



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**FLOR KATKILI LİTYUM TOPAKLARININ EN DÜŞÜK  
ENERJİLİ YAPILARININ ARAŞTIRILMASI**

**Batuhan KOTAN  
Yüksek Lisans Tez**

**Tez Danışman  
Doç. Dr. Arslan ÜNAL**

**BİLECİK, 2018  
10217413**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**FLOR KATKILI LİTYUM TOPAKLARININ EN DÜŞÜK  
ENERJİLİ YAPILARININ ARAŞTIRILMASI**

**Batuhan KOTAN  
Yüksek Lisans Tez**

**Tez Danışman  
Doç. Dr. Arslan ÜNAL**

**BİLECİK, 2018**



**BİLECİK SEYH EDEBALI  
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences  
Department of Energy Systems Engineering**

**INVESTIGATION OF THE LOWEST ENERGY  
STRUCTURES OF FLUORINE DOPED LITHIUM  
CLUSTERS**

**Batuhan KOTAN  
Master Thesis**

**Thesis Advisor  
Assoc. Prof. Dr. Arslan UNAL**

**BİLECİK, 2018**



**BİLECİK, 2018**  
**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS**  
**JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
...11.09.2018 tarih ve ....50... sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından  
08.10.2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Batuhan KOTAN'ın "Flor Katkılı  
Lityum Topaklarının En Düşük Enerjili Yapılarının Araştırılması" başlıklı tez çalışması  
Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak  
oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI): Doç. Dr. Arslan İNAL

ÜYE: Prof. Dr. Sükrü SENTÜRK

ÜYE: Prof. Dr. Ali İhsan GÖKELER

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ ENERJİ SİSTEMLERİ ANABİLİM DALI**  
**BAŞKANI:**

**ONAY**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
..... tarih ve ..... sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

## **TEŐEKKÖR**

Bu çalıőmamda bana yardımcı olan ve bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli tez danıőmanım Sayın Doç. Dr. Arslan ÜNAL'e teőekkör eder ve saygılarımı sunarım.

Ve en önemlisi her zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teőekkör ederim.

## ÖZET

Süperalkali topakların fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri, alkali atom sayısı arttırıldığında değişmektedir. Bu değişimler göstermiştir ki, süperalkali tuzlardan lineer olmayan optik malzemeler veya yarı iletken materyaller üretilebildiğini göstermektedir. Nükleer reaktörlerde sıcak füzyonda metalik olmayan bir katalizör veya enerji depolamada yeni bir malzeme olarak da kullanılabilir. Bu çalışmada,  $Li_nF$  ( $n=1-8$ ) topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları, kararlılıkları ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile araştırılmıştır. Bu topakların, ortalama Li-F bağ uzunlukları, simetri özellikleri, çok katlılıkları, görelî enerjileri, bağlanma enerjileri, ayrışma enerjileri, ikinci dereceden enerji farkları ve HOMO-LUMO gapları rapor edilmiştir.

### **Anahtar Kelimeler**

Topaklar; Flor; Lityum; Kararlılık; Yoğunluk Fonksiyonel Teori

## ABSTRACT

The physical, chemical and electronic properties of superalkali clusters vary when the number of alkaline atoms is increased. These changes show that nonlinear optical materials or semiconductor materials can be produced from the superalkali salts. It can also be used as a non-metallic catalyst in hot fusion in nuclear reactors, or as a new material in energy storage. In this study, the lowest energy geometrical structures, stabilities and electronic features of  $Li_nF$  ( $n=1-8$ ) clusters were investigated within Density Functional Theory (DFT). The average Li-F bond lengths, symmetry properties, multiplicities, relative energies, binding energies, dissociation energies, second-order energy differences and HOMO-LUMO gaps of these clusters were reported.

### Key Words

Clusters; Fluorine; Lithium; Stability; Density Functional Theory

## İÇİNDEKİLER

<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>.....</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>iii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ .....</b>	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>	<b>v</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. TOPAKLAR.....</b>	<b>3</b>
<b>3. FLOR, LİTYUM ATOMU VE SÜPERALKALİ TOPAKLAR.....</b>	<b>6</b>
<b>4.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT) VE HESAPLAMA YÖNTEMİ .....</b>	<b>8</b>
4.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) .....	8
4.2. Hesaplama Yöntemi.....	12
<b>5. HESAPLAMALAR ve SONUÇLAR .....</b>	<b>14</b>
5.1. Geometrik Yapılar.....	14
5.2. Kararlılık ve Elektronik Özellikleri .....	17
<b>6. SONUÇ ve TARTIŞMA .....</b>	<b>21</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>22</b>

**ÇİZELGELER DİZİNİ****Sayfa No****Çizelge 5.1:**  $\text{Li}_n\text{F}$  (n=1-8) topakları için hesaplanan değerler. .... 15

**ŞEKİLLER DİZİNİ****Sayfa No**

<b>Şekil 2.1:</b> Topakların Gösterimi. ....	3
<b>Şekil 5.1:</b> $\text{Li}_n\text{F}$ ( $n=1-8$ ) topaklarının en düşük enerjili yapılarının ve izomerlerinin gösterimi; flor atomları açık mavi renktedir. ....	14
<b>Şekil 5.2:</b> $\text{Li}_n\text{F}$ ( $n=1-8$ ) topakları için bağlanma enerjileri ( $E_B$ ). ....	17
<b>Şekil 5.3:</b> $\text{Li}_n\text{F}$ ( $n=1-8$ ) topaklarının ikinci-dereceden enerji farkları ( $\Delta_2E$ ). ....	18
<b>Şekil 5.4:</b> $\text{Li}_n\text{F}$ ( $n=1-8$ ) topaklarının ayrışma enerjileri ( $\Delta E$ ). ....	19
<b>Şekil 5.5:</b> $\text{Li}_n\text{F}$ ( $n=1-8$ ) topaklarının HOMO-LUMO gapları (gapHL). ....	20

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$E_0$	: Taban durum enerjisi
$E_B$	: Bağlanma enerjisi
$E_t$	: Toplam enerji
eV:	: Elektronvolt
H	: Hamiltonyen
n	: Atom sayısı
N	: Toplam elektron sayısı
$n(r)$	: Çok parçacıklı sistemin yoğunluğu
$n_0$	: Parçacık yoğunluğu
nm	: Nanometre
$T$	: Kinetik enerji
$T_s$	: Etkileşimsiz kinetik enerji
U	: Potansiyel enerji
V	: Elektronik etkileşme enerjisi
$V_s$	: Parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyel
$\phi_i$	: Çok parçacık sistemin orbitalleri
$\Psi$	: Dalga fonksiyonu
Å	: Angstrom
kcal	: Kilokalori
a. u.	: Atomik birimler
<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
B3LYP	: Becke 3 Lee-Yang-Parr
DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
$\Delta E$	: Ayrışma enerjisi
$\Delta_2 E$	: İkinci-dereceden enerji farkı
GapHL	: HOMO – LUMO gap
HF	: Hartree - Fock
Lanl2dz	: Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta
LDA	: Lokal ( yerel ) yoğunluk yaklaşım

OFDFT	: Serbest yörünge yoğunluk fonksiyonel teorisi
TDDFT	: Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi
SCF	: Kendine uyumlu olan
ZPE	: Sıfır nokta enerjisi

## 1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin gelişmesi, özellikle de bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi bilim dünyası için pek çok kolaylıklar sağlamıştır. Bilgisayar teknolojisinin hızlı gelişmesi, bilimsel çalışmalarda benzetim tekniklerinin kullanımını artırmıştır. Bu gelişmelerin ışığında bilim dünyasında yeni disiplinler oluşturmasıyla birlikte, farklı alanlardaki bilim insanlarının birlikte çalışmasına olanak sağlamaktadır. Özellikle bilgisayar tabanlı hesaplamalar ile nano boyuttaki yapılan çalışmalara büyük ölçüde kolaylık sağlamaktadır. Eskiden, boyut olarak büyük-küçük yüksek risk taşıyan pahalı malzemeler olarak veya ilgili deneyler bilgisayar tabanlı çalışmalarla bilim literatürüne oldukça veri kazandırmıştır. Bu veriler, birçok yeni deneylerin başlangıcına zemin oluşturmuş ve bilim dünyasını bir ileri seviyeye taşımıştır.

Bilgisayar teknolojilerin gelişmesiyle kompleks malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmasında kuantum kimyasal hesaplamalar yapılabilmektedir. Hesaplamalar sonucunda yeni bileşiklerin bulunması sağlanmaktadır. Kuantum mekanik ilkesine göre bir dalga fonksiyonu, fiziksel bir sistem hakkındaki tüm bilgileri kapsamaktadır. Bilgisayar teknolojisi gelişmesiyle kullanılmaya başlanan benzetim sayesinde; küçük sistemler haricinde çözümü mümkün olmayan Schrödinger denklemi ve sistemlerden elde edilmiş olan denklemlerin analitik ve sayısal çözümleri sırasından karşılaşılan birçok zorluklar yaklaşık veriler elde edilerek çözümü yapılmaktadır.

Birkaç atomdan binlerce atoma kadar çıkabilen atomların bir araya gelerek oluşturdukları topluluğa atom topakları denilmektedir. Bu yapılar tek cins atom veya moleküllerden oluşabildikleri gibi farklı cins atomlar veya moleküllerden de oluşabilmektedirler. Prensipte iki atom topak oluştursa da, üç boyutlu yapıyı sağlamak için en az dört atoma ihtiyaç vardır. Topaklar, yapıları ve fiziksel özellikleri açısından katı yapılardan ve moleküllerden farklıdırlar. Moleküller kararlı yapılar olup birbirini çok az etkilerken, topaklar moleküllere göre kararsız ve büyüme eğilimindedir (Jena and Behera, 1996).

Kimyasal hesaplamalar en basit tanımı kimyasal denklemleri çözmek için kullanılan teorik ve matematiksel prensiplerin uygulanması söylenebilir. Kimyasal hesaplamalar için kullanılan Gaussian, Cache, Mopac, Ampac, Hyperchem ve benzeri programlar sayesinde moleküllerin veya reaksiyonların birçok özelliği teorik olarak hesaplanabilir. Kimyasal hesaplamalar için iki ana yöntem kullanılır, biri moleküller

mekanik yöntemler, diğeri kuantum kimyasal hesaplamalar olarak bilinen elektronik yapı yöntemidir. Bu yöntemlerin ikisinde benzer temel işlemlere sahip olup, bu temel işlemlerden biri geometrik optimizasyonlarında atomik konumlarına göre enerjinin birinci türevlerini göz önüne alır diğeri ise moleküler yapının en düşük enerjili olduğu yeri bulmak için kullanılan geometrik optimizasyon sürecini kullanır.

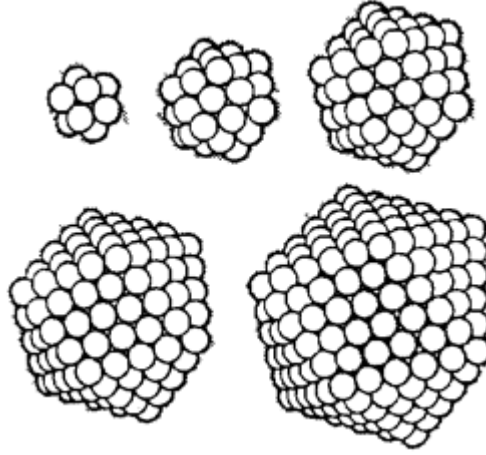
Bu çalışmada,  $Li_nF$  ( $n = 1-8$ ) topakların öncelikle en düşük enerjili kararlı yapıları elde edilmiştir. Bu kararlı yapılarının geometrik yapı parametreleri, simetri durumları, çok katlılıkları, Li-F ortalama bağ uzunlukları, görelî enerjileri ve elektronik özellikleri oda sıcaklığında Gaussian 09W programında yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta (LANL2DZ) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Teorik olarak elde edilen bu topakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleride toplam enerjileri ( $E_t$ ), bağlanma enerjileri ( $E_B$ ), ayrışma enerjileri ( $\Delta E$ ), ikinci dereceden enerji farkları ( $\Delta_2 E$ ) ve Homo-Lumo gapları (gapHL) yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

## 2. TOPAKLAR

Topaklar (kümeler), aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerin farklı sayılarla bir araya gelerek oluşturdukları moleküler yapılardır. Yeni moleküler yapıların topak olarak değerlendirilmesinde parçacık sayısı önemli ve içerdikleri atom sayılarına göre değişiklikleri isimlendirilir. Topaklar, birkaç atomdan oluşabileceği gibi milyonlarca atomlardan da oluşturulabilir. Oluşturulan topakların elektronik ve yapı özellikleri atom sayısına bağlıdır.

Topakları atom sayılarına göre sınıflandırırsak (Sugano, 1991):

- Mikro topaklar: 2–10 atom
- Küçük topaklar:  $10-10^2$  atom
- Orta boy topaklar:  $10^2-10^3$  atom
- Büyük topaklar:  $10^3-10^4$  atom
- Çok büyük topaklar:  $10^5$  den fazla atom



**Şekil 2. 1:** Topakların gösterimi.

Mikro veya küçük topaklarda topağı oluşturan atomların çoğu yüzeydedir. Orta boy topaklarda ise topağı oluşturan atomların yarısı yüzeyde yarısı topağın içerisinde (Foiles, 1989). Orta boy veya büyük boy topaklarda topağın özellikleri parçacık sayısının fonksiyonu ile düzenli bir şekilde değişir (Ekincioğlu, 2012).

Topaklar, maddenin mikro yapıdan makro yapıya geçişini anlamamızda önemlidir. Çok küçük topaklarda yapılar moleküle benzerken, büyük topaklarda ise

“Bulk”a benzemektedir (Ekincioğlu, 2012). Topaklarda büyüklük, topağın özelliklerini etkilerken, enerji bant yapıları da topaklar arasındaki farkı belirleyen bir faktördür. Örneđin büyük yapılı maddelerde birbirlerine yakın enerji bantları göz ardı edilebilirken, topaklar da bu enerji bantları göz ardı edilemez. Çünkü enerji seviyeleri arasındaki boşluklar topağın büyüklüğüne bağlıdır. Küçük topakların enerji seviyeleri arasındaki boşluklar, büyük ve orta boy topaklarınkinden daha fazladır (Heberland, 1994).

Topaklar, atom ve molekül yapılarından farklılıklar vardır. Aynı tür atom veya molekülden homojen yapılar oluşabildiği gibi, farklı bir tür atom veya molekülden gelmiş heterojen yapıda da olabilir. Atom ve moleküllerin büyük oranda yapıları bellidir. Yani atom veya moleküller durumları sabit, kararlılıkları belirli yapılardadır ve bu yapıları sürekli muhafaza ederler. Atom ve moleküller kendiliğinden bozularak ya da dış etkenlerle daha kararlı bir yapı oluşabilir ve bu oluşan yeni yapıda topaktır sadece kararlılıkları farklıdır. Ayrıca topaklar aynı sayıda atom içerse dahi birden fazla kararlı yapıya sahip olabilirler ve topakları oluşturan parçacıkların sayısı artıka da kararlı yapıların sayısı da artmaktadır.

Topaklar, kimyasal reaksiyonların geliştirilmesinde ve yeni tür maddelerin oluşturulmasında önemli bir rol oynar. Topaklarda parçacıkların sayısı artıka özelliklerinde de değişiklikler meydana gelir ve buradanda bulk maddelerin özellikleri belirlenir. Topaklara dış etkenlerden (sıcaklık, basınç ve hacim vb.) etkilendiğinde değişik yapılar meydana gelir. Topakların erime sıcaklık aralığı değişkendir ancak bulk yapılarda erime sıcaklığı belirlidir. Topaklar, katı, sıvı, gaz ve iki faz arasındaki geçişlerde karakteristik özellikler gösterirler. Bununla birlikte uygun şartlarda yumuşak, katı ya da yarı erimiş gibi davranabilirler. Topakların bu karakteristik özellikleri teknoloji, sanayi ve enerji alanında gelişmeler katkı sağlamaktadır (Heberland, 1994).

Topaklar, özellikleri sayesinde bilim insanlarının araştırmalarında yer almıştır. Topakların özelliklerinin en başında ise nano aletlerin parçası olarak kullanılması gelmektedir. Topakların parçacık sayısı değiştğinde karakteristik özelliğinin değişmesi yeni madde buluşlarına zemin hazırlamaktadır (Sebetçi ve Güvenç, 2003). Topakların kullanımını sonucu yeni malzeme üretimi, küçük parçacıkların vakumda kısmen eritilerek

yapıştırılması, metal topraklarının süper iletkenlik ve magnetik özelliklerinden yararlanılması ve fotoğrafçılık gibi sektörlerde yararlanılmıştır (Sugano, 1991).

Bilim insanlarının ilgisini çeken bir diğer konuda sihirli sayılardır. Bu sayıların sihirli olmasının nedeni beklenmedik bir şekilde kararlı olan yapıların atom sayılarıdır. Sihirli atom sayılarına sahip bu yapıların bilimsel yönden hala somut bir açıklama yapılamamıştır. Bilim dünyasının gelişmesiyle toprakların özellikleri hakkında yeni verilerin oluşması, kristal büyütme teorisi için önemli katkı sağlamaktadır (Ekincioglu, 2012). Verilen büyüklükteki topağın kararlılığını saptarken, bu topağın elektronik yapısını anlamamız sayesinde yeni bilgiler ve doğrultular ortaya çıkacaktır. Bu da bize olası büyüme serisi hakkında yardımda bulunacaktır (Özgün, 2014).

### 3. FLOR, LİTYUM ATOMU VE SÜPERALKALİ TOPAKLAR

Flor kelimesi dilimizde ‘akmak’ anlamına gelen, latince ‘fluere’ kelimesinden almıştır. Akmak anlamına gelmesinin sebebi flor spat adındaki bileşiği, geçmiş yıllardan bu yana maden ocaklarındaki artık maddeleri akıcı hale getirmek için kullanılmıştır (Beyhan, 2003; Avcı, vd., 2009; Ulusoy ve Breusch, 1981). Flor elementi tüm elementler arasında en elektronegatif ve en reaktif olanlardan biridir. Etrafındaki elementlerle hızlı bir şekilde reaksiyona girdiğinden nadiren elemental formda veya serbest halde bulunur. Susuz florlu hidrojenin elektroliziyle elemental flor elde edilir. Flor elementi doğada kendi bileşikleri halinde bulunur ve en önemli mineraller olan florit, kriyolit, topaz ve apatit flor birleşikleridir (Kaaminsky, LS., vd., 1990; Li, Y., vd., 2001; Yüçetürk Bilgin, 2008).

Flor elementi atom numarası 9’dur ve F sembolü ile gösterilen halojen grubu elementidir. Flor elementinin fiziksel özellikleri ise; atom ağırlığı 18.9984 g/mol, yoğunluk sıvı olarak 1.1 g/cm<sup>3</sup>, erime noktası -219.62 °C ve kaynama noktası -188.12°C’dir. Değeri -1 olan flor elementinin 14 izotopu olup doğada %10 oranında saf halde bulunur. Flor elementinin oksidasyon sayısı -1 olup elektron dizilişi 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup>’tir. Elektronegatiflik değeri ise 3.98’dir. Flor elementi keskin kokulu ve yeşilimsi sarı renkte olan bir gazdır. Flor elementi tüm elementler içinde en elektronegatif olduğu için sadece bakır veya platin kaplar içinde muhafaza edilebilir. Flor elementi ve bileşiklerinin kullanım alanları; uranyum zenginleştirme, çok sayıda ticari kimyasal üretiminde, hidroflorik asit aydınlatma ampullerinin üzerine yazı yazma işleminde, son yıllarda zararlı etkilerinden dolayı kloroflorokarbon gazlarının (CFC) havalandırma ve soğutma aygıtlarında, teflon içeriğinde, diş macunu içeriğinde florit olarak, elemental florun özelliği olan yüksek özgül itici gücü ile roketlerde itici kuvvet sağlanması alanlarında kullanılır.

Li elementinin atom numarası 3’dur ve Li sembolü ile gösterilen alkali metal grubu elementidir. Lityum elementinin fiziksel özellikleri ise; atom ağırlığı 6.941 gr/mol, yoğunluğu 0.534 g/cm<sup>3</sup>, erime noktası 180.54 °C ve kaynama noktası 1342 °C’dir. Lityum elementi periyodik tablonun 1A grubu olan alkali metallerin ilki olarak bulunur. Lityum elementi yumuşak ve gümüşümsü beyaz bir metaldir. Doğada saf halde bulunmayan lityum atomu kayaların çoğunda eser miktarda bulunur (Yılmaz, 2016). Lityum elementi ve bileşiklerinin kullanım alanları; pil üretimi, yağlayıcı ve

alaşım sertleştirici maddelerin bileşiminde, roketlerde itici kuvvet sağlamada, seramik ve cam sanayinde, nükleer santrallerde soğutucu olarak ve bazı ilaçların bünyesinde bulunmaktadır (Minoev, 2005).

Süperalkali topaklar, fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı olan atomlar veya yığınlar arasında nano boyutlu malzemeler olarak fizikte çok büyük önem kazanmıştır. Bu yığınların fiziksel ve kimyasal özellikleri nano malzemelerden farklı olup, topak boyutları veya saf halojenlerinin katkısına göre değişir. Bu nedenle, halojen katkılı lityum topaklarının deneysel ve teorik olarak incelenmesi topak fiziği alanında çok önemli bir konu olamaya devam etmektedir. Halojenler lityum topaklarında katkı atomu olarak kullanıldığında süperalkali veya süperhalojen topaklar elde etmek için kullanılır. Bu topaklara  $Li_nBr$  ( $n = 1-8$ ),  $Li_nF$  ( $n = 2-4$ ),  $Li_nCl$  ( $n = 1-7$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 3,5$ ) örnek verilebilir (Şentürk, vd., 2013; Velickovic, vd., 2007; Şentürk, 2011; Dustebek, vd., 2013). Süperalkali topakların iyonlaşma potansiyeli, yapısında bulunan metal atomların veya topakların iyonlaşma potansiyelinden daha düşük olmasından dolayı teknolojide lineer olmayan optik (NLO) malzemeler veya süpertuzlar olarak kullanılır (Srivastava and Misra, 2014, 2015). Literatürde tek flor atom katkılı lityum topakları hakkında çok az sistematik çalışma vardır. Velickovic ve arkadaşları  $Li_nF$  ( $n = 2-4$ ) topaklarının iyonlaşma enerjileri üzerine teorik ve deneysel araştırmalar yapmışlardır (Velickovic, vd., 2007). Dustebek ve arkadaşları Knudsen hücre kütle spektrometresi ile  $Li_nF$  ( $n = 2-6$ ) iyonizasyon enerjilerini analiz ettiler (Dustebek, vd., 2012). Srisvastava ve Misra,  $Li_nF$  ( $n = 2-5$ ) kümelerinin lineer olmayan optik davranışlarını araştırmışlardır (Srivastava ve Misra, 2015).

## 4.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT) VE HESAPLAMA YÖNTEMİ

### 4.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

20. Yüzyılın başlarına ortaya çıkan yoğunluk fonksiyonel teorisinin başlangıcı Thomas Fermi modelidir (Thomas, 1927). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) teorik olarak başlangıcı Hohenberg-Kohn (H-K) teoremiyle başlamıştır (Hohenberg and Kohn, 1964). H-K teoreminin ilk teorisi taban durumundaki dalga fonksiyonu ve taban durumundaki elektron düzeninin eşlenebileceğini gösterir. H-K teoreminin ikinci teorisi taban durumundaki yoğunluğun, sistemin toplam elektronik enerjisini mümkün olduğunca azalttığını gösterir. H-K teoremleri ilk zamanlar sadece manyetik alanın olmadığı taban durumları için geçerliydi. İlerleyen zamanlarda manyetik alan etkisi de eklenerek kullanılmıştır (Vignale ve Mark, 1987).

Zamana bağlı alanlar da bu teoremler uygulanarak zamana bağlı DFT bulunabileceği gibi uyarılmış durumlarda da kullanılabilir. Hohenberg – Kohn teoremi eşleştirmenin var olduğunu belirleyen bir teoremdir (Ekincioglu, 2012). DFT'nin en yaygın uygulaması Kohn – Sham (KS) yöntemi yoluyla (Yuan, vd., 2003). En basit haliyle Thomas – Fermi modelinde korelasyon enerjisi uyumundan kararlı bir elektron gazı elde edilir, bu elde edilen kararlı elektron gazı için tam enerji değişimine dayanan yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). DFT yöntemiyle sistemin özellikleri, farklı bir potansiyele sahip ancak etkileşmeyen elektronları olan başka sistemin özellikleriyle eşleştirilir. Farklı potansiyele ve etkileşmeyen elektronlara sahip bu sistemin kinetik enerjisi bilinmekte olup, toplam enerji fonksiyonun değişim-korelasyon etkileşme terimi ise bilinmeyen olarak kalır. Bilinmeyen değişim- korelasyon terimide yaklaşım yoluyla çözülür ve böylece sistemlerin kinetik enerji fonksiyonu tamamen bulunmuş olur (Kohn ve Sham, 1965).

Başka bir DFT yöntemi olan ancak Kohn – Sham yöntemi kadar popüler olmayan bir başka yöntemde serbest yörünge yoğunluk fonksiyonel teorisidir (Orbital Free Density Functional Theory, OFDFT). OFDFT teorisi Hohenberg – Kohn teoreminin özüne daha yakın olup, etkileşimli sistemin kinetik enerjisi için yaklaşım yoluyla elde edilen fonksiyonlar kullanılır.

Başta Hartree – Fock (HF) teorisi olmak üzere geleneksel elektron yapı teoremleri karmaşık olan çok elektronlu dalga fonksiyonlarını kullanırlar. Yoğunluk fonksiyonel teorisi temel amacı çok parçacıklı elektronik dalga fonksiyonu kullanmak

yerine, temel nicelik olarak elektron yoğunluğunu kullanmaktadır. Birçok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu  $3N$  uzaysal koordinatlı (sistemdeki tüm  $N$  atomun koordinatları) değişkene bağlıdır. Ancak yoğunluk sadece üç değişkene bağlı ve hem pratik olarak uğraşılması hemde kavramsal olarak anlaşılması daha kolaydır. Sabit dış bir potansiyeldeki etkileşen elektronların için çok parçacık probleminin çözümü zordur. KS-DFT yaklaşımında, etkin bir potansiyel içinde hareket eden ve etkileşmeyen elektronlar kolay işlenebilir bir problem haline indirgenmiştir. Etkin potansiyel, dış potansiyeli ve elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmelerini içerir ve bu son iki etkileşmenin KS-DFT yöntemiyle çözülmesi zordur. Yerel yoğunluk yaklaşımı bu hesaplama için en kolay yaklaşımdır. LDA düzgün bir elektron bulutunun tam değişim enerjisi üzerine kurulmuş ve bu enerji Thomas – Fermi modeli ile düzgün elektron bulutu için korelasyon enerjisinin fit edilmesi sonucu elde edilir.

Moleküllerin fiziksel büyüklükleri ve enerjisi kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denklemleriyle bulunur. Schrödinger dalga denklemi:

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Denklemdaki  $\hat{H}$  moleküller arasındaki etkileşmeleri tanımlayan hamiltonyen operatörü,  $\Psi$  moleküler dalga fonksiyonu,  $E$  ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerji operatörüdür.

Moleküller, kuantum mekaniği yasalarına göre incelenirken molekül hareketleri; elektronların hareketi ve çekirdek hareketi olarak iki kısma ayrılır. Çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinden büyük olduğu için çekirdeğin ve elektronun hareketleri iki ayrı hareket olarak incelenebilir. Bu yaklaşıma Born – Oppenheimer yaklaşımı deriz (Özgün, 2014).

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniği yasaları olarak:

$$E^e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (4.2)$$

Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklı kinetik enerji,  $E^J$  elektron-elektron arasındaki itme terimi,  $E^e$  molekülün elektronik enerjisi,  $E^V$  çekirdekle elektron arasındaki çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisi ve  $E^{XC}$  ise elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmıdır ( $E^{XC} = E^X + E^C$ ). Burada  $E^C$  korelasyon terimi,  $E^X$ değiş-tokuş terimidir.  $E^X$  değiş-tokuş enerjisi zıt spinli

elektronlar arasındaki etkileşme enerjisi,  $E^C$  korelasyon enerjisi ise aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir.

Çok sık kullanılan Hartree-Fock (HF) modeli korelasyon enerjilerini hesaba katmaz. Enerji ifadesi, dalga fonksiyonuna bağlı ise bu HF modelidir. Eğer enerji ifadesi, elektron yoğunluğuna bağlı ise bu model yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) olarak bilinir. DFT modeli ile HF modelini karşılaştırdığımızda, DFT modeli HF modelinin aksine çok büyük moleküllerin enerji değerinin ve geometrik parametrelerinin hesaplanmasında çok daha fonksiyonel bir yöntemdir. DFT modelinde tam dalga fonksiyonunun bilinmesi çok elektronlu sisteme uyan bir hamiltonyenle başlar. Çözüm, sistemin gerçek sisteme en yakın olma durumunda optimize edilir (Yılmaz, 2016).

Genel olarak çok parçacıklı elektronik yapı hesaplamalarında, incelenen moleküllerdeki çekirdekler ya da topaklar sabit olarak düşünülüp içinde elektronların hareket etkileri durgun bir potansiyel üreten (V) cisimleri olarak kabul edilirler. Bu durumdaki durağan bir elektronik durum;

$$\Psi = \vec{r}_1 \dots \dots \vec{r}_n \quad (4.3)$$

dalga fonksiyonuyla tanımlanır. Bu fonksiyon çok elektronlu Schrödinger denklemini sağlamalıdır.

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = [\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)]\Psi = E\Psi \quad (4.4)$$

Denklemdaki H (hamiltonyen) elektronik moleküller arasındaki etkileşimleri tanımlayan operatör, V elektronik etkileşme enerjisi, N toplam elektron sayısı, U potansiyel enerji ve T kinetik enerjidir. V operatörü sisteme göre değişkenlik gösterirken T ve U operatörleri her sistem için aynı evrenselliği gösterir. DFT' de önemli olan değişken parçacık yoğunluğudur.

$$n(\vec{r}_1) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \int d^3 r_N \dots \dots \int d^3 r_N \Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) \quad (4.5)$$

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında bu yoğunluk ifadesinden buna karşılık gelen taban durum dalga fonksiyonunun hesaplanabileceğini gösterdi yani  $\Psi_0$  dalga fonksiyonu,  $n_0$  parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonu olaraktan ifade edilir. Böylece:

$$\Psi_0 = \Psi_0(n_0) - \quad (4.6)$$

Taban durumuna ait tüm gözlenebilir nicelikler de parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonu haline gelirler.

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | O | \Psi_0[n_0] \rangle - \quad (4.7)$$

Benzer bir şekilde sistemin taban durum enerjisini de yoğunluk cinsinden belirtmek mümkündür.

$$E_o = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle - \quad (4.8)$$

Bu ifadede dış potansiyelin katkısını belirten  $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$  kısım açık bir şekilde yoğunluğun fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d_3r \quad (4.9)$$

Denklemden gösterildiği gibi  $T[n]$  ve  $U[n]$  fonksiyonları değişmeyen fonksiyonlar olup yani evrensel fonksiyonlarken, sisteme göre değişen  $V[n]$  fonksiyonu evrensel bir fonksiyon değildir. O halde  $V[n]$  fonksiyonu evrensel bir fonksiyon olmadığı için bir sistem tanımlayan  $V$  fonksiyonu biliniyorsa,

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d_3r \quad (4.10)$$

Fonksiyonu,  $n(r)$ 'ya göre minimize edilebilir. Bu minimize işlemi gerçekleşirken  $T[n]$  ve  $U[n]$  için güvenilir fonksiyonlar gerekmektedir. Bu enerji fonksiyonunun başarılı bir şekilde minimize edilmesi taban durumundaki yoğunluğu bununla birlikte de taban durumuna ait tüm diğer gözlenebilirlerin elde edilmesini sağlayacaktır. Böylece yukarıdaki enerji ifadesi etkileşmeyen bir sistemin hayali bir yoğunluk fonksiyonu olarak yazılabilir.

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n] \rangle \quad (4.11)$$

Burada,  $T_s$  etkileşimsiz kinetik enerjisi,  $V_s$  parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyeli ifade etmektedir. Bu denklem sayesinde bu etkileşimsiz sisteme ait Kohn – Sham denklemleri çözülebilir. Bu denklem;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (4.12)$$

Bu ifade çok-parçacıklı sistemin  $n(r)$  yoğunluğunu veren, orbitalleri ( $\phi_i$ ) verir.

$$n(\vec{r})^{def} = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (4.13)$$

Denklemdaki 's' tekil elektron eşitliklerini gösterir. Tek parçacık etkin potansiyeli denklemini açılırsa;

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 r' V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (4.14)$$

denklemdaki ikinci terim Hartree terimi olarak bilinen, elektronlar arasındaki Coloumb itmesini açıklayan terimdir. Denklemdaki son terim olan  $V_{XC}$  işe değişim korelasyon potansiyelini ifade eden terimdir. Bu potansiyel;

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \quad (4.15)$$

şeklindedir. Denklemdaki  $V_{xc}$  çok parçacıklı sistemin etkileşimlerini gösterir.

Hartree terimi ve  $V_{XC}$ , yoğunluğa  $n(r)$ , o da orbitallere  $\phi_i$  ve  $V_s$  orbitallere de bağlı olduğundan Kohn – Sham denkleminin çözümü tekrarlanan bir yöntemle hesaplanmalıdır. Hesaplama yapılırken çoğunlukla bir ilk yoğun tahminiyle başlanıp buna karşılık gelen potansiyel  $V_s$  bulunur. Bir sonraki adımda Kohn – Sham denklemleri hesaplanıp çözülerek orbitaller bulunur. Bulunan sonuçlarla yeni bir yoğunluk hesaplanarak süreç baştan başlatılır. Bu yöntem sonuç olarak konverjans sağlanana kadar devam edilir.

Bilim ve teknolojinin gelişmesiyle sürekli gelişmekte olan DFT yönteminin, uygulama alanında karşılaştığı bazı sorunlar vardır. Teorik hesaplamalarda DFT yöntemi kullanıldığında, Van der Waals kuvvetlerinde, yük transfer uyarılması, geçiş durumu, küresel potansiyel enerji düzeyleri, diğer bazı güçlü bağıntılı sistemler ve yarı iletkenlerdeki band açıklığının hesaplanması gibi zor problemleri çözecek yeni DFT yöntemleri geliştirilmektedir (Levy, 1979).

## 4.2. Hesaplama Yöntemi

Bu çalışmada sunulan tüm fiziksel ve kimyasal hesaplamalar Gaussian 09W yazılım programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Frisch, vd., 2009). Topakların

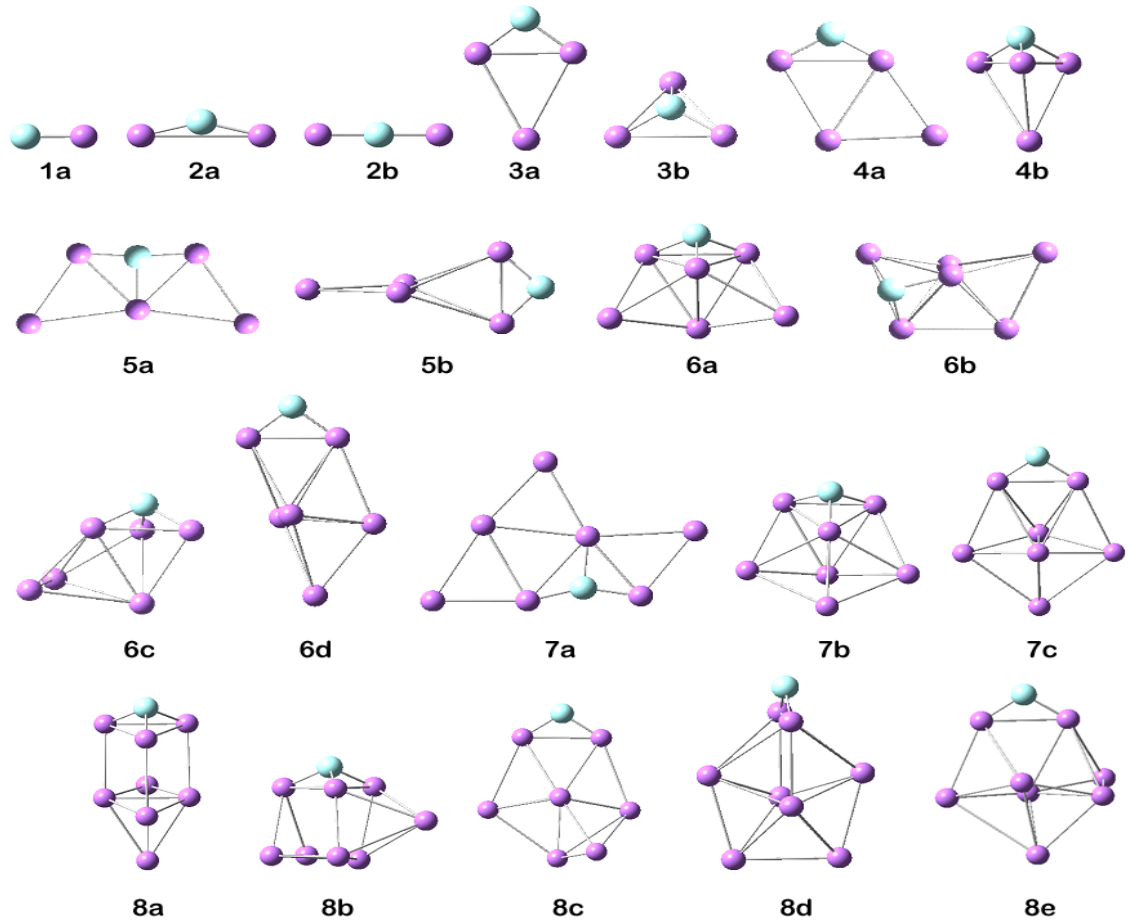
geometrik yapılarının optimizasyon hesaplamalarında DFT / B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Parr) teori seviyesinde Lanl2dz (Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta) baz seti kullanılmıştır.  $Li_nF$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının kararlı yapılarını elde etmek için ilk olarak  $Li_n$  topaklarının literatürde rapor edilen geometrik yapı parametreleri kullanıldı. Lityum topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları DFT/B3LYP/Lanl2dz teori seviyesinden kararlılığı tekrar test edildi. Optimize olan lityum topaklarının herbir geometrik yapısında lityum atomuyla bir flor atomu yerleştirildi. Elde edilen optimize olmamış yapılar ilk olarak Berny algoritmasında flor atomu için efektif çekirdek potansiyeli içeren DFT / B3LYP / Lanl2dz teori seviyesinde geometrik optimizasyon sürecine tabi tutulmuştur. Geometri optimizasyonunda yakınsama seviyeleri maksimum kuvvet için  $4.5 \times 10^{-5}$  a.u., maksimum yer değiştirme için  $1.8 \times 10^{-3}$  a.u. ve RMS (Root Mean Square) yer değiştirmesi için  $1.2 \times 10^{-3}$  a.u. dur. Kendine uyumlu olan (SCF) elektronik yapı hesaplamaları toplam enerjide  $10^{-6}$  a.u. bir yaklaşma kriteri ile gerçekleştirilmiştir. Burada farklı spin durumları optimizasyon hesaplamalarında ele alınmamıştır. İkinci adımda ise her bir topak için oluşturulan potansiyel enerji yüzeyler üzerindeki taban durumunu olduğunu doğrulamak için harmonik titreşimsel hesaplaması yapılmıştır.

Sayısal hesaplama yönteminin doğruluğu için LiF ve  $Li_2$  dimerlerinin bağ uzunlukları ve harmonik titreşimsel dalga boyları hesaplandı. LiF molekülü  $1.664 \text{ \AA}$ 'luk bir bağ uzunluğu ve  $915.62 \text{ cm}^{-1}$  lik titreşimsel dalga boyuna sahip oldukları hesaplanmıştır. Bu değerler LiF dimeri için deneysel bağ uzunluğu  $1.564 \text{ \AA}$ 'lık ve titreşimsel dalga boyu  $910 \text{ cm}^{-1}$  lik şeklindedir (Huber ve Herzberg, 1979).  $Li_2$  dimeri için elde edilen bağ uzunluğu ve titreşimsel dalga boyu sırasıyla  $2.703 \text{ \AA}$  ve  $343.34 \text{ cm}^{-1}$  dir. Bu değerler deneysel olarak  $2.673 \text{ \AA}$  ve  $351 \text{ cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür (Huber ve Herzberg, 1979). Hesaplanan değerler literatür değerleri ile uyum içindedir. Sonuç olarak, DFT / B3LYP / Lanl2dz teorisinin  $Li_nF$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamak için güvenilir bir hesaplama yöntemi olduğu gözlenmiştir.

## 5. HESAPLAMALAR ve SONUÇLAR

### 5.1. Geometrik Yapılar

$\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları ve izomerleri Şekil 5.1' de verilmiştir.  $\text{Li}_n\text{F}$  topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları (a) temsil etmektedir.  $\text{Li}_n\text{F}$  topakları için simetri, çok katlılık, toplam enerji, görelî enerji, HOMO-LUMO gap ve Gibbs enerji fark değerleri Çizelge 5.1' de verilmiştir.



**Şekil 5.1:**  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının en düşük enerjili yapılarının ve izomerlerinin gösterimi; flor atomları açık mavi renktedir.

**Çizelge 5.1:** Li<sub>n</sub>F (n=1-8) topakları için hesaplanan değerler.

Topaklar	İzomerler	Simetri	Çok katlılık	E <sub>t</sub> (a.u.)	ΔE (eV)	gapHL (eV)	ΔG (a.u.)
LiF	1a	C <sub>∞v</sub>	1	-107.437	0.000	5.543	-107.476
Li <sub>2</sub> F	2a	C <sub>2v</sub>	2	-114.991	0.000	0.893	-115.040
	2b	D <sub>∞h</sub>	2	-114.958	0.907	0.780	-115.037
Li <sub>3</sub> F	3a	C <sub>2v</sub>	1	-122.522	0.000	2.260	-122.574
	3b	C <sub>3v</sub>	1	-122.516	0.510	1.459	-122.568
Li <sub>4</sub> F	4a	C <sub>s</sub>	2	-130.038	0.000	1.650	-130.100
	4b	C <sub>1</sub>	2	-130.037	0.001	1.168	-130.099
Li <sub>5</sub> F	5a	C <sub>1</sub>	1	-137.579	0.000	2.053	-137.643
	5b	C <sub>1</sub>	1	-137.552	0.735	1.570	-137.619
Li <sub>6</sub> F	6a	C <sub>s</sub>	2	-145.095	0.000	1.284	-145.163
	6b	C <sub>1</sub>	2	-145.086	0.245	1.282	-145.158
	6c	C <sub>1</sub>	2	-145.085	0.272	1.248	-145.156
	6d	C <sub>1</sub>	2	-145.077	0.490	1.347	-145.151
Li <sub>7</sub> F	7a	C <sub>1</sub>	1	-152.627	0.000	1.827	-152.699
	7b	C <sub>1</sub>	1	-152.626	0.027	1.903	-152.697
	7c	C <sub>s</sub>	1	-152.625	0.054	1.361	-152.695
Li <sub>8</sub> F	8a	C <sub>s</sub>	2	-160.152	0.000	1.280	-160.228
	8b	C <sub>1</sub>	2	-160.149	0.081	1.163	-160.226
	8c	C <sub>1</sub>	2	-160.140	0.327	1.307	-160.219
	8d	C <sub>1</sub>	2	-160.139	0.354	1.216	-160.218
	8e	C <sub>1</sub>	2	-160.138	0.381	1.292	-160.217

Hesaplamalarımızdan görüldüğü gibi Li<sub>2</sub>F topak için en düşük enerjili geometrik yapısı C<sub>2v</sub> grup simetrisine sahip tepesinde flor atomu bulunan ikizkenar bir üçgendir ve Li-F ortalama bağ uzunluğu 1.678 Å' dur. Bu topağın en kararlı geometrik yapısı C<sub>2v</sub> grup simetrisine sahip tepesinde flor atomu bulunan eşkenar bir üçgen (Şekil 5.1.2a)

olarak literatürde rapor edilmiştir (Velickovic, vd., 2007; Srivastava and Misra, 2006) .  $\text{Li}_2\text{F}$  topağın tek izomeri flor atomu merkezli doğrusal bir yapıda olduğu gözlenmiş olup (Şekil 5.1.2b), 0.907 eV kadar daha az kararlıdır.  $\text{Li}_3\text{F}$  topak için en düşük enerji kararlı yapısı  $C_{2v}$  grup simetrisine sahip düzlemsel eşkenar geometrisine (Şekil 5.1.3a) sahiptir. Bu yapıda flor atomu tepede olup ve Li-F ortalama bağ uzunluğu 1.707 Å' dur. Bu topağın diğer izomeri (Şekil 5.1.3b) 0.510 eV daha az kararlıdır ve  $C_{3v}$  grup simetrisine sahip tepesinde flor atomu bulunan üçgen piramit (tetrahedral) yapıdadır.  $\text{Li}_4\text{F}$  topağın optimize edilmiş kararlı durumu  $C_s$  grup simetrisine sahip tepesinde bir flor atomuna sahip şapkalı düzlemsel eşkenardır (Şekil 5.1.4a) ve Li-F ortalama bağ uzunluğu 1.708 Å' dur. Bu topağın ikinci izomeri (Şekil 5.1.4b) tepesinde flor atomu bulunan köşeli piramit yapıda olduğu gözlenmiştir. İki izomer arasında çok küçük bir enerji farkı (0.001 eV) olmasına rağmen her ikisinin de aynı kararlılığa sahip olduğu öngörülmüştür. Bu öngörüğü göz önüne bulduğumuzda  $\text{Li}_4\text{F}$  topağı oda sıcaklığında hem iki boyutlu hemde üç boyutlu yapılarda bulunabilmektedir. Katkılı flor atomuna sahip tekne formu (Şekil 5.1.5a), optimize yapılar arasında  $\text{Li}_5\text{F}$  topağın en kararlı taban durumu olarak ortaya çıkmıştır ve Li-F ortalama bağ uzunluğu 1.751 Å' dur. Diğer izomeri (Şekil 5.1.5b) 0.735 eV kadar daha az kararlıdır.  $\text{Li}_6\text{F}$  topağının optimize edilmiş dört tane kararlı taban durumu izomerleri bulunmuştur. Bunlardan en kararlısı Şekil 5.1.6a' dan görüldüğü gibi  $C_s$  grup simetrisine sahip trigonal piramit prizma formundadır. Bu yapının tepe kısmında bir flor atomu olup ortalama Li-F bağ uzunluğu 1.754 Å' dur.  $\text{Li}_6\text{F}$  topağının diğer kararlı üç izomeri (Şekil 5.1.6b-d) en düşük enerjili temel yapıdan 0.25 eV ile 0.49 eV aralığında daha az kararlıdır.  $\text{Li}_7\text{F}$  topağı için üç izomer bulunmuştur. Bu izomerlerden en kararlısı Şekil 5.1.7a' da sunulmuştur. Li-F ortalama bağ uzunluğu 1.757 Å ölçülmüştür. 7b ve 7c izomerlerinde tepekonumunda bir flor atomu olup piramital yapıya sahiptirler ve sırasıyla 0.027 eV, 0.054 eV daha az kararlıdırlar.  $\text{Li}_9$  topağına bir flor atomunun katkılanması durumunda,  $\text{Li}_8\text{F}$  topağının en düşük enerjili yapılarının oluşmasında bir antiprizma olayı ile karşılaşılır (Şentürk, vd., 2013). Bu antiprizma sebebiyle bu topakta beş kararlı izomer yapı elde edilmiştir. Şekil 5.1' den görüldüğü gibi en kararlı taban durumu yapısı 8a' dır ve tepe kısmında flor atomu olup Li-F ortalama bağ uzunluğu 1.798 Å' dur. Diğer izomerler bu yapıdan daha yüksek enerjiye sahiptirler. Herbir topağın göreceli enerji sonuçlarına göre elde

edilen en kararlı yapılar, eş topak yapılarında göz önüne alındığında elde edilen Gibbs enerji sonuçlarıyla destekleği görülmüştür.

## 5.2. Kararlılık ve Elektronik Özellikleri

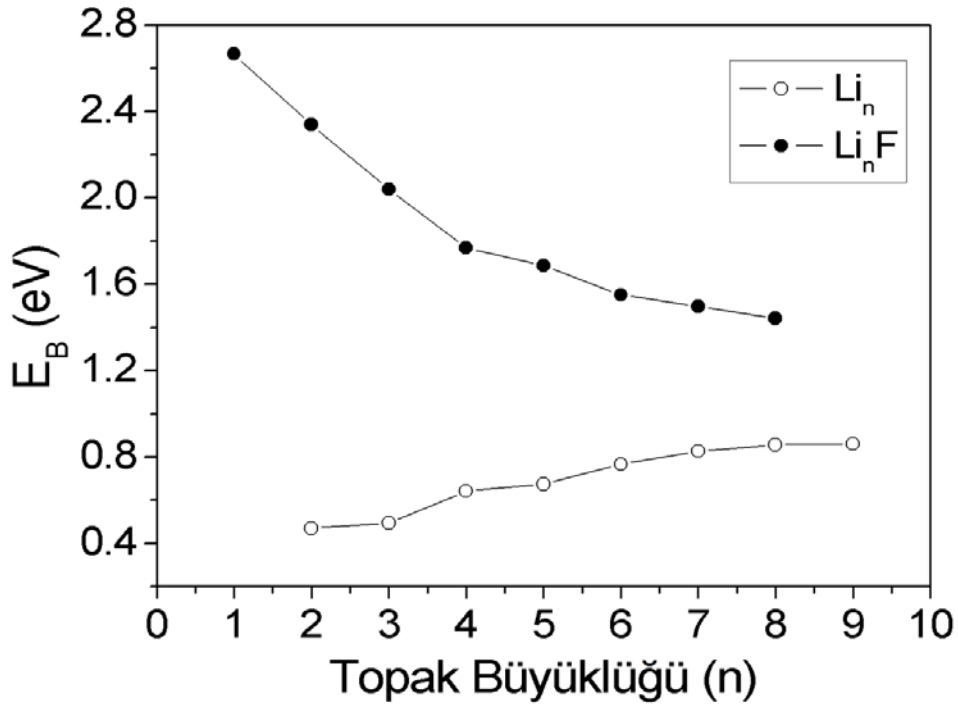
$\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topakların kararlılığı, en düşük enerjili yapıların bağlanma enerjileri ( $E_B$ ), ikinci-dereceden enerji farklılıkları ( $\Delta_2E$ ), ayrışma enerjileri ( $\Delta E$ ) ve HOMO-LUMO gapları (gapHL) ile tartışılmıştır. Kararlılık hesaplamalarında kullanılan ifadeler aşağıda verilmiştir:

$$E_b[\text{Li}_n\text{F}] = (nE[\text{Li}] + E[\text{F}] - E[\text{Li}_n\text{F}]) / (n+1) \quad (5.1)$$

$$\Delta E[\text{Li}_n\text{F}] = E[\text{Li}_{n-1}\text{F}] + E[\text{Li}] - E[\text{Li}_n\text{F}] \quad (5.2)$$

$$\Delta_2E[\text{Li}_n\text{F}] = E[\text{Li}_{n+1}\text{F}] + E[\text{Li}_{n-1}\text{F}] - 2E[\text{Li}_n\text{F}] \quad (5.3)$$

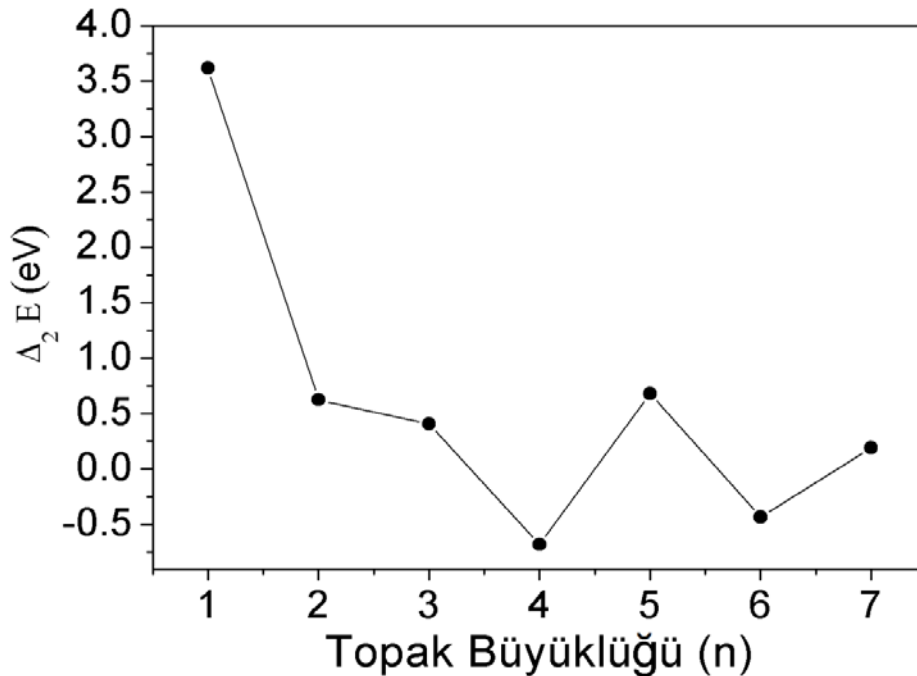
Yukarıda verilen ifadelerde  $E$  belirtilen topak sistemi için sıfır nokta enerjisini (zero-point energy) ihtiva eden toplam moleküler enerjidir.  $\text{Li}_n$  ( $n = 2-9$ ) ve  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topakları için atom başına bağlanma enerjileri Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2:  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topakları için bağlanma enerjileri ( $E_B$ )

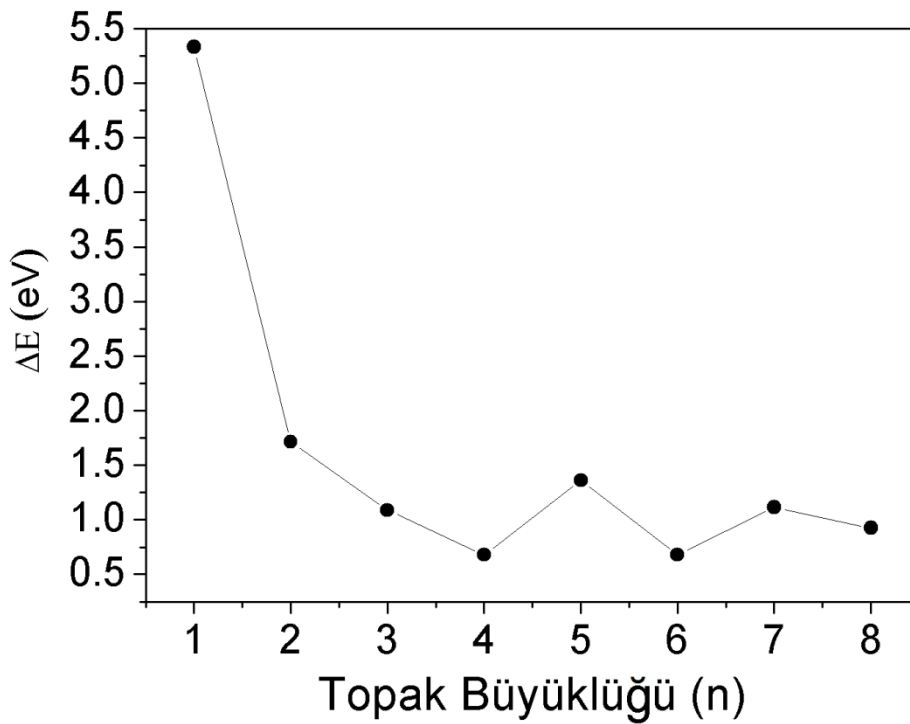
$\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının bağlanma enerjilerini  $\text{Li}_n$  ( $n = 2-9$ ) topaklarının bağlanma enerjileriyle kıyaslandığında, katkılanan flor atomu lityum topaklarının kararlılığını arttırdığını söyleyebiliriz.  $\text{Li}_n$  ( $n = 2-9$ ) topaklarının bağlanma enerjisi  $n=7$ ' e kadar artmaktadır ve sonra topak büyüdükçe yavaşça azalmakta iken  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının hep azalan yönde bir grafik seyretmiştir. Bu azalma eğiliminden flor katkılı topağın büyüklüğü arttıkça daha reaktif olduğunu ve bu reaktifliğinde yüzey geriliminden kaynaklandığından düşünülmüştür. Bağlanma enerjisi grafiğinden görülmektedir ki küçük katkılı topakların daha güçlü atom başına bağlanma enerjileri olduğu gözlenilmiştir.

Topak fiziginde, ikinci-dereceden enerji farklılıkları ( $\Delta_2E$ ) ve ayrışma enerjileri ( $\Delta E$ ) topakların görece kararlılığını daha hassas ölçmek için kullanılır (Şentürk, vd., 2013; Şentürk, 2011). Kararlılık için en kayda değer, deneysel kütle spektroskopisi bulgularından belirlenen nispi bolluklarla sıklıkla karşılaşılan bir atomun topak yapıdan ayrıldığı andaki iyonizasyon (ayrışma) enerjisidir. Şekil 5.3' de,  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topakları için ikinci-dereceden enerji farklılıkları ( $\Delta_2E$ ) topak boyutlarının bir fonksiyonu olarak verilmiştir.



Şekil 5.3:  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının ikinci-dereceden enerji farkları ( $\Delta_2E$ )

Maksimum tepe noktaları daha yüksek kararlılığı göstermektedir. Şekil 5.3' den görüldüğü gibi  $\text{Li}_3\text{F}$ ,  $\text{Li}_5\text{F}$  ve  $\text{Li}_7\text{F}$  topakları, komşu topakları olan  $\text{Li}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_6\text{F}$  ve  $\text{Li}_8\text{F}$  daha kararlı olduğunu söyleyebiliriz ( $\text{LiF}$  ve  $\text{Li}_2\text{F}$  topakları hariç). Bir başka deyişle tek-çift değişimleri (osilasyonları)  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topaklarında gözlenmiştir. İkinci-dereceden enerji farklılıkları iyonizasyon (ayırışma) enerjisinin deneysel ölçümleri ile kıyaslandığında bu varsayım doğrulanmıştır (Velickovic, vd., 2007; Dustebek, vd., 2012). Bu topaklar için ayırışma enerjilerinin ( $\Delta E$ ) topak boyutuna bağımlılığı Şekil 5.4' de verilmiştir.

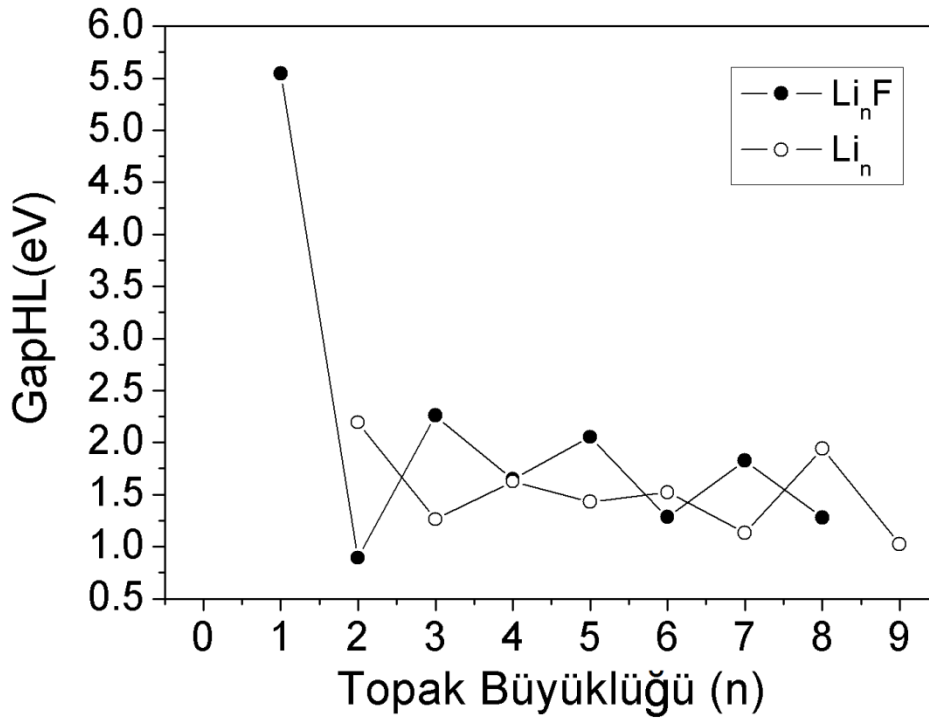


Şekil 5.4:  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının ayırışma enerjileri ( $\Delta E$ ).

Şekil 5.4' de verilen grafikten görüldüğü gibi tek-çift değişimleri  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) en kararlı topaklarında olduğunu desteklemiştir. Bu değişimden görülmektedir ki  $\text{LiF}$  bu topaklar arasında en kararlı olandır. Daha sonra ise  $\text{Li}_3\text{F}$ ,  $\text{Li}_5\text{F}$  ve  $\text{Li}_7\text{F}$  topakları gelmektedir. Kısacası tek "n" numaralı olan topaklar çift "n" numaralı topaklardan daha kararlı olduğu söylenebilir.

HOMO-LUMO enerji aralığı, topakların kimyasal stabilitesi hakkında en doğru bilgi veren parametrelerden biridir. Büyük bir HOMO-LUMO enerji aralığına sahip topakların daha yüksek kimyasal stabiliteye karşılık geldiğini göstermektedir.

Elektronik özelliklerini incelemek için  $\text{Li}_n$  ( $n = 2-9$ ) ve  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının HOMO-LUMO gapları (gapHL) hesaplanmıştır.  $\text{Li}_n$  ( $n = 2-9$ ) ve  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1-8$ ) topaklarının en kararlı durumları için gapHL değerleri Şekil 5.5' de verilmiştir. İkinci-dereceden enerji farklılıkları ve ayrışma enerjilerinin sergilediği tek-çift değişimini ve  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1, 3, 5, 7$ ) topakların kararlılıklarını hesaplanan gapHL değerleride desteklemiştir. Bununla birlikte  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1, 3, 5, 7$ ) topakların kimyasal olarak daha stabil olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 5. 5:  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının HOMO-LUMO gapları (gapHL).

## 6. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada,  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının geometrik yapıları, kararlık durumları ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) ile incelenmiştir. Optimize olan  $\text{Li}_n$  topaklarının herbir geometrik yapısında lityum atomuyla bir flor atomu yer değiştirildiğinde elde edilen  $\text{Li}_n\text{F}$  topaklarında flor atomu çoğunlukla tepe pozisyonu tercih etmiştir. Sadece  $\text{Li}_5\text{F}$  ve  $\text{Li}_7\text{F}$  topakları hariç diğer tüm incelenen  $\text{Li}_n\text{F}$  aynı durum söz konusudur. Bunun sebebi flor atomunun iyonik yarıçapından kaynaklandığı öngörülmüştür. Ayrıca flor atomu  $\text{Li}_5\text{F}$  ve  $\text{Li}_7\text{F}$  en kararlı topaklarında lityum atomları ile üç moleküler bağ yaparken, diğer topaklarda ise lityum atomları ile iki moleküler bağ yapmışlardır. Bağ uzunlukları ile ilgili olarak, Li-F arasındaki ortalama bağ uzunluğu topaktaki lityum atom sayısı veya koordinasyon sayısı arttıkça doğru orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu doğru orantılı artış,  $\text{Li}_n\text{F}$  topaklarının ortalama Li-F bağ uzunluklarında yüzey-hacim oranı etkisi olup olmadığı gözlenememiştir. Ayrıca flor atomu ilgili  $\text{Li}_n$  topaklarına katıldığında ise,  $\text{Li}_4$  topağı hariç diğer tüm lityum topaklarının taban durumu geometrik yapılarını değiştirdiği öngörülmüştür.  $\text{Li}_6$  topağı iki boyutlu yapıya sahip olmasına rağmen,  $\text{Li}_6\text{F}$  topağın en kararlı yapısında iki boyuttan üç boyuta geçiş geometrisi gözlenmiştir. Bu boyut geçişinin sebebi, topağın kafes hacminin kritik noktaların oluşmasından kaynaklanmıştır.

Topakların bağlanma enerjilerine bakıldığında, flor katkılı lityum topakların lityum topaklarından daha kararlı bir yapıya sahip olduklarını ve yüzey gerilimlerinden ötürü daha reaktif özelliğe sahiptirler. İkinci dereceden enerji farkları, ayrışma enerjileri ve HOMO-LUMO gapları hesaplamalarında tek-çift osilasyonları gözlenmiştir. Bu osilasyonda,  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n = 1, 3, 5, 7$ ) topakları incelenen topak büyüklüğü aralığında fiziksel, kimyasal ve elektronik özellikleri açısından daha stabil olduğunu gözlenmiştir. Bir başka deyişle tek "n" numaralı olan tek flor atomu katkılı lityum topaklar çift "n" numaralı tek flor atomu katkılı lityum topaklardan daha kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle  $\text{LiF}$  bu topaklar arasında en kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmadaki yöntemin ve bunun sonucunda elde edilen verilerin daha sonra yapılacak süperalkali topaklar veya süperalkali tuzlar üzerine yapılacak çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Avcı, B., Baysal, S., U., Gökçay, G., “Çocuklarda Flor Kullanımının Yarar ve Zararlarının Değerlendirilmesi”, *Çocuk Dergisi*, 9(1): 8-15, (2009).
- Beyhan, M., “Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması”, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2003).
- Dustebek, J., Milovanovic, M., Jerosimic, S., Veljkovic, M., Velickovic, S., “Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric  $Li_nI$  ( $n=3$  and  $5$ ) clusters”, *Chemical Physics Letters*, 556: 380-385 (2013).
- Dustebek, J., Velickovic, S.R., Veljkovic, F.M., Veljkovic, M.V., “Production of heterogeneous superalkali clusters  $Li_nF$  ( $n=2-6$ ) by Knudsen cell Mass Spectrometry”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7: 1365-1372 (2012).
- Ekincioglu, Y., “Lityum Doplamalı Galyum Topaklarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2012).
- Foiles, M. S., Baskes, M. I., Daw, M. S., “The calculation of the equilibrium interface structure of alloys”, *Materials Science Forum*, 37: 223-330, (1989) .
- Haberland, H., “Clusters of Atoms and Molecules”, *Springer*, Berlin (1994).
- Hohenberg, P., Kohn, W., “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, 136: 864-871, (1964).
- Huber, K.P., Herzberg, G., “Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules”, *Van Nostrand Reinhold Company*, New York (1979).
- Jena, P., Behera, S. N., “Clusters and Nanostructured Materials”, *Nova Science Publisher*, New York, 679: 291-291 (1996).
- Kaminsky, L. S., Mahoney, M. C., Leach, J., Melius, J., Miller, L., S., M, J., “Benefits and risks of exposure”, *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 1(4):261-281, (1990).
- Kohn, W., Sham, L. J., “Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review*, 140: 1-6 (1965).

### KAYNAKLAR (DEVAM EDİYOR)

- Levy, M., “Universal vitictional functionals of electron densitivesi first-order density matrices and natural spin-orbitals and solution of the V-representability problem”, *Proceedings of the National Academy of Sciens*, 76(12): 6062-6065, (1979).
- Li, Y., Liang, C., Slemenda, C. W., Ji, R., Sun, S., Cao, J., Emsley , C. L., Ma, F., Wu, Y., Ying, P., Zhang, Y., Gao, S., Zhang, W., Katz, B. P., Niu, S., Cao, S., Johnston, C., “Effect of long-term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fractures”, *Journal of Bone and Mineral Research*, 16(5): 932–939 (2001).
- Minoev, B., “Ab initio study of low-lying triplet states of the lithium dimer”, *State University of Techonology*, Ukraine (2005).
- M.J. Frisch, Gaussian 09 Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, Gaussian, Inc., (2009).
- Özgün, U., “İki Lityum Atomunun Galyum Topakları ile Etkileşiminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2014).
- Sebetci, A., Guvenç, Z. B., “Energetics and structures of small cluster: Pt<sub>N</sub>, N=2-21”, *Surface Science*, 525: 66-68 (2003).
- Srivastava, A.K., Misra N., “Ab initio prediction of novel alkalides FLi<sub>2</sub>–M–Li<sub>2</sub>F (M = Li, Na and K)”, *Chemical Physics Letters*, 639: 307-309 (2015).
- Srivastava, A.K., Misra N., “Remarkable NLO responses of hyperalkalized species: the size effect and atomic number dependence”, *New Journal of Chemistry*, 40: 5467-5472 (2016).
- Srivastava, A.K., Misra N., “Ab initio investigations on the gas phase basicity and nonlinear optical properties of FLi<sub>n</sub>OH species (n = 2-5)”, *RSC Advances*, 5: 74206-74211 (2015).
- Srivastava, A.K., Misra N., “Novel (Li<sub>2</sub>X)<sup>+</sup> (LiX<sub>2</sub>)<sup>-</sup> supersalts (X = F, Cl) with aromaticity: A journey towards the design of a new class of salts”, *Molecular Physics*, 112: 2621-2626 (2014).

### KAYNAKLAR (DEVAM EDİYOR)

- Srivastava, A.K., Misra N., “Novel  $\text{Li}_3\text{X}_3$  supersalts (X = F, Cl, Br & I) and their alkalide characteristics”, *New Journal of Chemistry*, 38: 2890-2893 (2014).
- Srivastava, A.K., Misra N., “Unusual properties of novel  $\text{Li}_3\text{F}_3$  ring:  $(\text{LiF}_2\text{-Li}_2\text{F})$  superatomic cluster or lithium fluoride trimer,  $(\text{LiF})_3?$ ”, *RSC Advances*, 4: 41260-41265 (2014).
- Srivastava, A.K., Misra N., “Nonlinear optical behavior of  $\text{Li}_n\text{F}$  (n=2-5) superalkali clusters”, *Journal of Molecular Modeling*, 21: 305-309 (2015).
- Sugano, S., “Microclusters Physics”, *Springer*, Berlin, (1991).
- Şentürk, Ş., Ünal, A, Kalfa, O.M, “Density functional study of bromine doped lithium clusters”, *Comput. Theor. Chem.* 1023: 46-50 (2013).
- Şentürk, Ş., “A Density Functional Study of  $\text{Li}_n\text{Cl}$  (n=1-7) Clusters”, *Z. Naturforsch.*, 66a: 372-376 (2011).
- Thomas, L. H., “The calculation of atomic fields”, *Proceedings - Cambridge Philosophical Society*, 23: 542-548 (1927).
- Ulusoy, E., Breusch, F. L., “Temel ve Anorganik Kimya”, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 2788:193-195 (1981).
- Velickovic, S.R., Koteski, V.J., Belosevic Cavor, J.N., Djordjevic, V.R., Cveticanin, J.M., Djustebek, J.B., Veljkovic, M.V., Neskovic, O.M., “Experimental and theoretical investigation of new hypervalent molecules  $\text{Li}_n\text{F}$  (n=2-4)”, *Chemical Physics Letters*, 448: 151-155 (2007).
- Vignale, G., Mark, R., “Density-Functional Theory in Strong Magnetic Fields.”, *Physical Review Letters*, 59:2360-2363 (1987).
- Yılmaz, T., “ $\text{Ga}_n\text{Li}_3$  (n = 2-20) Topaklarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2016).
- Yüçetürk Bilgin, Z., “Dental Florozisli Bireylerde Maksilla ve Mandibulada Kemik Yoğunluklarının Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, *T.C. Süleyman Demirel Üni. Sađ. Bil. Ens. Ağız Diş Çene Hastalıkları ve Cerrahisi ABD.*, Isparta (2008).
- Yuan, W.X., Wang ,W.J., Song,Y.T., Chen, X.L., “Thermodynamic descriptions of the Ga-Li system”, *Science Direct*, 48:1054-1077 (2003).

# ÖZGEÇMİŞ

## Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Batuhan KOTAN  
Doğum Yeri ve Tarihi : ORDU 06.10.1991

## Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi  
Elektrik-Elektronik Mühendisliği

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Bilimsel Faaliyetleri :

1. Arslan ÜNAL ve Batuhan KOTAN, "Geometries and Electronic Structures of  $Li_nF$  Clusters" Turkish Physical Society 33<sup>rd</sup> International Physics Congress, Bodrum, Turkey, 06-10 September 2017 (Poster Bildiri)
2. Arslan ÜNAL and Batuhan KOTAN, "A DFT based study of geometries, stabilities and electronic properties of  $Li_nF$  (n=1-8) clusters" Main Group Chemistry (Makale, SCI, Basım Aşamasında), DOI:10.3233/MGC-180657

## İş Deneyimi

Stajlar : Karıca Regülatörü ve Darıca-1 Hidroelektrik Santrali  
Çamsan Poyraz Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş

İş : Elsan Mühendislik (Elektrik-Elektronik Mühendisi)  
Bilecik OSGB (İş Güvenliği Uzmanı)

## İletişim

Adres : Subaşı Mah. Şehit Necati Aydın Sok. No:45 Kat:2  
Altınordu ORDU

E-Posta Adresi : batuhan.ktn@gmail.com

**Tarih:**

**İmza:**

