

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARSENİK KATKILI GALYUM ATOM TOPAKLARININ
YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ

Mustafa DEVELİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2016

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARSENİK KATKILI GALYUM ATOM TOPAKLARININ
YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN
YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE
İNCELENMESİ

Mustafa DEVELİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

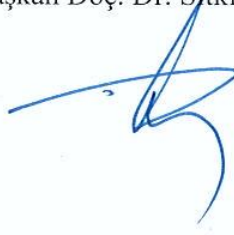
DANIŞMAN
Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

KIRŞEHİR 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

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

Başkan Doç. Dr. Sıtkı EKER



Üye Doç. Dr. Abdullah YILDIZ



Üye Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU



Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

15/06/2016

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Mustafa DEVELİOĞLU

ARSENİK KATKILI GALYUM ATOM TOPAKLARININ YAPISAL VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Mustafa DEVELİOĞLU

Ahi Evran Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Haziran 2016

ÖZET

Bu çalışmada, arsenik katkılanmış galyum topakları ile ilgili yapısal ve bazı spektroskopik sonuçlar sunulmaktadır. Anyonik arsenik katkılı galyum topakların potansiyel enerji yüzey tarması coalescence kick programı ile B3LYP/Lanl2DZ teorisi vasıtasıyla yapılmıştır. Sonraki aşamada, aday yapılar BP86/Stuttgart (SDD) and MPW1PW91/SDD hesaplama metodu kullanılarak tekrar optimize edilmiştir. En kararlı yapının doğru minimum olup olmadığını test edebilmek için frekans hesabı yapılmıştır. Potansiyel enerji yüzeyi taramasında CK programı kullanılmıştır. Tüm optimizasyon ve spektroskopik hesaplamalar için Gaussian09 yazılımı kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Arsenik, Galyum, DFT, Fotoelektron spectrum, Potansiyel enerji yüzeyi

Sayfa Adedi: 103

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC
PROPERTIES OF ARSENIC DOPED GALLIUM ATOM CLUSTERS BY
DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

(Master of Science Thesis)

Mustafa DEVELİOĞLU

Ahi Evran University

Institute of Science

June 2016

ABSTRACT

In this study, the theoretical results on the structural and some spectroscopic properties of arsenic doped gallium clusters are presented. The potential energy surface searches for the anionic arsenic doped gallium clusters were performed using the coalescence kick (CK) global minimum search program at the B3LYP/LANL2DZ level of theory. The low-lying candidate structures were then reoptimized at the BP86/Stuttgart (SDD) and MPW1PW91/SDD levels. Frequency calculations were done to confirm that the reported structures are true minima. Scan of the potential energy surface were utilized by CK software. All optimization and some spectroscopic calculations were performed with Gaussian09 software.

Key Words: Arsenic, Gallium, DFT, Photoelectron Spectra, Potential energy surface.

Number of pages: 103

Thesis Adviser: Assoc. Prof. Dr. Yusuf ERDOĞDU

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini ve yardımını benden esirgemeyen çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Yusuf ERDOĞDU'na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım boyunca destek olan tüm bölüm hocalarım ile laboratuvarlarda görevli tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Mustafa DEVELİOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ATOM TOPAKLARI.....	2
3. KISA BİR TARİHÇE.....	5
4. TOPAKLARIN ATOMİK YAPISI.....	6
4.1. ALKALİ METAL TOPAKLARI	7
4.2. TOPRAK ALKALİ METAL TOPAKLARI	8
4.3. KONJİGE METAL TOPAKLARI	9
4.4. GEÇİŞ-METAL TOPAKLARI	10
4.5. YARI İLETKEN TOPAKLAR.....	11
4.6. HETEROATOMİK TOPAKLAR.....	13
5. TOPAKLARIN ELEKTRONİK YAPISI.....	15
6. TOPAKLARIN ÖZELLİKLERİ	17
6. 1. MANYETİK ÖZELLİKLER.....	18
6. 2. REAKTİF (TEPKİSEL) ÖZELLİKLER	20
6. 3. OPTİK ÖZELLİKLER	22
6. 4. ERİME ÖZELLİKLERİ	22
7. FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (PES).....	24
8. GLOBAL MİNİMUM YAPISINI ARAŞTIRMAK	27

8.1. SİMULATED ANNEALİNG YÖNTEMİ.....	27
8.2. BASIN HOPPING YÖNTEMİ.....	27
8.3. GENETİK ALGORİTMA	27
8.4. COALESCENCE KİCK (CK) METODU.....	28
8.5. CARTESİAN WALKİNG (CW) METHOD	28
8.6. TGMin.....	28
9. MOLEKÜLER MODELLEME	29
9.1. MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR.....	29
9.2. ELEKTRONİK YAPI METODLARI	30
9.3. YARI DENEYSEL METOTLAR.....	31
9.4. <i>ab initio</i> METOTLARI	31
9.4.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi..	32
10. KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ	35
10.1. B3LYP KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ	35
11. TEMEL SETLER.....	37
12. GEOMETRİK OPTİMİZASYON	39
12.1. MİNİMİZASYON YÖNTEMLERİ	39
12.2. GRADYENT (KUVVET) METODU	40
13. MATERYAL METOT	45
14. GALYUM ATOM TOPAKLARI	46
14.1. Ga ₂ As TOPAKLARI	47
14.1.1. Ga ₂ As CK Hesaplama Sonuçları	47
14.1.2. Ga ₂ As Hesaplama Sonuçları.....	47
14.2. Ga ₃ As TOPAKLARI	50

14.2.1.	Ga_3As CK Hesaplama Sonuçları	50
14.2.2.	Ga_3As Hesaplama Sonuçları	52
14.3.	Ga_4As TOPAKLARI	54
14.3.1.	Ga_4As CK Hesaplama Sonuçları	54
14.3.2.	Ga_4As Hesaplama Sonuçları.....	55
14.4.	Ga_5As TOPAKLARI	59
14.4.1.	Ga_5As CK Hesaplama Sonuçları	59
14.4.2.	Ga_5As Hesaplama Sonuçları.....	63
14.5.	Ga_6As TOPAKLARI	65
14.5.1.	Ga_6As CK Hesaplama Sonuçları	65
14.5.2.	Ga_6As Hesaplama Sonuçları.....	74
REFERANSLAR.....		78

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1 Molekül ve topakların karşılaştırılması	3
Çizelge 9.1 Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.....	32
Çizelge 14. 1 CK algoritması ile elde edilen Ga ₂ As yapıların hesaplama sonuçları .	47
Çizelge 14. 2 Optimize edilmiş Ga ₂ As yapıların hesaplama sonuçları.....	47
Çizelge 14. 3 CK algoritması ile elde edilen Ga ₃ As yapıların hesaplama sonuçları .	51
Çizelge 14. 4 Optimize edilmiş Ga ₃ As yapıların hesaplama sonuçları.....	52
Çizelge 14. 5 CK algoritması ile elde edilen Ga ₄ As yapıların hesaplama sonuçları .	55
Çizelge 14. 6 Optimize edilmiş Ga ₄ As yapıların hesaplama sonuçları.....	56
Çizelge 14. 7 CK algoritması ile elde edilen Ga ₅ As yapıların hesaplama sonuçları .	62
Çizelge 14. 8 Optimize edilmiş Ga ₅ As yapıların hesaplama sonuçları.....	63
Çizelge 14. 9 CK algoritması ile elde edilen Ga ₆ As yapıların hesaplama sonuçları .	72
Çizelge 14. 10 Optimize edilmiş Ga ₆ As yapıların hesaplama sonuçları.....	74

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Atom kümelenmeleri	2
Şekil 2.2 Toprak özelliklerin toprak büyüklüğüne göre değişimi.	4
Şekil 4.1 Sodyum toprak geometrileri.	8
Şekil 4.2 Berilyum topraklarının genetik algoritma ile elde edilen taban durum geometrileri.	9
Şekil 4.3 İyonik altın toprakların geometrileri	10
Şekil 4.4 Nikel toprakların taban durum geometrileri.	11
Şekil 4.5 Karbon atom topraklarının taban durum geometrileri.....	12
Şekil 4.6 $Al_{12}Au_{20}$ topağının olası taban durum geometrileri.	14
Şekil 5.1 Topak başına sodyum atom sayısının değişimi.	16
Şekil 6.1 Demir topraklarında atom başına manyetik moment değişimi.	19
Şekil 6.2 Demir topraklarında, Atom sayısı-Görelî reaktivite ve elektron bağlanma enerjisi.	20
Şekil 6.3 Farklı akım tüpü sıcaklıklarında Ni_7 'nin nitrojen alım çizimi.	21
Şekil 6.4 Yirmiyüzlü büyüme modeli toprakları.	23
Şekil 7.1 Foton salımının şematik gösterimi.	26
Şekil 7.2 Foton salınımı işleminde tek bir elektronun olası geçiş durumları.....	26
Şekil 12.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı	41
Şekil 12.2.İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi	43
Şekil 12.3 Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği.....	44
Şekil 14. 1 CK algoritması ile elde edilen Ga_2As yapıları.....	47
Şekil 14. 2 Optimize edilmiş Ga_2As yapısı.....	47
Şekil 14. 3 Ga_2As topağının teorik PES spektrumu (BP86/SDD)	48

Şekil 14. 4 Ga ₂ As topağının teorik PES spektrumu (MPW1PW91/SDD)	49
Şekil 14. 5 CK algoritması ile elde edilen Ga ₃ As yapıları.....	51
Şekil 14. 6 Optimize edilmiş Ga ₃ As yapısı.....	52
Şekil 14. 7 Ga ₃ As topağının teorik PES spektrumu (BP86/SDD)	53
Şekil 14. 8 Ga ₃ As topağının teorik PES spektrumu (MPW1PW91/SDD)	53
Şekil 14. 9 CK algoritması ile elde edilen Ga ₄ As yapıları.....	55
Şekil 14. 10 Optimize edilmiş Ga ₄ As yapısı.....	55
Şekil 14. 11 Ga ₄ As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, BP86/SDD)	56
Şekil 14. 12 Ga ₄ As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, BP86/SDD)	57
Şekil 14. 13 Ga ₄ As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, MPW1PPW91/SDD)	57
Şekil 14. 14 Ga ₄ As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, MPW1PW91/SDD)..	58
Şekil 14. 15 CK algoritması ile elde edilen Ga ₅ As yapıları.....	62
Şekil 14. 16 Optimize edilmiş Ga ₅ As yapısı.....	63
Şekil 14. 17 Ga ₅ As topağının teorik PES spektrumu (BP86/SDD)	64
Şekil 14. 18 Ga ₅ As topağının teorik PES spektrumu (MPW1PPW91/SDD)	64
Şekil 14. 19 CK algoritması ile elde edilen Ga ₆ As yapıları.....	72
Şekil 14. 20 Optimize edilmiş Ga ₆ As yapısı.....	74
Şekil 14. 21 Ga ₆ As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, BP86/SDD)	75
Şekil 14. 22 Ga ₆ As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, BP86/SDD)	76
Şekil 14. 23 Ga ₆ As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, MPW1PW91/SDD)..	76
Şekil 14. 24 Ga ₆ As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, MPW1PW91/SDD)..	77

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
E	Molekölün toplam enerjisi
	Dalga fonksiyonu
	Elektron yoğunluğu
	Toplam enerji
	Çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi
	Elektron-elektron itme terimi
	Değiş-tokuş enerjisi
	Korelasyon enerjisi
	Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
	B3LYP enerjisi
	B3LYP değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
	Yerel değiş-tokuş enerjisi
	Becke 88 değiş-tokuş enerjisi
	Vosko, Wilk, Nussair korelasyonu
	LYP korelasyon enerjisi

1. GİRİŞ

Bilgisayar teknolojilerinin hızlı gelişmesine paralel olarak bilimsel çalışmalarda simülasyon (benzetim) tekniklerinin kullanımı da yaygınlaşarak devam etmektedir. Bu gelişme bilimsel araştırmalarda yeni disiplinlerin oluşması yanı sıra, farklı branşlardan araştırmacıların da birlikte çalışma alanları bulabilecekleri fırsatlar sağlamaktadır. Deneysel çalışmaların hedeflediği, fakat maliyet ve yüksek risk taşıyan pek çok araştırma konusunda, bilgisayar tabanlı yapılan çalışmalar literatüre büyük oranda veri kazandırmaktadır. Bu veriler, birçok bilimsel çalışmalarda olduğu gibi, bilgisayar tabanlı hesaplamalara dönük uygulamaların artması ile nano boyutta yapılan çalışmalara da önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır.

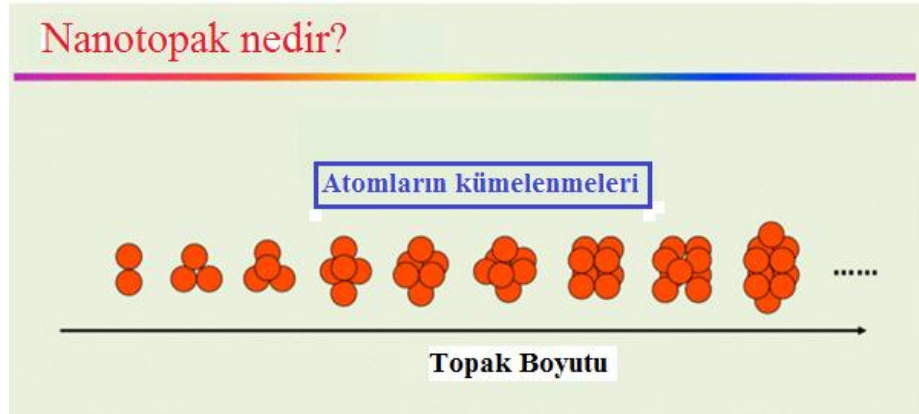
Atom topakları sayısı birkaç atomdan binlercesine kadar çıkabilen atomların bir araya gelerek oluşturdukları topluluktur. Bu yapılar tek cins atom veya moleküllerden oluşabildikleri gibi farklı cins atomlar veya moleküllerden de oluşabilmektedirler. Prensipde iki atom topak oluştursa da, üç boyutlu yapıyı sağlamak için en az dört atoma ihtiyaç vardır.

Topaklar, yapılar ve fiziksel özellikleri açısından katı yapılardan ve moleküllerden farklıdır. Moleküller kararlı yapılar olup birbirini çok az etkilerken, topaklar moleküllere göre kararsız ve büyüme eğilimindedir. Bu çalışmada, tek Arsenik atomu ile Galyum atomlarının oluşturdukları topakların öncelikle kararlı yapıları elde edildi. Galyum ve Arsenik'ten oluşan topakların yapısal ve spektroskopik özellikleri Gaussian 09W programında yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) kullanılarak hesaplanmıştır. Teorik Fotoelektron spektrumları ile birlikte hesaplamalar, sonuçlar kısmında ayrıntılı olarak verilmiştir.

2. ATOM TOPAKLARI

“Topak” sözlükte “aynı tür nesnelerin bir araya gelmesi ya da birlikte büyümesi” olarak tanımlanmaktadır. Nanotopaklar onlarca ya da yüzlerce atomun bir araya gelmesi ile meydana gelen bir parçacıktır. Bu parçacıklar ortalama 1 ile 10 nanometre boyutlarındadır. Nanotopaklar 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 [1-4].

Nanotopaklar hem temel bilimler hem de teknolojiye uygulama açısından bakıldığında son yıllarda aşırı bir ilgi çekmiştir. Nanotopakların Fizik, Kimya, Biyoloji, Mühendislik ve Medikal alanlarda çok yoğun uygulamaları vardır.



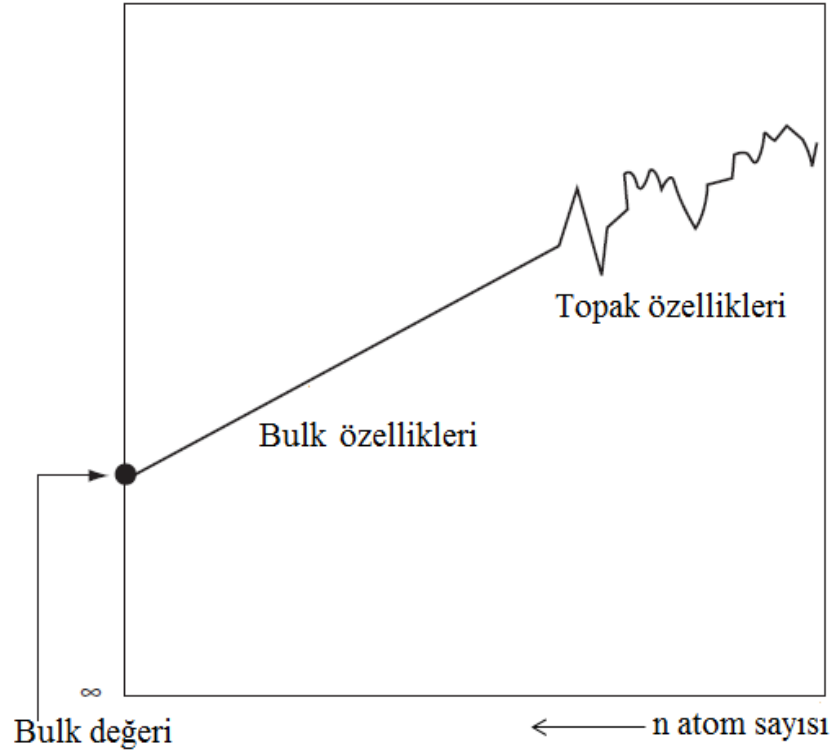
Şekil 2.1 Atom kümelenmeleri

Topaklar ile molekül arasındaki farklılıklar aşağıdaki çizelgede kısa bir şekilde özetlenmiştir. Çizelge 2.1' de molekül ile topak arasındaki farklılıkları görmek açısından çok önemli bilgiler verilmektedir [5].

Çizelge 2.1 Molekül ve topakların karşılaştırılması

Molekül	Topak
Doğal halde bulunabilir.	Yalnızca laboratuvarda sentezlenebilir.
Çevresel ortamlarda kararlıdır.	Yalnızca durağan ve Vakum ortamlarda kararlıdır.
Bir diğer molekül ile zayıf şekilde etkileşir.	Topaklar zayıf etkileşme gösterebilirken aynı zamanda şiddetli bir şekilde de etkileşebilir.
Tipik birkaç izomeri olabilir.	Çok fazla sayıda izomeri vardır.
Öncelikli olarak iyonik veya kovalent bağlanma yapabilir.	Zayıf van der Waals, metalik, iyonik veya kovalent şekilde bağlanabilir.

Topakları molekülden farklılaştıran nedir? Moleküllerden topakları ayırt etmek için Çizelge 2.1' de bazı özellikler gösterilmektedir. Daha önce belirtildiği gibi topaklar ve moleküller iki atomdan oluşabileceği gibi binlerce atomdan oluşabilir. H_2O_2 ve N_2 gibi moleküller doğada doğal halde bulunurken, topaklar laboratuvar ortamında yapay olarak oluşmaktadırlar. Genel olarak moleküller çevresel ortamlarda kararlı bir durum sergilerken, topaklar durağan ve vakum ortamlarda kararlılık gösterebilirler. Topaklar moleküllere göre daha güçlü etkileşimler sayesinde daha büyük topaklar oluşturabilirler. Moleküllerin bileşimi doğada sabittir. Oysa topakların boyutları ve bileşimi kolayca değiştirilebilir. Verilen bir topakta atomlardan farklı geometrik desenlere sahip çok sayıda izomerler bulunabilir. Öte yandan, moleküllerin atomik yapılarında ender olarak görülen özel geometrik formları vardır. Anlaşılacağı üzere moleküller ve topaklar birbirinden karakteristik olarak çok farklıdır. Tek istisna C_{60} bir topak olarak keşfedilmesine rağmen, bir molekülün özelliklerinin çoğunu gösterir.



Şekil 2.2 Toprak özelliklerin toprak büyüklüğüne göre değişimi.

Topaklar maddenin kristal hali ile atom veya molekül hali arasında bir köprü vazifesi gördüğü ifade edilir. Yukarıdaki şekilde de görüleceği üzere, izole edilmiş atom veya molekül temel alınarak, toprakların boyutlarına göre maddenin kristal halinin elektronik ve yapısal birçok özelliği belirlenebilir. Birkaç atomdan oluşan topraklarda, tek bir atomun eklenmesiyle çok farklı topraklara dönüştürebilirsiniz. Topak boyutu birkaç yüz atomdan birkaç bin atoma ulaştığında, büyüklüğü ve özellikleri farklı topraklara ulaşılır. Şekil 2.2’de atom sayısına bağlı olarak, genel bazı özelliklerin nasıl değiştiğini göstermektedir. Topaklar, mikroskobik yapıdan başlayarak makroskobik sistemlerin oluşmasını anlamak açısından önemlidirler. Çok küçük topraklar moleküllere, çok büyük topraklar bulk yapılara benzer. Topaklar ise bu ara bölgeyi doldururlar [6].

3. KISA BİR TARİHÇE

Topak çalışmaları, 1950 - 1960 yılları arasında kütle spektrometresi yardımıyla iyon kaynaklarında topakların izlenebilmesi ile başlamıştır. Topaklar üzerindeki çalışmalar 1970'lerde hız kazanmış ve hala güncelliğini koruyan bir araştırma konusudur.

Topaklarla ilgili son yıllarda birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır [7-12]. 1960'a kadar metal topaklar (MT) üzerine yapılan çalışmalar daha ziyade katalizör amaçlı olmakla birlikte fiziksel özellikleri yeterince incelenmemiştir [12]. Daha sonraki yıllarda literatürde rastlanılan, metal topakların en düşük enerjili geometrileri [12-32], yapısal izomerleri [21-23], erime mekanizmalarının incelenmesi [22] ve bunların parçalanma mekanizmalarını [33] içeren çalışmalar yapılmıştır. Bunların yanı sıra topak-molekül etkileşimleri, reaksiyon mekanizmaları [34-36] ve kompleks yapıları da [37] aktif bir biçimde incelenmektedir.

Lazerle buharlaşma tekniklerinin gelişmesiyle, periyodik tablodaki elementlerin çoğu için topaklar şu an üretilmektedir. 1980'lerden bu yana geçiş metal topakları, yarı iletken metal topakları, alkali ve alkali metal topakları ve bu topakların ikili veya üçlü topak çalışmaları da mevcuttur.

Fizik ve Kimya'da metal topak simülasyonları çok önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bilgisayar teknolojisi ve yoğunluk fonksiyonu teorisine dayanan verimli bilgisayarların geliştirilmesi ile birlikte binlerce atom içeren topak modellemeleri dahi yapılabilmektedir.

4. TOPAKLARIN ATOMİK YAPISI

Kristaller 14 farklı kafes yapısı özelliği gösterirler. Bunlar arasında; hacim merkezli kübik [bcc], yüzey merkezli kübik [fcc] ve altıgen paketli [hcp] yapıları en yaygın olanlarıdır [38]. Mg gibi toprak alkali elementler hcp, Na gibi alkali metaller bcc yapı özelliği gösterirler. Öte yandan Cu gibi metaller fcc yapı oluştururlar. Ortaya çıkan bu kristal yapının kaç tane atomdan oluştuğu temel bir soru olmuştur. Topakların büyüklüğü bir fonksiyon olarak değerlendirip kristal yapının açıklanması beklenmektedir. Ancak, mevcut deneysel teknikler kullanılarak topak yapısını açıklamak zordur. Topak geometrilerinin belirlenmesinde deney ve teori arasındaki sinerji ile artık mümkündür [39,43].

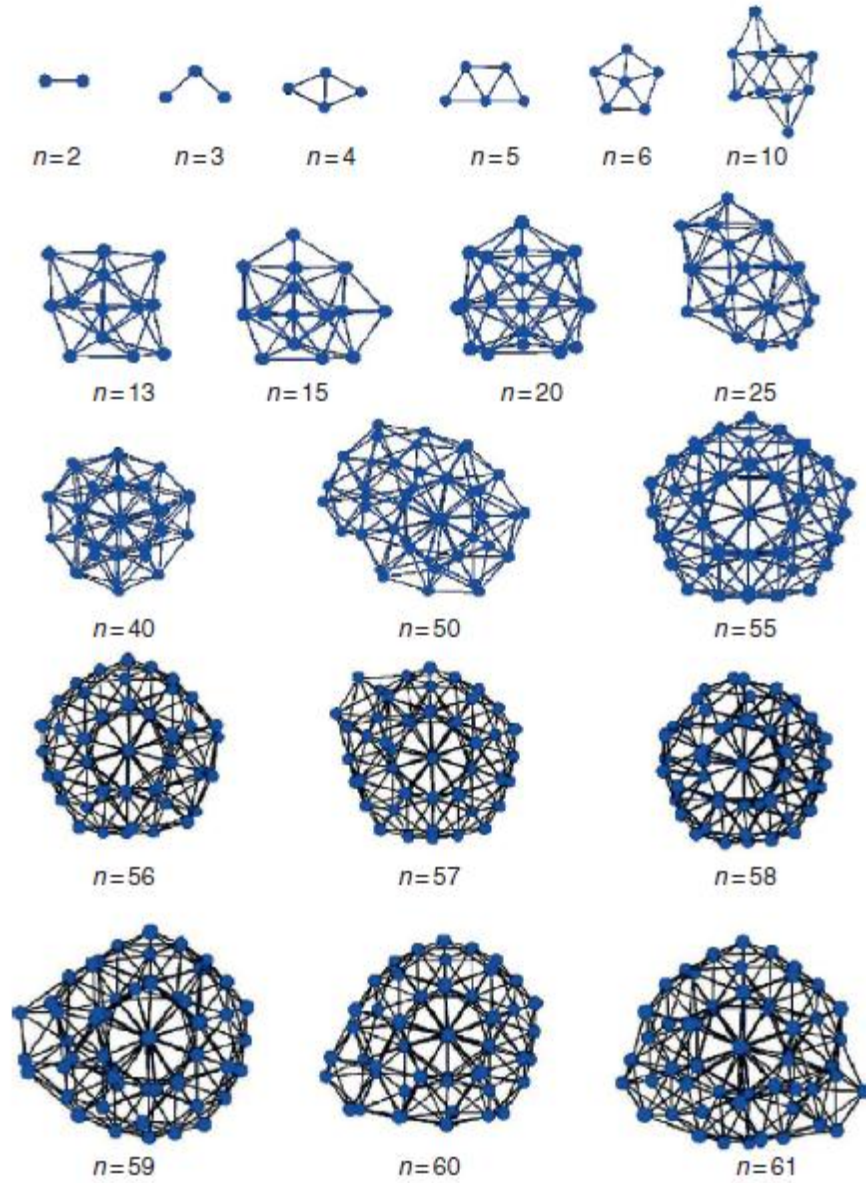
Teorik bilgiler ve gelişmiş bilgisayar kodları sayesinde, araştırmacılar yüzlerce atom içeren topakların geometrisi, izomerlerini ve kararlılıklarının belirlenmesine olanak sağlandı. Bu topakların hesaplanan elektronik ve titreşim özellikleri, deneylerle karşılaştırılabilir ve teorik olarak belirlenen yapının doğruluğu ispatlanabilir. Bu karşılaştırmalarda sıklıkla kullanılan deneysel teknikler: Fotoelektron spektroskopisi (PES) [39,44], hapsolmuş iyon elektron kırınımı (TIED) [45-46], iyon hareketliliği [47,48] ve infared spektroskopisidir [49].

Verilen bir topağın birçok izomerlerinin olduğu ve en düşük izomerler arasındaki enerji farklılıkları teorik modelin doğruluğu ile verilmektedir [41]. Buna rağmen, bir topağın taban durum geometrisini tam doğru bir şekilde tahmin etmek yine de çok zordur. Daha karmaşık çalışma sonucunda elde edilen veriler ile taban durum yapısındaki deneysel olarak gözlenen parametreler ise her zaman doğru olmayabilir. Yüksek enerjili izomerler, potansiyel enerji yüzeyinde çok geniş bir alana yayılmış olabilir. Yüksek enerjili izomerin spin çok katlılığı taban durumun çok katlılığından farklı olabilir [50]. Tüm bunlara rağmen, topakların yapısal dönüşümlerinin nasıl oluştuğunu belirleme çalışmaları dikkate değer bir biçimde ilerlemiştir.

Bu dönüşümü göstermek için alkali metal, toprak alkali metal, konjige metal, geçiş metal, yarı iletken ve heteroatomik topakların yapıları ve taban durum geometrileri tartışılacaktır. Na, Be gibi serbest elektron metalleri, Au gibi soy metali, Ni gibi geçiş metali ve yarı iletken C ve Si atom topaklarının geometrilerinin şekilleri verilmektedir. Aşağıdaki kısımlarda bu topaklarının yapıları tartışılacaktır.

4.1. ALKALİ METAL TOPAKLARI

Şekil 4.1’de Na topaklarına baktığımızda küçük topaklarda düzlemsel yapı varken [51, 52], altı’dan fazla atom içeren yapılarda üç boyutlu yapı olduğu görülmektedir. Altı atomdan küçük topaklarda beş katlı simetri ortaya çıkmaktadır. Kristallerde beş katlı simetri yasaklanmış iken, bu durum topaklar için geçerli değildir. Metallerden oluşan yarı-kristallerin beş katlı simetriye sahip oldukları bilinmektedir. En büyük Na topaklarının çalışmalarında dahi, topak yapısı bcc kristal yapısına sahip olamamaktadır. Buna rağmen, bir topaktaki atomlar arası mesafe hızlı bir şekilde kristaldeki değere yaklaşır. 10’dan daha az atom içeren topaklarda atomlar arası mesafe, bulk durumundaki en yakın komşular arasındaki mesafeye % 10 kadar yaklaşmaktadır. Bu atomların çoğu yüzey atomları olmasına rağmen, atomların yerleşimleri kristalin yüzeyine olan benzerlikleri çok nadir gözlenebilmektedir.

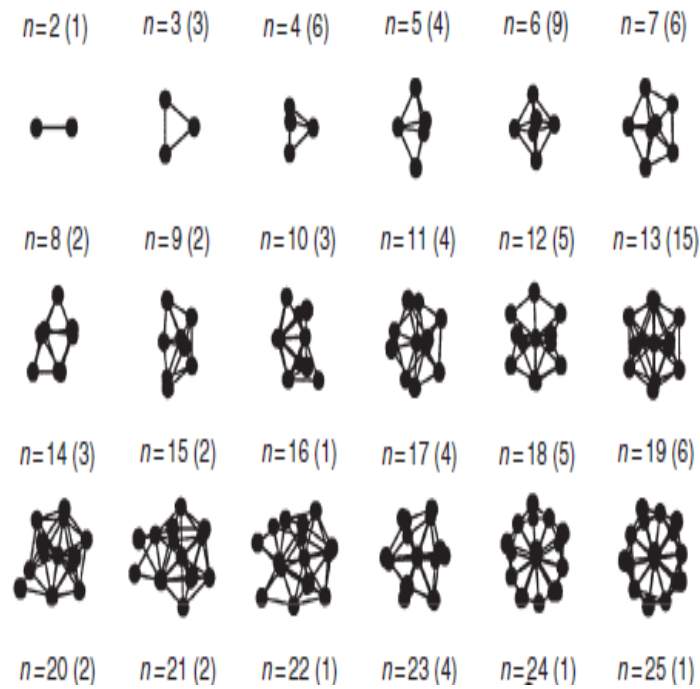


Şekil 4.1 Sodyum topak geometrileri.

4.2. TOPRAK ALKALİ METAL TOPAKLARI

Be, Mg, Zn ve Cd gibi toprak alkali metaller en dış kabuğu ns^2 şeklinde doludur. Bundan dolayı bu atomlar, s ve p orbitalleri tam olarak üst üste gelene ve topağın boyutları yeterli şekilde büyüyene kadar bir diğer atom ile zayıf etkileşir.

Bu topaklarda, dört atomlu topak yapıları üç boyutlu kapalı paket şeklinde olması gerektiği varsayılmıştır. Bu gerçekten beklenen bir durumdur. Şekil 4.2’de Be topaklarının geometrik yapıları gösterilmiştir. Küçük topaklarda yapılar çok kompakttır. Topak ebatları büyüdükçe sert küre paket kuralları geçerli olmaya başlamaktadır. Beş katlı simetrik ikosahedrik yapılar 13 atom içeren topaklar oluşana kadar ortaya çıkmamaktadır. Bu durum toprak alkali topaklar ile karşılaştırıldığında, altı atomlu alkali topaklarda ortaya çıkmaktadır. Oysa bu tip toprak alkali metal topaklarında 13 atomdan sonra meydana gelmeye başlamaktadır [38].

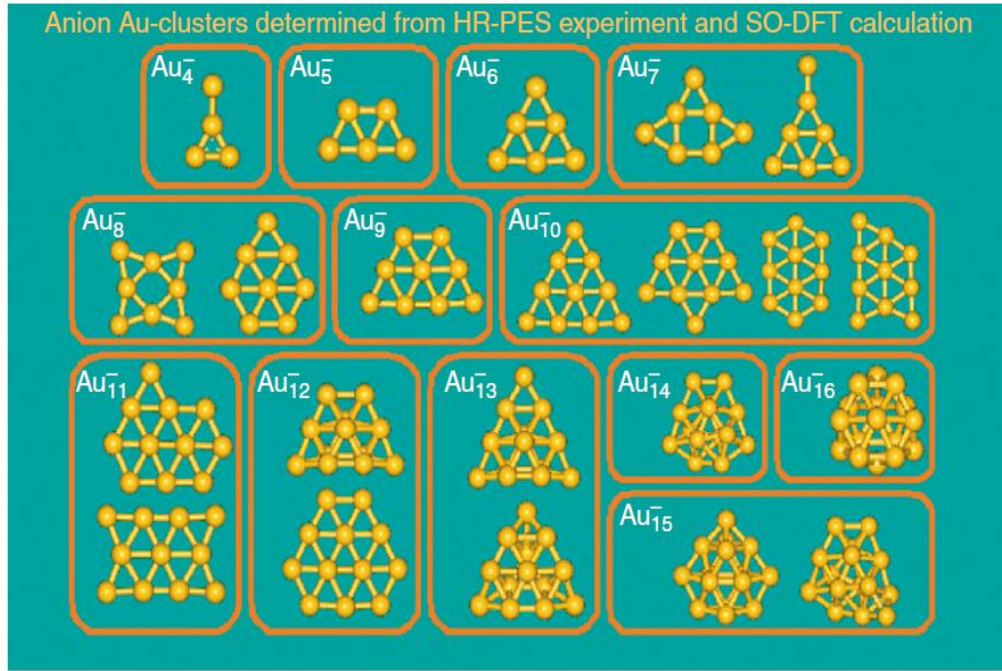


Şekil 4.2 Berilyum topaklarının genetik algoritma ile elde edilen taban durum geometrileri.

4.3. KONJİGE METAL TOPAKLARI

Cu, Ag ve Au gibi konjuge metal topakları hemen hemen serbest elektron yapısına sahiptir. Bu yapıların kararlılıkları alkali metal topaklarına benzer bir karakteristiğe sahip olmasına rağmen, yapılar çok farklıdır. Bu topaklar arasında Altın topaklar eşsiz özelliklere sahiptir. Bulk durumundaki Altın kimyasal olarak inaktif iken, altın topak formu yapıları reaktif olabilmektedir. Özellikle, Altın

topaklarının geometrileri çok farklı bir değişim göstermektedir. Şekil 4.3’de 11 atom içeren topaklar düzlemsel yapı özelliği göstermektedir. 14-18 atom arasında atom içeren topaklar kafes yapıda oldukları öngörülmektedir. Daha fazla atom içeren yapılar kompakt piramidal yapılar ortaya çıkmaktadır. Anyonik altın topaklarının yapısal değişimleri aşağıdaki şekilde verilmektedir. Altın topaklarının yapılarındaki bu kesin farklılaşma elektronik yapısındaki relativistik etkilerden ortaya çıkmaktadır [54-58].

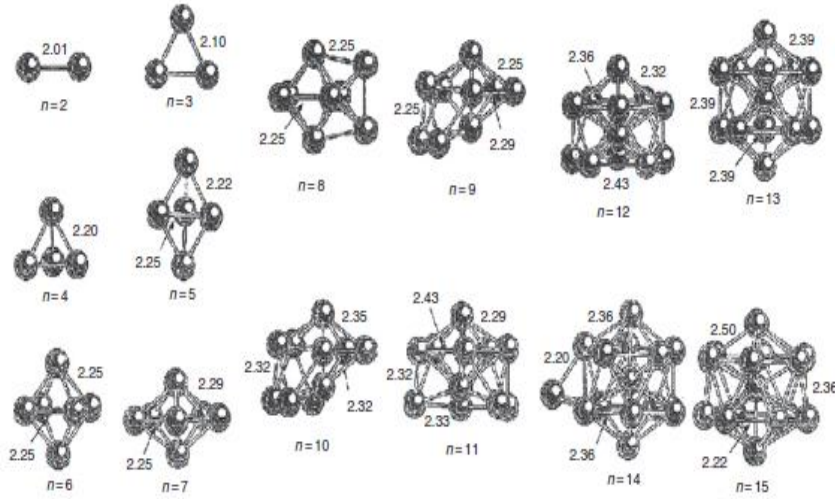


Şekil 4.3 İyonik altın topakların geometrileri

4.4. GEÇİŞ-METAL TOPAKLARI

Geçiş metal topaklarının özellikleri boş moleküler orbitalleri tarafından belirlenir. Bu boş orbitaller basit metallerin s ve p elektronlarından dahi iyi lokalize olmaktadır. Dolayısıyla, geçiş metal topaklarının magnetik özellikleri, elektronik yapısı ve geometrileri basit metal topaklarından çok farklıdır. Geçiş metal topaklarının kararlılıkları her hangi bir pratik kurala uygun olarak değişmez. Aynı zamanda, yapıları Al ve Na gibi basit metal topaklarından çok farklı bir şekilde değişir [59]. Örneğin, bu topakların çoğu yalnızca dört atoma kadar üç boyutlu

yapıda oldukları varsayılır. Buna rağmen, basit metal topaklarında olduğu gibi geçiş metal topakları da ikosahedral geometriye sahiptir. Bunların kristal yapılarına herhangi bir benzerlik göstermezler. Örnek olarak Ni topaklarının geometrileri Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

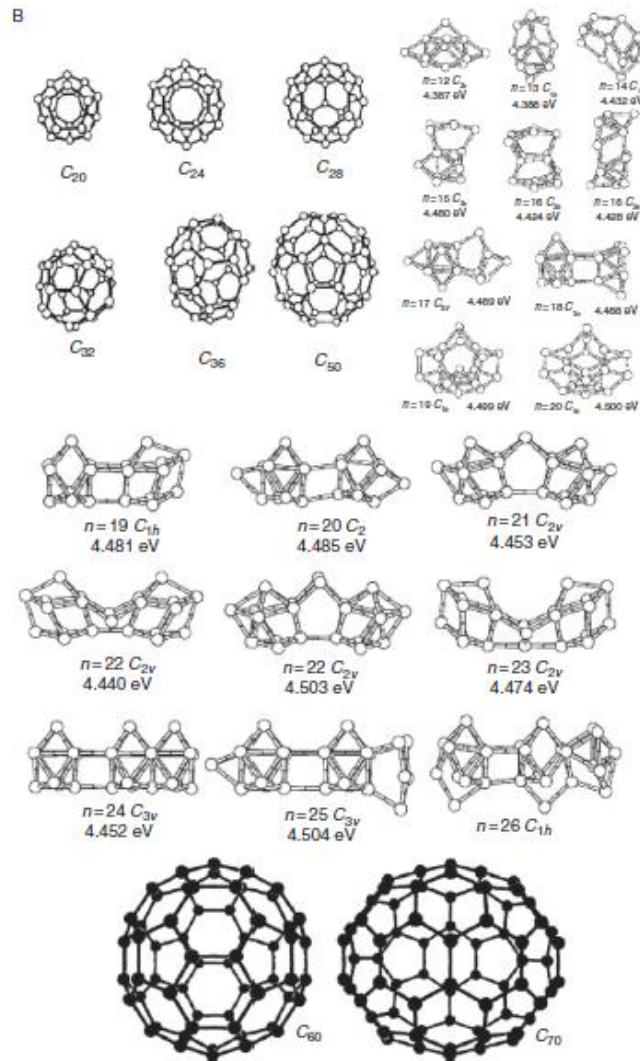


Şekil 4.4 Nikel topakların taban durum geometrileri.

4.5.YARI İLETKEN TOPAKLAR

Elmas ve silikon tetrahedral koordinasyona neden olan sp^3 bağlanmasına sahip yarı-iletkenlerdir. Buna rağmen, karbon hem elmas hem de grafit yapılarına sahiptir. Daha sonraki durumlarda da sp^2 bağlanma kuralları geçerli olmaktadır. Buna rağmen, karbon ve silikon topaklar çok farklı yapılar ortaya çıkarmaktadır. Silikonun aksine karbon topaklar ünlü fullerene yapılarına benzemektedir. 10 ve daha az atom içeren karbon topaklarının geometrileri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. Tek sayıda atom içeren yapılar lineer yapıya, çift sayıda atom içeren topaklar ise halka yapısına sahiptirler. Şekil 4.5’te gösterildiği gibi Karbon topaklarının kafes yapıları 20 atomlu yapılar ile ortaya çıkmaya başlar. 60 atoma kadar olan topaklar ise fullerene olarak bilinen yapılara benzer bir geometri ortaya çıkmaktadır.

Silikon topaklar ise en çok çalışılan sistemlerdir. Bu topakların geometrileri hem karbon hem de metal atom topaklarından çok farklıdır. Yapılan çalışmalar sonucunda, Si topakların kafes yapıdaki formları bulunamamıştır. Si₆₀ yapısının C₆₀ yapısında olabileceği tartışılmıştır. Fakat Si₆₀ topağının bir endohedral çekirdeğe sahip olduğu tespit edilememiştir. Yapılan teorik çalışmalarda Si₁₆ ve Si₂₀ topaklarının kafes yapısında olabileceği gösterilmesine rağmen henüz deneysel olarak tespit edilebilmiş değildir. 70 atomlu topaklar elde edilene kadar yapıların Si kristal yapılarına her hangi bir benzerliğine rastlanılmamıştır [60-78].

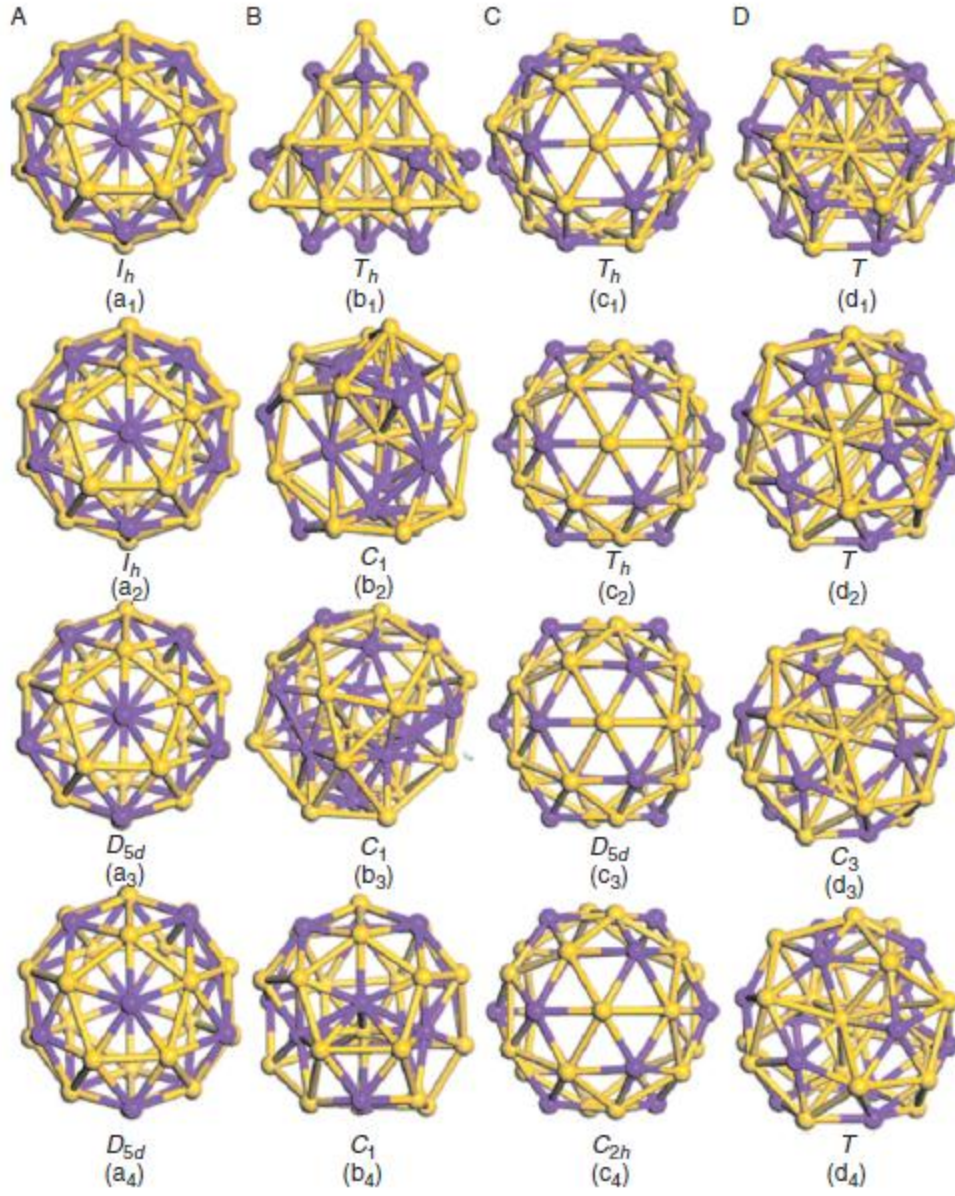


Şekil 4.5 Karbon atom topaklarının taban durum geometrileri.

4.6. HETEROATOMİK TOPAKLAR

Birden fazla atom türü içeren heteroatomik topakların alaşımlara benzer özellikler göstermesi çok büyük bir beklentidir. Elementler bulk formunda alaşım olamayabilirler. Klasik bir örnek Al ve K için verilmektedir. 1000 K atomundan yalnızca 1 tanesi Al atomu ile erimiş fazda bir arada bulunabilir. Fakat tek bir K atomu Al_{13} topağına kuvvetli bir şekilde bağlanabilir. K'nın konsantrasyonu yaklaşık %8 olana kadar bu durum mümkün olabilmektedir. Buna rağmen, elementlerin her hangi bir kompozisyonu heteroatomik topaklar için mümkün olabilir. Bu yüzden, iki veya daha fazla atom içeren topaklar diğer atomlar ile nasıl etkileştiğini anlamak için çok iyi bir zemin oluştururlar. Çok fazla sayıda çalışma da, topağın kompozisyonunun değişmesiyle topağın özellikleri, elektronik yapısı ve geometriyi anlamak için yapılmıştır. Bu topaklar metal, yarı-iletken ya da metal-yarıiletken atomları içeren kompozisyonlar meydana getirmektedir. Bu yapılar aynı zamanda metal, geçiş metali veya geçiş metali ile metal atomlarının basit bir karışımını içeren bileşimlere sahiptirler. Bu topaklarda, bağlanma metalik karakter taşıyan niteliği hatırlatmaktadır.

Heteroatomik topakların yapısı yalnızca, onların bulk durumundaki alaşım yapısındaki özelliklere sahip olmayan metal atomlarından meydana gelir. Bağlanma kovalent veya iyonik olabilir. Bu yüzden bu tip örnekleri de incelemek gerekmektedir. İlk örnek Au ve Al içeren heteroatomik topaklardır. Au ve Al basit metal olarak davranırken, Al topaklarının yapısı Au topaklarının yapısından çok farklıdır. Al topaklar dört atoma kadar üç boyutlu kompakt formundadır. Bununla beraber, Au topaklar 12 atomlu topaklara kadar düzlemsel yapıdadır. Au 20 atomdan sonra piramidal yapıya sahip olabilmektedir. Diğer taraftan Al topaklar ikosahedrik büyüme mekanizmasına sahiptir. Al ve Au topakları birlikte alaşım oluşturdıkları zaman bu karakteristiklerden hangisi dominat olacaktır? Örnek olarak, $Al_{12}Au_{20}$ topağının geometrisi Şekil 4.6' da verilmektedir [79].



Şekil 4.6 $\text{Al}_{12}\text{Au}_{20}$ topağının olası taban durum geometrileri.

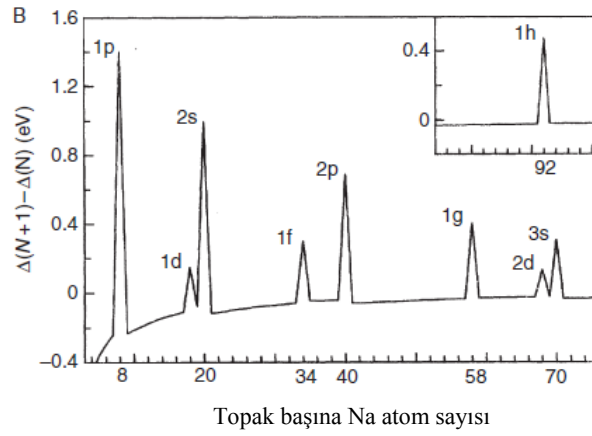
5. TOPAKLARIN ELEKTRONİK YAPISI

Atomlarda enerji seviyeleri bir birlerinden ayırık ve kuantize olmuştur. Bir atomdaki en yüksek dolu ve en düşük boş moleküler orbital arasında ki enerji aralığı atomun kararlılığı, reaktivitesi ve elektronik özelliklerini belirlemek için kullanılabilir. Topak veya molekül elde etmek için atomlar bir araya geldiklerinde bu enerji seviyeleri üst üste gelmeye başlar. Bu durumda HOMO-LUMO gap değeri değişir. Elektronlar atomlar tarafından oluşturulan bağlar boyunca dağılır. Küçük topaklarda, Topakları metalik ya da metalik olmayan elementlerden oluştuğuna bakılmaksızın HOMO-LUMO arasındaki enerji gap her zaman mevcuttur. Bundan dolayı, küçük metal topaklarda mevcut metalik bağlanma oluşması beklenilmemektedir. Na topaklarının kararlılığı Jellium model ve serbest elektron model kullanılarak anlaşılmasına çalışılırken, Knight tarafından ortaya çıkarılmış bir durumdur [80].

Jellium modelde iyonlarının pozitif yüklerinin R yarıçaplı küreye düzgün olarak dağıldığını ve valans elektronlarının elektronik seviyelere bulunduğu varsayılmaktadır. İlgili küresel potansiyel çukurundaki elektronların dalga fonksiyonları Besel fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonlar kabuktaki her birinin doluluğu ve orbital açısal momentumu tanımlanır. Elektronik tabakalar $1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, $1g^{18}$, $2d^{10}$, $3s^2$ gibi artan enerji seviyeleri ile doldur. R'nin sonsuza gitmesi durumunda, topaklar kristal olmaya başlarlar. Düzgün pozitif yükler tüm kristal üzerine düzgün bir şekilde dağılır. Elektron dalga fonksiyonu düzlem dalga olmaya ve ayırık seviyeler ise enerji bandları olmaya başlar. Topaklardaki yukarıdaki elektronik kabuklar aşağıdaki şekilde doldurulur.

2 ($1s^2$), 8 ($1s^2$, $1p^6$), 20 ($1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$), 34 ($1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$), 40 ($1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$), 58 ($1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, $1g^{18}$), 70 ($1s^2$, $1p^6$, $1d^{10}$, $2s^2$, $1f^{14}$, $2p^6$, $1g^{18}$, $2d^{10}$, $3s^2$). Na tam dolu topağının kabuklardaki elektronlar ise 2, 8, 20, 34, 40 ve 70 şeklinde verilebilir.

Bunlar Şekil 5.1’de gösterilen Na topaklarının kütle spektrumunda ilgili pikler olarak gözükmemektedir. Aşağıdaki spektrum, eğer bir topak tam olarak kapalı elektronik kabuklara sahip ise, yakınında bulunan diğer topaklardan daha kararlı olduğunu önermektedir. Örneğin, pozitif yüklü Na topaklardaki elektron sayısı nötral topaklarından daha azdır. Dolayısıyla, Pozitif yüklü Na topakları için Jellium model $n=3, 9, 21$ şeklinde olacaktır. Bu durumdaki nötral topaklar daha kararlıdır. Bu durum deneysel olarak ta gösterilmiştir. Yukarıda anlatıldığı gibi, Jellium model basit metal topakların elektronik yapısını resmetmek için oldukça popüler bir yöntemdir.



Şekil 5.1 Topak başına sodyum atom sayısının değişimi.

Metalik olmayan elementlerin topakları Jellium model kullanılarak açıklanamaz. Bu yüzden, bu tip topakların elektronik yapısındaki değişimi anlayabilmek için topağın atomik yapısını tam olarak göz önüne almak gerekir [81].

Örneğin, Ametal elementlerin topakları Jellium modeliyle açıklanamaz. Bu nedenle elektronik yapının düzgün bir şekilde anlaşılması için, bir modele başvurmadan, topağının atom yapısını göz önüne alınarak bağlanma ve elektronik yapısını incelemek gerekir. Enerji bandının değişimini anlamak için topak boyutundaki HOMO LUMO gab değişimini izlemek gerekir. Bu ölçüle bilir bir niceliktir. Bunlar deneysel olarak Fotoelektron spektroskopisi ve hız haritası

görüntüleme yöntemleri ile belirlenebilir. Negatif iyon topaklarındaki iyotlardan, sabit frekanslı bir lazerle elektronu söker ve ayrılan elektronun kinetik enerjisi fotoğraflanarak ölçülür. Bunu takip eden PES spektrumlarına karşılık gelen nötr topaklarının elektron enerji seviyelerinin izlerini taşır. Ölçülen PES spektrumları nötr topak ve anyon enerji seviyelerini yansıtır yansıtmadığı ile ilgili tartışmalar olsa da, bir ölçüm yaptığı kesindi. PES verilerinden elde edilen iki tepe arasında ölçülen HOMO LUMO enerji açığının büyüklüğü fonksiyon olarak çizilebilir. Mg topakları için 15 ile 18 atom içerdiği zaman, topak boyutu ile birlikte HOMO LUMO gab değerinin azaldığını belirlenmiştir. 15 18 atom içeren Mg topaklarının metalik karakter göstermiş olsa dahi, HOMO LUMO gab değerinin topakların büyümesiyle tekrar artması beklenilmektedir. Bir topağın metalik ya da metalik olmayan özellik göstermesi durumunda HOMO - LUMO gab değerinin değişiminin araştırılması gerekmektedir [82].

Geçiş metali topaklarının elektronik yapısı daha karmaşıktır. Bu topakların elektronik yapısı d orbitalindeki elektronlar tarafından belirlenir. Spin, relativistik etki gibi nedenlerden dolayı, basit modeller ile yeni geçiş metal topaklarının elektronik yapısını açıklaması yapılamamaktadır. Yarı iletken topak elemanları için HOMO LUMO gab terimi çok farklıdır, topaklar büyüdükçe daha küçük HOMO LUMO boşlukları oluşur. Hız harita görüntüleme yöntemi fotoğrafın asimetrisinin tespitine imkân vermiş ve elektronun hangi orbitalden çıktığı belirlenebilmiştir. Son çalışmalar süper atomların izoelektronik sistemlerin çalışmaları kullanılarak ölçülebileceğini ortaya koymuştur. Örneğin, Ni, Pd ve Pt elementleri TiO, ZrO ve WC benzemektedir [83-84].

6. TOPAKLARIN ÖZELLİKLERİ

Yapılan tartışmalardan da anlaşılacağı üzere, Topakların özellikleri topağın bileşenlerinden çok farklı bir şekilde olabilmektedir. Bununla birlikte, 100 atom içeren topaklar bile bulk davranışları ile ilgili çok fazla işaretler veremeyebilirler. Bu

boyutlardaki topaklar atom ve bulk arasında bir köprü olarak kullanılmaz. Bu durumda ortaya çıkan temel soruya cevap verebilmek bu büyüklükteki topaklar ile pek mümkün değildir. Peki, bir topak ne kadar atom içerir ise bulk davranışlarını anlamamıza yardımcı olur? Bunlara ek olarak, bir topak boyut ve bileşimlerine bağlı olarak çok farklı özelliklere sahip olabilmektedir. Topaklar ve özellikleri ile ilgili olarak bazı bilgiler aşağıda verilmektedir [85].

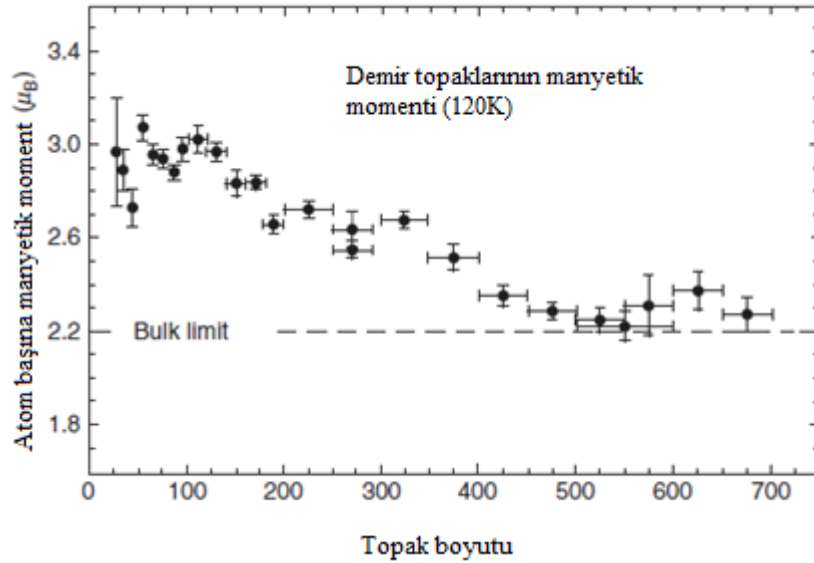
6. 1. MANYETİK ÖZELLİKLER

Materyallerin manyetik özellikleri teknolojiye çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu temel özellikleri anlamak önemli araştırma alanlarından biri olmuştur. Manyetik özellikler sahip bir malzeme için, her bir atomun bir manyetik momentı vardır. Bu manyetik moment ve manyetik özellikleri anlamak, yeni manyetik malzemeler geliştirmek için bir anahtar görevi üstlenir. Maddelerdeki manyetik moment çiftlenmemiş elektron spinlerinden kaynaklanır. Periyodik tablodaki elementlerin yarısı bir spin manyetik momente sahiptir. Çünkü bu elementler tek sayıda elektrona sahiptirler. Örneğin Fe, Co, Ni gibi elementler ferromanyetik özellik gösterirler. Diğer elementler anti-ferromanyetik, ferromanyetik, paramanyetik gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri temel sebebini anlayabilmek, malzemelerin manyetik özelliklerini gelişimi bize yardımcı olabilir. Bu durum da topaklar bize çok önemli bilgiler verir.

Manyetik moment ve çiftlenim yerel koordinasyon, boyut ve atomlar arası mesafeden etkilendiği bilinmektedir. Komşu kenarlardaki elektron spinleri arasındaki çakışmanın artmasıyla, manyetik moment azalır. Bu yüzden, metal topaklarında düşük koordinasyon, düşük boyut ve artan atomlar arasındaki mesafeler manyetik momentin artmasına katkı sağlar. Sonuç olarak, tek boyuttaki yapılarda atomlar yüzeyde bulunanlardan daha büyük manyetik özelliklere sahiptir. Aynı durum bulk durumunda da mevcuttur. Büyük bir topaktaki atomların çoğu yüzey atomları olduğu için, bir topaktaki atomların manyetik momentleri bulk durumundakinden daha büyük

olacaktır. Bu durum Stern-Gerlach deneyleri ile doğrulanmıştır. Bir topaktaki atom başına manyetik moment serbest atom ile bulk durumu arasında yerleşmiştir. Bu değer çok hızlı bir değişim gösterir ve şekilde de görüleceği üzere monoton bir şekilde değişmez. Manyetik moment 1000 atomlu bir topakta dahi bulk durumuna yaklaşmaz. Manyetik olmayan elementlerin topakları da bazı farklı özellikler gösterebilir. Örneğin, Bulk durumunda paramanyetik özellik gösteren V ve Rh'nin küçük topakları ferromanyetik özellik gösterebilir. Bulk durumunda anti-ferromanyetik özellik gösteren Mn5 yada daha küçük atom içeren topakları ferromanyetik özellik gösterir.

Bir topağın topolojisi ile önerilen spin durumları arasında yakın bir ilişkide vardır. Topoloji ve manyetizma arasındaki karşılıklı etkileşme tartışmalarından bir tanesi ise Li_4 topakları üzerine yapılan çalışmadır. Li_4 spinlerin çiftlendiği (spin singlet) manyetik olmayan durum ya da iki spinin çiftlenmediği (spin triplet) manyetik durum olarak varsayılı bilinir. Li_4 topağının düzlemsel yapıda ve spin singlet olduğu zaman minimum enerjide olduğu tespit edilmiştir. Buna rağmen, Li_4 topağının tetrahedron yapıda önerilen spin durumunun triplet olması gerektiği belirlenmiştir. Bu durumda Li_4 topağının manyetik moment $1\mu_B$ dir. Bu durum aynı boyut ve aynı sayıda atomdan oluşan bir topak topolojiye bağlı olarak hem manyetik hem de manyetik olmayan bir durum ortaya çıkartabilir [86-93].

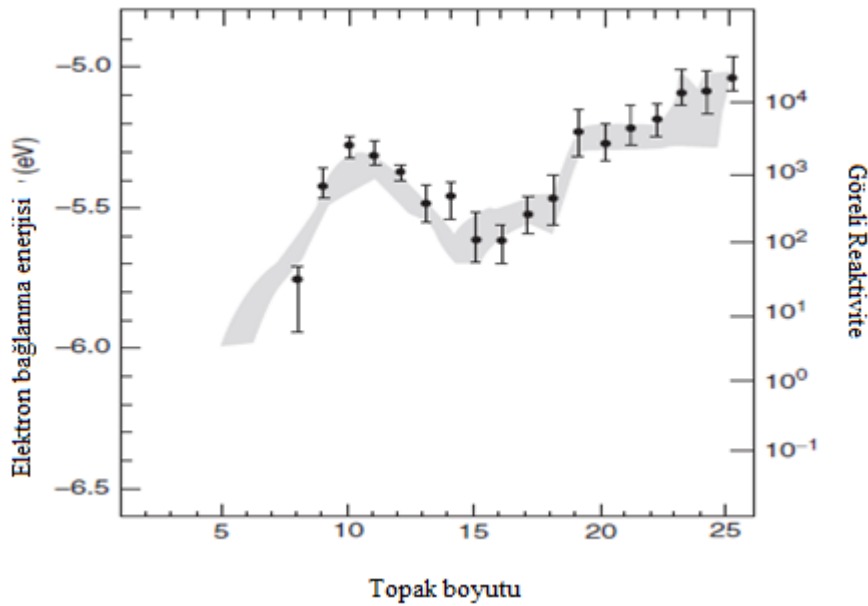


Şekil 6.1 Demir topaklarında atom başına manyetik moment değişimi.

6.2. REAKTİF (TEPKİSEL) ÖZELLİKLER

Topaklar aynı zamanda eşsiz bir reaktif özellik gösterir. Bunun nedeni büyük bir hacim-yüzey oranı ve yüzey atomlarının düşük koordinasyon özellikleri göstermesidir. Bundan dolayı, iyi bir kataliz olarak kullanılabilecek ucuz ve bol miktarda metalik elementlerin topakları elde edilebilir.

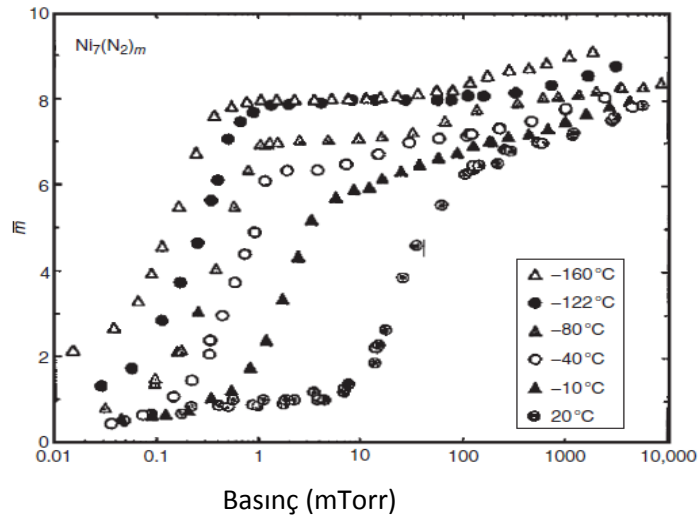
Bunun yanı sıra, hem etkileştiği molekül sayısı hem de topakların boyutları kontrol edilebildiği için topaklar heterojen katalizin temel prensiplerine anlamak için iyi zemin oluşturabilir. Eşsiz reaktif özellik gösteren bir metal topağa klasik örnek altın topaklardır. Bulk durumundaki altın kimyasal olarak inaktiftir, topak formundaki Altın ise reaktif bir malzemedir. Bu durumda altın topakları iyi bir kataliz özellik gösterebilir. Benzer bir durumda, demir topakları için vardır. Demir topaklar hidrojenlere bağlanabilir ve reaktivitesi boyutlarına göre değişim gösterir



Şekil 6.2 Demir topaklarında, Atom sayısı-Görelî reaktivite ve elektron bağlanma enerjisi.

Topakların reaktivitesinin değişmesi ile elektron ilgilerininide değiştirecektir. Klor periyodik tabloda bulunan elementlerden en yüksek elektron ilgisine (3.61 eV) sahiptir. Buna rağmen, topaklar 10 eV'dan daha yüksek elektron ilgilerine sahip topaklar vardır. Bundan dolayı, bu topaklar süper halojen olarak da isimlendirilebilir. Bunlar da halojen atomları tarafından çevrilen çekirdekte bir metal atomu içerirler. Süper halojenlere güzel bir örnek PtF_6 'dır. Son zamanlarda, elektron ilgisi süper halojenlerden büyük olan yüksek elektronegativiteye sahip yeni bir malzeme türü keşfedildi. Bu yapılar hiperhalojen olarak adlandırıldı. Bu yapılar süperhalojenler tarafından çevrilmiş çekirdekte bir metal atomu içermektedir.

Geçiş metali ile N_2 'nin etkileşmesi gibi moleküllerin etkileşmesi topakların geometrisini resmedilmesi için kullanılmaktadır. Daha önceki tartışmalarda belirtildiği gibi, topakların yapısını elde edebileceğimiz çok az deneysel yöntem mevcuttur. Bir metal topak değişik basınç altında gaz moleküllerine maruz bırakıldığında, topaklar farklı sayıda molekülü soğurabilir. Örneğin, Şekil 6.3'te N_2 ile Ni_7 'nin etkileşmesi örnek olarak gösterilmiştir. Bu durum topakların reaktivitesi için ilginç bir durum meydana getirmektedir [94-100].



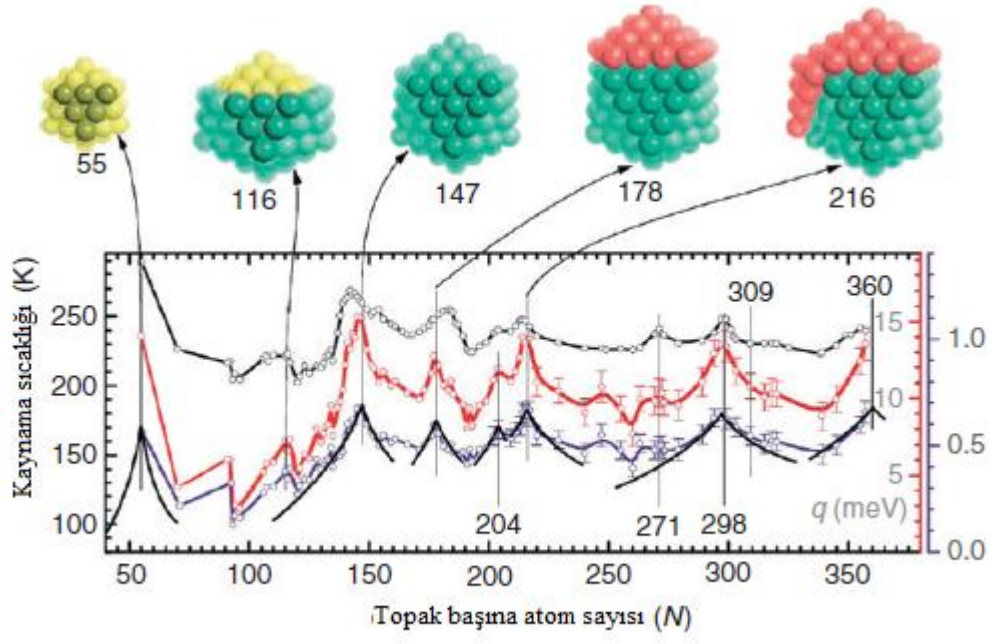
Şekil 6.3 Farklı akım tüpü sıcaklıklarında Ni_7 'nin nitrojen alım çizimi.

6. 3. OPTİK ÖZELLİKLER

Materyallerin optik özellikleri elektronik yapılarına ve HOMO, LUMO gab aralıklarına göre belirlenir. Topakların HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı topağın boyut ve oluşturan atomlara göre değişiklik gösterir. Ek olarak, HOMO-LUMO gap değeri sürfektanlar ya da farklı ligandlar ile topağın kaplanması ile de değiştirilebilir. Bu yüzden, topağın kaplanması, bileşimleri ve boyutları değiştirilerek istenilen band aralığında yeni topaklar sentezlemek mümkündür. Örneğin, bu sayede infrared radyasyonu soğura bilmesi için Altın topaklar silicon parçacıklar ile kaplanır. Kaplaması yapılan bu yapı da tümör tedavisinde kullanılabilen bir yapı haline dönüştürülebilir [102].

6. 4. ERİME ÖZELLİKLERİ

Topakların kaynaması topakların bazı önemli özelliklerinin ortaya çıkmasına neden olabilir. Nanoparçacıkların kaynama noktası genellikle yüzey atomları tarafından domine edilen bulk durumundan daha küçüktür. Düşük koordinasyondan dolayı, yüzey atomları bulk atomlarından daha önce kaynamaya başlar. Tüm bunlara rağmen, bir topağın kaynama karakteristiği diğer bir elementin topak durumundan çok farklı olabilir. Na topağı Na kristalinden daha düşük kaynama noktası varken, küçük Ga topaklarının kaynama noktası Ga bulk durumundan daha büyük olabilir. Aşağıdaki şekilde, topakların birçok özelliklerinden yalnızca birkaç tanesi resmedilmiştir. Bu resim, atom yerine topaklar yapı taşı olarak kullanılır ise yeni bir malzeme sınıfının sentezlenebileceğini öngörmektedir [103-106].



Şekil 6.4 Yirmiyüzlü büyüme modeli topakları.

7. FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ (PES)

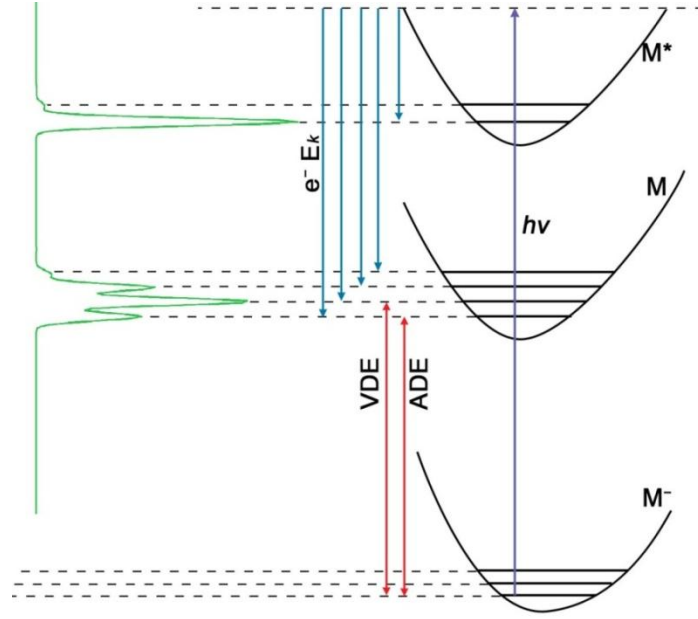
PES topak, iyon ve moleküllerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan bir spektroskopi türüdür. Foton enerjisine bağlı olarak, PES' in iki ana çalışma alanı vardır. Birincisi X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve diğeri ise ultraviyole fotoelektron spektroskopisidir (UPS). XPS ile ilgili çalışmalar 1960 yıllarında Siegbahn's grubu tarafından ThB core elektronları ile ilgili ölçümlerinin yapılması ile başlamaktadır [107, 108]. Core elektronlarını 200-2000 eV enerjisine sahip fotonlar kullanılarak XPS deneysel düzenekleri ile incelenmektedir. XPS yoğun bir şekilde yoğun madde çalışmalarında da kullanılır. 10 yıldan beridir, UPS Turner grubu tarafında gaz fazındaki serbest moleküllerin çalışmalarında kullanılmaktadır [108, 109]. Düşük foton enerjisinden dolayı, UPS' de core elektronlarından ziyade valans elektronlarını iyonize edebilir. Buna rağmen, fotoelektronlar düşük kinetik enerji taşıyan maddeler tarafından soğurulur. Bu durum da XPS ile karşılaşıldığında daha iyi spektral çözünürlük elde edilir.

PES'in ilk uygulamaları helyumun elektron ilgisini ölçmek için 1967 yılında negatif yüklü türleri için yapıldı [110]. 1980 yılların başından beridir anyon durumunda ki topaklar için yaygın olarak uygulandı. Bu konularda Lineberger, [111] Smalley, [112] Meiwes-Broer, [113] Bowen, [114] Newmark, [115, 116] Zewail, [117] Kaya, [118] Wang, [119, 120] Haberland ve Issendorff, [121, 122] ve Ganteför [123, 124] grupları tarafından çok yoğun bir şekilde çalışmalar yapılmaktadır. Bu gruplar genel olarak negatif yüklü topakların PES çalışmalarını yapmaktadır.

PES deneylerin de, bir anyon kümesi belirli foton enerjili ($h\nu$) lazer demeti vasıtasıyla uyarılır. Rezonans durumunda bu uyarılma gerçekleşir. Daha sonra elektron enerji analizöründeki elektron kinetik enerjileri bağlı olarak, fotoelektronlar ayrılır ve analiz edilir. Elektron sayısı ve elektronların uçuş zamanı yoğunluk- E_k fotoelektron spektrumu olarak kaydedilir.

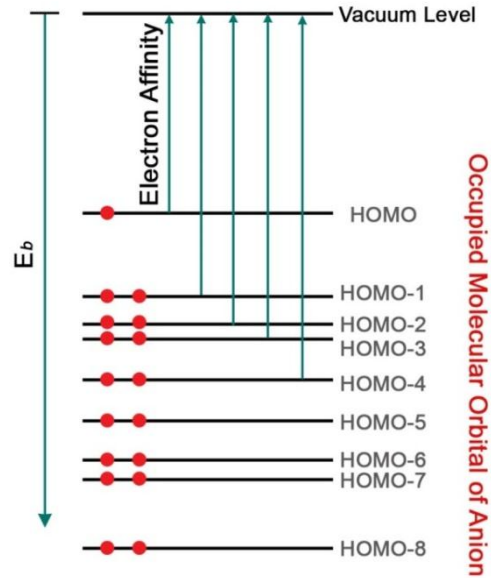
Elektron analizörleri ve lazer tekniklerinin gelişmesi ile Fotoelektron spektrumları kimyasal dinamik ve spektroskopi temelli birçok problemin çok hassas açıklamalarına imkân sağlamıştır. Bunlardan en popüler olan teknik magnetic-bottle time-of-flight Fotoelektron spektrometresidir. Bu yöntemde daimi bir mıknatıs ve kinetik enerji analizi yapmak için elektronların hareket ettiği magnetik şişe kullanılır. Magnetik şişeli PES çok yüksek elektron toplama yeteneğine sahiptir yaklaşık ~100%. Bu durumu elde edebilmek için genellikle çok iyi bir çözünürlük($\Delta E_k/E_k$), uzun bir uçuş tüpü (birkaç metre) ve düşük enerjili fotonlar kullanılır. Buna rağmen, Magnetic-bottle time-of-flight PES sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. 1 eV kinetik enerji için yaklaşık 20-50 meV'luk bir çözünürlüğe sahiptir.

Fotoelektron spektrumları elektron affinitelerinin ve piklerin şiddetlerinin ölçümüne de olanak sağlamaktadır. Koopman teoremleri bu nicelikleri tahmin etmekte iken PES spektrumlarının detaylı şekilde incelemesi ile en doğru veriler elde edilebilmektedir. Ayrıca, Fotoelektron spektrumlarını analiz etmek için, yüksek seviyede teorik hesaplamalar yapmak gereklidir.



Şekil 7.1 Foton salınımının şematik gösterimi.

Foton salınımı anyonik taban durumundan(M), nötral uyarılmış(M^*) ve nötral taban (M) duruma geçişler olarak meydana gelir.



Şekil 7.2 Foton salınımı işleminde tek bir elektronun olası geçiş durumları.

8. GLOBAL MİNİMUM YAPISINI ARAŞTIRMAK

Topakların potansiyel enerji yüzeyi taraması ile global minimum ve diğer düşük enerjili durumların kimyasal yapıları bulmak için yapılmaktadır. Bu işlem birkaç farklı yöntem ve bu yöntemlerden üretilmiş program kullanılarak yapılabilir. Aşağıdaki kısımlarda bu yöntemler ve programlar hakkında kısa bilgiler verilecektir.

8.1. SİMULATED ANNEALİNG YÖNTEMİ

Bu yöntemde, topaklar yüksek sıcaklık değerinden kademeli olarak sıcaklık değeri düşürüldüğü zaman topakların yeni yerleşiminin belirleme temelli bir benzetim yöntemidir. Bu durumda, atomlar en kararlı yapı şeklinde bir birlerine bağlanacaktır [125].

8.2. BASIN HOPPING YÖNTEMİ

Bu yöntem simulated annealing yönteminin modifiye edilmiş bir durumu olarak göz önüne alınabilir. Basin Hopping algoritmasında, potansiyel enerji yüzeyindeki yerel minimum yapısı ve geçiş yapılarının kabul edilebilirliğini hesaplamak için bir giriş yapısı olarak kullanılır [126-128].

8.3. GENETİK ALGORİTMA

The Genetik algoritma iki ana yapıdan yeni bir yapının üretilmesi esası ile çalışan bir yöntemdir. Bu ana yapılar yerel minimum olarak optimizasyon işlemi yapılmış yapılardır. Bu yöntem ile sadece yerel minimum değil diğer bazı yerel minimumlarda bulunabilir [129].

8.4. COALESCENCE KICK (CK) METODU

CK metodu bir işlem boyunca keyfi olarak üretilen yapıların çok büyük miktardaki popülasyonunu konu edinir. Bu işlemde tüm atomlar oluşan yapıların üretimini sağlamak için kütle merkezinden kademeli olarak itilir. Daha sonra tüm yapılar yerel minimumu elde etmek için optimize edilir [130].

8.5. CARTESIAN WALKING (CW) METHOD

CW metodu Kartezyen grid noktalarında keyfi adımlar ile yapılar üremek için kullanılan bir yöntemdir. Üretilen geçici yapı için her bir adımda bir atom farklı bir noktaya hareket ettirilir. Daha sonrasında yapı tamamıyla optimize edilir. Adımlar her bir adımda maksimum yer değiştirmeye izin verecek şekilde olmasını ister ve bir atomun minimum yer değiştirmelerini yada daha önce yerleşmiş atomunkinden daha küçük yer değiştirmelerine imkan vermeyecek şekilde bir işleme sahiptir [131].

8.6. TGMin

TGmin Basin-Hopping kodlarının üzerine inşaa edilmiştir. Basin hopping kodlarından farkı, TGmin giriş yapısına kontrollü pertürbasyon uygular ve geometriye bir ön optimizasyon döngüsü ile tamamlar. TGmin genellikle büyük topaklar için kullanılır.

9. MOLEKÜLER MODELLEME

Moleküler modelleme, bir moleküler sistemin yapısal, elektronik ve spektroskopik büyüklükleri hesaplama yöntemlerini ihtiva eder. Bu hesaplamalarda kullanılan yöntemler Moleküler Mekanik Metotlar ve Elektronik Yapı Teorisi Metotları olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Her iki yöntem de benzer hesaplamalar yapar.

9.1.MOLEKÜLER MEKANİK METODLAR

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 ise atomlar arası kimyasal bağları temsil eder.

Atomlar arası etkileşmeler iki kısma ayrılır [132];

1. Kimyasal bağlarla bağlanmış atomlar arası etkileşmeler

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

2. Kimyasal bağlarla birbirine bağlanmamış atomlar arası etkileşmeler

- a. Van der Waals etkileşmeleri
- b. Elektrostatik etkileşmeler

Moleküldeki bağlar ve açılar birbirine bağımlıdır. 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.

$$E_{\text{TOP.}} = E_{\text{GER.}} + E_{\text{BÜK.}} + E_{\text{BUR.}} + E_{\text{V.D. WAALS}} + E_{\text{ELEK.}} \quad (9.1)$$

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

9.2.ELEKTRONİK YAPI METODLARI

Elektronik yapı metotları, klâsik fizik yasaları yerine kuantum mekaniksel yasaları kullanır. Kuantum mekaniksel olarak bir molekülün enerjisi ve diğer büyüklükleri,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (9.2)$$

Schrödinger denklemi ile belirlenir. 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 metotlarıdır. Bu metotlar değişik yaklaşık matematiksel metotlar ile

karakterize edilir ve yarı deneysel metotlar ve ab initio metotlar olmak üzere ikiye ayrılır.

9.3.YARI DENEYSEL METOTLAR

Yarı deneysel metotlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda molekül için oldukça fazla deneysel veri kullanmaya ihtiyaç vardır. MINDO, AM1 ve PM3 hesaplama metotları yarı deneysel metotlardır.

9.4.ab initio METOTLARI

Ab initio metotları, moleküler mekanik ve yarı deneysel metotların tersine hesaplamalar için ışık hızı, Planck sabiti, elektronların kütlesi gibi temel fizik sabitlerini kullanır. Deneysel değerlere ihtiyaç duymaz [133].

1969 yılında Pulay tarafından klâsik çalışmalar başlatılmıştır [134]. Bu çalışmalar moleküllerin kuvvet alanlarının ve titreşim spektrumlarının kuantum mekaniksel ab initio yöntemler ile hesaplanmasına dayanır. Bu çalışmalar “kuvvet” veya “gradyent” metotları kullanılarak çok atomlu moleküllerin kuvvet alanlarının hesaplanmasında gerçekçi ve iyi sonuç veren bir yaklaşımdır. Pulay’ın bu konuya getirdiği temel katkı, enerjinin nükleer koordinatlarına göre birinci türevinin (potansiyelin gradyenti) ab initio metotlarda analitik olarak elde edilebileceğini göstermiş olmasıdır. Bu yöntem Hartree-Fock metodu için de geliştirilmiştir. 1970 yılından sonra birinci ve ikinci analitik türevleri kullanılarak ab initio metotları ile spektroskopik büyüklükler hesaplanmıştır. Spektroskopik büyüklükler Hartree-Fock (HF), Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT), Möller-Plesset teorisi (MP2) gibi yöntemler kullanılarak hesaplanır [135 136]. Bu yöntem, birinci türevlerin hesaplanması sonucunda geometrik optimizasyon yapar. İkinci türevler ise, kuvvet sabitlerini hesaplar. Bu hesaplar kullanılarak titreşim frekansları bulunur. İnfrared ve Raman şiddetlerini bulmak için dipol momentlerin türevlerinden yararlanılır. Günümüzde kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar GAUSSIAN, GAMES, HONDO, Q-CHEM gibi paket programları ile yapılmaktadır.

Bu programların tamamı değişik mertebeden analitik türevler kullanmaktadır. Çizelge 10.1.'de enerjinin türevlerinden hangi büyüklüklerin hesaplanabileceği verilmektedir.

$$\text{Özellik} \approx \frac{\partial E^{n_F + n_B + n_I + n_R}}{\partial F^{n_F} \partial B^{n_B} \partial I^{n_I} \partial R^{n_R}} \quad (9.3)$$

Çizelge 9.1 Enerji türevlerinden hesaplanabilen fiziksel büyüklükler.

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

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

9.4.1. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi

Moleküllerin hareketi, kuantum mekaniksel olarak incelendiğinde, çekirdeğin hareketi ve elektronların hareketi olmak üzere iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlelerinin, elektronun kütlelerinden çok büyük olması nedeniyle bu iki hareket ayrı

ayrı düşünülerek bu ayırım yapılabilir. Bu yaklaşıma *Born-Oppenheimer* yaklaşımı denir [137]. Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (9.4)$$

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) [138].

Hartree-Fock (HF) modelinde enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu Ψ 'ye bağlıdır. Bunun yanı sıra 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.

Elektron yoğunluğu ($\rho(r)$): Herhangi bir noktadaki elektronun yoğunluğunu tanımlar.

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.

Fonksiyonel: Fonksiyonel kavramı, DTF’de sıkça kullanılmaktadır. Fonksiyonel; Bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denir ve $f(x)$ ile gösterilir [139]. Bir F fonksiyonu $f(x)$ ’e bağımlı ise bu bağımlılığa fonksiyonel denilir ve $F[f]$ ile gösterilir.

Enerji Fonksiyonelleri

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, ...

10. KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisi değiş-tokuş enerjisi için iyi sonuç vermediği gibi korelasyon enerjilerini de hesaplayamaz; fakat kinetik enerji ifadesi için uygun bir ifade verebilir. DFT modelleri ise, değiş tokuş ve korelasyon enerjilerinde daha iyi sonuç verir; fakat 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, iyonizasyon enerjileri gibi çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır [140].

10.1. B3LYP KARMA YOĞUNLUK FONKSİYON TEORİSİ

Bir karma model yukarda sözü edilen enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji ifadesi elde edebilir.

Becke, değiş tokuş fonksiyonu ve korelasyon enerjisi E_{XC} için aşağıdaki karma modeli önermiştir.

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^X \quad (10.1)$$

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;

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (10.2)$$

olarak elde edilmiştir [140].

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

11. TEMEL SETLER

Çoğu elektronik yapı metotları bilinmeyen molekül orbitallerini (MO) ifade etmek için bilinen temel fonksiyonların bir setini kullanır. Her bir MO, temel set olarak bilinen atomik orbital (AO) terimlerinin doğrusal toplamıdır. Yani LCAO veya MO metodunda molekülün dalga fonksiyonu molekülü oluşturan atomların dalga fonksiyonlarının toplamı olarak yazılır.

$$\Psi = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu} \quad (11.1)$$

Burada i ψ molekül orbitali μ ϕ atomik orbitalleri gösterir. i cı ise molekül orbital açılım katsayısı olarak adlandırılır. Temel setler atomik orbitaller için tanımlanmıştır. Fakat molekülleri oluşturan atomların atomik orbitallerinde büyüklük, şekil veya yük bakımından önemli değişiklikler olur. Bu da özel tanımlamalar gerektirir. Bunun için temel sete polarize ve difüz fonksiyonlar eklenerek genişletilmiş temel set tanımlanmıştır. Genişletilmiş temel setler molekülün yüksek dereceden orbitallerini hesaba katarak, molekül yük dağılımındaki, komşu atomların etkileşmesinden kaynaklanan şekil ve boyut değişikliklerini tanımlar.

Atomlar birbirine yaklaştırıldığında diğer çekirdeklerin etkisiyle elektronik yoğunluk bozulur. Yük dağılımının yeniden yapılanması kutuplanma etkisine sebep olur. Bunu gidermek için eklenen temel fonksiyonlara polarize fonksiyonlar denir.

Uyarılmış ve iyonik moleküllerde elektron yoğunluğu molekülün temel durumuna göre daha dağınıktır. Bu durumu matematiksel olarak modellemek için dağınık fonksiyonlar (difüze) kullanılır. Temel setlere eklenen bu fonksiyonlara difüze fonksiyonlar denir. Literatürde değişik şekillerde gösterilen veya program

verilerinde bulundurulan çok sayıda temel set vardır. k-nlmG temel set split-valans tipi temel set olarak bilinir. Bu gösterimde k kor orbital veya iç kabuktaki elektronların kaç tane ilkel gaussian tipi fonksiyon ile temsil edildiğini gösterir. nlm ise hem valans orbitallerinin kaç tane yarıldığını hem de bunların kaç tane ilkel gaussian fonksiyonu ile temsil edildiğini gösterir. Eğer gösterimde sadece (nl) var ise ikili yarıma, (nlm) var ise üçlü yarıma dikkate alınır. Temel set gösteriminde G den önce difüze fonksiyonlar için + veya ++ gösterimi kullanılır. + ağır atomlar için p-fonksiyonunu, ++ ise Hidrojen atomu için s- fonksiyonunu tanımlar. Polarize fonksiyonları belirtmek için G den sonra parantez içinde ağır atomlar için d, df ve Hidrojen atomu için p, pd harfleri kullanılır.

Genelde atomik orbitali tam ifade edebilmek için çok sayıda temel fonksiyona ihtiyaç duyulur. Kullanılan temel fonksiyon sayısı arttıkça orbital daha iyi tanımlanır. Bunun için molekül sisteminin yapısal, elektronik ve spektroskopik özellikleri hesaplanırken temel setlere difüze ve polarize fonksiyonlar eklenerek doğruluğu artırılır.

Temel fonksiyon sayısı fazlaştıkça daha fazla hesaplama süresi ve daha fazla bilgisayar hafızası gerekir. Bu nedenle yapılacak bir hesaplamada amaçlanan sonuca uygun temel set seçilmelidir.

12. GEOMETRİK OPTİMİZASYON

12.1. MİNİMİZASYON YÖNTEMLERİ

Bir başlangıç geometrisi için bir f fonksiyonu tanımlansın. Bu f fonksiyonu $x(i)$ değişkenlerine bağlıdır. Ancak bu değişkenler birbirlerinden bağımsızdır. f fonksiyonunun alabileceği minimum değer, $\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0$ veya $\frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0$ şartını sağladığı noktalardır.

Minimum enerji değerlerini hesaplamak için iki temel yöntem kullanılır.

1. Steepest Descent, Gradyent ve Powel yöntemleri: Bu metotlar $\frac{\partial f}{\partial X_i} = 0$ bağıntısını kullandığı için birinci türev metotları olarak bilinir.

2. Newton- Raphson yöntemi: Bu metot $\frac{\partial^2 f}{\partial X_i^2} > 0$ bağıntısını kullandığı için ikinci türev metodu olarak bilinir.

Gradyent metodu daha hassas hesaplama yapabilmekte ve minimum enerjideki geometrik yapıyı daha iyi tahmin edebilmektedir. Dolayısıyla bu kısımda sadece Gradyent yöntemi tartışılacaktır.

12.2. 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 olur. Molekülün yapısındaki değişiklikler sonucunda enerjinin koordinata bağımlı olduğu sonucuna varılır. Bu bağımlılık 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 2.1 de verilmiştir. Burada minimum enerjili nokta E_m ve minimum enerjiye karşılık gelen koordinat nokta X_m ile gösterilmiştir

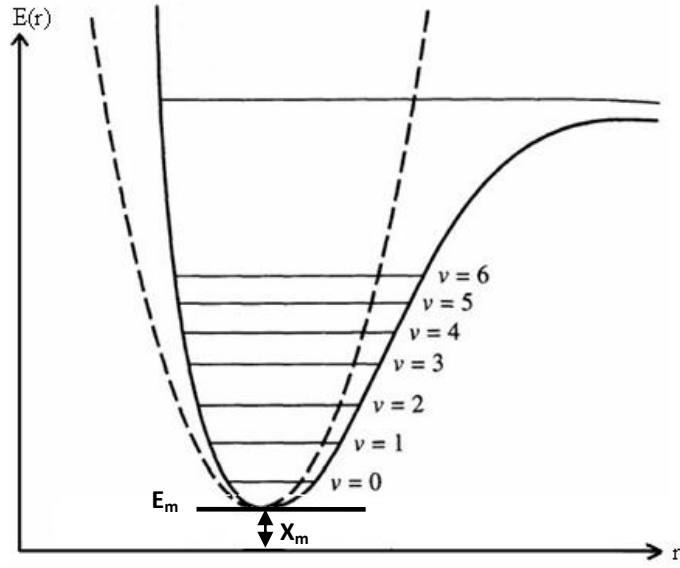
Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2}G(x - x_m)^2 \quad (12.1)$$

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

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = G \equiv k \quad (12.2)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 12.1. 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 parçalıklı sistemler için Hooke yasası,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m) + G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (12.3)$$

Veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left([x_1 - x_1^m], [x_2 - x_2^m] \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ \dots & G_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (12.4)$$

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

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_1 x_2} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial^2 x_2^2} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots & \cdots \\ \cdots & G_{22} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix} \quad (12.5)$$

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

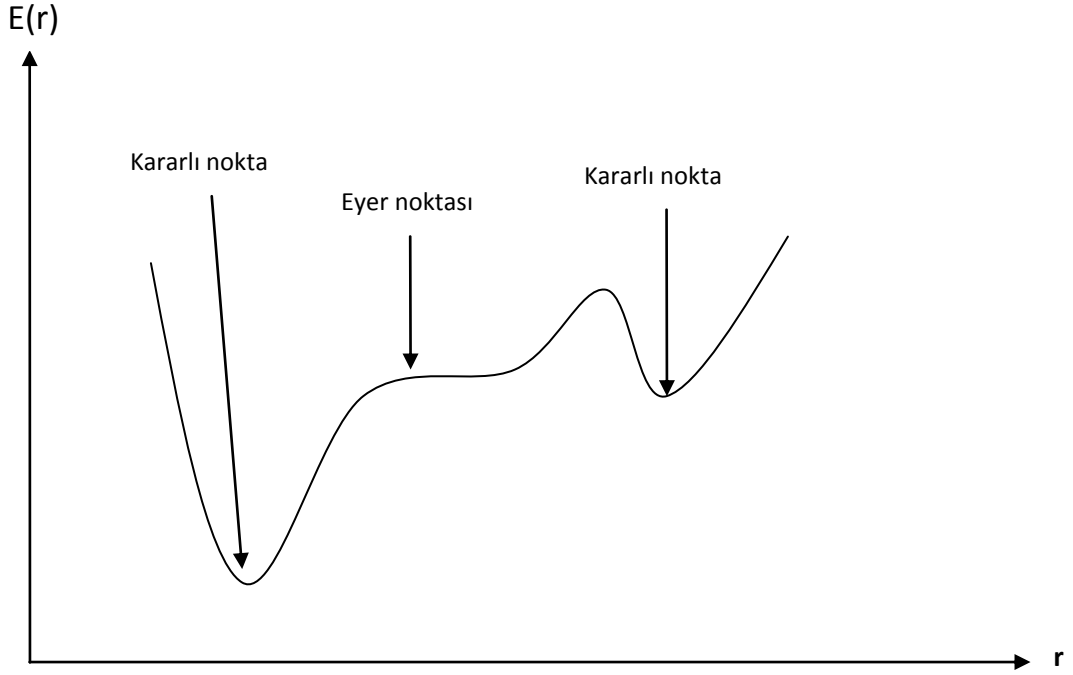
$$\langle g | = g = \left[\frac{\partial E}{\partial X_1}, \frac{\partial E}{\partial X_2}, \cdots \right] \quad (12.6)$$

Daha sonra gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar hesaplanır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (12.7)$$

Çünkü 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 ve 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 12.2).

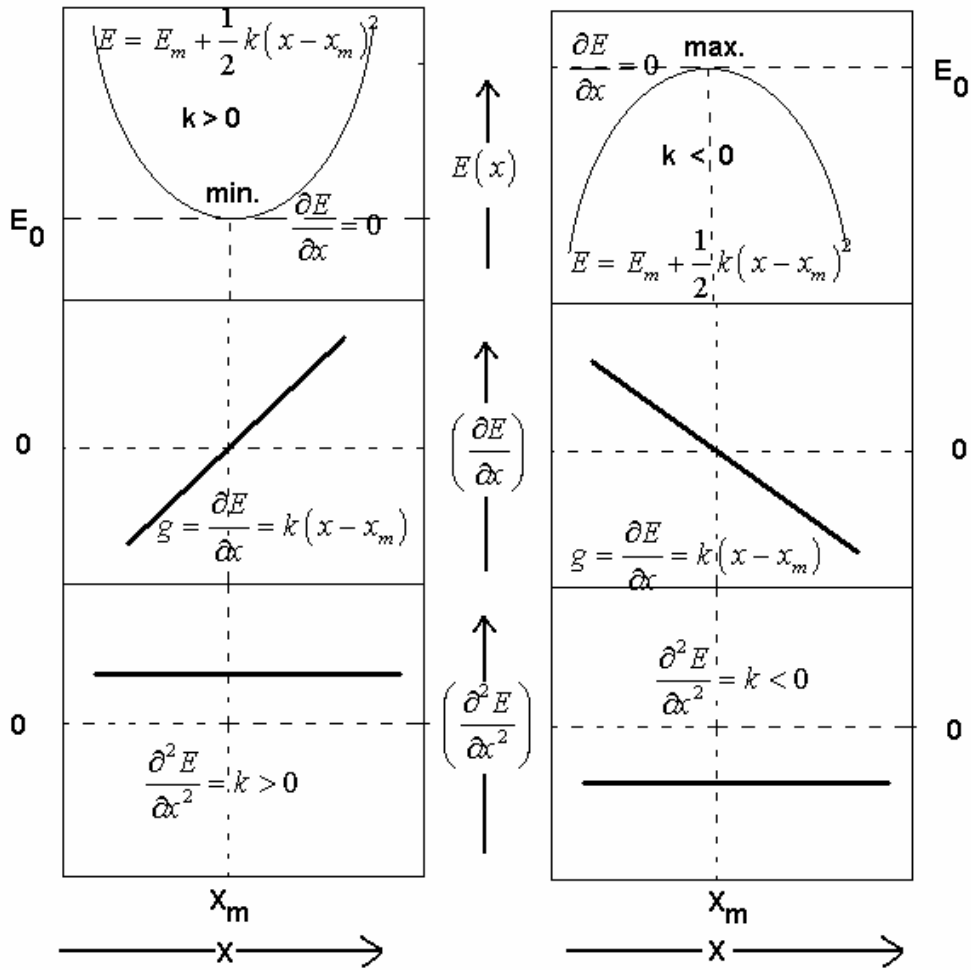


Şekil 12.2.İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Genel olarak geometrik optimizasyon, potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırarak moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon geometrisi hesaplanırken, geçiş yapıları hesaplanabilir. Ancak bu çalışma için 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 yani gradyenti sıfırdır. 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 ve 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.



Şekil 12.3 Potansiyel enerji eğrisindeki maksimum ve minimum noktaların karakteristiği

13. MATERYAL METOT

Bu çalışmada, Arsenik katkılanmış Galyum atom topaklarının giriş dosyaları CK yazılımı ile elde edildi. CK ile elde edilen giriş dosyaları Gaussian 09 programı vasıtasıyla B3LYP/Lanl2DZ hesaplama metodu ve temel seti kullanılarak optimize edildi. Göreli enerjisi 50 k.cal/mol civarında olan tüm yapılar PBEPBE ve MPW1PW91 metodu SDD temel seti kullanılarak tekrar optimize edildi.

Topakların 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 a.u.=627.51530 kcal/mol

14. GALYUM ATOM TOPAKLARI

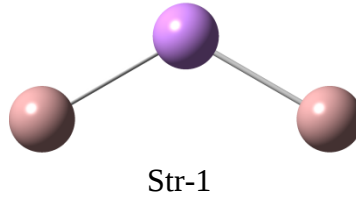
Galyum (Ga) atom numarası 31 ve atom ağırlığı 69,72 gr olup periyodik sistemin 3. grubunda bulunan gümüş beyazlığında bir elementtir. Galyum, başlıca elektronik, lazer diyotlar, fiber optikte hesap makinelerinde, radyo, televizyon ve müzik setleri gibi cihazlardageniş uygulama alanına sahiptir. Bunların yanında süper iletken üretiminde V-Ga ve Ni-Ga alaşımları dış tedavisinde yüksek ısıya dayanıklı magnezyumlu alaşımların sertliğini arttırmada kullanım olanağı bulunmaktadır.

Galyum topakları genelde küçük topaklar olarak homojen ve heterojen yapıda çalışılmıştır. Literatürde rastlanılan galyum topakları en fazla 26 atom içermektedir. Ga_2 topağının en düşük enerjili geometrik yapısı düzlemsel, D_{2h} simetrisi olarak verilmiştir. Ga_3 topağının yapılan çalışmalarda en düşük enerjili geometri yapısı eşkenar üçgen, simetri durumu D_{3h} olarak bulunmuştur. Ga_4 topağının ise yapılan çalışmalarda en düşük enerjili geometri yapısı kare, simetri durumu D_{4h} 'dır. Ga_5 topağının en düşük enerjili geometri yapısı beşgen, simetri durumu olarak belirtilmiştir. Ga_6 topağı için yapılan çalışmalarda en düşük enerjili geometri yapısı üçgen prizma, simetri durumu C_{2v} olarak açıklanmıştır. Ga_7 topağının en düşük enerjili geometri yapısı üçgen prizma, simetri durumu C_s olarak rapor edilmiştir.

Katkılanmış Galyum topaklarda çok yoğun bir araştırma alanı olmuştur. Geçiş metali, yarımetal ve ara geçiş metali katkılı çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür. Bu çalışmada bir yarı metal olan Arsenik katkılı galyum topakların çalışması sunulacaktır.

14.1. Ga₂As TOPAKLARI

14.1.1. Ga₂As CK Hesaplama Sonuçları

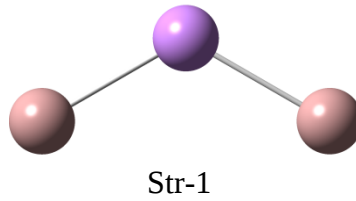


Şekil 14. 1 CK algoritması ile elde edilen Ga₂As yapıları

Çizelge 14. 1 CK algoritması ile elde edilen Ga₂As yapıların hesaplama sonuçları

B3LYP/Lanl2DZ		
	Optimize enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)
Str-1	-6056.14944333	0.001

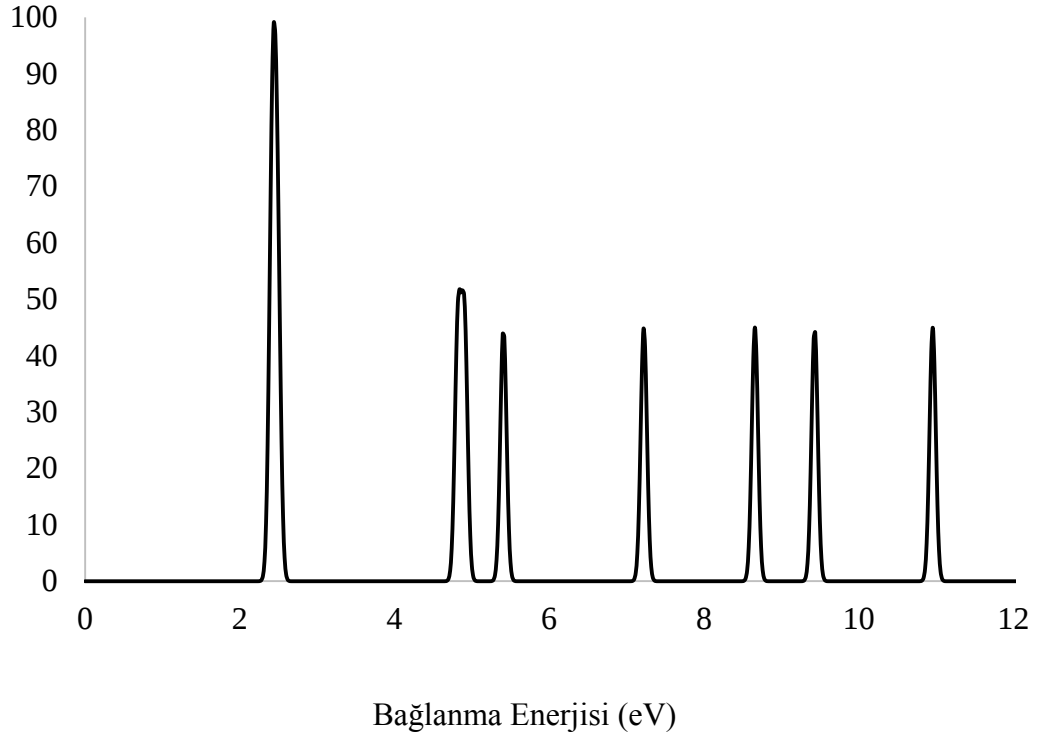
14.1.2. Ga₂As Hesaplama Sonuçları



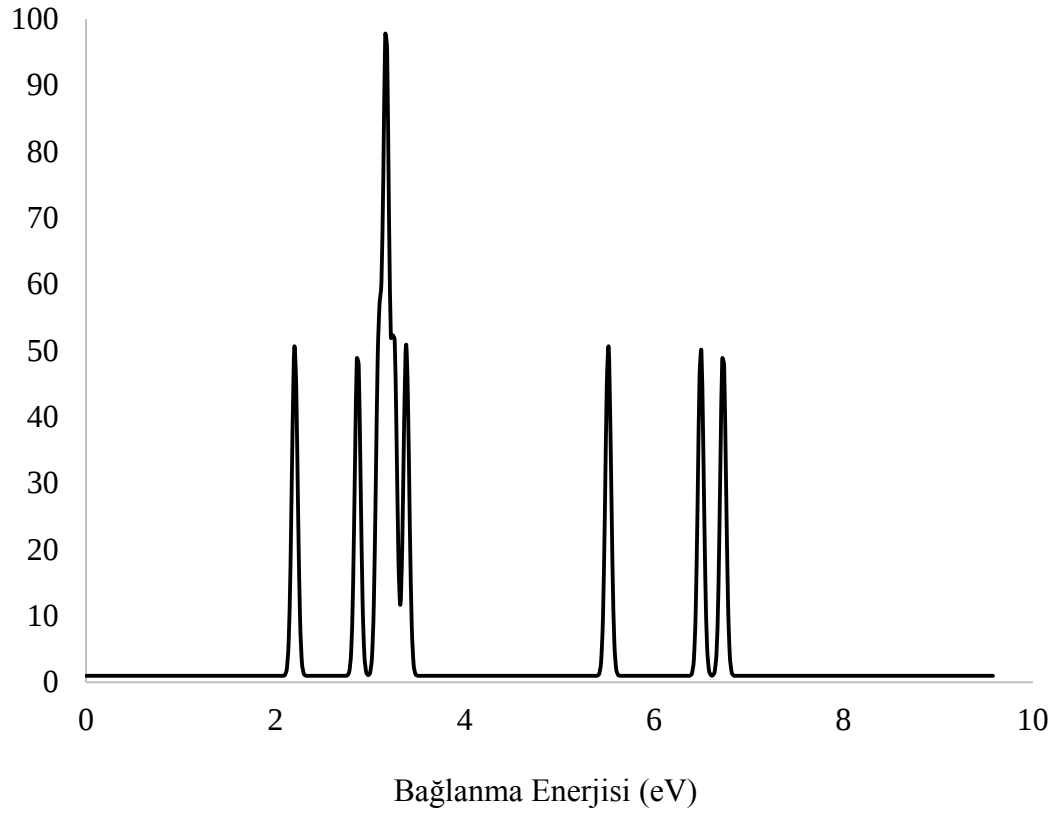
Şekil 14. 2 Optimize edilmiş Ga₂As yapısı

Çizelge 14. 2 Optimize edilmiş Ga₂As yapıların hesaplama sonuçları

BP86/SDD				MPW1PW91/SDD		
	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE
Str-1	-10.53247358	0.00	2.42	10.47824338	0.00	2.18



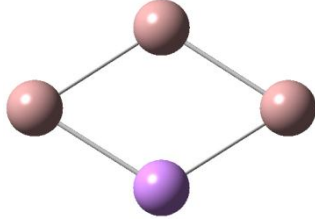
Şekil 14. 3 Ga_2As topağının teorik PES spektrumu (BP86/SDD)



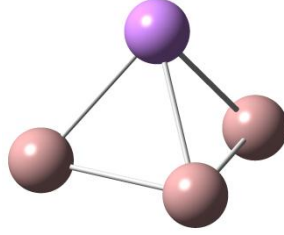
Şekil 14. 4 Ga₂As topağının teorik PES spektrumu (MPW1PW91/SDD)

14.2. Ga₃As TOPAKLARI

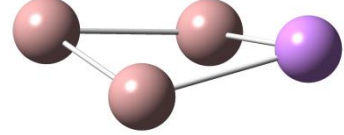
14.2.1. Ga₃As CK Hesaplama Sonuçları



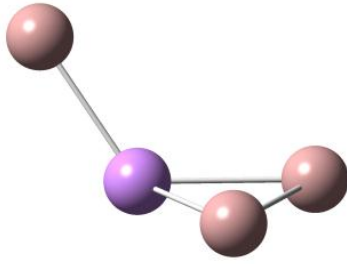
Str-1



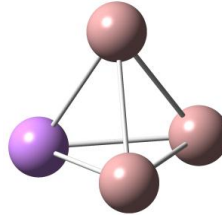
Str-2



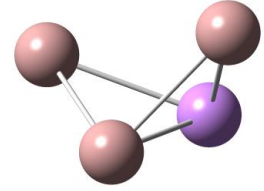
Str-3



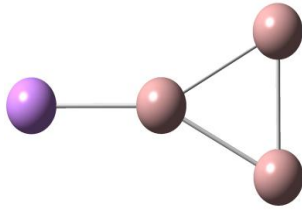
Str-4



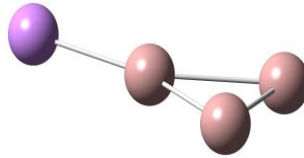
Str-5



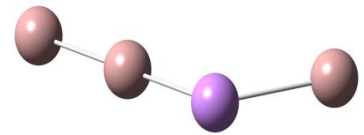
Str-6



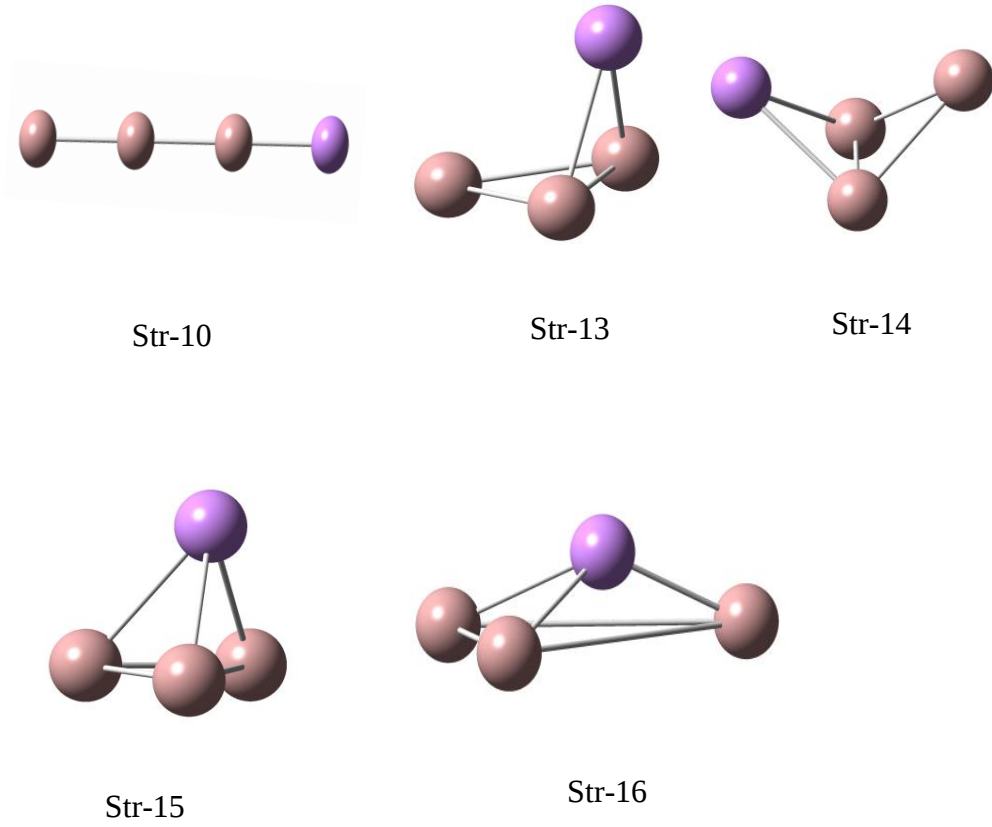
Str-7



Str-8



Str-9

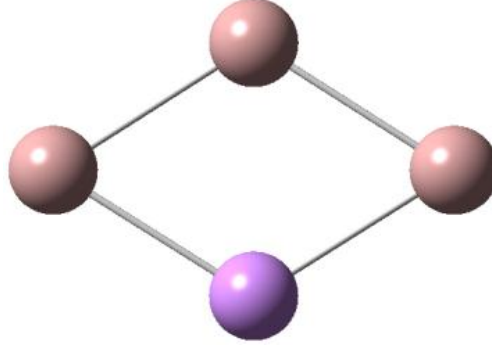


Şekil 14. 5 CK algoritması ile elde edilen Ga_3As yapıları

Çizelge 14. 3 CK algoritması ile elde edilen Ga_3As yapıların hesaplama sonuçları

	B3LYP/Lanl2DZ	
	Optimize enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)
Str-1	-7971.61416838	0.00
Str-2	-7971.61544739	10.27
Str-3	-7971.61416844	11.08
Str-4	-7971.61382694	11.29
Str-5	-7971.58848478	27.19
Str-6	-7971.58650178	28.44
Str-7	-7971.58040001	32.27
Str-8	-7971.57944999	32.86
Str-9	-7971.56464496	42.15
Str-10	-7971.56425382	42.40
Str-11	-7971.54904079	51.94
Str-12	-7971.54319233	55,61
Str-13	-7971.51397996	73.94
Str-14	-7971,49808341	83.92

14.2.2. Ga₃As Hesaplama Sonuçları

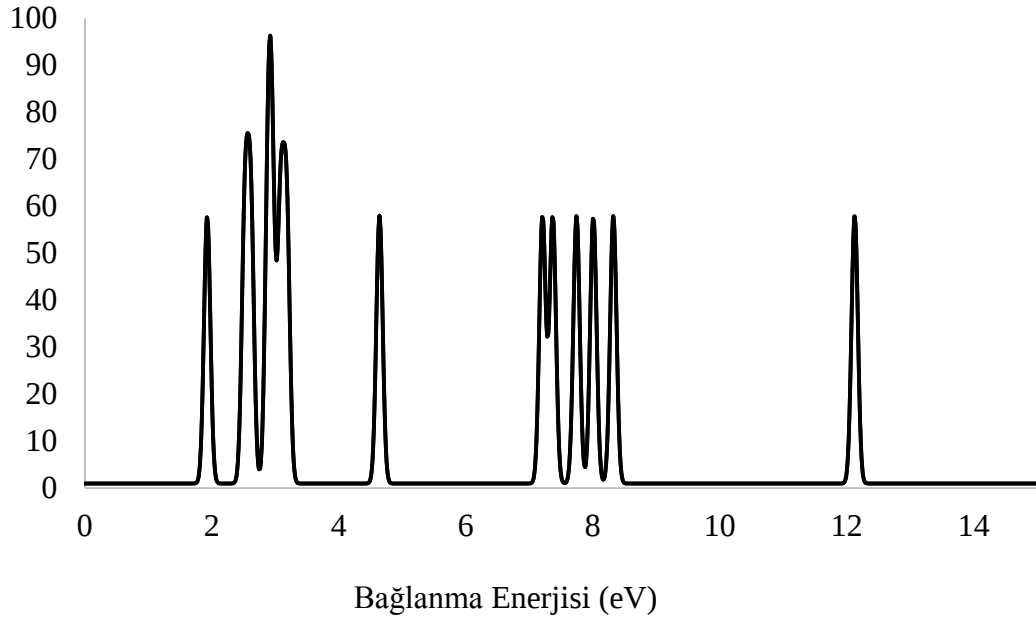


Str-1

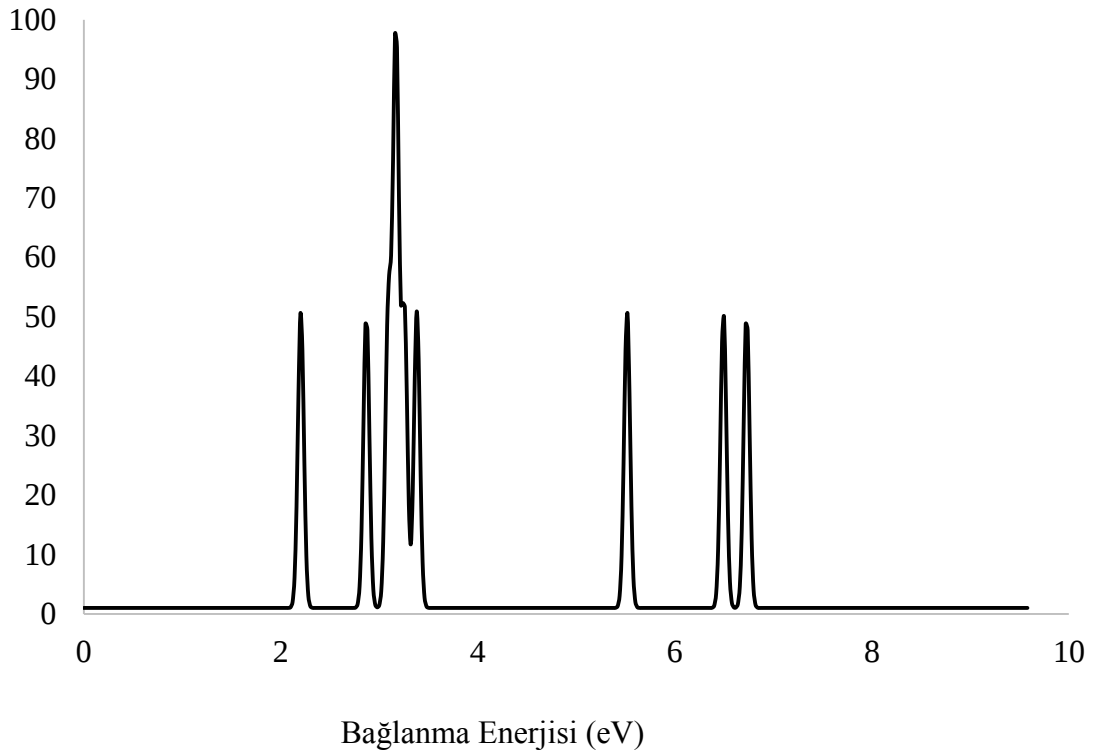
Şekil 14. 6 Optimize edilmiş Ga₃As yapısı

Çizelge 14. 4 Optimize edilmiş Ga₃As yapıların hesaplama sonuçları

	BP86/SDD			MPW1PW91/SDD		
	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE
Str-1	-12.65924636	0.00	1.9	-12.59301286	0.00	2.18



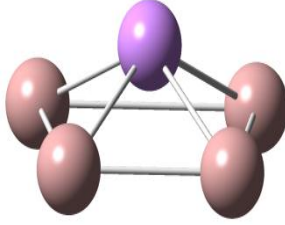
Şekil 14. 7 Ga₃As topağının teorik PES spektrumu (BP86/SDD)



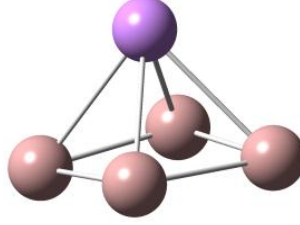
Şekil 14. 8 Ga₃As topağının teorik PES spektrumu (MPW1PW91/SDD)

14.3. Ga₄As TOPAKLARI

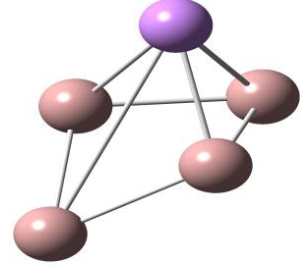
14.3.1. Ga₄As CK Hesaplama Sonuçları



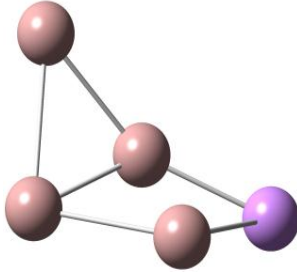
Str-1



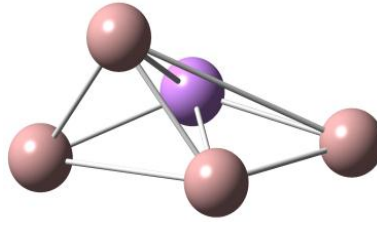
Str-2



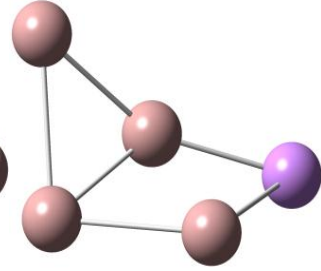
Str-3



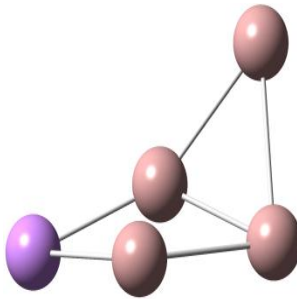
Str-4



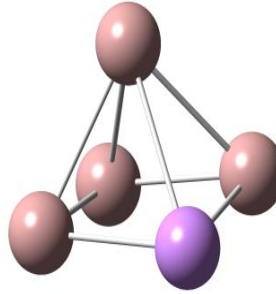
Str-5



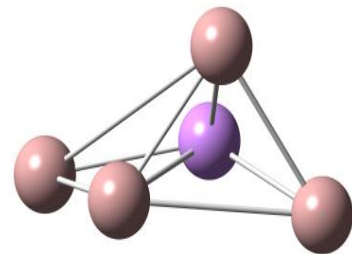
Str-6



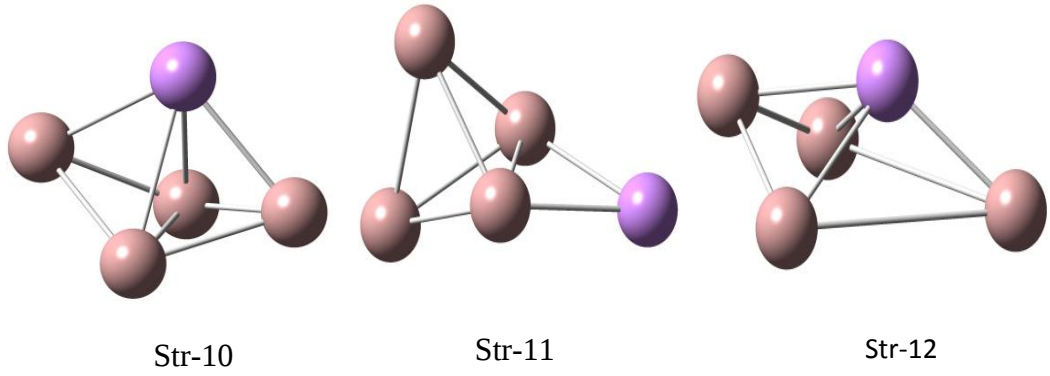
Str-7



Str-8



Str-9

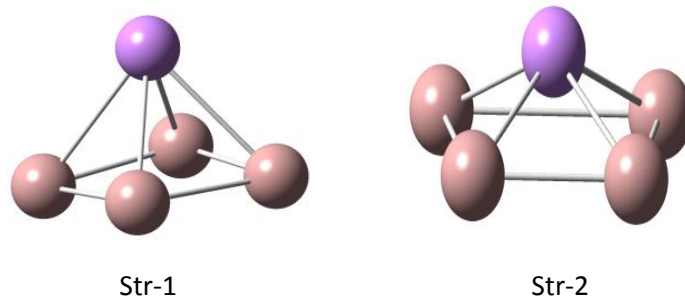


Şekil 14. 9 CK algoritması ile elde edilen Ga_4As yapıları

Çizelge 14. 5 CK algoritması ile elde edilen Ga_4As yapıların hesaplama sonuçları

	B3LYP	
	Optimize enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)
Str-1	-9887.11014303	0.00
Str-2	-9887.11012198	0.01
Str-3	-9887.10316005	4.38
Str-4	-9887.09884043	7.09
Str-5	-9887.09882138	7.10
Str-6	-9887.09881323	7.11
Str-7	-9887.09821370	7.49
Str-8	-9887.09703502	8.23
Str-9	-9887.09692505	8.29
Str-10	-9887.09622004	8.74
Str-11	-9887.09326197	10.59
Str-12	-9887.09092698	12.06
Str-13	-9887.08579181	15.28
Str-14	-9887.07899262	19.55
Str-15	-9887.03547023	46.86

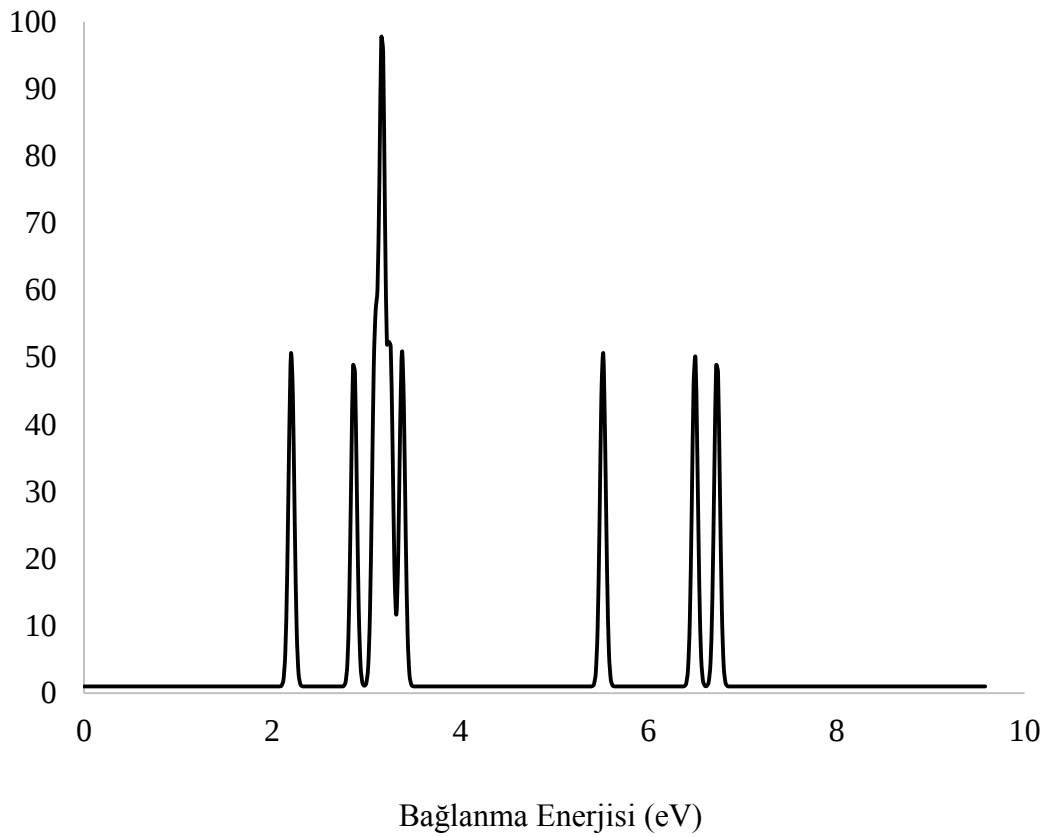
14.3.2. Ga_4As Hesaplama Sonuçları



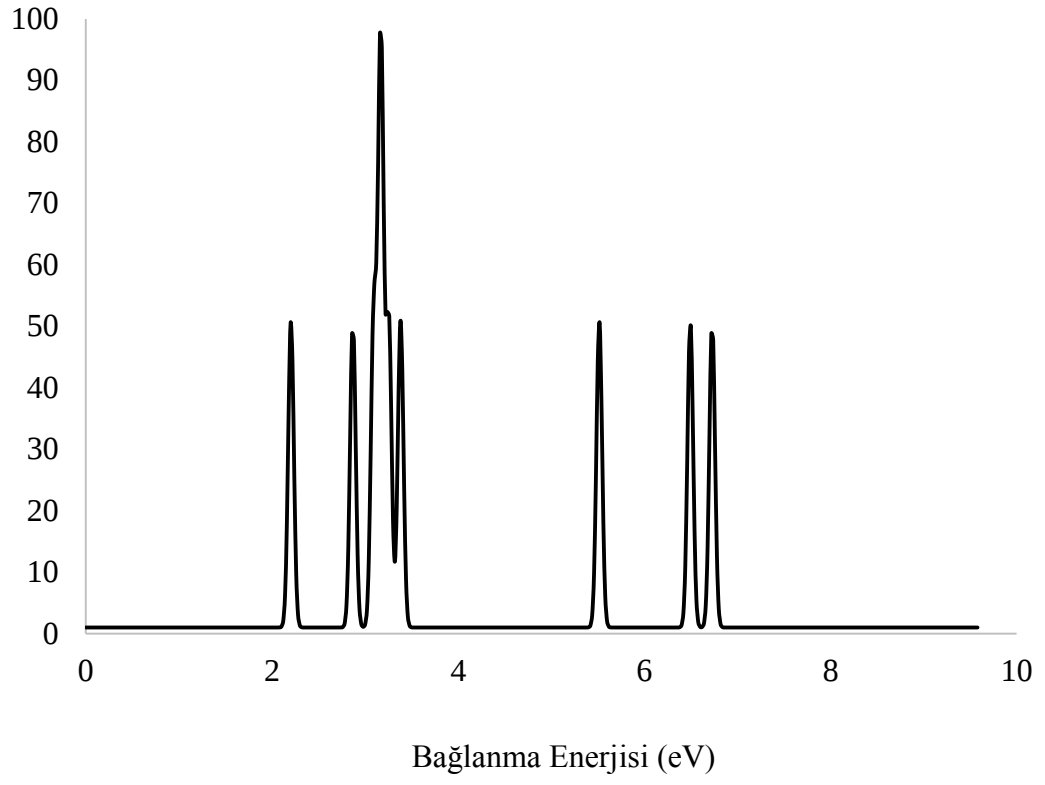
Şekil 14. 10 Optimize edilmiş Ga_4As yapısı

Çizelge 14. 6 Optimize edilmiş Ga₄As yapıların hesaplama sonuçları

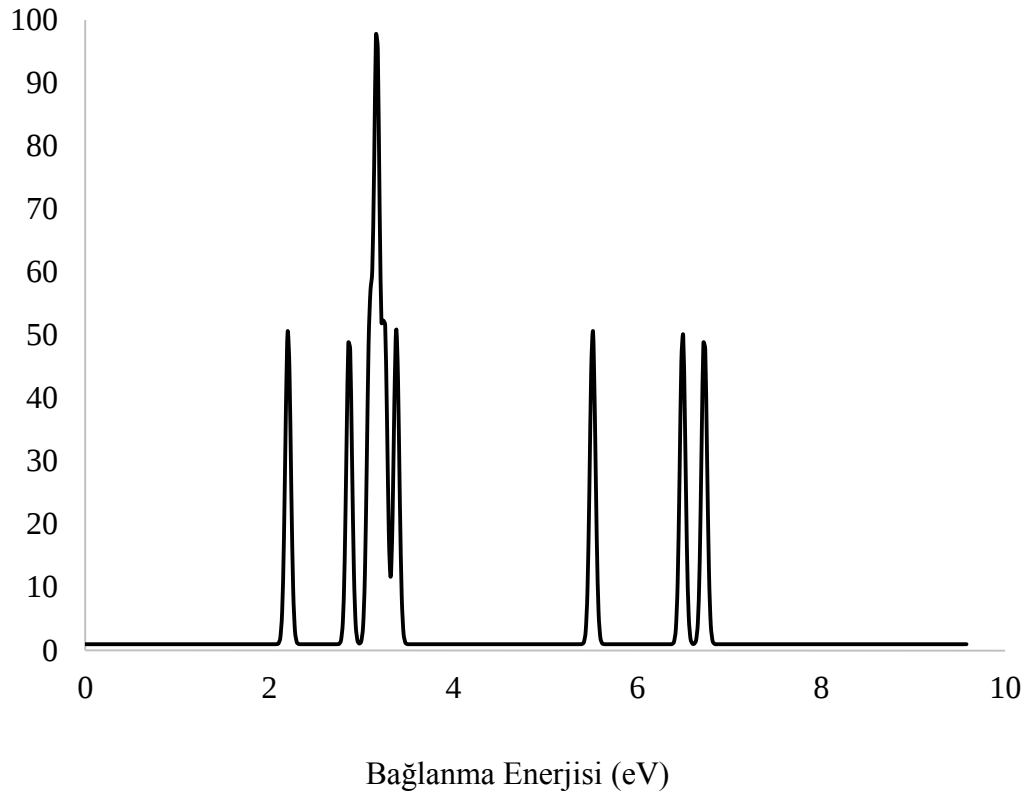
	BP86/SDD			MPW1PW91/SDD		
	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE
Str-1	-14.76969502	0.00	2.18	-14.68803353	0.00	2.20
Str-2	14.76944401	0.15	2.18	-14.68802393	0.16	2.20



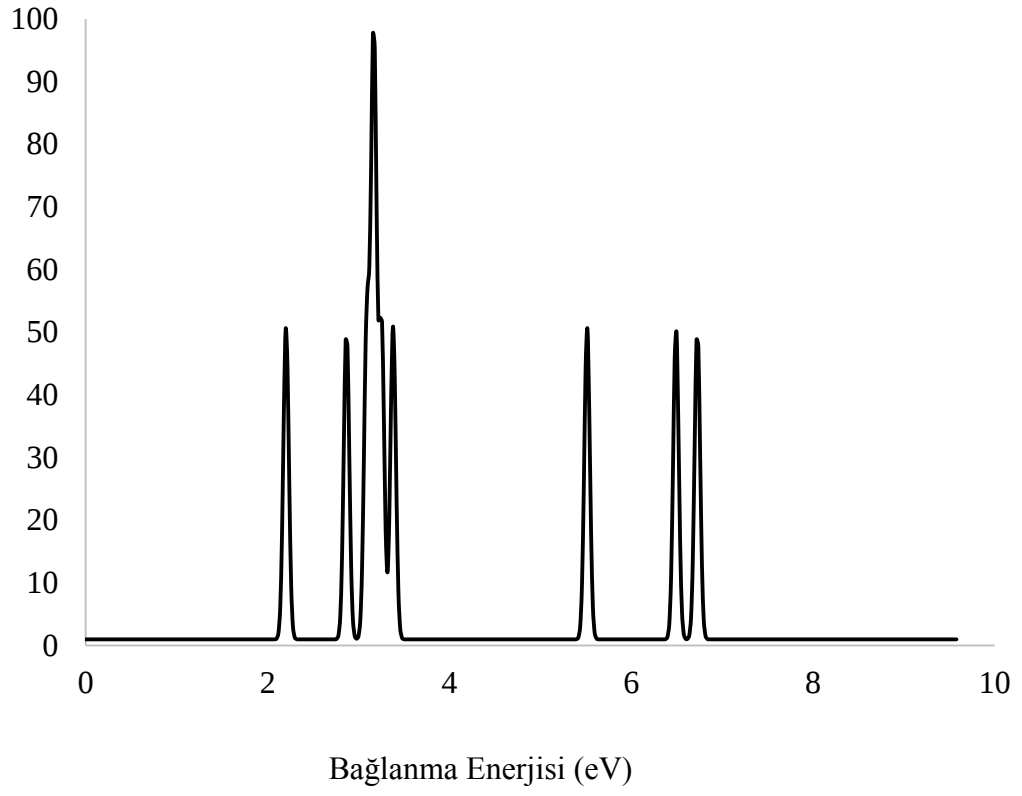
Şekil 14. 11 Ga₄As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, BP86/SDD)



Şekil 14. 12 Ga₄As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, BP86/SDD)



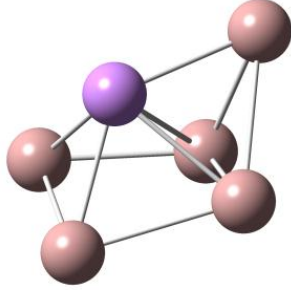
Şekil 14. 13 Ga₄As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, MPW1PPW91/SDD)



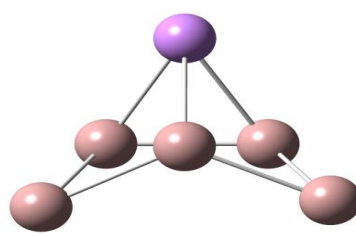
Şekil 14. 14 Ga₄As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, MPW1PW91/SDD)

14.4. Ga₅As TOPAKLARI

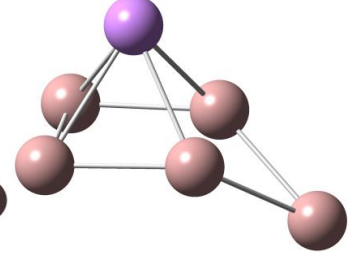
14.4.1. Ga₅As CK Hesaplama Sonuçları



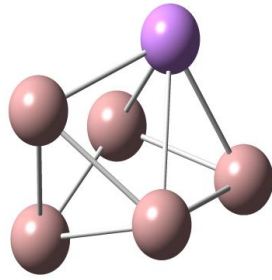
Str-1



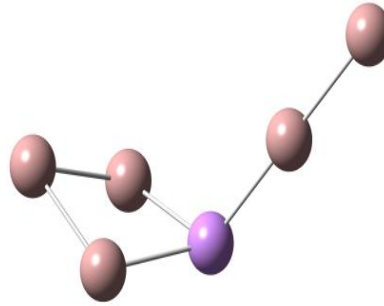
Str-2



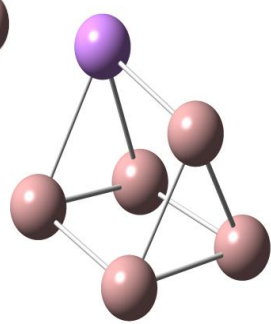
Str-3



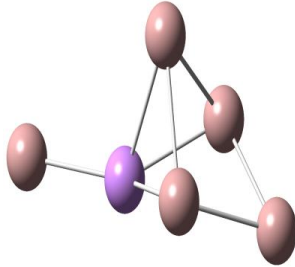
Str-4



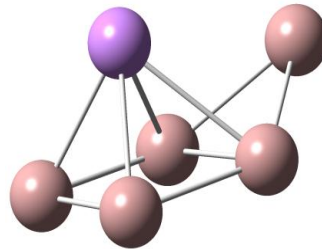
Str-5



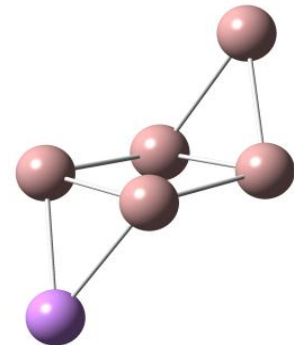
Str-6



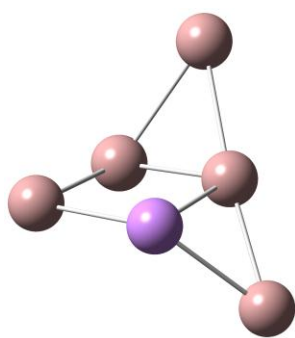
Str-7



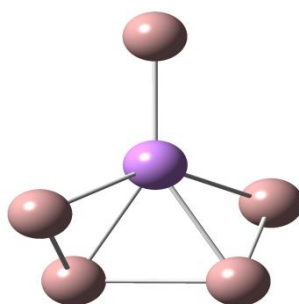
Str-8



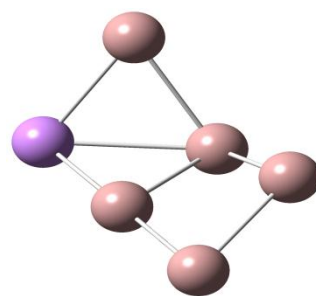
Str-9



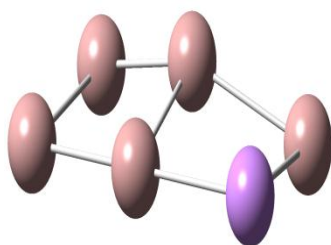
Str-10



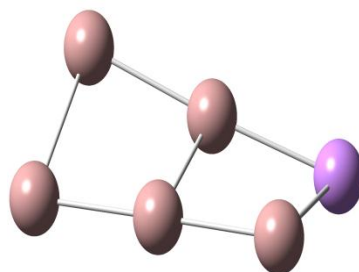
Str-11



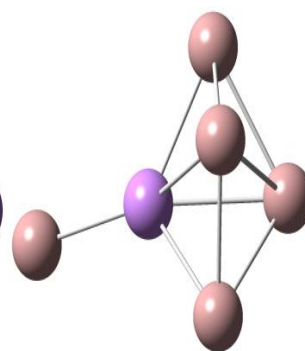
Str-12



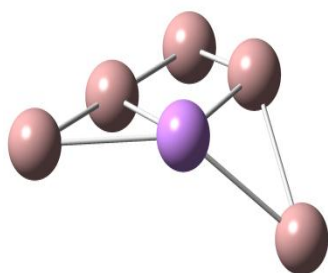
Str-13



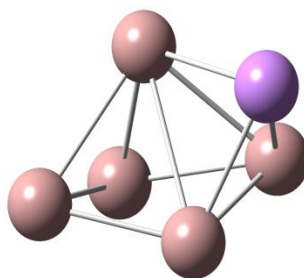
Str-14



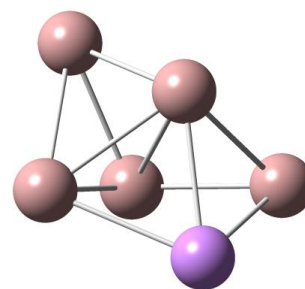
Str-15



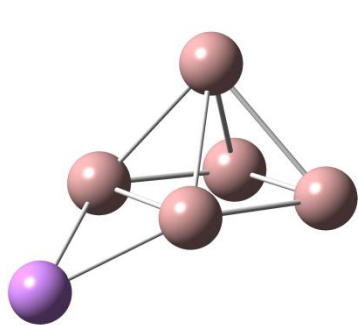
Str-16



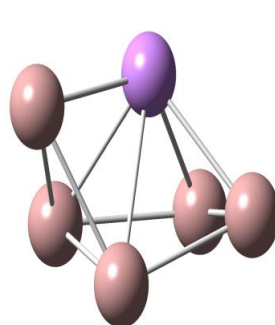
Str-17



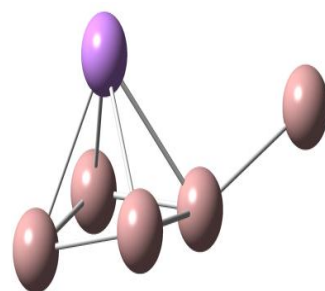
Str-18



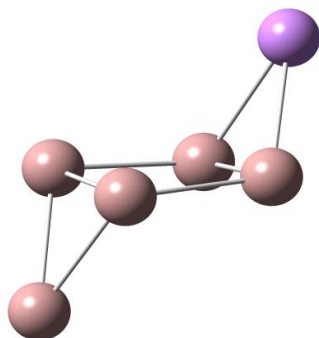
Str-19



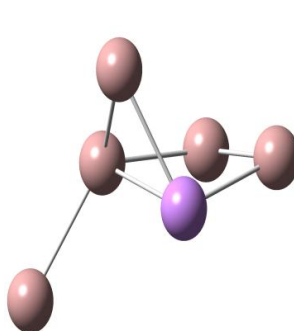
Str-20



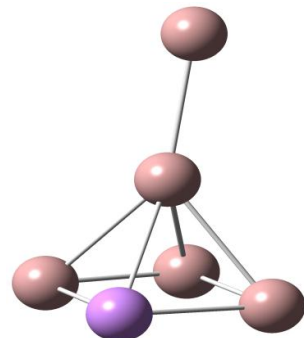
Str-21



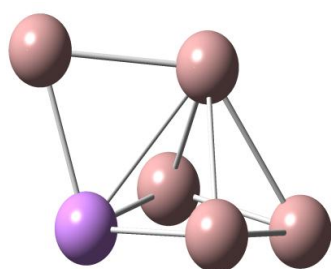
Str-22



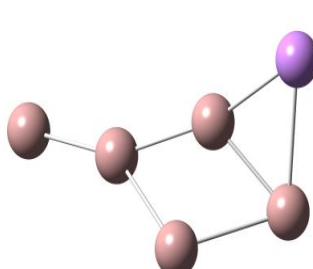
Str-23



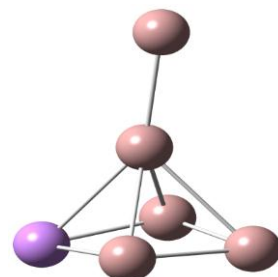
Str-24



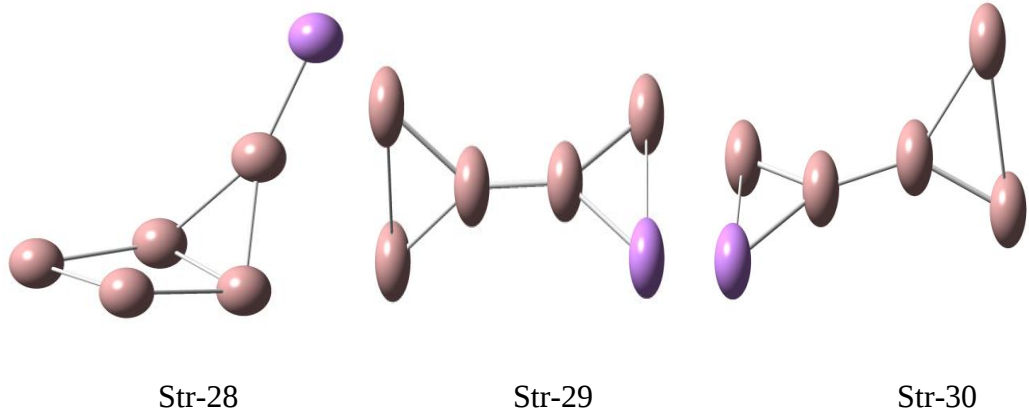
Str-25



Str-26



Str-27



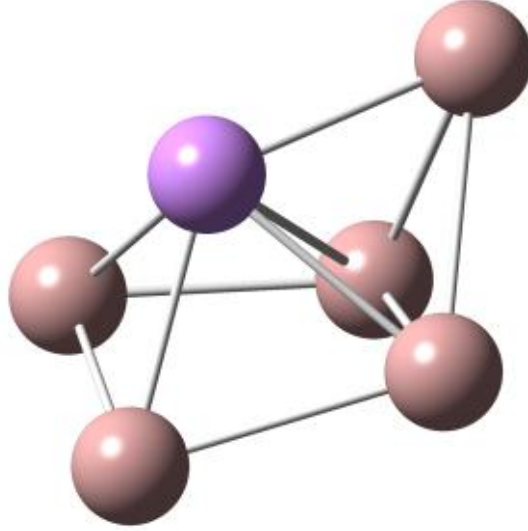
Şekil 14. 15 CK algoritması ile elde edilen Ga_5As yapıları

Çizelge 14. 7 CK algoritması ile elde edilen Ga_5As yapıların hesaplama sonuçları

B3LYP/SDD		
	Optimize enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)
Str-1	-11802.61446660	0.00
Str-2	-11802.61053850	2.46
Str-3	-11802.61053840	2.47
Str-4	-11802.59937490	9.47
Str-5	-11802.59564830	11.81
Str-6	-11802.59332370	13.27
Str-7	-11802.58687470	17.31
Str-8	-11802.58579060	17.99
Str-9	-11802.58413690	19.03
Str-10	-11802.58369020	19.31
Str-11	-11802.58357210	19.39
Str-12	-11802.58348120	19.44
Str-13	-11802.58340130	19.49
Str-14	-11802.58339890	19.50
Str-15	-11802.58327900	19.57
Str-16	-11802.58168310	20.57
Str-17	-11802.57867410	22.46
Str-18	-11802.57811200	22.81
Str-19	-11802.57796460	22.91
Str-20	-11802.57675510	23.66
Str-21	-11802.57673650	23.68
Str-22	-11802.57540280	24.51
Str-23	-11802.57443360	25.12
Str-24	-11802.57400000	25.39
Str-25	-11802.57399390	25.40
Str-26	-11802.56905170	28.50
Str-27	-11802.56333500	32.09
Str-28	-11802.55932420	34.60

Str-29	-11802.55397180	37.96
Str-30	-11802.54862190	41.32

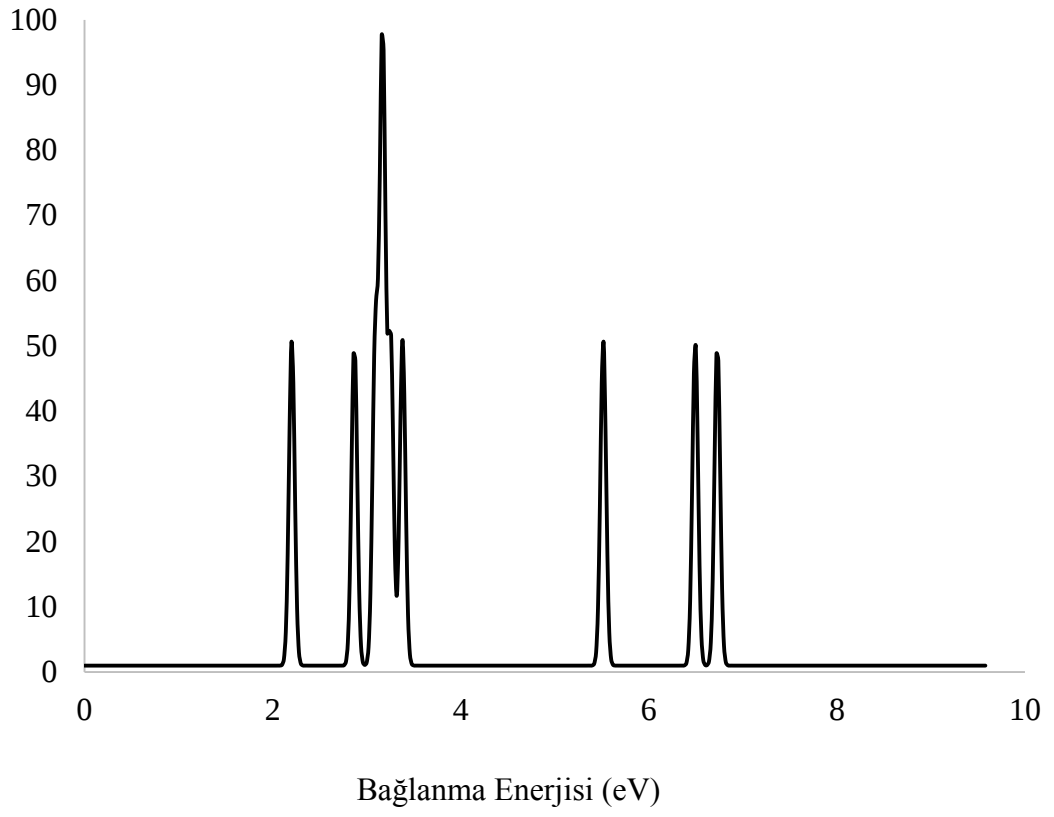
14.4.2. Ga₅As Hesaplama Sonuçları



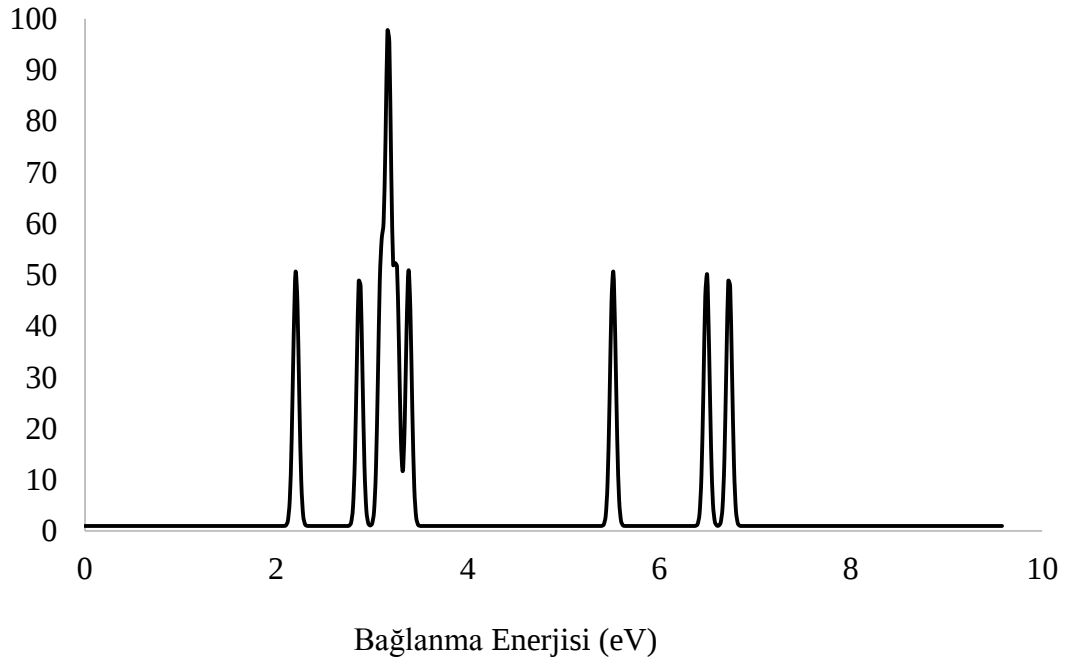
Şekil 14. 16 Optimize edilmiş Ga₅As yapısı

Çizelge 14. 8 Optimize edilmiş Ga₅As yapıların hesaplama sonuçları

	BP86/SDD			MPW1PW91/SDD		
	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE
Str-1	-16.89441403	0.00	2.18	-16.79844071	0.00	2.18



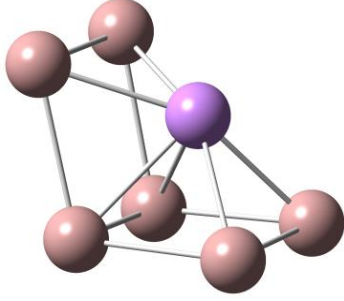
Şekil 14. 17 Ga₅As topağının teorik PES spektrumu (BP86/SDD)



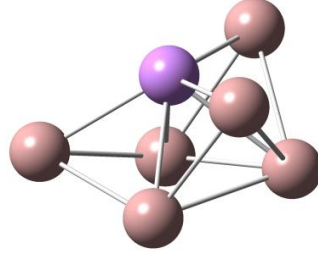
Şekil 14. 18 Ga₅As topağının teorik PES spektrumu (MPW1PPW91/SDD)

14.5. Ga₆As TOPAKLARI

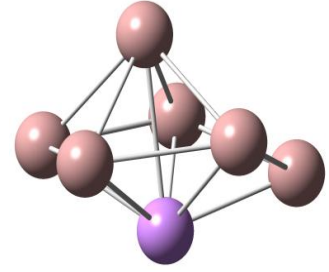
14.5.1. Ga₆As CK Hesaplama Sonuçları



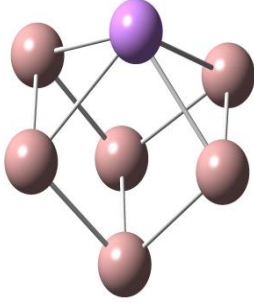
Str-1



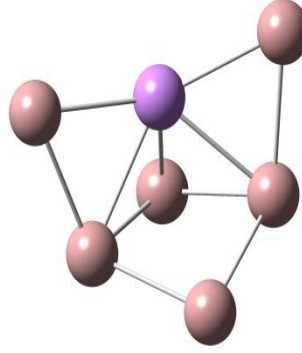
Str-2



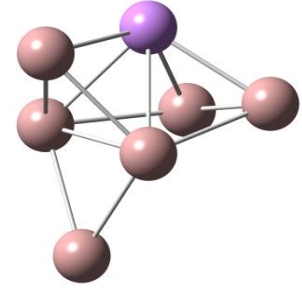
Str-3



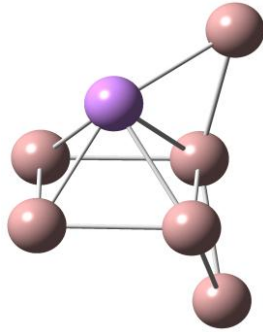
Str-4



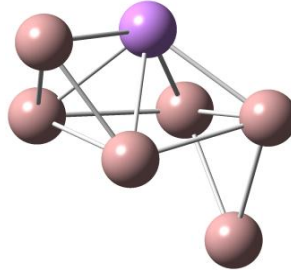
Str-5



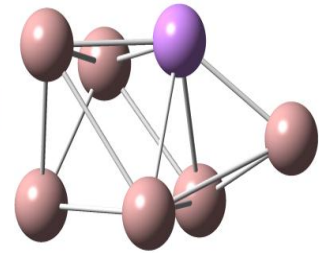
Str-6



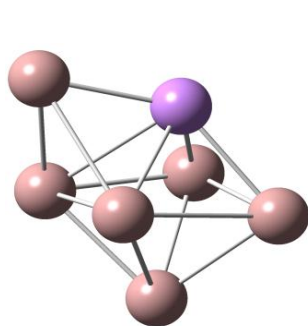
Str-7



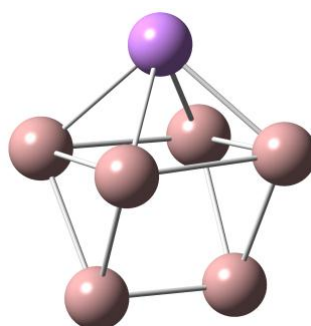
Str-8



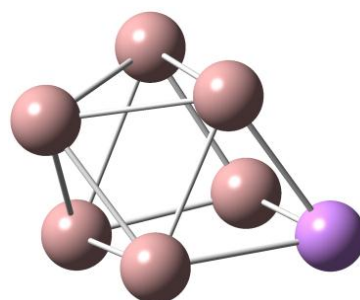
Str-9



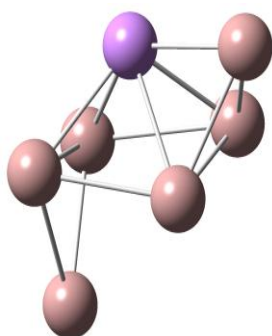
Str-10



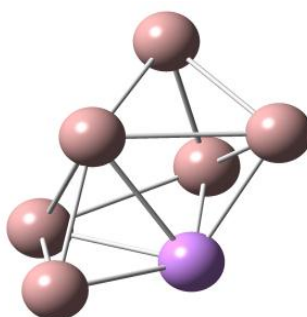
Str-11



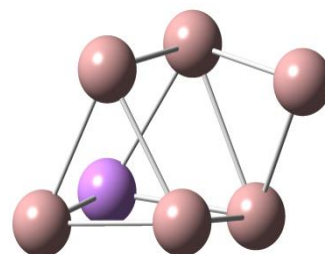
Str-12



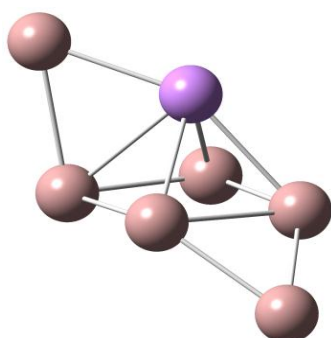
Str-13



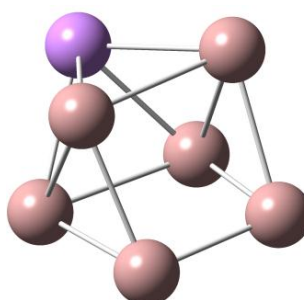
Str-14



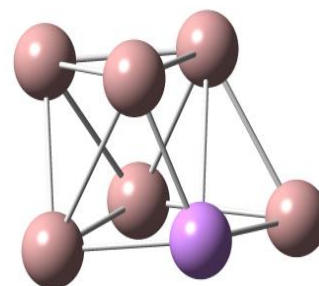
Str-15



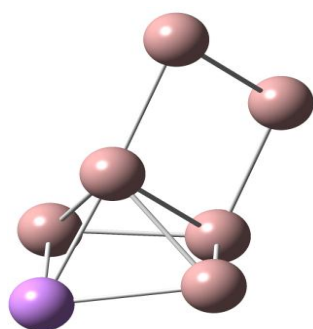
Str-16



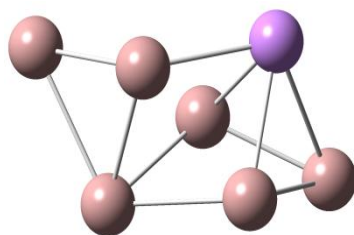
Str-17



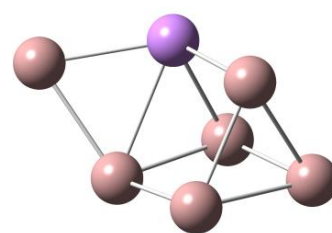
Str-18



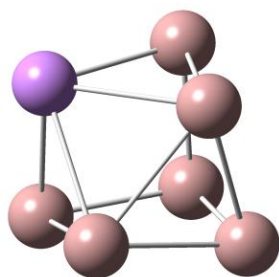
Str-19



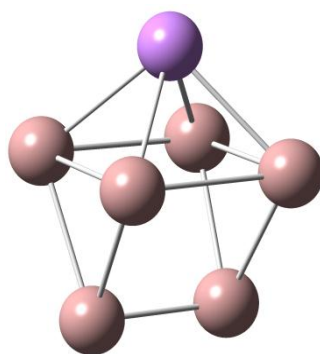
Str-20



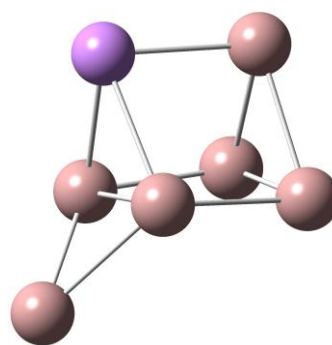
Str-21



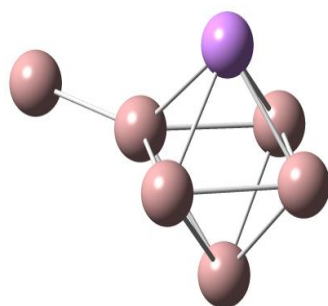
Str-22



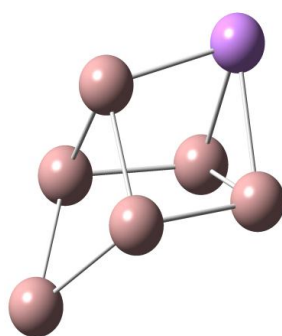
Str-23



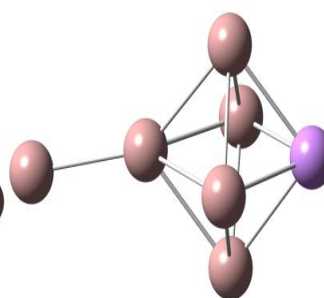
Str-24



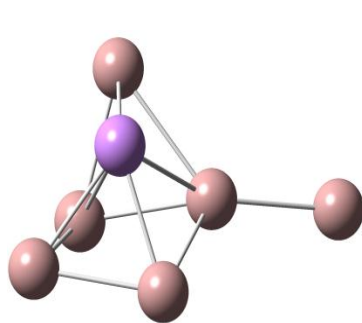
Str-25



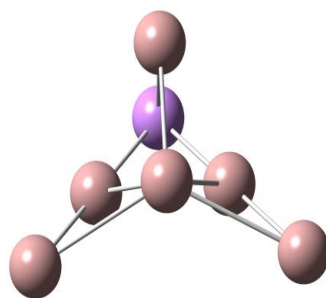
Str-26



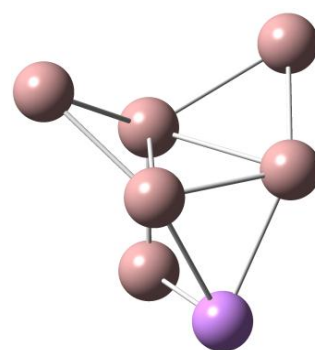
Str-27



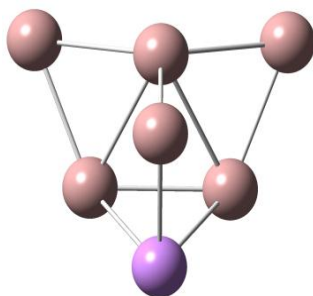
Str-28



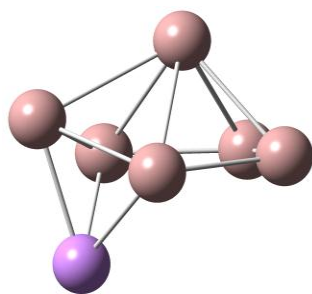
Str-29



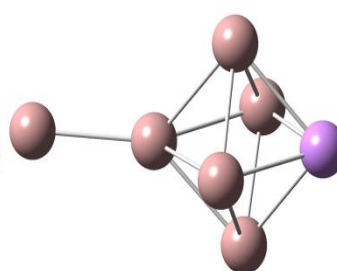
Str-30



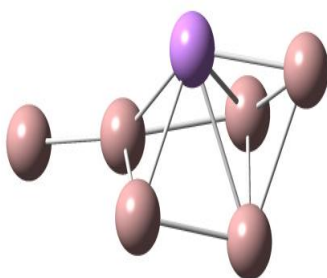
Str-31



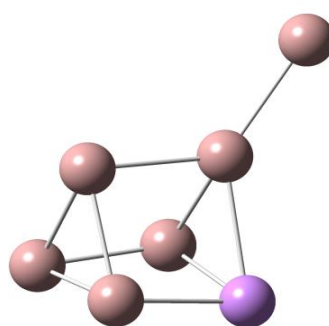
Str-32



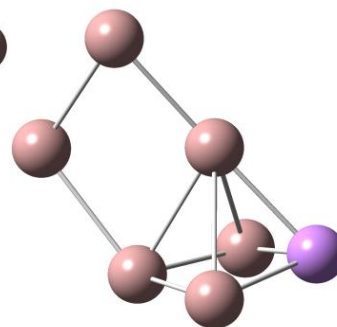
Str-33



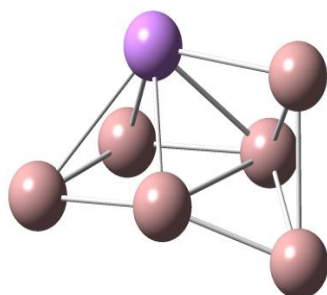
Str-34



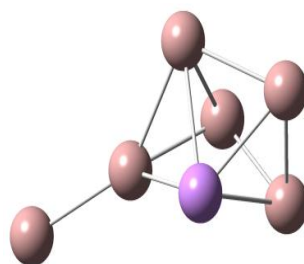
Str-35



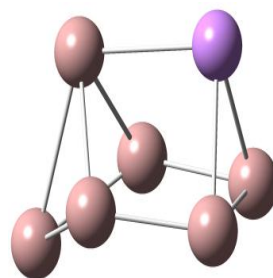
Str-36



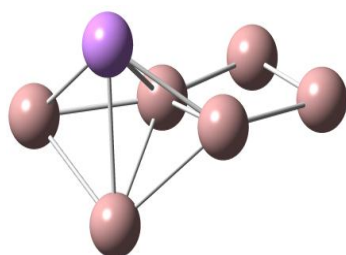
Str-37



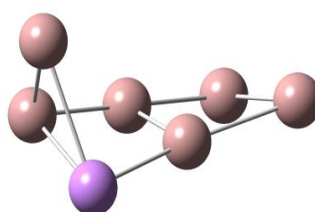
Str-38



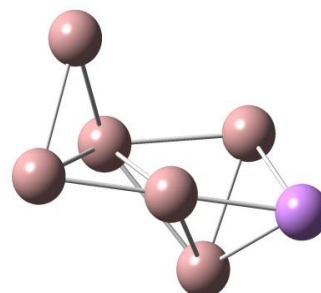
Str-39



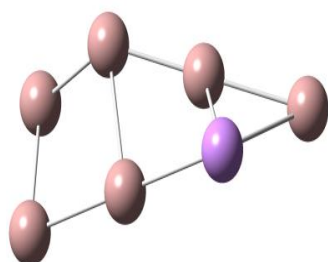
Str-40



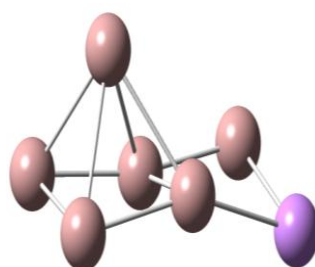
Str-41



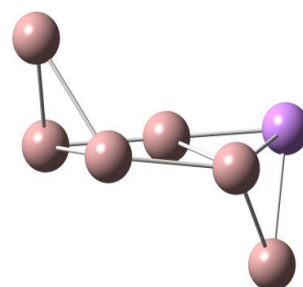
Str-42



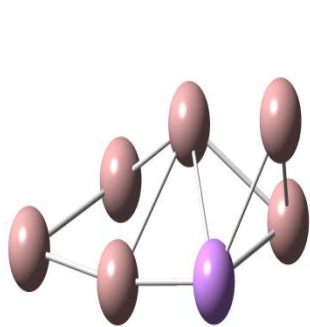
Str-43



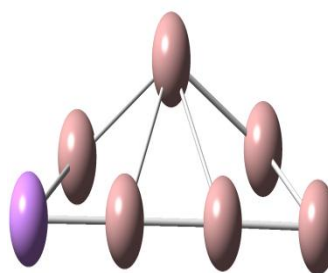
Str-44



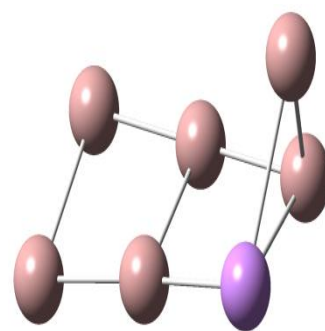
Str-45



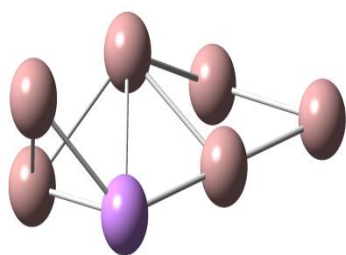
Str-46



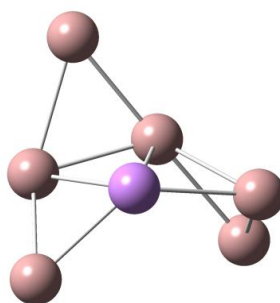
Str-47



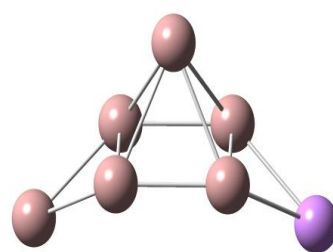
Str-48



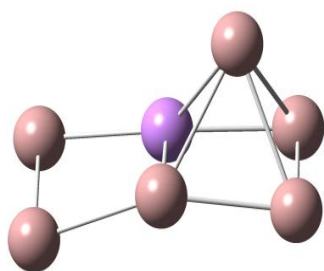
Str-49



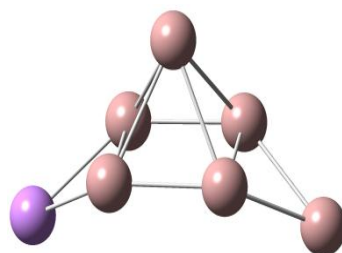
Str-50



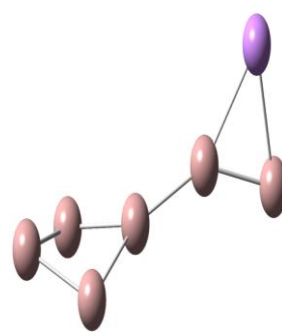
Str-51



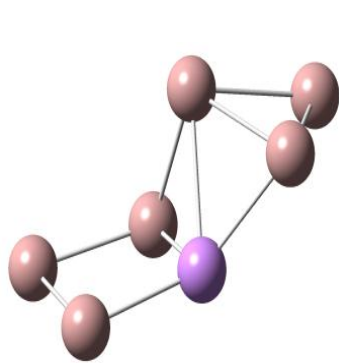
Str-52



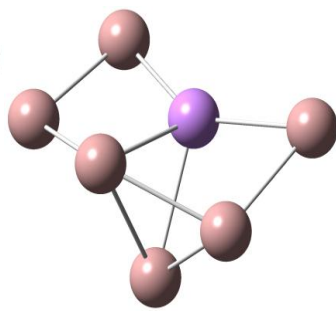
Str-53



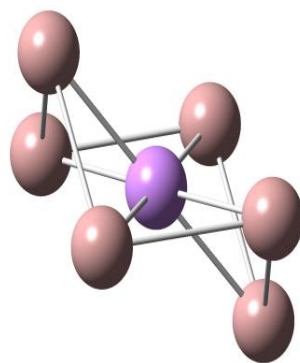
Str-54



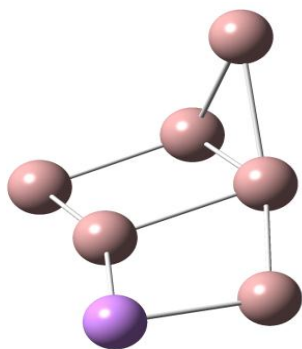
Str-55



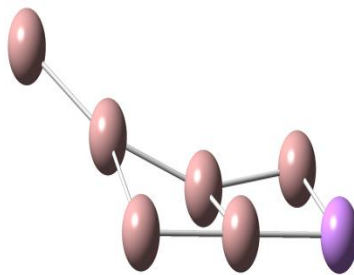
Str-56



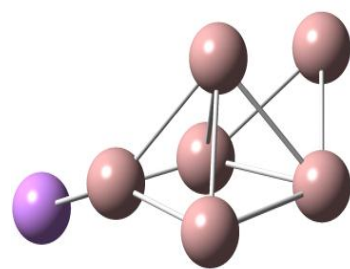
Str-57



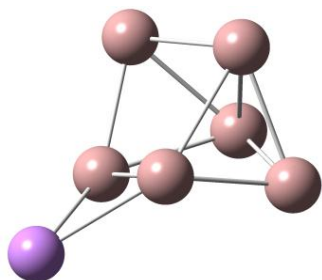
Str-58



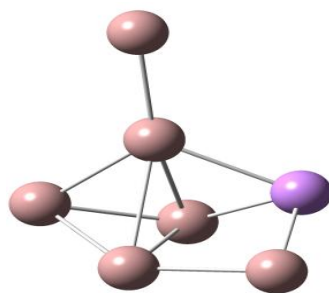
Str-59



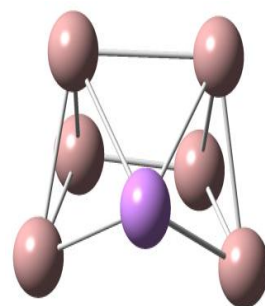
Str-60



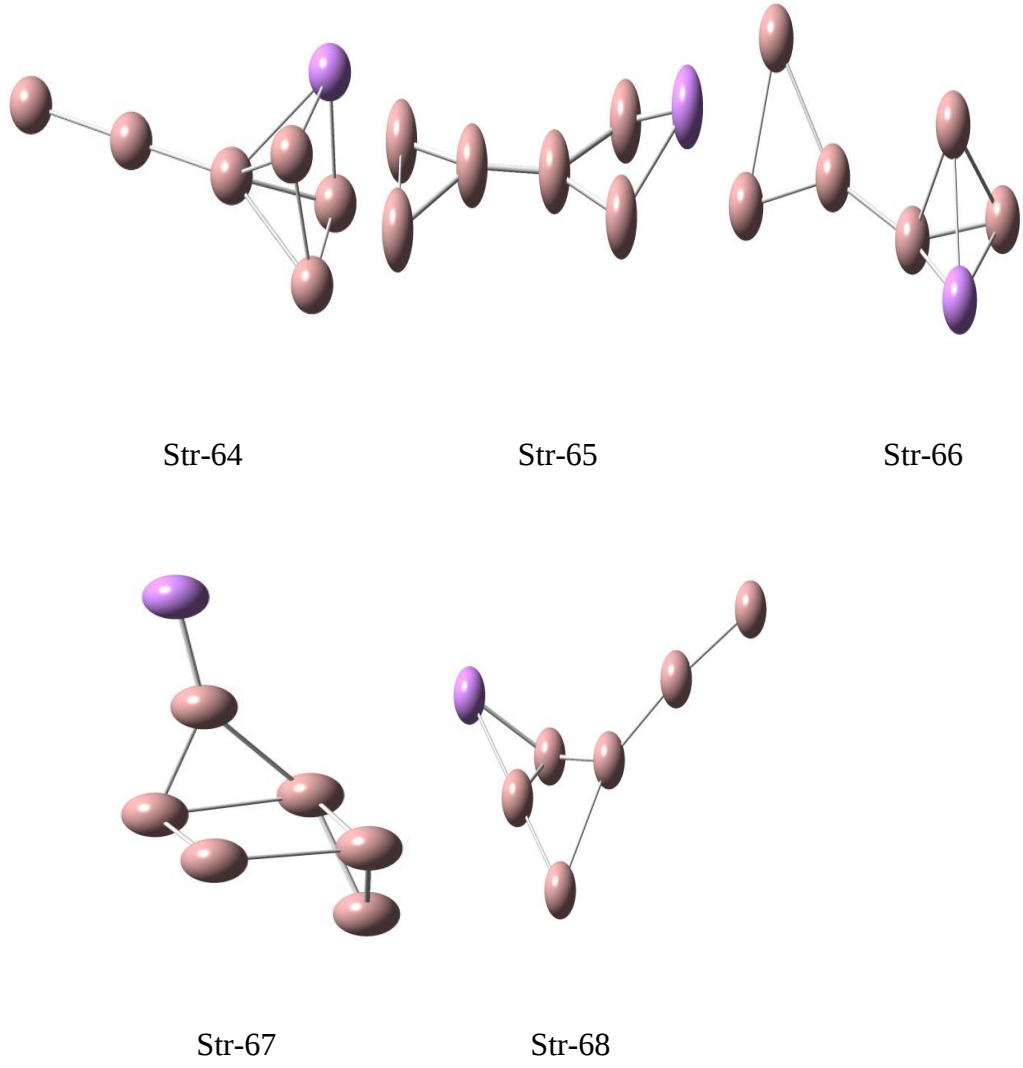
Str-61



Str-62



Str-63



Şekil 14. 19 CK algoritması ile elde edilen Ga_6As yapıları

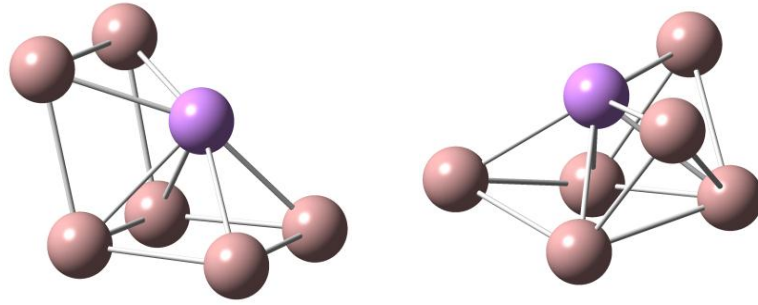
Çizelge 14. 9 CK algoritması ile elde edilen Ga_6As yapıların hesaplama sonuçları

B3LYP		
	Optimize enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)
Str-1	-13718.11313670	0.00
Str-2	-13718.11301890	0.07
Str-3	-13718.11301430	0.08
Str-4	-13718.11256810	0.36
Str-5	-13718.10807170	3.18
Str-6	-13718.10742460	3.58
Str-7	-13718.10742350	3.59
Str-8	-13718.10697240	3.87
Str-9	-13718.10695910	3.88
Str-10	-13718.10694160	3.89
Str-11	-13718.10691590	3.90
Str-12	-13718.10690870	3.91

Str-13	-13718.10688680	3.92
Str-14	-13718.10685190	3.94
Str-15	-13718.10684760	3.95
Str-16	-13718.10682830	3.96
Str-17	-13718.10064510	7.84
Str-18	-13718.10046650	7.95
Str-19	-13718.10045840	7.96
Str-20	-13718.10034780	8.03
Str-21	-13718.10010500	8.18
Str-22	-13718.09956330	8.52
Str-23	-13718.09952010	8.54
Str-24	-13718.09758630	9.76
Str-25	-13718.09670620	10.31
Str-26	-13718.09533040	11.17
Str-27	-13718.09469950	11.57
Str-28	-13718.09431900	11.81
Str-29	-13718.09215480	13.17
Str-30	-13718.09213960	13.18
Str-31	-13718.09206410	13.22
Str-32	-13718.09205770	13.23
Str-33	-13718.09173080	13.43
Str-34	-13718.09138980	13.65
Str-35	-13718.08977170	14.66
Str-36	-13718.08931760	14.95
Str-37	-13718.08709800	16.34
Str-38	-13718.08355670	18.56
Str-39	-13718.08319030	18.79
Str-40	-13718.07452560	24.23
Str-41	-13718.07371770	24.74
Str-42	-13718.07367150	24.76
Str-43	-13718.07348650	24.88
Str-44	-13718.07328280	25.01
Str-45	-13718.07326800	25.02
Str-46	-13718.07205250	25.78
Str-47	-13718.07169420	26.01
Str-48	-13718.06956820	27.34
Str-49	-13718.06865360	27.91
Str-50	-13718.06815800	28.22
Str-51	-13718.06776270	28.47
Str-52	-13718.06728480	28.77
Str-53	-13718.06685570	29.04
Str-54	-13718.06601060	29.57
Str-55	-13718.06574540	29.74
Str-56	-13718.06513700	30.12
Str-57	-13718.06451060	30.51
Str-58	-13718.06176920	32.23
Str-59	-13718.06175340	32.24
Str-60	-13718.06098610	32.73
Str-61	-13718.05786360	34.68
Str-62	-13718.05583810	35.96
Str-63	-13718.05508400	36.43
Str-64	-13718.04496740	42.78
Str-65	-13718.03436920	49.43

Str-66	-13718.03408060	49.61
Str-67	-13718.03197950	50.93
Str-68	-13718.02992450	52.22

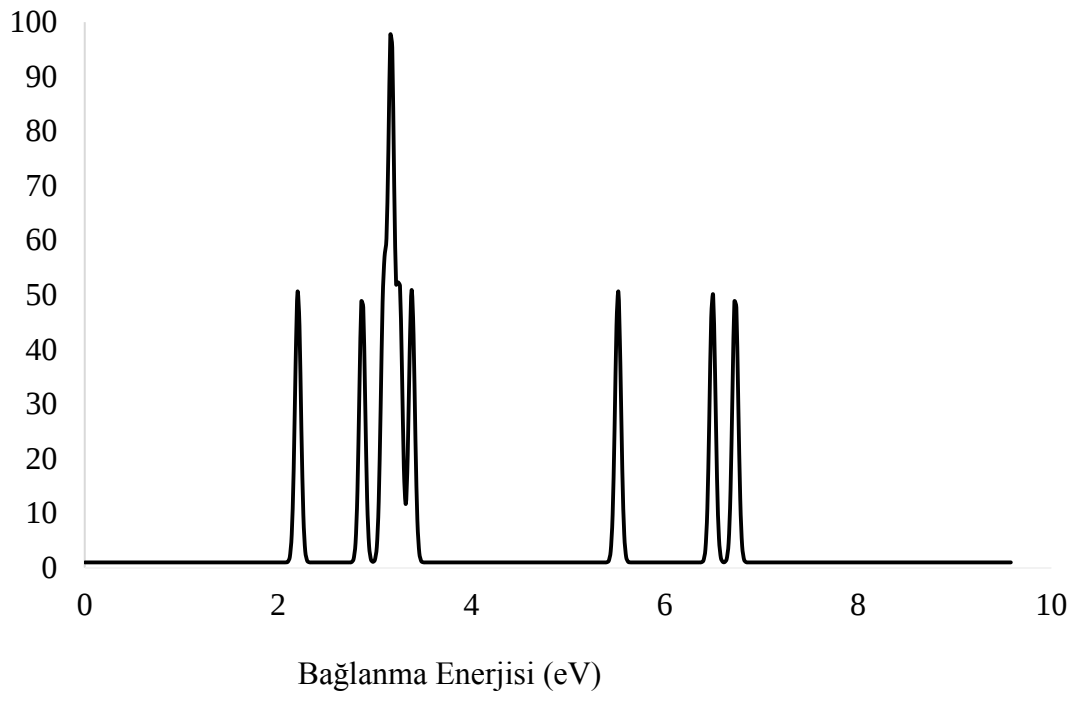
14.5.2. Ga₆As Hesaplama Sonuçları



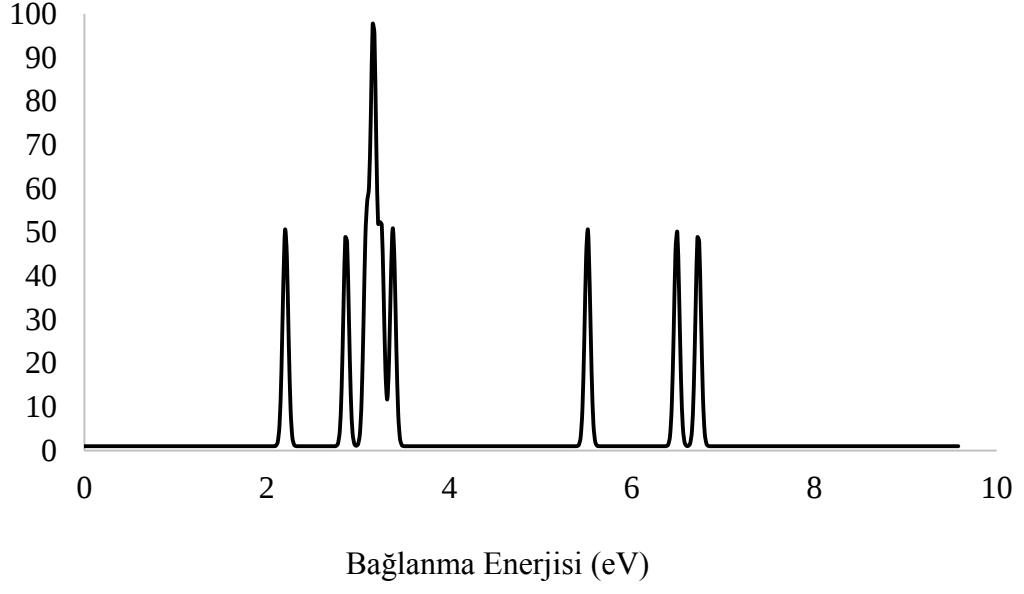
Şekil 14. 20 Optimize edilmiş Ga₆As yapısı

Çizelge 14. 10 Optimize edilmiş Ga₆As yapıların hesaplama sonuçları

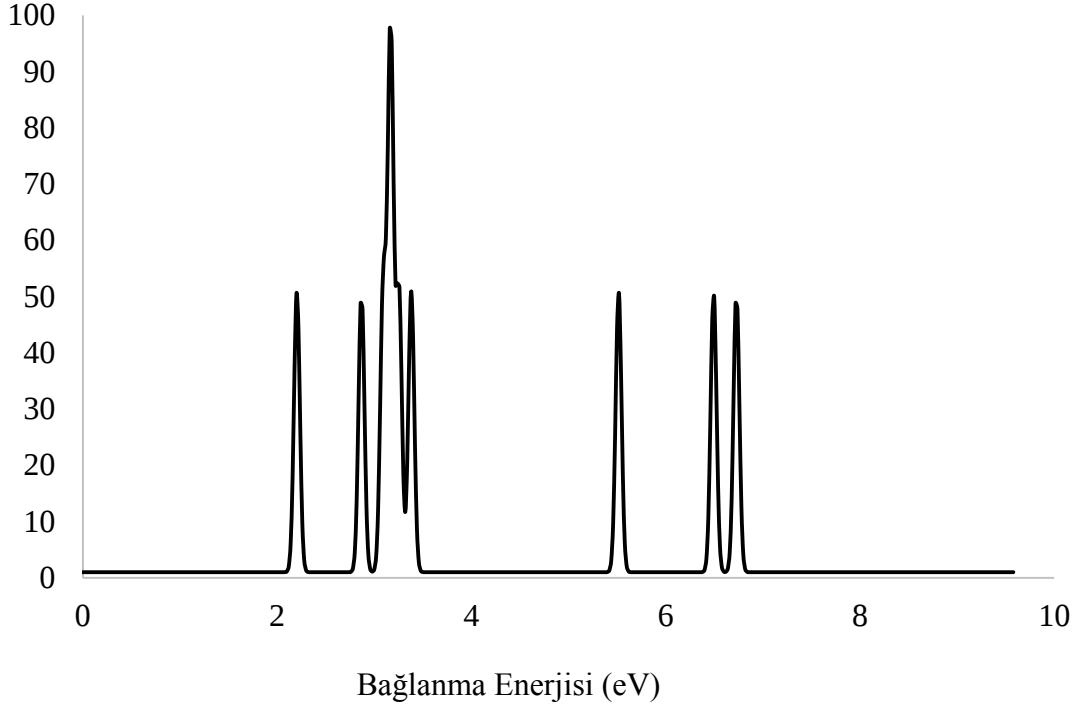
	BP86/SDD			MPW1PW91/SDD		
	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE	Optimize Enerji(a.u)	Görelî Enerji(eV)	1.VDE
Str-1	-19.06549630	0.00	2.18	-18.95590325	0.00	2.18
Str-2	-19.06549536	0.00	2.18	-18.95590211	0.00	2.20



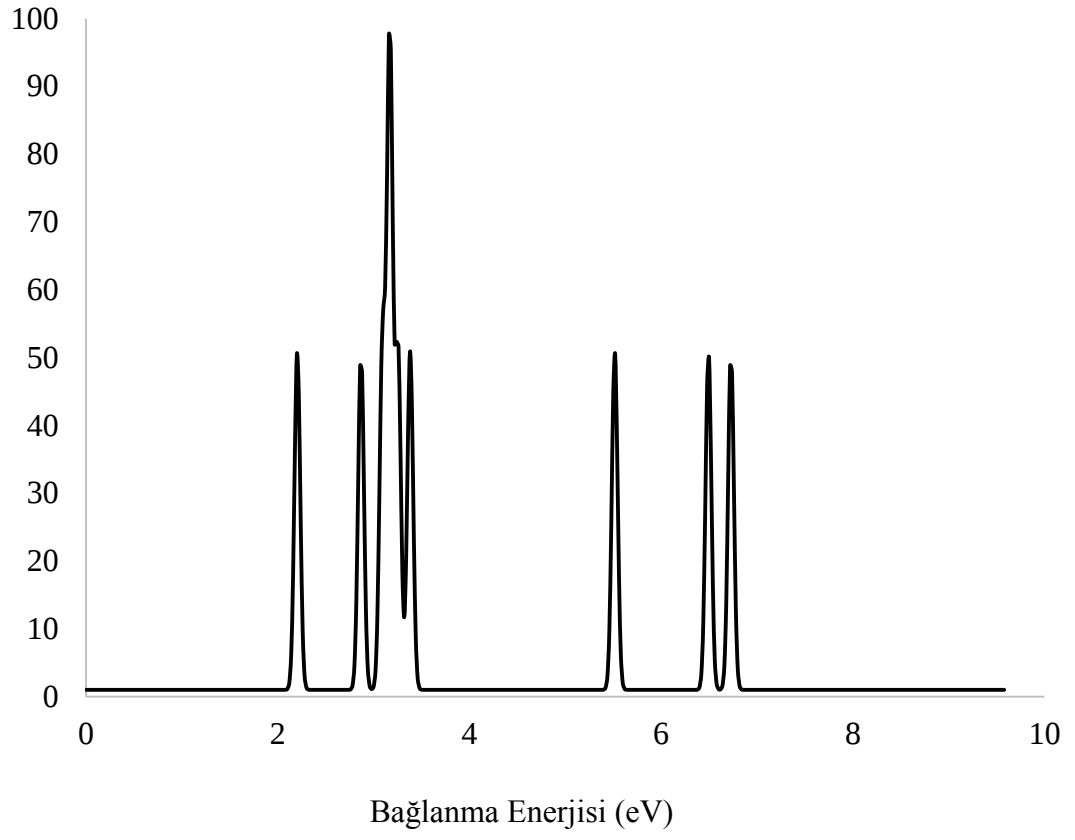
Şekil 14. 21 Ga₆As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, BP86/SDD)



Şekil 14. 22 Ga₆As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, BP86/SDD)



Şekil 14. 23 Ga₆As topağının teorik PES spektrumu (STR-1, MPW1PW91/SDD)



Şekil 14. 24 Ga₆As topağının teorik PES spektrumu (STR-2, MPW1PW91/SDD)

REFERANSLAR

1. Wang, J., Zeng, X.C. *Springer Science and Business Media, LLC*. **2009**.
2. Erdogdu, Y., Erkoç, Ş., *Computational Materials Science*, **2013**,79, 599-610.
3. Erdogdu Y., Erkoç, Ş., *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **2012**,9, 837-850.
4. Erkoç, Ş., Gunes, B., Gunes, P., *Int. J. Mod. Phys. C* **2000**,11, 1013.
5. Jena, P., A. Castleman, W. , Elsevier, **2010**.
6. Jena P, Khanna SN, Rao BK,. *Physics and chemistry of finite systems: from clusters to crystals. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 1992*. p. 1.
7. Sugano, S., Nishina, Y., Ohnishi, S., *Microclusters, Springer-Verlag, Berlin, 1987*.
8. Haberland, H., *Clusters of Atoms and Molecules, Springer-Verlag, Berlin, 1994*,207-250.
9. Scoles, G., *The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters, North Holland 1990*.
10. Martin, T.P., *Large Clusters of Atoms and Molecules, Netherlands, 1996*.
11. Alonso, J.A., *Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters, Chem. Rev., 2000*,100, 637-677.

12. Guo, J., Shen, J., Chen, N., *Prediction of the Lowest-Energy Structures of Actinide-Series Metal Clusters Using Möbius Inversion Pair Potentials*, *Chem Phys.*, **2006**,324, 314-322.
13. Erkoç, Ş., et al., S., *Energetics and Structural Stability of Lanthanum Microclusters*, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**,314, 203–209.
14. Erkoç, Ş., et al., *Molecular-Dynamics Simulations of Uranium Microclusters*, *J. Phys. Jpn.*, **1999**,68, 440-445.
15. Erkoç, Ş., *Molecular-Dynamics Simulations of Silver Clusters*, *Phys. E*, **1999**,5, 1-6.
16. Erkoç, Ş., *Stability of Gold Clusters: Molecular-Dynamics Simulations*, *Phys. E*, **2000**,8, 210-218.
17. Baştuğ, T., et al., *Zirconium Microclusters: Molecular-Dynamics Simulations and Density Functional Calculations*, *Phys. E*, **2000**,8, 223-229.
18. Wang, J.J., Wang, G.H., Zhao, J.J., *Density Functional Study of Aun ($n=2-20$) Clusters: Lowest-Energy Structures and Electronic Properties*, *Phys. Rev. B*, **2002**,66, 035418.
19. Darby, S., et al., *Theoretical Study of Cu–Au Nanoalloy Clusters Using a Genetic Algorithm*, *J. Chem. Phys.*, **2002**,116, 1536-1550.
20. Sebetçi, A., Güvenç. Z.B., *Global Minima of Aln, Aun and Ptn, $n<80$, Clusters Described by the Voter–Chen Version of Embedded-Atom Potentials*, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2005**,13, 683-698,.44
21. Sebetçi, A., Güvenç. Z.B., *Energetics and Structures of Small Clusters: Ptn, $n=2-21$* , *Surface Science*, **2003**,525, 66-84.

22. Arslan, H., Güven, M.H., *Melting Dynamics and Isomer Distributions of Small Metal Clusters*, *New J. Phys.*, **2005**,7, 1-22.
23. Büyükkata, M., Güvenç, Z.B., *MD Study of Energetics, Melting and Isomerization of Aluminum Microclusters*, *Brazilian J. Phys.*, **2006**,36, 720-724.
24. Zhang, D.B., Shen, J., *Ground State, Growth, and Electronic Properties of Small Lanthanum Clusters*, *J. Chem. Phys.*, **2003**,120, 5104-5109.
25. El-Bayyari, Z., Oymak, H., Kökten, H., *On the Structural and Energetic Features of Small Metal Clusters: Ni_n , Cu_n , Pd_n , Pt_n , and Pb_n ; $n=3-13$* , *Int. J. Mod. Phys. C*, **2004**,15,917-930.
26. Büyükkata, M., *Molecular-Dynamics Study of Possible Packing Sequence of Medium Size Gold Clusters: Au_2 – Au_{43}* , *Phys. E*, **2006**,33, 182-190.
27. Büyükkata, M., *Molecular-Dynamics Study of Tin, Vn and Crn Clusters*, *J. Theo. and Comp. Chemistry*, **2007**,6, 81-97.
28. Grigoryan, V.G., Springborg, M., *Structural and Energetics Properties of Nickel Clusters: $2 \leq n \leq 150$* , *Phys. Rev. B* **2004**,70, 205415.
29. Grigoryan, V.G., Alamanova, D., Springborg M., *Structure and Energetics of Cu_n Clusters with () : An embedded-Atom-Method Study*, *Phys. Rev. B* **2006**,73,115415, $2 \leq n \leq 150$
30. Arslan, H., *Global Minima for Pd_n ($n=5-80$) Clusters Described by Sutton-Chen Potential*, *Int. J. Mod. Phys. C*, 18 (8), **2006**,1351-139.

31. B y kata, M., et al., *Size Evolution of Structures and Energetics of Iron Clusters(Fen, $n \leq 36$): Molecular Dynamics Studies Using a Lennard–Jones Type Potential*, *Journal of Alloys and Compounds*, **2005**, 403, 349-356.
32. B y kata, M., Belchior, J.C., *Structural and Energetic Analysis of Copper Clusters:MD Study of Cun ($n=2-45$)*, *J. Brazilian Chem. Soc.*, **2008**. (baskıda).
33. Avcı, H., et al., *Collisionless Fragmentation of Non-Rotating Nin ($n=4-14$) Clusters:a Molecular Dynamics Study*, *J. Phys. B – Atomic Mol. and Opt. Phys.*, **2003**, 36, 3487-3507,.45
34. Durmuş, P., et al., *Reactions of Small Clusters with Diatomic Molecule: MDSimulations of $D_2+Ni(n)$, $n=7-10$* , *Systems, Sur. Sci.*, **2000**, 310, 454-456.
35. B y kata, M., et al., *Dynamics of the $D_2+Ni(100)$ Collision System: Analysis of theReactive and Inelastic Channels*, *Int. J. Quantum Chem.*, **2001**, 84, 48-57.
36. B y kata, M., et al., *Reaction Dynamics of Ni ($n=19$ and 20) with D : Dependenceon Cluster Size, Temperature and Initial Rovibrational States of the Moleculen 2*, *Int. J.Mod. Phys. C*, **2005**, 16, 295-308.
37. B y kata, M.,  zdoĝan, C., and G ven , Z.B., *An Investigation of HydrogenBonded Neutral B_4H_n ($n=1-11$) and Anionic $B_4H_{11}(-1)$ Clusters: Density FunctionalStudy*, *J. Mole. Struc.: Theochem*, **2007**, 805, 91-100.
38. Kittel C. *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; **1986**.

39. Li J, Li X, Zhai HJ, Wang LS. *Au₂₀: A tetrahedral cluster*. *Science* **2003**;299:864.
40. Li X, Grubisic A, Stokes ST, Gantefor GF, Bowen KH, Boggavarapu K, et al. *Unexpected stability of Al₄H₆: A borane analog?* *Science* **2007**;315:356.
41. Chen G, Wang Q, Sun Q, Kawazoe Y, Jena P. *Structures of neutral and anionic Au₁₆ clusters revisited*. *J Chem Phys* **2010**;132:194306.
42. Ji M, Gu X, Li X, Gong XG, Li J, Wang LS. *Experimental and theoretical investigation of the electronic and geometrical structures of the Au₃₂ cluster*. *Angew Chem Int Ed* **2005**;44:7119.
43. Bulusu S, Li X, Wang LS, Zheng XC. *Evidence of hollow golden cages*. *Proc Natl Acad Sci USA* **2006**;103:8326.
44. Huang W, Wang LS. *Probing the 2D to 3D structural transition in gold cluster anions using argon tagging*. *Phys Rev Lett* **2009**;102:153401.
45. Xing X, Yoon B, Landman U, Parks JH. *Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs*. *Phys Rev B* **2006**;74:165423.
46. Johansson MP, Lechtken A, Schooss D, Kappes MM, Furche F. *2D 3D transition of gold cluster anions resolved*. *Phys Rev A* **2008**;77:053202.
47. Furche F, Ahlrichs R, Weis P, Jacob C, Gib S, Bierweiler T, et al. *The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations*. *J Chem Phys* **2002**;117:6982.

48. Gib S, Weis P, Furche F, Ahlrichs R, Kappes M. *Structures of small gold cluster cations (Au_n^+ , $n < 14$): Ion mobility measurements versus density functional calculations.* *J Chem Phys* **2002**;116:4094.
49. Gruene P, Rayner DM, Redlich B, Van der Meer AFG, Lyon JT, Meijer G, et al. *Structures of neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} clusters in the gas phase.* *Science* **2008**;321:674.
50. Nayak SK, Rao BK, Jena P, Wang LS. *Observation of a spin protected high energy isomer of Al_4N cluster.* *Chem Phys Lett* **1999**;301:379.
51. Lee MS, Chacko S, Kanhere DG. *First principles investigation of finite temperature behavior in small sodium clusters.* *J Chem Phys* **2005**;123:164310.
52. Lee MS, Kanhere DG. *Effects of geometric and electronic structure on the finite temperature behavior of Na_{58} , Na_{57} , and Na_{55} cluster.* *Phys Rev B* **2007**;75:125427.
53. Cerowski V, Rao BK, Khannam SN, Jena P, Ishii S, Ohno K, et al. *Evolution of the electronic structure of Be clusters.* *J Chem Phys* **2005**;123:074329.
54. Haruta M. *Size and support dependency in the catalysis of gold.* *Catal Today* **1997**;36:153.
55. Walter M, Hakkinen H. *Photoelectron spectra from first principles: from the many body to the single particle picture.* *New J Phys* **2008**;10:043018.
56. Yoon B, Hakkinen H, Landman U, Worz AS, Antonelli JM, Abet S, et al. *Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au_8 clusters on MgO .* *Science* **2005**;307:403.

57. Huang W, Pal R, Wang L M, Zeng XC, Wang L.S. *Isomer identification and resolution in small gold clusters. J Chem Phys* **2010**;132:054305.
58. Pyykko P. *Theoretical chemistry of gold. Angew Chem Int Ed* **2004**;43:4412.
59. Nayak SK, Khanna SN, Rao BK, Jena P. *Physics of nickel clusters: energetics and equilibrium geometries. J Phys Chem A* **1997**;101:1072.
60. Raghavachari K, Binkley JS. *Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters. J Chem Phys* **1987**;87:2191.
61. Ho KM, Shvartsburg AA, Pan B, Lu ZY, Wang CZ, Wacker JG, et al. *Structures of medium sized silicon clusters. Nature* **1998**;392:582.
62. Kroto HW, Walton DRM. *Stable derivatives of small fullerenes. ChemPhys Lett* **1993**;214:353.
63. Kratschmer W. *Fullerenes and fullerites: new forms of carbon. Nanostruct Mater* **1995**;6:65.
64. Kratschmer W, Lam LD, Fostopoulos K, Hoffman DR. *Solid C60: a new form of carbon Nature* **1990**;347:354.
65. Jarrold MF. *Nanosurface chemistry on size selected silicon clusters. Science* **1991**;252:1085.
66. Jarrold MF, Constant VA. *Silicon cluster ions: evidence for a structural transition. PhysRev Lett* **1991**;67:2994.
67. Kaxiras E, Jackson K. *Shape of small silicon clusters. Phys Rev Lett* **1993**;71:727.

68. Ho KM, Shvartsburg AA, Pan B, Lu ZY, Wang CZ, Wacker JG, et al. *Structures of medium sized silicon clusters. Nature* **1998**;392:582.
69. Shvartsburg AA, Liu B, Lu Z, Wang CZ, Jarrold MF, Ho KM. *Structures of germanium clusters: where the growth patterns of silicon and germanium clusters diverge. Phys Rev Lett* **1999**;83:2167.
70. Miller J, Lu B, Shvartsburg AA, Ogut S, Chelikowsky JR, Siu KW, et al. *Spectroscopic evidence for the tricapped trigonal prism structure of semiconductor clusters. Phys Rev Lett* **2000**;85:1666.
71. Wang J, Zhao J, Ding F, Shen W, Lee H, Wang GH. *Thermal properties of medium sized Ge clusters. Solid State Commun* **2001**;117:593.
72. Mittas L, Grossman JH, Stich I, Tobik J. *Silicon clusters of intermediate size: Energetics, dynamics, and thermal effects. Phys Rev Lett* **2000**;84:1479.
73. Menon M, Subbaswamy KR. *Structure of Si₆₀. Cage versus network structures. Chem Phys Lett* **1994**;219:219.
74. Sun Q, Wang Q, Jena P, Rao BK, Kawazoe Y. *Stabilization of Si₆₀ cage structure. Phys Rev Lett* **2003**;90:135503.
75. Hiura H, Miyazaki T, Kanayama T. *Formation of metal encapsulating Si cage clusters. Phys Rev Lett* **2001**;86:1733.
76. Khanna SN, Rao BK, Jena P. *Magic numbers in metallo inorganic clusters: Chromium encapsulated in silicon cages. Phys Rev Lett* **2002**;89:016803.
77. Kumar V, Kawazoe Y. *Metal encapsulated fullerene like and cubic caged clusters of silicon. Phys Rev Lett* **2001**;87:045503.

78. Sun Q, Wang Q, Jena P, Waterman S, Kawazoe Y. *First principles studies of the geometry and energetics of the Si₃₆ cluster*. *Phys Rev A* **2003**;67:063201.
79. Wang Q, Sun Q, Jena P. *Stabilizing a 22 karat nanogolden cage*. *J Chem Phys* **2009**;131:204501.
80. Knight WD, Clemenger K, de Heer WA, Saunders WA, Chou MY, Cohen ML. *Electronic shell structure and abundances of sodium clusters*. *Phys Rev Lett* **1984**;52:2141.
81. Rao BK, Jena P, Mannien M, Nieminen R. *Spontaneous fragmentation of multiply charged metal clusters*. *Phys Rev Lett* **1987**;58:1188.
82. Thomas OC, Zheng WJ, Xu S, Bowen KH. *Onset of metallic behavior in magnesium clusters*. *Phys Rev Lett* **2002**;89:213403.
83. Peppernick SJ, Gunarante KD, Castleman Jr. AW. *Superatom spectroscopy and the electronic state correlation between elements and isoelectronic molecular counterparts*. *Proc Natl Acad Sci USA* **2010**;107:3975.
84. Gunarante KD, Castleman Jr. AW. *Towards comprehending the superatomic state of matter*. *Chem Phys Lett* **2010**;489:1.
85. Jena P, Castleman Jr AW. *Clusters: A bridge across the disciplines of physics and chemistry*. *Proc Natl Acad Sci USA* **2006**;103:10560.
86. Liu F, Press MR, Khanna SN, Jena P. *Magnetism and local order: Ab initio tight binding theory*. *Phys Rev B* **1989**;39:6914.
87. Reddy BV, Nayak SK, Khanna SN, Rao BK, Jena P. *Physics of nickel clusters. 2. Electronic structure and magnetic properties*. *Phys Rev B* **1998**;102:1748.

88. Billas IML, Becker JA, Chatlain A, de Heer WA. *Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature. Phys Rev Lett* **1993**;71:4067.
89. Billas IML, Chatlain A, De Heer WA. *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters. Science* **1994**;265:1682.
90. Liu F, Khanna SN, Jena P. *Magnetism in small vanadium clusters. Phys Rev B* **1991**;43:8179.
91. Reddy BV, Khanna SN, Dunlap BI. *Giant magnetic moments in 4d clusters. Phys Rev Lett* **1993**;70:3323.
92. Bucher JP, Douglas DC, Bloomfield LA. *Magnetic properties of free cobalt clusters. Phys Rev Lett* **1991**;66:3053.
93. Nayak SK, Jena P. *Anomalous magnetism in small Mn clusters. Chem Phys Lett* **1998**;289:473.
94. Whetten RL, Cox DM, Trevor DJ, Kaldor A. *Correspondence between electron binding energy and chemisorption reactivity of iron clusters. Phys Rev Lett* **1985**;54:1494.
95. Scheller MK, Compton RN, Ceederbaum LS. *Gas phase multiply charged anions. Science* **1995**;270:1160.
96. Gutsev GL, Bolydrev AI. *DVM X α calculations on the ionization potentials of MX $k+1$ complex anions and the electron affinities of MX $k+1$ superhalogens. Chem Phys* **1981**;56:277.

97. Bartlett N, Lohmann DH. *Dioxygenyl hexafluoroplatinate(v) O₂[PtF₆]* . *Proc Chem Soc***1962**;115.
98. Bartlett N. *Xenon hexafluoroplatinate(v) Xe[PtF₆]* . *Proc Chem Soc* **1962**;218.
99. Willis M, Gortz M, Kandelam AK, Gantefor GF, Jena P., *Angew Chem Int Ed* **2010**;49:8966.
100. Parks EK, Zhu L, Ho J, Riley SJ. *The structure of small nickel clusters. I. Ni₃ Ni₁₅*. *J Chem Phys* **1994**;100:7206.
101. Parks EK, Zhu L, Ho J, Riley SJ. *The structure of small nickel clusters. II. Ni₁₆ Ni₂₈*. *J. Chem. Phys.* **1995**;102:7377.
102. Sun Q, Wang Q, Rao BK, Jena P. *Electronic structure and bonding of Au on a SiO₂ cluster: A nanobullet for tumors*. *Phys Rev Lett* **2004**;93:186803.
103. Buffat P, Borel J. *Size effect on the melting temperature of gold particles*. *Phys Rev A***1976**;13:2287.
104. Haberland H, Hippler Th, Donges J, Kostko O, Schmidt M, Issendorff Bv. *Melting of sodium clusters: Where do the magic numbers come from?* *Phys Rev Lett* **2005**;94:035701.
105. Breaux GA, Benirschke RC, Sugai T, Kinnear BS, Jarrold M. *Hot and solid gallium clusters: Too small to melt*. *Phys Rev Lett* **2003**;91:215508.
106. Chen SW, Ingram RS, Hostetler MJ, Pietron JJ, Murray RW, Schaaff TG, et al. *Goldnanoelectrodes of varied size: Transition to molecule like charging*. *Science* **1998**;280:2098.

107. Siegbahn, K.; Edvarson, K. *Nuclear Physics* **1956**, 1, 137.
108. Eland, J. H. D. *Photoelectron Spectroscopy Butterworths, London*, **1984**.
109. Aljoboury, M. I.; Turner, D. W. *Journal of the Chemical Society* **1963**, 5141.
110. Brehm, B.; Gusinow, M. A.; Hall, J. L. *Physical Review Letters* **1967**, 19, 737.
111. Leopold, D. G.; Ho, J.; Lineberger, W. C. *Journal of Chemical Physics* **1987**, 86, 1715.
112. Pettiette, C. L.; Yang, S. H.; Craycraft, M. J.; Conceicao, J.; Laaksonen, R. T.; Cheshnovsky, O.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 5377.
113. Gantefor, G.; Gausa, M.; Meiwesbroer, K. H.; Lutz, H. O. *J Chem Soc Faraday T* **1990**, 86, 2483.
114. Fancher, C. A.; de Clercq, H. L.; Thomas, O. C.; Robinson, D. W.; Bowen, K. H. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 8426.
115. Arnold, C. C.; Neumark, D. M.; Duncan, M. A., Ed.; *JAI Press: Greenwich, CT*, **1995**; Vol. III, p 113.
116. Bragg, A. E.; Verlet, J. R. R.; Kammrath, A.; Cheshnovsky, O.; Neumark, D. M. *Science* **2004**, 306, 669.
117. Paik, D. H.; Lee, I. R.; Yang, D. S.; Baskin, J. S.; Zewail, A. H. *Science* **2004**, 306, 672.
118. Pramann, A.; Koyasu, K.; Nakajima, A.; Kaya, K. *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116, 6521.

119. Wang, L. S.; Wu, H.; Duncan, M. A., Ed.; *JAI: Greenwich, CT*, **1998**; Vol. 4, p 299.
120. Wu, H. B.; Desai, S. R.; Wang, L. S. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 2436.
121. Hoffmann, M. A.; Wrigge, G.; von Issendorff, B.; Muller, J.; Gantefor, G.; Haberland, H. *Eur. Phys. J. D* **2001**, 16, 9.
122. Hoffmann, M. A.; Wrigge, G.; von Issendorff, B. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 041404.
123. Gantefor, G.; Eberhardt, W. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76, 4975.
124. Muller, J.; Liu, B.; Shvartsburg, A. A.; Ogut, S.; Chelikowsky, J. R.; Siu, K. W. M.; Ho, K. M.; Gantefor, G. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 1666.
125. Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P. *Science* **1983**, 220, 671.
126. Wales, D. J.; Scheraga, H. A. *Science* **1999**, 285, 1368.
127. Huang, W.; Sergeeva, A. P.; Zhai, H. J.; Averkiev, B. B.; Wang, L. S.; Boldyrev, A. I. *Nature Chemistry* **2010**, 2, 202.
128. Wales, D. J.; Doye, J. P. K. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 5111.
129. Alexandrova, A. N.; Boldyrev, A. I. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2005**, 1, 566.
130. Sergeeva, A. P.; Averkiev, B. B.; Zhai, H. J.; Boldyrev, A. I.; Wang, L. S. *Journal of Chemical Physics* **2011**, 134.

131. Piazza, Z. A.; Li, W. L.; Romanescu, C.; Sergeeva, A. P.; Wang, L. S.; Boldyrev, A. I. *Journal of Chemical Physics* **2012**, 136, 104310.
132. Çelik, Ğ., Akkurt, M., Ğde, S., Tutar, A., Çakmak, O., *Gazi University Journal of Science*, **2003**,16(1): 27-35.
133. Jensen, F., *John Wiley and Sons Inc., NewYork*, **1999**,5-67.
134. Pulay, P., *Molecular Physic*, **1969**,17(2): 197-204.
135. Pople, J. A., Krishan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., *International Journal of Quantum Chemistry Symposium*, **1979**,13- 225.
136. Pulay, P., Lawley by K. P. 11nd ed., *John Wiley &Sons Ltd*, **1987**,118-14.
137. Atkins, P. W., Freidman, R. S., *Oxford University Press, New York*, **1997**, 240-254.
138. Koch, W., Holthausen, M. C., *Wiley-VCH, Amsterdam*, **2000**, 40-90.
139. Hohenberg, P., Kohn, W., *Physical Review*, **1964**, 136 (3B): 864-871.
140. Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics*, **1993**, 98(7): 5648-5652.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı :Develioğlu, Mustafa
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 12.07.1985, Karaman. Merkez
e-mail : detayfizik@gmail.com

Eğitim

Lise Karaman Fatih Lisesi
Lisans Gazi Üniversitesi Kırşehir Fen Edebiyat Fakültesi/Fizik
Yüksek lisans
Yabancı Dil : İngilizce