

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

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fe-Cr-B ÜÇLÜ ALAŞIM TOPAKLARININ  
İNCELENMESİ**

**evket Arda ATILGAN**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA**

**Yozgat 2014**



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

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fe-Cr-B ÜÇLÜ ALAŞIM TOPAKLARININ  
İNCELENMESİ**

**Yazar Arda ATILGAN**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA**

**Bu çalışmada, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından I.F.E.F/2011-39 kodlu ve TÜBİTAK-108T466 nolu proje destekleri ile sağlanan bilgisayarlar kullanılmıştır.**

**Yozgat 2014**

**T.C.**  
**BOZOK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEZ ONAYI**

Enstitümüzün Fizik Anabilim Dalı 70110511013 numaralı öğrencisi Şevket Arda ATILGAN'ın hazırladığı “**Fe-Cr-B Üçlü Alaşım Topaklarının İncelenmesi**” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezi ile ilgili TEZ SAVUNMA SINAVI, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği uyarınca 01/07/2014 Salı günü saat 14:00'de yapılmış, tezin onayına OY BİRLİĞİYLE karar verilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Meryem EVECEN



Üye : Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA (Danışman)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Hatice KANBUR ÇAVUŞ



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun..... tarih ve ..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../07/2014

Enstitü Müdürü  
(Ünvanı, Adı Soyadı)

## Ç NDEK LER

|                                                                                           | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>ÖZET</b> .....                                                                         | <b>iii</b>   |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                                                     | <b>iv</b>    |
| <b>TE EKKÜR</b> .....                                                                     | <b>v</b>     |
| <b>TABLolar L STES</b> .....                                                              | <b>vi</b>    |
| <b>EK LLER L STES</b> .....                                                               | <b>viii</b>  |
| <b>KISALTMALAR L STES</b> .....                                                           | <b>xi</b>    |
| <b>1. G R</b> .....                                                                       | <b>1</b>     |
| <b>2. TEOR K GER PLAN</b> .....                                                           | <b>6</b>     |
| 2.1. Elektronik Yapı Metodları.....                                                       | 6            |
| 2.1.1. Schrödinger Denklemi.....                                                          | 6            |
| 2.1.2. Yo unuk Fonksiyoneli Teorisi.....                                                  | 7            |
| 2.1.3. Kullanılan Baz Seti.....                                                           | 11           |
| 2.2. Hesaplanan Nicelikler.....                                                           | 13           |
| <b>3. BULGULAR ve TARTI MA</b> .....                                                      | <b>17</b>    |
| 3.1. kili Sistemler.....                                                                  | 17           |
| 3.2. CrB <sub>n</sub> (n=1-12) Topaklarının Analizi.....                                  | 19           |
| 3.3. FeB <sub>n</sub> (n=1-12) Topaklarının Analizi.....                                  | 53           |
| 3.4. Cr <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> B <sub>z</sub> (x+y+z = 5) Topaklarının Analizi..... | 85           |
| 3.5. CrFeB <sub>n</sub> (n = 10) Üç Tip Atom çeren Topakların Analizi.....                | 113          |
| <b>4. SONUÇLAR</b> .....                                                                  | <b>116</b>   |
| <b>KAYNAKLAR</b> .....                                                                    | <b>119</b>   |
| <b>ÖZGEÇM</b> .....                                                                       | <b>131</b>   |

# Fe-Cr-B ÜÇLÜ ALA İM TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Yazar: Arda ATILGAN

Bozok Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

2014; Sayfa: 131

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

## ÖZET

Bu çalışmada,  $FeB_n$  ve  $CrB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları ile  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z=5$ ) topaklarının muhtemel kararlı geometrileri Yo unluk Fonksiyoneli Teorisi kullanılarak incelendi. Hesaplamalarda B3LYP fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanıldı. Çalışma kapsamında  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  topaklarının spin çarpanları ayrıntılı incelenerek, atom başına ortalama başlanma enerjisi, ayrı başlanma enerjisi, ikinci enerji farkı, HOMO-LUMO enerji aralığı, d orbital elektron konfigürasyonları, atomlar arası başlanma uzunlukları, iyonlaşma potansiyelleri ve elektron ilgileri üzerinden analizler yapıldı. Elde edilen sonuçlar saf  $B_n$  ve diğer metal- $B_n$  çalışmalarıyla karşılaştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Yo unluk Fonksiyoneli Teorisi, Krom, Demir, Bor, Topak, Spin Çarpanı, Nanoyapılar

# INVESTIGATION OF Fe-Cr-B TERNARY ALLOY CLUSTERS

evket Arda ATILGAN

Bozok University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics  
Master of Science Thesis

2014; Page: 131

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

## ABSTRACT

In this study, possible stable geometries of  $\text{FeB}_n$  ve  $\text{CrB}_n$  ( $n=1-12$ ),  $\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{B}_z$  ( $x+y+z = 5$ ) clusters have been investigated with Density Functional Theory. B3LYP functional and 6-311++G(d,p) basis set have been used in the calculations. Investigating spin multiplicity for  $\text{CrB}_n$  and  $\text{FeB}_n$  clusters, binding energy per atom, dissociation energy, second energy differences, HOMO-LUMO energy gap, natural electron configuration, bond distances between atoms, ionization potential and electron affinity have been analyzed. The obtained results have been compared with pure  $\text{B}_n$  and the other metal- $\text{B}_n$  studies.

**Keywords:** Density Functional Theory, Chromium, Iron, Boron, Cluster, Spin Multiplicity, Nanostructures

## TE EKKÜR

Bu tezi hazırlamamda ve yüksek lisans ö renimim boyunca, bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen, bilimsel çalı malardaki titizli i ve ba arısı ile bana örnek olan, de erli hocam Doç Dr. Mustafa BÖYÜKATA'ya en içten dileklerle te ekkür ederim. Lisans ve yüksek lisans ö renimim boyunca, bana her konuda büyük deste i olan de erli hocam, Yrd. Doç Dr. Can Do an VURDU'ya en içten dileklerle te ekkür ederim.

Beni bu günlere getirmek için maddi ve manevi deste ini esirgemeyen, evladı olmaktan gurur duydu um ve her zaman yanımda olan Babam'a sonsuz te ekkür ederim.

Çalı malarım boyunca yardımlarını esirgemeyen arkadaş larım; smail AH N, Servet KURT, Murat KÖSE, Fatih YALÇIN ve Gökhan AHUTO LU'na ükranlarımı sunarım. Çalı malarım sürecinde yakın ilgi, destek ve yardımını esirgemeyen de erli hocalarım; Ö r. Gör. Salih CINAKLI, Yrd. Doç. Dr. Yusuf SERT ve Fizik Bölümündeki di er hocalarıma te ekkür ederim.



## TABLolar L STES

|                                                                                                                                                    | <u>Sayfa</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Tablo 3.1: Fe, Cr, B atomları arasında ikili etkileimler.....                                                                                      | 18           |
| Tablo 3.2: CrB <sub>n</sub> (n=1-12) topakları için genel değerler.....                                                                            | 19           |
| Tablo 3.3: CrB <sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının en kararlı izomer değerleri.....                                                                 | 20           |
| Tablo 3.4: CrB <sub>n</sub> (n=1-5) topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                      | 26           |
| Tablo 3.5: CrB <sub>6</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                              | 28           |
| Tablo 3.6: CrB <sub>7</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                              | 31           |
| Tablo 3.7: CrB <sub>8</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                              | 33           |
| Tablo 3.8: CrB <sub>9</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                              | 35           |
| Tablo 3.9: CrB <sub>10</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                             | 37           |
| Tablo 3.10: CrB <sub>11</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                            | 39           |
| Tablo 3.11: CrB <sub>12</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                            | 41           |
| Tablo 3.12: CrB <sub>n</sub> (n=1-8) topaklarındaki Cr ve B atomlarının elektron konfigürasyonları.....                                            | 50           |
| Tablo 3.13: CrB <sub>n</sub> (n=9-12) topaklarındaki Cr ve B atomlarının elektron konfigürasyonları.....                                           | 51           |
| Tablo 3.14: CrB <sub>n</sub> (n=1-12) topakları için hesaplanan do rudan iyonlaşma enerjisi (VIP) ve do rudan elektron ilgisi (VEA) değerleri..... | 52           |
| Tablo 3.15: FeB <sub>n</sub> (n=1-12) topakları için genel değerler.....                                                                           | 54           |
| Tablo 3.16: FeB <sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının en kararlı izomer değerleri.....                                                                | 55           |
| Tablo 3.17: FeB <sub>n</sub> (n=1-5) topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                     | 59           |
| Tablo 3.18: FeB <sub>6</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                             | 62           |
| Tablo 3.19: FeB <sub>7</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                             | 64           |
| Tablo 3.20: FeB <sub>8</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                             | 66           |
| Tablo 3.21: FeB <sub>9</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                             | 68           |
| Tablo 3.22: FeB <sub>10</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                            | 70           |
| Tablo 3.23: FeB <sub>11</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                            | 71           |
| Tablo 3.24: FeB <sub>12</sub> topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                            | 73           |
| Tablo 3.25: FeB <sub>n</sub> (n=1-8) topaklarındaki Fe ve B atomlarının elektron konfigürasyonları.....                                            | 82           |
| Tablo 3.26: FeB <sub>n</sub> (n=9-12) topaklarındaki Fe ve B atomlarının elektron konfigürasyonları.....                                           | 83           |

|             |                                                                                                                                                      |     |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 3.27: | $\text{FeB}_n$ (n=1-12) topakları için hesaplanan VIP ve VEA değerleri....                                                                           | 84  |
| Tablo 3.28: | $\text{Cr}_3$ , $\text{Fe}_3$ , ve $\text{B}_3$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                            | 86  |
| Tablo 3.29: | $\text{Cr}_2\text{Fe}$ , $\text{Cr}_2\text{B}$ , $\text{CrFe}_2$ , $\text{Fe}_2\text{B}$ ve $\text{CrFeB}$ topakları için hesaplanan nicelikler..... | 88  |
| Tablo 3.30: | $\text{Cr}_4$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                              | 89  |
| Tablo 3.31: | $\text{Cr}_3\text{Fe}$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                     | 90  |
| Tablo 3.32: | $\text{Cr}_3\text{B}$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                      | 91  |
| Tablo 3.33: | $\text{Cr}_2\text{Fe}_2$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                   | 93  |
| Tablo 3.34: | $\text{Cr}_2\text{FeB}$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                    | 95  |
| Tablo 3.35: | $\text{Cr}_2\text{B}_2$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                    | 96  |
| Tablo 3.36: | $\text{CrFe}_3$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                            | 97  |
| Tablo 3.37: | $\text{CrFe}_2\text{B}$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                    | 99  |
| Tablo 3.38: | $\text{CrFeB}_2$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                           | 101 |
| Tablo 3.39: | $\text{Fe}_4$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                              | 102 |
| Tablo 3.40: | $\text{Fe}_3\text{B}$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                      | 103 |
| Tablo 3.41: | $\text{Fe}_2\text{B}_2$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                    | 105 |
| Tablo 3.42: | $\text{B}_4$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                               | 106 |
| Tablo 3.43: | $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$ topakları için hesaplanan nicelik.....                                                                                     | 109 |
| Tablo 3.44: | $\text{CrFe}_2\text{B}_2$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                  | 110 |
| Tablo 3.45: | $\text{CrFeB}_3$ topakları için hesaplanan nicelikler.....                                                                                           | 111 |
| Tablo 3.46: | $\text{CrFeB}_n$ (n = 10) topaklarının en kararlı izomer değerleri.....                                                                              | 115 |

## EKLER LİSTESİ

|                                                                                                                                             | <u>Sayfa</u> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| ekil 2.1. Nokta grubu belirleme diyagramı.....                                                                                              | 14           |
| ekil 3.1. $CrB_n$ $n=(1-5)$ izomer resimleri.....                                                                                           | 22           |
| ekil 3.2. $CrB_6$ izomer resimleri.....                                                                                                     | 27           |
| ekil 3.3. $CrB_7$ izomer resimleri.....                                                                                                     | 30           |
| ekil 3.4. $CrB_8$ izomer resimleri.....                                                                                                     | 32           |
| ekil 3.5. $CrB_9$ izomer resimleri.....                                                                                                     | 34           |
| ekil 3.6. $CrB_{10}$ izomer resimleri.....                                                                                                  | 36           |
| ekil 3.7. $CrB_{11}$ izomer resimleri.....                                                                                                  | 38           |
| ekil 3.8. $CrB_{12}$ izomer resimleri.....                                                                                                  | 40           |
| ekil 3.9. $CrB_n$ ( $n=1-7$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları.....                                                          | 42           |
| ekil 3.10. $CrB_n$ ( $n=7-12$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları....                                                         | 43           |
| ekil 3.11. Atom başına ortalama bağlanma enerjileri.....                                                                                    | 44           |
| ekil 3.12. Ayrılma Enerjileri.....                                                                                                          | 45           |
| ekil 3.13. İkinci Enerji Farkları.....                                                                                                      | 46           |
| ekil 3.14. HOMO-LUMO aralığı.....                                                                                                           | 47           |
| ekil 3.15. $CrB_n$ ( $n=1-6$ ) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları.....                                              | 48           |
| ekil 3.16. $CrB_n$ ( $n=7-12$ ) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları.....                                             | 49           |
| ekil 3.17. (a) $CrB_n$ ( $n=1-12$ ) topakları için hesaplanan do rudan iyonlaşma potansiyeli ve (b) do rudan elektron ilgisi değerleri..... | 53           |
| ekil 3.18. $FeB_n$ ( $n=1-5$ ) izomer resimleri.....                                                                                        | 57           |
| ekil 3.19. $FeB_6$ izomer resimleri.....                                                                                                    | 61           |
| ekil 3.20. $FeB_7$ izomer resimleri.....                                                                                                    | 63           |
| ekil 3.21. $FeB_8$ izomer resimleri.....                                                                                                    | 65           |
| ekil 3.22. $FeB_9$ izomer resimleri.....                                                                                                    | 67           |
| ekil 3.23. $FeB_{10}$ izomer resimleri.....                                                                                                 | 69           |
| ekil 3.24. $FeB_{11}$ izomer resimleri.....                                                                                                 | 71           |
| ekil 3.25. $FeB_{12}$ izomer resimleri.....                                                                                                 | 72           |
| ekil 3.26. $FeB_n$ ( $n=1-7$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları.....                                                         | 74           |
| ekil 3.27. $FeB_n$ ( $n=7-12$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları....                                                         | 75           |

|            |                                                                                                                                                               |     |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ekil 3.28. | Atom başına ortalama bağlanma enerjileri.....                                                                                                                 | 76  |
| ekil 3.29. | Ayrılaşma Enerjileri.....                                                                                                                                     | 77  |
| ekil 3.30. | İkinci Enerji Farkları.....                                                                                                                                   | 78  |
| ekil 3.31. | HOMO-LUMO aralığı.....                                                                                                                                        | 79  |
| ekil 3.32. | FeB <sub>n</sub> (n=1-6) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları.....                                                                      | 80  |
| ekil 3.33. | FeB <sub>n</sub> (n=7-12) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları.....                                                                     | 81  |
| ekil 3.34. | (a) FeB <sub>n</sub> (n=1-12) topakları için hesaplanan VIP ve (b) VEA değerleri.....                                                                         | 84  |
| ekil 3.35. | Cr <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> ve B <sub>3</sub> topaklarının izomer resimleri.....                                                                        | 85  |
| ekil 3.36. | Cr <sub>2</sub> Fe, Cr <sub>2</sub> B, CrFe <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> B ve CrFeB topaklarının izomer resimleri...                                        | 87  |
| ekil 3.37. | (a) Cr <sub>4</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri....                                                                              | 89  |
| ekil 3.38. | (a) Cr <sub>3</sub> Fe topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri                                                                               | 90  |
| ekil 3.39. | (a) Cr <sub>3</sub> B topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri..                                                                              | 91  |
| ekil 3.40. | (a) Cr <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri                                                                  | 92  |
| ekil 3.41. | (a) Cr <sub>2</sub> FeB topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                                         | 94  |
| ekil 3.42. | (a) Cr <sub>2</sub> B <sub>2</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri                                                                   | 95  |
| ekil 3.43. | (a) CrFe <sub>3</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri                                                                                | 97  |
| ekil 3.44. | (a) CrFe <sub>2</sub> B topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                                         | 98  |
| ekil 3.45. | (a) CrFeB <sub>2</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                                          | 100 |
| ekil 3.46. | (a) Fe <sub>4</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                                             | 101 |
| ekil 3.47. | (a) Fe <sub>3</sub> B topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri..                                                                              | 103 |
| ekil 3.48. | (a) Fe <sub>2</sub> B <sub>2</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri                                                                   | 104 |
| ekil 3.49. | (a) B <sub>4</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                                              | 105 |
| ekil 3.50. | Cr <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> B <sub>z</sub> x+y+z=4 topakları için atom başına ortalama bağlanma enerjilerinin Cr/Fe oranlarına göre değişimi grafiği..... | 107 |
| ekil 3.51. | Cr <sub>x</sub> Fe <sub>y</sub> B <sub>z</sub> x+y+z=4 topakları için gap <sub>H-L</sub> enerjilerinin Cr/Fe oranlarına göre değişimi grafiği.....            | 107 |
| ekil 3.52. | (a) Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                            | 108 |
| ekil 3.53. | (a) CrFe <sub>2</sub> B <sub>2</sub> topaklarının bağlanış ve (b) optimize olmuş geometrileri.....                                                            | 109 |

|            |                                                                                    |     |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ekil 3.54. | (a) $\text{CrFeB}_3$ topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri..... | 111 |
| ekil 3.55. | $\text{Cr}_3\text{FeB}$ topaklarının ba langıç geometrileri.....                   | 112 |
| ekil 3.56. | $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{B}$ topaklarının ba langıç geometrileri.....          | 112 |
| ekil 3.57. | $\text{CrFe}_3\text{B}$ topaklarının ba langıç geometrileri.....                   | 113 |
| ekil 3.58. | (a) $\text{CrFeB}_n$ topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri..... | 114 |

## KISALTMALAR LİSTESİ

|             |   |                                          |
|-------------|---|------------------------------------------|
| YFT         | : | Yönlü Fonksiyoneli Teorisi               |
| HF          | : | Hartree-Fock                             |
| MP          | : | Moller-Plesset                           |
| MM          | : | Moleküler Mekanik                        |
| YYY         | : | Yerel Yönlü Yaklaşım                     |
| LYP         | : | Lee Yang Parr                            |
| Cr          | : | Krom                                     |
| Fe          | : | Demir                                    |
| B           | : | Bor                                      |
| Ar          | : | Argon                                    |
| VIP         | : | Doğrudan yonlama Potansiyeli             |
| VEA         | : | Doğrudan Elektron İlgisi                 |
| NG          | : | Nokta Grup                               |
| S           | : | Spin Çarpanı                             |
| eV          | : | Elektron Volt                            |
| $E_{top}$   | : | Toplam Enerji                            |
| ZPE         | : | Sıfır Nokta Enerjisi (Zero Point Energy) |
| $E_b/atom$  | : | Atom Başına Ortalama Bağlanma Enerjisi   |
| HOMO        | : | En Yüksek Dolu Moleküler Orbital         |
| LUMO        | : | En Düşük Boş Moleküler Orbital           |
| $gap_{H-L}$ | : | HOMO-LUMO enerji aralığı                 |
| $f_{min}$   | : | En Düşük Frekans Değeri                  |
| $f_{max}$   | : | En Yüksek Frekans Değeri                 |

## 1. G R

Elementin en küçük yapı ta ı olan atom parçalanabilmekte ve ayrıntılı incelenebilmektedir. Atom parçalanması sonucunda elektron, proton ve nötrona ayrı abilmektedir. Atomların bir araya gelmesiyle de molekül olu ur. Molekül kimyasal bir bile i in en küçük yapı ta ıdır [1]. Teorik hesaplamalarla, deneysel çalı malarla ı ık tutabilecek nitelikte, molekül sistemler üzerine çalı malar yapılabilmektedir. Moleküllerin içerisindeki birden fazla atom ve çok sayıda elektronun varlı ı sayısal hesaplamaları zorla tırmaktadır. Klasik hesaplama yöntemlerine kıyasla Kuantum Mekanik yöntemlere dayalı hesaplamalarda daha fazla güçlükler bulunmaktadır. Ancak Kuantum Mekanik teori yöntemleri ile ara tırmalara ı ık tutmaya elveri li sayısal bilgiler elde edilebilmektedir [2].

Moleküler boyuttan yo un madde formları arasında yer alan ve üzerinde geni çalı malar yapılan topak (cluster) bilimi nano ölçekte yeni bilgilerin üretilmesine önemli katkılar sa lamaktadır. Topak olarak isimlendirdi imiz yapılar moleküllerden farklıdır. Topaklar, aynı ya da farklı cins atomların veya moleküllerin bir araya gelmesiyle olu ur. Atom topaklarıyla yapılan çalı malar, günümüzde yeni malzeme üretimine dönük bazı teknolojik uygulamalara ı ık tutabilmektedir. Topaklar izole olmu atom veya molekül sistemleri ile yo un madde (bulk yapı) arasında de i ik özellikler göstermektedir. Topaklar atom sayılarına göre sınıflandırılırlar. Bunlar: Mikro (3 atomdan 13 atoma kadar), Küçük (13 atomdan 100 atoma kadar) ve Büyük (100 ile 1000 arası) topaklardır. Küçük parçacıklar veya nanokristaller en az 1000 atomdan olu urlar [3].

Mikro topak yapıları kullanılan atomların özelliklerini ince ayrıntılarıyla hesaplamak, elektronik konfigürasyonları, atom tutabilme ve ba lanma kapasitesi gibi özelliklerin açıklanması açısından oldukça önemlidir. Bu hesaplamaları yaparken spin de eri  $(2s+1)$  göz önünde bulundurularak yapıldı ında mikro topak yapılarının atomik özellikleri açıklanabilmesinde kolaylık sa lamaktadır. Ayrıca topakların anyonik ve katyonik durumları da incelenerek topakların elektron tutma ve verme e ilimi, dolayısıyla da, elektronegatifli i de incelenmi olur. Topak bilimi Fizik ve Kimya alanındaki ara tırmalarda aktif olarak çalı ılan önemli bir konudur. Temel bilim ve

uygulamalarında ilgi çekicidir. Topaklar nanoteknolojik uygulamaların geli me sürecinde kritik rol oynamaktadır. Nano ölçekli elektronik ve optik aletler, nanotüpler ve nanotoplar gibi güncel teknolojilerde büyük bir yere sahiptir. Nanoteknolojik uygulamalar topak biliminde aktif olarak i lenmektedir [4].

Yapı ve enerji analizleri topaklar üzerine yapılan çalı malarda öncelikli yer tutmaktadır. Topak geometrileri olu turulurken, olası yapısal izomerler göz önünde bulundurulur. En kararlı izomeri seçerken toplam enerjileri ( $E_{\text{top}} + \text{ZPE}$ ) göz önüne alınır. Toplam enerjisi en dü ük olan topak yapısı, tayin edilen izomerler arasındaki en kararlı geometridir. Atomların, elektron durumlarının, hibritleme e ilimlerinin ve buna ba lı olarak olu an spin da ılımının farklı izomerlerin olu masında etkisi büyüktür.

Geçi metallerinin teknolojik uygulamaları, bu elementlere ait topaklar üzerine çalı malara ilgiyi artırmı tır. Bu tez çalı masında incelenmesine karar verilen atomlardan Krom (Cr) ve Demir (Fe) elementleri de geçi metalleri arasında yer alır. Cr çeli in sertle mesinde, paslanmaz çelik üretiminde ve çe itli ala ımların elde edilmesinde kullanılır. Özellikle otomobil parçalarında ve kesici aletlerde korozyon önleyici kaplama olarak kullanımı da yaygındır. Yüksek erime sıcaklı ı nedeniyle, tu la ve kalıp yapımında da ra bet görmektedir [5]. Fe saf olarak ve karbon ile di er metallerle ala ım halinde kullanılır. Beton kolon, kiri ve yüzeylerin güçlendirilmesinde de kullanılmaktadır. Çelik sanayinin ana hammaddesidir [5]. Fe ve Cr ileri seviye reaktörler için materyal özelliklerini etkiler. Kimyasal olarakta çözeltilerin, elektriksel, termal, optiksel ve mekaniksel özelliklerini gerilme ve korozyon etkileri altında de i tirir. Bilinen yüksek dirençli ferritik yapıların radyasyon etkisi [6-10] yüksek Cr katkılı yapılar için tekrarlı a nmalarda daha iyi direnç sa lar [11], Fe-Cr ferritik yapıları, sistemdeki yapısal durumlar için genilemeye [6-10] kar ı yüksek dayanıklılık gösterir. Ferritik/martensitik çelik gelecekteki nükleer enerji yapıları için ba lı ca yapı materyalidir [12-17].

Teknolojide yaygın biçimde kullanılan bu metallerin nano malzeme tasarımı açısından önemi açıkça görülmektedir. Cr ve Fe atomlarıyla yapılmı topak çalı maları literatürde oldukça yaygındır. Cr atomu  $4s^23d^4$  elektronik konfigürasyonuna sahip olması açısından hibritleme ye yatkınlı ıyla dikkat



çekmektedir. Bu özelli i bakımından topak yapılarında bol miktarda izomer olu umuna müsaittir. Küçük boyutta krom topaklarının do al ba ları ve elektronik konfigürasyonu teorik ve deneysel olarak incelenmi tir [18-24]. Bunlardan bir kısmına bakacak olursak; Cr atomu için, Cr<sub>2</sub> topa ının spin faktörü ele alınarak teorik [25-57] ve deneysel [58-72] hesaplamaları yapılmı tır. Cr<sub>2</sub><sup>-</sup> iyonunun fotoelektron spektrumuyla hesaplamaları da yapılmı tır [72]. Dilella ve arkadaş ları Cr<sub>3</sub> ve Cr<sub>4</sub> topaklarının raman spektrumundaki davranı larını incelemi tir [73]. Ozin ve Mitehell Cr<sub>3</sub> ve Cr<sub>4</sub> topaklarının IR-spektrumundaki davranı nı incelemi tir [74]. Fe<sub>2</sub> topa ının çe itli teorik [29] ve deneysel [58,63,64] hesaplamaları yapılmı tır. Fe topakları içinse; Fe<sub>n</sub> (n=2-6) [75], Fe<sub>n</sub> (n=2-7) [76], Fe<sub>n</sub> n 8 [77] ve Fe<sub>n</sub> n 36 [78] sistemlerinin yapı ve enerji analizleri teorik yöntemlerle hesaplanmı tır. Bu topak çalı malarının analizleri sonucunda, literatüre kullanı lı bilgiler kazandırılmı tır.

Bu tez çalı masında Cr ve Fe içerikli Bor (B) ala ım topakları çalı ldı. B atomu yaygın kullanım alanına sahiptir. Ate leyici olarak roketlerde, ısıya dayanıklı cam yapımında, yalıtım amaçlı cam elyafında ve a artıcı olarak sodyum perboratta ve buna benzer birçok alanda daha kullanılmaktadır. Elektri e kar ı yalıtkan davranırken, bir metalinkine benzer ısı geçirgenli i gösteren boron nitrit bile i i, aynı zamanda, karı tırıldı ı herhangi bir maddeyi elmas sertli ine getirici özelliktedir. Boron-10 izotopu, nükleer santrallerde ortamdaki nötronları hızla emerek tepkimeleri yava latmak ya da durdurmak için, nükleer radyasyona kar ı kalkan olarak ve nötron belirleyici aletlerde kullanılır [79]. B atomu ile ilgili çalı malar artı göstermektedir [80]. Bor topak çalı maları da literatürde büyük bir yere sahiptir. Topaklar için yapı ve enerji analizlerinin yapıldı ı deneysel [81-88] ve teorik [89-109] çok sayıda çalı ma bulunmaktadır. Bu çalı malarla Bor topaklarının gelecekteki hesaplamaları için ön fikir edinilebilmektedir. Bor topakları üzerine ülkemizde de çalı malar yapılmaktadır. Yapılan hesaplamalı çalı malardan bazılarında B<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=2-13) [102], B<sub>n</sub> (n=2-12) [110], B<sub>n</sub> (n=13-20) [111], B<sub>4</sub>H<sub>n</sub> (n=1-11) [112] ve B<sub>m</sub>H<sub>n</sub> (m,n 11) [113] sistemleri incelenmi tir.

Cr-B ve Fe-B iki tip atom içeren ala ım topakları da çalı ılmaktadır. Cr<sub>n</sub>B (n=2-9) topakları DFT yöntemi ile incelenip [114], BLYP metodu kullanılmı tır [115]. Yapı ve enerji özellikleri bakımından incelenen CrB<sub>n</sub> ve FeB<sub>n</sub> (n 7) topak yapıları [116]

Cr, Fe ve B atomlarının spin faktörleri göz önünde bulundurularak incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda en kararlı izomerler ile bu izomere ait enerji özellikleri tayin edilmiştir. Çalı mada  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  topak yapılarının en kararlı izomerleri için spin de erleri sırasıyla 6,3,4,5,6,3,4 ve 4,3,4,3,2,3,2 olarak belirlenmiştir. Benzer bir inceleme bu tez çalı masında da yapıldı.  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  topak yapılarının en kararlı izomerleri belirlendi. Spin de erlerinin sırasıyla 6,5,6,5,6,3,4 ve 4,3,4,3,4,3,2 oldu u gözlemlendi. Detayları ilerleyen ilgili kısımlarda ele alınacaktır. Literatürde CrB ve FeB molekülleri için, enerji, yapı parametleri ve frekansları ile ilgili nicelikler teorik olarak hesaplanmıştır [117]. Fang ile Hu tarafından  $Fe_nB_2$  ( $n=1-6$ ) topakları için manyetik özellikleri çalı ılmıştır [118]. Q. Sun ve arkadaşları  $Fe_nB$  ( $n=1-6$ ) topak yapıları için yapı ve manyetik özelliklerini DFT yöntemi ile incelemiştir [119].  $Fe_2B$  topak yapısı için elektronik ve mekanik özellikleri [120] ile en yakın ba mesafeleri [121],  $Fe_nB_2$  ( $n=1-4$ ) topak yapıları için izomer ve yük tayinleri yapılmıştır [122]. 2007 yılında Z. Yang ve arkadaşları  $FeB_n$  ( $n=1-6$ ) yapılarının magnetik özelliklerini incelemiştir. Fe atomlarının magnetik momenti ve toplam magnetik momenti topa ın büyümesiyle  $FeB_5$  haricinde azalmıştır [123]. 2008 yılında Z. Yang ve arkadaşları  $FeB_n$  ( $n=1-6$ ) çalı masını geli tirmiş ve  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) topakları için DFT yöntemiyle yapılan hesaplamalar sonucunda FeB molekül yapısı spin de eri 4(kuartet) oldu unda dü ük enerjili en kararlı yapı oldu u do rulanmıştır [124]. Yapılan bu çalı malar konunun güncelli ini göstermektedir. Ara tırmalarda özel bazı geometriler ayrıca incelenmektedir. Mesela, tekerlek yapılardan  $FeB_8^-$  ve  $FeB_9^-$  molekül çalı maları literatürde bulunmaktadır [125]. Bütün bu çalı malara ra men yine de açıklanması gereken noktalar mevcuttur. Bu yüzden hesaplama çalı malarının yapılmasına halen ihtiyaç bulunmaktadır.

Bu ara tırmada incelenecek sistemlerde bulunan Fe, Cr ve B atomlarını içeren farklı ala ım topakları üzerine literatürde yapılmış çalı malar da vardır. Mesela, FeGa [126], FeNi [127],  $Fe_xP_y$  ( $x+y=6$ ) [128], VCr [129],  $B_nX$  ( $n=1,5,12$ ;  $X=Be, B, C$ ) [130],  $AlB_n$  ( $n=1-5$ ) [131],  $AlB_n$  ( $n=2-12$ ) [132],  $Al_nB^-$  ve  $Al_nB_2^-$  ( $n=1-7$ ) [133] ile  $B_nLi$  ( $n=1-8$ ) [134] sistemleri bunlardan bazılarıdır. Ülkemizdeki ara tırmacıların literatüre kazandırdığı  $AlB_n$  ( $n=1-14$ ) [135] ve Li-B ve Li-B-H [136] çalı maları da bulunmaktadır. Bu çalı maların çoklu u ve hala ara tırılıyor olması B içerikli

topakların önemini ve güncelliğini göstermektedir. Öte yandan üçlü (ternary) alaşım topak yapıları ile ilgili literatürde yer alan Al-Ti-B [137],  $Fe_xT_{7-x}B_3$  (T=Ru, Rh;  $0 < x < 1.5$ ) [138], NiAl-X (X=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Ga, Ge) [139],  $Ti_3Co_5B_2$  [140],  $Fe_n OH$  ve  $Fe_n OH^+$  (n=1-4) [141] çalışmaları da önemli bilgiler içermektedir. Alaşım topakları ile ilgili çalışmaların azlığı göz önüne alındığında, bu yapılar üzerine yapılacak yeni çalışmaların literatüre kazandırılmasının önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Özellikle üç farklı tip atom içeren alaşım topakları üzerine hesaplamalı çalışmalar yapılarak, bu alandaki boşluğun giderilmesine katkı sağlanabilecektir. Potansiyel kullanım alanları ve ülkemizde var olan rezervleri de göz önüne alınarak; bu tez çalışmasında  $FeB_n$  (n=1-12),  $CrB_n$  (n=1-12) ve  $Fe_xCr_yB_z$  (x+y+z = 5) topak yapıları incelendi. Ülkemizde bol miktarda bulunan B minerali üzerine yeni çalışmaların yapılması faydalı olabilecektir. Bu çalışmada olduğu gibi, B atomunun çeşitli metaller ile oluşturduğu topaklar üzerine çalışmaların yapılması, nanoteknolojik araştırmalar için fikir verici niteliktedir.

## 2. TEORİK GERÇEK PLAN

Klasik Fizik kurallarıyla açıklanamayan olaylar Kuantum fiziğinin doğusu ile daha kolay açıklanabilmektedir. Günümüzde kuantum mekaniksel hesaplama teknikleri ile atom ve moleküllerin enerji optimizasyonlarını yapmak ve sistemin titreşim frekansları, atom yükleri gibi niceliklerini hesaplamak mümkündür. Kuantum mekaniksel yaklaşımlar temelde Schrödinger denkleminin çözümüne yöneliktir. Geliştirilmiş çeşitli paket programlar yardımıyla oluşturulan teknikler kullanılarak hesaplanabilmektedir. Bu tez çalışmasında da Gaussian 03 paket programı [147] kullanılarak, Windows işletim sistemi tabanlı bilgisayarlar aracılığıyla teorik olarak hesaplamalar yapıldı. Program içerisinde yer alan ve çalışmada kullanılan yöntem ve yaklaşımlardan yaygın olanları bu bölümde açıklanmaya çalışılacaktır.

### 2.1. Elektronik Yapı Metodları

#### 2.1.1. Schrödinger Denklemi

Temelinde kuantum mekaniksel yaklaşımların olduğu elektronik yapı metodları atomik hesaplamalar için en iyi matematiksel yaklaşımları sağlamaktadır. Kullanıcı tarafından önceden belirlenmiş baz seti ve giriş verileri kullanılarak deneysel değerlere yakın hesaplamalar yapmak mümkündür. Bu metodlar baz seti fonksiyonlarını kullanarak kimyasal sistemler için Schrödinger denklemini uygun yaklaşımlarla çözer [24]. Schrödinger dalga denklemi;

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

çift taraflı olarak ifade edilir. Bu denklemde  $\Psi$  dalga fonksiyonu,  $V$  parçacığın hareket ettiği potansiyel alan,  $\hbar$  Planck sabiti,  $m$  parçacığın kütlesi ve  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k}$  dır. Parçacıkların enerjisi ve diğer özellikleri Schrödinger denklemindeki  $\Psi$  dalga fonksiyonunun uygun sınır koşullarındaki çözümüyle elde edilebilir.

Dalga fonksiyonu, zamanın ve konumun fonksiyonu olarak yeniden yazılırsa,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}) \phi(t) \quad (2.2)$$

eklini alır. Bu e itlik Denklem 2.1 de yerine yazılarak, zamana ba lı ve zamandan ba ımsız iki denklem elde edilir. Zamandan ba ımsız Schrödinger dalga denklemi

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

e itli i ile ifade edilir. E parçacı ın enerjisi, H ise Hamiltoniyen operatörüdür. Hamiltoniyen operatörü

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (2.4)$$

e itli iyle ifade edilir. Denklem 2.3'ün çözümleri, tanımlanan sistemin farklı kararlı durumlarına kar ılıklı gelmektedir. Bunlardan en dü ük enerjili olan taban durum olarak ifade edilir. Bu yöntemde temel denklemleri çözümlenmek için çe itli matematiksel dönü üm ve yakla ım teknikleri kullanılır [148].

### 2.1.2. Yo unluk Fonksiyoneli Teorisi

Topaklarda yaygın olarak kullanılan yakla ım teknikleri; Hartree-Fock (HF) Teorisi, Moller-Plesset (MP) Pertürbasyon ve Yo unluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)'dir.

Schrödinger denkleminin tek elektronlu H atomu haricindeki atomların hesaplamalarında eksik kalması sebebiyle, Hartree denklemleri 1929 yılında D. Hartree tarafından ortaya atılmıştır. Hartree denklemi zamandan ba ımsız parçacık modeli üzerine yazılmıştır. Bu yakla ıma göre, her elektron çekirde in çekici alanı ile di er elektronlardan dolayı itme etkile melerinin ortalama etkisini hesaba katan bir potansiyele sahiptir. Böylece, çok elektronlu sistemdeki her elektron, kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Fakat bu yakla ım elektronların spin etkisini tam olarak hesaba almamaktadır. Bu eksikli i V. Fock çalı maları sonucunda gidermiştir ve günümüzde kullandığımız HF teorisi ortaya çıkmıştır [149,150]. Fakat HF yöntemi elektronlar arasındaki ili kiyi göz önüne almaz. Ayrıca bazı geometrilere oldukça ba arılı iken ba olu umu ya da kırılmasında ba arısızdır. HF teoremi,

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (2.5)$$

eklinde ifade edilir. Burada  $\vec{r}$  çekirdek uzaklığıdır.

Moller-Plesset (MP) Pertürbasyon teorisi elektron korelasyon etkilerinin çok az oldu unu kabul eder. HF teorisine küçük düzeltmeler (pertürbasyon) yapılmasıyla tanımlanır. MP pertürbasyon teorisi Hamiltoniyenin iki bölüme ayrılmasına dayanır,

$$H = H_0 + }V . \quad (2.6)$$

Burada  $H_0$  tam olarak çözülebilir bir Hamiltoniyendir.  $}V$  terimi  $H_0$ 'a uygulanan bir pertürbasyondur ve  $H_0$  ile kar ıla tırıldı nda oldukça küçük oldu u kabul edilir. Burada  $V$  pertürbasyon operatörüdür.  $}$  katsayısı, moleküler dalga fonksiyonunun ve enerjinin üstel seri açılımlarının olu turulması için kullanılır:

$$\mathbb{E} = \mathbb{E}^{(0)} + } \mathbb{E}^{(1)} + }^2 \mathbb{E}^{(2)} + }^3 \mathbb{E}^{(3)} + \dots \quad (2.7)$$

$$E = E^{(0)} + } E^{(1)} + }^2 E^{(2)} + }^3 E^{(3)} + \dots \quad (2.8)$$

Pertürbe edilmi dalga fonksiyonu (Denklem 2.7) ve enerji (Denklem 2.8), zamandan ba ımsız Schrödinger denkleminde yerine yazılarak,

$$(H_0 + }V)(\mathbb{E}^{(0)} + } \mathbb{E}^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + } E^{(1)} + \dots)(\mathbb{E}^{(0)} + } \mathbb{E}^{(1)} + \dots) \quad (2.9)$$

denklemini bulunur. Geni letilmi bu denklemde katsayısının her bir üssü için denklemin her iki tarafındaki katsayılar birbirine e itlenebilir. Böylelikle denklemde 'nın ilk üç kuvveti için a a ıdaki e itlikler elde edilir.

$$(H_0 - E^{(0)})\mathbb{E}^{(0)} = 0 \quad (2.10)$$

$$(H_0 - E^{(0)})\mathbb{E}^{(1)} = (E^{(1)} - V)\mathbb{E}^{(0)} \quad (2.11)$$

$$(H_0 - E^{(0)})\mathbb{E}^{(2)} = (E^{(1)} - V)\mathbb{E}^{(1)} + E^{(2)}\mathbb{E}^{(0)} \quad (2.12)$$

Bu kısma kadar sadece genel pertürbasyon teorisi sonuçları incelendi. Yukarıda ifade edilen (2.10), (2.11) ve (2.12) denklemleri kullanılarak MP pertürbasyon teorisinin kısmi durumları incelenebilir. Sonuç olarak;

$$a_t = \frac{\langle \mathbb{E}_t | V | \mathbb{E}^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \quad (2.13)$$

e itli i yazılabilir. Bu ifade taban duruma yakın enerjideki de i melerin pertürbasyona daha büyük katkı yaptı nı gösterir.  $a_t$  ve  $a_s$  katsayıları <sup>(1)</sup> çözümlü için a a ıdaki açılımı ifade etmeye yardımcı olurlar.

$$\mathbb{E}^{(1)} = \sum_t \left( \frac{\langle \mathbb{E}_t | V | \mathbb{E}^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} \right) \mathbb{E}_t \quad (2.14)$$

Sonuç olarak  $E^{(2)}$  katkısı

$$E^{(2)} = \langle \mathbb{E}^{(0)} | V | \mathbb{E}^{(1)} \rangle = \langle \mathbb{E}^{(0)} | V | \sum_t a_t \mathbb{E}_t \rangle = \sum_t a_t \langle \mathbb{E}^{(0)} | V | \mathbb{E}_t \rangle \quad (2.15a)$$

$$= \sum_t \frac{\langle \mathbb{E}^{(0)} | V | \mathbb{E}_t \rangle \langle \mathbb{E}_t | V | \mathbb{E}^{(0)} \rangle}{E^{(0)} - E_t} = - \sum_t \frac{|\langle \mathbb{E}^{(0)} | V | \mathbb{E}_t \rangle|^2}{E_t - E^{(0)}} \quad (2.15b)$$

eklinde bulunur. Denklem (2.15b)'deki birinci ifadenin payındaki iki terimin bir di erinin kompleks e leni idir. Bu da mutlak de erlerinin karesi e klinde yazılabilir.

Son ifadedeki pertürbe edilmemi sistemin en dü ük enerji özde eri  $E^{(0)}$  oldu undan, pay ve payda her zaman pozitifdir (payda, orbital enerjisindeki farklılı ı azaltmaktadır). Ayrıca, pay sadece çift yer de i tirmeler için sıfırdan farklı, tek yer de i tirmeler için Brillouin teoreminden dolayı sıfır olur. Üçlü ve daha yüksek yer de i tirmeler de Hamiltoniyen sadece bir ve iki elektron içerdi inden dolayı sıfır de erini verir (Fiziksel olarak bunun anlamı, elektronlar arasındaki bütün etkile imler çiftlenmeyi olu turur). Böylece HF enerjisine eklenen birinci pertürbasyon olan  $E^{(2)}$  de eri, daima negatif olacaktır [148,151].

Sonuç olarak; MP pertürbasyon teorisi pertürbe düzeltmelerin derecesiyle olu turulmu tur. kinci derece enerji terimi  $E^{(2)}$ , HF enerjisi için birinci derece düzeltmesidir. Tasarlama MP2'de ba lar ve MP3, MP4, MP5 ile devam eder [151].

YFT 1920'deki kuantum mekanik ara tırmalarından türeyen, özellikle de Thomas-Fermi Dirac modeli ve Slater'in 1950'lerdeki kuantum kimyasındaki temel çalı malarını kapsamaktadır. YFT yakla ımı elektron yo unlu unun genel fonksiyonelleri aracılı ıyla, elektron korelasyonunu modelleme stratejisine dayanır. Elektron yo unlu u, Hartree-Fock kuramına benzer olmayan bir biçimde do rudan do ruya çok cisim dalga fonksiyonu ile ilgili temel bir özellik olarak YFT'de kullanılmaktadır. 1964'te yayınlanan ve taban durum enerjisi ile yo unlu u kesin olarak belirleyen, tek bir fonksiyonelin varlı ını gösteren Hohenberg-Kohn teoremi esas alınır. Teorem bu fonksiyonellerin biçimlerini vermez. Kohn ve Sham'ın

çalı malarını takiben, YFT metodu kullanılarak yaklaşık fonksiyoneller, elektronik enerjiyi birkaç terime bölerek denklem (2.16)'daki gibi ifade etmiştir [151].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.16)$$

Burada  $E^T$  elektronun hareketinden kaynaklanan kinetik enerjisini,  $E^V$  çiftlenmiş çekirdekler arasındaki, çekirdek-elektron itme ve çekmelerinin potansiyel enerjisini,  $E^J$  elektron-elektron itmelerini ve  $E^{XC}$  ise de i -toku korelasyonunu ifade eder. Aynı zamanda  $E^{XC}$  elektron-elektron etkileşimlerinin geri kalan bölümlerini içerir. Çekirdek-çekirdek itmeleri dışındaki tüm terimler elektron yoğunluğunun bir fonksiyonudur.  $E^J$  a a ıdaki açılımla ifade edilir:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \dots (\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \dots (\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.17)$$

$E^T + E^V + E^J$  ifadesi yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir. Denklem (2.16)'deki  $E^{XC}$  terimi, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrisinden kaynaklanan de i -toku enerjisine ve her bir elektronun hareketindeki dinamik korelasyona bağlıdır.

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi ve YFT modellerinin de de i toku ve korelasyon enerjilerini daha iyi hesaplaması nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf YFT modelleri yerine, bu iki modelin de toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri vb. gibi büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Bir karma model bu enerji ifadelerini birleştirerek yeni bir enerji elde edebilir. Becke de i toku ve korelasyon enerjisi XC için a a ıdaki karma modeli önermiştir. Bu model,

$$E_{hibrit}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{YFT} E_{YFT}^{XC} \quad (2.18)$$

eklinde ifade edilir. Bu ifadede yer alan c'ler sabittir. Becke'nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerden biri, LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli olan B3LYP'dir. B3LYP modelinde de i toku ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{YYY}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{YYY}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.19)$$



ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0$ ,  $c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel de erlerden türetilmi sabitlerdir ve de erleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.20)$$

olarak elde edilir.

De i toku ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak YFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller üzerine çalı malara literatürde rastlanmaktadır [152].

Bu üç yaklaımı karıla tırdı mızda; HF teorisi, elektron-elektron etkile me enerjilerini tanımlar. Enerji hesaplamalarında dalga fonksiyonunu kullanır. Spin yörüngeleri ve elektron konfigürasyonlarını ele alır. Protein gibi geni molekülleri hesaplayamaz. MP pertürbasyon teorisi, HF üzerine elektron korelasyonu etkilerini de katar. YFT de HF teorisini temel alır. Yani, HF modelindeki elektron-elektron etkile me enerjileri yerine elektron olasılık yo unlu unu tanımlar. YFT'de dalga fonksiyonu yerine elektron yo unlu u fonksiyonu kullanılarak enerji hesaplanır.

### 2.1.3. Kullanılan Baz Seti

Optimizasyon i lemlerinde YFT ile Becke'nin 3 parametrelili hibrit de i -toku fonksiyoneli ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli olan B3LYP [115,153] fonksiyoneli ve 6-311++G(d,p) baz seti kullanıldı. Elde edilen yapıların üç boyutlu geometrileri, simetri grupları, enerji de erleri, ba uzunlukları, titre im frekansları, atomik yükleri molekül orbitalleri ve di er tüm analizleri Chemcraft [154] programı yardımıyla belirlendi.

Bu çalı mada kullanılan baz seti polarize baz setidir. Polarize baz setleri bir atomun taban durumunu tanımlamak için gerekenden daha fazla açısali momentumu orbitallere ekleyerek orbitallerin eklinin de i mesine neden olur. Örne in; polarize baz seti karbon atomları için d orbitallerini de göz önüne alır. 4-21G\*(4-21G(d)), 6-31G\*(6-31G(d)) gibi Hidrojen atomunda p orbitali de göz önüne alınmı ise bu durumda baz setleri 6-31G\*\*(6-31G(d,p)) olarak gösterilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan 6-311++G(d,p) baz seti gösteriminde; “6” nın anlamı, dolu orbitaller için altı tane Gaussian tipi orbital kullanıldığını; “311” valans orbitallerinin üçe ayrıldığını ve “++” ise H ve periyodik tablonun II. sıra elementleri için kullanıldığını gösterir. Ayrıca “(d,p)” ise, d ve p orbitallerinin dikkate alındığını belirtmektedir [152,155,156].

## 2.2. Hesaplanan Nicelikler

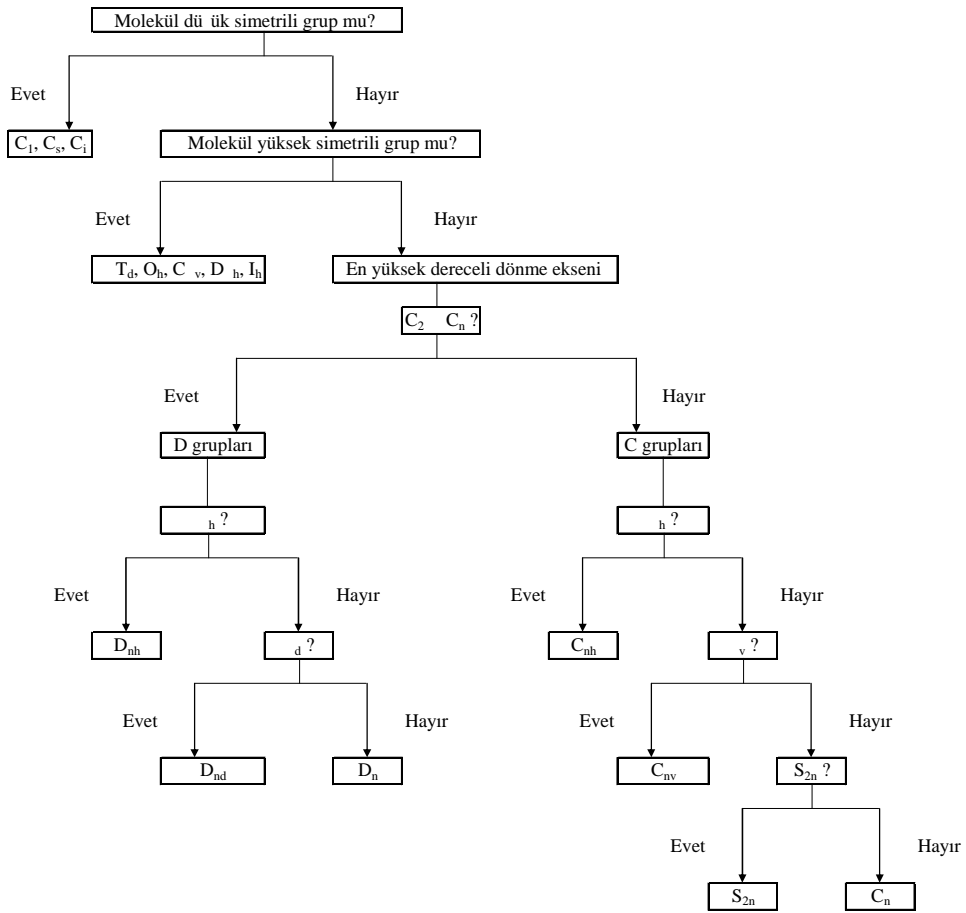
Bu çalışma mada incelenecek olan yapılar için spin çarpanı (S) öncelikli olarak ele alındı ve S değerlerinin de i mi sonucunda en düşük enerjili olanı kararlı kabul edildi. Bununla birlikte nokta simetri grupları (NG), enerjileri ( $E_{top}$ ), sıfır nokta (zero point) enerjisi (ZPE) ve toplam enerjileri ( $E_{top}+ZPE$ ) incelendi. Toplam bağlanma enerjileri ( $E_b$ ), atom başına ortalama bağlanma enerjileri ( $E_b/atom$ ) ile topakta yer alan farklı atomlar arasındaki en kısa bağ mesafeleri araştırıldı. HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjileri ve bunlar arasındaki enerji aralığı ( $gap_{H-L}$ ) ile sistemin en düşük ve en yüksek frekans değerlerine yer verildi. Ayrılma enerjileri, ikinci enerji farkları, doğrudan iyonlaşma potansiyelleri (vertical ionization potential) (VIP) ve doğrudan elektron ilgisi (vertical electron affinity) (VEA) analizleri ise hesaplamalar sonucu elde edilen değerler kullanılarak aşağıdaki formüller yardımıyla bulundu. Bunlarla birlikte HOMO-LUMO elektron yoğunluğu bulutlarına ve doğal elektron konfigürasyonlarına da bakıldı.

Bir elektronun spin kuantum sayısı, Hilbert uzayındaki dönmesinden kaynaklanır. Bu dönme hareketi spin-aşağı ve spin-yukarı ekinde olmak üzere iki değer alabilir ( $s = -1/2$  ve  $s = +1/2$ ). Kuantum mekaniğinde spin çarpanı (spin multiplicity), bir sistemin olası kuantum sayılarını belirtir ve bağlanma dönme kuantum sayılarını (S) verir. Topa nın spin çarpanı  $2|s|+1$  ifadesinden elde edilmektedir. Burada s terimi topaktaki atomların de erlik elektronlarının orbitallerdeki dizilimine bağlıdır. Cr atomunun elektronik konfigürasyonu,  $[Ar]4s^23d^4$  ektir. Cr atomunun s orbitalleri dolu olması nedeniyle sadece d orbitalindeki elektronların dizilimi  $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \_$  ektir. Burada spinlerin dördü de yukarı yönelimli olması nedeniyle spin çarpanı ise  $2.2+1=5$  elde edilir. Ayrıca Cr atomu tüm orbitallerini yarı hale geçirip kararlı

hale geçmek isteyecektir. Bu durumda elektronik konfigürasyonu  $[Ar]4s^13d^5$  eklini alacağından spin çarpanı da  $2.3+1=7$  olacaktır. Fe atomunun elektronik konfigürasyonu,  $[Ar]4s^23d^6$  eklindedir. Fe atomunun s orbitalleri dolu olması nedeniyle sadece d orbitalindeki elektronların dizilimi  $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  ekinde olacaktır. Burada orbitallerin biri tam dördü yarı dolu oldu undan ilk orbitaldeki  $\uparrow$  ve yukarı yönelimli S de erleri  $(+1/2)+(-1/2)=0$  oldu undan geriye kalan yarı dolu 4 orbitali kullanarak S de erini  $2.2+1=5$  olarak elde ederiz. Bu duruma ba lı olarak atomun S de eri farklı bulunacaktır. B atomunun elektronik konfigürasyonu  $1s^22s^22p^1$  eklindedir. B atomunun p orbitalindeki elektronların dizilimi  $\uparrow\_ \_$  ekinde olacaktır. Burada ise S ise  $2.(1/2)+1=2$  elde edilir. Ayrıca B atomunun  $sp^2$  hibritleşmesi yaptı ı durumda s ve p orbitalindeki elektronların dizilimi  $\uparrow\uparrow\uparrow\_$  ekinde olur. Bu durumda ise spin çarpanı  $2.(3/2)+1=4$  olacaktır. Birer tane Cr, Fe ve B atomlarının spin çarpanlarının elde edilebilmelerine ra men, molekülün en kararlı durumundaki spin çarpanını hesaplamak daha zordur. Spin çarpanının 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ve 8 oldu u durumlar sırasıyla Latince 'singlet, doublet, triplet, quartet, quintet, sextet, septet ve octet' ifadeleriyle adlandırılırlar.

ncelenen di er bir nicelik ise simetri nokta gruplarıdır. Bir molekül veya herhangi bir nesnenin hareket ettirilmesi sonucunda ba langıç konumuyla aynı ya da e de er konuma geldi i gözleniyorsa, bu harekete simetri i lemi denir. Moleküller veya di er nesnelere simetri düzlemi, dönme açısı ve evirme (inversiyon) merkezi gibi simetri elemanlarına sahiptirler. Yansıma, dönme ve evirme i lemleri simetriktirler. Dönme i lemi ( $C_n$ ), bir dönme eksenini etrafında  $360/n$  derece dönme olarak tanımlanır. Örne in su ( $H_2O$ ) molekülünü ele alalım. Su molekülünde Oksijen atomunu Hidrojen atomlarına dik bir eksen etrafında  $180^\circ$  döndürdü ümüzde molekül ba langıç konumuna e de er bir konuma sahip olacaktır. Bu durumda molekülün  $360/180=2$  katlı dönme eksenini ( $C_2$ ) bulunur. Su molekülünde iki katlı dönme ekseninin yanı sıra  $360/360=1$  katlı dönme eksenini de ( $C_1$ ) vardır. Birden çok dönme eksenine sahip moleküllerde, en büyük n de erine sahip  $C_n$  eksenine en yüksek dereceli dönme eksenini veya ba eksen denir. Yansıma i leminde ( ), molekülde bir ayna düzlemi bulunur. Yansıma i lemi solu sa a veya sa ı sola ta ır. Ba langıçtaki bir nokta ayna düzlemine dik ve e it uzaklıkta ba ka bir noktaya hareket etmi i gibi olur. Molekülde

ayna düzlemi belirlenirken seçilen düzlem;  $C_h$  dönme eksenine dik  $C_h$ ,  $C_i$  dönme eksenini içerirse  $C_v$  ve açığortaylardan geçiyorsa  $C_d$  olarak i aretlenir. Evirme i leminde (i) her bir nokta molekül merkezi temel alınarak ilk konumunun zıddı olan konuma do ru hareket ettirilir. Dönme-yansıma i lemi ( $S_n$ ),  $360/n$  derece dönmeden sonra dönme eksenine dik bir düzlemden yansıma i lemidir. Her molekülde, molekülün bütün simetri i lemlerini tanımlayan bir küme simetri i lemi bulunur. Bu simetri kümesine molekülün nokta grubu denir. Bir molekülün nokta grubu ekil 2.1'deki yol izlenerek tayin edilebilir.



**ekil 2.1.** Nokta grubu belirleme diyagramı

Moleküller, molekülü olu turan atomların arasında elektron paylaımı sonucunda meydana gelirler.  $E_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots$ ), bir molekülü olu turan atomlarla ilgili enerjiler olarak kabul etti imizde, molekülün enerjisi  $E_{molekül} < \sum_i (E_i)$  oldu u görülür.

Aradaki fark ba lanma enerjisi olarak isimlendirilir.

Bu tez çalışmasında Cr, Fe ve B atomlarından oluşan topakların bağlanma enerjilerini hesaplarırken, CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları için,

$$E_b(eV) = E[CrB_n] - E[Cr] - nE[B] \quad (2.21)$$

denklemini, FeB<sub>n</sub> topakları için,

$$E_b(eV) = E[FeB_n] - E[Fe] - nE[B] \quad (2.22)$$

denklemini ve Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>B<sub>z</sub> topakları içinse,

$$E_b(eV) = E[Cr_xFe_yB_z] - xE[Cr] - yE[Fe] - zE[B] \quad (2.23)$$

denklemleri kullanıldı.

Atom başına ortalama bağlanma enerjisini hesaplamak için, bulunan toplam bağlanma enerjisi de her toplam atom sayısına bölündü. Yani CrB<sub>n</sub> topakları için,

$$E_b(eV / atom) = \frac{E[CrB_n] - E[Cr] - nE[B]}{n + 1} \quad (2.24)$$

e itli i, FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları için,

$$E_b(eV / atom) = \frac{E[FeB_n] - E[Fe] - nE[B]}{n + 1} \quad (2.25)$$

e itli i ve Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (x+y+z = 5) topak yapıları içinse,

$$E_b(eV / atom) = \frac{E[Cr_xFe_yB_z] - xE[Cr] - yE[Fe] - zE[B]}{x + y + z} \quad (2.26)$$

e itli inden faydalanıldı. Topa ın kimyasal kararlılı ını belirlemede kullanılan HOMO–LUMO enerji aralı ının (gap<sub>H-L</sub>) bulunmasında, elde edilen HOMO ve LUMO enerji de erleri

$$E_{gap} = |E_{LUMO} - E_{HOMO}| \quad (2.27)$$

denkleminde yerine konularak, gap<sub>H-L</sub> de erine ula ıldı.

Bir molekülün atomlarındaki bağlarda dönme, öteleme ve titreşim hareketleri olduğundan konumları sabit değildir. N atomlu bir molekül her atomun konumu x, y, z koordinatlarında olmak üzere üç boyutta yer alır. Her bir koordinat bir serbestlik derecesine karşılık gelir. Bundan dolayı N atomlu bir sistem 3N tane harekete sahiptir, serbestlik derecesi de 3N olur. Titreşim hareketlerini bulmak için, dönme ve öteleme hareketlerinden kaynaklanan toplam 6 serbestlik derecesi vardır. Bu yüzden titreşim sayısı 3N-6 olur. Bu tez çalışmasında hesaplanan sistemlere ait frekans değerlerinden sadece en düşük ve en yüksek frekans değerleri verilmiştir.

Bu çalı mada elde edilen  $CrB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için ayrı ma enerjilerinin bulunmasında, topaktan Cr atomu koparmak için gerekli olan enerji

$$E_d(eV) = E[CrB_n] - E[B_n] - E[Cr] \quad (2.28)$$

e itli i ile hesaplandı. Bu e itlikte yer alan  $E[B_n]$  ifadesindeki  $B_n$  topaklarına ait toplam enerjiler aynı metod ve baz setinin kullanıldı ı literatürde yer alan Z.B. Güvenç ve arkadaş larının yapmı oldu u [110] çalı madan alınmı tır. B atomu koparmak için gerekli olan enerji ise,

$$E_d(eV) = E[CrB_n] - E[CrB_{n-1}] - E[B] \quad (2.29)$$

e itli i ile elde edildi. Aynı denklemler  $FeB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için düzenlendi inde, Fe atomu koparmak için gerekli olan enerji de eri,

$$E_d(eV) = E[FeB_n] - E[B_n] - E[Fe] \quad (2.30)$$

e itli i ile, B atomu koparmak için gerekli olan enerji de eri ise,

$$E_d(eV) = E[FeB_n] - E[FeB_{n-1}] - E[B] \quad (2.31)$$

e itli i ile elde edildi. Topak yapılarında mutlak kararlılı ı belirlemek için kullanılan ikinci enerji farklarını hesaplama da ise,  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için sırasıyla;

$$\Delta_2 E(eV) = E[CrB_{n-1}] + E[CrB_{n+1}] - 2E[CrB_n] \quad (2.32)$$

$$\Delta_2 E(eV) = E[FeB_{n-1}] + E[FeB_{n+1}] - 2E[FeB_n] \quad (2.33)$$

e itlikleri kullanıldı. Ayrıca bu tez çalı masında incelenen VIP ve VEA enerji de erlerini elde ederken  $CrB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için sırasıyla,

$$VIP(n) = E[CrB_n^+] - E[CrB_n] \quad (2.34)$$

$$VEA(n) = E[CrB_n] - E[CrB_n^-] \quad (2.35)$$

denklemlerinden,  $FeB_n$  topakları için,

$$VIP(n) = E[FeB_n^+] - E[FeB_n] \quad (2.36)$$

$$VEA(n) = E[FeB_n] - E[FeB_n^-] \quad (2.37)$$

denklemlerinden yararlanıldı.

### 3. BULGULAR ve TARTI MA

Tezin bu kısmında, incelenen sistemlerde elde edilen bulguların yapı ve enerji analizleri verilmektedir. Optimizasyonlar Gaussian 03 paket programı [147], sonuçların görsel analizleri Chemcraft programı [154] ve bulunan verilerin analizleri ise tezin önceki bölümünde verilen denklemler yardımıyla yapıldı. Elde edilen verilerin da ılımları grafikler düzenlenerek hazırlandı. Bu yapılarla ilgili; spin çarpanı (S), nokta simetri grupları (NG), sıfır nokta (zero-point) enerjileri (ZPE), sıfır nokta enerjileri katılmı toplam enerjileri ( $E_{top+ZPE}$ ), toplam ba lanma enerjileri ( $E_b$ ), atom ba ina ortalama ba lanma enerjileri ( $E_b/atom$ ), atomlar arası en yakın ba mesafesi ( $r_{B-B}$ ,  $r_{Cr-B}$ ,  $r_{Fe-B}$ ,  $r_{Cr-Cr}$ ,  $r_{Cr-Fe}$  ve  $r_{Fe-Fe}$ ), HOMO (En Yüksek Dolu Moleküler Orbital) ve LUMO (En Dü ük Bo Moleküler Orbital) enerjileri, HOMO-LUMO enerji aralıkları ( $gap_{H-L}$ ), minimum ( $f_{min}$ ) ve maksimum ( $f_{max}$ ) frekans de erleri incelendi. Bu analizlerin sonucunda gözlenen davranı ların altında yatan sebepler ara tırıldı ve tartı ıldı.

#### 3.1. kili Sistemler

Bu çalı ma kapsamında öncelikle, Fe, Cr ve B atomlarının literatürde ula ılabilen deneysel ve teorik de erleri ara tırıldı. Uygun baz seti belirlemek için, incelenen be farklı baz seti ile hesaplanan sonuçlar literatürden elde edilen de erlerle kar ıla tırıldı (Tablo 3.1).  $Fe_2$  molekülü için daha dü ük enerjili duruma spin çarpanı 9 oldu unda ula ıldı. Ancak  $Fe_2$  molekülünün deneysel de erleri ile kar ıla tırma yapıldı nda  $S=7$  de eri ile bulunan sonuçlar deneysel de erlere daha yakındır. Uygun sonuç veren baz setleri arasında B3LYP/6-311++g\*\* baz seti  $Fe_2$  için daha elverli dir.  $Cr_2$  molekülünün deneysel  $E_b$  de eri  $2.0\pm 0.3$  eV [36] olarak literatürde yer almaktadır. DFT/BLYP metodunu kullanılan DMol<sup>3</sup> paket programı ile yapılan hesaplama da  $E_b$  de eri 1.23 eV [114] olarak rapor edilmi tir. Bu tez çalı masında  $Cr_2$  molekülü için, B3LYP/6-311++g\*\* baz seti ile elde edilen 1.83 eV  $E_b$  de eri deneysel de ere en yakın olanıdır.  $B_2$  molekülü için  $B_n$  [111] çalı masında, B topaklarının hesaplamalarında kullanılabilecek en uygun sonuç veren baz seti B3LYP/6-311++g\*\* olarak belirlenmi tir. Bu bilgiler ı ı nda üzerinde çalı ılan Cr-

Fe-B içerikli sistemler için B3LYP/6-311++g\*\* baz setinin kullanılmasına karar verildi.

**Tablo 3.1.** Fe, Cr, B atomları arasında ikili etkileşimler

|                       | Spin<br>(2s+1) | R<br>(Å) | Frekans<br>(cm <sup>-1</sup> ) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | E <sub>b</sub><br>(eV) |                  |
|-----------------------|----------------|----------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|
| <b>Fe<sub>2</sub></b> | 9              | 2.115    | 359.73                         | -0.232                      | -0.463                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.984    |                                | -1.453                      | -2.906                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.920    |                                | -0.532                      | -1.063                 | B3LYP/6-311g     |
|                       |                | 1.985    |                                | -1.299                      | -2.597                 | B3LYP/6-31++g    |
|                       |                | 1.993    |                                | -1.261                      | -2.522                 | B3LYP/6-311++g   |
|                       |                | 1.987    |                                | -0.894                      | -1.787                 | B3LYP/sdd        |
|                       |                | 1.964    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [29]   |
|                       |                | 2.020    |                                |                             |                        | Den. Ref. [58]   |
|                       |                | 2.076    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [142]  |
|                       |                | 1.963    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [143]  |
|                       | 2.020          | 299.6    | -0.650                         |                             | Den. Ref. [64]         |                  |
| <b>Cr<sub>2</sub></b> | 1              | 1.565    | 889.8                          | -0.918                      | -1.830                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.565    |                                | -4.517                      | -9.033                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.569    |                                | -3.525                      | -7.049                 | B3LYP/6-311g     |
|                       |                | 1.614    |                                | -4.227                      | -8.455                 | B3LYP/6-31++g    |
|                       |                | 1.605    |                                | -4.229                      | -8.459                 | B3LYP/6-311++g   |
|                       |                | 1.700    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [29]   |
|                       |                | 1.679    |                                |                             |                        | Den. Ref. [58]   |
|                       |                | 1.632    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [31]   |
|                       |                | 1.680    |                                |                             | -2.0±0.3               | Den. Ref. [36]   |
|                       |                | 1.679    | 452.34                         |                             |                        | Den. Ref. [68]   |
|                       |                |          |                                | -1.230                      | Teo. Ref. [114]        |                  |
|                       | 1.643          |          |                                |                             | Teo. Ref. [142]        |                  |
| <b>B<sub>2</sub></b>  | 3              | 1.616    |                                |                             | -2.518                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.642    |                                |                             | -1.616                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.629    |                                |                             | -1.512                 | B3LYP/6-311g     |
|                       |                | 1.634    |                                |                             | -1.508                 | B3LYP/6-31++g    |
|                       |                | 1.629    |                                |                             | -1.498                 | B3LYP/6-311++g   |
|                       |                | 1.656    |                                |                             | -1.394                 | B3LYP/sdd        |
|                       |                | 1.571    |                                | -1.359                      | -2.718                 | Teo. Ref. [110]  |
|                       |                | 1.604    | 937.9                          |                             | -1.547                 | Teo. Ref. [116]  |
|                       |                | 1.561    |                                |                             |                        | Den. Ref. [145]  |
|                       |                | 1.510    | 1051.1                         |                             | -2.840                 | Teo. Ref. [146]  |
|                       | 1.590          | 1051.3   |                                | -1.540                      | Den. Ref. [157]        |                  |
| <b>FeCr</b>           | 3              | 2.499    | 182.02                         | -0.476                      | -0.952                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.704    | 744.9                          | -1.093                      | -2.187                 | B3LYP/6-311++g** |
| <b>FeB</b>            | 4              | 1.743    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [116]  |
|                       |                | 1.722    | 706.76                         |                             | -2.303                 | Teo. Ref. [117]  |
|                       |                | 1.723    | 706.76                         | -2.130                      | -4.260                 | Teo. Ref. [123]  |
|                       |                | 1.780    |                                |                             |                        | Teo. Ref. [124]  |
| <b>CrB</b>            | 6              | 2.019    | 467.7                          | -0.673                      | -1.346                 | B3LYP/6-311++g** |
|                       |                | 1.958    | 464.7                          |                             |                        | Teo. Ref. [114]  |
|                       |                |          |                                | -1.108                      |                        | Teo. Ref. [116]  |
|                       |                | 2.166    |                                |                             | -1.141                 | Teo. Ref. [117]  |
|                       |                | 2.187    | 415.0                          |                             |                        | Teo. Ref. [144]  |



### 3.2. CrB<sub>n</sub> (n=1-12) Topaklarının Analizi

Bu kısımda CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topak yapılarının farklı S de erleri göz önüne alınarak hesaplamalar yapıldı. Bu hesaplamalar neticesinde incelenen izomerlerin toplam sayıları Tablo 3.2’de verilmektedir. En kararlı izomerlerin belirlenmesinde S de erinin etkisi de ara tırıldı. Ba langıçta en dü ük S ile elde edilen her bir yapısal izomer, daha yüksek S de eriyle yeniden optimizasyona tabi tutuldu. Bu yolla zaman zaman yeni izomere ula ıldı ı gibi, mevcut izomer morfolojisinin korundu u veya belirlenmi olan di er izomere dönü tü ü de gözlemlendi. Dolayısıyla incelenen yapı sayısı tayin edilen izomer sayısından fazladır. zomerler içerisinde en dü ük enerjili kararlı yapıyı bulmak için farklı S kullanılarak enerjinin en dü ük oldu u duruma ula ılmaya çalışıldı. Bazı durumlarda 4 farklı S de eri ile hesaplamalar yapmak mecburiyetinde kalındı. Atom sayısının artmasıyla izomer sayılarının da arttı ı gözlemlendi. Tablo 3.2’de E ifadesi her bir topak için izomerlerin en yüksek ve en dü ük toplam enerji (E<sub>top</sub>+ZPE) de erlerinin farkıdır. gap<sub>H-L</sub> ifadesi de en yüksek gap<sub>H-L</sub> ve en dü ük gap<sub>H-L</sub> de erleri arasındaki farklılıklardır. En fazla izomer CrB<sub>8</sub> topa nda gözlemlendi. En geni enerji aralıkları ise CrB<sub>10</sub> ( E, gap<sub>H-L</sub>) topa nda görüldü.

**Tablo 3.2.** CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları için de erler

| n  | zomer Sayısı | ncelenen Yapı Sayısı | E (eV) | gap <sub>H-L</sub> (eV) |
|----|--------------|----------------------|--------|-------------------------|
| 1  | 1            | 5                    | -4.245 | 1.299                   |
| 2  | 4            | 10                   | -3.634 | 1.955                   |
| 3  | 5            | 12                   | -6.835 | 1.729                   |
| 4  | 6            | 15                   | -5.065 | 1.833                   |
| 5  | 9            | 25                   | -2.787 | 1.820                   |
| 6  | 14           | 32                   | -3.505 | 1.833                   |
| 7  | 20           | 41                   | -6.725 | 2.515                   |
| 8  | 30           | 68                   | -7.231 | 3.209                   |
| 9  | 11           | 23                   | -4.494 | 2.191                   |
| 10 | 24           | 53                   | -8.148 | 2.793                   |
| 11 | 17           | 33                   | -4.341 | 1.550                   |
| 12 | 22           | 49                   | -5.282 | 1.739                   |

Tayin edilen en dü ük enerjili kararlı izomerler için hesaplanan nicelikler Tablo 3.3’de verildi. Görüldü ü gibi en dü ük enerjili yapılara yüksek S ile ula ılmaktadır. Hibritle me e ilimi yüksek olan atomdan olu an bu topaklarda S etkili olmaktadır. CrB<sub>7</sub> topa ı dı nda yer alan bütün topakların en kararlı izomerlerinde C<sub>s</sub> simetrisi bulundu u görüldü. Beklenildi i gibi yapının büyümesiyle enerji de erleri de azalmaktadır. En yakın ba uzunluklarının topak büyüklü üne ba lı olmadı ı

görüldü. Bazı topaklarda negatif frekans de erleri de gözlemlendi.  $F_{\min}$  sütununda bazı de erlerde üstel olarak parantez içerisinde rakamlar görülmektedir. Bu de erler negatif frekansların sayısını göstermektedir. Tablo 3.3'de görüldü ü üzere bu çalı mada  $CrB_2$  ve  $CrB_9$  topak yapılarında en kararlı izomerin negatif frekansa sahip oldu u anlaşılmaktadır.

**Tablo 3.3.**  $CrB_n$  ( $n=1-12$ ) topaklarının en kararlı izomer de erleri

| n  | S | NG    | $E_{top}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{top}+ZPE$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_p$<br>(eV/atom) | En yakın<br>mesafe(Å) |            | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>HLL</sub><br>(eV) | $f_{\min}$<br>( $cm^{-1}$ ) | $f_{\max}$<br>( $cm^{-1}$ ) |
|----|---|-------|-------------------|-------------|-----------------------|---------------|--------------------|-----------------------|------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|    |   |       |                   |             |                       |               |                    | $r_{B-B}$             | $r_{Cr-B}$ |              |              |                            |                             |                             |
| 1  | 6 | $C_s$ | -29092.917        | 0.029       | -29092.888            | -1.346        | -0.673             | 2.019                 | -5.138     | -2.263       | 2.875        | 467.70                     | 467.70                      |                             |
| 2  | 5 | $C_s$ | -29768.211        | 0.086       | -29768.125            | -5.478        | -1.826             | 1.584                 | 2.075      | -5.985       | -3.102       | 2.884                      | 398.06 <sup>(1)</sup>       | 987.51                      |
| 3  | 6 | $C_s$ | -30444.808        | 0.220       | -30444.588            | -10.835       | -2.709             | 1.557                 | 2.158      | -6.002       | -2.966       | 3.035                      | 113.45                      | 1175.46                     |
| 4  | 5 | $C_s$ | -31121.069        | 0.355       | -31120.714            | -15.856       | -3.171             | 1.519                 | 2.049      | -5.995       | -3.002       | 2.993                      | 206.03                      | 1312.33                     |
| 5  | 6 | $C_s$ | -31796.953        | 0.463       | -31796.490            | -20.527       | -3.421             | 1.563                 | 2.067      | -5.418       | -2.983       | 2.435                      | 116.92                      | 1243.85                     |
| 6  | 3 | $C_s$ | -32473.401        | 0.612       | -32472.789            | -25.721       | -3.674             | 1.564                 | 2.085      | -6.298       | -3.488       | 2.810                      | 40.40                       | 1208.70                     |
| 7  | 4 | $C_2$ | -33150.506        | 0.793       | -33149.713            | -31.540       | -3.942             | 1.581                 | 2.283      | -6.640       | -3.201       | 3.439                      | 275.56                      | 1156.79                     |
| 8  | 5 | $C_s$ | -33827.043        | 0.836       | -33826.207            | -36.928       | -4.103             | 1.531                 | 2.196      | -5.424       | -3.816       | 1.607                      | 15.75                       | 1397.60                     |
| 9  | 4 | $C_s$ | -34502.510        | 0.965       | -34501.546            | -41.164       | -4.116             | 1.535                 | 2.140      | -6.158       | -3.903       | 2.255                      | 148.96 <sup>(1)</sup>       | 1289.83                     |
| 10 | 5 | $C_s$ | -35178.844        | 1.061       | -35177.782            | -46.295       | -4.209             | 1.512                 | 2.073      | -5.635       | -3.826       | 1.809                      | 69.58                       | 1543.87                     |
| 11 | 6 | $C_s$ | -35854.855        | 1.219       | -35853.636            | -51.044       | -4.254             | 1.553                 | 2.304      | -5.827       | -3.396       | 2.430                      | 139.46                      | 1291.71                     |
| 12 | 5 | $C_s$ | -36531.853        | 1.306       | -36530.546            | -56.849       | -4.373             | 1.535                 | 2.281      | -6.575       | -3.337       | 3.238                      | 146.76                      | 1409.05                     |

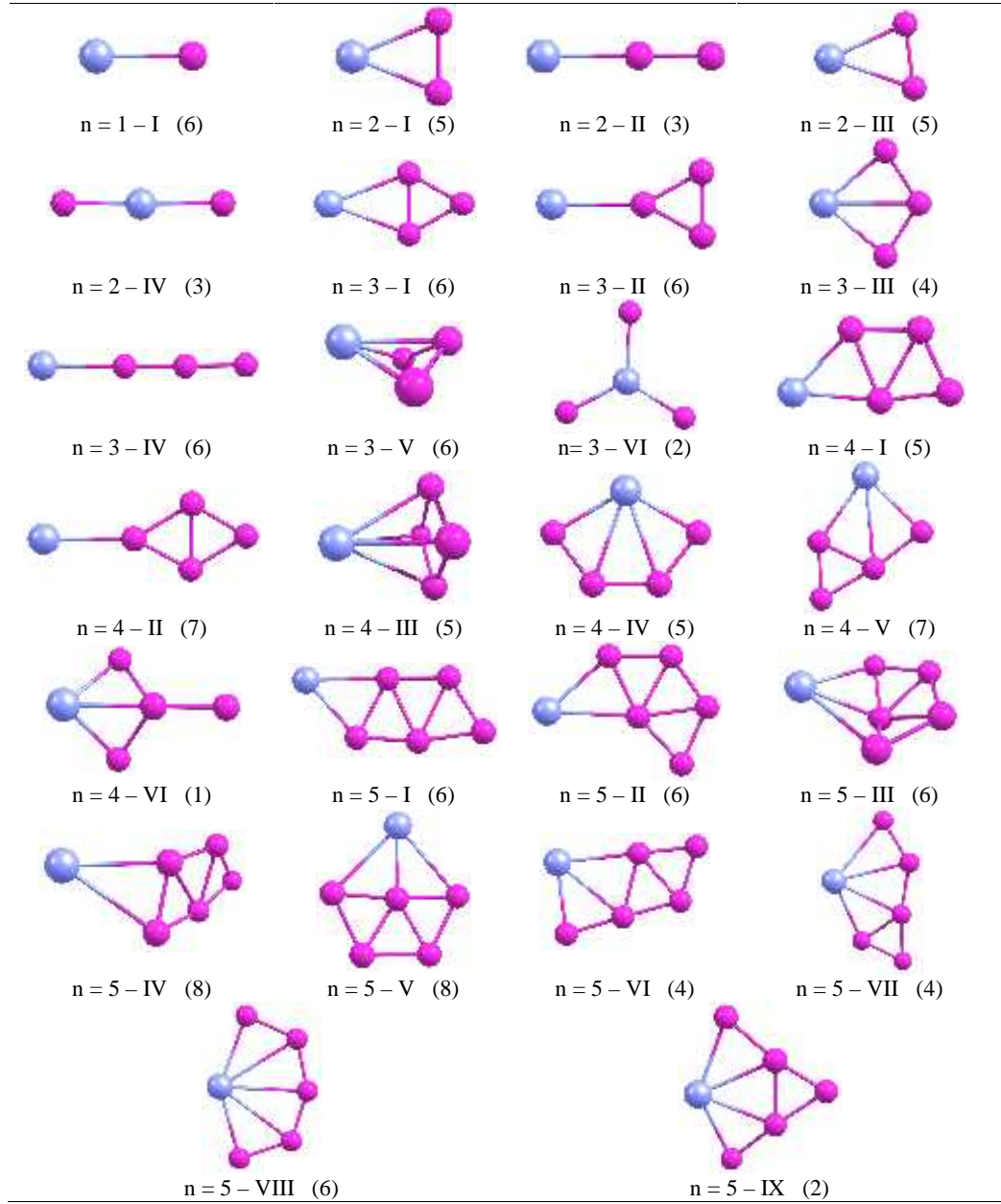
$CrB_n$  ( $n=1-12$ ) topak yapılarına ait geometrilerin optimizasyonu için gerekli olan ba langıç koordinatlarını belirlerken daha önce yapılmı çalı malardan da faydalanıldı.  $AlB_n$  ( $n=1-14$ ) topaklarının rapor edilen izomerlerinden yararlanıldı [135] ve  $CrB_n$  ( $n=7$ ) topaklarının yer aldı ı [116] çalı ma ile de kar ıla tırmalar yapıldı. Bunların dı nda yeni izomer bulmak için farklı geometrilerle de denemeler yapıldı. Benzer yakla ım ele alınan bütün sistemler için uygulandı.  $CrB_n$  ( $n=1-5$ ) topaklarının optimizasyonları yapılarak belirlenen kararlı geometrileri ekil 3.1 de verildi.  $CrB$  ikili molekülünün, farklı  $S=2, 4, 6$  ve  $8$  ile yapılan hesaplamalar sonucunda,  $S=6$  (sextet) de erinde en dü ük enerjili durumda oldu u görüldü.

$CrB_2$  molekülünün lineer, tek boyutlu (1D), ve düzlemsel, iki boyutlu (2D), 4 farklı izomeri incelendi. Sonuçta spin 5 (quintet) de erinde 2D ikizkenar üçgen ekindeki 2-I izomerinin en dü ük enerjili oldu u görüldü. Aynı izomer yapısı  $CrB_2$  topak çalı masında da [116] elde edilmi tir. B atomlarının kom u oldu u 1D olan Cr-B-B topa ı  $S=3$  iken, ikinci en kararlı izomer olarak tespit edildi. Birinci en kararlı izomer negatif frekansa sahiptir. Ancak negatif frekanstan kurtarıldı nda geometri ikiz kenar üçgen olmaktan çıktı ve çe itkenar üçgen olan 2-III elde edildi. B-Cr-B lineer topa ı  $S=3$  iken kararlılık gösterdi ve seride 2-IV olarak tayin edildi. Ayrıca 2-IV izomeri  $S=1$  (singlet) de eriyile hesaplandı nda, yapının çizgisel durumunun

bozulup 2-I izomerine döndü ü ve 2D çe itkenar üçgen ekindeki 2-III izomerinin de S=1 (singlet) ve S=7 (septet) de erindeki hesaplamalarında 2-I izomerine döndü ü görüldü. Bu davranı lar her ne kadar negatif frekansı olsa dahi ikizkenar üçgen yapısındaki 2-I izomerinin CrB<sub>2</sub> topakları için en dü ük enerjili kararlı izomer oldu unu güçlendirmektedir.

CrB<sub>3</sub> molekülünün en kararlı izomeri, 2D yamuk biçimli düzlemsel dörtgen ekinde S=6 de eriyle en dü ük enerjili sonucu verdi i görüldü. 2D e kenar üçgen ekindeki B<sub>3</sub> topa ına, Cr iki B atomuyla ba yaparak büyümektedir. Aynı yapıya sahip izomer CrB<sub>3</sub> topak yapılarının incelendi i [116] çalı mada da görülmü tür. Benzer ekinde B<sub>3</sub> topa ına Cr atomunun tek B atomu ile ba yaparak olu an CrB<sub>3</sub> topa ı ikinci izomer (S=6 ile) olarak bulundu. Bu 3-II izomeri S=8 (octet) de eri ile hesaplandı nda 3-I izomerine döndü ü gözlendi. Cr için koordinasyon sayısının 3 oldu u 3-III izomeri sadece S=4 (quartet) de erinde elde edilebildi. 3-III izomeri S=2 ve S=6 de erleri ile hesaplandı nda 3-V izomerine döndükleri görüldü. 3-V izomeri S=4 de eri ile optimizasyona tabi tutuldu unda 3-III izomerine döndü ü görüldü. Ayrıca, AlB<sub>3</sub> [135] topa ında 2D düzlemsel Al atomunun ortada bulundu u 3-V izomerinde Al atomunun yerine Cr atomu konularak denendi inde, CrB<sub>3</sub> topa ındaki 2D düzlemsel Cr atomunun dı ta oldu u en kararlı 3-I izomerine döndü ü gözlendi.

CrB<sub>4</sub> molekülü için tüm yapılar 4 farklı S=1, 3, 5 ve 7 de eriyle denendi. En kararlı izomer S=5 de erinde Cr atomunun e kenar B<sub>4</sub> topaklarının bir kenarından iki B atomuyla ba yaparak yamuk geometrisine benzer ekinde elde edildi. kinci en kararlı izomer B<sub>4</sub> topa ına Cr atomunun tek B atomu ile ba yapması sonucu elde edildi. İk üç boyutlu (3D) izomer CrB<sub>4</sub> topaklarında görüldü. Kare prizma ekindeki izomer CrB<sub>4</sub> topakları arasında üçüncü en kararlı izomerdir. Ayrıca 4-II, 4-V ve 4-VI izomerleri S=1, 3 ve 5 de erlerinde 4-I izomerine döndükleri görüldü. Bununla birlikte AlB<sub>4</sub> [135] topak çalı masında, kare ekindeki bor topaklarına çift ba ile tutunan Al atomunun yerine Cr atomu konularak optimizasyon i lemi gerçekleştirilen, 2D düzlemsel 4-II izomeri, CrB<sub>4</sub> topa ındaki e kenar üçgen ekindeki bor topaklarına çift ba ile tutunan Cr atomunun en kararlı 2D düzlemsel 4-I izomerine döndü ü gözlendi.



**ekil 3.1.**  $\text{CrB}_n$   $n=(1-5)$  izomer resimleri

$\text{CrB}_5$  topa 1 için tüm yapılar  $S=2, 4, 6$  ve  $8$  olmak üzere 4 farklı spin için hesaplandı. Yamuk geometrisine benzer  $\text{B}_5$  atom topaklarına, yan kenarında bulunan iki B atomuyla bağ yapılarak oluşan  $\text{CrB}_5$  2D düzlemsel paralel kenar ekindeki izomer  $S=6$  de erinde en kararlı izomer olarak bulundu.  $\text{CrB}_5$  topa 1'ın yer aldığı [116] çalışmada da aynı yapı aynı  $S$  ile gözlenmiştir.  $S=8$  olduğunda yapının 2D ekinde 3D ekline dönerek daha yüksek enerjili olan 5-IV izomerine döndüğü görüldü. Benzer şekilde  $\text{B}_5$  yamuk ekindeki topakların alt kenarından iki B atomuyla bağ yapılarak oluşan izomer aynı  $S$  de erine sahip olmasına rağmen ikinci en kararlı

izomer olarak tayin edildi. 5-V, 5-VI ve 5-VII izomeri  $S=6$  oldu unda 2D eklini koruyarak 5-II izomerine döndü ü görüldü. Bu hesaplamalarla birlikte  $AlB_5$  [135] topa ındaki hesaplamalara bakıldı ında atomların simetrik dizilerek ve Al atomunun en uçtan çift ba ile ba landı ı altıgene benzer 2D düzlemsel 5-III izomerinde yer alan Al atomunun yerine Cr atomu konularak optimizasyonu yapıldı ında izomerin, bu çalı mada yer alan  $CrB_5$  topa ının 5-I izomerine döndü ü gözlendi.  $AlB_5$  [135] topa ındaki 2D yarı düzlemsel 5-VI ve 5-VII izomerlerinde yer alan Al atomunun yerine Cr atomu konularak optimizasyona tabi tutuldu unda, izomerlerin  $CrB_5$  topa ında yer alan 2D düzlemsel 5-VI izomerine döndü ü gözlendi.

$CrB_n$  ( $n=1-5$ ) topaklarının hesaplamaları arasındaki büyüme mekanizmalarına bakıldı ında en kararlı yapının, Cr atomunun koordinasyon sayısı iki olacak ekinde çift ba ile  $B_n$  topaklarına dı arıdan tutunarak olu tu u görüldü.

Tablo 3.4'de  $CrB-CrB_5$  topaklarının incelenen farklı  $S$  de erleri için elde edilen enerji, yapı ve frekans de erleri sunuldu. ki atomlu  $CrB$  molekülü için yapılan incelemelerde;  $S=2, 4, 6, 8$  ve  $10$  de erleri hesaba katıldı. En dü ük enerjili kararlı yapı  $S=6$  de erinde elde edildi.  $S=8$  de eriyle ikinci en kararlı yapı gözlendi.  $S=4$  ve  $S=2$  (doublet) oldu u durum,  $S=6$  ve  $S=8$  oldu u durumdan daha kararsız olarak belirlendi.  $S=10$  de erinde ise kararlılı ı en zayıf olan yapı elde edildi. Buradan da anla ılaca ı gibi  $S$  de eri oldukça etkilidir. O sebeple yapıdaki toplam elektron sayısına ba lı olarak 1 veya 2 den ba latıp daha dü ük bir enerjili durum ara tırıldı. E er bir sonraki  $S$  de erindeki enerji daha yüksek ise daha büyük  $S$  için hesaplama gerekmez. Böylece  $S$ 'ye ba lı olarak yapının daha dü ük enerjili durumu belirlenebilmektedir.

Cr atomu 24 elektrona sahiptir ve elektronik konfigürasyonu  $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^4$  eklindedir. B atomunun elektronik konfigürasyonu ise  $1s^22s^22p^1$  eklindedir. Bu iki atomunda son yörüngeleri tam dolu olmadı ından hibritle meye elveri lidirler.  $CrB$  molekülünde; hibritle en Cr atomunun elektronik konfigürasyonu  $4s^13d^5$ , hibritle en B atomunun elektronik konfigürasyonu  $2s^12p^2$  olur.  $CrB$  molekülünde;  $S$  de erinin  $2s+1=6$  olabilmesi için yarı dolu orbital sayısının yani çiftlenmemi elektron sayısının 5 oldu u anla ılmaktadır. Bunun do rulanabilmesi için Cr ve B arasında çift ba

olu malıdır. Bu ba ların birincisi  $\sigma$  (sigma) di eri ise  $\pi$  (pi) ba ıdır. Böylelikle, CrB topa ının  $S=6$  de eriyle en kararlı sonucu sa ladı ı görüldü.

öyleki; CrB molekülünü en dü ük spin de erinde  $S=2$  ile sonuç vermesi için yarı dolu orbital sayısının 1 olması gerekir. Bu durum Cr atomunun hibritle medi i, B atomunun hibritle di i durumda ortaya çıkar. Bunun sonucunda Cr ile B atomları arasında üçlü ba olu ur. Atomların orbitalleri yarı dolu ve tam dolu oldu u durumlarda en kararlı oldu unu göz önüne alırsak, Cr atomunun  $3d^4$  de erlikli yörüngesinde 4 yarı dolu 1 bo orbital oldu undan Cr atomu kararlı hale geçmek için hibritle me yapacaktır. Bu olay sonucunda  $4s^1 3d^5$  konfigürasyonuna sahip olur ve bu sayede molekül içerisinde daha kararlı bir hal alır. Bu yüzden Cr atomunun hibritle mesi öngörülür. Bundan dolayı spin de erini 2 aldı ımızda CrB molekülü için en do ru spin de eri olmadı ı anla ılır. Tablo 3.2 de verilen sonuçlarda bu dü ünceyi do rulamaktadır. Ayrıca üçlü ba ın CrB molekülü için uygun olmadı ı anla ılır. CrB molekülünü  $S=4$  oldu u durumda de erlendirecek olursak; Cr ve B atomlarının hibritle ip üçlü ba yaptı ı veya Cr ve B atomlarının hibritle meyip tekli ba yaptı ı dü ünülebilir. Oysaki üçlü ba ın bu topak için uygun olmadı ı açıklandı. Cr ve B atomlarının hibritle medi i durum da Cr ve B atomları orbitallerinde bulunan elektron dizilimlerinden dolayı hibritle meye elveri li atomlar oldu u açıktır. Bu çıkarımlara dayanarak ve Tablo 3.2 deki de erlere göre  $S=4$  de erinin de en do ru de er olmadı ı anla ılır. Cr ve B atomlarının hibritle ip ikili ba olu turdukları dü ünülürse 5 tane yarı dolu orbitale sahip olarak spin 6 de erine ula ır. Bu sonuçta elde edilen en kararlı yapının  $S=6$  da oldu u sonucunu destekler niteliktedir.  $S=8$  oldu u durum için, Cr ve B atomlarının hibritle ip tek ba yaptı ını kabul etmek gerekir. Tek ba yaptı ı durum çift ba yaptı ı duruma göre daha zayıf olaca ından, bu olasılıkta oldukça zayıftır. Böylelikle CrB molekülünde spin 6 de eri en dü ük enerjili ve yüksek kararlılıklı yapıyı veren durum oldu u anla ılmaktadır. CrB topa ına ait [116] çalı mada da aynı sonuç elde edilmi tir. Bu açıklamalar sonucunda hesaplamalarda  $S$  de erinin önemli bir faktör oldu u açıktır. En dü ük enerjili durumu veren  $S$  bulunurken izlenen yakla ım elveri lidir. Özellikle çok elektronlu atomların olu turdu u sistemler için  $S$  üzerinden de ayrıntılı analiz yapılması uygun olacaktır. Hesaplamalar uzun zaman gerektirmekle birlikte daha do ru sonuç için gereklidir.

$\text{CrB}_n$  ( $n=1-5$ ) topak yapılarının simetri elemanı  $C_s$  simetrisidir. Simetri elemanları tayin edilirken Chemcraft [154] programı kullanıldı ve program çıktısında elde edilen simetrilere en uygun olanı seçilirken R de eri virgülden sonra be inci basama a kadar incelendi. Bu inceleme sonucunda aynı izomerin farklı S de erleri ile hesaplamaları sonucu simetriterinde farklılıklar oldu u gözlemlendi.  $\text{CrB}_2$  molekülünde 2D ikizkenar üçgen ekindeki 2-I izomeri S=5 de eriyle negatif frekanslı olmasına rağmen en düşük enerjili yapı oldu u görüldü.  $\text{CrB}_2$  topa na ait literatürde yer alan [116] çalı mada aynı yapıdaki izomer S=3 de erinde en kararlı tayin edilmiştir. Bu çalı mada S=3 de erinde de incelenerek daha yüksek enerjili bulundu.  $\text{CrB}_2$  topak yapıları için yapılan hesaplamalar sonucu dikkat edilen di er nokta ise, izomer sıralamaları yapılırken  $E_{\text{top}}+\text{ZPE}$  de erlerinin dikkate alınmasıdır. Tablo 3.2’de görüldü ü üzere, ZPE de erleri eklenmemi enerjiler göz önüne alınarak sıralama yapıldı nda sonucun de i ti i ve sıralamanın yanlış oldu u açıkça görülmektedir. De inilen bu bilgi ı ı nda ZPE de erinin önemi de anlaşılmaktadır. En yakın ba mesafelerine bakıldı nda da S de erinin artmasıyla Cr-B arası en yakın mesafenin arttı ı da gözlenmektedir. zomerler kendi aralarında farklı S de erleriyle hesaplandı nda HOMO-LUMO enerjileri ve bu enerji de erleri kullanılarak bulunan  $\text{gap}_{\text{H-L}}$  de eri de de i mektedir. Bu de erin de ara tırılan izomerin en düşük enerjili olanın da  $\text{gap}_{\text{H-L}}$  de erinin yüksek çıktı ı gözlemlendi.

$\text{CrB}_3$  topak yapılarında en kararlı 3-I izomeri S=6 de erinde elde edildi. Ayrıca izomerlerin geneline bakıldı nda kararlı olanlarının S=6 de erinde elde edildi i Tablo 3.4’de görülmektedir. ZPE de erinin etkisi  $\text{CrB}_3$  topaklarında da görüldü. Yüksek S de erinde  $r_{\text{Cr-B}}$  de erlerinin yüksek oldu u da gözlemlendi. Literatürde  $\text{CrB}_3$  topaklarının yer aldı ı [116] çalı mada, en kararlı izomer S=4 de erinde elde edilmiştir.

$\text{CrB}_4$  topak yapıları için yapılan hesaplamalar sonucu S=5 de erinde en kararlı sonuca ula ıldı. Literatürde ula ılabilen [116] çalı ma da bu sonucu destekler niteliktedir. Yüksek S de erinde elde edilen de erler düşük S de erinde elde edilen de erlere göre daha kararlı olması da S de erinin önemini bir kez daha gözler önüne sermektedir. ZPE de erlerinin önemi bu topak yapısında da görüldü.

**Tablo 3.4.** CrB<sub>n</sub> (n=1-5) topakları için hesaplanan nicelikler

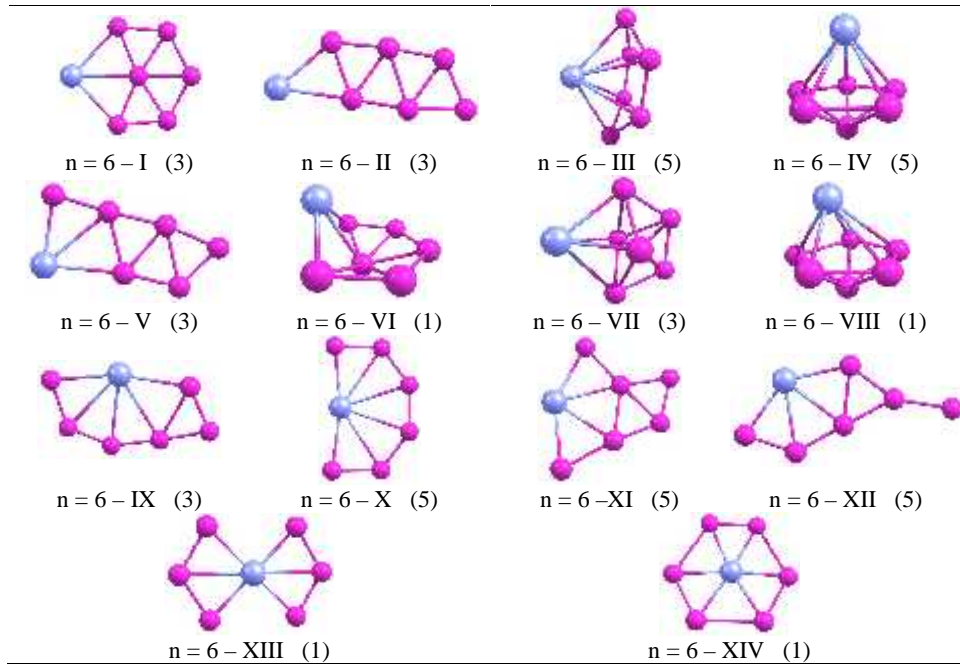
| n                   | Iso                | S              | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                     |                    |                |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| 1                   | I                  | 6              | C <sub>s</sub> | -29092.917               | 0.029       | -29092.888                    | -1.346                 | -0.673                      | 2.019                  | 2.075             | -5.138       | -2.263       | 2.875                      | 467.70                                  | 467.70                                  |
|                     | I <sup>i</sup>     | 8              | C <sub>s</sub> | -29092.691               | 0.027       | -29092.664                    | -1.122                 | -0.561                      | 2.181                  | 2.051             | -4.200       | -2.426       | 1.774                      | 432.82                                  | 432.82                                  |
|                     | I <sup>ii</sup>    | 4              | C <sub>s</sub> | -29091.721               | 0.041       | -29091.680                    | -0.138                 | -0.069                      | 1.795                  | 2.035             | -5.074       | -3.484       | 1.591                      | 667.06                                  | 667.06                                  |
|                     | I <sup>iii</sup>   | 2              | C <sub>s</sub> | -29091.497               | 0.039       | -29091.458                    | 0.084                  | 0.042                       | 1.771                  | 2.035             | -5.978       | -3.088       | 2.890                      | 623.36                                  | 623.36                                  |
|                     | I <sup>iv</sup>    | 10             | C <sub>s</sub> | -29088.663               | 0.020       | -29088.643                    | 2.899                  | 1.450                       | 2.378                  | 2.075             | -4.723       | -2.566       | 2.158                      | 325.29                                  | 325.29                                  |
| 2                   | I                  | 5              | C <sub>s</sub> | -29768.211               | 0.086       | -29768.125                    | -5.478                 | -1.826                      | 1.584                  | 2.075             | -5.985       | -3.102       | 2.884                      | 398.06 <sup>(1)</sup>                   | 987.51                                  |
|                     | II                 | 3              | C <sub>s</sub> | -29768.235               | 0.110       | -29768.125                    | -5.477                 | -1.826                      | 1.546                  | 2.051             | -5.608       | -2.723       | 2.885                      | 174.86                                  | 1230.72                                 |
|                     | III                | 5              | C <sub>s</sub> | -29768.228               | 0.112       | -29768.116                    | -5.468                 | -1.822                      | 1.559                  | 2.035             | -5.946       | -3.018       | 2.927                      | 300.42                                  | 1061.98                                 |
|                     | II <sup>i</sup>    | 5              | C <sub>s</sub> | -29767.934               | 0.104       | -29767.830                    | -5.182                 | -1.727                      | 1.561                  | 2.041             | -5.582       | -2.792       | 2.789                      | 124.44                                  | 1181.05                                 |
|                     | I <sup>i</sup>     | 3              | C <sub>s</sub> | -29767.753               | 0.111       | -29767.642                    | -4.994                 | -1.665                      | 1.638                  | 1.946             | -5.410       | -4.299       | 1.111                      | 404.79                                  | 903.75                                  |
|                     | I <sup>ii</sup>    | 7              | C <sub>s</sub> | -29767.454               | 0.097       | -29767.357                    | -4.710                 | -1.570                      | 1.650                  | 2.267             | -5.137       | -3.588       | 1.549                      | 271.64                                  | 918.16                                  |
|                     | I <sup>iii</sup>   | 1              | C <sub>s</sub> | -29765.821               | 0.128       | -29765.693                    | -3.045                 | -1.015                      | 1.788                  | 1.765             | -5.413       | -3.819       | 1.594                      | 589.43                                  | 888.69                                  |
|                     | IV                 | 3              | C <sub>s</sub> | -29765.102               | 0.059       | -29765.043                    | -2.395                 | -0.798                      | 1.868                  | 1.765             | -6.187       | -3.121       | 3.066                      | 20.80                                   | 551.77                                  |
|                     | IV <sup>i</sup>    | 5              | C <sub>s</sub> | -29764.927               | 0.078       | -29764.849                    | -2.202                 | -0.734                      | 1.920                  | 1.920             | -5.007       | -3.515       | 1.492                      | 270.81                                  | 559.84                                  |
|                     | II <sup>ii</sup>   | 1              | C <sub>s</sub> | -29764.593               | 0.102       | -29764.491                    | -1.843                 | -0.614                      | 1.686                  | 1.753             | -4.718       | -3.304       | 1.414                      | 106.21                                  | 1103.96                                 |
| 3                   | I                  | 6              | C <sub>s</sub> | -30444.808               | 0.220       | -30444.588                    | -10.835                | -2.709                      | 1.557                  | 2.158             | -6.002       | -2.966       | 3.035                      | 113.45                                  | 1175.46                                 |
|                     | II                 | 6              | C <sub>s</sub> | -30444.351               | 0.225       | -30444.126                    | -10.373                | -2.593                      | 1.512                  | 2.162             | -5.768       | -3.473       | 2.295                      | 83.04                                   | 1236.88                                 |
|                     | I <sup>i</sup>     | 2              | C <sub>s</sub> | -30443.835               | 0.234       | -30443.601                    | -9.848                 | -2.462                      | 1.623                  | 1.892             | -6.459       | -3.439       | 3.020                      | 183.73                                  | 1022.76                                 |
|                     | I <sup>ii</sup>    | 8              | C <sub>s</sub> | -30443.604               | 0.207       | -30443.397                    | -9.644                 | -2.411                      | 1.510                  | 2.162             | -4.842       | -2.812       | 2.031                      | 106.22                                  | 1231.30                                 |
|                     | III                | 4              | C <sub>s</sub> | -30443.526               | 0.235       | -30443.291                    | -9.538                 | -2.385                      | 1.552                  | 2.010             | -5.170       | -3.864       | 1.306                      | 247.42                                  | 1324.64                                 |
|                     | IV                 | 6              | C <sub>s</sub> | -30443.218               | 0.209       | -30443.009                    | -9.256                 | -2.314                      | 1.535                  | 2.083             | -5.397       | -3.608       | 1.789                      | 97.79                                   | 1484.14                                 |
|                     | V                  | 6              | C <sub>s</sub> | -30443.203               | 0.245       | -30442.958                    | -9.205                 | -2.301                      | 1.560                  | 2.134             | -5.857       | -3.777       | 2.080                      | 135.92                                  | 1448.08                                 |
|                     | V <sup>i</sup>     | 2              | C <sub>s</sub> | -30442.827               | 0.247       | -30442.580                    | -8.827                 | -2.207                      | 1.549                  | 1.851             | -5.815       | -3.237       | 2.577                      | 189.29                                  | 1133.30                                 |
|                     | II <sup>i</sup>    | 4              | C <sub>s</sub> | -30441.980               | 0.228       | -30441.752                    | -7.999                 | -2.000                      | 1.510                  | 2.140             | -5.567       | -3.495       | 2.072                      | 91.93                                   | 1239.45                                 |
|                     | II <sup>ii</sup>   | 2              | C <sub>s</sub> | -30441.327               | 0.226       | -30441.101                    | -7.348                 | -1.837                      | 1.522                  | 2.036             | -5.685       | -3.350       | 2.335                      | 115.36                                  | 1162.01                                 |
| VI                  | 2                  | C <sub>s</sub> | -30438.154     | 0.119                    | -30438.035  | -4.282                        | -1.071                 | 1.816                       | 1.816                  | -6.086            | -3.915       | 2.171        | 607.18 <sup>(3)</sup>      | 661.24                                  |                                         |
| VI <sup>i</sup>     | 4                  | C <sub>s</sub> | -30437.824     | 0.071                    | -30437.753  | -4.000                        | -1.000                 | 1.867                       | 1.867                  | -5.816            | -3.705       | 2.111        | 225.99 <sup>(3)</sup>      | 622.00                                  |                                         |
| 4                   | I                  | 5              | C <sub>s</sub> | -31121.069               | 0.355       | -31120.714                    | -15.856                | -3.171                      | 1.519                  | 2.049             | -5.995       | -3.002       | 2.993                      | 206.03                                  | 1312.33                                 |
|                     | I <sup>i</sup>     | 3              | C <sub>s</sub> | -31120.347               | 0.348       | -31119.999                    | -15.141                | -3.028                      | 1.539                  | 2.007             | -6.336       | -3.754       | 2.582                      | 188.35                                  | 1245.51                                 |
|                     | II                 | 7              | C <sub>s</sub> | -31120.329               | 0.346       | -31119.983                    | -15.125                | -3.025                      | 1.548                  | 2.167             | -5.483       | -3.380       | 2.102                      | 78.70                                   | 1190.02                                 |
|                     | I <sup>ii</sup>    | 7              | C <sub>s</sub> | -31120.255               | 0.343       | -31119.912                    | -15.054                | -3.011                      | 1.543                  | 2.127             | -5.031       | -3.223       | 1.808                      | 130.91                                  | 1144.33                                 |
|                     | III                | 5              | C <sub>s</sub> | -31119.718               | 0.280       | -31119.438                    | -14.580                | -2.916                      | 1.593                  | 2.365             | -5.460       | -2.954       | 2.506                      | 169.36 <sup>(2)</sup>                   | 1046.50                                 |
|                     | III <sup>i</sup>   | 7              | C <sub>s</sub> | -31119.514               | 0.286       | -31119.228                    | -14.370                | -2.874                      | 1.594                  | 2.439             | -4.618       | -3.116       | 1.502                      | 125.66                                  | 1050.29                                 |
|                     | IV                 | 5              | C <sub>s</sub> | -31119.528               | 0.305       | -31119.223                    | -14.365                | -2.873                      | 1.519                  | 2.048             | -6.097       | -3.833       | 2.264                      | 189.20 <sup>(1)</sup>                   | 1449.13                                 |
|                     | V                  | 7              | C <sub>s</sub> | -31119.395               | 0.312       | -31119.083                    | -14.225                | -2.845                      | 1.521                  | 2.136             | -6.011       | -3.197       | 2.814                      | 157.96                                  | 1166.43                                 |
|                     | II <sup>i</sup>    | 3              | C <sub>s</sub> | -31119.298               | 0.304       | -31118.994                    | -14.136                | -2.827                      | 1.628                  | 2.087             | -6.116       | -4.034       | 2.082                      | 111.50 <sup>(1)</sup>                   | 1127.69                                 |
|                     | IV <sup>i</sup>    | 3              | C <sub>s</sub> | -31119.111               | 0.326       | -31118.785                    | -13.927                | -2.785                      | 1.549                  | 2.023             | -6.045       | -4.335       | 1.710                      | 89.35                                   | 1401.40                                 |
|                     | IV <sup>ii</sup>   | 7              | C <sub>s</sub> | -31118.893               | 0.290       | -31118.603                    | -13.745                | -2.749                      | 1.548                  | 2.230             | -6.031       | -3.027       | 3.004                      | 133.10                                  | 1424.00                                 |
|                     | III <sup>ii</sup>  | 1              | C <sub>s</sub> | -31118.933               | 0.357       | -31118.576                    | -13.718                | -2.744                      | 1.631                  | 1.922             | -6.067       | -2.732       | 3.335                      | 379.63                                  | 987.51                                  |
|                     | IV <sup>iii</sup>  | 1              | C <sub>s</sub> | -31118.486               | 0.382       | -31118.104                    | -13.246                | -2.649                      | 1.546                  | 1.872             | -6.158       | -3.936       | 2.221                      | 336.27                                  | 1416.93                                 |
|                     | I <sup>iii</sup>   | 1              | C <sub>s</sub> | -31118.268               | 0.358       | -31117.910                    | -13.052                | -2.610                      | 1.528                  | 1.922             | -5.317       | -3.247       | 2.070                      | 177.29                                  | 1264.31                                 |
| VI                  | 1                  | C <sub>s</sub> | -31115.938     | 0.289                    | -31115.649  | -10.791                       | -2.158                 | 1.634                       | 1.839                  | -5.833            | -4.053       | 1.779        | 96.19                      | 1071.53                                 |                                         |
| 5                   | I                  | 6              | C <sub>s</sub> | -31796.953               | 0.463       | -31796.490                    | -20.527                | -3.421                      | 1.563                  | 2.067             | -5.418       | -2.983       | 2.435                      | 116.92                                  | 1243.85                                 |
|                     | II                 | 6              | C <sub>s</sub> | -31796.956               | 0.468       | -31796.488                    | -20.525                | -3.421                      | 1.560                  | 2.082             | -5.563       | -2.999       | 2.564                      | 152.47                                  | 1318.36                                 |
|                     | I <sup>i</sup>     | 4              | C <sub>s</sub> | -31796.744               | 0.451       | -31796.293                    | -20.330                | -3.388                      | 1.561                  | 2.037             | -6.017       | -3.202       | 2.816                      | 131.29                                  | 1241.00                                 |
|                     | II <sup>i</sup>    | 4              | C <sub>s</sub> | -31796.596               | 0.456       | -31796.140                    | -20.177                | -3.363                      | 1.552                  | 2.046             | -6.089       | -3.343       | 2.746                      | 148.92                                  | 1288.57                                 |
|                     | III                | 6              | C <sub>s</sub> | -31796.570               | 0.466       | -31796.104                    | -20.141                | -3.357                      | 1.569                  | 2.149             | -5.504       | -3.123       | 2.382                      | 124.28 <sup>(1)</sup>                   | 1199.16                                 |
|                     | III <sup>i</sup>   | 4              | C <sub>s</sub> | -31796.423               | 0.494       | -31795.929                    | -19.966                | -3.328                      | 1.583                  | 2.092             | -5.645       | -3.574       | 2.071                      | 213.92                                  | 1180.58                                 |
|                     | IV                 | 8              | C <sub>s</sub> | -31795.946               | 0.445       | -31795.501                    | -19.538                | -3.256                      | 1.543                  | 2.246             | -5.038       | -3.087       | 1.951                      | 62.02                                   | 1221.55                                 |
|                     | V                  | 8              | C <sub>s</sub> | -31795.752               | 0.425       | -31795.327                    | -19.364                | -3.227                      | 1.542                  | 2.189             | -4.810       | -3.365       | 1.445                      | 32.76 <sup>(1)</sup>                    | 1344.16                                 |
|                     | V <sup>i</sup>     | 4              | C <sub>s</sub> | -31795.666               | 0.455       | -31795.211                    | -19.248                | -3.208                      | 1.585                  | 1.930             | -5.549       | -3.858       | 1.690                      | 16.14 <sup>(1)</sup>                    | 1295.44                                 |
|                     | III <sup>ii</sup>  | 8              | C <sub>s</sub> | -31795.357               | 0.416       | -31794.941                    | -18.978                | -3.163                      | 1.553                  | 2.212             | -4.521       | -3.114       | 1.407                      | 53.51 <sup>(1)</sup>                    | 1242.99                                 |
|                     | III <sup>iii</sup> | 2              | C <sub>s</sub> | -31795.435               | 0.495       | -31794.940                    | -18.977                | -3.163                      | 1.567                  | 1.962             | -5.739       | -3.746       | 1.993                      | 150.82                                  | 1138.94                                 |
|                     | I <sup>ii</sup>    | 2              | C <sub>s</sub> | -31795.368               | 0.469       | -31794.899                    | -18.936                | -3.156                      | 1.528                  | 1.883             | -5.299       | -3.198       | 2.101                      | 146.29                                  | 1265.49                                 |
|                     | II <sup>ii</sup>   | 8              | C <sub>s</sub> | -31795.890               | 0.449       | -31795.441                    | -19.478                | -3.246                      | 1.546                  | 2.226             | -4.734       | -3.180       | 1.555                      | 96.16                                   | 1198.04                                 |
|                     | VI                 | 4              | C <sub>s</sub> | -31795.684               | 0.444       | -31795.240                    | -19.277                | -3.213                      | 1.509                  | 1.918             | -6.242       | -3.685       | 2.557                      | 106.43                                  | 1301.54                                 |
|                     | VII                | 4              | C <sub>s</sub> | -31794.928               | 0.408       | -31794.520                    | -18.557                | -3.093                      | 1.513                  | 2.038             | -6.338       | -4.125       | 2.213                      | 46.4                                    | 1363.9                                  |
|                     | VIII               | 6              | C <sub>s</sub> | -31794.671               | 0.397       | -31794.274                    | -18.311                | -3.052                      | 1.530                  | 2.145             | -6.348       | -3.787       | 2.561                      | 169.37 <sup>(1)</sup>                   | 1488.6                                  |
|                     | VIII <sup>i</sup>  | 2              | C <sub>s</sub> | -31794.544               | 0.453       | -31794.091                    | -18.128                | -3.021                      | 1.533                  | 1.952             | -6.387       | -3.160       | 3.227                      | 132.37                                  | 1469.99                                 |
|                     | IX                 | 2              | C <sub>s</sub> | -31794.394               | 0.414       | -31793.980                    | -18.017                | -3.003                      | 1.584                  | 1.966             | -6.590       | -3.950       | 2.640                      | 134.86                                  | 1210.37                                 |
|                     | VIII <sup>ii</sup> | 4              | C <sub>s</sub> | -31794.390               | 0.410       | -31793.980                    | -18.017                | -3.003                      | 1.548                  | 2.095             | -6.364       | -4.758       | 1.605                      | 168.88                                  | 1373.67                                 |
|                     | IX <sup>i</sup>    | 4              | C <sub>s</sub> | -31794.326               | 0.398       | -31793.928                    | -17.965                | -2.994                      | 1.574                  | 1.971             | -6.162       | -4.118       | 2.044                      | 158.03                                  | 1267.71                                 |
| VII <sup>i</sup>    | 8                  | C <sub>s</sub> | -31794.256     | 0.396                    | -31793.860  | -17.897                       | -2.983                 | 1.519                       | 2.209                  | -5.767            | -3.786       | 1.981        | 110.38                     | 1315.13                                 |                                         |
| IX <sup>ii</sup>    | 8                  | C <sub>s</sub> | -31794.160     | 0.369                    | -31793.791  | -17.828                       | -2.971                 | 1.579                       | 2.135                  | -5.878            | -3.133       | 2.745        | 95.86 <sup>(1)</sup>       | 1264.8                                  |                                         |
| IX <sup>iii</sup>   | 6                  | C <sub>s</sub> | -31794.174     | 0.391                    | -31793.783  | -17.820                       | -2.970                 | 1.594                       | 2.070                  | -6.230            | -3.930       | 2.300        | 86.76                      | 1228.46                                 |                                         |
| V <sup>ii</sup>     | 2                  | C <sub>s</sub> | -31794.190     | 0.477                    | -31793.713  | -17.750                       | -2.958                 | 1.577                       | 1.848                  | -5.733            | -3.467       | 2.266        | 125.76 <sup>(1)</sup>      | 1296.05                                 |                                         |
| VIII <sup>iii</sup> | 8                  | C <sub>s</sub> | -31794.104     | 0.401                    | -317        |                               |                        |                             |                        |                   |              |              |                            |                                         |                                         |



CrB<sub>4</sub> topak yapılarında S de erinin artmasıyla r<sub>Cr-B</sub> de erinin de arttı ı gözlendi. zomerler kendi aralarında farklı S de erleriyle hesaplandı ında en kararlı olanın gap<sub>H-L</sub> de erinin aynı izomerin farklı S de eriyle yapılan hesaplamalarına göre daha yüksek oldu u gözlendi.

CrB<sub>5</sub> topak yapısında en kararlı izomer S=6 de erinde bulundu. CrB<sub>5</sub> topak yapısının yer aldı ı [116] çalı mada da en kararlı izomere S=6 de erinde ula ılmı tır. ZPE de erinin önemine burada da rastlandı. Yüksek S de erinde yüksek r<sub>Cr-B</sub> gözlendi. CrB-CrB<sub>5</sub> topaklarının geneline bakıldı ında ZPE de erinin etkili oldu u ve yüksek S de erinde yüksek r<sub>Cr-B</sub> de eri bulundu u gözlendi.

CrB<sub>6</sub> topa ı için izomerler 4 farklı S=1, 3, 5 ve 7 de eriyle hesaplandı. En kararlı izomer S=3 de erinde Cr atomunun koordinasyon sayının üç oldu u 2D izomer yapısında elde edildi. CrB<sub>6</sub> topak çalı masında [116] yer alan en karalı izomer de bu tez çalı masındaki ile aynı geometriye sahiptir ve S=3 de eriyle bulunmu tur. CrB<sub>6</sub> izomerlerinin geneline bakacak oldu umuzda, Cr atomunun B<sub>6</sub> topaklarına dı arıdan ba landı ı durumlar fazladır ve dı arıdan ba landı ı bu durum, B<sub>6</sub> topaklarının içerisinde oldu u duruma göre daha kararlı durumu vermektedir.



**ekil 3.2.** CrB<sub>6</sub> izomer resimleri

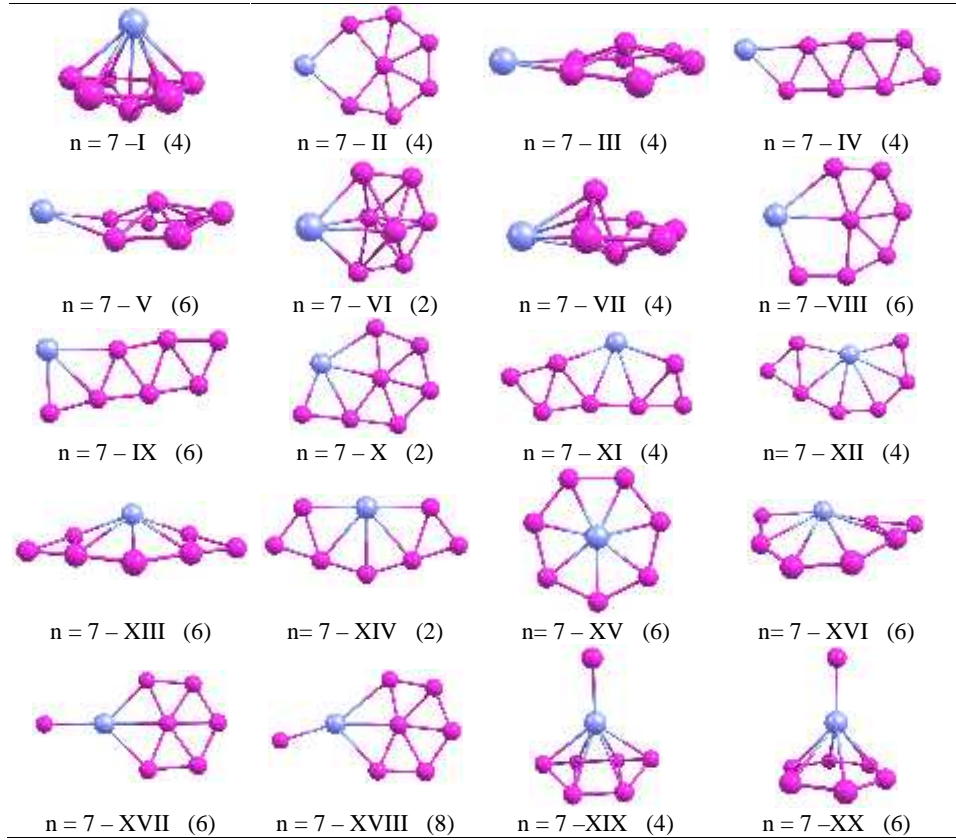
6-XIII ve 6-XIV izomerlerinde Cr atomu B atom topaklarının ortasında yer almakta ve bu izomerler elde edilen izomerler içerisinde kararlı 1 dü ük izomerlerdir. İkinci en kararlı izomer Cr atomunun koordinasyon sayısının iki olduğu 2D 6-II izomeridir. Üçüncü ve dördüncü kararlı izomerler 3D geometride S=5 de erinde elde edildi. CrB<sub>6</sub> topak yapıları için farklı S de erleriyle hesaplamalar yapıldı nda de iimler gözlemlendi. Farklı S de eriyle yapılan hesaplamalar sonucunda, 6-VI izomer yapısı S=3 ve S=5 olduğu 3D durumundan 2D durumunda bulunan 6-I izomerine döndü ü görüldü. 6-XI izomeri S=7 de erinde 6-II izomerine, S=1 de erinde 6-III izomerine döndü. 6-XII izomeri S=7 de erinde 6-V izomerine, 6-IV izomeri ise S=1 de erinde 6-VIII izomerine döndü. 6-XIV izomeri S=3 ve S=5 de erinde 6-X izomerine, ayrıca 6-XIII izomeri de S=3 de erinde 6-X izomerine dönmektedir. Bu hesaplamalarla birlikte AlB<sub>6</sub> [135] topa ındaki hesaplamalara bakıldı nda, 6-VIII izomeri S=1 de erinde Al atomu yerine Cr atomu konularak optimizasyona tabi tutuldu nda bu tez çalı masında hesaplanan 6-X izomerine döndü ü gözlemlendi.

**Tablo 3.5.** CrB<sub>6</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n | Iso                | S | NG                               | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|--------------------|---|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|   |                    |   |                                  |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|   | I                  | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32473.401               | 0.612       | -32472.789                    | -25.721                | -3.674                      | 1.564                  | 2.085             | -6.298       | -3.488       | 2.810                      | 40.40                                   | 1208.70                                 |
|   | II                 | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32473.028               | 0.590       | -32472.438                    | -25.370                | -3.624                      | 1.531                  | 1.976             | -6.317       | -3.429       | 2.888                      | 119.99                                  | 1299.20                                 |
|   | II <sup>i</sup>    | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32472.812               | 0.576       | -32472.236                    | -25.168                | -3.595                      | 1.535                  | 1.996             | -5.464       | -3.545       | 1.919                      | 114.37                                  | 1296.45                                 |
|   | III                | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32472.805               | 0.605       | -32472.200                    | -25.132                | -3.590                      | 1.534                  | 2.325             | -5.980       | -3.231       | 2.749                      | 207.60                                  | 1284.42                                 |
|   | I <sup>i</sup>     | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32472.519               | 0.603       | -32471.916                    | -24.848                | -3.550                      | 1.538                  | 2.136             | -5.505       | -3.418       | 2.088                      | 132.71                                  | 1288.85                                 |
|   | IV                 | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32472.295               | 0.586       | -32471.709                    | -24.641                | -3.520                      | 1.606                  | 2.171             | -5.640       | -3.089       | 2.550                      | 229.31 <sup>(1)</sup>                   | 1092.08                                 |
|   | III <sup>i</sup>   | 7 | C <sub>2</sub>                   | -32472.154               | 0.566       | -32471.588                    | -24.520                | -3.503                      | 1.529                  | 2.436             | -5.006       | -3.031       | 1.976                      | 63.00                                   | 1343.76                                 |
|   | III <sup>ii</sup>  | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32472.097               | 0.601       | -32471.496                    | -24.428                | -3.490                      | 1.544                  | 2.172             | -5.992       | -3.899       | 2.093                      | 263.38                                  | 1281.64                                 |
|   | IV <sup>i</sup>    | 7 | C <sub>s</sub>                   | -32472.005               | 0.571       | -32471.434                    | -24.366                | -3.481                      | 1.599                  | 2.299             | -4.646       | -2.557       | 2.090                      | 262.82                                  | 1092.77                                 |
|   | V                  | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32471.888               | 0.558       | -32471.330                    | -24.262                | -3.466                      | 1.533                  | 1.901             | -6.286       | -3.588       | 2.697                      | 111.08                                  | 1271.22                                 |
|   | V <sup>i</sup>     | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32471.820               | 0.553       | -32471.267                    | -24.199                | -3.457                      | 1.533                  | 1.960             | -5.470       | -3.889       | 1.581                      | 133.69                                  | 1247.22                                 |
|   | I <sup>ii</sup>    | 1 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -32471.901               | 0.634       | -32471.267                    | -24.199                | -3.457                      | 1.581                  | 1.967             | -5.965       | -3.193       | 2.772                      | 8.76                                    | 1200.27                                 |
|   | III <sup>iii</sup> | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32471.813               | 0.639       | -32471.174                    | -24.106                | -3.444                      | 1.562                  | 2.000             | -6.424       | -3.223       | 3.200                      | 336.51                                  | 1264.68                                 |
|   | VI                 | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32471.792               | 0.642       | -32471.150                    | -24.082                | -3.440                      | 1.554                  | 1.861             | -6.112       | -3.043       | 3.069                      | 95.42                                   | 1296.27                                 |
|   | IV <sup>ii</sup>   | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32471.688               | 0.614       | -32471.074                    | -24.005                | -3.429                      | 1.616                  | 2.095             | -5.970       | -3.712       | 2.259                      | 256.07                                  | 1069.15                                 |
| 6 | VII                | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32471.354               | 0.572       | -32470.782                    | -23.714                | -3.388                      | 1.578                  | 1.973             | -5.741       | -3.037       | 2.705                      | 312.33 <sup>(1)</sup>                   | 1084.78                                 |
|   | VII <sup>i</sup>   | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32471.213               | 0.529       | -32470.684                    | -23.616                | -3.374                      | 1.541                  | 2.126             | -5.185       | -3.452       | 1.733                      | 100.08                                  | 1178.70                                 |
|   | VIII               | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32471.323               | 0.653       | -32470.670                    | -23.602                | -3.372                      | 1.581                  | 1.829             | -6.069       | -2.965       | 3.105                      | 149.20                                  | 1122.68                                 |
|   | IX                 | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32471.166               | 0.543       | -32470.623                    | -23.555                | -3.365                      | 1.522                  | 2.103             | -6.733       | -4.203       | 2.530                      | 98.73                                   | 1469.41                                 |
|   | VII <sup>ii</sup>  | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32470.877               | 0.615       | -32470.262                    | -23.194                | -3.313                      | 1.608                  | 1.849             | -5.435       | -3.279       | 2.156                      | 307.64                                  | 1001.67                                 |
|   | IX <sup>i</sup>    | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32470.720               | 0.536       | -32470.184                    | -23.116                | -3.302                      | 1.527                  | 2.074             | -6.535       | -4.080       | 2.455                      | 75.73                                   | 1474.84                                 |
|   | II <sup>ii</sup>   | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32470.789               | 0.613       | -32470.176                    | -23.108                | -3.301                      | 1.503                  | 1.806             | -5.703       | -3.415       | 2.288                      | 130.88                                  | 1356.59                                 |
|   | V <sup>ii</sup>    | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32470.783               | 0.609       | -32470.174                    | -23.106                | -3.301                      | 1.505                  | 1.737             | -5.978       | -3.452       | 2.526                      | 152.99                                  | 1329.19                                 |
|   | X                  | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32470.613               | 0.536       | -32470.077                    | -23.009                | -3.287                      | 1.534                  | 2.004             | -6.603       | -3.749       | 2.854                      | 92.26                                   | 1506.31                                 |
|   | XI                 | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32470.023               | 0.530       | -32469.493                    | -22.425                | -3.204                      | 1.552                  | 1.902             | -6.139       | -3.779       | 2.360                      | 138.76                                  | 1276.48                                 |
|   | XII                | 5 | C <sub>s</sub>                   | -32469.775               | 0.491       | -32469.284                    | -22.215                | -3.174                      | 1.543                  | 2.045             | -5.956       | -3.912       | 2.045                      | 73.21 <sup>(1)</sup>                    | 1392.37                                 |
|   | IX <sup>ii</sup>   | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32469.660               | 0.575       | -32469.085                    | -22.017                | -3.145                      | 1.518                  | 1.888             | -6.429       | -4.413       | 2.016                      | 109.68                                  | 1440.64                                 |
|   | XI <sup>i</sup>    | 3 | C <sub>s</sub>                   | -32469.392               | 0.544       | -32468.848                    | -21.780                | -3.111                      | 1.545                  | 1.794             | -6.277       | -3.855       | 2.423                      | 88.75                                   | 1284.57                                 |
|   | X <sup>i</sup>     | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32469.208               | 0.548       | -32468.660                    | -21.592                | -3.085                      | 1.530                  | 1.878             | -6.461       | -4.893       | 1.567                      | 196.67 <sup>(2)</sup>                   | 1538.98                                 |
|   | XII <sup>i</sup>   | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32467.804               | 0.494       | -32467.310                    | -20.242                | -2.892                      | 1.539                  | 1.925             | -5.919       | -4.552       | 1.367                      | 71.01 <sup>(1)</sup>                    | 1335.73                                 |
|   | XIII               | 1 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -32466.500               | 0.551       | -32465.949                    | -18.881                | -2.697                      | 1.548                  | 1.850             | -6.258       | -4.459       | 1.799                      | 154.83 <sup>(2)</sup>                   | 1194.59                                 |
|   | XIV                | 1 | C <sub>s</sub>                   | -32466.146               | 0.530       | -32465.616                    | -18.548                | -2.650                      | 1.608                  | 1.819             | -6.400       | -3.945       | 2.455                      | 34.48 <sup>(1)</sup>                    | 1037.37                                 |

Topak hesaplamalarında S de erinin etkili oldu u burada da (Tablo 3.5) görüldü. 6-I izomerinin S=1 de erinde yapılan hesaplama sonucunda NG ifadesinde de bir farklılık tayin edildi. Bunun sebebi daha önceden açıkladı ımız gibi R de erinin ayrıntılı olarak incelenmesidir. ZPE de erleri dikkate alınmadı ında sıralamanın de i ti i CrB<sub>6</sub> topaklarında da gözlemlendi. 6-V<sup>i</sup> ve 6-I<sup>iii</sup> izomerlerinin Tablo 3.5’de aynı E<sub>top</sub>+ZPE de erinde olmasının sebebi virgülden sonra üçüncü basama a yuvarlanmı olmasından kaynaklanmaktadır. ZPE de erinin sıralama yapılırken dikkate alınmasının önemi burada da görüldü. Yüksek S de erinde yapılan hesaplamalarda r<sub>Cr-B</sub> de erinin dü ük S de erindeki de erlere göre daha yüksek oldu u da gözlemlendi. Enerji de erlerine göre sıralanan izomerler içerisinde en kararlı olanların g<sub>PH-L</sub> de erlerine bakıldı ında, bu de erlerinde en geni aralı a sahip oldukları gözlemlendi.

CrB<sub>7</sub> topa ı için elde edilen izomerler S=2, 4, 6 ve 8 de erleriyle hesaplandı. En kararlı izomer ilk kez 3D izomer yapısında S=4 de erinde elde edildi. CrB<sub>7</sub> topaklarının yer aldı ı [116] çalı mada bulunan en kararlı izomer çalı mamızı destekler niteliktedir. 7-II izomeri S=4 de erinde su damlasını andıran 2D geometride bulundu. Elde edilen izomerlerin optimizasyonlarında literatürde var olan AlB<sub>7</sub> [135] topak çalı masından da faydalanıldı. Daha önceki topak yapılarında da oldu u gibi CrB<sub>7</sub> topak yapısında da de i imler gözlemlendi. Bu de i imlere de inirsek, 7- VIII izomerinin S=2 ve S=4 oldu unda, 7-X izomerinin S=4 de erinde ve 7-XVIII izomeri de S=2 de erinde 7-II izomerine döndükleri görüldü. 7-V izomerinin S=2 ve S=4 de erinde 7-III izomerine, 7-III izomeri ile 7-VII izomeri S=6 de erinde 7-V izomerine döndü. 7-VII izomerinin S=2 de erinde 7-VI izomerine, 7-VI izomeri de S=4 de erinde 7-VII yapısına ual tı. 7-XVIII izomeri S=6 de erinde 7-VIII izomerine, S=2 de erinde ise 7-X izomerine kaydı. 7- XIII izomeri ile 7- XVI izomeri de S=4 oldu unda 7-XI izomerine benzedi. 7-XIV izomeri S=4 iken 7-XII izomerine, 7-XIV izomeri S=6 iken 7-XIII izomerine ve 7-XIII izomeri de S=2 iken 7-XIV izomerine dönmü tür. 7-XII izomeri S=6 iken 7-XVI izomerine, 7-XVII izomeri S=8 iken 7-XVIII izomerine, 7-XX izomeri S=4 iken 7-XIX izomerine ve 7- XIX izomeri de S=6 iken 7-XX izomerine dönmektedir. Bu de i imlerin geneline baktı ımızda, de i en izomerin daha dü ük enerjili izomere gitti ini söyleyebiliriz.



**ekil 3.3.** CrB<sub>7</sub> izomer resimleri

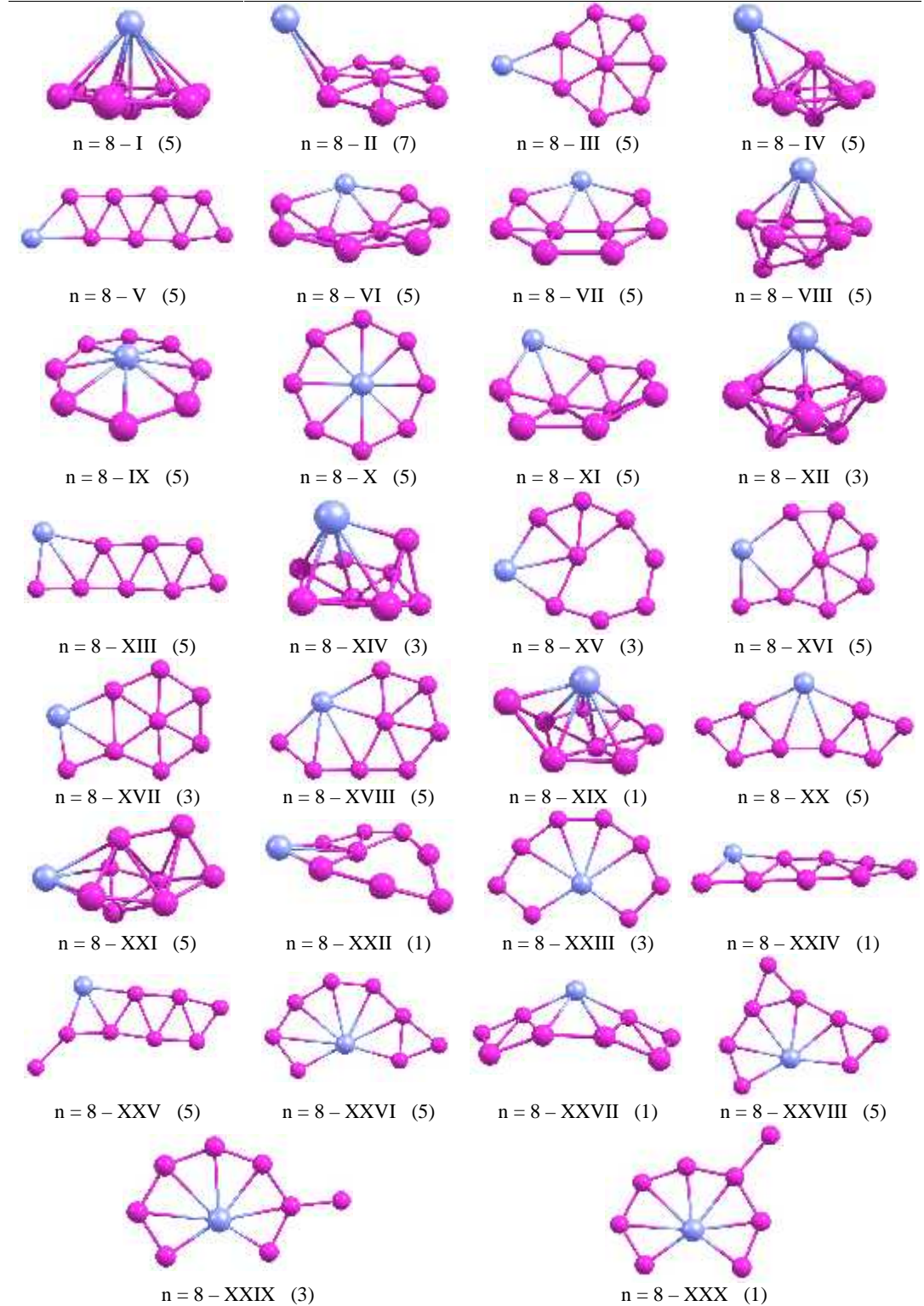
CrB<sub>7</sub> topak yapılarında da yüksek S de erinin etkisi görüldü. NG ifadesindeki farklılık daha önceden açıkladı ımız gibi R de erinden kaynaklanmaktadır. 7-XI ve 7-IX<sup>ii</sup> izomerlerinin E<sub>top</sub>+ZPE de erlerinin aynı gözüküyor olması, virgülden sonra üçüncü basama a yuvarlanmı olmasından kaynaklanmaktadır. ZPE de eri dikkate alınmadı ında gözlenen sıralamada farklılık CrB<sub>7</sub> topaklarında da görüldü. Yüksek S de erlerinde r<sub>Cr-B</sub> de erlerinin de yüksek oldu u bu topak yapılarında da gözlendi. Ayrıca E<sub>top</sub>+ZPE de erine göre sıralama yapılarak elde edilen izomerlerden en kararlı olanların gap<sub>H-L</sub> de erinin de yüksek oldu u da gözlendi.

**Tablo 3.6.** CrB<sub>7</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n | Iso                | S | NG              | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|--------------------|---|-----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|   |                    |   |                 |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|   | I                  | 4 | C <sub>2</sub>  | -33150.506               | 0.793       | -33149.713                    | -31.540                | -3.942                      | 1.581                  | 2.283             | -6.640       | -3.201       | 3.439                      | 275.56                                  | 1156.79                                 |
|   | I <sup>i</sup>     | 6 | C <sub>2v</sub> | -33149.541               | 0.754       | -33148.787                    | -30.614                | -3.827                      | 1.568                  | 2.367             | -5.028       | -3.221       | 1.808                      | 199.51                                  | 1179.58                                 |
|   | II                 | 4 | C <sub>s</sub>  | -33149.479               | 0.703       | -33148.775                    | -30.602                | -3.825                      | 1.548                  | 2.089             | -5.896       | -3.932       | 1.965                      | 116.26                                  | 1392.99                                 |
|   | III                | 4 | C <sub>s</sub>  | -33149.393               | 0.721       | -33148.672                    | -30.499                | -3.812                      | 1.557                  | 2.090             | -6.273       | -3.286       | 2.986                      | 119.06                                  | 1233.26                                 |
|   | IV                 | 4 | C <sub>s</sub>  | -33149.328               | 0.707       | -33148.621                    | -30.447                | -3.806                      | 1.507                  | 2.012             | -5.639       | -3.569       | 2.070                      | 86.00                                   | 1307.08                                 |
|   | II <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -33149.288               | 0.701       | -33148.587                    | -30.414                | -3.802                      | 1.553                  | 2.117             | -5.757       | -3.522       | 2.235                      | 114.84                                  | 1377.75                                 |
|   | IV <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -33149.233               | 0.707       | -33148.526                    | -30.352                | -3.794                      | 1.509                  | 2.026             | -5.741       | -3.501       | 2.240                      | 78.81                                   | 1307.72                                 |
|   | V                  | 6 | C <sub>s</sub>  | -33149.198               | 0.729       | -33148.469                    | -30.295                | -3.787                      | 1.552                  | 2.149             | -5.303       | -3.065       | 2.239                      | 69.58                                   | 1232.21                                 |
|   | II <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -33149.146               | 0.704       | -33148.442                    | -30.268                | -3.784                      | 1.525                  | 1.966             | -6.891       | -3.828       | 3.062                      | 120.19                                  | 1448.48                                 |
|   | I <sup>ii</sup>    | 2 | C <sub>s</sub>  | -33148.979               | 0.762       | -33148.217                    | -30.043                | -3.755                      | 1.557                  | 2.109             | -6.481       | -3.425       | 3.056                      | 173.90 <sup>(1)</sup>                   | 1190.49                                 |
|   | VI                 | 2 | C <sub>s</sub>  | -33148.443               | 0.708       | -33147.736                    | -29.562                | -3.695                      | 1.538                  | 1.974             | -5.985       | -3.689       | 2.296                      | 174.94                                  | 1278.74                                 |
|   | VII                | 4 | C <sub>s</sub>  | -33148.182               | 0.712       | -33147.470                    | -29.297                | -3.662                      | 1.568                  | 2.099             | -6.070       | -3.643       | 2.426                      | 110.95                                  | 1182.67                                 |
|   | III <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -33148.162               | 0.736       | -33147.426                    | -29.253                | -3.657                      | 1.548                  | 2.005             | -6.084       | -3.296       | 2.788                      | 148.42                                  | 1263.04                                 |
|   | VIII               | 6 | C <sub>s</sub>  | -33148.004               | 0.662       | -33147.341                    | -29.168                | -3.646                      | 1.512                  | 2.036             | -5.476       | -3.838       | 1.638                      | 90.23                                   | 1463.00                                 |
|   | IX                 | 6 | C <sub>s</sub>  | -33147.939               | 0.662       | -33147.277                    | -29.104                | -3.638                      | 1.526                  | 1.974             | -5.674       | -4.003       | 1.671                      | 60.61                                   | 1288.63                                 |
|   | IV <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -33147.966               | 0.707       | -33147.259                    | -29.085                | -3.636                      | 1.506                  | 1.943             | -5.686       | -3.502       | 2.184                      | 86.73                                   | 1311.37                                 |
|   | IX <sup>i</sup>    | 4 | C <sub>s</sub>  | -33147.829               | 0.660       | -33147.170                    | -28.997                | -3.625                      | 1.554                  | 1.899             | -5.778       | -4.207       | 1.570                      | 102.96 <sup>(1)</sup>                   | 1305.29                                 |
|   | VIII <sup>i</sup>  | 8 | C <sub>s</sub>  | -33147.671               | 0.641       | -33147.030                    | -28.857                | -3.607                      | 1.528                  | 2.147             | -5.082       | -3.591       | 1.492                      | 101.81 <sup>(1)</sup>                   | 1423.25                                 |
|   | X                  | 2 | C <sub>s</sub>  | -33147.418               | 0.691       | -33146.727                    | -28.554                | -3.569                      | 1.563                  | 1.848             | -5.949       | -3.920       | 2.029                      | 124.06 <sup>(1)</sup>                   | 1302.59                                 |
|   | XI                 | 4 | C <sub>s</sub>  | -33147.295               | 0.659       | -33146.636                    | -28.463                | -3.558                      | 1.508                  | 2.081             | -6.549       | -4.286       | 2.264                      | 93.74                                   | 1364.08                                 |
| 7 | IX <sup>ii</sup>   | 8 | C <sub>s</sub>  | -33147.293               | 0.657       | -33146.636                    | -28.463                | -3.558                      | 1.535                  | 2.170             | -5.458       | -3.324       | 2.134                      | 22.29                                   | 1328.11                                 |
|   | XI <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -33147.210               | 0.645       | -33146.565                    | -28.392                | -3.549                      | 1.507                  | 2.165             | -6.437       | -4.172       | 2.265                      | 28.68                                   | 1324.90                                 |
|   | VI <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -33147.156               | 0.671       | -33146.484                    | -28.311                | -3.539                      | 1.520                  | 2.130             | -5.394       | -3.905       | 1.489                      | 221.44 <sup>(1)</sup>                   | 1337.56                                 |
|   | IX <sup>iii</sup>  | 2 | C <sub>s</sub>  | -33147.091               | 0.692       | -33146.398                    | -28.225                | -3.528                      | 1.515                  | 1.847             | -5.888       | -3.760       | 2.128                      | 119.65                                  | 1312.07                                 |
|   | XII                | 4 | C <sub>s</sub>  | -33146.754               | 0.654       | -33146.100                    | -27.927                | -3.491                      | 1.524                  | 2.027             | -6.709       | -4.370       | 2.339                      | 75.87                                   | 1514.06                                 |
|   | XIII               | 6 | C <sub>s</sub>  | -33146.678               | 0.620       | -33146.058                    | -27.885                | -3.486                      | 1.521                  | 2.110             | -6.456       | -4.013       | 2.443                      | 82.78                                   | 1381.78                                 |
|   | XIV                | 2 | C <sub>s</sub>  | -33146.526               | 0.615       | -33145.911                    | -27.737                | -3.467                      | 1.536                  | 2.091             | -7.103       | -4.630       | 2.474                      | 40.59                                   | 1294.33                                 |
|   | XII <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -33146.510               | 0.644       | -33145.866                    | -27.693                | -3.462                      | 1.524                  | 2.072             | -6.947       | -4.710       | 2.237                      | 60.59                                   | 1540.22                                 |
|   | XV                 | 6 | C <sub>s</sub>  | -33146.391               | 0.697       | -33145.694                    | -27.521                | -3.440                      | 1.678                  | 1.934             | -6.507       | -2.727       | 3.780                      | 360.89 <sup>(1)</sup>                   | 1005.33                                 |
|   | XVI                | 6 | C <sub>s</sub>  | -33146.315               | 0.638       | -33145.678                    | -27.504                | -3.438                      | 1.512                  | 2.064             | -6.472       | -4.037       | 2.434                      | 71.69                                   | 1546.08                                 |
|   | XV <sup>i</sup>    | 4 | C <sub>s</sub>  | -33146.337               | 0.666       | -33145.671                    | -27.498                | -3.437                      | 1.650                  | 1.881             | -6.339       | -3.797       | 2.543                      | 379.15 <sup>(2)</sup>                   | 1012.37                                 |
|   | XV <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -33146.120               | 0.656       | -33145.463                    | -27.290                | -3.411                      | 1.630                  | 1.881             | -6.133       | -4.603       | 1.531                      | 390.43 <sup>(2)</sup>                   | 996.83                                  |
|   | XVII               | 6 | C <sub>s</sub>  | -33145.858               | 0.636       | -33145.222                    | -27.049                | -3.381                      | 1.579                  | 2.134             | -5.966       | -4.243       | 1.723                      | 59.80 <sup>(1)</sup>                    | 1265.64                                 |
|   | XI <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -33145.688               | 0.664       | -33145.024                    | -26.851                | -3.356                      | 1.523                  | 1.951             | -6.449       | -4.210       | 2.239                      | 105.08                                  | 1316.75                                 |
|   | XVIII              | 8 | C <sub>s</sub>  | -33145.449               | 0.628       | -33144.822                    | -26.649                | -3.331                      | 1.533                  | 2.130             | -5.674       | -3.762       | 1.912                      | 47.88                                   | 1281.60                                 |
|   | XVII <sup>i</sup>  | 4 | C <sub>s</sub>  | -33145.271               | 0.643       | -33144.628                    | -26.455                | -3.307                      | 1.557                  | 2.011             | -6.381       | -5.116       | 1.265                      | 33.02 <sup>(2)</sup>                    | 1238.85                                 |
|   | XIX                | 4 | C <sub>s</sub>  | -33145.151               | 0.633       | -33144.518                    | -26.345                | -3.293                      | 1.535                  | 1.943             | -6.455       | -4.074       | 2.381                      | 39.00                                   | 1302.98                                 |
|   | XIX <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>2</sub>  | -33144.873               | 0.662       | -33144.211                    | -26.038                | -3.255                      | 1.569                  | 1.950             | -6.682       | -3.817       | 2.864                      | 107.26 <sup>(1)</sup>                   | 1257.03                                 |
|   | XX                 | 6 | C <sub>s</sub>  | -33144.809               | 0.632       | -33144.176                    | -26.003                | -3.250                      | 1.563                  | 2.002             | -5.952       | -3.588       | 2.364                      | 74.80                                   | 1306.69                                 |
|   | XVII <sup>ii</sup> | 2 | C <sub>s</sub>  | -33144.524               | 0.662       | -33143.862                    | -25.689                | -3.211                      | 1.593                  | 1.861             | -6.367       | -4.390       | 1.978                      | 177.02 <sup>(2)</sup>                   | 1199.66                                 |
|   | XV <sup>iii</sup>  | 8 | C <sub>s</sub>  | -33143.546               | 0.558       | -33142.988                    | -24.815                | -3.102                      | 1.685                  | 1.937             | -4.773       | -3.080       | 1.693                      | 79.45 <sup>(1)</sup>                    | 881.03                                  |

CrB<sub>8</sub> topa 1 için 4 farklı S de eriyle hesaplamalar yapıldı. En kararlı izomer yapısı S=5 de erinde Cr atomunun B atom topaklarına dı arıdan ba lanmasıyla 3D izomer yapısında elde edildi. CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topak serisi içerisinde en fazla izomer sayısı CrB<sub>8</sub> topak yapılarında görüldü. Farklı S de erleriyle hesaplamalar sonucunda fazla sayıda izomerler arası de i meler gözlemlendi. Bu de i meler sonucu yeni olu an izomer de farklı S de erleriyle ayrıntılı incelendi. Bu gözlemler sonucunda izomerlerin genel olarak daha dü ük enerjili izomer yapısına döndü ü görüldü. Bu gözleme dayanarak topakların kararlılık tayininde oldu u gibi her zaman en dü ük enerjili yapıya dönme e ilimi oldu u söylenebilir. Bu açıklamayla topak ve molekül hesaplamalarında S de erlerinin önemli bir yere sahip oldu u ve de en do ru sonucu alabilmek için mutlaka denenmesi gerekti i bir kez daha anla ılımlı oldu. 8-III 2D

düzlemsel izomerinin farklı S de erleriyle hesaplamaları sonucu 8-II 3D yarı düzlemsel topa ının olu tu u gözlendi. 8-II izomeri tekerlek ekinde B<sub>8</sub> topaklarında iki B atomuyla ba yapan Cr atomuyla olu tu.



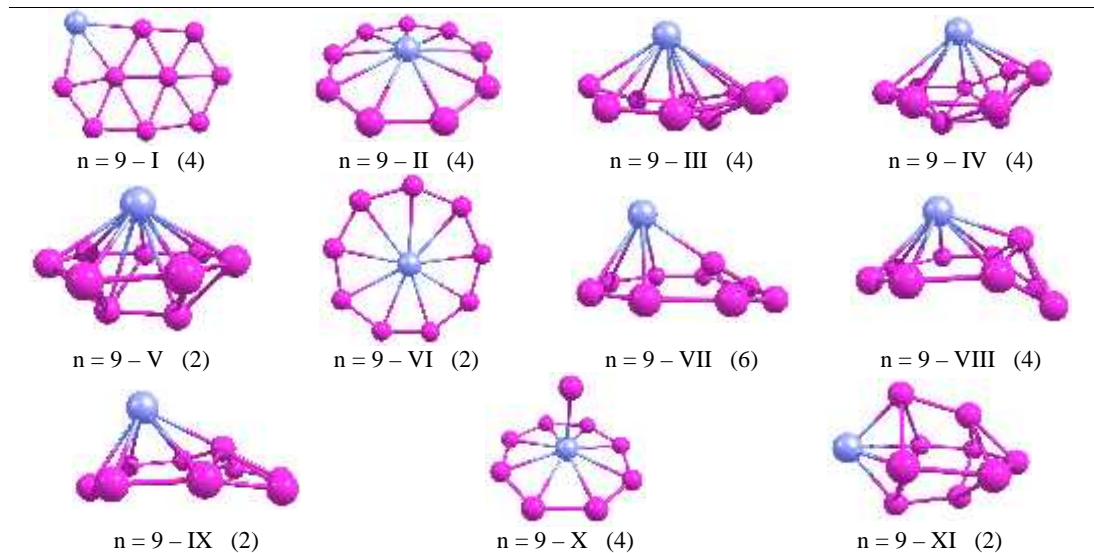
ekil 3.4. CrB<sub>8</sub> izomer resimleri

**Tablo 3.7.** CrB<sub>8</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n                    | Iso | S              | NG         | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----------------------|-----|----------------|------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                      |     |                |            |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| I                    | 5   | C <sub>s</sub> | -33827.043 | 0.836                    | -33826.207  | -36.928                       | -4.103                 | 1.531                       | 2.196                  | -5.424            | -3.816       | 1.607        | 15.75                      | 1397.60                                 |                                         |
| II                   | 7   | C <sub>s</sub> | -33826.300 | 0.834                    | -33825.466  | -36.187                       | -4.021                 | 1.537                       | 2.332                  | -5.745            | -3.228       | 2.516        | 44.64                      | 1407.97                                 |                                         |
| III                  | 5   | C <sub>s</sub> | -33826.166 | 0.788                    | -33825.378  | -36.100                       | -4.011                 | 1.517                       | 2.206                  | -5.088            | -3.777       | 1.311        | 43.78                      | 1423.52                                 |                                         |
| I <sup>f</sup>       | 7   | C <sub>s</sub> | -33826.130 | 0.771                    | -33825.359  | -36.081                       | -4.009                 | 1.527                       | 2.295                  | -5.324            | -3.081       | 2.243        | 35.62 <sup>(1)</sup>       | 1384.31                                 |                                         |
| I <sup>ii</sup>      | 3   | C <sub>s</sub> | -33826.180 | 0.868                    | -33825.313  | -36.034                       | -4.004                 | 1.541                       | 2.023                  | -6.566            | -3.222       | 3.344        | 262.37                     | 1389.58                                 |                                         |
| III <sup>f</sup>     | 3   | C <sub>s</sub> | -33825.706 | 0.809                    | -33824.897  | -35.619                       | -3.958                 | 1.539                       | 2.012                  | -6.026            | -3.770       | 2.256        | 91.48                      | 1423.04                                 |                                         |
| IV                   | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.726 | 0.866                    | -33824.860  | -35.581                       | -3.953                 | 1.566                       | 2.135                  | -5.899            | -3.725       | 2.174        | 47.91                      | 1224.58                                 |                                         |
| V                    | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.630 | 0.821                    | -33824.809  | -35.530                       | -3.948                 | 1.522                       | 2.024                  | -5.868            | -3.367       | 2.501        | 80.75                      | 1367.91                                 |                                         |
| VI                   | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.410 | 0.840                    | -33824.570  | -35.291                       | -3.921                 | 1.542                       | 2.162                  | -6.240            | -3.801       | 2.438        | 161.12                     | 1332.51                                 |                                         |
| VII                  | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.283 | 0.824                    | -33824.459  | -35.180                       | -3.909                 | 1.545                       | 2.191                  | -6.228            | -3.850       | 2.378        | 172.89 <sup>(1)</sup>      | 1355.27                                 |                                         |
| I <sup>iii</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33825.259 | 0.857                    | -33824.402  | -35.123                       | -3.903                 | 1.530                       | 1.999                  | -6.204            | -3.602       | 2.602        | 100.19                     | 1405.09                                 |                                         |
| VIII                 | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.186 | 0.846                    | -33824.340  | -35.062                       | -3.896                 | 1.579                       | 2.195                  | -5.795            | -2.997       | 2.798        | 250.05                     | 1152.40                                 |                                         |
| IX                   | 5   | C <sub>2</sub> | -33825.176 | 0.836                    | -33824.340  | -35.061                       | -3.896                 | 1.573                       | 2.063                  | -6.982            | -2.811       | 4.171        | 116.41                     | 1222.12                                 |                                         |
| V <sup>i</sup>       | 3   | C <sub>s</sub> | -33825.125 | 0.811                    | -33824.313  | -35.035                       | -3.893                 | 1.550                       | 1.998                  | -6.139            | -3.890       | 2.249        | 79.49                      | 1323.46                                 |                                         |
| X                    | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.139 | 0.840                    | -33824.299  | -35.020                       | -3.891                 | 1.583                       | 2.035                  | -6.897            | -2.779       | 4.118        | 262.31 <sup>(1)</sup>      | 1215.87                                 |                                         |
| XI                   | 5   | C <sub>s</sub> | -33825.131 | 0.846                    | -33824.285  | -35.006                       | -3.890                 | 1.529                       | 2.131                  | -5.870            | -3.356       | 2.515        | 133.18                     | 1159.67                                 |                                         |
| IX <sup>i</sup>      | 3   | C <sub>2</sub> | -33825.041 | 0.822                    | -33824.220  | -34.941                       | -3.882                 | 1.540                       | 2.102                  | -6.528            | -4.126       | 2.402        | 188.36                     | 1342.75                                 |                                         |
| X <sup>i</sup>       | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.850 | 0.825                    | -33824.025  | -34.746                       | -3.861                 | 1.575                       | 2.039                  | -6.785            | -3.161       | 3.624        | 266.57 <sup>(1)</sup>      | 1230.05                                 |                                         |
| VI <sup>i</sup>      | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.832 | 0.836                    | -33823.996  | -34.717                       | -3.857                 | 1.552                       | 2.091                  | -6.136            | -4.177       | 1.959        | 142.46                     | 1266.87                                 |                                         |
| XII                  | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.873 | 0.886                    | -33823.987  | -34.708                       | -3.856                 | 1.591                       | 2.057                  | -6.077            | -2.833       | 3.244        | 313.00                     | 1168.44                                 |                                         |
| VII <sup>f</sup>     | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.710 | 0.831                    | -33823.879  | -34.600                       | -3.844                 | 1.563                       | 2.123                  | -6.362            | -4.144       | 2.219        | 167.95 <sup>(1)</sup>      | 1335.94                                 |                                         |
| XI <sup>f</sup>      | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.611 | 0.828                    | -33823.783  | -34.505                       | -3.834                 | 1.575                       | 2.094                  | -6.131            | -3.859       | 2.273        | 136.73                     | 1222.01                                 |                                         |
| VIII <sup>f</sup>    | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.541 | 0.841                    | -33823.700  | -34.421                       | -3.825                 | 1.579                       | 2.036                  | -6.077            | -3.449       | 2.628        | 258.12                     | 1156.97                                 |                                         |
| IX <sup>ii</sup>     | 1   | C <sub>2</sub> | -33824.475 | 0.847                    | -33823.628  | -34.349                       | -3.817                 | 1.547                       | 2.127                  | -6.448            | -5.022       | 1.426        | 229.43                     | 1326.65                                 |                                         |
| IV <sup>i</sup>      | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.435 | 0.813                    | -33823.622  | -34.343                       | -3.816                 | 1.543                       | 2.001                  | -5.942            | -3.927       | 2.015        | 159.46                     | 1284.65                                 |                                         |
| VIII <sup>ii</sup>   | 7   | C <sub>s</sub> | -33824.401 | 0.800                    | -33823.600  | -34.321                       | -3.813                 | 1.572                       | 2.351                  | -4.907            | -2.708       | 2.199        | 134.65                     | 1164.95                                 |                                         |
| XIII                 | 5   | C <sub>s</sub> | -33824.332 | 0.795                    | -33823.536  | -34.258                       | -3.806                 | 1.527                       | 1.962                  | -5.933            | -3.679       | 2.254        | 82.68                      | 1341.28                                 |                                         |
| X <sup>ii</sup>      | 1   | C <sub>s</sub> | -33824.203 | 0.825                    | -33823.378  | -34.100                       | -3.789                 | 1.537                       | 2.004                  | -6.240            | -5.331       | 0.909        | 173.20 <sup>(1)</sup>      | 1457.29                                 |                                         |
| XIV                  | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.153 | 0.842                    | -33823.311  | -34.033                       | -3.781                 | 1.587                       | 1.916                  | -6.114            | -3.832       | 2.283        | 106.71                     | 1097.91                                 |                                         |
| XV                   | 3   | C <sub>s</sub> | -33824.033 | 0.771                    | -33823.263  | -33.984                       | -3.776                 | 1.509                       | 1.952                  | -5.590            | -4.044       | 1.545        | 84.73                      | 1555.16                                 |                                         |
| XVI                  | 5   | C <sub>s</sub> | -33823.856 | 0.765                    | -33823.091  | -33.812                       | -3.757                 | 1.542                       | 1.973                  | -5.875            | -4.029       | 1.846        | 81.14                      | 1438.70                                 |                                         |
| X <sup>iii</sup>     | 7   | C <sub>s</sub> | -33823.852 | 0.804                    | -33823.049  | -33.770                       | -3.752                 | 1.595                       | 2.063                  | -4.980            | -3.036       | 1.944        | 272.58 <sup>(2)</sup>      | 1297.09                                 |                                         |
| XII <sup>f</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33823.909 | 0.872                    | -33823.036  | -33.758                       | -3.751                 | 1.612                       | 1.950                  | -5.514            | -3.209       | 2.305        | 171.84                     | 1108.91                                 |                                         |
| XVII                 | 3   | C <sub>s</sub> | -33823.772 | 0.792                    | -33822.980  | -33.701                       | -3.745                 | 1.568                       | 1.966                  | -5.961            | -4.108       | 1.853        | 120.05 <sup>(1)</sup>      | 1237.24                                 |                                         |
| XVII <sup>f</sup>    | 3   | C <sub>s</sub> | -33823.748 | 0.776                    | -33822.973  | -33.694                       | -3.744                 | 1.537                       | 1.954                  | -6.133            | -4.204       | 1.930        | 57.97                      | 1339.75                                 |                                         |
| XVIII                | 5   | C <sub>s</sub> | -33823.697 | 0.764                    | -33822.933  | -33.655                       | -3.739                 | 1.556                       | 2.155                  | -6.151            | -4.514       | 1.637        | 79.55 <sup>(1)</sup>       | 1364.08                                 |                                         |
| XVIII <sup>f</sup>   | 3   | C <sub>s</sub> | -33823.699 | 0.796                    | -33822.904  | -33.625                       | -3.736                 | 1.537                       | 2.053                  | -5.790            | -4.592       | 1.197        | 125.01                     | 1422.85                                 |                                         |
| XIX                  | 1   | C <sub>s</sub> | -33823.765 | 0.864                    | -33822.901  | -33.622                       | -3.736                 | 1.554                       | 1.810                  | -5.776            | -3.946       | 1.831        | 127.16                     | 1255.88                                 |                                         |
| VI <sup>ii</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33823.724 | 0.851                    | -33822.873  | -33.594                       | -3.733                 | 1.546                       | 1.961                  | -6.279            | -3.681       | 2.597        | 116.20                     | 1272.96                                 |                                         |
| XX                   | 5   | C <sub>s</sub> | -33823.608 | 0.770                    | -33822.839  | -33.560                       | -3.729                 | 1.528                       | 2.139                  | -6.378            | -4.140       | 2.238        | 43.18                      | 1399.59                                 |                                         |
| XXI                  | 5   | C <sub>s</sub> | -33823.555 | 0.772                    | -33822.783  | -33.504                       | -3.723                 | 1.544                       | 2.083                  | -5.653            | -3.457       | 2.197        | 99.66                      | 1161.89                                 |                                         |
| III <sup>ii</sup>    | 1   | C <sub>s</sub> | -33823.617 | 0.842                    | -33822.774  | -33.496                       | -3.722                 | 1.512                       | 1.928                  | -5.303            | -3.702       | 1.601        | 97.34                      | 1460.17                                 |                                         |
| XIV <sup>i</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33823.612 | 0.870                    | -33822.743  | -33.464                       | -3.718                 | 1.577                       | 1.857                  | -6.089            | -3.358       | 2.731        | 163.50                     | 1120.84                                 |                                         |
| XVII <sup>ii</sup>   | 7   | C <sub>s</sub> | -33823.483 | 0.771                    | -33822.712  | -33.434                       | -3.715                 | 1.537                       | 2.110                  | -6.165            | -3.989       | 2.176        | 111.51 <sup>(1)</sup>      | 1443.89                                 |                                         |
| VII <sup>ii</sup>    | 1   | C <sub>s</sub> | -33823.502 | 0.844                    | -33822.658  | -33.379                       | -3.709                 | 1.566                       | 2.050                  | -6.357            | -3.705       | 2.652        | 169.15 <sup>(1)</sup>      | 1329.31                                 |                                         |
| XXI <sup>f</sup>     | 3   | C <sub>s</sub> | -33823.159 | 0.785                    | -33822.374  | -33.095                       | -3.677                 | 1.543                       | 1.974                  | -5.737            | -3.431       | 2.306        | 198.46                     | 1195.46                                 |                                         |
| XVI <sup>ii</sup>    | 7   | C <sub>s</sub> | -33823.053 | 0.878                    | -33822.175  | -32.896                       | -3.655                 | 1.511                       | 1.988                  | -5.417            | -4.012       | 1.405        | 46.13                      | 2389.63                                 |                                         |
| V <sup>ii</sup>      | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.919 | 0.827                    | -33822.092  | -32.814                       | -3.646                 | 1.505                       | 1.867                  | -5.321            | -3.732       | 1.589        | 77.81                      | 1328.11                                 |                                         |
| IV <sup>ii</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.904 | 0.854                    | -33822.050  | -32.771                       | -3.641                 | 1.551                       | 2.060                  | -5.559            | -3.300       | 2.260        | 118.09                     | 1269.64                                 |                                         |
| XI <sup>ii</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.763 | 0.838                    | -33821.925  | -32.646                       | -3.627                 | 1.576                       | 1.951                  | -5.636            | -3.547       | 2.090        | 121.74                     | 1211.92                                 |                                         |
| XXI <sup>ii</sup>    | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.705 | 0.789                    | -33821.916  | -32.637                       | -3.626                 | 1.533                       | 1.868                  | -5.468            | -3.608       | 1.860        | 216.04 <sup>(1)</sup>      | 1220.69                                 |                                         |
| XV <sup>i</sup>      | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.576 | 0.785                    | -33821.790  | -32.512                       | -3.612                 | 1.500                       | 1.853                  | -5.322            | -3.263       | 2.058        | 69.41                      | 1548.57                                 |                                         |
| XXII                 | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.556 | 0.790                    | -33821.766  | -32.487                       | -3.610                 | 1.512                       | 1.837                  | -5.550            | -3.650       | 1.900        | 78.12                      | 1481.25                                 |                                         |
| XX <sup>i</sup>      | 3   | C <sub>s</sub> | -33822.511 | 0.773                    | -33821.739  | -32.460                       | -3.607                 | 1.533                       | 2.083                  | -6.357            | -4.034       | 2.323        | 57.08                      | 1381.21                                 |                                         |
| XXIII                | 3   | C <sub>s</sub> | -33822.485 | 0.753                    | -33821.732  | -32.454                       | -3.606                 | 1.529                       | 1.971                  | -7.004            | -4.311       | 2.693        | 27.70                      | 1573.81                                 |                                         |
| XXIV                 | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.530 | 0.815                    | -33821.716  | -32.437                       | -3.604                 | 1.526                       | 1.742                  | -5.568            | -4.186       | 1.383        | 89.75                      | 1350.03                                 |                                         |
| XXV                  | 5   | C <sub>s</sub> | -33822.363 | 0.726                    | -33821.636  | -32.357                       | -3.595                 | 1.524                       | 2.174                  | -5.536            | -3.709       | 1.827        | 56.12                      | 1400.59                                 |                                         |
| XVIII <sup>iii</sup> | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.388 | 0.800                    | -33821.587  | -32.309                       | -3.590                 | 1.523                       | 1.893                  | -6.065            | -4.240       | 1.825        | 2.28 <sup>(1)</sup>        | 1420.04                                 |                                         |
| XVII <sup>f</sup>    | 1   | C <sub>s</sub> | -33822.379 | 0.816                    | -33821.563  | -32.284                       | -3.587                 | 1.575                       | 1.738                  | -5.645            | -4.112       | 1.533        | 114.98 <sup>(1)</sup>      | 1217.17                                 |                                         |
| XXVI                 | 5   | C <sub>s</sub> | -33821.981 | 0.726                    | -33821.255  | -31.976                       | -3.553                 | 1.526                       | 2.030                  | -6.493            | -4.726       | 1.767        | 66.65 <sup>(1)</sup>       | 1551.10                                 |                                         |
| XXVI <sup>f</sup>    | 7   | C <sub>s</sub> | -33821.674 | 0.717                    | -33820.956  | -31.678                       | -3.520                 | 1.523                       | 2.119                  | -6.449            | -4.321       | 2.128        | 72.48                      | 1563.90                                 |                                         |
| XXVII                | 1   | C <sub>s</sub> | -33821.285 | 0.794                    | -33820.491  | -31.213                       | -3.468                 | 1.514                       | 2.029                  | -5.992            | -3.864       | 2.128        | 65.64                      | 1310.81                                 |                                         |
| XX <sup>ii</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33820.760 | 0.788                    | -33819.972  | -30.693                       | -3.410                 | 1.516                       | 2.098                  | -5.988            | -4.287       | 1.701        | 28.61                      | 1384.54                                 |                                         |
| XXVIII               | 5   | C <sub>s</sub> | -33820.614 | 0.682                    | -33819.932  | -30.653                       | -3.406                 | 1.523                       | 2.000                  | -6.496            | -4.988       | 1.509        | 98.90 <sup>(2)</sup>       | 1336.17                                 |                                         |
| XXV <sup>i</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -33820.676 | 0.765                    | -33819.911  | -30.632                       | -3.404                 | 1.516                       | 1.872                  | -5.412            | -3.917       | 1.496        | 56.46                      | 1363.35                                 |                                         |
| XXIX                 | 3   | C <sub>s</sub> | -33820.025 | 0.692                    | -33819.334  | -30.055                       | -3.339                 | 1.541                       | 1.954                  | -6.379            | -4.274       | 2.106        | 36.73 <sup>(1)</sup>       | 1457.81                                 |                                         |
| XXIX <sup>i</sup>    | 1   | C <sub>s</sub> | -33820.003 | 0.746                    | -33819.257  | -29.978                       | -3.331                 | 1.520                       | 1.856                  | -6.386            | -4.409       | 1.978        | 98.09 <sup>(1)</sup>       | 1503.47                                 |                                         |
| XXX                  | 1   | C <sub>s</sub> | -33819.723 | 0.747                    | -33818.976  | -29.698                       | -3.300                 | 1.522                       | 1.873                  | -6.399            | -4.185       | 2.214        | 94.80 <sup>(1)</sup>       | 1436.00                                 |                                         |

Tablo 3.7’de  $\text{CrB}_8$  topaklarına ait elde edilen de erler görülmektedir. En kararlı izomerlerin genel olarak yüksek S de erlerinde ortaya çıktı ı görüldü. Topakların genelinde  $C_s$  simetrisi gözlenirken, 8-IX izomerinin ve bu izomerin farklı S de erleriyle yapılan hesaplamalarında  $C_2$  simetrisi görüldü. ZPE de erinin önemi  $\text{CrB}_8$  topakları için de gözlemlendi. Yüksek S de erinde yüksek  $r_{\text{Cr-B}}$  de erine ula ıldı. Elde edilen izomerlerin ço unlu unda en kararlı izomerin  $S=5$  de erinde olu tu u gözlemlendi.

$\text{CrB}_9$  topak yapıları izomerlerin farklı S de erleriyle hesaplamaları sonucunda olu turuldu. Farklı S de erleriyle hesaplamalar sonucu de i en izomer yapıları görüldü. Bu yapıların tamamının kendilerinden daha kararlı dü ük enerjili izomer yapılarına döndü ü görüldü. Yapının büyümesine ra men yüksek S de erin önemi halen görülmektedir. En kararlı izomer olan 9-I izomeri 2D düzlemsel Cr atomunun koordinasyon sayısının üç oldu u izomerdir.  $\text{CrB}_n$  topak hesaplamasının imdiye kadar incelenen izomerlerinde oldu u gibi,  $\text{CrB}_9$  topaklarında da en kararlı izomer Cr atomunun B atom topaklarına dı arıdan ba lanmasıyla olu mu tur. kinci en kararlı izomer rombik tekerlek yapı olan Cr atomunun merkezde yer aldı ı izomerdir.



**ekil 3.5.**  $\text{CrB}_9$  izomer resimleri

Farklı S de erleri ile yapılan hesaplamalar sonucu de i en izomerlerden, 9-V izomer yapısının  $S=4$  de erinde kendisinden daha dü ük enerjili olan 9-IV izomer yapısına, 9-VI 2D izomer yapısının  $S=4$  de erinde 9-II 3D izomer yapısına döndü ü görüldü.



9 VII izomeri S=2 ve S=4 de erlerinde 9-III izomerine, 9-VIII izomerinin S=6 de erinde 9-VII izomerine, 9-IX izomerinin de S=4 de erinde oldu unda 9-III izomerine döndü ü gözlemlendi.

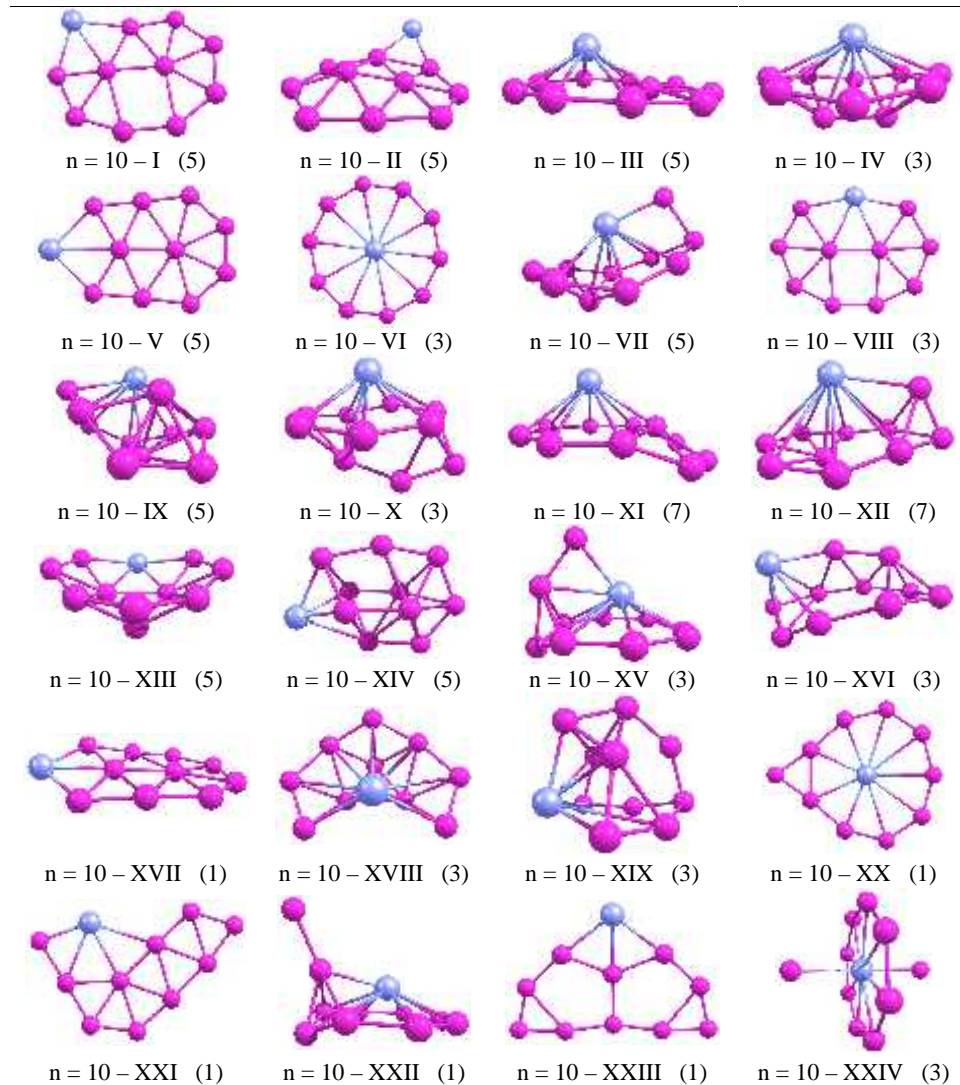
CrB<sub>9</sub> topak yapıları için elde edilen de erler Tablo 3.8'den anla ılmaktadır. Yüksek S de erinin etkisi gözlenen CrB<sub>9</sub> topaklarında, elde edilen izomerlerin en kararlı olanlarına bakılırsa 9-I izomerinin de sahip oldu u S=4 de erinde elde edilenlerin ço unlukta oldu u anla ılmaktadır. R de erinin virgülden sonra be inci basama a kadar incelenmesinden dolayı farklı simetri yapıları görüldü. En kararlı izomerde C<sub>s</sub> simetrisi ve negatif frekans gözlemlendi. CrB<sub>2</sub> topa nda da en kararlı izomerde negatif frekans çıkması üzerine gerekli açıklamaları yaptı mızdan bu durumun olası bir durum oldu unu bilmekteyiz. ZPE de erinin önemi CrB<sub>9</sub> topak yapılarında da gözlemlendi. Yüksek S de erinde yüksek r<sub>Cr-B</sub> de eri de bazı izomerlerde gözlemlendi.

**Tablo 3.8.** CrB<sub>9</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n | Iso               | S | NG              | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|-------------------|---|-----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|   |                   |   |                 |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|   | I                 | 4 | C <sub>s</sub>  | -34502.510               | 0.965       | -34501.546                    | -41.164                | -4.116                      | 1.535                  | 2.140             | -6.158       | -3.903       | 2.255                      | 148.96 <sup>(1)</sup>                   | 1289.83                                 |
|   | II                | 4 | C <sub>3v</sub> | -34502.377               | 0.952       | -34501.425                    | -41.043                | -4.104                      | 1.545                  | 2.293             | -6.979       | -4.219       | 2.760                      | 95.33                                   | 1551.73                                 |
|   | I <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -34502.334               | 0.966       | -34501.368                    | -40.986                | -4.099                      | 1.534                  | 2.129             | -5.733       | -3.642       | 2.091                      | 46.81                                   | 1291.46                                 |
|   | III               | 4 | C <sub>s</sub>  | -34502.215               | 0.957       | -34501.257                    | -40.875                | -4.088                      | 1.552                  | 2.302             | -6.338       | -4.073       | 2.264                      | 84.88                                   | 1397.34                                 |
|   | IV                | 4 | C <sub>s</sub>  | -34502.177               | 0.975       | -34501.202                    | -40.820                | -4.082                      | 1.565                  | 2.234             | -5.663       | -3.244       | 2.420                      | 129.06                                  | 1199.89                                 |
|   | III <sup>i</sup>  | 6 | C <sub>s</sub>  | -34502.116               | 0.956       | -34501.161                    | -40.779                | -4.078                      | 1.547                  | 2.266             | -6.005       | -4.011       | 1.994                      | 138.66                                  | 1416.76                                 |
|   | V                 | 2 | C <sub>s</sub>  | -34502.029               | 0.974       | -34501.055                    | -40.673                | -4.067                      | 1.563                  | 1.562             | -6.498       | -3.065       | 3.433                      | 250.69 <sup>(1)</sup>                   | 1311.06                                 |
|   | IV <sup>i</sup>   | 6 | C <sub>s</sub>  | -34501.934               | 0.974       | -34500.960                    | -40.578                | -4.058                      | 1.578                  | 2.324             | -5.296       | -3.147       | 2.149                      | 169.26                                  | 1183.90                                 |
|   | IV <sup>ii</sup>  | 2 | C <sub>s</sub>  | -34501.824               | 1.010       | -34500.814                    | -40.432                | -4.043                      | 1.562                  | 2.081             | -6.169       | -3.238       | 2.930                      | 223.40                                  | 1199.38                                 |
|   | II <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -34501.505               | 0.910       | -34500.595                    | -40.213                | -4.021                      | 1.527                  | 2.236             | -6.828       | -5.016       | 1.812                      | 24.70                                   | 1579.53                                 |
|   | VI                | 2 | C <sub>s</sub>  | -34501.497               | 0.904       | -34500.593                    | -40.211                | -4.021                      | 1.528                  | 2.228             | -6.840       | -5.047       | 1.792                      | 173.82 <sup>(2)</sup>                   | 1570.34                                 |
| 9 | II <sup>ii</sup>  | 6 | C <sub>s</sub>  | -34501.404               | 0.895       | -34500.509                    | -40.127                | -4.013                      | 1.544                  | 2.269             | -5.767       | -3.861       | 1.906                      | 51.32 <sup>(1)</sup>                    | 1502.14                                 |
|   | I <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -34501.428               | 0.958       | -34500.469                    | -40.087                | -4.009                      | 1.556                  | 2.050             | -6.367       | -4.100       | 2.268                      | 71.66                                   | 1259.78                                 |
|   | VII               | 6 | C <sub>s</sub>  | -34501.341               | 0.909       | -34500.432                    | -40.050                | -4.005                      | 1.521                  | 2.211             | -6.051       | -2.998       | 3.053                      | 158.86 <sup>(2)</sup>                   | 1431.75                                 |
|   | III <sup>ii</sup> | 2 | C <sub>s</sub>  | -34501.367               | 0.964       | -34500.404                    | -40.022                | -4.002                      | 1.538                  | 2.219             | -6.937       | -4.216       | 2.721                      | 181.12                                  | 1392.86                                 |
|   | VIII              | 4 | C <sub>s</sub>  | -34501.274               | 0.956       | -34500.318                    | -39.936                | -3.994                      | 1.542                  | 2.036             | -6.313       | -3.866       | 2.447                      | 163.14                                  | 1402.30                                 |
|   | IX                | 2 | C <sub>s</sub>  | -34500.801               | 0.932       | -34499.869                    | -39.487                | -3.949                      | 1.556                  | 2.013             | -6.433       | -4.454       | 1.979                      | 173.05                                  | 1322.22                                 |
|   | VIII <sup>i</sup> | 2 | C <sub>s</sub>  | -34500.771               | 0.944       | -34499.827                    | -39.445                | -3.944                      | 1.564                  | 1.960             | -6.504       | -4.635       | 1.869                      | 152.58                                  | 1400.96                                 |
|   | X                 | 4 | C <sub>s</sub>  | -34498.894               | 0.850       | -34498.045                    | -37.663                | -3.766                      | 1.561                  | 1.931             | -6.568       | -3.366       | 3.202                      | 148.52 <sup>(2)</sup>                   | 1362.25                                 |
|   | X <sup>i</sup>    | 2 | C <sub>s</sub>  | -34498.791               | 0.861       | -34497.931                    | -37.549                | -3.755                      | 1.561                  | 1.925             | -6.577       | -4.183       | 2.394                      | 146.25 <sup>(2)</sup>                   | 1363.88                                 |
|   | XI                | 2 | C <sub>2</sub>  | -34498.707               | 0.895       | -34497.812                    | -37.430                | -3.743                      | 1.617                  | 1.819             | -5.695       | -3.129       | 2.566                      | 196.02 <sup>(1)</sup>                   | 1144.75                                 |
|   | XI <sup>i</sup>   | 4 | C <sub>2</sub>  | -34498.410               | 0.868       | -34497.542                    | -37.160                | -3.716                      | 1.588                  | 1.877             | -5.629       | -2.930       | 2.699                      | 146.64                                  | 1088.63                                 |
|   | X <sup>ii</sup>   | 6 | C <sub>2</sub>  | -34497.916               | 0.865       | -34497.052                    | -36.670                | -3.667                      | 1.536                  | 1.956             | -5.377       | -4.135       | 1.242                      | 66.96                                   | 1484.51                                 |

Farklı S de erleriyle yapılan hesaplamalar sonucunda en kararlı 10-I izomeri S=5 de eriyile 2D olarak elde edildi. Cr atomu B atom topaklarına dı arıdan ba landı nda, merkezde yer alı na göre daha kararlı izomer yapılarına olanak sa ladı ı görüldü. kinci en kararlı izomer 3D yarı düzlemsel geometride S=5 de eriyile elde edildi. Üçüncü en kararlı izomer “terli e” benzeyen 3D açık kafes geometride S=5 de eriyile elde edildi. S de erlerinin ayrıntılı incelenmesi sonucu,

S=7 de erinde 10-III izomerinin 10-XI izomerine, 10-VII izomerinin de 10-XII izomerine döndü ü görüldü. 10-X izomerinin S=5 de erinde 10-IV izomerine, 10-XI izomerinin S=1, 3 ve 5 de erlerinde 10-III izomerine, 10-XII izomerinin ise S=1 ve S=3 de erlerinde 10-VII izomerine döndü ü gözlemlendi. 10-XIV izomerinin S=7 de erinde 10-IX izomerine, S=5 de erinde 10-XVII izomerinin 10-V izomerine, 10-XVIII izomerinin 10-XIII izomerine ve 10-XIX izomerinin de 10-IV izomerine döndü ü görüldü. S=3 de erinde 10-XX izomeri 10-VI izomerine ve 10-XXII izomeri de 10-XV izomerine döndü ü görüldü. 10-XXIV izomerinin de S=5 de erinde 10-I izomerine döndü ü yapılan çalı malar neticesinde gözlemlendi. Açıklamalar neticesinde izomerlerin genelinde kendilerinden daha dü ük enerjili izomere dönüşüm eğilimlerinin olduğu anlaşıldı.



**ekil 3.6.** CrB<sub>10</sub> izomer resimleri

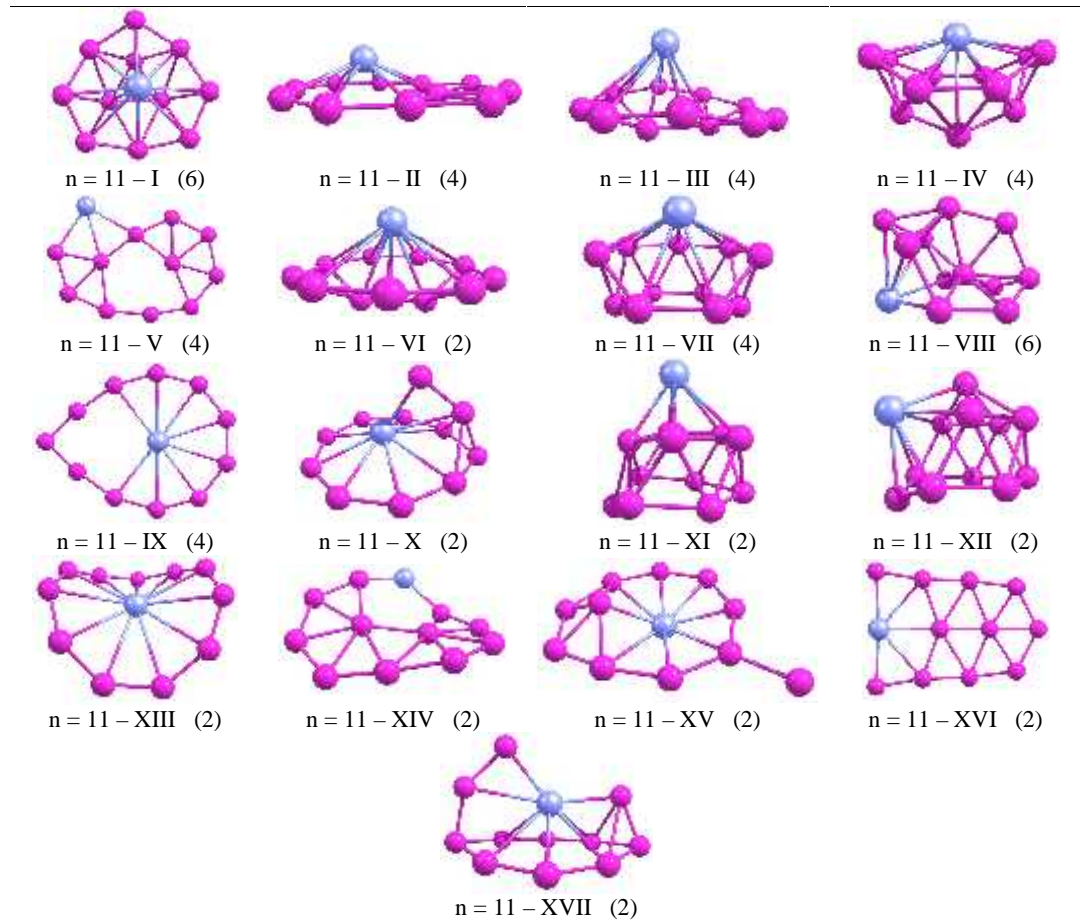
Tablo 3.9'dan da anlaşıldığı gibi Yüksek S de eriyle hesaplamalar sonucu daha kararlı izomerler elde edildi. zomerlerin genelinde C<sub>s</sub> simetrisi görülmesine rağmen; 10-VI, 10-VII ve 10-VIII izomerleri ve farklı S de erleriyle yapılan hesaplamaları neticesinde C<sub>2</sub> simetrisi görüldü. ZPE de erin önemine bu topak yapılarında da rastlandı.

**Tablo 3.9.** CrB<sub>10</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n  | Iso                | S | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----|--------------------|---|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|    |                    |   |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|    | I                  | 5 | C <sub>s</sub> | -35178.844               | 1.061       | -35177.782                    | -46.295                | -4.209                      | 1.512                  | 2.073             | -5.635       | -3.826       | 1.809                      | 69.58                                   | 1543.87                                 |
|    | II                 | 5 | C <sub>s</sub> | -35178.772               | 1.101       | -35177.671                    | -46.184                | -4.199                      | 1.567                  | 2.171             | -5.824       | -3.747       | 2.077                      | 66.36                                   | 1289.25                                 |
|    | III                | 5 | C <sub>s</sub> | -35178.628               | 1.075       | -35177.554                    | -46.067                | -4.188                      | 1.537                  | 2.168             | -6.473       | -3.561       | 2.912                      | 120.05                                  | 1478.19                                 |
|    | IV                 | 3 | C <sub>s</sub> | -35178.559               | 1.059       | -35177.500                    | -46.013                | -4.183                      | 1.546                  | 2.231             | -6.263       | -3.612       | 2.651                      | 185.93                                  | 1427.13                                 |
|    | IV <sup>i</sup>    | 7 | C <sub>s</sub> | -35178.544               | 1.091       | -35177.453                    | -45.966                | -4.179                      | 1.575                  | 2.222             | -5.333       | -3.253       | 2.080                      | 49.72                                   | 1297.59                                 |
|    | IV <sup>ii</sup>   | 1 | C <sub>s</sub> | -35178.152               | 1.086       | -35177.065                    | -45.578                | -4.143                      | 1.527                  | 2.141             | -6.048       | -3.823       | 2.225                      | 172.24                                  | 1464.81                                 |
|    | I <sup>i</sup>     | 3 | C <sub>s</sub> | -35178.113               | 1.053       | -35177.060                    | -45.573                | -4.143                      | 1.525                  | 1.998             | -6.280       | -4.314       | 1.966                      | 78.06                                   | 1503.33                                 |
|    | V                  | 5 | C <sub>s</sub> | -35178.029               | 1.034       | -35176.995                    | -45.508                | -4.137                      | 1.527                  | 1.989             | -5.798       | -3.710       | 2.088                      | 91.84                                   | 1503.33                                 |
|    | I <sup>ii</sup>    | 7 | C <sub>s</sub> | -35178.031               | 1.036       | -35176.995                    | -45.508                | -4.137                      | 1.536                  | 2.099             | -5.107       | -3.158       | 1.949                      | 78.96                                   | 1466.12                                 |
|    | III <sup>i</sup>   | 3 | C <sub>s</sub> | -35178.018               | 1.083       | -35176.936                    | -45.449                | -4.132                      | 1.581                  | 2.072             | -6.603       | -4.436       | 2.166                      | 119.49                                  | 1453.46                                 |
|    | VI                 | 3 | C <sub>2</sub> | -35177.869               | 0.958       | -35176.911                    | -45.424                | -4.129                      | 1.510                  | 2.450             | -7.041       | -4.613       | 2.427                      | 37.80                                   | 1707.91                                 |
|    | VI <sup>i</sup>    | 5 | C <sub>2</sub> | -35177.872               | 1.020       | -35176.851                    | -45.364                | -4.124                      | 1.527                  | 2.405             | -6.171       | -4.529       | 1.642                      | 13.87                                   | 1665.46                                 |
|    | VII                | 5 | C <sub>2</sub> | -35177.704               | 1.037       | -35176.667                    | -45.180                | -4.107                      | 1.538                  | 2.148             | -5.970       | -4.222       | 1.748                      | 160.04 <sup>(1)</sup>                   | 1404.27                                 |
|    | III <sup>ii</sup>  | 1 | C <sub>s</sub> | -35177.589               | 1.090       | -35176.499                    | -45.012                | -4.092                      | 1.543                  | 1.978             | -6.495       | -4.342       | 2.154                      | 109.07                                  | 1452.16                                 |
|    | VIII               | 3 | C <sub>2</sub> | -35177.453               | 1.005       | -35176.448                    | -44.961                | -4.087                      | 1.519                  | 2.059             | -6.399       | -4.301       | 2.098                      | 75.17                                   | 1585.19                                 |
|    | X                  | 5 | C <sub>s</sub> | -35177.420               | 1.023       | -35176.397                    | -44.910                | -4.083                      | 1.537                  | 2.146             | -5.719       | -3.136       | 2.582                      | 104.82                                  | 1382.19                                 |
|    | X                  | 3 | C <sub>s</sub> | -35177.461               | 1.084       | -35176.377                    | -44.890                | -4.081                      | 1.535                  | 2.061             | -6.106       | -3.287       | 2.820                      | 155.71                                  | 1338.38                                 |
|    | VIII <sup>i</sup>  | 5 | C <sub>2</sub> | -35177.357               | 1.000       | -35176.357                    | -44.870                | -4.079                      | 1.520                  | 2.059             | -5.948       | -3.868       | 2.080                      | 92.53                                   | 1564.83                                 |
|    | II <sup>ii</sup>   | 3 | C <sub>s</sub> | -35177.429               | 1.076       | -35176.353                    | -44.866                | -4.079                      | 1.563                  | 2.069             | -5.912       | -3.721       | 2.191                      | 40.36                                   | 1265.11                                 |
|    | XI                 | 7 | C <sub>s</sub> | -35177.394               | 1.046       | -35176.348                    | -44.861                | -4.078                      | 1.523                  | 2.262             | -5.367       | -3.156       | 2.211                      | 137.24                                  | 1455.37                                 |
|    | VII <sup>i</sup>   | 3 | C <sub>2</sub> | -35177.416               | 1.071       | -35176.346                    | -44.859                | -4.078                      | 1.541                  | 1.974             | -6.637       | -4.191       | 2.445                      | 189.73                                  | 1370.47                                 |
|    | IX <sup>i</sup>    | 3 | C <sub>s</sub> | -35177.173               | 1.034       | -35176.140                    | -44.653                | -4.059                      | 1.551                  | 2.018             | -6.405       | -3.921       | 2.484                      | 129.60                                  | 1353.96                                 |
|    | XII                | 7 | C <sub>s</sub> | -35177.122               | 1.017       | -35176.106                    | -44.619                | -4.056                      | 1.510                  | 2.282             | -5.892       | -3.494       | 2.398                      | 114.05                                  | 1409.45                                 |
|    | XIII               | 5 | C <sub>s</sub> | -35177.015               | 1.055       | -35175.960                    | -44.473                | -4.043                      | 1.534                  | 2.157             | -5.948       | -4.041       | 1.907                      | 114.31                                  | 1241.71                                 |
|    | V <sup>i</sup>     | 3 | C <sub>s</sub> | -35176.943               | 1.043       | -35175.900                    | -44.413                | -4.038                      | 1.523                  | 1.920             | -5.732       | -4.852       | 0.880                      | 88.73                                   | 1499.30                                 |
|    | XIII <sup>i</sup>  | 3 | C <sub>s</sub> | -35176.918               | 1.024       | -35175.894                    | -44.407                | -4.037                      | 1.565                  | 2.162             | -6.172       | -4.345       | 1.827                      | 104.70                                  | 1238.71                                 |
| 10 | IX <sup>ii</sup>   | 7 | C <sub>s</sub> | -35176.870               | 1.018       | -35175.852                    | -44.365                | -4.033                      | 1.542                  | 2.158             | -5.476       | -3.290       | 2.186                      | 104.28                                  | 1361.42                                 |
|    | X <sup>i</sup>     | 1 | C <sub>s</sub> | -35176.863               | 1.087       | -35175.777                    | -44.290                | -4.026                      | 1.538                  | 1.983             | -5.834       | -3.340       | 2.493                      | 134.09                                  | 1361.18                                 |
|    | VII <sup>ii</sup>  | 1 | C <sub>2</sub> | -35176.675               | 1.093       | -35175.582                    | -44.095                | -4.009                      | 1.556                  | 1.917             | -6.407       | -4.054       | 2.353                      | 163.91                                  | 1371.54                                 |
|    | VI <sup>ii</sup>   | 1 | C <sub>2</sub> | -35176.531               | 1.021       | -35175.510                    | -44.023                | -4.002                      | 1.507                  | 2.437             | -6.969       | -4.750       | 2.219                      | 1.08                                    | 1765.50                                 |
|    | I <sup>iii</sup>   | 1 | C <sub>s</sub> | -35176.567               | 1.062       | -35175.505                    | -44.018                | -4.002                      | 1.530                  | 1.912             | -5.873       | -3.863       | 2.009                      | 98.36                                   | 1492.97                                 |
|    | XIV                | 5 | C <sub>s</sub> | -35176.490               | 0.999       | -35175.491                    | -44.004                | -4.000                      | 1.535                  | 2.158             | -5.267       | -3.257       | 2.010                      | 173.62 <sup>(1)</sup>                   | 1318.45                                 |
|    | IX <sup>iii</sup>  | 1 | C <sub>s</sub> | -35176.473               | 1.073       | -35175.400                    | -43.913                | -3.992                      | 1.533                  | 1.890             | -6.021       | -3.727       | 2.293                      | 153.24                                  | 1378.13                                 |
|    | XIV <sup>i</sup>   | 3 | C <sub>s</sub> | -35176.296               | 0.985       | -35175.311                    | -43.824                | -3.984                      | 1.558                  | 1.982             | -5.642       | -3.335       | 2.306                      | 102.37 <sup>(1)</sup>                   | 1286.96                                 |
|    | XV                 | 3 | C <sub>s</sub> | -35176.289               | 1.049       | -35175.240                    | -43.753                | -3.978                      | 1.552                  | 1.948             | -6.860       | -3.743       | 3.117                      | 147.84                                  | 1441.61                                 |
|    | XVI                | 3 | C <sub>s</sub> | -35176.199               | 1.018       | -35175.182                    | -43.695                | -3.972                      | 1.526                  | 2.100             | -5.948       | -3.865       | 2.083                      | 112.89                                  | 1294.84                                 |
|    | XVII               | 1 | C <sub>2</sub> | -35176.149               | 1.024       | -35175.125                    | -43.638                | -3.967                      | 1.521                  | 1.881             | -5.813       | -4.178       | 1.635                      | 115.85 <sup>(1)</sup>                   | 1501.43                                 |
|    | XVIII              | 3 | C <sub>s</sub> | -35176.136               | 1.045       | -35175.091                    | -43.604                | -3.964                      | 1.533                  | 2.114             | -6.328       | -3.932       | 2.396                      | 124.37                                  | 1271.78                                 |
|    | XV <sup>i</sup>    | 1 | C <sub>s</sub> | -35176.039               | 1.070       | -35174.970                    | -43.483                | -3.953                      | 1.558                  | 1.898             | -6.780       | -4.516       | 2.264                      | 164.83                                  | 1421.85                                 |
|    | XIV <sup>ii</sup>  | 1 | C <sub>s</sub> | -35175.900               | 1.043       | -35174.857                    | -43.370                | -3.943                      | 1.571                  | 1.901             | -5.219       | -3.178       | 2.042                      | 156.25                                  | 1206.82                                 |
|    | XIX                | 3 | C <sub>s</sub> | -35175.833               | 1.023       | -35174.811                    | -43.324                | -3.939                      | 1.571                  | 2.069             | -6.144       | -3.713       | 2.431                      | 116.45                                  | 1272.66                                 |
|    | II <sup>iii</sup>  | 1 | C <sub>s</sub> | -35175.841               | 1.091       | -35174.750                    | -43.263                | -3.933                      | 1.549                  | 1.929             | -5.478       | -3.341       | 2.137                      | 72.96                                   | 1297.34                                 |
|    | VIII <sup>ii</sup> | 1 | C <sub>2</sub> | -35175.748               | 1.025       | -35174.723                    | -43.236                | -3.931                      | 1.512                  | 1.958             | -6.183       | -4.465       | 1.718                      | 85.06                                   | 1597.97                                 |
|    | XX                 | 1 | C <sub>s</sub> | -35175.596               | 1.028       | -35174.569                    | -43.082                | -3.917                      | 1.510                  | 2.105             | -6.538       | -4.785       | 1.753                      | 72.21                                   | 1644.00                                 |
|    | XV <sup>ii</sup>   | 5 | C <sub>s</sub> | -35175.500               | 1.007       | -35174.493                    | -43.006                | -3.910                      | 1.551                  | 2.206             | -6.145       | -3.802       | 2.344                      | 113.03                                  | 1461.23                                 |
|    | XIX <sup>i</sup>   | 1 | C <sub>s</sub> | -35175.466               | 1.074       | -35174.392                    | -42.905                | -3.900                      | 1.556                  | 1.960             | -6.391       | -3.949       | 2.442                      | 156.81                                  | 1288.36                                 |
|    | XVIII <sup>i</sup> | 1 | C <sub>s</sub> | -35175.218               | 1.078       | -35174.140                    | -42.653                | -3.878                      | 1.529                  | 1.988             | -6.070       | -3.505       | 2.565                      | 128.08                                  | 1264.64                                 |
|    | XVI <sup>i</sup>   | 1 | C <sub>s</sub> | -35175.052               | 1.038       | -35174.014                    | -42.527                | -3.866                      | 1.540                  | 1.850             | -5.654       | -3.494       | 2.160                      | 123.91                                  | 1347.56                                 |
|    | XXI                | 1 | C <sub>s</sub> | -35174.938               | 1.048       | -35173.890                    | -42.403                | -3.855                      | 1.503                  | 1.742             | -6.142       | -3.917       | 2.225                      | 29.64                                   | 1416.79                                 |
|    | XXII               | 1 | C <sub>s</sub> | -35174.220               | 1.016       | -35173.204                    | -41.717                | -3.792                      | 1.534                  | 1.966             | -6.270       | -4.771       | 1.499                      | 89.09                                   | 1343.22                                 |
|    | XXIII              | 1 | C <sub>s</sub> | -35172.777               | 0.954       | -35171.823                    | -40.336                | -3.667                      | 1.507                  | 1.824             | -5.666       | -4.026       | 1.641                      | 27.18 <sup>(1)</sup>                    | 1405.55                                 |
|    | XXIV               | 3 | C <sub>s</sub> | -35171.257               | 0.906       | -35170.351                    | -38.864                | -3.533                      | 1.576                  | 2.050             | -6.723       | -3.090       | 3.633                      | 117.74                                  | 1304.29                                 |
|    | XXIV <sup>i</sup>  | 1 | C <sub>s</sub> | -35170.526               | 0.892       | -35169.634                    | -38.147                | -3.468                      | 1.547                  | 2.029             | -6.500       | -5.659       | 0.841                      | 79.75                                   | 1428.04                                 |

Ayrıca Tablo 3.9’ a bakıld ında yüksek S de erinde yüksek  $r_{Cr-B}$  de eri oldu u gibi, en kararlı izomerlerde farklı S de erleriyle yapılan di er hesaplamalarına göre daha yüksek  $gap_{H-L}$  de erine sahip oldu u da görüldü.

$CrB_{11}$  topak yapıları 4 farklı S de eriyle hesaplandı. Yüksek S de eriyle yapılan hesaplamaların daha kararlı oldu u görüldü. En kararlı izomer 3D kafes geometride S=6 de eriyle elde edildi. Toplamda üç izomer 2D yapısında elde edilirken geriye kalan izomerlerin tamamı 3D yapıda elde edildi. Farklı S de erleri ile yapılan hesaplamalar sonucunda izomerler arası geçi görüldü. 11-III izomerinin S=2 ve S=6 de erlerinde 11-VI izomerine , 11-VI izomeri ile 11-XIV izomerinin S=4 de erinde 11-III izomerine döndü ü gözlemlendi. 11-IX izomerinin S=2 de erinde 11-XIII izomerine, S=4 de erinde 11-XIII izomerinin 11-IX izomerine ve 11-XV izomerinin de 11-II izomerine gitti i yapılan hesaplamalar sonucunda gözlemlendi.



**ekil 3.7.**  $CrB_{11}$  izomer resimleri

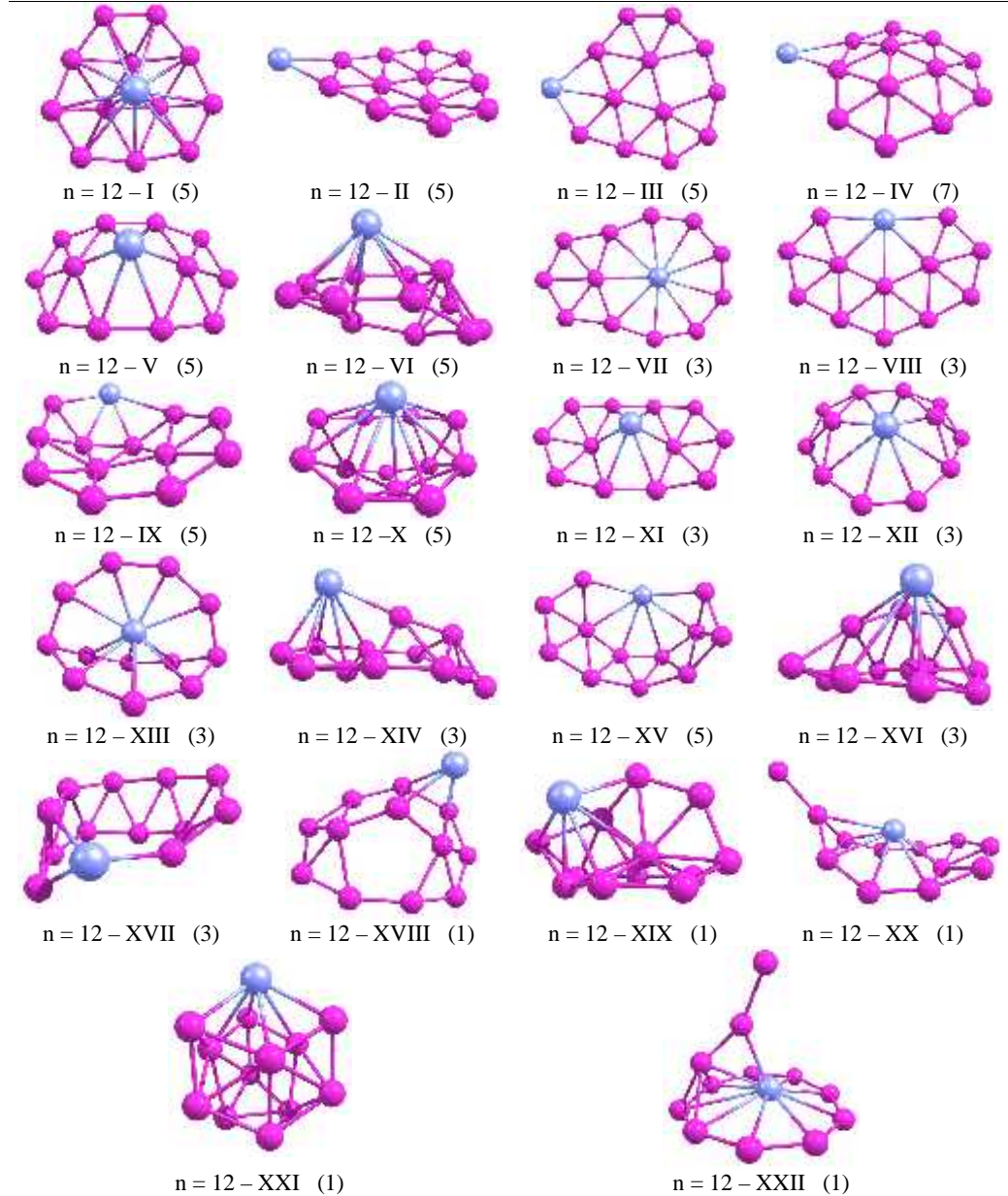
Yüksek S de erinin etkili oldu u Tablo 3.10'deki de erlerde de görülmektedir. zomerlerin geneline bakıldı ında C<sub>s</sub> simetrisi görülürken, C<sub>2</sub> ve C<sub>2v</sub> simetri elemanlarının varlı ı da görülmektedir. ZPE de eri göz önüne alınmadı ında sıralamanın de i ti i bir kez daha gözlemlendi. Yüksek S de erinin r<sub>Cr-B</sub> de erlerini etkiledi i gözlemlendi.

**Tablo 3.10.** CrB<sub>11</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n  | Iso                | S | NG                               | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----|--------------------|---|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|    |                    |   |                                  |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|    | I                  | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35854.855               | 1.219       | -35853.636                    | -51.044                | -4.254                      | 1.553                  | 2.304             | -5.827       | -3.396       | 2.430                      | 139.46                                  | 1291.71                                 |
|    | II                 | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35854.761               | 1.188       | -35853.573                    | -50.981                | -4.248                      | 1.530                  | 2.155             | -6.730       | -4.293       | 2.437                      | 104.80                                  | 1479.28                                 |
|    | I'                 | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35854.537               | 1.200       | -35853.337                    | -50.745                | -4.229                      | 1.544                  | 2.172             | -6.186       | -3.869       | 2.317                      | 71.55                                   | 1272.98                                 |
|    | III                | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35854.381               | 1.139       | -35853.242                    | -50.650                | -4.221                      | 1.533                  | 2.237             | -5.910       | -4.211       | 1.699                      | 80.95                                   | 1438.94                                 |
|    | II'                | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35854.391               | 1.183       | -35853.208                    | -50.616                | -4.218                      | 1.563                  | 2.194             | -6.071       | -3.638       | 2.433                      | 111.84                                  | 1484.12                                 |
|    | I''                | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35854.397               | 1.209       | -35853.188                    | -50.596                | -4.216                      | 1.537                  | 2.174             | -6.106       | -3.462       | 2.644                      | 259.10 <sup>(1)</sup>                   | 1262.05                                 |
|    | IV                 | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35854.309               | 1.179       | -35853.131                    | -50.539                | -4.212                      | 1.574                  | 2.224             | -5.684       | -3.974       | 1.710                      | 171.33                                  | 1291.37                                 |
|    | IV <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35854.275               | 1.194       | -35853.080                    | -50.488                | -4.207                      | 1.572                  | 2.323             | -5.768       | -3.505       | 2.263                      | 101.65                                  | 1310.47                                 |
|    | IV <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35854.308               | 1.231       | -35853.077                    | -50.485                | -4.207                      | 1.563                  | 2.073             | -5.753       | -3.339       | 2.413                      | 138.63                                  | 1358.39                                 |
|    | V                  | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35854.030               | 1.168       | -35852.862                    | -50.270                | -4.189                      | 1.517                  | 2.048             | -5.778       | -3.991       | 1.788                      | 64.49                                   | 1532.63                                 |
|    | V <sup>i</sup>     | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35853.858               | 1.145       | -35852.713                    | -50.121                | -4.177                      | 1.505                  | 2.154             | -5.722       | -3.459       | 2.263                      | 43.42                                   | 1590.61                                 |
|    | VI                 | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35853.686               | 1.114       | -35852.572                    | -49.980                | -4.165                      | 1.519                  | 2.190             | -6.512       | -4.284       | 2.228                      | 133.48 <sup>(1)</sup>                   | 1541.23                                 |
|    | I <sup>iii</sup>   | 8 | C <sub>s</sub>                   | -35853.693               | 1.178       | -35852.515                    | -49.923                | -4.160                      | 1.554                  | 2.453             | -5.161       | -2.553       | 2.608                      | 152.69                                  | 1258.90                                 |
|    | VII                | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35853.686               | 1.232       | -35852.454                    | -49.862                | -4.155                      | 1.606                  | 2.086             | -5.576       | -3.201       | 2.374                      | 176.79                                  | 1156.24                                 |
|    | VII'               | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35853.380               | 1.201       | -35852.179                    | -49.587                | -4.132                      | 1.575                  | 2.243             | -5.281       | -3.005       | 2.276                      | 109.24                                  | 1184.14                                 |
|    | VIII               | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35853.198               | 1.148       | -35852.050                    | -49.458                | -4.121                      | 1.544                  | 2.343             | -5.244       | -2.544       | 2.394                      | 77.89                                   | 1322.79                                 |
| 11 | IX                 | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35852.763               | 1.104       | -35851.658                    | -49.066                | -4.089                      | 1.516                  | 2.350             | -6.673       | -4.514       | 2.158                      | 90.27 <sup>(1)</sup>                    | 1661.19                                 |
|    | V <sup>ii</sup>    | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35852.635               | 1.170       | -35851.465                    | -48.873                | -4.073                      | 1.522                  | 1.871             | -5.784       | -4.050       | 1.734                      | 90.14                                   | 1551.94                                 |
|    | X                  | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35852.593               | 1.149       | -35851.444                    | -48.852                | -4.071                      | 1.524                  | 1.934             | -6.985       | -3.919       | 3.065                      | 119.85                                  | 1555.87                                 |
|    | VII <sup>ii</sup>  | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35852.656               | 1.212       | -35851.444                    | -48.852                | -4.071                      | 1.595                  | 2.037             | -5.748       | -3.340       | 2.408                      | 239.49 <sup>(1)</sup>                   | 1199.95                                 |
|    | IX <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>                   | -35852.497               | 1.111       | -35851.386                    | -48.794                | -4.066                      | 1.542                  | 2.286             | -6.367       | -4.514       | 1.853                      | 49.68                                   | 1600.44                                 |
|    | XI                 | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35852.553               | 1.188       | -35851.365                    | -48.773                | -4.064                      | 1.565                  | 1.994             | -6.361       | -3.324       | 3.037                      | 166.40                                  | 1205.11                                 |
|    | XII                | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35852.557               | 1.207       | -35851.350                    | -48.758                | -4.063                      | 1.580                  | 1.936             | -5.811       | -3.681       | 2.129                      | 86.23                                   | 1172.75                                 |
|    | VIII <sup>i</sup>  | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35852.442               | 1.141       | -35851.301                    | -48.709                | -4.059                      | 1.553                  | 2.231             | -5.776       | -3.459       | 2.317                      | 123.28                                  | 1230.75                                 |
|    | XI'                | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35852.427               | 1.180       | -35851.247                    | -48.655                | -4.055                      | 1.578                  | 2.153             | -5.130       | -3.348       | 1.782                      | 162.74                                  | 1152.31                                 |
|    | XIII               | 2 | C <sub>2</sub>                   | -35852.347               | 1.100       | -35851.247                    | -48.655                | -4.055                      | 1.512                  | 2.483             | -6.997       | -4.754       | 2.243                      | 89.02                                   | 1666.01                                 |
|    | X <sup>i</sup>     | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35851.967               | 1.116       | -35850.851                    | -48.259                | -4.022                      | 1.544                  | 2.126             | -6.312       | -4.286       | 2.026                      | 29.67                                   | 1548.60                                 |
|    | VIII <sup>ii</sup> | 2 | C <sub>2</sub>                   | -35851.934               | 1.154       | -35850.780                    | -48.188                | -4.016                      | 1.578                  | 2.148             | -6.015       | -3.893       | 2.122                      | 176.31                                  | 1159.54                                 |
|    | XIV                | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35851.561               | 1.092       | -35850.469                    | -47.877                | -3.990                      | 1.505                  | 1.963             | -5.975       | -4.183       | 1.792                      | 56.92                                   | 1558.42                                 |
|    | XV                 | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35851.482               | 1.142       | -35850.339                    | -47.747                | -3.979                      | 1.545                  | 1.874             | -6.427       | -4.684       | 1.743                      | 39.77                                   | 1414.46                                 |
|    | XVI                | 2 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -35851.365               | 1.094       | -35850.271                    | -47.679                | -3.973                      | 1.570                  | 1.916             | -6.403       | -4.887       | 1.516                      | 103.48 <sup>(2)</sup>                   | 1314.34                                 |
|    | XVII               | 2 | C <sub>s</sub>                   | -35850.918               | 1.117       | -35849.801                    | -47.209                | -3.934                      | 1.549                  | 1.870             | -6.590       | -4.065       | 2.525                      | 141.94 <sup>(1)</sup>                   | 1382.47                                 |
|    | XVII'              | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35850.397               | 1.102       | -35849.295                    | -46.703                | -3.892                      | 1.560                  | 1.928             | -6.171       | -3.641       | 2.530                      | 123.77                                  | 1371.61                                 |

CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topak serilerinin hesaplanmasında son topak yapısı olan CrB<sub>12</sub> topaklarında da S de erleri ayrıntılı ara tırılarak hesaplamalar yapıldı. Yapılan hesaplamalar neticesinde en kararlı 3D kafes geometrideki 12-I izomeri S=5 de erinde elde edildi. kinci en kararlı yapı, yarı düzlemsel geometride ve Cr atomunun B<sub>12</sub> topa ına dı arıdan iki B atomuyla ba yapması sonucu elde edildi. Farklı S de erleriyle yapılan hesaplamalar sonucunda 12-II, 12-III ve 12-IX izomerlerinin S=7 de erinde 12-IV izomerine, 12-XI ve 12-XII izomerlerinin de S=5 de erinde 12-V izomerine döndü ü gözlemlendi. 12-XVI izomerinin S=5 de erinde 12-X izomerine döndü ü görüldü. S=3 de erinde 12-V izomeri 12-XI izomerine, 12-

XXII izomeri 12-XIII izomerine ve 12-XIX izomerinin de 12-XVI izomerine geçti i görüldü. S=5 de erinde 12-XIV izomerinin 12-XVIII izomerine ve 12-XVII izomerinin de 12-XV izomerine döndü ü bu tez çalı masındaki hesaplamalar sonucunda görüldü. De i imlerin genelinde daha dü ük enerjili izomere do ru de i im gerçekle ti i görüldü.



**ekil 3.8.** CrB<sub>12</sub> izomer resimleri

Yapının büyümesiyle S de erinin etkisinin kaybolmadı ı, CrB<sub>12</sub> topak yapıları için de yüksek S de erinin belirleyici ve gerekli bir faktör oldu u tespit edildi. Simetri elemanlarının genelde C<sub>s</sub> oldu u gözlenmesine ra men R de erinin ayrıntılı

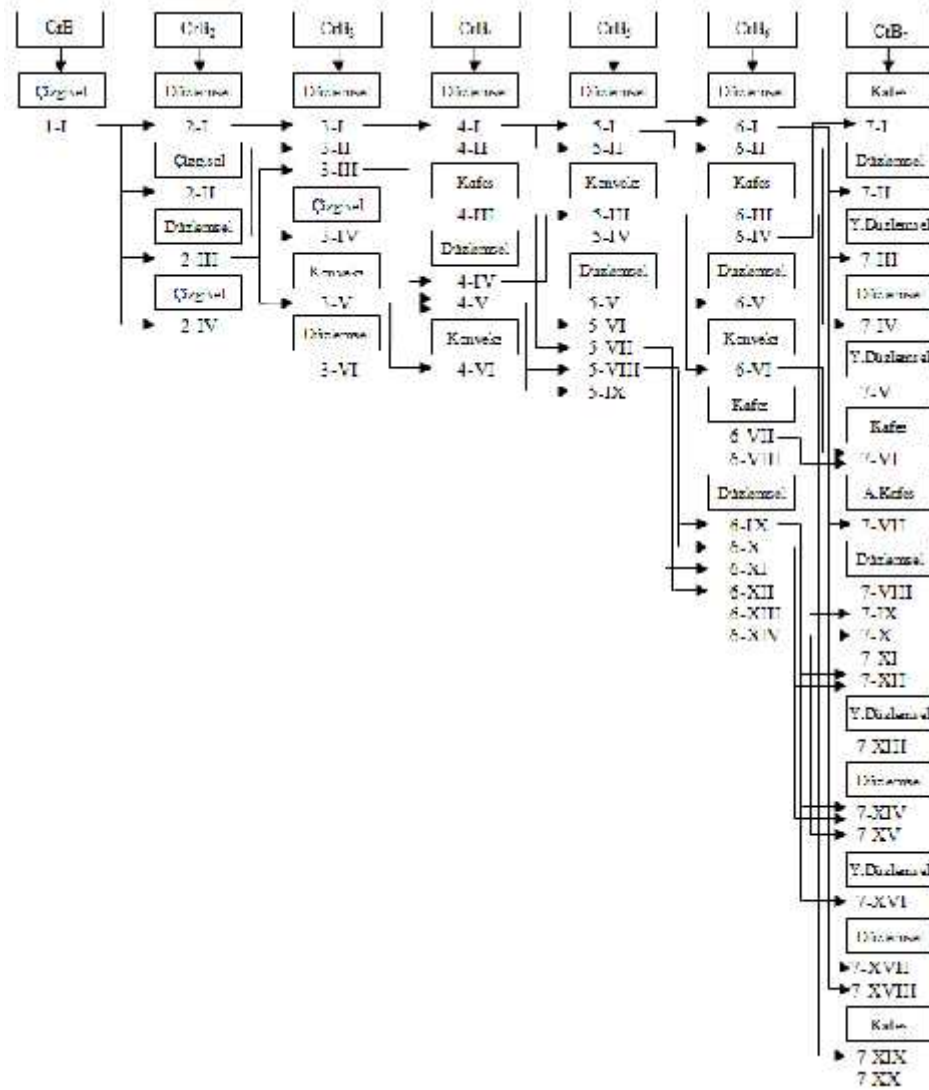
incelenmesinden dolayı bazı hesaplamalar için  $C_2$  simetrisinin uygunlu u da gözlemlendi. ZPE de erinin önemi de tekrar gözlemlendi. zomerlerin genelinde yüksek S de erinde yüksek  $r_{Cr-B}$  oldu u gözlemlendi. zomerlerin en kararlı olanlarının  $gap_{H-L}$  de erinin de yüksek oldu u gözlemlendi.

**Tablo 3.11.**  $CrB_{12}$  topakları için hesaplanan nicelikler

| n  | Iso                 | S | NG       | $E_{top}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{top}+ZPE$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |            | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | $gap_{H-L}$<br>(eV) | $f_{min}$<br>( $cm^{-1}$ ) | $f_{max}$<br>( $cm^{-1}$ ) |
|----|---------------------|---|----------|-------------------|-------------|-----------------------|---------------|--------------------|------------------------|------------|--------------|--------------|---------------------|----------------------------|----------------------------|
|    |                     |   |          |                   |             |                       |               |                    | $r_{B-B}$              | $r_{Cr-B}$ |              |              |                     |                            |                            |
|    | I                   | 5 | $C_s$    | -36531.853        | 1.306       | -36530.546            | -56.849       | -4.373             | 1.535                  | 2.281      | -6.575       | -3.337       | 3.238               | 146.76                     | 1409.05                    |
|    | II                  | 5 | $C_s$    | -36531.501        | 1.313       | -36530.189            | -56.492       | -4.346             | 1.557                  | 2.113      | -6.019       | -3.080       | 2.939               | 76.52 <sup>(1)</sup>       | 1316.59                    |
|    | F                   | 3 | $C_s$    | -36531.278        | 1.298       | -36529.980            | -56.283       | -4.329             | 1.525                  | 2.195      | -6.612       | -4.093       | 2.519               | 108.01                     | 1432.69                    |
|    | III                 | 5 | $C_s$    | -36531.123        | 1.277       | -36529.846            | -56.149       | -4.319             | 1.521                  | 2.066      | -5.889       | -3.480       | 2.409               | 63.26                      | 1480.21                    |
|    | III <sup>i</sup>    | 7 | $C_3$    | -36531.110        | 1.285       | -36529.826            | -56.129       | -4.318             | 1.534                  | 2.547      | -4.973       | -3.034       | 1.939               | 71.72                      | 1404.66                    |
|    | IV                  | 7 | $C_s$    | -36531.131        | 1.322       | -36529.808            | -56.111       | -4.316             | 1.552                  | 2.292      | -4.918       | -3.172       | 1.747               | 56.83                      | 1272.88                    |
|    | IV <sup>i</sup>     | 1 | $C_s$    | -36531.131        | 1.346       | -36529.786            | -56.089       | -4.315             | 1.519                  | 2.148      | -6.474       | -3.675       | 2.798               | 115.30                     | 1467.54                    |
|    | III <sup>ii</sup>   | 5 | $C_s$    | -36531.051        | 1.308       | -36529.743            | -56.046       | -4.311             | 1.557                  | 2.185      | -6.165       | -3.374       | 2.791               | 36.11                      | 1272.47                    |
|    | III <sup>ii</sup>   | 3 | $C_s$    | -36530.855        | 1.278       | -36529.576            | -55.879       | -4.298             | 1.520                  | 1.935      | -6.166       | -3.701       | 2.465               | 87.85                      | 1502.14                    |
|    | V                   | 5 | $C_s$    | -36530.780        | 1.304       | -36529.477            | -55.780       | -4.291             | 1.563                  | 2.099      | -6.412       | -4.078       | 2.334               | 102.99                     | 1396.34                    |
|    | VI                  | 5 | $C_s$    | -36530.188        | 1.261       | -36528.927            | -55.230       | -4.248             | 1.518                  | 2.203      | -5.785       | -3.976       | 1.809               | 199.33                     | 1446.84                    |
|    | VII                 | 3 | $C_s$    | -36530.708        | 1.294       | -36529.414            | -55.717       | -4.286             | 1.518                  | 2.180      | -6.878       | -4.725       | 2.153               | 82.64                      | 1613.92                    |
|    | VII <sup>i</sup>    | 5 | $C_s$    | -36530.662        | 1.264       | -36529.399            | -55.702       | -4.285             | 1.527                  | 2.223      | -6.165       | -4.382       | 1.782               | 80.28 <sup>(1)</sup>       | 1568.49                    |
|    | VIII                | 3 | $C_2$    | -36530.629        | 1.282       | -36529.347            | -55.650       | -4.281             | 1.540                  | 2.152      | -6.848       | -4.279       | 2.570               | 64.87                      | 1397.72                    |
|    | IX                  | 5 | $C_s$    | -36530.638        | 1.302       | -36529.336            | -55.639       | -4.280             | 1.522                  | 2.149      | -6.171       | -3.636       | 2.535               | 62.18                      | 1460.21                    |
|    | VIII <sup>i</sup>   | 5 | $C_s$    | -36530.405        | 1.284       | -36529.121            | -55.424       | -4.263             | 1.537                  | 2.125      | -5.805       | -4.092       | 1.713               | 84.53                      | 1384.41                    |
|    | II <sup>i</sup>     | 3 | $C_s$    | -36530.372        | 1.320       | -36529.052            | -55.355       | -4.258             | 1.560                  | 2.017      | -6.160       | -3.738       | 2.422               | 78.09                      | 1305.14                    |
|    | X                   | 5 | $C_s$    | -36530.343        | 1.298       | -36529.045            | -55.348       | -4.258             | 1.540                  | 2.325      | -5.809       | -3.842       | 1.967               | 169.20                     | 1365.30                    |
|    | XI                  | 3 | $C_2$    | -36530.112        | 1.305       | -36528.806            | -55.109       | -4.239             | 1.550                  | 2.078      | -6.692       | -4.471       | 2.221               | 27.67                      | 1374.61                    |
|    | IX <sup>i</sup>     | 3 | $C_s$    | -36530.088        | 1.289       | -36528.799            | -55.102       | -4.239             | 1.522                  | 2.055      | -6.138       | -4.375       | 1.763               | 64.95                      | 1457.28                    |
|    | VI <sup>i</sup>     | 3 | $C_s$    | -36529.986        | 1.262       | -36528.723            | -55.026       | -4.233             | 1.568                  | 2.133      | -6.312       | -4.152       | 2.160               | 148.58                     | 1392.52                    |
|    | XII                 | 3 | $C_s$    | -36530.019        | 1.328       | -36528.691            | -54.994       | -4.230             | 1.523                  | 2.006      | -6.479       | -4.060       | 2.419               | 134.51                     | 1451.23                    |
|    | XI <sup>i</sup>     | 7 | $C_s$    | -36529.955        | 1.267       | -36528.689            | -54.992       | -4.230             | 1.544                  | 2.351      | -6.207       | -3.493       | 2.714               | 96.21                      | 1458.92                    |
|    | XIII                | 3 | $C_s$    | -36529.848        | 1.294       | -36528.554            | -54.857       | -4.220             | 1.549                  | 2.128      | -6.862       | -3.840       | 3.023               | 139.60                     | 1447.92                    |
| 12 | VII <sup>ii</sup>   | 1 | $C_s$    | -36529.853        | 1.308       | -36528.545            | -54.848       | -4.219             | 1.509                  | 2.193      | -6.619       | -4.555       | 2.063               | 76.94                      | 1642.93                    |
|    | VI <sup>ii</sup>    | 7 | $C_s$    | -36529.725        | 1.253       | -36528.471            | -54.774       | -4.213             | 1.542                  | 2.356      | -5.666       | -3.138       | 2.527               | 141.02                     | 1434.87                    |
|    | XI <sup>ii</sup>    | 1 | $C_s$    | -36529.746        | 1.335       | -36528.412            | -54.715       | -4.209             | 1.540                  | 1.955      | -6.694       | -4.218       | 2.476               | 110.97                     | 1464.53                    |
|    | XIV                 | 3 | $C_s$    | -36529.614        | 1.275       | -36528.339            | -54.642       | -4.203             | 1.539                  | 2.026      | -6.270       | -3.818       | 2.452               | 19.08                      | 1318.67                    |
|    | XV                  | 5 | $C_s$    | -36529.614        | 1.300       | -36528.314            | -54.617       | -4.201             | 1.535                  | 2.154      | -6.058       | -3.843       | 2.215               | 110.06                     | 1337.19                    |
|    | III <sup>i</sup>    | 1 | $C_s$    | -36529.509        | 1.303       | -36528.206            | -54.509       | -4.193             | 1.531                  | 1.846      | -5.394       | -3.155       | 2.239               | 104.40                     | 1534.41                    |
|    | XIII <sup>i</sup>   | 5 | $C_s$    | -36529.341        | 1.254       | -36528.088            | -54.391       | -4.184             | 1.535                  | 2.187      | -6.470       | -4.078       | 2.392               | 119.35 <sup>(1)</sup>      | 1418.95                    |
|    | VI <sup>iii</sup>   | 1 | $C_s$    | -36529.351        | 1.282       | -36528.069            | -54.372       | -4.182             | 1.541                  | 2.024      | -5.904       | -3.880       | 2.024               | 150.49                     | 1453.84                    |
|    | V <sup>i</sup>      | 1 | $C_2$    | -36529.312        | 1.294       | -36528.019            | -54.322       | -4.179             | 1.587                  | 1.903      | -6.345       | -4.153       | 2.192               | 137.11 <sup>(1)</sup>      | 1373.76                    |
|    | XIII <sup>ii</sup>  | 1 | $C_s$    | -36529.230        | 1.284       | -36527.946            | -54.249       | -4.173             | 1.580                  | 2.038      | -7.048       | -5.252       | 1.795               | 150.23                     | 1380.47                    |
|    | IV <sup>ii</sup>    | 9 | $C_s$    | -36529.127        | 1.240       | -36527.887            | -54.190       | -4.168             | 1.565                  | 2.251      | -4.723       | -3.082       | 1.641               | 52.08                      | 1285.94                    |
|    | II <sup>ii</sup>    | 1 | $C_s$    | -36529.209        | 1.342       | -36527.867            | -54.170       | -4.167             | 1.564                  | 1.931      | -5.568       | -3.167       | 2.401               | 81.50                      | 1295.07                    |
|    | VIII <sup>iii</sup> | 1 | $C_s$    | -36529.112        | 1.288       | -36527.824            | -54.127       | -4.164             | 1.536                  | 2.076      | -6.214       | -4.584       | 1.630               | 62.90 <sup>(1)</sup>       | 1395.21                    |
|    | XVI                 | 3 | $C_s$    | -36528.921        | 1.225       | -36527.696            | -53.999       | -4.154             | 1.562                  | 2.220      | -6.117       | -3.869       | 2.248               | 100.75                     | 1290.28                    |
|    | XII <sup>i</sup>    | 1 | $C_s$    | -36528.886        | 1.297       | -36527.590            | -53.893       | -4.146             | 1.520                  | 1.944      | -6.312       | -3.921       | 2.391               | 127.35 <sup>(2)</sup>      | 1497.63                    |
|    | IX <sup>ii</sup>    | 1 | $C_s$    | -36528.838        | 1.324       | -36527.514            | -53.817       | -4.140             | 1.523                  | 1.902      | -6.203       | -3.691       | 2.512               | 115.23                     | 1454.40                    |
|    | XIV <sup>i</sup>    | 1 | $C_s$    | -36528.656        | 1.327       | -36527.329            | -53.632       | -4.126             | 1.536                  | 1.926      | -6.056       | -3.576       | 2.480               | 151.73                     | 1317.91                    |
|    | XVII                | 3 | $C_s$    | -36528.549        | 1.270       | -36527.279            | -53.582       | -4.122             | 1.540                  | 2.090      | -6.436       | -4.013       | 2.423               | 112.41                     | 1310.71                    |
|    | XVI <sup>i</sup>    | 1 | $C_s$    | -36528.389        | 1.303       | -36527.086            | -53.389       | -4.107             | 1.563                  | 1.915      | -6.068       | -3.874       | 2.195               | 178.45                     | 1293.50                    |
|    | XVIII               | 1 | $C_s$    | -36528.124        | 1.282       | -36526.842            | -53.145       | -4.088             | 1.549                  | 1.910      | -6.002       | -3.606       | 2.396               | 120.68                     | 1396.40                    |
|    | XIX                 | 1 | $C_s$    | -36527.668        | 1.296       | -36526.372            | -52.675       | -4.052             | 1.571                  | 1.974      | -5.732       | -3.746       | 1.986               | 194.83                     | 1240.87                    |
|    | XX                  | 1 | $C_s$    | -36527.276        | 1.253       | -36526.023            | -52.326       | -4.025             | 1.542                  | 1.993      | -6.261       | -4.418       | 1.844               | 67.26                      | 1486.40                    |
|    | XVII <sup>i</sup>   | 1 | $C_s$    | -36527.313        | 1.306       | -36526.007            | -52.310       | -4.024             | 1.546                  | 1.851      | -5.760       | -3.607       | 2.153               | 141.59                     | 1299.76                    |
|    | XXI                 | 1 | $C_{3v}$ | -36527.307        | 1.310       | -36525.997            | -52.300       | -4.023             | 1.622                  | 1.985      | -5.417       | -3.609       | 1.807               | 284.34                     | 1018.38                    |
|    | XXII                | 1 | $C_s$    | -36526.491        | 1.226       | -36525.264            | -51.567       | -3.967             | 1.530                  | 2.025      | -6.352       | -4.853       | 1.499               | 31.27                      | 1565.60                    |

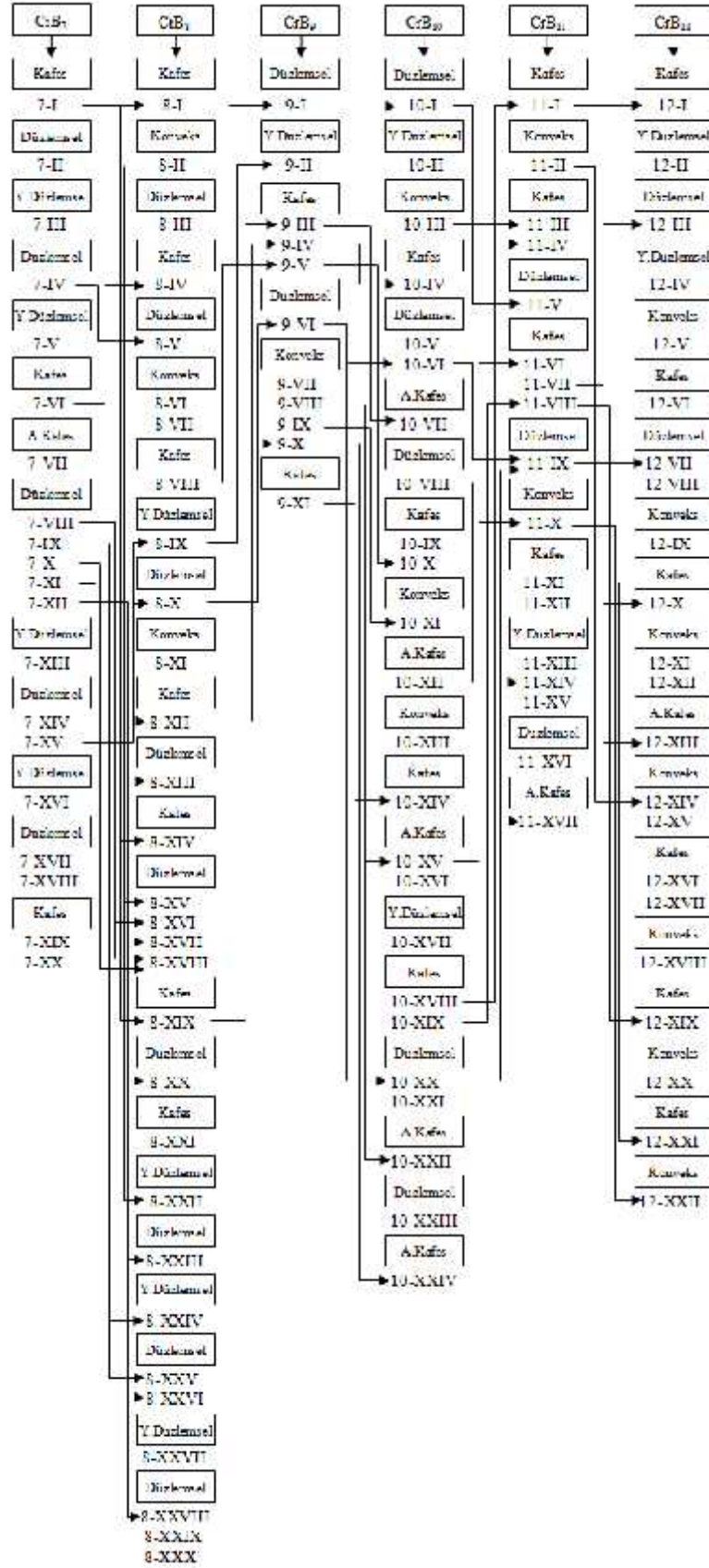
ekil 3.9'da  $CrB_n$  ( $n=1-7$ ) topaklarında elde edilen izomere ait geometrilerin büyüme mekanizmaları verildi. Büyüme mekanizmaları, topak büyümeleri arasındaki ili kinin daha kolay anlaşılması için çizildi. Elde edilen izomerler 1D, 2D ve 3D

durumları hakkında fikir vermesi amacıyla sınıflandırıldı. Bu sınıflandırmaya göre yapılar; çizgisel, düzlemsel, kafes ve ara durumları için de konveks, yarı düzlemsel (Y.Düzlemsel), açık kafes (A.Kafes) olarak isimlendirildi. ekil 3.9'a bakarsak,  $CrB_3$  topaklarından sonra çizgisel durumun uygun olmadığı söylenebilir. En kararlı durumlar için  $CrB_6$  topaklarına kadar düzlemsel yapı görülürken,  $CrB_7$  topaklarında kafes yapının görüldü üni söylemek mümkündür.



ekil 3.9.  $CrB_n$  ( $n=1-7$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları



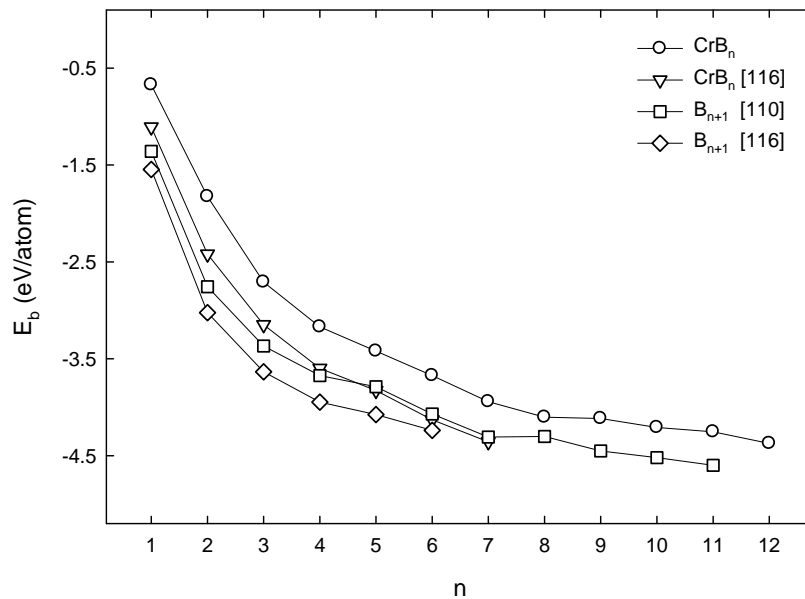


ekil 3.10.  $CrB_n$  ( $n=7-12$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları

İlk kafes geometri  $\text{CrB}_4$  topak yapılarında 4-III izomerinde görüldü. En kararlı yapıların büyüme mekanizmaları arasında ilki görülürken, bazı yapılarında kendinden bir önceki topaktan büyümediği görüldü. Bu durum ilk olarak,  $\text{CrB}_6$  topa nda 6-I izomerinin  $\text{CrB}_5$  topa nda yer alan 5-II izomerinden büyümesiyle görüldü.  $\text{CrB}_7$  topa nda en kararlı izomer olan 7-I izomeri olurken,  $\text{CrB}_6$  topa nın 6-I izomeri düzlemsel olduğundan, 6-IV kafes geometrideki izomere bir B atomu eklenmesi ile elde edildiği gözlemlendi. Ayrıca yapının büyümesiyle izomer çeşitliliğinin de gözlemlendiği anlaşıldı.

Şekil 3.10'da  $\text{CrB}_n$  ( $n=7-12$ ) topaklarında ait büyüme mekanizmaları verildi. İzomerlerin çokluğu atom sayılarına bağlı olarak gözlenmesine rağmen  $\text{CrB}_9$  topaklarında toplamda onbir tane izomere ulaşıldı. En kararlı yapıların kafes ve düzlemsel olmalarına göre bir önceki topaktan büyüdüğü gözlemlendi. Atom sayılarının artmasıyla kafes ve düzlemsel geometrideki izomerlerin çok olması ve düzlemsel geometrideki izomerlerin de giderek azaldığı bununla beraber kafes geometrideki izomerlerin de arttığı Şekil 3.10'dan açıkça anlaşılmaktadır.

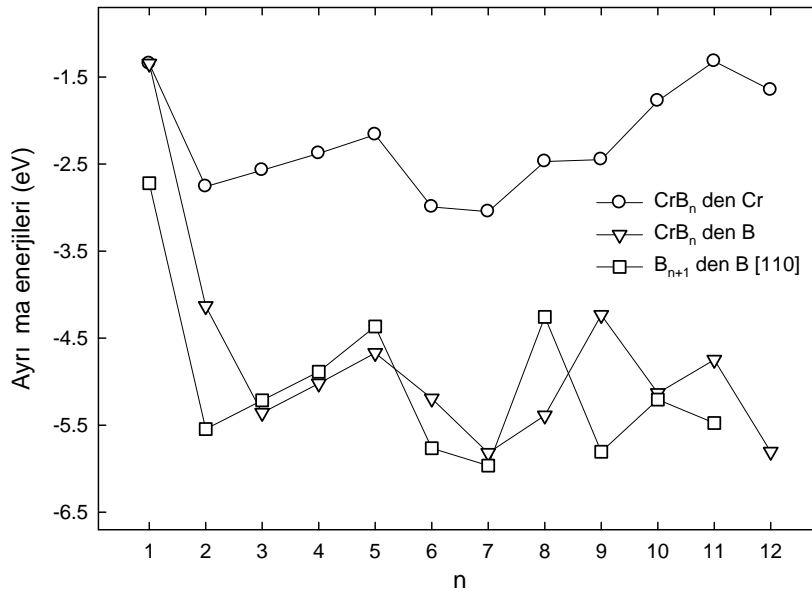
Şekil 3.11'de en kararlı topak yapılarından elde edilen atom başına ortalama bağlanma enerjileri ( $E_b/\text{atom}$ ) görülmektedir. Bu değerlerin elde edilmesinde Denklem 2.25'den faydalanıldı.



**Şekil 3.11.** Atom başına ortalama bağlanma enerjileri

ekil 3.11’de yer alan grafi e bakıldı ında  $n=7$  de erine kadar kısmen daha yüksek bir dü ü görülmektedir. Bu çalı mada yer alan  $CrB_n$  de erlerinin literatürdeki çalı malara göre daha yukarıda seyretmekte ve dü ük ba lanma enerjili oldu u görülmektedir. Ayrıca aynı yöntemlerin kullanıldı ı bu çalı ma ile  $B_{n+1}$  [110] çalı masını ve  $CrB_n$  [116] ile  $B_{n+1}$  [116] çalı malarını kendi aralarında kar ıla tıracak olursak, benzer davranı lar görülmektedir. Bu sayede çalı mamızın da güvenilirli i artmaktadır.

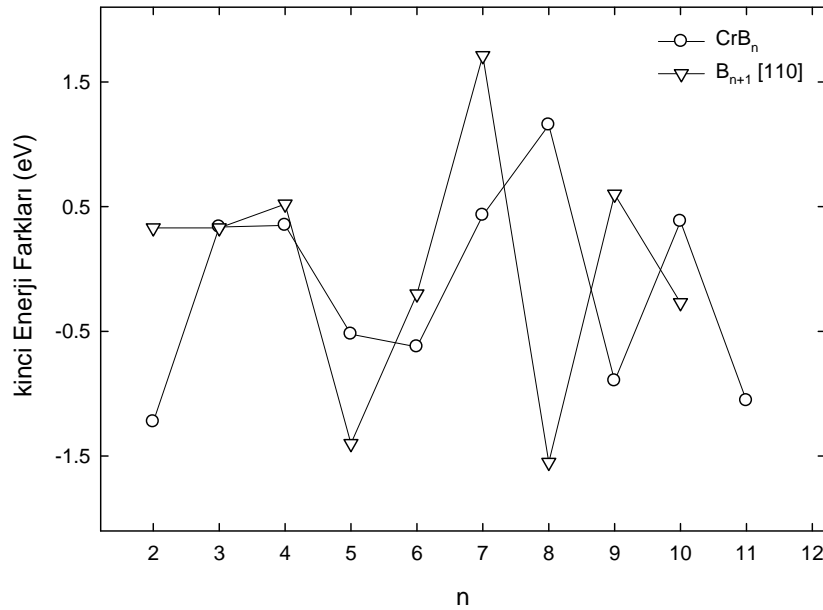
ekil 3.12’de  $CrB_n$  topak yapılarıyla  $B_n$  topak yapılarına ait ayrı ma enerjileri görülmektedir.  $CrB_n$  topak yapısından B atomu koparmanın, Cr atomu koparmaktan daha zor oldu u bu grafikte net olarak görülmektedir. Cr atomu koparmak için gerekli enerjiyi bulurken Denklem 2.28’den, B atomu koparmak için gerekli enerjiyi bulurken ise Denklem 2.29’dan faydalanıldı.  $CrB_n$  topak yapılarında olu an en kararlı izomer yapılarına bakacak olursak, Cr atomunun B atom topaklarının ço unlukla kenarına yerle mi oldu unu görebiliriz. Olu an yapılar ve ekil 3.12 neticesinde topak yapılarında kenarda bulunan farklı cins atomun koparılmasının di er atomun koparılmasına göre daha kolay oldu unu söylemek mümkündür.  $CrB_n$  topa ından B atomu koparmanın  $B_{n+1}$  topa ından B atomu koparmakla benzer davranı lar sergiledi i de görülmektedir.



ekil 3.12. Ayrı ma Enerjileri

ekil 3.12’de anlayacağımız bir diğer nokta da topak yapılarının koordinasyon sayılarıdır.  $n=1$  ve  $n=2$  durumlarına bakacak olursak; üç durumda da düzlenmektedir.  $n=2$  durumunda Cr ve B atomlarının koordinasyon sayıları iki olduğundan aralarındaki bağ yapısı daha da güçlenmiştir.  $n=3$  olduğunda CrB topağında Cr atomunun koordinasyon sayısı iki iken B atomunun koordinasyon sayısı üç olmuştur. Bu ifadeye göre CrB<sub>3</sub> topağında B atomu koparmak Cr atomu koparmaya göre daha zordur. CrB<sub>3</sub> topağında Cr atomunun koordinasyon sayısı CrB<sub>2</sub> topağındaki Cr atomunun koordinasyon sayısı ile aynı olduğundan dolayı bağ yapısının büyüdüğü de göz önüne alındığında enerjisinde artış gözlenmiştir. B<sub>n+1</sub> topaklarında da  $n=2-5$  değerlerine kadar aynı davranış gözlenmiştir. B<sub>n+1</sub>  $n=2-5$  topaklarında B atomunun koordinasyon sayısı ile CrB<sub>n</sub>  $n=2-5$  topaklarında Cr atomunun koordinasyon sayısı ikidir. Grafikteki bu eğilimlere bakıldığında benzer davranış görülmektedir. Bu ifadeler sonucunda koordinasyon sayıları ile topaklardaki ayrımların enerjileri arasında bir bağlantı olduğu anlaşılmaktadır.

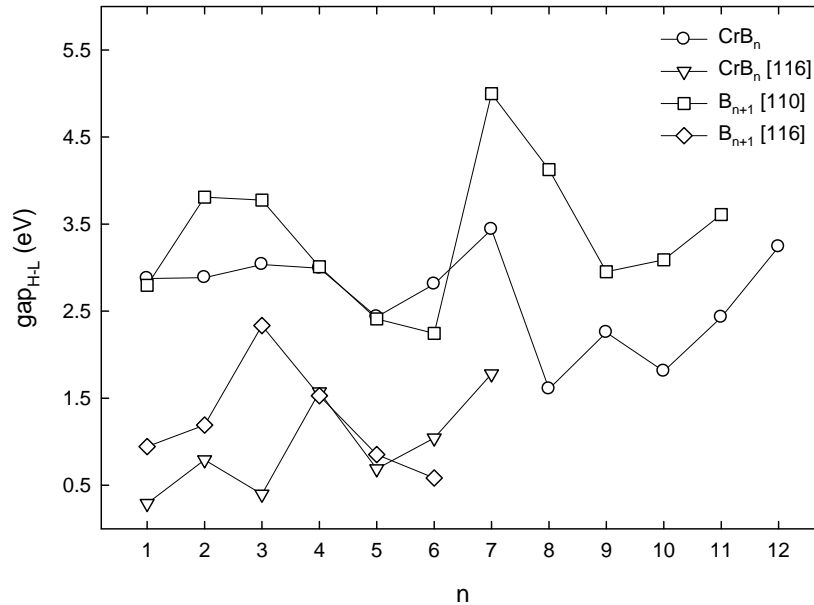
Topaklarda yapısal kararlılığın anlaşılması için ekil 3.13 ve ekil 3.14’den faydalandık. ekil 3.13’deki eğilimlerin oluşması için kullanılan denklemler, Denklem 2.32 yardımıyla elde edildi.



**ekil 3.13.** ikinci Enerji Farkları

Bu grafikte atom sayılarının e it oldu u durumda  $CrB_n$  ve  $B_{n+1}$  topakları kıyaslanarak, kararlılı ın de i imi gözlendi.  $CrB_3$  ve  $B_4$  topaklarında kararlılı ın e it oldu u gözlendi.  $B_{n+1}$  e risinde  $B_8$  topakları kararlılı ın en yüksek oldu u yani reaksiyona girme iste inin az oldu u nokta olarak,  $CrB_n$  e risinde ise  $CrB_8$  topa ının kararlılı ın en yüksek oldu u nokta olarak kaydedildi.  $B_{n+1}$  e risinde  $B_6$  ve  $B_9$  topaklarının,  $CrB_n$  e risinde de  $CrB_2$ ,  $CrB_9$  ve  $CrB_{11}$  topaklarının kararlılı ın en dü ük oldu u noktalara sahip oldukları, yani reaksiyona girme isteklerinin fazlalı ı görüldü.

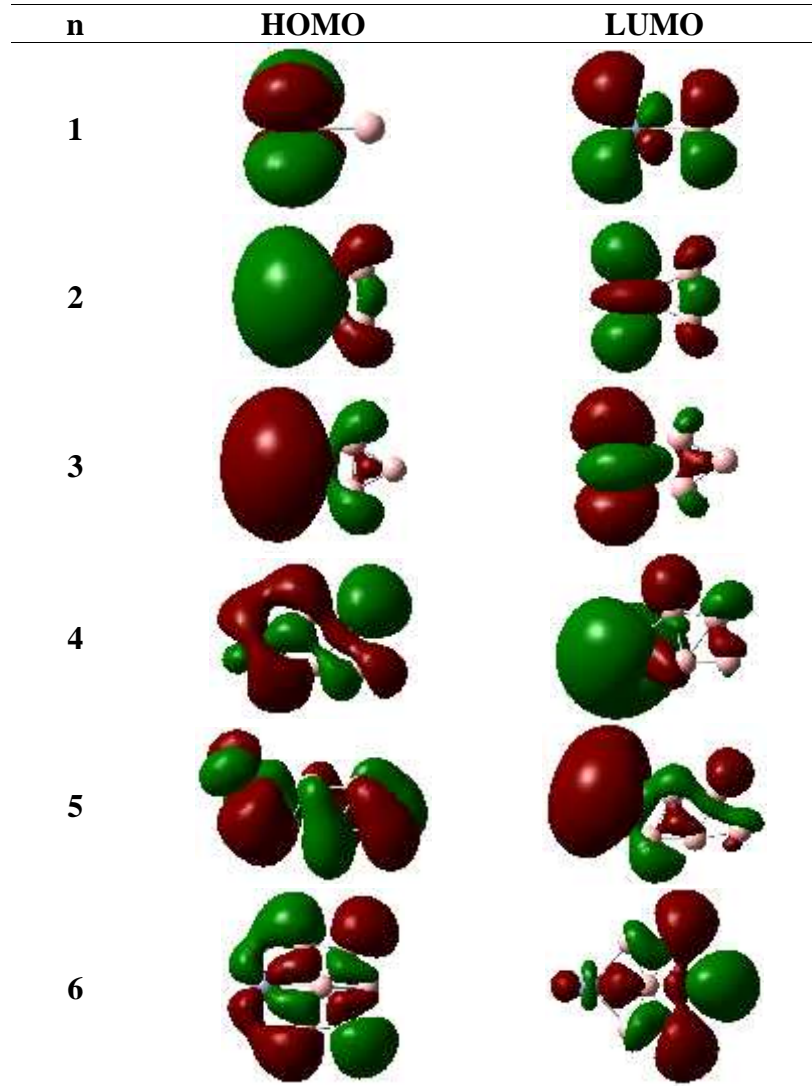
ekil 3.14'de kullanılan de erlerin elde edilmesinde Denklem 2.27'den faydalanıldı. ekil 3.14'e baktı ımızda ise bir önceki ekilde oldu u gibi kararlı ı en yüksek olan topak  $B_8$  topa ıdır.  $CrB_7$  topa ının, her iki e ride de kararlılı ının yüksek ve reaksiyona girme iste inin dü ük oldu unu söylemek mümkündür. Ayrıca  $CrB_n$  [116] çalı masıyla kıyaslandı ında da  $n=4, 5, 6, 7$  topaklarında benzer davranı lar gözükmemektedir. Genel olarak, saf  $B_n$  topaklarının  $CrB_n$  topaklarına göre daha kararlı oldu unu söylemek mümkündür.



ekil 3.14. HOMO-LUMO aralı ı

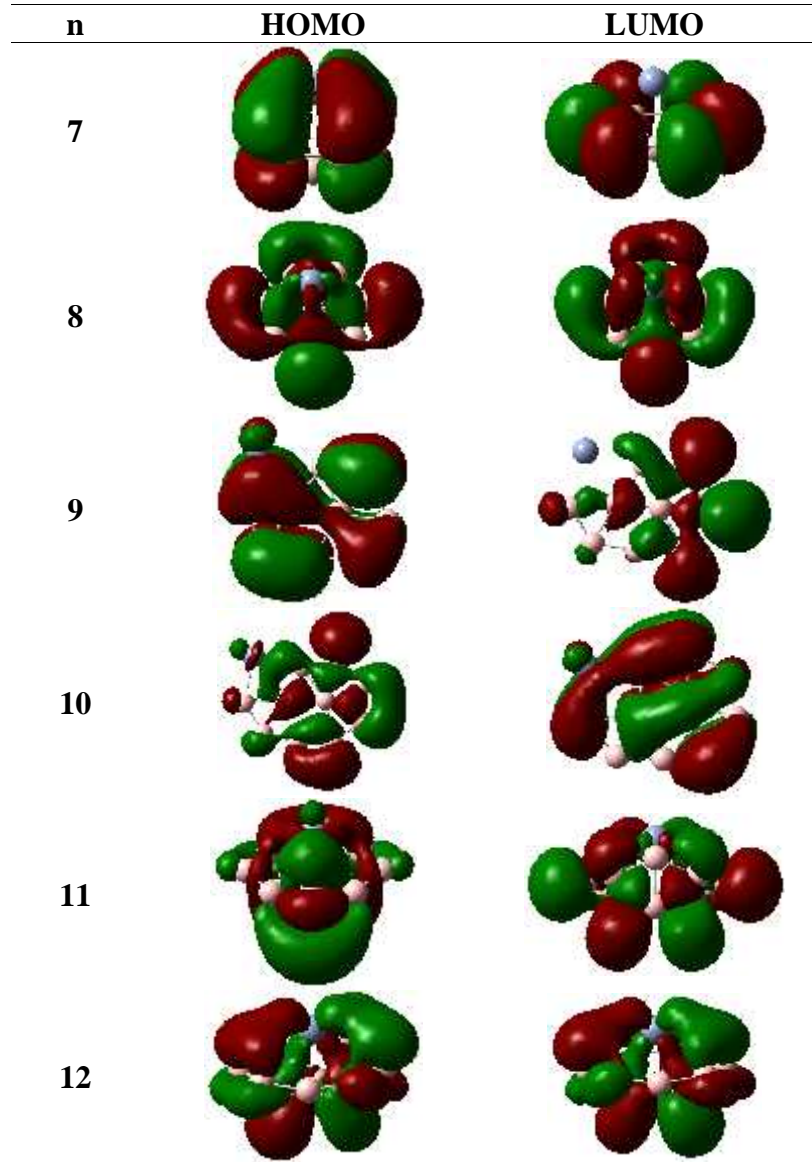
HOMO ve LUMO elektron bulutlarına ait görsel ifadelerde kırmızı (koyu renkli) olanlar pozitif (+) yükleri, ye il (açık renkli) olanlar ise negatif (-) yükleri

göstermektedir. ekil 3.15’de  $CrB_n$  ( $n=1-6$ ) topaklarına ait en kararlı izomerler için HOMO ve LUMO elektron yoğunlukları verilmiştir. HOMO bulutlarına bakıldığında küçük topaklarda  $n=1, 2$  ve  $3$  topakları için elektron yoğunlukları daha çok Cr atomu üzerinde ve  $n=4, 5$  ve  $6$  topakları için de topaklar üzerinde benzer dağınıklık görülmektedir. LUMO elektron bulutlarına bakıldığında  $n=1-5$  topaklarında elektron yoğunluklarının Cr atomları üzerinde,  $n=6$  topaklarında ise uçta yer alan B atomları üzerinde olduğu görülmektedir. Yoğunluklara bağlı olarak, elektron ilavesi durumuna bakıldığında ilk 5 topakta Cr atomuna,  $n=6$  durumunda da B atomuna bağlanmayı tercih edeceği beklenir.



**ekil 3.15.**  $CrB_n$  ( $n=1-6$ ) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

ekil 3.16'da  $CrB_n$  ( $n=7-12$ ) topaklarına ait en kararlı izomerler için HOMO ve LUMO elektron yoğunlukları verilmektedir. HOMO bulutlarına bakıldığında 3D olan  $n=7, 8, 11$  ve  $12$  topakları için elektron yoğunlukları daha çok Cr atomu üzerinde ve 2D olan  $n=9$  ve  $n=10$  topakları için de B atomları üzerinde olduğu görülmektedir. LUMO elektron bulutlarına bakıldığında  $n=8$  ve  $n=12$  topaklarında elektron yoğunluğunun Cr atomları üzerinde,  $n=7, 9, 10$  ve  $11$  topaklarında ise B atomları üzerinde olduğu görülmektedir. Yoğunluklara bağlı olarak elektron ilavesi durumunda bakıldığında  $n=8$  ve  $n=12$  topaklarında Cr atomuna,  $n=7, 9, 10$  ve  $11$  topaklarında da B atomuna bağlanmayı tercih edeceği düşünülebilir.



**ekil 3.16.**  $CrB_n$  ( $n=7-12$ ) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının elektronik özelliklerini anlamak için en kararlı izomerlerdeki Cr ve B atomlarının de erlik orbitallerin elektron konfigürasyonları incelendi. Tablo 3.12’de CrB<sub>n</sub> (n=1-8) topaklarına ait de erler verildi. Bu tabloda Cr atomunun elektronik konfigürasyonu 4s<sup>1</sup>3d<sup>5</sup> ekinde oldu undan CrB<sub>n</sub> (n=1-8) topaklarında Cr atomu s-d hibritle mesi yapmı tır diyebiliriz. B atomlarının doluluk oranlarına bakıldı ında sp<sup>2</sup> hibritle mesi yaptı ı görülmektedir.

**Tablo 3.12.** CrB<sub>n</sub> (n=1-8) topaklarındaki Cr ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

| n |      | Do al Elektron Konfigürasyonu                       | Do al Yük |
|---|------|-----------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Cr 1 | [core]4S( 1.01)3d( 4.80)4p( 0.01)5S( 0.01)          | 0.164     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.94)2p( 1.21)3S( 0.01)                   | -0.164    |
| 2 | Cr 1 | [core]4S( 0.64)3d( 4.82)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.537     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.34)2p( 1.90)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.266    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.34)2p( 1.90)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.270    |
| 3 | Cr 1 | [core]4S( 0.41)3d( 4.84)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.749     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.10)2p( 2.26)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.397    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.08)2p( 1.85)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | 0.044     |
|   | B 4  | [core]2S( 1.10)2p( 2.26)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.395    |
| 4 | Cr 1 | [core]4S( 0.41)3d( 4.89)                            | 0.711     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.99)2p( 2.40)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.430    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.10)2p( 2.04)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.169    |
|   | B 4  | [core]2S( 1.00)2p( 1.85)3S( 0.01)3d( 0.01)          | 0.134     |
|   | B 5  | [core]2S( 0.95)2p( 2.27)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.247    |
| 5 | Cr 1 | [core]4S( 0.38)3d( 4.89)                            | 0.738     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.03)2p( 1.73)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.228     |
|   | B 3  | [core]2S( 0.96)2p( 2.33)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.322    |
|   | B 4  | [core]2S( 1.08)2p( 2.02)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.122    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.99)2p( 2.09)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.098    |
|   | B 6  | [core]2S( 0.86)2p( 2.53)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.424    |
| 6 | Cr 1 | [core]4S( 0.34)3d( 4.92)4d( 0.01)                   | 0.756     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.02)2p( 2.05)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.088    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.02)2p( 2.05)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.089    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.91)2p( 2.14)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.069    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.93)2p( 1.94)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.117     |
|   | B 6  | [core]2S( 0.68)2p( 2.84)3S( 0.01)3p( 0.03)3d( 0.01) | -0.558    |
|   | B 7  | [core]2S( 0.91)2p( 2.14)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.070    |
| 7 | Cr 1 | [core]4S( 0.09)3d( 4.87)4p( 0.02)4d( 0.01)          | 1.028     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.88)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.170    |
|   | B 3  | [core]2S( 0.88)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.169    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.88)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.169    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.63)2p( 2.33)3S( 0.01)3p( 0.03)3d( 0.02) | -0.012    |
|   | B 6  | [core]2S( 0.88)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.169    |
|   | B 7  | [core]2S( 0.88)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.169    |
|   | B 8  | [core]2S( 0.88)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.170    |
| 8 | Cr 1 | [core]4S( 0.08)3d( 4.78)4p( 0.03)4d( 0.01)          | 1.111     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.87)2p( 2.26)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.156    |
|   | B 3  | [core]2S( 0.87)2p( 2.29)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.199    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.87)2p( 2.26)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.155    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.87)2p( 2.29)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.185    |
|   | B 6  | [core]2S( 0.87)2p( 2.29)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.182    |
|   | B 7  | [core]2S( 0.62)2p( 2.21)3S( 0.02)3p( 0.05)3d( 0.01) | 0.087     |
|   | B 8  | [core]2S( 0.87)2p( 2.24)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.127    |
|   | B 9  | [core]2S( 0.87)2p( 2.29)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.193    |



Ayrıca bu tabloda Cr atomlarının yükleri pozitif oldu undan B atomlarına elektron geçi i oldu unu söylemek de mümkündür. Atom sayısının artmasıyla yük geçi lerinin arttı ı da gözlenmektedir. Daha önceden de açıkladı ımız gibi atomların orbitallerini yarı dolu veya tam dolu hale geçirdiklerinde daha kararlı olduklarını burada daha açık bir ekilde görmekteyiz.

**Tablo 3.13.** CrB<sub>n</sub> (n=9-12) topaklarındaki Cr ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

| n  |      | Do al Elektron Konfigürasyonu                       | Do al Yük |
|----|------|-----------------------------------------------------|-----------|
| 9  | Cr 1 | [core]4S( 0.33)3d( 4.78)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.892     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.85)2p( 2.18)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.053    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.88)2p( 2.02)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.089     |
|    | B 4  | [core]2S( 0.86)2p( 2.01)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.111     |
|    | B 5  | [core]2S( 0.81)2p( 2.13)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.040     |
|    | B 6  | [core]2S( 0.63)2p( 2.70)3p( 0.02)                   | -0.364    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.89)2p( 2.07)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.033     |
|    | B 8  | [core]2S( 0.97)2p( 2.15)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.146    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.59)2p( 2.82)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.435    |
|    | B 10 | [core]2S( 0.86)2p( 2.28)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.167    |
| 10 | Cr 1 | [core]4S( 0.29)3d( 4.76)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.952     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.89)2p( 1.99)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.101     |
|    | B 3  | [core]2S( 0.83)2p( 2.14)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.022     |
|    | B 4  | [core]2S( 0.57)2p( 2.34)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.073     |
|    | B 5  | [core]2S( 0.79)2p( 2.62)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.442    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.64)2p( 2.67)3p( 0.02)                   | -0.335    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.86)2p( 2.19)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.071    |
|    | B 8  | [core]2S( 0.83)2p( 2.26)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.108    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.83)2p( 2.10)3p( 0.01)                   | 0.057     |
|    | B 10 | [core]2S( 0.99)2p( 2.06)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.080    |
|    | B 11 | [core]2S( 0.85)2p( 2.30)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.170    |
| 11 | Cr 1 | [core]4S( 0.15)3d( 4.95)4p( 0.09)4d( 0.04)5p( 0.01) | 0.779     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.77)2p( 2.29)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.081    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.86)2p( 2.11)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.003     |
|    | B 4  | [core]2S( 0.83)2p( 2.25)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.110    |
|    | B 5  | [core]2S( 0.63)2p( 2.44)3p( 0.02)3d( 0.02)          | -0.103    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.58)2p( 2.44)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.065    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.78)2p( 2.29)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.105    |
|    | B 8  | [core]2S( 0.83)2p( 2.25)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.109    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.86)2p( 2.11)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.003     |
|    | B 10 | [core]2S( 0.77)2p( 2.28)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.081    |
|    | B 11 | [core]2S( 0.87)2p( 2.17)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.065    |
|    | B 12 | [core]2S( 0.58)2p( 2.44)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.065    |
| 12 | Cr 1 | [core]4S( 0.14)3d( 4.91)4p( 0.09)4d( 0.05)5p( 0.01) | 0.814     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.81)2p( 2.18)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.027    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.81)2p( 2.17)3p( 0.02)3d( 0.01)          | 0.000     |
|    | B 4  | [core]2S( 0.85)2p( 2.22)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.097    |
|    | B 5  | [core]2S( 0.85)2p( 2.21)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.076    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.85)2p( 2.22)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.100    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.81)2p( 2.10)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.069     |
|    | B 8  | [core]2S( 0.85)2p( 2.22)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.101    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.85)2p( 2.21)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.076    |
|    | B 10 | [core]2S( 0.85)2p( 2.14)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.006    |
|    | B 11 | [core]2S( 0.56)2p( 2.53)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.131    |
|    | B 12 | [core]2S( 0.56)2p( 2.53)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.132    |
|    | B 13 | [core]2S( 0.56)2p( 2.53)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.136    |

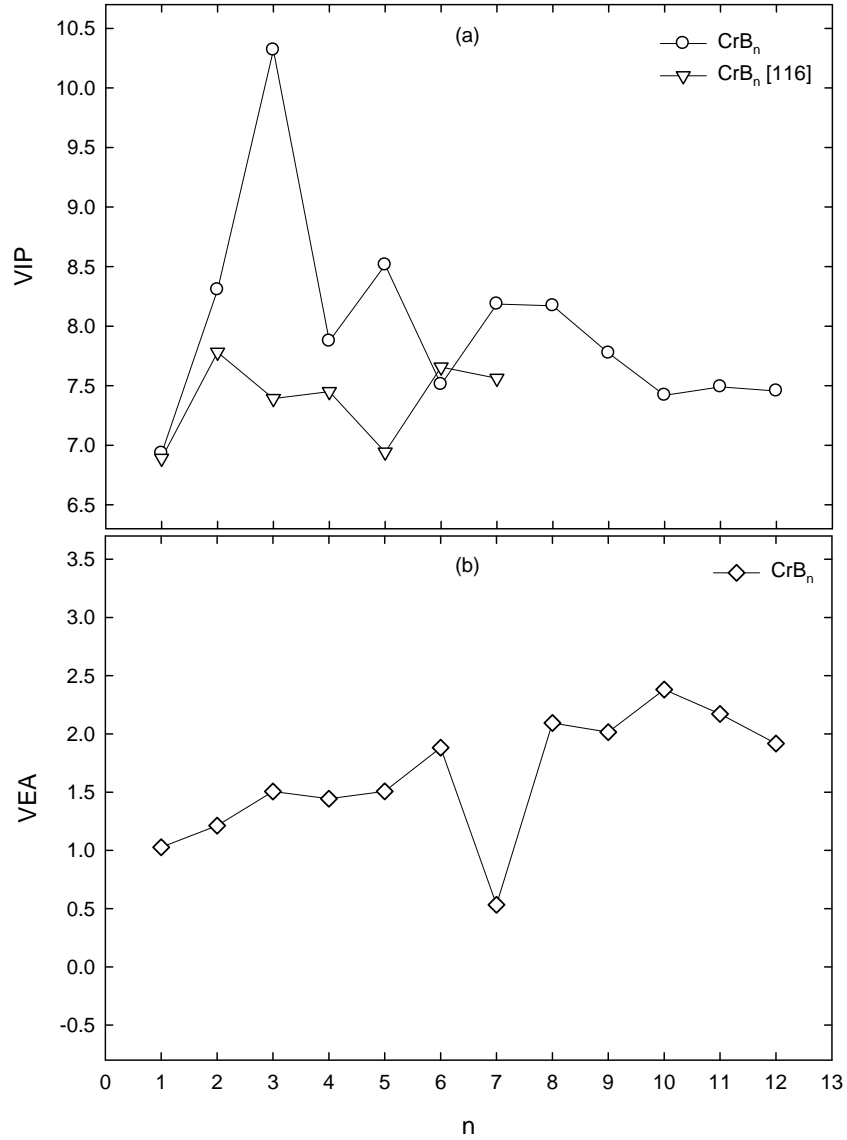
Tablo 3.13’de  $\text{CrB}_n$  ( $n=9-12$ ) topaklarına ait değerler verildi. Bu tabloda da Cr atomunun elektronik konfigürasyonunu  $4s^13d^5$  şeklinde görmekteyiz. Bu yüzden,  $\text{CrB}_n$  ( $n=9-12$ ) topaklarında Cr atomunun s-d hibritleşmesi yapılabileceğini söylemek mümkündür. B atomlarının doluluk oranlarına bakıldığında  $sp^2$  hibritleşmesi yapılabileceği görülmektedir. Bir önceki tabloda da görüldüğü gibi atomların orbitallerini yarı dolu veya tam dolu hale geçirdikleri Tablo 3.13’de de görülmektedir. Ayrıca bu tabloda Cr atomlarının yükleri pozitif olduğundan B atomlarına elektron geçişi olduğunu söylemek de mümkündür.

Tablo 3.14’de  $\text{CrB}_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için hesaplanan do rudan iyonlaşma enerjisi (VIP) ve do rudan elektron ilgisi (VEA) değerleri görülmektedir. Bu değerlerin elde edilmesinde sırasıyla Denklem 2.34 ve Denklem 2.35 kullanıldı.

**Tablo 3.14.**  $\text{CrB}_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için hesaplanan do rudan iyonlaşma enerjisi (VIP) ve do rudan elektron ilgisi (VEA) değerleri

| n | VIP    | VEA   | n  | VIP   | VEA   |
|---|--------|-------|----|-------|-------|
| 1 | 6.932  | 1.027 | 7  | 8.186 | 0.533 |
| 2 | 8.305  | 1.213 | 8  | 8.171 | 2.094 |
| 3 | 10.318 | 1.506 | 9  | 7.774 | 2.016 |
| 4 | 7.874  | 1.444 | 10 | 7.420 | 2.381 |
| 5 | 8.514  | 1.508 | 11 | 7.490 | 2.171 |
| 6 | 7.510  | 1.881 | 12 | 7.456 | 1.918 |

VIP ve VEA değerleri kararlı topaklardan bir elektron koparmak veya eklemek için gerekli olan enerjileri belirlemek için hesaplandı ve şekil 3.17’de gösterildi. VIP grafiğindeki yüksek değerler ile VEA grafiğindeki düşük değerler topaktaki kimyasal kararlılığı yüksek olan yapılarla karışık gelmektedir [158]. VIP grafiğinde en yüksek değer  $n=3$  topamında ve VEA grafiğindeki en düşük değer ise  $n=7$  topamında gözlemlendi.



**ekil 3.17.** (a) CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları için hesaplanan do rudan iyonla ma potansiyeli ve (b) do rudan elektron ilgisi de erleri

### 3.3. FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının analizi

Bu kısımda FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının farklı S de erleri ile hesaplamaları yapıldı. Bu hesaplamalar neticesinde incelenen izomere ait toplam izomer sayısı, incelenen yapı sayısı, en yüksek ve en dü ük toplam enerji de erleri farkı ( E) ile en yüksek gap<sub>H-L</sub> ve en dü ük gap<sub>H-L</sub> de erleri farkı ( gap<sub>H-L</sub>) Tablo 3.15’de verilmektedir. En kararlı izomerin bulunmasında bir önceki kısımda verilen bilgilerden faydalanıldı. Tablo 3.2’de verilen CrB<sub>n</sub> (n=1-12) de erlerine bakıldı nda Tablo 3.15’e göre izomer sayılarının fazlalı ı göze çarpmaktadır. Bunun öncelikli sebebi Fe atomunun

bünyesinde barındırdığı elektron sayısıdır. Fe atomunun elektronik konfigürasyonu  $[Ar]4s^23d^6$  şeklindedir. Bu sebepten dolayı, Fe atomu Cr atomuna göre daha az hibritleşme eğilimindedir. Hibritleşme eğilimi daha az olan Fe atomunun B atom topaklarıyla bağlanması sonucu beklenildiği gibi Cr atomuna göre daha az izomerin oluşması muhtemeldir. Tablo 3.15'te de görülecek bir diğer nokta ise,  $FeB_4$  topak yapısının içerisinde yer alan atom sayısına göre en fazla izomer sayısına ulaşılabildiği görülmektedir. Ayrıca en yüksek enerji de bu topak yapısında elde edildi.

**Tablo 3.15.**  $FeB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için değerler

| n  | izomer Sayısı | incelenen Yapı Sayısı | E (eV) | gap <sub>H-L</sub> (eV) |
|----|---------------|-----------------------|--------|-------------------------|
| 1  | 1             | 3                     | -0.845 | 1.468                   |
| 2  | 3             | 9                     | -4.292 | 1.691                   |
| 3  | 7             | 15                    | -4.470 | 2.285                   |
| 4  | 11            | 23                    | -6.653 | 2.166                   |
| 5  | 8             | 21                    | -2.975 | 1.572                   |
| 6  | 11            | 25                    | -3.804 | 2.059                   |
| 7  | 17            | 26                    | -5.273 | 1.947                   |
| 8  | 22            | 45                    | -5.433 | 2.365                   |
| 9  | 14            | 26                    | -3.560 | 1.908                   |
| 10 | 22            | 41                    | -6.559 | 2.452                   |
| 11 | 12            | 22                    | -3.967 | 2.473                   |
| 12 | 14            | 29                    | -5.484 | 2.059                   |

Atomların kararlı hale geçebilmeleri için orbitallerinin yarı dolu veya tam dolu olmaları gerektiğini daha önceden açıklamıştık. Fe atomunun kararlı hale geçebilmesi için dört tane elektrona ihtiyacı vardır. B atomunun elektronik konfigürasyonunun  $[Ar]2s^22p^1$  olduğunu düşünürsek, dört tane B atomuyla bağlandığı durum kararlı durum olacaktır. Dolayısıyla  $FeB_4$  topak yapılarında elde edilen çeyrekliklerin yapılan açıklamalardan kaynaklandığını düşünülebilir.

Tayin edilen en düşük enerjili kararlı izomerler Tablo 3.16'da görülmektedir. Genel olarak yüksek S etkisi görülürken  $FeB_7$  ve  $FeB_9$  izomerlerinde düşük S görülmektedir. Bir önceki kısımda ayrıntılı açıkladığımız R değerinden kaynaklanan NG ifadelerindeki farklılıklar bu topak yapılarında da görülmektedir. Toplam enerji değerleri beklenildiği topağın büyümesiyle azalmaya başlamıştır. En kısa bağ mesafelerinin yapının büyümesinden etkilenmediği  $r_{B-B}$  değerlerinin 1.500-1.600 Å civarında olduğu da Tablo 3.16'da görülmektedir. gap<sub>H-L</sub> değerlerine bakıldığında yüksek gap<sub>H-L</sub> değerli  $FeB_7$  topak yapısında görüldü.  $FeB_4$  ve  $FeB_{12}$  topaklarının en kararlı izomerinde negatif frekans gözlemlendi.

**Tablo 3.16.** FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının en kararlı izomer de erleri

| n  | S | NG                               | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En yakın<br>mesafe(Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>HLL</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----|---|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|    |   |                                  |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>      | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| 1  | 4 | C <sub>s</sub>                   | -35059.283               | 0.046       | -35059.237                    | -2.187                 | -1.093                      | 1.704                 |                   | -5.178       | -2.226       | 2.952                      | 744.89                                  | 744.89                                  |
| 2  | 3 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -35734.261               | 0.113       | -35734.148                    | -5.993                 | -1.998                      | 1.665                 | 1.916             | -6.239       | -3.744       | 2.495                      | 446.21                                  | 890.34                                  |
| 3  | 4 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -36410.330               | 0.245       | -36410.085                    | -10.824                | -2.706                      | 1.555                 | 1.968             | -5.751       | -3.214       | 2.536                      | 178.16                                  | 1159.16                                 |
| 4  | 3 | C <sub>s</sub>                   | -37086.613               | 0.333       | -37086.280                    | -15.914                | -3.183                      | 1.542                 | 1.898             | -6.244       | -3.259       | 2.985                      | 229.67 <sup>(1)</sup>                   | 1248.87                                 |
| 5  | 4 | C <sub>s</sub>                   | -37762.720               | 0.473       | -37762.247                    | -20.777                | -3.463                      | 1.529                 | 1.954             | -6.109       | -2.964       | 3.145                      | 87.39                                   | 1343.97                                 |
| 6  | 3 | C <sub>s</sub>                   | -38439.064               | 0.597       | -38438.467                    | -25.891                | -3.699                      | 1.571                 | 1.944             | -5.960       | -3.831       | 2.129                      | 95.44                                   | 1229.93                                 |
| 7  | 2 | C <sub>2v</sub>                  | -39115.784               | 0.760       | -39115.024                    | -31.344                | -3.918                      | 1.578                 | 2.154             | -6.846       | -3.424       | 3.422                      | 95.73                                   | 1170.40                                 |
| 8  | 3 | C <sub>s</sub>                   | -39792.490               | 0.830       | -39791.660                    | -36.875                | -4.097                      | 1.533                 | 2.022             | -5.786       | -4.310       | 1.477                      | 104.87                                  | 1400.14                                 |
| 9  | 2 | C <sub>s</sub>                   | -40468.545               | 0.961       | -40467.584                    | -41.694                | -4.169                      | 1.535                 | 2.244             | -6.802       | -4.921       | 1.881                      | 109.38                                  | 1594.66                                 |
| 10 | 5 | C <sub>s</sub> , C <sub>2</sub>  | -41144.956               | 1.088       | -41143.868                    | -46.873                | -4.261                      | 1.562                 | 2.195             | -5.550       | -3.471       | 2.079                      | 151.95                                  | 1281.95                                 |
| 11 | 4 | C <sub>s</sub>                   | -41821.325               | 1.206       | -41820.119                    | -52.019                | -4.335                      | 1.536                 | 1.893             | -5.842       | -3.303       | 2.539                      | 25.67                                   | 1475.34                                 |
| 12 | 3 | C <sub>3</sub>                   | -42497.751               | 1.304       | -42496.446                    | -57.241                | -4.403                      | 1.544                 | 2.134             | -6.895       | -3.774       | 3.121                      | 152.26 <sup>(1)</sup>                   | 1452.20                                 |

FeB<sub>n</sub> (n=1-12) izomerlerinin elde edilmesinde, tezin önceki kısmında açıklanan CrB<sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının izomerlerinden ve AlB<sub>n</sub> (n=1-14) topak yapılarının izomerlerinden yararlandı [135]. Ayrıca, literatürde yer alan FeB<sub>n</sub> (n=7) [116], FeB<sub>n</sub> (n=6) [123] ve FeB<sub>n</sub> (n=1-10) [124] çalı malarında elde edilen de erlerle de kar ıla tırmalar yapıldı. ekil 3.18'de FeB<sub>n</sub> (n=1-5) topakları için elde edilen izomerler görölmektedir.

FeB izomer yapısı 3 farklı izomer de eriyle hesaplanarak S=4 de erinde en kararlı durumu elde edildi. Literatürde yer alan FeB<sub>n</sub> (n=7) [116], FeB<sub>n</sub> (n=6) [123] ve FeB<sub>n</sub> (n=1-10) [124] çalı malarında FeB topa ı için elde edilen sonuçlara baktı ımızda izomer ve S de eri bakımından aynı de erlere ula ıldı ı göröldü.

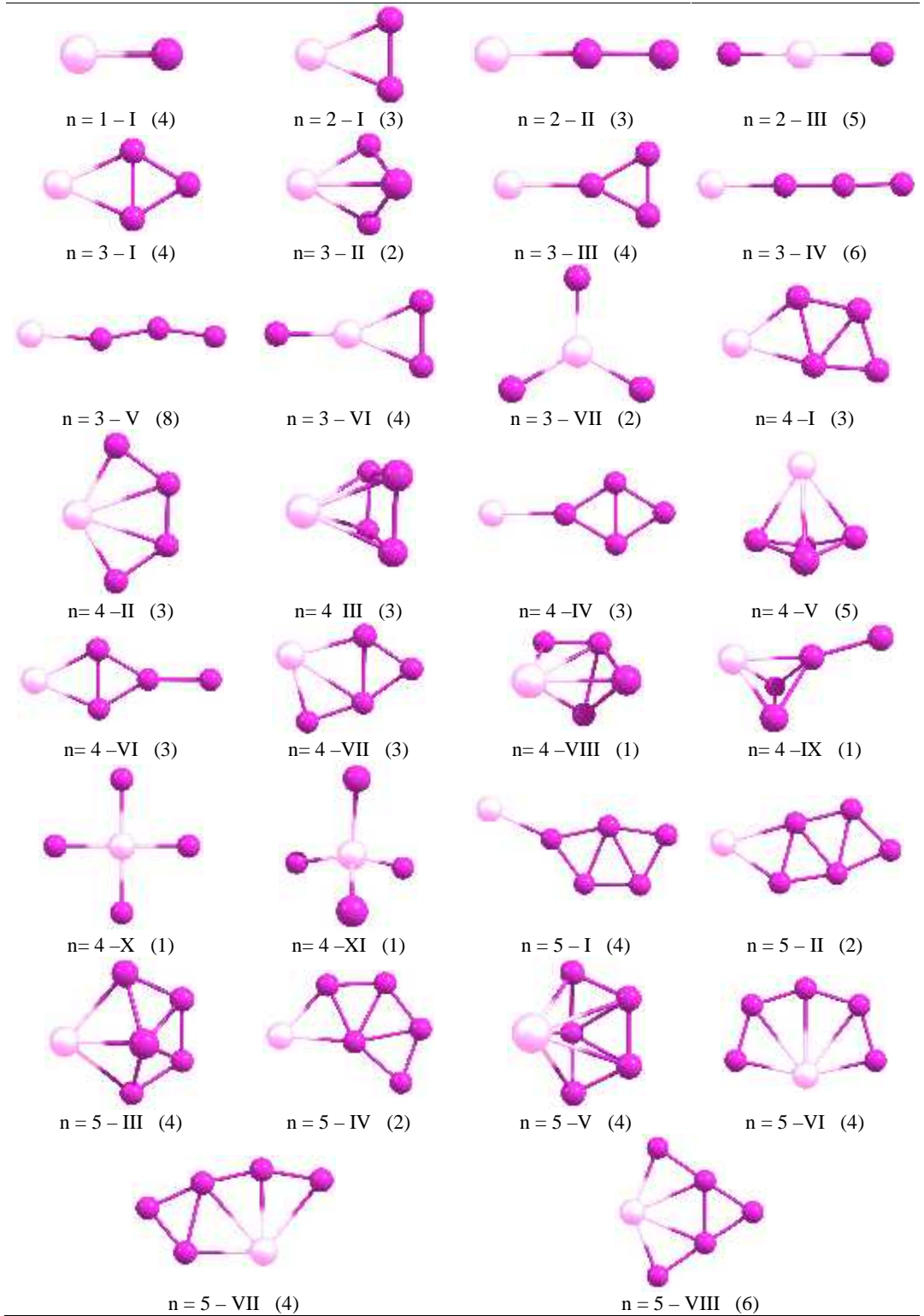
FeB<sub>2</sub> topa ının en kararlı izomeri 2D düzlemsel ikiz kenar üçgen geometride S=3 de erinde elde edildi. kinci en kararlı izomer 1D çizgisel Fe-B-B diziliminde S=3 de erinde elde edildi. S=5 de erinde de üçüncü en kararlı izomer 1D çizgisel Fe atomunun iki B atomunun ortasında yer almasıyla elde edildi. Literatürde var olan FeB<sub>n</sub> (n=7) [116], FeB<sub>n</sub> (n=6) [123] ve FeB<sub>n</sub> (n=1-10) [124] çalı malarında FeB<sub>2</sub> topa ı için elde edilen de erler bu tez çalı masıyla örtü mektedir.

FeB<sub>3</sub> topa ının en kararlı izomeri 2D düzlemsel Fe atomunun e kenar B<sub>3</sub> atom topaklarından iki B atomuyla ba ı yapması sonucu e kenar dörtgen ekinde S=4 de erinde elde edildi. kinci en kararlı izomer S=2 de erinde 3D konveks geometride Fe atomunun üç B atomuyla dı arıdan ba ılanması sonucu elde edildi. FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları içerisinde ilk 3D geometrideki izomer FeB<sub>3</sub> topaklarında göröldü. FeB<sub>n</sub> (n=7) [116] çalı masında FeB<sub>3</sub> topa ı için elde edilen en kararlı izomer ve bu

izomere ait S de eri çalı mamızı destekler niteliktedir. Zhi Yang'a ait  $FeB_n$  (n 6) [123] çalı masında görülen  $FeB_3$  topakları için en kararlı izomer 3D geometriye sahip ve S=2 de erinde elde edilmiştir. Zhi Yang'a ait bir di er çalı ma olan  $FeB_n$  (n=1-10) [124] topak çalı masında da en kararlı izomer 3D geometride S=2 de erinde bulunmu tur. Bahsi geçen izomer bu tez çalı ması kapsamında denendi ve ikinci en kararlı izomer olarak elde edildi. Dolayısıyla yapılan ara tırmalar ve hesaplama sonuçları neticesinde bulunan de erlerin do rulu u sa lamla tırıldı.  $FeB_3$  topaklarının ayrıntılı hesaplamaları sonucunda de i en izomere rastlandı. 3-II izomerinin S=4 de erinde 3-I izomerine, 3-IV izomerinin S=8 de erinde 3-V izomerine, 3-V izomerinin S=2, 4 ve 6 de erlerinde 3-IV izomerine ve 3-VII izomerinin de S=4 de erinde 3-VI izomerine döndü ü görüldü.

$FeB_4$  topak yapılarında en kararlı izomer e kenar dörtgen ekindeki  $B_4$  topaklarına Fe atomunun iki B atomuyla dı arıdan ba yapması sonucunda 2D düzlemsel yamuk geometrisine benzer ekinde, S=3 de erinde elde edildi. kinci en kararlı izomer 2D yelpazeye benzer Fe atomunun B atomlarının dı nda yer aldı ı geometride S=3 de erinde elde edildi. Üçüncü en kararlı izomer kare prizma ekinde 3D geometride yine S=3 de erinde elde edildi. Elde edilen izomere bakıldı nda S=3 de eriyile elde edilen en kararlı izomerlerin ço unlukta oldu u görülmektedir. Literatürden ula ılan  $FeB_n$  (n 7) [116] çalı masında  $FeB_4$  topakları için elde edilmi sonuçlar bu tez çalı masını destekler niteliktedir.  $FeB_n$  (n 6) [123] ve  $FeB_n$  (n=1-10) [124] çalı maları ile kar ıla tırıldı nda ise tam bir uyum görülmemektedir. S=1 ve S=5 de erlerinde 4-IV izomeri 4-I izomerine, S=5 de erinde 4-VII izomeri 4-I izomerine, 4-XI izomeri de 4-I izomerine döndü. 4-VIII izomerinin S=3 ve S=5 de erlerinde 4-I izomerine, 4-VII izomerinin S=1 de erlerinde 4-II izomerine ve 4-XI izomerinin de S=3 de erinde 4-II izomerine döndü ü görüldü. 4-V izomeri S=1 oldu unda 4-III izomerine ve 4- IX izomeri de S=3 ve S=5 de erlerinde 4-VI izomerine döndükleri görüldü.

Bir önceki bölümde açıklanan  $CrB_n$  topaklarında en kararlı izomerlerde tek ba görülmekzen,  $FeB_5$  topaklarında en kararlı izomer Fe atomunun  $B_5$  atom topaklarında yer alan tek B atomuyla ba yapması sonucu S=4 de erinde 2D düzlemsel geometride elde edildi.



**ekil 3.18.**  $\text{FeB}_n$  ( $n=1-5$ ) izomer resimleri

Literatürde var olan  $\text{FeB}_n$  ( $n = 7$ ) [116],  $\text{FeB}_n$  ( $n = 6$ ) [123] ve  $\text{FeB}_n$  ( $n=1-10$ ) [124] çalışılmalarda elde edilen  $\text{FeB}_5$  topakları için en kararlı düşük enerjili izomere bakıldığında ve bu çalışmada denendiğinde ekil 3.18’de görülen 5-I

izomerinin elde edilmiş geometrilerden daha düşük enerjili ve bahsi geçen çalımlarda ulaşılmadığı görüldü.  $FeB_n$  ( $n = 7$ ) [116] çalımasında elde edilen izomer bu tez çalımasında ikinci en kararlı izomer olarak,  $FeB_n$  ( $n = 6$ ) [123] ve  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) [124] çalımlarında elde edilen izomer ise beşinci en kararlı izomer olarak rapor edildi. Bununla birlikte  $FeB_n$  ( $n = 6$ ) [123] ve  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) [124] çalımlarındaki en kararlı izomer  $S=2$  de erinde elde edilirken bu tez çalımasında aynı yapıya sahip izomerin  $S=4$  de erinde daha düşük enerjili olduğu görüldü. İkinci en kararlı izomer Fe atomunun dışarıdan  $B_5$  atom topaklarındaki iki B atomuyla bağlanması sonucunda  $S=2$  de erinde 2D formunda elde edildi. Üçüncü en kararlı izomer kaseye benzer konveks 3D geometride Fe atomunun dışarıdan üç B atomuyla bağlanması sonucunda  $S=4$  de erinde elde edildi. Farklı S de erleri ile hesaplamalar sonucunda ise, 5-V izomerinin  $S=6$  de erinde 5-III izomerine döndüğü görüldü.

$FeB$  topakları için en düşük enerjili kararlı yapı  $S=4$  de erinde elde edildi.  $C_s$  simetrisi görülen bu yapıda, yapıdaki atom sayılarının azlığından dolayı ZPE enerjisinin de çok düşük çıktığı Tablo 3.17’de verilen de erlerde görülmektedir. Bu yüzden ZPE de erlerinin sıralamada olumsuzluk bu topak yapısında görülmedi. Yüksek S de erinde yüksek  $r_{Fe-B}$  de eri gözlemlendi.

$FeB_2$  topak yapılarında en kararlı izomer bulunurken farklı S de erleriyle hesaplamalar yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda en kararlı izomer  $S=3$  de erinde görüldü. İzomerlerin genelinde  $C_s$  simetrisi görülürken önceki bölümlerde bahsedilen R de erinin ayrıntılı incelenmesinden dolayı en kararlı izomerde  $C_s$  ve  $C_{2v}$  simetrisi görüldü.  $FeB$  topak yapılarında da olduğu gibi burada da ZPE de erlerinin sıralamayı farklılaştırmadığı görüldü. Yüksek S de erinde yüksek  $r_{Fe-B}$  de eri de gözlemlendi.

$FeB_3$  topak yapılarında en kararlı izomer  $S=4$  de erinde ve bu izomere ait farklı S de erleriyle yapılan bütün hesaplamalarda  $C_s$  ve  $C_{2v}$  simetrisi görüldü.  $FeB_3$  topaklarının diğer izomerlerinde ise  $C_s$  simetrisi görüldü. Tablo 3.17’de yer alan ZPE de erlerine bakıldığında sıralamada ufak bir değişiklik olduğu görülmektedir. Bu sebeple yapının büyümesi sonucu ZPE de erinin öneminin de arttığı söylenebilir. Yüksek S de erinde yüksek  $r_{Fe-B}$  de eri de gözlemlendi. Kararlı izomerlerde  $gap_{H-L}$  de erinin yüksek olduğu da gözlemlendi.



Atom sayısına göre olu an en fazla izomer sayısı Tablo 3.17’de verilen de erlere göre FeB<sub>4</sub> topaklarında görüldü. En kararlı izomer S=3 de erinde C<sub>s</sub> simetrisi ile elde edildi. En kararlı izomer negatif frekansta elde edildi. Bir önceki bölümde yer alan CrB<sub>2</sub> topaklarında da bu durumla kar ılılıp, gerekli açıklamalar yapılmı tı. zomerlerin geneline bakıldı nda elde edilen izomerlerin en dü ük enerjili olanlarının S=3 de erinde elde edildi i görülmektedir.

**Tablo 3.17.** FeB<sub>n</sub> (n=1-5) topakları için hesaplanan nicelikler

| n                  | Iso               | S                                 | NG                               | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                    |                   |                                   |                                  |                          |             |                               |                        |                             | Γ <sub>B-B</sub>       | Γ <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| 1                  | I                 | 4                                 | C <sub>s</sub>                   | -35059.283               | 0.046       | -35059.237                    | -2.187                 | -1.093                      |                        | 1.704             | -5.178       | -2.226       | 2.952                      | 744.89                                  | 744.89                                  |
|                    | I <sup>i</sup>    | 2                                 | C <sub>s</sub>                   | -35058.860               | 0.038       | -35058.822                    | -1.772                 | -0.886                      |                        | 1.739             | -6.227       | -2.989       | 3.239                      | 612.72                                  | 612.72                                  |
|                    | I <sup>ii</sup>   | 6                                 | C <sub>s</sub>                   | -35058.429               | 0.037       | -35058.392                    | -1.342                 | -0.671                      |                        | 1.888             | -4.270       | -2.499       | 1.771                      | 592.85                                  | 592.85                                  |
| 2                  | I                 | 3                                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -35734.261               | 0.113       | -35734.148                    | -5.993                 | -1.998                      | 1.665                  | 1.916             | -6.239       | -3.744       | 2.495                      | 446.21                                  | 890.34                                  |
|                    | I <sup>i</sup>    | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -35734.184               | 0.130       | -35734.054                    | -5.899                 | -1.966                      | 1.565                  | 1.944             | -5.659       | -3.428       | 2.232                      | 497.71                                  | 1068.73                                 |
|                    | I <sup>ii</sup>   | 1                                 | C <sub>s</sub>                   | -35733.435               | 0.129       | -35733.306                    | -5.151                 | -1.717                      | 1.934                  | 1.662             | -6.167       | -3.510       | 2.657                      | 347.79                                  | 913.25                                  |
|                    | II                | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -35733.336               | 0.101       | -35733.235                    | -5.080                 | -1.693                      | 1.569                  | 1.942             | -6.043       | -3.099       | 2.944                      | 154.33                                  | 1083.93                                 |
|                    | II <sup>i</sup>   | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -35732.899               | 0.082       | -35732.817                    | -4.662                 | -1.554                      | 1.687                  | 1.995             | -5.147       | -3.638       | 1.509                      | 391.32 <sup>(1)</sup>                   | 932.60                                  |
|                    | III               | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -35731.843               | 0.056       | -35731.787                    | -3.632                 | -1.211                      |                        | 1.804             | -4.979       | -3.499       | 1.480                      | 83.51                                   | 415.08                                  |
|                    | III <sup>i</sup>  | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -35731.350               | 0.070       | -35731.280                    | -3.125                 | -1.042                      |                        | 1.765             | -5.120       | -3.562       | 1.558                      | 505.48 <sup>(1)</sup>                   | 625.68                                  |
|                    | III <sup>ii</sup> | 7                                 | C <sub>s</sub>                   | -35730.728               | 0.065       | -35730.663                    | -2.508                 | -0.836                      |                        | 1.935             | -5.333       | -3.994       | 1.339                      | 110.52                                  | 538.75                                  |
| III <sup>iii</sup> | 1                 | C <sub>s</sub>                    | -35729.940                       | 0.084                    | -35729.856  | -1.701                        | -0.567                 |                             | 1.749                  | -4.867            | -3.615       | 1.253        | 635.82 <sup>(1)</sup>      | 695.02                                  |                                         |
| 3                  | I                 | 4                                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -36410.330               | 0.245       | -36410.085                    | -10.824                | -2.706                      | 1.555                  | 1.968             | -5.751       | -3.214       | 2.536                      | 178.16                                  | 1159.16                                 |
|                    | II                | 2                                 | C <sub>s</sub>                   | -36409.975               | 0.213       | -36409.762                    | -10.501                | -2.625                      | 1.569                  | 1.935             | -6.732       | -3.559       | 3.173                      | 235.81                                  | 1062.57                                 |
|                    | I <sup>i</sup>    | 2                                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -36409.994               | 0.241       | -36409.753                    | -10.492                | -2.623                      | 1.569                  | 1.928             | -5.884       | -3.662       | 2.222                      | 153.81                                  | 1126.89                                 |
|                    | III               | 4                                 | C <sub>s</sub>                   | -36409.861               | 0.217       | -36409.644                    | -10.383                | -2.596                      | 1.511                  | 2.033             | -6.403       | -3.669       | 2.734                      | 5.15                                    | 1255.86                                 |
|                    | II <sup>i</sup>   | 6                                 | C <sub>s</sub>                   | -36409.656               | 0.213       | -36409.443                    | -10.182                | -2.546                      | 1.538                  | 2.004             | -6.024       | -2.905       | 3.119                      | 110.20                                  | 1262.61                                 |
|                    | III <sup>i</sup>  | 6                                 | C <sub>s</sub>                   | -36409.609               | 0.206       | -36409.403                    | -10.142                | -2.535                      | 1.526                  | 2.060             | -5.402       | -3.042       | 2.360                      | 70.79                                   | 1189.82                                 |
|                    | I <sup>ii</sup>   | 6                                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -36409.348               | 0.220       | -36409.128                    | -9.867                 | -2.467                      | 1.555                  | 2.073             | -4.788       | -3.900       | 0.888                      | 291.44 <sup>(1)</sup>                   | 1158.97                                 |
|                    | IV                | 6                                 | C <sub>s</sub>                   | -36409.001               | 0.223       | -36408.778                    | -9.517                 | -2.379                      | 1.522                  | 1.902             | -5.304       | -2.675       | 2.629                      | 107.79                                  | 1497.52                                 |
|                    | IV <sup>i</sup>   | 2                                 | C <sub>s</sub>                   | -36408.923               | 0.220       | -36408.703                    | -9.442                 | -2.361                      | 1.522                  | 1.901             | -5.003       | -3.376       | 1.627                      | 114.25                                  | 1479.46                                 |
|                    | IV <sup>ii</sup>  | 4                                 | C <sub>s</sub>                   | -36408.847               | 0.216       | -36408.631                    | -9.370                 | -2.342                      | 1.526                  | 1.892             | -5.118       | -2.887       | 2.232                      | 103.26                                  | 1494.54                                 |
|                    | V                 | 8                                 | C <sub>s</sub>                   | -36408.080               | 0.177       | -36407.903                    | -8.642                 | -2.160                      | 1.550                  | 1.918             | -4.154       | -2.614       | 1.540                      | 108.29 <sup>(1)</sup>                   | 1315.88                                 |
|                    | III <sup>ii</sup> | 2                                 | C <sub>s</sub>                   | -36407.636               | 0.227       | -36407.409                    | -8.148                 | -2.037                      | 1.503                  | 2.032             | -6.221       | -3.746       | 2.475                      | 147.65 <sup>(1)</sup>                   | 1277.43                                 |
|                    | VI                | 4                                 | C <sub>s</sub>                   | -36407.022               | 0.155       | -36406.867                    | -7.606                 | -1.902                      | 1.617                  | 1.765             | -6.318       | -3.961       | 2.357                      | 56.70                                   | 949.21                                  |
| VI <sup>i</sup>    | 6                 | C <sub>s</sub>                    | -36406.563                       | 0.180                    | -36406.383  | -7.123                        | -1.781                 | 1.573                       | 1.982                  | -6.037            | -3.643       | 2.394        | 108.27                     | 1000.42                                 |                                         |
| VII                | 2                 | C <sub>s</sub>                    | -36405.753                       | 0.138                    | -36405.615  | -6.355                        | -1.589                 |                             | 1.725                  | -5.778            | -3.589       | 2.189        | 712.66 <sup>(3)</sup>      | 756.35                                  |                                         |
| 4                  | I                 | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -37086.613               | 0.333       | -37086.280                    | -15.914                | -3.183                      | 1.542                  | 1.898             | -6.244       | -3.259       | 2.985                      | 229.67 <sup>(1)</sup>                   | 1248.87                                 |
|                    | I <sup>i</sup>    | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -37086.418               | 0.352       | -37086.066                    | -15.700                | -3.140                      | 1.546                  | 1.972             | -5.309       | -3.494       | 1.815                      | 159.21                                  | 1134.96                                 |
|                    | II                | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.964               | 0.345       | -37085.619                    | -15.253                | -3.051                      | 1.544                  | 1.904             | -6.241       | -4.395       | 1.846                      | 283.60                                  | 1407.53                                 |
|                    | III               | 3                                 | C <sub>4</sub>                   | -37085.884               | 0.329       | -37085.555                    | -15.189                | -3.038                      | 1.588                  | 2.044             | -5.863       | -2.916       | 2.947                      | 238.10                                  | 988.33                                  |
|                    | IV                | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.880               | 0.340       | -37085.540                    | -15.174                | -3.035                      | 1.548                  | 1.969             | -6.270       | -3.991       | 2.279                      | 128.18 <sup>(1)</sup>                   | 1187.09                                 |
|                    | II <sup>i</sup>   | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.848               | 0.325       | -37085.523                    | -15.157                | -3.031                      | 1.518                  | 1.936             | -6.262       | -2.725       | 3.538                      | 77.76                                   | 1441.04                                 |
|                    | V                 | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.756               | 0.340       | -37085.416                    | -15.052                | -3.010                      | 1.576                  | 2.077             | -5.380       | -3.141       | 2.239                      | 180.08 <sup>(1)</sup>                   | 1107.53                                 |
|                    | III <sup>i</sup>  | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.498               | 0.286       | -37085.212                    | -14.846                | -2.969                      | 1.588                  | 1.967             | -4.925       | -3.103       | 1.822                      | 137.60 <sup>(1)</sup>                   | 1023.29                                 |
|                    | VI                | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.273               | 0.309       | -37084.964                    | -14.598                | -2.920                      | 1.589                  | 1.887             | -5.520       | -3.278       | 2.242                      | 97.54                                   | 1225.74                                 |
|                    | VII               | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.055               | 0.340       | -37084.715                    | -14.349                | -2.870                      | 1.523                  | 1.804             | -6.393       | -3.455       | 2.937                      | 124.65                                  | 1190.80                                 |
|                    | I <sup>ii</sup>   | 1                                 | C <sub>s</sub>                   | -37085.044               | 0.375       | -37084.669                    | -14.303                | -2.861                      | 1.516                  | 1.863             | -5.683       | -3.638       | 2.045                      | 214.48                                  | 1325.52                                 |
|                    | VI <sup>i</sup>   | 5                                 | C <sub>s</sub>                   | -37084.946               | 0.296       | -37084.650                    | -14.284                | -2.857                      | 1.561                  | 1.909             | -4.852       | -3.065       | 1.787                      | 85.42                                   | 1271.47                                 |
|                    | VI <sup>ii</sup>  | 7                                 | C <sub>s</sub>                   | -37084.899               | 0.312       | -37084.587                    | -14.221                | -2.844                      | 1.556                  | 2.008             | -5.601       | -3.068       | 2.533                      | 201.08                                  | 1156.96                                 |
|                    | V <sup>i</sup>    | 7                                 | C <sub>s</sub>                   | -37084.689               | 0.244       | -37084.445                    | -14.080                | -2.816                      | 1.635                  | 2.074             | -5.171       | -3.348       | 1.823                      | 368.68 <sup>(3)</sup>                   | 1032.36                                 |
|                    | V <sup>ii</sup>   | 3                                 | C <sub>s</sub>                   | -37084.784               | 0.366       | -37084.418                    | -14.053                | -2.811                      | 1.570                  | 2.213             | -6.194       | -3.005       | 3.189                      | 125.21                                  | 1107.85                                 |
|                    | II <sup>ii</sup>  | 1                                 | C <sub>s</sub>                   | -37084.672               | 0.370       | -37084.302                    | -13.936                | -2.787                      | 1.537                  | 1.819             | -6.492       | -3.946       | 2.545                      | 263.64                                  | 1418.35                                 |
|                    | VIII              | 1                                 | C <sub>s</sub>                   | -37084.541               | 0.356       | -37084.185                    | -13.819                | -2.764                      | 1.547                  | 1.738             | -6.170       | -3.680       | 2.491                      | 166.94                                  | 1210.75                                 |
| III <sup>iii</sup> | 1                 | C <sub>s</sub>                    | -37084.334                       | 0.333                    | -37084.001  | -13.635                       | -2.727                 | 1.611                       | 1.959                  | -5.427            | -2.962       | 2.465        | 159.41                     | 983.60                                  |                                         |
| IX                 | 1                 | C <sub>s</sub>                    | -37083.585                       | 0.294                    | -37083.291  | -12.925                       | -2.585                 | 1.690                       | 1.722                  | -5.895            | -3.474       | 2.421        | 77.61                      | 1149.00                                 |                                         |
| VI <sup>iii</sup>  | 1                 | C <sub>s</sub>                    | -37083.565                       | 0.315                    | -37083.250  | -12.884                       | -2.577                 | 1.595                       | 1.820                  | -5.336            | -3.858       | 1.478        | 79.74                      | 1245.34                                 |                                         |
| X                  | 1                 | C <sub>4v</sub> , D <sub>4h</sub> | -37080.164                       | 0.196                    | -37079.968  | -9.603                        | -1.921                 |                             | 1.738                  | -6.138            | -3.896       | 2.242        | 173.64 <sup>(4)</sup>      | 768.17                                  |                                         |
| XI                 | 1                 | T <sub>d</sub> , C <sub>2v</sub>  | -37079.988                       | 0.168                    | -37079.821  | -9.456                        | -1.891                 |                             | 1.780                  | -5.529            | -4.157       | 1.372        | 60.54 <sup>(3)</sup>       | 687.05                                  |                                         |
| X <sup>i</sup>     | 3                 | C <sub>4v</sub> , D <sub>4h</sub> | -37079.784                       | 0.157                    | -37079.627  | -9.262                        | -1.852                 |                             | 1.804                  | -5.714            | -4.019       | 1.695        | 596.75 <sup>(5)</sup>      | 701.48                                  |                                         |

Tablo 3.17. (devamı)

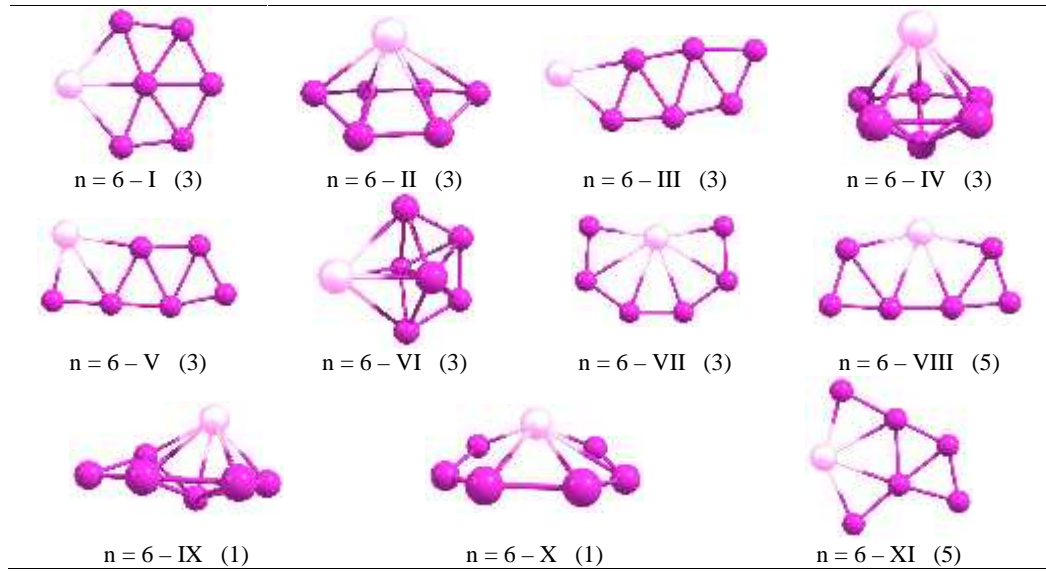
| n | Iso                | S | NG              | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|--------------------|---|-----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|   |                    |   |                 |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|   | I                  | 4 | C <sub>s</sub>  | -37762.720               | 0.473       | -37762.247                    | -20.777                | -3.463                      | 1.529                  | 1.954             | -6.109       | -2.964       | 3.145                      | 87.39                                   | 1343.97                                 |
|   | II                 | 2 | C <sub>s</sub>  | -37762.636               | 0.466       | -37762.170                    | -20.700                | -3.450                      | 1.530                  | 1.844             | -6.510       | -3.465       | 3.044                      | 140.97                                  | 1267.49                                 |
|   | II <sup>i</sup>    | 4 | C <sub>s</sub>  | -37762.619               | 0.473       | -37762.145                    | -20.676                | -3.446                      | 1.539                  | 1.892             | -5.753       | -3.078       | 2.675                      | 132.04                                  | 1223.70                                 |
|   | III                | 4 | C <sub>s</sub>  | -37762.619               | 0.492       | -37762.127                    | -20.657                | -3.443                      | 1.571                  | 1.950             | -6.058       | -3.281       | 2.776                      | 181.42                                  | 1196.76                                 |
|   | IV                 | 2 | C <sub>s</sub>  | -37762.317               | 0.444       | -37761.872                    | -20.403                | -3.400                      | 1.544                  | 1.868             | -6.618       | -3.527       | 3.091                      | 17.39                                   | 1275.48                                 |
|   | II <sup>ii</sup>   | 6 | C <sub>s</sub>  | -37762.181               | 0.446       | -37761.735                    | -20.265                | -3.377                      | 1.556                  | 1.946             | -4.961       | -3.314       | 1.647                      | 95.17                                   | 1193.33                                 |
|   | V                  | 4 | C <sub>s</sub>  | -37762.185               | 0.462       | -37761.723                    | -20.253                | -3.376                      | 1.560                  | 2.102             | -5.635       | -3.340       | 2.295                      | 149.95                                  | 1187.23                                 |
|   | V <sup>i</sup>     | 2 | C <sub>s</sub>  | -37762.143               | 0.463       | -37761.680                    | -20.211                | -3.368                      | 1.547                  | 1.988             | -6.464       | -3.770       | 2.693                      | 140.08                                  | 1240.37                                 |
|   | III <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>s</sub>  | -37762.126               | 0.474       | -37761.652                    | -20.182                | -3.364                      | 1.558                  | 1.940             | -6.450       | -4.018       | 2.432                      | 67.26                                   | 1200.62                                 |
|   | IV <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -37762.057               | 0.454       | -37761.602                    | -20.132                | -3.355                      | 1.544                  | 2.011             | -4.953       | -3.379       | 1.573                      | 136.10                                  | 1217.84                                 |
| 5 | III <sup>ii</sup>  | 6 | C <sub>s</sub>  | -37761.917               | 0.476       | -37761.441                    | -19.971                | -3.329                      | 1.574                  | 2.097             | -5.133       | -2.798       | 2.335                      | 186.69                                  | 1172.03                                 |
|   | I <sup>i</sup>     | 6 | C <sub>s</sub>  | -37761.870               | 0.449       | -37761.421                    | -19.951                | -3.325                      | 1.554                  | 2.156             | -4.984       | -3.405       | 1.579                      | 3.26                                    | 1315.27                                 |
|   | I <sup>ii</sup>    | 2 | C <sub>2v</sub> | -37761.512               | 0.471       | -37761.041                    | -19.571                | -3.262                      | 1.528                  | 1.936             | -6.271       | -3.221       | 3.050                      | 88.05                                   | 1345.30                                 |
|   | VI                 | 4 | C <sub>s</sub>  | -37761.431               | 0.448       | -37760.983                    | -19.513                | -3.252                      | 1.533                  | 1.941             | -6.533       | -3.844       | 2.689                      | 156.34                                  | 1520.63                                 |
|   | VII                | 4 | C <sub>s</sub>  | -37761.401               | 0.435       | -37760.965                    | -19.495                | -3.249                      | 1.545                  | 1.970             | -6.322       | -3.944       | 2.377                      | 147.51                                  | 1390.86                                 |
|   | VII <sup>i</sup>   | 6 | C <sub>s</sub>  | -37761.101               | 0.423       | -37760.678                    | -19.208                | -3.201                      | 1.549                  | 1.973             | -6.138       | -4.100       | 2.038                      | 132.69                                  | 1380.61                                 |
|   | VII <sup>ii</sup>  | 2 | C <sub>s</sub>  | -37761.007               | 0.428       | -37760.579                    | -19.109                | -3.185                      | 1.526                  | 1.999             | -6.486       | -4.502       | 1.985                      | 83.25                                   | 1361.92                                 |
|   | VI <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub>  | -37760.676               | 0.418       | -37760.258                    | -18.788                | -3.131                      | 1.544                  | 2.148             | -5.874       | -4.064       | 1.810                      | 112.74                                  | 1463.17                                 |
|   | VIII               | 6 | C <sub>s</sub>  | -37760.621               | 0.404       | -37760.216                    | -18.746                | -3.124                      | 1.588                  | 1.923             | -6.365       | -3.274       | 3.090                      | 171.22                                  | 1238.73                                 |
|   | VIII <sup>i</sup>  | 4 | C <sub>s</sub>  | -37760.454               | 0.397       | -37760.058                    | -18.588                | -3.098                      | 1.585                  | 1.909             | -6.391       | -3.681       | 2.710                      | 127.34                                  | 1215.24                                 |
|   | VIII <sup>ii</sup> | 8 | C <sub>s</sub>  | -37759.670               | 0.398       | -37759.272                    | -17.802                | -2.967                      | 1.570                  | 2.067             | -5.675       | -3.349       | 2.326                      | 145.84                                  | 1226.63                                 |

Genel olarak C<sub>s</sub> simetrisi görülürken C<sub>4</sub>, C<sub>4v</sub>, D<sub>4h</sub>, T<sub>d</sub> ve C<sub>2v</sub> simetri elemanları da görüldü. ZPE de erinin öneminin burada da ortaya çıktı ı Tablo 3.17'den anla ılmaktadır. Yüksek S de erinde yüksek r<sub>Fe-B</sub> de eri FeB<sub>4</sub> topaklarında da görüldü. Ayrıca izomerlerin en kararlı olanların genelinde gap<sub>H-L</sub> de erinin yüksek oldu u da gözlemlendi.

FeB<sub>5</sub> topak yapılarında en kararlı izomer S=4 de erinde C<sub>s</sub> simetrisiyle elde edildi. zomerlerin geneline bakıldı ında elde edilen izomerlerin en dü ük enerjili olanları S=4 de erinde elde edildi i Tablo 3.17'de verilen de erlerde görüldü. zomerlerin genelinde C<sub>s</sub> simetrisi görülürken, C<sub>2v</sub> simetrisi de görüldü. ZPE de erlerinin sıralamada olu turdu u farklılık bu topak yapılarında da görüldü. S de erlerinin artmasıyla en yakın ba mesafelerinin de artı gösterdi i de elde edilen de erlerde görülmektedir. Elde edilen izomerlerin en kararlı olanlarının, yüksek gap<sub>H-L</sub> de erine sahip oldu u gözlemlendi.

Yapılan hesaplamalar sonucunda FeB<sub>6</sub> için elde edilen izomerler ekil 3.19'da görülmektedir. En kararlı izomer S=3 de erinde Fe atomunun dı arıdan ba landı ı 2D düzlemsel altıgen ekindeki izomerdir. kici en kararlı izomer 3D geometride S=3 de erinde elde edildi. Elde edilen üçüncü en kararlı izomer de 2D düzlemsel geometride yine S=3 de erinde elde edildi. zomerlerde en kararlı olanların ço unlu una bakıldı ında S=3 de erinde elde edildi i gözlemlendi. zomerlerin

olu umunda Fe atomunun dı arıdan ba landı ı durumların daha kararlı oldu u görülmektedir. Literatürde ula ılabilen  $FeB_n$  ( $n = 7$ ) [116],  $FeB_n$  ( $n = 6$ ) [123] ve  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) [124] çalı malarda  $FeB_6$  topakları için elde edilen en kararlı izomer 2D geometriye sahip bu tez çalı masında elde edilen izomerle aynı geometriye sahiptir.  $FeB_n$  ( $n = 7$ ) [116] çalı masındaki geometri  $S=3$  de erinde elde edilmi ve burada ula ılan sonucu desteklemektedir.



**ekil 3.19.**  $FeB_6$  izomer resimleri

Fakat  $FeB_n$  ( $n = 6$ ) [123] ve  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) [124] çalı malarına bakıldı ında  $S=1$  de erinde elde edilmi tir. Bahsi geçen izomer bu tez çalı masında  $S=1, 3$  ve  $5$  de erlerinde denenerek  $S=3$  de erinde en dü ük enerjili oldu u görüldü. Dolayısıyla bu çalı mada elde edilen de erin güvenilirli i de artmaktadır. Farklı  $S$  de erleriyle yapılan hesaplamalar sonucunda izomerler arası geçi te görüldü.  $S=1$  de erinde 6-VII izomerinin 6-X izomerine, 6-XI izomerinin de 6-IX izomerine döndü ü görüldü.  $S=3$  de erinde 6-X izomerinin 6-VII izomerine, 6-XI izomerinin 6-I izomerine, 6-VIII izomerinin de 6-VI izomerine döndü ü görüldü. 6-IX izomerinin ise  $S=1$  ve  $S=3$  de erinde 6-I izomerine döndü ü yapılan hesaplamalar sonucunda gözlendi.

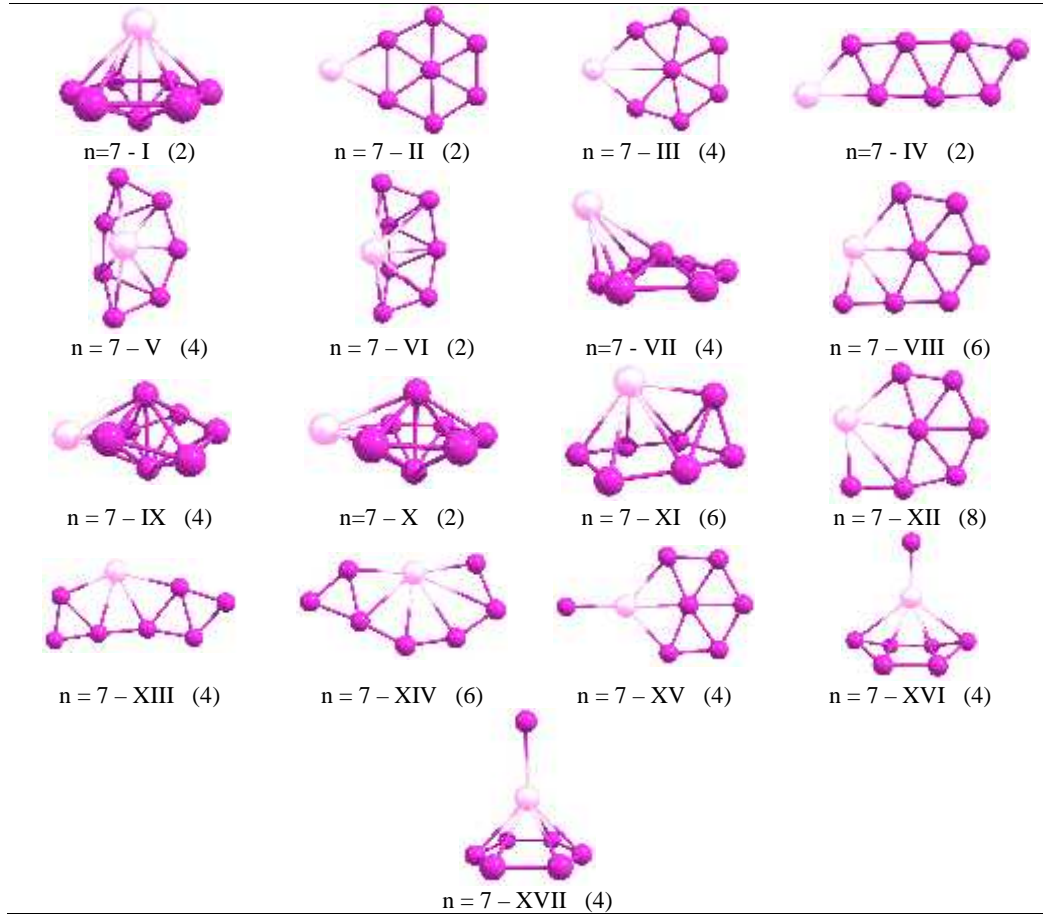
Tablo 3.18'de rapor edilen de erler incelendi inde, elde edilen izomerlerin genelde  $C_s$  simetrisine sahip oldu u gözlenirken, bazı izomerlerin ise  $C_s$  ve  $C_{2v}$  simetrilerine sahip oldukları gözlendi. ZPE de erleri dikkate alınmadı ında sıralamanın de i ti i  $FeB_6$  topakları için de gözlendi. Elde edilen izomerlerin farklı  $S$  de erleriyle

hesaplamaları sonucu, yüksek S de erinde Fe-B arası en yakın mesafe de erlerinin de yüksek de ere sahip oldu u gözlemlendi.

**Tablo 3.18.** FeB<sub>6</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n                 | Iso               | S                                | NG                               | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                   |                   |                                  |                                  |                          |             |                               |                        |                             | Γ <sub>B-B</sub>       | Γ <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| 6                 | I                 | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38439.064               | 0.597       | -38438.467                    | -25.891                | -3.699                      | 1.571                  | 1.944             | -5.960       | -3.831       | 2.129                      | 95.44                                   | 1229.93                                 |
|                   | II                | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.934               | 0.611       | -38438.323                    | -25.747                | -3.678                      | 1.554                  | 2.089             | -6.390       | -3.380       | 3.010                      | 293.56                                  | 1276.24                                 |
|                   | I <sup>f</sup>    | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.696               | 0.566       | -38438.130                    | -25.554                | -3.651                      | 1.547                  | 1.969             | -5.417       | -4.007       | 1.410                      | 115.66 <sup>(1)</sup>                   | 1215.23                                 |
|                   | III               | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.565               | 0.562       | -38438.003                    | -25.427                | -3.632                      | 1.535                  | 1.845             | -5.717       | -3.845       | 1.872                      | 28.87                                   | 1318.23                                 |
|                   | III <sup>f</sup>  | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.502               | 0.570       | -38437.932                    | -25.356                | -3.622                      | 1.515                  | 1.868             | -5.509       | -3.708       | 1.801                      | 95.25                                   | 1352.50                                 |
|                   | IV                | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.438               | 0.627       | -38437.811                    | -25.236                | -3.605                      | 1.608                  | 1.935             | -6.501       | -3.032       | 3.469                      | 32.34                                   | 1075.96                                 |
|                   | IV <sup>f</sup>   | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.263               | 0.578       | -38437.685                    | -25.109                | -3.587                      | 1.537                  | 2.161             | -5.666       | -3.161       | 2.505                      | 119.92                                  | 1257.84                                 |
|                   | V                 | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38438.036               | 0.565       | -38437.471                    | -24.895                | -3.556                      | 1.513                  | 1.823             | -5.910       | -3.918       | 1.992                      | 120.08                                  | 1308.87                                 |
|                   | V <sup>i</sup>    | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38437.873               | 0.562       | -38437.311                    | -24.735                | -3.534                      | 1.506                  | 1.821             | -5.585       | -3.796       | 1.789                      | 171.42 <sup>(1)</sup>                   | 1319.58                                 |
|                   | VI                | 1                                | C <sub>s</sub>                   | -38437.778               | 0.634       | -38437.143                    | -24.567                | -3.510                      | 1.585                  | 1.891             | -5.999       | -3.737       | 2.263                      | 14.98                                   | 1204.67                                 |
|                   | VI                | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38437.664               | 0.579       | -38437.085                    | -24.509                | -3.501                      | 1.574                  | 1.977             | -5.857       | -3.534       | 2.323                      | 240.77                                  | 1117.48                                 |
|                   | IV <sup>i</sup>   | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38437.637               | 0.579       | -38437.058                    | -24.483                | -3.498                      | 1.581                  | 2.040             | -5.039       | -3.380       | 1.659                      | 183.43 <sup>(1)</sup>                   | 1108.03                                 |
|                   | VI <sup>f</sup>   | 5                                | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -38437.586               | 0.577       | -38437.008                    | -24.432                | -3.490                      | 1.579                  | 1.982             | -5.739       | -3.340       | 2.398                      | 226.74                                  | 1148.94                                 |
|                   | VII               | 3                                | C <sub>s</sub>                   | -38437.172               | 0.549       | -38436.623                    | -24.047                | -3.435                      | 1.538                  | 1.941             | -6.594       | -4.472       | 2.122                      | 61.67                                   | 1539.55                                 |
|                   | III <sup>ii</sup> | 1                                | C <sub>s</sub>                   | -38437.090               | 0.601       | -38436.489                    | -23.913                | -3.416                      | 1.501                  | 1.733             | -5.596       | -3.665       | 1.931                      | 129.00                                  | 1374.04                                 |
|                   | V <sup>ii</sup>   | 1                                | C <sub>s</sub>                   | -38436.881               | 0.587       | -38436.294                    | -23.718                | -3.388                      | 1.505                  | 1.686             | -5.930       | -3.756       | 2.174                      | 162.95 <sup>(1)</sup>                   | 1321.91                                 |
|                   | II <sup>ii</sup>  | 1                                | C <sub>s</sub>                   | -38436.924               | 0.630       | -38436.293                    | -23.717                | -3.388                      | 1.558                  | 2.009             | -6.169       | -4.314       | 1.855                      | 243.67                                  | 1270.32                                 |
|                   | VIII              | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38436.768               | 0.536       | -38436.232                    | -23.657                | -3.380                      | 1.527                  | 1.985             | -6.233       | -4.772       | 1.461                      | 151.00 <sup>(1)</sup>                   | 1370.23                                 |
|                   | VII <sup>f</sup>  | 5                                | C <sub>s</sub>                   | -38436.748               | 0.527       | -38436.221                    | -23.645                | -3.378                      | 1.536                  | 2.064             | -6.296       | -4.557       | 1.738                      | 96.77                                   | 1542.33                                 |
|                   | IX                | 1                                | C <sub>s</sub>                   | -38436.638               | 0.585       | -38436.053                    | -23.477                | -3.354                      | 1.533                  | 1.890             | -6.045       | -3.661       | 2.384                      | 75.35                                   | 1267.19                                 |
| IV <sup>ii</sup>  | 1                 | C <sub>s</sub>                   | -38436.613                       | 0.636                    | -38435.977  | -23.402                       | -3.343                 | 1.613                       | 1.875                  | -6.009            | -3.852       | 2.157        | 189.65                     | 1086.33                                 |                                         |
| VI <sup>ii</sup>  | 1                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -38436.238                       | 0.601                    | -38435.637  | -23.061                       | -3.294                 | 1.592                       | 1.904                  | -5.472            | -3.666       | 1.805        | 306.56                     | 1051.77                                 |                                         |
| X                 | 1                 | C <sub>s</sub>                   | -38436.205                       | 0.588                    | -38435.617  | -23.041                       | -3.292                 | 1.533                       | 1.783                  | -6.233            | -4.383       | 1.850        | 112.71                     | 1489.69                                 |                                         |
| XI                | 5                 | C <sub>s</sub>                   | -38435.773                       | 0.499                    | -38435.274  | -22.698                       | -3.243                 | 1.559                       | 1.837                  | -6.317            | -3.991       | 2.326        | 125.57 <sup>(1)</sup>      | 1296.55                                 |                                         |
| VIII <sup>f</sup> | 1                 | C <sub>s</sub>                   | -38435.198                       | 0.535                    | -38434.663  | -22.088                       | -3.156                 | 1.537                       | 1.924                  | -6.516            | -4.212       | 2.304        | 190.50 <sup>(1)</sup>      | 1335.15                                 |                                         |

FeB<sub>7</sub> topak yapıları için elde edilen en kararlı izomerler ekil 3.21'de görülmektedir. En kararlı dü ük enerjili izomer 3D geometriye sahip koni ekinde S=2 de erinde elde edilmi tir. FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları içerisinde en kararlı izomer ilk kez FeB<sub>7</sub> topakları yapısında 3D geometride elde edildi. Bununla birlikte di er hesaplamalarda yüksek S de erinin etkili oldu u gözükürken FeB<sub>7</sub> topakları için dü ük S de erinde en kararlı izomerleri varlı ı görülmektedir. İkinci en kararlı izomere, 2D düzlemsel geometride tekerlek ekindeki B<sub>7</sub> atom topaklarına Fe atomunun iki B atomuyla ba yapması sonucu S=2 de erinde ula ıldı. Izomerlerin geneline bakıldı ında Fe atomunun dı arıdan eklenmesi sonucunda daha kararlı izomerlerin elde edildi i ekil 3.20'den anla ılmaktadır. Literatürde var olan FeB<sub>n</sub> (n = 7) [116] FeB<sub>7</sub> topakları için yapılmı çalı mada da en kararlı izomere 3D geometride S=2 de erinde ula ılmı ve en kararlı 3D izomerin ilk kez FeB<sub>7</sub> topaklarında oldu u tespit edilmi tir. FeB<sub>n</sub> (n=1-10) [124] çalı masında da en kararlı izomer 3D geometride S=2 de erinde elde edilmi tir. Bu sonuçlar çalı mamızı teyid eder niteliktedir.



**ekil 3.20.** FeB<sub>7</sub> izomer resimleri

Farklı S de erleriyle hesaplamalar sonucu izomerlerin de i imleri gözlemlendi. S=2 de erinde, 7-III izomerinin 7-II izomerine, 7-IX izomerinin 7-X izomerine, 7-X izomerinin 7-IX izomerine, 7-XI izomerinin 7-V izomerine, 7-XII izomerinin 7-II izomerine, 7-XIV izomerinin 7-V izomerine, 7-XV izomerinin 7-III izomerine, 7-XVI izomerinin 7-VI izomerine ve 7-XVII izomerinin de 7-VI izomerine döndü ü görüldü. S=4 de erinde, 7-II izomerinin 7-III izomerine, 7-VI izomerinin 7-V izomerine, 7-VIII izomerinin 7-III izomerine ve 7-XII izomerinin de 7-III izomerine döndü ü görüldü. S=6 de erinde ise 7-XII izomerinin 7-VIII izomerine ve 7-XVI izomerinin de 7-XI izomerine döndü ü yapılan hesaplamalar sonucu görüldü. De i imlerin geneline bakıldı ında, izomerlerin sahip oldukları enerjiden daha dü ük enerjiye sahip izomerlere dönme e ilimlerinin oldu u söylenebilir.

FeB<sub>7</sub> topak yapıları için elde edilen de erler Tablo 3.19'da görülmektedir. Elde edilen izomerlerden en kararlı olanı ilk kez dü ük S de erinde elde edildi. zomerler

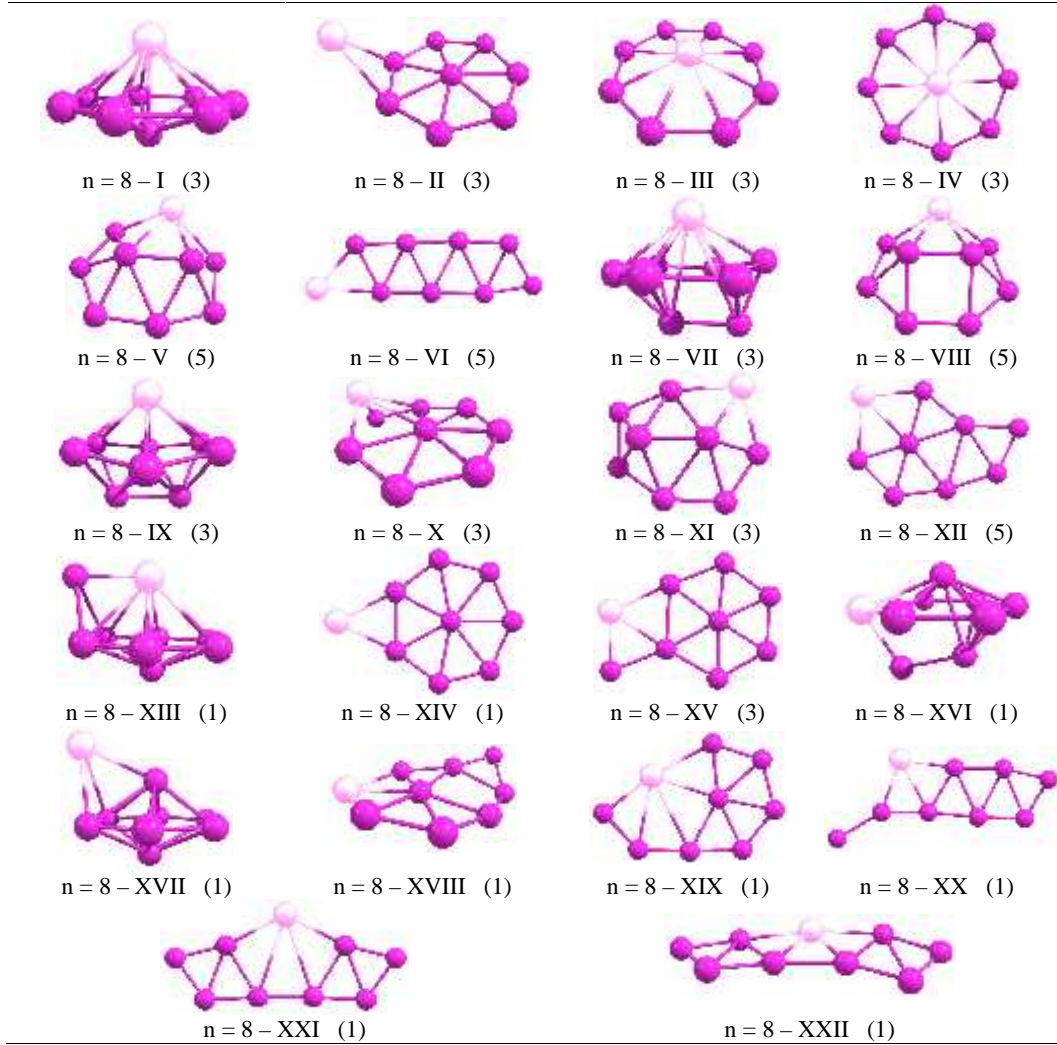
genel olarak  $C_s$  simetrisinde elde edilirken,  $C_2$  ve  $C_{2v}$  simetrileri de görüldü. ZPE de erinin önemi göz önüne alınmadı ında sıralamanın de i ti i gözlendi. Yüksek S de erinde  $r_{Fe-B}$  de erinin de yüksek çıktı ı gözlendi.

**Tablo 3.19.** FeB<sub>7</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n                  | Iso               | S     | NG         | $E_{top}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{top+ZPE}$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |            | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | $f_{min}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $f_{max}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|-------------------|-------|------------|-------------------|-------------|-----------------------|---------------|--------------------|------------------------|------------|--------------|--------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                    |                   |       |            |                   |             |                       |               |                    | $r_{B-B}$              | $r_{Fe-B}$ |              |              |                            |                                  |                                  |
| 7                  | I                 | 2     | $C_{2v}$   | -39115.784        | 0.760       | -39115.024            | -31.344       | -3.918             | 1.578                  | 2.154      | -6.846       | -3.424       | 3.422                      | 95.73                            | 1170.40                          |
|                    | I <sup>†</sup>    | 4     | $C_s$      | -39115.616        | 0.771       | -39114.844            | -31.164       | -3.896             | 1.578                  | 2.228      | -5.247       | -3.663       | 1.584                      | 167.69                           | 1155.72                          |
|                    | II                | 2     | $C_s$      | -39115.250        | 0.724       | -39114.526            | -30.846       | -3.856             | 1.588                  | 1.981      | -6.534       | -3.453       | 3.080                      | 147.37 <sup>(1)</sup>            | 1164.15                          |
|                    | III               | 4     | $C_s$      | -39115.234        | 0.714       | -39114.520            | -30.841       | -3.855             | 1.547                  | 1.905      | -5.771       | -3.745       | 2.027                      | 109.28                           | 1354.43                          |
|                    | III <sup>†</sup>  | 6     | $C_s$      | -39115.015        | 0.723       | -39114.291            | -30.611       | -3.826             | 1.538                  | 1.994      | -6.089       | -3.870       | 2.219                      | 130.48                           | 1529.60                          |
|                    | IV                | 2     | $C_s$      | -39114.865        | 0.702       | -39114.163            | -30.483       | -3.810             | 1.520                  | 1.874      | -5.967       | -3.955       | 2.012                      | 82.96                            | 1289.25                          |
|                    | V                 | 4     | $C_s$      | -39114.686        | 0.687       | -39113.999            | -30.319       | -3.790             | 1.503                  | 2.153      | -5.843       | -3.858       | 1.986                      | 165.05 <sup>(1)</sup>            | 1407.71                          |
|                    | VI                | 2     | $C_s$      | -39114.495        | 0.692       | -39113.803            | -30.123       | -3.765             | 1.529                  | 2.115      | -6.574       | -3.892       | 2.682                      | 192.30                           | 1284.36                          |
|                    | VII               | 4     | $C_s$      | -39114.447        | 0.697       | -39113.750            | -30.070       | -3.759             | 1.592                  | 1.980      | -5.926       | -3.881       | 2.044                      | 146.15 <sup>(1)</sup>            | 1119.76                          |
|                    | VII <sup>†</sup>  | 6     | $C_s$      | -39114.417        | 0.709       | -39113.708            | -30.028       | -3.753             | 1.581                  | 1.976      | -5.619       | -3.353       | 2.266                      | 112.93 <sup>(1)</sup>            | 1152.02                          |
|                    | VII <sup>ii</sup> | 2     | $C_s$      | -39114.413        | 0.716       | -39113.696            | -30.017       | -3.752             | 1.593                  | 1.959      | -6.601       | -4.108       | 2.493                      | 96.10                            | 1144.33                          |
|                    | VIII              | 6     | $C_s$      | -39114.013        | 0.672       | -39113.341            | -29.661       | -3.708             | 1.556                  | 1.902      | -6.138       | -3.994       | 2.144                      | 117.51                           | 1343.44                          |
|                    | IX                | 4     | $C_2$      | -39113.958        | 0.666       | -39113.292            | -29.612       | -3.702             | 1.558                  | 1.962      | -5.890       | -3.970       | 1.920                      | 125.78                           | 1211.07                          |
|                    | X                 | 2     | $C_s$      | -39113.826        | 0.679       | -39113.147            | -29.468       | -3.683             | 1.537                  | 1.897      | -6.114       | -4.009       | 2.105                      | 119.00                           | 1243.12                          |
|                    | XI                | 6     | $C_s$      | -39113.729        | 0.666       | -39113.063            | -29.383       | -3.673             | 1.533                  | 1.976      | -5.763       | -3.188       | 2.575                      | 166.82                           | 1274.39                          |
|                    | XII               | 8     | $C_s$      | -39113.342        | 0.669       | -39112.673            | -28.993       | -3.624             | 1.538                  | 1.953      | -5.299       | -3.032       | 2.267                      | 12.01                            | 1352.02                          |
|                    | XIII              | 4     | $C_s$      | -39113.154        | 0.642       | -39112.512            | -28.832       | -3.604             | 1.513                  | 2.035      | -6.630       | -4.724       | 1.906                      | 110.30 <sup>(1)</sup>            | 1321.62                          |
| XIII <sup>†</sup>  | 6                 | $C_s$ | -39113.166 | 0.660             | -39112.505  | -28.826               | -3.603        | 1.513              | 2.111                  | -6.558     | -4.250       | 2.308        | 127.09                     | 1313.08                          |                                  |
| VIII <sup>†</sup>  | 2                 | $C_s$ | -39113.182 | 0.689             | -39112.493  | -28.813               | -3.602        | 1.560              | 1.765                  | -6.024     | -4.165       | 1.859        | 158.27 <sup>(1)</sup>      | 1299.52                          |                                  |
| XIV                | 6                 | $C_s$ | -39112.681 | 0.636             | -39112.045  | -28.365               | -3.546        | 1.521              | 1.991                  | -6.495     | -3.823       | 2.672        | 82.82                      | 1517.91                          |                                  |
| XV                 | 4                 | $C_s$ | -39112.136 | 0.646             | -39111.490  | -27.810               | -3.476        | 1.578              | 1.979                  | -6.482     | -3.864       | 2.617        | 95.07 <sup>(2)</sup>       | 1219.67                          |                                  |
| XIII <sup>ii</sup> | 2                 | $C_s$ | -39112.010 | 0.664             | -39111.345  | -27.665               | -3.458        | 1.508              | 1.955                  | -6.526     | -4.432       | 2.094        | 67.51                      | 1322.82                          |                                  |
| XVI                | 4                 | $C_s$ | -39111.628 | 0.622             | -39111.006  | -27.326               | -3.416        | 1.531              | 1.790                  | -6.181     | -3.838       | 2.343        | 102.51                     | 1317.40                          |                                  |
| XV <sup>i</sup>    | 6                 | $C_s$ | -39111.431 | 0.642             | -39110.789  | -27.109               | -3.389        | 1.549              | 2.001                  | -5.582     | -4.107       | 1.475        | 52.04 <sup>(1)</sup>       | 1194.35                          |                                  |
| XVII               | 4                 | $C_2$ | -39110.820 | 0.590             | -39110.230  | -26.550               | -3.319        | 1.564              | 1.933                  | -6.111     | -3.510       | 2.601        | 230.66 <sup>(3)</sup>      | 1297.10                          |                                  |
| XVII <sup>†</sup>  | 6                 | $C_s$ | -39110.332 | 0.580             | -39109.751  | -26.072               | -3.259        | 1.555              | 2.124                  | -5.809     | -3.523       | 2.287        | 204.54 <sup>(3)</sup>      | 1341.16                          |                                  |

FeB<sub>8</sub> topak yapılarına ait elde edilen izomerler ekil 3.21'de verilmektedir. En kararlı izomer 3D geometride S=3 de erinde elde edildi. S=3 de erinde ve Fe atomunun B atom topaklarına dı arıdan ba landı ında izomerlerin daha kararlı oldu u ekil 3.21'den anla ılmaktadır. FeB<sub>n</sub> (n=1-10) [124] çalı masında FeB<sub>8</sub> topakları için en kararlı izomer 3D geometride S=1 de erinde Fe atomunun B atom topaklarına dı arıdan ba lanmasıyla bu tez çalı masında yer alan en kararlı izomerin geometrisinde elde edilmi tir. Bu izomer, bu tez çalı masında S=1, 3 ve 5 de erlerinde inceleyerek en kararlı dü ük enerjili durumunun S=3 de erinde oldu una karar verildi. Bu çalı ma ile FeB<sub>8</sub> topakları için yapılan hesaplamaların güvenilirli i de artmaktadır. Tekerlek geometriye sahip ilk izomer FeB<sub>8</sub> topaklarında S=3 de erinde gözlendi. Farklı S de erleriyle yapılan hesaplamalardan dolayı de i imlere baktı ımızda, S=3 de erinde 8-XIII izomerinin 8-I izomerine, 8-XIV izomerinin 8-II izomerine, 8-XVIII izomerinin 8-XII izomerine ve 8-XXII izomerinin de 8-XXI izomerine döndü ü gözlendi. S=5 de erinde 8-II izomerinin 8-I izomerine, 8-X

izomerinin 8-I izomerine ve 8-XI izomerinin de 8-V izomerine döndü ü, S=7 de erinde ise 8-VIII izomerinin 8-V izomerine döndü ü görüldü. De i imlerin tamamında, izomerlerin sahip oldukları enerjiden daha dü ük enerjiye sahip izomere döndü ü yapılan açıklamalardan anla ılmaktadır.



**ekil 3.21.** FeB<sub>8</sub> izomer resimleri

FeB<sub>8</sub> topak yapıları için farklı S de erleriyle yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen de erler Tablo 3.20’de verildi. FeB<sub>8</sub> topaklarında yüksek S etkisi görüldü. Topak yapılarında genelde C<sub>s</sub> simetrisi gözlenirken C<sub>2</sub> ve C<sub>7</sub> simetrilerinin varlı na da rastlandı. Sıralama yapılırken ZPE de erleri hesaba katılmadı ında sıralamanın büyük ölçüde de i ti i gözlendi. Yüksek S de erleriyle yapılan hesaplamalarda aynı izomere ait Fe-B arası en yakın mesafenin dü ük S de erindeki hesaplamalara göre daha yüksek oldu u gözlendi. Tablo 3.20’de verilen de erlere bakıldı ında,

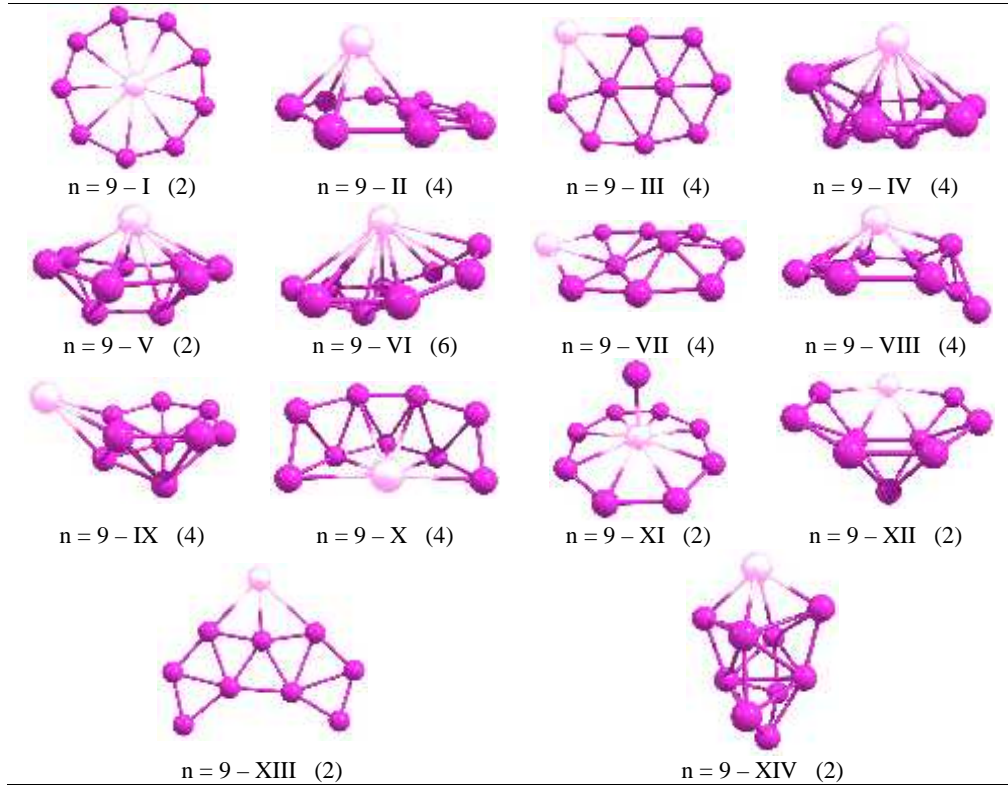
izomerlerin farklı S de erleriyle hesaplamaları sonucu en kararlı kabul edilen izomerlerin  $gap_{H-L}$  de erlerinin de yüksek oldu u gözlemlendi.

**Tablo 3.20.** FeB<sub>8</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n                  | Iso | S              | NG         | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|-----|----------------|------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                    |     |                |            |                          |             |                               |                        |                             | Γ <sub>B-B</sub>       | Γ <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| I                  | 3   | C <sub>s</sub> | -39792.490 | 0.830                    | -39791.660  | -36.875                       | -4.097                 | 1.533                       | 2.022                  | -5.786            | -4.310       | 1.477        | 104.87                     | 1400.14                                 |                                         |
| I <sup>i</sup>     | 5   | C <sub>s</sub> | -39792.509 | 0.869                    | -39791.640  | -36.855                       | -4.095                 | 1.546                       | 2.039                  | -6.139            | -3.655       | 2.484        | 170.71                     | 1366.26                                 |                                         |
| II                 | 3   | C <sub>s</sub> | -39792.169 | 0.840                    | -39791.329  | -36.544                       | -4.060                 | 1.537                       | 2.073                  | -5.882            | -4.088       | 1.795        | 51.37                      | 1420.99                                 |                                         |
| III                | 3   | C <sub>2</sub> | -39791.828 | 0.823                    | -39791.006  | -36.221                       | -4.025                 | 1.547                       | 2.043                  | -6.565            | -4.141       | 2.423        | 119.98 <sup>(1)</sup>      | 1486.49                                 |                                         |
| IV                 | 3   | C <sub>s</sub> | -39791.797 | 0.824                    | -39790.973  | -36.188                       | -4.021                 | 1.553                       | 2.020                  | -6.546            | -4.164       | 2.382        | 246.77 <sup>(2)</sup>      | 1459.16                                 |                                         |
| IV <sup>ii</sup>   | 1   | C <sub>7</sub> | -39791.771 | 0.867                    | -39790.904  | -36.119                       | -4.013                 | 1.532                       | 1.951                  | -6.439            | -3.211       | 3.228        | 280.30                     | 1412.60                                 |                                         |
| III <sup>i</sup>   | 5   | C <sub>2</sub> | -39791.256 | 0.813                    | -39790.442  | -35.657                       | -3.962                 | 1.555                       | 2.144                  | -5.935            | -4.246       | 1.689        | 133.62                     | 1371.87                                 |                                         |
| V                  | 5   | C <sub>s</sub> | -39791.267 | 0.839                    | -39790.428  | -35.643                       | -3.960                 | 1.533                       | 2.138                  | -6.363            | -3.468       | 2.895        | 149.15                     | 1324.70                                 |                                         |
| VI                 | 5   | C <sub>s</sub> | -39791.199 | 0.810                    | -39790.390  | -35.605                       | -3.956                 | 1.521                       | 1.910                  | -5.557            | -3.429       | 2.128        | 72.65                      | 1344.40                                 |                                         |
| VI <sup>i</sup>    | 3   | C <sub>s</sub> | -39791.190 | 0.807                    | -39790.382  | -35.597                       | -3.955                 | 1.522                       | 1.886                  | -5.781            | -3.733       | 2.048        | 115.40 <sup>(1)</sup>      | 1330.40                                 |                                         |
| VII                | 3   | C <sub>s</sub> | -39791.047 | 0.840                    | -39790.208  | -35.423                       | -3.936                 | 1.567                       | 2.004                  | -6.033            | -3.047       | 2.985        | 212.11                     | 1192.85                                 |                                         |
| VIII               | 5   | C <sub>s</sub> | -39791.004 | 0.815                    | -39790.189  | -35.404                       | -3.934                 | 1.539                       | 2.135                  | -6.356            | -3.436       | 2.919        | 165.19 <sup>(1)</sup>      | 1357.33                                 |                                         |
| IV <sup>i</sup>    | 5   | C <sub>s</sub> | -39790.942 | 0.785                    | -39790.158  | -35.373                       | -3.930                 | 1.560                       | 2.016                  | -5.648            | -4.095       | 1.553        | 257.65 <sup>(2)</sup>      | 1424.99                                 |                                         |
| V <sup>i</sup>     | 3   | C <sub>s</sub> | -39790.954 | 0.837                    | -39790.117  | -35.332                       | -3.926                 | 1.546                       | 1.992                  | -6.387            | -4.369       | 2.019        | 173.74                     | 1315.80                                 |                                         |
| IV <sup>iii</sup>  | 1   | C <sub>s</sub> | -39790.838 | 0.792                    | -39790.046  | -35.261                       | -3.918                 | 1.532                       | 1.979                  | -6.448            | -5.646       | 2.801        | 122.15 <sup>(2)</sup>      | 1504.18                                 |                                         |
| VIII <sup>i</sup>  | 3   | C <sub>s</sub> | -39790.849 | 0.820                    | -39790.029  | -35.244                       | -3.916                 | 1.548                       | 2.019                  | -6.563            | -4.383       | 2.180        | 181.22 <sup>(1)</sup>      | 1331.03                                 |                                         |
| VII <sup>i</sup>   | 5   | C <sub>s</sub> | -39790.796 | 0.832                    | -39789.964  | -35.179                       | -3.909                 | 1.584                       | 1.983                  | -5.594            | -2.806       | 2.788        | 144.23                     | 1121.49                                 |                                         |
| III <sup>ii</sup>  | 1   | C <sub>2</sub> | -39790.741 | 0.832                    | -39789.909  | -35.124                       | -3.903                 | 1.546                       | 2.104                  | -6.490            | -5.186       | 1.304        | 225.88 <sup>(2)</sup>      | 1531.00                                 |                                         |
| IX                 | 3   | C <sub>s</sub> | -39790.617 | 0.807                    | -39789.810  | -35.025                       | -3.892                 | 1.599                       | 2.037                  | -5.594            | -3.132       | 2.462        | 109.70                     | 1134.11                                 |                                         |
| X                  | 3   | C <sub>s</sub> | -39790.509 | 0.798                    | -39789.712  | -34.927                       | -3.881                 | 1.526                       | 1.798                  | -6.311            | -4.139       | 2.172        | 98.65                      | 1463.76                                 |                                         |
| XI                 | 3   | C <sub>s</sub> | -39790.507 | 0.823                    | -39789.684  | -34.899                       | -3.878                 | 1.525                       | 2.070                  | -6.105            | -4.200       | 1.905        | 113.00                     | 1257.17                                 |                                         |
| IX <sup>i</sup>    | 5   | C <sub>s</sub> | -39790.389 | 0.804                    | -39789.586  | -34.801                       | -3.867                 | 1.631                       | 2.093                  | -5.041            | -3.228       | 1.812        | 275.66 <sup>(2)</sup>      | 1190.50                                 |                                         |
| 8                  |     |                |            |                          |             |                               |                        |                             |                        |                   |              |              |                            |                                         |                                         |
| IX <sup>ii</sup>   | 1   | C <sub>s</sub> | -39790.441 | 0.855                    | -39789.586  | -34.801                       | -3.867                 | 1.624                       | 1.961                  | -6.189            | -3.022       | 3.167        | 84.20                      | 1184.82                                 |                                         |
| VI <sup>ii</sup>   | 1   | C <sub>s</sub> | -39790.395 | 0.862                    | -39789.533  | -34.748                       | -3.861                 | 1.571                       | 1.980                  | -6.215            | -3.494       | 2.721        | 124.96                     | 1200.82                                 |                                         |
| V <sup>ii</sup>    | 7   | C <sub>s</sub> | -39790.037 | 0.793                    | -39789.245  | -34.460                       | -3.829                 | 1.558                       | 2.125                  | -5.400            | -3.252       | 2.148        | 100.54                     | 1237.30                                 |                                         |
| XII                | 5   | C <sub>s</sub> | -39790.008 | 0.795                    | -39789.213  | -34.428                       | -3.825                 | 1.522                       | 1.904                  | -6.253            | -4.144       | 2.110        | 94.25                      | 1301.00                                 |                                         |
| XIII               | 1   | C <sub>s</sub> | -39790.056 | 0.879                    | -39789.177  | -34.392                       | -3.821                 | 1.567                       | 1.743                  | -6.166            | -3.773       | 2.393        | 167.12                     | 1225.55                                 |                                         |
| VI <sup>iii</sup>  | 7   | C <sub>s</sub> | -39789.951 | 0.795                    | -39789.157  | -34.372                       | -3.819                 | 1.572                       | 1.895                  | -4.970            | -3.527       | 1.444        | 65.67                      | 1330.68                                 |                                         |
| V <sup>iii</sup>   | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.957 | 0.865                    | -39789.093  | -34.308                       | -3.812                 | 1.554                       | 1.906                  | -6.262            | -3.676       | 2.586        | 186.64                     | 1301.90                                 |                                         |
| X <sup>i</sup>     | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.915 | 0.834                    | -39789.080  | -34.295                       | -3.811                 | 1.532                       | 1.708                  | -6.154            | -3.877       | 2.277        | 155.15                     | 1462.33                                 |                                         |
| XIV                | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.864 | 0.837                    | -39789.027  | -34.242                       | -3.805                 | 1.505                       | 1.890                  | -5.422            | -4.310       | 1.112        | 95.42                      | 1472.57                                 |                                         |
| VIII <sup>ii</sup> | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.840 | 0.847                    | -39788.993  | -34.208                       | -3.801                 | 1.554                       | 1.977                  | -6.547            | -3.701       | 2.846        | 200.50 <sup>(1)</sup>      | 1325.71                                 |                                         |
| XII <sup>i</sup>   | 3   | C <sub>s</sub> | -39789.663 | 0.778                    | -39788.885  | -34.100                       | -3.789                 | 1.500                       | 1.862                  | -6.298            | -4.392       | 1.905        | 80.68                      | 1365.78                                 |                                         |
| XV                 | 3   | C <sub>s</sub> | -39789.616 | 0.774                    | -39788.842  | -34.057                       | -3.784                 | 1.565                       | 1.784                  | -5.928            | -4.304       | 1.624        | 77.94 <sup>(1)</sup>       | 1214.91                                 |                                         |
| XV <sup>i</sup>    | 5   | C <sub>s</sub> | -39789.526 | 0.802                    | -39788.724  | -33.939                       | -3.771                 | 1.577                       | 1.867                  | -5.718            | -4.328       | 1.390        | 98.70 <sup>(2)</sup>       | 1282.57                                 |                                         |
| VI <sup>ii</sup>   | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.431 | 0.842                    | -39788.589  | -33.804                       | -3.756                 | 1.509                       | 1.836                  | -5.523            | -4.047       | 1.476        | 81.33                      | 1390.80                                 |                                         |
| XVI                | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.294 | 0.797                    | -39788.497  | -33.712                       | -3.746                 | 1.565                       | 1.756                  | -6.046            | -3.851       | 2.196        | 187.85 <sup>(1)</sup>      | 1186.47                                 |                                         |
| XVII               | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.274 | 0.858                    | -39788.416  | -33.631                       | -3.737                 | 1.558                       | 1.991                  | -5.984            | -4.026       | 1.959        | 222.69 <sup>(1)</sup>      | 1234.59                                 |                                         |
| XI <sup>i</sup>    | 1   | C <sub>s</sub> | -39789.101 | 0.846                    | -39788.255  | -33.470                       | -3.719                 | 1.553                       | 1.929                  | -6.051            | -3.840       | 2.211        | 130.52                     | 1191.84                                 |                                         |
| XV <sup>ii</sup>   | 1   | C <sub>s</sub> | -39788.861 | 0.825                    | -39788.037  | -33.252                       | -3.695                 | 1.574                       | 1.712                  | -6.042            | -4.384       | 1.657        | 122.31 <sup>(1)</sup>      | 1204.24                                 |                                         |
| XVIII              | 1   | C <sub>s</sub> | -39788.366 | 0.801                    | -39787.564  | -32.779                       | -3.642                 | 1.519                       | 1.794                  | -5.948            | -4.341       | 1.607        | 124.13                     | 1389.00                                 |                                         |
| XIX                | 1   | C <sub>s</sub> | -39787.834 | 0.797                    | -39787.037  | -32.252                       | -3.584                 | 1.512                       | 1.848                  | -6.000            | -4.384       | 1.616        | 99.44 <sup>(1)</sup>       | 1499.62                                 |                                         |
| XX                 | 1   | C <sub>s</sub> | -39787.124 | 0.772                    | -39786.352  | -31.567                       | -3.507                 | 1.510                       | 1.827                  | -5.697            | -4.078       | 1.619        | 71.35                      | 1381.22                                 |                                         |
| XXI                | 1   | C <sub>2</sub> | -39787.112 | 0.775                    | -39786.336  | -31.551                       | -3.506                 | 1.508                       | 1.971                  | -6.331            | -4.337       | 1.994        | 63.36 <sup>(1)</sup>       | 1470.85                                 |                                         |
| XXII               | 1   | C <sub>2</sub> | -39786.997 | 0.770                    | -39786.227  | -31.442                       | -3.494                 | 1.513                       | 1.949                  | -6.317            | -4.612       | 1.705        | 95.85 <sup>(1)</sup>       | 1337.91                                 |                                         |

FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topak serileri içerisinde ilk kez FeB<sub>9</sub> topak yapılarında en kararlı dü ük enerjili izomer tekerlek yapıda 2D geometride elde edildi i ekil 3.22 de görülmektedir ve Fe atomunun B atom topaklarının merkezinde yer almasıyla en kararlı izomere ula ıldı ı da ilk kez FeB<sub>9</sub> topaklarında gözlemlendi. Daha önceden FeB<sub>7</sub> topaklarında bahsetti imiz gibi FeB<sub>9</sub> topaklarında da en kararlı izomerin S=2 de erinde dü ük S de erine sahip oldu unu gözlemlendi.





**ekil 3.22.** FeB<sub>9</sub> izomer resimleri

FeB<sub>n</sub> (n=1-10) [124] topak çalı masında FeB<sub>9</sub> topakları için 3D geometride S=4 de erinde en kararlı izomere ula ılmı . Bahsedilen çalı mada toplamda 6 izomer elde edilmi ken bu tez çalı ması izomer çe itlili i açısından daha üstündür. Buna ra men bu çalı mada elde edilen en kararlı izomer ve S de eri bakımından örtü memektedir. Farklı S de erleriyle yapılan hesaplamalar sonucu FeB<sub>9</sub> topak yapısının izomerlerinde de geçi ler görüldü. S=2 de erinde 9-IV izomerinin 9-V izomerine, S=4 de erinde 9-V izomerinin 9-IV izomerine, 9-VI izomerinin 9-II izomerine, 9-XI izomerinin 9-II izomerine, 9-XII izomerinin de 9-X izomerine döndü ü ve S=6 de erinde de 9-II izomerinin 9-VI izomerine döndü ü gözlemlendi.

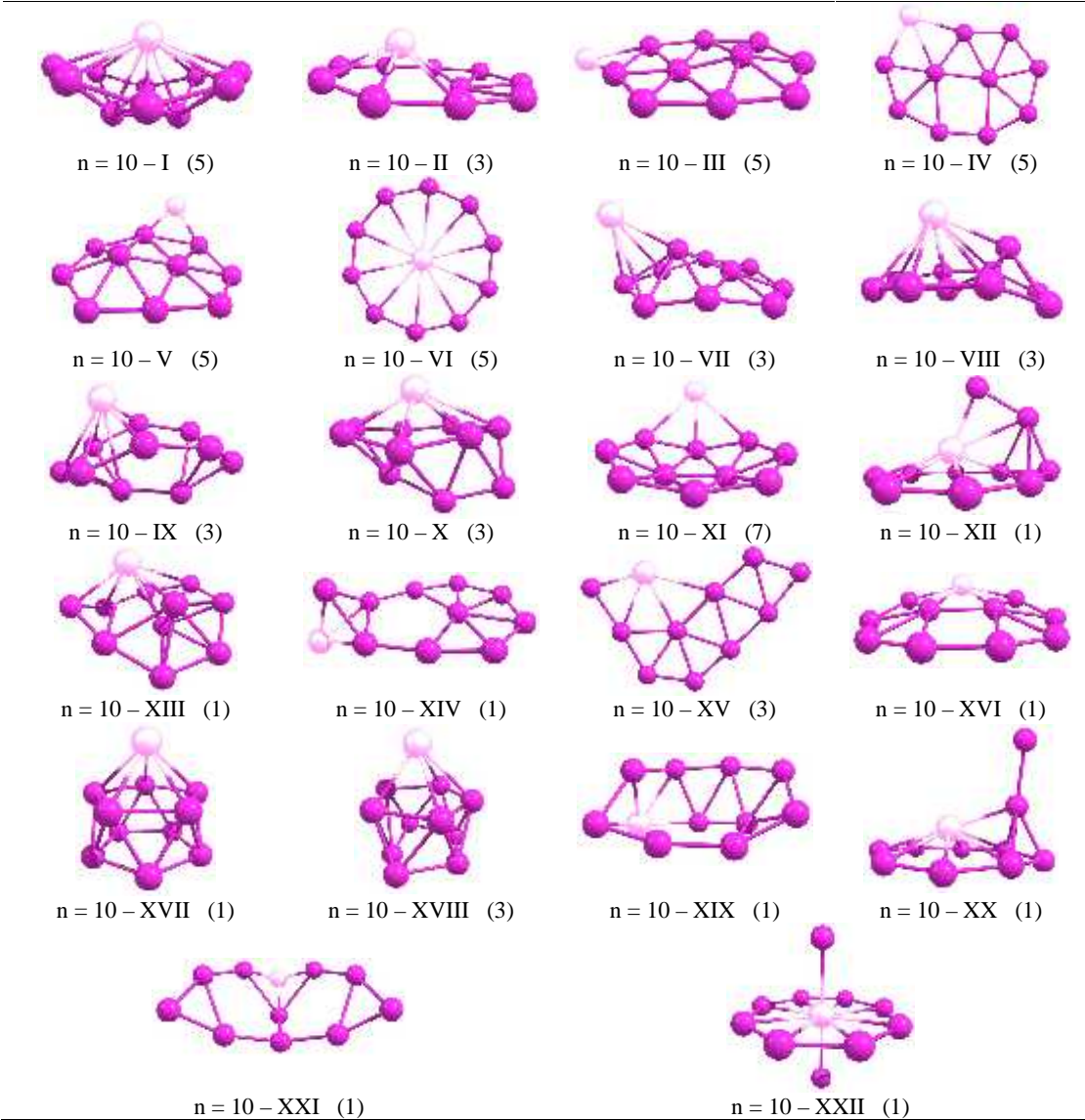
FeB<sub>9</sub> topak yapılarına ait elde edilen de erler Tablo 3.21’de verildi. En kararlı izomerin S=2 de erinde hesaplandı ı görülürken di er S de erleriyle hesaplaması yapılamadı. zomerlerden 9-XI izomeri C<sub>8</sub> simetrisine sahipken di er tüm izomerler C<sub>s</sub> simetrisine sahiptir. ZPE de erlerinin önemi burada da kar ımıza çıkmaktadır. Yüksek S de erlerinde Fe-B atomları arası en kısa ba mesafesinin yüksek oldu u da gözlenmektedir. En kararlı izomerlerin bir kısmında, gap<sub>H-L</sub> de erinin de izomerlerin di er S de erleri ile hesaplamalarına göre daha yüksek oldu u gözlemlendi.

**Tablo 3.21.** FeB<sub>9</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n | Iso               | S | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---|-------------------|---|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|   |                   |   |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
|   | I                 | 2 | C <sub>s</sub> | -40468.545               | 0.961       | -40467.584                    | -41.694                | -4.169                      | 1.535                  | 2.244             | -6.802       | -4.921       | 1.881                      | 109.38                                  | 1594.66                                 |
|   | II                | 4 | C <sub>s</sub> | -40468.418               | 0.939       | -40467.479                    | -41.589                | -4.159                      | 1.546                  | 2.038             | -6.309       | -3.119       | 3.190                      | 99.05                                   | 1456.56                                 |
|   | III               | 4 | C <sub>s</sub> | -40468.057               | 0.953       | -40467.104                    | -41.214                | -4.121                      | 1.555                  | 2.010             | -6.227       | -4.218       | 2.009                      | 89.15                                   | 1263.14                                 |
|   | IV                | 4 | C <sub>s</sub> | -40468.098               | 0.995       | -40467.103                    | -41.213                | -4.121                      | 1.578                  | 2.112             | -5.832       | -3.367       | 2.465                      | 235.52                                  | 1163.54                                 |
|   | V                 | 2 | C <sub>s</sub> | -40468.025               | 0.968       | -40467.058                    | -41.168                | -4.117                      | 1.559                  | 2.016             | -6.000       | -3.577       | 2.423                      | 242.97 <sup>(1)</sup>                   | 1245.98                                 |
|   | III <sup>i</sup>  | 6 | C <sub>s</sub> | -40468.007               | 0.956       | -40467.051                    | -41.161                | -4.116                      | 1.545                  | 2.045             | -5.974       | -3.519       | 2.455                      | 52.27                                   | 1273.17                                 |
|   | VI                | 6 | C <sub>s</sub> | -40467.797               | 0.948       | -40466.849                    | -40.959                | -4.096                      | 1.541                  | 2.203             | -6.134       | -3.328       | 2.806                      | 120.85                                  | 1399.71                                 |
|   | III <sup>ii</sup> | 2 | C <sub>s</sub> | -40467.776               | 0.954       | -40466.822                    | -40.932                | -4.093                      | 1.527                  | 2.086             | -6.366       | -4.279       | 2.087                      | 141.55 <sup>(1)</sup>                   | 1303.56                                 |
|   | VII               | 4 | C <sub>s</sub> | -40467.740               | 0.948       | -40466.793                    | -40.903                | -4.090                      | 1.554                  | 1.982             | -6.048       | -4.052       | 1.996                      | 123.52                                  | 1318.49                                 |
|   | VI <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>s</sub> | -40467.667               | 0.949       | -40466.717                    | -40.827                | -4.083                      | 1.566                  | 2.184             | -6.508       | -4.467       | 2.041                      | 159.16                                  | 1356.42                                 |
|   | VII <sup>i</sup>  | 2 | C <sub>s</sub> | -40467.452               | 0.968       | -40466.483                    | -40.593                | -4.059                      | 1.557                  | 1.939             | -6.446       | -4.114       | 2.332                      | 115.31                                  | 1287.69                                 |
|   | IV <sup>i</sup>   | 6 | C <sub>s</sub> | -40467.563               | 0.956       | -40466.606                    | -40.716                | -4.072                      | 1.563                  | 2.123             | -5.172       | -3.324       | 1.848                      | 168.58                                  | 1216.49                                 |
| 9 | VII <sup>ii</sup> | 6 | C <sub>s</sub> | -40467.382               | 0.947       | -40466.435                    | -40.545                | -4.054                      | 1.570                  | 2.004             | -6.012       | -3.492       | 2.520                      | 96.92                                   | 1253.90                                 |
|   | VIII              | 4 | C <sub>s</sub> | -40467.279               | 0.927       | -40466.351                    | -40.461                | -4.046                      | 1.536                  | 1.976             | -6.201       | -4.080       | 2.121                      | 39.06                                   | 1424.55                                 |
|   | II <sup>i</sup>   | 2 | C <sub>s</sub> | -40467.222               | 0.953       | -40466.269                    | -40.379                | -4.038                      | 1.570                  | 1.944             | -6.253       | -4.971       | 1.282                      | 119.83                                  | 1408.04                                 |
|   | IX                | 4 | C <sub>s</sub> | -40467.196               | 0.973       | -40466.223                    | -40.333                | -4.033                      | 1.573                  | 1.956             | -5.801       | -3.488       | 2.313                      | 106.07                                  | 1218.24                                 |
|   | VIII <sup>i</sup> | 6 | C <sub>s</sub> | -40466.918               | 0.901       | -40466.017                    | -40.127                | -4.013                      | 1.538                  | 2.017             | -5.750       | -3.204       | 2.545                      | 116.23 <sup>(1)</sup>                   | 1421.86                                 |
|   | IX <sup>i</sup>   | 6 | C <sub>s</sub> | -40466.612               | 0.950       | -40465.662                    | -39.772                | -3.977                      | 1.557                  | 1.939             | -5.180       | -3.429       | 1.751                      | 89.47                                   | 1186.78                                 |
|   | X                 | 4 | C <sub>s</sub> | -40466.560               | 0.918       | -40465.642                    | -39.752                | -3.975                      | 1.536                  | 2.178             | -6.027       | -3.798       | 2.228                      | 105.18                                  | 1291.85                                 |
|   | X <sup>i</sup>    | 6 | C <sub>s</sub> | -40466.265               | 0.927       | -40465.338                    | -39.448                | -3.945                      | 1.522                  | 2.197             | -5.626       | -3.658       | 1.968                      | 39.08                                   | 1258.07                                 |
|   | XI                | 2 | C <sub>8</sub> | -40465.922               | 0.933       | -40464.988                    | -39.098                | -3.910                      | 1.560                  | 1.777             | -6.692       | -3.916       | 2.776                      | 201.35 <sup>(2)</sup>                   | 1492.98                                 |
|   | X <sup>ii</sup>   | 2 | C <sub>s</sub> | -40465.864               | 0.934       | -40464.930                    | -39.040                | -3.904                      | 1.532                  | 2.052             | -6.293       | -3.640       | 2.653                      | 87.39                                   | 1265.50                                 |
|   | XII               | 2 | C <sub>s</sub> | -40465.530               | 0.869       | -40464.661                    | -38.771                | -3.877                      | 1.558                  | 2.107             | -6.576       | -4.252       | 2.324                      | 142.02 <sup>(1)</sup>                   | 1279.84                                 |
|   | XIII              | 2 | C <sub>s</sub> | -40465.286               | 0.881       | -40464.405                    | -38.515                | -3.852                      | 1.513                  | 1.880             | -6.364       | -3.964       | 2.400                      | 62.43                                   | 1340.25                                 |
|   | XIII <sup>i</sup> | 4 | C <sub>s</sub> | -40465.249               | 0.867       | -40464.382                    | -38.492                | -3.849                      | 1.532                  | 1.872             | -5.741       | -4.135       | 1.606                      | 56.16                                   | 1317.03                                 |
|   | XIV               | 2 | C <sub>s</sub> | -40464.923               | 0.898       | -40464.025                    | -38.135                | -3.813                      | 1.590                  | 1.793             | -6.146       | -4.267       | 1.879                      | 77.22                                   | 1107.78                                 |

ekil 3.23’de FeB<sub>10</sub> topak yapılarına ait elde edilen izomer yapıları verildi. En kararlı 10-I izomeri S=5 de erinde 3D geometride Fe atomunun B atom topaklarına dı arıdan ba lanmasıyla elde edildi. FeB<sub>n</sub> n=(1-10) [124] çalı masında da aynı yapı en kararlı olarak rapor edilmi tir. Fakat bu yapı S=1 de erinde rapor edilmi tir. Bu tez çalı ması kapsamında 10-I izomeri S=1, 3, 5 ve 7 de erleriyle incelenerek en dü ük enerjili olanın S=5 de erinde oldu una karar verildi. Ayrıca S=1 de erinde di er S de erlerinde yapılan hesaplamalara göre en yüksek enerjiye sahip oldu u görüldü. Dolayısıyla yapılan incelemelerle elde edilen de erlerin do rulu u güçlendirildi. 3D geometrideki izomerlerin ço unlukta oldu u da ekil 3.23’den anla ılmaktadır. Farklı S de erleri ile hesaplamalar sonucu de i en izomerler görüldü. S=3 de erinde 10-XIII izomerinin 10-VIII izomerine, 10-XVII izomerinin 10-XVIII izomerine, 10-XIX izomerinin 10-VII izomerine, 10-XX izomerinin 10-XII izomerine ve 10-XXI izomerinin de 10-II izomerine döndü ü görüldü. S=5 de erinde 10-II izomerinin 10-VIII izomerine, 10-VII izomerinin 10-III izomerine, 10-VIII izomerinin 10-II izomerine, 10-IX ve 10-X izomerlerinin 10-I izomerine ve 10-XI izomerinin de 10-V izomerine döndü ü S=7 de erinde ise 10-V izomerinin 10-I izomerine döndü ü yapılan incelemeler sonucu görüldü. Bu de i imlerin

geneline bakıldığında da izomerlerin sahip oldukları enerjiden daha düşük enerjili izomere doğru de i im yatkınlığında olduğunu söylemek mümkündür.



**ekil 3.23.** FeB<sub>10</sub> izomer resimleri

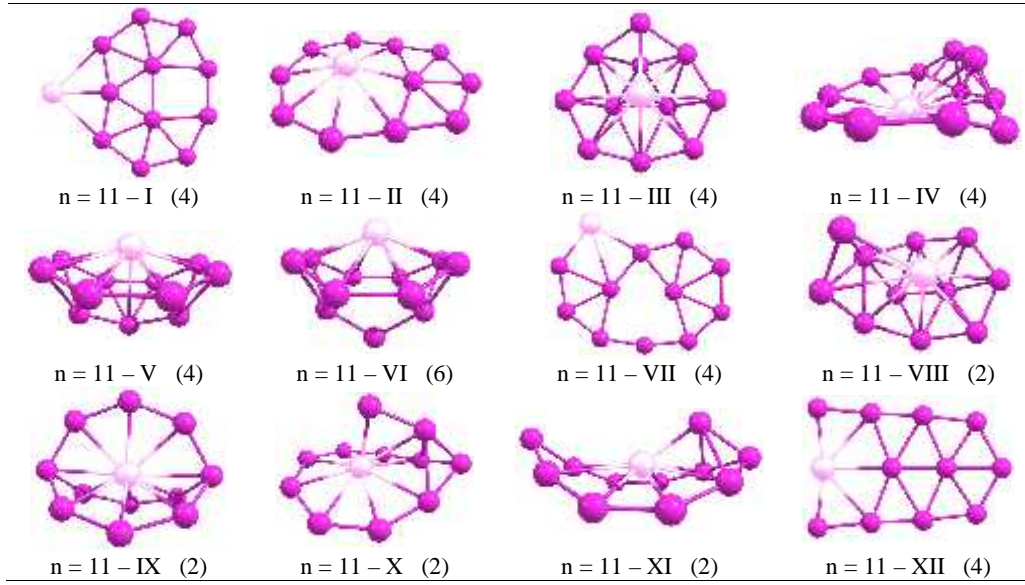
FeB<sub>10</sub> topak yapıları için elde edilen veriler Tablo 3.22’de yer almaktadır. Yüksek S etkisi görülen FeB<sub>10</sub> topaklarında farklı S de erleri ile yapılan hesaplamalar sonucunda R de erine ba lı olarak C<sub>s</sub>, C<sub>2</sub> ve S<sub>2</sub> simetrileri gözlemlendi. ZPE de erinin önemi burada da kar ımıza çıktı. 10-XVI ve 10-XVII izomerlerinin Tablo 3.22’de yer alan E<sub>top</sub>+ZPE de erlerinin e it olu u virgülden sonra üçüncü basama a yuvarlanmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek S de eri ile yapılan hesaplamalarda r<sub>Fe-B</sub> de erinin de yüksek oldu u elde edilen verilerle anla ıldı. Genel olarak, yapılan

hesaplamalar sonucunda en kararlı tayin edilen izomerlerin  $\text{gap}_{\text{H-L}}$  de erlerinin de di er hesaplamalarına göre yüksek oldu u görüldü.

**Tablo 3.22.**  $\text{FeB}_{10}$  topakları için hesaplanan nicelikler

| n                    | Iso | S          | NG | $E_{\text{top}}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{\text{top}}+\text{ZPE}$<br>(eV) | $E_{\text{b}}$<br>(eV) | $E_{\text{b}}$<br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                        | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | $\text{gap}_{\text{H-L}}$<br>(eV) | $f_{\text{min}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $f_{\text{max}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|----------------------|-----|------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                      |     |            |    |                          |             |                                     |                        |                             | $\Gamma_{\text{B-B}}$  | $\Gamma_{\text{Fe-B}}$ |              |              |                                   |                                          |                                          |
| I                    | 5   | $C_s, C_2$ |    | -41144.956               | 1.088       | -41143.868                          | -46.873                | -4.261                      | 1.562                  | 2.195                  | -5.550       | -3.471       | 2.079                             | 151.95                                   | 1281.95                                  |
| II                   | 3   | $C_s$      |    | -41144.877               | 1.083       | -41143.794                          | -46.799                | -4.254                      | 1.551                  | 1.974                  | -6.659       | -4.127       | 2.532                             | 111.81                                   | 1470.52                                  |
| III                  | 5   | $C_s$      |    | -41144.528               | 1.090       | -41143.438                          | -46.443                | -4.222                      | 1.589                  | 2.009                  | -5.360       | -3.505       | 1.855                             | 40.20                                    | 1317.09                                  |
| IV                   | 5   | $C_s$      |    | -41144.478               | 1.043       | -41143.435                          | -46.440                | -4.222                      | 1.519                  | 1.958                  | -5.991       | -3.478       | 2.513                             | 143.49 <sup>(1)</sup>                    | 1525.59                                  |
| V                    | 5   | $C_s$      |    | -41144.491               | 1.095       | -41143.396                          | -46.401                | -4.218                      | 1.561                  | 2.004                  | -5.570       | -3.508       | 2.062                             | 67.18                                    | 1281.95                                  |
| III <sup>i</sup>     | 3   | $C_s$      |    | -41144.449               | 1.088       | -41143.360                          | -46.365                | -4.215                      | 1.585                  | 1.992                  | -5.943       | -3.865       | 2.078                             | 57.09                                    | 1294.13                                  |
| V <sup>i</sup>       | 3   | $C_s$      |    | -41144.446               | 1.092       | -41143.354                          | -46.359                | -4.214                      | 1.564                  | 2.023                  | -6.168       | -3.808       | 2.360                             | 65.82                                    | 1267.18                                  |
| I <sup>i</sup>       | 3   | $C_s$      |    | -41144.353               | 1.081       | -41143.272                          | -46.277                | -4.207                      | 1.540                  | 2.136                  | -5.491       | -4.459       | 1.032                             | 140.45                                   | 1367.37                                  |
| IV <sup>i</sup>      | 3   | $C_s$      |    | -41144.311               | 1.061       | -41143.250                          | -46.255                | -4.205                      | 1.521                  | 1.910                  | -5.816       | -4.416       | 1.400                             | 81.69                                    | 1520.48                                  |
| VI                   | 5   | $C_s$      |    | -41143.921               | 0.999       | -41142.922                          | -45.927                | -4.175                      | 1.527                  | 2.444                  | -6.614       | -3.779       | 2.835                             | 64.55                                    | 1710.13                                  |
| VII                  | 3   | $C_s$      |    | -41143.918               | 1.059       | -41142.860                          | -45.865                | -4.170                      | 1.567                  | 1.988                  | -6.017       | -3.582       | 2.436                             | 79.26 <sup>(1)</sup>                     | 1291.69                                  |
| VI <sup>i</sup>      | 3   | $C_s$      |    | -41143.835               | 1.002       | -41142.834                          | -45.839                | -4.167                      | 1.529                  | 2.405                  | -6.533       | -5.290       | 1.243                             | 20.14                                    | 1717.81                                  |
| I <sup>ii</sup>      | 7   | $C_s$      |    | -41143.810               | 1.054       | -41142.756                          | -45.761                | -4.160                      | 1.558                  | 2.429                  | -5.247       | -2.638       | 2.609                             | 127.81                                   | 1345.25                                  |
| I <sup>iii</sup>     | 1   | $C_s$      |    | -41143.794               | 1.101       | -41142.693                          | -45.698                | -4.154                      | 1.534                  | 2.074                  | -5.790       | -3.906       | 1.884                             | 218.14                                   | 1351.78                                  |
| VIII                 | 3   | $C_s$      |    | -41143.624               | 1.038       | -41142.586                          | -45.591                | -4.145                      | 1.574                  | 1.951                  | -5.876       | -3.276       | 2.600                             | 125.25                                   | 1422.61                                  |
| IX                   | 3   | $C_s$      |    | -41143.607               | 1.045       | -41142.563                          | -45.568                | -4.143                      | 1.548                  | 2.092                  | -5.874       | -3.595       | 2.280                             | 87.85                                    | 1348.18                                  |
| X                    | 3   | $C_s$      |    | -41143.571               | 1.047       | -41142.524                          | -45.529                | -4.139                      | 1.537                  | 2.053                  | -6.090       | -3.665       | 2.425                             | 148.22                                   | 1362.77                                  |
| II <sup>i</sup>      | 1   | $C_s$      |    | -41143.609               | 1.092       | -41142.517                          | -45.522                | -4.138                      | 1.576                  | 1.959                  | -6.587       | -4.651       | 1.936                             | 123.95                                   | 1471.11                                  |
| XI                   | 7   | $C_s$      |    | -41143.432               | 1.085       | -41142.347                          | -45.352                | -4.123                      | 1.575                  | 2.115                  | -5.257       | -2.849       | 2.408                             | 23.91                                    | 1251.80                                  |
| IV <sup>ii</sup>     | 7   | $C_s$      |    | -41143.290               | 1.029       | -41142.261                          | -45.266                | -4.115                      | 1.529                  | 2.093                  | -4.950       | -3.329       | 1.622                             | 65.93                                    | 1507.12                                  |
| 10 IV <sup>iii</sup> | 1   | $C_s$      |    | -41143.105               | 1.086       | -41142.019                          | -45.024                | -4.093                      | 1.537                  | 1.833                  | -6.152       | -4.024       | 2.128                             | 105.25                                   | 1495.01                                  |
| X <sup>i</sup>       | 1   | $C_s$      |    | -41142.811               | 1.080       | -41141.732                          | -44.737                | -4.067                      | 1.547                  | 1.954                  | -5.982       | -3.321       | 2.662                             | 114.36                                   | 1328.11                                  |
| VII <sup>i</sup>     | 1   | $C_2$      |    | -41142.654               | 1.005       | -41141.649                          | -44.654                | -4.059                      | 1.506                  | 2.436                  | -7.095       | -4.376       | 2.719                             | 136.02 <sup>(2)</sup>                    | 1789.95                                  |
| XII                  | 1   | $C_s$      |    | -41141.638               | 1.081       | -41141.557                          | -44.562                | -4.051                      | 1.554                  | 1.788                  | -6.791       | -4.156       | 2.635                             | 162.58                                   | 1456.18                                  |
| VIII <sup>i</sup>    | 1   | $C_s$      |    | -41142.532               | 1.056       | -41141.477                          | -44.482                | -4.044                      | 1.592                  | 1.910                  | -5.768       | -3.119       | 2.649                             | 110.65                                   | 1408.65                                  |
| V <sup>ii</sup>      | 1   | $C_s$      |    | -41142.391               | 1.094       | -41141.297                          | -44.302                | -4.027                      | 1.555                  | 1.882                  | -6.066       | -3.573       | 2.493                             | 83.39                                    | 1304.78                                  |
| XII <sup>i</sup>     | 3   | $C_s$      |    | -41142.320               | 1.045       | -41141.276                          | -44.281                | -4.026                      | 1.548                  | 1.978                  | -6.382       | -4.092       | 2.290                             | 155.03                                   | 1440.16                                  |
| XIII                 | 1   | $C_s$      |    | -41142.267               | 1.046       | -41141.222                          | -44.227                | -4.021                      | 1.549                  | 1.841                  | -5.987       | -3.734       | 2.254                             | 76.26                                    | 1379.29                                  |
| IX <sup>i</sup>      | 1   | $C_s$      |    | -41142.191               | 1.061       | -41141.129                          | -44.134                | -4.012                      | 1.564                  | 2.052                  | -5.875       | -3.688       | 2.187                             | 86.81                                    | 1353.35                                  |
| XIV                  | 1   | $C_s$      |    | -41141.970               | 1.030       | -41140.941                          | -43.946                | -3.995                      | 1.512                  | 1.701                  | -5.670       | -3.945       | 1.725                             | 70.29                                    | 1535.25                                  |
| VI <sup>iii</sup>    | 7   | $C_s$      |    | -41141.839               | 0.918       | -41140.920                          | -43.925                | -3.993                      | 1.517                  | 2.481                  | -5.054       | -3.834       | 1.220                             | 79.82                                    | 1609.33                                  |
| XV                   | 3   | $C_s$      |    | -41141.928               | 1.018       | -41140.910                          | -43.915                | -3.992                      | 1.507                  | 1.817                  | -5.465       | -4.390       | 1.075                             | 87.91 <sup>(1)</sup>                     | 1385.66                                  |
| XVI                  | 1   | $C_s$      |    | -41141.916               | 1.026       | -41140.890                          | -43.895                | -3.990                      | 1.524                  | 1.879                  | -6.135       | -4.283       | 1.852                             | 116.16                                   | 1557.82                                  |
| XVII                 | 1   | $C_s$      |    | -41142.041               | 1.151       | -41140.890                          | -43.895                | -3.990                      | 1.663                  | 1.965                  | -6.378       | -2.894       | 3.484                             | 239.67                                   | 983.53                                   |
| XVIII                | 3   | $C_s$      |    | -41141.840               | 1.091       | -41140.749                          | -43.754                | -3.978                      | 1.604                  | 1.978                  | -5.704       | -3.316       | 2.388                             | 185.07                                   | 1127.29                                  |
| XIX                  | 1   | $C_s$      |    | -41141.478               | 1.055       | -41140.423                          | -43.428                | -3.948                      | 1.548                  | 1.818                  | -6.345       | -3.935       | 2.410                             | 75.80                                    | 1362.79                                  |
| XV <sup>i</sup>      | 5   | $C_s$      |    | -41141.233               | 1.003       | -41140.230                          | -43.235                | -3.930                      | 1.539                  | 1.823                  | -5.599       | -4.465       | 1.134                             | 87.07 <sup>(1)</sup>                     | 1373.84                                  |
| XV <sup>ii</sup>     | 1   | $C_s$      |    | -41141.116               | 1.045       | -41140.071                          | -43.076                | -3.916                      | 1.506                  | 1.699                  | -6.105       | -3.977       | 2.128                             | 34.42                                    | 1410.31                                  |
| XX                   | 1   | $C_s$      |    | -41140.430               | 1.021       | -41139.409                          | -42.414                | -3.856                      | 1.555                  | 1.896                  | -6.678       | -4.989       | 1.689                             | 86.12                                    | 1455.31                                  |
| XXI                  | 1   | $C_s$      |    | -41139.349               | 0.989       | -41138.360                          | -41.365                | -3.760                      | 1.499                  | 1.758                  | -6.116       | -4.246       | 1.870                             | 87.72                                    | 1442.54                                  |
| XXII                 | 1   | $C_s, S_2$ |    | -41138.290               | 0.981       | -41137.309                          | -40.314                | -3.665                      | 1.579                  | 2.011                  | -6.824       | -4.221       | 2.603                             | 122.13                                   | 1421.51                                  |

$\text{FeB}_{11}$  topak yapılarında en kararlı izomer 2D geometride S=4 de erinde elde edildi. S=4 de erinde elde edilen izomerlerin di er S de erlerine göre çoklu u ekil 3.24'den anla ılmaktadır. Verilen topak yapılarında 3D geometride topakların çoklu u görülmektedir. Farklı S de erleri ile yapılan hesaplamalar sonucunda, S=4 de erinde, 11-VI izomerinin 11-V izomerine, 11-X izomerinin 11-IV izomerine, 11-XI izomerinin de 11-II izomerine döndü ü ve S=6 de erinde de 11-V izomerinin 11-VI izomerine döndü ü yapılan hesaplamalar neticesinde gözlendi.



**ekil 3.24.** FeB<sub>11</sub> izomer resimleri

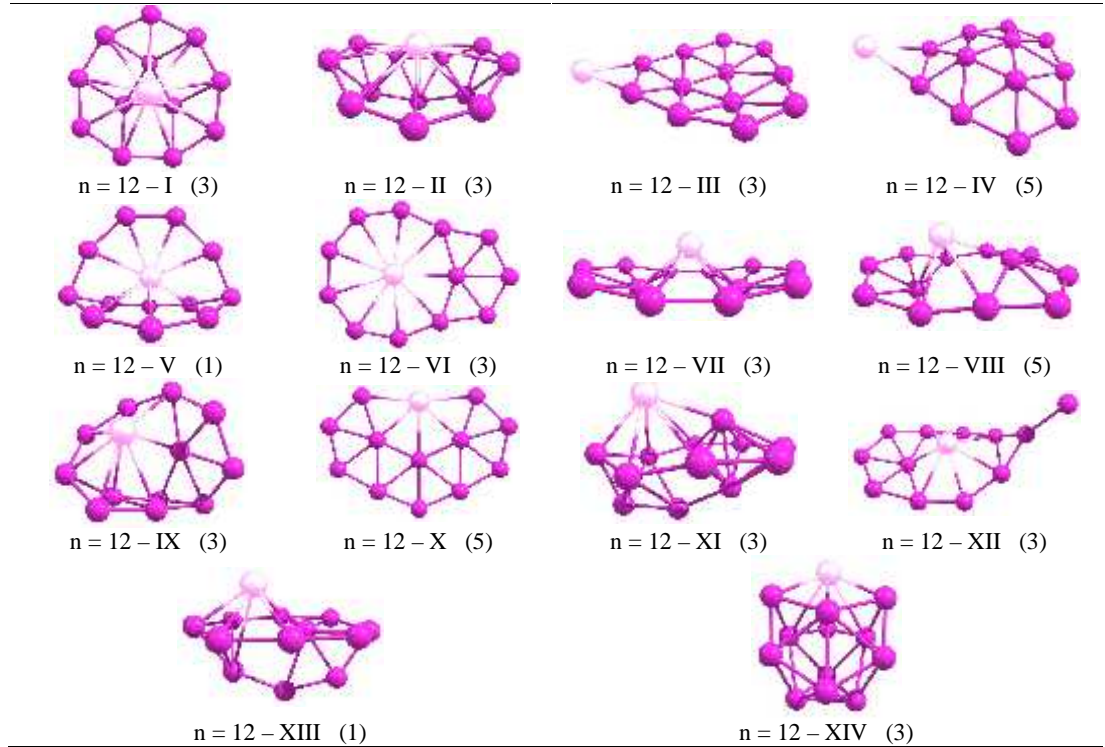
FeB<sub>11</sub> topak yapılarından elde edilen derler Tablo 3.23’de görölmektedir. Yüksek S de erinin etkisi elde edilen derler sonucunda anla ıldı. FeB<sub>11</sub> topaklarının C<sub>s</sub> simetri elemanına sahip oldu u gözlenirken, 11-XII izomeri ve farklı S de eriyle yapılan hesaplamaları sonucu C<sub>s</sub> ve C<sub>2v</sub> simetrisine sahip oldukları göröldü. ZPE de eri göz önüne alınmadı nda sıralamanın de i ti i FeB<sub>11</sub> topaklarında da gözlendi.

**Tablo 3.23.** FeB<sub>11</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n                 | Iso               | S                                | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|-------------------|----------------------------------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                   |                   |                                  |                |                          |             |                               |                        |                             | Γ <sub>B-B</sub>       | Γ <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| 11                | I                 | 4                                | C <sub>s</sub> | -41821.325               | 1.206       | -41820.119                    | -92.640                | -7.720                      | 1.536                  | 1.893             | -5.842       | -3.303       | 2.539                      | 25.67                                   | 1475.34                                 |
|                   | II                | 4                                | C <sub>s</sub> | -41821.202               | 1.194       | -41820.008                    | -51.908                | -4.326                      | 1.546                  | 2.061             | -6.554       | -4.030       | 2.523                      | 103.64                                  | 1521.59                                 |
|                   | III               | 4                                | C <sub>s</sub> | -41820.983               | 1.222       | -41819.760                    | -51.660                | -4.305                      | 1.546                  | 2.175             | -6.387       | -3.766       | 2.622                      | 212.79                                  | 1256.07                                 |
|                   | IV                | 4                                | C <sub>s</sub> | -41820.812               | 1.212       | -41819.600                    | -51.500                | -4.292                      | 1.524                  | 2.159             | -6.200       | -4.043       | 2.157                      | 146.90                                  | 1495.54                                 |
|                   | III <sup>i</sup>  | 2                                | C <sub>s</sub> | -41820.785               | 1.226       | -41819.559                    | -51.459                | -4.288                      | 1.550                  | 2.112             | -6.604       | -4.452       | 2.152                      | 201.58                                  | 1299.58                                 |
|                   | V                 | 4                                | C <sub>s</sub> | -41820.626               | 1.219       | -41819.407                    | -51.307                | -4.276                      | 1.560                  | 2.112             | -5.997       | -3.607       | 2.390                      | 179.96                                  | 1310.48                                 |
|                   | I <sup>i</sup>    | 6                                | C <sub>s</sub> | -41820.552               | 1.202       | -41819.350                    | -51.250                | -4.271                      | 1.538                  | 2.139             | -5.281       | -3.490       | 1.791                      | 25.49                                   | 1476.22                                 |
|                   | V <sup>i</sup>    | 2                                | C <sub>s</sub> | -41820.426               | 1.211       | -41819.214                    | -51.114                | -4.260                      | 1.574                  | 2.112             | -6.140       | -4.339       | 1.801                      | 166.22                                  | 1338.97                                 |
|                   | III <sup>ii</sup> | 6                                | C <sub>s</sub> | -41820.420               | 1.208       | -41819.212                    | -51.112                | -4.259                      | 1.547                  | 2.237             | -5.395       | -2.569       | 2.826                      | 214.76                                  | 1304.91                                 |
|                   | II <sup>i</sup>   | 6                                | C <sub>s</sub> | -41820.181               | 1.160       | -41819.021                    | -50.921                | -4.243                      | 1.557                  | 2.099             | -5.734       | -3.964       | 1.770                      | 98.43                                   | 1419.07                                 |
|                   | VI                | 6                                | C <sub>s</sub> | -41820.130               | 1.189       | -41818.941                    | -50.841                | -4.237                      | 1.578                  | 2.264             | -5.985       | -2.375       | 3.610                      | 168.02                                  | 1317.95                                 |
|                   | VII               | 4                                | C <sub>s</sub> | -41820.049               | 1.140       | -41818.908                    | -50.808                | -4.234                      | 1.527                  | 1.842             | -6.156       | -3.623       | 2.533                      | 72.44                                   | 1587.50                                 |
| IV <sup>i</sup>   | 6                 | C <sub>s</sub>                   | -41819.737     | 1.159                    | -41818.578  | -50.478                       | -4.206                 | 1.553                       | 2.155                  | -5.428            | -3.301       | 2.127        | 100.93                     | 1349.87                                 |                                         |
| VIII              | 2                 | C <sub>s</sub>                   | -41819.552     | 1.189                    | -41818.363  | -50.263                       | -4.189                 | 1.536                       | 2.071                  | -6.170            | -4.194       | 1.976        | 144.87                     | 1237.23                                 |                                         |
| VI <sup>i</sup>   | 2                 | C <sub>s</sub>                   | -41819.191     | 1.137                    | -41818.054  | -49.954                       | -4.163                 | 1.521                       | 1.794                  | -5.973            | -4.370       | 1.604        | 65.09                      | 1587.93                                 |                                         |
| IX                | 2                 | C <sub>s</sub>                   | -41819.193     | 1.170                    | -41818.023  | -49.923                       | -4.160                 | 1.586                       | 1.964                  | -7.222            | -4.206       | 3.016        | 84.86                      | 1293.29                                 |                                         |
| X                 | 2                 | C <sub>s</sub>                   | -41818.749     | 1.180                    | -41817.568  | -49.468                       | -4.122                 | 1.534                       | 1.925                  | -6.328            | -3.975       | 2.353        | 140.69                     | 1561.94                                 |                                         |
| XI                | 2                 | C <sub>s</sub>                   | -41818.281     | 1.136                    | -41817.145  | -49.045                       | -4.087                 | 1.530                       | 1.863                  | -6.242            | -3.460       | 2.782        | 97.25                      | 1532.17                                 |                                         |
| XII               | 4                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -41817.859     | 1.092                    | -41816.767  | -48.667                       | -4.056                 | 1.566                       | 1.848                  | -6.556            | -3.701       | 2.855        | 105.14 <sup>(1)</sup>      | 1304.33                                 |                                         |
| IX <sup>i</sup>   | 4                 | C <sub>s</sub>                   | -41817.824     | 1.136                    | -41816.687  | -48.587                       | -4.049                 | 1.602                       | 2.025                  | -5.731            | -2.904       | 2.827        | 127.16                     | 1279.79                                 |                                         |
| XII <sup>i</sup>  | 6                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -41817.410     | 1.070                    | -41816.340  | -48.240                       | -4.020                 | 1.566                       | 1.948                  | -6.082            | -3.859       | 2.223        | 106.71 <sup>(2)</sup>      | 1307.97                                 |                                         |
| XII <sup>ii</sup> | 2                 | C <sub>s</sub> , C <sub>2v</sub> | -41817.240     | 1.088                    | -41816.152  | -48.052                       | -4.004                 | 1.569                       | 1.800                  | -6.387            | -5.251       | 1.136        | 70.32 <sup>(2)</sup>       | 1304.25                                 |                                         |

Tablo 3.23'e bakıldığında yüksek S değerinde Fe-B atomları arası en kısa ba mesafelerinin yüksek olduğu gözlemlendi. Tayin edilen en kararlı izomerlerin  $gap_{H-L}$  değerlerinin, farklı S değerleri ile yapılan hesaplamalarına göre daha yüksek değere sahip olduğu da gözlemlendi.

Ekil 3.25'de  $FeB_{12}$  topakları için elde edilen yapılar verildi. En kararlı düşük enerjili yapıya 3D geometride S=3 değerinde ulaşıldı. İzomerlerin geneline bakıldığında 3D geometride olanların ve S=3 değerinde elde edilen en kararlı izomerlerin çoğunlukta olduğu gözlemlendi. Farklı S değerleriyle yapılan hesaplamalardan dolayı S=1 değerinde 12-VIII izomerinin 12-VII izomerine, S=3 değerinde ise 12-IV izomerinin 12-III izomerine döndüğü görüldü. S=5 değerinde de 12-III izomerinin 12-IV izomerine, 12-VII izomerinin 12-VIII izomerine, 12-IX izomerinin 12-II izomerine ve 12-XIII izomerinin de 12-XI izomerine döndüğü gözlemlendi. Değişimlerin genelinde izomerlerin daha düşük enerjili izomere dönme yatkınlığı görüldü.



**ekil 3.25.**  $FeB_{12}$  izomer resimleri

$FeB_{12}$  topak yapılarına ait farklı S değerleri ile elde edilen değerler Tablo 3.24'de yer almaktadır. En kararlı izomerde negatif frekans gözlemlendi. Negatif frekansın aslında istenmeyen bir şey olmasına rağmen yapının negatif frekansta da kararlı olabileceği

önceki bölümde yapılan açıklamalarla anlatıldı. Yüksek S de eri etkisinin yapının büyümesiyle bir ili kisinin olmadığı, FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topak çalı masının son topa nda da görülmesiyle anlaşılmı oldu. Genel olarak C<sub>s</sub> simetrisi görülmesine rağmen, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub> ve C<sub>8</sub> simetrisi de görüldü. ZPE de erinin etkisi FeB<sub>12</sub> topaklarında da gözlemlendi. Ayrıca yüksek S de erinde yapılan hesaplamalarda r<sub>Fe-B</sub> de erlerinin de yüksek olduğu gözlemlendi. En kararlı tayin edilen izomerlerin gap<sub>H-L</sub> de erlerinin de yüksek olduğu gözlemlendi.

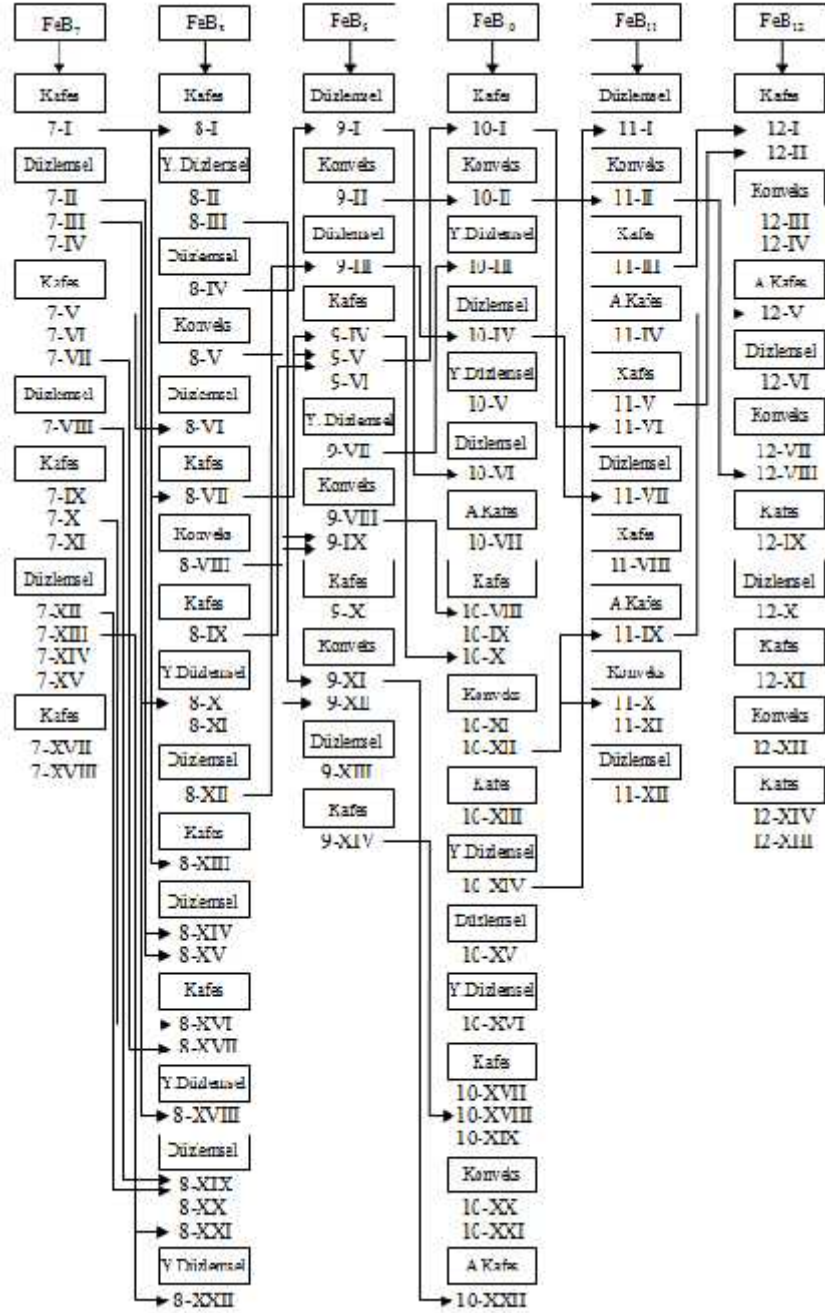
**Tablo 3.24.** FeB<sub>12</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| n                 | Iso              | S              | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|------------------|----------------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                   |                  |                |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| 12                | I                | 3              | C <sub>3</sub> | -42497.751               | 1.304       | -42496.446                    | -57.241                | -4.403                      | 1.544                  | 2.134             | -6.895       | -3.774       | 3.121                      | 152.26 <sup>(1)</sup>                   | 1452.20                                 |
|                   | II               | 3              | C <sub>s</sub> | -42497.643               | 1.342       | -42496.301                    | -57.096                | -4.392                      | 1.554                  | 2.226             | -6.525       | -3.986       | 2.539                      | 182.01                                  | 1413.21                                 |
|                   | III              | 3              | C <sub>s</sub> | -42497.426               | 1.336       | -42496.090                    | -56.885                | -4.376                      | 1.562                  | 1.935             | -6.379       | -3.105       | 3.274                      | 83.55                                   | 1296.50                                 |
|                   | IV               | 5              | C <sub>s</sub> | -42497.177               | 1.323       | -42495.853                    | -56.648                | -4.358                      | 1.556                  | 2.088             | -4.945       | -3.347       | 1.598                      | 68.38                                   | 1305.88                                 |
|                   | V                | 1              | C <sub>s</sub> | -42497.061               | 1.341       | -42495.720                    | -56.515                | -4.347                      | 1.541                  | 1.984             | -7.118       | -3.981       | 3.136                      | 206.53                                  | 1462.57                                 |
|                   | VI               | 3              | C <sub>s</sub> | -42496.987               | 1.270       | -42495.717                    | -56.512                | -4.347                      | 1.528                  | 2.196             | -6.526       | -4.684       | 1.842                      | 34.66                                   | 1622.63                                 |
|                   | I <sup>i</sup>   | 5              | C <sub>s</sub> | -42496.950               | 1.249       | -42495.701                    | -56.496                | -4.346                      | 1.540                  | 2.274             | -5.364       | -3.274       | 2.091                      | 127.64 <sup>(2)</sup>                   | 1467.04                                 |
|                   | II <sup>i</sup>  | 5              | C <sub>s</sub> | -42496.910               | 1.285       | -42495.625                    | -56.420                | -4.340                      | 1.551                  | 2.242             | -5.550       | -3.198       | 2.352                      | 125.44                                  | 1398.73                                 |
|                   | VI <sup>i</sup>  | 5              | C <sub>s</sub> | -42496.733               | 1.271       | -42495.462                    | -56.257                | -4.327                      | 1.541                  | 2.243             | -6.005       | -4.366       | 1.639                      | 75.31                                   | 1619.81                                 |
|                   | VII              | 3              | C <sub>2</sub> | -42496.725               | 1.309       | -42495.416                    | -56.211                | -4.324                      | 1.547                  | 1.950             | -6.822       | -4.049       | 2.773                      | 85.42                                   | 1449.65                                 |
|                   | VIII             | 5              | C <sub>s</sub> | -42496.702               | 1.305       | -42495.397                    | -56.192                | -4.322                      | 1.564                  | 2.071             | -6.043       | -3.852       | 2.191                      | 111.89                                  | 1372.28                                 |
|                   | IX               | 3              | C <sub>s</sub> | -42496.483               | 1.309       | -42495.174                    | -55.969                | -4.305                      | 1.543                  | 2.126             | -6.314       | -3.908       | 2.405                      | 130.00                                  | 1384.61                                 |
|                   | X                | 5              | C <sub>s</sub> | -42496.395               | 1.300       | -42495.095                    | -55.890                | -4.299                      | 1.546                  | 2.035             | -5.923       | -3.840       | 2.083                      | 89.16                                   | 1350.91                                 |
|                   | X <sup>i</sup>   | 3              | C <sub>s</sub> | -42496.309               | 1.281       | -42495.027                    | -55.822                | -4.294                      | 1.536                  | 2.021             | -6.523       | -4.396       | 2.127                      | 64.05 <sup>(1)</sup>                    | 1358.00                                 |
|                   | XI               | 3              | C <sub>s</sub> | -42495.993               | 1.282       | -42494.711                    | -55.506                | -4.270                      | 1.532                  | 2.074             | -6.076       | -4.144       | 1.932                      | 154.19                                  | 1331.47                                 |
|                   | XI <sup>i</sup>  | 5              | C <sub>s</sub> | -42495.887               | 1.233       | -42494.653                    | -55.448                | -4.265                      | 1.562                  | 2.078             | -5.766       | -3.579       | 2.187                      | 161.37 <sup>(1)</sup>                   | 1288.99                                 |
|                   | I <sup>ii</sup>  | 1              | C <sub>s</sub> | -42495.783               | 1.304       | -42494.478                    | -55.273                | -4.252                      | 1.535                  | 1.909             | -6.492       | -4.185       | 2.308                      | 25.87                                   | 1434.52                                 |
|                   | VI <sup>ii</sup> | 1              | C <sub>s</sub> | -42495.623               | 1.280       | -42494.343                    | -55.138                | -4.241                      | 1.515                  | 2.141             | -6.553       | -4.506       | 2.047                      | 47.71 <sup>(1)</sup>                    | 1699.56                                 |
|                   | V <sup>i</sup>   | 3              | C <sub>s</sub> | -42495.586               | 1.288       | -42494.297                    | -55.092                | -4.238                      | 1.558                  | 2.070             | -5.716       | -3.106       | 2.610                      | 178.26                                  | 1386.63                                 |
|                   | III <sup>i</sup> | 1              | C <sub>s</sub> | -42495.627               | 1.347       | -42494.280                    | -55.075                | -4.237                      | 1.558                  | 1.916             | -5.762       | -3.476       | 2.286                      | 85.64                                   | 1317.14                                 |
|                   | VII <sup>i</sup> | 1              | C <sub>s</sub> | -42495.562               | 1.331       | -42494.231                    | -55.026                | -4.233                      | 1.566                  | 1.928             | -6.755       | -4.606       | 2.149                      | 81.75                                   | 1400.48                                 |
|                   | IX <sup>i</sup>  | 1              | C <sub>8</sub> | -42495.414               | 1.324       | -42494.091                    | -54.886                | -4.222                      | 1.545                  | 2.047             | -6.440       | -3.878       | 2.563                      | 114.23                                  | 1418.99                                 |
|                   | XII              | 3              | C <sub>s</sub> | -42494.675               | 1.218       | -42493.458                    | -54.253                | -4.173                      | 1.552                  | 2.032             | -6.223       | -4.456       | 1.767                      | 56.64                                   | 1476.12                                 |
|                   | X <sup>ii</sup>  | 1              | C <sub>s</sub> | -42494.699               | 1.287       | -42493.412                    | -54.207                | -4.170                      | 1.537                  | 2.009             | -5.941       | -4.751       | 1.189                      | 94.51 <sup>(2)</sup>                    | 1388.55                                 |
| XII <sup>i</sup>  | 5                | C <sub>s</sub> | -42494.477     | 1.212                    | -42493.266  | -54.061                       | -4.159                 | 1.548                       | 2.041                  | -5.827            | -4.149       | 1.679        | 53.54 <sup>(1)</sup>       | 1489.23                                 |                                         |
| XIII              | 1                | C <sub>s</sub> | -42493.873     | 1.279                    | -42492.595  | -53.390                       | -4.107                 | 1.561                       | 1.891                  | -6.082            | -3.823       | 2.259        | 26.39                      | 1334.28                                 |                                         |
| XIV               | 3                | C <sub>s</sub> | -42493.249     | 1.196                    | -42492.053  | -52.848                       | -4.065                 | 1.583                       | 2.039                  | -5.742            | -4.019       | 1.723        | 6.87 <sup>(1)</sup>        | 1108.54                                 |                                         |
| XII <sup>ii</sup> | 1                | C <sub>s</sub> | -42493.118     | 1.229                    | -42491.889  | -52.684                       | -4.053                 | 1.552                       | 1.951                  | -6.106            | -5.028       | 1.078        | 43.57                      | 1476.41                                 |                                         |
| XIV <sup>i</sup>  | 1                | C <sub>s</sub> | -42492.213     | 1.251                    | -42490.962  | -51.757                       | -3.981                 | 1.578                       | 2.048                  | -5.501            | -3.584       | 1.916        | 200.85 <sup>(2)</sup>      | 1113.39                                 |                                         |

ekil 3.26'da FeB<sub>n</sub> (n=1-7) topakları için olu turulan büyüme mekanizmaları verildi. En kararlı izomerde kafes geometrisi ilk kez FeB<sub>7</sub> topaklarında görüldü. Çizgisel izomerler en son FeB<sub>3</sub> topaklarında 3-IV izomeriyle görülürken, kafes geometrideki ilk izomer de FeB<sub>4</sub> topak yapılarında 4-III izomerinde görüldü ü ekil 3.26'dan anlaşılmaktadır.



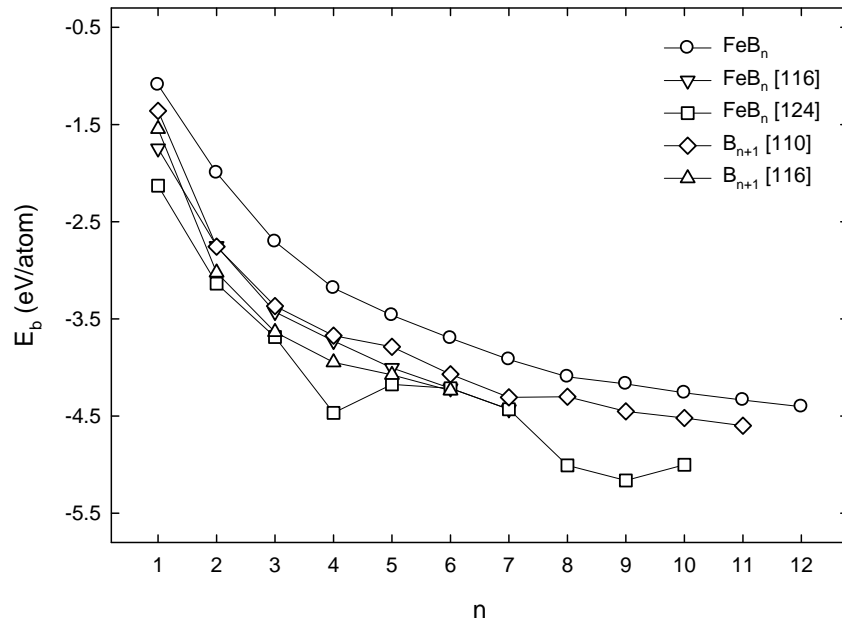




**ekil 3.27.**  $FeB_n$  ( $n=7-12$ ) topakları için izomerlerin büyüme mekanizmaları

ekil 3.28’de  $FeB_n$  ( $n=7-12$ ) topaklarının en kararlı izomerlerinden elde edilen atom başına ortalama bağlanma enerjileri ( $E_b/\text{atom}$ ) görülmektedir. Bu grafikte yer alan enerjilerin oluşumunda kullanılan denklemler Denklem 2.25 yardımıyla elde edildi. Grafikte yer alan davranışlara bakıldığında dört e ri için de  $n=7$  de erine kadar yüksek bir dü ü görülrken,  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) topak çalı masında [124] ise düzgün bir e ri çıkmadı ı görülmektedir. Bu çalı mada yer alan  $FeB_n$  ( $n=1-12$ ) topaklarına ait

de erlerin daha önceden yapılmı çalı malarda elde edilmi de erlere göre daha dü ük enerjili oldu u görülmektedir.  $FeB_n$  [116] ve  $B_{n+1}$  [116] çalı malarını kendi aralarında kıyaslayacak olursak,  $FeB$  ve  $B_2$  topaklarından  $B_2$  topa ının  $FeB$  topa ına göre daha dü ük enerjili oldu u fakat daha büyük topaklarda  $Fe$  içeren  $B$  topaklarının enerjisinin daha dü ük oldu u görülmektedir. Bu çalı ma kullanılan yöntemin kullanıldı ı  $B_{n+1}$  [110] topak çalı masıyla kıyaslama yapıldı ında en küçük topaklar dı ında di er topaklar ile benzer davranı görülmektedir. Çalı malarn bezerli i göz önüne alıdı ında elde edilen de erlerin güvenilirli i de artmaktadır.

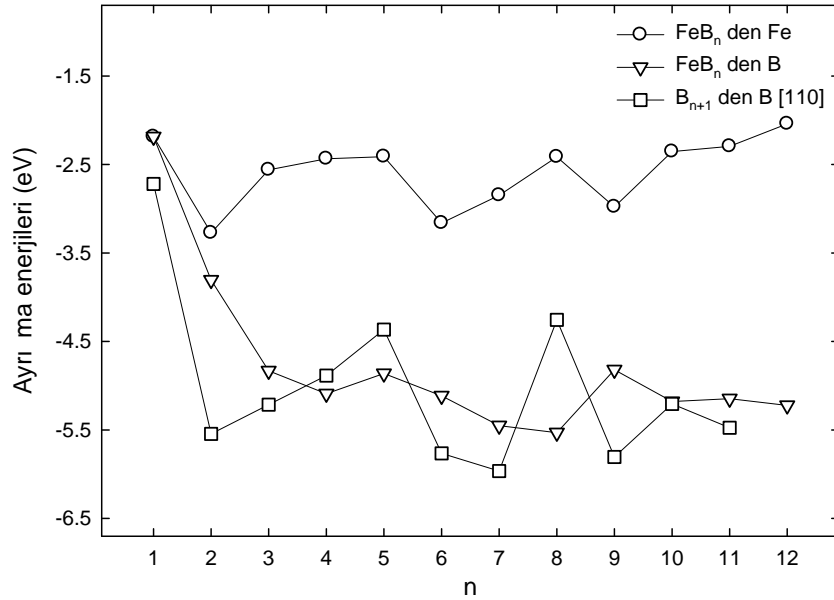


**ekil 3.28.** Atom başına ortalama bağlanma enerjileri

$FeB_n$  ve  $B_n$  topak yapılarına ait ayrı ma enerjileri ekil 3.29'da görülmektedir. Bu grafi in olu umunda  $FeB_n$  ( $n=1-12$ ) topaklarına ait en kararlı izomerlerden faydalanıldı ve bu izomerlerin  $E_{top}+ZPE$  de erleri Denklem 2.30 ve Denklem 2.31'de yerlerine konularak elde edilen de erlerden olu turuldu.  $FeB_n$  topak yapısından  $B$  atomu koparmanın,  $Fe$  atomu koparmaktan daha zor oldu u bu grafikten net olarak anla ılmaktadır.  $FeB_n$  topak yapılarında olu an en kararlı izomer yapılarına bakarsak,  $Fe$  atomunun  $B$  topaklarının kenarında oldu unu görebiliriz. Olu an yapılar ve ekil 3.29'da görülen davranı lar neticesinde,  $FeB_n$  topak yapılarında kenarda bulunan farklı cins atomun koparılması aynı cins atomun koparılmasına göre daha kolay

oldu unu söylemek mümkündür.  $FeB_n$  topa ndan B atomu koparmak,  $B_n$  topa ndan B atomu koparmakla benzer davranı lar sergiledi i de ekil 3.29'dan anla ılmaktadır.

ekil 3.29'dan anlayaca ımız bir di er nokta da, topak yapılarının koordinasyon sayılarının önemidir.  $n=1$  ve  $n=2$  durumlarına bakarsak; üç e ride de dü ü gözlendi i görülür. ekil 3.12'de  $CrB_n$  ( $n=1-12$ ) topakları için de açıkladı ımız gibi burada da  $n=2$  durumunda Fe ve B atomlarının koordinasyon sayıları iki oldu undan aralarındaki ba yapısı daha da güçlenmi tir.  $n=3$  oldu unda  $FeB$  topa nda Fe atomunun koordinasyon sayısı iki iken B atomunun koordinasyon sayısı üç olmu tur. Bu ifadeye göre  $FeB_3$  topa ndan B atomu koparmak Fe atomu koparmaya göre daha zordur.  $FeB_3$  topa nda Fe atomunun koordinasyon sayısı  $FeB_2$  topa ndaki Fe atomunun koordinasyon sayısı ile aynı oldu undan dolayı ve yapının büyüdü ü de göz önüne alındı ndan enerjisinde artı gözlenmi tir.  $B_{n+1}$  topaklarında da  $n=2-5$  de erlerine kadar aynı davranı gözlenmi tir.

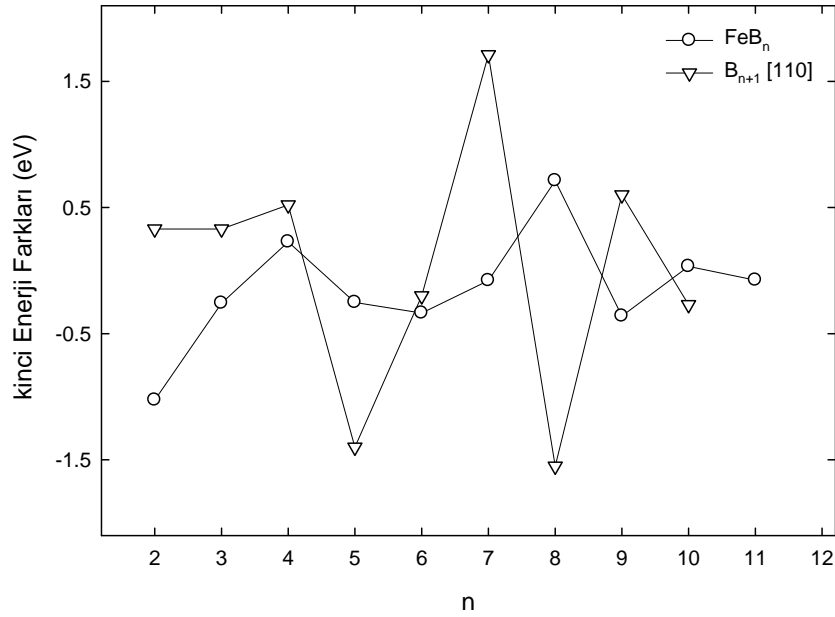


ekil 3.29. Ayrı ma Enerjileri

ekil 3.29'da  $B_{n+1}$   $n=2-5$  topaklarında B atomunun koordinasyon sayısı ile  $FeB_n$   $n=2-5$  topaklarında Fe atomunun koordinasyon sayısı ikidir. Grafikteki bu e riler

bakıldı ında benzer davranı görölmektedir. Bu ifadeler sonucunda koordinasyon sayıları ile topaklardaki ayrı ma enerjileri arasında bir ba lantı oldu u a ikardır.

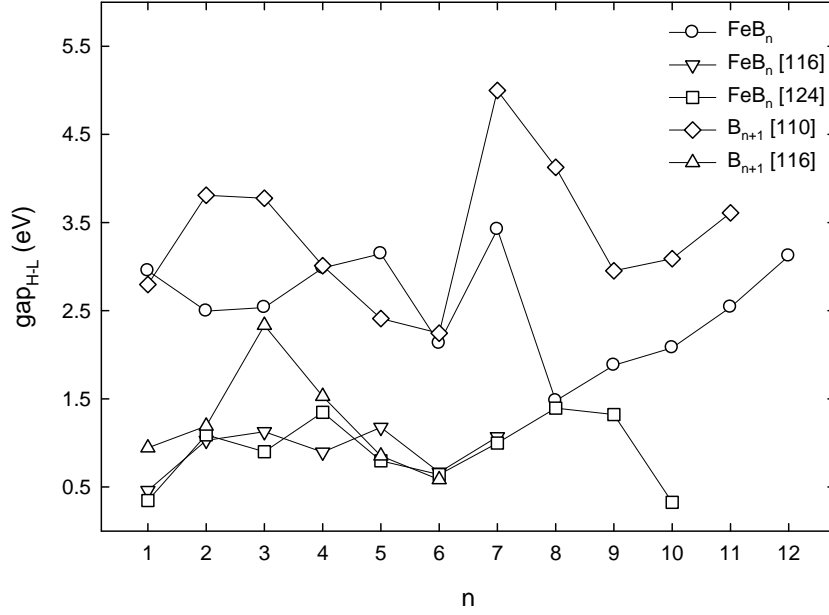
$FeB_n$  topaklarında yapısal kararlılı ın anla ılması için ekil 3.30'dan faydalanıldı. Bu grafikte yer alan e rilerin eldesinde Denklem 2.33 kullanıldı.  $CrB_n$  topakları için yapılan analizde de oldu u gibi burada da  $B_8$  topa ında ve  $FeB_8$  topa ında yüksek kararlılık ve reaksiyona girme iste inin dü ük oldu u gözlemlendi.  $B_6$  ve  $B_9$  topaklarında ise kararlılı ın dü ük oldu u reaksiyona girme iste inin yüksek oldu u gözlemlendi.  $B_{n+1}$  topakları için çizilen e ride keskin artı ve azalı lar görölmesine ra men  $FeB_n$  topaklarında artı ve azalı lar arasında çok fazla fark olmadı ı gözlemlendi.



**ekil 3.30.** kinci Enerji Farkları

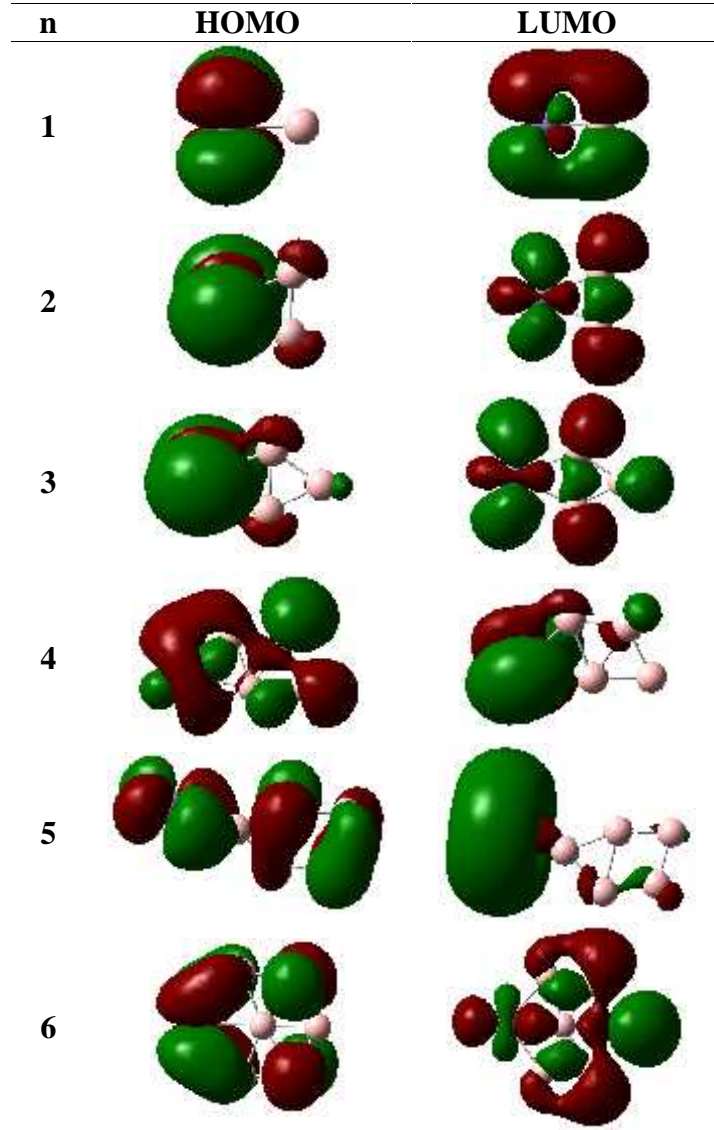
ekil 3.31'de HOMO-LUMO aralı ına ait elde edilen de erlerden olu an grafik verildi. Bu de erlerin eldesinde Denklem 2.27'den faydalanıldı. Aralı ın  $FeB_7$  topaklarında en yüksek oldu u bu çalı ma ve  $FeB_n$  topak çalı masında [116] görüldü. Bu tez çalı masıyla aynı yöntemin kullanıldı ı  $B_{n+1}$  topak çalı masıyla [110] kar ıla tırma yapıldı ında,  $CrB_4$  ve  $B_5$  atom topaklarında  $gap_{H-L}$  de erlerinin aynı oldu u gözlemlendi. Ayrıca bu iki çalı mada  $n=5-7$  ve  $n=9-11$  noktalarında benzer davranı ların varlı ı görüldü. Ve bu iki e ride  $B_4$  topa ının  $CrB_3$  topa ına göre daha

geni aralı a sahip oldu u gözlemlendi.  $B_4$  ve  $CrB_3$  topakları için aynı davranı  $FeB_n$  [116] ve  $B_{n+1}$  [116] çalı malarına ait e rilerde de görüldü. Genel olarak bakıldı ında,  $CrB_n$  çalı masında oldu u gibi B atom topaklarında kararlılı ın  $FeB_n$  atom topaklarına göre daha yüksek oldu u da görüldü.




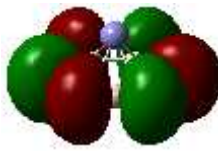





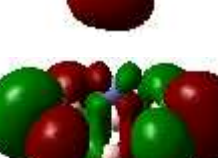


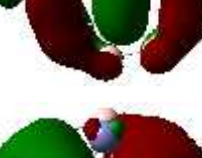

ekil 3.31. HOMO-LUMO aralı 1

ekil 3.32'de  $FeB_n$  ( $n=1-6$ ) topaklarına ait en kararlı izomerler için HOMO ve LUMO elektron yoğunlu u bulutları verilmiştir. HOMO bulutlarına baktı ımızda  $n=1, 2$  ve  $3$  topakları için elektron yoğunlukları daha çok Fe atomu üzerinde ve  $n=4, 5$  ve  $6$  topakları için ise B atomları üzerinde oldu u görülmektedir. LUMO elektron bulutlarına baktı ımızda  $n=4$  ve  $n=5$  topaklarında elektron yoğunlu unun Fe atomları üzerinde ve  $n=1, 2, 3$  ve  $6$  topaklarında ise B atomları üzerinde oldu u görülmektedir. Yo unluklara ba lı olarak elektron ilavesi durumuna baktı ımızda  $n=1, 2, 3$  ve  $6$  topaklarında B atomuna,  $n=4$  ve  $n=5$  topaklarında ise Fe atomuna ba lanmayı tercih edece i beklenir.



**ekil 3.32.** FeB<sub>n</sub> (n=1-6) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

ekil 3.33'de FeB<sub>n</sub> (n=7-12) topaklarına ait en kararlı izomerler için HOMO ve LUMO elektron yoğunluklu bulutları verilmiştir. HOMO bulutlarına baktığımızda n=7, 8, ve 10 topakları için elektron yoğunlukları daha çok Fe atomu üzerinde ve n=9, 11 ve 12 topakları için de B atomları üzerinde olduğu görülmektedir. LUMO elektron bulutlarına baktığımızda n=8 topamında elektron yoğunluğunun Fe atomları üzerinde, n=7, 9, 10 ve 12 topaklarında B atomları üzerinde ve n=11 topamında da eşit dağılımı görülmektedir. Yoğunluklara bağlı olarak elektron ilavesi durumuna baktığımızda n=8 topamında Fe atomuna, n=7, 9, 10 ve 12 topaklarında da B atomuna bağlanmayı tercih edeceği beklenir.

| n  | HOMO                                                                                | LUMO                                                                                 |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 7  |    |    |
| 8  |    |    |
| 9  |    |    |
| 10 |    |    |
| 11 |   |   |
| 12 |  |  |

**ekil 3.33.** FeB<sub>n</sub> (n=7-12) topakları için elde edilen HOMO ve LUMO elektron bulutları

FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topaklarının elektronik özelliklerini anlamak için en kararlı izomerlerdeki Fe ve B atomlarının de erlik orbitallerin elektron konfigürasyonları incelendi. Tablo 3.25’de FeB<sub>n</sub> (n=1-8) topaklarına ait de erler verildi. Fe atomunun elektronik konfigürasyonu FeB topa ında 4s<sup>1</sup>3d<sup>7</sup> ekindeyken FeB<sub>n</sub> (n=2-8) topakları için 4s orbitabali sahip oldu u elektronlardan birini 3d orbitaline di erini de B atomu orbitallerine vermesi ile Fe atomunun elektronik konfigürasyonunun 3d<sup>7</sup> eklini aldı ı görüldü. B atomlarının doluluk oranlarına bakıldı ında sp<sup>2</sup> hibritle mesi yaptı ı görülmektedir. Ayrıca bu tabloda Fe atomlarının yükleri pozitif oldu undan B atomlarına elektron geçi i oldu unu da söylemek mümkündür. Atom sayısının artmasıyla yük geçi lerinin arttı ı da gözlenmektedir.

**Tablo 3.25.** FeB<sub>n</sub> (n=1-8) topaklarındaki Fe ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

| n |      | Do al Elektron Konfigürasyonu                       | Do al Yük |
|---|------|-----------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Fe 1 | [core]4S( 0.90)3d( 6.97)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.109     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.86)2p( 1.22)3S( 0.01)3d( 0.01)          | -0.109    |
| 2 | Fe 1 | [core]4S( 0.76)3d( 6.69)4p( 0.03)4d( 0.01)          | 0.516     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.51)2p( 1.71)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.258    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.51)2p( 1.71)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.258    |
| 3 | Fe 1 | [core]4S( 0.56)3d( 6.67)4p( 0.02)4d( 0.01)          | 0.753     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.06)2p( 2.27)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.02) | -0.367    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.13)2p( 1.86)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.020    |
|   | B 4  | [core]2S( 1.06)2p( 2.27)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.02) | -0.366    |
| 4 | Fe 1 | [core]4S( 0.53)3d( 6.88)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.584     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.93)2p( 2.42)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01) | -0.388    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.03)2p( 2.05)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.108    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.92)2p( 2.28)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.220    |
|   | B 5  | [core]2S( 1.02)2p( 1.84)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.131     |
| 5 | Fe 1 | [core]4S( 0.78)3d( 6.71)4d( 0.01)                   | 0.507     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.86)2p( 2.35)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01) | -0.244    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.04)2p( 1.76)3d( 0.01)                   | 0.188     |
|   | B 4  | [core]2S( 0.97)2p( 1.99)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.026     |
|   | B 5  | [core]2S( 0.98)2p( 2.11)3d( 0.01)                   | -0.105    |
|   | B 6  | [core]2S( 1.01)2p( 2.34)3S( 0.01)3p( 0.01)          | -0.373    |
| 6 | Fe 1 | [core]4S( 0.28)3d( 6.85)4p( 0.01)4d( 0.01)          | 0.859     |
|   | B 2  | [core]2S( 1.09)2p( 2.01)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.130    |
|   | B 3  | [core]2S( 1.09)2p( 2.02)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.131    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.91)2p( 2.13)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.063    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.92)2p( 1.98)3p( 0.01)3d( 0.01)          | 0.087     |
|   | B 6  | [core]2S( 0.68)2p( 2.83)3S( 0.01)3p( 0.03)3d( 0.01) | -0.558    |
|   | B 7  | [core]2S( 0.91)2p( 2.13)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.064    |
| 7 | Fe 1 | [core]4S( 0.10)3d( 7.07)4p( 0.02)                   | 0.811     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.88)2p( 2.21)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.109    |
|   | B 3  | [core]2S( 0.89)2p( 2.23)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.143    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.89)2p( 2.23)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.142    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.66)2p( 2.32)3S( 0.01)3p( 0.03)3d( 0.02) | -0.032    |
|   | B 6  | [core]2S( 0.89)2p( 2.23)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.141    |
|   | B 7  | [core]2S( 0.89)2p( 2.23)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.140    |
|   | B 8  | [core]2S( 0.88)2p( 2.20)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.105    |
| 8 | Fe 1 | [core]4S( 0.10)3d( 6.94)4p( 0.03)4d( 0.01)          | 0.926     |
|   | B 2  | [core]2S( 0.88)2p( 2.18)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.085    |
|   | B 3  | [core]2S( 0.87)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.165    |
|   | B 4  | [core]2S( 0.88)2p( 2.26)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.165    |
|   | B 5  | [core]2S( 0.87)2p( 2.26)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.159    |
|   | B 6  | [core]2S( 0.88)2p( 2.25)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.154    |
|   | B 7  | [core]2S( 0.63)2p( 2.24)3S( 0.02)3p( 0.05)3d( 0.01) | 0.045     |
|   | B 8  | [core]2S( 0.87)2p( 2.27)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.172    |
|   | B 9  | [core]2S( 0.88)2p( 2.17)3p( 0.01)3d( 0.01)          | -0.071    |

Tablo 3.26'da FeB<sub>n</sub> (n=9-12) topaklarına ait değerler verildi. Fe atomunun elektronik konfigürasyonuna bakıldığında bir önceki tabloda FeB<sub>n</sub> (n=2-8) topakları için olduğu gibi benzer davranış burada da görüldü. B atomlarının doluluk oranlarına bakıldığında 2s orbitalinde bulunan elektronlardan bir tanesinin 2p orbitaline geçmesi ile sp<sup>2</sup> hibritleşmesi yapıyor görülmektedir. Ayrıca bu tabloda da Fe atomlarının yükleri pozitif olduğundan B atomlarına elektron geçişi olduğu buradan da anlaşılmaktadır. Atomların orbitallerini yarı dolu veya tam dolu hale



geçirdiklerinde daha kararlı oldukları sonucu, yapılan incelemeler neticesinde bir kez daha anlaşıldı.

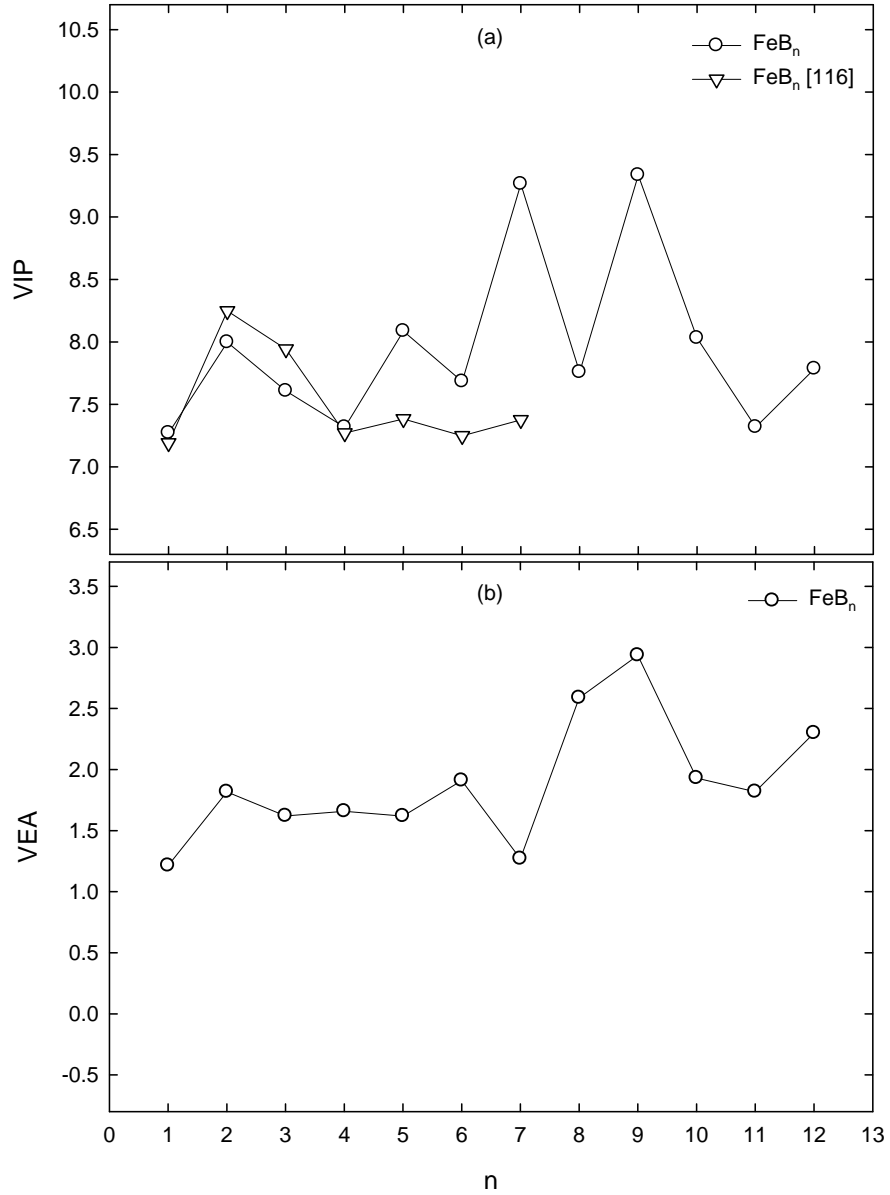
**Tablo 3.26.** FeB<sub>n</sub> (n=9-12) topaklarındaki Fe ve B atomlarının elektron konfigürasyonları

| n  |      | Do al Elektron Konfigürasyonu                                | Do al Yük |
|----|------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| 9  | Fe 1 | [core]4S( 0.22)3d( 7.11)4p( 0.06)5S( 0.01)4d( 0.06)          | 0.550     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.94)2p( 2.12)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.088    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.94)2p( 2.10)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.061    |
|    | B 4  | [core]2S( 0.94)2p( 2.11)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.062    |
|    | B 5  | [core]2S( 0.94)2p( 2.10)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.061    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.94)2p( 2.12)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.088    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.94)2p( 2.10)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.061    |
|    | B 8  | [core]2S( 0.94)2p( 2.10)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.061    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.94)2p( 2.05)3d( 0.01)                            | -0.005    |
|    | B 10 | [core]2S( 0.94)2p( 2.10)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.062    |
| 10 | Fe 1 | [core]4S( 0.12)3d( 6.87)4p( 0.03)5S( 0.01)4d( 0.01)5p( 0.01) | 0.962     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.84)2p( 2.22)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.091    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.61)2p( 2.40)3S( 0.02)3p( 0.03)3d( 0.01)          | -0.074    |
|    | B 4  | [core]2S( 0.84)2p( 2.22)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.091    |
|    | B 5  | [core]2S( 0.80)2p( 2.32)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.144    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.86)2p( 2.20)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.080    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.84)2p( 2.22)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.092    |
|    | B 8  | [core]2S( 0.61)2p( 2.40)3S( 0.02)3p( 0.03)3d( 0.01)          | -0.074    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.80)2p( 2.32)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.144    |
|    | B 10 | [core]2S( 0.84)2p( 2.22)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.091    |
|    | B 11 | [core]2S( 0.86)2p( 2.20)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.080    |
| 11 | Fe 1 | [core]4S( 0.19)3d( 6.90)4p( 0.01)4d( 0.01)                   | 0.904     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.89)2p( 2.19)3p( 0.02)3d( 0.01)                   | -0.111    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.87)2p( 1.97)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | 0.134     |
|    | B 4  | [core]2S( 0.89)2p( 2.19)3p( 0.02)3d( 0.01)                   | -0.109    |
|    | B 5  | [core]2S( 0.55)2p( 2.53)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.098    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.65)2p( 2.95)3p( 0.02)3d( 0.01)                   | -0.632    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.55)2p( 2.53)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.099    |
|    | B 8  | [core]2S( 0.86)2p( 2.23)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.105    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.86)2p( 2.09)3p( 0.01)                            | 0.039     |
|    | B 10 | [core]2S( 0.85)2p( 2.08)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | 0.054     |
|    | B 11 | [core]2S( 0.87)2p( 1.98)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | 0.133     |
|    | B 12 | [core]2S( 0.86)2p( 2.23)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.109    |
| 12 | Fe 1 | [core]4S( 0.13)3d( 7.09)4p( 0.04)5S( 0.01)4d( 0.03)5p( 0.01) | 0.706     |
|    | B 2  | [core]2S( 0.84)2p( 2.15)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.010    |
|    | B 3  | [core]2S( 0.84)2p( 2.16)3p( 0.02)3d( 0.01)                   | -0.037    |
|    | B 4  | [core]2S( 0.84)2p( 2.32)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.182    |
|    | B 5  | [core]2S( 0.84)2p( 2.15)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.010    |
|    | B 6  | [core]2S( 0.84)2p( 2.15)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.011    |
|    | B 7  | [core]2S( 0.84)2p( 2.15)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.011    |
|    | B 8  | [core]2S( 0.84)2p( 2.25)3p( 0.01)3d( 0.02)                   | -0.108    |
|    | B 9  | [core]2S( 0.84)2p( 2.32)3p( 0.01)3d( 0.01)                   | -0.183    |
|    | B 10 | [core]2S( 0.84)2p( 2.17)3p( 0.02)3d( 0.01)                   | -0.037    |
|    | B 11 | [core]2S( 0.62)2p( 2.37)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.034    |
|    | B 12 | [core]2S( 0.62)2p( 2.37)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.035    |
|    | B 13 | [core]2S( 0.62)2p( 2.38)3S( 0.01)3p( 0.02)3d( 0.01)          | -0.049    |

Tablo 3.27’de FeB<sub>n</sub> (n=1-12) topakları için hesaplanan VIP ve VEA değerleri görülmektedir. Bu değerlerin elde edilmesinde sırasıyla Denklem 2.36 ve Denklem 2.37’den faydalanıldı.

**Tablo 3.27.**  $\text{FeB}_n$  ( $n=1-12$ ) toplakları için hesaplanan VIP ve VEA de erleri

| n | VIP   | VEA   | n  | VIP   | VEA   |
|---|-------|-------|----|-------|-------|
| 1 | 7.271 | 1.214 | 7  | 9.264 | 1.270 |
| 2 | 7.997 | 1.817 | 8  | 7.757 | 2.587 |
| 3 | 7.607 | 1.620 | 9  | 9.334 | 2.934 |
| 4 | 7.317 | 1.659 | 10 | 8.031 | 1.929 |
| 5 | 8.086 | 1.618 | 11 | 7.317 | 1.818 |
| 6 | 7.682 | 1.910 | 12 | 7.784 | 2.299 |



**ekil 3.34.** (a)  $\text{FeB}_n$  ( $n=1-12$ ) toplakları için hesaplanan VIP ve (b) VEA de erleri

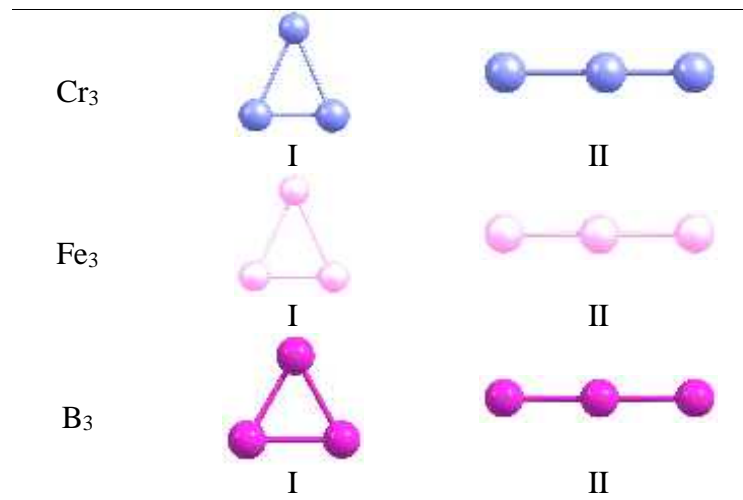
VIP ve VEA de erleri kararlı toplaklardan bir elektron koparmak veya eklemek için gerekli olan enerjileri belirlemek için hesaplandı ve ekil 3.34'de gösterildi. VIP

grafi indeki yüksek de erler ile VEA grafi indeki dü ük de erler topaktaki kimyasal kararlılı ı yüksek olan yapılara kar ılık gelmektedir [158]. VIP grafi inde yüksek de erler  $n=7$  ve  $n=9$  topaklarında ve VEA grafi indeki en dü ük de er ise  $n=7$  topa nda gözlemlendi. Ayrıca  $FeB_n$  ( $n=1-7$ ) topak çalı masında [116] oldu u gibi yapılan bu tez çalı masında da  $n=7$  de erine kadar benzer davranı lar gözlemlendi.

### 3.4. $Cr_xFe_yB_z$ ( $x+y+z = 5$ ) Topaklarının Analizi

Bu kısımda  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z = 5$ ) topak yapılarına ait öngörülen izomerlerin geometrileri ve bunlara ait atomik de erler incelendi.

**$Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z = 3$ ) iki tip ve üç tip atom içeren topakların analizi:**  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z = 2$ ) topak yapılarının izomerlerine ait bulgular Bölüm 3.1’de tartı ıldı.  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z=3$ ) topak yapılarından  $CrB_2$  ve  $FeB_2$  topak yapılarına ait sonuçlar da ayrıntılı olarak Bölüm 3.2 ve Bölüm 3.3’de incelendi. Burada  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z=3$ ) topaklarının di er yapılarına ait olası izomerlerden elde edilen bazı yapılardan ve bunların enerji de erlerinden bahsedilecektir. Bu kısımda yapılan topak hesaplamalarında S de erlerinin tek veya çift olu una göre en dü ük de er ile hesaplama yapıldı ı için tabloda S de erleri yer almamaktadır. Üç tip atom içeren topakların spin çarpanına ba lı çok sayıda izomeri elde edilebilir. Bu konu ba ka bir çalı mada detaylı incelenebilir. Tüm izomerler  $C_s$  simetrisine sahiptir.



ekil 3.35.  $Cr_3$ ,  $Fe_3$  ve  $B_3$  topaklarının izomer resimleri

Cr<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub> ve B<sub>3</sub> için rapor edilen izomerler ekil 3.35’de görülmektedir. Aynı cins atomlardan olu an izomerlerin benzer yapılar olu turdukları görülmektedir. Cr ve Fe atom topaklarında I numaralı izomerler ikizkenar üçgen ekinde 2D geometriye sahipken, B atomu topaklarında I numaralı izomer e kenar üçgen ekinde 2D geometriye sahiptir. II numaralı izomerlere bakıldı ında ise 1D çizgisel durumda gözükmetedir.

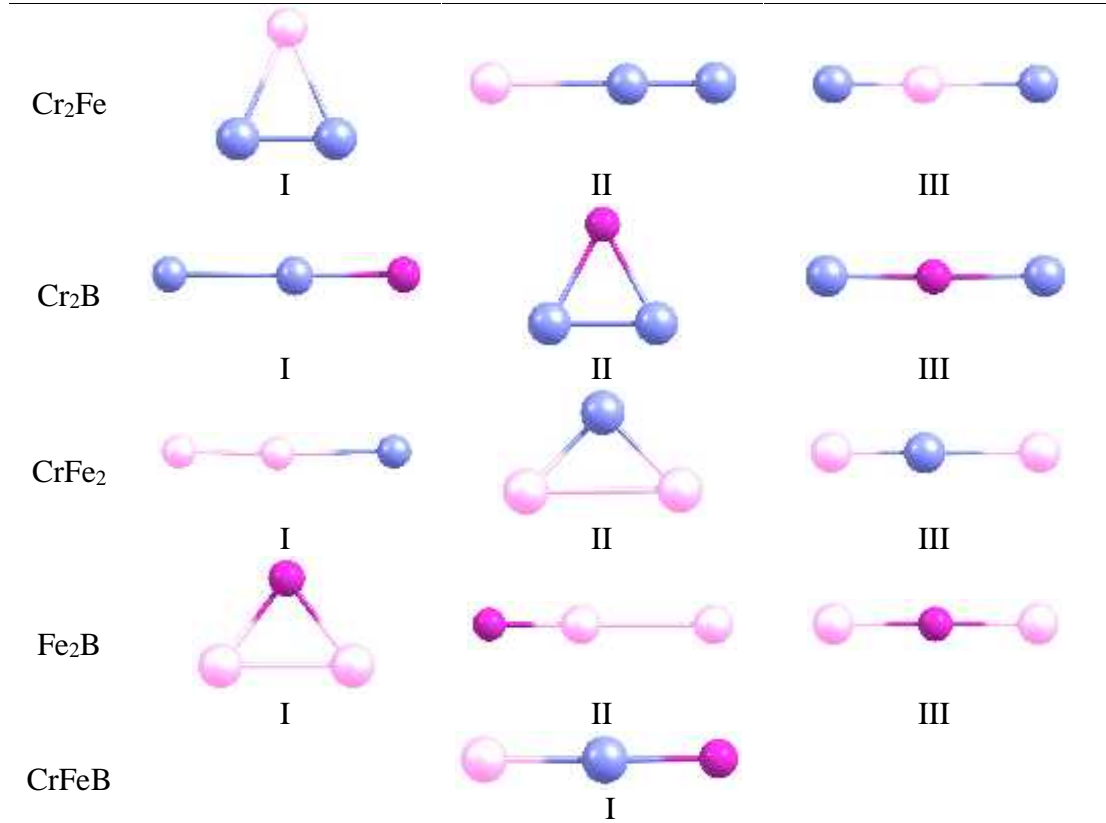
Cr<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>, ve B<sub>3</sub> topaklarına ait elde edilen de erler Tablo 3.28’de yer almaktadır. Önceki bölümlerde açıkladı ımız gibi burada da topa ın küçük olmasından dolayı ZPE de eri çok dü ük de erlerde elde edildi. Bu yüzden ZPE de erinin sıralamayı de i tirmede i görüldü. ncelenen topaklar aynı cins atomlara sahip oldu undan, izomer yapıları farklı olsa bile ba mesafelerinin yakınlık gösterdi i tablodan anla ılmaktadır. Topakları tek cins atomdan olu tu u için bu durumun beklenen bir sonuç oldu unu söylemek mümkündür. E<sub>top</sub>+ZPE de erlerine göre sıralama yapıldı ında, tayin edilen en kararlı izomerin gap<sub>H-L</sub> de erinin di er izomere göre yüksek oldu u da gözlendi.

**Tablo 3.28.** Cr<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>, ve B<sub>3</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    |                  | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                 |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>     | r <sub>Fe-Fe</sub> | r <sub>B-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| Cr <sub>3</sub> | I                        | -85256.814  | 0.062                         | -85256.752             | 4.559                       | 1.520                  | 1.675              |                  | -3.857       | -2.179       | 1.679                      | 88.50                                   | 682.99                                  |
|                 | II                       | -85254.687  | 0.065                         | -85254.621             | 6.690                       | 2.230                  | 1.563              |                  | -4.341       | -4.206       | 0.135                      | 55.96                                   | 884.51                                  |
| Fe <sub>3</sub> | I                        | -103152.713 | 0.051                         | -103152.662            | 5.173                       | 1.724                  | 1.856              |                  | -4.200       | -2.301       | 1.899                      | 83.26                                   | 471.59                                  |
|                 | II                       | -103151.882 | 0.048                         | -103151.834            | 6.001                       | 2.000                  | 1.790              |                  | -3.713       | -3.063       | 0.650                      | 302.46 <sup>(1)</sup>                   | 469.60                                  |
| B <sub>3</sub>  | I                        | -2021.775   | 0.192                         | -2021.583              | -8.268                      | -2.756                 |                    | 1.548            | -7.425       | -3.617       | 3.809                      | 933.66                                  | 1222.78                                 |
|                 | II                       | -2019.831   | 0.159                         | -2019.673              | -6.358                      | -2.119                 |                    | 1.518            | -6.396       | -4.624       | 1.772                      | 152.89                                  | 1509.16                                 |

Cr<sub>2</sub>Fe, Cr<sub>2</sub>B, CrFe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B ve CrFeB topaklarına ait izomer resimleri ekil 3.36’da verilmektedir. CrFeB topa ı dı ında olu an di er topak yapılarında benzer izomerler görüldü. Cr<sub>2</sub>Fe topa ında en kararlı izomer ikizkenar üçgen ekinde Fe atomunun iki Cr atomuna e it mesafede oldu u 2D geometride elde edildi. kinci en kararlı izomer Fe-Cr-Cr diziliminde 1D çizgisel geometride elde edildi. Cr<sub>2</sub>B topa ına baktı ımızda, en kararlı izomerin 1D çizgisel Cr-Cr-B diziliminde oldu u görülmektedir. kinci en kararlı izomer ise ikiz kenar üçgen ekinde B atomunun Cr atomuna e it mesafede oldu u 2D geometride elde edildi. CrFe<sub>2</sub> topa ında da Cr<sub>2</sub>B topa ında bahsedilen izomer durumları sırasıyla gözlendi. Fe<sub>2</sub>B topa ında da Cr<sub>2</sub>Fe topa ında bahsedilen izomer durumları sırasıyla gözlendi. CrFeB topa ına

bakıldı ında elde edilen tek izomer 1D çizgisel geometride Fe-Cr-B ekinde dizilmiştir. Diğer olası durumların da denenerek olmadığı gözlemlendi. CrFeB topaklarında mevcut izomerde Cr atomunun önceki bölümlerde açıklanan elektronik konfigürasyonu yönünden ortada yer almasının uygun olduğu düşünülebilir. İzomerlerin oluşma durumlarının geneline bakıldı ında aynı cins atomların bir arada bulunma eğiliminde olduğunu söylemek mümkündür.



**ekil 3.36.** Cr<sub>2</sub>Fe, Cr<sub>2</sub>B, CrFe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B ve CrFeB topaklarının izomer resimleri

Cr<sub>2</sub>Fe, Cr<sub>2</sub>B, CrFe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B ve CrFeB topaklarına ait elde edilen diğerler Tablo 3.29'de yer almaktadır. Tablo 3.28 ve önceki bölümlerde de açıkladığımız gibi burada da ZPE deri göz önüne alınmadığı sıralamayı deri tirmede i gözlemlendi. Yapılan bu açıklamalara dayanarak küçük topak yapılarında ZPE derinin sıralamayı deri tirmede rol oynamadığını söylemek mümkündür.

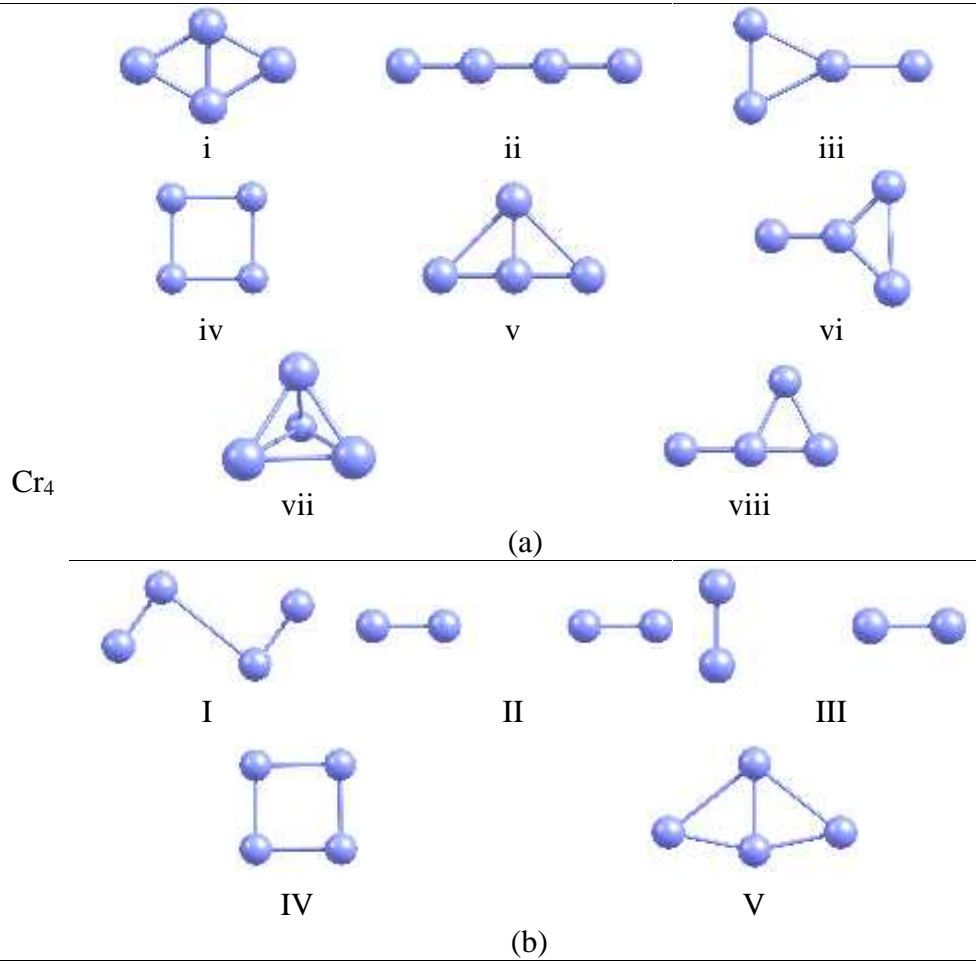
**Tablo 3.29.** Cr<sub>2</sub>Fe, Cr<sub>2</sub>B, CrFe<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>B ve CrFeB topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    |                    |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                    |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>     | r <sub>Fe-Fe</sub> | r <sub>Cr-Fe</sub> | r <sub>Cr-B</sub> | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| Cr <sub>2</sub> Fe | I                        | -91223.013  | 0.061                         | -91222.952             | 3.867                       | 1.289                  | 1.662              | 2.170              |                   |                   | -3.782       | -2.194       | 1.588                      | 282.28 <sup>(1)</sup>                   | 694.74                                  |
|                    | II                       | -91222.552  | 0.070                         | -91222.483             | 4.336                       | 1.445                  | 1.556              | 2.417              |                   |                   | -4.292       | -3.213       | 1.078                      | 79.71                                   | 918.92                                  |
|                    | III                      | -91219.607  | 0.057                         | -91219.549             | 7.270                       | 2.423                  |                    | 1.661              |                   |                   | -3.210       | -2.845       | 0.365                      | 95.34                                   | 600.52                                  |
| Cr <sub>2</sub> B  | I                        | -57514.208  | 0.038                         | -57514.170             | -2.191                      | -0.730                 | 2.674              |                    | 1.991             |                   | -4.859       | -2.705       | 2.154                      | 137.37 <sup>(1)</sup>                   | 471.43                                  |
|                    | II                       | -57512.431  | 0.094                         | -57512.336             | -0.357                      | -0.119                 | 1.832              |                    | 1.933             |                   | -5.287       | -3.031       | 2.256                      | 343.03                                  | 706.11                                  |
|                    | III                      | -57510.640  | 0.057                         | -57510.583             | 1.396                       | 0.465                  |                    |                    | 1.872             |                   | -4.628       | -2.391       | 2.237                      | 111.72                                  | 560.54                                  |
| CrFe <sub>2</sub>  | I                        | -97192.065  | 0.027                         | -97192.038             | 0.289                       | 0.096                  | 2.128              | 2.530              |                   |                   | -4.718       | -3.512       | 1.206                      | 19.00                                   | 277.57                                  |
|                    | II                       | -97188.500  | 0.069                         | -97188.432             | 3.895                       | 1.298                  | 2.481              | 1.776              |                   |                   | -4.105       | -4.546       | 0.441                      | 216.07                                  | 530.52                                  |
|                    | III                      | -97187.062  | 0.056                         | -97187.006             | 5.321                       | 1.774                  |                    | 1.678              |                   |                   | -4.497       | -3.211       | 1.287                      | 294.09 <sup>(1)</sup>                   | 611.22                                  |
| Fe <sub>2</sub> B  | I                        | -69445.228  | 0.078                         | -69445.150             | -2.155                      | -0.718                 | 2.192              |                    | 1.827             |                   | -5.642       | -2.712       | 2.930                      | 215.71                                  | 734.71                                  |
|                    | II                       | -69445.038  | 0.066                         | -69444.972             | -1.977                      | -0.659                 | 2.470              |                    | 1.703             |                   | -5.140       | -2.687       | 2.453                      | 171.58 <sup>(1)</sup>                   | 706.54                                  |
|                    | III                      | -69444.964  | 0.069                         | -69444.895             | -1.900                      | -0.633                 |                    |                    | 1.841             |                   | -5.328       | -2.515       | 2.813                      | 119.32                                  | 514.30                                  |
| CrFeB              | I                        | -63476.247  | 0.061                         | -63476.186             | 1.301                       | 0.434                  | 1.932              | 1.822              |                   |                   | -5.733       | -3.407       | 2.327                      | 385.58 <sup>(1)</sup>                   | 604.78                                  |

**Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (x+y+z=4) iki tip ve üç tip atom içeren topakların analizi:** Bu kısımda Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (x+y+z=4) topak yapılarına ait muhtemel izomerler olu turularak bu izomerler optimizasyona tabi tutuldu. Optimizasyon öncesinde olu ması ön görülen izomer yapıları ile optimizasyon sonrası elde edilen izomerlere yer verildi. Bu izomerlere ait enerji, frekans vb. gibi de erleri de incelenerek tablolarda verildi. Bu tez çalı ması kapsamında önceki bölümlerde CrB<sub>3</sub> ve FeB<sub>3</sub> topaklarından ayrıntılı bahsedildi i için bu kısımda bahsedilmeyecektir.

Cr<sub>4</sub> topaklarının ba langıç geometrileri ekil 3.37(a)'da ve elde edilen geometriler ise ekil 3.37(b)'de verildi. ekil 3.37(a)'da i, vi, vii ve viii izomerlerinin ekil 3.37(b)'de bulunan I izomerine döndü ü görüldü. ekil 3.37(a)'da ii izomeri 1D lineer durumunu koruyarak sadece aradaki ba ı kopararak birbirinden uzakla ıp geometrisini korudu. Benzer durum iii izomerinde de görüldü. ekil 3.37(a)'da 2D geometride kare ekindeki iv izomerinin geometrisini tamamen korudu u görüldü. ekil 3.37(a)'da 2D konumunda üçgen ekindeki v izomerinin ekil 3.37(b)'de yer alan 2D dörtgen ekindeki V izomerine döndü ü görüldü.

Cr<sub>4</sub> topaklarına ait de erler Tablo 3.30'da görülmektedir. Elde edilen izomerlerin NG ifadelerinde bir farklılık görülmeydi. ZPE de erlerinin izomer sıralamasını de i tirmediydi ve en kararlı izomer dı ndaki di er izomerlerde negatif frekans oldu u gözlemlendi.

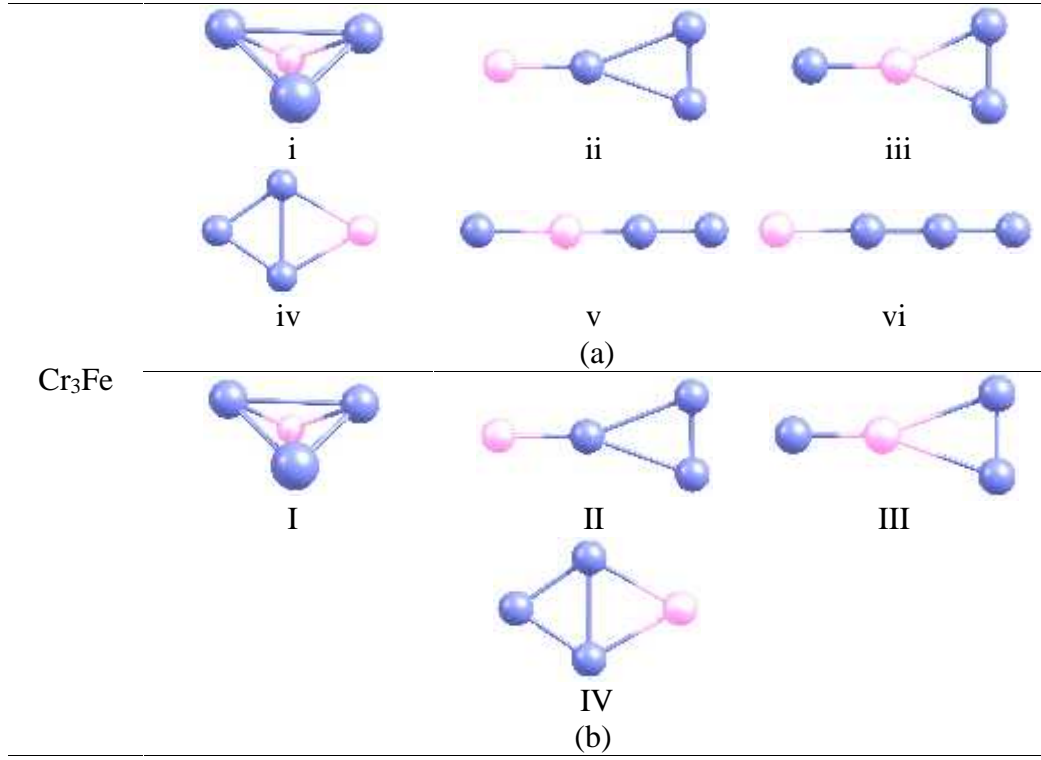


**ekil 3.37.** (a) Cr<sub>4</sub> topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

**Tablo 3.30.** Cr<sub>4</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso             | NG  | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın   | HOMO  | LUMO   | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|-----------------|-----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------|-------|--------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                 |     |                          |             |                               |                        |                             | Mesafe (Å) |       |        |                            |                                         |                                         |        |
| Cr <sub>4</sub> | I   | C <sub>s</sub>           | -113678.784 | 0.128                         | -113678.656            | 3.092                       | 0.773      | 1.587 | -4.210 | -2.607                     | 1.603                                   | 30.37                                   | 833.63 |
|                 | II  | C <sub>s</sub>           | -113678.570 | 0.117                         | -113678.453            | 3.297                       | 0.824      | 1.562 | -4.333 | -2.629                     | 1.703                                   | 7.57 <sup>(2)</sup>                     | 900.45 |
|                 | III | C <sub>s</sub>           | -113678.511 | 0.114                         | -113678.397            | 3.353                       | 0.838      | 1.567 | -4.204 | -2.567                     | 1.637                                   | 77.51 <sup>(3)</sup>                    | 883.52 |
|                 | IV  | C <sub>s</sub>           | -113676.312 | 0.100                         | -113676.211            | 5.539                       | 1.385      | 1.939 | -4.313 | -2.238                     | 2.076                                   | 344.96 <sup>(2)</sup>                   | 473.81 |
|                 | V   | C <sub>s</sub>           | -113674.599 | 0.056                         | -113674.543            | 7.207                       | 1.802      | 1.925 | -4.256 | -2.446                     | 1.810                                   | 108.67 <sup>(2)</sup>                   | 444.61 |

Cr<sub>3</sub>Fe topaklarının ba langıç geometrileri ekil 3.38(a)'da ve optimize olan geometrileri de ekil 3.38(b)'de verildi. Yapılan denemeler sonucunda, en kararlı izomer yapısının 3D geometride oldu u gözlemlendi. Bu sistemler için 1D çizgisel geometrideki v ve vi izomerlerinin Cr<sub>3</sub>Fe topak yapılarında uygun olmadığı anlaşıldı.



**ekil 3.38.** (a) Cr<sub>3</sub>Fe topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

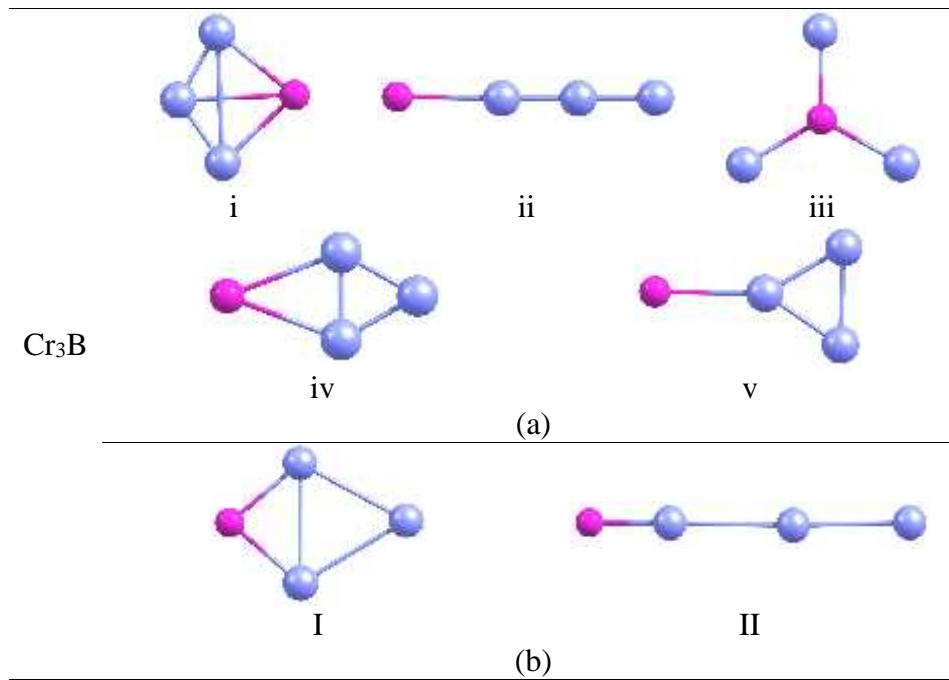
Cr<sub>3</sub>Fe topaklarına ait elde edilen de erler Tablo 3.31’de verildi. E<sub>top</sub>+ZPE de erlerine göre sıralamanın yapıldı ı Cr<sub>3</sub>Fe topaklarında gap<sub>H-L</sub> de erlerine bakıldı ında en kararlı kabul edilen I izomerinin gap<sub>H-L</sub> de erinde en yüksek oldu u görüldü. I izomeri dı ında elde edilen di er izomerlerin tamamında negatif frekans oldu u da Tablo 3.31’den anla ılmaktadır.

**Tablo 3.31.** Cr<sub>3</sub>Fe topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                | NG  | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|--------------------|-----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                    |     |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>     | r <sub>Cr-Fe</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |        |
| Cr <sub>3</sub> Fe | I   | C <sub>s</sub>           | -119642.610 | 0.107                         | -119642.503            | 4.753                       | 1.188                  | 1.882              | 2.050        | -4.006       | -2.357                     | 1.649                                   | 158.50                                  | 510.80 |
|                    | II  | C <sub>s</sub>           | -119642.427 | 0.091                         | -119642.336            | 4.920                       | 1.230                  | 1.634              | 1.877        | -4.789       | -3.137                     | 1.652                                   | 170.47 <sup>(2)</sup>                   | 723.12 |
|                    | III | C <sub>s</sub>           | -119642.135 | 0.107                         | -119642.028            | 5.228                       | 1.307                  | 1.620              | 1.761        | -4.591       | -3.297                     | 1.294                                   | 145.01 <sup>(1)</sup>                   | 737.29 |
|                    | IV  | C <sub>s</sub>           | -119641.677 | 0.075                         | -119641.602            | 5.654                       | 1.414                  | 1.874              | 2.181        | -4.238       | -2.949                     | 1.289                                   | 151.06 <sup>(2)</sup>                   | 515.05 |

Cr<sub>3</sub>B topaklarının ba langıç geometrileri ekil 3.39(a)’da ve optimize olan geometrileri de ekil 3.39(b)’de yer almaktadır. Ba langıç geometrilerinden 1D lineer geometriye sahip ii izomeri yapısını tamamen korurken, i izomerinin geometrisi sabit kalarak yapının ekil 3.39(b)’de verilen I halini aldı ı görüldü. ekil 3.39(a)’da yer alan iii, iv, v izomerlerinin ise sonuç vermedi i gözlemlendi.





**ekil 3.39.** (a) Cr<sub>3</sub>B topkalarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

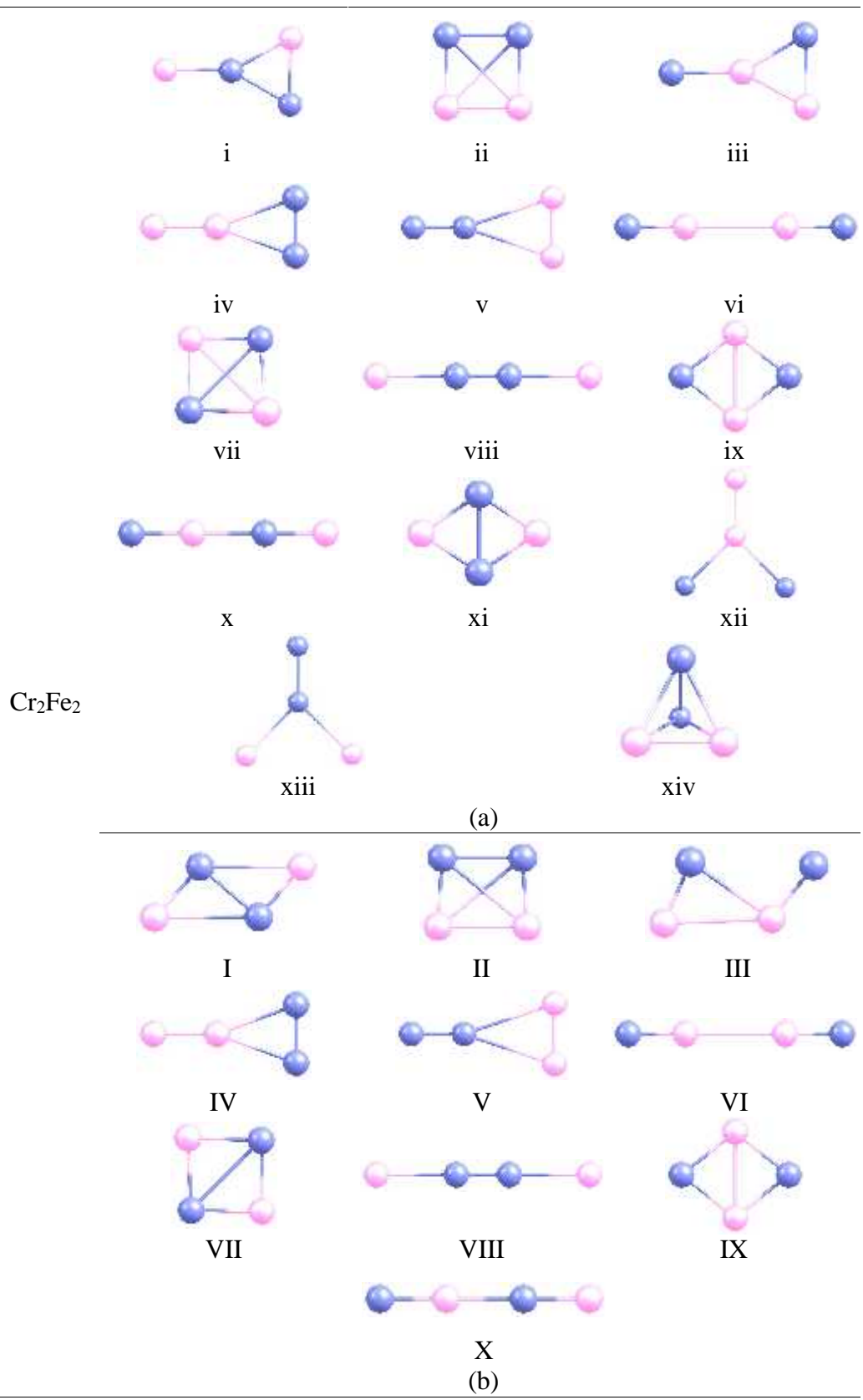
Cr<sub>3</sub>B topa mın izomerlerine ait de erler Tablo 3.32’de verildi. 2D geometriye sahip izomerin 1D geometrideki izomere göre daha dü ük enerjili oldu u görüldü. En kararlı izomerde negatif freakans görülmezken, di er izomerde negatif freakans gözlemlendi.

**Tablo 3.32.** Cr<sub>3</sub>B topkaları için hesaplanan nicelikler

| Iso               | NG | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|-------------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                   |    |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>     | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |        |
| Cr <sub>3</sub> B | I  | C <sub>s</sub>           | -85936.071  | 0.110                         | -85935.961             | -3.545                      | -0.886                 | 2.564             | 1.937        | -4.667       | -2.994                     | 1.672                                   | 93.39                                   | 581.09 |
|                   | II | C <sub>s</sub>           | -85933.481  | 0.066                         | -85933.414             | -0.998                      | -0.249                 | 2.580             | 1.779        | -5.059       | -3.125                     | 1.934                                   | 92.61 <sup>(1)</sup>                    | 625.89 |

Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> topa mın ba langıç geometrileri ekil 3.40(a)’da ve optimize olan geometrileri de ekil 3.40(b)’de verilmektedir. Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> topkaları için, ekil 3.40(a)’da yer alan 2D geometride i izomerinin yapısını koruyamayarak ekil 3.40(b)’de yer alan 2D paralelkenar ekindeki I izomerine döndü ü görüldü. ekil 3.40(a)’da yer alan ii izomeri oldu u gibi kalırken, 2D geometrideki iii izomerinin uç kısmında bulunan Cr atomu, di er Cr atomunun oldu u yöne do ru kıvrılarak kaldı ı gözlemlendi.

ekil 3.40(a)’da bulunan 2D geometrideki iv, v, vii ve ix izomerleri ile 1D geometrideki vi, viii ve x izomerlerinin ise konumlarını korudukları gözlemlendi.



**ekil 3.40.** (a) Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> topaklarının başlangıç ve (b) optimize olmuş geometrileri

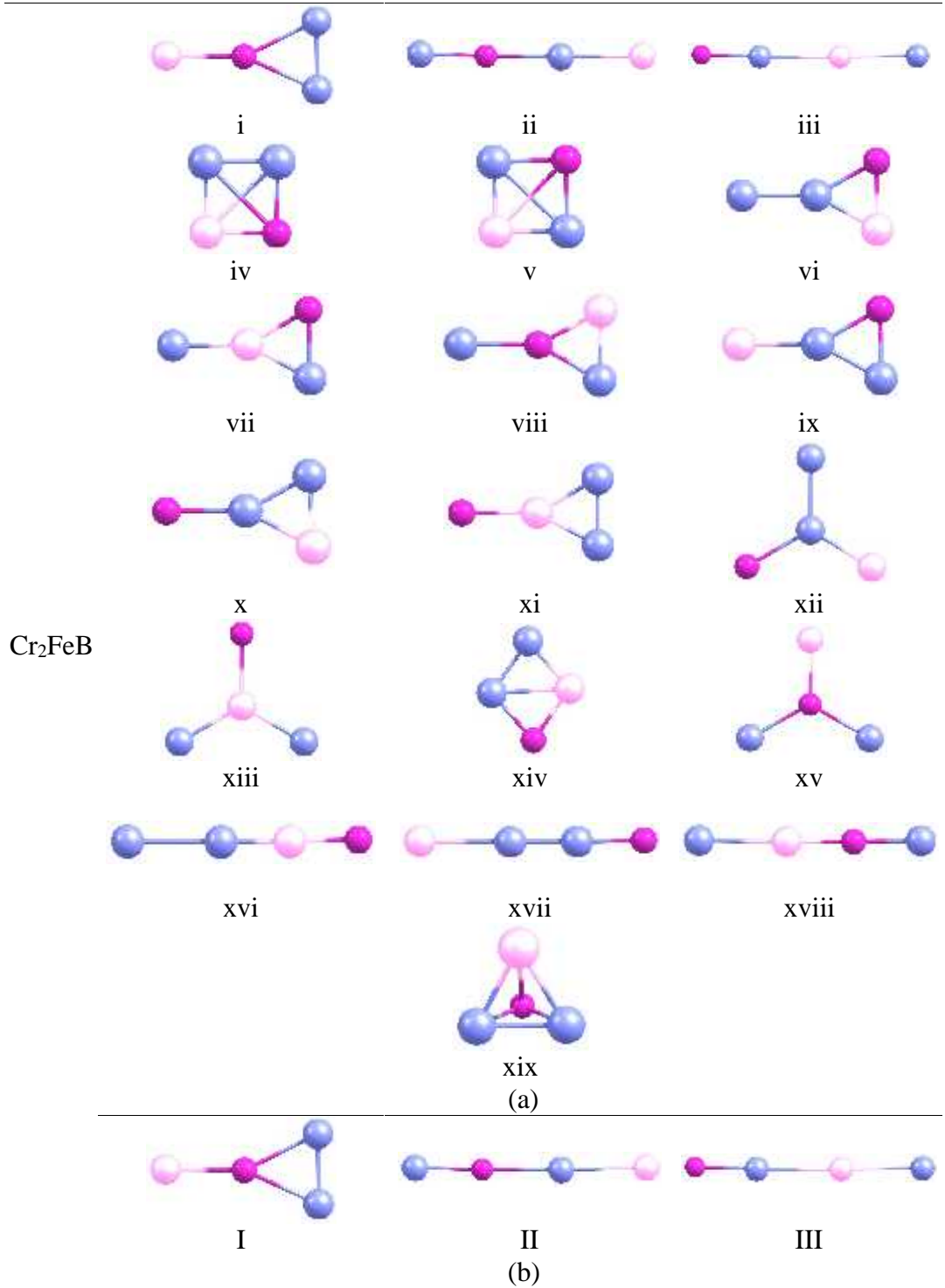
ekil 3.40 için yukarıda yapılan açıklamalara ek olarak, ekil 3.40(a)'da yer alan 2D geometrideki xi izomeri ekil 3.40(b)'de yer alan II izomerine, ekil 3.40(a)'da yer alan xii izomeri ekil 3.40(b)'de yer alan IV izomerine, ekil 3.40(a)'da yer alan xiii izomeri de ekil 3.40(b)'de yer alan V izomerine döndü ü görüldü. ekil 3.40(a)'da yer alan 3D geometrideki xiv izomerinin hesaplanma çalı malarından sonuç alınamayarak, bu yapıdaki izomerin uygun olmadı ı gözlendi.

Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> topa ın elde edilen izomerlerine ait de erler Tablo 3.33'de verilmektedir. Optimize olan geometrilerin tamamında C<sub>s</sub> simetrisi görüldü. Elde edilen en kararlı izomerin gap<sub>H-L</sub> de erinin de yüksek oldu u tablodaki de erlerden anla ılmaktadır. zomerlerin ço unda negatif frekans gözlenirken I izomeri ve VIII izomerinde negatif frekans gözlenmemektedir.

**Tablo 3.33.** Cr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso  | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    |                    | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|      |                |                          |             |                               |                        |                             | Γ <sub>Cr-Cr</sub>     | Γ <sub>Fe-Fe</sub> | Γ <sub>Cr-Fe</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| I    | C <sub>s</sub> | -125608.588              | 0.114       | -125608.474                   | 4.290                  | 1.073                       | 1.994                  |                    | 1.729              | -4.568       | -2.397       | 2.172                      | 23.51                                   | 562.12                                  |
| II   | C <sub>s</sub> | -125608.101              | 0.106       | -125607.994                   | 4.770                  | 1.192                       | 2.046                  | 2.247              | 1.766              | -4.042       | -2.785       | 1.256                      | 127.49 <sup>(1)</sup>                   | 487.25                                  |
| III  | C <sub>s</sub> | -125608.086              | 0.098       | -125607.988                   | 4.776                  | 1.194                       |                        | 2.740              | 1.683              | -4.321       | -2.536       | 1.785                      | 53.89 <sup>(1)</sup>                    | 620.84                                  |
| IV   | C <sub>s</sub> | -125608.045              | 0.120       | -125607.925                   | 4.839                  | 1.210                       | 1.619                  | 1.797              | 2.376              | -4.760       | -3.107       | 1.653                      | 142.81 <sup>(1)</sup>                   | 762.35                                  |
| V    | C <sub>s</sub> | -125607.510              | 0.087       | -125607.423                   | 5.341                  | 1.335                       | 1.572                  | 1.822              | 2.841              | -4.127       | -3.600       | 0.528                      | 90.48 <sup>(3)</sup>                    | 837.18                                  |
| VI   | C <sub>s</sub> | -125607.484              | 0.092       | -125607.393                   | 5.371                  | 1.343                       |                        | 2.867              | 1.639              | -4.396       | -2.784       | 1.612                      | 83.70 <sup>(4)</sup>                    | 703.03                                  |
| VII  | C <sub>s</sub> | -125607.445              | 0.082       | -125607.363                   | 5.401                  | 1.350                       | 2.696                  |                    | 1.959              | -4.113       | -2.529       | 1.585                      | 118.89 <sup>(1)</sup>                   | 434.36                                  |
| VIII | C <sub>s</sub> | -125606.685              | 0.089       | -125606.596                   | 6.168                  | 1.542                       | 1.566                  |                    | 2.376              | -3.985       | -3.332       | 0.653                      | 21.31                                   | 867.11                                  |
| IX   | C <sub>s</sub> | -125606.639              | 0.100       | -125606.538                   | 6.226                  | 1.556                       |                        | 2.421              | 1.944              | -3.963       | -2.693       | 1.270                      | 194.35 <sup>(1)</sup>                   | 446.67                                  |
| X    | C <sub>s</sub> | -125604.660              | 0.081       | -125604.579                   | 8.185                  | 2.046                       |                        |                    | 1.748              | -4.896       | -3.630       | 1.266                      | 233.67 <sup>(4)</sup>                   | 596.67                                  |

Cr<sub>2</sub>FeB topaklarının ba langıç geometrileri ekil 3.41(a)'da ve optimize olan geometrileri de ekil 3.41(b)'de verildi. ekil 3.41(a)'da verilen geometrilerden ilk üçünün sahip oldukları yapıyı korudukları gözlenirken, di er izomerlerin ise uygun olmadı ı gözlendi. ncelenen sistemeler için elde edilen sonuçlara göre hesaplanan izomerlerin uygun olmadı ı gözlendi.



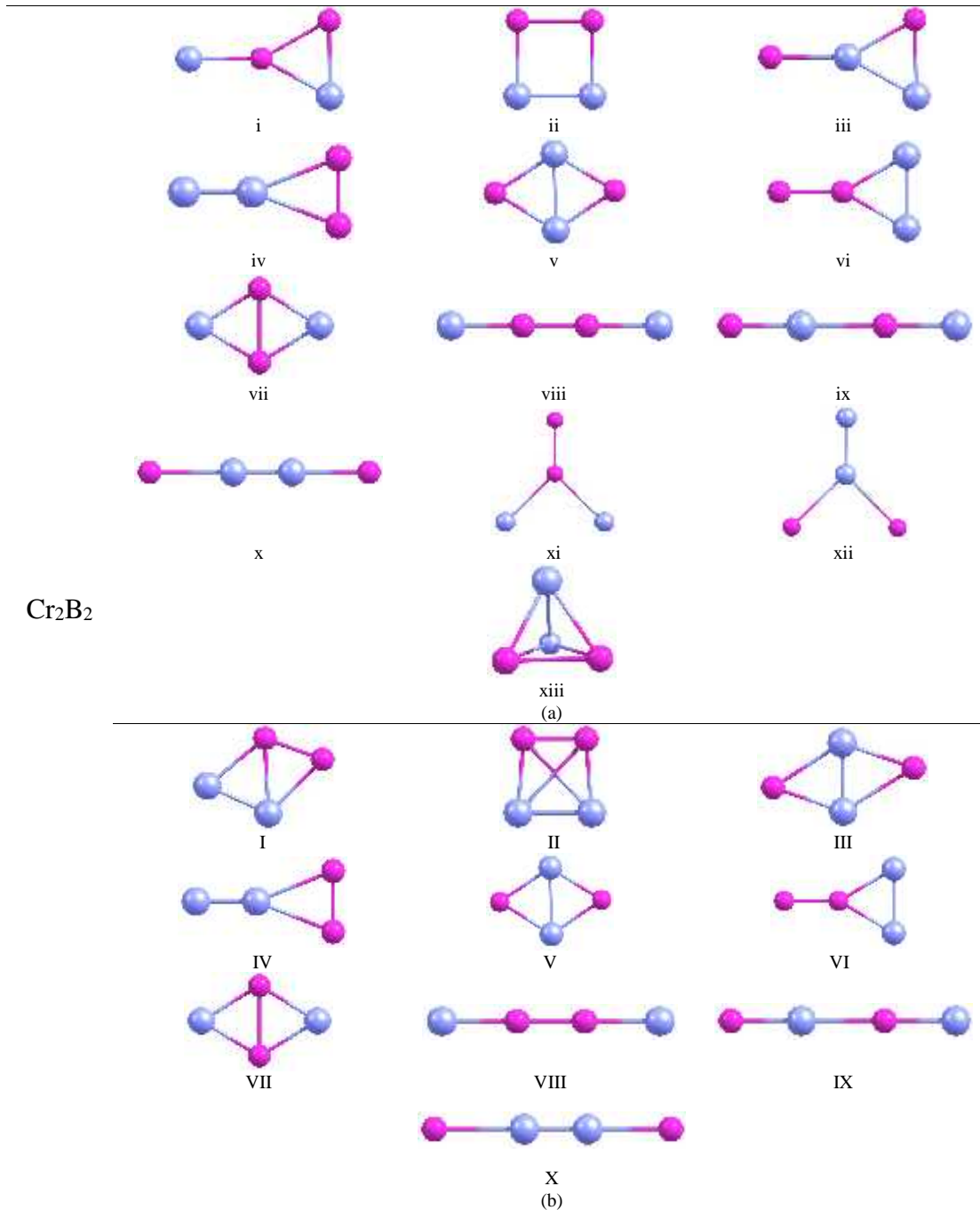
**ekil 3.41.** (a)  $\text{Cr}_2\text{FeB}$  topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

ekil 3.41(b)'de elde edilen izomerlere ait de erler Tablo 3.34'de verildi. En kararlı izomerin  $\text{gap}_{\text{H-L}}$  de erinin yüksek oldu u bu izomer yapısı için de gözlendi. zomerlerin genelinde negatif frekans gözlenirken II izomerinde negatif frekans gözlenmedi.

**Tablo 3.34.** Cr<sub>2</sub>FeB topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                 | NG  | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|---------------------|-----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                     |     |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>     | r <sub>Cr-Fe</sub> | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |        |
| Cr <sub>2</sub> FeB | I   | C <sub>s</sub>           | -91899.674  | 0.133                         | -91899.541             | -1.616                      | -0.404                 | 1.680              | 1.896             | 1.971        | -4.788       | -2.311                     | 2.478                                   | 148.84 <sup>(1)</sup>                   | 805.19 |
|                     | II  | C <sub>s</sub>           | -91899.246  | 0.083                         | -91899.163             | -1.239                      | -0.310                 | 2.385              | 1.885             | 1.885        | -4.608       | -2.840                     | 1.768                                   | 30.48                                   | 677.86 |
|                     | III | C <sub>s</sub>           | -91898.293  | 0.052                         | -91898.240             | -0.316                      | -0.079                 | 2.487              | 1.873             | 1.873        | -5.501       | -3.813                     | 1.688                                   | 20.51 <sup>(2)</sup>                    | 540.99 |

Cr<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topa mının ba langıç geometrileri ekil 3.42(a)'da ve optimize olan geometrileri de ekil 3.42(b)'de görölmektedir.



**ekil 3.42.** (a) Cr<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

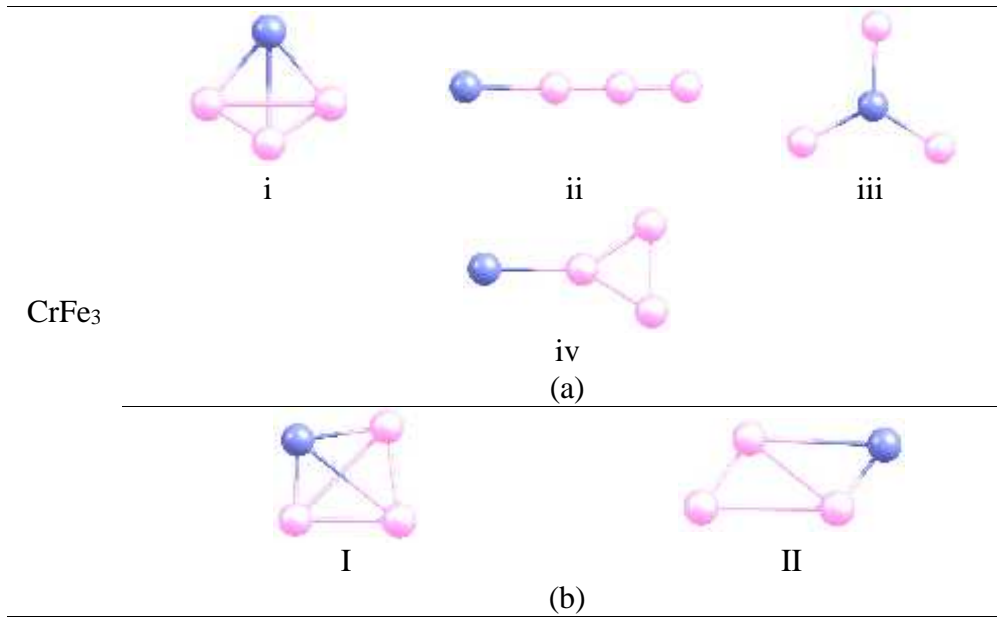
Cr<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topakları için; ekil 3.42(a)'da 2D geometrideki i izomerinin yapısını koruyamayıp ekil 3.42(b)'de yer alan I izomerine döndü ü gözlemlendi. ekil 3.42(a)'da bulunan 2D geometride kare ekleindeki ii izomerinin ekil 3.42(b)'de bulunan II izomeri yapısında elde edildi i görülmektedir. ekil 3.42(a)'da yer alan 2D geometride iii izomerinin de ekil 3.42(b)'de yer alan III izomerine döndü ü gözlemlendi. ekil 3.42(a)'da yer alan 2D geometrideki iv, v, vi, vii, viii, ix ve x izomerlerinin durumlarını tamamen korudukları gözlenirken ekil 3.42(a)'da yer alan xi, xii izomerlerinin ekil 3.42(b)'de yer alan sırasıyla VI, IV izomerlerine ve ekil 3.42(a)'da bulunan 3D geometrideki xiii izomerinin ekil 3.42(b)'de bulunan 2D geometrideki I izomerine döndü ü görüldü.

Cr<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topa nda optimize olan geometrilere ait de erler Tablo 3.35'de görülmektedir. zomerlerin tamamında C<sub>s</sub> simetrisi görüldü. En kararlı izomerin gap<sub>H-L</sub> de erinin de yüksek oldu u tablodan anla ılmaktadır. zomerlerin ço unda negatif frekans gözlenirken IV, VIII, IX izomerlerinde rastlanmadı.

**Tablo 3.35.** Cr<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                               | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                  |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                   |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>     | r <sub>B-B</sub> | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| I                                 | C <sub>s</sub> | -58188.103               | 0.193       | -58187.910                    | -4.825                 | -1.206                      | 1.750                  | 1.600            | 1.950             | -5.318       | -2.986       | 2.331                      | 376.13 <sup>(1)</sup>                   | 1003.02                                 |
| II                                | C <sub>s</sub> | -58186.370               | 0.157       | -58186.214                    | -3.129                 | -0.782                      | 1.865                  | 1.577            | 1.857             | -4.564       | -2.921       | 1.643                      | 390.61 <sup>(2)</sup>                   | 1046.09                                 |
| III                               | C <sub>s</sub> | -58186.243               | 0.133       | -58186.110                    | -3.025                 | -0.756                      | 1.762                  | 1.930            | 1.857             | -4.658       | -3.392       | 1.266                      | 176.74 <sup>(1)</sup>                   | 666.23                                  |
| IV                                | C <sub>s</sub> | -58185.995               | 0.182       | -58185.813                    | -2.728                 | -0.682                      | 1.565                  | 1.548            | 2.134             | -5.105       | -3.626       | 1.478                      | 10.25                                   | 1106.24                                 |
| V                                 | C <sub>s</sub> | -58185.568               | 0.130       | -58185.438                    | -2.353                 | -0.588                      | 2.026                  | 1.891            | 1.891             | -4.142       | -2.783       | 1.359                      | 244.29 <sup>(2)</sup>                   | 745.53                                  |
| Cr <sub>2</sub> B <sub>2</sub> VI | C <sub>s</sub> | -58185.411               | 0.129       | -58185.282                    | -2.197                 | -0.549                      | 1.941                  | 1.669            | 1.958             | -4.877       | -3.185       | 1.693                      | 163.53 <sup>(2)</sup>                   | 1050.29                                 |
| VII                               | C <sub>s</sub> | -58185.355               | 0.162       | -58185.192                    | -2.107                 | -0.527                      | 1.905                  | 1.844            | 1.844             | -4.426       | -2.836       | 1.590                      | 158.20 <sup>(1)</sup>                   | 799.39                                  |
| VIII                              | C <sub>s</sub> | -58184.124               | 0.176       | -58183.948                    | -0.863                 | -0.216                      | 1.630                  | 1.813            | 1.813             | -3.777       | -2.136       | 1.641                      | 81.89                                   | 1137.58                                 |
| IX                                | C <sub>s</sub> | -58182.676               | 0.137       | -58182.539                    | 0.546                  | 0.137                       | 1.775                  | 1.775            | 1.775             | -4.370       | -2.798       | 1.572                      | 23.78                                   | 803.04                                  |
| X                                 | C <sub>s</sub> | -58182.174               | 0.109       | -58182.065                    | 1.020                  | 0.255                       | 1.578                  | 2.065            | 2.065             | -4.577       | -3.948       | 0.628                      | 56.83 <sup>(2)</sup>                    | 833.87                                  |

CrFe<sub>3</sub> topaklarına ait ba langıç geometrileri ekil 3.43(a)'da ve optimize olmu geometrileri de ekil 3.43(b)'de verilmektedir. CrFe<sub>3</sub> topak yapıları için 2D geometrideki izomerlerin uygunlu u ekil 3.43(a)'dan anla ılmaktadır. I izomerine bakıldı nda Fe atomlarının topak içerisinde e kanar üçgene benzer ekilde konum aldı ı görülmektedir. En kararlı tayin edilen I izomerinin bahsi geçen ekilde elde edilmesinden dolayı aynı cins atomların topak içerisinde e it mesafede bulunma e ilimlerinin oldu unu söylemek mümkündür.



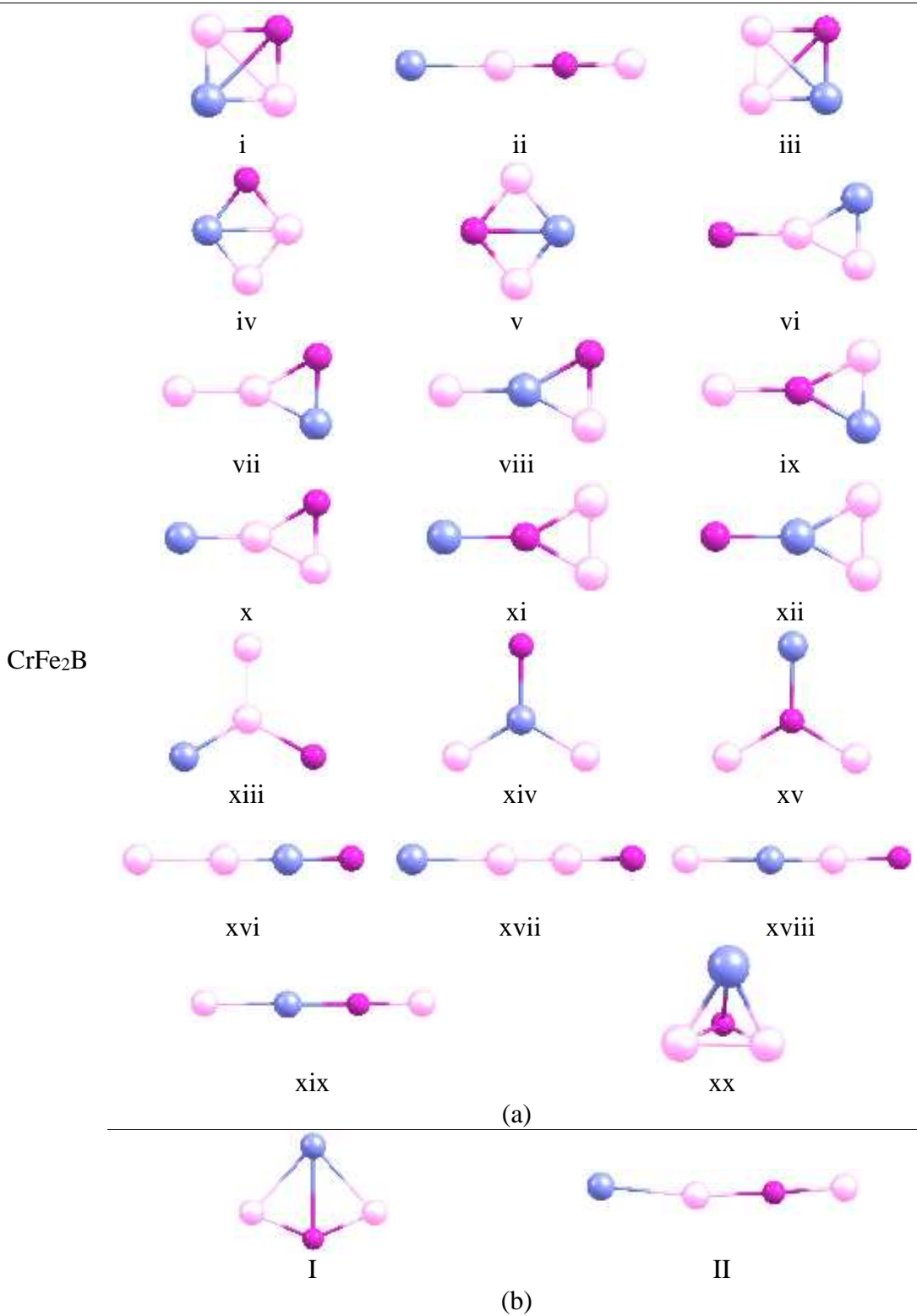
**ekil 3.43.** (a) CrFe<sub>3</sub> topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

CrFe<sub>3</sub> topaklarında optimize olan geometrilere ait elde edilen de erler Tablo 3.36’da verilmektedir. Elde edilen de erlerin yakınlı ı dikkat çekmektedir. Bununla birlikte izomerlerin C<sub>s</sub> simetrisine ve negatif frekansa sahip oldu u da Tablo 3.36’dan anla ılmaktadır.

**Tablo 3.36.** CrFe<sub>3</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso               | NG | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|-------------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                   |    |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Fe-Fe</sub>     | r <sub>Cr-Fe</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |        |
| CrFe <sub>3</sub> | I  | C <sub>s</sub>           | -131573.584 | 0.100                         | -131573.484            | 4.788                       | 1.197                  | 2.034              | 1.763        | -4.259       | -2.559                     | 1.701                                   | 186.92 <sup>(1)</sup>                   | 498.93 |
|                   | II | C <sub>s</sub>           | -131572.488 | 0.094                         | -131572.394            | 5.878                       | 1.470                  | 1.725              | 1.684        | -4.266       | -2.557                     | 1.710                                   | 54.49 <sup>(1)</sup>                    | 608.39 |

CrFe<sub>2</sub>B topaklarının ba langıç geometrileri ekil 3.44(a)’da ve optimize olan geometrileri de ekil 3.44(b)’de verildi. ekil 3.44(a)’da görülen i ve ii izomerleri mevcut durumlarını bozarak ekil 3.44(b)’de yer alan I ve II izomerlerine gitti i görüldü. Bu topak yapısı için 1D ve 3D geometride izomerlerin uygun olmadı ı anla ıldı. CrFe<sub>2</sub>B topakları için 20 tane izomer yapısı denenmesine ra men 2 tanesinden olumlu sonuç alınabildi. Bu duruma dayanarak topak hesaplamalarında izomer tayin etmenin güçlü ü anla ılabilir. Ayrıca topak içerisindeki atom çe itlili inin artmasıyla izomer tayinlerinin de güçle ti ini söylemek mümkündür.



ekil 3.44. (a) CrFe<sub>2</sub>B topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri



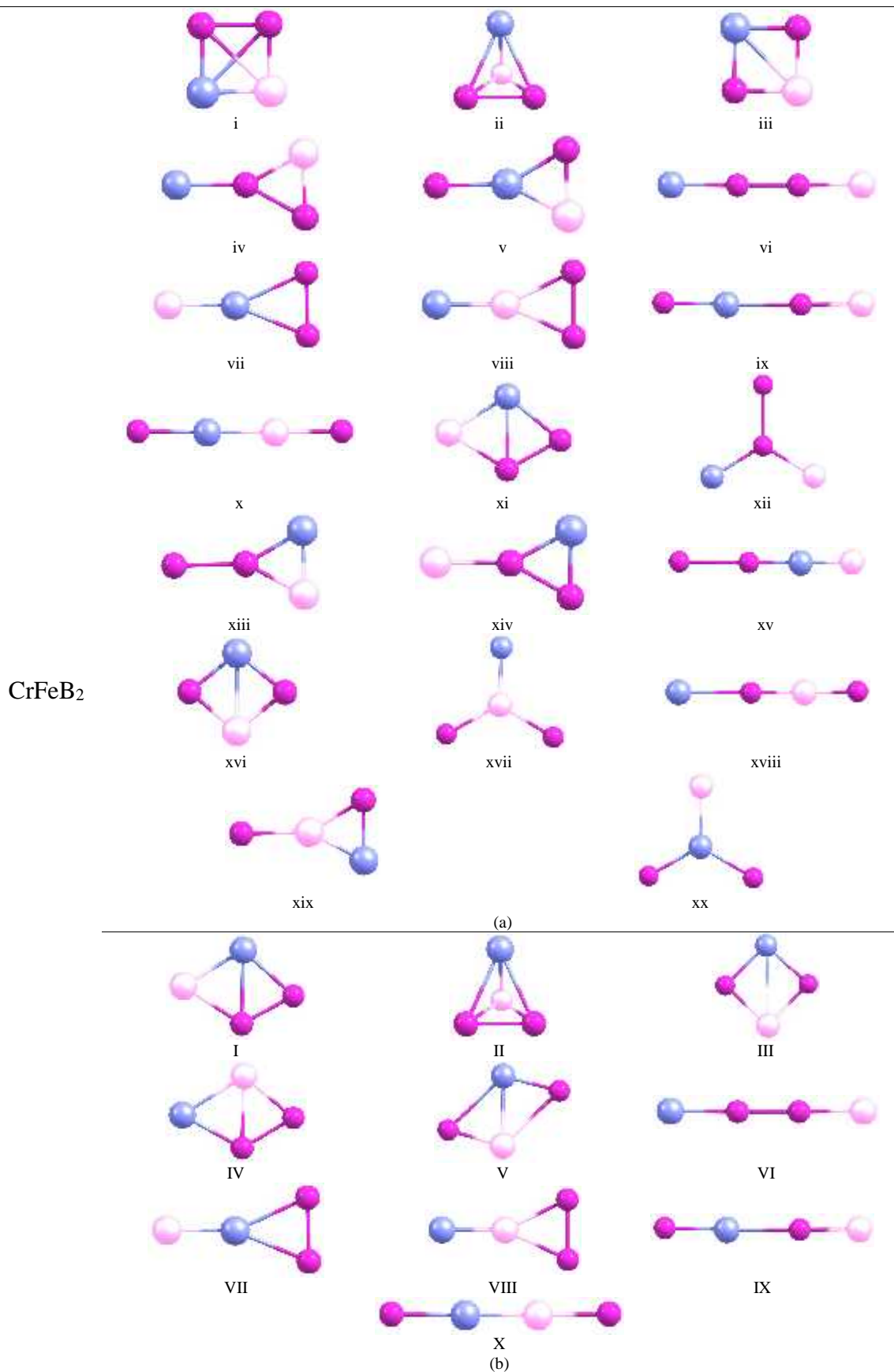
CrFe<sub>2</sub>B topaklarının optimize olan izomerlerine ait de erler Tablo 3.37’de verildi. zomerlerin tamamında C<sub>s</sub> simetrisi gözlemlendi. De erlerin birbirleriyle yakın olu u da tablodan anla ılmaktadır.

**Tablo 3.37.** CrFe<sub>2</sub>B topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                 | NG | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|---------------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                     |    |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Fe</sub>     | r <sub>Fe-B</sub> | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |        |
| CrFe <sub>2</sub> B | I  | C <sub>s</sub>           | -97869.372  | 0.096                         | -97869.277             | -5.845                      | -1.461                 | 2.574             | 1.914             | 2.629        | -4.373       | -2.326                     | 2.047                                   | 109.43                                  | 591.76 |
|                     | II | C <sub>s</sub>           | -97868.579  | 0.078                         | -97868.502             | -5.069                      | -1.267                 | 2.538             | 1.875             |              | -4.554       | -2.171                     | 2.383                                   | 1.82                                    | 618.20 |

CrFe<sub>2</sub>B topa ma na ait ba langıç geometrileri ekil 3.45(a)’da ve optimize olan izomere ait geometriler ise ekil 3.45(b)’de verildi. ekil 3.45(a)’da verilen i, iii, iv, v izomerlerinin yapılarını koruyamayıp ekil 3.45(b)’de yer alan I, III, IV, V izomerlerine döndü ü gözlemlendi. 1D, 2D ve 3D geometride izomerlerin olu tu u gözlenirken en kararlı izomerin 2D geometride oldu u gözlemlendi. Bununla birlikte Cr ve Fe atomlarının bir arada bulundu u izomerlerin daha kararlı oldu u da yapılan hesaplamalar sonucunda anla ıldı. ekil 3.45(a)’da yer alan izomerlerden xi, xii, xiii, xiv, xv izomerlerinin ekil 3.45(b)’de yer alan I izomerine döndü ü görüldü. ekil 3.45(a)’da yer alan xvi, xix, xx izomerlerinin ekil 3.45(b)’de yer alan sırasıyla III, V, VII izomerlerine, ekil 3.45(a)’da yer alan xvii, xviii izomerlerinin de ekil 3.45(b)’de yer alan IV izomerine döndü ü gözlemlendi.

CrFe<sub>2</sub>B topaklarının optimize olan geometrilerine ait de erler Tablo 3.38’de verildi. zomerlerin tamamının C<sub>s</sub> simetrisine sahip oldu u ve ZPE de erlerinin izomerlerin sıralanmasında bir etkisi olmadı ı gözlemlendi. En kararlı tayin edilen izomerin gap<sub>H-L</sub> de erinin de di er izomerlerden daha yüksek oldu u gözlemlendi. zomerlerin ço unlu unda negatif frekans gözlenirken I, II, VI, VIII izomerlerinde negatif frekans görülmedi.

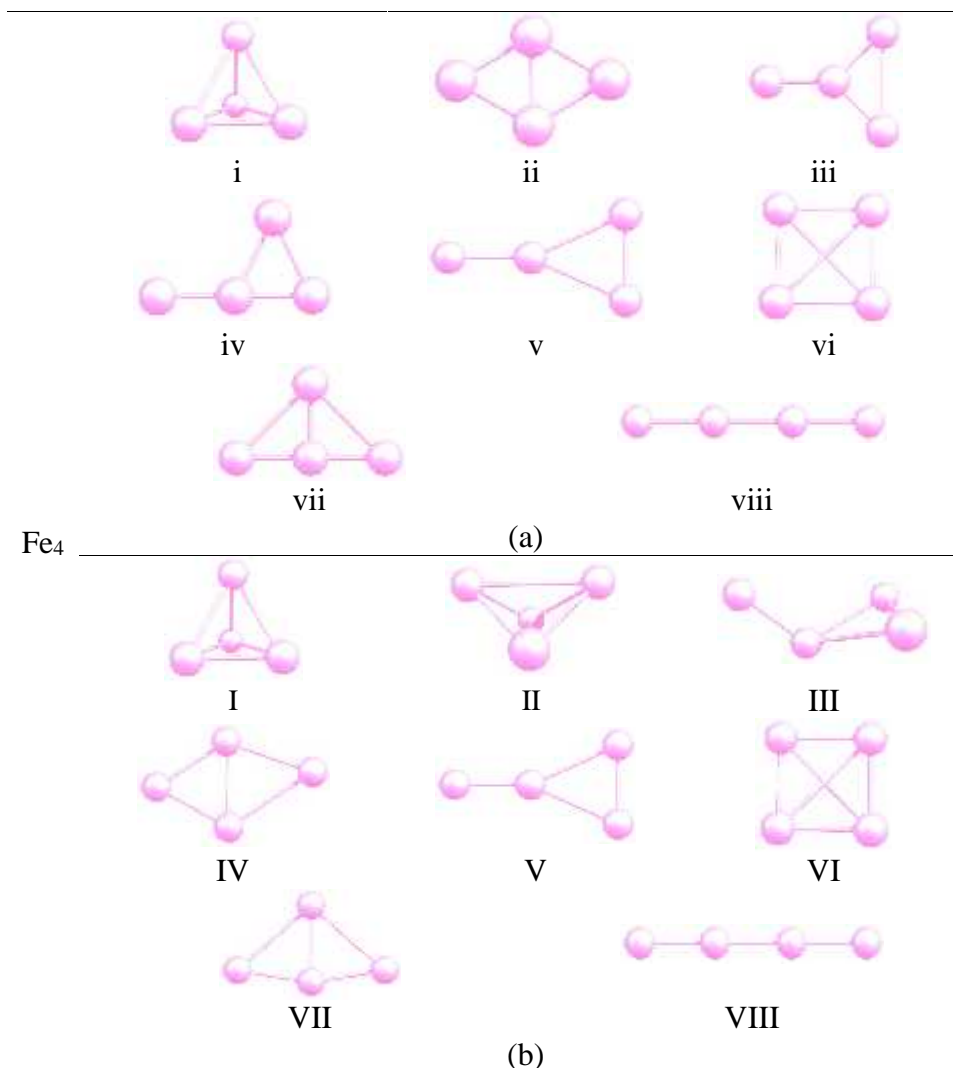


**ekil 3.45.** (a) CrFeB<sub>2</sub> topaklarının başlangıç ve (b) optimize olmuş geometrileri

**Tablo 3.38.** CrFeB<sub>2</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                | NG   | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |         |
|--------------------|------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------|
|                    |      |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>       | r <sub>Cr-Fe</sub> | r <sub>Fe-B</sub> | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |         |
| CrFeB <sub>2</sub> | I    | C <sub>s</sub>           | -64153.817  | 0.213                         | -64153.604             | -5.011                      | -1.253                 | 1.596              | 1.864             | 1.836             | 1.839        | -5.600       | -2.979                     | 2.621                                   | 257.05                                  | 1000.15 |
|                    | II   | C <sub>s</sub>           | -64153.636  | 0.183                         | -64153.453             | -4.860                      | -1.215                 | 1.678              | 1.821             | 1.890             | 2.104        | -5.693       | -3.158                     | 2.535                                   | 258.03                                  | 873.14  |
|                    | III  | C <sub>s</sub>           | -64153.240  | 0.163                         | -64153.077             | -4.484                      | -1.121                 |                    | 2.512             | 1.790             | 1.834        | -5.222       | -2.812                     | 2.410                                   | 176.32 <sup>(1)</sup>                   | 779.26  |
|                    | IV   | C <sub>s</sub>           | -64153.162  | 0.184                         | -64152.978             | -4.385                      | -1.096                 | 1.622              | 1.991             | 1.781             | 1.845        | -5.324       | -2.980                     | 2.344                                   | 285.14 <sup>(1)</sup>                   | 960.90  |
|                    | V    | C <sub>s</sub>           | -64152.341  | 0.157                         | -64152.184             | -3.591                      | -0.898                 |                    | 1.999             | 1.656             | 1.696        | -5.153       | -2.757                     | 2.396                                   | 195.01 <sup>(1)</sup>                   | 862.26  |
|                    | VI   | C <sub>s</sub>           | -64151.394  | 0.186                         | -64151.208             | -2.615                      | -0.654                 | 1.638              |                   | 1.721             | 1.792        | -4.396       | -2.853                     | 1.543                                   | 85.98                                   | 1182.50 |
|                    | VII  | C <sub>s</sub>           | -64150.825  | 0.160                         | -64150.665             | -2.072                      | -0.518                 | 1.596              | 1.679             |                   | 1.960        | -5.544       | -3.975                     | 1.570                                   | 41.05 <sup>(1)</sup>                    | 994.59  |
|                    | VIII | C <sub>s</sub>           | -64150.773  | 0.159                         | -64150.614             | -2.021                      | -0.505                 | 1.622              | 1.704             | 1.872             |              | -5.416       | -3.863                     | 1.553                                   | 61.95                                   | 950.20  |
|                    | IX   | C <sub>s</sub>           | -64149.859  | 0.138                         | -64149.722             | -1.129                      | -0.282                 |                    |                   | 1.703             | 1.779        | -4.845       | -3.138                     | 1.706                                   | 178.11 <sup>(1)</sup>                   | 892.89  |
|                    | X    | C <sub>s</sub>           | -64147.794  | 0.117                         | -64147.677             | 0.916                       | 0.229                  |                    | 1.819             | 1.785             | 1.851        | -5.608       | -4.262                     | 1.346                                   | 241.16 <sup>(1)</sup>                   | 640.91  |

Fe<sub>4</sub> topaklarının ba langıç geometrileri ekil 3.46(a)'da ve optimize olmu geometrileri de ekil 3.46(b)'de verildi. Fe<sub>4</sub> topa ı için ekil 3.46(a)'da yer alan i izomerinin 3D konumunu koruyarak en kararlı izomer oldu u gözlendi.



**ekil 3.46.** (a) Fe<sub>4</sub> topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

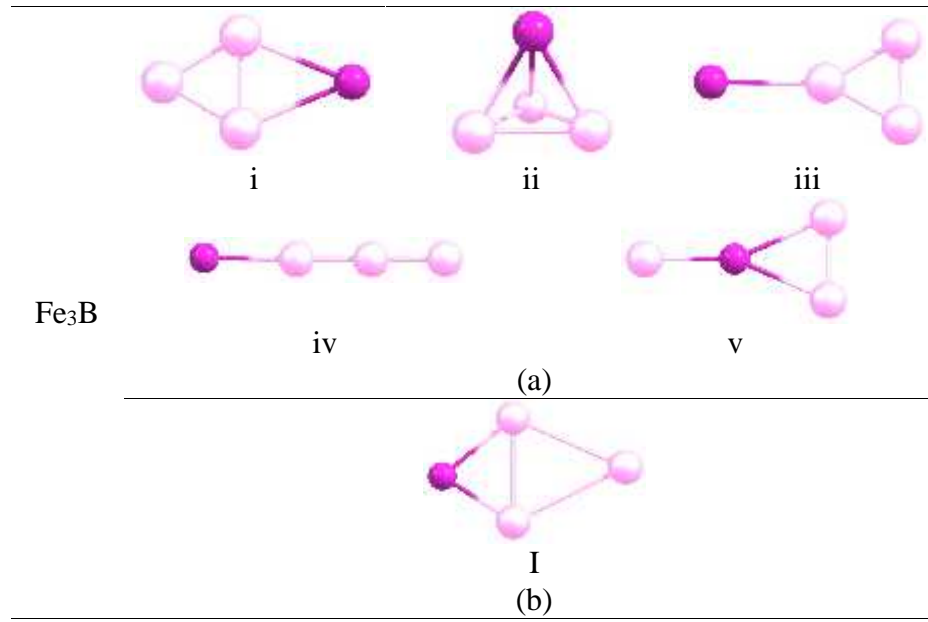
ekil 3.46(a)'da yer alan 2D geometrideki ii ve iii izomerleri 3D konumuna geçerek ekil 3.46(b)'de görülen II ve III izomer hallerini aldı ı gözlemlendi. ekil 3.46(a)'da yer alan iv izomerinin 2D geometrisinin sabit kalarak yapısının de i ti i ve ekil 3.46(b)'de yer alan 2D geometride dörtgen ekindeki IV izomerine döndü ü gözlemlendi. ekil 3.46(a)'da yer alan v, vi, viii izomerlerinin de ba langıç geometrilerini tamamen korudukları gözlemlendi. ekil 3.46(a)'da yer alan vii izomerinin de 2D geometrisini koruyup yapısının de i ti i ve ekil 3.46(a)'da görülen vii izomeri ekinde olu tu u gözlemlendi. Yapılan inceleme sonucunda Fe<sub>4</sub> topak yapısı için 3D geometriye sahip izomerlerin daha uygun oldu u gözlemlendi.

Fe<sub>4</sub> topaklarının optimize olan geometrileri için elde edilen de erler Tablo 3.39'da verilmektedir. En kararlı olarak tayin edilen I izomerinde C<sub>2</sub> simetrisi görülürken di er izomerlerde C<sub>s</sub> simetrisi görüldü ü tablodan anla ılmaktadır. ZPE de erleri dikkate alınmadı ında sıralamanın de i ti i Fe<sub>4</sub> topak yapısında gözlemlendi. Yapıda negatif frekansa sahip izomerler oldu u gözlemlendi. En kararlı tayin edilen izomerde ise negatif frekans gözlenmedi.

**Tablo 3.39.** Fe<sub>4</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso  | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å)<br>r <sub>Fe-Fe</sub> | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| I    | C <sub>2</sub> | -137538.927              | 0.088       | -137538.839                   | 4.941                  | 1.235                       | 2.103                                        | -3.991       | -2.123       | 1.868                      | 85.41                                   | 428.75                                  |
| II   | C <sub>s</sub> | -137538.808              | 0.082       | -137538.726                   | 5.054                  | 1.263                       | 2.045                                        | -4.002       | -2.335       | 1.667                      | 61.68                                   | 361.79                                  |
| III  | C <sub>s</sub> | -137538.183              | 0.079       | -137538.104                   | 5.676                  | 1.419                       | 1.844                                        | -4.567       | -2.508       | 2.059                      | 45.59                                   | 449.07                                  |
| IV   | C <sub>s</sub> | -137538.180              | 0.078       | -137538.102                   | 5.678                  | 1.420                       | 2.073                                        | -4.588       | -2.649       | 1.940                      | 69.10 <sup>(1)</sup>                    | 414.77                                  |
| V    | C <sub>s</sub> | -137537.806              | 0.077       | -137537.729                   | 6.051                  | 1.513                       | 1.783                                        | -4.915       | -3.258       | 1.657                      | 151.61 <sup>(2)</sup>                   | 508.82                                  |
| VI   | C <sub>s</sub> | -137537.847              | 0.133       | -137537.715                   | 6.065                  | 1.516                       | 1.953                                        | -4.329       | -2.906       | 1.422                      | 278.44                                  | 438.44                                  |
| VII  | C <sub>s</sub> | -137537.185              | 0.073       | -137537.112                   | 6.668                  | 1.667                       | 1.999                                        | -4.259       | -2.906       | 1.353                      | 117.77 <sup>(1)</sup>                   | 380.87                                  |
| VIII | C <sub>s</sub> | -137535.136              | 0.055       | -137535.080                   | 8.700                  | 2.175                       | 1.868                                        | -5.199       | -4.166       | 1.033                      | 191.59 <sup>(4)</sup>                   | 444.96                                  |

Fe<sub>3</sub>B topa ının ba langıç geometrileri ekil 3.47(a)'da ve optimize olmu izomer geometrileri de ekil 3.47(b)'de görülmektedir. Fe<sub>3</sub>B topakları için 1D, 2D ve 3D geometride yapılar denendi. 1D ve 3D geometriye sahip izomerlerin olu madı ı ekil 3.47(b)'den anla ılmaktadır. Elde edilen izomerin, Fe atomlarından olu an e kenar üçgene B atomunun iki Fe atomuyla ba yapması sonucunda ula ıldı ı ekil 3.47(b)'den anla ılmaktadır. Denenen di er yapıların ise Fe<sub>3</sub>B topakları için uygun olmadı ı gözlemlendi.



**ekil 3.47.** (a)  $\text{Fe}_3\text{B}$  topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

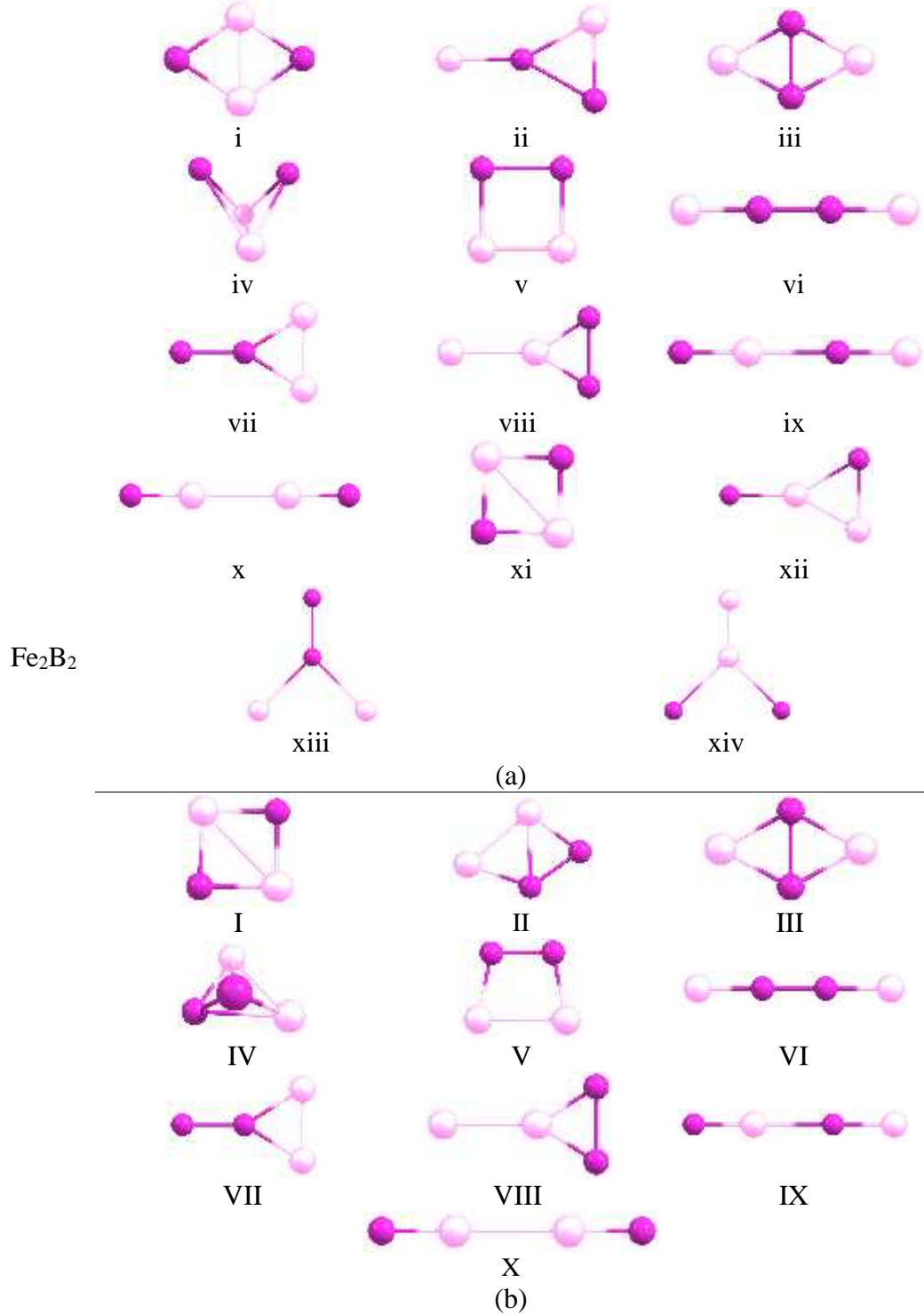
Tablo 3.40'da  $\text{Fe}_3\text{B}$  topa mın elde edilen izomerine ait hesaplanan nicelikler görülmektedir. Simetrisinin  $C_s$  simetrisi oldu u ve negatif frekans gözlenmedi i tablodan anla ılmaktadır.

**Tablo 3.40.**  $\text{Fe}_3\text{B}$  topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                   | NG | $E_{\text{top}}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{\text{top}}+\text{ZPE}$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | $f_{\text{min}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $f_{\text{max}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |        |
|-----------------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|--------|
|                       |    |                          |             |                                     |               |                    | $r_{\text{Fe-Fe}}$     | $r_{\text{Fe-B}}$ |              |              |                            |                                          |                                          |        |
| $\text{Fe}_3\text{B}$ | I  | $C_s$                    | -103834.451 | 0.095                               | -103834.356   | -5.416             | -1.354                 | 2.245             | 1.977        | -4.482       | -3.130                     | 1.352                                    | 36.08                                    | 611.95 |

$\text{Fe}_2\text{B}_2$  topa mın ba langıç geometrileri ekil 3.48(a)'da ve optimize olmu geometrileri de ekil 3.48(b)'de görülmektedir.  $\text{Fe}_2\text{B}_2$  topa mın, ekil 3.48(a)'da bulunan 2D geometride e kenar dörtgen ekindeki i izomeri yapısını bozarak ekil 3.48(b)'de kare ekindeki I izomerine döndü ü görüldü. ekil 3.48(a)'da 2D geometrideki ii izomeri de bulundu u yapıyı bozarak ekil 3.48(b)'de yer alan 2D dörtgen II izomerine döndü ü görüldü. ekil 3.48(a)'da 3D geometrideki iv izomerinin B atomları birbirlerine yakla arak üçgen prizma ekinde aldı ı, 2D kare ekindeki v izomerinin B atomlarının birbirine yakla masıyla kare yapısını bozdu u görüldü. ekil 3.48(a)'da 1D geometrideki vi, ix ve x izomerleri ile 2D geometrideki iii, vii ve viii izomerlerinin ba langıç geometrilerini korudukları gözlendi. ekil 3.48(a)'da yer alan di er izomerlerden xi, xii, ii ve xiv izomerlerinin ekil 3.48(b)'de görülen sırasıyla I, II, VII ve VIII izomerlerine döndü ü gözlendi. Yapılan

incelemeler sonucunda  $\text{Fe}_2\text{B}_2$  topak yapısında 1D, 2D ve 3D geometride izomerler gözlemlendi. 2D geometride elde edilen izomerlerin diğer geometrilere göre daha uygun olduğu görüldü.



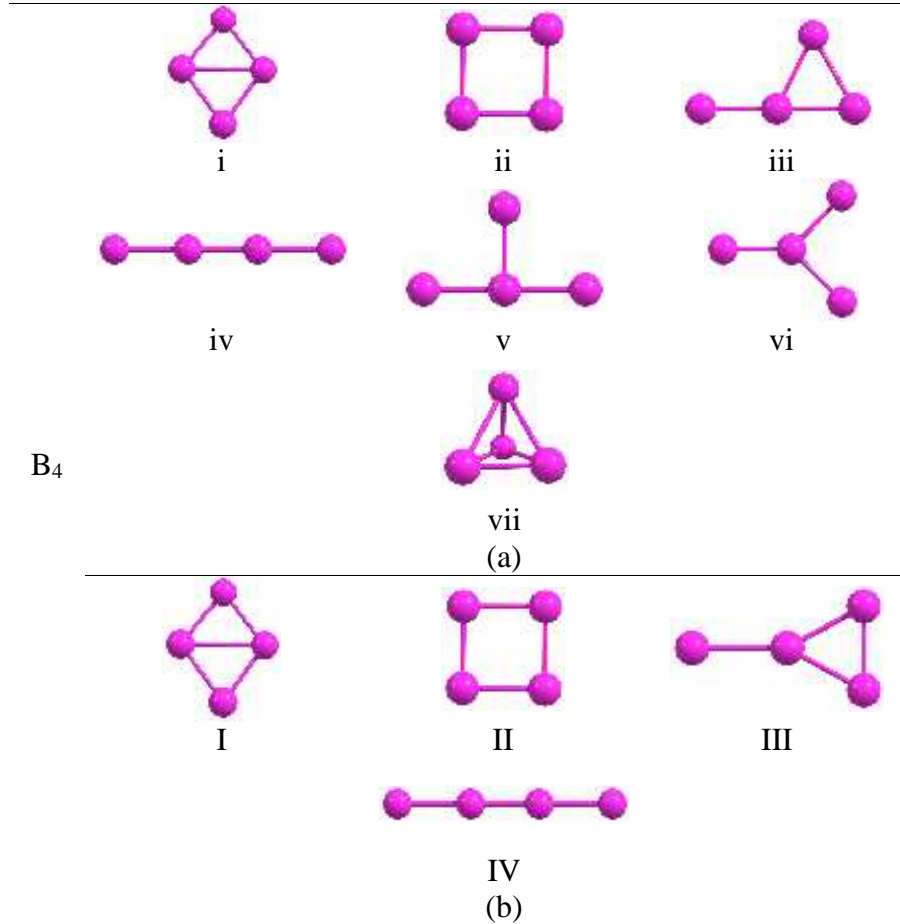
ekil 3.48. (a)  $\text{Fe}_2\text{B}_2$  topaklarının başlangıç ve (b) optimize olmuş geometrileri

Fe<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topa mın elde edilen izomerlerine ait nicelikler Tablo 3.41’de verildi. IV izomerinin C<sub>2</sub> simetrisine sahip oldu u gözlenirken di er izomerlerin tamamında C<sub>s</sub> simetrisi gözleendi. En dü ük enerjili izomer olarak tayin edilen I izomerinin gap<sub>H-L</sub> de erinin de di er izomerlere göre daha yüksek oldu u gözleendi.

**Tablo 3.41.** Fe<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso  | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                  |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|------|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|      |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Fe-Fe</sub>     | r <sub>B-B</sub> | r <sub>Fe-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |
| I    | C <sub>s</sub> | -70120.272               | 0.201       | -70120.072                    | -5.972                 | -1.493                      | 2.475                  |                  | 1.769             | -5.411       | -2.766       | 2.645                      | 157.92                                  | 802.91                                  |
| II   | C <sub>s</sub> | -70119.678               | 0.203       | -70119.475                    | -5.375                 | -1.344                      | 2.148                  | 1.616            | 1.736             | -5.613       | -3.120       | 2.493                      | 209.47                                  | 978.60                                  |
| III  | C <sub>s</sub> | -70119.455               | 0.228       | -70119.227                    | -5.127                 | -1.282                      |                        | 1.710            | 1.804             | -3.962       | -2.832       | 1.130                      | 253.78                                  | 1335.33                                 |
| IV   | C <sub>2</sub> | -70119.286               | 0.179       | -70119.106                    | -5.006                 | -1.252                      | 2.133                  | 1.627            | 1.750             | -5.403       | -3.123       | 2.280                      | 115.33                                  | 893.94                                  |
| V    | C <sub>s</sub> | -70118.651               | 0.170       | -70118.481                    | -4.381                 | -1.095                      | 2.225                  | 1.612            | 1.715             | -4.927       | -3.060       | 1.868                      | 276.54 <sup>(2)</sup>                   | 1002.86                                 |
| VI   | C <sub>s</sub> | -70118.345               | 0.200       | -70118.144                    | -4.044                 | -1.011                      |                        | 1.667            | 1.712             | -5.080       | -2.970       | 2.110                      | 100.05                                  | 1165.81                                 |
| VII  | C <sub>s</sub> | -70117.632               | 0.148       | -70117.484                    | -3.384                 | -0.846                      | 1.957                  | 1.702            | 1.868             | -5.045       | -3.121       | 1.924                      | 99.51 <sup>(1)</sup>                    | 1053.76                                 |
| VIII | C <sub>s</sub> | -70117.101               | 0.135       | -70116.966                    | -2.866                 | -0.717                      | 2.250                  | 1.802            | 1.695             | -5.950       | -4.286       | 1.665                      | 182.88 <sup>(2)</sup>                   | 892.00                                  |
| IX   | C <sub>s</sub> | -70116.906               | 0.139       | -70116.767                    | -2.667                 | -0.667                      |                        |                  | 1.700             | -4.796       | -3.844       | 0.952                      | 143.22 <sup>(2)</sup>                   | 887.33                                  |
| X    | C <sub>s</sub> | -70116.538               | 0.116       | -70116.423                    | -2.323                 | -0.581                      | 2.596                  |                  | 1.657             | -5.647       | -3.829       | 1.819                      | 163.94 <sup>(4)</sup>                   | 851.72                                  |

B<sub>4</sub> topa mın ba langıç geometrileri ekil 3.49(a)’da ve optimize olan geometrileri ise ekil 3.49(b)’de verilmektedir.



**ekil 3.49.** (a) B<sub>4</sub> topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

ekil 3.49(b)'de görülen izomerlere baktığımızda, olunan yapılarındaki atomlar arası bağ mesafelerinin benzer olduğu ve izomerlerden anlaşılabilir. Ekil 3.49(a)'da B<sub>4</sub> topak yapısı için 1D, 2D ve 3D geometriye sahip izomerler denendi. Ekil 3.49(b)'ye bakıldığında 3D geometrideki izomerin B<sub>4</sub> topak yapısı için uygun olmadığı, 2D geometrideki izomerlerin daha uygun olduğu ve ekil 3.49(a)'da yer alan i, ii ve iv izomerlerinin bağlangıç geometrilerini koruduğu da görüldü. Ekil 3.49(a)'da yer alan 2D geometriye sahip iii ve v izomerlerinin ekil 3.49(b)'de yer alan 2D geometriye sahip sırasıyla III ve I izomerlerine döndürüldü. Ekil 3.49(a)'da görülen vi izomerinin 2D geometrisini koruyarak ekil 3.49(b)'de yer alan III izomerine döndürüldü. Ekil 3.49(a)'da görülen 3D geometrideki vii izomerinin, 2D geometrideki ii izomerine döndürüldü.

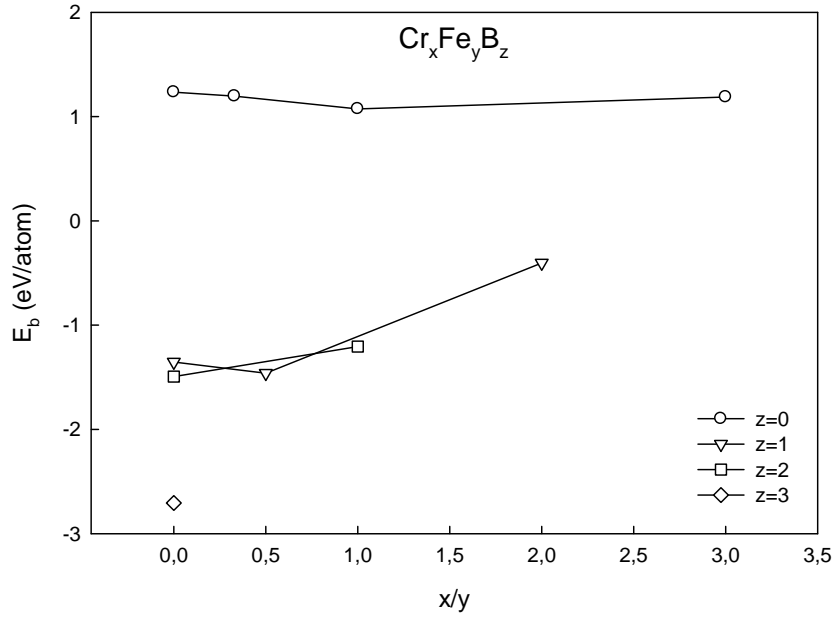
B<sub>4</sub> topağında optimize olan geometrilerle ilgili veriler Tablo 3.42'de verildi. Elde edilen tüm yapıların C<sub>s</sub> simetrisine sahip olduğu ve bağ mesafelerinin yakınlığı tablodan anlaşılabilir. En kararlı tayin edilen I izomerinin gap<sub>H-L</sub> değerine bakıldığında en yüksek değere sahip olduğu görüldü.

**Tablo 3.42.** B<sub>4</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso            | NG  | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å)<br>r <sub>B-B</sub> | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |         |
|----------------|-----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------|
| B <sub>4</sub> | I   | C <sub>s</sub>           | -2698.235   | 0.337                         | -2697.899              | -13.478                     | -3.370                                     | 1.523        | -7.252       | -3.480                     | 3.772                                   | 319.67                                  | 1268.09 |
|                | II  | C <sub>s</sub>           | -2698.200   | 0.318                         | -2697.882              | -13.461                     | -3.365                                     | 1.518        | -7.187       | -3.543                     | 3.644                                   | 287.25 <sup>(1)</sup>                   | 1291.29 |
|                | III | C <sub>s</sub>           | -2695.967   | 0.262                         | -2695.705              | -11.285                     | -2.821                                     | 1.509        | -6.573       | -4.409                     | 2.164                                   | 177.26                                  | 1313.68 |
|                | IV  | C <sub>s</sub>           | -2693.815   | 0.226                         | -2693.589              | -9.169                      | -2.292                                     | 1.488        | -6.658       | -5.922                     | 0.736                                   | 62.44                                   | 1620.82 |

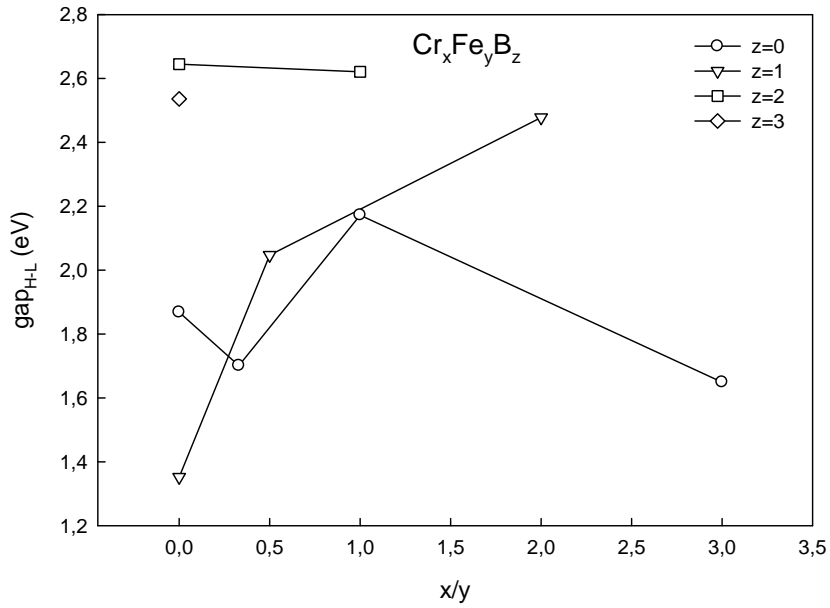
Ekil 3.50'ye bakıldığında Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (x+y+z=4) topaklarına ait atom bağlama ortalama bağlanma enerjilerinin Cr/Fe oranlarına göre değişimleri görülmektedir. Bu grafik oluşturulurken, x/y düzlemi Cr atom sayısının Fe atomu sayısına bölümü ile elde edildi. E<sub>b</sub> değerleri de bu oranlara karşılık gelen izomerlere ait enerji değerleridir. Grafika bakıldığında z=0'dan z=3'e doğru arttıkça yani topağa B atomu ilavesi ile bağlanma enerjilerinin büyüdüğü söylenebilir.





**ekil 3.50.**  $Cr_xFe_yB_z$   $x+y+z=4$  topakları için atom başına ortalama bağlanma enerjilerinin Cr/Fe oranlarına göre değişimi grafiği

Benzer şekilde metal oranlarına göre  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z=4$ ) topakları için  $gap_{H-L}$  değerleri ekil 3.51’de görülmektedir. Bu grafik oluşturulurken,  $x/y$  düzlemi Cr atom sayısının Fe atomu sayısına bölümü ile elde edildi.  $gap_{H-L}$  değerleri de karışık gelen izomerlere ait enerji değerleri kullanılarak çizildi.

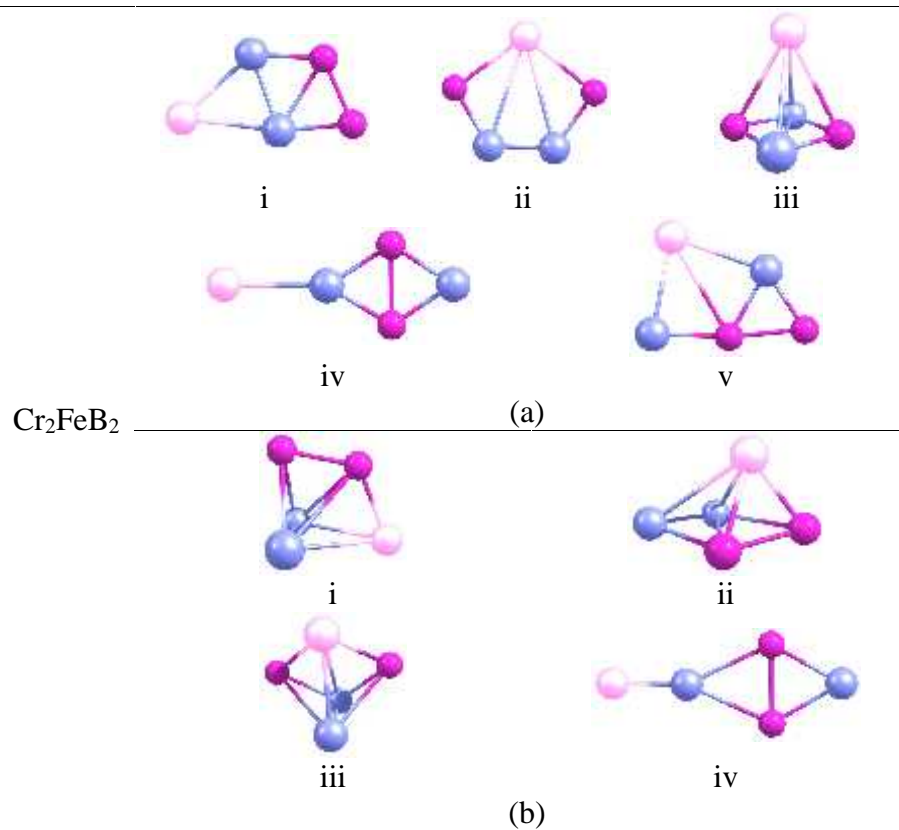


**ekil 3.51.**  $Cr_xFe_yB_z$   $x+y+z=4$  topakları için  $gap_{H-L}$  enerjilerinin Cr/Fe oranlarına göre değişimi grafiği

ekil 3.51'den B atom sayısının iki oldu u  $\text{Fe}_2\text{B}_2$  ve  $\text{CrFeB}_2$  topaklarının en kararlı oldu u gözlemlendi. Bir oldu u durumda Cr atomlarının sayısının artmasıyla HOMO-LUMO enerji aralıklarının büyüdü ü görüldü.

**$\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{B}_z$  ( $x+y+z=5$ ) üç tip atom içeren topakların analizi:** Cr, Fe ve B atomlarından olu turulan izomerlerden elde edilen izomer geometrileri ve bunlara ait atomik de erler bu kısımda verilecektir. Topakta yer alan atom çe itlili inin artması sebebiyle önceki bölümlere göre daha az izomerin optimize oldu u ve hatta bazı yapılar için hiç elde edilemedi i görüldü. Yapılan açıklamalar neticesinde, atom çe itlili inin artmasıyla optimizasyon i leminin zorla tı ı ı anla ılabilir.

$\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  topaklarına ait izomerler ekil 3.52'de görülmektedir. ekil 3.52(a)'da görülen 2D geometrideki i ve ii izomerleri ile 3D geometrideki iii izomerinin ba langıç yapısını koruyamayıp ekil 3.52(b)'de görülen sırasıyla 3D geometrideki I ve II izomerlerine ve 3D geometrideki III izomerine döndü ü görüldü.



**ekil 3.52.** (a)  $\text{Cr}_2\text{FeB}_2$  topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

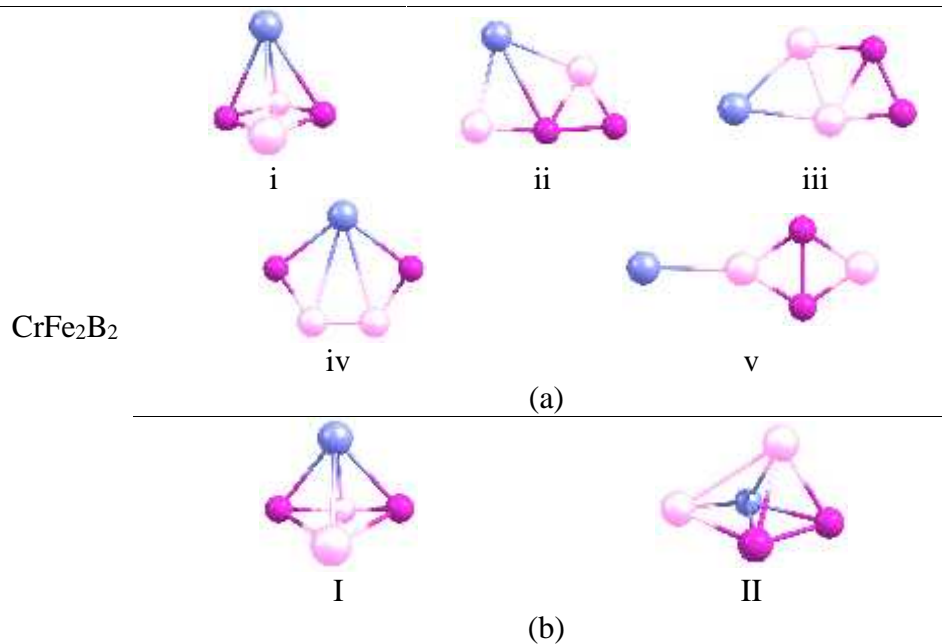
ekil 3.52(a)'da yer alan iv izomerinin benzer geometride kaldı ı görülürken v izomerinin ise uygun olmadığı anlaşıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> topakları için 3D geometriye sahip izomerlerin daha uygun olduğu gözlemlendi.

Tablo 3.43'de Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> topaklarının optimize olan geometrilerine ait değerler verilmektedir. Hesaplamaların tamamı S=1 değeri kullanılarak yapıldığından tabloda verilmemiştir. Oluşan izomerlerin tamamında C<sub>s</sub> simetrisi gözlemlendi. gap<sub>H-L</sub> değerlerine bakıldığında en kararlı izomerin en yüksek değere sahip olduğu Tablo 3.43'den anlaşılmaktadır. En yüksek enerjili IV izomerinde negatif frekans görüldüğü de tablodan anlaşılan bir detaydır.

**Tablo 3.43.** Cr<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                              | NG  | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En Yakın Mesafe (Å) |                  |                    |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |        |
|----------------------------------|-----|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------|
|                                  |     |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>Cr-Cr</sub>  | r <sub>B-B</sub> | r <sub>Cr-Fe</sub> | r <sub>Fe-B</sub> | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                            |                                         |                                         |        |
| Cr <sub>2</sub> FeB <sub>2</sub> | I   | C <sub>s</sub>           | -92575.091  | 0.254                         | -92574.837             | -5.807                      | -1.161              | 1.798            | 1.612              | 2.312             | 1.768             | 1.992        | -5.015       | -2.705                     | 2.310                                   | 44.62                                   | 959.42 |
|                                  | II  | C <sub>s</sub>           | -92575.050  | 0.239                         | -92574.812             | -5.782                      | -1.156              | 1.725            | 1.669              | 2.170             | 1.728             | 2.055        | -4.952       | -2.909                     | 2.043                                   | 119.93                                  | 924.91 |
|                                  | III | C <sub>s</sub>           | -92575.019  | 0.249                         | -92574.770             | -5.740                      | -1.148              | 1.877            |                    | 2.130             | 1.820             | 2.112        | -4.627       | -2.837                     | 1.790                                   | 209.66                                  | 761.71 |
|                                  | V   | C <sub>s</sub>           | -92572.138  | 0.216                         | -92571.921             | -2.891                      | -0.578              |                  | 1.778              | 1.669             |                   | 1.808        | -5.109       | -3.442                     | 1.667                                   | 20.71(1)                                | 863.39 |

CrFe<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topaklarının başlangıç geometrileri ve optimize olmuş geometrileri ekil 3.53'de görülmektedir. 2D ve 3D geometriye sahip izomer denemeleri yapılarak sadece 3D geometride izomerlerin oluştuğu gözlemlendi. Dolayısıyla 3D geometrideki izomerlerin CrFe<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topak yapılarına daha uygun olduğu söylenebilir.



**ekil 3.53.** (a) CrFe<sub>2</sub>B<sub>2</sub> topaklarının başlangıç ve (b) optimize olmuş geometrileri

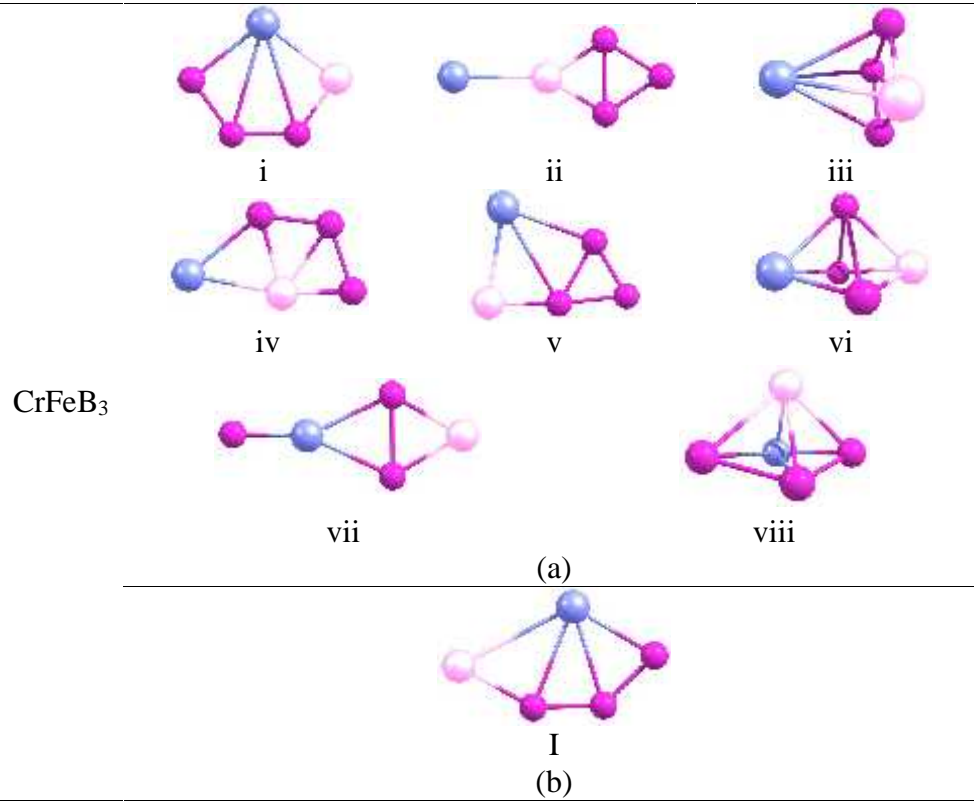
Ba langıç olarak belirlenen izomerlerden ekil 3.53(a)'da görülen 3D geometriye sahip i izomeri ba langıç geometrisini koruyarak atom arası ba mesafelerinin de i mesi sonucu ekil 3.53(b)'deki gibi elde edildi. ekil 3.53(a)'da yer alan 2D geometriye sahip ii izomerinin tamamen de i erek ekil 3.53(b)'de görülen 3D geometriye sahip II izomerine döndü ü görülürken ekil 3.53(a)'da yer alan iii, iv ve v izomerlerinin ise uygun olmadığı görüldü.

Tablo 3.44'de  $\text{CrFe}_2\text{B}_2$  topaklarının optimize olan geometrilerine ait de erler verilmektedir. Hesaplamalar S=1 de erinde yapıldı ndan tabloda S de erin yer verilmedi. Elde edilen izomerlerde  $C_s$  simetrisi gözlemlendi. De erlerin birbirine çok yakın çıkmasıyla birlikte ZPE de erlerinin sıralamayı de i tirmede i gözlemlendi. Elde edilen izomerlerde negatif frekans gözlenmedi i de tablodan anla ılmaktadır.

**Tablo 3.44.**  $\text{CrFe}_2\text{B}_2$  topakları için hesaplanan nicelikler

| Iso                       | NG | $E_{\text{top}}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{\text{top}}+\text{ZPE}$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV) | $E_b$<br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                  |                    |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | $f_{\text{min}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $f_{\text{max}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---------------------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------------|---------------|--------------------|------------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                           |    |                          |             |                                     |               |                    | $r_{\text{Fe-Fe}}$     | $r_{\text{B-B}}$ | $r_{\text{Cr-Fe}}$ | $r_{\text{Fe-B}}$ | $r_{\text{Cr-B}}$ |              |              |                            |                                          |                                          |
| $\text{CrFe}_2\text{B}_2$ | I  | $C_s$                    | -98540.480  | 0.252                               | -98540.228    | -5.690             | -1.138                 | 2.431            | 2.237              | 1.833             | 2.027             | -4.298       | -2.475       | 1.823                      | 200.64                                   | 780.65                                   |
|                           | II | $C_s$                    | -98540.455  | 0.241                               | -98540.215    | -5.677             | -1.135                 | 2.499            | 1.628              | 1.898             | 1.841             | 2.100        | -4.924       | -2.806                     | 2.118                                    | 104.68                                   |

$\text{CrFeB}_3$  topaklarının ba langıç geometrileri ile optimize olan geometrisi ekil 3.54'de görülmektedir.  $\text{CrFeB}_3$  topaklarında ekil 3.54'de verilen izomerlerden sadece bir tanesinin uygun sonuç verdi i görüldü. zomerlerin optimize olma ihtimalini arttırabilmek için, S=2 de eriyle hesaplanamayan izomerler S=4 de eriyle de denenmesine ra men sonuç alınamadı. ekil 3.54'ye bakıldı nda denenen 2D ve 3D geometriye sahip izomerlerden 2D geometride sahip izomerin elde edildi i görülmektedir. Bundan dolayı, 2D geometrideki izomerlerin  $\text{CrFeB}_3$  topakları için uygun oldu u söylenebilir. Tablo 3.45'de  $\text{CrFeB}_3$  topa nın yapılan hesaplamaları sonucunda olu an izomere ait de erler görülmektedir. Optimize olan izomer S=2 de erinde elde edildi inden dolayı tabloda S de erine yer verilmedi. Sadece bir izomer olu tu undan dolayı kar ıla tırma yapmak çok sa lıklı olmadığından tablodan yararlanarak, simetri de erinin  $C_s$  oldu u ve negatif frekansa sahip olmadığı nı söylemek mümkündür.

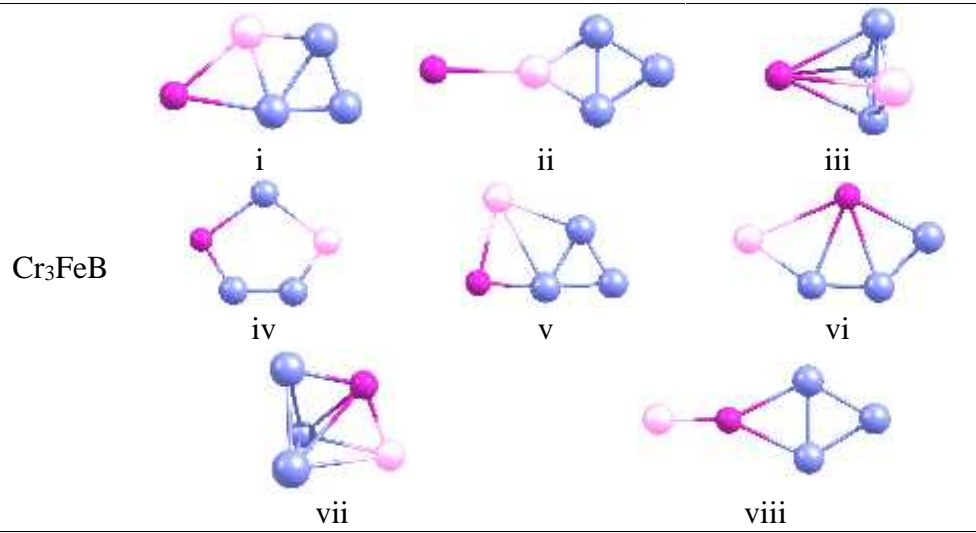


**ekil 3.54.** (a)  $\text{CrFeB}_3$  topaklarının ba langıç ve (b) optimize olmu geometrileri

**Tablo 3.45.**  $\text{CrFeB}_3$  topakları için hesaplanan nicelikler

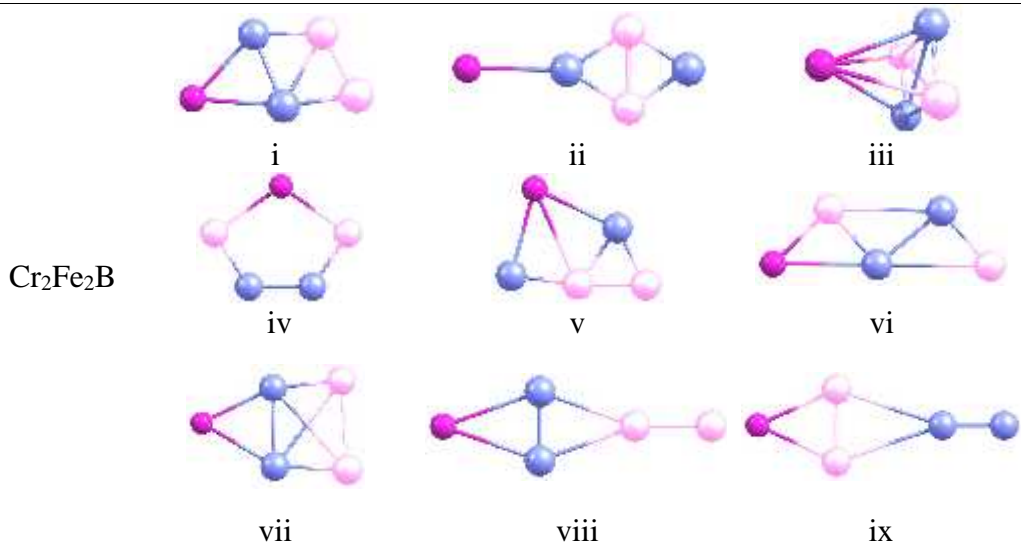
| Iso              | NG | $E_{\text{top}}$<br>(eV) | ZPE<br>(eV) | $E_{\text{top}}+\text{ZPE}$<br>(eV) | $E_{\text{b}}$<br>(eV) | $E_{\text{b}}$<br>(eV/atom) | En Yakın<br>Mesafe (Å) |                    |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>H-L</sub><br>(eV) | $f_{\text{min}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | $f_{\text{max}}$<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |         |
|------------------|----|--------------------------|-------------|-------------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|---------|
|                  |    |                          |             |                                     |                        |                             | $r_{\text{B-B}}$       | $r_{\text{Cr-Fe}}$ | $r_{\text{Fe-B}}$ | $r_{\text{Cr-B}}$ |              |              |                            |                                          |                                          |         |
| $\text{CrFeB}_3$ | I  | $C_3$                    | -64832.188  | 0.265                               | -64831.923             | -12.225                     | -2.445                 | 1.560              | 2.805             | 1.859             | 2.083        | -4.847       | -3.349                     | 1.499                                    | 113.38                                   | 1263.53 |

$\text{Cr}_3\text{FeB}$  topaklarına ait ba langıç geometrileri ekil 3.55’de verildi. Bu izomerler için hesaplamalar  $S=2$  ve  $S=4$  de erlerinde yapıldı. Yapılan hesaplamalar sonucunda ba langıç izomerlerinin uygun olmadı ı görüldü ve uygun izomer bulunamadı.



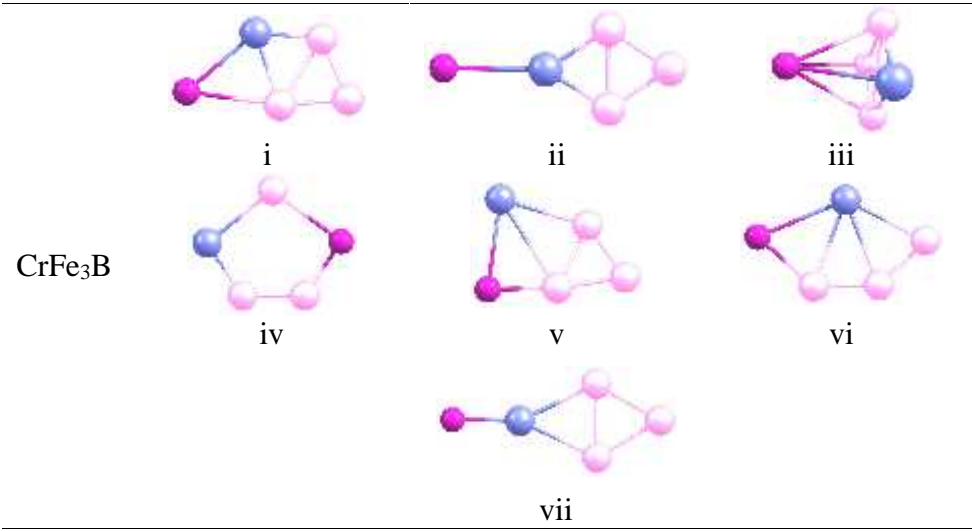
**ekil 3.55.**  $\text{Cr}_3\text{FeB}$  topaklarının ba langıç geometrileri

ekil 3.56’de  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{B}$  topaklarının ba langıç izomerleri verildi. Bu izomerlerin hesaplamaları  $S=2$  de erinde yapıldı. Yapılan bu hesaplamalardan sonuç alınamayarak a a ıda verilen izomerlerin  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{B}$  topakları için uygun olmadı ı görüldü.



**ekil 3.56.**  $\text{Cr}_2\text{Fe}_2\text{B}$  topaklarının ba langıç geometrileri

$\text{CrFe}_3\text{B}$  topak yapısı için belirlenen ba langıç izomerleri ekil 3.57’de verilmektedir.  $S=2$  ve  $S=4$  de erleriyle yapılan bu hesaplamalardan sonuç alınamayarak izomerlerin  $\text{CrFe}_3\text{B}$  topakları için uygun olmadı ı görüldü.



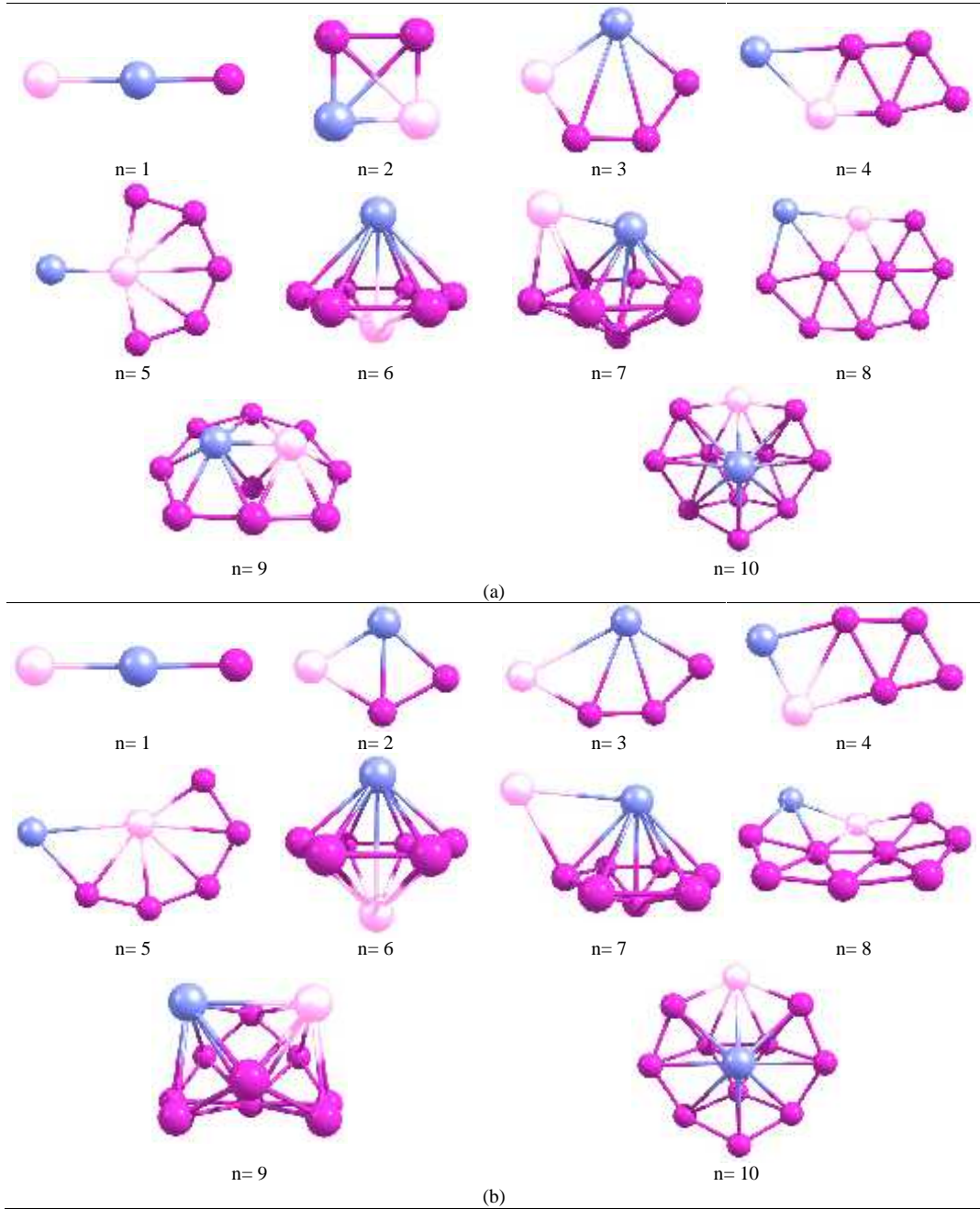
**ekil 3.57.** CrFe<sub>3</sub>B topaklarının ba langıç geometrileri

Cr<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>B<sub>z</sub> (x+y+z=5) üç tip atom topakları için yapılan hesaplamaların geneline bakacak olursak, atom çe itlili inin artmasıyla izomerlerin elde edilmesinin zorla tı 1 açıktır. Üç farklı tip atom içeren topaklarda atom sayısı arttıkça kararlı izomerlerin tayin edilmesinde daha geni bir uzayın taranması gerekmektedir. Hem spin çarpanı etkisi hem atom yerle imine ba lı geometrilerin çe itlili i bunu gerektirmektedir. Dolayısıyla yeni çalı malar yapılabilecek konular halen bulunmaktadır. Bildi imiz kadarıyla literatürde de bo luk bulunmaktadır. Ancak nasıl bir sistematik içerisinde çalı ılaca ı önceden iyi belirlenmelidir. O sebeple yeni çalı malarda özel geometriler üzerine odaklanılmasının do ru bir seçenek olabilece i kanısındayız.

### 3.5. CrFeB<sub>n</sub> (n 10) Üç Tip Atom çeren Topakların Analizi

ekil 3.58'da CrFeB<sub>n</sub> (n 10) topaklarına ait izomerler görölmektedir. ekil 3.58(a)'da verilen izomerler optimizasyona tabi tutuldu unda ekil 3.58(b)'de verildi i gibi elde edildi. n 5 yapılarına kadar 2D geometride ve n=6-10 yapılarında da 3D geometride elde edildi i göröldü. Dolayısıyla incelenen bu yapılar için, yapının büyümesiyle topakların 3D geometriyi tercih etti ini söylemek mümkündür.

ekil 3.58(b)'de elde edilen yapılara bakıldı nda, Cr ve Fe atomlarının n=6 topak yapısı dı nda birbirleriyle yakın mesafede durma e ilimleri oldu unu söylemek mümkündür.



**ekil 3.58.** (a) CrFeB<sub>n</sub> n=10 topaklarının başlangıç ve (b) optimize olmuş geometrileri

CrFeB<sub>n</sub> n=10 topaklarının izomerlerine ait elde edilen değerler Tablo 3.46’da verildi. Topakların orbitallerinde bulunan elektron sayılarına göre tayin edilen düşük S değerleriyle (S=1 veya S=2) hesaplamalar yapıldı. Sadece CrFeB<sub>9</sub> topakları S=4 değerinde hesaplandı. Topakların büyümesiyle E<sub>b</sub> (eV/atom) değerlerinin n=6 yapısına kadar keskin bir artışa sahip olduğunu anlaşıldı. n=6 topak yapısında C<sub>2</sub> simetrisi gözlenirken, optimize olan diğer topak yapılarında ise C<sub>s</sub> simetrisi görüldü. r<sub>B-B</sub> değerlerinin de



optimize olan yapıların tamamı için 1500-1600 Å arasında de i ti i tablodan anla ılmaktadır. n=10 topa mın en yüksek gap<sub>H-L</sub> de erine sahip oldu u gözlendi. CrFeB<sub>n</sub> n 10 topakları için incelenen bu yapılar içerisinde, en kararlı topak yapısının CrFeB<sub>10</sub> yapısı oldu unu söylemek mümkündür. n=1, 7, 9, 10 topaklarında negatif frekans gözlenirken di er topaklarda rastlanmadı.

**Tablo 3.46.** CrFeB<sub>n</sub> (n 10) topaklarının en kararlı izomer de erleri

| n  | S | NG             | E <sub>top</sub><br>(eV) | ZPE<br>(eV) | E <sub>top</sub> +ZPE<br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV) | E <sub>b</sub><br>(eV/atom) | En yakın<br>mesafe(Å) |                    |                   |                   | HOMO<br>(eV) | LUMO<br>(eV) | gap <sub>HL</sub><br>(eV) | f <sub>min</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) | f <sub>max</sub><br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|----|---|----------------|--------------------------|-------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|---------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|    |   |                |                          |             |                               |                        |                             | r <sub>B-B</sub>      | r <sub>Cr-Fe</sub> | r <sub>Fe-B</sub> | r <sub>Cr-B</sub> |              |              |                           |                                         |                                         |
| 1  | 2 | C <sub>s</sub> | -63476.247               | 0.061       | -63476.186                    | 1.301                  | 0.434                       |                       | 1.932              | 1.822             | -5.733            | -3.407       | 2.327        | 385 <sup>(1)</sup>        | 604                                     |                                         |
| 2  | 1 | C <sub>s</sub> | -64153.817               | 0.213       | -64153.604                    | -5.011                 | -1.253                      | 1.596                 | 1.864              | 1.836             | 1.839             | -5.600       | -2.979       | 2.621                     | 257                                     | 1000                                    |
| 3  | 2 | C <sub>s</sub> | -64832.188               | 0.265       | -64831.923                    | -12.225                | -2.445                      | 1.560                 | 2.805              | 1.859             | 2.083             | -4.847       | -3.349       | 1.499                     | 113                                     | 1263                                    |
| 4  | 1 | C <sub>s</sub> | -65505.057               | 0.424       | -65504.633                    | -13.830                | -2.305                      | 1.505                 | 1.766              | 2.014             | 1.944             | -5.677       | -3.253       | 2.424                     | 117                                     | 1336                                    |
| 5  | 2 | C <sub>s</sub> | -66184.237               | 0.486       | -66183.751                    | -21.843                | -3.120                      | 1.536                 | 2.682              | 1.890             | 2.060             | -6.070       | -3.396       | 2.674                     | 49                                      | 1490                                    |
| 6  | 1 | C <sub>2</sub> | -66859.034               | 0.681       | -66858.354                    | -25.340                | -3.168                      | 1.548                 | 2.771              | 2.073             | 2.132             | -5.004       | -3.020       | 1.983                     | 104                                     | 1222                                    |
| 7  | 2 | C <sub>s</sub> | -67537.736               | 0.800       | -67536.936                    | -32.818                | -3.646                      | 1.573                 | 2.562              | 2.160             | 2.298             | -5.169       | -2.666       | 2.503                     | 158 <sup>(1)</sup>                      | 1167                                    |
| 8  | 1 | C <sub>s</sub> | -68210.275               | 0.893       | -68209.382                    | -34.158                | -3.416                      | 1.546                 | 2.100              | 1.963             | 1.969             | -6.768       | -3.639       | 3.129                     | 86                                      | 1331                                    |
| 9  | 4 | C <sub>s</sub> | -68889.201               | 0.983       | -68888.218                    | -41.889                | -3.808                      | 1.542                 | 2.369              | 2.135             | 2.152             | -5.715       | -3.114       | 2.601                     | 198 <sup>(1)</sup>                      | 1310                                    |
| 10 | 1 | C <sub>s</sub> | -69564.080               | 1.133       | -69562.946                    | -45.512                | -3.793                      | 1.542                 | 2.594              | 1.907             | 2.112             | -6.673       | -3.412       | 3.262                     | 197 <sup>(1)</sup>                      | 1302                                    |

Bu kısımda ba langıç konfigürasyonu olarak önceki kısımlarda rapor edilen CrB<sub>n</sub> topaklarının en kararlı izomerleri kullanıldı. Zaman zaman izlenen optimizasyon adımlarına ba lı olarak farklı ba langıç geometirleri de tercih edildi. Bu yapılarda Cr atomuna en yakın B atomu Fe yapılarak hesaplamalar gerçekleştirildi. Elde edilen izomerlere ait sayısal de erlerin en azından nicel olarak yeni çalı malara ık tutabilece ini ve ba langıç olabilece ini dü ünüyoruz.

## 4. SONUÇLAR

Nano ölçekte serbest atom topaklarının incelendiği ara tırmalar her geçen gün daha fazla artmaktadır. Bor topaklarının, nano malzeme geli tirilmesinde önemli oldu uda görülmektedir. Saf B içeren topaklar yanı sıra bunların metal içerikli olanları da çalı malara dahil edilmektedir. Bu çalı mada, mikro boyutlu B atom topaklarına geçi metallere tek Cr ve tek Fe atomlarının katılanması sonucu olu an  $CrB_n$  ( $n=1-12$ ) ve  $FeB_n$  ( $n=1-12$ ) sistemlerinin yapısal ve elektronik durumları incelendi. Az sayıda atom içeren sistemlerde etkin olaca ı dü üncesiyle Spin çarpanı etkiside ara tırıldı. Tek metal katımlı sistemlerin yanı sıra, üç farklı tip atom içeren  $Cr_xFe_yB_z$  ( $x+y+z=5$ ) topaklarının da bazı geometrileri incelendi. Topaklarda yapı parametreleri, enerji nicelikleri ve titre im frekansları ara tırıldı. Çalı mada bütün hesaplamalar B3LYP/6-311++g\*\* metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Elde edilen yapısal izomerlerde genellikle katılanan metal atomunun B atom topaklarının dı nda sistemin kenarındaki B atomlarına ba lanmayı tercih etti i gözlemlendi.

Tek metal içeren  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  topaklarında  $n=2-6$  durumlarında tayin edilen en dü ük enerjili izomerlerde 2D geometriler gözlemlendi. İlk 3D geometrideki en kararlı izomer  $CrB_7$  ve  $FeB_7$  topaklarında elde edildi. Her iki seride de  $n=8$  için 3D biçiminde en kararlı izomerler bulundu.  $CrB_n$  topakları için en dü ük enerjili izomerlerin serideki  $n=9$  ve  $n=10$  büyüklüklerinde 2D boyutlu yapılar oldu u gözlemlendi.  $FeB_n$  topaklarında ise  $n=9$  iki boyutlu tekerlek yapı olarak tayin edildi. Devam eden  $n=10$  3D biçiminde kafes geometri gözlemlendi ve  $n=11$  topaklarında en kararlı izomerin de 2D geometrideki izomer oldu u tespit edildi. Her iki grup topaklarda  $n=12$  için en dü ük enerjili yapının 3D da ılımında oldu u belirlendi.  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  serilerinde en kararlı izomerlerin büyüme mekanizmalarının, topakların genellikle bir önceki en kararlı izomerden büyüme ekinde oldu u gözlemlendi. 1D geometriye sahip izomerler en son  $CrB_3$  ve  $FeB_3$  topaklarında görüldü. Topak yapılarının büyümesiyle 2D geometriye sahip izomerlerin azaldı ı ve giderek yerini 3D geometrideki yapılar bıraktı ı gözlemlendi. Ayrıca topakların büyümesiyle izomer çe itlili inde arttı ı gözlemlendi.

Spin çarpanı (S) etkisinin ortaya konması için  $CrB_n$  topaklarında bütün izomerleri farklı S de erleriyle optimizasyona tabi tutuldu. Do al olarak yüksek S de erindeki hesaplamalarda Cr-B ve Fe-B arası mesafeler, dü ük S de erinde yapılan hesaplamalara göre daha yüksektir. Atomların elektronik konfigürasyonları göz önüne alındı nda, çiftlenmemi elektronun çok oldu u yerde yüksek S de eri görülece ini söyleyebiliriz. Çiftlenmemi elektron arttı nda ba sayısı azaldı ndan aradaki ba uzayacak, çiftlenmemi elektron azaldı nda ise ba sayısı artarak ba mesafesi kısılacaktır. En kararlı izomerin, bütün  $n=1-12$  büyüklükleri için, yüksek S de erlerine sahip oldu u görüldü.  $FeB_n$  topaklarında en kararlı izomer olarak tayin edilen yapılarda da benzer sonuçlar gözlendi ancak sadece  $n=7$  ve  $n=9$  topakları  $S=2$  de erine sahiptir. Buradan, sistemde Cr atomu içeren B topaklarında farklı S de erleriyle inceleme yapmanın daha do ru sonuçlara ula mak için gerekli oldu u söylenebilir. Bunun sebebinin Cr atomunun Fe atomuna göre hibritle me e iliminin daha baskın olması olarak dü ünülmektedir. Cr ve B atomları elektronik konfigürasyonları bakımından hibritle meye e ilimlidirler.

Topak sistemlerinde kararlı izomerlerin sıralamasının belirlenmesinde sistemin toplam enerjisi dikkate alınmaktadır. Ancak bu çalı mada hesaplanan topak yapılarında toplam enerjiler için ZPE düzeltmesinin yapılmasıyla sıralamanın de i ebildi i gözlendi. O sebeple en dü ük enerjili izomer belirlenirken ZPE düzeltmesi yapılmalıdır.  $CrB_n$  için  $n=2$ ,  $FeB_n$  için  $n=3$ , ve  $Cr_xFe_yB_z$  sistemlerinde  $x+y+z=4$  topaklarından itibaren ZPE de erinin sıralamayı de i tirdi i gözlendi. Bu nedenle, ZPE çok küçük bir de ere sahip olsa dahi, önemli bir etkisinin oldu u ve mutlaka hesaba katılması gerekti i anla ılmaktadır.

ncelenen sistemlerde HOMO-LUMO enerji aralıkları ile S de erleri arasında net bir ili ki gözlenmemekle birlikte, en kararlı izomerlerin büyük oranda  $gap_{H-L}$  de erlerinin, farklı S de erleriyle yapılan di er hesaplamalarına kıyasla daha yüksek oldu u gözlendi. Topaklarda ayrı ma enerjilerinin atomların koordinasyon sayılarıyla alakalı oldu u da görüldü. İkinci enerji farkları ile  $gap_{H-L}$  de erlerine bakıldı nda saf B atom topaklarının  $CrB_n$  ve  $FeB_n$  topaklarına göre daha kararlı oldu u gözlendi. Bu durum göz önüne alınarak, B içeren metalin kararlı lı nın artabilece i söylenebilir. Saf  $B_8$  topa mın kararlı lı nın yüksek oldu u gözlendi.

kinci enerji faklarına bakıldı ında CrB<sub>8</sub> ve FeB<sub>8</sub> topaklarının di er topaklara göre daha kararlı oldu u gözlendi. gap<sub>H-L</sub> grafi inde ise CrB<sub>7</sub> ve FeB<sub>7</sub> topaklarının daha kararlı oldu u gözlendi. Bazı topak yapılarının en dü ük enerjili kararlı izomerlerinde negatif frekans görüldü. Bu izomerler negatif frekanstan kurtarılmaya çalı ıldı ında, izomerin enerji de erinin yükseldi i görüldü. Dolayısıyla, izomerin negatif frekansa sahip olmasının kararlı olmasını engelleyen bir durum olmadı ı da gözlenmi oldu. NBO analizlerine bakıldı ında genel olarak, Cr ve Fe atomlarının B atomlarına elektron vererek pozitif yüke sahip oldukları ve Cr, Fe ve B atomlarının hibritle tikleri gözlendi. Bo orbitali olan atomların orbitallerini yarı dolu hale getirmeye çalı tı ı, bo orbitali bulunmayan atomların ise bir üst yörüngedeki atomlarını daha alt yörüngeye vererek hibritle tikleri gözlendi. VIP ve VEA grafiklerine bakıldı ında, CrB<sub>n</sub> topaklarında VIP grafi i için n=3 de erin maksimum, VEA grafi inde ise n=7 de erinde minimum de erler görüldü. FeB<sub>n</sub> topaklarında ise VIP grafi inde n=7 ve n=9 de erin en yüksek, VEA grafi inde ise n=7 de erinde en dü ük de erler gözlendi. Yapılan incelemeler neticesinde CrB<sub>n</sub> ve FeB<sub>n</sub> topakları içerisinde CrB<sub>7</sub> ve FeB<sub>7</sub> topaklarının ba ıl olarak yüksek kararlı a sahip oldukları söylenebilir.

Bu çalı mayla B ve metal katkılı nano malzeme tasarımına dönük çalı malara ık tutabilecek yeni veri ve bilgi sa lanmı tır. Burada incelenen sistemler daha büyük yapılar için de incelenip benzer çalı malar yapılabilir. Üç tip atom içeren sistemlerin incelenmesinde kar ıla ılabilecek muhtemel zorluklar burada ortaya kondu. Dolayısıyla topak içerisinde farklı elektronik özelliklere sahip atomları birlikte bulundurdu umuzda i ler daha karma ık hale gelmektedir. Çok daha fazla sayıda konfigürasyonun ba langıçta hesaba katılması gerekiyor. Farklı S durumlarının da hesaba katılması gerekti i dü ünülürse hesap süreleri bakımından çalı malar hem zorla maktadı hemde uzamaktadır. O sebeple belli bir sistem öngörülerek özel geometriler üzerinde daha yırıntılı yeni çalı malar yapılabilir. Literatürde bu bakımdan halen yeni bilgilere ihtiyaç bulunmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. Haken, H., Wolf, H.C., Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry, Springer, Heidelberg, 2004.
2. Aygün, E., Zengin, D.M., Atom ve Molekül Fizi i, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.
3. Johnston, R.L., Atomic and Molecular Clusters, London, 2002.
4. Kawazoe, Y., Kondow, T., Ohno, K., Clusters and Nanomaterials, Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
5. <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodik/kullanim2.html>
6. Jenkins, M.L., English, C.A., Eyre, B.L., Heavy-ion irradiation of  $\alpha$ -iron Philos. Mag., A 38, 97-114, 1978.
7. Little, E.A., Stow, D.A., Void-Swelling in Irons and Ferritic Steels, J. Nucl. Mater. 87, 25-39, 1979.
8. Little, E.A., Void-Swelling in Irons and Ferritic Steels, J. Nucl. Mater. 87, 11-24, 1979.
9. Little, E.A., Bullough, R., Wood, M.H., On the Swelling Resistance of Ferritic Steel, Proc. R. Soc. London A, 372, 565-579, 1980.
10. Garner, F.A., Toloczko, M.B., Sencer, B.H., Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure, J. Nucl. Mater. 276, 123-142, 2000.
11. Fry, A., Osgerby, S., Wright, M., Oxidation of Alloys in Steam Environment – A Review, National Physics Laboratory Report NPL MATC(A), p. 90, 2002.
12. Mansur, L.K., ve ark., Materials Needs for Fusion, Generation IV Fission Reactors and Spallation Neutron Sources – Similarities and Differences, J. Nucl. Mater., 329–333, 166-172, 2004.
13. Cook, I., Materials Research for Fusion Energy, Nat. Mater. 5, 77-80, 2006.
14. Klueh, R.L., Elevated-Temperature Ferritic and Martensitic Steels and Their Application to Future Nuclear Reactors, Int. Mater. Rev. 50, 287, 2005.
15. Little, E.A., Development of Radiation Resistant Materials for Advanced Nuclear Power Plant, Mater. Sci. Technol. 22, 491, 2006.

16. Bonny, G., Terentyev, D., Malerba, L., Interaction of Screw And Edge Dislocations with Chromium Precipitates in Ferritic Iron: an Atomistic Study, *Journal of Nuclear Materials* 416, 70–74, 2011
17. Schönecker, S., ve ark., Surface Parameters of Ferritic Iron-rich Fe–Cr Alloy, *J. Phys.: Condens. Matter* 25, 305002, 2013.
18. Anderson, A.B., Structures, Binding Energies, and Charge Distributions for Two to Six Atom Ti, Cr, Fe, and Ni Clusters and Their Relationship to Nucleation and Cluster Catalysis, *J. Chem. Phys.*, 64, 10, 4046-4055, 1976.
19. Andersson, K., The electronic spectrum of Cr<sub>2</sub>. *Chem Phys Lett*, 237, 212–221, 1995.
20. Weber, S.E., ve ark., Chemically induced changes in the magnetic moments in transition metal monomers and dimers. *Chem Phys Lett*, 295, 175–180, 1998.
21. DiLella, D.P., ve ark., Dichromium and Trichromium. *J Chem Phys*, 77, 5263–5266, 1982.
22. Pelin, M.J., Gruen, D.M., Emission, ground, and excited state absorption spectroscopy of Cr<sub>2</sub> isolated in Ar and Kr matrices. *J Chem Phys*, 79, 5887–5893, 1983.
23. Riley, S.J., ve ark., The A → X transition in Cr<sub>2</sub>: Predissociation, isotope effects, and the 1–1 sequence band. *J Chem Phys*, 79, 2577–2582, 1983.
24. Wang, L.S., Wu, H., Cheng, H., Photoelectron spectroscopy of small chromium clusters: Observation of even-odd alternations and theoretical interpretation. *Phys Rev B*, 55, 12884–12887, 1997.
25. Bauschlicher, C.W., Partridge, Jr. H., Cr<sub>2</sub> Revisited, *Chem Phys Lett*, 231, 277–282, 1994.
26. Desmarais, N., Reuse, F.A., Khanna, S.N., Magnetic coupling in neutral and charged Cr<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>, and CrMn dimers. *J Chem Phys*, 112, 5576–5584, 2000.
27. Andersson, K., ve ark., The Cr<sub>2</sub> potential energy curve studied with multiconfigurational second-order perturbation theory. *Chem Phys Lett*, 230, 391–397, 1994.
28. Cheng, H., Wang, L.S., Dimer growth structural transition and antiferromagnetic ordering of small chromium clusters, *Phys Rev Lett*, 77, 51–54, 1996.
29. Fritsch, D., ve ark., Transition Metal Dimers as Potential Molecular Magnets: A Challenge to Computational Chemistry, *J Comput Chem* 29, 2210–2219, 2008.

30. Valiev, M., Bylaska, E. J., Weare, J. H., Calculations of the electronic structure of 3d transition metal dimers with projector augmented plane wave method, *J Chem Phys* 119, 5955, 2003.
31. Yanagisawa, S., Tsuneda, T., Hirao, K., An Investigation of Density Functionals: the First-Row Transition Metal Dimer Calculations, *J. Chem. Phys.* 112, 545, 2000.
32. Richman, K.W., McCullough, E.A., Numerical Hartree-Fock Calculations on Diatomic Chromium, *J. Chem. Phys.* 87, 5050, 1987.
33. Wood, C., ve ark., Theoretical Study of The Electronic Structure of The Transition Metal Dimers,  $Sc_2$ ,  $Cr_2$ ,  $Mo_2$  and  $Ni_2$  , *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14, 159-169, 1980.
34. Goodgame, M.M., Goddard, W.A., The "Sextuple" Bond of  $Cr_2$ , *J. Phys. Chem.* 85, 215-217, 1981.
35. Goodgame, M.M., Goddard, W.A., Nature of Mo-Mo and Cr-Cr Multiple Bonds: A Challenge for The Local-Density Approximation, *Phys. Rev. Lett.* 48, 135-137, 1982.
36. Goodgame, M.M., Goddard, W.A., Modified Generalized Valence-Bond Method: A Simple Correction for the Electron Correlation Missing in Generalized Valence-Bond Wave Functions; Prediction of Double-Well States for  $Cr_2$  and  $Mo_2$ , *Phys. Rev. Lett.* 54, 661-664, 1985.
37. Atha, P. M., Hillier, I. H., Correlation Effects and The Bonding in  $Mo_2$  and  $Cr_2$ , *Mol. Phys.* 45, 285-293, 1982.
38. Kok, R.A., Hall, M.B., A Theoretical Investigation of the Bond Length of Dichromium, *J. Chem. Phys.* 87, 715-717, 1983.
39. Dachsel, H., Harrison, R.J., Dixon, D.A., Multireference Configuration Interaction Calculations on  $Cr_2$ : Passing the One Billion Limit in MRCI/MRACPF Calculations, *J. Phys. Chem. A* 103, 152-155, 1999.
40. Müller, T., Large-Scale Parallel Uncontracted Multireference-Averaged Quadratic Coupled Cluster: The Ground State of the Chromium Dimer Revisited, *J. Phys. Chem. A* 113, 12729-12740, 2009.
41. Stoll, H., Werner, H. J., The  $Cr_2$  Potential Curve : A Multireference Pair Functional Treatment, *Mol. Phys.* 88, 793-802, 1996.
42. Anderson, K., Roos, B.O., Multiconfigurational Perturbation Theory with Level Shift - The  $Cr_2$  Potential Revisited, *Chem. Phys. Lett.* 245, 215-223, 1995.

43. Anderson, K., ve ark., The Structure of Dichromium Tetraformate, *Chem. Phys. Lett.* 257, 238-248, 1996.
44. Celani, P., ve ark., The CIPT2 Method: Coupling of Multi-Reference Configuration Interaction and Multi-Reference Perturbation Theory Application to The Chromium Dimer, *Mol. Phys.* 102, 2369-2379, 2004.
45. Mitrushenkov, A.O., Palmieri, P., Epstein-Nesbet Second-Order Perturbation Treatment of Dynamical Electron Correlation and Ground State Potential Energy Curve of Cr<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.* 278, 285-290, 1997.
46. Angeli, C., Cimiraglia, R., Malrieu, J.P., n-Electron Valence State Perturbation Theory: A Spinless Formulation and An Efficient Implementation of The Strongly Contracted and of The Partially Contracted Variants, *J. Chem. Phys.* 117, 9138-9153, 2002.
47. Angeli, C., Third-Order Multireference Perturbation Theory: The n-electron Valence State Perturbation-Theory Approach, *J. Chem. Phys.* 124, 054108, 2006.
48. Moritz, G., Hess, B.A., Reiher, M., Convergence Behavior of The Density-Matrix Renormalization Group Algorithm for Optimized Orbital Orderings, *J. Chem. Phys.* 122, 024107, 2005.
49. Kurashige, Y., Yanai, T., High-Performance Ab initio Density Matrix Renormalization Group Method: Applicability to Large-Scale Multireference Problems for Metal Compounds, *J. Chem. Phys.* 130, 234114, 2009.
50. Painter, G.S., Density Functional Description of Molecular Bonding within the Local Spin Density Approximation, *J. Phys. Chem.* 90, 5530-5535, 1986.
51. Edgecombe, K.E., Becke, A.D., Cr<sub>2</sub> in Density-Functional Theory: Approximate Spin Projection, *Chem. Phys. Lett.* 244, 427-432, 1995.
52. Thomas, E.J., ve ark., The Cr<sub>2</sub> Molecule: Some Perspectives, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 487, 177-182, 1999.
53. Barden, C.J., Homonuclear 3d Transition-Metal Diatomics: A Systematic Density Functional Theory Study, *J. Chem. Phys.* 113, 690, 2000.
54. Gutsev, G.L., Bauschlicher, C.W., Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers, *J. Phys. Chem. A* 107, 4755-4767, 2003.
55. Furche, F., Perdew, J.P., The Performance of Semilocal and Hybrid Density Functionals in 3d Transition-Metal Chemistry, *J. Chem. Phys.* 124, 044103, 2006.



56. Calaminici, P., Density Functional Theory Optimized Basis Sets for Gradient Corrected Functionals: 3d Transition Metal Systems, *J. Chem. Phys.* 126, 044108, 2007.
57. Tsuchimochi, T., Scuseria, G.E., Savin, A., Constrained-Pairing Mean-Field Theory. III. Inclusion of Density Functional Exchange and Correlation Effects Via Alternative Densities, *J. Chem. Phys.* 132, 024111, 2010.
58. Lombardi, J.R., Davis, B., Periodic Properties of Force Constants of Small Transition-Metal and Lanthanide Clusters, *Chem Rev* 102, 2431-2480, 2002.
59. Spain, E.M., Behm, J.M., Morse, M.D., The 846 nm A<sup>3</sup>  $\Sigma$ <sup>+</sup>g Band System of Jetcooled V<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.* 96, 2511, 1992.
60. Simard, B., *ve ark.*, Photoionization Spectroscopy of Dichromium and Dimolybdenum: Ionization Potentials and Bond Energies, *J. Chem. Phys.* 108, 9668, 1998.
61. Morse, M.D., Clusters of Transition-Metal Atoms, *Chem. Rev.* 86, 1049-1109, 1986.
62. Baumann, C.A., ESR of Mn<sub>2</sub> and Mn<sub>5</sub> Molecules in Raregas Matrices, *J. Chem. Phys.* 78, 190, 1983.
63. Loh, S.K., *ve ark.*, Collision- Induced Dissociation of Fe<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.* 92, 4009, 1988.
64. Purdum, H., *ve ark.*, Extended-X-Ray-Absorption-Fine-Structure Study of Small Fe Molecules Isolated in Solid Neon, *Phys. Rev. B* 25, 4412-4417, 1982.
65. Pinegar, J.C., *ve ark.*, Ni<sub>2</sub> Revisited: Reassignment of The Ground Electronic State, *J. Chem. Phys.* 102, 666-674, 1995.
66. Rohlffing, E.A., Valentini, J.J., UV Laser Excited Fluorescence Spectroscopy of The Jetcooled Copper Dimer, *J. Chem. Phys.* 84, 6560, 1986.
67. Michalopoulos, D.L., *ve ark.*, The Bond Length of Cr<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem.* 86, 3914-3916, 1982.
68. Bondybey, V.E., English, J.H., Electronic Structure and Vibrational Frequency of Cr<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, 443-447, 1983.
69. Simard, B., *ve ark.*, Photoionization Spectroscopy of Dichromium and Dimolybdenum: Ionization Potentials and Bond Energies, *J. Chem. Phys.* 108, 9668-9675, 1998.
70. Su, C.X., Hales, D.A., Armentrout, P.B., The Bond Energies of Cr<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.* 201, 199-204, 1993.

71. Moskovits, M., Limm, W., Mejean, T., A Weakly Bound Metastable State of Cr<sub>2</sub>: Possible Evidence for A Double Minimum Ground State, *J. Chem. Phys.* 82, 4875-4879, 1985.
72. Casey, S.M., Leopold, D.G., Negative ion photoelectron spectroscopy of Cr<sub>2</sub>. *J Phys Chem*, 97, 816–830, 1993.
73. Dilella, D.P., ve ark., Dichromium and trichromium. *J Chem Phys*, 77, 5263–5266, 1982.
74. Ozin, G.A., Mitchell, S.A., Ligand-Free Metal Clusters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 72, 674-694, 1983.
75. Ballone, P., Jones, R.O., Structure and Spin in Small Iron Clusters, *Chemical Physics Letters* 233, 632-638, 1995.
76. Gong, X.G., Zheng, Q.Q., Local Spin-Density Electronic Structures and Magnetic Properties of Small Iron Clusters, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, 2421-2428, 1995.
77. Yu, S., ve ark., Theoretical Study of Electronic Structures and Magnetic Properties in Iron Clusters (n = 8), *Chemical Physics Letters* 446, 217–222, 2007.
78. Büyükkata, M., ve ark., Size Evolution of Structures and Energetics of Iron Clusters (Fe<sub>n</sub>, n = 3-6): Molecular Dynamics Studies Using A Lennard–Jones Type Potential, *Journal of Alloys and Compounds* 403, 349–356, 2005.
79. Baysinger, G. ve ark., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, National Institute of Standards and Technology, Taylor and Francis, 2005.
80. Wang, L.M., ve ark., Planar to Linear Structural Transition in Small Boron-Carbon Mixed Clusters: C<sub>x</sub>B<sub>5-x</sub><sup>-</sup> (x=1-5), *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 40, 14104-14112, 2010.
81. Alexandrova, A.N., ve ark., All Boron Aromatic Clusters as Potential New Inorganic Ligands and Building Blocks in Chemistry, *Coord. Chem. Rev.*, 250, 21, 2811-2866, 2006.
82. Alexandrova, A.N., ve ark., Structure and Bonding in B<sub>6</sub><sup>-</sup> and B<sub>6</sub>: Planarity and Antiaromaticity, *J. Phys. Chem. A*, 107, 9, 1359-1369, 2003.
83. Hanley, L., Anderson, S.L., Production and Collision-Induced Dissociation of Small Boron Cluster Ions, *J. Phys. Chem.*, 91, 20, 5161-5163, 1987.
84. Ray, A.K., Howard, I.A., Kanal, K.M., Structure And Binding In Small Neutral And Cationic Boron Clusters, *Phys. Rev. B*, 45, 24, 14247-14255, 1992.

85. Zhai, H.J., ve ark., Hydrocarbon Analogues of Boron Clusters-Planarity, Aromaticity and Antiaromaticity, *Nature Materials* 2, 12, 827-833, 2003.
86. Tai, T.B., Tam, N.M., Nguyen, M.T., Structure of boron clusters revisited,  $B_n$  with  $n=14-20$ , *Chemical Physics Letters* 530, 71-76, 2012.
87. Huang, W., ve ark., A Concentric Planar Doubly  $\pi$ -Aromatic  $B_{19}^-$  Cluster, *Nature Chemistry*, 1-5, 2010.
88. Lau, K.C., Pandey, R., The 2D-3D Structural Transition and Chemical Bonding in Elemental Boron Nanoclusters, *Computing Lett.*, 1, 4, 259-270, 2005.
89. Zhai, H.J., ve ark., Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of  $B_3^-$  and  $B_4^-$  Anions and Their Neutrals, *J. Phys. Chem. A*, 107, 44, 9319-9328, 2003.
90. Li, Q.S., Jin, H.W., Ab Initio Study on the Potential Energy Surfaces of  $B_4$  Cluster, *Chem. Soc.* 50, 1115-1122, 2003.
91. Shinde, R., Shukla, A., Large-Scale First Principles Configuration Interaction Calculations Of Optical Absorption In Boron Clusters, World Scientific Publishing Company, 1-25, 2012.
92. Zhai, H.J., Wang, L.S., Electronic Structure and Chemical Bonding of  $B_5^-$  and  $B_5$  by Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculations, *J. Chem. Phys.*, 117, 17, 7917-7918, 2002.
93. Li, Q.S., Jin, H.W., Structure and Stability of  $B_5$ ,  $B_5^+$  and  $B_5^-$  Clusters, *J. Phys. Chem. A*, 106, 30, 7042-7047, 2002.
94. Ma, J. ve ark., Density Functional Theory of the  $B_6$ ,  $B_6^+$ ,  $B_6^-$ , and  $B_6^{-2}$  Clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 372, 5, 708-716, 2003.
95. Li, Q.S., Gong, L.F., Gao, Z.M., Structure and Stability of  $B_7$ ,  $B_7^+$  and  $B_7^-$  Clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 390, 1, 220-227, 2004.
96. Alexandrova, A.N., ve ark., Electronic Structure, Isomerism and Chemical Bonding in  $B_7^-$  and  $B_7$ , *J. Phys. Chem. A.*, 108, 16, 3509-3517, 2004.
97. Li, Q., ve ark., Structure and Stability of  $B_8$  Clusters, *Int. J. Quantum Chem.*, 101, 2, 219-229, 2005.
98. Pan, L.L., Li, J., Wang, L.S., Low-Lying Isomers of the  $B_9^-$  Boron Cluster: The Planar Molecular Wheel Versus Three-Dimensional Structures, *J. Chem. Phys.* 129, 024302, 2008.

99. Satpati, P., Sebastian, K.L., Tunneling of Three Borons in a B<sub>12</sub> Cluster, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 823, 1, 74-77, 2007.
100. Lau, K.C., Deshpande, M., Pandey, R., A Theoretical Study of Vibrational Properties of Neutral and Cationic B<sub>12</sub> Cluster, *Int. J. Quantum Chem.*, 102, 5, 656-664, 2005.
101. Fowler, J.E., Ugalde, J.M., The Curiously Stable B<sub>13</sub><sup>+</sup> Cluster and its Neutral and Anionic Counterparts: The Advantages of Planarity, *J. Phys. Chem. A* 104, 397-403, 2000.
102. Hanley, L., Whitten, J.L., Anderson S.L., Collision-Induced Dissociation and Ab Initio Studies of Boron Cluster Ions: Determination of Structures and Stabilities, *J. Phys. Chem.*, 92, 20, 5803-5812, 1988.
103. Boustani, I., Systematic Ab Initio Investigation of Bare Boron Clusters: Determination of the Geometry and Electronic Structures of B<sub>n</sub> (n=2-14), *Phys. Rev. B*, 55, 24, 16426-16438, 1997.
104. Riccu, A., Bauschlicher, C.W., The Structure and Stability of B<sub>n</sub><sup>+</sup> Clusters, *Chemical Physics* 208, 233-242, 1996.
105. Tai, T.B., ve ark., Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron Clusters (B<sub>n</sub>, n=5-13) and Their Anions, *J. Phys. Chem. A* 114, 994-1007, 2010.
106. Aihara, J.I., Kano, H., Ishida, T., Aromaticity of Planar Boron Clusters Confirmed, *J. AM. CHEM. SOC.* 127, 13324-13330, 2005.
107. Zubarev, D., Boldyrev A., I., Comprehensive Analysis of Chemical Bonding in Boron Clusters, *J. Comput. Chem.*, 28, 1, 251-268, 2007.
108. Oger, E., ve ark., Boron Cluster Cations: Transition from Planar to Cylindrical Structures, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 5803-8506, 2007.
109. Kiran, B., ve ark., Planar-to-Tubular Structural Transition in Boron Clusters: B-20 as the Embryo of Single-Walled Boron Nanotubes, *Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America*, 102, 4, 961-964, 2005.
110. Atı , M., Özdo an, C., Güvenç, Z.B., Structure and Energetic of B<sub>n</sub> (n=2-12) Clusters: Electronic Structure Calculations, *Int. J. Quantum Chem.*, 107, 3, 729-744, 2007.
111. Atis, M., Özdo an, C., Güvenç, Z.B., Density Functional Study of Physical and Chemical Properties of Nano Size Boron Clusters: B<sub>n</sub> (n=13-20), *Chin. J. Chem. Phys.*, 380-388, 2008.

112. Büyükata, M., Özdo an C., Güvenç, Z.B., An Investigation of Hydrogen Bonded Neutral  $B_4H_n$  ( $n=1-11$ ) and Anionic  $B_4H_{11}^{-1}$  Clusters: Density Functional Study, *J. Mol. Struct., THEOCHEM*, 805, 1, 91-100, 2007.
113. Büyükata, M., Özdo an C., Güvenç, Z.B., Hydrogen Hosting on Nano Scale Boron Clusters, *Romanian J. Information Sci. and Technology*, 11, 1, 59-70, 2008.
114. GuiXian, G., Qun, J., YouHua, L., A Computational Investigation of Boron-Doped Chromium and Chromium Clusters By Density Functional Theory, *Sci China Phys Mech Astron*, 812-817, 2010.
115. Lee, C., Yang, W., Parr, R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B*, 37, 2, 785-789, 1988.
116. Liu, X., ve ark., Structural, Electronic, and Magnetic Properties of  $MB_n$  ( $M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, n = 7$ ) Clusters, *Physical Review A* 75, 063201, 2007.
117. Tzeli, D., Mavridis, A., Electronic Structure and Bonding of The 3d Transition Metal Borides  $MB$  ( $M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ ) Through All Electron Ab Initio Calculations, *J. Chem. Phys.* 128, 034309, 2008.
118. Fang, Z.G., Hu, H.Z., Density Functional Theory Study on Structures and Properties of Cluster  $Fe_nB_2$  ( $n=1-6$ ), *Chin. J. Inorg. Chem.*, 22, 599-606, 2006.
119. Sun, Q., ve ark., The Structures and Magnetic Properties of Small  $Fe_nB$  Clusters, *J. Phys.: Condens Matter*, 8, 1805-1810, 1996.
120. Xiao, B., ve ark., Stability, Electronic and Mechanical Properties of  $Fe_2B$ , *Physica B* 403, 1723-1730, 2008.
121. Barinov, V.A., ve ark., Short-Range Atomic Order in  $Fe_2B$  Powders, *The Physics Of Metals And Metallography*, 497-508, 2007.
122. Lü, R., ve ark., The Study on Electronic Density Topology and Bond Character of Amorphous Alloy  $Fe_nB_2$  ( $n=1-4$ ) Clusters By Density Functional Theory, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 953, 151-156, 2010.
123. Yang, Z., ve ark.,  $FeB_n$  ( $n = 6$ ) Density Functional Study, *Acta Phys. Sin.* 56, 2590-2595, 2007.
124. Yang, Z., Xiong, S.J., Structures and Electronic Properties of Small  $FeB_n$  ( $n=1-10$ ) Clusters, *J. Chem. Phys.*, 128, 184310, 1-7, 2008.
125. Romanescu, C., ve ark., Experimental and Computational Evidence of Octa and Nona-Coordinated Planar Iron-Doped Boron Clusters:  $FeB_8^-$  and  $FeB_9^-$ , *Journal of Organometallic Chemistry* 721, 148-154, 2012.

126. Tang, P.Z., ve ark., Role of Ga-Doping in Iron Gallium Alloy Clusters, *Chin. Phys. B* 21, 027104, 2012.
127. Nakazawa, T., ve ark., Ab Initio Calculations of Fe–Ni Clusters, *Computational Materials Science* 46, 367–375, 2009.
128. Nakazawa, T., ve ark., Density Functional Calculations For Small Iron Clusters With Substitutional Phosphorus, *Journal of Nuclear Materials* 417, 1090–1093, 2011.
129. Andersson, K., The Electronic Spectrum of VCr, *Theor. Chem. Acc.* 110, 218–223, 2003.
130. Niu, J., Rao, B.K., Jena, P., Atomic and Electronic Structures of Neutral and Charged Boron and Boron-Rich Clusters, *J. Chem. Phys.*, 107, 1, 132-140, 1997.
131. Wu, H.S., Xu, X.H., Zhou, W., Ab Initio Molecular Orbital Study of Structure on Aluminium Borides  $AlB_n$  ( $n=1-5$ ) Series, *Chinese Sci. Bulletin*, 42, 11, 907-910, 1997.
132. Feng, X.J., Luo, Y. H., Structure and Stability of Al-Doped Boron Clusters by the Density-Functional Theory, *J. Phys. Chem. A*, 111, 12, 2420-2425, 2007.
133. Jiang, Z.Y., ve ark., Structures and Stability of B-Doped Al Anions:  $Al_nB^-$  and  $Al_nB_2^-$  ( $n=1-7$ ), *Int. J. Mass Spectrometry*, 252, 3, 197-203, 2006.
134. Tai, T.B., Nguyen, M.T., Thermochemical Properties, Electronic Structure and Bonding of Mixed Lithium Boron Clusters ( $B_nLi$ ,  $n=1-8$ ) and Their Anions, *Chem. Phys.*, 375, 1, 35-45, 2010.
135. Büyükata, M., Güvenç, Z.B., ve ark., Density Functional Study of  $AlB_n$  Clusters for  $n=1-14$ , *J. Alloys and Compounds*, 509, 4214-4234, 2011.
136. Yıldırım, E.K., Güvenç, Z.B., A Density Functional Study of Small Li-B and Li-B-H Clusters, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 11, 4797-4816, 2009.
137. Fjellstedt, J., Jarfors, A.E.W., Svendsen, L., Experimental Analysis of The Intermediary Phases  $AlB_2$ ,  $AlB_{12}$  and  $TiB_2$  in the Al–B and Al–Ti–B Systems, *Journal of Alloys and Compounds* 283, 192-197, 1999.
138. Fokwa, B.P.T., Dronskowski, R., Synthesis, Single-Crystal Structure Refinement and Fe/T Site Preference In The Ternary Borides  $Fe_xT_{7-x}B_3$  ( $T=Ru, Rh$ ;  $0 < x < 1.5$ ), *Journal of Alloys and Compounds* 428, 84–89, 2007.
139. Song, Y., ve ark., First Principles Study of Site Substitution of Ternary Elements in NiAl, *Acta mater.* 49, 1647–1654, 2001.

140. Burghaus, J., Dronskowski, R., Miller, G.J., Slater-Pauling Behavior within Quaternary Intermetallic Borides of the  $Ti_3Co_5B_2$  Structure-type, *Journal of Solid State Chemistry* 182, 2613–2619, 2009.
141. Gutsev, G.L., Mochena, M.D., Bauschlicher, C.W., Dissociative and Associative Attachment of OH To Iron Clusters, *Chemical Physics Letters* 407, 180–185, 2005.
142. Ozaki, T., Kino, H., Numerical Atomic Basis Orbitals from H to Kr, *Physical Review B* 69, 195113, 2004.
143. Oda, T., ve ark., Fully Unconstrained Approach to Noncollinear Magnetism: Application to Small Fe Clusters, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3622, 1998.
144. Wu, Z.J., Density functional study of 3d-metal monoborides, *J Mol Struct-Theochem* 728, 167–172, 2005.
145. Wang, Y., ve ark., A Stable Neutral Diborene Containing a B=B Double Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 12412, 2007.
146. Rosen, B., *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules* \_Pergamon, Oxford, 1970.
147. Frisch M. J., ve ark., *Gaussian 03, revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
148. Frisch, E., Foresman, J.M., *Exploring Chemistry with Elektronik Structure Methods*, Gaussian, Inc., Wallingford, U.S.A., 1996.
149. [http://tr.wikipedia.org/wiki/Atom\\_ve\\_Moleküllerin\\_Cok\\_Elektronlu\\_Teorisi](http://tr.wikipedia.org/wiki/Atom_ve_Moleküllerin_Cok_Elektronlu_Teorisi)
150. Bransden B.H., Joachain, C.J., *Atom ve Molekül Fizi i*, 1999.
151. Dorsett, H., White, A., *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials*, Australia, 2000.
152. Bahat, M., Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G\* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titre imsel spektroskopisi ile incelenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 20-50, 2000.
153. Becke, A.D., Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior, *Physical Review A*, 38, 3098-3100, 1988.
154. Chemcraft, (<http://www.chemcraftprog.com/>), Version 1.6, Build 304, 2009.

155. Höltje, H.D., ve ark., “Molecular Modelling”, 2nd ed. , Willey-VCH, New York,18-78, 2003.
156. Leach, R.A., “ Molecular modelling ” 2. Baskı, Prentice Hill, 165-200, 2001.
157. R. Lide David, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed. (CRC Pres, New York), pp. 51 and 80.
158. Zhao, L.X., ve ark., Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Gold Clusters: Highly Symmetric Tubelike Cages, Physica B-Condens Matter, 404, 12, 1705-1708, 2009.



## ÖZGEÇM

13.10.1988 yılında Eskişehir'de doğan Evket Arda ATILGAN, ilk ve orta öğrenimini Dumlupınar İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini de Yunus Emre Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamlamıştır. 2007 yılında kazandı ı Kastamonu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü 2011 yılında başarıyla bitirmiştir.

Lisans öğreniminden sonra ara vermeden yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda başlamıştır. Doç. Dr. Mustafa BÖYÜKATA danışmanlığında hazırladığı “Fe-Cr-B Üçlü Alaşım Topaklarının İncelenmesi” başlıklı teziyle 2014 yılında mezun olmuştur.

### **İletişim Bilgileri**

Adres : Honurlu Mahallesi Safiyet Sokak No:44/4

26130 ESKİŞEHİR

e-posta: [atilgan88@hotmail.com](mailto:atilgan88@hotmail.com)