

Ga_nLi_3 (n = 2-20) TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Tuğrul YILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Ocak-2016

Ga_nLi_3 (n = 2-20) TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Tuğrul YILMAZ

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

Ocak-2016

KABUL ve ONAY SAYFASI

Tuğrul YILMAZ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Ga_nLi₃ (n = 2-20) TOPAKLARININ İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğın ilgili maddeleri uyarınca değeriendirilerek kabul edilmiştir.

05 /01/2016

Üye : Prof. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

Üye : Doç. Dr. Arslan ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Orhan Murat KALFA

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun ... / ... / gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 11 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Danışman Adı Soyadı

Öğrenci Adı Soyadı

Prof. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

Tuğrul YILMAZ

İmzası

İmzası

Ga_nLi₃ (n = 2-20) TOPAKLARININ İNCELENMESİ

Tuğrul YILMAZ

Fizik Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2016

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

ÖZET

Bu çalışmada Ga_nLi₃ (n = 2-20) topaklarının geometrik yapıları, kararlılıkları ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) ile çalışıldı. Geometrik yapılarda lityum atomları, yapının dış konumlarını tercih etmiştir. Ga_nLi₃ (n = 2-20) topaklarındaki bağlanma enerjisindeki artış kararlılığın arttığını göstermektedir. Topaklarında ayrışma enerjisi (ΔE) ve ikinci dereceden enerji farklarından ($\Delta_2 E$) Ga₄Li₃, Ga₆Li₃, Ga₉Li₃, Ga₁₂Li₃, Ga₁₅Li₃ ve Ga₁₈Li₃ topakları daha kararlı olduğu ortaya çıkarken GapHL enerji farkları ise tek sayılı topakların daha kararlı olduğunu göstermektedir. Buna göre Ga_nLi₃ (n = 2-20) atom topaklarında Ga₉Li₃ ve Ga₁₅Li₃ topakları daha kararlıdır.

Anahtar Kelimeler: Geometrik Yapılar, Kararlılık, Topaklar, Yoğunluk Fonksiyonel Teori

THE INVESTIGATION OF Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) CLUSTERS

Tuğrul YILMAZ

Physics Department, M. S. Thesis, 2016

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Şükrü ŞENTÜRK

SUMMARY

In this study, Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) clusters were investigated via DFT to determine the geometrical structure, stability and also electronic properties. From the geometrical structure, the lithium atoms prefer the side position in the structure. The stability of Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) clusters increases as the cluster size grows up. However, Ga_4Li_3 , Ga_6Li_3 , Ga_9Li_3 , $\text{Ga}_{12}\text{Li}_3$, $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ and $\text{Ga}_{18}\text{Li}_3$ clusters are more stable than the others based on the second order energy difference (Δ_2E) and dissociation energy (ΔE). On the other hand, the odd number numbers are more stable than the even num number clusters from GapHL energy calculation. The comparison illustrates that Ga_9Li_3 and $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ clusters are more stable among the Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) clusters.

Keywords: Geometrical structures, Stability, Clusters, Density Functional Theory;

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, tüm tecrübe ve bilgilerini benimle paylaşarak, çalışmalarına ışık tutan değerli hocam Prof. Dr. Şükrü ŞENTÜRK'e, kıymetli çalışma arkadaşım Sayın Uğurtan ÖZGÜN'e, çok değerli aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ve şükranlarımı bir borç bilirim.

Tuğrul YILMAZ
Ocak 2016, Kütahya

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. TOPAKLAR.....	2
3. GALYUM ATOM TOPAKLARI VE LİTYUM ATOMU.....	4
4. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT) VE HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	6
4.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT).....	6
4.2. Hesaplama Yöntemi.....	9
5. HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR.....	11
5.1. Geometrik Yapılar.....	11
5.2. Kararlılık ve Elektronik Özellikleri.....	16
6. SONUÇ.....	20
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	21
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Topakların Gösterimi (1 mikro topak, 2,3: küçük topaklar, 4: büyük topak)	2
5.1. Ga_nLi_3 ($n = 2 - 20$) topaklarının en düşük enerji yapıları ve bazı izomerleri.....	11
5.2. Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topakları için bağlanma enerjileri.....	17
5.3. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının ikinci-dereceden enerji farkı (Δ_2E)	18
5.4. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının ayrışma enerjileri (ΔE)	18
5.5. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının HOMO-LUMO enerji farkları.....	19

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Ga_nLi_3 ($n = 2 - 20$) topakları için simetri, çok katlılık, taban durum enerjisini içeren toplam enerji, ayrışma enerji (ΔE), ve HOMO-LUMO Gap değerleri	13

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

E_0	Taban durum enerjisi
E_b	Bağlanma enerjisi
eV	Elektron volt
H	Hamiltoniyen
n	Atom sayısı
N	Elektron sayısı
$n(r)$	Çok parçacık sistemin yoğunluğu
n_0	Parçacık yoğunluğunun bir parçacığı
nm	Nanometre
T	Evrensel kinetik enerji operatörü
T_s	Etkileşimsiz kinetik enerji
U	Elektronik etkileşme
V	Potansiyel
V_s	Parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyel
ϕ_i	Çok parçacıklı sistemin orbitalleri
Ψ	Dalga fonksiyonu

Kısaltmalar

Açıklama

B3LYP	Becke 3 Lee-Yang-Parr
DFT	Yoğunluk fonksiyonel teori
ΔE	Ayrışma enerjisi
$\Delta_2 E$	İkinci-dereceden enerji farkı
FP-LMTO MD	Full potential linear-muffin-tin-orbital molecular dynamics
gapHL	HOMO - LUMO farkları
HF	Hartree - Fock
Lanl2dz	Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta
OFDFT	Serbest yörünge yoğunluk fonksiyonel teorisi
TDDFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi

1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojiadaki ilerlemeler, günlük yaşantımıza yansımış ve pek çok kolaylık sağlamıştır. Eskiden, pahaca yüksek, boyut olarak büyük ve sayıca az ve zor bulunan materyaller, bilim ve teknolojiadaki bu ilerlemeler sayesinde çağa uyum sağlayarak küçük, daha fazla işleve sahip ve herkesin rahatça kullanabildiği bir hal almıştır. Burada, nanoteknolojiadaki bu tür araştırmalar ve bilgisayar sistemlerindeki bu görsel teknikler, ilerlemelerin başlıca nedenlerindendir. Modern bilimin geliştirilmesinde çok önemli olan bu teknikler, yeni araştırmalarla geliştirilerek, bilim ve teknolojinin ileri safhalara taşınmasını sağlamaktadır.

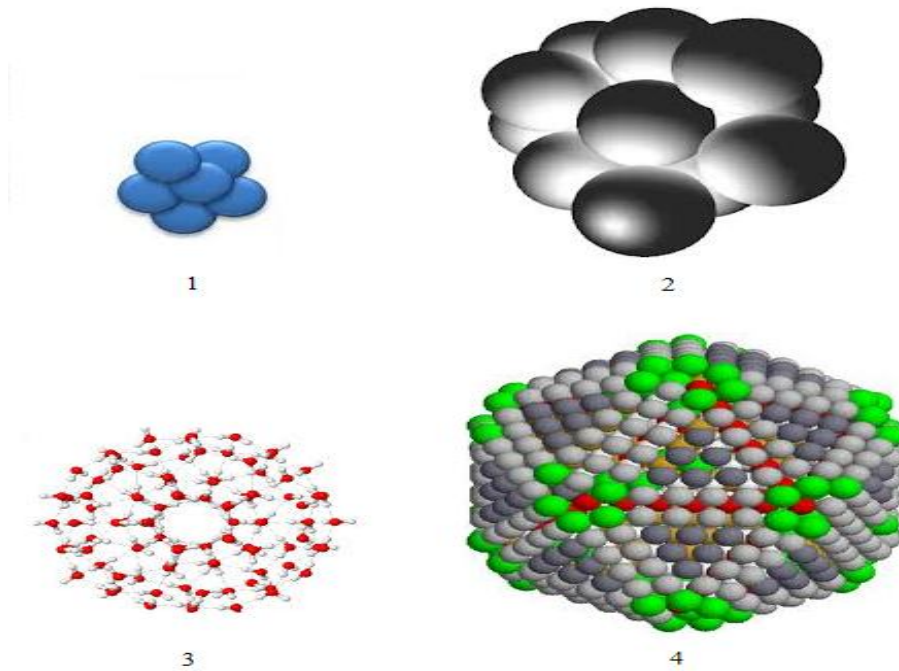
Bilgisayar teknolojilerinin gelişmesi sayesinde oldukça zor ve karışık kuantum kimyasal hesaplamalar yapılabilmektedir. Bu hesaplamalar, yeni bileşiklerin keşfinde yardımcı olmaktadır. Bilgisayar tabanlı bu çalışmalar, riskli ve yüksek maliyet gerektiren deneylerde, araştırmacılara büyük kolaylıklar sağlamıştır.

Atom topakları, sayıları birkaç atomdan binlercesine kadar çıkabilen sınırlı sayıdaki atomun bir araya gelerek oluşturdukları topluluktur ve genel olarak maddenin katı durumu ile molekül durumu arasında yeni bir durum olarak tanımlanmaktadır. Topaklar, yapıları ve fiziksel özellikleri bakımından, katı yapılardan ve moleküllerden farklıdır. Yoğun ve kararlı maddelerden, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklı olmaları sebebiyle topaklar, araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bunun yanında topakların geometrik yapıları ve elektronik özellikleri topağa bağlı olarak farklılık göstermektedir. Bu özellikler topakların doplanması durumunda da farklılaşmaktadır. Bu durum, yeni yapıların bilim ve teknolojiye kazandırılmasında önemli bir rol üstlenmektedir.

Bu çalışmada, Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topaklarının geometrik yapıları, kararlılıkları ve elektronik özellikleri belirlenmiştir. Topaklar için farklı spin ve simetri durumları da dikkate alınmıştır. Çalışma sıcaklığı olarak oda sıcaklığı belirlenmiş olup, hesaplamalar, Gaussian 09W programında Yoğunluk Fonksiyonel Teori (DFT) kullanılarak elde edilmiştir.

2. TOPAKLAR

Atomik kümeler (topaklar), maddenin molekül ve katı hali arasında yeni bir halini temsil etmektedir (Song vd., 2004). Yoğun madde formlarından farklı olmaları sebebiyle atom ve molekül topaklarının fiziksel ve kimyasal özellikleri aktif olarak çalışılmaktadır (Kumar vd., 2002). Birden fazla sayıdaki aynı veya farklı cins atom veya moleküllerden oluşan yapılar kümeler oluşturur. Bu kümelerin genel adı “topak” olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapıların topak olarak adlandırılmasında parçacık sayısı en büyük etkenlerden biridir. Topaklar, içerdikleri atom sayılarına göre değişik isimlere sahiptirler. Topakları sınıflandırmak istersek; 2-10 atom arası yapılar mikro topaklar, $10-10^2$ arası atoma sahipler küçük, 10^2-10^3 atomlu olanlar orta boy, 10^3-10^4 aralığı büyük ve 10^5 'ten fazla atoma sahip yapılar çok büyük topaklar olarak adlandırılır (Sugano vd., 1991).



Şekil 2.1. Topakların Gösterimi (1 mikro topak, 2,3: küçük topaklar, 4: büyük topak)

Topakların araştırmalarda bu kadar ilgi çekmesinin en önemli özelliklerinde biri moleküllerle olan farklılıklarıdır. Moleküller, durumları sabit, kararlılıkları belirli yapıdadırlar ve bu yapılarını sürekli korurlar. Topakların parçacık sayıları değişebildiği için kararlılıkları ve bu kararlılıklara sahip birden fazla yapı olasılığını göz önüne getirir. Parçacık sayısındaki artış, kararlı geometrik dizilimlerdeki çoğalmayı beraberinde getirmektedir.

Bilindiđi gibi, günümüzde birçok materyalin yapılmasında yarıiletken yapılar kullanılmaktadır. Topakların yarıiletken yığınlarından belirli farklılıkları vardır. Bunların başında, yarıiletken yığınların fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından belirli davranışlar sergilediklerine şahit oluruz. Yarıiletken yığınların belirli bir erime sıcaklığına sahip olduğunu düşünürsek, topaklara baktığımız zaman bunun bir erime aralığına tekabül ettiğini görürüz.

3. GALYUM ATOM TOPAKLARI VE LİTYUM ATOMU

Galyum elementi yarıiletken teknolojisinin önemli bir parçası olduğundan galyum topaklarının geometrik yapıları ve elektronik özelliklerinin incelenmesi atomik topak çalışmalarında yerini almıştır. Jones, Ga_n ($n = 2-10$) topaklarının geometrik yapılarını ve elektronik özelliklerini DFT yöntemini kullanarak rapor etmiştir (Jones, 1993). Bel Bruno, DFT yöntemini kullanarak Ga_n ($n = 2-8$) topaklarının elektronik, geometrik ve bağlanma özelliklerini çalışmıştır (Bel Bruno, 2000). Ga_n ($n = 1-6$) topaklarının yapısal, termo-kimyasal ve elektron ilgisini Zhao ve arkadaşları rapor etmiştir (Zhao vd., 2004). Song ve arkadaşları Ga_n ($n = 2-26$) topaklarının geometrik ve elektronik yapılarını çalışmıştır (Song ve Cao, 2005). Gaston ve arkadaşları Ga_2 yapısının Ga_n ($n = 2-8$) topaklarının etkileşimini incelemiştir (Gaston ve Parker, 2011). Ga_n ($n = 2-10$) topakları Drebov ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Drebov vd., 2011). Yi, küçük GaAs topaklarının atomik ve elektronik yapılarını incelemiştir (Yi, 2000).

Galyum topaklarının triple (üçlü) yapılarıyla etkileşimlerinin literatürdeki çalışmalarına baktığımızda, Song ve arkadaşları tarafından GaN_3 ve Ga_2N_3 topaklarının bağ uzunlukları, en düşük enerji yapıları ve parçalanma enerjileri FP-LMTO MD (Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital Molecular-Dynamics) yöntemiyle ele alınmıştır (Song ve Cao, 2004). GaN_3 topakları için 5 kararlı yapı elde edilmiş, en düşük enerjiye sahip izomerin yapısı $\text{Ga} - \text{N} - \text{N} - \text{N}$ şeklinde bükülmüş zincir yapıdadır. GaN_3 ' ün en kararlı izomerinin bağ uzunlukları sırasıyla; $\text{Ga}-\text{N}$ için 0,1881 nm, $\text{N} (2) - \text{N} (3)$ için 0,1211 nm ve $\text{N} (1)-\text{N} (2)$ için 0,1145 nm olarak hesaplanmıştır (Song ve Cao, 2004).

Ga_2N_3 topakları için 9 yapı elde edilmiş olup, 30,096 eV enerjiye sahip, düzlemsel yapı en düşük enerjili topaktır. Bağ uzunlukları sırasıyla, $\text{N} - \text{N}$ için 0,1143 nm, $\text{Ga} - \text{Ga}$ 0,2737 nm' dir ve GaN_3 izomerine 1 tane Ga atomu eklenerek oluşturulmuştur (Song vd., 2004). GaN_3 ve Ga_2N_3 topaklarının parçalanma durumlarına bakıldığında, Ga_2N_3 topağı parçalandığında, N_3 alt üniteli GaN_3 izomerini tercih etmektedir (Song vd., 2004). GaAs_3 yapısının geometrik özelliklerine bakıldığında, düzlemsel eşkenar yapıların, GaAs_4 gibi tetrahedral yapılara göre daha kararlı olduğu gözlenmiştir (Drebov vd., 2011).

Galyum topakları ile lityum atomunun literatürdeki çalışmalarına baktığımızda $\text{Ga}_{14}\text{Li}_3$ ve Ga_2Li_3 topaklarının termodinamik özellikleri araştırılmıştır (Yuan vd., 2000). Bu yapıların kristal verileri mevcuttur (Yuan vd., 2003). Yaptığımız araştırmaya en yakın çalışmalar Ga_nLi ($n = 1-13$) topaklarının kararlılık ve elektronik özelliklerinin yoğunluk fonksiyonel teori yardımıyla incelenmesidir (Şentürk ve Ekincioglu, 2012).

Periyodik tablonun 1A grubunda yer alan, atom numarası 3, atom ağırlığı 6,941 gr olan Lityum atomu, metaller arasında en düşük yoğunluğa sahip elementtir. Endüstride birçok kullanım alanına sahip olmasının yanında, seramik, cam, alüminyum, yağ, eczacılık ve pil sektörü kullanım alanlarının başında gelmektedir. Belirli metallerle alaşım haline gelerek, sert malzeme üretiminde kullanılmaktadır.

4. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (DFT) VE HESAPLAMA YÖNTEMİ

4.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin başlangıç tarihi 1930'lu yıllardadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), çok atomlu sistemlerin, elektronik yapısını, özellikle atomlar, moleküller ve yoğun madde fizikini incelemek için fizik ve kimyada kullanılan çok önemli bir kuantum mekaniği teorisidir. Bu teori ile çoklu elektron sistemlerinin özellikleri fonksiyonlar yardımıyla belirlenebilir. Bu nedenle yoğunluk fonksiyon teorisinin adı, elektron yoğunluğunun kullanılmasından gelmektedir (Piecuch vd., 1999). DFT' nin ana fikri ise 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'ün yayınladığı makale ile ortaya atılmıştır. 1964 yılında Hohenberg ve Kohn yazdıkları makalede şunları belirtmiştir:

İlk Hohenberg ve Kohn (H-K) teoremi, birçok elektronlu sistemin temel hal özelliğini sadece 3 uzaylı koordinata dayanan elektron yoğunluğu ile eşsiz bir şekilde belirlenebileceğini göstermiştir. $3N$ uzaysal koordinatlı N elektronlu çok atomlu problemini elektron yoğunluğu fonksiyoneli kullanarak, 3 uzaylı koordinatlara indirgemesine ön hazırlık yapar. Bu teoremin zamana bağlı bilgiyi zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT-Time Dependent Density Functional Theory) geliştirmek için kapsamı genişletilebilir. Bu durum uyarılmış hallerin açıklanmasında da kullanılır (Vignale ve Rasolt, 1987). İkinci teorem (H-K), sistem için enerji fonksiyonu tanımlar ve doğru temel hal elektron yoğunluğunun bu enerji fonksiyonunu minimize ettiğini kanıtlar. Kohn-Sham DFT iskeleti içinde statik yüzeysel potansiyel içindeki etkileşen elektronların birbirini etkileyen çok atomlu yapı sorununu kolay işlenebilir bir problem haline indirmiştir (Kohn ve Sham, 1965).

DFT'nin en yaygın uygulaması Kohn-Sham yöntemi yoluyla (Yuan vd., 2003). En basit haliyle kararlı bir elektron gazı için korelasyon enerjisine uyumundan Thomas-Fermi modelinden elde edilebilen, kararlı bir elektron gazı için tam enerji değişimine dayanan lokal yoğunluk yaklaşımıdır (Local Density Approximation LDA). Bu yöntemle sistemin özellikleri, farklı bir potansiyel altında bulunan ancak etkileşmeyen elektronlara sahip başka bir sisteminkilerle eşleştirilir. Etkileşmeyen elektronlara sahip böyle bir sistemin kinetik enerjisi tam olarak bilinmekte olup, toplam enerji fonksiyonunun değişim korelasyon terimi ise bilinmeyen olarak kalmaktadır. Bu değişim-korelasyon terimi ise yaklaşım yoluyla çözülmektedir. Böyle sistemlerin kinetik enerji fonksiyonu tamamen bilinmektedir.

Kohn-Sham yöntemi kadar popüler olmayan başka bir DFT yöntemi de serbest yörünge yoğunluk fonksiyonel teorisidir. (Orbital-Free Density Functional Theory OFDFT). Bu yöntem

Hohenberg-Kohn teoreminin özüne daha yakındır. OFDFT' de etkileşimli sistemin kinetik enerjisi için yaklaşım yoluyla elde edilen fonksiyonlar kullanılır.

Bir molekülün enerjisi ve diğer fiziksel büyüklükleri kuantum mekaniksel olarak Schrödinger dalga denkleminin çözümüyle bulunur. Schrödinger dalga denklemi:

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

şeklinde verilir. Burada E moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerji, Ψ moleküler dalga fonksiyonu, $\hat{H}$ ise moleküller arasındaki etkileşimleri tanımlayan operatördür.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak:

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

şeklinde yazılır.

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

Çok yaygın olan Hartree-Fock (HF) modeli korelasyon enerjilerini dikkate almaz. HF modelinde enerjinin açık ifadesi dalga fonksiyonuna bağlıdır. Enerji ifadesi, elektron yoğunluğuna bağlı ise bu model bildiğimiz gibi yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) olarak bilinir. DFT modeli, HF modelinin zıttı olarak çok büyük moleküllerin enerji değerlerinin ve geometrik parametrelerinin hesaplanmasında çok daha kullanışlı 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.

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.

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

Burada H elektronik moleküller arasındaki etkileşimleri tanımlayan operatör, N toplam elektron sayısı, V elektronik etkileşmedir. T ve U operatörleri her sistem için aynı evrensel operatörler olup V ise sisteme göre değişir. DFT' de anahtar değişken parçacık yoğunluğudur.

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

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında bu yoğunluk ifadesinden buna karşılık gelen taban durum dalga fonksiyonun hesaplanabileceğini gösterdi. Böylece;

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0] \quad (4.6)$$

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

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

Aynı şekilde sistemin taban durum enerjisini de yoğunluk cinsinden yazmak mümkündür.

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (4.8)$$

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

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (4.9)$$

V [n] fonksiyonu evrensel bir fonksiyon olmadığı için bir sistem tanımlayan yani 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. Bunu yaparken T [n] ve U [n] için güvenilir fonksiyonlara sahip olunmalıdır. Bu enerji fonksiyonunun başarılı bir şekilde minimize edilmesi taban durumundaki yoğunluğu dolayısıyla da taban durumuna ait tüm diğer gözlenebilirlerin elde edilmesine yol açacaktır. Böylece yukarıdaki enerji ifadesi etkileşmeyen bir sistemin hayali bir yoğunluk fonksiyonu olarak yazılabilir.

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

T_s etkileşimsiz kinetik enerji ve V_s parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyeldir. Böylece bu etkileşimsiz sistemine ait Kohn-Sham denklemleri çözülebilir.

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

Bu ifade orijinal çok parçacıklı sistemin $n(r)$ yoğunluğunu veren, orbitalleri (ϕ_i) verir.

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

“s” tekil elektron eşitliklerini ifade eder. Tek-parçacık etkin potansiyelini daha ayrıntılı yazılırsa

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

Buradaki ikinci terim Hartree terimidir. Hartree terimi elektronlar arasındaki Coloumb itmesini açıklar. Son terim V_{xc} ise değişim-korelasyon potansiyelidir. Bu potansiyel;

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

şeklinde dir. Bu tam yoğunluk teorisinin ilk ve en önemli ilişkisidir. Hartree terimi ve V_{xc} , yoğunluğa $n(r)$, o da orbitallere ϕ_i ve V_s orbitallere de bağlı olduğundan Kohn-Sham denkleminin çözümü yinelenen bir yöntemle yapılmalıdır. Hesaplamaya genellikle bir ilk yoğunluk tahminiyle başlanır ve buna karşılık gelen potansiyel V_s hesaplanır. Daha sonra da Kohn-Sham denklemleri çözülerek orbitaller elde edilir. Elde edilen bu sonuçlardan yeni bir yoğunluk hesaplanarak süreç yeniden başlatılır.

DFT yönteminde sürekli gelişmeler olmasına rağmen, hala bu teori kullanılırken karşılaşılan bazı güçlükler vardır. Bunların başında; 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 durumlar gelmektedir (Levy, 1979).

4.2 Hesaplama Yöntemi

Oda sıcaklığında yapılan bu çalışmada hesaplamalar, Gaussian 09W programında yapılmıştır. Geometrik yapıların optimizasyonu DFT' nin B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Parr) yöntemiyle ve Lanl2dz (Los Alamos National Laboratory-2 double zeta) hibritleşme efektif çekirdek potansiyeli baz seti yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topaklarının hesaplamalarında literatürde bulunan Ga_n topakları ve bunun yanı sıra farklı geometrik yapılar da kullanılmıştır. Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topaklarıyla ilgili verilere ulaşmak için Ga_n topaklarına üç lityum atomu eklenmiş ya da yapıda bulunan galyum atomlarıyla yer değiştirmiştir. Yapıların

potansiyel yüzeyleri üzerinde doğru minimumları sağlaması için harmonik titreşim frekansı hesaplamaları ile standart bütünleşme sistemi ile simetri kısıtlamaları olmaksızın optimize edildi. Ayrıca, en kararlı yapıyı bulmak için farklı spin ve simetri durumları da dikkate alındı.

Metodun doğruluğu için, Ga_2 ve GaLi dimerleri hesaplanmıştır. GaLi ' nin ayrışma enerjisi 20,4 kcal/mol olup, bulduğumuz bu değer, literatürdeki ayrışma enerjisi (22,3 kcal/mol) ile uyum içindedir (Boldyrev ve Simons, 1996). Ga_2 atomunun ayrışma enerjisi 1,16 eV olup, bu değer literatürde verilen değerler (1,22 eV, 1,18 eV ve 1,10 eV) ile oldukça uyum içindedir (Yuan vd., 2003; Jones, 1993; Johnston, 1998).

Sonuç olarak, bu hesaplama yöntemi Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topaklarının özelliklerini açıklamak için güvenilir bir hesaplama yöntemi olduğu söylenebilir.

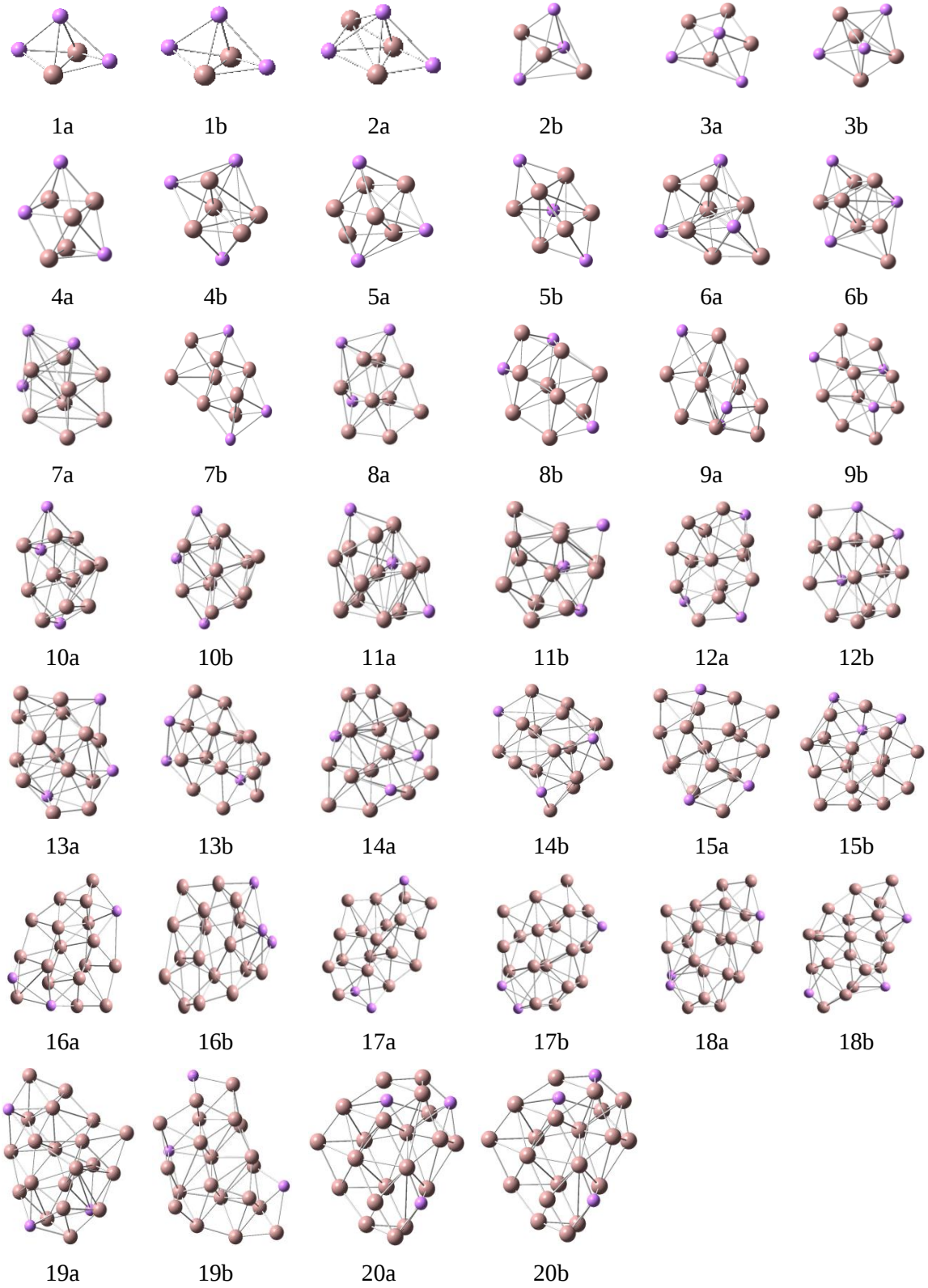
5. HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR

5.1 Geometrik Yapılar

Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının geometrik dizilimleri Şekil 5.1' de verilmiştir. Buna göre topakların kararlı yapıları ''a'' ve izomerleri de ''b'' şeklinde isimlendirilmiştir. Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topaklarının simetri, spin durumu, toplam enerjisi, ayrışma enerjisi ve HOMO-LUMO enerji farkları çizelge 5.1' de verilmiştir.

İlk olarak incelediğimiz Ga_2Li_3 topağının kararlı yapısı tabanı iki galyum atomu, tepesi lityum atomundan oluşmak üzere, tabanları bitişik iki ikizkenar üçgene bir lityum atomu eklenerek oluşmuş dörtgen prizma şeklindedir (Şekil 5.1.1a). Ga_2Li_3 izomerinde de benzer dizilimi sahiptir. Buradaki kararlı yapı ve izomeri arasındaki enerji farkı $6,78 \times 10^{-6}$ eV. Ga_3Li_3 topaklarının kararlı yapısı, tepesini bir lityum atomu oluşturacak şekilde, tabanı 3 galyum ve 1 lityum atomundan oluşmuş kare piramidin bir kenarına 1 lityum atomu eklenerek oluşmuştur (Şekil 5.1.2a). Ga_3Li_3 topağının izomeri ise temel olarak aynı olmakla beraber, kare tabandaki bir galyum ile tepedeki lityum atomunun yer değiştirmesi ile oluşmuştur. Kararlı Ga_3Li_3 ile izomeri arasındaki enerji farkı 0,123 eV. Ga_4Li_3 topaklarının kararlı yapısı tabanı galyum atomlarından, tepesi lityum atomundan oluşan bir kare piramidin iki yan kenarına birer üçgen oluşturacak şekilde lityum atomları eklenerek oluşmaktadır (Şekil 5.1.3a). İzomeri de aynı yapıda olup, kenardaki üçgenleri oluşturan bir lityum atomu ile tabandaki kare yapıdaki bir galyum atomunun yer değiştirmiştir. Bu izomerler arasındaki enerji farkı 0,232 eV.

Ga_5Li_3 topağının kararlı geometrik yapısı, bir köşesi lityum, diğer köşeleri galyum atomlarının oluşturduğu, ikizkenar üçgen prizma düşündüğümüzde, kare kenarlara birer tane lityum atomundan oluşmaktadır (Şekil 5.1.4a). Buradaki şekli ilginç kılan bir özelliği de tepeden bakıldığında ilk ve son köşeleri bitişik olmak üzere iki yarım altıgenin üst üste geldiği görülmektedir. İzomerine baktığımız zaman, birinci yapıdaki taban yapıdaki bir köşesi lityum atomu yerine galyum atomundan oluşmaktadır. İki yapı arasındaki enerji farkı 0,174 eV. Ga_6Li_3 topağının kararlı yapısı, 6 galyum atomundan oluşan tabanı kare olan bir üçgen prizmanın 3 kenarına lityum atomları eklenerek oluşmaktadır (Şekil 5.1.5a). İzomeri ise yapıda olup, lityum atomlarının köşelerinin yer değiştirdiğini görmekteyiz. Bu iki yapı arasında 0,312 eV enerji farkı görülmektedir. Ga_7Li_3 topağının kararlı yapısı tabanda 3 galyum ve 1 lityum atomu bulunan, diğer 4 köşesi galyum atomlarından oluşan tabanları bitişik iki üçgen prizmanın birer kenarlarına birer lityum atomundan oluşmaktadır (Şekil 5.1.6a).



Şekil 5.1. Ga_nLi_3 ($n = 2 - 20$) topaklarının en düşük enerji yapıları ve bazı izomerleri. Burada mor renkteki lityum, kahverengi galyum atomudur.

Çizelge 5.1. Ga_nLi_3 ($n = 2 - 20$) topakları için simetri, çok katlılık, taban durum enerjisini içeren toplam enerji (E_t), göreceli enerji (ΔE), ve HOMO-LUMO Gap değerleri.

Topaklar	İzomer	Simetri	Çok Katlılık	E_t (a.u)	ΔE (eV)	gapHL (eV)
Ga_2Li_3	1a	C_1	2	-26,69392766		1,524
		C_1	4	-26,65750461		
	1b	C_1	2	-26,69392741	$6,78 \times 10^{-6}$	
		C_1	6	-26,63330056		
Ga_3Li_3	2a	C_1	1	-28,75520859		1,579
		C_1	3	-28,74986998		
	2b	C_1	1	-28,75065678	0,124	
		C_1	3	-28,73881062		
Ga_4Li_3	3a	C_1	2	-30,83884036		1,308
		C_1	6	-30,78629958		
	3b	C_1	2	-30,83032243	0,232	
		C_1	4	-30,81920909		
Ga_5Li_3	4a	C_1	1	-32,92348443		1,650
		C_1	3	-32,89940892		
	4b	C_1	1	-32,91709878	0,174	
		C_1	3	-32,91425364		
Ga_6Li_3	5a	C_1	1	-35,01927875		1,541
		C_1	1	-34,98829982		
	5b	C_1	2	-35,00782383	0,312	
		C_1	4	-34,98689483		
Ga_7Li_3	6a	C_1	1	-37,09231009		1,706
		C_1	3	-37,07398692		
	6b	C_1	1	-37,09034728	0,054	
		C_1	3	-37,07388262		
Ga_8Li_3	7a	C_1	2	-39,16238554		1,237
		C_1	6	-39,11185145		
	7b	C_1	2	-39,15951835	0,078	
		C_1	4	-39,14005682		
Ga_9Li_3	8a	C_1	1	-41,24775360		1,875
		C_1	3	-41,22678756		
	8b	C_1	1	-41,24660126	0,031	
		C_1	7	-41,18929500		
$\text{Ga}_{10}\text{Li}_3$	9a	C_1	2	-43,31312240		1,118
		C_1	4	-43,29572168		
	9b	C_1	2	-43,31271543	0,011	
		C_1	4	-43,29715431		
$\text{Ga}_{11}\text{Li}_3$	10a	C_1	1	-45,40550992		1,540
		C_1	3	-45,36408447		
	10b	C_1	1	-45,40550882	$2,99 \times 10^{-5}$	
		C_1	5	-45,39633655		
$\text{Ga}_{12}\text{Li}_3$	11a	C_1	2	-47,50558012		1,289
		C_1	20	-47,00639254		
	11b	C_1	2	-47,48763750	0,488	
		C_1	20	-47,00472823		
$\text{Ga}_{13}\text{Li}_3$	12a	C_1	1	-49,56138550		1,686
		C_1	3	-49,54313369		
	12b	C_1	1	-49,55369664	0,209	
		C_1	3	-49,54023059		

$\text{Ga}_{14}\text{Li}_3$	13a	C_1	2	-51,63165863		1,012
		C_1	14	-51,43400193		
	13b	C_1	2	-51,62952751	0,058	
		C_1	4	-51,60511993		
$\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$	14a	C_1	1	-53,71992144		1,562
		C_1	11	-53,58150758		
	14b	C_1	1	-53,71196887	0,216	
		C_1	11	-53,58366704		
$\text{Ga}_{16}\text{Li}_3$	15a	C_1	2	-55,78271495		1,068
		C_1	6	-55,74344948		
	15b	C_1	2	-55,77774920	0,135	
		C_1	8	-55,70989244		
$\text{Ga}_{17}\text{Li}_3$	16a	C_1	1	-57,86097779		1,759
		C_1	5	-57,83717349		
	16b	C_1	1	-57,86024586	0,020	
		C_1	13	-57,67821269		
$\text{Ga}_{18}\text{Li}_3$	17a	C_1	2	-59,94429442		1,000
		C_1	14	-59,75786123		
	17b	C_1	2	-59,94397727	0,009	
		C_1	8	-59,87151642		
$\text{Ga}_{19}\text{Li}_3$	18a	C_1	1	-62,02264664		1,348
		C_1	9	-61,93536198		
	18b	C_1	1	-62,01950248	0,086	
		C_1	5	-61,98447021		
$\text{Ga}_{20}\text{Li}_3$	19a	C_1	2	-64,09975044		0,920
		C_1	4	-64,07390041		
	19b	C_1	2	-64,09083995	0,242	
		C_1	18	-63,82360700		

İzomerinde benzer yapıyı görmekle beraber, üçgen prizmanın kare tabanındaki lityum atomuyla galyum atomunun yer değiştirmesiyle oluşmuştur. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,054 eV. Ga_8Li_3 topağının karalı yapısına baktığımız zaman, karşılıklı iki galyum atomunun çevresinde 6 galyum atomunun yerleşmesiyle oluşmuş altıgen bir yapı görmekteyiz (Şekil 5.1.7a). Bu altıgen yapının bir kenarına paralelkenar piramit oluşturacak şekilde 3 lityum atomu yerleşmiştir. İzomer yapı da, merkezinde yine iki galyum atomu bulunan, altıgen bir yapının 3 komşu kenarının üzerine 3 lityum atomu eklenerek oluşmuş bir beşgen yapıdır. Burada kararlı ve izomer yapı arasındaki enerji farkı 0,078 eV olarak hesaplanmıştır. Ga_9Li_3 topağının kararlı yapısı, karşılıklı iki galyum atomunun çevresine 6 galyum atomu gelecek şekilde oluşmuş altıgen bir yapıdır. Bu yapıya 3 lityum ve 1 galyum atomu eklenerek 2 üçgen, 1 dörtgen piramit oluşmuştur. Genel olarak bakıldığında bir altıgen ve bir beşgenin birleşimi şeklinde bir yapı da görülmektedir (Şekil 5.1.8a). İzomerinde de benzerlikler görülmektedir. Buradaki fark, lityum atomlarının komşu olarak yerleştiği yapının değiştiği ve en uçtaki galyum atomu ile lityum atomunun yer değiştirdiği görülmektedir. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,031 eV.

$\text{Ga}_{10}\text{Li}_3$ topaklarının kararlı yapısı, karşılıklı iki galyum atomunun çevresine 5 galyum ve 1 lityum atomu gelecek şekilde oluşturulmuş altıgen yapının bir kenarının üzerine iki lityum

ve iki galyumu içinde bulundurduğu üçgen prizma eklenerek oluşmuştur (Şekil 5.1.9a). İzomeri ise aynı yapının yer değiştirmiş atomlarını görmekteyiz. Bu iki yapı arasındaki enerji farkı 0,011 eV. $Ga_{11}Li_3$ topağının kararlı yapısında, tek bir köşesi bitişik olacak şekilde karşılıklı duracak şekilde iki altıgen yapının üzerine bir lityum atomu konularak tepede bir kare piramit oluşmuştur (Şekil 5.1.10a). Burada alt altıgen yapıda iki lityum atomu bulunmaktadır. İzomerinde aynı yapıyı görmekle beraber, bir lityum atomunun yer değiştirmiştir. İzomerler arasındaki enerji farkı $2,99 \times 10^{-5}$ eV olarak hesaplanmış olup, $Ga_{11}Li_3b$ izomeri daha kararlı bir yapı sergilemiştir. $Ga_{12}Li_3$ topağının kararlı yapısında, tamamı galyum atomlarından oluşan, merkezinde birer galyum atomu bulunan karşılıklı iki beşgen yapı görülmektedir (Şekil 5.1.11a). Bu karşılıklı yapının farklı kenarlarına 3 lityum atomu eklenerek 3 kare piramitten meydana gelmiştir. İzomeri olan ikinci yapı da benzer şekildedir. Fark olarak lityum atomlarından birinin yer değiştirdiği görülmektedir. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,488 eV. $Ga_{13}Li_3$ topağının kararlı yapısında, galyum atomlarından oluşan merkezinde bir galyum atomu bulunan bir yedigen şekil karşısına, merkezinde bir galyum atomu bulunan köşelerinde iki lityum 4 galyum atomu bulunan bir altıgen bulunmaktadır (Şekil 5.1.12a). Bu birleşik yapı üzerine bir lityum atomu eklenerek oluşturulmuş üçgen piramit bulunmaktadır. İzomerinde de benzer bir yapı görülmektedir. Buradaki fark, lityum atomunun yer değiştirmiş olmasıdır. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,209 eV olarak hesaplanmıştır. $Ga_{14}Li_3$ topağının kararlı yapısı, merkezinde iki galyum atomu bulunan bir altıgen üzerine altıgenin bir kenarı dahil olmak üzere iki lityum atomu içeren bir küp ile altıgenin farklı kenarına eklenmiş bir lityum atomu ile oluşmuş kare piramitten oluşmaktadır (Şekil 5.1.13a). İzomeri de benzer şekilde, fakat iki lityum atomunun yer değiştirmesiyle oluşmuştur. İki yapı arasındaki enerji farkı 0,058 eV şeklindedir.

$Ga_{15}Li_3$ topağının kararlı yapısı, köşedeki lityum atomu ortak olmak üzere merkezinde birer galyum atomu bulunduran iki altıgen yapının üzerine iki galyum atomu eklenerek oluşmuş bitişik iki dörtgen piramit şeklindedir (Şekil 5.1.14a). Yapının izomeri, lityum atomlarının galyum atomlarıyla yer değiştirmesi dışında benzer özelliklerdedir. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,216 eV olarak hesaplanmıştır. $Ga_{16}Li_3$ topaklarının en kararlı yapısı üç köşesi ortak iki merkezli altıgen yapıya bir lityum atomu içeren kare prizma eklenerek oluşturulmuş temel şekil üzerine farklı iki kenarına iki lityum atomu eklenerek oluşturulmuş iki üçgen şeklindedir (Şekil 5.1.15a). Benzer bir yapı izomerinde de görülmektedir. Lityum atomlarının yerlerinin değiştirilerek oluşturulmuştur. Yapılar arasındaki enerji farkı 0,135 eV. $Ga_{17}Li_3$ topaklarının en kararlı yapısı galyum atomlarından oluşan karşılıklı iki altıgen üzerine iki lityum atomu ve iki galyum atomundan oluşan dörtgen piramit ile üç galyum ve bir lityum atomundan oluşan üçgen

piramitten oluşmaktadır (Şekil 5.1.16a). İzomeri olan en kararlı ikinci yapıya baktığımızda benzer bir yapı görmekteyiz. Aralarındaki fark lityum atomlarının yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,020 eV. $Ga_{18}Li_3$ topaklarının en kararlı yapısı merkezlerinde birer galyum atomu bulunan karşılıklı iki altıgen üzerine iki galyum ve bir lityum şeklin bir kenarına eklenerek oluşturulan kare prizma ile iki lityum ve bir galyumun şeklin bir köşesine eklenerek oluşturulan üçgen piramitten oluşmaktadır (Şekil 5.1.17a). Benzer yapı izomeri olan en kararlı ikinci yapıda da görülmektedir. Lityum atomlarının yapı içerisindeki yerleri değiştirilerek oluşturulmuştur. İzomerler arasındaki enerji farkı 0,009 eV olarak hesaplanmıştır.

$Ga_{19}Li_3$ topaklarının geometrik yapısına baktığımızda, en kararlı yapının merkezde birer galyum atomu olan, çevresinde beş galyum atomu ve birer lityum atomu bulunan karşılıklı iki altıgen yapı vardır. Bunun üzerine, bu iki altıgenin yan yana bulunan üç köşesindeki galyumlara eklenecek şekilde bir lityum ve beş galyum eklenerek üç adet kare prizma oluşmuştur (Şekil 5.1.18a). İzomer yapıda da bu durum söz konusudur fakat burada altıgenlerdeki lityumların biri yer değiştirmiştir. İzomerler arası enerji farkı 0,086 eV. Son olarak $Ga_{20}Li_3$ topaklarının en kararlı geometrik yapısına baktığımızda da diğer topaklarda üzerinde durduğumuz altıgen yapıdan bahsedebiliriz (Şekil 5.1.19a). Merkezinde galyum atomu bulunduran altıgen yapıların karşılıklı gelerek, kenarlardan diğer galyum ve lityum atomlarına bağlanarak, en uçta bir lityum atomu 4 galyum ve köşesinde bir lityum atomuyla beraber bir beşgen, diğer tarafında da iki galyum ve bir lityum eklenerek üçgen prizma oluşmuştur. Yine diğer yapılarda rastladığımız benzer yapı izomer topak için de geçerlidir. Burada lityum atomları yer değiştirerek yapıyı oluşturmuşlardır. En kararlı yapı ile izomerinin arasındaki enerji farkı 0,242 eV. Geometrik yapılarda lityum atomları yapı içerisinde ziyade kenarlara konumlanmıştır. Bu ise lityum atomlarının iyonik yarıçapından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında büyük topaklarda geometrik yapıların altıgen merkezli olduğu gözlenmektedir.

5.2 Kararlılık Ve Elektronik Özellikleri

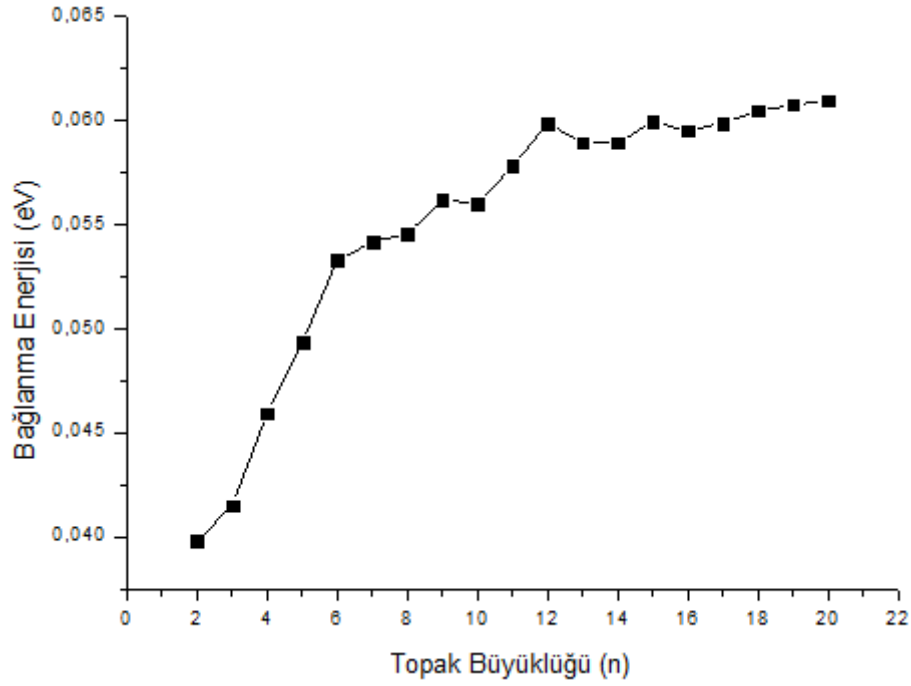
Ga_nLi_3 ($n=3-20$) topaklarının kararlılıkları bağlanma enerjisi (E_b), ikinci dereceden enerji farklılıkları (Δ_2E) ve ayrışma enerjisi (ΔE) kullanılarak açıklandı. Kararlılık hesaplamalarında yapıların taban durumu dikkate alındı ve hesapları için kullanılan ifadeler şunlardır.

$$E_b [Ga_nLi_3] = \{ nE(Ga) + 3E(Li) - E(Ga_nLi_3) \} / n+3 \quad (5.1)$$

$$\Delta E [Ga_nLi_3] = E[Ga_{n-1}Li_3] + E[Ga] - E[Ga_nLi_3] \quad (5.2)$$

$$\Delta_2 E[\text{Ga}_n\text{Li}_3] = E[\text{Ga}_{n+1}\text{Li}_3] + E[\text{Ga}_{n-1}\text{Li}_3] - 2E[\text{Ga}_n\text{Li}_3] \quad (5.3)$$

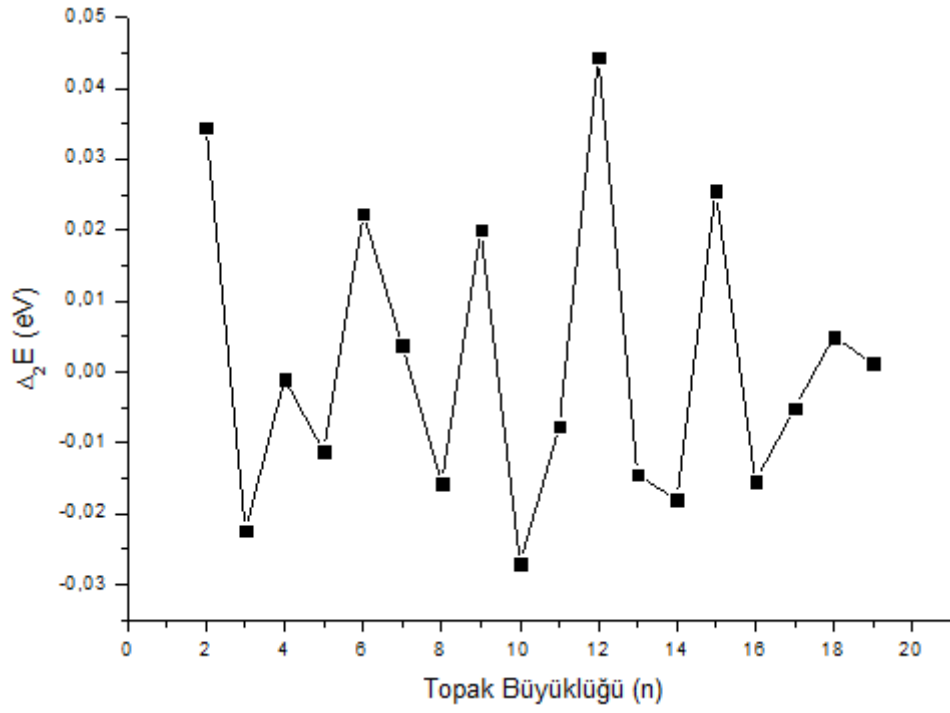
Burada Enerji (E) sıfır nokta enerjisinde içeren sistemin toplam enerji ifadesidir. Bu bilgilere dayanarak, Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının bağlanma enerjisi Şekil 5.2' de verilmiştir.



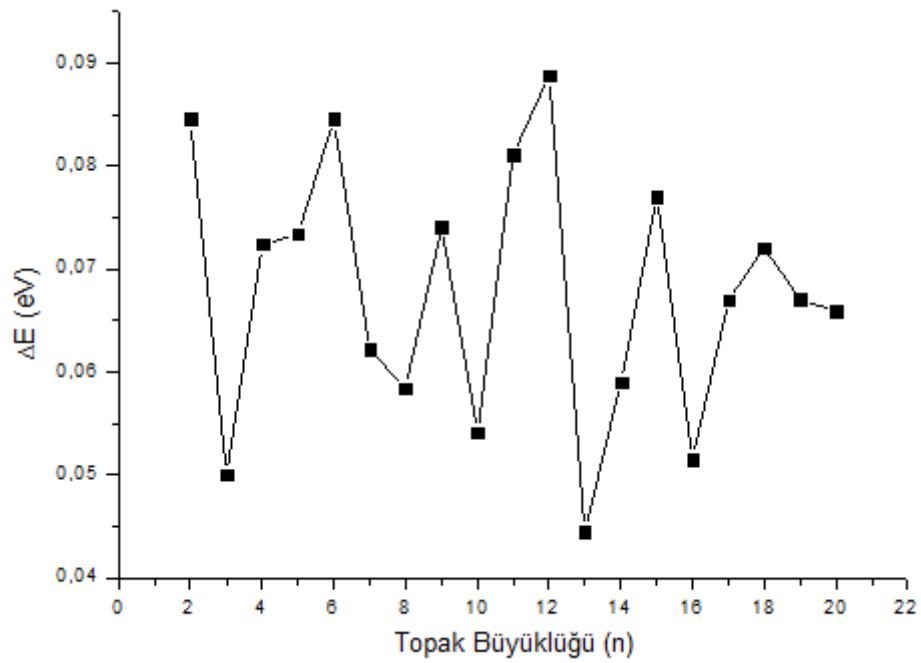
Şekil 5.2. Ga_nLi_3 ($n = 2-20$) topakları için bağlanma enerjileri

Topakların bağlanma enerjisi topak büyüklüğüne bağlı olarak artmaktadır. Bu ise topak sayısı arttıkça kararlılığın arttığını göstermektedir. Bağlanma enerjisindeki artış başlangıçta hızla bir yapıya sahipken daha sonra bu artış yavaşlamaktadır.

Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının ikinci dereceden enerji farkları ($\Delta_2 E$) Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere Ga_4Li_3 , Ga_6Li_3 , Ga_9Li_3 , $\text{Ga}_{12}\text{Li}_3$, $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ ve $\text{Ga}_{18}\text{Li}_3$ topaklarının ikinci derece enerji farkları diğerlerine göre daha yüksek değerlere sahiptir. Bu ise isimlendirilen topakların daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ga_nLi_3 ($n = 4, 6, 9, 12, 15, 18$) topaklarının diğer topaklardan daha kararlı olduğu ayrışma enerjisinde de gözlenmiştir. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının ayrışma enerjisi (ΔE) Şekil 5.4'te verilmiştir.

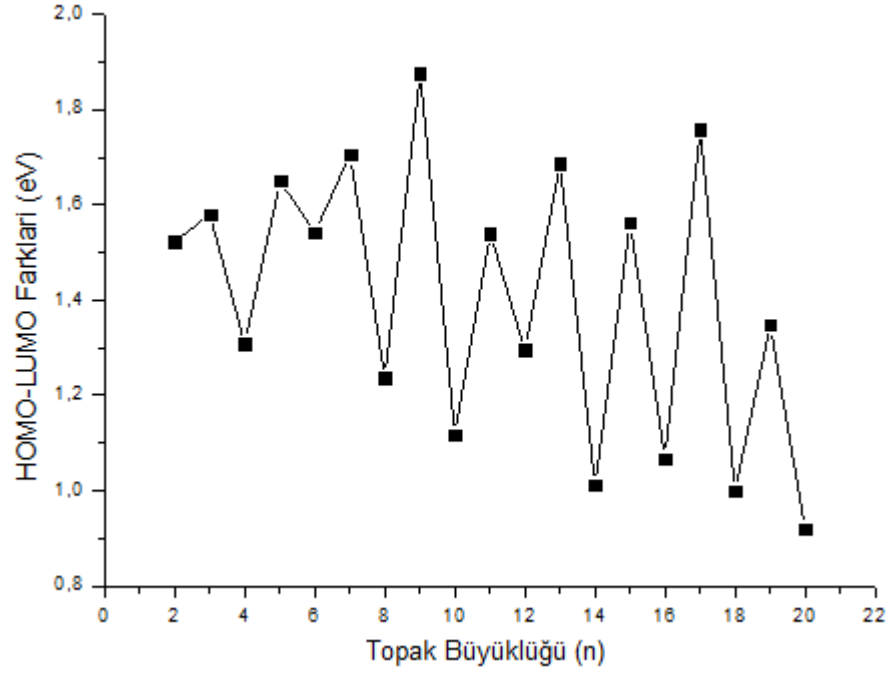


Şekil 5.3. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının ikinci-dereceden enerji farkı ($\Delta_2 E$)



Şekil 5.4. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının ayrışma enerjileri (ΔE).

Topakların elektronik özellikleri bağlamında Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının en kararlı durumları için HOMO-LUMO enerji farkları belirlendi ve bu enerji farkları Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının HOMO-LUMO enerji farkları.

Ga_nLi_3 ($n=2-20$) topaklarının GapHL enerji farkları, Ga_n ($n = 1,3,5, \dots, 17,19$) olan topakların Ga_n ($n = 2,4,6, \dots, 18,20$) topaklarına göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Buradan, galyumun tek sayıda olduğu topakların, çift sayıda olduğu topaklara göre daha kararlı olduğu görülmektedir. GapHL enerji farklarının gösterdiği tek-çift salınım topakların ikinci dereceden enerji farkı (Δ_2E) ve ayrışma enerjisi (ΔE) den elde edilen sonuç ile karşılaştırıldığında Ga_9Li_3 ve $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ topakları için sonuçların uyumlu, ancak diğer topaklar için uyumlu olmadığı görülmektedir. Bu ise çalışılan topaklardan Ga_9Li_3 ve $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ topaklarının daha kararlı olduğunu göstermektedir.

6. SONUÇ

Ga_nLi_3 ($n= 2-20$) atom topaklarının geometrik yapılarında lityum atomları yapıların kenarlarında bulunmayı tercih etmiştir. Bu durumun, lityumun iyonik yarıçapının galyum atomunun iyonik yarıçapından daha büyük olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Topakların bağlanma enerjisindeki artış kararlılığın topak büyüklüğüne bağlı olarak arttığını göstermektedir. Başlangıçta hızla olan bu artış sonrasında yavaşlayarak devam etmektedir. İkinci dereceden enerji farkı (Δ_2E) ve ayrışma enerjisi (ΔE) enerjilerinden Ga_4Li_3 , Ga_6Li_3 , Ga_9Li_3 , $\text{Ga}_{12}\text{Li}_3$, $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ ve $\text{Ga}_{18}\text{Li}_3$ topakları daha kararlı bir yapıya sahiptir. GapHL enerji farklarına göre ise tek sayılı topaklar daha kararlıdır. Kararlılık hesaplamalarının karşılaştırılması Ga_nLi_3 ($n= 2-20$) topaklarında Ga_9Li_3 ve $\text{Ga}_{15}\text{Li}_3$ topaklarının daha kararlı olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Bel Bruno, J. J., (2000), Heteroat, Chem, 11, 281

Bin, S., Li L., Cao, P.L., (2004), Theoretical study on structures of Ga₃N, GaN₃, Ga₃N₂ and Ga₂N₃, Chinese Physics, 13, 4.

Boldyrev, A. I., Simons, J., (1996), Predictions of ground states of LiGa and NaGa, Chem. Physics, s.262.

Drebov, N., Weigend, F., Ahlrichs, R., (2011), Structures and properties of neutral gallium clusters: a theoretical investigation., J Chem Phys 28;135

Gaston, N., Parker, A. J., (2011), Chem. Phys. Lett. 501, 375.

Jones, R.O., (1993), Simulated annealing study of neutral and charged clusters: Al_n and Ga_n, J. Chem. Phys. 99, 1194.

Kohn, W., Sham, L. J., (1965), Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., s.140.

Kumar, V., Esfarjani, K., Kawazoe, Y., (2002), Clusters and Nano-materials; Springer Series in Cluster Physics Springer-Verlag: Berlin.

Levy, M., (1979), 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, s.6062-6065.

Piecuch, P., Kuchorski, S., Berlett, R. J., (1999), J. Chem. Physics, s.110.

Song, B.,Cao,P.L. , (2005), Evolution of the geometrical and electronic structures of Ga_n (n=2–26) clusters: A density-functional theory study, J. Chem. Phys. 123, 144312

Sugano, S., (1991), Microclusters Physics, Springer-Verlag, Berlin, 1-30.

Şentürk, Ş., Ekincioglu. Y., (2012), Zeithschrift Für Naturfoschung A, A theoretical study of lithium- doped gallium clusters by density functional theory, 670, 289-295.

Vignale, G., Rasolt, M., (1987), Density-Functional Theory in Strong Magnetic Fields., Phys. Rev. Lett., s.2360-2363

Yi, J.Y., (2000), Atomic and electronic structures of small GaAs clusters, Chem. Phys. Lett. 325, 269.

Yuan, W. X., Wang, W. J., Song, Y. T., Chen, X. L., (2003), Scripta Materialia.

Yuan, W.X., Wang ,W.J., Song,Y.T., Chen, X.L., (2003), Thermodynamic descriptions of the Ga–Li system'', Science Direct, 1077,1054

Zhao, Y., Xu,W., Li, Q., (2004), Gallium Clusters Ga_n (n = 1–6): Structures, Thermochemistry, and Electron Affinities, J. Phys. Chem, s.7448–7459.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tuğrul YILMAZ

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri : İzmir

Doğum Tarihi : 17.08.1987

Öğrenim Durum :

Derece	Bölüm/Program	Eğitim Kurumu	Bitirme Yılı
Ortaöğretim	YDA - L / Sayısal	Keçiören Lisesi	2005
Lisans	Fizik / 1. Öğretim	Dumlupınar Üniversitesi	2011

Yapılan Stajlar :

Staj Yeri	Staj Yapılan Birim	Staj Yapılan Bölüm	Staj Yılı
Türk Standartları Enstitüsü	Kalibrasyon Merkez Başkanlığı	Elektrik Laboratuvarı	2008
		Basınç Laboratuvarı	2008
		Sıcaklık Laboratuvarı	2008
		Katıhal Laboratuvarı	2008
		Biyomedikal Laboratuvarı	2008