)₂ su kümesinde O-O mesafesi HF yöntemiyle 3.002 Å, B3LYP yöntemiyle 2.900 Å ve PBE yöntemiyle 2.882 Å ölçülürken, deneysel olarak bu değer 2.976 Å (+0.00,-0.030 Å) [64] ve 2.98±0.01 Å [82] ölçülmüştür. En kısa Oi-Oj mesafesi en düşük enerjiye sahip (H₂O)₃ I su kümesinde üç yöntem için sırasıyla 2.894 Å, 2.782 Å ve 2.754 Å bulunurken deneysel olarak bu değer 2.94 Å [66] hesaplanmıştır. En düşük enerjili (H₂O)₄ I su kümesi için en kısa Oi-Oj mesafesi uygulanan üç yöntem için 2.867 Å, 2.738 Å ve 2.703 Å bulunurken deneysel olarak bu değer 2.78 Å [68] ölçülmüştür. (H₂O)₅ I halka yapı için en kısa Oi-Oj mesafesi HF yönteminde 2.852 Å, B3LYP yönteminde 2.721 Å, ve PBE yönteminde 2.681 Å elde edilmiştir. Deneysel olarak ölçülen değer 2.76 Å 'dur [69]. Altılı su kümelerinden en düşük enerjiye sahip olan (H₂O)₆ I halka yapı için en kısa Oi-Oj mesafesi üç yöntemde sırasıyla 2.847 Å, 2.712 Å, 2.674 Å hesaplanmıştır ve deneysel olarak 2.76 Å [70] rapor edilmiştir. (H₂O)₆ II kitap geometrisi için HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde sırasıyla 2.825 Å, 2.694 Å ve 2.644 Å iken deneysel olarak ölçülen değer 2.72 Å 'dur [76]. (H₂O)₆ VI kafes yapı için bu çalışmada mesafeler sırasıyla 2.827 Å, 2.697 Å ve 2.660 Å 'dur. Deneysel olarak bu mesafe 2.85 Å [70] ve 2.75 Å [76] belirlenmiştir. (H₂O)₆ V prizma yapı için üç yöntem kullanılarak hesaplanan en kısa Oi-Oj mesafesi 2.806 Å, 2.665 Å ve 2.620 Å belirlenmiştir. Deneysel ölçümlerde ise 2.70 Å [76] hesaplanmıştır. Bu çalışmada hesaplanan (H₂O)₇ III prizma yapının en kısa Oi-Oj mesafesi üç yöntemde 2.799 Å, 2.657 Å ve 2.609 Å 'dur. Deneysel olarak hesaplanan değer 2.642 Å ölçülmüştür [77]. Şu ana kadar yapılan karşılaştırmada bu çalışmada kullanılan HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

Şekil 3.11(a)'da (H₂O)_n (n=2-30) su kümelerinin izomerler arasında en düşük enerjili kararlı geometrilerine ait bağlanma enerjisinin su kümelerinin büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. İkili su kümesinin hesaplanan su molekülü başına bağlanma enerjisi değeri HF yönteminde -0.058 eV, B3LYP yönteminde -0.076 eV ve PBE yönteminde -0.089 eV elde edilmiştir. Bu değer deneysel olarak -0.23±0.008 eV [83] ve -3.59±0.5 kcal/mol [81] ölçülmüştür. Su kümesi büyüdükçe molekül başına bağlanma enerjisinin azaldığı görülmektedir. Bu azalma (H₂O)_n n=11, 13, 22, 25, 26 kümelerinde görülmemektedir. En düşük bağlanma enerjisine sahip büyüklük (H₂O)₂₁ su kümesidir ve üç yöntem için ölçülen değerler sırasıyla -0.255 eV, -0.361 eV ve -0.430 eV 'tur.

Tablo 3.7. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-12$) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açı değerleri.

Molekül	HF					B3LYP					PBE				
	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
H_2O	0.941		1.505		106.2	0.962		1.527		105.1	0.970		1.530		104.2
$(\text{H}_2\text{O})_2$	0.942	3.002	1.507	2.056	106.1	0.961	2.900	1.534	1.933	105.2	0.969	2.882	1.538	1.906	104.4
$(\text{H}_2\text{O})_3$ I	0.940	2.894	1.518	2.044	106.9	0.961	2.782	1.551	1.896	106.3	0.969	2.754	1.561	1.849	105.6
$(\text{H}_2\text{O})_3$ II	0.940	2.894	1.518	2.043	106.9	0.961	2.783	1.554	1.912	106.8	0.969	2.760	1.562	1.868	105.9
$(\text{H}_2\text{O})_4$ I	0.941	2.867	1.520	1.938	106.8	0.961	2.738	1.556	1.772	106.3	0.970	2.703	1.569	1.718	105.6
$(\text{H}_2\text{O})_4$ II	0.941	2.867	1.520	1.936	106.9	0.961	2.741	1.556	1.774	106.3	0.969	2.706	1.568	1.720	105.6
$(\text{H}_2\text{O})_5$ I	0.941	2.852	1.516	1.903	106.4	0.961	2.721	1.554	1.737	105.9	0.969	2.681	1.568	1.679	105.2
$(\text{H}_2\text{O})_5$ II	0.940	2.847	1.489	1.904	103.8	0.961	2.710	1.508	1.731	101.8	0.969	2.670	1.513	1.672	100.6
$(\text{H}_2\text{O})_5$ III	0.941	2.816	1.499	1.895	104.6	0.961	2.682	1.531	1.930	103.6	0.969	2.640	1.540	1.665	102.6
$(\text{H}_2\text{O})_6$ I	0.941	2.847	1.517	1.895	106.5	0.961	2.712	1.554	1.725	105.9	0.969	2.674	1.568	1.672	105.3
$(\text{H}_2\text{O})_6$ II	0.941	2.825	1.508	1.884	105.5	0.961	2.694	1.539	1.711	104.3	0.969	2.644	1.550	1.640	103.4
$(\text{H}_2\text{O})_6$ III	0.940	2.820	1.500	1.866	104.6	0.960	2.680	1.531	1.698	103.4	0.969	2.634	1.543	1.622	102.6
$(\text{H}_2\text{O})_6$ IV	0.940	2.812	1.502	1.877	105.1	0.961	2.669	1.527	1.690	103.6	0.969	2.624	1.534	1.619	102.7
$(\text{H}_2\text{O})_6$ V	0.941	2.806	1.489	1.867	103.6	0.962	2.665	1.511	1.682	101.5	0.969	2.620	1.518	1.611	100.3
$(\text{H}_2\text{O})_6$ VI	0.940	2.827	1.489	1.883	103.7	0.961	2.697	1.508	1.716	101.7	0.969	2.660	1.513	1.658	100.5
$(\text{H}_2\text{O})_7$ I	0.941	2.817	1.511	1.865	105.8	0.961	2.679	1.543	1.703	104.7	0.969	2.634	1.554	1.623	103.8
$(\text{H}_2\text{O})_7$ II	0.941	2.818	1.511	1.870	105.7	0.961	2.685	1.544	1.697	104.7	0.969	2.642	1.555	1.634	103.8
$(\text{H}_2\text{O})_7$ III	0.941	2.799	1.489	1.853	103.5	0.961	2.657	1.510	1.666	101.4	0.969	2.609	1.518	1.592	100.1
$(\text{H}_2\text{O})_7$ IV	0.941	2.845	1.513	1.894	106.1	0.961	2.713	1.550	1.729	105.5	0.969	2.671	1.562	1.671	104.8
$(\text{H}_2\text{O})_7$ V	0.940	2.798	1.503	1.858	105.7	0.961	2.656	1.534	1.667	104.4	0.969	2.609	1.541	1.592	102.9
$(\text{H}_2\text{O})_8$ I	0.941	2.781	1.504	1.841	104.9	0.962	2.639	1.538	1.649	104.7	0.970	2.592	1.546	1.572	103.7
$(\text{H}_2\text{O})_8$ II	0.941	2.870	1.511	1.936	105.2	0.961	2.749	1.549	1.781	103.9	0.969	2.713	1.565	1.726	105.4
$(\text{H}_2\text{O})_8$ III	0.941	2.836	1.514	1.895	106.1	0.961	2.701	1.546	1.724	105.1	0.969	2.658	1.555	1.661	104.1
$(\text{H}_2\text{O})_8$ IV	0.941	2.845	1.513	1.894	106.1	0.961	2.712	1.552	1.728	105.7	0.969	2.671	1.563	1.669	104.9
$(\text{H}_2\text{O})_9$ I	0.941	2.756	1.509	1.807	105.9	0.961	2.614	1.538	1.615	104.6	0.969	2.567	1.545	1.537	103.6
$(\text{H}_2\text{O})_9$ II	0.940	2.825	1.490	1.873	103.9	0.961	2.679	1.552	1.691	105.9	0.969	2.637	1.562	1.624	105.1
$(\text{H}_2\text{O})_9$ III	0.940	2.805	1.495	1.959	104.6	0.961	2.674	1.515	1.724	102.9	0.969	2.636	1.519	1.669	101.8
$(\text{H}_2\text{O})_9$ IV	0.941	2.758	1.493	1.832	104.2	0.962	2.623	1.514	1.649	102.4	0.969	2.578	1.520	1.576	101.3
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ I	0.941	2.790	1.505	1.836	105.4	0.962	2.650	1.538	1.655	104.5	0.970	2.603	1.548	1.582	103.7
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ II	0.940	2.810	1.510	1.864	105.7	0.961	2.673	1.541	1.690	104.5	0.969	2.627	1.551	1.620	103.5
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ III	0.941	2.799	1.508	1.857	105.3	0.961	2.661	1.543	1.675	104.7	0.969	2.618	1.553	1.605	103.8
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ IV	0.940	2.804	1.499	1.857	104.8	0.961	2.672	1.518	1.685	102.7	0.969	2.630	1.523	1.620	101.4
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ V	0.941	2.742	1.506	1.790	105.0	0.961	2.600	1.543	1.595	103.9	0.969	2.552	1.560	1.514	103.2
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ VI	0.940	2.822	1.489	1.868	103.8	0.961	2.688	1.507	1.697	101.6	0.969	2.644	1.512	1.635	100.4
$(\text{H}_2\text{O})_{10}$ VII	0.940	2.862	1.492	1.942	103.9	0.961	2.680	1.521	1.696	102.6	0.969	2.639	1.529	1.632	101.5
$(\text{H}_2\text{O})_{11}$ I	0.941	2.813	1.512	1.872	105.9	0.961	2.678	1.535	1.694	103.6	0.970	2.636	1.547	1.628	102.7
$(\text{H}_2\text{O})_{11}$ II	0.941	2.744	1.506	1.793	105.1	0.961	2.596	1.550	1.591	104.3	0.969	2.543	1.559	1.501	103.3
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ I	0.942	2.792	1.514	1.851	106.0	0.962	2.657	1.547	1.672	104.9	0.970	2.614	1.558	1.605	104.1
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ II	0.940	2.836	1.498	1.897	104.4	0.961	2.709	1.530	1.731	103.3	0.969	2.671	1.544	1.673	102.7
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ III	0.942	2.770	1.511	1.812	105.9	0.962	2.622	1.540	1.617	104.7	0.970	2.570	1.548	1.536	103.8
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ IV	0.941	2.822	1.514	2.822	106.1	0.962	2.690	1.544	1.714	104.9	0.970	2.652	1.556	1.650	104.3
$(\text{H}_2\text{O})_{12}$ V	0.941	2.736	1.513	1.781	105.6	0.961	2.585	1.541	1.576	103.8	0.969	2.529	1.556	1.480	105.4

Tablo 3.8. (H₂O)_n (n=13-30) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF					B3LYP					PBE				
	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
(H ₂ O) ₁₃ I	0.940	2.774	1.510	1.822	105.7	0.961	2.629	1.541	1.626	104.5	0.969	2.579	1.550	1.548	103.6
(H ₂ O) ₁₃ II	0.940	2.784	1.512	1.840	105.9	0.961	2.652	1.545	1.667	104.8	0.969	2.605	1.556	1.592	103.9
(H ₂ O) ₁₃ III	0.941	2.788	1.508	1.848	105.4	0.962	2.651	1.536	1.665	104.0	0.970	2.607	1.544	1.594	102.9
(H ₂ O) ₁₃ IV	0.941	2.776	1.502	1.824	104.8	0.961	2.624	1.539	1.622	103.8	0.969	2.573	1.554	1.540	103.1
(H ₂ O) ₁₄ I	0.941	2.762	1.505	1.804	105.0	0.962	2.618	1.540	1.613	104.0	0.970	2.567	1.553	1.532	103.9
(H ₂ O) ₁₄ II	0.941	2.810	1.507	1.864	104.9	0.962	2.673	1.541	1.687	104.8	0.970	2.632	1.550	1.623	103.9
(H ₂ O) ₁₄ III	0.942	2.775	1.504	1.831	104.9	0.962	2.637	1.539	1.649	103.9	0.970	2.590	1.548	1.576	103.8
(H ₂ O) ₁₄ IV	0.941	2.768	1.513	1.824	105.9	0.961	2.634	1.547	1.645	104.9	0.969	2.589	1.558	1.575	104.0
(H ₂ O) ₁₄ V	0.941	2.739	1.502	1.783	104.9	0.962	2.592	1.533	1.581	103.7	0.970	2.542	1.543	1.495	102.8
(H ₂ O) ₁₅ I	0.940	2.774	1.502	1.821	104.6	0.961	2.636	1.542	1.645	104.5	0.969	2.588	1.552	1.572	103.6
(H ₂ O) ₁₅ II	0.942	2.791	1.508	1.846	105.2	0.962	2.654	1.542	1.661	105.0	0.970	2.610	1.550	1.591	104.1
(H ₂ O) ₁₆ I	0.941	2.741	1.512	1.779	105.9	0.962	2.589	1.545	1.575	104.9	0.970	2.534	1.555	1.483	103.9
(H ₂ O) ₁₆ II	0.941	2.820	1.514	1.883	105.7	0.962	2.687	1.546	1.708	105.1	0.970	2.647	1.555	1.644	104.2
(H ₂ O) ₁₇ I	0.941	2.784	1.509	1.833	105.6	0.962	2.651	1.539	1.656	104.4	0.970	2.607	1.548	1.587	103.4
(H ₂ O) ₁₇ II	0.941	2.787	1.509	1.848	105.3	0.961	2.657	1.540	1.673	104.4	0.969	2.617	1.551	1.608	103.5
(H ₂ O) ₁₇ III	0.941	2.818	1.506	1.882	105.2	0.962	2.677	1.533	1.698	103.7	0.970	2.631	1.541	1.627	102.7
(H ₂ O) ₁₇ IV	0.940	2.803	1.514	1.864	106.0	0.961	2.668	1.546	1.687	105.0	0.969	2.623	1.555	1.616	104.0
(H ₂ O) ₁₈ I	0.941	2.762	1.511	1.804	105.9	0.962	2.623	1.540	1.619	104.7	0.970	2.575	1.548	1.543	103.7
(H ₂ O) ₁₈ II	0.941	2.811	1.506	1.871	104.9	0.962	2.676	1.539	1.693	104.6	0.970	2.633	1.550	1.625	104.0
(H ₂ O) ₁₈ III	0.942	2.812	1.515	1.868	106.1	0.962	2.680	1.547	1.694	105.1	0.970	2.637	1.558	1.629	104.3
(H ₂ O) ₁₉ I	0.942	2.778	1.510	1.821	105.8	0.962	2.638	1.538	1.637	104.6	0.970	2.594	1.544	1.568	103.5
(H ₂ O) ₁₉ II	0.942	2.776	1.505	1.823	105.3	0.962	2.636	1.533	1.637	103.9	0.970	2.589	1.541	1.562	102.9
(H ₂ O) ₁₉ III	0.941	2.791	1.506	1.842	104.9	0.962	2.649	1.540	1.651	104.7	0.970	2.603	1.550	1.579	103.8
(H ₂ O) ₁₉ IV	0.942	2.790	1.502	1.842	104.7	0.962	2.652	1.532	1.658	104.0	0.970	2.609	1.544	1.588	103.6
(H ₂ O) ₂₀ I	0.941	2.788	1.511	1.834	105.6	0.961	2.650	1.544	1.654	104.3	0.970	2.604	1.556	1.583	103.4
(H ₂ O) ₂₀ II	0.942	2.816	1.509	1.870	105.0	0.962	2.685	1.546	1.700	103.5	0.970	2.644	1.557	1.637	104.3
(H ₂ O) ₂₀ III	0.942	2.755	1.519	1.795	106.6	0.963	2.607	1.556	1.598	106.1	0.971	2.553	1.568	1.513	105.3
(H ₂ O) ₂₀ IV	0.941	2.786	1.497	1.836	104.5	0.962	2.650	1.542	1.654	104.9	0.970	2.605	1.547	1.584	103.7
(H ₂ O) ₂₀ V	0.941	2.826	1.514	1.887	106.1	0.962	2.692	1.547	1.711	105.2	0.970	2.651	1.557	1.649	104.4
(H ₂ O) ₂₁ I	0.941	2.774	1.503	1.816	105.0	0.962	2.631	1.531	1.627	103.6	0.970	2.582	1.539	1.550	102.7
(H ₂ O) ₂₁ II	0.942	2.806	1.507	1.850	105.4	0.962	2.668	1.539	1.672	104.1	0.970	2.624	1.548	1.604	104.0
(H ₂ O) ₂₁ III	0.942	2.794	1.505	1.849	105.1	0.962	2.657	1.540	1.669	104.2	0.970	2.612	1.553	1.601	103.5
(H ₂ O) ₂₂	0.941	2.801	1.506	1.855	104.9	0.962	2.641	1.535	1.642	103.3	0.970	2.593	1.549	1.567	103.4
(H ₂ O) ₂₃	0.942	2.808	1.510	1.861	105.4	0.962	2.671	1.540	1.683	104.8	0.970	2.628	1.550	1.616	104.1
(H ₂ O) ₂₄ I	0.942	2.810	1.514	1.866	105.8	0.962	2.676	1.547	1.690	105.1	0.970	2.634	1.558	1.625	104.3
(H ₂ O) ₂₄ II	0.942	2.825	1.514	1.886	106.2	0.962	2.692	1.546	1.712	105.2	0.970	2.651	1.557	1.649	104.3
(H ₂ O) ₂₅	0.942	2.785	1.505	1.834	104.9	0.962	2.650	1.537	1.655	104.5	0.970	2.605	1.543	1.584	103.4
(H ₂ O) ₂₆	0.941	2.775	1.506	1.832	105.2	0.962	2.638	1.540	1.648	104.3	0.970	2.590	1.544	1.571	103.2
(H ₂ O) ₂₇	0.942	2.773	1.502	1.818	105.0	0.962	2.633	1.534	1.636	103.9	0.970	2.587	1.545	1.563	103.0
(H ₂ O) ₂₈	0.942	2.791	1.505	1.847	104.9	0.962	2.653	1.539	1.665	104.1	0.970	2.608	1.549	1.596	104.0
(H ₂ O) ₂₉	0.942	2.807	1.510	1.860	105.9	0.962	2.671	1.540	1.682	104.9	0.970	2.628	1.549	1.616	104.1
(H ₂ O) ₃₀	0.942	2.809	1.515	1.865	106.1	0.962	2.676	1.547	1.691	105.1	0.970	2.634	1.558	1.626	104.3

Şekil 3.11 (b) 'de $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-30$) su kümelerinin en düşük enerjili yapılarının küme büyüklüğüne göre ayrışma enerjisi değişim grafiği gösterilmektedir. Ayrışma enerjisi kümeden bir su molekülü koparmak için gereken yaklaşık enerjiyi ifade eder. Ayrışma enerjileri HF yöntemi için -0.070 eV ile -0.424 eV aralığında değişmektedir. En kolay su molekülü koparmak için gereken en az enerji gereksinimi $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ su kümesinde gerçekleşirken en zor su molekülünü koparmak için gereken en fazla enerji gereksinimi $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ su kümesinde meydana gelir. Bunun yanı sıra komşu kümelere göre su molekülü koparmak için az enerji gereken kümeler $(\text{H}_2\text{O})_{25}$, $(\text{H}_2\text{O})_{26}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ 'dir. Komşu kümelere göre fazla enerji gereken kümeler ise sırasıyla $(\text{H}_2\text{O})_{29}$, $(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $(\text{H}_2\text{O})_{24}$, $(\text{H}_2\text{O})_{27}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_4$ su kümeleridir. B3LYP yönteminde ayrışma enerjileri -0.0003 eV ile -0.603 eV aralığında değişmektedir. En az enerjiyle su molekülü $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ su kümesinden koparılabilirken en fazla enerjiyle $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ su kümesinden koparılabilir. Bundan başka az enerji gerektiren su kümeleri $(\text{H}_2\text{O})_{26}$, $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{28}$ iken fazla enerji gereken kümeler $(\text{H}_2\text{O})_{29}$, $(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{27}$ su kümeleridir. Bu ayrışma enerjileri PBE yönteminde -0.003 eV ile -0.703 eV aralığında değişmektedir. En az enerjiyle su molekülünü koparmak $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ kümesinden mümkün iken en fazla enerji $(\text{H}_2\text{O})_{29}$ kümesinden su molekülü koparmak için gerekir. Bu yöntemde komşu kümelere göre başlıca az enerji gereken kümeler $(\text{H}_2\text{O})_{26}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{11}$ su kümeleri iken fazla enerji gereken kümelerden başlıca olanlar $(\text{H}_2\text{O})_{12}$, $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ su kümeleridir.

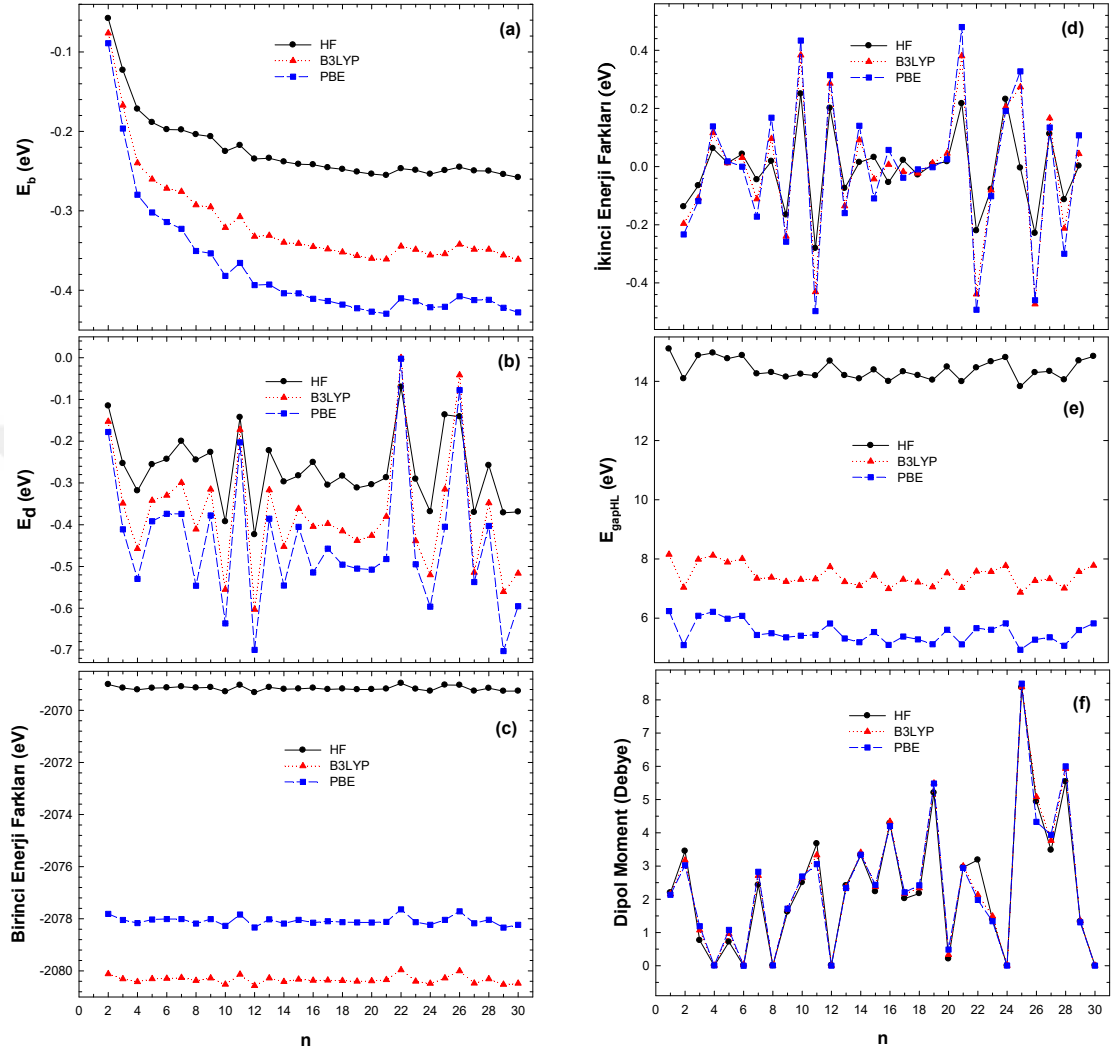
Şekil 3.11 (c) 'de birinci enerji farklarının su kümeleri büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Birinci enerji farkları toplam enerjiler üzerinden elde edilen ve su kümelerine bir su molekülü eklendiğinde ortaya çıkan enerji farkını ifade eder. Grafikteki negatif yöndeki piklerin gösterdiği kümeler bağıl olarak daha kararlı kümelerdir. Bu kümeler HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=4, 8, 10, 12, 14, 24, 27, 29$ kümeleridir. Farklı olarak HF yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ ile $(\text{H}_2\text{O})_{19}$, B3LYP yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ ile $(\text{H}_2\text{O})_{19}$ ve PBE yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ ile $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ kümeleri yer alır. İkinci enerji farklarının su kümeleri büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.11 (d) 'de gösterilmektedir. İkinci enerji farkı kümelerin kararlılığının bir ölçüsüdür. Grafikteki pozitif yöndeki piklere karşılık gelen kümelerin komşu kümelere göre bağıl olarak kararlılığını ifade eder. Bu grafiğe göre HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde ortak olarak $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=4,8,10,12,21,27$ su kümeleri ve bunlara ek olarak HF yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{H}_2\text{O})_{15}$, $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ su kümeleri, B3LYP yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{H}_2\text{O})_{14}$, $(\text{H}_2\text{O})_{16}$

ve $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ su kümeleri, PBE yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_{14}$, $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ su kümeleri komşu su kümelerine göre bağıl olarak daha karardır. Daha önce HF ve MP2 yöntemleriyle yapılan teorik çalışmada $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=4,8,10,12,15,17,19,21,23,25,27$ kümeleri rapor edilmiştir [115].

Şekil 3.11 (e) 'de $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralığı grafiği yer almaktadır. HOMO-LUMO enerji aralığı büyük olan kümeler kimyasal olarak serttir ve reaksiyona girme eğilimi düşüktür. Bu enerji aralığı küçük olduğunda su kümesi diğer atom ve moleküllerle daha kolay etkileşime girer. HOMO-LUMO enerji aralığı HF yönteminde 13.83 eV ile 15.09 eV, B3LYP yönteminde 6.87 eV ile 8.15 eV ve PBE yönteminde 4.93 eV ile 6.24 eV arasında değişmektedir. Üç yöntem için enerji aralığı en düşük olan $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ su kümesi ve en yüksek olan H_2O su kümesidir. Ayrıca üç yöntemde $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=4,6,8,12,15,17,20,24,27,30$ su kümelerinin bağıl olarak komşu kümelere göre HOMO-LUMO enerji aralığı yüksektir. Ek olarak HF yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_{10}$ su kümesi ve PBE yönteminde $(\text{H}_2\text{O})_{22}$ su kümesinin enerji aralığının yüksek olduğu görülmektedir.

Su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.11 (f) 'de görülmektedir. Bu çalışmada H_2O molekülü için dipol moment değeri HF yönteminde 2.196 D, B3LYP yönteminde 2.159 D ve PBE yönteminde 2.135 D hesaplanmıştır. Daha önceki çalışmada deneysel olarak 1.854 D [82] ölçülmüştür. HF yönteminde dipol moment değeri 0.0001 D ile 8.374 D, B3LYP yönteminde 0.003 D ile 8.386 D, PBE yönteminde ise 0.0006 D ile 8.490 D aralığında değişmektedir. En yüksek dipol moment değeri $(\text{H}_2\text{O})_{25}$ su kümesinde iken en düşük dipol moment değeri HF yöntemi için $(\text{H}_2\text{O})_4$, B3LYP yöntemi için $(\text{H}_2\text{O})_8$ ve PBE yöntemi için $(\text{H}_2\text{O})_6$ su kümesinde gözlenir. Daha önce yapılan çalışmayla uyumludur [113].

Şekil 3.12 (a) 'da $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin (I) küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Şekil 3.12 (b) 'de bu kümelere ait elektron ilgisinin (A) küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmektedir. I ve A değerleri kümeden bir elektron koparmak veya eklemek için gerekli enerjidir. İki grafikte de küme büyüklüğü arttıkça artan ve azalan dalgalı bir davranış gözlenmektedir. H_2O için iyonlaşma potansiyeli HF yönteminde 13.904 eV, B3LYP yönteminde 8.788 eV ve PBE yönteminde 7.181 eV bulunmuştur. Deneysel olarak bu değer 12.6 eV rapor edilmiştir [155].



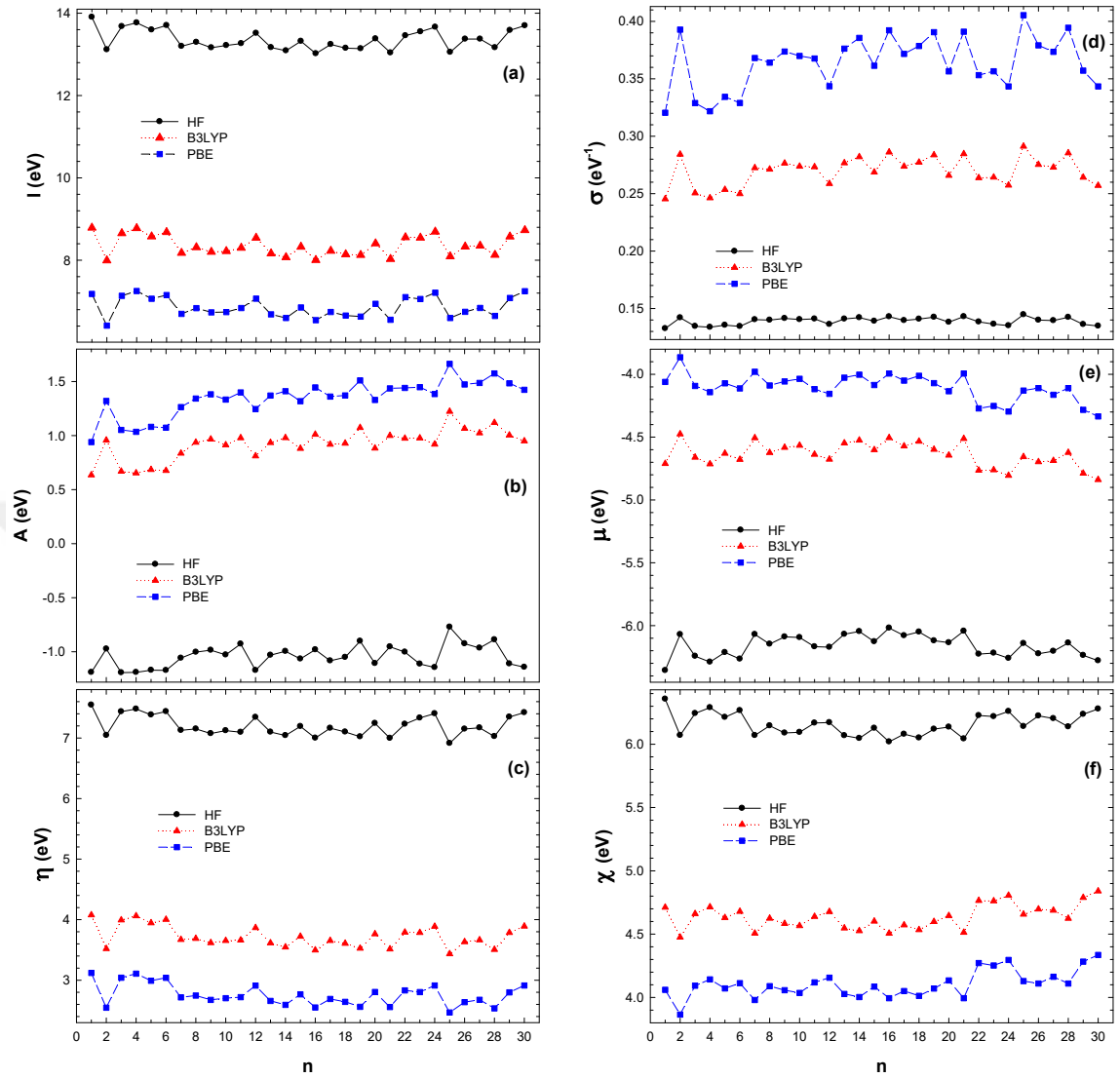
Şekil 3.11. $(H_2O)_n$ ($n=1-30$) su kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ayrışma enerjisi, (c) birinci enerji farkları, (d) ikinci enerji farkları, (e) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (f) dipol moment grafikleri.

Elektron ilgisi H_2O kümesi için üç yöntemde sırasıyla -1.190 eV, 0.634 eV ve 0.940 eV elde edilmiştir. Bu değer önceki çalışmada deneysel olarak -6.4 eV olarak verilmiştir [155]. İyonlaşma potansiyeli grafiğindeki yüksek değerler ile elektron ilgisindeki düşük değerler su kümelerindeki kimyasal kararlılığı yüksek olan yapıları göstermektedir. Bu kümeler her üç yöntemde ortak olarak $(H_2O)_n$ $n=4,6,12,15,17,20,24,30$ su kümelerine karşılık gelmektedir.

Şekil 3.12 (c) 'de su kümelerinin kimyasal sertliğinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği, Şekil 3.12 (d) 'de ise su kümelerinin kimyasal yumuşaklığının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal sertlik değeri de kararlılığın bir ölçüsüdür. Bu değer büyük olması kümenin daha kararlı olduğunun bir ölçüsüdür. H_2O için bu değer HF yönteminde 7.547 eV, B3LYP yönteminde 4.077 eV ve PBE yönteminde 3.121 eV bulunmuştur. Deneysel olarak kimyasal sertlik daha önce yapılan çalışmada 9.5 eV rapor edilmiştir [155].

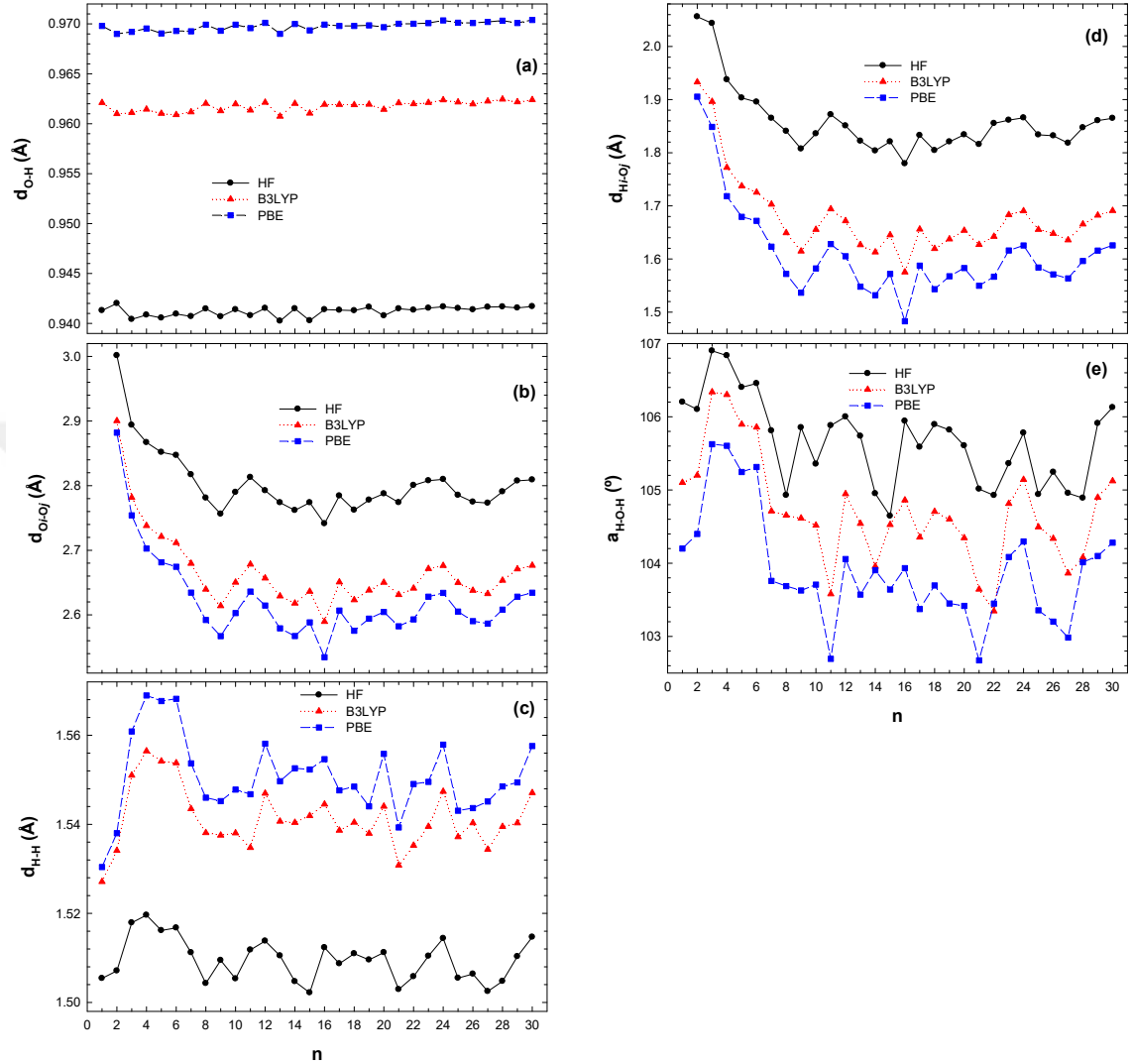
Kimyasal yumuşak kümeler ise daha kolay elektron verebilirler. Her iki grafikte artan ve azalan dalgalanmalar söz konusudur. Fakat bu eğilimler birbirine zıt yöndedir. Yani kimyasal sertliği yüksek olan kümelerin kimyasal yumuşaklığı düşük olarak görülmektedir. $(H_2O)_n$ $n=4,6,8,12,15,17,20,24,27,30$ su kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde kimyasal sertliği yüksek yapılardır. Her üç yöntem için $(H_2O)_n$ $n=2,5,7,9,14,16,19,21,25,28$ su kümeleri kimyasal yumuşak olarak değerlendirilebilir.

Şekil 3.12 (e) 'de su kümelerinin kimyasal potansiyelinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu değerlerin negatif değerleri ise elektronegativite değerlerine karşılık gelir ve Şekil 3.12 (f) 'de gösterilmiştir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -6.019 eV ile -6.357 eV aralığında, B3LYP yönteminde -4.476 eV ile -4.840 eV aralığında ve PBE yönteminde -3.865 eV ile -4.335 eV aralığında değişir. Her üç grafikte değerler $(H_2O)_{16}$ su kümesine kadar dalgalı şekilde artarak HF yöntemi hariç $(H_2O)_{30}$ su kümesinde minimum değere ulaşır. H_2O kümesinin elektronegativite değeri üç yöntem için sırasıyla 6.357 eV, 4.711 eV ve 4.061 eV elde edilmiştir. Deneysel olarak bu değer daha önce yapılan çalışmada 3.1 eV rapor edilmiştir [155]. Elektronegativite grafiği ise kimyasal potansiyel grafiği davranış eğiliminin tam tersine $(H_2O)_{16}$ su kümesine kadar dalgalı şekilde azalarak HF yöntemi hariç $(H_2O)_{30}$ su kümesinde maksimum değerini alır.



Şekil 3.12. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi, (c) kimyasal sertlik, (d) kimyasal yumuşaklık, (e) kimyasal potansiyel, (f) elektronegativite grafikleri.

Şekil 3.13 (a) 'da $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerine ait en kısa O-H mesafeleri yer almaktadır. Bu mesafe HF yönteminde 0.940 Å ile 0.942 Å, B3LYP yönteminde 0.961 Å ile 0.963 Å ve PBE yönteminde 0.969 Å ile 0.970 Å aralığında değişen değerlere sahiptir. Her üç yöntemde en kısa O-H mesafesi $(\text{H}_2\text{O})_{13}$ kafes yapıda oluşmuştur. Bu kümeden itibaren diğer kümelerdeki O-H mesafesi dalgalanarak artan bir davranış içerisinde. En kısa i . ve j . su kümelerinin oksijenleri arasındaki uzaklık olan $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafeleri Şekil 3.13 (b) 'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-30$) su kümelerine ait en kısa (a) O-H mesafesi, (b) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (c) H-H mesafesi, (d) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (e) H-O-H açısı değerleri.

Bu $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafeleri HF yönteminde 2.741 Å ile 3.002 Å, B3LYP yönteminde 2.590 Å ile 2.900 Å ve PBE yönteminde 2.534 Å ile 2.882 Å aralığında değişmektedir. En kısa mesafeye sahip olan küme her üç yöntemde $(\text{H}_2\text{O})_{16}$ kafes yapısında, ikinci en kısa mesafe $(\text{H}_2\text{O})_9$ kübik yapıda görülmüştür. Şekil 3.13 (c) 'de en kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu mesafe HF yönteminde 1.502 Å ile 1.520 Å aralığında değişmekte ve en kısa mesafe $(\text{H}_2\text{O})_{15}$ kaynaşmış prizmalar yapısında gözlemlenmiştir. B3LYP yönteminde H-H mesafesi 1.527 Å ile 1.557 Å aralığındadır.

H₂O kümesinde en kısa mesafe ölçülmüştür. PBE yönteminde ise bu mesafe 1.530 Å ile 1.569 Å aralığındadır ve en kısa mesafe H₂O kümesindedir. Her üç yöntemde en uzun mesafe (H₂O)₄ halka yapıda ölçülmüştür. *i.* su kümesinin hidrojeni ile *j.* su kümesinin oksijeni arasındaki en kısa mesafe olan *Hi-Oj* mesafeleri Şekil 3.13 (d) 'de gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.780 Å ile 2.056 Å, B3LYP yönteminde 1.575 Å ile 1.932 Å ve PBE yönteminde 1.482 Å ile 1.906 Å aralığında değişmektedir. En kısa mesafe (H₂O)₁₆ kafes yapısında, ikinci olarak (H₂O)₉ kübik yapıda gözlenmiştir. En uzun *Hi-Oj* mesafesi (H₂O)₂ su kümesinde ölçülmüştür. En kısa H-H mesafelerinin oksijen ile oluşturduğu H-O-H açısının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.13 (e) 'de yer almaktadır. Bu açı değerleri üç yöntem için sırasıyla 104.7° ile 106.9°, 103.4° ile 106.3° ve 102.7° ile 105.6° aralığında değişmektedir. HF yönteminde en kısa H-H mesafesinin ölçüldüğü (H₂O)₁₅ su kümesinin H-O-H açısı 104.7°, B3LYP yönteminde (H₂O)₂₂ su kümesi için 103.4° ve PBE yönteminde ise (H₂O)₂₁ su kümesi için 102.7° ölçülmüştür.

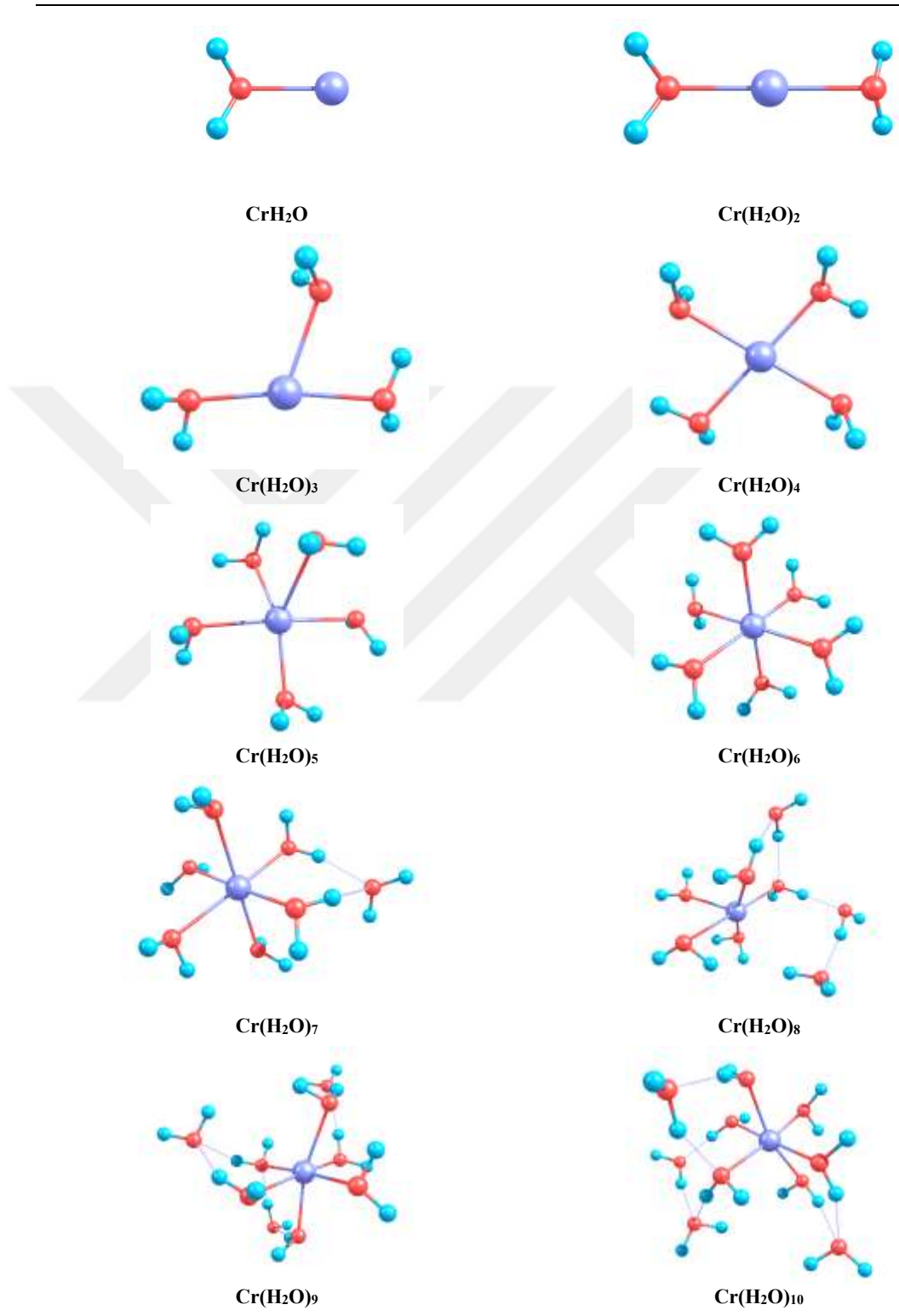
3.3. Cr(H₂O)_n n=1-10 Kümeleri

Cr(H₂O)_n n=1-10 kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle incelenmiştir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta en kararlı su kümelerine Cr atomu eklenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda Cr katkılı su kümelerinin en düşük enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi, toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol momenti ve frekans değerleri elde edilmiştir. Her üç yöntem için elde edilen bu değerler Cr(H₂O)_n n=1-10 kümeleri için Tablo 3.9 'da verilmiştir.

Şekil 3.14 'te Cr(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler yer almaktadır. Buradaki geometriler B3LYP yöntemiyle elde edilen ve diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye sahip olan geometrilerdir. CrH₂O kümesi hariç tüm kümelerde Cr atomu kümelerde merkezinde konumlanmıştır. Cr(H₂O)₆ kümesi de dâhil olmak üzere bu kümeye kadar tüm kümelerde Cr atomu kümeyi oluşturan tüm O atomları ile bağ oluşturmuştur. Daha büyük kümelerde eklenen su molekülleri diğer su molekülleri ile bağ yapmıştır.

Tablo 3.9. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

HF										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
CrH_2O	C_s	-30453.778	0.669	-30453.110	-5.460	0.586	6.046	5.360	180.9	4170.9
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-32522.774	1.403	-32521.371	-4.463	0.830	5.293	0.354	90.3	4145.1
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$	C_s	-34593.259	2.119	-34591.140	-4.033	0.791	4.824	4.037	87.1	4187.1
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$	C_s	-36662.852	2.811	-36660.042	-3.353	0.654	4.007	0.002	65.4	4098.8
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$	C_s	-38732.871	3.557	-38729.314	-3.060	0.456	3.516	4.865	15.2	4137.5
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_3	-40803.001	4.218	-40798.783	-2.723	0.279	3.003	0.082	28.3	4103.5
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$	C_2	-42872.880	4.997	-42867.882	-2.550	0.174	2.724	4.805	30.8	4158.8
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$	C_s	-44942.621	5.778	-44936.843	-2.839	0.525	3.364	7.547	35.7	4208.6
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$	C_{16}	-47012.304	6.565	-47005.740	-2.749	0.545	3.294	5.983	29.5	4211.8
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	C_{16}	-49082.654	7.303	-49075.351	-2.186	0.350	2.537	4.170	26.6	4183.5
B3LYP										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
CrH_2O	C_s	-30497.236	0.632	-30496.604	-4.240	-1.633	2.607	2.766	392.3	3676.6
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-32578.782	1.293	-32577.489	-3.680	-1.080	2.600	0.029	119.9	3681.6
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$	C_s	-34659.611	1.952	-34657.659	-3.295	-0.947	2.348	1.686	104.0	3768.7
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$	C_s	-36740.636	2.612	-36738.024	-2.984	-1.002	1.982	0.016	60.9	3677.2
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$	C_2	-38821.468	3.266	-38818.202	-2.934	-1.180	1.754	0.362	44.8	3737.2
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_3	-40902.384	3.856	-40898.527	-2.781	-1.449	1.332	1.324	103.5	3667.4
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$	C_s	-42983.384	4.612	-42978.772	-2.565	-1.292	1.273	1.660	46.7	3750.2
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$	C_s	-45064.474	5.277	-45059.196	-2.936	-1.086	1.850	3.278	31.2	3867.4
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$	C_s	-47145.371	6.023	-47139.347	-2.541	-1.192	1.349	2.300	30.7	3857.3
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	C_{16}	-49226.408	6.710	-49219.698	-2.477	-1.198	1.279	2.685	31.2	3859.8
PBE										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
CrH_2O	C_s	-30487.825	0.594	-30487.231	-3.309	-3.190	0.120	2.109	411.4	3398.9
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-32567.216	1.227	-32565.989	-2.510	-2.459	0.051	0.014	104.2	3464.3
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$	C_s	-34645.916	1.867	-34644.049	-2.173	-2.164	0.009	1.416	97.6	3573.1
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$	C_s	-36724.772	2.468	-36722.303	-2.138	-1.976	0.162	1.180	76.0	3541.1
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$	C_s	-38803.600	3.044	-38800.556	-2.337	-1.959	0.377	1.865	84.3	3651.5
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_s	-40882.228	3.702	-40878.525	-2.422	-2.102	0.320	1.780	111.6	3561.2
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$	C_s	-42960.933	4.408	-42956.525	-2.072	-1.918	0.154	2.388	41.7	3643.1
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$	C_s	-45039.658	5.099	-45034.559	-2.130	-1.897	0.232	1.626	16.0	3739.3
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$	C_{16}	-47118.691	5.853	-47112.838	-2.931	-2.834	0.098	3.146	40.1	3781.0
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	C_{16}	-49197.249	6.527	-49190.722	-2.939	-2.825	0.115	4.256	37.3	3778.2



Şekil 3.14. Cr(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler.

HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle hesaplanan $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Cr-O, Cr-H, O-H, $\text{O}_i\text{-O}_j$, H-H, $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri Tablo 3.10 'da gösterilmiştir.

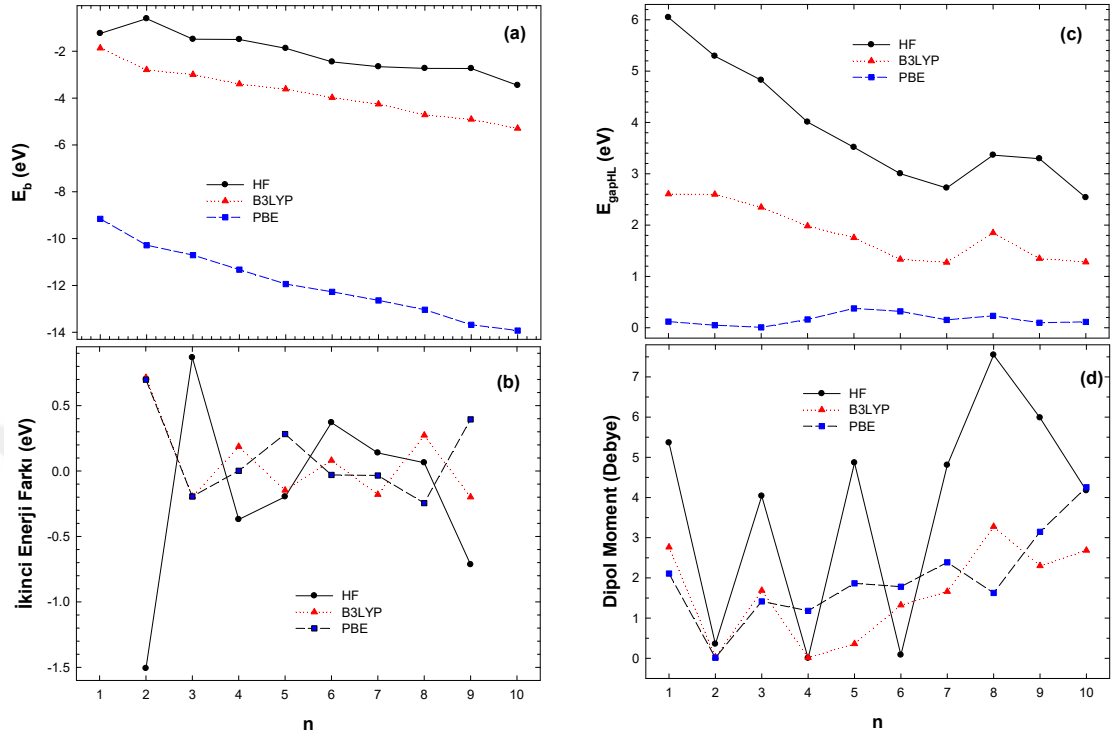
Şekil 3.15 (a) 'da $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait bağlanma enerjisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Her üç yöntemde de küme büyüklüğü arttıkça küme başına bağlanma enerjisi negatif yönde artmaktadır. Bağlanma enerjisi HF yönteminde -0.607 eV ile -3.453 eV, B3LYP yönteminde -1.868 eV ile -5.295 eV ve PBE yönteminde -9.160 eV ile -13.930 eV aralığında değişmektedir. Şekil 3.15 (b) 'de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait ikinci enerji farklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Komşu kümelerle göre bağlı kararlı olan kümeler HF yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümeleridir. B3LYP yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. PBE yönteminde ise $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir. Bu farklılık geometrilerin farklılığından meydana gelmektedir.

Şekil 3.15 (c) 'de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralıklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Genel olarak küme büyüklüğü arttıkça HOMO-LUMO enerji aralığı azalmaktadır. Her üç yöntemde ortak olarak $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ dışında kümelerdeki su molekülü sayısı arttıkça kararlılık azalma eğilimindedir. Bunun yanı sıra PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesinin HOMO-LUMO enerji aralığı değeri yüksektir. Bu enerji aralığı HF yönteminde 2.537 eV ile 6.046 eV, B3LYP yönteminde 1.273 eV ile 2.607 eV ve PBE yönteminde 0.009 eV ile 0.038 eV aralığında değişmektedir.

Krom katkılı su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.15 (d) 'de yer almaktadır. Her üç yöntemde de dipol momentler artıp azalan bir eğilim içerisindedir. Bu dalgalanmalar $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümelerinde farklılık göstermektedir. Bunun sebebi her yöntemde farklı geometrilerin oluşmasından kaynaklanmaktadır.

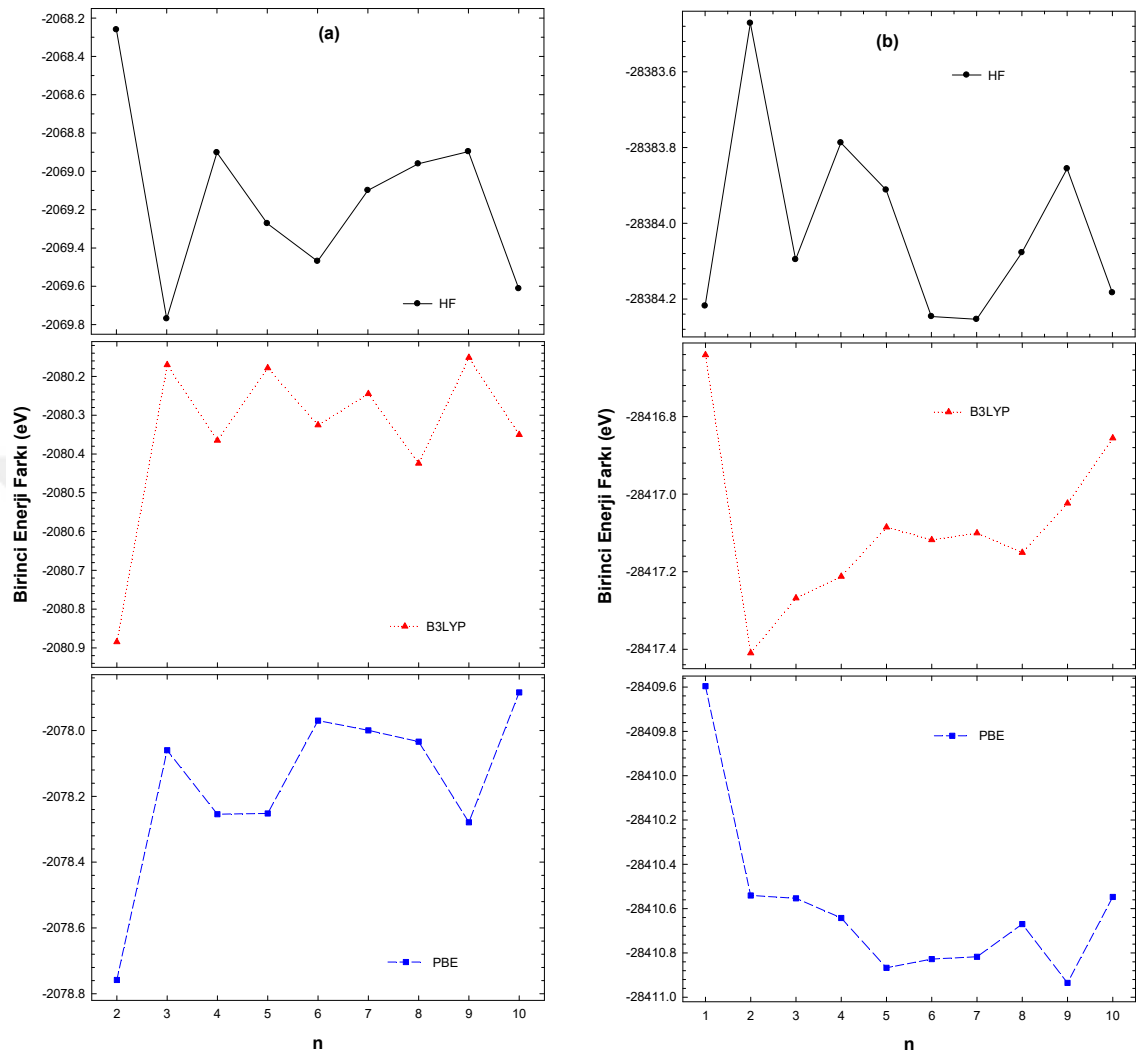
Tablo 3.10. Cr(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Cr-O, Cr-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF						
	d _{Cr-O} (Å)	d _{Cr-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
CrH ₂ O	2.271	2.924	0.946		1.540		108.9
Cr(H ₂ O) ₂	2.065	2.675	0.947	4.127	1.549	4.690	109.7
Cr(H ₂ O) ₃	2.151	2.636	0.944	2.718	1.518	2.458	106.1
Cr(H ₂ O) ₄	2.138	2.710	0.949	2.797	1.541	2.622	108.4
Cr(H ₂ O) ₅	2.148	2.678	0.947	2.822	1.530	2.622	107.0
Cr(H ₂ O) ₆	2.151	2.803	0.948	2.906	1.538	2.905	108.3
Cr(H ₂ O) ₇	2.137	2.776	0.946	2.848	1.520	2.000	106.8
Cr(H ₂ O) ₈	2.141	2.613	0.941	2.784	1.507	1.834	105.5
Cr(H ₂ O) ₉	2.149	2.603	0.941	2.765	1.503	1.824	104.0
Cr(H ₂ O) ₁₀	2.117	2.706	0.944	2.850	1.518	1.957	106.6
Molekül	B3LYP						
	d _{Cr-O} (Å)	d _{Cr-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
CrH ₂ O	2.001	2.529	0.975		1.576		107.9
Cr(H ₂ O) ₂	2.023	2.555	0.974	4.050	1.574	4.503	107.9
Cr(H ₂ O) ₃	2.029	2.507	0.968	2.633	1.555	2.230	106.4
Cr(H ₂ O) ₄	2.074	2.559	0.973	2.668	1.564	2.265	106.9
Cr(H ₂ O) ₅	2.071	2.534	0.971	2.640	1.557	2.177	105.8
Cr(H ₂ O) ₆	2.096	2.646	0.973	2.728	1.556	2.417	105.9
Cr(H ₂ O) ₇	2.122	2.615	0.969	2.666	1.557	1.891	106.2
Cr(H ₂ O) ₈	2.069	2.138	0.962	2.665	1.547	1.671	106.0
Cr(H ₂ O) ₉	2.096	2.580	0.963	2.610	1.539	1.742	103.6
Cr(H ₂ O) ₁₀	2.167	2.551	0.963	2.608	1.548	1.716	104.2
Molekül	PBE						
	d _{Cr-O} (Å)	d _{Cr-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
CrH ₂ O	1.958	2.452	0.990		1.594		107.2
Cr(H ₂ O) ₂	1.998	2.527	0.986	3.995	1.590	4.447	107.6
Cr(H ₂ O) ₃	2.029	2.507	0.968	2.633	1.555	2.230	106.4
Cr(H ₂ O) ₄	1.981	2.477	0.979	2.659	1.578	2.344	105.0
Cr(H ₂ O) ₅	1.999	1.998	0.976	2.632	1.570	2.037	104.6
Cr(H ₂ O) ₆	2.038	2.588	0.980	2.676	1.570	2.284	105.1
Cr(H ₂ O) ₇	2.018	2.587	0.976	2.618	1.556	1.739	105.2
Cr(H ₂ O) ₈	1.994	2.403	0.972	2.551	1.550	1.622	104.6
Cr(H ₂ O) ₉	1.927	2.285	0.970	2.598	1.541	1.579	102.6
Cr(H ₂ O) ₁₀	1.957	2.282	0.970	2.569	1.542	1.576	103.1



Şekil 3.15. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.

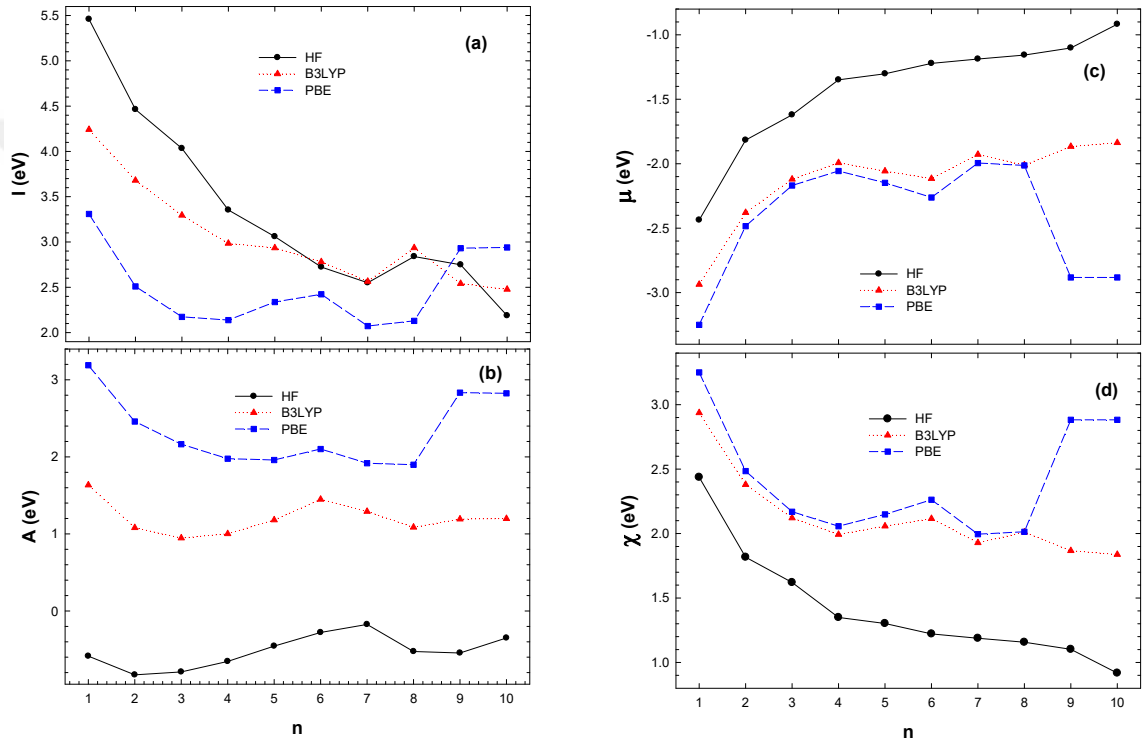
Şekil 3.16 (a) ve Şekil 3.16 (b) 'de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait H_2O ve Cr için birinci enerji farkının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu değerler artan azalan şeklinde grafiklere yansımaktadır. Bu kümeler H_2O molekülü eklemek için gereken enerji olan birinci enerji farkları HF yönteminde -2068.260 eV ile -2069.769 eV, B3LYP yönteminde -2080.151 eV ile -2080.885 eV ve PBE yönteminde -2077.884 eV ile -2078.758 eV aralığında değişmektedir. Bu enerjilere karşılık gelen kümeler HF yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümeler, B3LYP yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri ve PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir. Cr eklemek için gereken enerji HF yönteminde -28383.47 eV ile -28384.08 eV, B3LYP yönteminde -28416.64 eV ile -28417.41 eV ve PBE yönteminde -28409.60 eV ile -28410.94 eV aralığında değişmektedir. Bu enerji değerlerine karşılık gelen kümeler üç yöntem için sırasıyla $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümeleri, CrH_2O ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri ve CrH_2O ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir.



Şekil 3.16. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Cr için birinci enerji farkı grafiği.

Şekil 3.17 (a)' da $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde iyonlaşma potansiyeli minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 2.186 eV ile 5.460 eV, 2.477 eV ile 4.240 eV ve 2.072 eV ile 3.309 eV şeklindedir. İyonlaşma potansiyeli $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar azalarak devam etmiştir. Bu kümeden sonra HF ve B3LYP yöntemlerinde dalgalanma, PBE yönteminde artarak sabit kalma söz konusudur. Bunun sebebi kümelerin HOMO enerjilerinden kaynaklanmaktadır. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$)

kümelerine ait elektron ilgisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.17 (b)' de verilmiştir. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde elektron ilgisinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla -0.174 eV ile -0.830 eV, 0.947 eV ile 1.634 eV ve 1.897 eV ile 3.190 eV şeklindedir. Her üç yöntemde keskin olmayan yavaş bir azalma artma söz konusudur. Bu değerler kümelerin LUMO enerjisiyle ilişkilidir.



Şekil 3.17. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri.

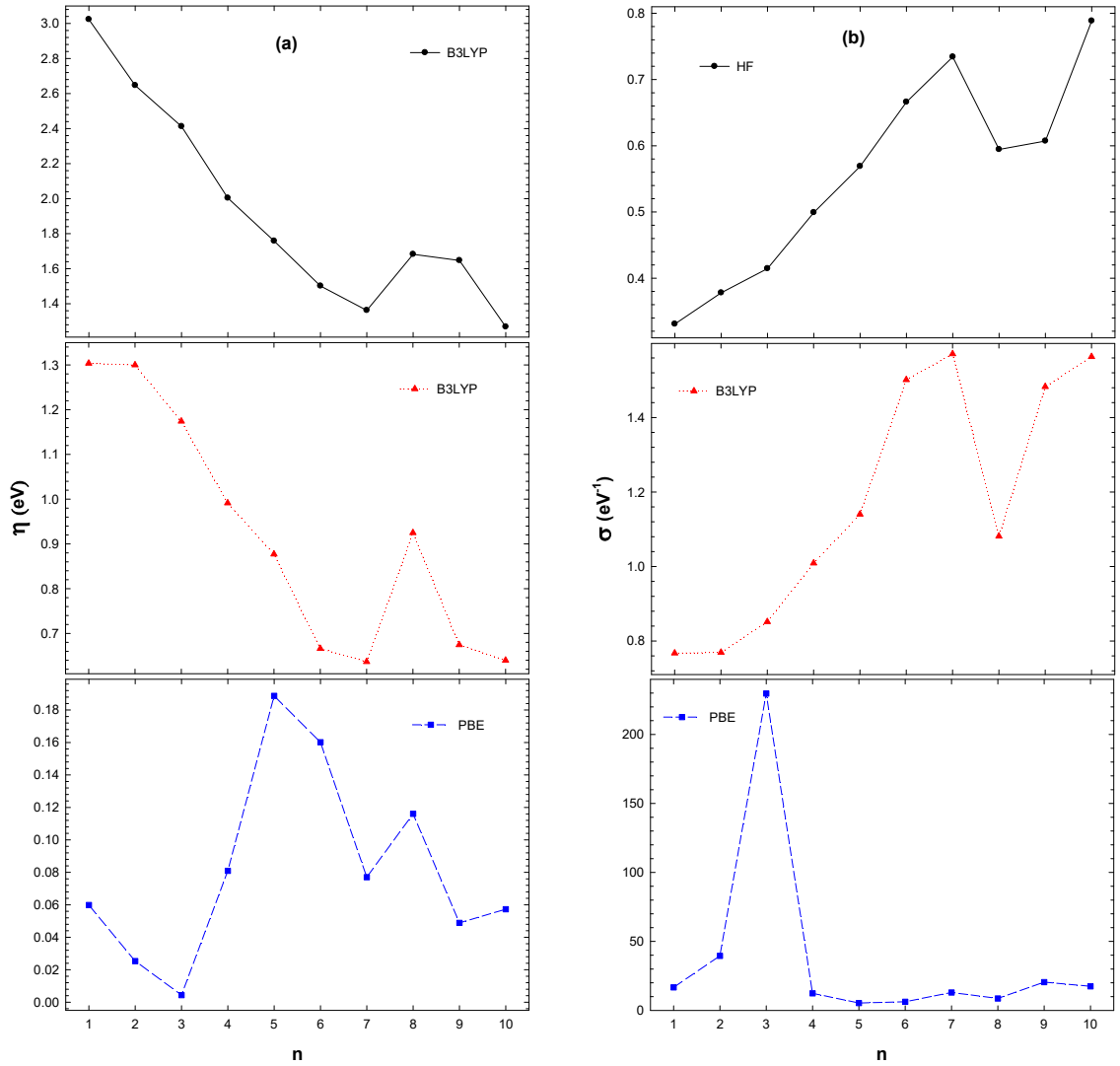
Şekil 3.17 (c)' de kimyasal potansiyelin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal potansiyelin negatif değeri olan elektronegativitenin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.17 (d)' de gösterilmektedir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -0.918 eV ile -2.437 eV, B3LYP yönteminde -1.838 eV ile -2.937 eV, PBE yönteminde -1.995 eV ile -3.250 eV aralığında değişmektedir. Kimyasal potansiyel üç yöntemde de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar artarak devam etmektedir. Diğer kümelerde HF yönteminde artma eğilimi devam etmektedir. B3LYP

yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesine kadar azalıp daha sonra dalgalanmayla artış devam etmektedir. PBE yönteminde ise kimyasal potansiyel $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesine kadar azalan daha sonra $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümelerinde sabit kalıp düşmektedir. Elektron çekme gücü olan elektronegativite grafiğinde kimyasal potansiyel grafiğindeki davranışların simetrik biçimde tam tersi bir eğilim gözlenir. Tüm bunlar HOMO ve LUMO enerjileriyle ilişkilidir.

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklığın küme büyüklüğüne göre değişimi Şekil 3.18 (a) ve Şekil 3.18 (b) 'de verilmiştir. Kimyasal sertlik değeri HF yönteminde 1.268 eV ile 3.023 eV aralığında, B3LYP yönteminde 0.637 eV ile 1.303 eV aralığında ve PBE yönteminde 0.004 eV ile 0.189 eV aralığında değişmektedir. HF ve B3LYP yöntemlerinde kimyasal sertlik değerleri $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar sürekli azalırken $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar artıp tekrar düşüşe geçmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesine kadar azalıp $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesinde maksimum değere ulaşp azalan ve artan dalgalanmalar şeklinde devam etmiştir. Maksimum kimyasal sertliğe sahip olan kümeler HF ve B3LYP yönteminde CrH_2O iken PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi bulunmuştur. Minimum kimyasal sertliğe sahip olan kümeler HF ve B3LYP yöntemlerinde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi olmakla beraber PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesidir. Kimyasal yumuşaklık, kimyasal sertlik ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal yumuşaklık grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir. HF ve B3LYP yöntemlerinde kimyasal yumuşaklık değerleri $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar sürekli artarken $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar azalıp tekrar yükselişe geçmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesine kadar maksimum değere ulaşp $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesinde minimum değere inmiş ve artan azalan dalgalanmalar şeklinde devam etmiştir. PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesinin kimyasal yumuşaklık değerinin (229.69 eV^{-1}) bu kadar yüksek çıkmasının nedeni bu kümenin kimyasal sertlik değerinin çok küçük (0.004 eV) olmasından kaynaklanır.

Şekil 3.19 'da $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofil indeksinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 0.332 eV ile 0.983 eV, B3LYP yönteminde 1.915 eV ile 3.358 eV ve PBE yönteminde 12.227 eV ile 540.16 eV aralığında değişmektedir. Yüksek elektrofil indeksine sahip olan kümeler HF yönteminde CrH_2O kümesi, B3LYP yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesi ve PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesidir. PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesinde elektrofil indeksi değerinin

büyük çıkmasının sebebi bu kümenin yüksek kimyasal potansiyele ve düşük kimyasal sertliğe sahip olmasından kaynaklanır.

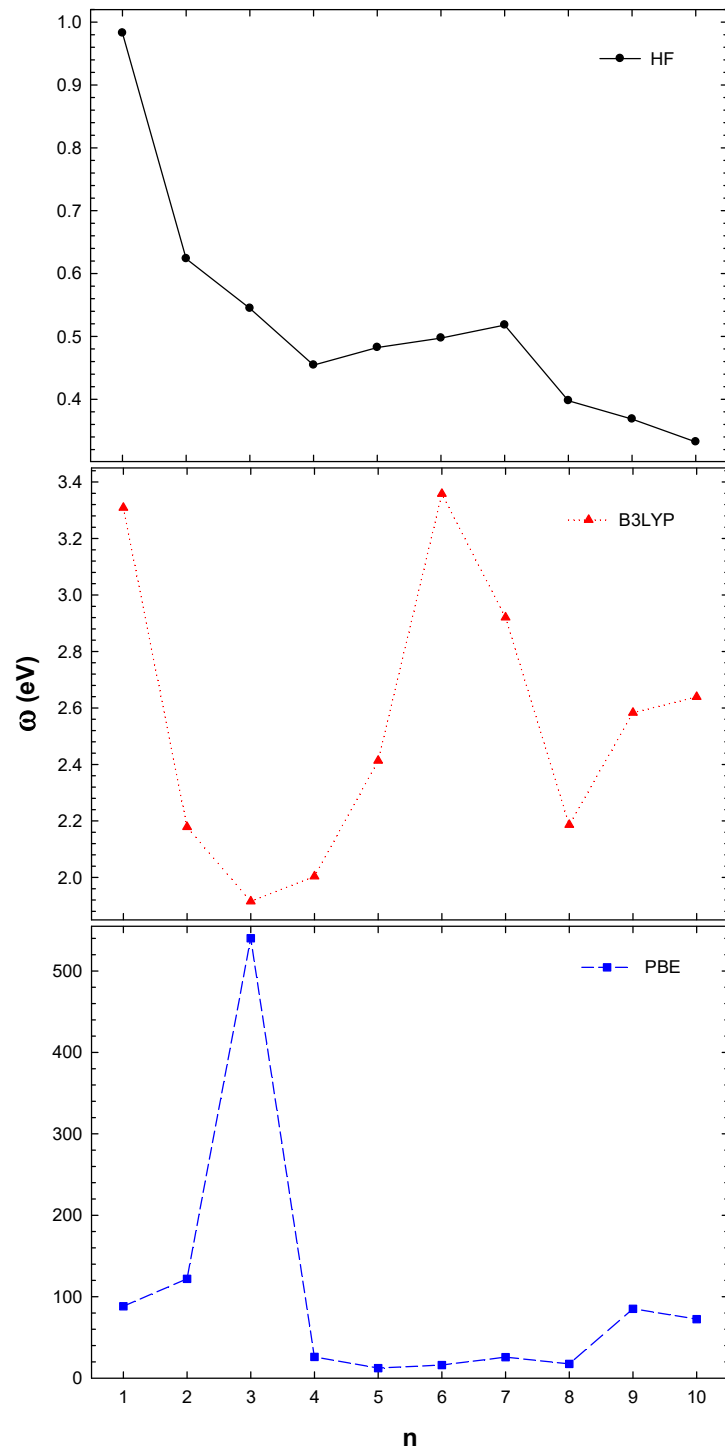


Şekil 3.18. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri.

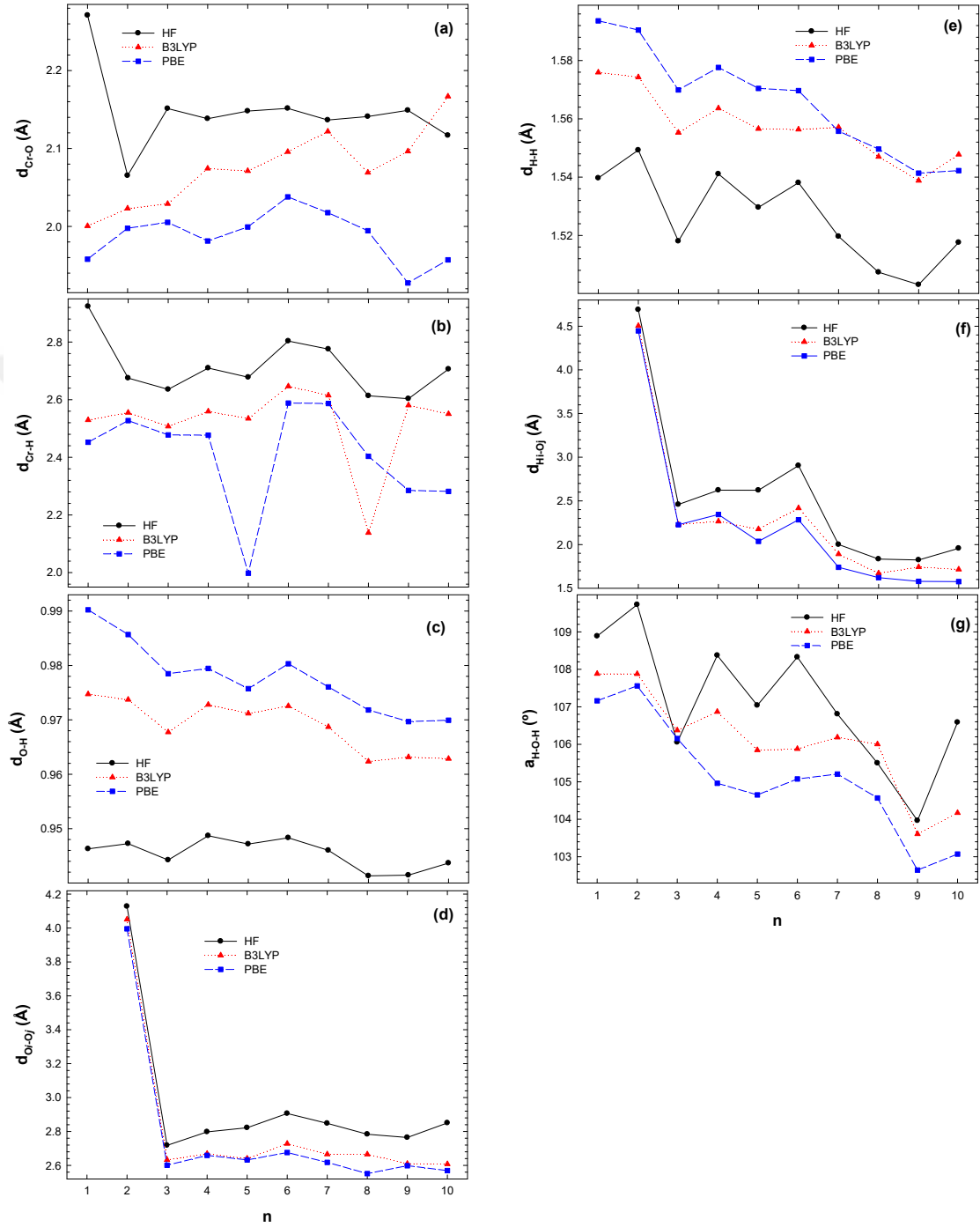
Şekil 3.20 (a) 'da $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Cr-O mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 2.065 Å ile 2.270 Å aralığında değişmekte ve en düşük mesafe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ küme, en yüksek mesafe CrH_2O kümesinde gözlenmiştir. B3LYP yönteminde ise 2.001 Å ile 2.167 Å aralığındadır ve bu mesafe değerlerine karşılık gelen kümeler CrH_2O ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümeleridir. PBE

yönteminde en kısa Cr-O mesafeleri 1.927 Å ile 2.038 Å aralığında değişmekte ve bu değerler $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesi ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde gözlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmada $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-4$) Cr-O mesafeleri 2.072 Å ile 2.112 Å aralığındadır [120]. Şekil 3.20 (b) 'de en kısa Cr-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 2.603 Å ile 2.924 Å aralığında değişmektedir ve bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ ve CrH_2O kümeleridir. B3LYP yönteminde 2.138 Å ile 2.646 Å aralığında değişmektedir. Bu mesafeler $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümelerinde gözlenmiştir. PBE yönteminde ise bu değerler 1.998 Å ile 2.588 Å aralığında değişmektedir ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5$ ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümelerine karşılık gelir. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa O-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.20 (c) 'de verilmiştir. Grafikte her üç yöntem aynı eğilim içerisindedir. Bu değerlerin aralıkları üç yöntem için sırasıyla 0.941 Å ile 0.949 Å, 0.962 Å ile 0.975 Å ve 0.970 Å ile 0.990 Å arasında değişmektedir. Bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile CrH_2O ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile CrH_2O kümeleridir.

Şekil 3.20 (d) 'de en kısa O_i-O_j mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu grafikte $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ 'de Cr atomu iki su molekülünün oksijen atomu arasında olduğundan dolayı O_i-O_j mesafesi yüksek çıkmıştır. Bunun dışında en yüksek mesafeye sahip küme üç yöntem içinde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesidir. En kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.20 (e) 'de verilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.503 Å ile 1.549 Å aralığında, B3LYP yönteminde 1.539 Å ile 1.576 Å aralığında ve PBE yönteminde 1.541 Å ile 1.594 Å aralığındadır. Üç yöntemde de en kısa H-H mesafesi $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde gözlenmiştir. Şekil 3.20 (f) 'de i . su molekülünün hidrojeni ile j . su molekülünün oksijeni arasındaki en kısa H_i-O_j mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Mesafelerin aralığı üç yöntem için sırasıyla 1.824 Å ile 4.690 Å, 1.671 Å ile 4.503 Å ve 1.576 Å ile 4.447 Å arasında yer alır. Grafikte iki su molekülü arasında Cr atomu olduğundan $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde bu mesafe yüksek çıkmıştır. Bu kümeden sonra $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesi ikinci en yüksek mesafeye sahiptir. Grafiğin davranışı üç yöntem için aynıdır. En kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açılarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.20 (g) ile verilmiştir. En küçük açı değeri $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde, en büyük açı değeri $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde gözlenmiştir.



Şekil 3.19. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofili indeksi grafikleri.



Şekil 3.20. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa (a) Cr-O mesafesi, (b) Cr-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (g) H-O-H açı değerleri.

Tablo 3.11 'de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Cr atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri verilmiştir.

Tablo 3.11. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine Cr atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri.

n	HF		B3LYP		PBE	
	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	4S(1.93)3d(4.04)4p(0.03)	-0.005	4S(1.53)3d(4.50)4p(0.01)	-0.046	4S(1.35)3d(4.67)4p(0.01)	-0.036
2	4S(1.74)3d(4.25)4p(0.01) 4d(0.01)5p(0.02)	-0.036	4S(1.31)3d(4.77)4p(0.03) 4d(0.01)	-0.119	4S(1.29)3d(4.76)4p(0.03) 4d(0.01)	-0.081
3	4S(1.67)3d(4.19)4p(0.11) 4d(0.02)5p(0.04)	-0.034	4S(1.27)3d(4.72)4p(0.08) 4d(0.01)	-0.090	4S(1.14)3d(4.85)4p(0.09) 4d(0.01))	-0.099
4	4S(1.59)3d(4.27)4p(0.06) 4d(0.04)5p(0.06)	-0.016	4S(1.16)3d(4.79)4p(0.13) 4d(0.02)	-0.103	4S(0.90)3d(4.86)4p(0.09) 5S(0.01)4d(0.01)5p(0.07)	0.056
5	4S(1.50)3d(4.20)4p(0.17) 4d(0.02)5p(0.15)	-0.042	4S(0.94)3d(4.77)4p(0.05) 4d(0.02)5p(0.19)	0.031	4S(0.54)3d(5.00)4p(0.34) 4d(0.02)5p(0.01)6S(0.01)	0.073
6	4S(1.73)3d(4.23)4p(0.32) 4d(0.04)	-0.323	4S(0.94)3d(4.55)4p(0.35) 4d(0.04)	0.123	4S(0.61)3d(4.65)4p(0.38) 4d(0.03)7S(0.01)	0.313
7	4S(1.70)3d(4.23)4p(0.22) 4d(0.04)5p(0.11)	-0.308	4S(0.89)3d(4.69)4p(0.12) 4d(0.03)5p(0.21)	0.061	4S(0.59)3d(4.80)4p(0.23) 4d(0.02)5p(0.12)7S(0.01)	0.216
8	4S(1.14)3d(4.21)4p(0.35) 4d(0.04)5p(0.02)	0.241	4S(0.72)3d(4.89)4p(0.31) 4d(0.04)5p(0.01)	0.022	4S(0.69)3d(5.02)4p(0.32) 4d(0.03)5p(0.01)7S(0.01)	-0.072
9	4S(1.06)3d(4.21)4p(0.43) 4d(0.06)5p(0.01)	0.231	4S(0.66)3d(4.71)4p(0.11) 4d(0.05)5p(0.23)	0.241	4S(0.94)3d(4.88)4p(0.16) 4d(0.01)	-0.002
10	4S(1.55)3d(4.24)4p(0.01) 4d(0.05)5p(0.33)	-0.191	4S(0.63)3d(4.71)4p(0.21) 4d(0.04)5p(0.11)	0.289	4S(0.97)3d(4.92)4p(0.14) 4d(0.01)	-0.050

3.4. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ Kümeleri

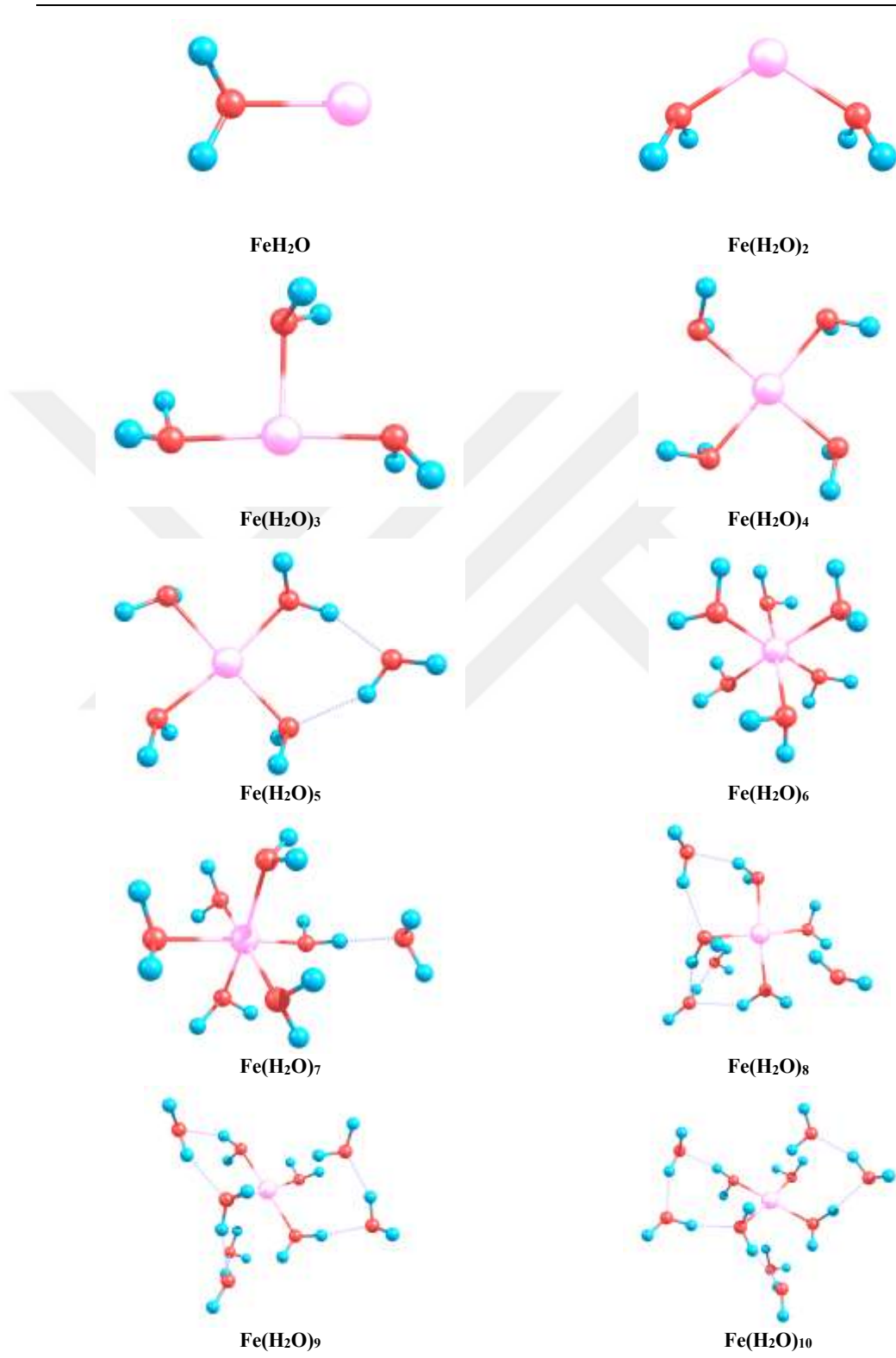
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleri ile incelenmiştir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta en kararlı su kümelerine Fe atomu eklenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda Fe katkılı su kümelerinin en düşük enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi, toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol momenti ve frekans değerleri elde edilmiştir. Her üç yöntem için elde edilen bu değerler $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ kümeleri için Tablo 3.12 'de gösterilmiştir.

Şekil 3.21 'de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler yer almaktadır. Buradaki geometriler B3LYP yöntemiyle elde edilen ve diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye sahip olan geometrilerdir. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ geometrisi doğrusal değildir. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi hariç $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesi de dâhil olmak üzere bu kümeye kadar tüm kümelerde Fe atomu kümeyi oluşturan tüm O atomları ile bağ oluşturmuştur. Diğer kümelerde eklenen su molekülleri diğer su molekülleri ile bağ yapmıştır. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinden itibaren $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi geometrisi üzerine büyüme görülmüştür. HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle hesaplanan $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Fe-O, Fe-H, O-H, $\text{O}_i\text{-O}_j$, H-H, $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri Tablo 3.13 'te gösterilmiştir.

Şekil 3.22 (a) 'da $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait bağlanma enerjisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Her üç yöntemde de küme büyüklüğü arttıkça küme başına bağlanma enerjisi negatif yönde artmaktadır. Bağlanma enerjisi HF yönteminde -0.351 eV ile -6.489 eV, B3LYP yönteminde -1.065 eV ile -4.903 eV ve PBE yönteminde -0.193 eV ile -4.217 eV aralığında değişmektedir. Şekil 3.22 (b) 'de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait ikinci enerji farklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Komşu kümelere göre bağlı olarak kararlı olan kümeler HF yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir. B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. PBE yönteminde ise $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Bu farklılık geometrilerin farklılığından meydana gelmektedir. Şekil 3.22 (c) 'de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralıklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu enerji aralığı HF yönteminde 3.014 eV ile 5.716 eV, B3LYP yönteminde 1.374 eV ile 2.301 eV ve PBE yönteminde 0.208 eV ile 1.251 eV arasında değişmektedir. HF yönteminde en yüksek HOMO-LUMO enerji aralığı değerine sahip olan küme $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesidir ve en düşük değer ise $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesinde görülmüştür. B3LYP yönteminde en yüksek ve en düşük enerjili kümeler $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümeleridir. PBE yönteminde ise bu kümeler FeH_2O ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir. Demir katkılı su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.22 (d) 'de yer almaktadır. HF ve B3LYP yöntemlerinde genel eğilim benzer iken PBE yönteminde geometrilerden dolayı bu eğilim farklılık göstermektedir.

Tablo 3.12. Fe(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

HF										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
FeH ₂ O	C _s	-36410.650	0.688	-36409.962	-4.176	0.482	4.658	2.573	250.5	4231.7
Fe(H ₂ O) ₂	C _s	-38484.980	1.400	-38483.581	-4.917	0.799	5.716	6.114	60.7	4172.6
Fe(H ₂ O) ₃	C _s	-40554.720	2.146	-40552.574	-4.174	0.889	5.063	4.017	121.1	4182.7
Fe(H ₂ O) ₄	C _s	-42624.352	2.873	-42621.479	-3.556	0.898	4.453	1.808	118.3	4078.2
Fe(H ₂ O) ₅	C ₂	-44694.154	3.575	-44690.579	-3.437	0.759	4.196	2.396	29.0	4215.3
Fe(H ₂ O) ₆	C _s	-46764.550	4.294	-46760.256	-2.779	0.303	3.083	2.497	54.7	4129.8
Fe(H ₂ O) ₇	C _s	-48834.425	5.034	-48829.391	-2.666	0.347	3.014	5.279	26.6	4200.2
Fe(H ₂ O) ₈	C _s	-50903.652	5.819	-50897.833	-3.027	0.744	3.771	4.383	22.0	4216.6
Fe(H ₂ O) ₉	C _s	-52973.574	6.551	-52967.023	-3.151	0.827	3.979	2.924	24.4	4210.5
Fe(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-55043.411	7.286	-55036.126	-3.145	0.798	3.943	3.849	26.1	4222.5
B3LYP										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
FeH ₂ O	C _s	-36463.851	0.647	-36463.204	-4.416	-2.161	2.256	2.641	419.5	3723.2
Fe(H ₂ O) ₂	C _s	-38544.898	1.285	-38543.613	-3.549	-1.381	2.168	3.612	69.5	3652.9
Fe(H ₂ O) ₃	C _s	-40626.288	1.960	-40624.328	-3.313	-1.013	2.301	1.744	81.1	3720.5
Fe(H ₂ O) ₄	C _s	-42707.560	2.631	-42704.928	-3.088	-0.830	2.258	0.087	101.7	3707.5
Fe(H ₂ O) ₅	C ₂	-44788.449	3.328	-44785.121	-3.086	-1.151	1.935	1.485	14.8	3873.3
Fe(H ₂ O) ₆	C _s	-46868.731	3.923	-46864.808	-2.824	-1.450	1.374	2.032	118.1	3651.7
Fe(H ₂ O) ₇	C _s	-48949.715	4.596	-48945.118	-2.767	-1.370	1.396	2.858	48.0	3729.4
Fe(H ₂ O) ₈	C _s	-51031.461	5.390	-51026.071	-2.984	-0.832	2.152	2.670	32.9	3872.8
Fe(H ₂ O) ₉	C _s	-53112.472	6.065	-53106.407	-3.002	-0.851	2.151	3.237	30.3	3877.7
Fe(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-55193.454	6.745	-55186.709	-3.011	-0.875	2.136	4.134	22.1	3891.6
PBE										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
FeH ₂ O	C _s	-36456.238	0.617	-36455.621	-3.736	-2.485	1.251	2.580	381.2	3546.1
Fe(H ₂ O) ₂	C _s	-38533.360	1.230	-38532.130	-2.777	-2.569	0.208	2.552	96.5	3453.9
Fe(H ₂ O) ₃	C _s	-40612.534	1.873	-40610.662	-2.307	-2.101	0.206	1.303	93.3	3522.9
Fe(H ₂ O) ₄	C ₄	-42691.644	2.497	-42689.147	-2.125	-1.432	0.693	0.027	99.8	3543.5
Fe(H ₂ O) ₅	C _s	-44770.251	3.199	-44767.052	-2.135	-1.745	0.390	1.734	26.2	3761.7
Fe(H ₂ O) ₆	C _s	-46849.089	3.849	-46845.241	-2.142	-1.663	0.479	2.527	33.3	3770.3
Fe(H ₂ O) ₇	C _s	-48926.907	4.425	-48922.482	-2.514	-2.199	0.315	2.499	43.9	3608.0
Fe(H ₂ O) ₈	C ₁₆	-51006.710	5.158	-51001.550	-2.306	-1.454	0.852	1.020	43.4	3779.6
Fe(H ₂ O) ₉	C ₁₆	-53085.398	5.809	-53079.589	-2.312	-1.450	0.863	1.987	22.6	3781.3
Fe(H ₂ O) ₁₀	C ₁₆	-55164.127	6.502	-55157.625	-2.431	-1.509	0.922	1.791	28.9	3779.3



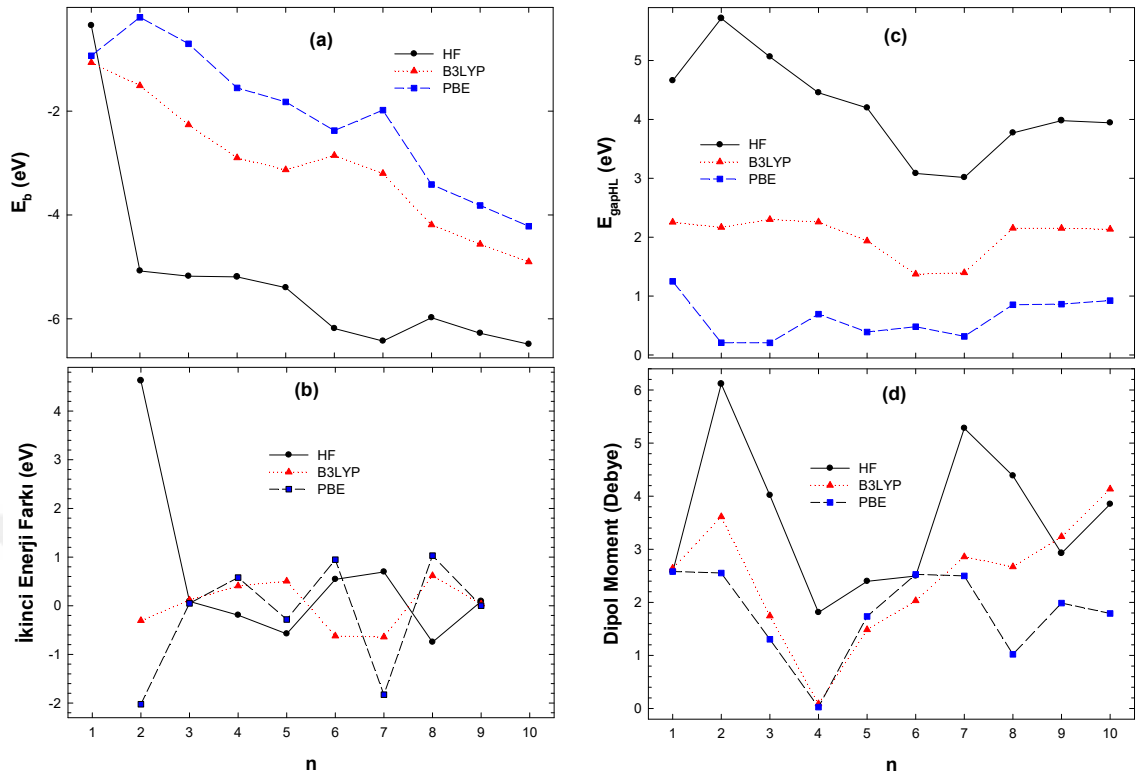
Şekil 3.21. Fe(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler.

Tablo 3.13. Fe(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Fe-O, Fe-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF						
	d _{Fe-O} (Å)	d _{Fe-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
FeH ₂ O	2.200	2.747	0.942		1.518		107.3
Fe(H ₂ O) ₂	2.171	2.719	0.946	2.847	1.524	2.788	107.1
Fe(H ₂ O) ₃	2.092	2.535	0.946	2.896	1.524	2.806	106.6
Fe(H ₂ O) ₄	2.076	2.550	0.949	2.935	1.536	2.852	107.7
Fe(H ₂ O) ₅	2.042	2.571	0.942	2.788	1.518	1.861	107.1
Fe(H ₂ O) ₆	2.066	2.676	0.947	2.863	1.537	2.775	107.8
Fe(H ₂ O) ₇	2.055	2.677	0.944	2.786	1.514	1.830	106.6
Fe(H ₂ O) ₈	2.073	2.484	0.942	2.789	1.516	1.849	106.3
Fe(H ₂ O) ₉	2.073	2.455	0.941	2.788	1.518	1.853	104.9
Fe(H ₂ O) ₁₀	2.088	2.441	0.941	2.811	1.516	1.864	106.2

Molekül	B3LYP						
	d _{Fe-O} (Å)	d _{Fe-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
FeH ₂ O	1.950	2.437	0.973		1.563		106.9
Fe(H ₂ O) ₂	1.963	2.503	0.975	3.298	1.587	3.517	108.9
Fe(H ₂ O) ₃	2.003	2.443	0.972	2.880	1.559	2.737	106.3
Fe(H ₂ O) ₄	2.045	2.436	0.971	2.892	1.561	2.707	106.5
Fe(H ₂ O) ₅	2.029	2.468	0.963	2.735	1.550	1.789	105.8
Fe(H ₂ O) ₆	2.024	2.524	0.975	2.767	1.569	2.491	106.3
Fe(H ₂ O) ₇	2.006	2.474	0.970	2.680	1.543	1.685	104.9
Fe(H ₂ O) ₈	2.054	2.288	0.962	2.683	1.545	1.733	105.4
Fe(H ₂ O) ₉	2.056	2.304	0.962	2.690	1.539	1.738	104.8
Fe(H ₂ O) ₁₀	2.054	2.377	0.961	2.693	1.539	1.746	103.9

Molekül	PBE						
	d _{Fe-O} (Å)	d _{Fe-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
FeH ₂ O	1.954	2.444	0.984		1.583		107.1
Fe(H ₂ O) ₂	1.936	2.421	0.987	2.971	1.587	3.035	107.1
Fe(H ₂ O) ₃	1.980	2.361	0.983	2.789	1.571	2.552	105.4
Fe(H ₂ O) ₄	2.033	2.324	0.982	2.872	1.567	2.651	105.3
Fe(H ₂ O) ₅	2.007	2.383	0.971	2.767	1.555	1.744	105.3
Fe(H ₂ O) ₆	2.006	2.238	0.971	2.633	1.556	1.680	105.2
Fe(H ₂ O) ₇	2.011	2.400	0.979	2.669	1.550	1.660	103.7
Fe(H ₂ O) ₈	2.034	1.843	0.970	2.644	1.562	1.697	105.7
Fe(H ₂ O) ₉	2.037	1.811	0.970	2.656	1.562	1.644	105.7
Fe(H ₂ O) ₁₀	2.029	1.831	0.970	2.641	1.562	1.631	105.7

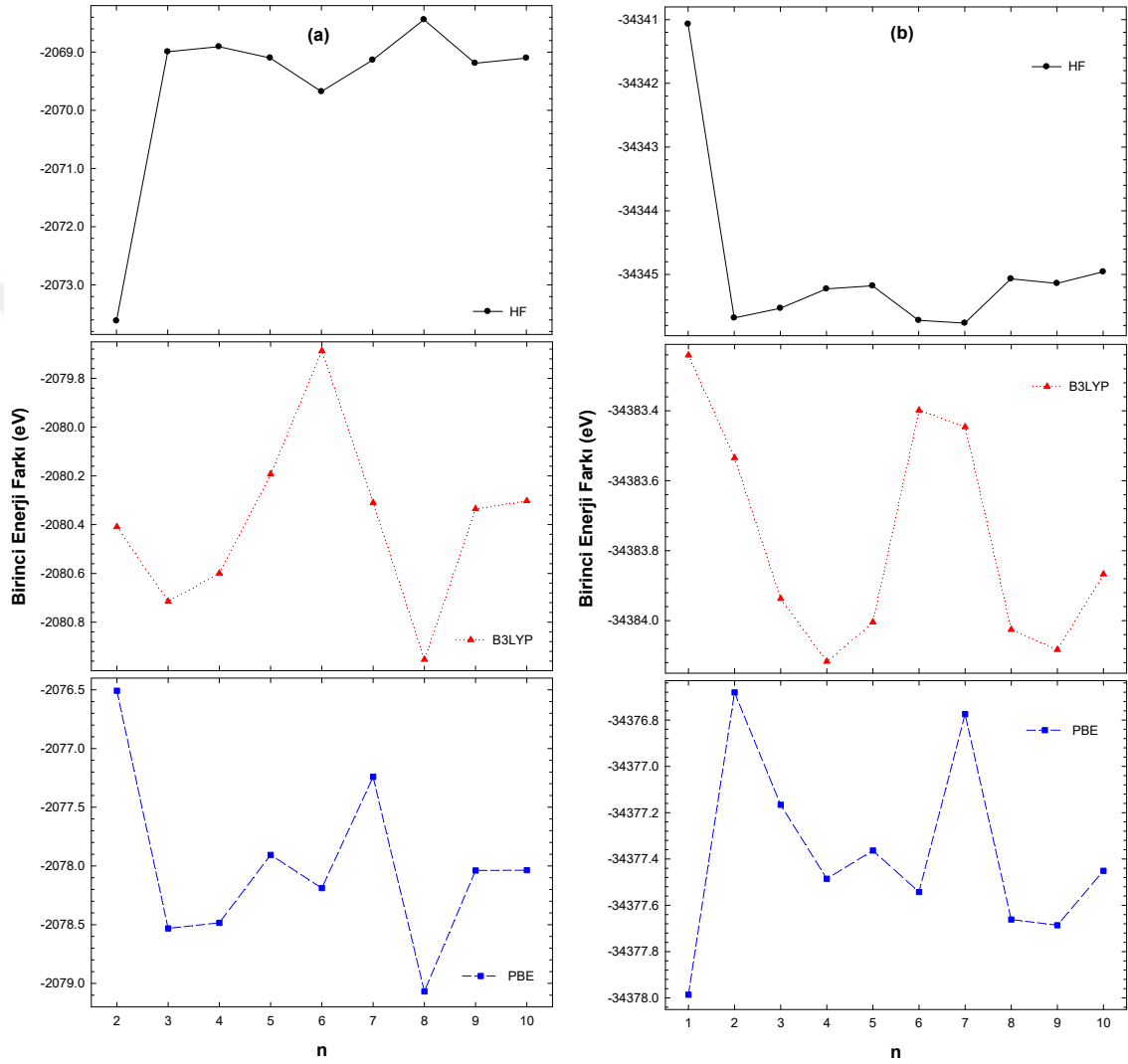


Şekil 3.22. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.

Dipol moment değerleri bu üç yöntem için sırasıyla 1.808 D ile 6.114 D aralığında, 0.083 D ile 3.612 D aralığında ve 0.027 D ile 2.580 D aralığında değişmektedir.

Şekil 3.23 (a) ve Şekil 3.23 (b) 'de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait H_2O ve Fe için birinci enerji farkının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu değerler artan azalan şeklinde grafiklere yansımaktadır. Bu kümelere H_2O molekülü eklemek için gereken enerji olan birinci enerji farkları HF yönteminde -2068.442 eV ile -2073.618 eV, B3LYP yönteminde -2079.687 eV ile -2080.954 eV ve PBE yönteminde -2076.508 eV ile -2079.068 eV aralığında değişmektedir. Bu enerjilere karşılık gelen kümeler HF yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile FeH_2O kümeleri, B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleri ve PBE yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Fe atomu eklemek için gereken enerji HF yönteminde -34341.07 eV ile -34345.76 eV, B3LYP yönteminde -34383.24 eV ile -34384.12 eV ve PBE yönteminde -34376.68 eV ile -34377.99 eV aralığında değişmektedir. Bu enerji değerlerine karşılık gelen kümeler üç yöntem için

sırasıyla FeH_2O ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümeleri, FeH_2O ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümeleri ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ ile FeH_2O kümeleridir.



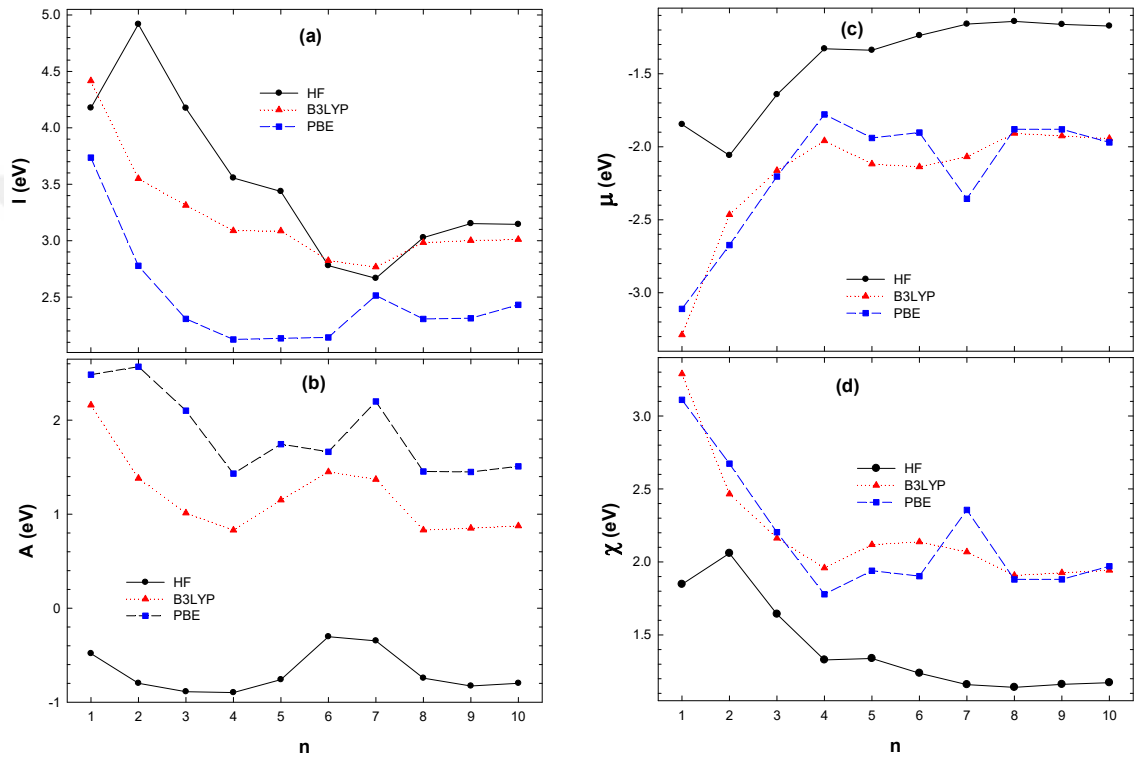
Şekil 3.23. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Fe için birinci enerji farkı grafiği.

Şekil 3.24 (a)' da $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin kümebüyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde iyonlaşma potansiyeli minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 2.666 eV ile 4.917 eV, 2.767 eV ile 4.416 eV ve 2.125 eV ile 3.736 eV şeklindedir. İyonlaşma potansiyeli HF ve B3LYP yöntemlerinde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar azalmış ve buradan

itibaren artıp sabit kalarak devam etmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar azalıp $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar artarak, azalan ve artan bir eğilim içerisinde olmuştur. Bunun sebebi kümelerinin HOMO enerjilerinden kaynaklanmaktadır. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektron ilgisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.24 (b)' de verilmiştir. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde elektron ilgisinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla -0.303 eV ile -0.898 eV, 0.830 eV ile 2.161 eV ve 1.432 eV ile 2.485 eV hesaplanmıştır. Her üç yöntemde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar azalıp, artan azalan dalgalanma söz konusudur. Bu değerler kümelerin LUMO enerjisiyle ilişkilidir. Şekil 3.24 (c)' de kimyasal potansiyelin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal potansiyelin negatif değeri olan elektronegativitenin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.24 (d)' de gösterilmektedir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -1,141 eV ile -2.059 eV, B3LYP yönteminde -1.908 eV ile -3.288 eV, PBE yönteminde -1.778 eV ile -3.110 eV aralığında değişmektedir. Kimyasal potansiyel üç yöntemde de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar artıp $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesinde azalarak devam etmektedir. Diğer kümelerde HF yönteminde artma eğilimi $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar devam edip küçük azalma görülür. B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesine kadar azalıp $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde artarak sonrasında azalma söz konusudur. PBE yönteminde ise kimyasal potansiyel $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesinden sonra artan ve azalan şeklinde eğilime sahiptir. Elektron çekme gücü olan elektronegativite grafiğinde kimyasal potansiyel grafiğindeki davranışların simetrik biçimde tam tersi bir eğilim gözlenir. Tüm bunlar HOMO ve LUMO enerjileriyle ilişkilidir.

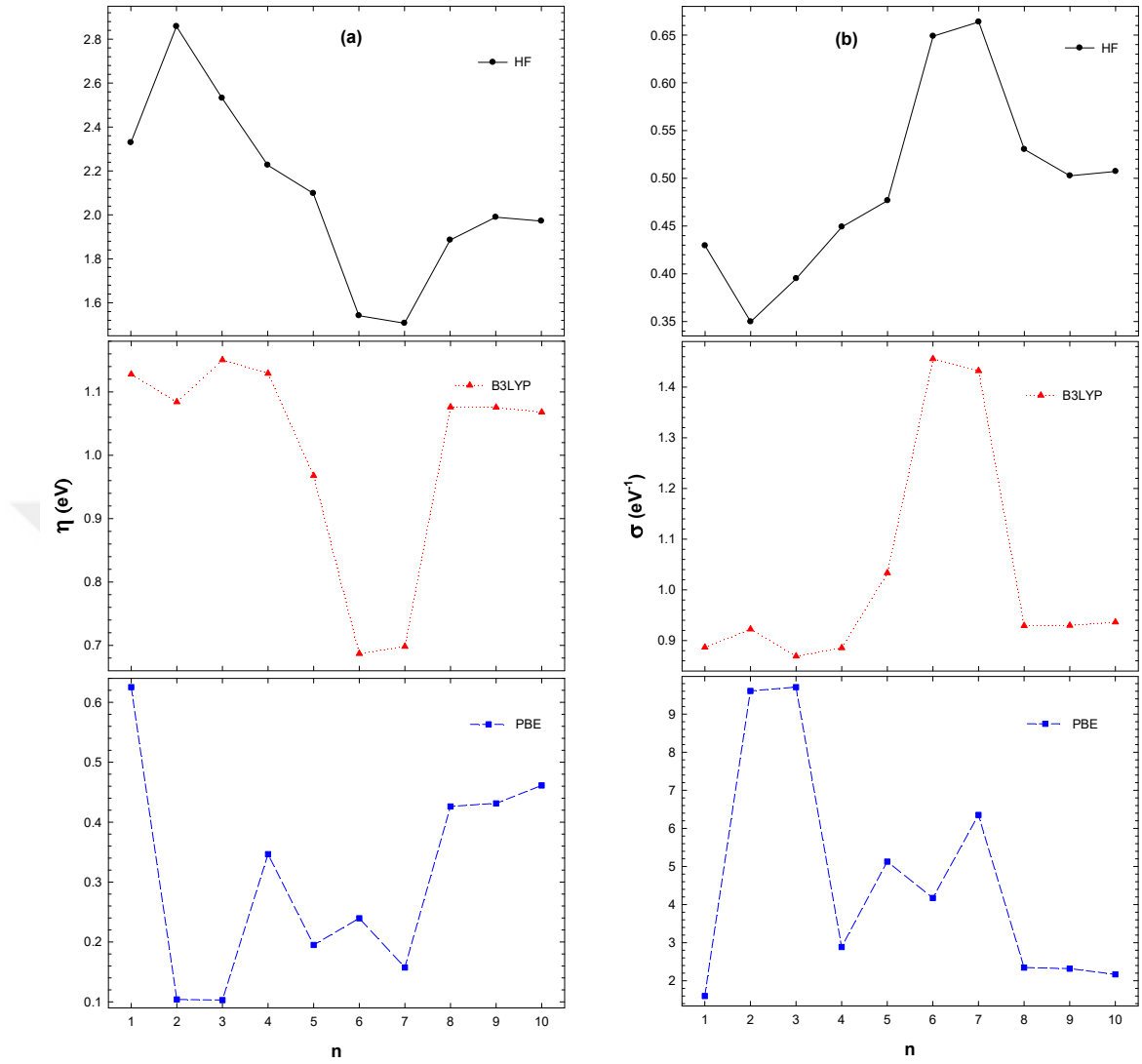
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklığın küme büyüklüğüne göre değişimi Şekil 3.25 (a) ve Şekil 3.25 (b) 'de verilmiştir. Kimyasal sertlik değeri HF yönteminde 1.507 eV ile 2.329 eV aralığında, B3LYP yönteminde 0.687 eV ile 1.150 eV aralığında ve PBE yönteminde 0.103 eV ile 0.625 eV aralığında değişmektedir. HF yönteminde kimyasal sertlik değerleri $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar sürekli azalıp minimum değeri alırken sonrasında $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesine kadar artıp tekrar düşüşe geçmiştir. B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde minimum olup artışa geçmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesinde minimum değeri alıp sonrasında artan azalan dalgalanmayla $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinden itibaren sabit şekilde devam etmiştir. Maksimum kimyasal sertliğe sahip olan kümeler HF yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$, B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ iken PBE yönteminde FeH_2O kümesi bulunmuştur. Kimyasal

yumuşaklık, kimyasal sertlik ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal yumuşaklık grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir. HF yönteminde kimyasal yumuşaklık değerleri $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar sürekli artarken $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesine kadar azalıp hafif yükselişe geçmiştir.

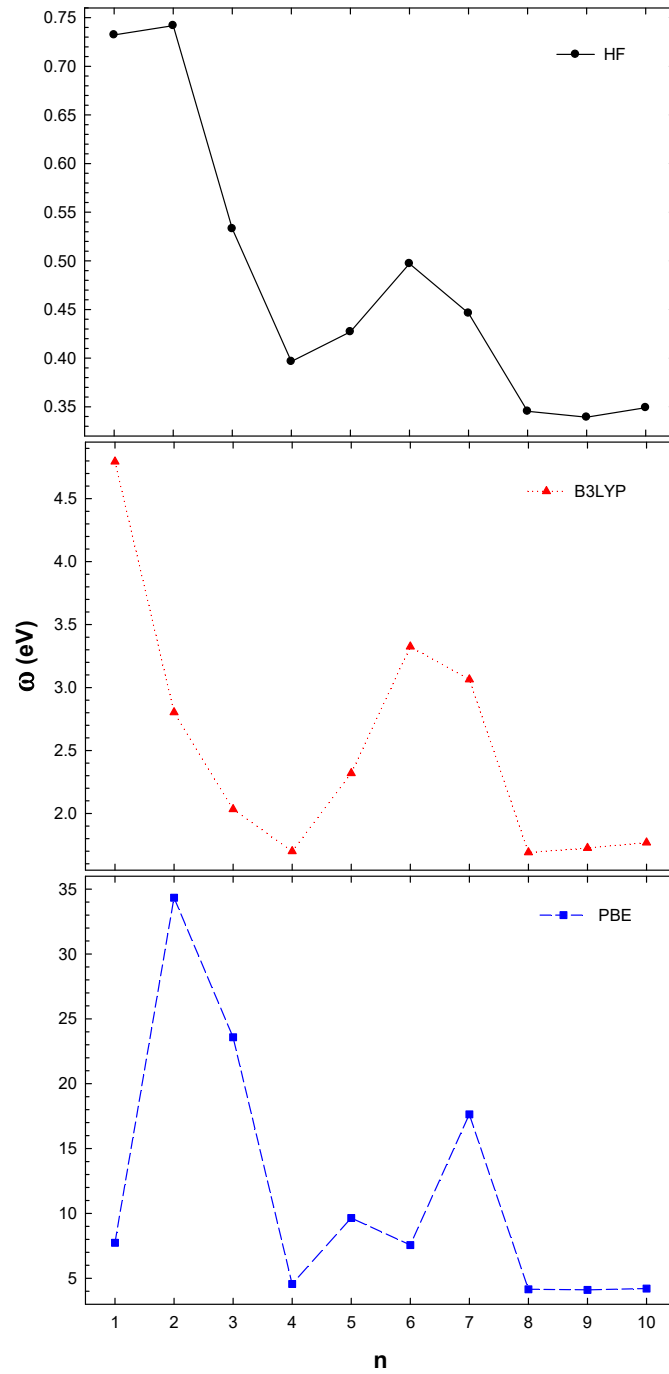


Şekil 3.24. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri.

B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesine kadar artıp $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar azalıp sabit şekilde devam etmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesinde maksimum değeri alıp sonrasında artan azalan dalgalanmayla $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinden itibaren sabit şekilde devam etmiştir. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümelerinin kimyasal yumuşaklık değerlerinin (9.608 eV^{-1} ve 9.709 eV^{-1}) yüksek çıkmasının sebebi bu kümelerin kimyasal sertliklerinin (0.104 eV ve 0.103 eV) düşük olmasından kaynaklanır.



Şekil 3.25. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait **(a)** kimyasal sertlik ve **(b)** kimyasal yumuşaklık grafikleri.

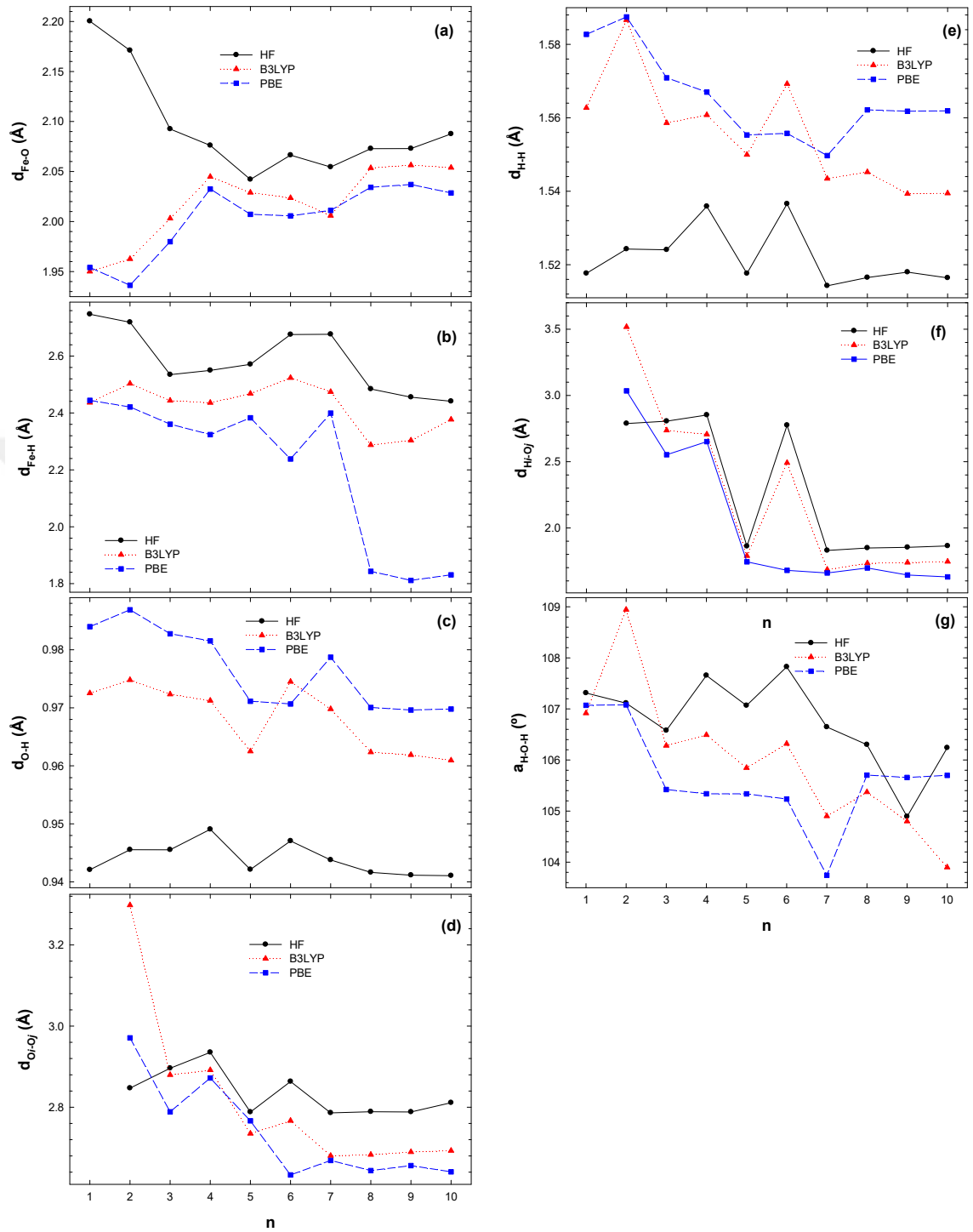


Şekil 3.26. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi grafikleri.

Şekil 3.26 'da $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 0.340 eV ile 0.742 eV, B3LYP yönteminde 1.69 eV ile 4.794 eV ve PBE yönteminde 4.101 eV ile 34.332 eV

aralığında değişmektedir. Yüksek elektrofili indeksine sahip olan kümeler HF yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesi, B3LYP yönteminde FeH_2O kümesi ve PBE yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesidir. PBE yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde elektrofili indeksi değerinin büyük çıkmasının sebebi bu kümenin yüksek kimyasal potansiyele ve düşük kimyasal sertliğe sahip olmasından kaynaklanır.

Şekil 3.27 (a) 'da $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Fe-O mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 2.042 Å ile 2.200 Å aralığında değişmektedir ve en düşük mesafe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi ile en yüksek mesafe FeH_2O kümesinde gözlenmiştir. B3LYP yönteminde ise 1.950 Å ile 2.056 Å aralığındadır ve bu mesafe değerlerine karşılık gelen kümeler FeH_2O ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesidir. PBE yönteminde en kısa Fe-O mesafeleri 1.936 Å ile 2.037 Å aralığında değişmekte ve bu değerler $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesi ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde gözlenmiştir. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde Fe-O mesafeleri üç yöntem için sırasıyla 2.066 Å, 2.024 Å ve 2.006 Å bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kümesi için Fe-O mesafesi deneysel olarak 2.12 Å [125], diğer yapılan çalışmalarda 2.06 Å [122], 1.96 Å [123] ve 2.11 Å [124] rapor edilmiştir. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kümesi için ise Fe-O mesafesi deneysel olarak 2.01 Å [125], diğer yapılan çalışmalarda 2.09 Å [122], 2.07 Å [123] ve 2.039 Å [124] olarak bildirilmiştir. Şekil 3.27 (b) 'de en kısa Fe-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 2.441 Å ile 2.747 Å aralığında değişmektedir ve bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile FeH_2O kümeleridir. B3LYP yönteminde 2.288 Å ile 2.524 Å aralığında değişmektedir. Bu mesafeler $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümelerinde gözlenmiştir. PBE yönteminde ise bu değerler 1.811 Å ile 2.444 Å aralığındadır ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile FeH_2O kümelerine karşılık gelir. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa O-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.27 (c) 'de verilmiştir. Grafikte her üç yöntem aynı eğilim içerisindedir. Bu değerlerin aralıkları üç yöntem için sırasıyla 0.941 Å ile 0.949 Å, 0.961 Å ile 0.975 Å ve 0.970 Å ile 0.987 Å arasında değişmektedir. Bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir.



Şekil 3.27. Fe(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait en kısa (a) Fe-O mesafesi, (b) Fe-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) O_i-O_j mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) H_i-O_j mesafesi ve (g) H-O-H açı değerleri.

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde O-H mesafeleri üç yöntem için sırasıyla 0.947 Å, 0.975 Å ve 0.971 Å bulunmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ve $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kümeleri için O-H mesafesi 0.973 Å ve 0.982 Å [124] rapor edilmiştir. Şekil 3.27 (d) 'de en kısa Oi-Oj mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu mesafeler HF yönteminde en düşük 2.788 Å ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesinde ve en yüksek olarak 2.935 Å ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesinde gözlemlenmiştir. B3LYP yönteminde en düşük 2.680 Å ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesi ve en yüksek olarak 2.892 Å ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesinde elde edilmiştir. PBE yönteminde ise en düşük 2.633 Å ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesi ve en yüksek olarak 2.971 Å ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde belirlenmiştir. En kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.27 (e) 'de verilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.514 Å ile 1.537 Å aralığında, B3LYP yönteminde 1.539 Å ile 1.587 Å aralığında ve PBE yönteminde 1.550 Å ile 1.588 Å aralığında değişmektedir.

Tablo 3.14. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ (n=1-10) kümelerinde Fe atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri.

n	HF		B3LYP		PBE	
	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	4S(1.96)3d(6.01)4p(0.01) 5p(0.05)	-0.030	4S(1.38)3d(6.68)4p(0.01)	-0.075	4S(1.26)3d(6.80)4p(0.01)	-0.074
2	4S(1.86)3d(6.07)4p(0.11)	-0.046	4S(1.11)3d(6.88)4p(0.03) 4d(0.01)	-0.038	4S(1.00)3d(7.03)4p(0.05) 4d(0.01)	-0.088
3	4S(1.64)3d(6.24)4p(0.01) 4d(0.01)5p(0.17)	-0.076	4S(1.11)3d(6.92)4p(0.09) 4d(0.01)	-0.143	4S(0.96)3d(7.09)4p(0.10) 4d(0.01)	-0.166
4	4S(1.45)3d(6.34)4p(0.17) 4d(0.03)5p(0.02)	-0.015	4S(0.99)3d(7.02)4p(0.02) 5S(0.01)4d(0.01)5p(0.15)	-0.203	4S(0.86)3d(7.18)4p(0.03) 5S(0.01)4d(0.01)5p(0.16)	-0.258
5	4S(1.25)3d(6.31)4p(0.16) 4d(0.03)5p(0.01)	0.242	4S(0.88)3d(6.97)4p(0.17) 4d(0.02)	-0.041	4S(0.79)3d(7.11)4p(0.11) 5S(0.01)4d(0.01)5p(0.08)	-0.123
6	4S(1.61)3d(6.24)4p(0.38) 4d(0.02)5p(0.01)	-0.259	4S(0.96)3d(6.56)4p(0.44) 4d(0.02)	0.013	4S(0.75)3d(7.18)4p(0.23) 5S(0.01)4d(0.02)5p(0.01)	-0.197
7	4S(1.46)3d(6.24)4p(0.38) 4d(0.02)5p(0.01)	-0.118	4S(0.78)3d(6.58)4p(0.43) 4d(0.02)	0.182	4S(0.62)3d(6.81)4p(0.40) 4d(0.02)6S(0.01)	0.141
8	4S(1.34)3d(6.32)4p(0.27) 4d(0.04)5p(0.02)	0.016	4S(0.83)3d(7.15)4p(0.18) 5S(0.01)4d(0.03)	-0.196	4S(0.51)3d(7.25)4p(0.30) 4d(0.02)	-0.079
9	4S(1.20)3d(6.32)4p(0.31) 4d(0.05)5p(0.02)	0.107	4S(0.80)3d(7.16)4p(0.18) 4d(0.03)6S(0.01)	-0.182	4S(0.49)3d(7.24)4p(0.20) 4d(0.02)5p(0.10)	-0.060
10	4S(1.12)3d(6.33)4p(0.32) 4d(0.05)5p(0.01)	0.169	4S(0.77)3d(7.15)4p(0.19) 4d(0.03)7S(0.01)	-0.153	4S(0.49)3d(7.26)4p(0.21) 4d(0.02)5p(0.10)	-0.084

HF ve PBE yöntemlerinde en kısa H-H mesafesi $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesinde ve B3LYP yönteminde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde gözlenmiştir. Şekil 3.27 (f) 'de *i.* su molekülünün hidrojeni ile *j.* su molekülünün oksijeni arasındaki en kısa $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Mesafelerin aralığı üç yöntem için sırasıyla 1.830 Å ile 2.852 Å, 1.685 Å ile 3.517 Å ve 1.631 Å ile 3.035 Å 'dur. Bu değerlere karşılık gelen kümeler kullanılan üç yöntemde $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_7$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir. En kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açılarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.27 (g) 'de verilmiştir. Bu açı değerleri HF yönteminde 104.98° ile 107.82°, B3LYP yönteminde 103.89° ile 108.94° ve PBE yönteminde 103.74° ile 107.08° aralığında değişmektedir. Tablo 3.14 'te $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ (n=1-10) kümelerinde Fe atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri verilmiştir.

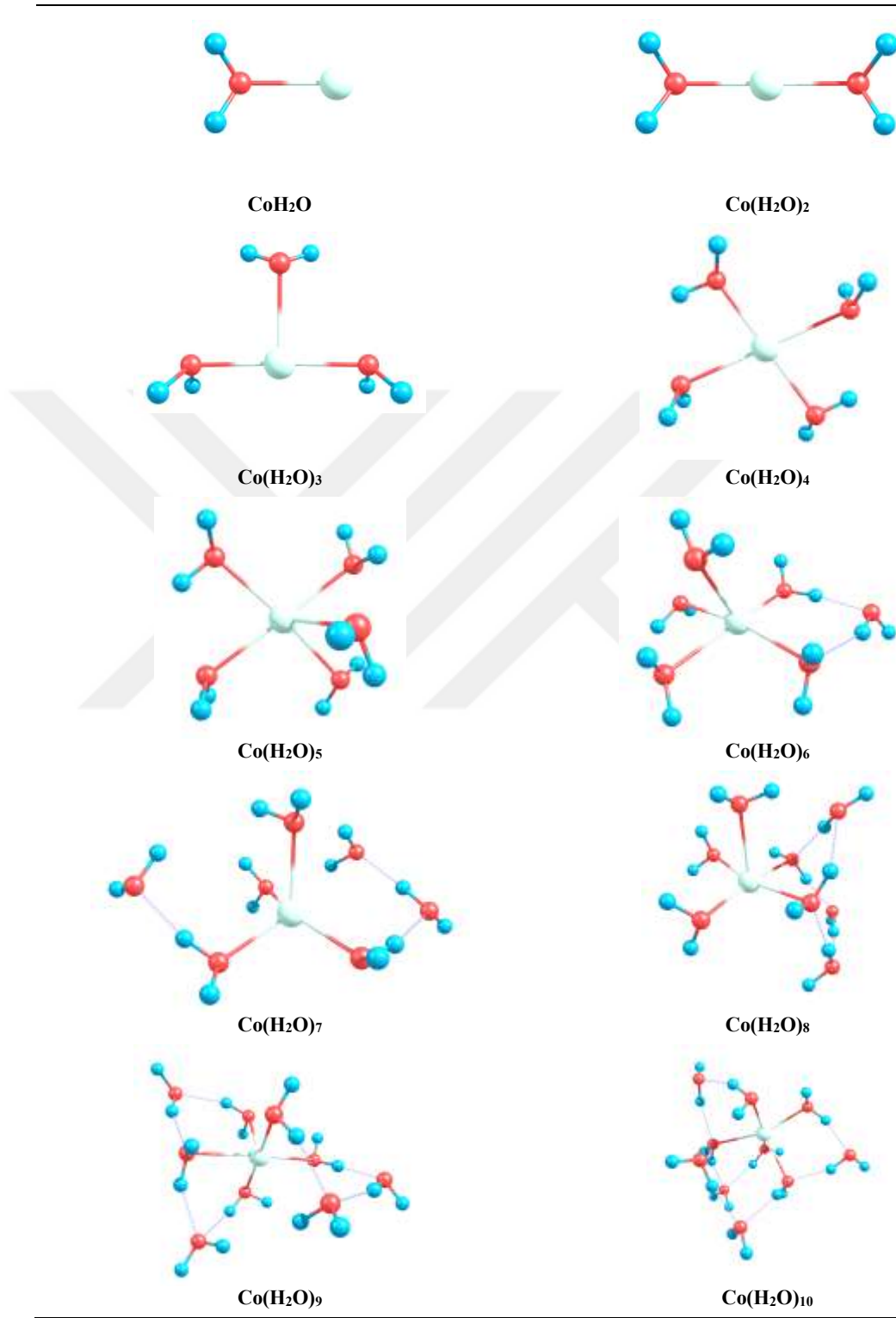
3.5. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-10 Kümeleri

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-10 kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleri ile incelenmiştir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta en kararlı su kümelerine Co atomu eklenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda Co katkılı su kümelerinin en düşük enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi, toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol moment ve frekans değerleri elde edilmiştir. Her üç yöntem için elde edilen bu değerler $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ n=1-10 kümeleri için Tablo 3.15 'de yer almaktadır.

Şekil 3.28 'de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ (n=1-10) kümelerine ait en kararlı geometriler yer almaktadır. Buradaki geometriler B3LYP yöntemiyle elde edilen ve diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye sahip olan geometrilerdir. CoH_2O kümesi hariç tüm kümelerde Co atomu kümelerin merkezinde konumlanmıştır. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi de dâhil olmak üzere bu kümeye kadar tüm kümelerde Co atomu kümeyi oluşturan tüm O atomları ile bağ oluşturmıştır. Daha büyük kümelerde eklenen su molekülleri diğer su molekülleri ile bağ yapmıştır.

Tablo 3.15. Co(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

HF										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
CoH ₂ O	C _i	-39650.247	0.679	-39649.568	-6.035	0.537	6.572	2.550	165.7	4237.0
Co(H ₂ O) ₂	C _i	-41725.027	1.367	-41723.660	-11.589	0.497	12.086	0.572	52.6	4176.4
Co(H ₂ O) ₃	C _s	-43794.823	2.078	-43792.745	-11.210	0.568	11.778	3.531	23.8	4225.7
Co(H ₂ O) ₄	C ₂	-45864.529	2.798	-45861.731	-11.174	0.509	11.683	2.948	30.8	4173.8
Co(H ₂ O) ₅	C ₂	-47934.334	3.512	-47930.822	-11.160	0.374	11.534	6.416	47.2	4220.1
Co(H ₂ O) ₆	C _s	-50004.285	4.265	-50000.020	-11.125	0.462	11.586	4.816	26.2	4216.0
Co(H ₂ O) ₇	C ₂	-52074.153	4.988	-52069.166	-11.069	0.449	11.518	6.352	24.2	4221.3
Co(H ₂ O) ₈	C _s	-54144.080	5.743	-54138.337	-11.057	0.521	11.578	6.821	25.5	4217.2
Co(H ₂ O) ₉	C _s	-56214.059	6.504	-56207.555	-10.703	0.553	11.257	3.693	22.8	4221.1
Co(H ₂ O) ₁₀	C _s	-58283.947	7.235	-58276.712	-10.521	0.548	11.069	4.283	17.0	4218.0
B3LYP										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
CoH ₂ O	C _i	-39705.911	0.632	-39705.279	-5.611	-2.351	3.260	3.253	259.8	3806.3
Co(H ₂ O) ₂	C _i	-41787.077	1.296	-41785.781	-5.150	-1.453	3.697	1.711	46.8	3726.0
Co(H ₂ O) ₃	C _s	-43867.733	1.921	-43865.812	-4.925	-1.490	3.435	0.903	32.9	3852.5
Co(H ₂ O) ₄	C ₂	-45948.461	2.554	-45945.907	-4.791	-1.541	3.250	0.001	46.5	3745.8
Co(H ₂ O) ₅	C ₂	-48029.310	3.216	-48026.094	-4.766	-1.595	3.171	1.801	44.9	3821.7
Co(H ₂ O) ₆	C _s	-50110.340	3.910	-50106.430	-4.750	-1.553	3.197	2.093	21.1	3863.1
Co(H ₂ O) ₇	C ₂	-52191.382	4.608	-52186.773	-5.083	-1.630	3.453	2.623	25.1	3886.3
Co(H ₂ O) ₈	C _s	-54272.423	5.324	-54267.099	-4.705	-1.515	3.189	2.303	27.4	3883.0
Co(H ₂ O) ₉	C _s	-56353.474	6.011	-56347.463	-4.466	-1.436	3.029	1.447	26.2	3893.4
Co(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-58434.457	6.723	-58427.735	-4.491	-1.488	3.003	0.834	32.6	3888.1
PBE										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
CoH ₂ O	C _i	-39696.046	0.612	-39695.434	-3.943	-2.897	1.045	2.793	295.9	3611.2
Co(H ₂ O) ₂	C _i	-41775.266	1.262	-41774.004	-3.265	-1.707	1.503	1.395	128.9	3560.7
Co(H ₂ O) ₃	C _s	-43853.616	1.860	-43851.756	-3.053	-1.717	1.336	0.761	34.7	3738.6
Co(H ₂ O) ₄	C _s	-45932.628	2.575	-45930.053	-3.221	-1.566	1.655	0.153	12.8	3729.0
Co(H ₂ O) ₅	C _s	-48010.506	3.102	-48007.404	-3.118	-1.946	1.173	1.112	36.6	3680.9
Co(H ₂ O) ₆	C _s	-50089.252	3.776	-50085.475	-3.124	-1.948	1.176	1.282	21.3	3746.5
Co(H ₂ O) ₇	C ₁₆	-52168.035	4.463	-52163.572	-3.537	-2.118	1.418	2.300	17.8	3778.3
Co(H ₂ O) ₈	C _s	-54247.525	5.295	-54242.230	-3.456	-1.818	1.312	2.330	33.7	3791.7
Co(H ₂ O) ₉	C _s	-56325.842	5.836	-56320.006	-3.268	-1.908	1.360	2.535	27.1	3788.8
Co(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-58404.214	6.521	-58397.693	-2.909	-2.010	0.899	1.683	29.7	3780.5



Şekil 3.28. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler.

Tablo 3.16. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) su kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Co-O, Co-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF						
	d _{Co-O} (Å)	d _{Co-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
CoH₂O	2.260	2.801	0.942		1.513		106.9
Co(H₂O)₂	2.268	2.773	0.945	4.462	1.515	4.969	106.6
Co(H₂O)₃	2.282	2.745	0.943	2.998	1.507	2.690	105.7
Co(H₂O)₄	2.302	2.731	0.945	3.240	1.514	3.038	106.4
Co(H₂O)₅	2.301	2.625	0.942	2.871	1.507	2.339	105.0
Co(H₂O)₆	2.254	2.721	0.941	2.823	1.503	1.924	104.5
Co(H₂O)₇	2.238	2.636	0.941	2.817	1.510	1.883	105.9
Co(H₂O)₈	2.282	2.668	0.940	2.793	1.506	1.858	104.9
Co(H₂O)₉	2.302	2.718	0.940	2.839	1.509	1.905	105.7
Co(H₂O)₁₀	2.314	2.579	0.941	2.831	1.493	1.926	103.7

Molekül	B3LYP						
	d _{Co-O} (Å)	d _{Co-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
CoH₂O	2.104	2.650	0.968		1.552		106.5
Co(H₂O)₂	1.994	2.473	0.972	3.986	1.554	4.399	106.2
Co(H₂O)₃	2.066	2.502	0.966	3.124	1.546	3.023	106.3
Co(H₂O)₄	2.113	2.509	0.970	2.799	1.549	2.275	105.8
Co(H₂O)₅	2.187	2.515	0.965	2.786	1.551	2.220	106.0
Co(H₂O)₆	2.139	2.547	0.963	2.707	1.548	1.751	106.3
Co(H₂O)₇	2.116	2.593	0.961	2.683	1.520	1.718	103.1
Co(H₂O)₈	2.186	2.568	0.961	2.682	1.538	1.708	104.7
Co(H₂O)₉	2.215	2.596	0.961	2.748	1.536	1.775	104.5
Co(H₂O)₁₀	2.190	2.528	0.961	2.778	1.541	1.812	104.6

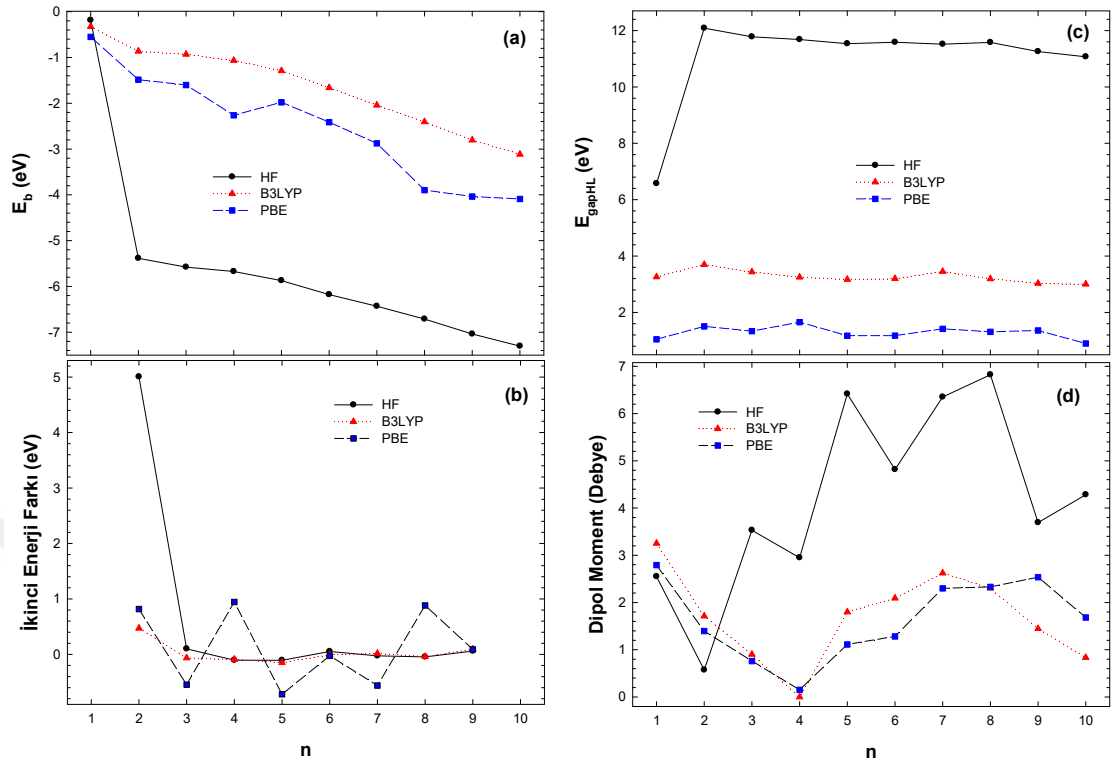
Molekül	PBE						
	d _{Co-O} (Å)	d _{Co-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
CoH₂O	2.010	2.510	0.980		1.562		105.7
Co(H₂O)₂	1.946	2.386	0.982	3.891	1.564	4.256	105.5
Co(H₂O)₃	1.989	2.350	0.975	3.061	1.549	2.871	105.2
Co(H₂O)₄	1.946	2.399	0.973	2.689	1.555	1.760	104.6
Co(H₂O)₅	2.118	2.464	0.975	2.732	1.560	2.148	105.4
Co(H₂O)₆	2.065	2.518	0.972	2.673	1.550	1.691	105.0
Co(H₂O)₇	2.063	2.535	0.970	2.643	1.527	1.651	102.2
Co(H₂O)₈	1.929	2.403	0.969	2.632	1.515	1.641	100.5
Co(H₂O)₉	2.039	2.200	0.969	2.706	1.537	1.724	102.9
Co(H₂O)₁₀	2.160	2.485	0.970	2.725	1.539	1.764	102.3

HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle hesaplanan $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Co-O, Co-H, O-H, O*i*-O*j*, H-H, H*i*-O*j* mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri Tablo 3.16 'da gösterilmiştir.

Şekil 3.29 (a) 'da $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait bağlanma enerjisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Her üç yöntemde de küme büyüklüğü arttıkça küme başına bağlanma enerjisi negatif yönde artmaktadır. Bağlanma enerjisi HF yönteminde -0.186 eV ile -7.304 eV, B3LYP yönteminde -0.326 eV ile -3.115 eV ve PBE yönteminde -0.551 eV ile -4.090 eV aralığında yer almaktadır. Şekil 3.29 (b) 'de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait ikinci enerji farklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Komşu kümelerle göre bağli kararlı olan kümeler HF yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir. B3LYP yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir. PBE yönteminde ise $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Bu farklılık geometrilerin farklılığından meydana gelmektedir.

Şekil 3.29 (c) 'de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralıklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu enerji aralığı HF yönteminde 6.572 eV ile 12.086 eV, B3LYP yönteminde 3.002 eV ile 3.697 eV ve PBE yönteminde 0.899 eV ile 1.655 eV arasında değişim göstermektedir. En yüksek HOMO-LUMO enerji aralığına sahip kümeler HF ve B3LYP yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesiyken PBE yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesidir. Kobalt katkılı su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.29 (d) 'de yer almaktadır. Her üç yöntemde de dipol momentler artıp azalan bir eğilim içersindedir. Dipol moment değerleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleri için sırasıyla 0.572 D ile 6.821 D, 0.0008 D ile 3.253 D ve 0.0152 D ile 2.793 D aralığında değişmektedir.

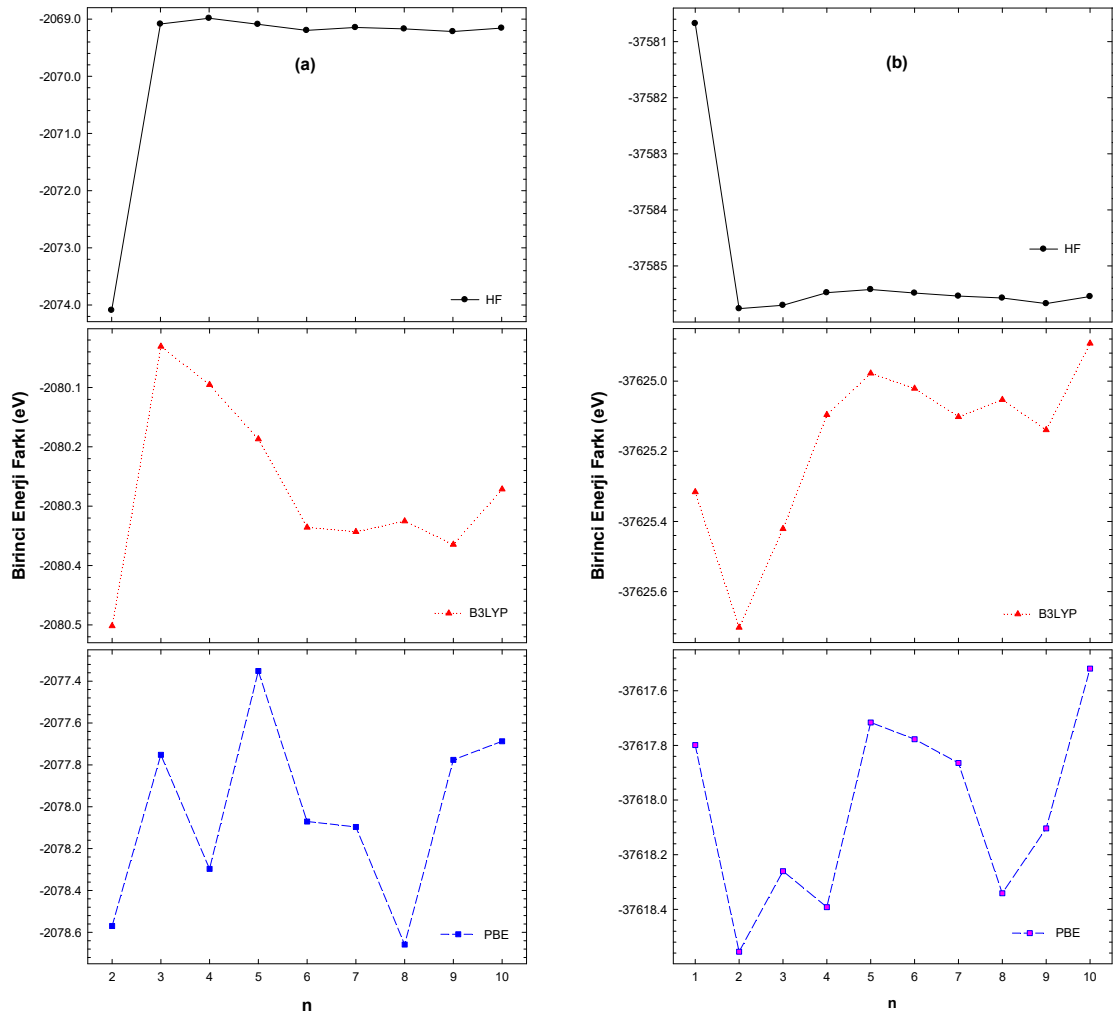
Şekil 3.30 (a) ve Şekil 3.30 (b) 'de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait H_2O ve Co için birinci enerji farkının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu değerler artan azalan şeklinde grafiklere yansımaktadır.



Şekil 3.29. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.

Bu kümeler H_2O molekülü eklemek için gereken enerji olan birinci enerji farkları HF yönteminde -2068.99 eV ile -2074.09 eV, B3LYP yönteminde -2080.03 eV ile -2080.50 eV ve PBE yönteminde -2077.35 eV ile -2078.66 eV aralığında değişmektedir. Bu enerjilere karşılık gelen kümeler HF yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri, B3LYP yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümeleri ve PBE yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Co eklemek için gereken enerji HF yönteminde -37580.68 eV ile -37585.76 eV, B3LYP yönteminde -37624.89 eV ile -37625.70 eV ve PBE yönteminde -37617.52 eV ile -37618.56 eV aralığında değişmektedir. Bu enerji değerlerine karşılık gelen kümeler HF yöntemi için CoH_2O ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleriyken, B3LYP ve PBE yöntemleri için $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir.

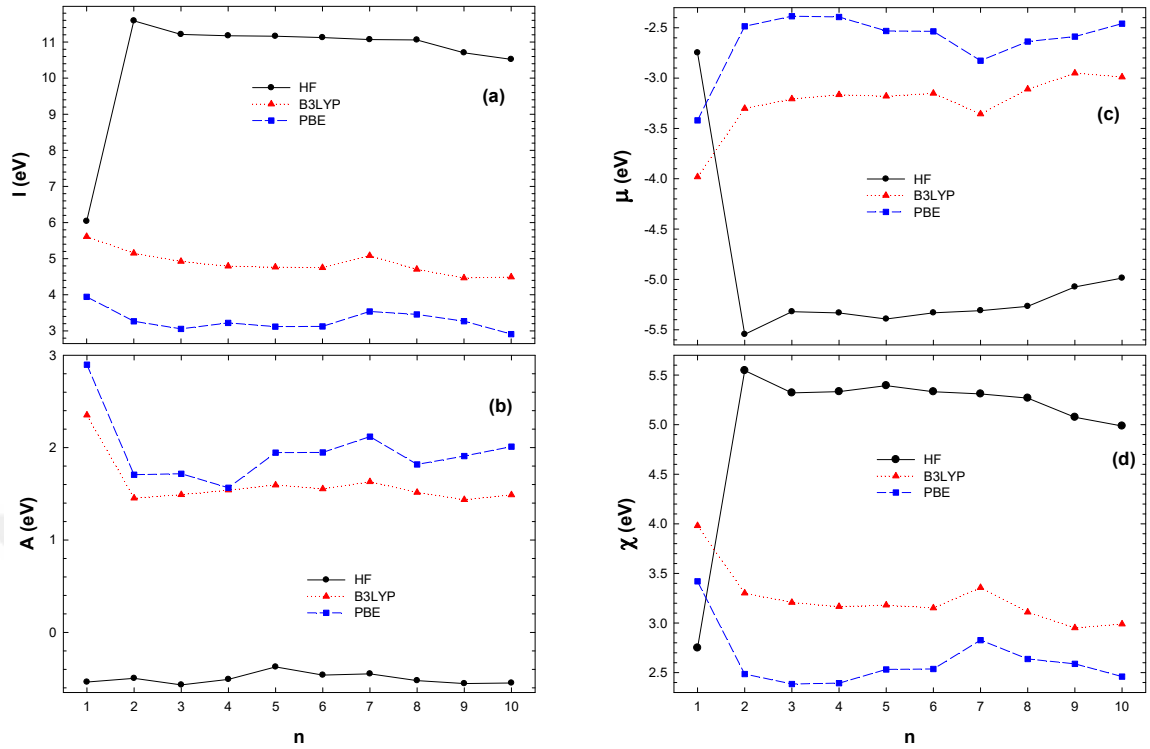
Şekil 3.31 (a)' da $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde iyonlaşma potansiyeli minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 6.035 eV ile 11.59 eV, 4.466 eV ile 5.611 eV ve 2.909 eV ile 3.943 eV şeklindedir. HF yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesine kadar artma sonra azalma görülür. B3LYP yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesine kadar azalıp sonra artarak $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesinden sonra azalma görülür. PBE yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesine kadar azalma sonrasında artma ve azalma şeklinde devam eder. Bunun sebebi kümelerin HOMO enerjilerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.30. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Co için birinci enerji farkı grafiği.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektron ilgisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.31 (b)' de verilmiştir. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde elektron ilgisinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla -0.374 eV ile -0.568 eV, 1.437 eV ile 2.351 eV ve 1.566 eV ile 2.898 eV şeklindedir. Her üç yöntemde azalma ve artma şeklinde bir eğilim söz konusudur. Bu değerler kümelerin LUMO enerjisiyle ilişkilidir. Şekil 3.31 (c)' de kimyasal potansiyelin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal potansiyelin negatif değeri olan elektronegativitenin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.31 (d)' de gösterilmektedir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -2.749 eV ile -5.546 eV, B3LYP yönteminde -2.951 eV ile -3.981 eV, PBE yönteminde -2.385 eV ile -3.420 eV aralığında değişmektedir. Kimyasal potansiyel grafiğinde B3LYP ve PBE yöntemleri aynı davranışı sergilemekle beraber HF yöntemi farklılık göstermektedir. Elektron çekme gücü olan elektronegativite grafiğinde kimyasal potansiyel grafiğindeki davranışların simetrik biçimde tam tersi bir eğilim gözlenir. Tüm bunlar HOMO ve LUMO enerjileriyle ilişkilidir.

$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklığın küme büyüklüğüne göre değişimi Şekil 3.32 (a) ve Şekil 3.32 (b) 'de verilmiştir. Kimyasal sertlik değeri HF yönteminde 3.286 eV ile 6.043 eV aralığında, B3LYP yönteminde 1.501 eV ile 1.848 eV aralığında ve PBE yönteminde 0.449 eV ile 0.828 eV aralığında değişim gösterir. HF yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesine kadar yüksek bir artış ve sonrasında azalma davranışı vardır. Burada maksimum ve minimum kimyasal sertlik değeri $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ ve CoH_2O kümelerinde gözlenir. B3LYP yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesine kadar artış sonrasında $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesine kadar azalma ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar yükseldikten sonra azalma söz konusudur. Bu yöntemde maksimum ve minimum değerler $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümelerinde gözlenir. PBE yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesine kadar yükselme ve sonrasında azalma ve artma şeklinde dalgalanarak minimum kimyasal sertlik değerine ulaşılır. Bu yöntemde maksimum değer $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesindedir. Kimyasal yumuşaklık, kimyasal sertlik ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal yumuşaklık grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir.

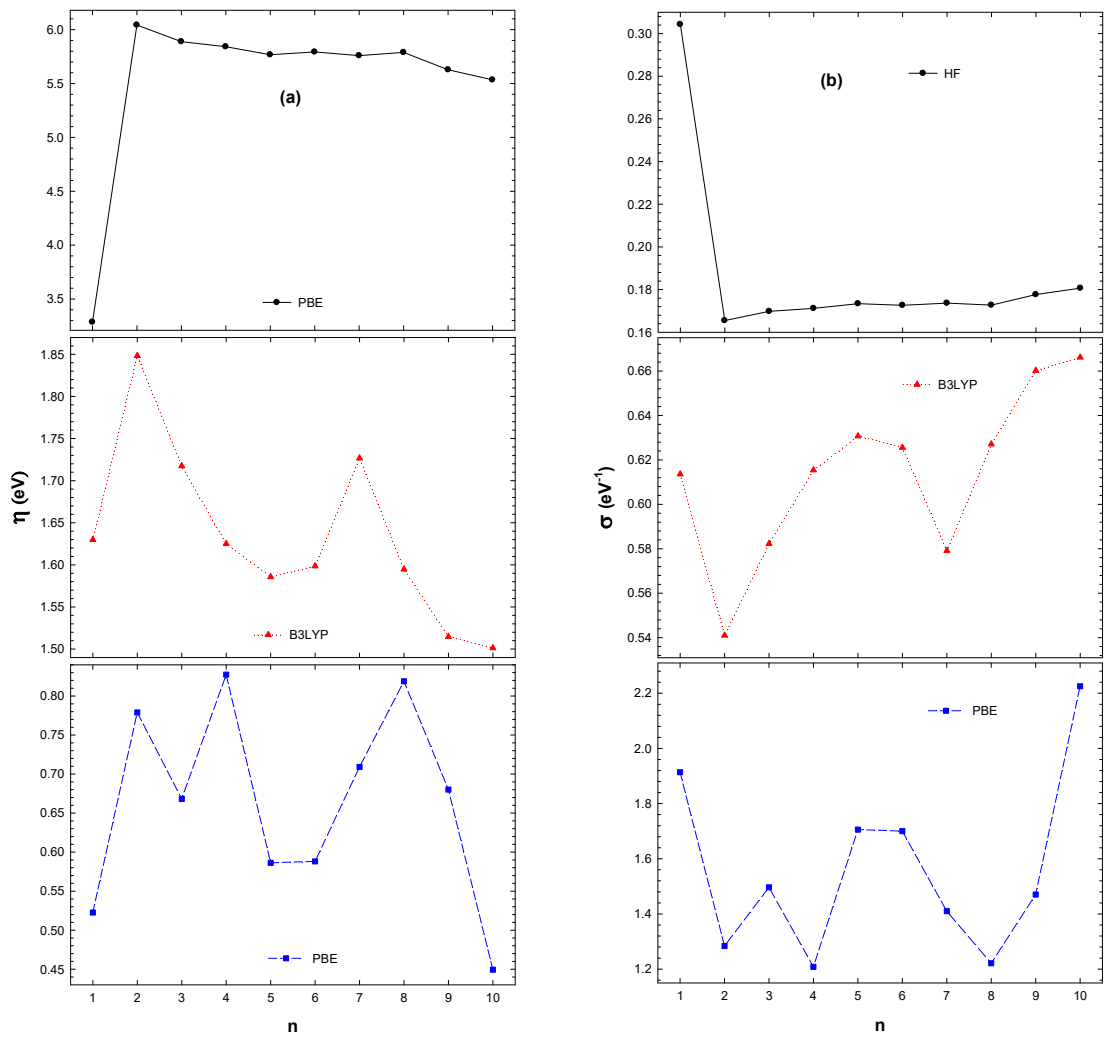


Şekil 3.31. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri.

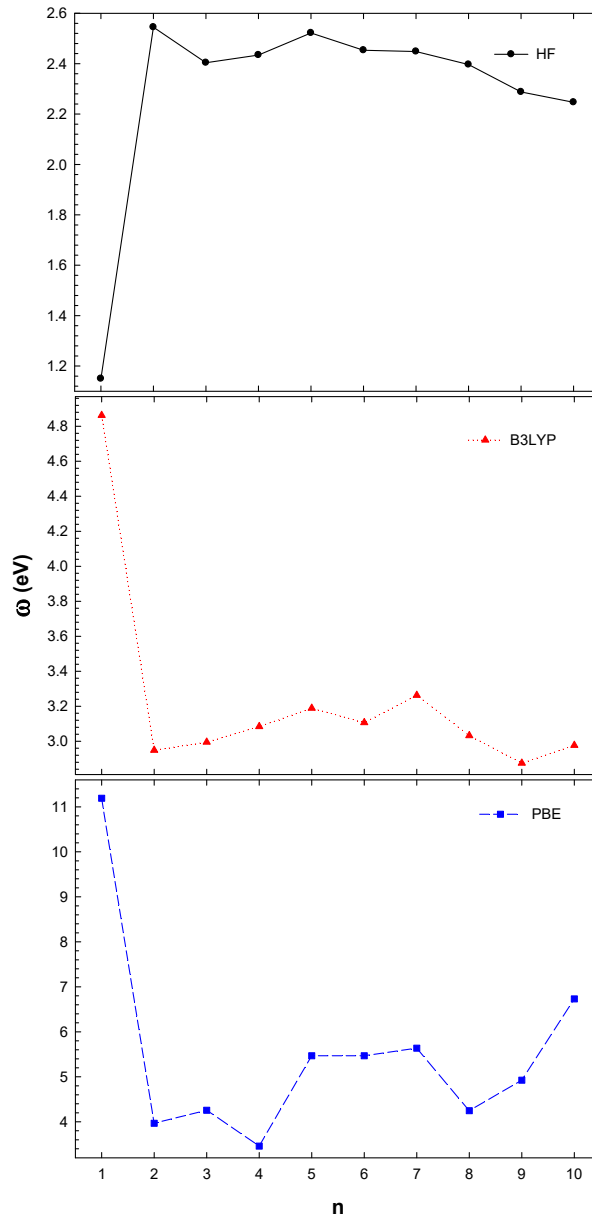
Şekil 3.33 'de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofili indeksinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 1.150 eV ile 2.545 eV aralığında, B3LYP yönteminde 2.875 eV ile 4.862 eV aralığında ve PBE yönteminde 3.461 eV ile 11.191 eV aralığında değişmektedir. Yüksek elektrofili indeksine sahip olan kümeler HF yönteminde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesi ve B3LYP ile PBE yöntemlerinde CoH_2O kümesidir.

Şekil 3.34 (a) 'da $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Co-O mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 2.238 Å ile 2.314 Å aralığında değişmektedir. En düşük mesafe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesi ve en yüksek mesafe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesinde gözlenmiştir. B3LYP yönteminde ise 1.994 Å ile 2.215 Å aralığındadır ve bu mesafe değerlerine karşılık gelen kümeler $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesidir. PBE yönteminde en kısa Co-O mesafeleri 1.929 Å ile 2.160 Å aralığında

değişmektedir ve bu değerler $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesi ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesinde yer alır. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinin hesaplanan değerleri HF yönteminde 2.282 Å ile 2.301 Å, B3LYP yönteminde 2.066 Å ile 2.113 Å ve PBE yönteminde 1.989 Å ile 1.946 Å'dur.



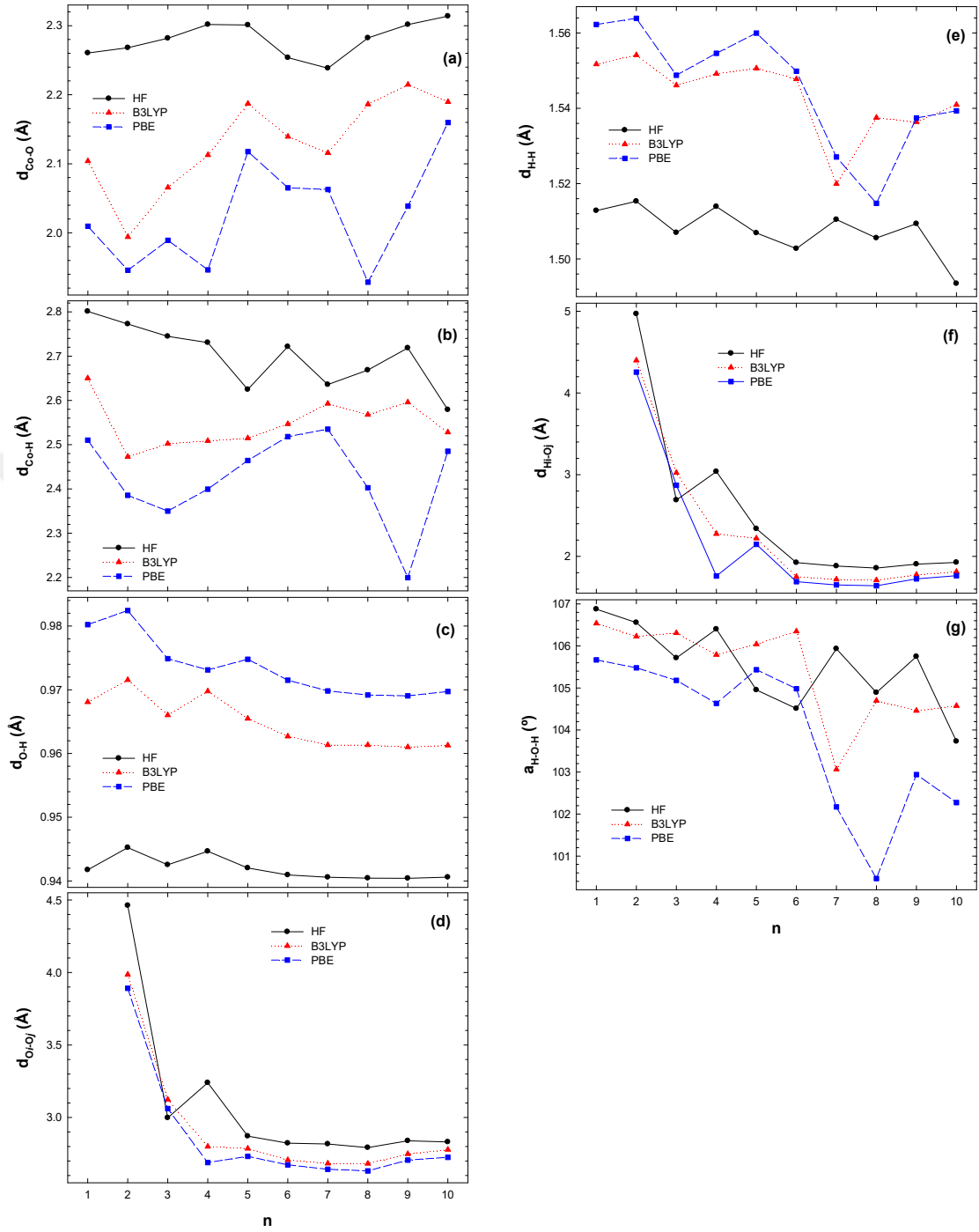
Şekil 3.32. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri.



Şekil 3.33. Co(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait elektrofilite indeksi grafikleri.

Daha önce yapılan çalışmada Co⁺(H₂O)₃ ve Co⁺(H₂O)₄ kümelerinde Co-O mesafesi 1.97 Å ile 2.02 Å olarak rapor edilmiştir [126]. Şekil 3.34 (b) 'de en kısa Co-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 2.579 Å ile 2.801 Å aralığında değişmektedir ve bu değerlere karşılık gelen kümeler Co(H₂O)₁₀ ile CoH₂O kümeleridir. B3LYP yönteminde bu mesafeler 2.473 Å ile 2.650 Å aralığında değişmektedir. Bu mesafeler Co(H₂O)₂ ve CoH₂O kümelerinde gözlenmiştir.

PBE yönteminde ise bu değerler 2.200 Å ile 2.535 Å aralığında değişmektedir ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümelerine karşılık gelir. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa O-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.34 (c) 'de verilmiştir. Grafikte her üç yöntemde aynı davranış sergilenmektedir. Bu değerlerin aralıkları üç yöntem için sırasıyla 0.940 Å ile 0.945 Å, 0.961 Å ile 0.972 Å ve 0.969 Å ile 0.982 Å aralığında değişim gösterir. Bu değerlere karşılık gelen kümeler üç yöntem içinde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir. Şekil 3.34 (d) 'de en kısa Oi-Oj mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu grafikte $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ 'de Co atomu iki su molekülünün oksijen atomu arasında olduğundan dolayı Oi-Oj mesafesi yüksek çıkmıştır. Grafikte en düşük mesafeye sahip küme üç yöntem içinde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesidir. En kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.34 (e) 'de verilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.494 Å ile 1.515 Å aralığında, B3LYP yönteminde 1.520 Å ile 1.554 Å aralığında ve PBE yönteminde 1.515 Å ile 1.564 Å aralığındadır. Üç yöntemde de en yüksek H-H mesafesi $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde gözlenmiştir. En düşük mesafe ise HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümelerinde görülmüştür. Şekil 3.34 (f) 'de *i.* su molekülünün hidrojeni ile *j.* su molekülünün oksijeni arasındaki en kısa Hi-Oj mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Mesafelerin aralığı üç yöntem için sırasıyla 1.858 Å ile 4.969 Å, 1.708 Å ile 4.399 Å ve 1.641 Å ile 4.256 Å arasında yer alır. Grafikte iki su molekülü arasında Co atomu olduğundan $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde bu mesafe yüksek çıkmıştır. En kısa Hi-Oj mesafesi üç yöntemde de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde gözlemlenmiştir. En kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açılarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.34 (g) 'de verilmiştir. En küçük açı değeri HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde sırasıyla $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümelerinde, en büyük açı ise tüm yöntemlerde değeri CoH_2O kümesinde gözlenmiştir. Tablo 3.17 'de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Co atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri verilmiştir.



Şekil 3.34. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa (a) Co-O mesafesi, (b) Co-H mesafesi c) O-H mesafesi, (d) O_i-O_j mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) H_i-O_j mesafesi ve (g) H-O-H açış değerleri.

Tablo 3.17. Co(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinde Co atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri.

n	HF		B3LYP		PBE	
	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	4S(0.03)3d(8.96)4p(0.01) 4d(0.01)	-0.003	4S(1.01)3d(7.98)4p(0.02) 4d(0.01)	-0.022	4S(1.02)3d(7.99)4p(0.02) 4d(0.01)	-0.040
2	4S(0.94)3d(7.99)4p(0.07) 4d(0.01)	-0.016	4S(1.04)3d(7.97)4p(0.04) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.074	4S(1.05)3d(8.02)4p(0.05) 4d(0.01)	-0.128
3	4S(0.86)3d(7.99)4p(0.17) 4d(0.01)	-0.038	4S(0.93)3d(7.99)4p(0.11) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.053	4S(0.96)3d(8.05)4p(0.13) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.156
4	4S(0.78)3d(8.00)4p(0.23) 5S(0.01)5p(0.01)	-0.027	4S(0.85)3d(8.02)4p(0.10) 5S(0.02)4d(0.01)	0.006	4S(1.00)3d(8.08)4p(0.05) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.159
5	4S(0.62)3d(8.00)4p(0.15) 5S(0.01)4d(0.01)	0.208	4S(0.69)3d(8.01)4p(0.17) 5S(0.02)4d(0.01)5p(0.01)	0.085	4S(0.72)3d(8.02)4p(0.19) 5S(0.03)4d(0.01)5p(0.01)	0.015
6	4S(0.51)3d(8.00)4p(0.18) 5S(0.01)4d(0.01)	0.283	4S(0.54)3d(8.00)4p(0.18) 5S(0.02)4d(0.01)	0.231	4S(0.61)3d(8.00)4p(0.20) 5S(0.03)4d(0.02)5p(0.01)	0.129
7	4S(0.25)3d(8.00)4p(0.17) 5S(0.01)4d(0.01)	0.549	4S(0.37)3d(7.98)4p(0.18) 5S(0.01)4d(0.01)	0.431	4S(0.42)3d(7.97)4p(0.20) 5S(0.01)4d(0.01)	0.378
8	4S(0.65)3d(8.00)4p(0.20) 5S(0.01)4d(0.01)	0.120	4S(0.72)3d(8.02)4p(0.20) 5S(0.02)4d(0.02)5p(0.01)	0.018	4S(0.98)3d(8.05)4p(0.08) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.127
9	4S(0.22)3d(8.00)4p(0.25) 5S(0.01)4d(0.01)	0.497	4S(0.36)3d(8.04)4p(0.29) 5S(0.01)4d(0.02)	0.285	4S(0.52)3d(8.05)4p(0.34) 5S(0.01)4d(0.02)	0.062
10	4S(0.08)3d(8.01)4p(0.17) 5S(0.01)4d(0.01)	0.709	4S(0.18)3d(8.02)4p(0.19) 5S(0.01)4d(0.02)	0.580	4S(0.24)3d(8.01)4p(0.22) 5S(0.01)4d(0.02)	0.499

3.6. Ni(H₂O)_n n=1-10 Kümeleri

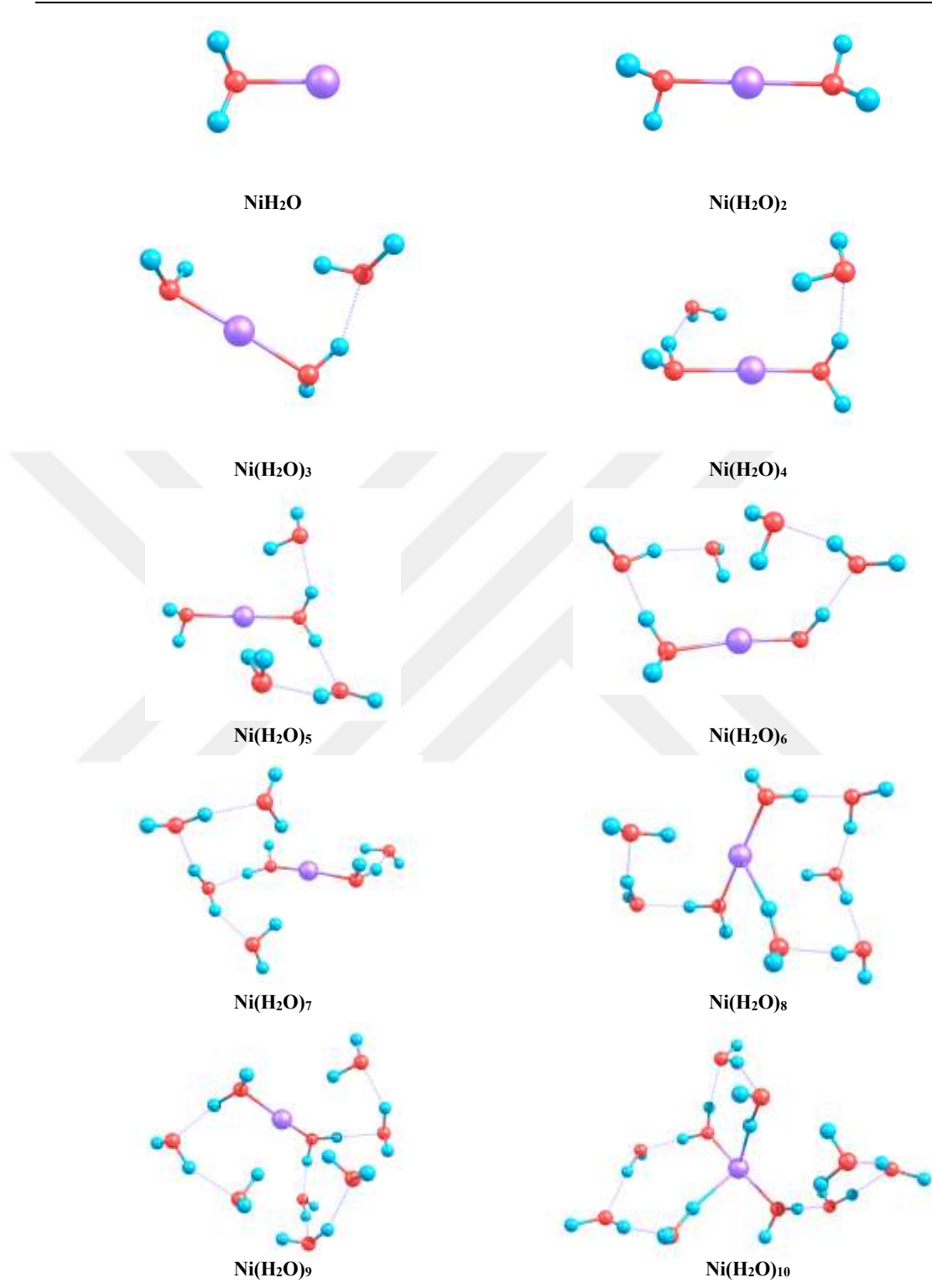
Ni(H₂O)_n n=1-10 kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleri ile incelenmiştir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta en kararlı su kümelerine Ni atomu eklenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda Ni katkılı su kümelerinin en düşük enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi, toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol moment ve frekans değerleri elde edilmiştir. Her üç yöntem için elde edilen bu değerler Ni(H₂O)_n n=1-10 kümeleri için Tablo 3.18 'de gösterilmiştir.

Tablo 3.18. Ni(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

HF										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
NiH ₂ O	C _s	-43066.959	0.697	-43066.262	-6.038	0.680	6.717	4.797	318.6	4143.3
Ni(H ₂ O) ₂	C _s	-45136.969	1.440	-45135.530	-5.075	0.990	6.066	1.567	50.5	4110.7
Ni(H ₂ O) ₃	C _s	-47206.795	2.155	-47204.641	-4.792	0.916	5.708	2.935	13.9	4221.6
Ni(H ₂ O) ₄	C _s	-49276.594	2.873	-49273.721	-4.556	0.958	5.514	3.401	14.6	4219.5
Ni(H ₂ O) ₅	C ₁₆	-51346.456	3.592	-51342.863	-4.776	0.932	5.708	2.168	16.5	4227.4
Ni(H ₂ O) ₆	C ₁₆	-53416.411	4.361	-53412.049	-4.693	0.948	5.641	3.375	24.6	4210.3
Ni(H ₂ O) ₇	C _s	-55486.108	5.032	-55481.076	-4.826	0.728	5.555	4.856	9.3	4224.7
Ni(H ₂ O) ₈	C _s	-57556.112	5.800	-57550.312	-4.714	0.953	5.667	3.483	13.0	4214.2
Ni(H ₂ O) ₉	C _i	-59626.017	6.556	-59619.462	-4.666	0.929	5.595	5.325	18.2	4213.0
Ni(H ₂ O) ₁₀	S ₄	-61695.770	7.273	-61688.497	-4.869	0.935	5.804	1.919	14.3	4212.5
B3LYP										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
NiH ₂ O	C _s	-43121.992	0.648	-43121.343	-4.383	-1.804	2.579	2.163	440.3	3730.6
Ni(H ₂ O) ₂	C _s	-45203.705	1.324	-45202.380	-3.979	-0.967	3.012	1.784	74.9	3749.1
Ni(H ₂ O) ₃	C _s	-47284.675	2.009	-47282.665	-4.095	-1.057	3.038	2.036	75.9	3847.4
Ni(H ₂ O) ₄	C _s	-49365.637	2.687	-49362.950	-4.140	-0.933	3.208	1.200	26.5	3847.4
Ni(H ₂ O) ₅	C ₁₆	-51446.612	3.350	-51443.262	-4.327	-1.137	3.190	2.502	24.9	3892.9
Ni(H ₂ O) ₆	C ₁₆	-53527.856	4.077	-53523.779	-4.207	-0.936	3.271	1.302	18.2	3879.6
Ni(H ₂ O) ₇	C _s	-55608.632	4.712	-55603.920	-4.429	-1.113	3.316	4.153	4.3	3886.8
Ni(H ₂ O) ₈	C _s	-57689.746	5.417	-57684.329	-4.343	-0.940	3.404	3.176	17.2	3885.5
Ni(H ₂ O) ₉	C _i	-59770.692	6.133	-59764.559	-4.644	-1.267	3.377	3.966	33.5	3888.4
Ni(H ₂ O) ₁₀	S ₄	-61851.774	6.808	-61844.966	-4.283	-0.971	3.311	1.175	11.7	3888.1
PBE										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
NiH ₂ O	C _s	-43112.526	0.612	-43111.914	-2.918	-2.634	0.284	1.856	445.8	3514.6
Ni(H ₂ O) ₂	C _s	-45192.016	1.261	-45190.755	-2.543	-1.564	0.980	1.761	81.5	3576.4
Ni(H ₂ O) ₃	C _s	-47270.774	1.930	-47268.844	-2.835	-1.686	1.149	1.702	96.0	3724.7
Ni(H ₂ O) ₄	C _s	-49349.512	2.588	-49346.924	-3.009	-1.573	1.436	0.569	30.8	3726.2
Ni(H ₂ O) ₅	C ₁₆	-51428.253	3.236	-51425.017	-3.227	-1.854	1.373	2.743	18.9	3781.0
Ni(H ₂ O) ₆	C ₁₆	-53507.240	3.927	-53503.313	-3.084	-1.525	1.560	1.069	22.6	3775.7
Ni(H ₂ O) ₇	C _s	-55585.750	4.575	-55581.175	-3.497	-1.758	1.739	3.151	33.3	3784.7
Ni(H ₂ O) ₈	C _s	-57664.572	5.238	-57659.334	-3.239	-1.512	1.726	2.952	19.2	3783.6
Ni(H ₂ O) ₉	C _i	-59743.305	5.934	-59737.371	-3.557	-1.908	1.648	3.744	34.4	3786.3
Ni(H ₂ O) ₁₀	S ₄	-61822.040	6.591	-61815.449	-3.166	-1.530	1.636	0.899	14.6	3784.6

Şekil 3.35 'te $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler yer almaktadır. Buradaki geometriler B3LYP yöntemiyle elde edilen ve diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye sahip olan geometrilerdir. HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle hesaplanan $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Ni-O, Ni-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri Tablo 3.19 'da gösterilmiştir.

Şekil 3.36 (a) 'da $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait bağlanma enerjisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Her üç yöntemde de küme büyüklüğü arttıkça küme başına bağlanma enerjisi negatif yönde artmaktadır. Bağlanma enerjisi HF yönteminde -2.092 eV ile -4.302 eV, B3LYP yönteminde -1.170 eV ile -5.126 eV ve PBE yönteminde -7.325 eV ile -12.140 eV aralığında değişmektedir. Şekil 3.36 (b) 'de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait ikinci enerji farklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Komşu kümelere göre bağlı kararlı olan kümeler HF yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümeleridir. B3LYP yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. PBE yönteminde ise $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Şekil 3.36 (c) 'de $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralıklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu enerji aralığı HF yönteminde 5.514 eV ile 6.717 eV, B3LYP yönteminde 2.579 eV ile 3.404 eV ve PBE yönteminde 0.284 eV ile 1.739 eV arasında değişmektedir. B3LYP ve PBE yöntemleri aynı davranışı göstermekle beraber HF yönteminde farklı davranış görülmektedir. HF yönteminde HOMO-LUMO enerji aralığı değeri $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar azalıp sonrasında artan azalan eğilim içerisindedir. En yüksek değer NiH_2O kümesine aittir. B3LYP yönteminde bu değer $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar artmış maksimum değere ulaşmış ve sonra azalma eğilimine girmiştir. PBE yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar artarak maksimum değere ulaşmış ve sonrasında azalma davranışı sergilemiştir. Nikel katkılı su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.36 (d) 'de yer almaktadır. Her üç yöntemde de dipol momentler artan azalan yönelimlere sahiptir. Bu dalgalanmalar $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümeleri dışında aynı davranışı sergilemektedir.



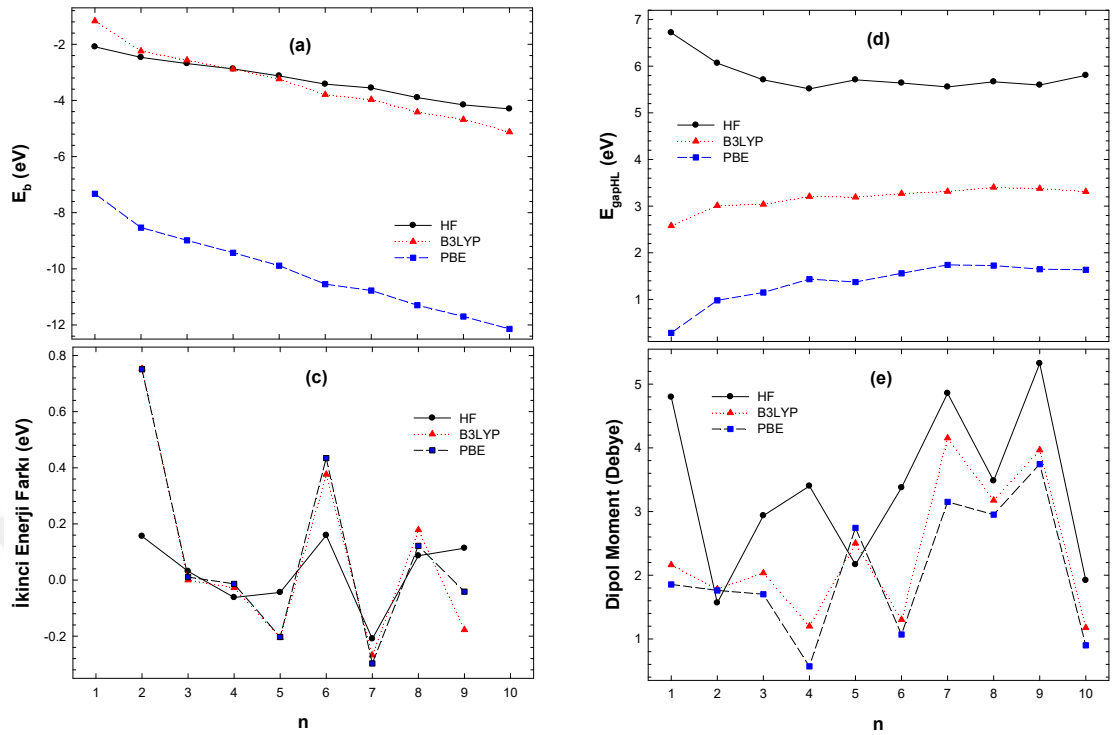
Şekil 3.35. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler.

Tablo 3.19. Ni(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Ni-O, Ni-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF						
	d _{Ni-O} (Å)	d _{Ni-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
NiH ₂ O	1.966	2.531	0.948		1.542		108.9
Ni(H ₂ O) ₂	1.929	2.421	0.949	3.857	1.534	4.282	107.8
Ni(H ₂ O) ₃	1.924	2.403	0.942	2.840	1.515	1.887	106.9
Ni(H ₂ O) ₄	1.925	2.423	0.942	2.846	1.514	1.900	108.3
Ni(H ₂ O) ₅	1.913	2.389	0.941	2.822	1.511	1.870	106.2
Ni(H ₂ O) ₆	1.923	2.436	0.941	2.813	1.513	1.860	106.3
Ni(H ₂ O) ₇	1.917	2.422	0.941	2.729	1.507	1.763	105.7
Ni(H ₂ O) ₈	1.922	2.435	0.941	2.798	1.501	1.849	105.0
Ni(H ₂ O) ₉	1.918	2.434	0.941	2.848	1.495	1.862	103.7
Ni(H ₂ O) ₁₀	1.915	2.544	0.941	2.762	1.496	1.812	104.1

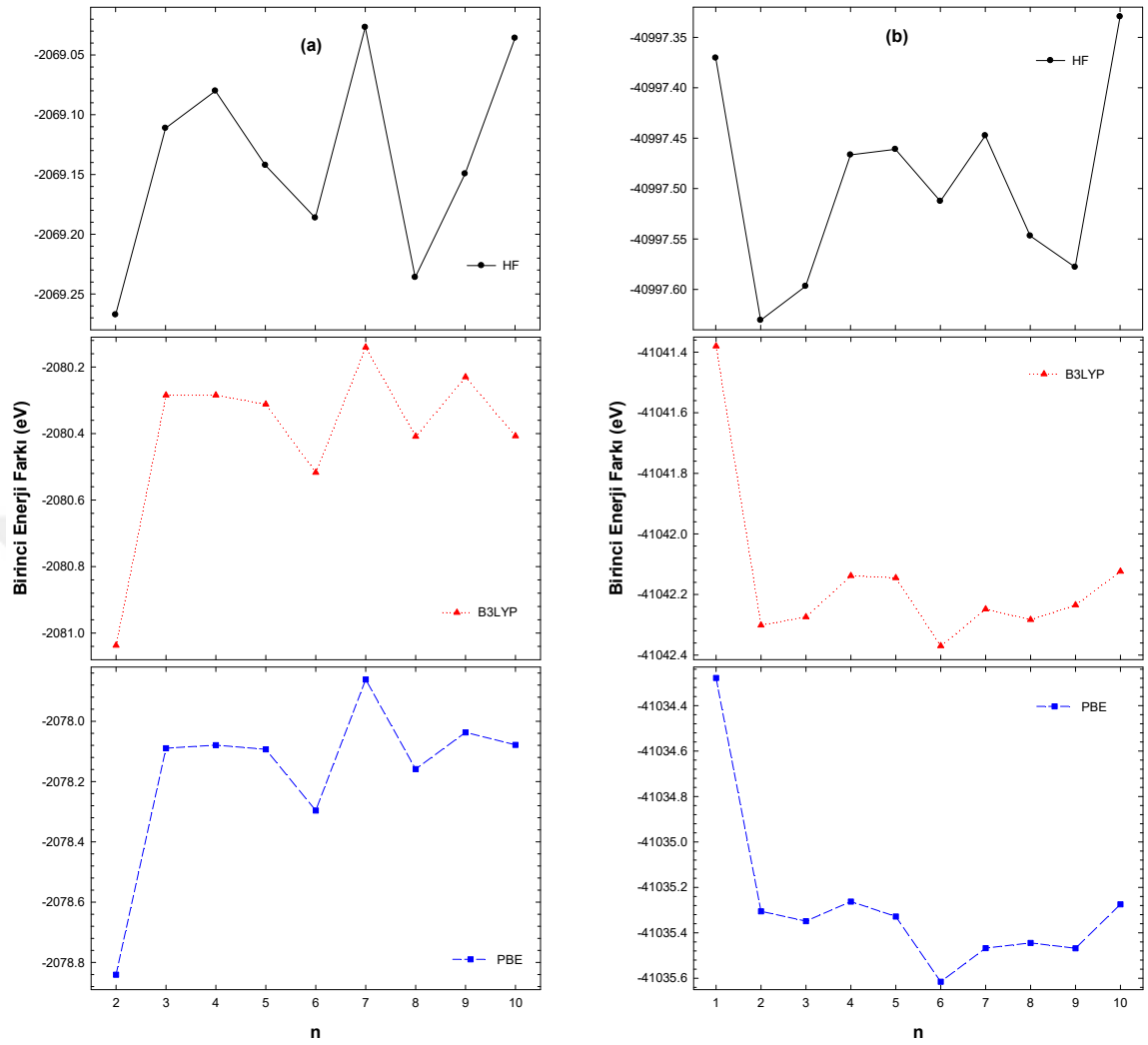
Molekül	B3LYP						
	d _{Ni-O} (Å)	d _{Ni-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
NiH ₂ O	1.876	2.316	0.972		1.560		106.7
Ni(H ₂ O) ₂	1.906	2.339	0.971	3.812	1.557	4.163	106.6
Ni(H ₂ O) ₃	1.905	2.339	0.964	2.707	1.550	1.808	105.8
Ni(H ₂ O) ₄	1.912	2.377	0.964	2.710	1.551	1.811	105.8
Ni(H ₂ O) ₅	1.901	2.257	0.961	2.723	1.547	1.750	105.6
Ni(H ₂ O) ₆	1.899	2.182	0.962	2.676	1.521	1.686	102.2
Ni(H ₂ O) ₇	1.891	2.210	0.961	2.606	1.544	1.596	105.2
Ni(H ₂ O) ₈	1.901	2.228	0.962	2.647	1.542	1.713	104.5
Ni(H ₂ O) ₉	1.883	2.254	0.961	2.695	1.527	1.714	103.6
Ni(H ₂ O) ₁₀	1.883	2.123	0.961	2.632	1.521	1.636	103.0

Molekül	PBE						
	d _{Ni-O} (Å)	d _{Ni-H} (Å)	d _{O-H} (Å)	d _{Oi-Oj} (Å)	d _{H-H} (Å)	d _{Hi-Oj} (Å)	a _(H-O-H) (°)
NiH ₂ O	1.865	2.259	0.986		1.571		105.7
Ni(H ₂ O) ₂	1.902	2.302	0.982	3.804	1.567	4.113	105.8
Ni(H ₂ O) ₃	1.901	2.251	0.973	2.665	1.566	1.760	105.8
Ni(H ₂ O) ₄	1.911	2.338	0.973	2.662	1.567	1.754	104.8
Ni(H ₂ O) ₅	1.898	2.089	0.970	2.672	1.561	1.675	105.5
Ni(H ₂ O) ₆	1.895	2.019	0.970	2.619	1.536	1.605	101.0
Ni(H ₂ O) ₇	1.880	2.160	0.970	2.542	1.549	1.497	102.5
Ni(H ₂ O) ₈	1.895	2.021	0.970	2.592	1.557	1.568	103.7
Ni(H ₂ O) ₉	1.875	2.098	0.969	2.643	1.531	1.638	102.3
Ni(H ₂ O) ₁₀	1.874	1.972	0.969	2.584	1.527	1.564	101.8



Şekil 3.36. Ni (H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.

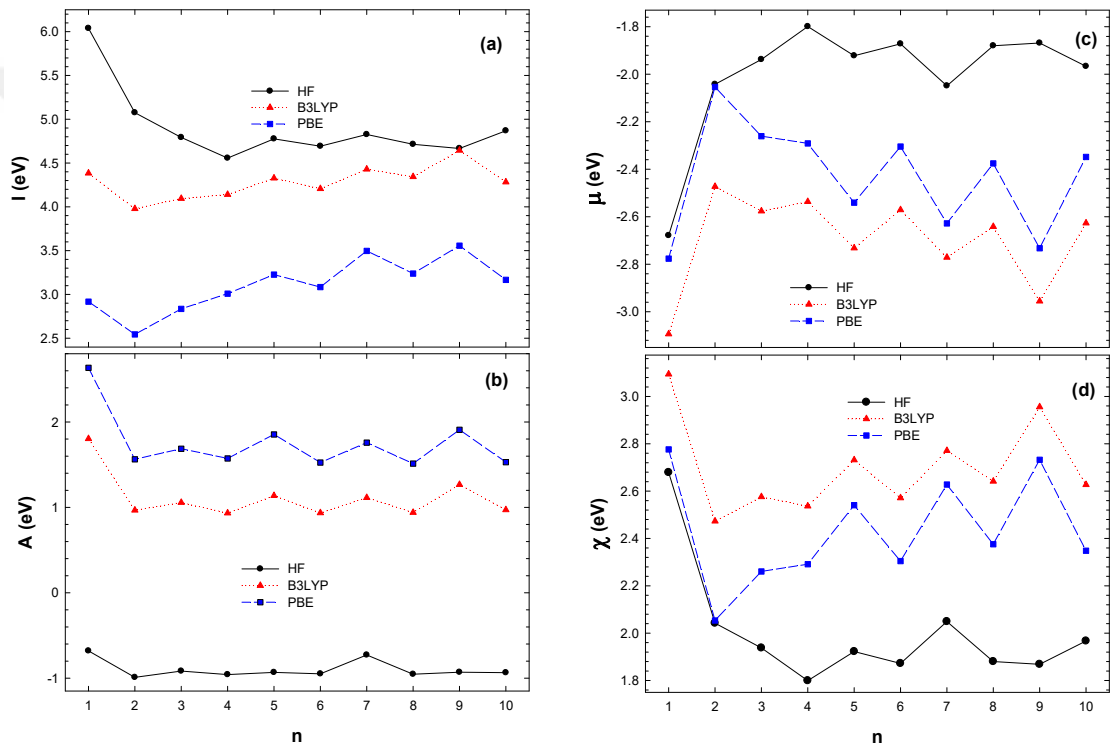
Şekil 3.37 (a) ve Şekil 3.37 (b) 'de Ni(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait H₂O ve Ni için birinci enerji farkının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu değerler artan azalan davranış şeklinde grafiklere yansımaktadır. Bu kümeler H₂O molekülü eklemek için gereken enerji olan birinci enerji farkları HF yönteminde -2069.03 eV ile -2069.27 eV, B3LYP yönteminde -2080.14 eV ile -2081.04 eV ve PBE yönteminde -2077.86 eV ile -2078.84 eV aralığında değişmektedir. Bu enerjilere karşılık gelen kümeler üç yöntemde de Ni(H₂O)₇ ile Ni(H₂O)₂ kümeleridir. Ni eklemek için gereken enerji HF yönteminde -40997.33 eV ile -40997.63 eV, B3LYP yönteminde -41041.38 eV ile -41042.37 eV ve PBE yönteminde -41034.28 eV ile -41035.62 eV aralığında yer almaktadır. Bu enerji değerlerine karşılık gelen kümeler HF yönteminde Ni(H₂O)₁₀ ile Ni(H₂O)₂ kümeleri, B3LYP ve PBE yöntemlerinde NiH₂O ile Ni(H₂O)₆ kümeleridir.



Şekil 3.37. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Ni için birinci enerji farkı grafiği.

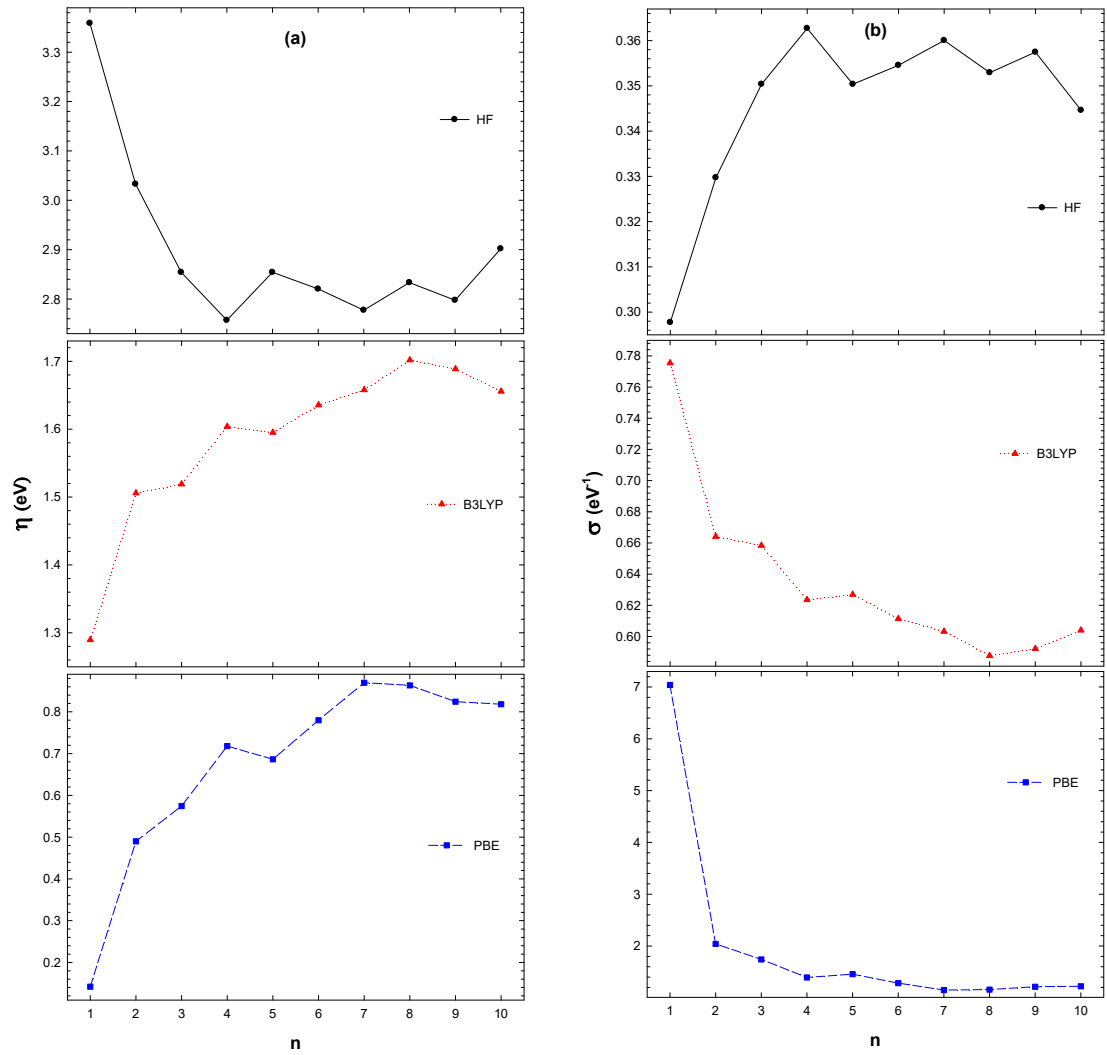
Şekil 3.38 (a)' da $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde iyonlaşma potansiyeli minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 4.556 eV ile 6.038 eV, 3.979 eV ile 4.644 eV ve 2.543 eV ile 3.557 eV hesaplanmıştır. Grafikte B3LYP ve PBE yöntemleri aynı davranışı, HF yöntemi ise kısmen farklı bir eğilim sergilemiştir. HF yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar azalma ve bundan sonra artma ve azalma şeklinde devam etmiştir. B3LYP ve PBE yönteminde ise $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesine kadar azalma sonrası $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesine kadar dalgalanma şeklinde maksimum değere ulaşır düşme söz konusudur. Bunun sebebi kümelerinin HOMO enerjilerinden kaynaklanmaktadır.

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektron ilgisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.38 (b)'de verilmiştir. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde elektron ilgisinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla -0.680 eV ile -0.991 eV, 0.933 eV ile 1.804 eV ve 1.512 eV ile 2.634 eV bulunmuştur. Grafikte kullanılan üç yöntem için aynı davranış gözlenmekte olup, azalma ve artma şeklinde dalgalanma söz konusudur. Bu değerler kümelerin LUMO enerjisiyle ilişkilidir.



Şekil 3.38. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri.

Şekil 3.38 (c)'de kimyasal potansiyelin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal potansiyelin negatif değeri olan elektronegativitenin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.38 (d)'de gösterilmektedir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -1.799 eV ile -2.679 eV, B3LYP yönteminde -2.473 eV ile -3.094 eV, PBE yönteminde -2.054 eV ile -2.776 eV aralığında değişmektedir.



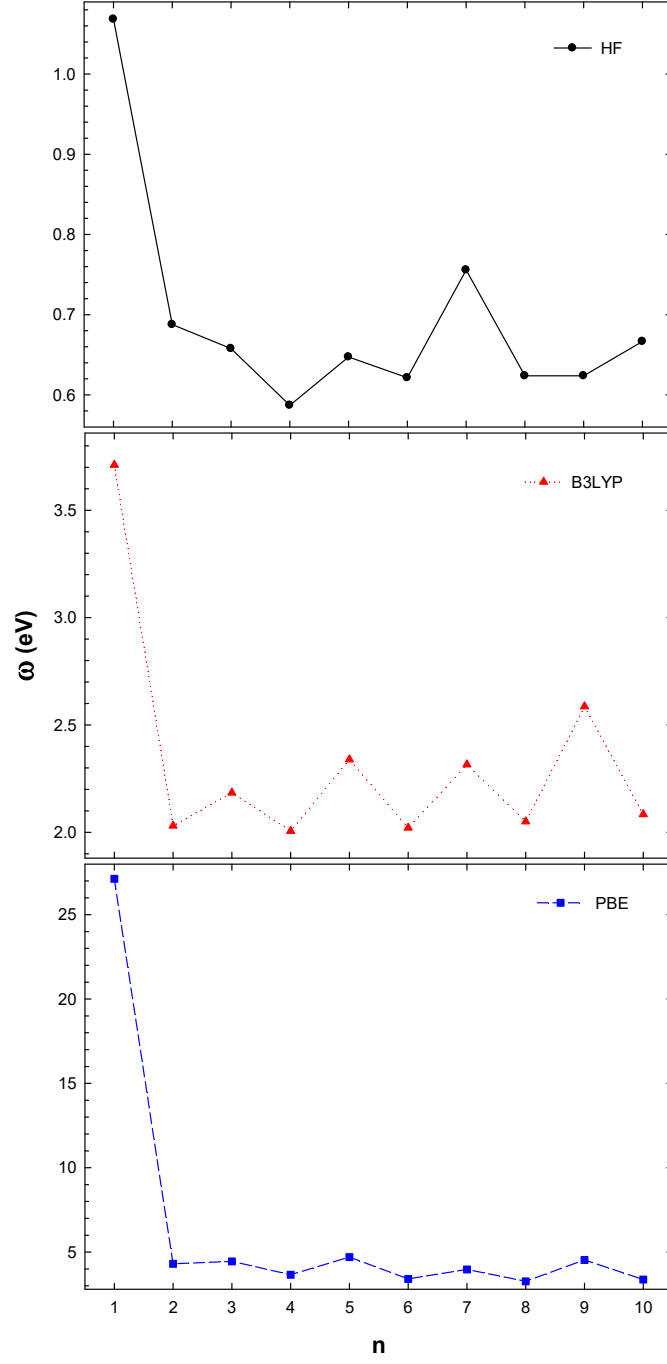
Şekil 3.39. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri.

Kimyasal potansiyel HF yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar artar ve bundan sonra azalma ve artma şeklinde davranış sergiler. B3LYP ve PBE yöntemleri genel olarak aynı davranış içerisindedir. Kimyasal potansiyel $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesine kadar artar ve bu kümeden sonra azalan ve artan şeklinde devam eder. Elektron çekme gücü olan elektronegativite grafiğinde kimyasal potansiyel grafiğindeki davranışların simetrik biçimde tam tersi bir eğilim gözlenir. Tüm bunlar HOMO ve LUMO enerjileriyle ilişkilidir.

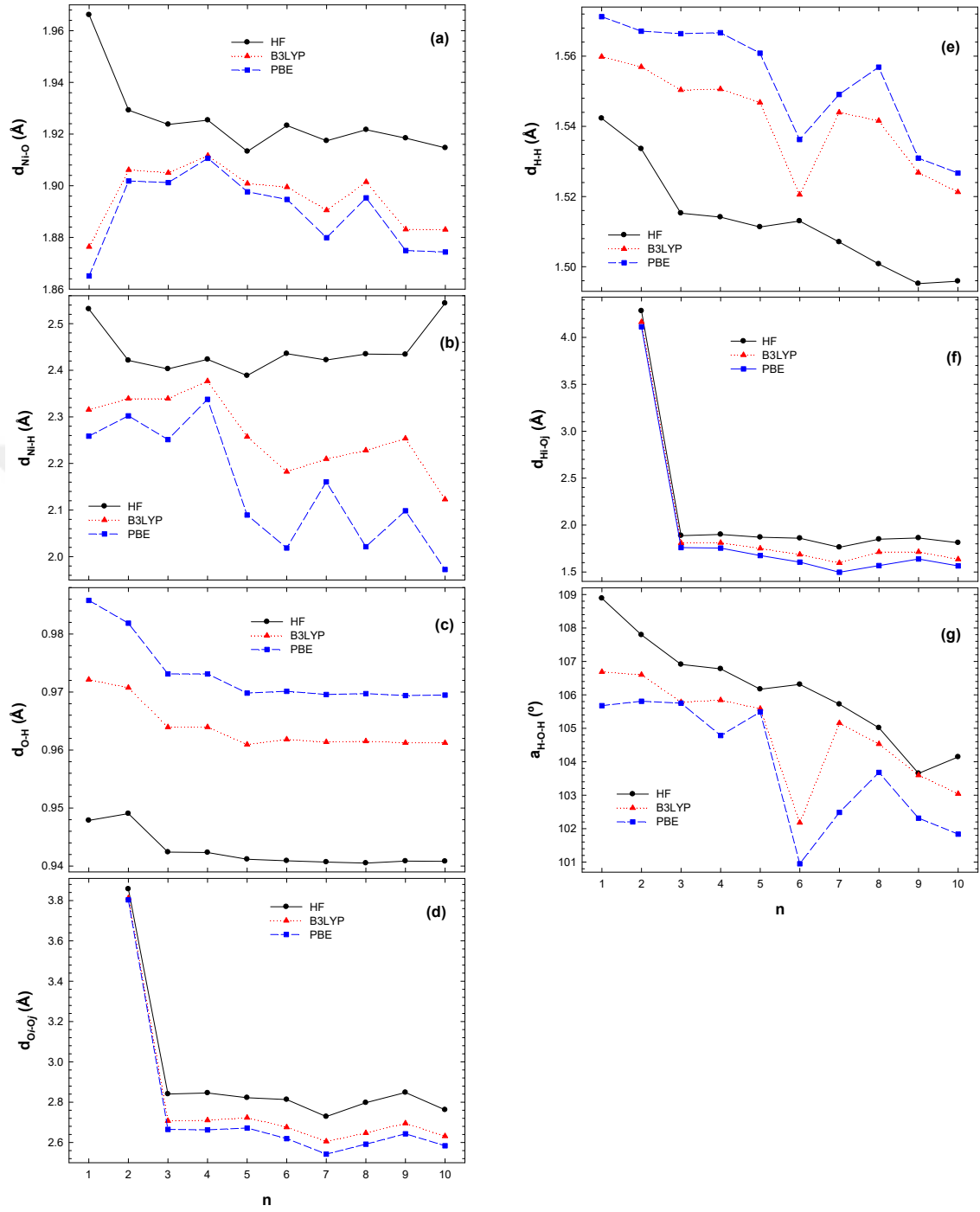
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklığın küme büyüklüğüne göre değişimi Şekil 3.39 (a) ve Şekil 3.39 (b) 'de verilmiştir. Kimyasal sertlik değeri HF yönteminde 2.757 eV ile 3.359 eV aralığında, B3LYP yönteminde 1.290 eV ile 1.702 eV aralığında ve PBE yönteminde 0.142 eV ile 0.870 eV aralığında değişmektedir. Kimyasal sertlik değerleri HF yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar azalıp minimum değere ulaşırken sonrasında artma ve azalma şeklinde artışa devam etmiştir. B3LYP ve PBE yöntemlerinde aynı davranış sergilenmiştir. B3LYP yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar sürekli artarak maksimum değere ulaşmış ve sonrasında azalma eğilimine geçmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar artarak maksimum değere ulaşır ve sonrasında azalma eğilimi içerisinde olmuştur. Kimyasal yumuşaklık, kimyasal sertlik ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal yumuşaklık grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir. HF yönteminde kimyasal yumuşaklık değerleri $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesine kadar sürekli yükselip maksimum değere ulaştıktan sonra azalan ve artan dalgalanmalar şeklinde düşüşe devam etmiştir. B3LYP yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesine kadar sürekli azalarak minimum değere ulaşmıştır ve sonrasında yükselmiştir. PBE yönteminde ise $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar sürekli azalarak minimum değere ulaşmış ve sonrasında yükselmiştir.

Şekil 3.40 'da $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofili indeksinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 0.587 eV ile 1.068 eV, B3LYP yönteminde 2.006 eV ile 3.711 eV ve PBE yönteminde 3.269 eV ile 27.128 eV aralığında değişmektedir. Yüksek elektrofili indeksine sahip olan kümeler tüm yöntemlerde NiH_2O kümesidir. PBE yönteminde NiH_2O kümesinde elektrofili indeksi değerinin büyük çıkmasının sebebi bu kümenin yüksek kimyasal potansiyele ve düşük kimyasal sertliğe sahip olmasından kaynaklanır.

Şekil 3.41 (a) 'da $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Ni-O mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.913 Å ile 1.966 Å aralığında değişmekte ve en düşük mesafe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesi, en yüksek mesafe NiH_2O kümesinde gözlenmiştir.



Şekil 3.40. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi grafikleri.



Şekil 3.41. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa (a) Ni-O mesafesi, (b) Ni-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (g) H-O-H açı değerleri.

B3LYP yönteminde ise 1.876 Å ile 1.912 Å aralığındadır ve bu mesafe değerlerine karşılık gelen kümeler NiH_2O ile $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesidir. PBE yönteminde en kısa Ni-O mesafeleri 1.865 Å ile 1.911 Å aralığında değişmektedir. Bu minimum ve maksimum değerler NiH_2O kümesi ile $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümesinde gözlenmiştir. NiH_2O ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinin en kısa Ni-O mesafeleri HF yönteminde 1.966 Å ile 1.929 Å, B3LYP yönteminde 1.876 Å ile 1.906 Å ve PBE yönteminde 1.865 Å ile 1.902 Å elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmada $\text{Ni}^+\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri için Ni-O mesafeleri 2.002 Å ve 1.913 Å olarak rapor edilmiştir [127]. Şekil 3.41 (b) 'de en kısa Ni-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 2.389 Å ile 2.543 Å aralığında değişmektedir ve bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5$ ile $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümeleridir. B3LYP yönteminde 2.123 Å ile 2.377 Å aralığında değişmektedir. Bu mesafeler $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerinde gözlenmiştir. PBE yönteminde ise bu değerler 1.972 Å ile 2.338 Å aralığında değişmektedir ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4$ kümelerine karşılık gelir.

$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa O-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.41 (c) 'de verilmiştir. Grafikte her üç yöntem aynı eğilim içerisindedir. Bu değerlerin aralıkları üç yöntem için sırasıyla 0.941 Å ile 0.949 Å, 0.961 Å ile 0.972 Å ve 0.969 Å ile 0.986 Å arasında değişmektedir. Bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5$ ile NiH_2O ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile NiH_2O kümeleridir. NiH_2O ve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinin en kısa O-H mesafeleri HF yönteminde 0.948 Å ile 0.949 Å, B3LYP yönteminde 0.972 Å ile 0.971 Å ve PBE yönteminde 0.986 Å ile 0.982 Å elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmada $\text{Ni}^+\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Ni}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri için O-H mesafeleri birbirine eşit şekilde 0.967 Å olarak rapor edilmiştir [127]. Şekil 3.41 (d) 'de en kısa Oi-Oj mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu grafikte $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2$ 'de Ni atomu iki su molekülünün oksijen atomu arasında olduğundan dolayı Oi-Oj mesafesi yüksek çıkmıştır. Bunun dışında en düşük mesafeye sahip küme üç yöntem içinde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesidir. En kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.41 (e) 'de verilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.495 Å ile 1.542 Å aralığında, B3LYP yönteminde 1.521 Å ile 1.560 Å aralığında ve PBE yönteminde 1.527 Å ile 1.571 Å aralığındadır. En kısa H-H mesafesi HF ve PBE yöntemlerinde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesinde, B3LYP yönteminde $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde gözlenmiştir. Şekil 3.41 (f) 'de *i.* su molekülünün hidrojeni ile *j.* su molekülünün oksijeni

arasındaki en kısa $Hi-Oj$ mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Mesafelerin aralığı üç yöntem için sırasıyla 1.763 Å ile 4.282 Å, 1.596 Å ile 4.163 Å ve 1.497 Å ile 4.113 Å arasında değişmektedir. Grafikte iki su molekülü arasında Ni atomu olduğundan $Ni(H_2O)_2$ kümesinde bu mesafe yüksek çıkmıştır. En düşük mesafe $Ni(H_2O)_7$ kümesinde gözlenmiştir. Grafiğin davranışı üç yöntem için aynıdır. En kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açılarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.41 (g) 'de verilmiştir. Bu açı değerlerinin minimum ve maksimum değerleri HF yönteminde 103.7° ile 108.9° , B3LYP yönteminde 102.2° ile 106.7° ve PBE yönteminde 101.0° ile 105.8° 'dir. NiH_2O ve $Ni(H_2O)_2$ kümesi için H-O-H açıları HF yönteminde 108.9° ile 107.8° , B3LYP yönteminde 106.7° ile 106.6° ve PBE yönteminde 105.7° ile 105.8° elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmada Ni^+H_2O ve $Ni^+(H_2O)_2$ kümeleri için bu açı değerleri 107.8° ve 108.7° olarak rapor edilmiştir [127]. Tablo 3.20 'de $Ni(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Ni atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri verilmiştir.

Tablo 3.20. $Ni(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Ni atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri.

n	HF		B3LYP		PBE	
	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	4S(1.79)3d(8.22)4p(0.03)	-0.050	4S(0.87)3d(9.19)4p(0.01)	-0.077	4S(0.80)3d(9.25)4p(0.02)	-0.071
2	4S(1.47)3d(8.59)4p(0.02) 4d(0.01)5p(0.03)	-0.117	4S(0.96)3d(9.16)4p(0.02)5p(0.03)	-0.168	4S(0.90)3d(9.21)4p(0.05)	-0.161
3	4S(1.47)3d(8.59)4p(0.03) 4d(0.01)5p(0.02)	-0.120	4S(0.92)3d(9.17)4p(0.06)	-0.150	4S(0.84)3d(9.21)4p(0.07)	-0.131
4	4S(1.49)3d(8.60)4p(0.02) 4d(0.01)5p(0.03)	-0.138	4S(0.90)3d(9.20)4p(0.06)4d(0.01)	-0.170	4S(0.81)3d(9.24)4p(0.08) 4d(0.01)	-0.138
5	4S(1.45)3d(8.58)4p(0.06) 4d(0.01)	-0.107	4S(0.87)3d(9.18)4p(0.08)4d(0.01)	-0.141	4S(0.79)3d(9.21)4p(0.10) 4d(0.01)	-0.111
6	4S(1.43)3d(8.62)4p(0.05) 4d(0.01)	-0.110	4S(0.84)3d(9.18)4p(0.07)4d(0.01)	-0.114	4S(0.75)3d(9.20)4p(0.10) 4d(0.01)	-0.066
7	4S(1.46)3d(8.60)4p(0.06) 4d(0.01)	-0.133	4S(0.88)3d(9.20)4p(0.07)4d(0.01)	-0.160	4S(0.77)3d(9.22)4p(0.11) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.112
8	4S(1.45)3d(8.61)4p(0.06) 4d(0.01)	-0.125	4S(0.85)3d(9.21)4p(0.07)4d(0.01)	-0.140	4S(0.78)3d(9.23)4p(0.10) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.123
9	4S(1.40)3d(8.60)4p(0.08) 4d(0.01)	-0.100	4S(0.82)3d(9.17)4p(0.10)4d(0.01)	-0.106	4S(0.73)3d(9.19)4p(0.13) 4d(0.01)6S(0.01)	-0.065
10	4S(1.41)3d(8.62)4p(0.07) 4d(0.01)	-0.112	4S(0.81)3d(9.19)4p(0.08)4d(0.01)	-0.092	4S(0.73)3d(9.21)4p(0.10) 4d(0.01)	-0.049

3.7. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ Kümeleri

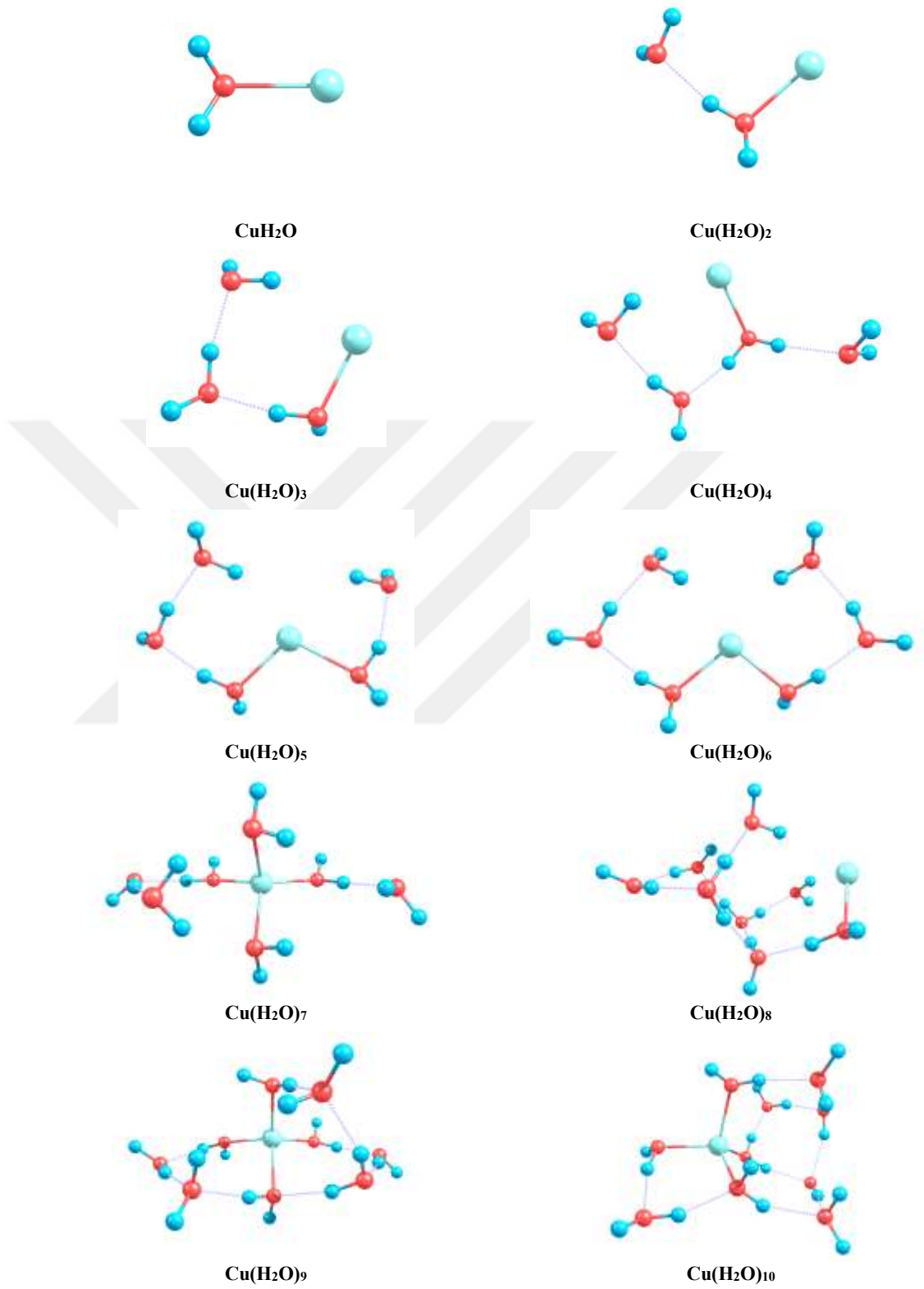
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle incelenmiştir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta en kararlı su kümelerine Cu atomu eklenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda Cu katkılı su kümelerinin en düşük enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi, toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol momentleri ve frekans değerleri elde edilmiştir. Her üç yöntem için elde edilen bu değerler $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ kümeleri için Tablo 3.21 'de gösterilmiştir.

Şekil 3.42 'de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler yer almaktadır. Buradaki geometriler B3LYP yöntemiyle elde edilen ve diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye sahip olan geometrilerdir. HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle hesaplanan $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Cu-O, Cu-H, O-H, O_i-O_j, H-H, H_i-O_j mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri Tablo 3.22 'de gösterilmiştir.

Şekil 3.43 (a) 'da $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait bağlanma enerjisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Her üç yöntemde de küme büyüklüğü arttıkça küme başına bağlanma enerjisi negatif yönde artmaktadır. Bağlanma enerjisi HF yönteminde -0.012 eV ile -1.763 eV, B3LYP yönteminde -0.140 eV ile -2.466 eV ve PBE yönteminde -0.267 eV ile -3.377 eV aralığında değişmektedir. Şekil 3.43 (b) 'de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait ikinci enerji farklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Komşu kümelere göre bağlı kararlı olan kümeler HF yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir. B3LYP ve PBE yöntemlerinde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Şekil 3.43 (c) 'de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralıklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Her üç yöntemde ortak olarak $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümelerinin değerleri komşu kümelere göre yüksektir. Bu kümeler komşu kümelere göre daha karardır.

Tablo 3.21. Cu(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

HF										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
CuH ₂ O	S ₄	-46663.884	0.678	-46663.205	-5.790	0.624	6.415	5.116	221.0	4196.8
Cu(H ₂ O) ₂	C _s	-48733.760	1.404	-48732.356	-5.472	0.650	6.121	6.477	37.6	4226.2
Cu(H ₂ O) ₃	C _s	-50803.654	2.140	-50801.514	-5.715	0.867	6.583	4.098	44.2	4211.3
Cu(H ₂ O) ₄	C ₁₆	-52873.461	2.841	-52870.620	-5.449	0.773	6.221	4.596	18.2	4232.9
Cu(H ₂ O) ₅	C ₁₆	-54943.314	3.569	-54939.745	-5.672	0.916	6.589	2.798	9.6	4213.9
Cu(H ₂ O) ₆	C _s	-57013.176	4.282	-57008.894	-5.726	0.914	6.639	2.523	11.7	4216.2
Cu(H ₂ O) ₇	C ₁₆	-59083.012	4.993	-59078.019	-3.303	0.571	3.874	5.495	22.8	4215.4
Cu(H ₂ O) ₈	C _s	-61152.831	5.789	-61147.042	-6.180	0.746	6.926	2.483	4.3	4223.5
Cu(H ₂ O) ₉	C _s	-63222.839	6.503	-63216.336	-3.055	0.477	3.532	6.459	22.1	4214.0
Cu(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-65292.727	7.242	-65285.485	-3.229	0.611	3.839	3.911	22.7	4221.6
B3LYP										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
CuH ₂ O	S ₄	-46720.239	0.622	-46719.617	-4.218	-1.008	3.210	3.393	177.3	3849.2
Cu(H ₂ O) ₂	C ₁₆	-48801.146	1.306	-48799.840	-3.979	-1.078	2.901	3.793	21.2	3892.1
Cu(H ₂ O) ₃	C _s	-50882.193	1.991	-50880.201	-4.286	-0.763	3.523	2.310	46.9	3879.5
Cu(H ₂ O) ₄	C _s	-52963.019	2.650	-52960.370	-4.016	-1.075	2.941	3.348	14.5	3910.7
Cu(H ₂ O) ₅	C ₁₆	-55043.825	3.298	-55040.527	-3.829	-0.595	3.235	1.224	12.9	3884.1
Cu(H ₂ O) ₆	C _s	-57124.868	3.982	-57120.886	-3.921	-0.561	3.361	2.177	16.8	3885.4
Cu(H ₂ O) ₇	C ₁₆	-59205.274	4.608	-59200.666	-2.806	-0.989	1.817	2.690	24.2	3883.1
Cu(H ₂ O) ₈	C _s	-61286.964	5.424	-61281.540	-4.892	-1.031	3.861	4.093	32.0	3894.2
Cu(H ₂ O) ₉	C _s	-63367.344	6.015	-63361.328	-2.577	-1.022	1.556	2.570	18.3	3883.7
Cu(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-65448.338	6.728	-65441.610	-2.737	-0.980	1.757	3.434	19.0	3878.3
PBE										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E _{top} (eV)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f _{min} (cm ⁻¹)	f _{max} (cm ⁻¹)
CuH ₂ O	S ₄	-46709.990	0.610	-46709.379	-3.716	-1.515	2.201	3.234	221.2	3718.4
Cu(H ₂ O) ₂	C ₁₆	-48788.640	1.276	-48787.364	-3.739	-1.392	2.348	2.297	71.7	3750.1
Cu(H ₂ O) ₃	C _s	-50867.441	1.937	-50865.504	-3.821	-1.196	2.625	2.184	52.1	3774.5
Cu(H ₂ O) ₄	C _s	-52945.979	2.587	-52943.392	-3.823	-1.470	2.353	1.857	23.2	3782.3
Cu(H ₂ O) ₅	C ₁₆	-55024.580	3.208	-55021.372	-3.250	-1.049	2.201	1.268	24.6	3777.3
Cu(H ₂ O) ₆	C _s	-57103.339	3.867	-57099.472	-3.412	-0.999	2.413	2.399	14.8	3780.5
Cu(H ₂ O) ₇	C ₁₆	-59182.116	4.586	-59177.530	-3.098	-1.150	1.948	2.472	27.4	3783.6
Cu(H ₂ O) ₈	C _s	-61260.845	5.271	-61255.575	-4.466	-1.550	2.916	4.139	31.6	3791.7
Cu(H ₂ O) ₉	C _s	-63339.365	5.905	-63333.461	-2.545	-1.318	1.228	2.121	7.6	3788.2
Cu(H ₂ O) ₁₀	C ₂	-65417.762	6.553	-65411.209	-2.548	-1.572	0.976	4.651	30.8	3759.8



Şekil 3.42. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler.

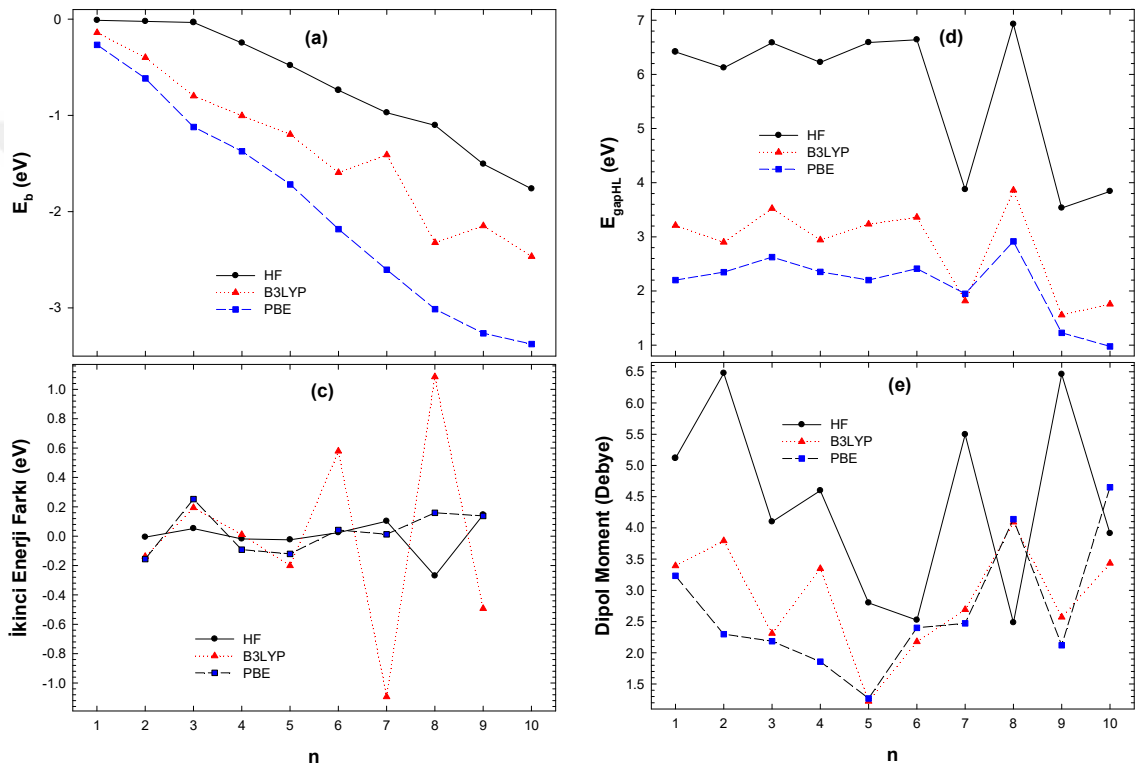
Tablo 3.22. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$ kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Cu-O, Cu-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF						
	$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$d_{\text{Cu-H}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
CuH₂O	2.123	2.726	0.945		1.532		108.4
Cu(H₂O)₂	2.074	2.673	0.943	2.845	1.515	1.893	106.9
Cu(H₂O)₃	2.056	2.635	0.941	2.776	1.514	1.827	106.6
Cu(H₂O)₄	2.023	2.611	0.941	2.820	1.512	1.880	106.4
Cu(H₂O)₅	2.009	2.600	0.941	2.825	1.510	1.885	106.3
Cu(H₂O)₆	1.997	2.598	0.941	2.803	1.506	1.850	105.8
Cu(H₂O)₇	2.222	2.707	0.941	2.794	1.495	1.858	104.4
Cu(H₂O)₈	2.037	2.640	0.940	2.718	1.506	1.756	105.4
Cu(H₂O)₉	2.195	2.739	0.941	2.783	1.502	1.842	104.7
Cu(H₂O)₁₀	2.162	2.710	0.940	2.806	1.495	1.905	103.6

Molekül	B3LYP						
	$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$d_{\text{Cu-H}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
CuH₂O	2.220	2.758	0.967		1.547		106.3
Cu(H₂O)₂	2.152	2.626	0.963	2.773	1.539	1.810	105.9
Cu(H₂O)₃	2.106	2.482	0.962	2.698	1.544	1.718	105.3
Cu(H₂O)₄	2.066	2.455	0.961	2.749	1.538	1.782	105.9
Cu(H₂O)₅	2.138	2.428	0.962	2.718	1.545	1.745	104.8
Cu(H₂O)₆	2.157	2.425	0.961	2.712	1.545	1.733	104.8
Cu(H₂O)₇	2.083	2.626	0.961	2.669	1.511	1.682	102.1
Cu(H₂O)₈	2.061	2.503	0.961	2.587	1.539	1.573	104.6
Cu(H₂O)₉	2.105	2.630	0.961	2.672	1.533	1.684	103.9
Cu(H₂O)₁₀	2.023	2.540	0.962	2.692	1.526	1.735	102.5

Molekül	PBE						
	$d_{\text{Cu-O}}$ (Å)	$d_{\text{Cu-H}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
CuH₂O	2.148	2.636	0.976		1.555		105.6
Cu(H₂O)₂	2.107	2.480	0.972	2.713	1.551	1.774	105.0
Cu(H₂O)₃	2.060	2.280	0.970	2.647	1.555	1.643	104.2
Cu(H₂O)₄	2.034	2.287	0.970	2.698	1.546	1.706	105.0
Cu(H₂O)₅	2.079	2.318	0.970	2.661	1.558	1.661	104.6
Cu(H₂O)₆	2.111	2.281	0.970	2.661	1.558	1.659	103.7
Cu(H₂O)₇	2.089	2.264	0.969	2.660	1.544	1.666	102.6
Cu(H₂O)₈	2.015	2.317	0.969	2.524	1.547	1.466	103.6
Cu(H₂O)₉	1.902	2.386	0.969	2.649	1.555	1.655	104.8
Cu(H₂O)₁₀	1.919	2.446	0.971	2.597	1.537	1.583	102.2

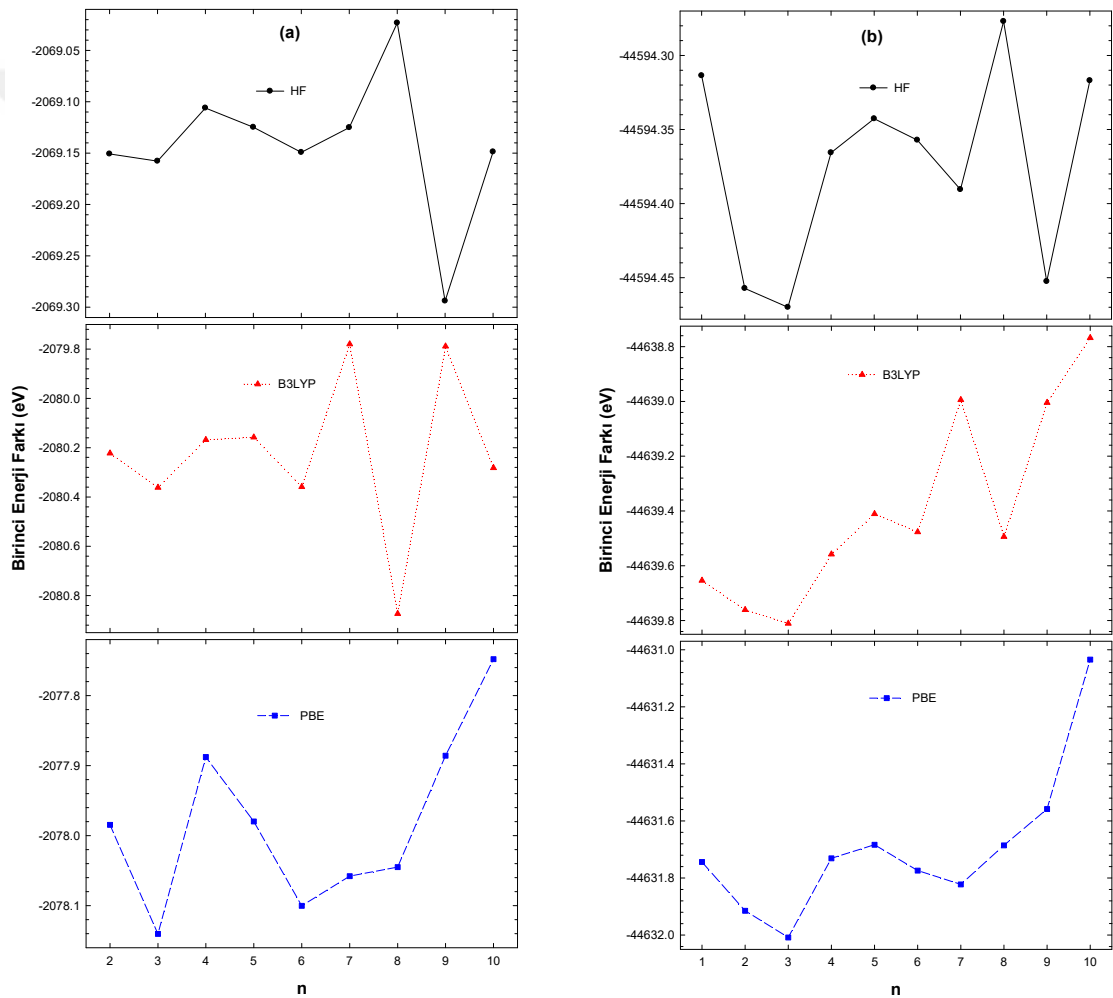
Bu enerji aralığı HF yönteminde 3.532 eV ile 6.926 eV, B3LYP yönteminde 1.556 eV ile 3.861 eV ve PBE yönteminde 0.976 eV ile 2.916 eV aralığında değişmektedir. Bakır katkılı su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.43 (d) 'de yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemleri için bu değerler sırasıyla 2.483 D ile 6.459 D, 1.223 D ile 4.093 D ve 1.268 D ile 4.651 D aralığındadır.



Şekil 3.43. Cu(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.

Şekil 3.44 (a) ve Şekil 3.44 (b) 'de Cu(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait H₂O ve Cu için birinci enerji farkının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu değerler artan azalan şeklinde grafiklere yansımaktadır. Bu kümelere H₂O molekülü eklemek için gereken enerji olan birinci enerji farkları HF yönteminde -2069.02 eV ile -2069.29 eV, B3LYP yönteminde -2079.79 eV ile -2080.87 eV ve PBE yönteminde -2077.75 eV ile -2078.14 eV aralığında değişmektedir. Bu enerjilere karşılık gelen kümeler HF yönteminde Cu(H₂O)₈ ile Cu(H₂O)₉ kümeleri, B3LYP yönteminde Cu(H₂O)₇ ile Cu(H₂O)₈ kümeleri ve PBE yönteminde Cu(H₂O)₁₀ ile Cu(H₂O)₃ kümeleridir.

Cu eklemek için gereken enerji HF yönteminde -44594.28 eV ile -44594.47 eV, B3LYP yönteminde -44638.77 eV ile -44639.81 eV ve PBE yönteminde -44631.03 eV ile -44632.01 eV aralığındadır. Bu enerji değerlerine karşılık gelen kümeler HF yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümeleri, B3LYP ve PBE yöntemleri için $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümeleridir.

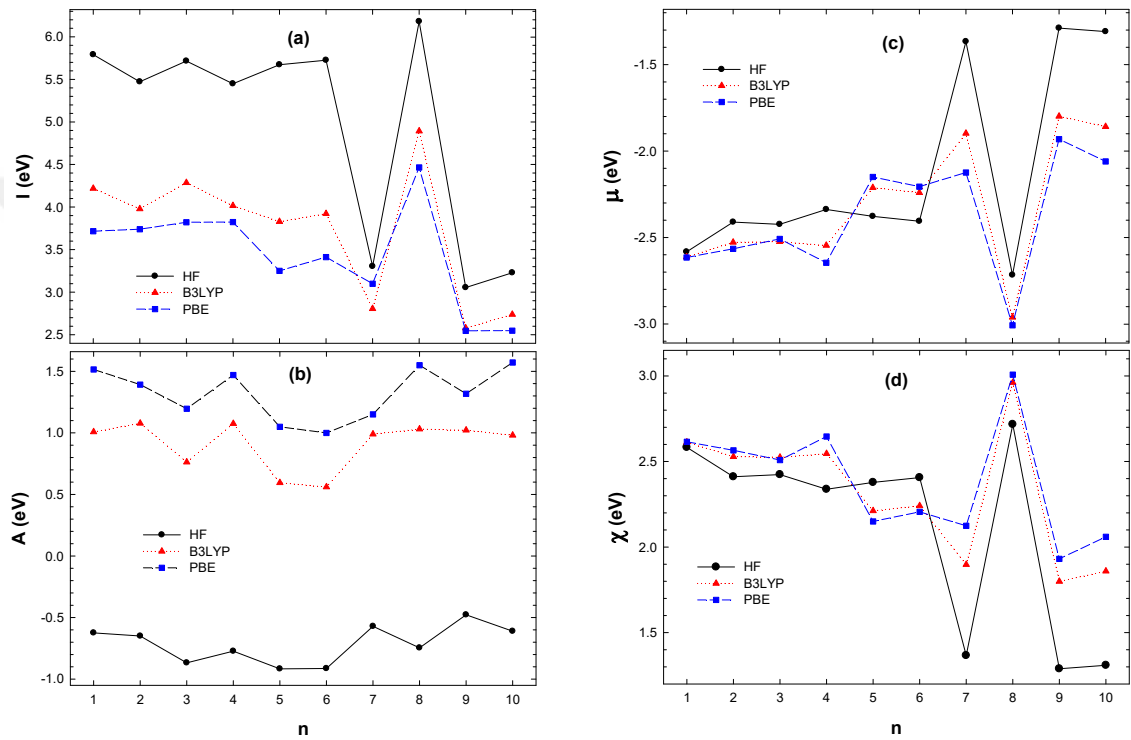


Şekil 3.44. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Cu için birinci enerji farkı grafiği.

Şekil 3.45 (a)' da $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde iyonlaşma potansiyeli minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 3.055 eV ile 6.180 eV, 2.577 eV ile 4.892 eV ve 2.545 eV ile 4.466 eV şeklindedir. İyonlaşma potansiyeli artan azalan eğilimle $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesine kadar azalmış $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde maksimum değere ulaşmıştır. Tekrar azalarak $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde minimum değeri alarak artmaya devam etmiştir. Bunun sebebi kümelerin HOMO enerjileriyle ilişkilidir. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektron ilgisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.45 (b)' de verilmiştir. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde elektron ilgisinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla -0.477 eV ile -0.917 eV, 0.561 eV ile 1.078 eV ve 0.999 eV ile 1.572 eV şeklindedir. HF yönteminde elektron ilgisi $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümesinde minimum ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde maksimum değerini alır. B3LYP yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesinde maksimum ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde minimum değerini alır. PBE yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde minimum değere ulaşır $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesinde maksimum değerini alır. Bu değerler kümelerin LUMO enerjiden kaynaklanır. Şekil 3.45 (c)' de kimyasal potansiyelin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal potansiyelin negatif değeri olan elektronegativitenin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.45 (d)' de gösterilmektedir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -1.289 eV ile -2.717 eV, B3LYP yönteminde -1.799 eV ile -2.962 eV, PBE yönteminde -1.931 eV ile -3.008 eV aralığında değişmektedir. Kimyasal potansiyel üç yöntemde de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde maksimum değerini alarak sonrasında $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde minimum değerine ulaşır. Elektron çekme gücü olan elektronegativite grafiğinde kimyasal potansiyel grafiğindeki davranışların simetrik biçimde tam tersi bir eğilim gözlenir. Tüm bunlar HOMO ve LUMO enerjileriyle ilişkilidir.

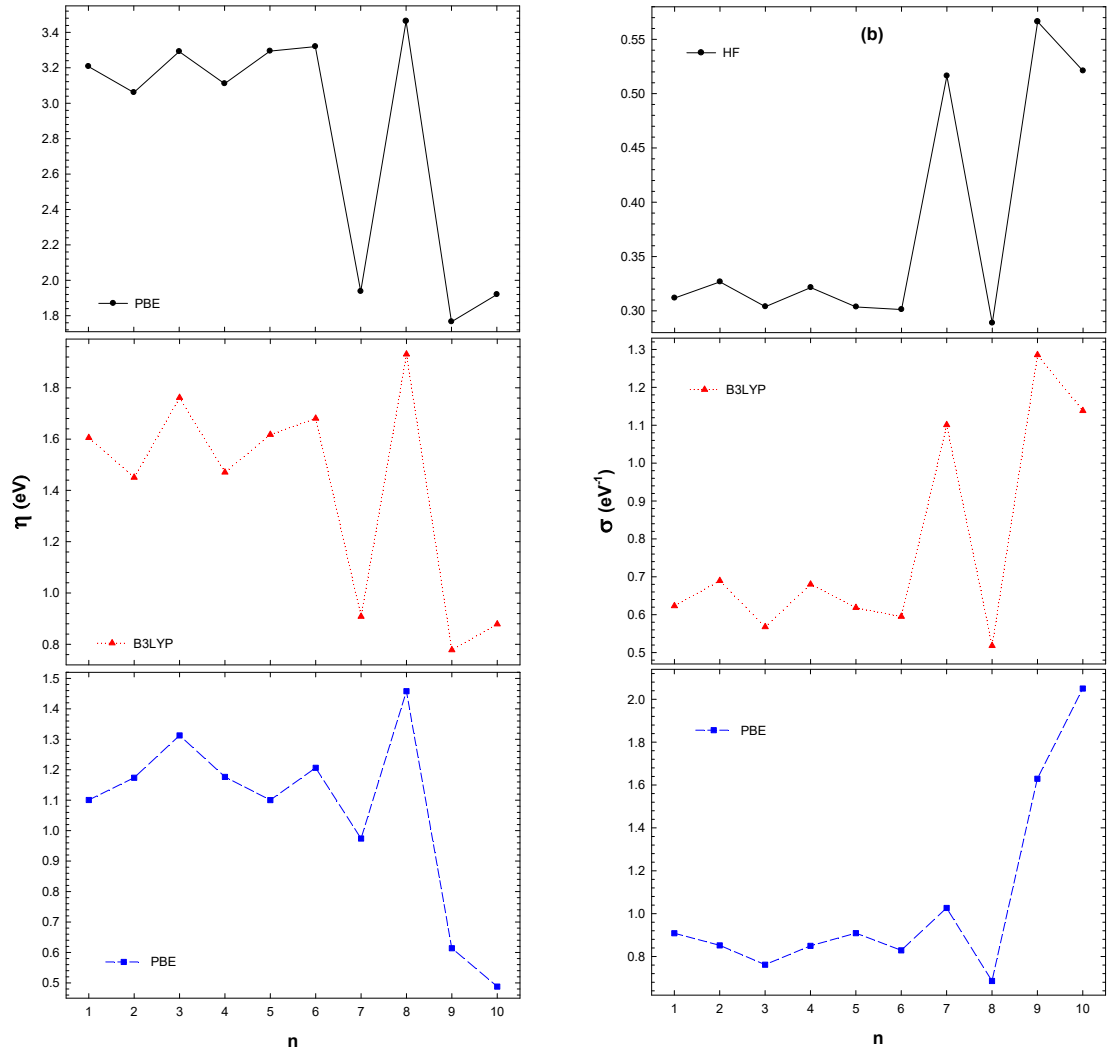
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklığın küme büyüklüğüne göre değişimi Şekil 3.46 (a) ve Şekil 3.46 (b) 'de verilmiştir. Kimyasal sertlik değeri HF yönteminde 1.766 eV ile 3.463 eV aralığında, B3LYP yönteminde 0.778 eV ile 1.931 eV aralığında ve PBE yönteminde 0.488 eV ile 1.458 eV aralığında değişmektedir. Üç yöntemde de maksimum kimyasal sertliğe sahip küme $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesidir. Minimum kimyasal sertliğe sahip olan kümeler HF ve B3LYP yöntemlerinde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesi olmakla beraber PBE yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesidir. Kimyasal

yumuşaklık, kimyasal sertlik ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal yumuşaklık grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir. Kimyasal yumuşaklık değeri $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde minimumken, HF ve B3LYP yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesi ile PBE yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesi maksimumdur.

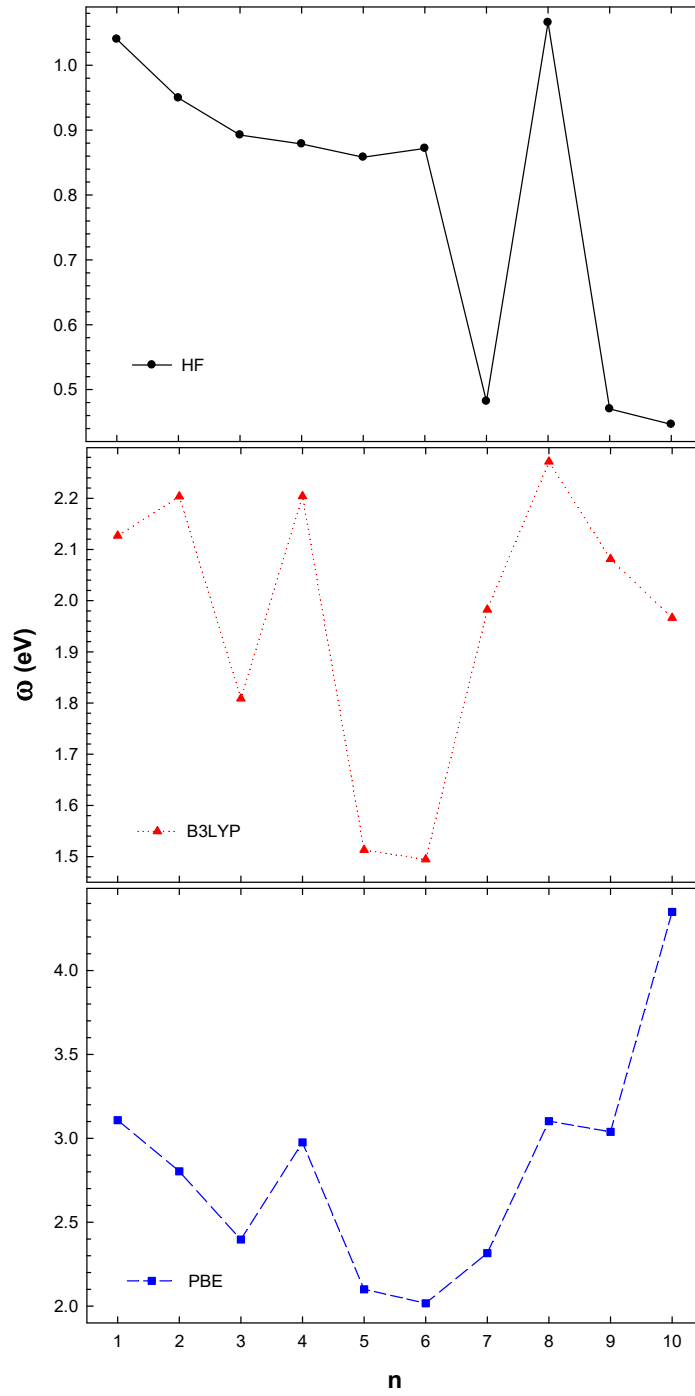


Şekil 3.45. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri.

Şekil 3.47 'de $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofil indeksinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 0.446 eV ile 1.066 eV, B3LYP yönteminde 1.495 eV ile 2.272 eV ve PBE yönteminde 2.017 eV ile 4.349 eV aralığında değişmektedir. Yüksek elektrofil indeksine sahip olan kümeler HF ve B3LYP yöntemlerinde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesiyken PBE yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesidir.



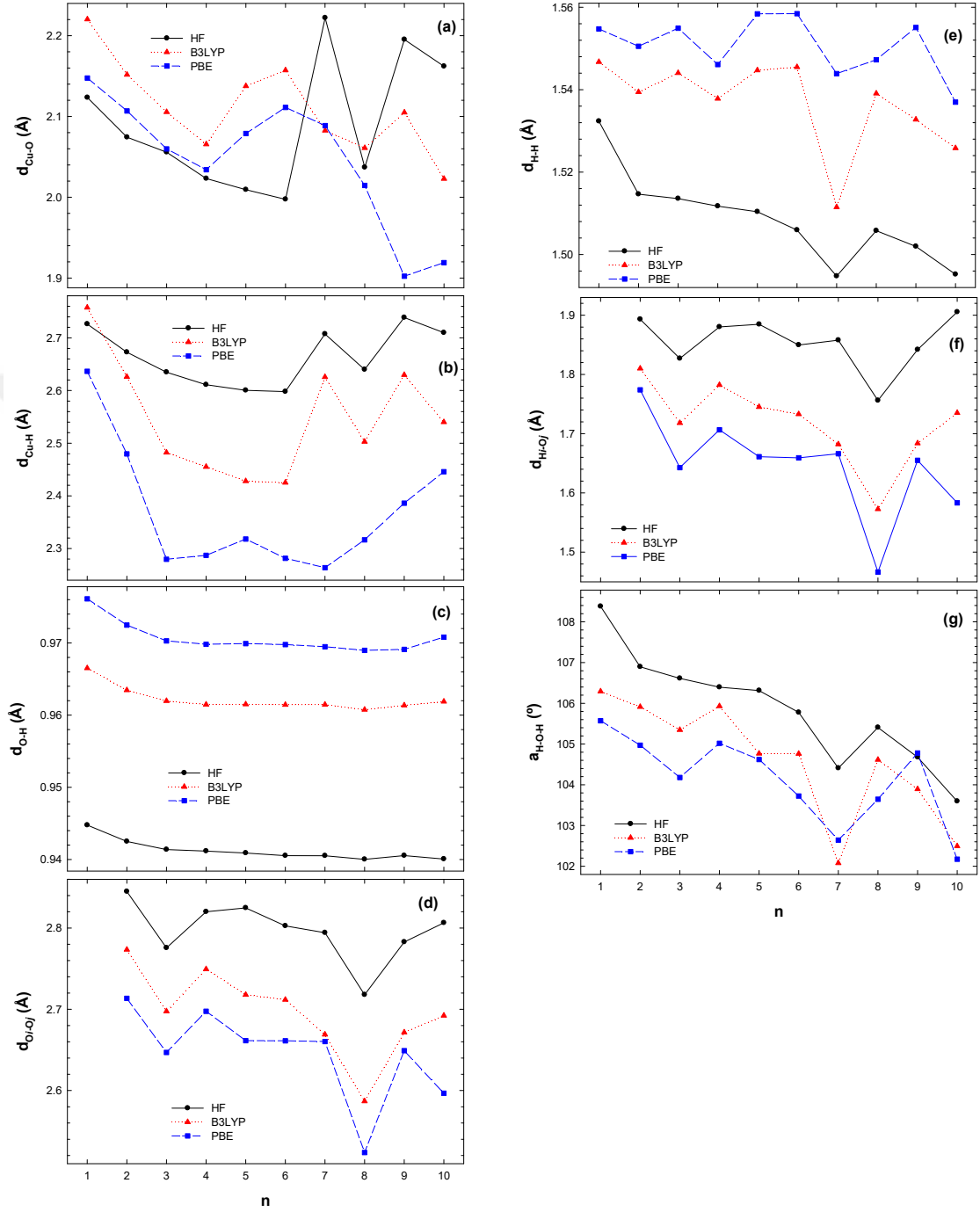
Şekil 3.46. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait **(a)** kimyasal sertlik ve **(b)** kimyasal yumuşaklık grafikleri.



Şekil 3.47. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofili indeksi grafikleri.

Şekil 3.48 (a) 'da $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Cu-O mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.997 Å ile 2.222 Å aralığında değişmekte ve en düşük mesafe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ kümesinde, en yüksek mesafe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesinde gözlenmiştir. B3LYP yönteminde ise 2.023 Å ile 2.220 Å aralığındadır ve bu mesafe değerlerine karşılık gelen kümeler $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile CuH_2O kümesidir. PBE yönteminde en kısa Cu-O mesafeleri 1.902 Å ile 2.148 Å aralığında değişmekte olup bu değerler $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesi ile CuH_2O kümesine karşılık gelir. Daha önce yapılan çalışmada $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1-6$) kümelerinin Cu-O mesafeleri 1.863 Å ile 1.929 Å aralığında, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($n=1-6$) kümelerinin Cu-O mesafeleri 1.852 Å ile 1.959 Å aralığında rapor edilmiştir [128]. Şekil 3.48 (b) 'de en kısa Cu-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 2.598 Å ile 2.739 Å aralığında değişmektedir ve bu değerlere karşılık gelen kümeler $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ ile $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleridir. B3LYP yönteminde 2.425 Å ile 2.758 Å aralığında değişmekle birlikte bu mesafeler $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve CuH_2O kümelerinde gözlenmiştir. PBE yönteminde ise bu değerler 2.264 Å ile 2.636 Å aralığında değişmektedir ve $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7$ ile CuH_2O kümelerine karşılık gelir. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa O-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.48 (c) 'de verilmiştir. Grafikte her üç yöntem aynı eğilim içerisindedir. Bu değerlerin aralıkları üç yöntem için sırasıyla 0.940 Å ile 0.945 Å, 0.961 Å ile 0.967 Å ve 0.969 Å ile 0.976 Å aralığında değişmektedir. Bu değerlere karşılık gelen kümeler HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile CuH_2O kümeleridir.

Şekil 3.48 (d) 'de en kısa $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Grafikte bu değerler üç yöntem için sırasıyla 2.845 Å, 2.774 Å ve 2.714 Å ile en yüksek mesafeye sahip $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesiyken, 2.718 Å, 2.587 Å ve 2.524 Å ile en düşük mesafeye sahip $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesidir. En kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.48 (e) 'de verilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.495 Å ile 1.532 Å aralığında, B3LYP yönteminde 1.512 Å ile 1.547 Å aralığında ve PBE yönteminde 1.537 Å ile 1.558 Å aralığındadır. HF ve B3LYP yöntemlerinde en kısa H-H mesafesi $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7$ kümesinde, PBE yönteminde $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesinde gözlenmiştir. Şekil 3.48 (f) 'de i . su molekülünün hidrojeni ile j . su molekülünün oksijeni arasındaki en kısa $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir.



Şekil 3.48. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa (a) Cu-O mesafesi, (b) Cu-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesi ve (g) H-O-H açısı değerleri.

Mesafelerin aralığı üç yöntem için sırasıyla 1.756 Å ile 1.905 Å, 1.572 Å ile 1.810 Å ve 1.466 Å ile 1.774 Å aralığındadır. Grafikte en düşük mesafe Cu(H₂O)₈ kümesinde gözlenmiştir. En kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açılarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.48 (g) 'de verilmiştir. En küçük açı değeri HF ve PBE yöntemlerinde Cu(H₂O)₁₀ kümesinde ve B3LYP yönteminde Cu(H₂O)₇ kümesinde, en büyük açı değeri ise üç yöntemde de CuH₂O kümesinde gözlenmiştir. Tablo 3.23 'de Cu(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinde Cu atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri verilmiştir.

Tablo 3.23. Cu(H₂O)_n (n=1-10) kümelerinde Cu atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri.

n	HF		B3LYP		PBE	
	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	4S(1.50)3d(9.44)4p(0.07) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.023	4S(1.03)3d(9.96)4p(0.02)	-0.014	4S(1.03)3d(9.95)4p(0.03)	-0.019
2	4S(1.49)3d(9.45)4p(0.09) 5S(0.01)4d(0.01)	-0.034	4S(1.05)3d(9.94)4p(0.04)	-0.033	4S(1.08)3d(9.90)4p(0.05)	-0.034
3	4S(1.46)3d(9.45)4p(0.11)	-0.032	4S(1.01)3d(9.92)4p(0.07)	-0.008	4S(1.04)3d(9.88)4p(0.07)	0.001
4	4S(1.44)3d(9.46)4p(0.13)	-0.039	4S(1.02)3d(9.91)4p(0.08)	-0.020	4S(1.06)3d(9.86)4p(0.09)	-0.025
5	4S(1.43)3d(9.46)4p(0.14) 4d(0.01)	-0.041	4S(0.85)3d(9.94)4p(0.18)	0.019	4S(0.86)3d(9.88)4p(0.19) 5S(0.01)	0.058
6	4S(1.41)3d(9.46)4p(0.16) 4d(0.01)	-0.040	4S(0.81)3d(9.94)4p(0.19)	0.057	4S(0.81)3d(9.89)4p(0.19)	0.092
7	4S(0.41)3d(9.98)4p(0.24) 5S(0.01)	0.348	4S(0.45)3d(9.94)4p(0.19) 5S(0.01)	0.399	4S(0.87)3d(9.87)4p(0.20) 5S(0.01)	0.044
8	4S(1.44)3d(9.45)4p(0.13)	-0.029	4S(0.99)3d(9.91)4p(0.08)	0.007	4S(1.01)3d(9.86)4p(0.10)	0.023
9	4S(0.11)3d(9.98)4p(0.14) 5S(0.01)	0.756	4S(0.23)3d(9.95)4p(0.19) 5S(0.01)	0.618	4S(0.58)3d(9.78)4p(0.12) 5S(0.01)	0.506
10	4S(0.11)3d(9.98)4p(0.15) 5S(0.01)	0.745	4S(0.23)3d(9.93)4p(0.18) 5S(0.01)	0.648	4S(0.44)3d(9.81)4p(0.12) 5S(0.01)	0.629

3.8. Zn(H₂O)_n n=1-10 Kümeleri

Zn(H₂O)_n n=1-10 kümeleri HF, B3LYP ve PBE yöntemleri ile incelenmiştir. Bu yöntemler 6-311++G(d,p) temel seti ile uygulanmıştır. İlk etapta en kararlı su kümelerine Zn atomu eklenerek optimizasyon ve frekans hesabı gerçekleştirilmiştir. Bu süreç

sonucunda Zn katkılı su kümelerinin en düşük enerjili geometrileri, nokta grubu, optimizasyon sonucu oluşan elektronik enerjisi, temel hal enerjisine ulaşmak için gerekli olan sıfır nokta enerjisi, toplam enerjisi, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı, dipol moment ve frekans değerleri elde edilmiştir. Her üç yöntem için elde edilen bu değerler $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$ kümeleri için Tablo 3.24 'te yer almaktadır.

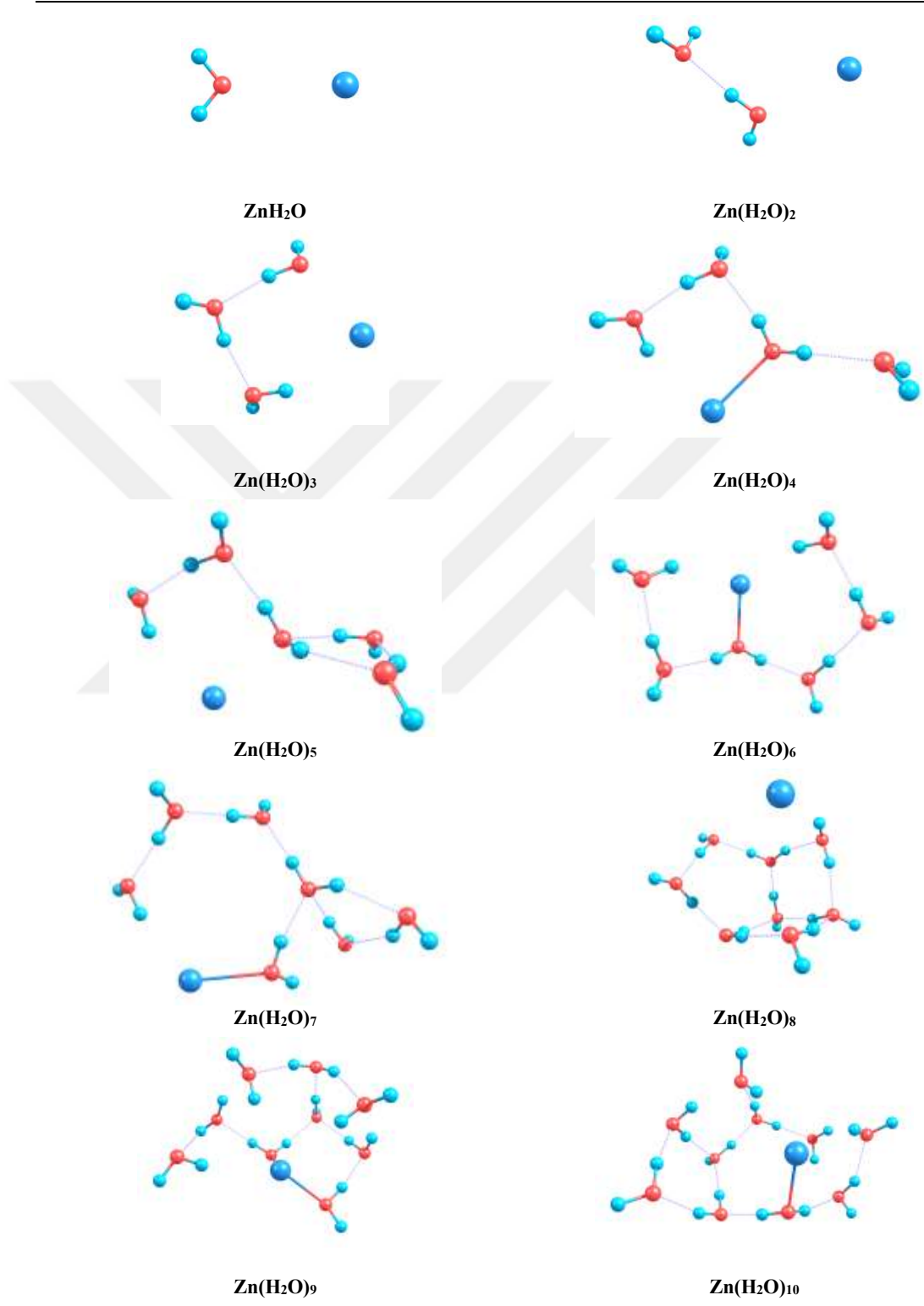
Şekil 3.49 'da $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler yer almaktadır. Buradaki geometriler B3LYP yöntemiyle elde edilen ve diğer yöntemlere göre daha düşük enerjiye sahip olan geometrilerdir. HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle hesaplanan $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Zn-O, Zn-H, O-H, $\text{O}_i\text{-O}_j$, H-H, $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri Tablo 3.25 'de gösterilmiştir.

Şekil 3.50 (a) 'da $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait bağlanma enerjisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Her üç yöntemde de küme büyüklüğü arttıkça küme başına bağlanma enerjisi negatif yönde artmaktadır. Bağlanma enerjisi HF yönteminde -0.041 eV ile -1.776 eV, B3LYP yönteminde -0.033 eV ile -2.485 eV ve PBE yönteminde -0.027 eV ile -3.165 eV aralığında değişmektedir.

Şekil 3.50 (b) 'de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait ikinci enerji farklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Komşu kümelerle göre bağlı kararlı olan kümeler HF yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$ kümeleridir. B3LYP yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. PBE yönteminde ise $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümeleridir. Şekil 3.50 (c) 'de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HOMO-LUMO enerji aralıklarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu enerji aralığı HF yönteminde 7.726 eV ile 8.687 eV, B3LYP yönteminde 3.922 eV ile 5.397 eV ve PBE yönteminde 2.818 eV ile 4.150 eV arasında değişmektedir. HF yönteminde ZnH_2O , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümeleri, B3LYP yönteminde ZnH_2O , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümeleri ve PBE yönteminde ZnH_2O , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümeleri komşu kümelerle göre daha kararlı kümelerdir.

Tablo 3.24. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan nokta grubu (NG), elektronik enerji (E), sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam enerji (E_{top}), HOMO enerjisi (E_{HOMO}), LUMO enerjisi (E_{LUMO}), HOMO-LUMO enerji aralığı (E_{gapHL}), dipol moment, minimum frekans (f_{min}) ve maksimum frekans (f_{max}) değerleri.

HF										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
ZnH_2O	C_s	-50443.074	0.636	-50442.438	-7.598	1.089	8.687	2.648	17.7	4242.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-52512.811	1.355	-52511.457	-7.344	0.867	8.211	4.091	11.7	4235.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$	C_{16}	-54582.610	2.082	-54580.529	-7.495	0.934	8.429	2.619	19.0	4226.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$	C_2	-56652.292	2.781	-56649.511	-7.073	0.965	8.037	2.344	13.2	4239.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$	C_2	-58722.207	3.525	-58718.682	-7.729	0.858	8.587	3.061	10.9	4229.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_{16}	-60791.926	4.246	-60787.680	-6.845	1.017	7.862	1.866	8.2	4223.3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$	C_{16}	-62861.876	4.996	-62856.879	-7.282	1.005	8.287	1.912	10.9	4218.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$	C_{16}	-64932.074	5.811	-64926.263	-7.626	0.922	8.548	4.245	2.4	4215.0
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$	C_{16}	-67001.887	6.544	-66995.343	-7.625	0.992	8.616	3.611	2.5	4219.8
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	C_{16}	-69071.380	7.246	-69064.134	-7.016	0.710	7.726	5.253	17.4	4216.9
B3LYP										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
ZnH_2O	C_s	-50499.218	0.590	-50498.628	-6.004	-0.807	5.197	2.721	34.9	3917.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-52580.032	1.270	-52578.762	-5.697	-1.062	4.634	3.791	21.8	3914.3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$	C_{16}	-54660.981	1.966	-54659.015	-5.952	-1.130	4.822	1.815	31.9	3884.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$	C_2	-56741.738	2.621	-56739.117	-5.512	-0.962	4.551	2.717	19.2	3919.3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$	C_2	-58822.762	3.336	-58819.426	-6.090	-1.201	4.889	1.752	18.8	3894.9
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_{16}	-60903.607	3.992	-60899.614	-5.584	-1.131	4.453	3.015	9.0	3893.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$	C_{16}	-62984.679	4.705	-62979.974	-5.689	-0.930	4.760	2.009	15.2	3890.8
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$	C_{16}	-65066.059	5.467	-65060.592	-6.508	-1.112	5.397	3.650	8.0	3891.0
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$	C_s	-67146.304	6.103	-67140.201	-5.221	-1.299	3.922	4.318	23.2	3877.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	C_{16}	-69227.612	6.832	-69220.780	-5.708	-1.398	4.309	5.115	21.9	3889.0
PBE										
Molekül	NG	E (eV)	ZPE (eV)	E_{top} (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gapHL} (eV)	Dipol Moment (Debye)	f_{min} (cm^{-1})	f_{max} (cm^{-1})
ZnH_2O	C_s	-50488.203	0.583	-50487.620	-5.235	-1.237	3.998	2.627	66.3	3813.0
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$	C_s	-52566.730	1.252	-52565.479	-5.278	-1.586	3.692	1.810	49.6	3784.3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$	C_{16}	-54645.422	1.920	-54643.502	-5.173	-1.573	3.600	1.700	34.0	3783.9
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$	C_2	-56723.879	2.565	-56721.314	-4.744	-1.438	3.307	2.911	18.3	3822.8
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$	C_2	-58802.611	3.266	-58799.345	-5.265	-1.644	3.621	1.442	22.4	3792.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_{16}	-60881.424	3.963	-60877.461	-4.769	-1.632	3.137	4.194	23.0	3787.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$	C_{16}	-62959.957	4.594	-62955.363	-4.930	-1.313	3.617	2.244	12.5	3791.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$	C_{16}	-65039.070	5.328	-65033.742	-5.689	-1.539	4.149	3.852	20.1	3789.3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$	C_{16}	-67117.212	5.957	-67111.255	-4.595	-1.778	2.817	4.210	31.4	3776.2
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	C_{16}	-69196.140	6.662	-69189.478	-5.021	-1.806	3.215	4.830	24.0	3786.0



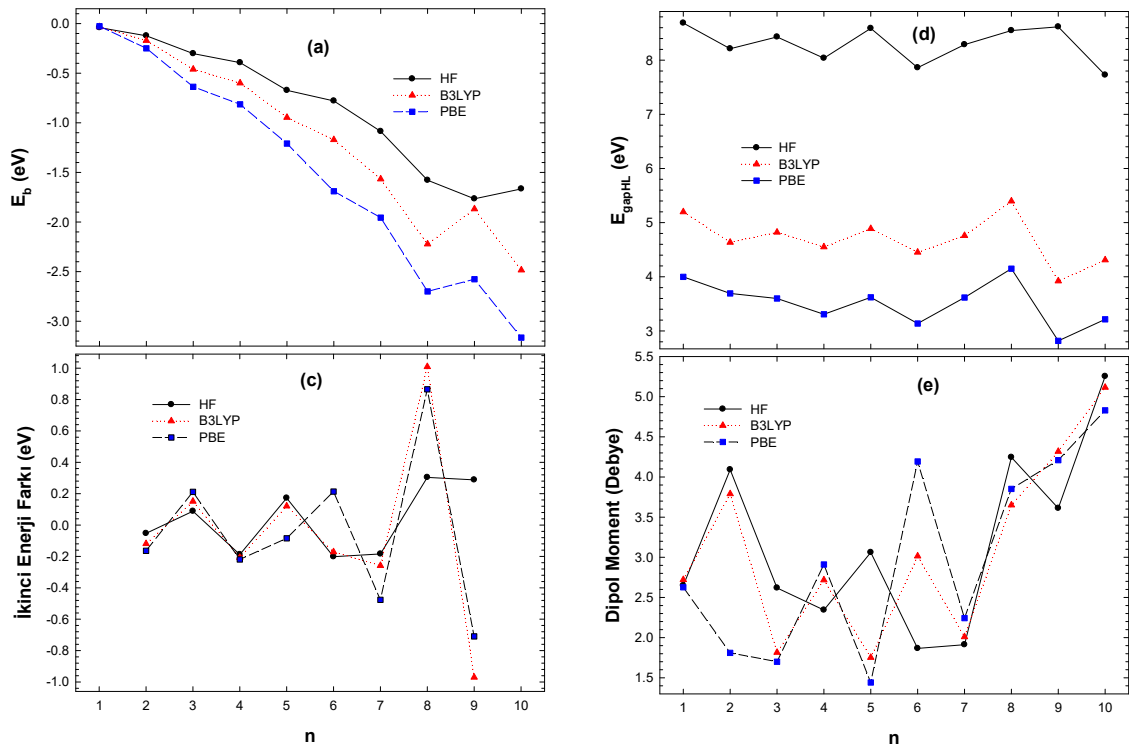
Şekil 3.49. $\text{Zn(H}_2\text{O)}_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kararlı geometriler.

Tablo 3.25. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinin HF, B3LYP ve PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak hesaplanan en kısa Zn-O, Zn-H, O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri.

Molekül	HF						
	$d_{\text{Zn-O}}$ (Å)	$d_{\text{Zn-H}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
ZnH_2O	4.085	4.684	0.941		1.505		106.2
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$	3.621	4.191	0.941	2.989	1.509	2.043	106.2
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$	3.331	3.695	0.941	2.925	1.511	1.985	106.2
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$	2.906	3.463	0.941	2.933	1.510	1.996	106.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$	3.737	4.010	0.940	2.860	1.511	1.969	106.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.475	3.071	0.941	2.888	1.511	1.939	106.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$	2.899	3.249	0.941	2.842	1.498	1.911	104.7
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$	4.695	4.908	0.940	2.750	1.494	1.797	104.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$	4.647	4.961	0.940	2.746	1.500	1.787	104.8
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	2.454	3.042	0.940	2.797	1.495	1.855	104.6

Molekül	B3LYP						
	$d_{\text{Zn-O}}$ (Å)	$d_{\text{Zn-H}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
ZnH_2O	3.374	4.020	0.963		1.529		105.2
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$	3.030	3.580	0.962	2.880	1.535	1.910	105.7
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$	2.746	2.740	0.962	2.790	1.540	1.821	105.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$	2.551	2.666	0.962	2.810	1.536	1.847	105.9
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.846	2.750	0.961	2.776	1.538	1.826	105.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.309	2.594	0.961	2.763	1.538	1.783	105.3
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$	2.515	2.569	0.961	2.725	1.530	1.743	103.7
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$	3.862	3.050	0.961	2.598	1.539	1.592	104.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.344	2.610	0.962	2.704	1.524	1.729	103.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	2.259	2.552	0.961	2.668	1.516	1.685	103.0

Molekül	PBE						
	$d_{\text{Zn-O}}$ (Å)	$d_{\text{Zn-H}}$ (Å)	$d_{\text{O-H}}$ (Å)	$d_{\text{Oi-Oj}}$ (Å)	$d_{\text{H-H}}$ (Å)	$d_{\text{Hi-Oj}}$ (Å)	$a_{(\text{H-O-H})}$ (°)
ZnH_2O	3.031	3.551	0.971		1.535		104.4
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.824	2.936	0.971	2.819	1.543	1.873	104.8
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3$	2.577	2.510	0.970	2.745	1.548	1.759	104.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4$	2.430	2.479	0.970	2.777	1.541	1.798	105.1
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.638	2.530	0.969	2.750	1.546	1.763	104.5
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.351	2.336	0.970	2.680	1.542	1.684	103.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_7$	2.405	2.398	0.969	2.680	1.538	1.679	102.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$	3.212	2.794	0.969	2.545	1.549	1.504	103.6
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.250	2.471	0.970	2.660	1.526	1.660	101.9
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	2.189	2.386	0.969	2.627	1.521	1.613	102.0



Şekil 3.50. $Zn(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) bağlanma enerjisi, (b) ikinci enerji farkları, (c) HOMO-LUMO enerji aralığı ve (d) dipol moment grafikleri.

Çinko katkılı su kümelerinin dipol momentlerinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.50 (d) 'de yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemleri için bu değerler sırasıyla 1.886 D ile 5.253 D, 1.752 D ile 5.115 D ve 1.442 D ile 4.830 D aralığındadır. Bu değerler HF yönteminde $Zn(H_2O)_6$ ve $Zn(H_2O)_{10}$ kümelerinde, B3LYP ve PBE yöntemlerinde $Zn(H_2O)_5$ ve $Zn(H_2O)_{10}$ kümelerinde elde edilmiştir.

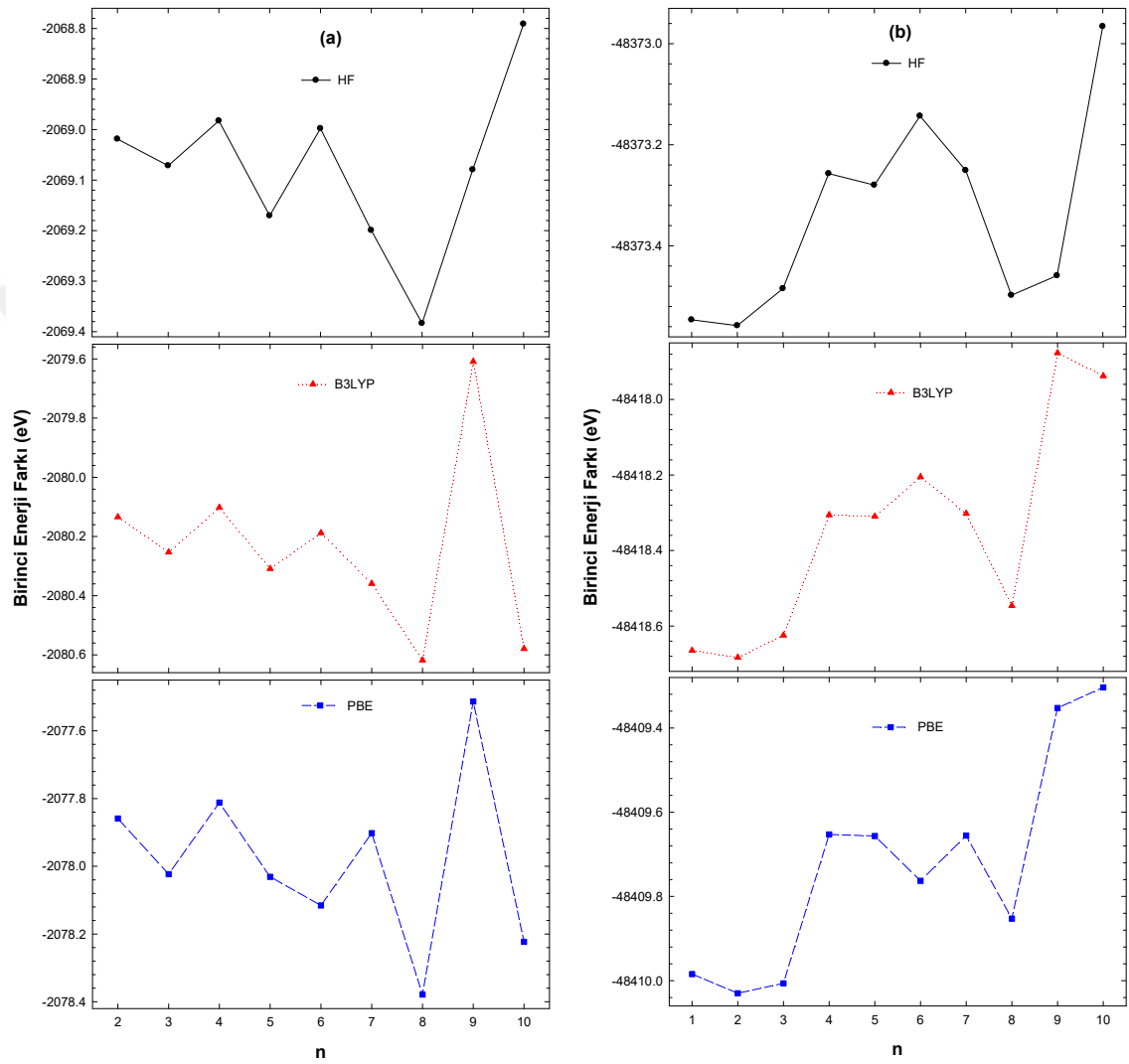
Şekil 3.51 (a) ve Şekil 3.51 (b) 'de $Zn(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait H_2O ve Zn için birinci enerji farkının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği verilmiştir. Bu değerler artan azalan şeklinde grafiklere yansımaktadır. Bu kümelere H_2O molekülü eklemek için gereken enerji olan birinci enerji farkları HF yönteminde -2068.79 eV ile -2069.38 eV, B3LYP yönteminde -2079.61 eV ile -2080.62 eV ve PBE yönteminde -2077.51 eV ile -2078.38 eV aralığında değişmektedir. Bu enerjilere karşılık gelen kümeler HF yönteminde $Zn(H_2O)_{10}$ ile $Zn(H_2O)_8$ kümeleri, B3LYP ve PBE yöntemlerinde $Zn(H_2O)_9$ ile $Zn(H_2O)_8$ kümeleridir. Zn eklemek için gereken enerji HF yönteminde -48372.97 eV

ile -48373.56 eV, B3LYP yönteminde -48417.88 eV ile -48418.68 eV ve PBE yönteminde -48409.30 eV ile -48410.03 eV aralığında yer alır. Bu enerji değerlerine karşılık gelen kümeler HF ve PBE yöntemlerinde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ile $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleri, B3LYP yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$ ile $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümeleridir.

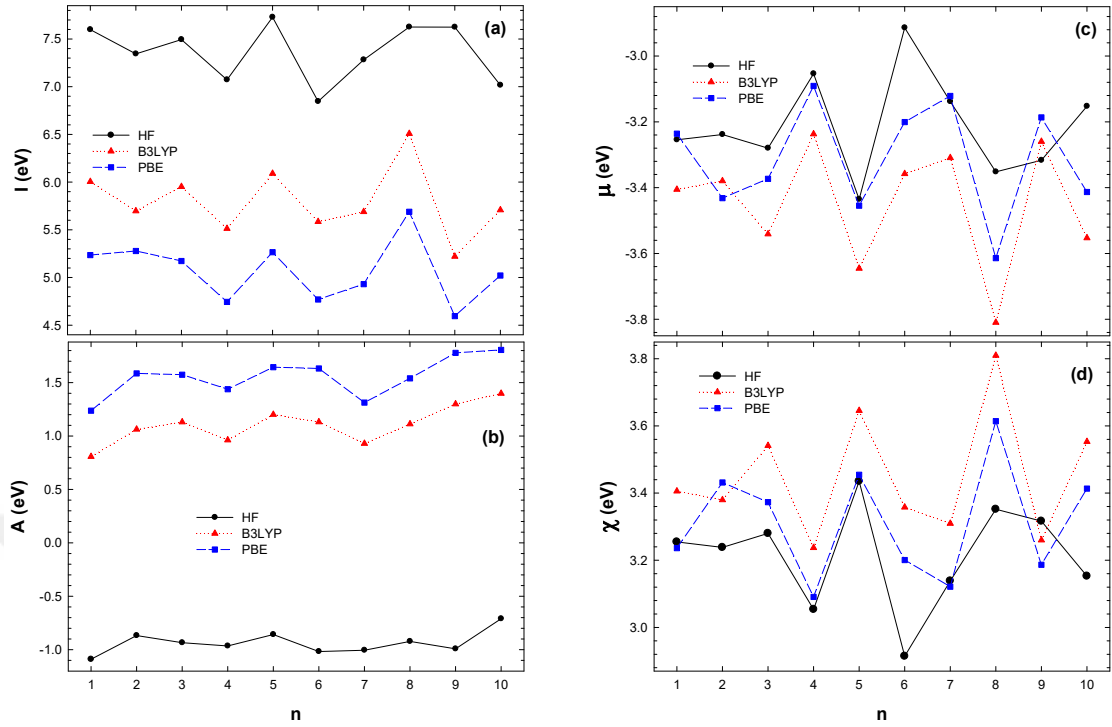
Şekil 3.52 (a)' da $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait iyonlaşma potansiyelinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde iyonlaşma potansiyeli minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 6.845 eV ile 7.729 eV, 5.221 eV ile 6.508 eV ve 4.595 eV ile 5.689 eV şeklindedir. Üç yöntemde de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesindeki iyonlaşma enerjisi yüksektir. İyonlaşma potansiyeli HOMO enerjisinden kaynaklanmaktadır. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektron ilgisinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.52 (b)' de verilmiştir. B3LYP ve PBE yöntemleri aynı davranışı sergilemektedir. HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde elektron ilgisinin minimum ve maksimum değerleri sırasıyla -0.710 eV ile -1.089 eV, 0.807 eV ile 1.398 eV ve 1.237 eV ile 1.806 eV 'tur. Bu değerler kümelerin LUMO enerjisiyle ilişkilidir. Şekil 3.52 (c)' de kimyasal potansiyelin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Kimyasal potansiyelin negatif değeri olan elektronegativitenin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.52 (d)' de gösterilmektedir. Kimyasal potansiyel değerleri HF yönteminde -2.914 eV ile -3.435 eV, B3LYP yönteminde -3.237 eV ile -3.810 eV, PBE yönteminde -3.091 eV ile -3.614 eV aralığında değişmektedir. Kimyasal potansiyel üç yöntemde de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümelerinde komşu kümelere göre daha yüksektir. Elektron çekme gücü olan elektronegativite grafiğinde kimyasal potansiyel grafiğindeki davranışların simetrik biçimde tam tersi bir eğilim gözlenir. Tüm bunlar HOMO ve LUMO enerjileriyle ilişkilidir.

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait kimyasal sertlik ve kimyasal yumuşaklığın küme büyüklüğüne göre değişimi Şekil 3.53 (a) ve Şekil 3.53 (b) 'de verilmiştir. Kimyasal sertlik değeri HF yönteminde 3.863 eV ile 4.344 eV aralığında, B3LYP yönteminde 1.961 eV ile 2.698 eV aralığında ve PBE yönteminde 1.409 eV ile 2.075 eV aralığında değişmektedir. Maksimum kimyasal sertliğe sahip olan küme HF yönteminde ZnH_2O iken B3LYP ve PBE yöntemlerinde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesi bulunmuştur. Minimum kimyasal sertliğe sahip olan kümeler HF yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesiyken B3LYP ve PBE yöntemlerinde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesidir. Kimyasal yumuşaklık, kimyasal sertlik ile yakından ilişkili olduğu için kimyasal yumuşaklık grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlenmiştir.

Maksimum sertlik değerine sahip olan kümeler minimum yumuşaklık değeri, minimum sertlik değerine sahip olan kümelerde ise maksimum yumuşaklık değeri görülür.



Şekil 3.51. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) H_2O için ve (b) Zn için birinci enerji farkı grafiği.

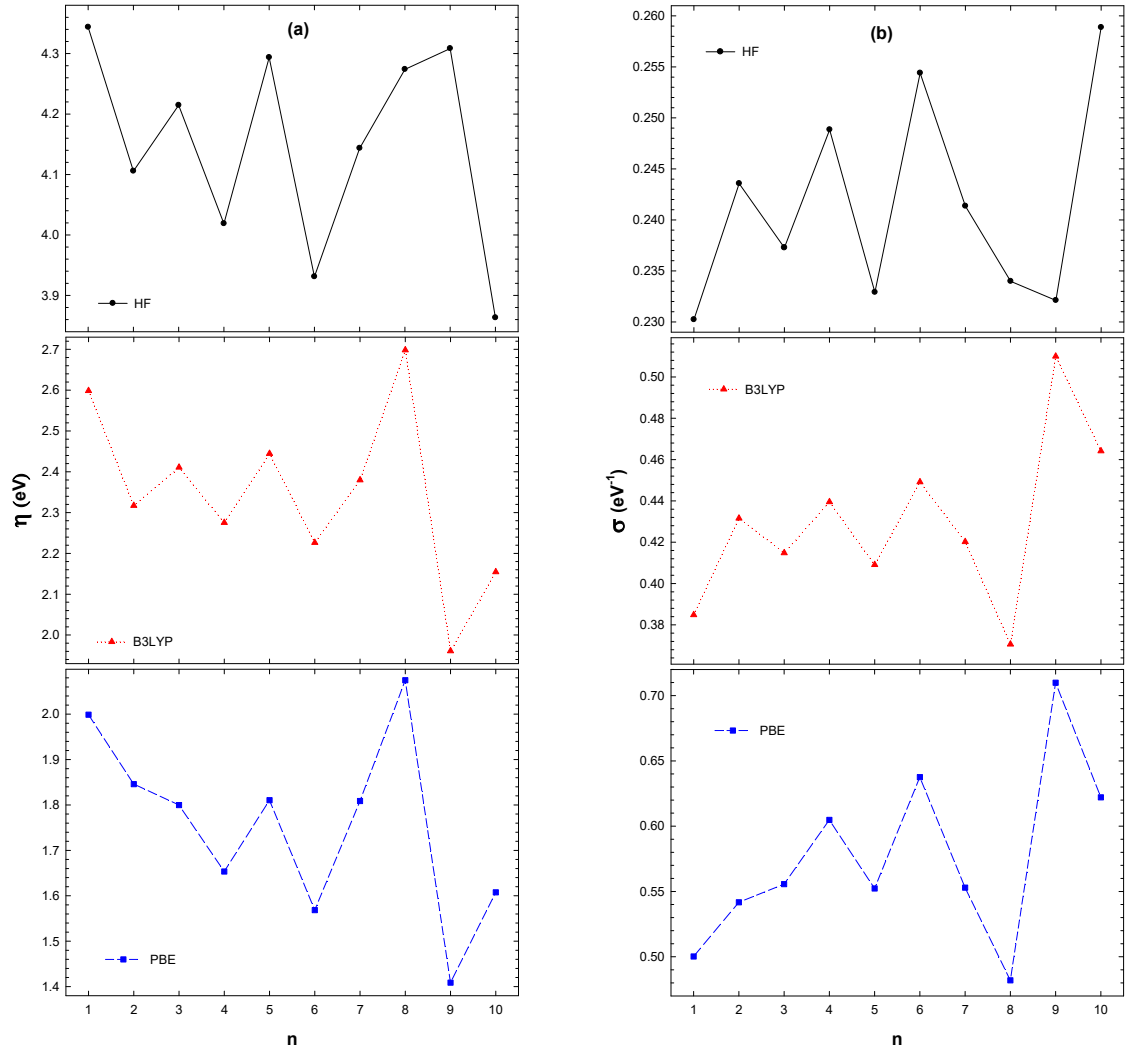


Şekil 3.52. $Zn(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) iyonlaşma potansiyeli, (b) elektron ilgisi (c) kimyasal potansiyel ve (d) elektronegativite grafikleri.

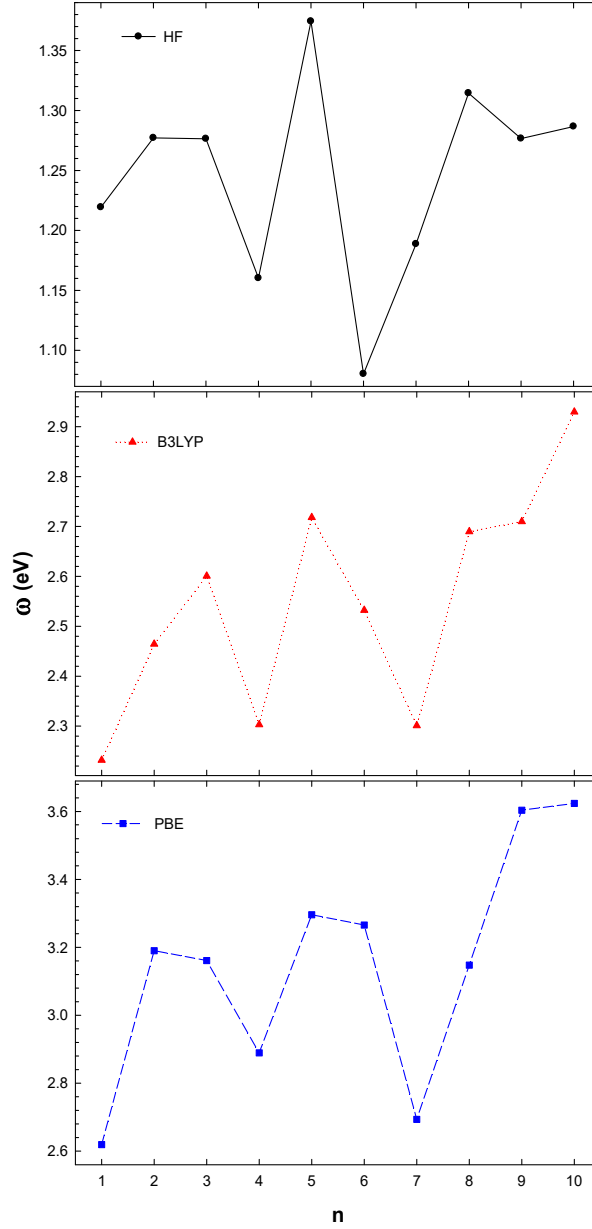
Şekil 3.54 'te $Zn(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofil indeksinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 1.080 eV ile 1.374 eV, B3LYP yönteminde 2.232 eV ile 2.930 eV ve PBE yönteminde 2.619 eV ile 3.624 eV aralığında değişmektedir. Yüksek elektrofil indeksine sahip olan kümeler HF yönteminde $Zn(H_2O)_5$ kümesi, B3LYP ve PBE yöntemlerinde $Zn(H_2O)_{10}$ kümesidir.

Şekil 3.55 (a) 'da $Zn(H_2O)_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa Zn-O mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 2.454 Å ile 4.694 Å aralığında, B3LYP yönteminde 2.260 Å ile 3.862 Å aralığında ve PBE yönteminde 2.189 Å ile 3.212 Å aralığında değişmektedir. Bu değerler üç yöntemde de $Zn(H_2O)_{10}$ ve $Zn(H_2O)_8$ kümesine karşılık gelmektedir. Şekil 3.55 (b) 'de en kısa Zn-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Bu değerler HF yönteminde 3.071 Å ile 4.961 Å aralığında değişmektedir ve bu değerlere karşılık gelen kümeler $Zn(H_2O)_6$ ile $Zn(H_2O)_9$ kümeleridir. B3LYP yönteminde bu mesafeler 2.552 Å ile 4.020 Å aralığındadır ve $Zn(H_2O)_{10}$ ile ZnH_2O kümelerinde gözlenmiştir. PBE

yönteminde ise bu değerler 2.336 Å ile 3.552 Å aralığında değişmektedir ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ ile ZnH_2O kümelerine karşılık gelir. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait en kısa O-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.55 (c) 'de verilmiştir. Grafikte her üç yöntem aynı eğilim içerisindedir. Bu değerlerin aralıkları üç yöntem için sırasıyla 0.9402 Å ile 0.9414 Å, 0.9608 Å ile 0.9625 Å ve 0.9691 Å ile 0.9712 Å arasındadır. Bu değerlere karşılık gelen kümeler her bir yöntem için sırasıyla $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5$ ile ZnH_2O , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ ile ZnH_2O ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ ile ZnH_2O kümeleridir.

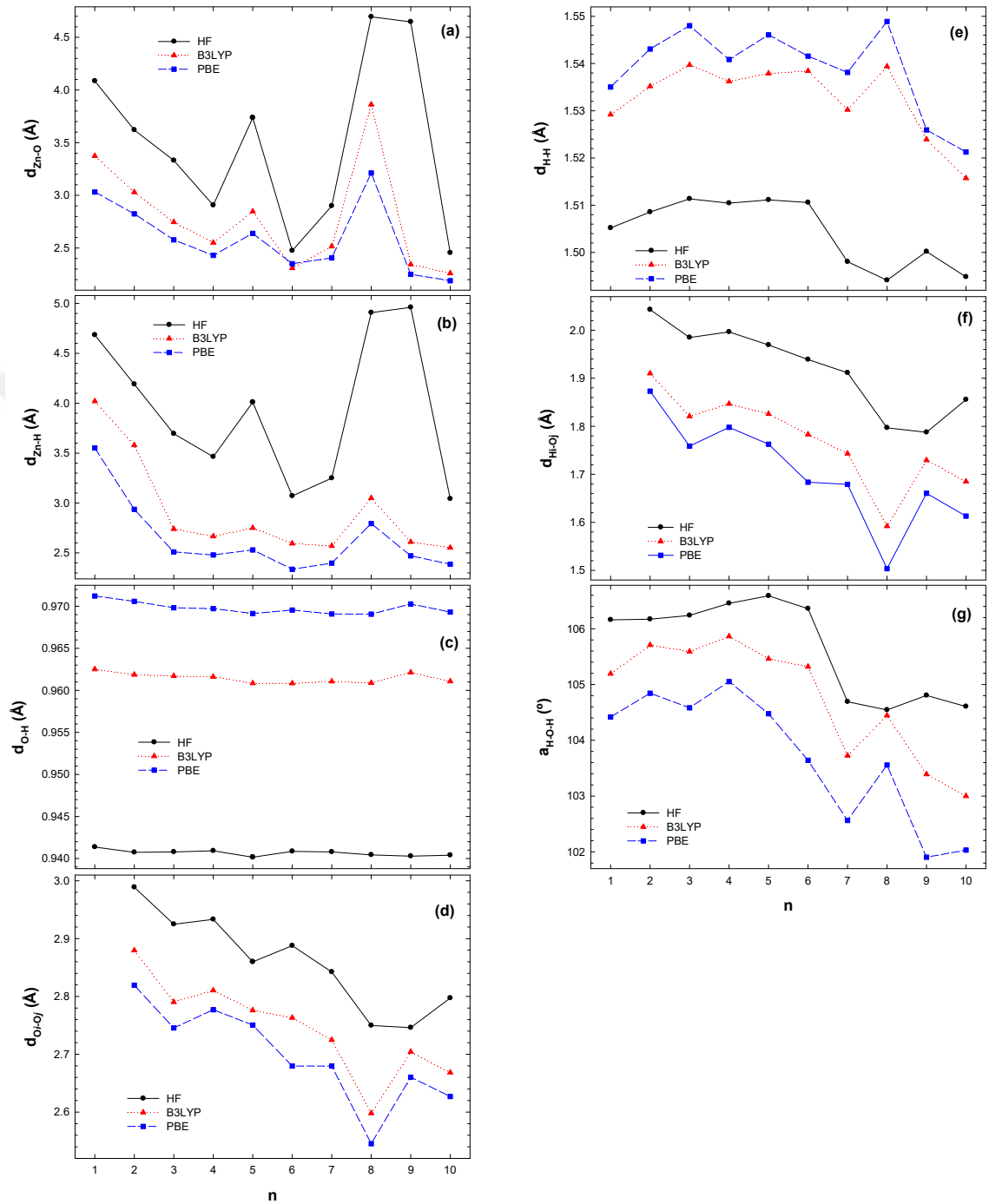


Şekil 3.53. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait (a) kimyasal sertlik ve (b) kimyasal yumuşaklık grafikleri.



Şekil 3.54. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi grafikleri.

Şekil 3.55 (d) 'de en kısa $\text{O}_i\text{-O}_j$ mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği yer almaktadır. Grafikte bu değerler HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde 2.989 Å, 2.880 Å ve 2.819 Å ile en yüksek mesafeye sahip $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2$ kümesidir. 2.746 Å, 2.598 Å ve 2.545 Å ile en düşük mesafe değerlerine sahip olan kümeler HF için $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesi, B3LYP ve



Şekil 3.55. Zn(H₂O)_n (n=1-10) kümelerine ait en kısa (a) Zn-O mesafesi, (b) Zn-H mesafesi (c) O-H mesafesi, (d) O_i-O_j mesafesi, (e) H-H mesafesi, (f) H_i-O_j mesafesi ve (g) H-O-H açı değerleri.

PBE yöntemleri için $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesidir. En kısa H-H mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.55 (e) 'de verilmiştir. Bu mesafeler HF yönteminde 1.494 Å ile 1.514 Å aralığında, B3LYP yönteminde 1.516 Å ile 1.540 Å aralığında ve PBE yönteminde 1.521 Å ile 1.549 Å aralığındadır. En kısa H-H mesafesi HF yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde, B3LYP ve PBE yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ kümesinde gözlenmiştir. Şekil 3.55 (f) 'de *i.* su molekülünün hidrojeni ile *j.* su molekülünün oksijeni arasındaki en kısa $\text{H}_i\text{-O}_j$ mesafesinin küme büyüklüğüne göre değişim grafiği gösterilmiştir. Mesafelerin aralığı üç yöntem için sırasıyla 1.788 Å ile 2.043 Å, 1.592 Å ile 1.910 Å ve 1.504 Å ile 1.873 Å arasındadır. En kısa H-H mesafesi HF yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümesinde, B3LYP ve PBE yönteminde $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$ kümesinde elde edilmiştir. En kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açılarının küme büyüklüğüne göre değişim grafiği Şekil 3.55 (g) 'de verilmiştir. En küçük açı değeri HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinde sırayla $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_8$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ ve $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_9$ kümelerinde gözlenmiştir. Tablo 3.26 'da $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Zn atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri verilmiştir.

Tablo 3.26. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerinde Zn atomuna ait elektron konfigürasyonu ve doğal yük değerleri.

n	HF		B3LYP		PBE	
	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük	Doğal Elektron Konfigürasyonu	Doğal Yük
1	4S(2.00)3d(10.00)	0.00002	4S(2.00)3d(10.00)	0.0006	4S(2.00)3d(10.00)	-0.0005
2	4S(1.99)3d(10.00)	0.00052	4S(1.99)3d(10.00)4p(0.01)	-0.0004	4S(1.98)3d(10.00)4p(0.02)	0.0021
3	4S(1.99)3d(10.00)4p(0.01)	0.00168	4S(1.96)3d(10.00)4p(0.02)	0.0143	4S(1.94)3d(10.00)4p(0.03)	0.0293
4	4S(1.98)3d(10.00)4p(0.02)	0.00246	4S(1.95)3d(10.00)4p(0.03)	0.0140	4S(1.93)3d(10.00)4p(0.05)	0.0257
5	4S(1.99)3d(10.00)	0.00003	4S(1.97)3d(10.00)4p(0.02)	0.0090	4S(1.95)3d(10.00)4p(0.03)	0.0217
6	4S(1.95)3d(10.00)4p(0.05)	0.00220	4S(1.90)3d(10.00)4p(0.07)	0.0311	4S(1.86)3d(10.00)4p(0.06)	0.0718
7	4S(1.97)3d(10.00)4p(0.02)	0.00475	4S(1.93)3d(10.00)4p(0.04)	0.0048	4S(1.89)3d(10.00)4p(0.05)	0.0539
8	4S(2.00)3d(10.00)	-0.00020	4S(1.99)3d(10.00)	0.0023	4S(1.98)3d(10.00)4p(0.01)	0.0036
9	4S(2.00)3d(10.00)	-0.00018	4S(1.78)3d(10.00)4p(0.17) 5p(0.01)	0.0403	4S(1.66)3d(9.99)4p(0.23) 5p(0.01)6s(0.01)	0.0975
10	4S(1.94)3d(10.00)4p(0.06)	0.00616	4S(1.86)3d(10.00)4p(0.08)	0.0583	4S(1.77)3d(9.99)4p(0.11) 5p(0.01)	0.1080

4. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

$(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-30$ su kümeleri ve izomerlerinin HF, YFT/B3LYP ve YFT/PBE yöntemleri ile birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılarak optimizasyon ve enerji hesabı gerçekleştirildi. Hesaplamalar sonucunda optimize olmuş geometriler, nokta grubu, atomlar arası mesafeler, açılar ve dipol moment değerleri bulunmuştur. Optimize geometrilerin elektronik enerjisi, sıfır nokta enerjisi, bu iki enerjinin toplamı olan toplam enerji, bağlanma enerjisi, ayrışma enerjisi, birinci enerji farkları, ikinci enerji farkları, HOMO enerjisi, LUMO enerjisi, HOMO-LUMO enerji aralığı ve frekans değerleri hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra küresel tamamlayıcı olarak adlandırılan kuantum kimyasal parametreler olan iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel ve elektronegativite değerleri elde edilmiştir. İzomerler arasında en kararlı geometriler göz önüne alınmıştır. Su kümelerinde su molekülü sayısı arttıkça genellikle en kararlı geometriler kafes yapıya sahip olan izomerler bulunmuştur.

$(\text{H}_2\text{O})_5$ 'ten itibaren kafes yapılar oluşmaya başlamaktadır. $(\text{H}_2\text{O})_3$ 'ten $(\text{H}_2\text{O})_8$ 'de dâhil olmak üzere halka yapılar elde edilmiştir. $(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=5-8$ kümelerinde $(\text{H}_2\text{O})_5$ ve $(\text{H}_2\text{O})_6$ halka yapılar izomerler arasında en düşük enerjili kararlı yapılar olarak elde edilirken $(\text{H}_2\text{O})_7$ ve $(\text{H}_2\text{O})_8$ halka yapıları izomerler arasında dördüncü en kararlı yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Büyüme mekanizmasında halka yapılardan oluşan daha büyük kümelerin oluşumunda bu kararlılık kendini göstermektedir. Örneğin $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ kümesinin izomerleri arasında en kararlısı iki tane altılı halka $(\text{H}_2\text{O})_6$ yapısından meydana gelen $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ I altıgen prizma yapısıdır. Üç tane dörtlü halka $(\text{H}_2\text{O})_4$ yapısından oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ III kaynaşmış küp geometrisi ile arasında 0.100 eV enerji farkı bulunur. Dört tane üçlü

halka $(\text{H}_2\text{O})_3$ yapısından oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ V geometrisi ile arasında 0.573 eV enerji farkı vardır. $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ kümesine baktığımızda en kararlı geometri kafes yapısıyken izomerler arasında dördüncü sıradaki dört tane beşli halka $(\text{H}_2\text{O})_5$ yapısından oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ IV kümesi ile beşinci izomer olan beş tane dörtlü halka $(\text{H}_2\text{O})_4$ yapısından oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{20}$ V kümesi arasında enerji farkı 0.086 eV 'tur. $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ kümesinin izomerleri arasında birinci sırada dört tane altılı halka $(\text{H}_2\text{O})_6$ yapısından oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ I kümesi ile ikinci izomer olan altı tane dörtlü halka $(\text{H}_2\text{O})_4$ yapısından oluşan $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ II kümesi arasında enerji farkı 0.180 eV 'tur.

Su kümelerindeki küme büyüklüğü arttıkça su molekülü başına bağlanma enerjisi artmaktadır. Bu değerler HF yönteminde -0.056 eV ile -0.256 eV aralığında, B3LYP yönteminde -0.076 eV ile -0.361 eV aralığında ve PBE yönteminde -0.089 eV ile -0.428 eV aralığında değişmektedir. Su kümesinden bir su molekülü koparmak için gerekli olan ayrışma enerjileri $(\text{H}_2\text{O})_{10}$, $(\text{H}_2\text{O})_{12}$ ve $(\text{H}_2\text{O})_{24}$ kümelerinde yüksektir. Bu kümelerde beşli halka $(\text{H}_2\text{O})_5$ ve altılı halka $(\text{H}_2\text{O})_6$ kümelerinden oluşur. Kullanılan üç yöntem içerisinde de kümelerin komşu kümelere göre bağlı olarak kararlılığını ifade eden ikinci enerji farkları değerleri $(\text{H}_2\text{O})_n$ n=4, 8, 10, 12, 21, 27 kümelerinde yüksek çıkmıştır. Daha önce yapılan çalışmayla da uyumludur [115]. Kümelerin kimyasal kararlılığıyla ilişkili olan en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi ile en düşük boş moleküler orbital enerjisi farkı olan HOMO-LUMO enerji aralığı $(\text{H}_2\text{O})_n$ n=4, 6, 12, 15, 20, 24, 27, 30 kümelerinde yüksek çıkmıştır. Bu kümeler daha kararlı kabul edilmektedir.

Hesaplamaları yapılan kümelerin en kısa O-H, Oi-Oj, H-H, Hi-Oj mesafeleri ve en kısa H-H mesafesine sahip su molekülünün H-O-H açısı değerleri önceki bölümde tartışılmıştır. Küme büyüklüğü arttıkça kümelerde ölçülen *i.* su molekülünün oksijen atomu ile *j.* su molekülünün oksijen atomu arasındaki Oi-Oj mesafesi ve *i.* su molekülünün hidrojen atomu ile *j.* su molekülünün oksijen atomu arasındaki Hi-Oj mesafesi özellikle kafes yapılarda azalmaktadır. Ölçülen bağ uzunlukları karşılaştırılan deneysel verilerle uyumludur.

Su kümelerine Cr, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn ağır metal atomları eklenerek $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ (n=1-10) ağır metal katkılı su kümeleri incelenmiştir. Hesaplamalarda HF, YFT/B3LYP ve YFT/PBE yöntemleriyle birlikte 6-311++G(d,p) temel seti kullanılmıştır. Elde edilen en düşük enerjili kararlı

geometrilere için kümelerin bağlanma enerjileri, birinci ve ikinci enerji farkları, HOMO-LUMO enerji aralıkları, iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri, kimyasal sertlikleri, kimyasal yumuşaklıkları, kimyasal potansiyelleri, elektronegativiteleri ve ağır metal katkılı su kümeleri için elektrofilite indeksleri (w) incelenmiştir. Bunun yanı sıra kümeler için atomlar arası mesafeler, açılar ve frekans değerleri elde edilmiştir.

Literatürde su kümeleri çalışmalarında elektrofilite indeksi değerlerine rastlanmamasına rağmen su katkılı metal komplekslerde bu değer hesaplanmıştır. $w > 1.5$ eV ise güçlü elektrofilite, $1.5 < w < 0.8$ eV ise orta dereceli elektrofilite ve $w < 0.8$ eV ise zayıf elektrofilite olarak sınıflandırılmıştır.

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi HF yönteminde 0.332 eV ile 0.983 eV, B3LYP yönteminde 1.915 eV ile 3.358 eV ve PBE yönteminde 12.227 eV ile 540.16 eV aralığında değişmektedir. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi HF yönteminde 0.340 eV ile 0.742 eV, B3LYP yönteminde 1.69 eV ile 4.794 eV ve PBE yönteminde 4.101 eV ile 34.332 eV aralığında elde edilmiştir. $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi HF yönteminde 1.150 eV ile 2.545 eV, B3LYP yönteminde 2.875 eV ile 4.862 eV ve PBE yönteminde 3.461 eV ile 11.191 eV aralığındadır. $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi HF yönteminde 0.587 eV ile 1.068 eV, B3LYP yönteminde 2.006 eV ile 3.711 eV ve PBE yönteminde 3.269 eV ile 27.128 eV aralığında yer alır. $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi HF yönteminde 0.446 eV ile 1.066 eV, B3LYP yönteminde 1.495 eV ile 2.272 eV ve PBE yönteminde 2.017 eV ile 4.349 eV aralığında elde edilmiştir. $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-10$) kümelerine ait elektrofilite indeksi HF yönteminde 1.080 eV ile 1.374 eV, B3LYP yönteminde 2.232 eV ile 2.930 eV ve PBE yönteminde 2.619 eV ile 3.624 eV aralığındadır. PBE yönteminde $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3$ kümesine ait olan elektrofilite indeksi değerinin büyük çıkmasının sebebi bu kümenin yüksek kimyasal potansiyele ve düşük kimyasal sertliğe sahip olmasından dolayıdır.

Yapılan bu çalışmada HF, YFT/B3LYP ve YFT/PBE olmak üzere üç farklı yöntem kullanılmıştır. YFT içerisinde yer alan B3LYP ve PBE yöntemleri, deneysel daha yakın doğrulukta sonuçlar verir. Enerji değerlerini B3LYP yöntemi daha doğru tahmin ederken, PBE yöntemi bağ uzunluklarını tahmin etmede daha başarılıdır.

Su kümeleri ile ilgili literatürde pek çok çalışma olmasına rağmen küresel tamamlayıcı kuantum kimyasal parametreler olan iyonlaşma potansiyeli, elektron ilgisi, kimyasal sertlik, kimyasal yumuşaklık, kimyasal potansiyel, elektronegativite değerlerine pek rastlanmamıştır. Literatürde sistematik şekilde büyüyen çok miktarda su molekülü içeren su kümeleri çalışmalarına yüksek performanslı bilgisayar desteği ile birlikte uzun süre ve emek gerektirdiğinden dolayı az rastlanır. Literatürde var olan çalışmalarda az miktarda su molekülü içeren mikro su kümelerinde düşük seviyeli yöntem ve temel setin yanı sıra yüksek seviyeli temel set kullanılmasına rağmen yüksek miktarda su molekülü içeren su kümelerinde genellikle sadece düşük seviyeli yöntem ve temel set kullanılmıştır. Bu açıdan değerlendirildiğinde HF, B3LYP ve PBE yöntemlerinin birlikte kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar literatüre büyük katkı sunacağı ve sonraki çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Sugano, S., Nishina, Y., Ohnishi, S., 1987. Microclusters, Springer-Verlag, Berlin, 291 pp.
- [2] Haberland, H., 1994. Clusters of Atoms and Molecules, Springer-Verlag, Berlin, 422 pp.
- [3] Scoles, G., 1990. The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters, North Holland, 813 pp.
- [4] Martin, T.P., 1996. Large Clusters of Atoms and Molecules, Kluwer Academic Publishers. Netherlands, 538 pp.
- [5] Johnston, R. Y., 2002. Atomic and Molecular Clusters, Taylor & Francis, New York, 250 pp.
- [6] Schrödinger, E., 1926. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen der Physik**, **79**: 361-376.
- [7] Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, **84**: 457-484.
- [8] Hartree, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, **24**, 89-110.
- [9] Hartree, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Result and Discussion. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, **24(1)**, 111-132.
- [10] Slater, J. C., 1929. The Theory of Complex Spectra, **Physical Review**, **34**, 1293-1322.
- [11] Slater, J. C., 1930. Note on Hartree's Method, **Physical Review**, **35**, 210-211.
- [12] Fock, V., 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörper problems, **Zeitschrift für Physik**, **61**, 126-128.
- [13] Fock, V., 1930. Bemerkung zum Virialsatz, **Zeitschrift für Physik**, **63**, 855-858.
- [14] Moller, C., Plesset, M. S., 1934. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Physical Review**, **46**, 618-622.
- [15] Thomas, L. H., 1927. The calculation of atomic fields, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, **23(5)**, 542-548.

- [16] Fermi, E., 1928. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements, **Zeitschrift fur Physik**, **48**, 9, 73-79.
- [17] Dirac, P. A., 1934. Discussion of the infinite distribution of electrons in the theory of the positron, **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, **30(2)**, 150-163.
- [18] Slater, J. C., 1951. A Simplification of the Hartree-Fock Method, **Physical Review**, **81(3)**, 385-390.
- [19] Hohenberg, P., Kohn, W., 1964. Inhomogeneous Electron Gas, **Physical Review**, **136**, 3B, 864-871.
- [20] Kohn, W., Sham, L. J., 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, **Physical Review**, **140**, 4A, 1133-1138.
- [21] Maréchal, Y., 2007. The Hydrogen Bond and the Water Molecule . The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio Media. Elsevier, The Netherlands.
- [22] Nakamura, M., Shingaya, Y., Ito, M., 1999. The Vibrational Spectra of Water Cluster Molecules on Pt (111) Surface at 20 K., **Chemical Physics Letters**, **309**, 123–128.
- [23] Buck, U., Pradzynski, C. C., Zeuch, T., Dieterich, J. M., Hartke, B., 2014. A size Resolved Investigation of Large Water Clusters, **Physical Chemistry Chemical Physics**, **16**, 6859-6871.
- [24] Jana, A., Jana, A. D., Bhowmick, I., Mistri, T., Dolai, M., Das, K. K., Panja, A., Ali, M., 2012. First Crystallographic Report on a Novel 2D Layer of Water Pentagons: L5(7) Water Motif Enclathrating [Co(cyclam)Cl₂], **Inorganic Chemistry Communications**, **24**, 157–161.
- [25] Petrucci, R. H., Herring, F. G., Maduro, J. D., Bissonette, C., 2011. General Chemistry, Principles and Modern Applications, Pearson Preatice Hall, 1426 pp.
- [26] Nelson D. L., Cox M. M., 2004. Lehninger Principles of Biochemistry, W. H. Freeman, NewYork 1100 pp.
- [27] Karaman, H., Çağrıçı, M., Dönmez, İ. K., Gümüş, S., 2007. Kur'an Yolu Türkçe Meâl ve Tefsir III, Diyanet İşleri Başkanlığı Yayınları, 760s.
- [28] Cavalleri, M., 2004. Local Structrue of Hydrogen-Bonded Liquids, Stockholm Universty. Stockholm, 66 pp.

- [29] Hanslmeier, A., 2011. Water in the Universe, Springer, New York, 249 pp.
- [30] Cracolice, M. S., Peters, E. I., 2007. Introductory Chemistry: An Active Learning Approach, Thomson Brooks Cole, USA, 789 pp.
- [31] Brezonik, P. L., Arnold, W.A., 2011. Water Chemistry An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems, Oxford University Press, New York, 782 pp.
- [32] Franks, F., 1972. Water a Comprehensive Treatise, Volume 1 The Physics and Physical Chemistry of Water, Plenum Press, New York, 596 pp.
- [33] Franks, F., 2000. Water a Matrix of Life, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 222 pp.
- [34] Gocharuk, V. V., 2014. Drinking Water, Physics, Chemistry, and Biology, Springer, New York, 446 pp.
- [35] Järup, L., 2003. Hazards of metal contamination. **British Medical Bulletin**, **68**, 167-182.
- [36] Nassouhi, D., Ergönül, M. B., Fikirdeşici, Ş., Karacakaya, P., Atasagun, S., 2018. Ağır Metal Kirliliğinin Biyoremediasyonda Bazı Su içi ve Yüzücü Sucul Makrofitlerin Kullanımı, **SDÜ Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi**, **14(2)**, 148-165.
- [37] Sharma, S. K., 2015. Contamination of heavy metals in aquatic media: transport, toxicity and Technologies for remediation, 1-18 pp. In: Heavy Metal in Water: Presence, Removal and Safety (R. K. Gautam, S. K. Sharma, S. Mahiya, M. C. Chattopadhyaya). The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [38] Duffus, J. H., 2002. "Heavy metals" a meaningless term (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, **74(5)**, 793-807.
- [39] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012. Toxicological Profile for Chromium, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 592 pp.
- [40] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004. Toxicological Profile for Cobalt, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 487 pp.
- [41] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005. Toxicological Profile for Nickel, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 397 pp.
- [42] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004. Toxicological Profile for Copper, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 314 pp.

- [43] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005. Toxicological Profile for Zinc, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 352 pp.
- [44] Aoshima, K., 2016. Itai-itai disease: Renal tubular osteomalacia induced by environmental exposure to cadmium-historical review and perspectives, **Soil Science and Plant Nutrition**, **62:4**, 319-326.
- [45] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012. Toxicological Profile for Cadmium, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 487 pp.
- [46] Leonardo da Vinci, 1828. Del Moto E Misura Dell' Acqua, Bologna, 286 pp.
- [47] Lavoisier, A.L, 1783. Observations sur la Physique 23, 452-455.
- [48] Vernon, H. M., 1891. On the Maximum Density of Water, **Philosophical Magazine and Journal of Science**, **31**, 387-392.
- [49] Röntgen, W. C., 1892. Ueber die Constitution des flüssigen Wassers, **Annalen der Physik**, **45**, 91-97.
- [50] Dorsey, N. E., 1940. Properties of Ordinary Water Substance, Reinhold Publishing Corporation, New York, 708 pp.
- [51] Meyer, H. H., 1930. Über den Einfluß der Temperatur und gelöster Elektrolyte auf das monochromatische Debye-Scherrer-Diagramm des Wassers, **Annalen der Physik**, **5**, 701-734.
- [52] Stewart, G. W., 1931. X-Ray Diffraction in Water: The Nature of Molecular Association, **Physical Review**, **37**, 9-16.
- [53] Amaldi, E., 1931. Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser, **Physikalische Zeitschrift**, **32**, 914-919.
- [54] Katzoff, S., 1934. X-Ray Studies of the Molecular Arrangement in Liquids, **The Journal of Chemical Physics**, **2**, 841-851.
- [55] Morgan, J., Warren, B. E. 1938. X-Ray Analysis of the Structure of Water, **The Journal of Chemical Physics**, **6**, 666-673.
- [56] Bernal, J. D., Fowler, R. H. A., 1933. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, **The Journal of Chemical Physics**, **1**, 515-548.
- [57] Pople, J. A., 1951. Molecular Association in Liquids. II. A Theory of the Structure of Water, **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, **205(1081)**, 163-178.

- [58] Barker, J. A., Watts, R. O., 1969. Structure of Water; A Monte Carlo Calculation, **Chemical Physics Letters**, **3(3)**, 144-145.
- [59] Rahman, A., Stillinger, F. H., 1971. Molecular Dynamics Study of Liquid Water, **The Journal of Chemical Physics**, **55**, 3336-3359.
- [60] Bene, J. D., Pople, J. A., 1969. Intermolecular Energies of Small Water Polymers, **Chemical Physics Letters**, **4(7)**, 426-428.
- [61] Morokuma, K., Winick, J. R., 1970. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds: Dimeric H₂O with the Slater Minimal Basis Set, **The Journal of Chemical Physics**, **52**, 1301-1306.
- [62] Bene, J. D., Pople, J. A., 1970. Theory of Molecular Interactions. I. Molecular Orbital Studies of Water Polymers Using a Minimal Slater-Type Basis, **The Journal of Chemical Physics**, **52**, 4858-4866.
- [63] Laasonen, K., Sprik, M., Parrinello, M., Car, R., 1993. "Ab initio" Liquid Water, **The Journal of Chemical Physics**, **99**, 9080-9089.
- [64] Odutola, J. A., Dyke, T. R., 1980. Partially Deuterated Water Dimers: Microwave Spectra and Structure, **The Journal of Chemical Physics**, **72(9)**, 5062-5070.
- [65] Fraser, G. T., 1991. (H₂O)₂: Spectroscopy, Structure and Dynamics, **International Reviews in Physical Chemistry**, **10(2)**, 189-206.
- [66] Pugliano, N. Saykally R. J. 1992. Measurement of Quantum Tunneling Between Chiral Isomers of the Cyclic Water Trimer, **Science**, **257**, 1937-1940.
- [67] Pribble, R. N., Zwier, T. S., 1994. Size-Specific Infrared Spectra of Benzene-(H₂O)_n Clusters (n=1 through 7): Evidence for Noncyclic (H₂O)_n Structures, **Science**, **265**, 75-79.
- [68] Cruzan, J. D., Braly, L. B., Liu, K., Brown, M. G., Loeser, J. G., Saykally, R. J., 1996. Quantifying Hydrogen Bond Cooperativity in Water: VRT Spectroscopy of the Water Tetramer, **Science**, **271**, 59-62.
- [69] Liu, K., Brown, M. G., Cruzan, J. D., Saykally, R. J., 1996. Vibration-Rotation Tunneling Spectra of the Water Pentamer: Structure and Dynamics, **Science**, **271**, 62-64.
- [70] Liu, K., Brown, M. G., Carter, C., Saykally, R. J., Gregory, J. K., Clary, D. C., 1996. Characterization of a Cage Form of the Water Hexamer, **Nature**, **381**, 501-503.

- [71] Liu, K., Brown, M. G., Saykally, R. J., 1997. Terahertz Laser Vibration-Rotation Tunneling Spectroscopy and Dipole Moment of a Cage Form of the Water Hexamer, **The Journal of Physical Chemistry A**, **101**, 8995-9010.
- [72] Liu, K., Cruzan, J. D., Saykally, R. J., 1996. Water Clusters, **Science**, **271**, 929-933.
- [73] Gruenloh, C. J., Carney, J. R., Arrington, C. A., Zwier, T. S., Fredericks, S. Y., Jordan, K. D., 1997. Infrared Spectrum of a Molecular Ice Cube: The S_4 and D_{2d} Water Octamers in Benzene-(Water)₈, **Science**, **276**, 1678-1681.
- [74] Nauta, K., Miller, R. E., 2000. Formation of Cyclic Water Hexamer in Liquid Helium: The Smallest Piece of Ice, **Science**, **287**, 293-295.
- [75] Pradzynski, C. C., Forck, R. M., Zeuch, T., Slavicek, P., Buck, U., 2012. A Fully Size-Resolved Perspective on the Crystallization of Water Clusters, **Science**, **337**, 1529-1532.
- [76] Pérez, C., Muckle, M. T., Zaleski, D. P., Seifert, N. A., Temelso, B., Shields, G. C., Kisiel, Z., Pate, B. H., 2012. Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy, **Science**, **336**, 897-901.
- [77] Pérez, C., Lobsiger, S., Seifert, N. A., Zaleski, D. P., Temelso, B., Shields, G. C., Kisiel, Z., Pate, B. H., 2013. Broadband Fourier Transform Rotational Spectroscopy for Structure Determination: The Water Heptamer, **Chemical Physics Letters**, **571**, 1-15.
- [78] Otto, K. E., Xue, Z., Zielke, P., Suhm, M. A., 2014. The Raman Spectrum of Isolated Water Clusters, **Physical Chemistry Chemical Physics**, **16**, 9849-9858.
- [79] Zischang, J., Suhm, M. A., 2014. The OH Stretching Spectrum of Warm Water Clusters, **The Journal of Chemical Physics**, **140**, 064312.
- [80] Pradzynski, C. C., Dierking, C. W., Zurheide, F., Forck, R. M., Buck, U., Zeuch, T., Xantheas, S. S., 2014. Infrared Detection of (H₂O)₂₀ Isomers of Exceptional Stability: a Drop-Like and a Face-Sharing Pentagonal Prism Cluster, **Physical Chemistry Chemical Physics**, **16**, 26691-26696.
- [81] Honegger, E., Leutwyler, S., 1988. Intramolecular Vibrations of Small Water Clusters, **The Journal of Chemical Physics** **88**, 2582-2595.
- [82] Xantheas, S. S., Dunning Jr., T. H., 1993. Ab initio Studies of Cyclic Water Clusters (H₂O)_n, n=1–6. I. Optimal Structures and Vibrational Spectra, **The Journal of Chemical Physics**, **99**, 8774-8792.

- [83] Laasonen, Parrinello, K. M., Car, R., Lee, C., Vanderbilt, D., 1993. Structures of Small Water Clusters Using Gradient-Corrected Density Functional Theory, **Chemical Physics Letters**, **207**, 208-213.
- [84] Xantheas, S. S., 1994. Ab initio Studies of Cyclic Water Clusters (H₂O)_n, n=1–6. II. Analysis of Manybody Interactions, **The Journal of Chemical Physics**, **100**, 7523-7534.
- [85] D. A. Estrin, D. A., Paglieri, L., Corongiu, G., Clementi, E., 1996. Small Clusters of Water Molecules Using Density Functional Theory, **The Journal of Physical Chemistry**, **100**, 8701-8711
- [86] Hodges, M. P., Stone, A. J., Xantheas, S. S., 1997. Contribution of Many-Body Terms to the Energy for Small Water Clusters: A Comparison of ab initio Calculations and Accurate Model Potentials, **The Journal of Physical Chemistry A**, **101**, 9163-9168.
- [87] Smith, B. J., Swanton, D. J., Pople, J. A., Schaefer III, H. F., Radom, L., 1990. Transition Structures for the Interchange of Hydrogen Atoms within the Water Dimer, **The Journal of Chemical Physics**, **92**, 1240-1247.
- [88] Feller, D., 1992. Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer, **The Journal of Chemical Physics**, **96**, 6104-6114.
- [89] Chakravorty, S. J., Davidson, E. R., 1993. The Water Dimer: Correlation Energy Calculations, **The Journal of Physical Chemistry**, **97**, 6373-6383.
- [90] Feyereisen, M. W., Feller, D., Dixon, D. A., 1996. Hydrogen Bond Energy of the Water Dimer, **The Journal of Physical Chemistry**, **100(8)**, 2993-2997.
- [91] Mó, O., Yáñez, M., Eiguero, J., 1992. Cooperative (Nonpairwise) Effects in Water Trimers: An ab initio Molecular, Orbital Study, **The Journal of Chemical Physics**, **97**, 6628-6638.
- [92] Wales, D. J., 1993. Theoretical Study of Water Trimer, **Journal of the American Chemical Society**, **115**, 11180-11190
- [93] Schütz, M., Bürgi, T., Leutwyler, S., Bürgi, H. B., 1993. Fluxionality and Low-Lying Transition Structures of the Water Trimer, **The Journal of Chemical Physics**, **99**, 5228-5238.
- [94] Xantheas, S. S., Dunning Jr., T. H., 1993. The Structure of the Water Trimer from ab initio Calculations, **The Journal of Chemical Physics**, **98**, 8037-8040.

- [95] Fowler, J. E., Schaefer III, H. F., 1995. Detailed Study of the Water Trimer Potential Energy Surface, **Journal of the American Chemical Society**, **117**, 446-452.
- [96] Klopper, W., Schütz, M., Lüthi, H. P., Leutwyler, S., 1995. An ab initio derived Torsional Potential Energy Surface for (H₂O)₃. II. Benchmark Studies and Interaction Energies, **The Journal of Chemical Physics** **103**, 1085-1098.
- [97] Nielsen, I. M. B., Seidl, E. T., Janssen, C. L., 1999. Accurate Structures and Binding Energies for Small Water Clusters: The Water Trimer, **Journal of Chemical Physics**, **110**, 9435-9442.
- [98] Burke, L. A., Jensen, J. O., Jensen, J. L., Krishnan, P. N., 1993. Theoretical Study of Water Clusters. I. Pentamer, **Chemical Physics Letters**, **206**, 293-296.
- [99] Ramírez, F., Hadad, C. Z., Guerra, D., David, J., Restrepo, A., 2011. Structural Studies of the Water Pentamer, **Chemical Physics Letters**, **507**, 229-233
- [100] Mhin, B. J., Kim, H. S., Kim, H. S., Yoon, C. W., Kim, K. S., 1990. Ab initio Studies of the Water Hexamer: Near Degenerate Structures, **Chemical Physics Letters**, **176**, 41-45.
- [101] Tsai, C. J., Jordan, K. D., 1993. Theoretical Study of the (H₂O)₆ Cluster, **Chemical Physics Letters**, **213**, 181-188.
- [102] Kryachko, E. S., 1998. Water Cluster Approach To Study Hydrogen-Bonded Pattern in Liquid Water: Ab Initio Orientational Defects in Water Hexamers and Octamers, **International Journal of Quantum Chemistry**, **70**, 831-853.
- [103] Kryachko, E. S., 1999. Ab initio Studies of the Conformations of Water Hexamer: Modelling the Penta-Coordinated Hydrogen-Bonded Pattern in a Liquid Water, **Chemical Physics Letters**, **314**, 353-363.
- [104] Kim, J., Kim, K. S., 1998. Structures, Binding Energies, and Spectra of Isoenergetic Water Hexamer Clusters: Extensive ab initio Studies, **The Journal of Chemical Physics** **109**, 5886-5895.
- [105] Krishnan, P. N., Jensen, J. O., Burke, L. A., 1993. Theoretical Study of Water Clusters. II. Hexamer, **Chemical Physics Letters**, **217**, 311-318.
- [106] Lee, C., Chen, H., Fitzgerald, G., 1994. Structures of the Water Hexamer Using Density Functional Methods, **The Journal of Chemical Physics**, **101**, 4472-4473.
- [107] Jensen, J. O., Krishnan, P. N., Burke, L. A., 1995. Theoretical Study of Water Clusters: Heptamers, **Chemical Physics Letters**, **241**, 253-260.

- [108] Kim, J., Majumdar, D., Lee, H. M., Kim, K. S., 1999. Structures and Energetics of the Water Heptamer: Comparison with the Water Hexamer and Octamer, **The Journal of Chemical Physics** **110**, 9128-9134.
- [109] Jensen, J. O., Krishnan, P. N., Burke, L. A., 1995. Theoretical Study of Water Clusters: Octamers, **Chemical Physics Letters**, **246**, 13-19.
- [110] Kim, J., Mhin, B. J., Lee, S. J., Kim, K. S., 1994. Entropy-Driven Structures of the Water Octamer, **Chemical Physics Letters** **219**, 243-246.
- [111] Jensen, J. O., Krishnan, P. N., Burke, L. A., 1996. Theoretical Study of Water Clusters: Nonamers, **Chemical Physics Letters**, **260**, 499-506.
- [112] Maheshwary, S., Patel, N., Sathyamurthy, N., Kulkarni, A. D., Gadre, S. R., 2001. Structure and Stability of Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=8-20$: An Ab Initio Investigation, **The Journal of Physical Chemistry A**, **105**, 10525-10537.
- [113] Qian, P., Song, W., Lu, L., Yang, Z., 2010. Ab initio Investigation of Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=2-34$), **International Journal of Quantum Chemistry**, **110**, 1923-1937.
- [114] James, T., Wales, D. W., Hernández-Rojas, J., 2005. Global Minima for Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \leq 21$, Described by a Five-Site Empirical Potential, **Chemical Physics Letters**, **415**, 302-307.
- [115] Liu, X., Lu, W. C., Wang, C. Z., Ho, K. M., 2011. Energetic and Fragmentation Stability of Water Clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-30$, **Chemical Physics Letters**, **508**, 270-275.
- [116] Tsai, C. J., Jordan, K. D., 1993. Theoretical Study of Small Water Clusters: Low-Energy Fused Cubic Structures for $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=8, 12, 16$, and 20 , **The Journal of Physical Chemistry**, **97**, 5208-5210.
- [117] Sremaniak, L. S., Perera, L., Berkowitz, M. L., 1996. Cube to Cage Transitions in $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=12, 16$, and 20), **The Journal of Chemical Physics**, **105**, 3715-3721.
- [118] Fanourgakis, G. S., Aprà, E., Xantheas, S. S., 2004. High-level ab initio Calculations for the Four Low-Lying Families of Minima of $(\text{H}_2\text{O})_{20}$. I. Estimates of MP2/CBS Binding Energies and Comparison with Empirical Potentials, **The Journal of Chemical Physics** **121**, 2655-2663.

- [119] Lenz, A., Ojamäe, L., 2006. On the stability of dense versus cage-shaped water clusters: Quantum-chemical investigations of zero-point energies, free energies, basis-set effects and IR spectra of (H₂O)₁₂ and (H₂O)₂₀, **Chemical Physics Letters**, **418**, 361–367.
- [120] Han, J. G., Morales, J. A., 2005. A Theoretical Investigation on the Cr(H₂O)_n^{0,1+} (n=1-4) Clusters by Density Functional Theory Methods, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, **756**, 55–61.
- [121] Carnegie, P. D., Bandyopadhyay, B., Duncan, M. A., 2008. Infrared Spectroscopy of Cr⁺(H₂O) and Cr²⁺(H₂O): The Role of Charge in Cation Hydration, **The Journal of Physical Chemistry A**, **112**, 6237–6243.
- [122] Harris, D., Loew, G. H., Komornicki, A., 1997. Structure and Relative Spin-State Energetics of [Fe(H₂O)₆]³⁺: A Comparison of UHF, Møller-Plesset, Nonlocal DFT, and Semiempirical INDO/S Calculations, **The Journal of Physical Chemistry A**, **101**, 3959-3965.
- [123] Babu, C. S., Madhusoodanan, M., Sridhar, G., Tembe, B. L., 1997. Orientations of [Fe(H₂O)₆]²⁺ and [Fe(H₂O)₆]³⁺ Complexes at a Reactive Separation in Water, **Journal of the American Chemical Society**, **119**, 5679-5681.
- [124] Jarzecki, A. A., Anbar, A. D., Spiro, T. G., 2004. DFT Analysis of Fe(H₂O)₆³⁺ and Fe(H₂O)₆²⁺ Structure and Vibrations; Implications for Isotope Fractionation, **The Journal of Physical Chemistry A**, **108**, 2726-2732.
- [125] Miliordos, E., Xantheas, S. S., 2015. Ground and Excited States of the [Fe(H₂O)₆]²⁺ and [Fe(H₂O)₆]³⁺ Clusters: Insight into the Electronic Structure of the [Fe(H₂O)₆]²⁺ - [Fe(H₂O)₆]³⁺ Complex, **Journal of Chemical Theory and Computation**, **11**, 1549-1563.
- [126] Furukawa, K., Ohashi, K., Koga, N, Imamura, T, Judai, K., Nishi, N., Sekiya, H., 2011. Coordinatively unsaturated cobalt ion in Co⁺(H₂O)_n (n=4–6) Probed with Infrared Photodissociation Spectroscopy, **Chemical Physics Letters**, **508**, 202-206.
- [127] Walters, R. S., Pillai, E. D., Duncan, M. A., 2005. Solvation Dynamics in Ni⁺(H₂O)_n Clusters Probed with Infrared Spectroscopy, **Journal of the American Chemical Society**, **127**, 16599-16610.

- [128] Burda, J. V., Pavelka, M., Simanek, M., 2004. Theoretical Model of Copper Cu(I)/Cu(II) Hydration. DFT and ab initio Quantum Chemical Study, **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, **683**, 183–193.
- [129] Bandyopadhyay, B., Reishus, K. N., Duncan, M. A., 2013. Infrared Spectroscopy of Solvation in Small $\text{Zn}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ Complexes, **The Journal of Physical Chemistry A**, **117(33)**, 7794–7803
- [130] Dorsett, H., White, A., 2000. Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials, DSTO, Australia, 46 pp.
- [131] Bransden, B. H., Joachain, C. J., 1983. Physics of Atoms and Molecules, Pearson Education, 686 pp.
- [132] Scholl, D. S., Steckel, J. A., 2009. Density Functional Theory: A Practical Introduction, John Wiley & Sons, 252 pp.
- [133] Frisch, A. and Frisch, M. J., 1998, Gaussian 98 User's Reference, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA., 431 pp.
- [134] Raghavachari, K., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A., 1980. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 20. Basis Set for Correlated Wave-Functions, **The Journal of Chemical Physics**, **72**, 650-654.
- [135] McLean, A. D., Chandler, G. S., 1980. Contracted Gaussian-Basis Sets for Molecular Calculations. 1. 2nd Row Atoms, $Z=11-18$, **The Journal of Chemical Physics**, **72**, 5639-5648.
- [136] Szabo, A., Ostlund, N. S., 1989. Modern Quantum Chemistry, 1st Ed. Revised, McGrawHill, New York, 466 pp.
- [137] Becke, A. D., 1988. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior, **Physical Review A**, **38**, 3098-3100.
- [138] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., 1988. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into a Functional of the Electron Density, **Physical Review B**, **37**, 785-789.
- [139] Miehlich, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., 1989. Results Obtained with the Correlation-Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr, **Chemical Physics Letters**, **157**, 200-206.
- [140] Becke, A. D., 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange, **The Journal of Chemical Physics**, **98**, 5648-5652.

- [141] Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., 1980. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis, **Canadian Journal of Physics**, **58**, 1200-1211.
- [142] Koca, İ., Büyükata, M. Cınaklı, S., Oruç, Y., Üngören, Ş. H., 2016. Spectroscopic and Structural Study of the Newly Synthesized Pyrrolo[1,2-a]Perimidin-10-one Derivatives, **Organic Communations**, **9:4**; 108-118.
- [143] Şengül, M. Ş., Cınaklı, S., Büyükata, M., 2013. Hartree–Fock and Density Functional Theory Analysis of N-Phenyl-1,2Naphthylamine, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **114**, 377–393.
- [144] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Physical Review Letters**, **77**, 3865-3868.
- [145] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., 1997. Errata: Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Physical Review Letters**, **78**, 1396.
- [146] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, Jr., J. A., Vreven, T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., Gaussian 03, revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [147] Chemcraft, (<http://www.chemcraftprog.com/>), Version 1.8, Build 595b, 2020.

- [148] Tomberg, A., 2012. Gaussian 09W Tutorial an introduction to computational chemistry using G09W and avogadro software, (Web sayfası: <https://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/Gaussian%20tutorial.pdf>), (Erişim tarihi: Mart 2021).
- [149] Fukui, K., 1982. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions, **Science**, **218(4574)**, 747-754.
- [150] Koopmans, T., 1934. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms, **Physica**, **1(1)**, 104-113.
- [151] Pearson, R. G., 1986. Absolute electronegativity and Hardness Correlated with Molecular Orbital Theory, **Proceedings of the National Academy of Sciences**, **83**, 8440-8441.
- [152] Pearson, R. G., 1988. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, **Inorganic Chemistry**, **27**, 734-740
- [153] Pearson, R. G., 1993. The Principle of Maximum Hardness, **Accounts of Chemical Research**, **26**, 250-255
- [154] Pearson, R. G., 2005. Chemical Hardness and Density Functional Theory, **Journal of Chemical Sciences**, **117**, 369-377.
- [155] Pearson, R. G., 1997. Chemical Hardness, Weinheim, Wiley-VCH, 208 pp.
- [156] Chattaraj, P.K., Sarkar, U., Roy, D.R., 2006. Electrophilicity Index, **Chemical Reviews**, **106**, 2065-2091.
- [157]. Parr, R. G., Szentpály, L. Liu, S., 1999. Electrophilicity Index, **Journal of the American Chemical Society**, **121**, 1922-1924.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Salih CINAKLI
Uyruğu: Türkiye (T.C)

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Erciyes Üniversitesi, Fizik Bölümü	2008
Lisans	Erciyes Üniversitesi, Fizik Bölümü	2004

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Koca, İ., Büyükata, M. Cınaklı, S., Oruç, Y., Üngören, Ş. H., 2016. Spectroscopic and Structural Study of the Newly Synthesized Pyrrolo[1,2-a]Perimidin-10-one Derivatives, **Organic Communations**, **9:4**; 108-118.
2. Şengül, M. Ş., Cınaklı, S., Büyükata, M., 2013. Hartree–Fock and Density Functional Theory Analysis of N-Phenyl-1,2Naphthylamine, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **114**, 377–393.

Bildiriler

1. Cınaklı, S., Büyükata, M., and Dağdemir, Y., 2017. HF and DFT study of prism structure of water clusters, 129, *III. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2017)*, August 26-29, 2017, Bodrum, Turkey.

2. Cınaklı, S., Büyükata, M., and Dağdemir, Y., 2016. HF and DFT analysis of structure and energetics of $\text{Zn} (\text{H}_2\text{O})_n$ for $n=1-10$, *Electronic Letters on Science & Engineering*, 12(2), 16.
3. Cınaklı, S., Büyükata, M., and Dağdemir, Y., 2015. Investigation of energetics, structural stability and metallic impurities of water clusters: HF and DFT study of $(\text{H}_2\text{O})_n$ for $n=3-7$ and $(\text{H}_2\text{O})_{12}$, 190, *II. International Turkish Congress on Molecular Spectroscopy (TURCMOS 2015)*, September 13-18, 2015, Antalya, Turkey.
4. Cınaklı, S., Büyükata, M., ve Dağdemir, Y., 2015. Su topaklarında kobalt katkısının etkisi: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_n$ $n=1-10$, topaklarının HF ve DFT ile analizi, 62, 2. Ulusal Hesaplamalı Kimya Kongresi, 2-5 Haziran 2015, Kafkas Üniversitesi, Kars, Türkiye.
5. Cınaklı, S., and Büyükata, M., 2014. Quantum mechanical study of chromium dopped water clusters, *Molecular Electronic Structure Workshop (MES14)*, September 01 - 05, 2014, Amasya, Turkey.
6. Cınaklı, S., Büyükata, M., and Dağdemir, Y., 2014. "Investigation of iron dopped water clusters: HF and DFT analysis of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters for $n=1-10$ ", *XVIII. National Liquid Phase Symposium*, December 56, 2014, Pîrî Reis University, İstanbul, Turkey.