

**T.C.
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM ATOM
TOPAKLARININ ELEKTRONİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK METOTLAR
KULLANILARAK İNCELENMESİ**

Dudunur ÖZOĞLU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KIRŞEHİR 2013

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM ATOM
TOPAKLARININ ELEKTRONİK VE YAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN TEORİK METOTLAR
KULLANILARAK İNCELENMESİ

Dudunur ÖZOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANA BİLİM DALI

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

KIRŞEHİR 2013

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Ömer DERELİ

Üye: Doç. Dr. Abdullah YILDIZ

Üye: Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

Üye: Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÜLLÜOĞLU

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDURAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../2013

Doç. Dr. Mahmut YILMAZ

Enstitü Müdürü

ÖZ

VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM ATOM TOPAKLARININ ELEKTRONİK VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN TEORİK YÖNTEMLER KULLANILARAK İNCELENMESİ

Dudunur ÖZOĞLU

Bu çalışmada, Vanadyum (V) katkılı Alüminyum atom topaklarının elektronik ve yapısal özellikleri incelendi. Bu hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT/B3LYP fonksiyoneli) yardımıyla GAUSSIAN 09 programı kullanılarak yapıldı. Geometrilere Coalescence-Kick (CK) yazılımı vasıtasıyla belirlendi. Bu yazılım her bir atom topağı için potansiyel enerji yüzeyini taradı. Her bir tarama esnasında 500 farklı geometri belirlendi. Bu geometrilere Gaussina paket programına otomatik giriş yapıldı. Bu farklı geometrik yapıları CEP-121G temel seti kullanılarak optimize edildi. Hesaplamalarda farklı başlangıç geometrileri için herhangi bir simetri kısıtlaması olmaksızın çalışmalar tekrar edildi. Bu hesaplamaların tümü nötr ve iyon atom topakları için yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Atom Topakları, Nano Topaklar, Bor Atom topakları, BTi, BMn, BCr, DFT, B3LYP

ABSTRACT

INVESTIGATIONS OF ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES OF VANADIUM DOPED ALUMINIUM ATOMIC CLUSTERS BY USING THEORETICAL METHODS

Dudunur ÖZOĞLU

This study, the structural properties and electronic of vanadium (V) doped aluminium were thoroughly investigated. These calculations, Density Functional Theory (DFT/B3LYP functional) with the help of the program was performed using Gaussian 09. Geometrics were determined by the software Coalescence-Kick (CK). The software was scanned potential energy surface for each atomic cluster. During each of the scans were roughly determined 500 different geometry. The geometries were automatically implemented gaussian of program package. The different geometric structures were optimised with using the CEP-121G basic sets. The calculations of searching aluminium cluster was repeated studies that performed without any of symmetric restrictions for different initial geometries. All this calculations are made for the neutral and ion-atomic cluster.

KEYWORDS: Atomic clusters, Vanadium doped, Aluminium, , Coalescence-Kick (CK) software, DFT, B3LYP

TEŐEKKÖR

Bu tezin hazırlanması sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen, tez yöneticisi hocalarım, Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Tahir GÖLLÖÖĞLU'na, ikinci danışmanım Sayın Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'ya ve eői Sayın Yrd. Doç. Dr. Makbule ERDOĞDU'ya teőekkÖr ederim.

Ayrıca ęalıőma arkadaşlarım Mikail Doęuő KARAKAŐ ve Aylin UYSAL'a ve tezimi hazırlamam esnasında da maddi ve manevi konularda yardımlarını esirgemeyen eőim ve aileme teőekkÖr ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER MODELLEME	7
2.1. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR	9
2.2. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI	11
2.2.1. Yarı Deneysel Metotlar	12
2.2.2. <i>Ab initio</i> Metotları	12
2.3. KUANTUM MEKANİKSEL ENERJİ İFADELERİ VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ	13
2.3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	14
2.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi	15
2.4. GEOMETRİK OPTİMİZASYON	16
2.4.1. Minimizasyon Yöntemleri	16
2.4.2. Gradyent (Kuvvet) Metodu	18
3. MATERYAL METOT	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1. ATOM TOPAKLARI	23
4.2. VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM ATOMİK TOPAKLARI	25
4.3. VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM NÖTR ATOM TOPAKLARI	31
4.3.1. Al_4V Nötr Atom Topakları	31
4.3.2. Al_5V Nötr Atom Topakları	32
4.3.3. Al_6V Nötr Atom Topakları	34
4.3.4. Al_7V Nötr Atom Topakları	37
4.3.5. Al_8V Nötr Atom Topakları	40
4.4. VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM İYON ATOM TOPAKLARI	42
4.4.1. Al_4V İyon Atom Topakları	42
4.4.2. Al_5V İyon Atom Topakları	44
4.4.3. Al_6V İyon Atom Topakları	46
4.4.4. Al_7V İyon Atom Topakları	50
4.4.5. Al_8V İyon Atom Topakları	55
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	61
6. KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	73

TABLULAR DİZİNİ

Tablolar	Sayfa
Tablo 2.1 Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.	8
Tablo 4.1 Al_4V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	31
Tablo 4.2 Al_5V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	32
Tablo 4.3 Al_6V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	34
Tablo 4.3 (devam) Al_6V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	35
Tablo 4.4 Al_7V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	37
Tablo 4.4 (devam) Al_7V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	38
Tablo 4.5 Al_8V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	40
Tablo 4.5 (devam) Al_8V nötr atom topaklarının hesaplama verileri.....	41
Tablo 4.6 Al_4V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	42
Tablo 4.6 (devam) Al_4V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	43
Tablo 4.7 Al_5V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	44
Tablo 4.8 Al_6V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	46
Tablo 4.8 (devam) Al_6V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	47
Tablo 4.9 Al_7V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	50
Tablo 4.9 (devam 1) Al_7V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	51
Tablo 4.9 (devam 2) Al_7V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	52
Tablo 4.10 Al_8V iyon atom topaklarının hesaplama verileri	55
Tablo 4.10 (devam 1) Al_8V iyon atom topaklarının hesaplama verileri.....	56
Tablo 4.10 (devam 2) Al_8V iyon atom topaklarının hesaplama verileri.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekiller	Sayfa
Şekil 2.1 Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği (Burada g gradyant, k kuvvet sabitidir.)	17
Şekil 2.2.İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....	19
Şekil 2.3.İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	21
Şekil 4.1 Basit bir atom topağının oluşum durumu	23
Şekil 4.2 XAl_{12} topağı	26
Şekil 4.3 Al_2 ve $AlTi$ topakları	27
Şekil 4.4 Al_3N ve Al_3N^- topakları	28
Şekil 4.5 Al_8N topağı	29
Şekil 4.6 İcosahedral, decahedral izomerleri	30
Şekil 4.7 Al_4V nötr atom topakları	31
Şekil 4.8 Al_5V nötr atom topakları	33
Şekil 4.9 Al_6V nötr atom topakları	35
Şekil 4.9 (devam) Al_6V nötr atom topakları	36
Şekil 4.10 Al_7V nötr atom topakları	38
Şekil 4.10 (devam) Al_7V nötr atom topakları	39
Şekil 4.11 Al_8V nötr atom topakları	41
Şekil 4.11 (devam) Al_8V nötr atom topakları	42
Şekil 4.12 Al_4V iyon atom topakları	43
Şekil 4.13 Al_5V iyon atom topakları	45
Şekil 4.14 Al_6V iyon atom topakları	47
Şekil 4.14 (devam 1) Al_6V iyon atom topakları	48
Şekil 4.14 (devam 2) Al_6V iyon atom topakları	49
Şekil 4.14 (devam 3) Al_6V iyon atom topakları	50
Şekil 4.15 Al_7V iyon atom topakları	52
Şekil 4.15 (devam 1) Al_7V iyon atom topakları	53
Şekil 4.15 (devam 2) Al_7V iyon atom topakları	54
Şekil 4.15 (devam 3) Al_7V iyon atom topakları	55

Şekil 4.16 Al_8V iyon atom topakları	57
Şekil 4.16 (devam 1) Al_8V iyon atom topakları	58
Şekil 4.16 (devam 2) Al_8V iyon atom topakları	59
Şekil 4.16 (devam 3) Al_8V iyon atom topakları	60
Şekil 5.1 Titanyum ve Vanadyum katkılı atom topakları	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

E	Molekülün toplam enerjisi
E_{B3LYP}	B3LYP Enerjisi
E^C	Korelasyon enerjisi
E^X	Değiş-tokuş enerjisi
E^J	Korelasyon enerjisi
\hat{H}	Hamiltoniyen işlemcisi
Ψ	Dalga fonksiyonu
Ψ_i	Moleküler orbital
Φ_i	Atomik orbital
ρ	Elektron yoğunluğu

Kısaltmalar

Açıklamalar

DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
HF	Hartree-Fock metodu
B3LYP	LYP korelasyon enerjili 3 parametreleri Becke-Lee-Yang karma metodu
MINDO	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parameterized Model number 3
MP2	Möller-Plesset teorisi
PES	Potansiyel Enerji Yüzeyi

1. GİRİŞ

Atom kuramının kabul görmesinden sonra maddenin davranışı üzerine yapılan çalışmalar başlıca iki kolda ilerlemiştir¹. Birisi atomların ve moleküllerin tek tek özelliklerinin incelenmesi şeklindeydi². 1930' larda bu yolda yapılan çalışmalar çekirdek fiziğinin, daha sonra da parçacık fiziğinin gelişmesini sağlamıştır. Diğeri ise çok sayıda atom veya molekül özelliklerinin incelenmesi şeklindeydi. Bu koldaki çalışmalar da yoğun madde çalışmalarının gelişmesini sağlamıştır³⁻¹⁰. 1970' li yıllardan sonra iki alan arasındaki çalışmalar “atom ve molekül topakları” olarak adlandırılmıştır¹¹. Atom ve molekül topakları büyüklük olarak nanometre ölçekte oldukları için bu saha doğrudan nanobilim ve nanoteknolojinin vazgeçilmez ve en aktif sahalarından biri hale gelmiştir¹². Farklı alanlarda çalışan bilim insanları atom ve molekül topaklarına ilgi göstermeye başlamıştır. Topaklar konusu hem deneysel hem de kurumsal çalışmaların beraber yapıldığı, birbirlerini desteklediği önemli alanlardan birisidir¹³.

Bu bölümde topaklar hakkında genel olabilecek bazı bilgiler özetler; Örneğin, tanımı, sınıflaması, özellikleri, önemi, deneysel olarak üretme ve inceleme yöntemlerinin yanında kurumsal olarak inceleme yöntemleri hakkında bilgiler verilecektir¹⁴. Topaklar genellikle “farklı şartlarda bir arada tutulan atom grupları” olarak tanımlanır. Kimi araştırmacılar topakları maddenin beşinci hali olarak kabul ederken yaygın tanımı ile “ topaklar farklı bilim dallarını birleştiren sonlu yapılardır”¹⁵. Belki topakların oynadığı rol bakımından daha anlamlıdır. Topaklar yapıları ve içerdiği atomlar bakımından moleküllerden farklılık gösterirler. Moleküller belli bir yapıya ve atom grubuna sahiptir (Değişmezler). Ancak herhangi bir sayıda atomdan oluşabilir, değişik geometrilere yapılar oluşturabilirler¹⁶.

Topakların Sınıflandırılması

Topaklar farklı özelliklere göre sınıflandırılabilirler: Örneğin içerdikleri atom cinslerine göre tek cins atomdan oluşan topaklar, içinde birden fazla cins atomdan oluşan topaklar gibi. Topakları bir çok şekilde sınıflandırmak mümkündür. Örneğin; yalıtılmış (gaz fazında), hapsolmuş, destekli (yüzeğe konmuş) topaklar. Topaklar elektronik durumlarına göre sınıflandırılır; yüksüz, yüklü (artı veya eksi yüklü) topaklar. Topaklarda en önemli sınıflama büyüklüklerine (atom sayılarına) göre yapılır¹⁷. Büyüklüklerine göre sınıflandırılır:

- Çok küçük (2-10 atom),
- Küçük (10-100 atom),
- Orta (100-1000 atom),
- Büyük (1000-10000 atom),
- Çok büyük (100000 atomdan fazla).

Topaklar büyüklüklerine göre başka türlü üç grupta sınıflandırılır. Bu sınıflama küresel yapıdaki topaklar için kullanılmaktadır¹⁸. Topaktaki toplam atom sayısı N ile, küresel yapıdaki topağın yarıçapı R ile, yüzey atomlarının sayısı N_s ile, hacim atomlarının sayısı da N_v ile gösterilmiş olsun:

- Çok küçük (toplam atom sayısı 2-20 arasında veya çapı 1.1 nanometreden küçük, yüzey ve hacim atomları ayırt edilemez),
- Küçük (toplam atom sayısı 20-500 arasında veya çapı 1.1-3.3 nanometre arasında veya yüzey atomlarının hacim atomlarına oranı 0.9-0.5 arasında),
- Büyük (toplam atom sayısı 500-10 milyon arasında veya çapı 3.3-100 nanometre arasında veya yüzey atomlarının hacim atomlarına oranı 0.5' den küçük).

Topakların büyüklüklerine göre sınıflanmasının gerekçesi şöyle açıklanabilir: Eğer topakların bazı fiziksel özellikleri atom sayılarına göre muntazam değişmiyor ise çok farklılık gösterirler. O zaman topaklar çok küçük demektir¹⁹. Ancak fiziksel özelliklerin topaklardaki atom sayılarına göre değişimi muntazam bir seyir gösteriyorsa o zaman topaklar büyük demektir²⁰.

Topakların içerdikleri atomların cinslerine göre grupta toplanabilir:

- Metal topakları (lityum, sodyum, alüminyum, nikel, bakır, gümüş, altın, v.s. gibi)
- Yarıiletken topaklar (karbon, silisyum, germanyum, galyum-arsenik, v.s. gibi)
- İyonik topaklar (sodyum klorür, magnezyum oksit, v.s. gibi)
- Asal gaz topakları (helyum, neon, argon, v.s. gibi)
- Molekül topakları (azot gazı, hidrojen florür, benzen, su, v.s. gibi)

Topakların, özellikle küçük topakların, bazı özellikleri şöyle ifade edilebilir: topaklarda bulunan atomlar kristal yapıdaki atomlardan farklı çevreye sahiptirler²¹. Örneğin birinci komşu sayısı her zaman kristal yapıdaki gibi olmayabilir, genellikle daha az olur. Topaklar kristalografi açısından ilginç özellikler gösterebilir, kristal yapılarda beşgen geometri görülmezken topaklarda görülebilir. Elektronik uyarılmalar ve iyonlaşma özellikleri kristallerden çok farklılık gösterir, kristallerde tanımlı tam olarak yapılabilen bazı fiziksel büyüklükler, örneğin sıcaklık, yüzey gerilimi, yüzey alanı, hacim, vs., topaklarda tam olarak yapılmadığından topakların bazı özellikleri termodinamik bulgulardan hesaplanamamaktadır²².

Topakların bazı özellikleri topak büyüklüğüne bağımlılık gösterebilir. Topaklarda atom sayısı artıkça bu değişimin muntazam olması beklenir, ancak bu değişimler muntazam olmaz. Ancak farklı fiziksel özellikler için farklı değişim eğrileri görülebilir. Topakların kararlılığı atomların bağlanma enerjileri ile anlaşılabilir. Enerji yönünden topaklar iki gruba ayrılabilir. Zayıf etkileşmeler: Asal gaz topakları, molekül topakları bu gruba girer²³. Kuvvetli etkileşmeler: Birçok metal topakları bu gruba girer.

Farklı Geometrik Özellik Gösteren Topaklar

Nanoyapılarda fiziksel özelliklerin çok değişken olduğunu gösteren iyi bir örnek için lityum topağını inceleyelim. Bu lityum topaklarının bağlanma enerjisinin ve topak geometrisinin topaktaki atom sayısına ve topağın elektron sayısına göre nasıl değiştiği çarpıcı bir şekilde görülmektedir. Topakta bir atomun fazla olması veya bir atomun eksik olması beklendiği gibi bir değer vermeyebilir, ya da bir topakta tek bir elektronun fazlalığı veya eksikliği beklenmeyen bir değer verebilir. Örneğin dört atomlu nötr lityum topağı baklava dilimi şeklinde (eşkenar dörtgen) olurken, bir elektron fazlası olan eksi iyon halinin şekli doğrusal oluyor, bir elektron eksik olan artı iyon durumunun şekli kürek gibi oluyor. Maddeye ait özellikleri incelemek ve anlamaya çalışmak için bilim tarafı, yani nanobilim; maddeyi işlemek veya ne işe yarayacağı için teknolojik tarafı, yani nanoteknolojidir²⁴.

Topakların bazı fiziksel özellikleri seçilen uygun bir fonksiyon ile topakların büyüklükleri cinsinden ifade edilebilir. Bu ifadeler ya atom sayıları, N ya da topağın yarıçapı (küresel yapıdaysa), R cinsinden tanımlanabilir. Bu tür yaklaşımlar kimyasal ve fiziksel yaklaşımlar arasında bir köprü işlevini görür. Kimyasal yaklaşımlarda molekül seviyesinde, birkaç atom büyüklüklerde inceleme yapılırken, fiziksel yaklaşımlarda kristal yapı seviyesinde incelemeler yapılır. Seçilen uygun bir fonksiyon ile topakların bağlanma enerjisi, iyonlaşma potansiyeli, erime sıcaklığı, vs. gibi birtakım fiziksel özellikleri topak büyüklüğüne bağlı olarak kolayca hesaplanabilir. Bu yöntemle hesaplanmış potasyum topaklarının iyonlaşma potansiyeli ile altın topaklarının erime sıcaklığı şekillerde görülmektedir²⁴.

Topaklarda, özellikle artı yüklü metal topaklarda, Coulomb Patlaması (CP) olarak bilinen ilginç bir özellik vardır. Bu özellik topağın kararlılığı (sağlamlığı) hakkında bilgi verir. Topaklardaki artı yük fazlalığı durumunda atomlar arasındaki çekici etkileşmeyi yener. Bu durumda topak atomları bir arada durmakta zorlanır ve dağılır. Bu olayın olması nedeni artı yük fazlalığı aslında elektron kaybı olmasıdır. Topaklar yüksek düzeyde iyonlaştırılırsa (elektron kopartılırsa) artı yük bakımından zenginleşirler. Topağın dağılma nedeni elektron azlığı bir bakıma Coulomb

patlamasına sebep olur, çünkü topaktan belli sayıda elektron kopması atomların birbirlerinden ayrılmasına sebep olacaktır. Topakları, özellikle yalıtılmış topakları incelemenin önemi aşağıdaki gibi sıralanabilir: Temel fizik açısından ilginç yapılardır, fiziksel özellikler topak büyüklüğüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Atomdan kristal yapıya doğru giderken sürekli bir değişimin olduğu görülmektedir. Makroskopik olaylara mikroskopik yaklaşımın yolunu açmaktadır; kristal büyütme, kataliz, yüzeye yapışma ve tutunma gibi. Birçok teknolojik uygulaması topak fiziği ve kimyasında fotoğrafçılık (film), sprej, toz metalürjisi, nano mıknaatıslar ve üstün iletkenler çalışmaları yapılmaktadır. Astrofizikte kozmik tozların oluşumu, özellikleri topak bilimi ile anlaşılabilir. Topaklar günlük hayatımızın bir parçası; taşıtların eksoz gazı, endrüstide kullanılan killer, renklendirme işlemleri (gözlüklerde kullanılan renkli camlar).

Topakların Üretimi

Topaklar, serbest parçacıklar olarak; parçacık demetleri halinde homojen veya homojen olmayan örgülerin içinde veya yüzeye yapışmış olarak nano parçacıklar olarak üretilebilirler. Kısaca topakların üretilmesinde başlıca iki yol vardır; atomlardan buharlaşma yöntemi ile biriktirilerek ya da kristal yapıdan ufalayarak elde edilebilirler²⁵.

Topaklar elektron ve foton çarpışmaları ile incelenebilir. Demet yansıma yöntemleri de topakların tespit edilmesinde kullanılır. Özellikle küçük topakların hem deneysel olarak hem de kurumsal olarak çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmesinin başlıca sebebi kataliz, kristal büyütme, fotoğrafçılık gibi alanlardaki olayların atom seviyesinde anlaşılmasına yardımcı olmasındandır²⁵. Topaklar deneysel olarak üretilirken aynı zaman da birkaç çeşit inceleme yöntemi de beraberinde uygulanır. Örneğin çok fotonlu iyonlaşma spektroskopisi süpersonik akışkanlar içinde bulunan küçük topakların incelenmesinde kullanılır. Fotoelektron Spektroskopisi yöntemi ile eksi yüklü küçük topakları, elektron saçılma yöntemi ile topakların yapıları incelenir. X- ışınları ile de yüzey üzerine konmuş topakların yapıları incelenebilir. Yüzeye konmuş topakları inceleme yöntemleri başlıca iki

gruba ayrılır: Dar alanlı hassas yöntemler (taramalı-tünellemeli elektron mikroskopları gibi) geniş alanlı yöntemler (X-ışınları spektroskopileri). Genellikle topak incelemelerinde bu yöntemlerin birkaçı birarada kullanılarak yapılmaktadır¹.

Bu alandaki teorik yapılan çalışmalar topak biliminin gelişmesine ve uygulamasına önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Topakların enerjileri ve erime sıcaklığı gibi özelliklerini deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Bu yüzden teorik modellemeler ve simülasyon metodlarla bu özelliklerin açıklanması daha kolay olmuştur²⁶.

Bu çalışmada Alüminyumun Vanadyum katkılı topaklarını $4 \leq n \leq 8$ aralığında elektronik ve yapısal özellikleri incelendi. Bu hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT/B3LYP fonksiyoneli) yardımıyla GAUSSIAN 09²⁷ ve Gaussview 5.0 paket programı kullanılarak yapıldı. Optimizasyon sonucunda bu topakların optimize enerjileri, elektronik ve yapısal özelliklerinin elde edilmesi amaçlandı.

2. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme, bir moleküler sistemin yapısal, elektronik ve spektroskopik büyüklükleri hesaplama yöntemlerini ihtiva eder. Kullanılan yöntemler matematiksel olarak ifade edilir. Fakat analitik olarak moleküle uygulanmaları çok zor ve zaman alıcı olduğundan bilgisayar programı olarak kodlanır. Gereken hesaplamaların yapılabilmesi için sistemin enerji ifadesinin bilinmesi gerekir. Serbest bir molekülün toplam enerjisi (E_T),

$$E_T = E_e + E_t + E_d \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada E_e moleküldeki elektronların hareketinden kaynaklanan elektronik enerji, E_t moleküldeki atomların titreşiminden kaynaklanan titreşim enerjisi ve E_d ise molekülün dönmesinden kaynaklanan dönü enerjisidir. Bu enerji terimleri büyüklük olarak farklı mertebelerde olup aralarındaki ilişki kabaca

$$E_e = E_t \times 10^3 = E_d \times 10^6$$

şeklindedir.

Bir molekül için enerji ifadesi yazılabildikten sonra onun türevleri kullanılarak molekülün diğer özellikleri hesaplanabilir. Bu hesaplanabilirlik durumu Tablo 2.1' de gösterilmektedir

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (2.2)$$

Tablo 2.1 Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler²⁸.

n_F	n_B	n_I	n_R	Özellik
0	0	0	0	Enerji
1	0	0	0	Elektrik Dipol Moment
0	1	0	0	Manyetik Dipol Moment
0	0	0	1	Enerjinin Gradyenti
2	0	0	0	Elektrik Polarizebilite
0	0	0	2	Harmonik titreşim frekansları
1	0	0	1	İnfrared soğurganlık yoğunluğu
3	0	0	0	Birinci elektrik hiperpolarizebilite
0	0	0	3	Titreşim frekanslarına anharmonik düzeltme
2	0	0	1	Raman yoğunluğu
1	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının infrared yoğunlukları
4	0	0	0	İkinci elektrik hiperpolarizebilite
2	0	0	2	Üst ton ve Kombinasyon bandlarının Raman yoğunlukları

Burada; E: Toplam enerji, F: Dış Elektrik Alan, B: Dış Manyetik Alan, I: Nükleer Manyetik Moment, R: Atomik koordinatlara karşılık gelir.

Moleküler modelleme metotlarında, moleküler yapı ve benzer özellikleri inceleyen iki alan vardır. Bunlar, moleküler mekanik ve elektronik yapı metotlarıdır. Elektronik yapı metotları içerisinde yarı deneysel (semi empirical) ve *ab initio* yöntemler yer alır. Her iki metot da aynı temel hesaplamaları yapar. Bu yöntemlerin her birisinin başarılı ve başarısız olduğu durumlar mevcuttur.

2.1. MOLEKÜLER MEKANİK METOTLAR

Moleküler mekanik hesaplamaları, moleküler yapının basit klasik-mekanik modelinin oluşturulmasına dayanır. Moleküler mekanik hesaplamaları yapan programlar bir kimyasal sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimleri klasik mekanik kuralları ile tanımlar. Moleküler mekanik hesaplamalar, moleküler sistemdeki elektronları açık bir şekilde göz önüne almaz. Bir molekül yaylarla birbirine bağlanmış kütlelerden oluşan bir sisteme benzer tarzda, harmonik kuvvetlerle etkileşen kütleler topluluğu olarak ele alınır. Burada; kütleler: Elektronların etrafında küresel olarak dağıldığı atom çekirdeklerini; yaylar: Atomlar arası kimyasal bağları temsil eder. Bu şekilde hesaplama yapan programlar oldukça hızlıdır ve temel haldeki bir sistemin enerjisini kolaylıkla hesaplayabilirler. Moleküler metotların en önemli dezavantajı, moleküler sistemin elektronik yapıya bağlı olan özellikleri ya da diğer bir ifadeyle elektronik yapı hakkında bilgi verememesidir.

Atomlar arası etkileşimler iki kısma ayrılır²⁹;

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşimler

- a. Gerilme
- b. Açık bükülme
- c. Burulma
- d. Düzlem dışı açı bükülme

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşimler

- a. Van der Waals etkileşimleri
- b. Elektrostatik etkileşimler

Gerilme etkileşimleri,

$$E_{\text{Gerilme}} = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.3)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k : kuvvet sabiti, r_0 : denge durumundaki bağ uzunluğu ve r : gerçek bağ uzunluğudur.

Açı bükülme etkileşimleri,

$$E_{\text{Bükülme}} = \frac{1}{2}k_0(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.4)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; k_0 : açı bükülme kuvvet sabiti, θ_0 : denge durumundaki açı değeri, θ : açının gerçek değeridir.

Burulma etkileşimleri,

$$E_{\text{Burulma}} = \frac{1}{2}k_\eta(1 + \cos(n\eta - \eta_0)) \quad (2.5)$$

şeklinde verilmektedir. k_η : kuvvet sabit, η : burulma açısı, η_0 : denge burulma açısı ve n : periyodikliği ifade eder.

Van der Walls etkileşimleri,

$$E_{vdw} = \sum \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (2.6)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; A_{ij} : itici terim, B_{ij} : çekici terim ve r_{ij} : i. ve j. atomlar arasındaki uzaklıktır.

Elektrostatik etkileşme,

$$E_{\text{Elek.}} = \frac{1}{\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r} \quad (2.7)$$

şeklinde verilmektedir. Burada; ϵ : dielektrik sabit, Q_1 ve Q_2 etkileşen atomların yükleri ve r : atomlar arasındaki uzaklıktır.

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağlıdır. Bundan dolayı oluşan bir gerilme, bükülme veya burulma hareketi komşu bağları ve bağ açılarını etkiler. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimlerin enerjisi, genelde saf etkileşimlere göre daha küçüktür. Bu tür çiftleşme ile oluşan etkileşimler; burulma-bükülme, gerilme-bükülme gibi etkileşimler örnek olarak verilebilir.

Atomlar arası etkileşimlerin her biri potansiyel enerji ile tanımlanır. Molekülün toplam potansiyel enerjisi, bu etkileşimlere karşılık gelen potansiyel enerjilerin toplamıdır.

$$E_{\text{TOP.}} = E_{\text{GER.}} + E_{\text{BÜK.}} + E_{\text{BUR.}} + E_{\text{V.D.WAALS}} + E_{\text{ELEK.}} \quad (2.8)$$

Burada $E_{\text{GER.}}$: gerilme enerjisi, $E_{\text{BÜK.}}$: açılı bükülme enerjisi, $E_{\text{BUR.}}$: burulma (torsiyon) enerjisi, $E_{\text{V.D.WAALS}}$: Van der Waals enerjisi, $E_{\text{ELEK.}}$: elektrostatik enerji terimidir^(32,35).

2.2. ELEKTRONİK YAPI METOTLARI

Elektronik yapı metotlarında kuantum mekaniksel yasalar kullanılır. Kuantum mekaniğine göre bir molekülün enerjisi Schrödinger denklemi ile verilir. Belirli sistemler hariç Schrödinger denkleminin tam çözümü mümkün değildir.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.9)$$

Bu denklem ile sadece hidrojen atomunun belirli durumlarının tam çözümü mümkündür. Bu nedenle çok atomlu sistemler için farklı yaklaşım metotları kullanılması gerekir. Bu yaklaşımlardan biri elektronik yapı metotları değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile karakterize edilerek; yarı deneysel ve *ab initio* metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.1. Yarı Deneysel Metotlar

Yarı deneysel metotların moleküler mekanik metotlar ve *ab initio* metotları arasında bir uç durumda olduğu söylenebilir. Hesaplama süresi *ab initio* hesaplamalarıyla karşılaştırılmayacak kadar kısadır. Çok küçük sistemler için kullanılabilmesi gibi büyük moleküler sistemler için kullanılabilir. Yarı deneysel yöntemlerden bazıları CNDO, INDO, MINDO/3, NDDO, AM1 ve PM3 olarak verilebilir. Bu metotlarda moleküler parametrelerin deneysel değerlerine yakın sonuçlar verecek parametreler mevcuttur. Hesaplamaları kolaylaştırmak için deneysel verilerden elde edilen parametreler programlarda girdi olarak kullanılmaktadır.

2.2.2. *ab initio* Metotları

ab initio metotlarda, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların aksine, hesaplanan molekül için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fiziksel büyüklükler kullanılır, deneysel değerler kullanılmaz³⁰. Moleküllerin titreşim spektrumlarının ve kuvvet alanlarının kuantum mekaniksel *ab initio* yöntemlerle hesaplanması P. Pulay'ın 1969'daki klasik çalışmasına³¹ dayanır. Bu çalışmada, kuvvet veya gradyent metodu denilen metot önerilmiştir. Pulay'ın bu çalışmasında atomlara etki eden kuvvetlerin *ab initio* metotlarla analitik olarak elde edilebileceğini Hartree-Fock'la gösterilmiştir. İkinci ve daha üst mertebeden analitik türevlerin kullanılması kuantum mekaniksel hesaplama yöntemleri için büyük bir gelişme sağlamıştır. Enerji ifadesi kullanılarak yapılan birinci türev hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapılır. İkinci türevler ise kuvvet sabitini dolayısıyla titreşim frekanslarını verir. IR şiddetleri ise hesaplama zamanı açısından fazla maliyetli

olmaması için dipol momentlerin türevlerinden bulunur. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler ile hesaplama yapan Gaussian 09, Gamess, Qchem gibi paket programların tamamında değişik mertebelerden analitik türevler kullanılır.

2.3. KUANTUM MEKANİKSEL ENERJİ İFADELERİ VE YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Moleküllerin hareketi kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlelerinin, elektronun kütlelerinden çok çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı ayrı düşünülebilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir³³. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Burada; E^T elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji, E^V çekirdek-elektron çekimi ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi, E^J elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulumb öz-etkileşim olarak da tanımlanır), $E^{XC}=E^X+E^C$ ise değiş-tokuş enerjisi (E^X) ve korelasyon enerjisi (E^C) terimlerine karşılık gelir. Bu durum elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Değiş-Tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun anti simetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Neon atomunun enerjilerini örnek olarak verelim. Neon atomunun hesaplanmış enerjileri: $E_e = -129,4$ $E^T = 129$ $E^V = -312$ $E^J = 66$ $E^C = -0,4$ $E^X = -12$ atomik birim hartree'dir (1 hartree $H = 27,192$ eV dur)

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağlıdır. Bu modelde korelasyon enerjileri dikkate alınmaz.

Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT) enerji ifadesi elektron yoğunluğu ρ 'ya bağlıdır. Yoğunluk fonksiyon teorisinde kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıda verilmiştir.

1. Elektron yoğunluğu $\rho(r)$: Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.
2. Homojen elektron gaz modeli: Bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. DFT modellerinde enerji ifadeleri, elektron dağılımının V hacimli bir küp içerisinde olduğu ve elektron yoğunluğunun $\rho=n/V$ ile verildiği sistemde n , $V \rightarrow \infty$ olduğu varsayımı yapılır. Burada ρ sabit kabul edilmiştir.
3. Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DFT' de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir^{30,36}. Bir F fonksiyonu $f(x)$ 'e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir.

2.3.1. Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi; değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz. Ancak kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise; değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir. Ancak kinetik enerji ifadesi için iyi sonuç veremez. Bu nedenle tam enerji ifadelerinin hesabı için saf HF veya saf DFT modelleri yerine, bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanıldığı karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları ve iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

2.3.2. B3LYP Karma Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Bir karma modelde yeni bir enerji ifadesi elde edebilir. Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E_{XC} 'leri için aşağıdaki karma modeli önermiőtir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (2.11)$$

Burada c_{HF} ve c_{DFT} 'ler sabitlerdir. Bu karma modeller arasında en iyi sonuç verenler BLYP ve B3LYP karma yoğunluk fonksiyonlarıdır. B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.12)$$

olarak elde edilmiőtir³⁷.

Bu modeller incelendiğinde, değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri için ilgili ifadelerin iyi sonuçlar vermesine rağmen tam sonuçlar vermediği görülebilir. Bu enerjiler ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemler için daha iyi sonuç verecek fonksiyon çalışmaları literatürde yoğun olarak devam etmektedir^{30,34,39}.

Enerji Fonksiyonlarının İncelenmesi

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşağıda verilmiştir.

Kinetik enerji fonksiyonları: H28, TF27, ...

Değiş tokuş enerji fonksiyonları: F30, D30, B88, ...

Korelasyon enerjisi fonksiyonları: LYP, VWN, ...

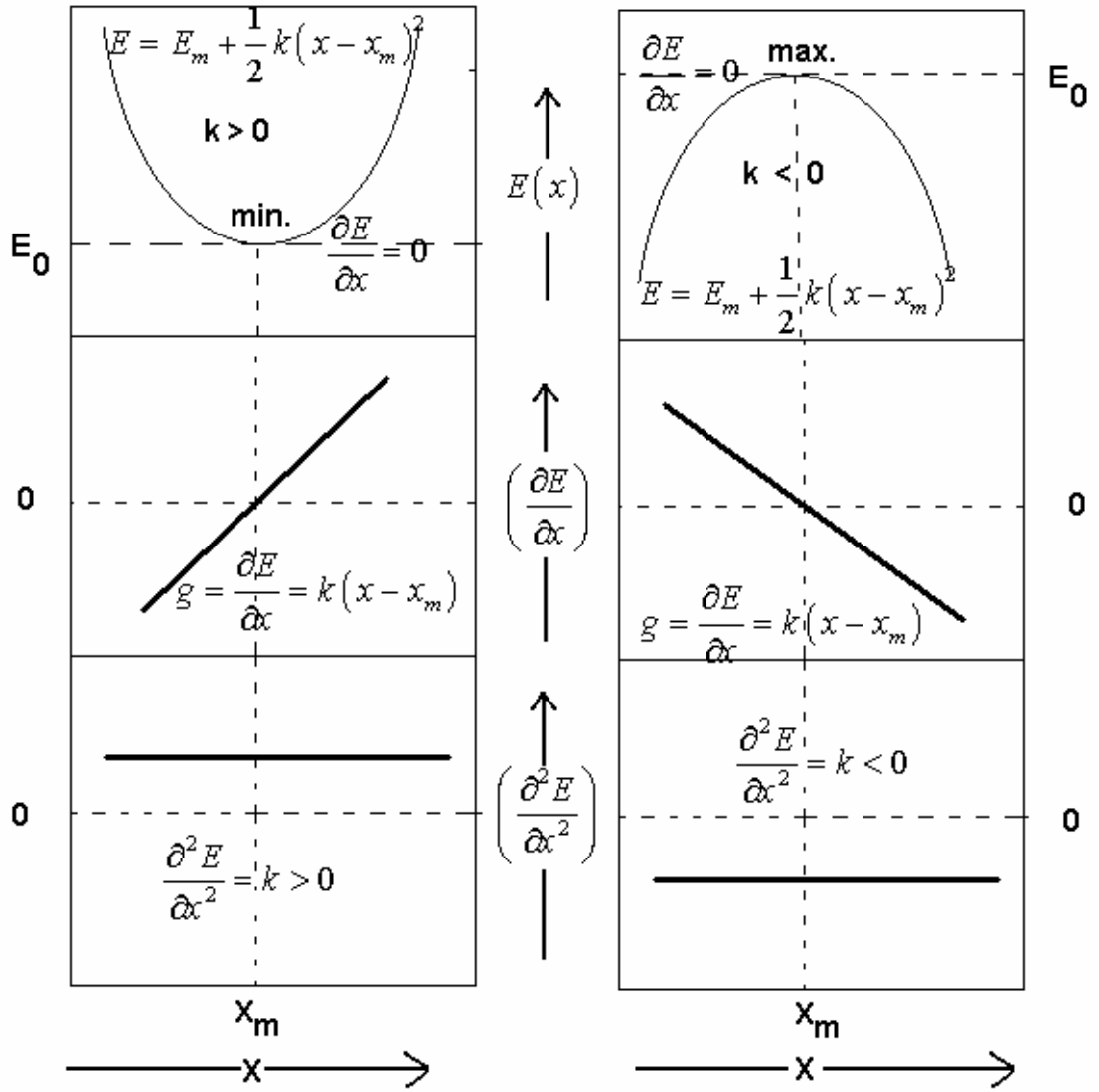
2.4. GEOMETRİK OPTİMİZASYON

2.4.1. Minimizasyon Yöntemleri

Molekülün minimum enerjisine karşılık gelen, moleküldeki atomların uzay yerleşimlerini belirlemeye geometrik optimizasyon denir. Bunun genel olarak program algoritması ;

- I. Moleküldeki atomların başlangıç koordinatları,
- II. Molekülün enerjisi,
- III. Moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet hesabı,
- IV. Eğer moleküldeki her bir atom üzerine etki eden net kuvvet sıfır ($\sim 10^{-6}$) ise geometrik optimizasyonu,
- V. Moleküldeki atomların uzay yerleşkesi, üzerlerine etki eden kuvveti azaltacak şekilde değişir,
- VI. İstenen değere ulaşıncaya kadar basamak 2'ye döndürülür.

Gaussian 09 paket programında geçerli algoritma Berny Hard Schlegel tarafından geliştirilen Berny Algoritması kullanılır⁴⁰ . Bu algoritmada moleküler sistemin toplam enerjisinin birinci türevi (gradyant) ve ikinci türevi (Hessian Matrisi) göz önüne alınarak enerji sistemin minimum enerjili yapısı tespit edilir Bir molekülün yapısındaki değişikliklere karşı sistemin enerjisinin değişim grafiği potansiyel enerji yüzeyi (PES) olarak bilinir. PES de Şekil 2.1'de görüldüğü gibi birden fazla maksimum, minimum veya eyer noktaları olabilir. Bu noktalara karşılık gelen yapılar kararlı yapılar olarak bilinir. Bu kararlı noktalar enerjinin birinci ve ikinci türevi ile belirlenir. Belirlenen kararlı noktalarda enerjinin birinci türevi sıfırdır. Eğer ikinci türevlerin tamamı pozitif ise o nokta yerel minimum, tamamı negatif ise yerel maksimum, sadece bir tanesi negatif ise eyer noktası denir⁴¹ (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği (Burada g gradyant, k kuvvet sabitidir.)

2.4.2. Gradyent (Kuvvet) Metodu

Hesaplamalar moleküle ait belirli bir geometriyi oluşturarak başlar. Bir koordinat sisteminde atomlar arasındaki yer değiştirmeler, molekülün enerjisinde ve diğer birçok özelliklerinde değişmelere neden olacaktır. Bu bağlantı moleküler yapı ile molekülün enerjisi arasındaki ilişkidir. Bu ilişki “potansiyel enerji yüzeyi” olarak tanımlanır.

İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.2 de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta X_m ile gösterilmiştir.

Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

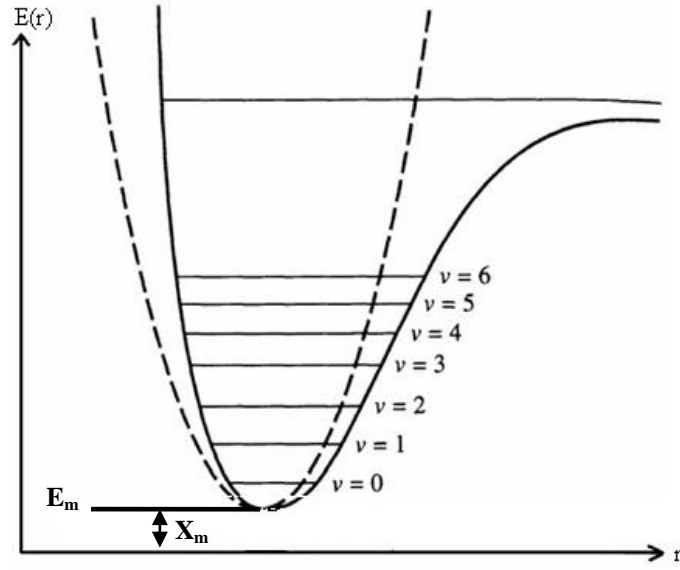
$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (2.13)$$

Burada G: enerjinin konuma göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır.

Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = G \equiv k \quad (2.14)$$

İfadesi ile verilir.



Şekil 2.2. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Bir molekül için önce potansiyel enerji yüzeyi doğru tanımlanır. Bu tanımdan yararlanılarak molekülün denge geometrisine karşılık gelen minimum enerjili noktası hesaplanır.

Çok parçacıklı sistemler için Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m) + G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (2.15)$$

Veya

$$E = E_m + \frac{1}{2}([\underline{x}_1 - \underline{x}_1^m], [\underline{x}_2 - \underline{x}_2^m] \dots) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

olarak ifade edilir. Burada $\underline{x} - \underline{x}^m$: yer değiştirme vektörü ve G: elemanlarını köşegen ve köşegen dışı kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisidir.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1 x_2} & \dots & \dots \\ \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_2^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Moleküler geometri optimizasyonu x_1^m ve x_2^m konumlarına karşılık gelen minimum enerjili değerlerdir. Hesaplamalarda önce gradyent vektörü g hesaplanır.

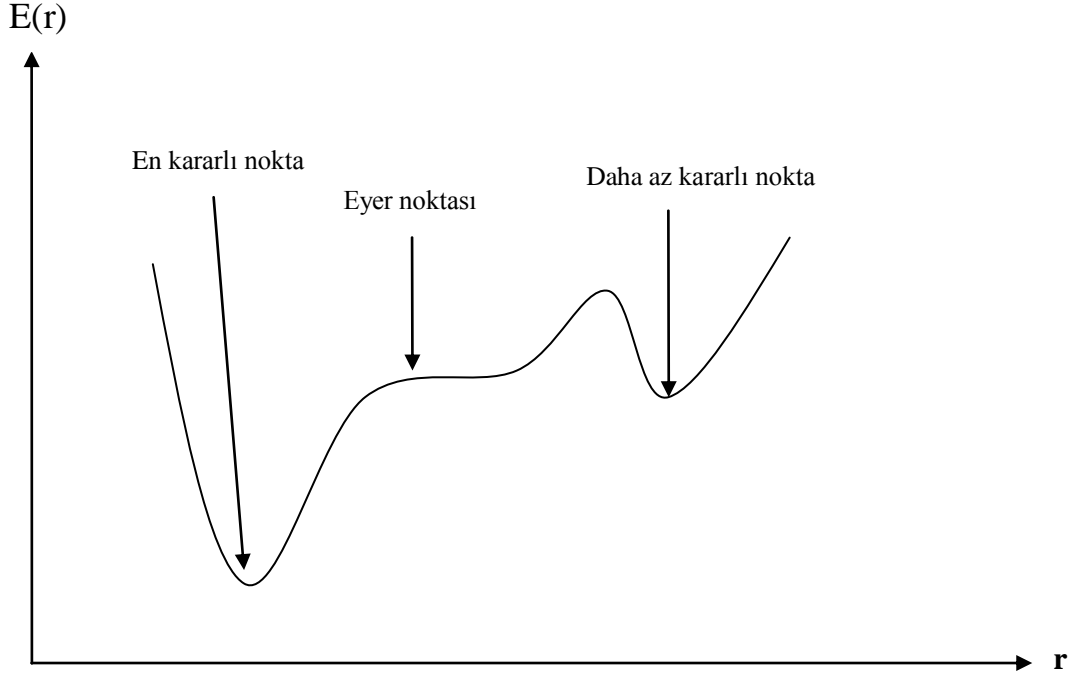
$$\langle g | = g = \left[\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \dots \right] \quad (2.18)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.19)$$

Gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir. Bu geometri molekülün minimum enerji geometrisi olarak tanımlanır.

Bir molekülün potansiyel enerji yüzeyi bir çok maksimum ve minimum bölgeler içerir. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlere karşılık gelir. Bir molekül için bir çok farklı minimumlar bulunabilir. Bu minimumlar molekülün farklı konfigürasyonlarına karşılık gelir. Bu hesaplamalar yapılırken bazen bir sırt bölgesinde bir yönde yerel minimum, diğer yönden bir maksimuma karşılık gelir. Bu tür noktalar eyer noktaları olarak tanımlanır. Bu noktalar iki denge yapısı arasındaki geçişlere karşılık gelir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3.İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genel olarak geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken geçiş yapıları hesaplanabilir. Bu çalışma için sadece minimum optimizasyon geometrisi hesaplanmıştır. Geometrik optimizasyon, tanımlanan giriş geometrisindeki moleküler yapı ile başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşarak devam eder. Dolaştığı noktalardaki enerji ve gradyenti hesap ederek hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verilir. Minimumlarında ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi gradyenti sıfır olduğu bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü g 'nin sıfır olduğu noktalara “kararlı noktalar” denilir. Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmaları genellikle Hessian matrisi kullanılarak kuvvet sabitleri ve bir noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar. Böylece bir sonraki aşamanın belirlenmesini sağlar. Bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasındaki fark ihmal edilebilir derecede ise optimizasyon tamamlanmış olur^{30,41,42}.

3. MATERYAL METOT

Bu tez çalışmasında:

Bu çalışmada, Alüminyum atomunun Vanadyum katkılanmış atom topaklarının giriş dosyaları Coalescence-Kick (CK) yazılımı kullanılarak tanımlandı. Belirlenen giriş dosyaları Gaussian 09 paket programına girdi olarak tanımlandı. Hesaplamalarda DFT/B3LYP metodu kullanıldı. B3LYP metodu CEP-121G temel seti kullanılarak yapıldı.

Moleküllerin geometrik optimizasyonları, her bir hesaplama modelinde de hiçbir sınırlama yapılmadan hesaplanmıştır. Yapılan optimizasyonlar sonucu topakların denge durumundaki optimize enerji, yapısal ve elektronik özellikler elde edildi.

$$1 \text{ a.u.} = 627,51530 \text{ kcal/mol}$$

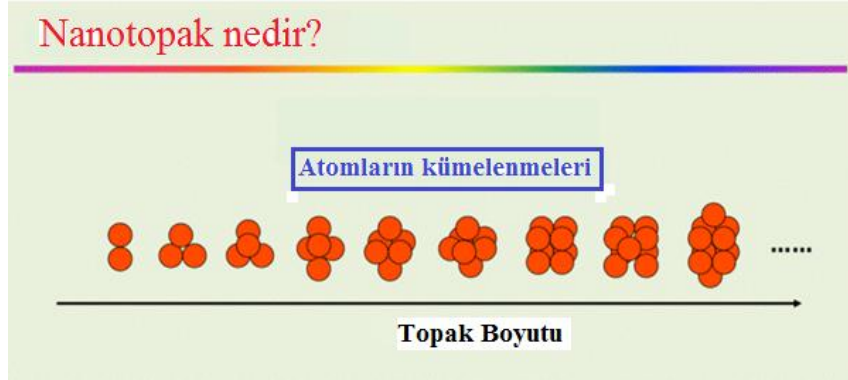
B3LYP/cc-pVDZ hesaplama modelinde de; moleküllerin elektronik enerjileri, en yüksek dolu molekül orbital enerjileri (HOMO), en düşük boş molekül orbital enerjileri (LUMO) belirlendi. Hesaplamalar sonucunda; Elde edilen verilerden HOMO-LUMO enerji farkı (ΔE)

$$\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. ATOM TOPAKLARI

“Topak” sözlük anlamı “aynı tür ya da farklı türden nesnelerin bir araya gelmesi ya da birlikte büyümesi” olarak tanımlanmaktadır⁴³. Atom topakları (nano topak) onlarca ya da yüzlerce atomun bir araya gelmesi ile meydana gelen bir parçacıktır. Bu parçacıklar ortalama 1 ile 10 nanometre boyutlarında bir yapıdır. Nano topaklar izole edilmiş tek bir mikroskobik atom veya molekül ile makroskobik ölçekte maddenin katı hali arasında bir geçiş durumu olarak göz önüne alınabilir. Maddenin izole edilmiş haldeki atom veya molekül temel alınarak, topakların boyutlarına göre maddenin bulk halinin elektronik ve yapısal birçok özelliği belirlenebilir. Bunun yanında, maddenin bu hali hem bulk durumundan hem de moleküler durumdakinden çok farklı özelliklere sahip olabilmektedir.



Şekil 4.1 Basit bir atom topağının oluşum durumu

Nano topaklar hem temel bilimlerde hem de teknolojiye uygulama açısından bakıldığında son yıllarda aşırı bir ilgi çekmiştir. Nano topakların Kimya, Biyoloji, Mühendislik ve Medikal alanlarda çok yoğun uygulamaları vardır. Bu çalışma, Altın, Alüminyum ve Bor tabanlı nano topakları üzerine yapılacaktır. Aşağıdaki kısımlarda öncelikle, Altın nano topaklar ve uygulamaları anlatılacaktır.

Atom topakları ve nano yapılı malzemeler, bulk malzemelerde bulunmayan yeni özellikler gösterir. Malzemelerin boyutları küçüldüğünde, bulk materyallerin özellikleri kritik bir değere ulaşıncaya kadar düzenli olarak değişmektedir. Özellikler bu boyutlar altında, düzensiz şekilde farklılaşır. Ayrıca atom topakları ile nano yapılar birleştirilerek uygun özellikleriyle yeni malzemeler oluşturulur. Meydana gelen bu malzemelerin özelliği ile yeni bir teknoloji olan nanoteknoloji de ilerleme sağlayacağı şaşırtıcı olmayacaktır⁴⁴⁻⁴⁹. Moleküler ve atomik topaklarla ilgili kaynaklarda son yirmi yılda hızlı bir büyüme görülmüştür^{50,51,52}.

Topaklar katalizör, yüzey bilimi, yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde birçok soru içeren disiplinler arası bir alandır. Altmış karbon atomundan oluşan elmas ve grafitden sonra topaklardaki araştırmaların dışında yeni bulunan karbonun üçüncü şeklinin keşfi gösterilebilir. Bu C₆₀ topağı, jeodezik kubbenin mimarı Buckminster Fuller'den sonra Buckminsterfullerene olarak isimlendirildi. "Buckyball" lakaplı, herbiri bir futbol topunun altmış köşesini işgal etmesiyle altmış karbon atom topağının kimyasal olarak bağlanmasıdır.⁵³ Gaz-fazında düzlemsel karbon molekülleri⁵⁴⁻⁵⁶ üzerine en son çalışmalar, düzlemsel altın yapılar⁵⁷⁻⁵⁹, düzlemsel bor topakları,^{60,61} tüm-metalik aromatik moleküller,^{62,63} Au₂₀,⁶⁴ B₂₀,⁶⁵ Au₄Si,⁶⁶ gibi daha büyük band aralıklı topaklar ve halojen benzeri sihirli topak Al₁₃⁶⁷, topak biliminin halen çok aktif ve heyecan verici bir alanı olarak gözükmektedir.

Büyük topaklar ile yapılan çalışılmalarda heterojen kataliz, atmosferik kimya ve molekül ile yoğun madde çalışmaları yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalar ile istenilen ve beklenen bazı olguları anlamamızda gerekli bir ilerleme sağlamıştır. Ayrıca küçük topaklarda ise iç moleküler kuvvetler, hidrojen bağı, kimyasal dinamikler, yeni nano-optik ve manyetik malzemelerin çalışılmasında önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Topak çalışmaları ışık teknolojileri, fiziksel soğurma, kimyasal soğurma, reaktivite, biyosensörler ve nano-malzemeler gibi fonksiyonel malzeme tabanlı nano yapıların anlaşılmasında giderek yeni olanaklar sunmaktadır. Yüzey çalışmaları için; atom topakları yüzeyler için model olarak kullanılırsa, topak çalışmaları bulk'un yüzeyi hakkında yeni bakış açısı sağlayabilir. Bilindiği gibi,

detaylıca yüzey elektronik yapı bilgisi fonksiyonel malzemelerin kimyasal soğurma ve katalitik özelliklerinin anlaşılmasında önemlidir. Yüzey çalışmaları, yüzeydeki kusurların varlığıyla oluşturulan bulk'da bulunmayan elektronik hallerin tespitine yoğunlaşmaktadır. Bir topak yüksek bir yüzey-hacim oranına sahiptir ve topağın kimyası aslında onun yüzeyinde oluşur. Yüzey bilimi, aynı zamanda kimya ve fiziğin en önemli ve en az anlaşılan alanlarından biridir.

İkinci olarak, topaklar yeni şekillerde kimyasal reaksiyonlar gösterirler. Topakların hayatımızdaki uygulamalarından biri de, petrol rafineri merkezlerin de, kirlilik kontrolün de ve ilaçların sentezinde endüstriyel katalizör olarak kullanılır. Bir katalizörün etkinliği, yüzeye tutunabilmesi için yeterince güçlü bir reaktif çekme yeteneğine, yüzeyden bırakması için ise yeterince zayıf olan son ürünleri tutmasına bağlıdır. Topaklar ayrıca aktif katalitik çalışma alanları için ideal bir laboratuvar görevi görürler. Çünkü boşalmış bağ kapasitesi onları kolayca çekilen moleküller yapar ve küçük boyutları yüzeye tutunma geometrilerinin sayısıyla sınırlıdır. Bu özellikler sanayi de çok değerlidir, çünkü birçok katalizör etkin bir şekilde katalizörlerin istenilen reaksiyonları hızlandırdığı gibi istenmeyen reaksiyonları da hızlandırır.

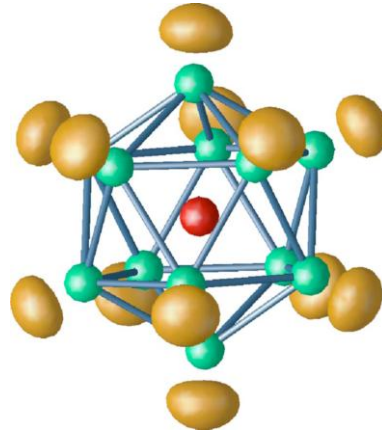
Üçüncü olarak, topaklar yeni özellikleriyle yeni tür malzemelerdir. İstenilen elektronik niteliklere sahip ince film topaklar, mikro elektronik de en ilgi çekici olanlarıdır. Optik hafızada, resim işlemede ve süper iletkenlikte uygulama alanları vardır. Sonuçta bir makine, nötron sistemleri gibi katı-hal elektroniği ve biyolojik sistemler arasında bir bağlantı olarak kullanılacak şekilde tasarlanmış olabilir. Böyle bir bağlantı, kişinin duyu bölgelerinin içine nano bilgisayar çipleri yerleştirilmesiyle engelli bir kişinin beynine bir televizyon kameradan görüntüyü aktarabilir.

4.2. VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM ATOMİK TOPAKLARI

Son zamanlarda atom topakları ile ilgili hem deneysel hem de teorik çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır.⁶⁸⁻⁷⁴ Teknolojinin gelişmesine paralel olarak yeni

deneysel teknikler ortaya çıkmıştır. Bu yeni deneysel tekniklerin kullanımı ile olası tüm malzemelerden topak sentezi mümkündür. Sentezi yapılan bu topakların yapısal, elektronik ve spektroskopik özelliklerini, Hartree-Fock yarı deneysel, LDA ve GGA gibi yöntemler kullanılarak belirlenmesi son derece önemlidir. Yapılan çalışmalarda, bu topakların fiziksel ve kimyasal özellikleri, geometrik ve elektronik yapıları, iyonizasyon potansiyelleri, spektroskopik özellikleri belirlenmektedir. Bu atom topak çalışmaları sayesinde, yeni topak tabanlı nanoteknolojik materyallerin kullanımı, teknolojik gelişmelerde çok önemli ilerlemeler sağlanmıştır⁷⁵.

Küçük Alüminyum tabanlı nano topaklar, Fizik ve Kimya alanında çok önemli katkılar sağlamıştır. Hem saf Alüminyum topakların özellikleri hem de katkılı Alüminyum topaklarının özelliklerinin belirlenmesi için çok sayıda teorik ve deneysel çalışma yapılmıştır⁷⁶. Hem teorik⁷⁷⁻⁸⁰ hem de deneysel⁵⁸⁻⁸⁵ çalışmalarda dikkate değer iyi çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda Al_n ⁸⁶⁻⁹⁰ topakların en kararlı geometrisi, iyonlaşma potansiyelleri ve değişik spektroskopik özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmalara ek olarak, Al_nC ,⁹¹ Al_nSi ,⁸⁴ Al_nP ,⁹² Al_nZn ,⁹³ Al_nCr ,⁹⁸ Al_nMn ,⁹⁸ Al_nFe ,⁹⁸ Al_nCo ⁹⁸ ve Al_nNi ⁹⁸ atom topakları için çalışmalar tamamlanmıştır. Burada n 2'den 23'e kadar tam sayıları karşılamaktadır. Bu topaklar arasında dikkate değer XAl_{12} atom topağıdır. Bu topak icosahedral bağlanma gösteren farklı bir topaktır. XAl_{12} atom topağının resmi aşağıda verilmiştir. Bu topakla ilgili Hidrojen depolama ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmaktadır.⁹⁴⁻⁹⁷



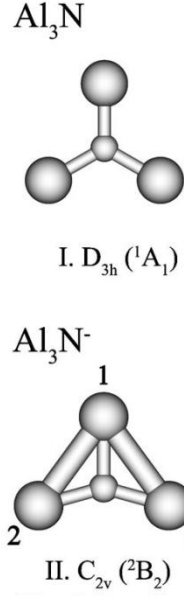
Şekil 4.2 XAl_{12} topağı

Geçiş metalleri d orbitalinde elektron ihtiva ederler. Bu özelliklerinden dolayı geçiş metali manyetik özellik gösterir. Bir ana metal elementi ile geçiş metalin bir araya gelmesi ve aralarında bir bağ yaptığı zaman hem ana metal hem de geçiş metalinin elektronik yapısı yerel manyetik momentin belirlenmesinde önemli rol oynar. Daha önce Erdoğan ve Erkoç tarafından yapılan çalışmada, 7 atomlu Titanyum katkılı Alüminyum atom topaklarının detaylı bir incelenmesi yapılmıştır. Bu yapılan çalışmada Al_n ve $Al_{n-1}Ti$ ($n \leq 7$) atom topaklarının geometrik ve elektronik yapıları belirlenmiş, bunun yanında ortalama bağ enerjileri, ayrışma kanalları ve HOMO-LUMO enerji değerleri belirlenmiştir^{99,100,101,98,102,103}.



Şekil 4.3 Al_2 ve $AlTi$ topakları

Bir yada birden fazla atomlarla saf metal atom topaklarını katkılıyarak yeni kimyasal özellikler oluşturulabilir ve onların fiziksel ve kimyasal özellikleri değişebilir. Katkılanmış atom topaklarında kimyasal bağların etkisinin saflığı nasıl bozduğunu anlamak nano malzemeleri ve nano yapıyı yüzeyleri anlamada bilgi sağlayabilir. Ayrıca nano yapılara dayalı en küçük elektronik cihazların tasarımında kullanılabilecek kuvvetli bir kimyasal bağ modeli geliştirmede önemli bir adım olabilir. Alüminyum, elektronik cihazlarda iletken madde olarak kullanılır ve AlN(Alüminyum Nitrat) önemli bir yarı iletken malzemedir. Önceki birkaç deneysel ve teorik çalışmada küçük Al_nN_m topaklarının detaylı bir çalışması yayınlanmıştır¹⁰⁴⁻¹¹⁴. Özellikle Nayak ve çalışma arkadaşları, Al_3N^- ve Al_4N^{-4} de deneysel ve yoğunluk fonksiyonel çalışmalarının birleşimini bildirmiştir. Son zamanlarda Li ve Wang, 193 nm’de $x=2-22$ aralığına kadar Al_xN^- topağının “Fotoelektron Spektrum”larının kapsamlı bir şekilde incelemişler, saf Al_x^- topağını bunlarla karşılaştırmıştır¹¹³. Saflığı bozan N,Al_xN^- ve Al_xN^- ($x=3-5$) ‘den biriyle katkılanmış üç küçük alüminyum topağında, elektronik yapı ve kimyasal bağlarını ayrıntılı bir şekilde araştırılmıştır.

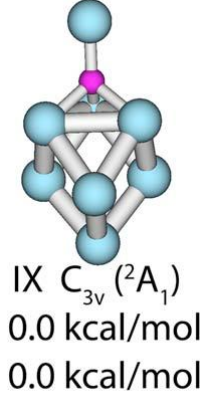


Şekil 4.4 Al_3N ve Al_3N^- topakları

Li ve Wang yapmış oldukları çalışmada; *ab initio* yöntemleri kullanmıştır. Nötr ve üç anyon durumundaki en kararlı izomerleri, elektronik ve geometrik yapılarını açıklamışlardır. Tüm bu topakların taban durumları düzlemsel olarak bulunmuştur. Moleküler orbital ve doğal bağ analizlerini düzlemsel yapılarda kimyasal bağların anlaşılması için belirlemişlerdir. Aynı çalışmada Al_5N^- in düzlemsel olmayan bir izomeri de bulundu. Bu düzlemsel olan taban durum izomerinin enerjisine çok yakındır. Bu durum iki boyutlu yapıdan üç boyutlu yapıya geçişlerin başlangıç durumunu oluşturmaktadır.

Alüminyum Nitrat önemli bir yarı iletken olduğundan küçük Alüminyum Nitrat topakları üzerinde birkaç tane deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. ' Al_xN^- ' ($x=2-22$) nin 193 nm'deki "Fotoelektron Spektrumu" saf Al_x^- iyonlarının spektrumu ile karşılaştırıldı¹¹⁴. Al_xN^- ve Al_{x-1}^- topaklarının arasında spektral olarak benzerlikler tespit edilmiştir. N^{3-} merkezli Nitrojen ve Alüminyum topaklarını oluşturmak için güçlü bir yük transferi olduğu düşünülmüştür^{116,117,118}. Yapılan son deneysel ve teorik araştırmalara göre, birçok küçük nitrojen ve alüminyum topaklarının ' Al_xN^- ' ($x=3-7$) kimyasal bağları ve atomik yapıları açıklanmıştır. Aynı

zamanda $x=3-5$ değerleri için Al_8N^- topaklarının düzlemsel olduğu görülmüştür. Koordinasyon sayısı 6 olan nitrojen atomları ile $x=6$ ve $x=7$ olduğunda küresel en küçük yapının 3 boyutlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.5 Al_8N topağı

Bir diğer çalışmada Al_8N^- topağının geometrik ve elektronik yapısını ve Fotoelektron Spektrometresi incelenmiştir. Ayrıca aynı çalışmada *ab initio* verileri de yorumlanmıştır. Önceki çalışmalarda Al_8N ve Al_8N^- için teorik olarak birkaç farklı yapı önerilmiştir¹¹⁹⁻¹²¹. Fakat deneysel olarak böyle olmadığı görülmüştür. Al_8N^- için hepsi 3 boyutlu olan ve enerjileri birbirine çok yakın olan birkaç yakın izomerleri bulunmuştur. Al_8N^- 'in farklı deneysel koşullarda “Fotoelektron Spektromu” sonuçları elde edilmiştir. Aynı zamanda yakın izomerlerinin varlığının kabulü deneye büyük katkı sağlamıştır. Al_8N^- in yakın izomerlerindeki nitrojen atomlarının koordinat numaraları 4 ile 6 arasında çeşitlilik göstermiştir.

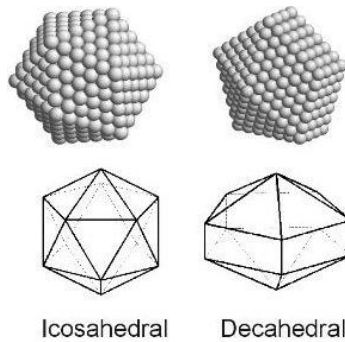
3 boyutlu Al_6N^- ve Al_7N^- topaklarının aksine nitrojenin ortada yer aldığı $[Al_6N]^{3-}$ octahedral yapısı Al_8N^- in en düşük 2 enerji seviyesinde görülememiştir.

Alüminyum geçiş metal alaşımlarının bazılarında kristalimsi formlarına rastlanmıştır¹²². İcosahedral $M@Al_{12}$ ' in kristalimsi yapıları bulunmuştur, (M=W, Mn, Cr, Mo, Tc ve Re) dir. Bu icosahedral yapılar önemli kararlı yapılarıdır. Gaz fazındaki Al_{13}^- ün, icosahedral topaklarının yüksek geometri yapıları ve kapalı elektronik kabukları olduğu bilinmektedir¹⁰⁰⁻¹²⁹. Saf olmayan atomlar dışında katkı

alüminyum topaklarının, elektronik ve kimyasal özelliklerinin kusursuz ve onarılabilen topakları üretebilmek için ek bir serbestlik derecesi sağlamıştır¹³⁰⁻¹⁵⁵.

Periyodik tablodaki elementler arasında en yüksek elektron ilgisine (EA) sahip Klor atomudur. Klor atomunun elektron ilgisi 3.61eV, yapılan çalışmalarda Al_{13} topağının elektron ilgisi 3,57 eV^{125,151} olarak belirlenmiştir¹⁵⁶. Li ve Wang¹⁵¹ "Fotoelektron Spektroskopu(PES)" kullanarak $Al_{12}X$ (X=C,Ge,Sn,Pb) topaklarının ilgili özelliklerini belirlemişlerdir. Bu çalışmada $X@Al_{12}$ atom topaklarının I_h simetrisinde oldukları belirlenmiştir. Özellikle bu çalışmada $Al_{12}C^-$ topağının farklı yapısal özellikleri belirlenmiştir.

Khanna ve arkadaşları¹⁵⁷ tarafından MAl_{12} , 13 atomlu katkılanmış Al topaklarının teorik çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada, Cu ve K katkılı (M=Cu, K, n=11-14) Al topaklarını incelemişlerdir. Cu katkılı Al topağının K katkılı Al topağından daha geniş iyonlaşma potansiyeli gösterdiği saptanmıştır. Çünkü bakır katkılı topaklar Alüminyum gruplarının merkezine yerleşmişken K katkılı topaklar Alüminyum gruplarının dışında kaldığı gözlenmiştir. Alkali metal topakları dışında Alüminyum topakları daha kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Örneğin iyonlaşma potansiyelinin deneysel ölçümleri, elektron ilgisi, "Fotoelektron Spektrumu", polarizebilite ve ayrışma enerjileri incelenmiştir.¹⁵⁸⁻¹⁶² Bu çalışmalardan çıkarılan genel sonuç, icosahedrallerin topak boyutları artırılarak enerjisi daha yüksek octahedral izomerlerin oluştuğu görülmüştür. Ayrıca Al_N (N=12-23) topaklarının¹⁶³ simülasyonlarında (N=18-23) boyut aralığındaki icosahedral, decahedral ve octahedral izomerler arasında karşılaştırmalar da önemli olmaktadır.



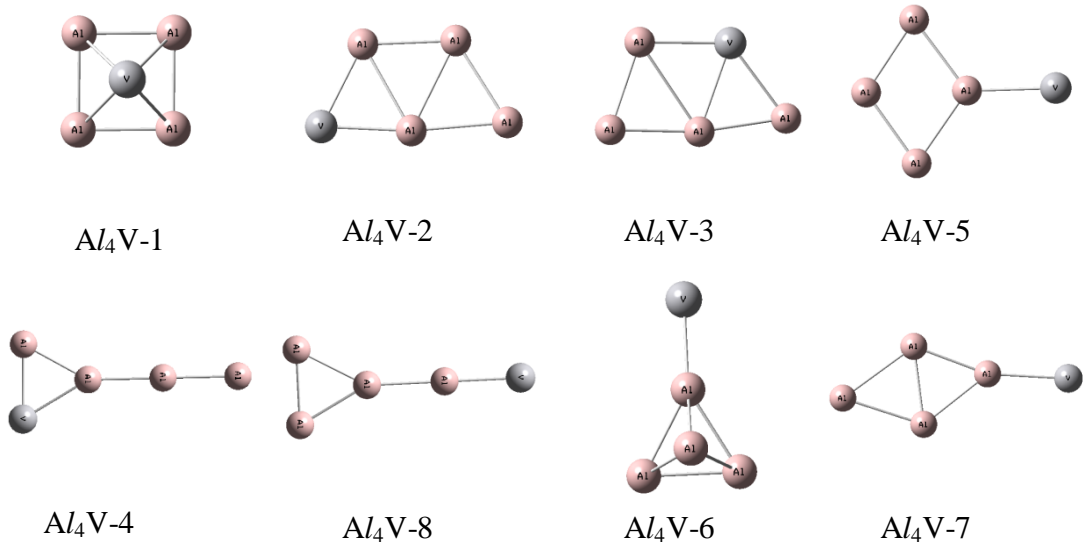
Şekil 4.6 Icosahedral, decahedral izomerleri

4.3. VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM NÖTR ATOM TOPAKLARI

4.3.1. Al_4V Nötr Atom Topakları

Tablo 4.1 Al_4V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

	2S+1	Optimize enerji (a.u)	Görelî enerji (eV)
Al_4V-1	Doublet	-79.23496743	0.000
Al_4V-2	Doublet	-79.21888518	10.09
Al_4V-3	Doublet	-79.21386703	13.24
Al_4V-4	Doublet	-79.18729197	29.91
Al_4V-5	Doublet	-79.17356641	38.53
Al_4V-6	Doublet	-79.16709497	42.59
Al_4V-7	Doublet	-79.16399842	44.53
Al_4V-8	Doublet	-79.15648752	49.24

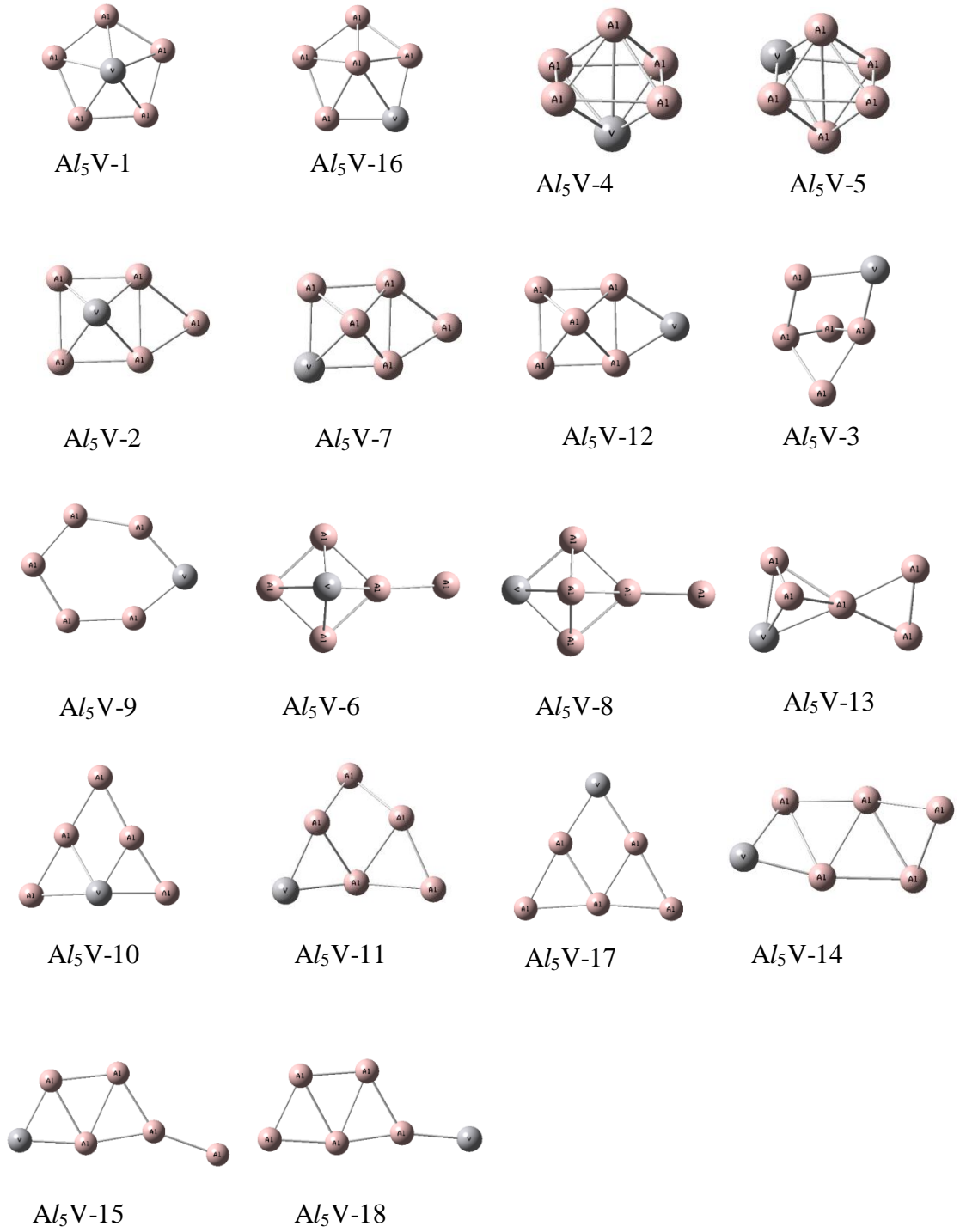


Şekil 4.7 Al_4V nötr atom topakları

4.3.2. Al_5V Nötr Atom Topakları

Tablo 4.2 Al_5V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

	2S+1	Optimize enerji (a.u.)	Görelî enerji (eV)
Al_5V-1	Singlet	-81.22625642	0.000
Al_5V-2	Singlet	-81.22363215	1.647
Al_5V-3	Singlet	-81.22267364	2.248
Al_5V-4	Singlet	-81.22254888	2.327
Al_5V-5	Singlet	-81.21955789	4.203
Al_5V-6	Singlet	-81.21738400	5.568
Al_5V-7	Singlet	-81.21650268	6.121
Al_5V-8	Singlet	-81.21159808	9.198
Al_5V-9	Singlet	-81.21053301	9.867
Al_5V-10	Singlet	-81.21034595	9.984
Al_5V-11	Singlet	-81.20839064	11.21
Al_5V-12	Singlet	-81.20678427	12.21
Al_5V-13	Singlet	-81.20178706	15.35
Al_5V-14	Singlet	-81.19918974	16.98
Al_5V-15	Singlet	-81.19280075	20.99
Al_5V-16	Singlet	-81.18986432	22.83
Al_5V-17	Singlet	-81.18583213	25.36
Al_5V-18	Singlet	-81.17078956	34.80



Şekil 4.8 Al_5V nötr atom topları

4.3.3. Al₆V Nötr Atom Topakları

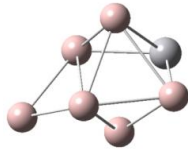
Tablo 4.3 Al₆V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

	2S+1	Optimize enerji (a.u)	Görelî enerji (eV)
Al ₆ V-1	Doublet	-83.25281133	0.000
Al ₆ V-2	Doublet	-83.25145868	0.849
Al ₆ V-3	Doublet	-83.24552853	4.570
Al ₆ V-4	Doublet	-83.24467808	5.104
Al ₆ V-5	Doublet	-83.24089086	7.480
Al ₆ V-6	Doublet	-83.24069576	7.603
Al ₆ V-7	Doublet	-83.23911097	8.597
Al ₆ V-8	Doublet	-83.23794295	9.330
Al ₆ V-9	Doublet	-83.23779344	9.424
Al ₆ V-10	Doublet	-83.23722701	9.779
Al ₆ V-11	Doublet	-83.23673713	10.08
Al ₆ V-12	Doublet	-83.23578956	10.68
Al ₆ V-13	Doublet	-83.23330268	12.24
Al ₆ V-14	Doublet	-83.22650950	16.50
Al ₆ V-15	Doublet	-83.22579226	16.95
Al ₆ V-16	Doublet	-83.22396480	18.10
Al ₆ V-17	Doublet	-83.22356083	18.35
Al ₆ V-18	Doublet	-83.22328579	18.52
Al ₆ V-19	Doublet	-83.22138577	19.72
Al ₆ V-20	Doublet	-83.22111036	19.89
Al ₆ V-21	Doublet	-83.21549639	23.41
Al ₆ V-22	Doublet	-83.21405876	24.31
Al ₆ V-23	Doublet	-83.21071276	26.41

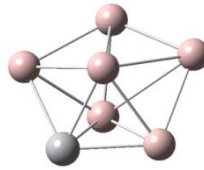
Tablo 4.3 (devam) Al_6V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

Al_6V -24	Doublet	-83.21004263	26.83
Al_6V -25	Doublet	-83.19732899	34.81
Al_6V -26	Doublet	-83.18408386	43.12
Al_6V -27	Doublet	-83.17899433	46.32
Al_6V -28	Doublet	-83.17788375	47.01
Al_6V -29	Doublet	-83.07344682	112.5

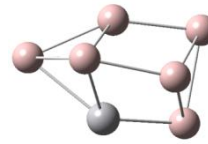
Al  V 



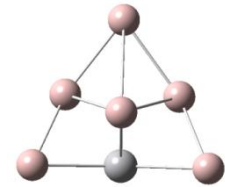
Al_6V -1



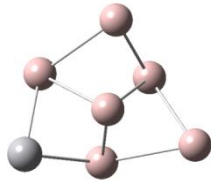
Al_6V -2



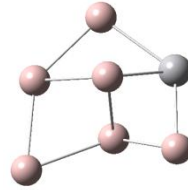
Al_6V -3



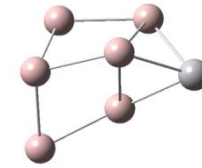
Al_6V -4



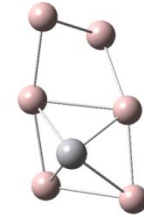
Al_6V -5



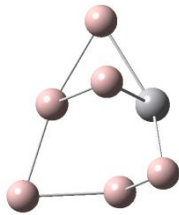
Al_6V -7



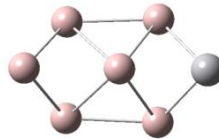
Al_6V -12



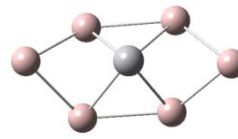
Al_6V -8



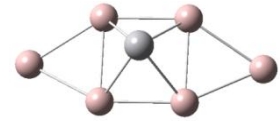
Al_6V -6



Al_6V -10

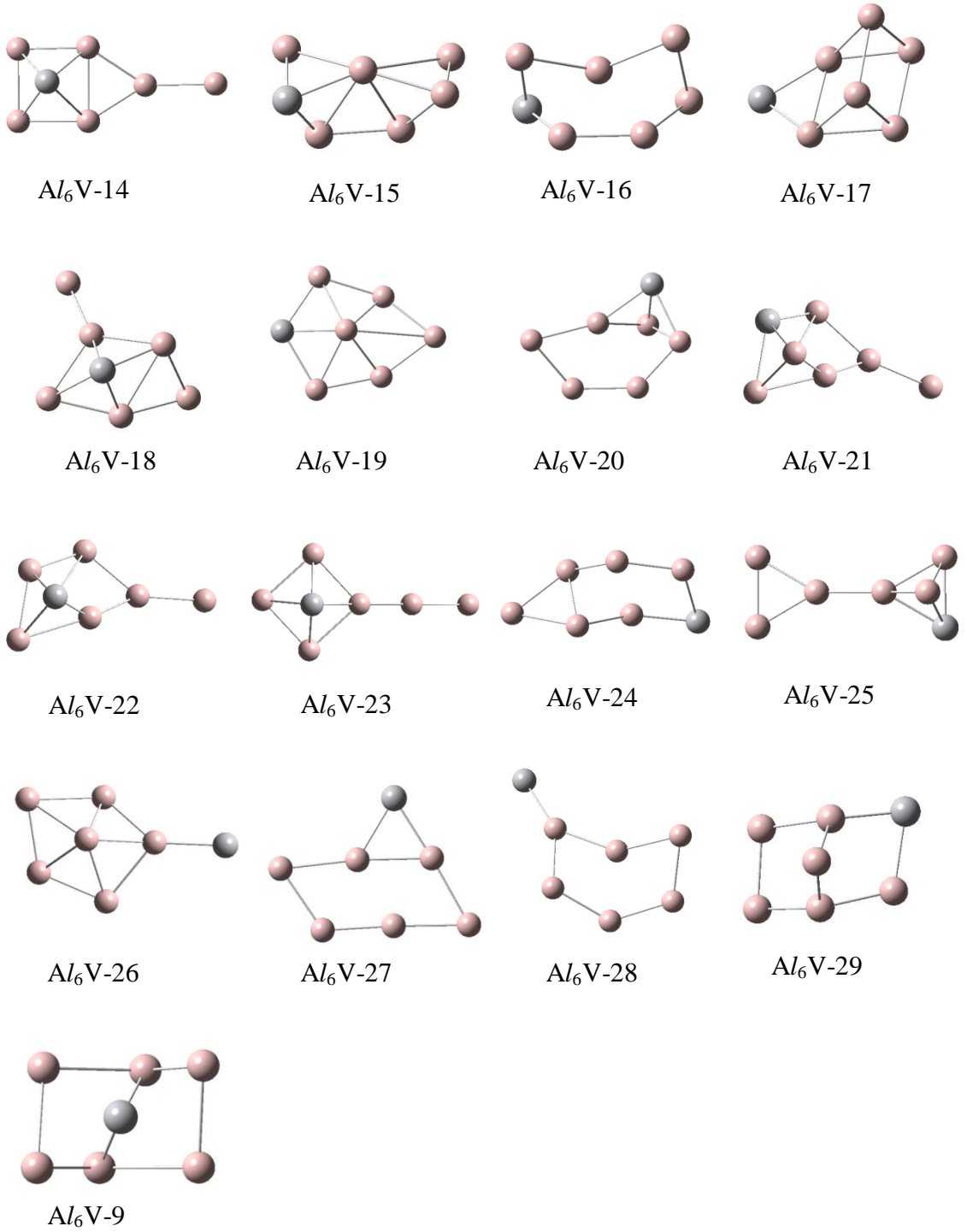


Al_6V -11



Al_6V -13

Şekil 4.9 Al_6V nötr atom topakları



Şekil 4.9 (devam) Al_6V nötr atom topakları

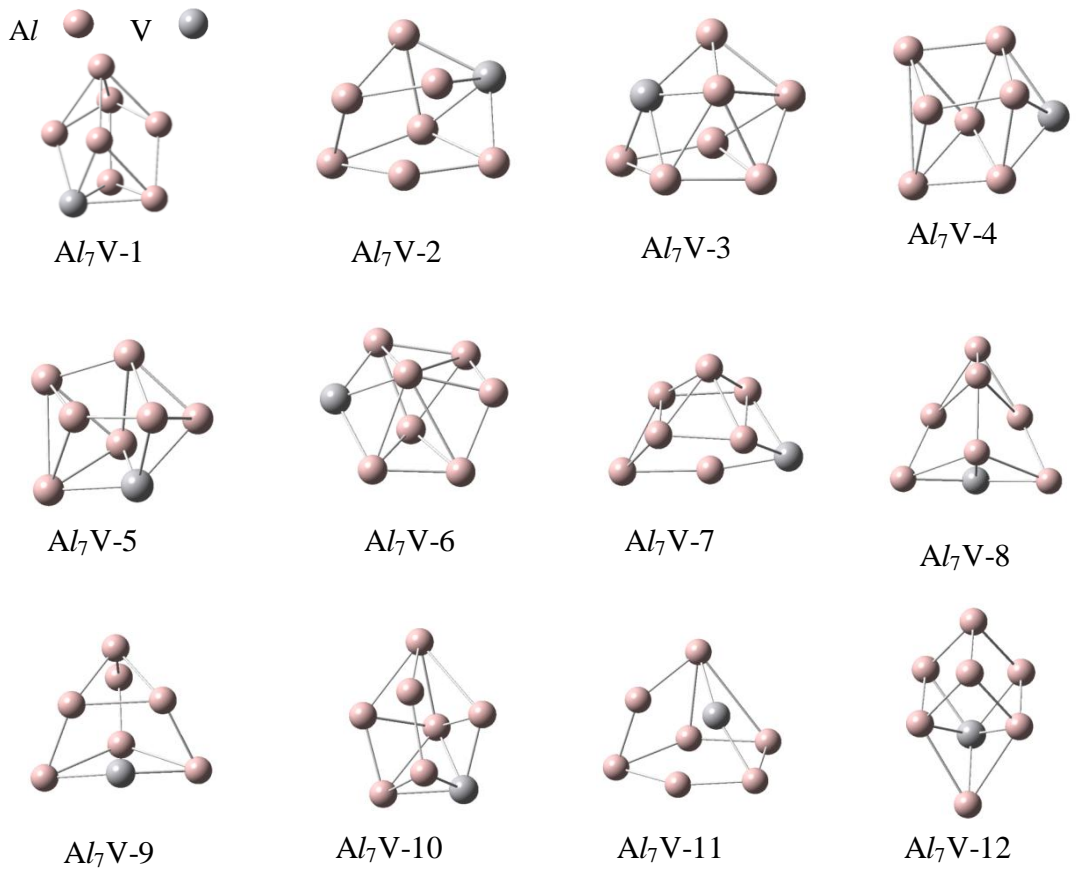
4.3.4. Al₇V Nötr Atom Topakları

Tablo 4.4 Al₇V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

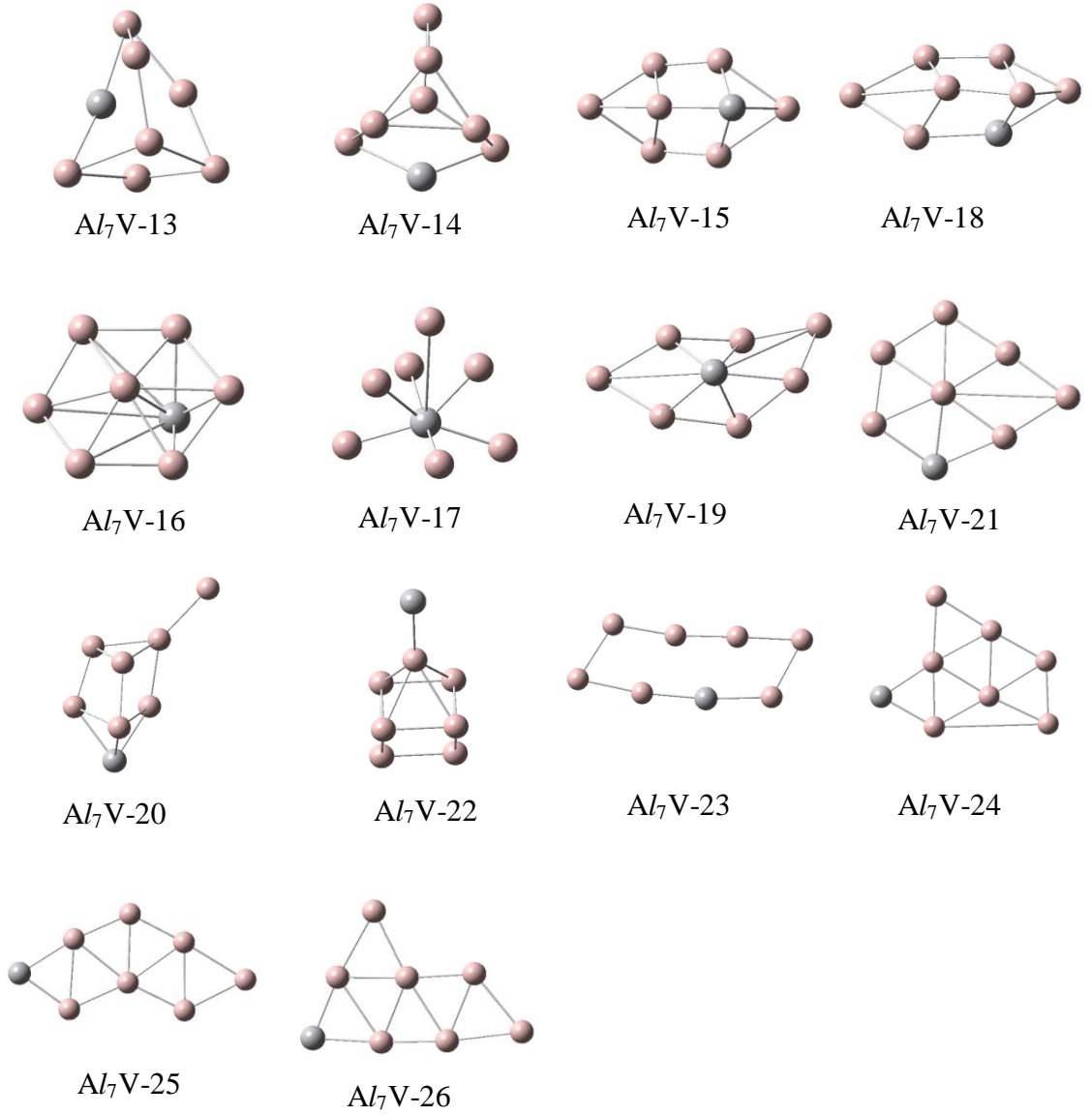
	2S+1	Optimize Enerji (a.u)	Görelî Enerji (eV)
Al ₇ V-1	Singlet	-85.25958010	0.000
Al ₇ V-2	Singlet	-85.25953883	0.026
Al ₇ V-3	Singlet	-85.25668330	1.818
Al ₇ V-4	Singlet	-85.25188104	4.831
Al ₇ V-5	Singlet	-85.25162738	4.990
Al ₇ V-6	Singlet	-85.25120112	5.258
Al ₇ V-7	Singlet	-85.24738688	7.651
Al ₇ V-8	Singlet	-85.24683544	7.997
Al ₇ V-9	Singlet	-85.24623075	8.377
Al ₇ V-10	Singlet	-85.24531921	8.949
Al ₇ V-11	Singlet	-85.24455346	9.429
Al ₇ V-12	Singlet	-85.24383893	9.878
Al ₇ V-13	Singlet	-85.24308249	10.35
Al ₇ V-14	Singlet	-85.24306168	10.36
Al ₇ V-15	Singlet	-85.24077537	11.80
Al ₇ V-16	Singlet	-85.24062102	11.89
Al ₇ V-17	Singlet	-85.23542249	15.15
Al ₇ V-18	Singlet	-85.23165643	17.52
Al ₇ V-19	Singlet	-85.22628529	20.89
Al ₇ V-20	Singlet	-85.22535850	21.47
Al ₇ V-21	Singlet	-85.21682134	26.83
Al ₇ V-22	Singlet	-85.20828931	32.18
Al ₇ V-23	Singlet	-85.20471866	34.42

Tablo 4.4 (devam) Al_7V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

Al_7V-24	Singlet	-85.20340344	35.25
Al_7V-25	Singlet	-85.18960647	43.90
Al_7V-26	Singlet	-85.18305886	48.01



Şekil 4.10 Al_7V nötr atom topakları



Şekil 4.10 (devam) Al_7V nötr atom topları

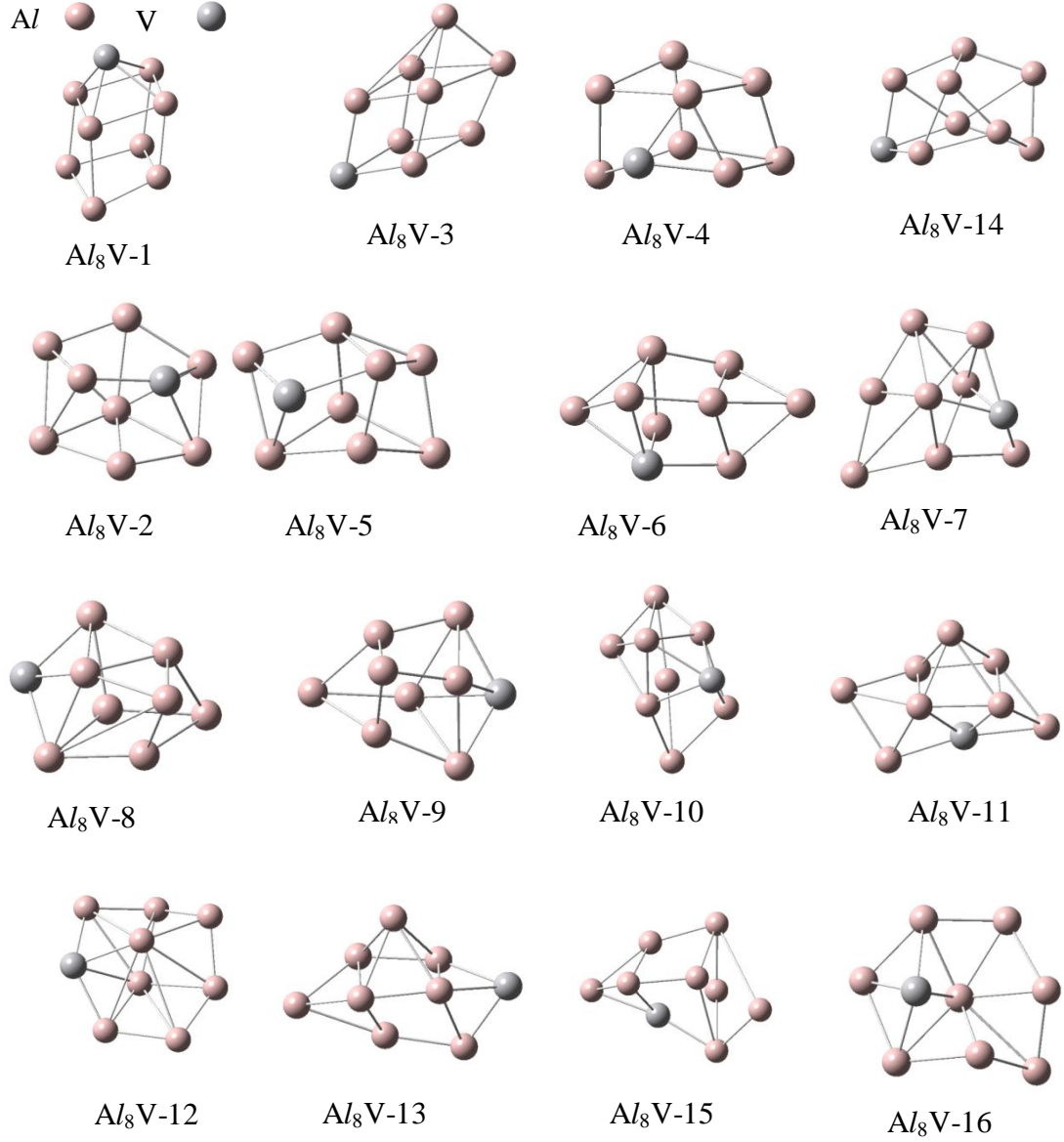
4.3.5. Al₈V Nötr Atom Topakları

Tablo 4.5 Al₈V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

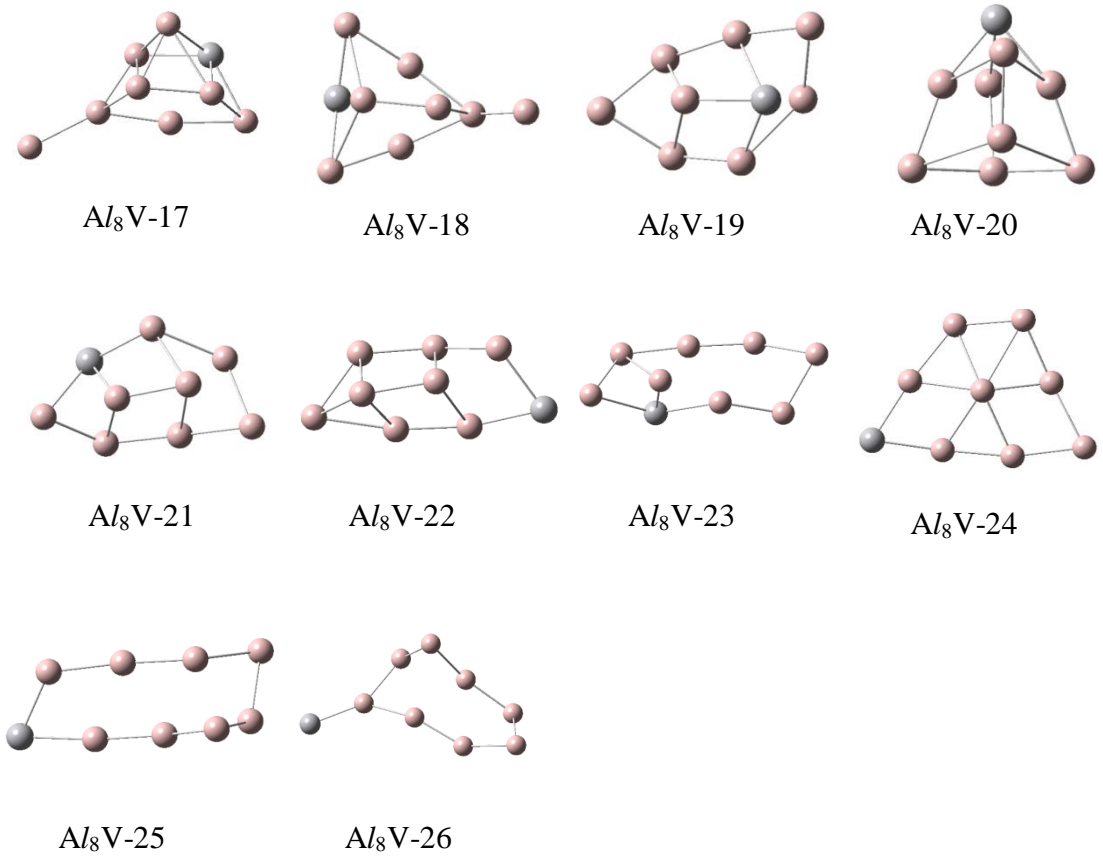
	2S+1	Optimize enerji (a.u.)	Görelî Enerji (eV)
Al ₈ V-1	Doublet	-87.27929570	0.000
Al ₈ V-2	Doublet	-87.27058264	5.468
Al ₈ V-3	Doublet	-87.26723133	7.570
Al ₈ V-4	Doublet	-87.26657270	7.984
Al ₈ V-5	Doublet	-87.26653517	8.007
Al ₈ V-6	Doublet	-87.26385273	9.691
Al ₈ V-7	Doublet	-87.26100231	11.47
Al ₈ V-8	Doublet	-87.26058737	11.74
Al ₈ V-9	Doublet	-87.25993483	12.14
Al ₈ V-10	Doublet	-87.25867768	12.93
Al ₈ V-11	Doublet	-87.25807117	13.31
Al ₈ V-12	Doublet	-87.25679683	14.11
Al ₈ V-13	Doublet	-87.25659106	14.24
Al ₈ V-14	Doublet	-87.25576584	14.76
Al ₈ V-15	Doublet	-87.25440904	15.61
Al ₈ V-16	Doublet	-87.25341172	16.24
Al ₈ V-17	Doublet	-87.25277723	16.64
Al ₈ V-18	Doublet	-87.25261895	16.74
Al ₈ V-19	Doublet	-87.25190745	17.18
Al ₈ V-20	Doublet	-87.25063018	17.98
Al ₈ V-21	Doublet	-87.24111251	23.96
Al ₈ V-22	Doublet	-87.23404191	28.39
Al ₈ V-23	Doublet	-87.23143601	30.03
Al ₈ V-24	Doublet	-87.22789150	32.25

Tablo 4.5 (devam) Al_8V nötr atom topaklarının hesaplama verileri

Al_8V-25	Doublet	-87.21700739	39.08
Al_8V-26	Doublet	-87.15006168	81.09



Şekil 4.10 Al_8V nötr atom topakları



Şekil 4.11 (devam) Al₈V nötr atom topakları

4.4. VANADYUM KATKILI ALÜMİNYUM İYON ATOM TOPAKLARI

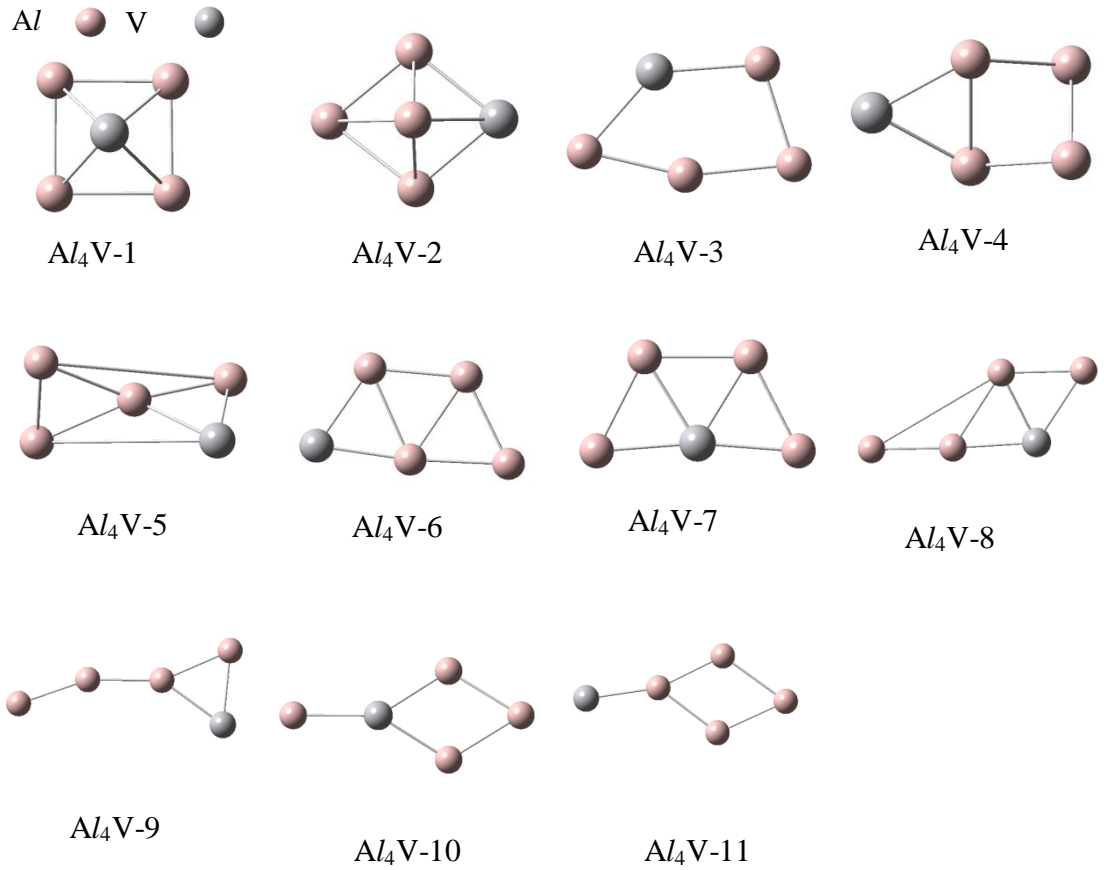
4.4.1. Al₄V İyon Atom Topakları

Tablo 4.6 Al₄V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

	2S+1	Optimize Enerji (a.u.)	Görelî Enerji (eV)
Al ₄ V-1	Singlet	-79.29421694	0.000
Al ₄ V-2	Singlet	-79.27368351	12.88
Al ₄ V-3	Singlet	-79.27004989	15.16

Tablo 4.6 (devam) Al_4V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

Al_4V-4	Singlet	-79.26718624	16.96
Al_4V-5	Singlet	-79.26040007	21.22
Al_4V-6	Singlet	-79.25622881	23.83
Al_4V-7	Singlet	-79.25456839	24.88
Al_4V-8	Singlet	-79.25400938	25.23
Al_4V-9	Singlet	-79.24982318	27.85
Al_4V-10	Singlet	-79.24479403	31.01
Al_4V-11	Singlet	-79.22119367	45.82

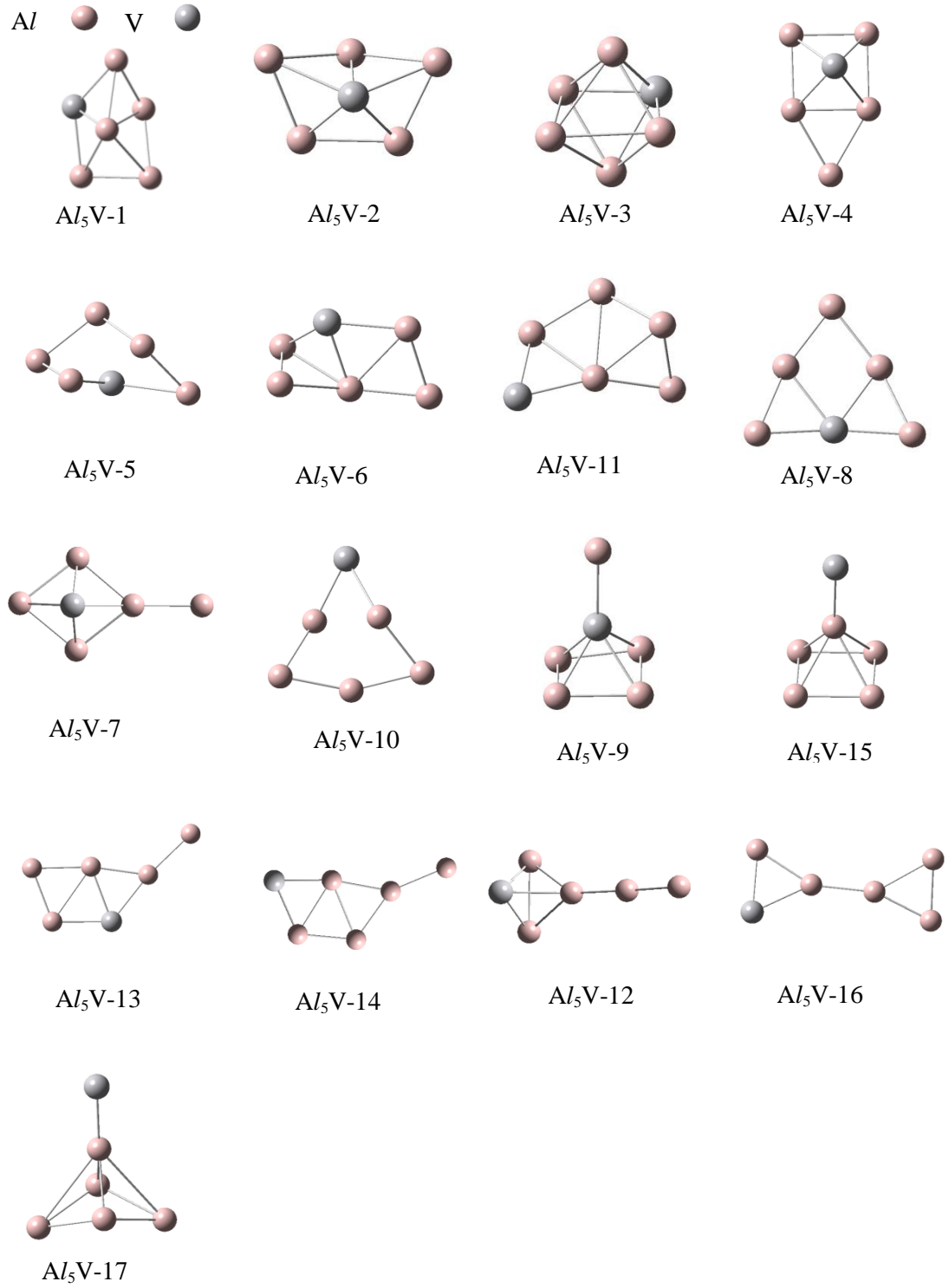


Şekil 4.11 Al_4V iyon atom topakları

4.4.2. Al₅V İyon Atom Topakları

Tablo 4.7 Al₅V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

	2S+1	Optimize Enerji (a.u.)	Görelî Enerji (eV)
Al ₅ V-1	Doublet	-81.30827007	0.000
Al ₅ V-2	Doublet	-81.30718389	0.682
Al ₅ V-3	Doublet	-81.30664158	1.022
Al ₅ V-4	Doublet	-81.30547242	1.756
Al ₅ V-5	Doublet	-81.30335729	3.083
Al ₅ V-6	Doublet	-81.30009354	5.131
Al ₅ V-7	Doublet	-81.29843009	6.175
Al ₅ V-8	Doublet	-81.29093187	10.88
Al ₅ V-9	Doublet	-81.28447292	14.93
Al ₅ V-10	Doublet	-81.28098760	17.12
Al ₅ V-11	Doublet	-81.28084005	17.21
Al ₅ V-12	Doublet	-81.27484951	20.97
Al ₅ V-13	Doublet	-81.27063186	23.61
Al ₅ V-14	Doublet	-81.26912376	24.56
Al ₅ V-15	Doublet	-81.26159310	29.29
Al ₅ V-16	Doublet	-81.25638876	32.55
Al ₅ V-17	Doublet	-81.24854881	37.47



Şekil 4.13 Al_5V iyon atom topakları

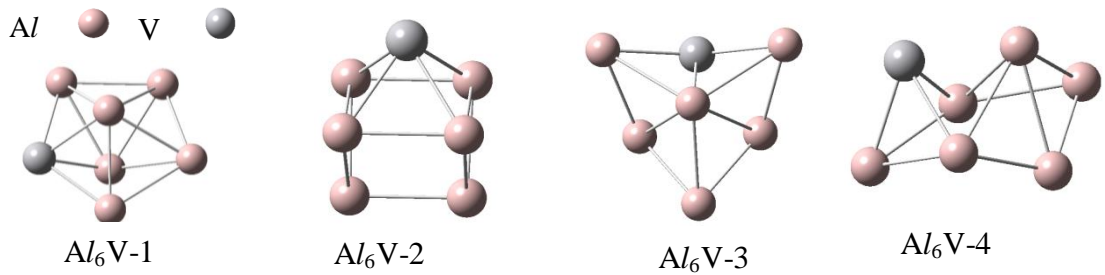
4.4.3. Al₆V İyon Atom Topakları

Tablo 4.8 Al₆V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

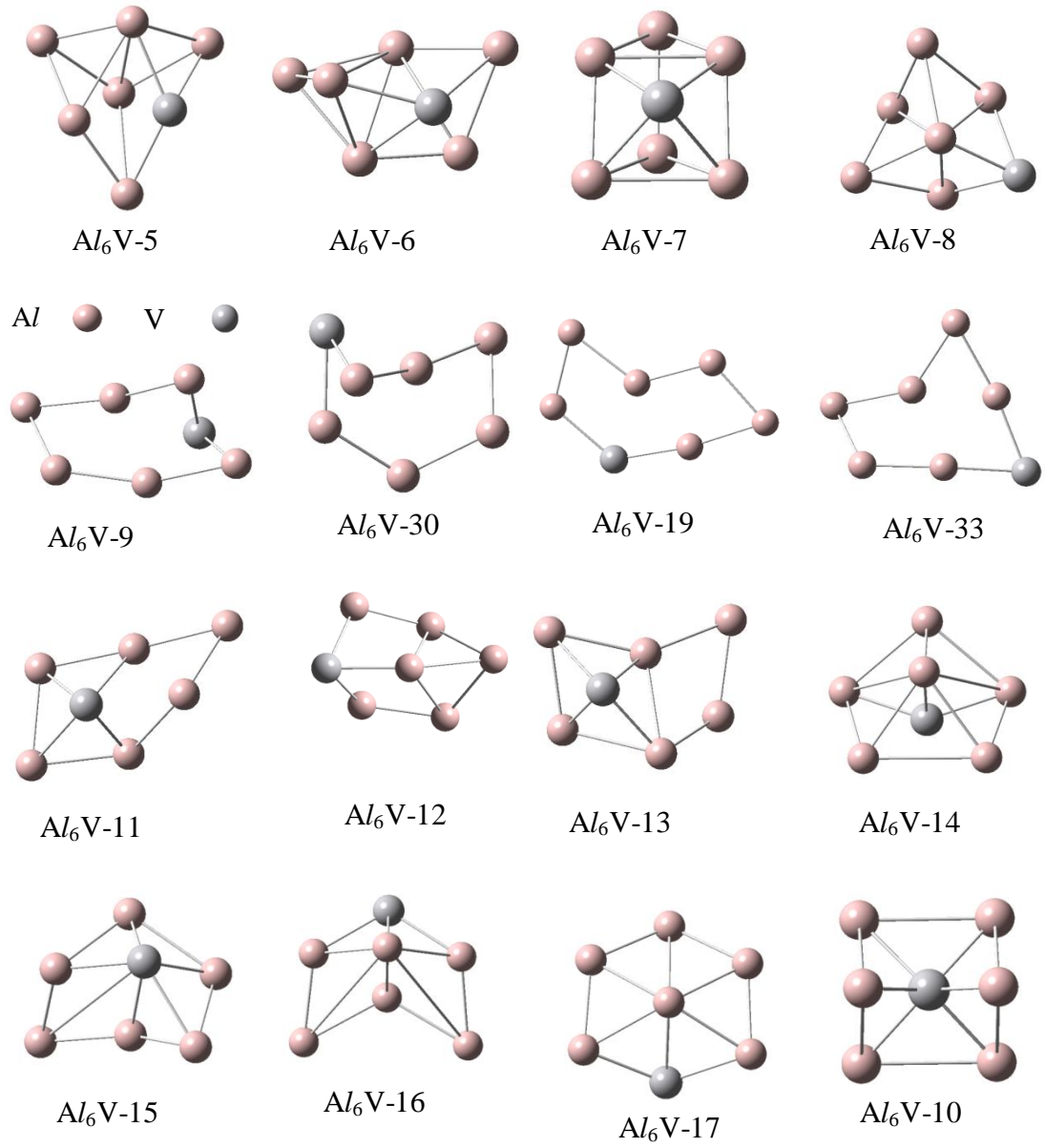
	2S+1	Optimize Enerji (a.u.)	Görelî Enerji (eV)
Al ₆ V-1	Singlet	-83.32419850	0.000
Al ₆ V-2	Singlet	-83.31718737	4.400
Al ₆ V-3	Singlet	-83.31523624	5.624
Al ₆ V-4	Singlet	-83.31473620	5.938
Al ₆ V-5	Singlet	-83.31425254	6.241
Al ₆ V-6	Singlet	-83.31412906	6.319
Al ₆ V-7	Singlet	-83.31406544	6.359
Al ₆ V-8	Singlet	-83.30886554	9.622
Al ₆ V-9	Singlet	-83.30845443	9.880
Al ₆ V-10	Singlet	-83.30688537	10.86
Al ₆ V-11	Singlet	-83.30608946	11.36
Al ₆ V-12	Singlet	-83.30581385	11.53
Al ₆ V-13	Singlet	-83.30303203	13.28
Al ₆ V-14	Singlet	-83.30295810	13.32
Al ₆ V-15	Singlet	-83.30050758	14.86
Al ₆ V-16	Singlet	-83.29973197	15.35
Al ₆ V-17	Singlet	-83.29099982	20.83
Al ₆ V-18	Singlet	-83.28898726	22.09
Al ₆ V-19	Singlet	-83.28829142	22.53
Al ₆ V-20	Singlet	-83.28815776	22.61
Al ₆ V-21	Singlet	-83.28672020	23.51
Al ₆ V-22	Singlet	-83.28528962	24.41
Al ₆ V-23	Singlet	-83.28440697	24.97
Al ₆ V-24	Singlet	-83.28248241	26.17

Tablo 4.8 (devam) Al_6V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

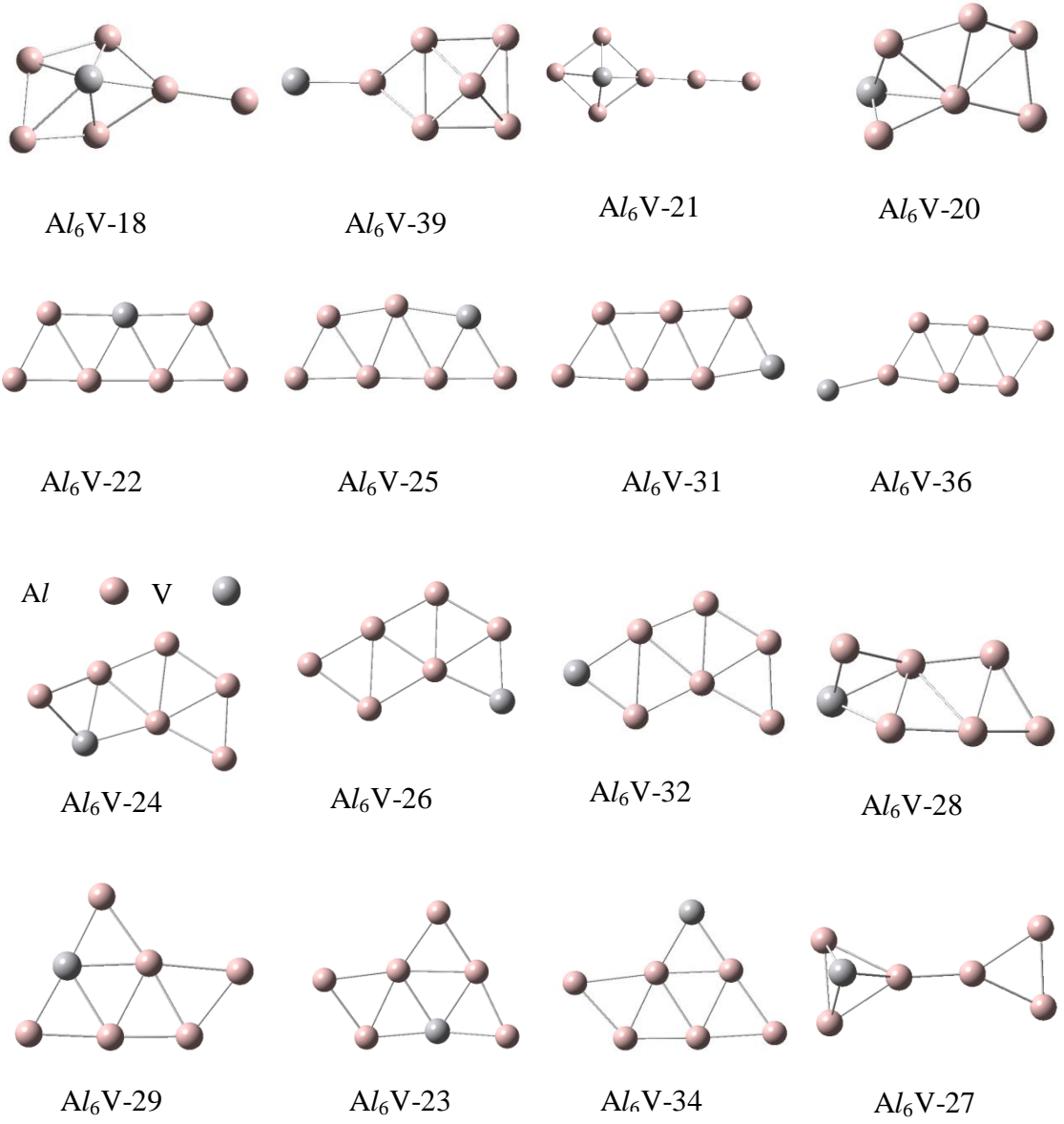
Al_6V -25	Singlet	-83.28147023	26.81
Al_6V -26	Singlet	-83.27642414	29.97
Al_6V -27	Singlet	-83.27409482	31.44
Al_6V -28	Singlet	-83.27366416	31.71
Al_6V -29	Singlet	-83.27344421	31.84
Al_6V -30	Singlet	-83.27205906	32.71
Al_6V -31	Singlet	-83.26514795	37.05
Al_6V -32	Singlet	-83.26286639	38.48
Al_6V -33	Singlet	-83.25947054	40.61
Al_6V -34	Singlet	-83.25806652	41.49
Al_6V -35	Singlet	-83.24917814	47.07
Al_6V -36	Singlet	-83.24327846	50.77
Al_6V -37	Singlet	-83.24309670	50.89
Al_6V -38	Singlet	-83.24142399	51.94
Al_6V -39	Singlet	-83.23791535	54.14
Al_6V -40	Singlet	-83.23019219	58.99
Al_6V -41	Singlet	-83.20356615	75.69



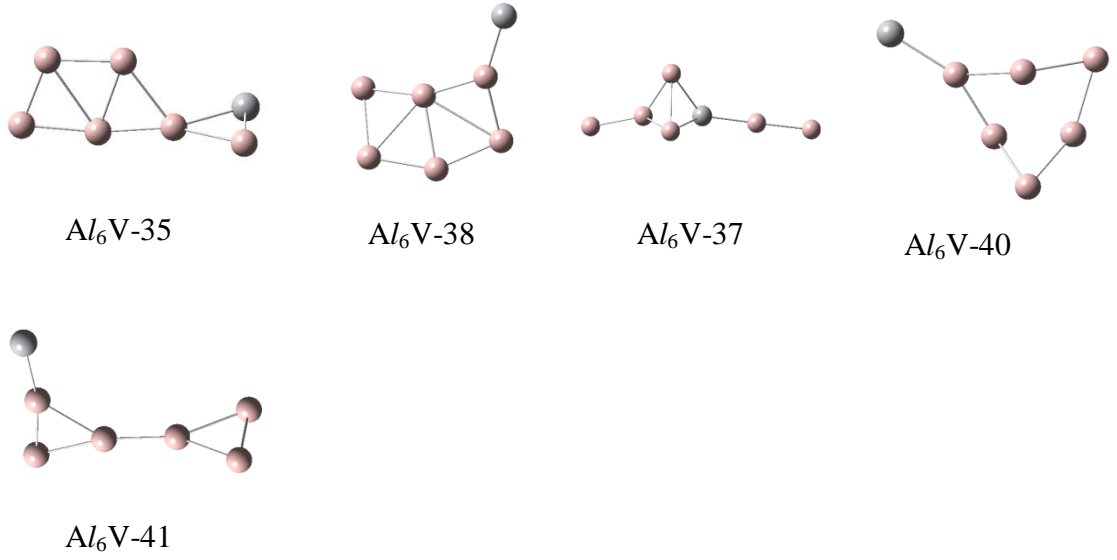
Şekil 4.14 Al_6V iyon atom topakları



Şekil 4.14 (devam 1) Al_6V iyon atom topları



Şekil 4.14 (devam 2) Al_6V iyon atom topları



Şekil 4.14 (devam 3) Al_6V iyon atom topakları

4.4.4. Al_7V İyon Atom Topakları

Tablo 4.9 Al_7V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

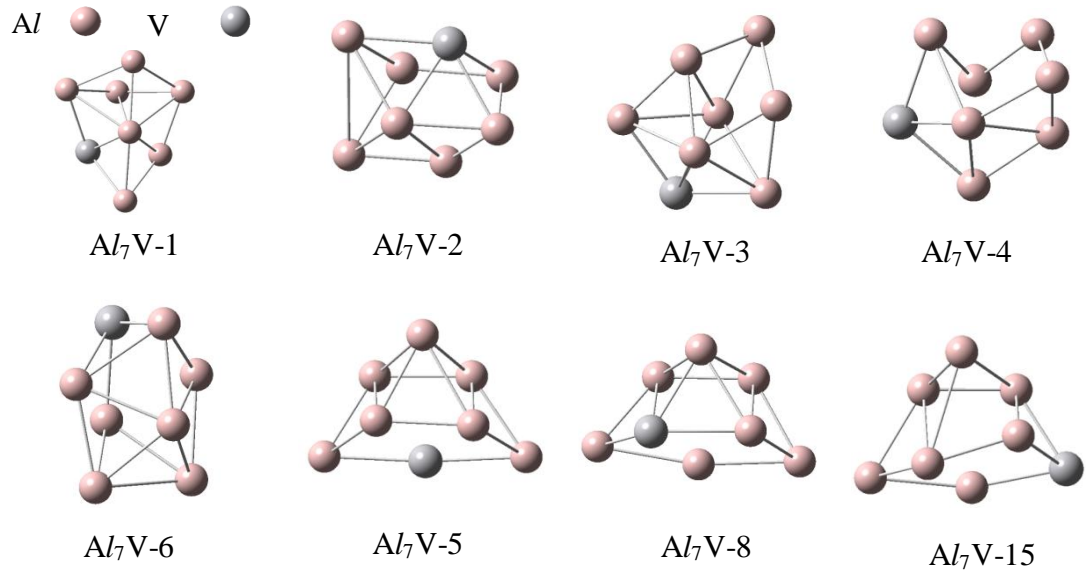
	2S+1	Optimize Enerji (a.u.)	Görelî Enerji (eV)
Al_7V-1	Doublet	-85.34384892	0.000
Al_7V-2	Doublet	-85.34264307	0.757
Al_7V-3	Doublet	-85.34245377	0.875
Al_7V-4	Doublet	-85.34070928	1.970
Al_7V-5	Doublet	-85.34014358	2.325
Al_7V-6	Doublet	-85.34001015	2.409
Al_7V-7	Doublet	-85.33742045	4.034
Al_7V-8	Doublet	-85.33732501	4.094
Al_7V-9	Doublet	-85.33690867	4.355

Tablo 4.9 (devam 1) Al_7V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

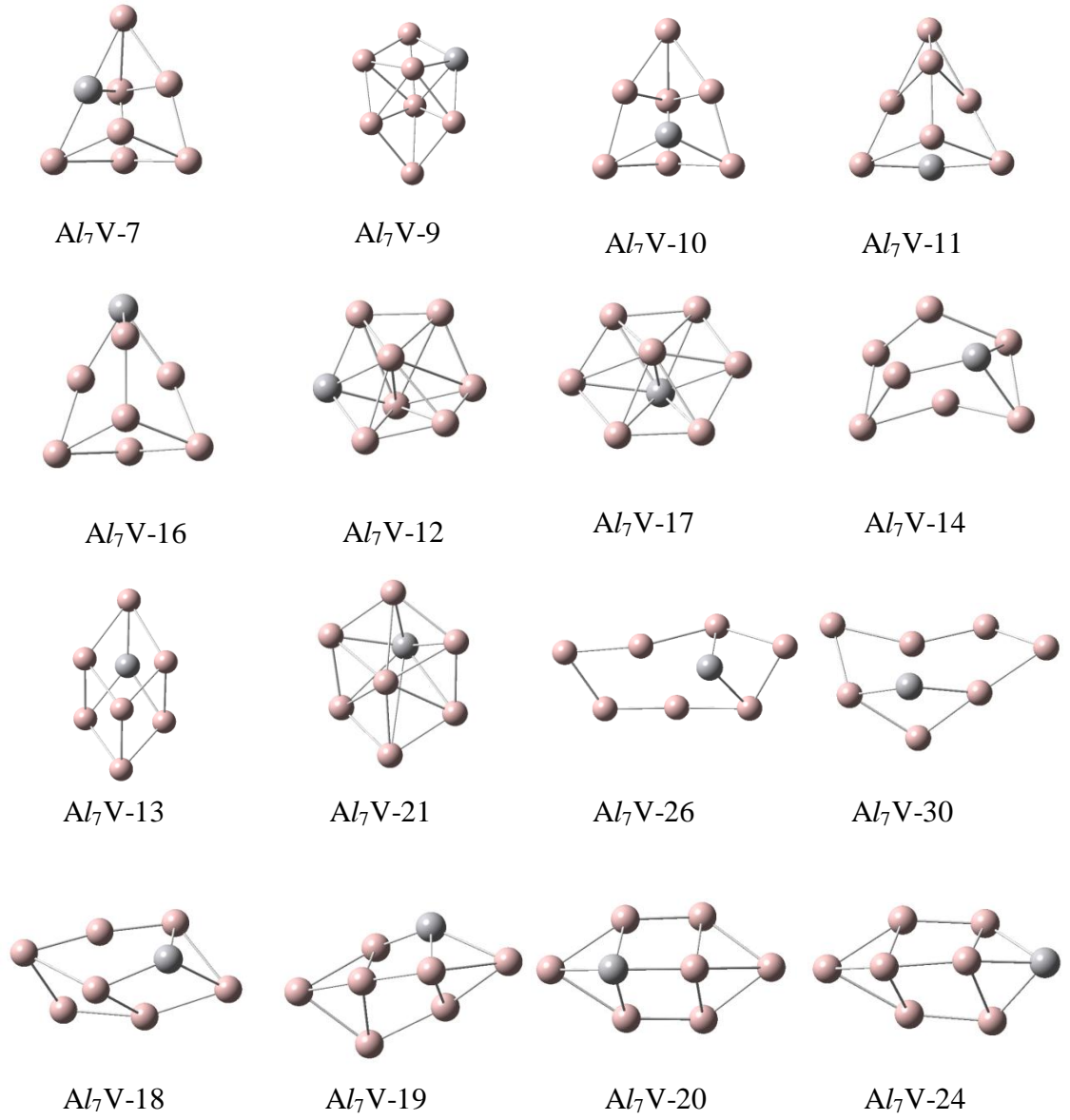
Al_7V-10	Doublet	-85.33588686	4.996
Al_7V-11	Doublet	-85.33548999	5.245
Al_7V-12	Doublet	-85.33496647	5.574
Al_7V-13	Doublet	-85.33459998	5.804
Al_7V-14	Doublet	-85.33131156	7.867
Al_7V-15	Doublet	-85.33035789	8.466
Al_7V-16	Doublet	-85.32942907	9.049
Al_7V-17	Doublet	-85.32750965	10.25
Al_7V-18	Doublet	-85.32745626	10.28
Al_7V-19	Doublet	-85.32738730	10.33
Al_7V-20	Doublet	-85.32595913	11.22
Al_7V-21	Doublet	-85.32565386	11.41
Al_7V-22	Doublet	-85.32438746	12.21
Al_7V-23	Doublet	-85.32046439	14.67
Al_7V-24	Doublet	-85.31876586	15.74
Al_7V-25	Doublet	-85.31733705	16.63
Al_7V-26	Doublet	-85.31556603	17.74
Al_7V-27	Doublet	-85.31376571	18.87
Al_7V-28	Doublet	-85.31219762	19.86
Al_7V-29	Doublet	-85.31134303	20.39
Al_7V-30	Doublet	-85.30962446	21.47
Al_7V-31	Doublet	-85.30791762	22.54
Al_7V-32	Doublet	-85.30541689	24.11
Al_7V-33	Doublet	-85.30489960	24.44
Al_7V-34	Doublet	-85.30351139	25.31
Al_7V-35	Doublet	-85.30299692	25.63
Al_7V-36	Doublet	-85.29757392	29.03
Al_7V-37	Doublet	-85.29643308	29.75

Tablo 4.9 (devam 2) Al_7V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

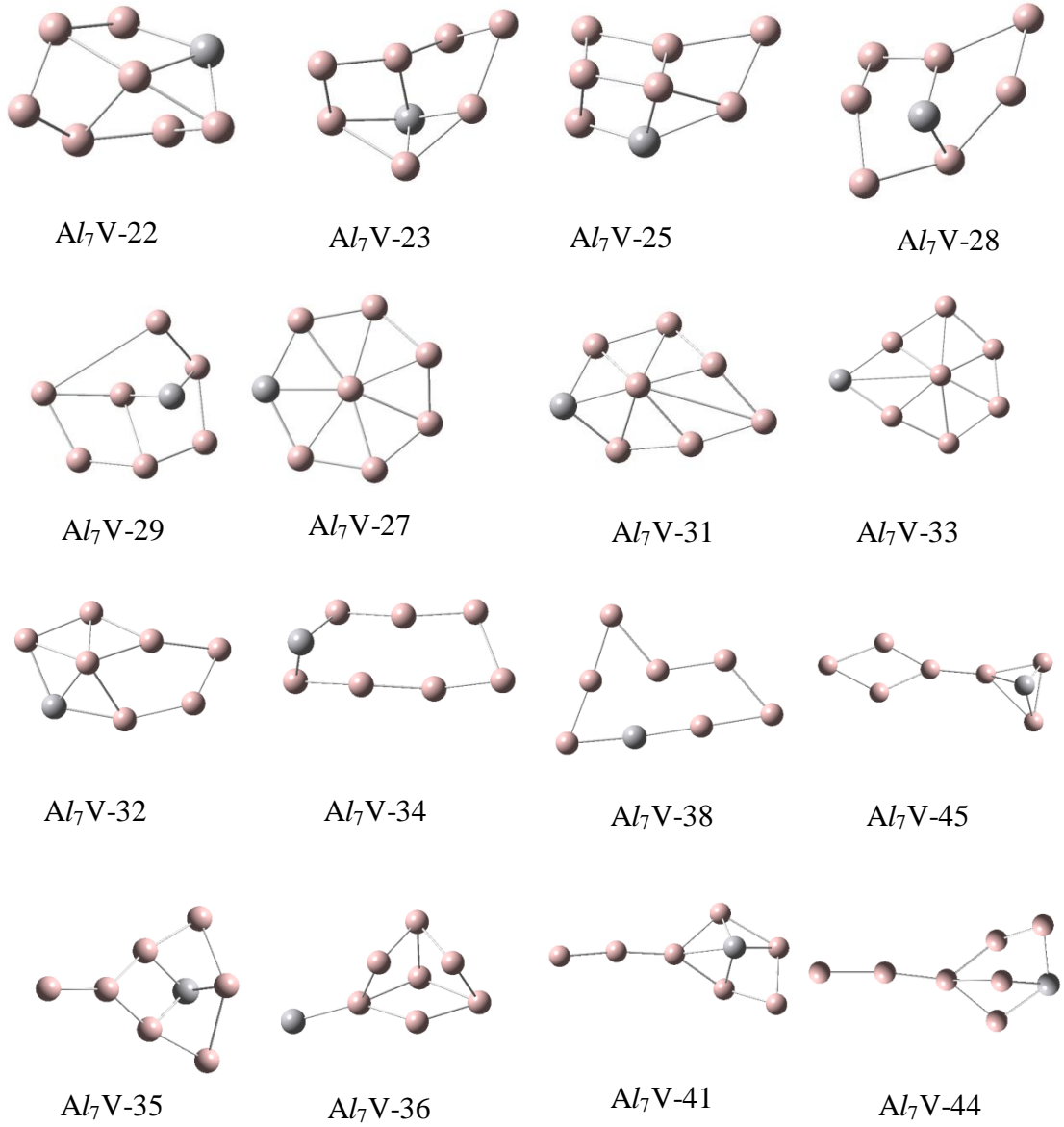
Al_7V -38	Doublet	-85.29469684	30.84
Al_7V -39	Doublet	-85.29313263	31.82
Al_7V -40	Doublet	-85.28970089	33.97
Al_7V -41	Doublet	-85.28733726	35.46
Al_7V -42	Doublet	-85.28573201	36.46
Al_7V -43	Doublet	-85.28370871	37.73
Al_7V -44	Doublet	-85.28344597	37.90
Al_7V -45	Doublet	-85.27544835	42.92
Al_7V -46	Doublet	-85.26947840	46.66



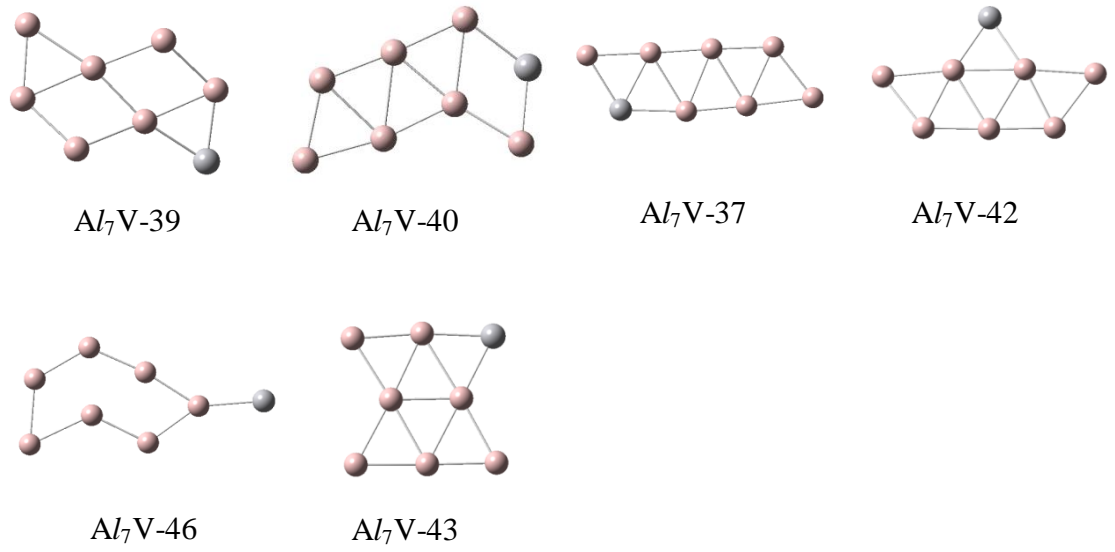
Şekil 4.15 Al_7V iyon atom topakları



Şekil 4.15 (devam 1) Al_7V iyon atom topları



Şekil 4.15 (devam 2) Al_7V iyon atom topları



Şekil 4.15 (devam 3) Al_7V iyon atom topakları

4.4.5. Al_8V İyon Atom Topakları

Tablo 4.10 Al_8V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

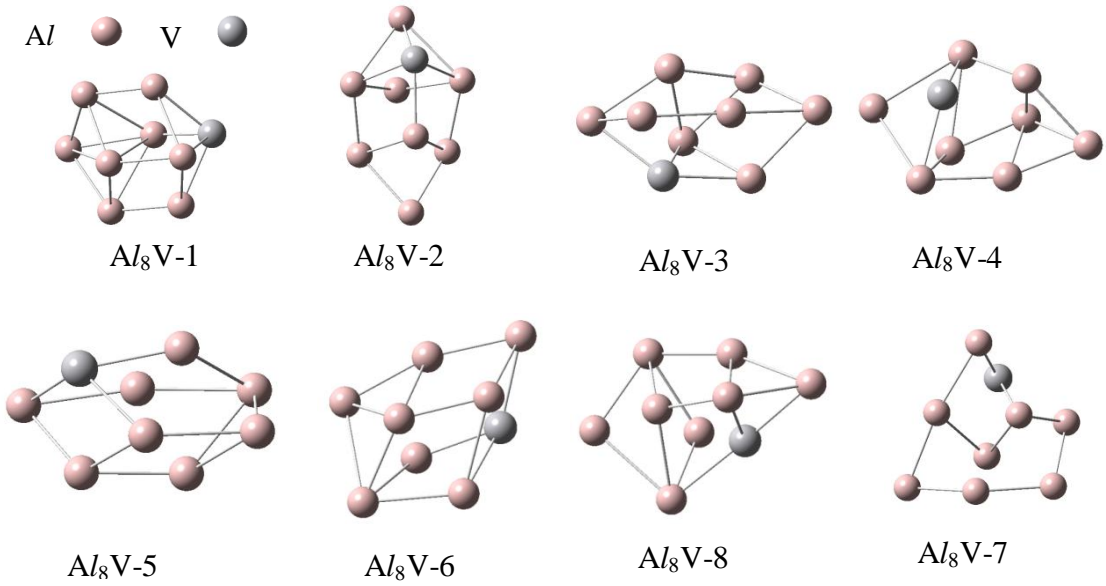
	2S+1	Optimize Enerji (a.u.)	Görelî Enerji (eV)
Al_8V-1	Singlet	-87.34861459	0.000
Al_8V-2	Singlet	-87.34761660	0.626
Al_8V-3	Singlet	-87.34397439	2.912
Al_8V-4	Singlet	-87.34388579	2.967
Al_8V-5	Singlet	-87.34356874	3.166
Al_8V-6	Singlet	-87.34294654	3.557
Al_8V-7	Singlet	-87.34218515	4.035
Al_8V-8	Singlet	-87.34087456	4.857
Al_8V-9	Singlet	-87.34073612	4.944

Tablo 4.10 (devam 1) Al_8V iyon atom topaklarının hesaplama verileri

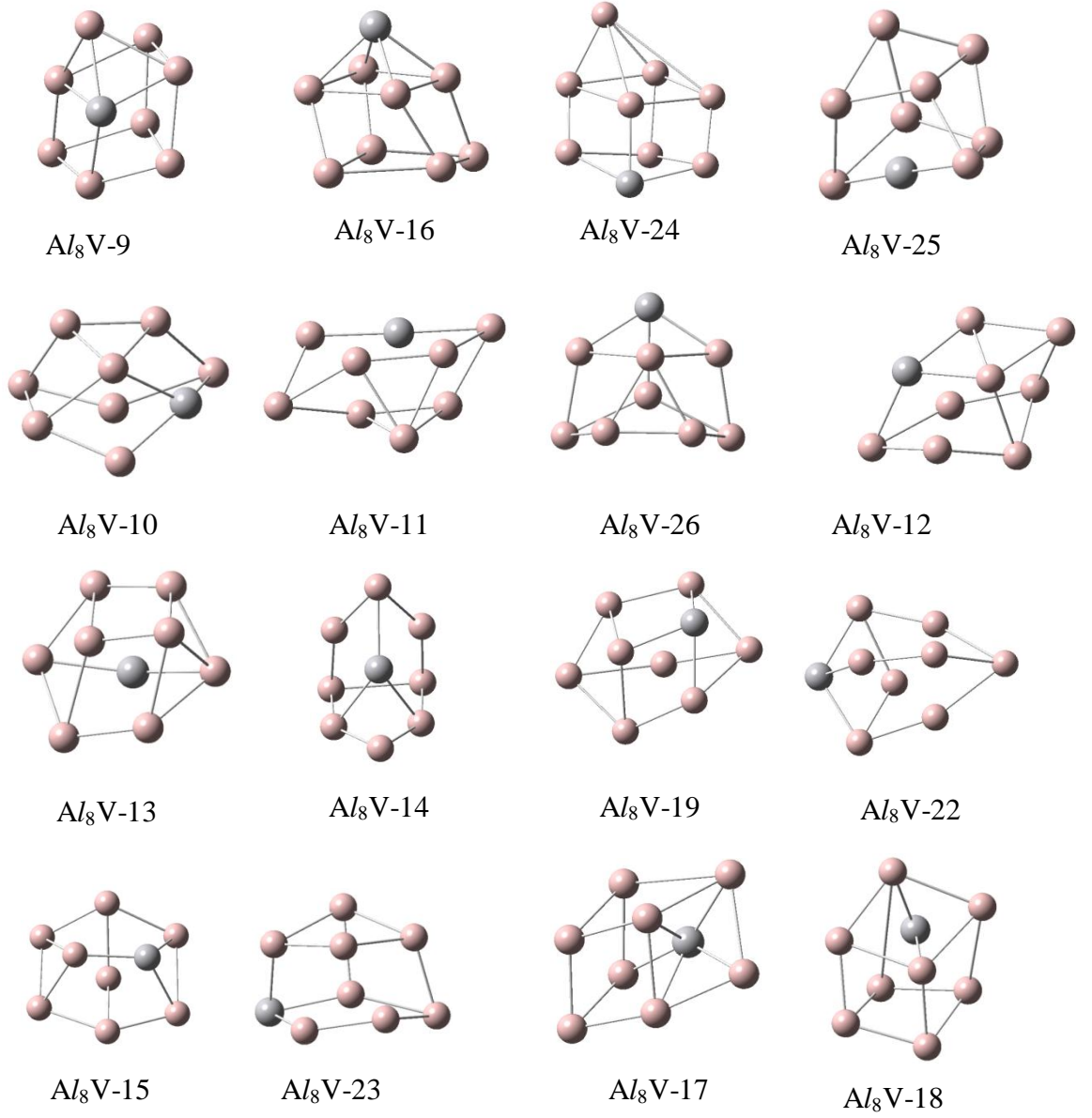
Al_8V-10	Singlet	-87.34052518	5.076
Al_8V-11	Singlet	-87.34042693	5.138
Al_8V-12	Singlet	-87.34009737	5.345
Al_8V-13	Singlet	-87.33905729	5.997
Al_8V-14	Singlet	-87.33889861	6.097
Al_8V-15	Singlet	-87.33870646	6.217
Al_8V-16	Singlet	-87.33861545	6.275
Al_8V-17	Singlet	-87.33845758	6.374
Al_8V-18	Singlet	-87.33816396	6.558
Al_8V-19	Singlet	-87.33806257	6.621
Al_8V-20	Singlet	-87.33673223	7.456
Al_8V-21	Singlet	-87.33669646	7.479
Al_8V-22	Singlet	-87.33660153	7.538
Al_8V-23	Singlet	-87.33512494	8.465
Al_8V-24	Singlet	-87.33477440	8.685
Al_8V-25	Singlet	-87.33233960	10.21
Al_8V-26	Singlet	-87.33219961	10.30
Al_8V-27	Singlet	-87.33053160	11.34
Al_8V-28	Singlet	-87.32926823	12.14
Al_8V-29	Singlet	-87.32882348	12.41
Al_8V-30	Singlet	-87.32313328	15.99
Al_8V-31	Singlet	-87.32287477	16.15
Al_8V-32	Singlet	-87.32197457	16.71
Al_8V-33	Singlet	-87.31949623	18.27
Al_8V-34	Singlet	-87.31928541	18.40
Al_8V-35	Singlet	-87.31868450	18.78
Al_8V-36	Singlet	-87.31374435	21.88
Al_8V-37	Singlet	-87.31365883	21.93

Tablo 4.10 (devam 2) Al_8V iyon atom toplarının hesaplama verileri

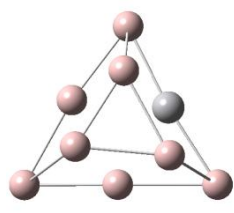
Al_8V -38	Singlet	-87.31279612	22.47
Al_8V -39	Singlet	-87.30534997	27.14
Al_8V -40	Singlet	-87.30257117	28.89
Al_8V -41	Singlet	-87.30246773	28.95
Al_8V -42	Singlet	-87.29905471	31.09
Al_8V -43	Singlet	-87.29811526	31.68
Al_8V -44	Singlet	-87.29503006	33.62
Al_8V -45	Singlet	-87.29459640	33.89
Al_8V -46	Singlet	-87.29157958	35.79
Al_8V -47	Singlet	-87.28667648	38.86
Al_8V -48	Singlet	-87.28046575	42.76



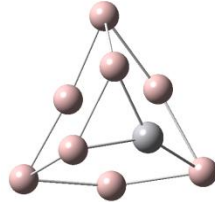
Şekil 4.16 Al_8V iyon atom topları



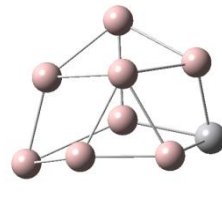
Şekil 4.16 (devam 1) Al_8V iyon atom toplıkları



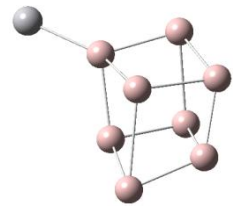
Al_8V-20



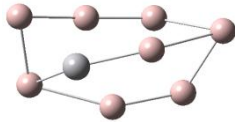
Al_8V-21



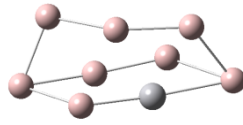
Al_8V-27



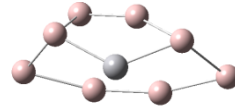
Al_8V-48



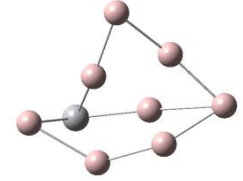
Al_8V-28



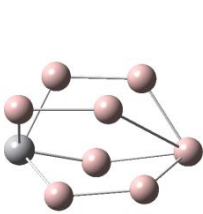
Al_8V-29



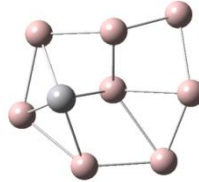
Al_8V-30



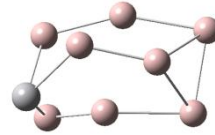
Al_8V-31



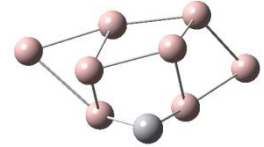
Al_8V-32



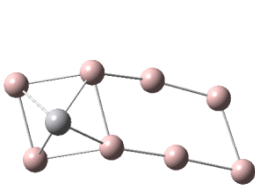
Al_8V-33



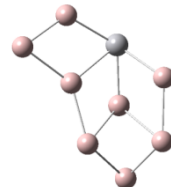
Al_8V-34



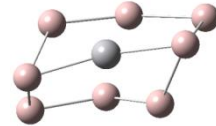
Al_8V-35



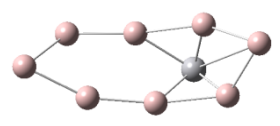
Al_8V-36



Al_8V-37

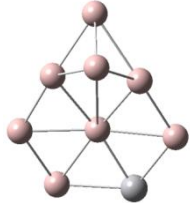


Al_8V-38

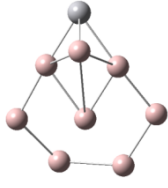


Al_8V-45

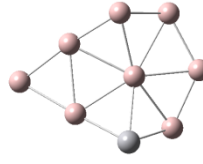
Şekil 4.16 (devam 2) Al_8V iyon atom topları



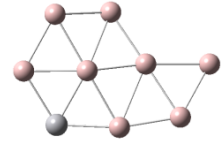
Al_8V-39



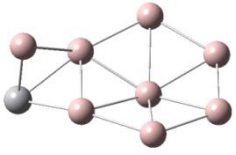
Al_8V-40



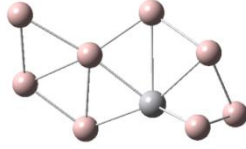
Al_8V-41



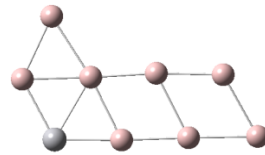
Al_8V-42



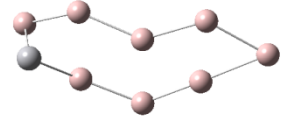
Al_8V-43



Al_8V-44



Al_8V-46



Al_8V-47

Şekil 4.16 (devam 3) Al_8V iyon atom topları

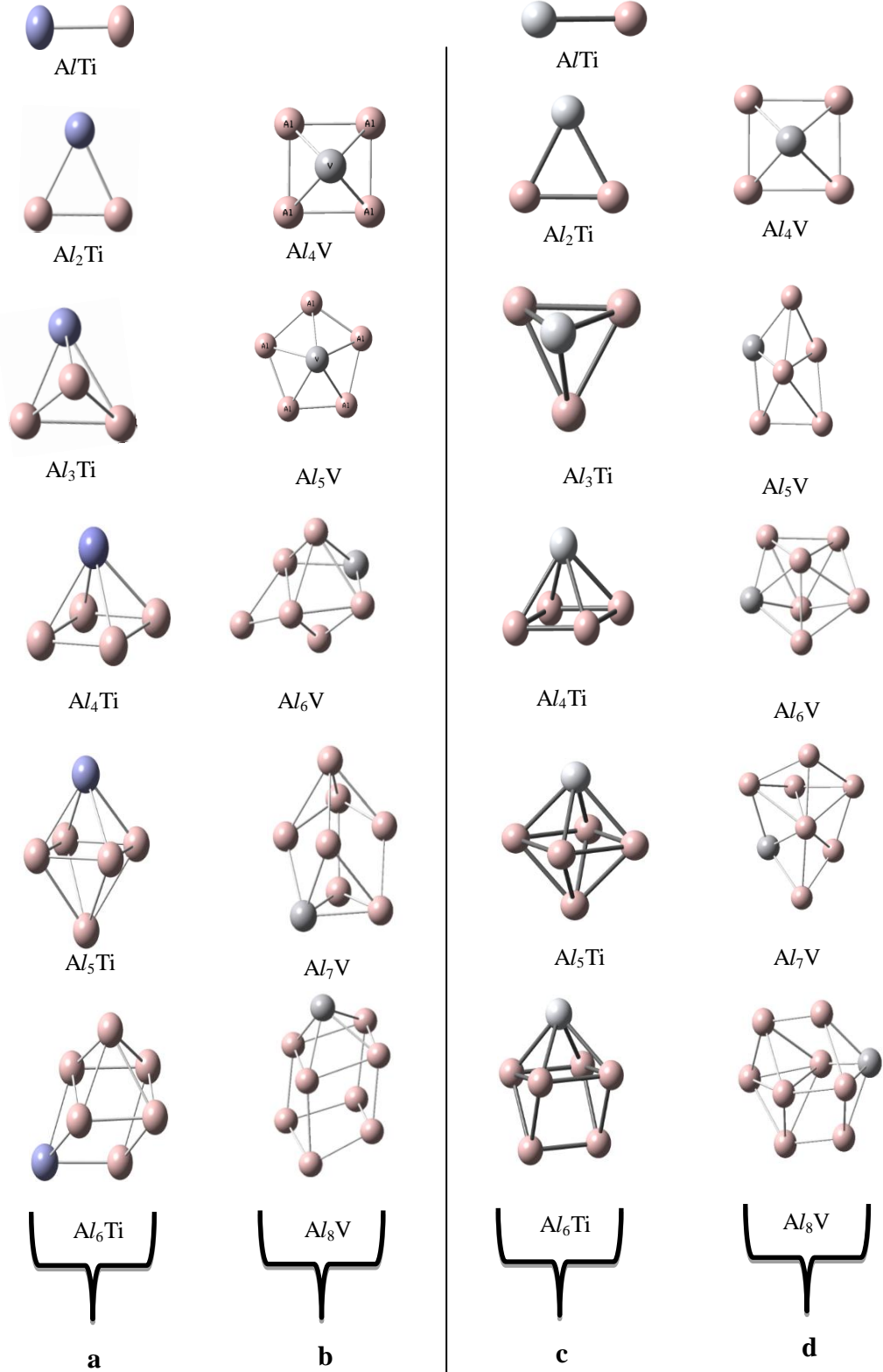
5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüze kadar atom topakları ile ilgili birçok çalışma görmek mümkündür. Bu çalışmada da Alüminyumun Vanadyumla katkılanarak oluşturulan topakların Al_nV $4 \leq n \leq 8$ aralığındaki nötr ve iyon durumlarında geometrik yapıları ve enerji durumları teorik olarak hesaplanmıştır.

Bu hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT/B3LYP fonksiyoneli) yardımıyla GAUSSIAN 09 programı kullanılarak yapıldı. Geometriler Coalescence-Kick (CK) yazılımı vasıtasıyla belirlendi. Bu yazılım her bir atom topağı için potansiyel enerji yüzeyini taradı. Her bir tarama esnasında 500 farklı geometri belirlendi. Bu geometriler Gaussin paket programına otomatik giriş yapıldı. Bu farklı geometrik yapıları CEP-121G temel seti kullanılarak optimize edildi. Optimize enerjileri karşılaştırılarak aynı enerjiye sahip topaklar yeniden düzenlendi.

Bu şekilde en kararlı geometriler belirlendi. Aşağıdaki geometrilerde Yusuf Erdoğan ve Şakir Erkoç tarafından yapılan Titanyum katkılanmış Alüminyum topağın en kararlı geometrileri ile birlikte verilmiştir.

Şekil 5.1 de gösterildiği gibi a sütunu nötr durumdaki Ti katkılanmış Alüminyum topağını, b sütunu anyon durumdaki Ti katkılanmış Alüminyum topağını, c sütunu nötr durumdaki vanadyum katkılanmış Alüminyum topağını ve d sütunu ise anyon durumdaki Vanadyum V katkılanmış Alüminyum topağını göstermektedir.



Şekil 5.1 Titanyum ve Vanadyum katkılı atom topları

6. KAYNAKLAR

- [1] Erkoç, Ş. *Nanobilim ve NanoTeknoloji*, ODTÜ Yayıncılık, ANKARA, **2011**.
- [2] K. H. M. Broer, Ed., *Metal Clusters at Surfaces*, Springer, **2000**.
- [3] H. Oymak and S. Erkoç, Phys. Rev. A 66, article no: 033202, **2002**.
- [4] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor and Francis, New York, **2002**.
- [5] M.R. Hoare, Adv. Chem. Phys. 40, 49, **1979**.
- [6] Ber. Bunsenges., Phys. Chem. Vol. 88, **1984**.
- [7] Surf. Sci. Vol. 156, **1985**.
- [8] Chem. Rev. Vol. 86, **1986**.
- [9] M. Moskovits, Ed., *Metal Clusters*, Wiley, **1986**.
- [10] NATO-ASI Series B Vol. 158, **1987**.
- [11] S. Sugano, Y. Nishina, and S. Ohnishi, Eds., *Microclusters*, Springer-Verlag, **1987**.
- [12] T. Halicioğlu and C. W. Bauschlicher, Jr., Rep. Prog. Phys. 51, 883, **1988**.
- [13] H. Kroto, A.W. Allat, and S.P. Balm, Chem. Rev. 91, 1213, **1991**.
- [14] S. Erkoc, Physics Reports 278, 79, **1997**.
- [15] S. Erkoc, in Ann. Rev. Comp. Phys. IX, Ed. D. Stauffer, World Scientific, **2001**, pp: 1-103.
- [16] J. Jortner, Z. Phys. D: At. Mol. Clusters 24, 247, **1992**.
- [17] NATO-ASI Series B Vol. 283, **1992**.
- [18] H. Haberland, Ed. *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer-Verlag, **1994**.
- [19] G. Schmid, Ed., *Clusters and Colloids*, VCH Pub., **1994**.
- [20] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, **1995**.
- [21] P. Jena and S. N. Behera, Eds., *Clusters and Nanostructured Materials*, Nova Science Pub., **1996**.
- [22] T. Kondow, K. Kaya, A. Terasaki, *Structures and Dynamics of Clusters*, Universal Academic Press, Tokyo, **1996**.
- [23] G. N. Chuev, V. D. Lakhno, and A. P. Nefedov, Eds., *Progress in the Physics of Clusters*, World Scientific, **1999**.
- [24] O. Sinanoglu, Adv. Chem. Phys. 12, 283, **1967**.

- [25] P. Fantucci, V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, *Z. Phys. D* 12, 307, **1989**.
- [26] Selamet, Ö.F. *Pd_n(n=56-80)Atom Topaklarının Geometrik Yapıları ve Pd₇₈ topağının erime dinamiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 54s, **2006**.
- [27] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [28] Cramer, C. J., “Essentials of Computational Chemistry”, *John Wiley & Sons*, University of Minnesota, 70-98 **2002**.
- [29] Çelik, İ., Akkurt, M., İde, S., Tutar, A., Çakmak, O., “C₇H₈Br₄ molekülünün konformasyon analizi ve kuantum mekanik yöntemlerle optimizasyonu, elde edilen elektronik ve yapısal parametrelerin x-ışınları yapı analiz sonuçları ile karşılaştırılması”, *Gazi University Journal of Science*, 16(1): 27-35 **2003**.
- [30] Jensen, F., “Introduction to Computational Chemistry”, *John Wiley and Sons Inc.*, NewYork, 5-67 **1999**.
- [31] Pulay, P., “Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules”, *Molecular Physic*, 17(2): 197-204 **1969**.
- [32] Höltje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., Folkers, G., “Molecular Modelling, 2nd ed. ”, *Wiley-VCH*, 18-78 **2003**.

- [33] Atkins, P. W., Freidman, R. S., "Molecular Quantum Mechanics", **Oxford University Press**, New York, 240-254 **1997**.
- [34] Gill, P. M. W., "DFT, HF and selfconsistent field, Encyclopedia of Computational Chemistry", **John Wiley&Sons Ltd**, New York, 80-105 **1996**.
- [35] Leach, A. E., "Molecular modelling principles and applications", **Paerson Education Limited**, England, 455-501 **2001**.
- [36] Koch, W., Holthausen, M. C., "A Chemist's Guide to Density Functional Theory", **Wiley-VCH**, Amsterdam, 40-90 **2000**.
- [37] Becke, A. D., "Density functional thermochemistry III, The role of exact exchange", **Journal of Chemical Physics**, 98(7): 5648-5652 **1993**.
- [38] Parr, R.G., Yang, W., "Density Functional Theory", **Oxford University Press**, England, 60-101 **1989**.
- [39] Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; and Frisch, M. J., "Using Redundant Internal Coordinates to Optimize Equilibrium Geometries and Transition States", **J. Comp. Chem.**, 17: 49-56 ,**1996**.
- [40] Güventürk Uğurlu, *3-feniltiyofen molekülü ve florlu türevlerinin yapısal parametreleri, elektronik ve lineer olmayan optik özelliklerinin teorik olarak incelenmesi* , tez gazi üniversitesi , **2006**.
- [41] Pulay, P., "Analitical derivative methods in Quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum chemistry", by K. P. Lawley 11nd ed., **John Wiley & Sons Ltd**, 118-143 **1987**.
- [42] Csizmadia, G. L., "Computational Adv. Inorganic chem., Molecular Str. And reactivity", Ed. by Öğretir, C., Csizmadia, G.L., NATO ASI series. **Kluwer Academic Publishers**, USA, 15-74 **1981**.
- [43] L.S. Wang, Clusters, in Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry, edited by J.H. Moore and N. D. Spencer, (IOP Publishing Inc., Philadelphia, 2001) pp.2131-2130.
- [44] P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsøe, **Science** 295, 2053 **2002**.
- [45] M.B. Knickelbein, **Annu. Rev. Phys. Chem.** 50,79 **1999**.
- [46] D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. J. Nichols, **Nature** 408,67 **2000**.

- [47] S. J. Park, T. A. Taton, and C. A. Mirkin, *Science* 295,1503 **2002**.
- [48] A. K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, and V. M. Rotello, *Nature (London)* 404,746 **2000**.
- [49] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.* 44,1 **2001**.
- [50] J. Jellinek, *Theory of Atomic and Molecular Clusters with a Glimpse at Experiments*, Springer Series in Cluster Physics (Springer, Berlin 1999).
- [51] (a) *Metal Clusters at Surfaces*, edited by K.-H. Meiwes-Broer, *Springer series in Cluster Physics* (Springer, Berlin, 1999). (b) W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, and M. L. Cohen, *Solid State Phys.* 40,3 **1987**. (c) W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* 65,611 **1993**. (d) V. Bonacic Koutecky, P. Fantucci, and J. Koutecky, *Chem. Rev.* 91,1035 **1991**. (e) W. D. Knight et al., *Phys. Rev. Lett.* 52,2141 **1984**. (f) W. Ekardt, *Phys. Rev. B* 29,1558 **1984**. (g) M. L. Cohen et al., *J. Phys. Chem.* 91,3141 **1987**.
- [52] (a) *Cluster of Atoms and Molecules I*, edited by H. Haberland, Springer Series in Chemical Physics 52 (Springer, Berlin 1995). (b) *Advances in Metal and Semiconductor Clusters*, edited by Michael A. Duncan, University of Georgia Volumes 1-4 Published by JAI Press, Inc.1993-1998. Volume 5 Published by Elsevier Science Publishers, **2001**.
- [53] (a) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* 318,162 (1985). (b) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* 347,354 **1990**.
- [54] X. Li, L. S. Wang, A. I. Boldyrev, and J. Simons, "Tetracoordinated Planar Carbon in the Al_4C^- Anion. A Combined Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study", *J. Am. Chem. Soc.* 121,6033-6038 **1999**.
- [55] L. S. Wang, A. I. Boldyrev, X. Li, and J. Simons, "Experimental Observation of Pentaatomic Tetracoordinate Planar Carbon Containing Molecules", *J. Am. Chem. Soc.* 122,7681 **2000**.
- [56] X. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, "Photoelectron Spectroscopy of Pentaatomic Tetracoordinate Planar Carbon Molecules: CAI_3Si^- and CAI_3Ge^- ", *Chem. Phys. Lett.* 357,415-419 **2002**.
- [57] H. Häkkinen, M. Moseler, and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* 89,033401 **2002**.

- [58] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. Kappes, *J. Chem. Phys.* 117,6982 **2002**.
- [59] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* 107,6168-6175 **2003**.
- [60] H. J. Zhai, A. N. Alexandrova, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42,6004-6008 **2003**.
- [61] H. J. Zhai, B. Kiran, J. Li, and L. S. Wang, *Nature Materials* 2,827-833 **2003**.
- [62] X. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, *Science* 291,859-861 **2001**.
- [63] A. E. Kuznetsov, A. I. Boldyrev, X. Li, and L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 123,8825-8831 **2001**.
- [64] J. Li, X. Li, H. J. Zhai, and L. S. Wang, *Science* 299,864-867 (2003).
- [65] B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng, and L. S. Wang, B. Kiran, S. Bulusu, H. J. Zhai, S. Yoo, X. C. Zeng, and L. S. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, 102,961-964 **2005**.
- [66] B. Kiran, X. Li, H. J. Zhai, L. F. Cui, and L. S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43,2125-2129 **2004**.
- [67] Denis E. Bergeron, A. Welford Castleman Jr., Tsuguo Morisato, Shiv N. Khanna, *Science* 304,84 **2004**.
- [68] Jena, P. ; Rao, B. K. and Khanna, S. N. *Physics and Chemistry of Small Clusters, Plenum, New York ,1987*.
- [69] Benedek, G. ; Martin T. P. ; and Pacchioni, G. *Elemental and Molecular Clusters, Springer, Heidelberg, 1988*.
- [70] Chapon, C.; Gillet, M. F.; and Henry, C.; *Proc. R. ; 4th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters (Aix-en-Provence, 1988), 1989*.
- [71] Echt, O. and Recknagel, E. *Proc. 5th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters, Konstanz, 1990*.
- [72] Averback, R. S.; Nelson, D. L. and Bernholc, J. *Clusters and Cluster Assembled Materials (Proc. Mater. Res. Soc.), Materials Research Society, Pittsburg, PA , 1991*.
- [73] Jena, P.; Khanna, S. N.; and Rao, B. K. *Physics and Chemistry of Finite Systems: Clusters to Crystals, Kluwer, Dordrecht , 1992*.

- [74] Haberland, H. *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer, Berlin, **1994**.
- [75] Kumar, V.; Bhattacharjee, S. and Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* 61, 8541, **2000**.
- [76] Kuznetsov, A. E.; Boldyrev, A. I.; Zhai, H. J.; Li, X. and Wang, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11791, **2002**.
- [77] Rao, B. K. and Jena, P. *J. Chem. Phys.* 111, 1890, **1999**.
- [78] Akola, J.; Hakkinen, H. and Manninen, M. *Phys. Rev. B* 58, 3601, **1998**.
- [79] Jones, R. O. *Phys. Rev. Lett.* 67, 224 (1991); *J. Chem. Phys.* 99, 1194, **1993**.
- [80] Petterson, L. G. M. and Bauschlicher, C. W.; Jr, *J. Chem. Phys.* 87, 2205, **1987**.
- [81] Leuchtner, R. E.; Harms, A. C. and Castleman, A. W. Jr, *J. Chem. Phys.* 94, 1093, **1991**.
- [82] Gantefor, G.; Meiwes-Broer, K. H. and Lutz, H. O. *Phys. Rev. A* 37, 2716, **1988**.
- [83] Saunders, W. A.; Fayet, P. and Woste, L. *Phys. Rev. A* 39, 4400, **1989**.
- [84] Hanley, L.; Ruatta, S. A. and Anderson, S. L. *J. Chem. Phys.*, 87, 260, **1987**.
- [85] Jarrold, M. F.; Bower, J. E. and Kraus, J. S. *J. Chem. Phys.*, 86, 3876, **1987**.
- [86] Deshpande, M. D.; Kanhere, D. G.; Vasiliev, I. and Martin, R. M. *Phys. Rev. B* 68, 035428, **2003**.
- [87] Li, X.; Wu, H.; Wang, X. B. and Wang, L. S. *Phys. Rev. Lett.* 81, 1909, **1998**.
- [88] Pettersson, L. G. M.; Bauschlicher, C. W. Jr, and Halicioglu, T. *J. Chem. Phys.* 87, 2205, **1987**.
- [89] Rao, B. K. and Jena, P. *J. Chem. Phys.* 111, 1890, **1999**.
- [90] Dolgunicheva, O.; Zakrzewski, V. G. and Ortiz, J. V. *J. Chem. Phys.* 111, 10762, **1999**.
- [91] Rao, B. K. and Jena, P. *J. Chem. Phys.* 115, 778, **2001**.
- [92] Guo, L. and Wu, H. *J. Nanopart. Res.* 10, 341, **2008**.
- [93] Ren, X. J. and Li, B. X. *Physica B* 405, 2344, **2010**
- [94] Gong, X. G. *Phys. Rev. B* 56, 1091, **1997**.
- [95] Gong, X. G. Kumar, and V. *Phys. Rev. Lett.* 70, 2078, **1993**.
- [96] Kumar, V. and Sundararajan, V. *Phys. Rev. B* 57, 4939, **1998**.
- [97] Li, X. and Wang, L. S. *Phys. Rev. B* 65, 153404, **2002**.
- [98] Wang, M.; Huang, X.; Du, Z. and Li, Y. *Chem. Phys. Lett.* 480, 258, **2009**.

- [99] Rosen, B.; *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules*, Pergamon, Oxford, **1970**.
- [100] Ginter, D. S.; Ginter, M. L.; and Innes, K. K. *Astrophys. J.* 139, 365, **1963**.
- [101] Cox, D. M.; Trevor, G. J.; Whetten, R. L.; Rohlfing, E. A. And Kaldor, A. *J. Chem. Phys.* 84, 4651, **1986**.
- [102] Bauschlicher, C. W.; Jr, Partridge, H.; Langoff, S. R.; Taylor, P. R.; Walch, S. P., *J. Chem. Phys.* 86, 7007, **1987**.
- [103] Pacchioni, G. and Koutecky, J., *Ber. der Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 242, **1984**.
- [104] P. v. R. Schleyer and A. I. Boldyrev, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 1536, **1991**.
- [105] Zakrzewski, V. G.; Niessen, W. v.; Boldyrev, A. I. and Schleyer, P. v. R. *Chem. Phys.* 174, 167, **1993**.
- [106] Nayak, S. K.; Khana, S. N. and Jena, P., *Phys. Rev. B* 57, 3787, **1998**.
- [107] Nayak, S. K.; Rao, B. K.; Jena, P.; Li, X. and Wang, L. S., *Chem. Lett.* 301, 379, **1999**.
- [108] Boo B. H. and Liu, Z.; *J. Phys. Chem. A* 103, 1250, **1999**.
- [109] Andrews, L.; Zhou, M.; Chertihin, G. V.; Bare W. D., and Hannachi, Y., *J. Phys. A* 104, 1656, **2000**.
- [110] Leskiw, B. R.; Castleman A. W.;, Ashman, Jr., C. and Khanna, S. N.; *J. Chem. Phys.* 114, 1165, **2001**.
- [111] Ling, L.; Song, B. and Cao, P.-L., *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 728, 215, **2005**.
- [112] Gou L. and Wu, H.-S. *Int. J. Quantum Chem.* 106, 1250, **2006**.
- [113] Li X. and Wang, L. S., *Eur. Phys. J. D* 34, 9, **2005**.
- [114] Meloni, G.; Sheehan, S. M.; Parsons, B. F.; and Neumark, D. M., *J. Phys. Chem. A* 110, 3527, **2006**.
- [115] Li X. and Wang L. S., *Eur. Phys. J. D* 34, 9, **2005**.
- [116] Averkiev, B. B.; Boldyrev, A. I.; Li, X. and Wang, L. S., *J. Chem. Phys.* 125, 124305, **2006**.
- [117] Averkiev, B. B.; Boldyrev, A. I.; Li, X. and Wang L. S., *J. Phys. Chem. A* 111, 34, **2007**.

- [118] Averkiev, B. B.; Call, S.; Boldyrev, A. I.; Wang, L. M.; Huang, W.; and Wang, L. S., *J. Phys. Chem. A* **112**, 1873, **2008**.
- [119] Leskiw, B. R.; Castleman, A. W.; Jr., C. Ashman, and S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **114**, 1165, **2001**.
- [120] Ling, L.; Song, B.; and Cao, P.-L., *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **728**, 215, **2005**.
- [121] Guo L.; and Wu, H.-S., *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 1250, **2006**.
- [122] Pearson, W. B., *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*_Wiley, New York, **1972**.
- [123] Leuchtner, R. E.; Harms, A. C.; and Castleman, A. W., Jr., *J. Chem. Phys.* **94**, 1093, **1991**.
- [124] U. Röthlisberger, W. Andreoni, and P. Giannozzi, *J. Chem. Phys.* **96**, 1248, **1992**.
- [125] Li, X.; Wu, H. B.; Wang, X. B.; and Wang, L. S., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1909, **1998**.
- [126] Akola, J.; Manninen, M.; Häkkinen, H.; Landman, U.; Li, X.; and Wang, L. S.; *Phys. Rev. B* **60**, R11297, **1999**.
- [127] Ahlrichs R.; and Elliott, S. D.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 13, **1999**.
- [128] Bergeron, D. E.; Castleman, A. W.; Jr., Morisato, T.; and Khanna, S. N.; *Science* **304**, 84, **2004**; Bergeron, D. E.; Roach, P. J.; Castleman, A. W.; Jr., Jones, N. O.; and Khanna, S. N.; *ibid.* **307**, 231, **2005**.
- [129] Dolgounitcheva, O.; Zakrzewski, I. V. G.; and Ortiz, J. V.; *J. Chem. Phys.* **111**, 10762, **1999**.
- [130] Jellinek J.; and Krissinel, E. B.; *Chem. Phys. Lett.* **258**, 283 (1996); Krissinel E. B.; and Jellinek, J.; *ibid.* **272**, 301, **1997**.
- [131] Majumder, C.; Das, G. P.; Kulshrestha, S. K.; Shah, V.; and Kanhere, D. G.; *Chem. Phys. Lett.* **261**, 515, **1996**.
- [132] Gong X. G.; and Kumar, V.; *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2078, **1993**; Gong X. G.; and Kumar, V.; *Phys. Rev. B* **50**, 17701, **1994**; Kumar V.; and Sundararajan V., *ibid.* **57**, 4939, **1998**.
- [133] Thomas, O. C.; Zheng, W.; and Bowen, K. H.; *J. Chem. Phys.* **114**, 5514, **2001**.

- [134] Kumar V.; *Phys. Rev. B* 57, 8827, **1998**; Kumar, V., *ibid.* 60, 2916, **1999**;
Kumar V., and Kawazoe, Y., *ibid.* 64, 115405, **2001**.
- [135] Rao B. K.; and Jena, P.; *J. Chem. Phys.* 115, 778, **2001**.
- [136] Khanna, S. N.; Ashman, C.; Rao, B. K.; and Jena, P.; *J. Chem. Phys.* 114,
9792, **2001**.
- [137] Thomas, O. C.; Zheng, W.-J.; Lippa, T. P.; Xu, S.-J., Lyapustina, S. A.; and
Bowen, K. H.; *J. Chem. Phys.* 114, 9895, **2001**.
- [138] Zope R. R.; and Baruah T., *Phys. Rev. A* 64, 053202, **2001**.
- [139] Khanna, S. N.; Rao, B. K.; and Jena, P., *Phys. Rev. B* 65, 125105, **2002**.
- [140] Charkin O. P.; Charkin, D. O.; Klimenko, N. M.; and Mebel, A. M.; *Faraday
Discuss.* 124, 215, **2003**.
- [141] Han Y.-K.; and Jung, J.; *J. Chem. Phys.* 125, 084101, **2006**.
- [142] Akutsu, M.; Koyasu, K.; Atobe, J.; Hosoya, N.; Miyajima, K.; Mitsui, M.; and
Nakajima, A.; *J. Phys. Chem. A* 110, 12073, **2006**; Koyasu, K.; Akutsu, M.;
Atobe, J.; Mitsui, M.; and Nakajima, A.; *Chem. Phys. Lett.* 421, 534, **2006**.
- [143] Li S. F.; and Gong, X. G.; *Phys. Rev. B* 74, 045432, **2006**.
- [144] A Boldyrev, I.; Simons, J.; Li, X.; Chen, W. W.; and Wang, L. S.; *J. Chem.
Phys.* 110, 8980, **1999**.
- [145] Boldyrev, A. I.; Simons, J.; Li, X.; and Wang, L. S.; *J. Chem. Phys.* 111,
4993, **1999**.
- [146] Li, X.; Wang, L. S.; Boldyrev, A. I.; and Simons, J.; *J. Am. Chem. Soc.* 121,
6033, **1999**.
- [147] Cannon, N. A.; Boldyrev, A. I.; Li, X.; and Wang, L. S., *J. Chem. Phys.* 113,
2671, **2000**.
- [148] Li, X.; Zhang, H. F.; Wang, L. S.; Geske, G. D.; and Boldyrev, A. I., *Angew.
Chem., Int. Ed.* 39, 3630, **2000**.
- [149] Li, X.; Zhang, H. F.; Wang, L. S.; Kuznetsov, A. E.; Cannon, N. A.; and
Boldyrev, A. I.; *Angew. Chem., Int. Ed.* 40, 1867, **2001**.
- [150] Kuznetsov, A. E.; A Boldyrev, I.; Zhai, H. J.; Li, X.; and Wang, L. S.; *J. Am.
Chem. Soc.* 124, 11791, **2002**.
- [151] Li, X.; and Wang, L. S., *Phys. Rev. B* 65, 153404, **2002**.
- [152] Li, X. and Wang, L. S.; *Eur. Phys. J. D* 34, 9, **2005**.

- [153] Averkiev, B. B.; Boldyrev, A. I.; Li, X.; and Wang, L. S.; *J. Chem. Phys.* *125*, 124305, **2006**.
- [154] Cui, L. F.; Li, X.; and Wang, L. S.; *J. Chem. Phys.* *124*, 054308, **2006**.
- [155] Averkiev, B. B.; Boldyrev, A. I.; Li, X.; and Wang, L. S., *J. Phys. Chem. A* *111*, 34, **2007**.
- [156] . Andersen, T.; Haugen, H. K.; and Hotop, H.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* *28*, 1511, **1999**.
- [157] Khanna, S. N.; Ashman, C.; Rao, B. K.; and Jena, P.; *J. Chem. Phys.* *114*, 9792, **2001**.
- [158] Schriver, K. E.; Persson, J. L.; Honea, E. C.; and Whetten, R. L.; *Phys. Rev. Lett.* *64*, 2539, **1990**; Persson, J. L., *Ph.D. thesis, UCLA*, **1991**.
- [159] 138. Heer, W. A. de ; Milani, P.; and Cha[^]telain, A.; *Phys. Rev. Lett.* *63*, 2834, **1989**.
- [160] 139. Ray, U.; Jarrold, M. F.; Bower, J. E.; and Kraus, J. S. ; *J. Chem. Phys.* *91*, 2912, **1989**.
- [161] 140. Taylor, K. J.; Pettiette, C. L.; Craycraft, M. J.; Chesnovsky, O.; and Smalley, R. E.; *Chem. Phys. Lett.* *152*, 347, **1988**; Gantefor, G.; Meiwes-Broer, K. H.; and Lutz, H. O., *Phys. Rev. A* *37*, 2716, **1988**; Cha, C. Y.; Gantefor, G.; and Eberhardt, W.; *J. Chem. Phys.* *100*, 995, **1994**; Gantefor G.; and Eberhardt, W., *Chem. Phys. Lett.* *217*, 600, **1994**.
- [162] 141. Li, X.; Wu, H.; Wang, X.-B.; and Wang, L.-S., *Phys. Rev. Lett.* *81*, 1909, **1998**.
- [163] Akola, J.; Ha[^]kkinen, H.; and Manninen, M., *Phys. Rev. B* *58*, **1998**.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İSTANBUL'DA doğdum ve üniversiteye kadar olan eğitimlerimi burada aldım.

2005 yılında Gazi Üniversitesi Kırşehir Fakültesi Fizik Bölümünü kazanıp dört yılda bitirmiş bulunmaktayım.

2009 yılında Ahi Evran Üniversitesinde yüksek lisansa başladım.

2013 yılında Gazi Üniversitesi Ankara fakültesinde formasyon derslerini aldım.