

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

**FURAN MOLEKÜLÜ ve Ti ATOMUNUN/Ti_n (n=2-5)
TOPAKLARININ OLUŞTURDUĞU YAPININ
YOĞUNLUK FONKSİYON TEOREMİ ile
İNCELENMESİ**

Ali Salih BAKIR

**Danışman
Jüri Üyesi
Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU
Prof. Dr. Aytunç ATEŞ
Yrd. Doç. Dr. Muhammet Serdar ÇAVUŞ**

**YÜKSEK LİSANS
FİZİK ANA BİLİM DALI**

KASTAMONU – 2016

TEZ ONAYI

Ali Salih BAKIR tarafından hazırlanan " Furan Molekülü ve Ti atomunun/Ti_n (n=2-5) Topaklarının Oluşturduğu Yapının Yoğunluk Fonksiyon Teoremi ile İncelenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Yrd. Doc.Dr. Can Doğan VURDU
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Başkanı

Prof.Dr. Aytunç ATEŞ
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yrd.Doc.Dr.M.Serdar ÇAVUŞ
Kastamonu Üniversitesi



11/02/2016

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Ömer KÜÇÜK



TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.



Ali Salih BAKIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FURAN MOLEKÜLÜ ve Ti ATOMUNUN/Ti_n (n=2-5) TOPAKLARININ OLUŞTURDUĞU YAPININ YOĞUNLUK FONKSİYON TEOREMİ ile İNCELENMESİ

Ali Salih BAKIR
Kastamonu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Ana Bilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU

Özet: Bu tez çalışmasında, aromatik Furan molekülü (C₄H₄O) ile titanyum “Ti” atomu ve titanyum topaklarının “Ti_n (n=2-5)” etkileşimi sonucu oluşan birbirinden farklı moleküler sistemlerin üç farklı spin durumunda, elektronik ve moleküler yapısı yoğunluk fonksiyon teoremine dayanılarak teorik olarak araştırıldı. Araştırma için yapılan hesaplamalarda, YFT/B3LYP fonksiyoneli ve lanl2dz baz seti kullanıldı. Bu amaçla, bilgisayar ortamında yapılan hesaplamalar için Gaussian 09 programı kullanıldı. Elde edilen yapılar için, üç boyutlu geometriler, enerji değerleri, dipol momentleri, bağ uzunlukları, bağ açıları, IR titreşim frekansları, Mulliken atomik yoğunlukları, HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjileri ayrıntılı olarak hesaplandı ve gösterildi. Ayrıca, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitalleri enerji değerleri ile birlikte gösterildi. Sonuç olarak, Furan molekülü Ti atomu ile etkileşmesi sonucunda Ti atomundan ve komşu karbon atomlarından dolayı oksijen atomunun Mulliken yük yoğunluğu değerinin azaldığı tespit edildi. Bunun yanında, Furan-Ti₄ ve Furan-Ti₅ yapılarında LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitalleri topak üzerinde olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Furan, Ti Topakları, YFT, LUMO, HOMO

2016, 61 sayfa
Bilim Kodu: 202

ABSTRACT

MSc. Thesis

INVESTIGATION of THE STRUCTURE FORMED BY THE FURAN MOLECULE AND Ti ATOMS/Ti_n (n=2-5) CLUSTERS BY USING THE DENSITY FUNCTIONAL THEOREM

Ali Salih BAKIR
Kastamonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Can Doğan VURDU

Abstract: In this thesis, formed the result of interaction of the titanium “Ti” atom and titanium clusters “Ti_n (n=2-5)” with the aromatic furan molecule (C₄H₄O), molecular systems with different three spin from each other, were theoretically investigated the electronic and molecular structure of them based on the DFT theorem. In the calculations for Research DFT/B3LYP functional and lanl2dz base set was used. For this purpose, the DFT program was used for calculations done on computers. For the obtained molecular structures, three dimensions geometries, energy values, dipole moments, bond lengths, bond angle, IR vibration frequencies, Mulliken atomic charge densities, HOMO (high occupied molecular orbital) and LUMO (low unoccupied molecular orbital) was calculated and shown in detail. In addition, pictures of LUMO, HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 molecular orbitals were shown with their energy values. Consequently, result of interacting the molecule Furan with titanium atom, it was determined that decline of Mulliken density value of oxygen atoms was occurred by virtue of Ti atom and the adjacent C atom. Besides, for Furan-Ti₄ and Furan-Ti₅, LUMO, HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 molecular orbitals was found over the titanium clusters.

Key Words: Furan, Ti Clusters, DFT, LUMO, HOMO

2016, 61 pages

Science Code: 202

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen hem bilimsel hem de insani vasıflarından dolayı, beni yönlendiren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Can Doğan VURDU'ya ve bilimsel yönden yardımını ve desteğini esirgemeyen kardeşim Yrd. Doç. Dr. Temel Kan BAKIR'a ve Fizik Bölümü hocalarıma teşekkür ediyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Ayrıca çalışmalarım süresince bana sevgilerini ve desteklerini esirgemeyen eşime, kızlarıma, annelerime ve babalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ali Salih BAKIR
Kastamonu, Ocak, 2016



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM.....	4
2.1 Furan ve Özellikleri.....	4
2.2. Topak Yapılar ve Özellikleri.....	7
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi.....	10
2.4. Kohn-Sham denklemleri.....	12
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	16
3.1. Kullanılan Baz Seti.....	16
3.2. Hesaplanan Nicelikler	16
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	51

KISALTMALAR DİZİNİ

YFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
LYP	:	Lee Yang Parr
S	:	Spin Çarpanı
eV	:	Elektron Volt
E _{top}	:	Toplam Enerji
ZPE	:	Sıfır Nokta Enerjisi (Zero Point Energy)
E _b /atom	:	Atom Başına Ortalama Bağlanma Enerjisi
HOMO	:	En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
LUMO	:	En Düşük Boş Moleküler Orbital



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Furan molekülünün gösterimi	5
Şekil 2.2. Aromatikliğin azalma sırası	6
Şekil 2.3. Furanın genel elektron dağılım mekanizması	7
Şekil 2.4. Topak tiplerine örnekler sol üsten başlayarak fullerenler, metal topaklar, iyonik topaklar ve moleküler topaklar	8
Şekil 4.1. Furan Molekülüne ait 1 spin çarpanı için IR grafiği.....	22
Şekil 4.2. Furan Molekülüne ait spin çarpanı 1 için LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri.....	22
Şekil 4.3. Furan ile Ti metal atomu ve Ti_n ($n=2-5$) topağıyla etkileşme konfigürasyonları.....	24



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Furan molekülü için bazı fiziksel özellikler	5
Tablo 2.2. Ti ’ ye ait Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	9
Tablo 4.1. Furan Molekülüne ait hesaplanmış enerji, dipol moment, bağ uzunlukları ve bağ açıları	19
Tablo 4.2. Furan Molekülüne ait hesaplanmış Mülliken atomik yük yoğunlukları	20
Tablo 4.3. En kararlı Furan Molekülüne ait hesaplanmış IR frekans ve şiddet değerleri.....	21
Tablo 4.4. Furan- Ti_n ($n=1-5$) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait farklı spin çarpanları için hesaplanan sistemin enerji değerleri.	25
Tablo 4.5. Furan- Ti_n ($n=1-5$) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait farklı spin çarpanları için hesaplanan sistemin dipol moment değerleri.	25
Tablo 4.6. Furan- Ti_n ($n=1-5$) etkileşme konfigürasyonlarına ait en kararlı durum için, spin çarpanı, hesaplanan sistemin enerji değerleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri, ΔE değerleri, bağlanma enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri.....	26
Tablo 4.7. Furan- Ti_n ($n=1-5$) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları	28
Tablo 4.8. Furan- Ti_n ($n=1-5$) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan Mulliken yük yoğunlukları.	30
Tablo 4.9. Furan- Ti_n ($n=2-5$) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait optimize edilmiş halleri ve IR-frekans grafikleri.	32
Tablo 4.10. Furan- Ti_n ($n=1-5$) Etkileşme Konfigürasyonlarına en kararlı hallerine ait optimize edilmiş halleri, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri.....	38

1. GİRİŞ

Atomlar, moleküller ve katılar gibi çok parçacıklı sistemlerin kesin ve tam olarak tanımlanabilmesi açısından, geçmişte olduğu gibi günümüzde de insan hayatını kolaylaştırabilmek için bilimin ve teknolojinin en önemli araştırma alanlarından birisi olmuştur. Maddeleri oluşturan atomlar, basitçe, pozitif yüklü proton ve yüksüz nötronlardan oluşan çekirdek ve bu çekirdeğin etrafında hareket eden negatif yüklü elektron veya elektronlardan oluşan bir sistem olup, her birinin kendisine has özellikleri bulunmaktadır. Uzayda yaklaşık olarak 10^{-8} ile 10^{-10} m mertebesinde yer kaplayan atomlar, elektronların yerleştiği yörüngelerin enerji seviyeleri ile karakterize edilirler. Elektronlar çekirdek tarafından çekilirler ve yörünge denilen özel kabuklarda yüksek hızlarla hareket ederler.

Atomlar ve moleküller birbirleri ile bağ kurarlarken birbirlerinin elektronlarından yararlanırlar. Bununla birlikte, elektronların sayısı arttıkça, birbirleriyle olan ilişkileri karmaşılaşmaktadır. Bu karmaşıklığı açıklayabilmek, kuantum mekaniksel hesaplama yöntemi kullanılarak, atom ve moleküllerin en kararlı enerji hesaplamalarının yapılması, titreşim frekanslarının belirlenmesi ve atom yükleri gibi niceliklerinin hesaplanması ile mümkün hale gelmektedir. Bu nedenle, moleküler sistemlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini tam olarak tanımlayabilmek için, elektronik ve moleküler yapılarının belirlenmesi gerekmektedir.

Moleküller, topaklar ve katıların fiziksel ve elektronik yapıları ile ilgili yapılan bilgisayar hesaplamalı çalışmalarda, yoğunluk fonksiyon teorisine (YFT) dayalı yöntemler kullanılmıştır [1]. Yoğunluk fonksiyonu yöntemi kullanılarak yapılan araştırmalarda elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu olduğu gözlenmiş ve bu sayede daha karmaşık sistemlere ait çalışmaların bilgisayar ortamında yapılmasının yolu açılmıştır. Aynı zamanda, YFT' ye dayalı bilgisayar hesaplamaları, moleküllerin topaklara bağlanması ile oluşan sistemlerin çalışılmasına da olanak vermiştir [2]. Bu sistemlere örnek olarak karma topak yapılar, biyomoleküller, çok büyük birim hücreli katılar veya amorf katılar verilebilir [3].

Örnek olarak, yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak, $\text{MO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{H}_2\text{O}$ reaksiyonuna uygun olarak geçiş metali dioksitler MO_2 vasıtası ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) ile dihidrojen aktivasyonunun moleküler mekanizması teorik olarak çalışılmıştır [29]. En düşük tekli ve üçlü potansiyel enerji yüzeylerindeki $(\text{MO}_2)_n$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$, $n = 1-3$) topakları ilaveli H_2O dan üretilen H_2 ve O_2 hidroliz ürünlerinin üretimi, Çift topak teorisi ve yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak çalışılmıştır [4].

Bir diğer çalışmada, yoğunluk fonksiyonu teorisi hesaplamaları 3-7 guruplarının geçiş metal oksit topaklarının MO_2 , M_2O_3^+ , M_2O_4^- , ve M_3O_5 ($\text{M} = \text{Sc, Y, La}$); MO_2^+ , MO_3^- , M_2O_4^+ , M_2O_5^- ve M_3O_7^- ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) bağlanma ve yapısal özellikleri YFT hesaplamaları ile incelenmiştir [5].

Metal-karbid endofullerenlerin $\text{M}_2\text{C}_2 @ \text{C-78}$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) yapılarını ve elektronik özelliklerini keşfetmek için sistematik bir YFT incelemesi yapılmıştır [6].

Ariloksid ve salisilaldehid türevlerinin $[\text{XW}_5\text{O}_{18}]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Zr}$ veya Ti) doğrusal olmayan optik özelliklerinin kökenini, ilk hiperpolarizebilitelerini ve bağlanma karakteristiklerini yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak incelenmiştir [7].

Furan ve topak etkileşimi birçok fiziksel ve kimyasal özelliğe sahip olup, oldukça fazla dikkat çekmiştir. Cao ve arkadaşları Si (111) yüzeyinde furan moleküllerinin dimerizasyonu üzerine çalışmışlardır [8]. Trahanovsky flaş vakum piroliz tekniğini kullanarak furan-tabanlı o-quinodimetanların dimerizasyonu için farklı mekanizmalar önermiştir [9].

Organik işlevsellik veya silisyumun modifikasyonu büyük teknolojik öneme sahiptir. Bu alanda öncelikli araştırmalar altı üyeli aromatikler, benzen ve onun türevleri tolüen, ksilen, stiren gibi bazı doymamış hidrokarbonların bağlanmasını kapsar. Furan, tiyofen ve pirolü içeren beş üyeli heterosiklik aromatikler değerli fonksiyonel organik moleküllerin bir başka farklı ilginç türleridir [10]. Bunlara benzer olarak doğada basit bir molekül olan 5-metoksibenzofuran'dan, son derece karmaşık bir molekül olan morfine kadar çeşitli yapılarda meydana gelebilirler [11].

Furan (C_4H_4O), hem deneysel ve hem de teorik spektroskopik çalışmalar için verimli bir zemin sağlayan düzlemsel beş üyeli heterosiklik bileşikler ailesini oluşturur [12]. Elektronik spektrumları, Pickett [13] ve Price ve Walsh'ın [14] ilk ölçümlerinden bu yana birçok kez araştırılmıştır [15]. Furan, oda sıcaklığına yakın bir kaynama noktasına sahip, renksiz, yanıcı ve çok uçucu bir sıvıdır. Alkol, ether, ve aseton gibi yaygın organik çözücülerde kolay, ancak suda az çözünür [16]. Toksik ve kanserojen özellikte olabilir. Diğer özel kimyasalların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılır [17].

Furan ve benzeri aromatik bileşiklerin geçiş metali topakları ile oluşturdukları sistemlerle ilgili çalışmalar, daha ileri çalışmalara öncülük edeceğinden dolayı büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, furan ve teknolojik kullanımı yaygın olan titanyum “Ti” atomu ele alındı. Bu amaca yönelik olarak, furan molekülünün 4. periyot geçiş metali Ti topak yapılarla oluşturduğu sisteme ait elektronik ve moleküler yapı özellikleri yoğunluk fonksiyoneli yöntemi kullanılarak teorik olarak incelenmiştir.

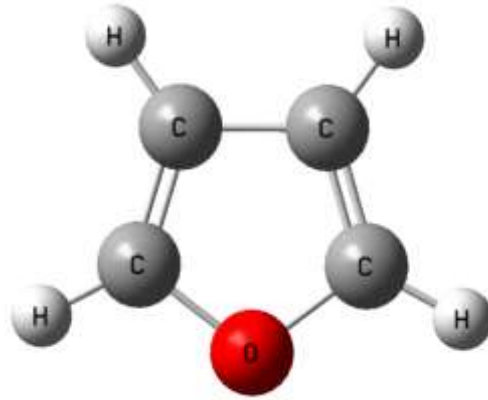
2. TEORİK KISIM

Topakların yapısı ve çeşitliliği dikkate alındığında, bu konu ile ilgili yapılan araştırma sonuçlarının teknolojik oluşumlar için büyük önem arz ettiği görülmektedir. Doğada var olan veya suni olarak üretilen malzemelerden, toplum yararına daha iyi yararlanabilmek için, kullanılacak veya tasarlanacak malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin detaylı olarak belirlenmesi gerekir. Bu özelliklerin ayrıntılı olarak çalışılması için maddenin elektronik yapısını belirlemek şarttır. Son yıllarda kullanılmaya başlanan ve sürekli olarak da geliştirilen bilgisayar destekli ve kuantum mekaniksel temel ilkelere dayanan yöntemlerin gelişmesiyle, oldukça karmaşık yapılar için yapılan elektronik yapı hesapları, gerçeğe daha uygun sonuçlar vermektedir. Bu amaçla, bu hesaplama yöntemleri üzerine yeni yaklaşımlar eklenerek yeni teoriler geliştirilmiş ve geliştirilen bu teoriler bilgisayar yazılımı olarak hazırlanarak araştırmaların bilgisayar ortamında yapılması sağlanmıştır. Günümüzde, bu türden araştırmaların yüksek hesaplama yeteneğine sahip bilgisayar sistemlerinde yapılabilmesi için, yoğunluk fonksiyoneli teorisi temel alınarak, farklı yazılımlar geliştirilmiştir.

2.1. Furan ve Özellikleri

Furan molekülü dört karbon atomu ve bir oksijen atomu olmak üzere 5 üyeli heterosiklik yapıda olup, oksijen bağlı doymamış halka yapısında aromatik bir bileşiktir. Bileşik $4n+2$ elektron sistemi kuralına uyduğu için aromatiktir. Renksiz, uçucu, yanıcı bir sıvı olup zehirli ve kanserojen bir özelliğe sahiptir. Kimyasal açıdan endüstriyel öneme sahip bütün sınıflandırmalarda bulunan temel halka yapısındadır. Furan çekirdeği biyolojik aktif materyallerin çoğunda bulunur [18].

Heterosiklik aromatiklerde (heteroaromatlar), aromatik halkanın bir veya daha fazla atomu karbondan başka elementtir. Bu durum halkanın aromatikliğini azaltabilir ve dolayısıyla (furan molekülünde olduğu gibi) reaktivitesini artırır [18].



Şekil 2.1. Furan molekülünün gösterimi

Şekil 2.1. de gösterilen furan molekülünün, doğal ürün sentezi ve malzeme bilimi gibi alanlara yönelik birçok farklı alanlarda uygulaması vardır. Birçok kimyasal maddenin yapı taşı olarak ve önemli sentezler için başlangıç maddesi olarak kullanılır. Bu nedenle, furan ve küçük molekül kompleksleri, özellikle furan-hidrojen halid dimerleri, birçok deneysel ve kuramsal çalışmalarda kullanılmıştır [19].

Bununla birlikte heterosiklik polimerler arasında yer alan furan polimerleri özelliklerinin yanı sıra diğer heterosiklik iletken polimerlerden polifuranlar, sentezlerine bağlı olarak önemli bir yere sahiptir [20].

Furana ait bazı fiziksel özellikler Tablo 2.1. de listelenmiştir [21].

Tablo 2.1. *Furan molekülü için bazı fiziksel özellikler*

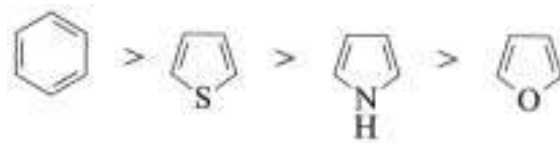
Furan [Cas No. 110-00-9]	
Fiziksel Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı	68,07 g/mol
Erime Noktası	-85,6 °C
Kaynama noktası	31,36 °C
Yoğunluğu	0,9378 g/cm ³ (20°C)
Alevlenme Sıcaklığı	-35,5 °C
Havada patlama limiti	2,3-14,3 (vol%)
Suda Çözünürlüğü	1 (wt%, 25°C)
Refraktif İndeks	1,4214 (20 °C)
Viskozite	0,38

Bazı halka yapısındaki moleküller, beklenenin üstünde kararlıdır. Bunun nedeni molekülün aromatik olmasıdır. Aromatiklik, molekül halkalarda ardışık olarak gelen tek ve çift bağlarla bağlı atomlar etrafında elektronların halka boyunca serbestçe dönebilmesinden gelmektedir. Aromatik moleküller aromatik olmayan moleküllere kıyasla daha iyi kimyasal kararlılık gösterirler [22].

Furan molekülündeki oksijen atomunda sp^2 hibridizasyonu vardır. Bir yalın çift π sistemine dâhildir, öbürü ise diğer konumlardaki C-H bağına benzer şekilde halkanın düzlemi içindedir. Furan molekülünün halka yapısında altı π elektronu vardır ve molekülde dolaşan π elektronları halka akımları meydana getirir. Bu meydana gelen akım da dışardan uygulanan bir manyetik alana karşı koyar.

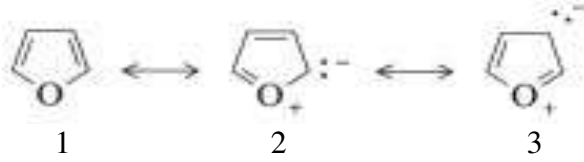
Furan molekülü, aromatikliğinden dolayı düzlemsel yapıya sahiptir ve ayrık çift bağlardan yoksundur. Oksijen atomunun eşleşmemiş elektron çiftleri düz halka sisteminin düzleminde uzanır. sp^2 hibritleşmesi, oksijenin eşleşmemiş elektron çiftlerinden bir tanesine, p orbitallerinde bir elektron bulundurmak için izin vermektedir ve böylece bu elektronun π sistemi ile etkileşmesini sağlar. Aromatikliğinden dolayı, furanın davranışı tetrahidrofuran gibi daha fazla tipik heterosiklik etherlerinkinden oldukça farklıdır. Oksijen heteroatomunun elektron verme özelliğinden dolayı elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında benzen göre önemli ölçüde daha reaktiftir. Rezonans katkılarının incelenmesi, elektrofilik süstitüsyon derecesinin artmasına neden olan halkanın elektron yoğunluğunun arttığını gösterir [23].

Furan için gözlenen kararlılık enerjisi 96 kJ/mol iken benzen için 155 kJ/mol dür. Böylece furan türevleri benzen analoglarına ve diğer heterosikliklere göre daha az aromatiktir. Aromatiklik Şekil 2.2. deki sıraya göre azalır [24].



Şekil 2.2. Aromatikliğin azalma sırası

Bunun bir sonucu olarak, furan bileşikleri bir dizi katılma reaksiyonu verir. Furanın genel elektron dağılımı Şekil 2.3. teki mekanizmayı izler:



Şekil 2.3. Furanın genel elektron dağılım mekanizması

Bu rezonans yapıların bütün elektron dağılımına katkısı $1 > 2 > 3$ sırasında azalır (Şekil 2.3.). 1 düzenin önemi, furanın bir nükleofilik dien veya bir nükleofilik vinil eter gibi davranma eğilimi göstermesinden kaynaklanır [24].

2.2. Topak Yapılar ve Özellikleri

İki-üç atomdan oluşan moleküler boyutla yoğun madde formları arasında yer alan topaklar üzerinde çok sayıda yapılan çalışmalarla, yeni bilgilerin üretilmesine ve teknolojinin gelişmesine önemli katkılar sağlanmıştır ve sağlanmaya devam etmektedir. Topak yapılar, moleküllerden farklı olup aynı ya da farklı cins atomların veya moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşur. Topaklar, izole olmuş atom veya molekül sistemleri ile yoğun madde arasında değişik özellikler göstermektedir. Topaklar atom sayılarına göre en küçük (3 atomdan 13 atoma kadar), küçük (13 atomdan 100 atoma kadar) ve büyük (100 ile 1000 arası) topaklar olarak sınıflandırılırlar. Küçük parçacıklar veya nanokristaller en az 1000 atomdan oluşurlar [25].

Topaklar periyodik tablodaki elementlerin birçoğu ile hatta nadir olarak gazlarla dahi oluşturulabilir. Su topakları gibi bazı topaklar atmosferde bulunabilir. Karbon nano topaklar (futbol topu şeklindeki C_{60}) iyi bilinenlerindendir. Topaklar, içinde bulundukları farklı bağ yapılarındaki atomlara göre sınıflandırılabilirler. Şekil 2.4. te bazı farklı tiplerdeki topak yapılara örnek verilmiştir [25].



Şekil 2.4. Topak tiplerine örnekler sol üsten başlayarak fullerenler, metal topaklar, iyonik topaklar ve moleküler topaklar.

Topak yapıları oluşturan atomların özelliklerini detaylı olarak hesaplayarak, topakların elektronik konfigürasyonlarını, atom tutabilme ve bağlanma kapasitesi gibi özelliklerini elde etmek mümkündür. Bu hesaplamalar yapılırken elektronların spin değerleri (s) dikkate alınarak topak yapıların en kararlı durumları belirlenir ve bu sayede fiziksel özellikleri hakkında daha detaylı bilgi sahibi olunabilir. Bunun yanında, topakların anyonik ve katyonik durumları da incelenerek topakların elektron tutma ve verme eğilimi, dolayısıyla da, elektronegatifliği de incelenmiş olur [26].

Topaklar izole atom/moleküllerden veya yığın kütlelerden farklı özelliklere sahip olmaları nedeni ile farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Topaklar günlük yaşamımızın bir parçası olarak her gün karşımıza çıkabilmektedirler. Örneğin AgBr topakları fotoğrafçılıkta kullanılır. Topakların geometrileri ve yapıları gibi birçok topak özelliklerinin doğrudan deneysel yollarla ölçülememesinden dolayı teorik çalışmalar ve hesaplamalar topak çalışmalarında önemli bir rol oynar. Bu konuda, birçok elektronu kuantum mekaniksel olarak işleyerek tasarım eden yoğunluk fonksiyonel teorisi, son derece kullanışlı bulunmuştur. Bu önemli teori ile tanışma 1998 yılında Nobel ödülü alan W. Kohn ile olmuştur. Taban durumdaki (en düşük enerjili haldeki) elektronların özellikleri, enerjileri ve uyarılmış hallerdeki enerjileri YFT yöntemi ile hesaplanır ve kullanılır. Bu teori çerçevesinde, bir topağın en düşük enerjili haline denk gelen taban durum yapısını ve geometrisini bulmak ve optimize etmek için Car-Parrinello olarak bilinen yeni bir metot geliştirilmiştir [27].

Periyodik tablo boyunca metaller büyük bir çoğunlukta topak yapıları oluşturmak için kullanılır. Bunlar: basit s- blok metalleri(alkali ve toprak alkali metalleri), öncelikle valans s orbitalleri içeren delokalize ve yönelimsiz metal bağı olanlar; sp- metalleri (Al gibi),bağlarda s ve p orbitallerinin ikisini birden içeren ve bir derece kovalent karaktere sahip olanlar ve geçiş metalleri, kovalentlik derecesi daha büyük ve ayrıca daha büyük bağ yönelimlerine sahip valans d orbitallerini içerenler. Metal topaklar, bir tek metal elementle veya birden fazla metal elementlerle, metaller arası bir alt sınıfa ya da nano-alaşım topakların oluşmasına sebep olabilir [25].

Çalışmada sunulan topak yapılarda kullanılan geçiş metal elementleri ve bazı fiziksel kimyasal özellikleri Tablo 2.2. de gösterilmiştir [28].

Tablo 2.2. *Ti' ye ait Fiziksel ve Kimyasal Özellikler*

Fiziksel Özellikler		Kimyasal Özellikler	
Yoğunluğu	4,507 g/ml	Elektronik konfigürasyonu	[Ar].3d ² .4s ²
Erime noktası	1668 °C	Kabuk yapısı	2.8.10.2
Kaynama noktası	3287 °C	Elektronegatiflik	1,54 (Pauling birimine göre)
Molar hacmi	10,64 ml/mol	Elektron ilgisi	7,6 kJmol ⁻¹
Mineral Setliği	6,00	Atomik Yarıçapı	140 pm
Isı iletkenliği(300K)	0,219W cm ⁻¹ K ⁻¹	Oksidasyon sayısı	6
Özgül ısı	0,520 J g ⁻¹ K ⁻¹		
Buharlaşma Entalpisi	425 kJ mol ⁻¹		
Atomlaşma Entalpisi	471 kJ mol ⁻¹		

Geçiş metal topaklarının manyetik özellikleri, atomların lokal çevrelerine çok duyarlı olmaları nedeni ile ilginçtir ve bu sayede manyetik aletler onlardan türetildiğinden beri kayıt ve depolama cihazlarında geniş bir potansiyel uygulama alanı vardır [23].

Geçiş metal topakları özellikle büyük bir yüzey-hacim oranı ve kuantum tünel etkiler gösterebilen, gelecekte bazı benzersiz fiziksel aparatların yapımında gerekli olacak nanometre boyutlarında şekillenmeleri dolayısıyla incelenirler. Geçiş metal topakları ile ilgili araştırmalar atomik özelliklerden yığın metal özelliklerinin değişim mekanizması anlamak için yardımcı olacaktır. Titanyum topaklar uzay mekikleri, uçak, otomobil, tıp ve bilgisayarlarda potansiyel uygulamaları nedeni ile birçok

araştırmacı tarafından geometrileri, bağlanma enerjileri, sınır orbital boşlukları, elektron yoğunluk halleri gibi özellikleri, deneysel ve teorik olarak çalışılmıştır [30].

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Hohenberg ve Kohn (1964) tarafından temelleri atılan yoğunluk fonksiyoneli teorisi temel durumdaki herhangi bir elektronik sistemde her bir elektron için ayrı ayrı dalga fonksiyonu kullanmak yerine başlangıç noktası olarak sistemin toplam elektron yoğunluğu kullanır. Bu çalışmada da YFT metodu kullanılmıştır.

1920’lerde Thomas ve Fermi’nin [31-34] çalışmalarını temel alan Hohenberg ve Kohn teoremleri [35] ve onun devamı olan Kohn–Sham teoremleri [36] Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi’nin temelidir. Bu teorem, çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yük yoğunluğu $n(r)$ ’yi temel değişken kabul eder.

YFT, 1920’deki kuantum mekanik araştırmalarından türeyen, özellikle de Thomas-Fermi Dirac modeli ve Slater’in 1950’lerdeki kuantum kimyasındaki temel çalışmalarını kapsamaktadır. YFT yaklaşımı elektron yoğunluğunun genel fonksiyonelleri aracılığıyla, elektron korelasyonunu modelleme stratejisine dayanır. Elektron yoğunluğu, Hartree-Fock kuramına benzer olmayan bir biçimde doğrudan doğruya çok cisim dalga fonksiyonu ile ilgili temel bir özellik olarak YFT’de kullanılmaktadır. 1964’te yayınlanan ve taban durum enerjisi ile yoğunluğu kesin olarak belirleyen, tek bir fonksiyonelin varlığını gösteren Hohenberg-Kohn teoremi esas alınır [35]. Teorem bu fonksiyonellerin biçimlerini vermez.

Çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için N tane elektron ele alınır. Bu elektronların bir dış $v(r)$ potansiyelinde hareket ettiği düşünülür. Birinci Hohenberg-Kohn teoreminde [35] dış $v(r)$ potansiyeli $n(r)$ elektron yoğunluğu ile belirlenir. $n(r)$ ’yi ise elektronların sayısı belirler. Ayrıca $n(r)$ ile taban durum dalga fonksiyonu ve taban durumun diğer bütün elektronik özellikleri elde edilebilir. $E_v[n]$, toplam enerji fonksiyonu

$$E_v[n] = \int n(\vec{r})v(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.1)$$

ile verilir. Eşitlik (2.1) deki $F_{HK}[n]$;

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.2)$$

şeklindedir. Bu ifadedeki $T[n]$ kinetik enerji ve $E_{ee}[n]$ ise elektron-elektron etkileşme enerjisidir. $F_{HK}[n]$, dış $v(r)$ potansiyelinden bağımsız olarak tanımlanır ve evrensel bir fonksiyondur. İkinci Hohenberg-Kohn teoreminde ise taban durum elektron yoğunluğu, toplam enerji fonksiyonu

$$E_v[n] = T[n] + E_{ext}[n] + E_{ee}[n] = F_{HK}[n] + E_{ext}[n] \quad (2.3)$$

ile minimize edilir. Eşitlik (2.3)'teki $E_{ext}[n]$, dış $v(r)$ potansiyelinden kaynaklanan enerjidir. Eğer $E_v(n_0)$ taban durum enerjisi ve $n(r)$, taban durum elektron yoğunluğu gibi yazabilirse ikinci Hohenberg-Kohn teoremi varyasyonel prensibi sağlanmış olur. Bir deneme $n(r)$ elektron yoğunluğu için $n(r) \geq 0$ ve $\int n(r)dr = Ne$ olmak üzere;

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \geq E_v[n_0] \quad (2.4)$$

$$\int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n_0(\vec{r})] = E_v[n_0] \quad (2.5)$$

şeklindedir. $E_v[n]$ 'nin diferansiyeli alınırsa, varyasyonel prensibi;

$$\delta\{E_v[n] - \mu[\int n(\vec{r})d\vec{r} - N_e]\} = 0 \quad (2.6)$$

Euler Lagrange denklemi,

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.7)$$

ile verir. Burada μ Lagrange çarpanıdır. Eğer $F_{HK}[n]$ kesin formu biliniirse Eş. 2.6 taban durum elektron yoğunluğu için doğru denklemdir. Bundan sonra, $F_{HK}[n]$ için açık bir form (yaklaşım veya tam doğru) elde edilebileceği ve bu metodun bazı sistemlere uygulanabileceği görüldü.

2.4. Kohn-Sham denklemleri

Çok elektronlu bir sistemin taban durum enerjisinin fonksiyoneli minimize eden eşitlikler;

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[n] \quad (2.8)$$

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{ee}[n] \quad (2.9)$$

şeklindedir. Hesaplamaları basitleştirmek için Kohn ve Sham [36] kinetik enerji fonksiyonu $T[n]$ için dolaylı bir yaklaşım önerdiler ve bu enerjinin çok doğru bir şekilde hesaplanabileceğini gösterdiler. $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli çok iyi bilinmiyordu, bu fonksiyonel

$$F_{HK}[n] = T[n] + J[n] + E_{xe}[n] \quad (2.10)$$

şeklindedir. $J[n]$ klasik elektrostatik itme terimidir ve

$$J[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.11)$$

ile verilir. $T_s[n]$ bir sistemdeki etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisi ve $E_{xc}[n]$, ise değiş-tokuş-korelasyon enerjisidir. Böylece $E_v[n]$ enerji fonksiyoneli;

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \\ &= \sum_i^{N_{occ}} \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.12)$$

olur. Burada $\psi_i(r)$ Kohn-Sham orbitalleridir ve bütün dolu durumlar üzerinden toplanır. Kohn-Sham formalizmine göre Kohn-Sham orbitallerinin ortonormal olmaları

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij} \quad (2.13)$$

gerekir. Şimdi $\Omega [\{ \psi \}]$ fonksiyoneli N_{occ} orbitalleri ile

$$\Omega(\{\psi_i\}) = E_v[n] - \sum_i^{N_{ext}} \sum_j^{N_{ext}} \varepsilon_{ij} \int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

tanımlayalım. Burada ε_{ij} , Eşitlik (2.13) denklemini kurmak için Lagrange çarpanıdır. $E_v[n]$ minimum olması için,

$$\delta Q[\{\psi\}] = 0 \quad (2.15)$$

olması gerekir. Bu da ;

$$h_{eff} \psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \sum_j^{N_{ext}} \psi_j \delta_{ij} \varepsilon_j \quad (2.16)$$

eşitliğini sağlar. Eşitlik (2.16)'daki şeklinde verilir.

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{\delta J[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) = v\vec{r} + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

r 'ye değiş-tokuş korelasyon potansiyeli denir. Bu yüzden verilen bir $v_{eff}(r)$ için tek elektron denklemlerinin

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

çözülmesiyle Eş. 2.17'i sağlayan $n(r)$

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.19)$$

bulunur. Yukarıda verilen 2.17, 2.18 ve 2.19 denklemlerine Kohn-Sham denklemleri denir [36]. Eşitlik (2.18)'deki köşeli parantez içindeki ifade Kohn-Sham Hamiltoniyeni (H_{KS}) olarak bilinir. Bu denklemler kendini doğrulayarak çözülebilmektedir.

Bilgisayar hesaplamalarında kullanılan algoritmalarda, verilen $n(r)$ yoğunluklarını kullanarak enerjinin minimum değerini aldığı değeri bulmaya çalışılmaktadır.

Enerjinin minimum değerini veren $n(r)$ fonksiyonu aranılan doğru taban durumu yoğunluk fonksiyonu olur. Böylece toplam enerji,

$$E_e = \sum_i^{N_{occ}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{sc}[n] - \int \vartheta_{sc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.20)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Kohn ve Sham'ın çalışmalarını takiben, YFT metodu kullanılarak yaklaşık fonksiyoneller, elektronik enerjiyi birkaç terime bolerek Eşitlik (2.21)'daki gibi ifade edilmiştir [37].

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.21)$$

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

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1)(\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.22)$$

$E^T + E^V + E^J$ ifadesi ρ yük dağılımının klasik enerjisine karşılık gelir. Denklem (2.21)'deki E^{XC} terimi, kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrisinden kaynaklanan değiş-tokuş enerjisine ve her bir elektronun hareketindeki dinamik korelasyona bağlıdır.

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

Bir karma model, bu enerji ifadelerini birleştirek yeni bir enerji elde edebilir. Becke değiş tokuş ve korelasyon enerjisi XC için aşağıdaki karma modeli önermiştir:

$$E_{hibrit}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{YFT} E_{YFT}^{XC} \quad (2.23)$$

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

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{YYY}^X + c_0 (E_{HF}^X - E_{YYY}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C (E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C) \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada c_0 , c_1 ve c_2 katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0,2; 0,7 ve 0,8'dir. Dolayısıyla B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerjisi ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E_V + E_J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.25)$$

olarak elde edilir.

Değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeniyle bu enerjiler ile ilgili olarak YFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyoneller üzerine çalışmalara literatürde rastlanmaktadır [38].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Baz Seti

Yapı ve enerji analizleri, topaklar üzerine yapılan çalışmalarda öncelikli olarak yer tutmaktadır. Topak geometrileri oluşturulurken, olması muhtemel izomer yapılar ilk başta dikkate alınır. En kararlı izomer yapı seçilirken, birbirlerine kıyasla toplam enerji değerleri dikkate alınır. Toplam enerjisi en düşük olan topak yapısı, tayin edilen izomer yapılar arasındaki en kararlı geometridir.

Farklı izomerler yapıların oluşmasında, atomların, elektron durumlarının, hibritleşme eğilimlerinin ve buna bağlı olarak oluşan spin dağılımının etkisi büyük olabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmadaki optimizasyon işlemlerinde YFT ile Becke'nin 3 parametrelili hibrit değiş-tokuş fonksiyoneli ile Lee-Yang ve Parr'ın korelasyon fonksiyoneli ile oluşan B3LYP fonksiyoneli [39] ve lanl2dz baz seti kullanıldı. Elde edilen yapıların üç boyutlu geometrileri, enerji değerleri, bağ uzunlukları, titreşim frekansları, atomik yükleri, moleküler orbitalleri ve diğer tüm analizleri Gaussian 09 programı [40] yardımıyla belirlendi.

3.2. Hesaplanan Nicelikler

Bu çalışmada, aromatik furan molekülü (C_4H_4O) ve Ti atomu ve Ti topakları ile elde edilen sistemler incelendi. İncelenen bu yapılar için spin çarpanı (S) öncelikli olarak ele alındı ve S değerlerinin değişimi sonucunda en düşük enerjili olan yapı o grup için en kararlı kabul edildi. Bunun yanında sistemlere ait enerji, sıfır nokta enerjisi (ZPE), toplam bağlanma enerjisi (E_b), atom başına ortalama bağlanma enerjisi ($E_b/atom$), topakta yer alan farklı atomlar arasındaki en kısa bağ mesafeleri, bağ açıları, dipol momentleri, HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) enerjisi, LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjisi, bunlar arasındaki enerji aralığı (ΔE), sistemin en düşük ve en yüksek frekans değerleri, HOMO-LUMO moleküler orbitalleri ve enerjileri, Mulliken elektron yük yoğunlukları yoğunluk fonksiyon teorisi ile hesaplandı.

Bu çalışmamızda öncelikle incelenecek yapılar için spin çarpanı (S) ve enerjileri (E_{top}) incelendi. Ayrıca fiziksel bir sistemin sahip olabileceği en düşük temel-durum enerjili hal olan sıfır nokta enerjisi (ZPE) [42] ve toplam enerjileri (E_{top}+ZPE) hesaplandı. Spin çarpanı değerlerinin değişimi sonucunda en düşük enerjili olanı kararlı hal kabul edildi.

Bir elektronun spin kuantum sayısı, Hilbert uzayındaki dönmesinden kaynaklanır. Bu dönme hareketi spin-aşağı ve spin-yukarı şeklinde olmak üzere iki değer alabilir (s = -1/2 ve s = +1/2). Kuantum mekaniğinde spin çarpanı, bir sistemin olası kuantum sayılarını belirtir ve başlıca dönme kuantum sayılarını (S) verir. Topağın spin çarpanı $2|s|+1$ ifadesinden elde edilmektedir. Burada s terimi topaktaki atomların değerlik elektronlarının orbitallerdeki dizilimine bağlıdır.

²²Ti atomunun elektronik konfigürasyonu, [Ar]4s²3d² şeklindedir. Kuantum sayıları l=2, m=-1, n=3 şeklindedir. Ti atomunun s orbitalleri dolu olması nedeniyle sadece d orbitalindeki elektronların dizilimi $\uparrow \uparrow _ _ _$ şeklinde olacaktır. Burada spin çarpanı ise 2.(1)+1=3 elde edilir. Ayrıca Ti atomu uyarılmış halde elektronik konfigürasyonu [Ar]4s¹3d³ şeklini alacağından spin çarpanı değeri 2.(2)+1=5 olacaktır.

Ayrıca bu çalışmada toplam bağlanma enerjileri (E_b), atom başına ortalama bağlanma enerjileri (E_b/atom) ile topakta yer alan farklı atomlar arasındaki en kısa bağ mesafeleri araştırıldı. HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ve LUMO (en düşük boş moleküler orbital) enerjileri ve bunlar arasındaki enerji aralığı (ΔE) ile sistemin en düşük ve en yüksek frekans değerleri araştırıldı.

Moleküller, kendilerini oluşturan atomların arasında elektron paylaşımı sonucunda meydana gelirler. E_i (i=1, 2, 3, ...), bir molekülü oluşturan atomlarla ilgili enerjiler olarak kabul ettiğimizde, molekülün enerjisi $E_{molekül} < \sum_i (E_i)$ olduğu görülür.

Aradaki fark bağlanma enerjisi olarak isimlendirilir.

Bu tez çalışmasında 4. Periyot geçiş metallerinden Ti atomu ve topakları ile heterosiklik aromatik Furan molekülü arasında oluşan moleküler yapıların ($C_4H_4O-Ti_n$) ($n=1-5$) bağlanma enerjileri Eşitlik (3.1) yardımı ile hesaplandı.

$$E_b \text{ (eV)} = E_{[C_4H_4O-Ti_n]} - nE_{[Ti]} - E_{[C_4H_4O]} \quad (3.1)$$

Atom başına ortalama bağlanma enerjisini hesaplamak için, bulunan toplam bağlanma enerjisi değeri toplam atom sayısına bölündü. Yani

$$E_b \text{ (eV/atom)} = (E_{[C_4H_4O-Ti_n]} - nE_{[Ti]} - E_{[C_4H_4O]}) / (n+9) \quad (3.2)$$

eşitliğinden faydalanıldı.

Topağın kimyasal kararlılığını belirlemede kullanılan HOMO–LUMO enerji aralığının (ΔE) bulunmasında, elde edilen HOMO ve LUMO enerji değerleri

$$\Delta E = |E_{LUMO} - E_{HOMO}| \quad (3.3)$$

denkleminde yerine konularak, ΔE değerine ulaşıldı.

Bir molekülün atomlarındaki bağlarda dönme, öteleme ve titreşim hareketleri olduğundan konumları sabit değildir. N atomlu bir molekül her atomun konumu x, y, z koordinatlarında olmak üzere üç boyutta yer alır. Her bir koordinat bir serbestlik derecesine karşılık gelir. Bundan dolayı N atomlu bir sistem 3N tane harekete sahiptir, serbestlik derecesi de 3N olur. Titreşim hareketlerini bulmak için, dönme ve öteleme hareketlerinden kaynaklanan toplam 6 serbestlik derecesi vardır. Bu yüzden titreşim sayısı $3N-6$ olur [43].

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Furan molekülünün, yapılan hesaplamalar sonucunda moleküler orbitali elektron çifti ile dolu duruma karşılık gelen spin çarpanı 1 iken -6258,379 eV enerji ile en kararlı hale sahip olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda molekülün kararlı durumunda, 1,142 debye ile en düşük dipol moment değeri gözlenmiştir.

Tablo 4.1. *Furan Molekülüne ait hesaplanmış enerji, dipol moment, bağ uzunlukları ve bağ açıları*

Spin Çarpanı	1	3	5
Enerji (eV)	-6258,379	-6255,005	-6250,107
Dipol Moment (Debye)	1,142	1,834	1,450
Optimize Yapılar			
Bağlar	Bağ Uzunlukları (Å)		
R(1-4)	1,399	1,446	1,433
R(1-5)	1,399	1,446	1,433
R(2-3)	1,450	1,365	1,553
R(2-4)	1,376	1,481	1,544
R(2-6)	1,080	1,081	1,080
R(3-5)	1,376	1,481	1,544
R(3-7)	1,080	1,081	1,080
R(4-8)	1,078	1,079	1,078
R(5-9)	1,078	1,079	1,078
Açılar	Bağ Açıları (°)		
A(4-1-5)	106,80	104,34	110,12
A(1-4-2)	109,80	109,73	109,99
A(1-4-8)	115,85	116,40	116,27
A(1-5-3)	109,80	109,73	109,99
A(1-5-9)	115,85	116,40	116,27
A(3-2-4)	106,80	108,09	104,95
A(3-2-6)	126,88	127,72	128,41
A(2-3-5)	106,81	108,10	104,95
A(2-3-7)	126,88	127,72	128,41
A(4-2-6)	126,32	124,18	126,64
A(2-4-8)	134,35	133,87	133,74
A(5-3-7)	126,32	124,17	126,64
A(3-5-9)	134,35	133,87	133,74

Furan molekülü spin çarpanı 1, 3 ve 5 olarak optimize edilmiş ve elde edilen enerji dipol moment, bağ uzunlukları ve bağ açılara ait değerler optimize olmuş şekilleri ile birlikte tablo 4.1.' de verilmiştir. Bağ uzunlukları incelendiğinde S1 durumunda oksijene komşu karbon atomlarının bağ uzunlukları S3 ve S5 durumlarına göre 0,047 Å daha yakın bulunmuştur. C_{2v} Dönme simetrisinin her iki yanındaki karbon atomları arasındaki (R(3-5), R(2-4)) bağ uzunlukları S1 durumu için S3 ve S5 e göre daha yakın olduğu ve 1,376 Å olarak hesaplanmıştır. Oksijen atomuna komşu olmayan karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarına bakıldığında S3 durumunda bağ uzunluğu en düşük değerde, S5 durumunda da bağ uzunluğu en fazla olduğu hesaplanmıştır. En kararlı Furan molekülü için hesaplanan bağ uzunlukları ve bağ açılarının, BLYP ve BPW91 metodları 6-311+G** baz seti ile yapılan teorik çalışmada elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu gözlemlendi [44]. Ayrıca aynı çalışmada belirtilen deneysel sonuçlarla da uyumlu olduğu gözlenmiştir [44].

(O1-C2-C3-C5), (O1-C5-C3-C2) (C5-C3-C2-C4) (C3-C2-C4-O1) ve (C2-C4-O1-C5) atomları arasındaki dihedral açıları 3 spin çarpanı durumu içinde 0,000 olduğu belirlenmiş olup Furan molekül halkasının düzlemsel olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 4.2. Furan Molekülüne ait hesaplanmış Mülliken atomik yük yoğunlukları

Furan Molekülü	Mulliken Atomik Yük Yoğunlukları				
	Atom Numarası	Atom	Spin Çarpanı		
			1	3	5
	1	O	-0,205	-0,308	-0,250
	2	C	-0,291	-0,223	-0,245
	3	C	-0,291	-0,223	-0,245
	4	C	-0,170	-0,131	-0,139
	5	C	-0,170	-0,131	-0,139
	6	H	0,279	0,252	0,254
	7	H	0,279	0,252	0,254
	8	H	0,284	0,256	0,255
	9	H	0,285	0,256	0,255

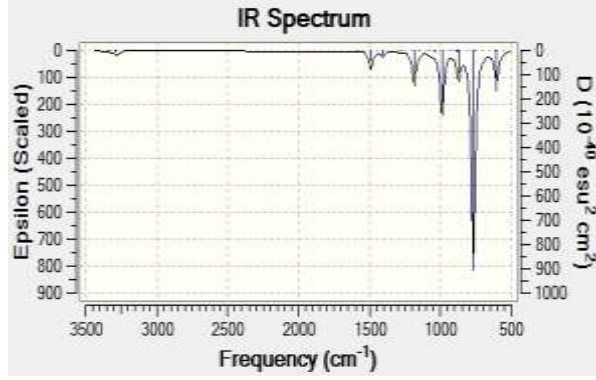
Furan molekülüne ait Mulliken atomik yük yoğunlukları Tablo 4.2.' de verilmiştir. S1, S3 ve S5 durumunda Oksijen atomuna ait Mulliken yük yoğunlukları sırasıyla -0,205; -0,308 ve -0,250 olarak bulunmuştur. Bu değerlere bakıldığında S1

durumunda oksijen atomunun diğer spin durumlarına göre en yüksek değerde bulunmuş olmasına karşın aynı spin durumunda oksijen atomuna komşu karbon atomları için Mulliken yük yoğunlukları diğer spin durumuna göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca her üç spin çarpanı durumu için hidrojen atomlarının pozitif yük dağılımına sahip, oksijen ve karbon atomları da negatif yük yoğunluğuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. S1 durumunda hidrojen atomlarının yük yoğunlukları diğer durumlara göre yaklaşık olarak 0,03 değer daha yüksek bulunmasına karşın S3 ve S5 durumunda hidrojen atomlarının yük yoğunlukları birbirlerine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir.

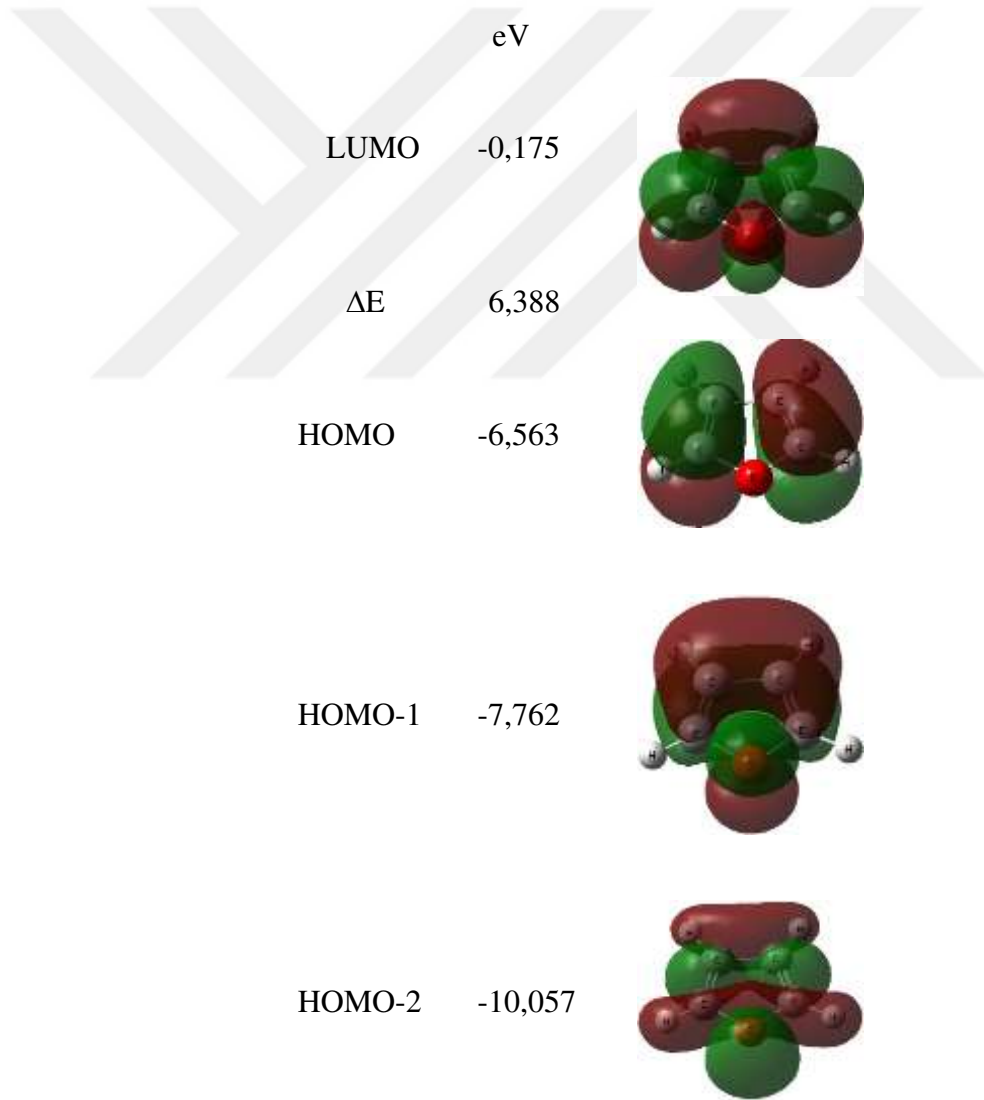
Tablo 4.3. *En kararlı Furan Molekülüne ait hesaplanmış IR frekans ve şiddet değerleri.*

	Frekans	Şiddet
1	604	25,673
2	616	0,000
3	752	0,035
4	768	174,882
5	872	19,848
6	883	1,210
7	890	0,042
8	926	0,000
9	990	53,011
10	1039	1,625
11	1076	0,290
12	1155	0,690
13	1185	27,133
14	1283	0,737
15	1403	5,161
16	1491	15,037
17	1579	0,903
18	3282	3,995
19	3296	0,399
20	3330	1,015
21	3341	0,336

En kararlı furan molekülüne ait IR frekans ve şiddet değerleri Tablo 4.3.'te verilmiştir. Aynı zamanda IR grafiği ile Şekil 4.1.'de verilmiştir. IR grafiğinde piklere ait frekans değerleri 604; 768; 872; 990; 1185, 1403; 1491 ve 3282 cm^{-1} olarak bulunmuştur.



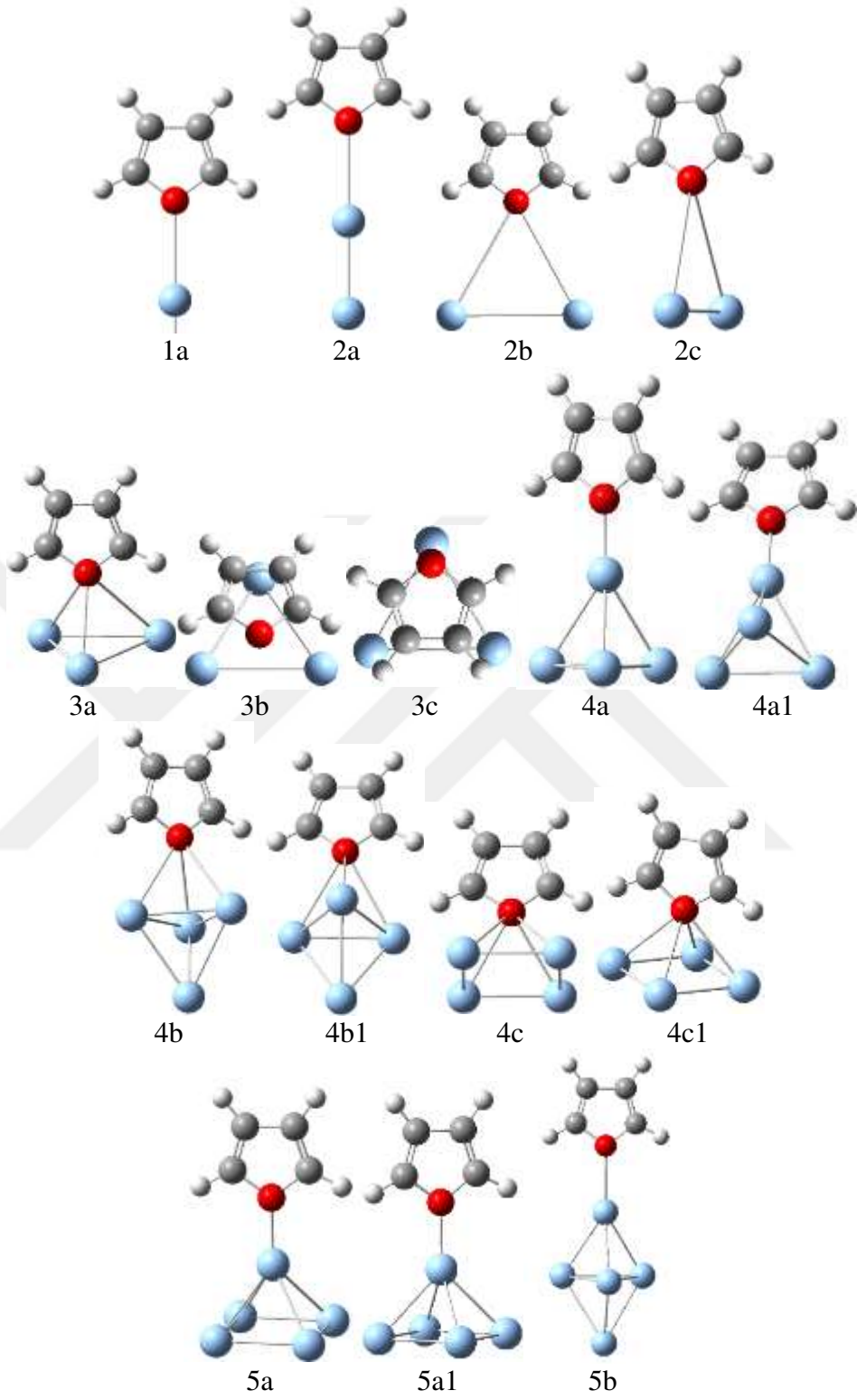
Şekil 4.1. Furan Molekülüne ait 1 spin çarpanı için IR grafiği.



Şekil 4.2. Furan Molekülüne ait spin çarpanı 1 için LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri.

S1 için Furan molekülüne ait LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 için enerji değerleri ve moleküler orbital gösterimleri Şekil 4.2.' de gösterilmiştir. En kararlı Furan molekülüne ait LUMO, HOMO ve HOMO-1 biçimleri, E. Montiel ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın sonuçları ile uyumlu bulundu [44]. HOMO orbitalinde oksijen atomunun her iki yanındaki karbon atomları arasındaki π bağları dikkat çekmektedir. LUMO ve HOMO enerjileri arasındaki fark (ΔE) 6,388 eV olarak hesaplanmıştır.





Şekil 4.3. Furan ile Ti metal atomu ve Ti_n ($n=2-5$) topağıyla etkileşme konfigürasyonları

Furan- Ti_n ($n=1-5$) etkileşimlerine ait optimize edilen başlangıç konfigürasyonları Şekil 4.3.' te verilmiştir.

Tablo 4.4. *Furan-Ti_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait farklı spin çarpanları için hesaplanan sistemin enerji değerleri.*

S	Furan - Ti _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları							
	Furan	1a	2a	2b	2c	3a	3b	3c
	Enerji (eV)							
1	-6258,38	-7834,46	-9414,19	-9414,41	-9414,27	-10992,70	-10995,04	-10995,72
3	-6255,01	-7835,85	-9414,82	-9414,44	-9414,82	-10993,79	-10994,41	-10994,96
5	-6250,11	-7835,98	-9414,54	-9414,46	-9415,28	-10993,46	-10993,73	-10995,06

S	Furan - Ti _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları					
	4a	4a1	4b	4b1	4c	4c1
	Enerji (eV)					
1	-12572,40	-12572,40	-12572,40	-12572,40	-12570,60	-12570,60
3	-12573,30	-12573,30	-12573,46	-12573,46	-12573,35	-12573,46
5	-12573,49	-12573,49	-12573,38	-12573,35	-12573,38	-12573,49

S	Furan - Ti _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları		
	5a	5a1	5b
	Enerji (eV)		
1	-14151,75	-14151,75	-14152,46
3	-14153,25	-14153,38	-14152,76
5	-14153,22	-14152,92	-14153,14

Tablo 4.5. *Furan-Ti_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait farklı spin çarpanları için hesaplanan sistemin dipol moment değerleri.*

S	Furan - Ti _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları							
	Furan	1a	2a	2b	2c	3a	3b	3c
	Dipol Moment							
1	1,142	4,290	6,212	4,712	4,790	4,734	1,260	1,698
3	1,834	4,855	6,547	4,919	4,923	4,915	0,903	2,054
5	1,450	3,973	4,997	5,009	2,222	6,068	1,476	0,828

S	Furan - Ti _n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonları								
	4a	4a1	4b	4b1	4c	4c1	5a	5a1	5b
	Dipol Moment								
1	4,873	4,873	4,873	4,873	2,017	2,020	5,193	5,193	5,624
3	5,208	5,836	3,191	3,191	3,317	3,192	2,865	3,172	5,762
5	3,439	3,439	5,825	5,848	5,332	3,472	4,413	4,662	6,096

Furan-Ti_n (n=1-5) etkileşimlerine konfigürasyonlarına ait farklı spin çarpanları için hesaplanan sistemin enerji değerleri ve dipol moment değerleri sırasıyla Tablo 4.4. ve Tablo 4.5.' te verilmiştir.

Furan-Ti için S5 durumunda en kararlı yapı elde edilmiştir. Furan-Ti₂ için 2a, 2b ve 2c konfigürasyonlarına bakıldığında 2a ve 2c nin en kararlı durumlarındaki enerji değerlerinin aynı olduğu ve S3 te olduğu bulunmasına karşın 2b konfigürasyonu için en kararlı durum S5 için gözlemlenmiştir. Furan-Ti₃ yapısı içinde 3b ve 3c

konfigürasyonları için en kararlı durumları S1 durumunda olmasına karşın 3a konfigürasyonunda S3 te olduğu bulunmuştur.

Furan-Ti₄ 4a, 4a1, 4c ve 4c1 durumlarında en kararlı halleri S5 te gözlenmesine karşın 4b ve 4b1’de en kararlı durum S3 te gözlenmiştir. Furan-Ti₅ durumu için 5a ve 5a1 konfigürasyonları S3 için en kararlı halde iken 5b ve s5 te en kararlı halde olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.6. *Furan-Ti_n (n=1-5) etkileşme konfigürasyonlarına ait en kararlı durum için, spin çarpanı, hesaplanan sistemin enerji değerleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri, ΔE değerleri, bağlanma enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri.*

Mod	S	Energy (eV)	Dipol Moment (Debye)	E _{HOMO} Alfa (eV)	E _{LUMO} Alfa (eV)	E _{HOMO} Beta (eV)	E _{LUMO} Beta (eV)	ΔE Alfa (eV)	ΔE Beta (eV)	E _b (eV)*	E _b /atom sayısı (eV)
1a	5	-7835,98	3,973	3,97	-2,78	-0,87	-7,10	-1,32	1,91	5,78	-1,98
2a	3	-9414,82	6,547	6,55	-3,28	-1,27	-3,92	-1,27	2,01	2,65	-5,04
2b	5	-9414,46	5,009	5,01	-4,28	-1,95	-2,98	-1,40	2,32	1,58	-4,69
2c	5	-9415,28	2,222	2,22	-3,28	-1,39	-3,75	-1,18	1,89	2,57	-5,51
3a	3	-10993,79	4,915	4,92	-3,06	-3,49	-3,44	-1,58	-0,43	1,87	-8,25
3b	1	-10995,04	1,260	1,26	-3,06	-1,53	-	-	1,53	-	-9,50
3c	1	-10995,72	1,698	1,70	-3,66	-1,76	-	-	1,90	-	-10,18
4a	5	-12573,49	3,439	3,44	-3,45	-1,64	-3,38	-1,65	1,80	1,73	-12,18
4a1	5	-12573,49	3,439	3,44	-3,45	-1,64	-3,38	-1,65	1,80	1,73	-12,18
4b	3	-12573,46	3,191	3,19	-3,42	-1,65	-3,35	-1,74	1,77	1,61	-12,16
4b1	3	-12573,46	3,191	3,19	-3,42	-1,65	-3,35	-1,74	1,77	1,61	-12,16
4c	5	-12573,38	5,332	5,33	-3,37	-1,68	-3,31	-1,61	1,68	1,70	-12,08
4c1	5	-12573,49	3,472	3,47	-3,84	-2,49	-3,42	-1,65	1,35	1,77	-12,18
5a	3	-14153,25	2,865	2,87	-3,33	-1,86	-3,73	-1,72	1,47	2,01	-16,18
5a1	3	-14153,38	3,172	3,17	-3,33	-1,86	-3,25	-1,47	1,47	1,78	-16,31
5b	5	-14153,14	6,096	6,10	-3,44	-1,88	-3,31	-1,94	1,56	1,37	-16,07

*: Bağlanma enerjisi “E_b=E(Furan-Ti_n)-E(Furan)-nE(Ti)”

Furan-Ti_n (n=1-5) etkileşme konfigürasyonlarına ait en kararlı durum için; spin çarpanı, hesaplanan sistemin enerji değerleri, dipol momentleri, HOMO ve LUMO enerjileri, ΔE değerleri, bağlanma enerjileri ve atom başına düşen enerji değerleri Tablo 4.6.’da değerleri verilmiştir.

Furan-Ti_n (n=1-5) etkileşme konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açılar Tablo 4.7.'de verilmiştir. Furan molekülünün Ti atomu ile etkileşimi sonucunda düzlemsel yapısını korumuş ve furan molekülündeki atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açıları yaklaşık olarak furan molekülündeki değerlerini korumuştur. Furan-Ti₂ için hesaplanan üç farklı konfigürasyonda 2a'nın düzlemsel olduğu 2b ve 2c nin de yaklaşık olarak düzlemsel bir geometride olduğu tespit edilmiştir. Furan-Ti₃ için 3a da furan molekülünün düzlemsel olduğu söylenebilmesine karşın 3b ve 3c için düzlemsel olmadığı tespit edilmiştir. Furan Ti₄ Furan Ti₅ için hemen hemen her bir konfigürasyon için düzlemsel olduğu söylenebilir.

Düzlemsel yapının korunduğu ve hemen hemen korunduğu konfigürasyonlarda, karbon atomlarının hidrojen atomları ile yaptıkları bağ uzunlukları, furan molekülündeki bağ uzunlukları ile aynı olduğu tespit edilmiştir. Düzlemsel yapının korunduğu kabul edilen konfigürasyonları da için halkadaki atomlar arasındaki bağ uzunluklarının furan molekülündeki halkadaki atomlar arasındaki bağ uzunlukları ile hemen hemen aynı değerlerde olduğu gözlenmiştir.

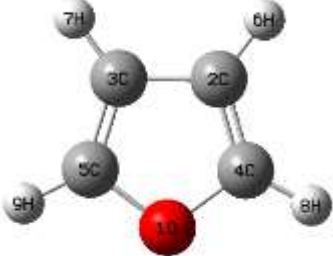
Furan-Ti_n (n=1-5) etkileşme konfigürasyonlarına ait kararlı durumları için bulunan Mulliken yük yoğunlukları Tablo 4.8. de verilmiştir.

3c hariç diğer her bir konfigürasyon için oksijen atomunun Mulliken yük yoğunluğuna bakıldığında negatif elektron yük yoğunluğunda 0,163 ile 0,222 değerler arasında artma gözlenmektedir. 1a konfigürasyonu ve furan halkasının düzlemsel yapıda olmadığı 3b ve 3c konfigürasyonları hariç diğer konfigürasyonlarda oksijene yakın karbon atomlarının Mulliken yük yoğunlukları sıfıra yakın değerlerde olduğu bulunmuştur. Bu karbon atomlarındaki furan molekülünde gözlenen negatif yük Mulliken yoğunlukları Ti topakları ile etkileşiminden dolayı oksijen atomu üzerine eklenmiştir.

Tablo 4.7. *Furan-Ti_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları*

		Etkileşme Konfigürasyonları															
	Furan	1a	2a	2b	2c	3a	3b	3c	4a	4a1	4b	4b1	4c	4c1	5a	5a1	5b
		Bağ Uzunlukları (Å)															
R(1-4)	1,399	1,414	1,416	1,421	1,415	1,420	1,527	1,526	1,419	1,419	1,418	1,418	1,421	1,419	1,418	1,418	1,419
R(1-5)	1,399	1,414	1,416	1,420	1,415	1,420	1,528	1,583	1,419	1,419	1,418	1,419	1,419	1,419	1,418	1,418	1,419
R(2-3)	1,450	1,451	1,453	1,454	1,453	1,454	1,572	1,509	1,454	1,454	1,454	1,454	1,454	1,454	1,455	1,454	1,453
R(2-4)	1,376	1,371	1,369	1,367	1,368	1,367	1,501	1,549	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367
R(2-6)	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,095	1,094	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080
R(3-5)	1,376	1,371	1,369	1,367	1,369	1,367	1,500	1,465	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367	1,367
R(3-7)	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,095	1,087	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080	1,080
R(4-8)	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078	1,079	1,087	1,091	1,078	1,078	1,078	1,078	1,079	1,079	1,078	1,078	1,078
R(5-9)	1,078	1,078	1,078	1,079	1,078	1,078	1,087	1,087	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078

Tablo 4.7. in devamı

																	
	Bağ Açıları (°)																
A(4-1-5)	106,8	106,66	106,75	106,87	106,85	107,046	110,690	103,370	107,06	107,06	107,11	107,10	106,96	107,07	106,94	106,98	106,93
A(1-4-2)	109,8	109,31	109,18	108,91	109,19	108,802	102,656	106,433	108,83	108,83	108,83	108,83	108,81	108,83	108,98	108,95	108,93
A(1-4-8)	115,85	115,83	115,95	115,74	116,07	115,694	112,002	107,595	115,69	115,68	115,53	115,53	115,14	115,72	115,26	115,38	115,94
A(1-5-3)	109,80	109,31	109,18	108,92	109,11	108,813	102,584	105,106	108,84	108,84	108,83	108,83	108,96	108,82	108,99	108,95	108,91
A(1-5-9)	115,85	115,82	115,95	115,50	115,10	115,763	111,913	107,805	115,70	115,70	115,68	115,68	116,10	115,65	115,26	115,44	115,78
A(3-2-4)	106,8	107,36	107,44	107,64	107,37	107,675	108,23	108,16	107,64	107,64	107,62	107,62	107,69	107,64	107,55	107,56	107,60
A(3-2-6)	126,88	126,68	126,63	126,59	126,70	126,568	120,04	116,11	126,58	126,59	126,60	126,60	125,82	126,59	126,62	126,63	126,61
A(2-3-5)	106,81	107,35	107,44	107,65	107,48	107,664	108,30	105,28	107,63	107,63	107,62	107,63	107,59	107,65	107,55	107,56	107,62
A(2-3-7)	126,88	126,68	126,63	126,61	126,58	126,588	120,02	122,66	126,59	126,59	126,61	126,61	126,60	126,58	126,63	126,63	126,59
A(4-2-6)	126,32	125,97	125,93	125,77	125,93	125,757	115,67	119,34	125,77	125,77	125,79	125,78	125,77	125,77	125,82	125,81	125,79
A(2-4-8)	134,35	134,86	134,87	135,35	134,74	135,504	124,30	121,71	135,49	135,49	135,65	135,64	136,05	135,45	135,77	135,68	135,12
A(5-3-7)	126,32	125,96	125,93	125,74	125,95	125,748	115,66	123,35	125,78	125,78	125,77	125,77	126,55	125,78	125,82	125,81	125,79
A(3-5-9)	134,35	134,86	134,87	135,57	135,79	135,423	124,41	121,91	135,46	135,46	135,49	135,49	134,94	135,54	135,76	135,61	135,31
	Dihedral Açılar (°)																
D(1532)	0,000	0,000	0,000	0,074	0,018	-0,001	15,989	-31,345	-0,061	0,043	-0,044	-0,013	-0,007	0,075	-0,054	0,097	-0,004
D(5324)	0,000	0,000	0,000	-0,026	0,019	0,001	-0,081	21,654	0,011	0,011	0,020	-0,022	0,061	-0,002	0,038	-0,070	-0,013
D(3241)	0,000	0,000	0,000	-0,033	-0,048	-0,001	-15,885	-3,196	0,043	-0,061	0,012	0,048	-0,090	-0,072	-0,006	0,016	0,025
D(2415)	0,000	0,000	0,000	0,078	0,058	0,000	27,276	-14,964	-0,080	0,087	-0,038	-0,056	0,086	0,117	-0,026	0,042	-0,027
D(4153)	0,000	0,000	0,000	-0,094	-0,046	0,000	-27,313	29,140	0,087	-0,080	0,051	0,042	-0,047	-0,118	0,051	-0,087	0,018

Tablo 4.8. *Furan-Ti_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait en kararlı durumları için bulunan Mulliken yük yoğunlukları.*

																		
			Etkileşme Konfigürasyonları															
		Furan	1a	2a	2b	2c	3a	3b	3c	4a	4a1	4b	4b1	4c	4c1	5a	5a1	5b
			Mulliken Yük Yoğunluğu															
1	O	-0,205	-0,368	-0,391	-0,420	-0,386	-0,426	-0,408	-0,231	-0,430	-0,430	-0,427	-0,427	-0,424	-0,430	-0,418	-0,418	-0,418
2	C	-0,291	-0,307	-0,260	-0,265	-0,262	-0,263	-0,449	-0,342	-0,269	-0,269	-0,272	-0,272	-0,274	-0,268	-0,274	-0,273	-0,259
3	C	-0,291	-0,306	-0,260	-0,263	-0,270	-0,262	-0,450	-0,222	-0,268	-0,268	-0,272	-0,272	-0,258	-0,270	-0,274	-0,274	-0,260
4	C	-0,170	-0,102	-0,030	-0,009	-0,031	-0,012	-0,216	-0,139	0,002	0,002	-0,001	-0,001	0,008	-0,001	0,016	0,010	-0,018
5	C	-0,170	-0,102	-0,030	-0,008	-0,025	-0,014	-0,216	-0,113	0,000	-0,001	0,001	0,001	-0,018	0,003	0,016	0,013	-0,012
6	H	0,279	0,286	0,262	0,263	0,259	0,263	0,231	0,281	0,261	0,261	0,260	0,260	0,263	0,261	0,258	0,258	0,262
7	H	0,279	0,286	0,262	0,264	0,261	0,263	0,231	0,254	0,261	0,261	0,260	0,260	0,261	0,261	0,258	0,258	0,262
8	H	0,284	0,297	0,267	0,273	0,260	0,279	0,197	0,263	0,277	0,277	0,278	0,278	0,289	0,275	0,269	0,271	0,271
9	H	0,285	0,297	0,267	0,277	0,279	0,278	0,197	0,263	0,275	0,275	0,277	0,277	0,263	0,277	0,268	0,271	0,275
10	Ti		0,020	-0,292	0,088	-0,088	-0,040	0,109	-0,075	0,196	0,196	-0,077	-0,130	-0,097	-0,040	0,387	0,448	-0,283
11	Ti			0,205	-0,198	0,002	-0,043	0,386	0,159	-0,131	-0,131	-0,130	0,243	0,032	-0,133	-0,136	-0,212	0,120
12	Ti						-0,024	0,387	-0,101	-0,043	-0,044	-0,140	-0,077	-0,191	0,196	-0,063	-0,059	0,292
13	Ti									-0,130	-0,130	0,243	-0,140	0,146	-0,131	-0,134	-0,206	0,044
14	Ti															-0,173	-0,090	-0,277

Furan-Ti_n (n=2-5) etkileşme konfigürasyonlarına optimize edilmiş halleri IR- frekans grafikleri Tablo 4.9.'da verilmiştir. 2a konfigürasyonuna bakıldığında başlangıç yapısını korumaktadır. 2b ve 2c konfigürasyonuna bakıldığında birbirine yakın geometrik yapıya, enerji değerine ve dipol moment değerlerine sahip oldukları Tablo 4.4., Tablo 4.5., Tablo 4.7. ve Tablo 4.9.'da görülmektedir.

Başlangıçta düzlemsel üçgen yapıdaki 3 atomlu Ti topağına merkezi üzerine gelecek şekilde oksijen atomu topak üzerine olmak koşulu ile furan molekülü topak düzlemine dik bir şekilde yerleştirilmiş olmasına rağmen her üç spin durumu içinde Tablo 4.9 devam 1 de görüldüğü gibi Ti topağının furana dik düzlemsel yapısı korunmadığı gözlemlenmiştir. 3b ve 3b1 de ise en kararlı durumlar için hemen hemen birbirine paralel ve Ti topakları Tablo 4.9. devam 1 de görülmektedir.

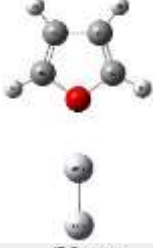
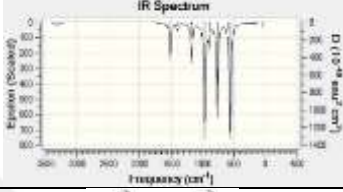
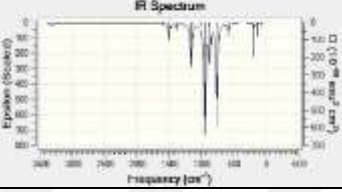
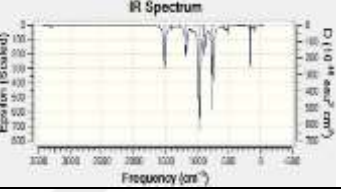
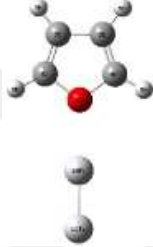
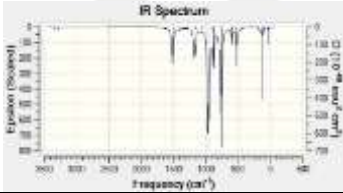
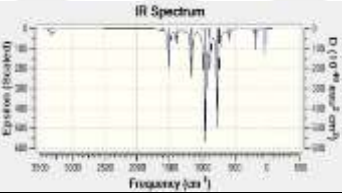
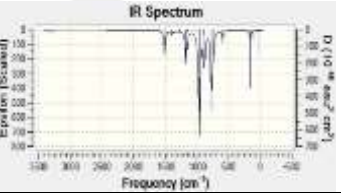
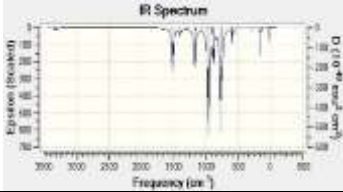
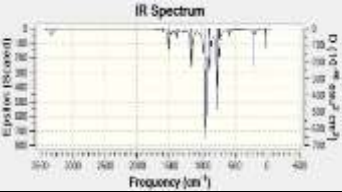
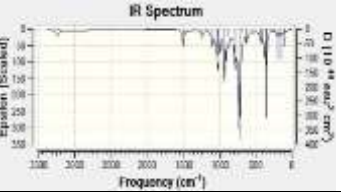
4a ve 4a1 konfigürasyonlarının elektronik geometrik yapıları aynı olduğu Tablo 4.4., Tablo 4.5., Tablo 4.7. ve Tablo 4.8.'de gözlenmiştir. Tablo 4.9. devam 2'de de geometrik şekillerin aynı olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.9. devam 3 de 4b ve 4b1 içinde 4a ve 4a1 deki gibi benzer durum tespit edilmiştir. Başlangıç koşullarında üçgen piramit olarak alınan 4 atomlu Ti topağı tepe atomu üzerine dikey olarak yerleştirilmiş olan furan molekülünü 4a ve 4a1 deki gibi dönmesi en kararlı durumuna etki etmediği gözlenmiştir. 4b ve 4b1 de de piramidin taban yüzeyi merkezi üzerinde dikey olarak yerleştirilmiş furan molekülünün dönmesi en kararlı yapıyı etkilemediği gözlenmiştir.

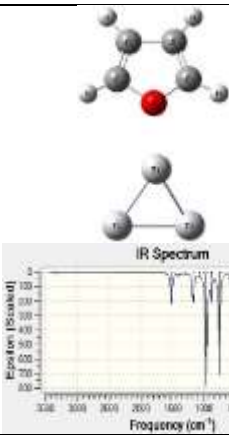
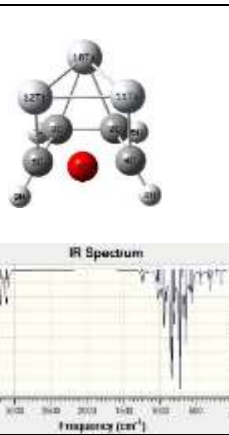
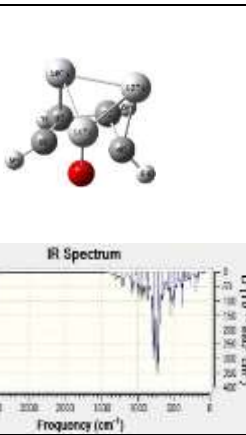
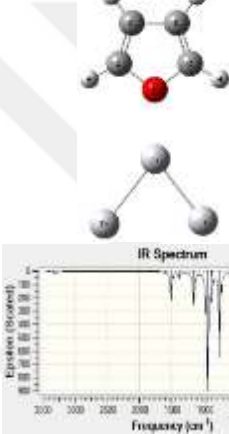
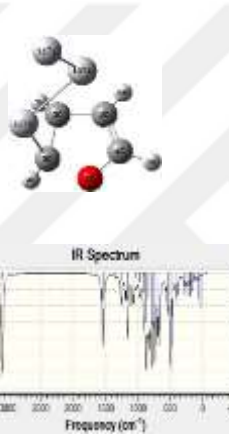
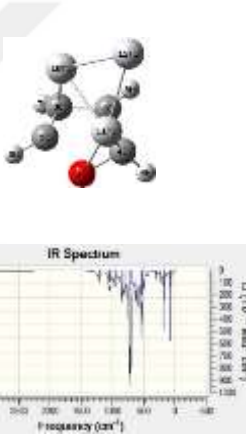
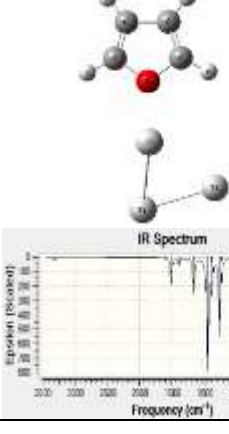
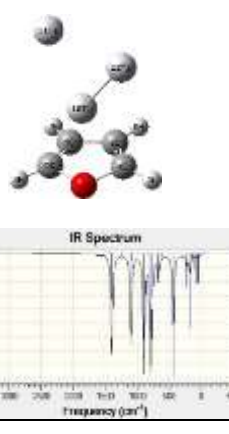
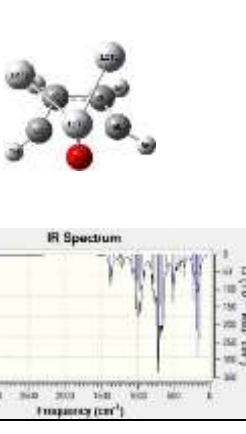
Tablo 4.9. devam 4 te başlangıç şartlarında kare yapı olarak alınan 4 atomlu Ti topağı merkezi üzerinde kenar ortayını kesecek şekilde ve köşegen olacak şekilde furan molekülü dikey olarak yerleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda en kararlı yapılar ele alındığında topağın düzlemsel yapısının bozulduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.9. devam 5 te 5 atomlu kare piramit Ti topaklar üzerine yerleştirilmiş olan çok fazla bir farklılık gözlenmemiştir. 5b konfigürasyonunda ise Trigonal dipiramit yapı her üç spin durumu için de korunmuştur.

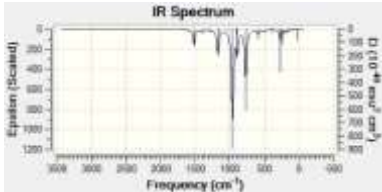
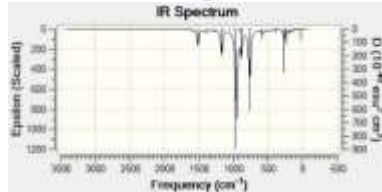
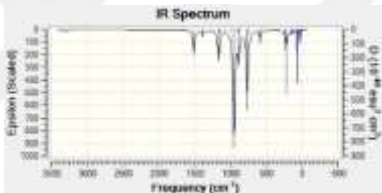
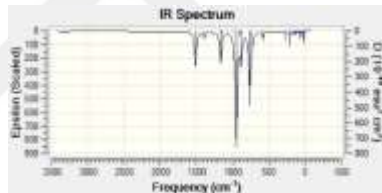
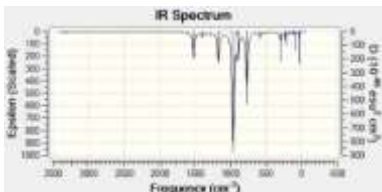
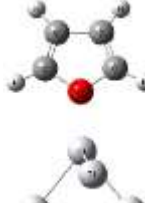
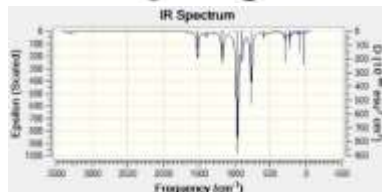
Tablo 4.9. *Furan-Ti_n (n=2-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına ait optimize edilmiş halleri ve IR-frekans grafikleri.*

S	2a	2b	2c
1	 	 	 
3	 	 	 
5	 	 	 

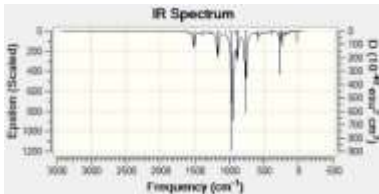
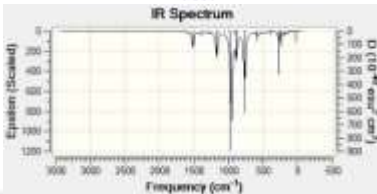
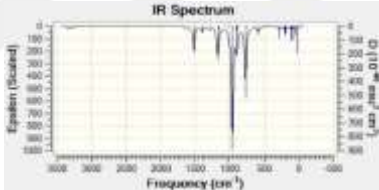
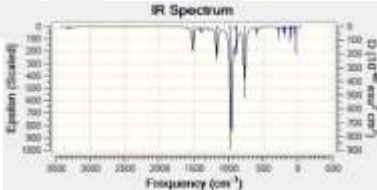
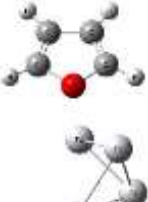
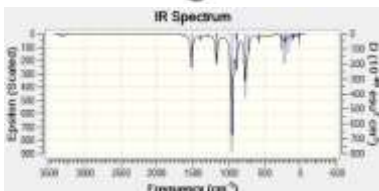
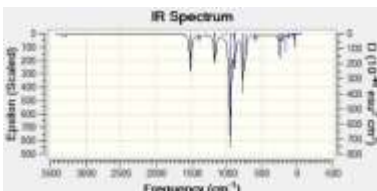
Tablo 4.9. in devamı 1

S	3a	3b	3b1
1			
3			
5			

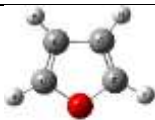
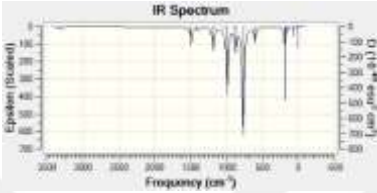
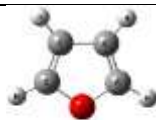
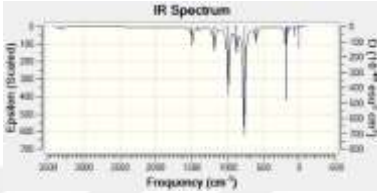
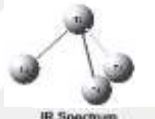
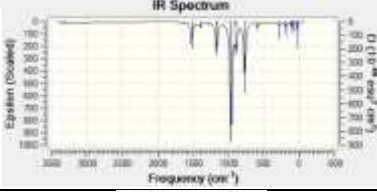
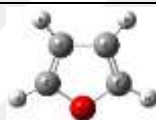
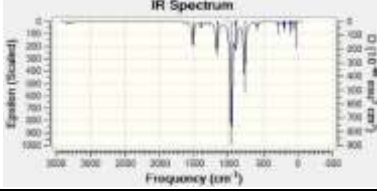
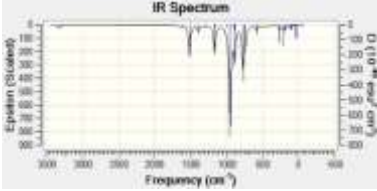
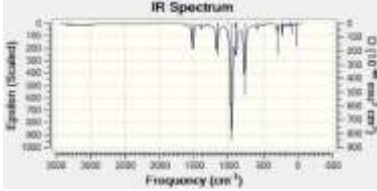
Tablo 4.9. in devamı 2

S	4a	4a1
1	 	 
3	 	 
5	 	 

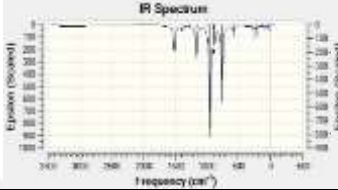
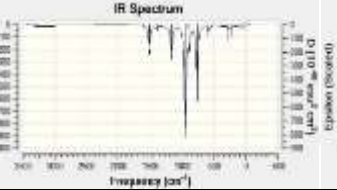
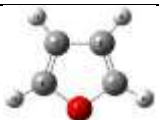
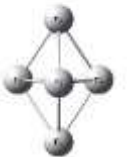
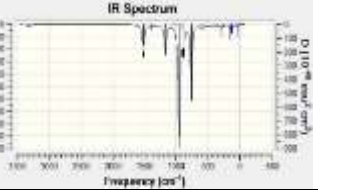
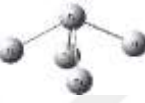
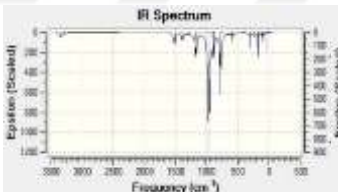
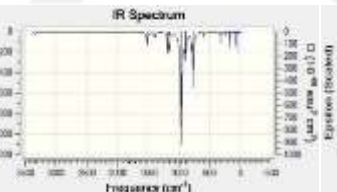
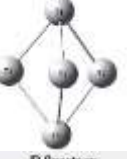
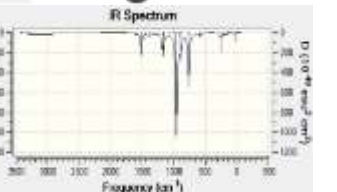
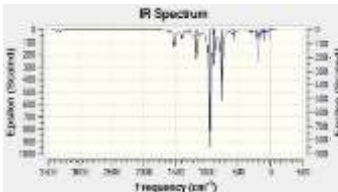
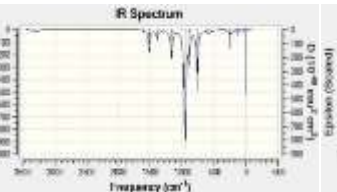
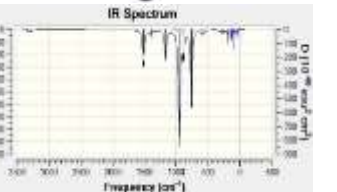
Tablo 4.9. in devamı 3

S	4b	4b1
1	 	 
3	 	 
5	 	 

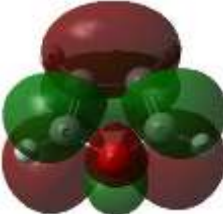
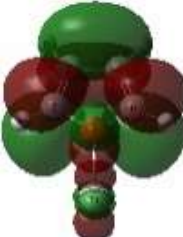
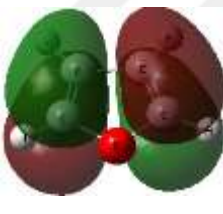
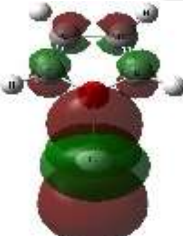
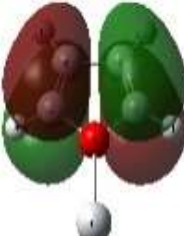
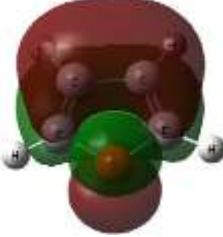
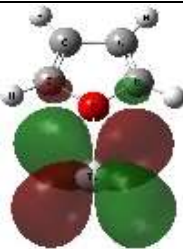
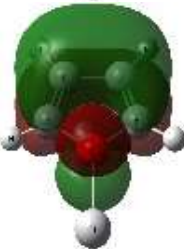
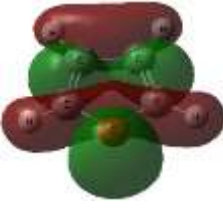
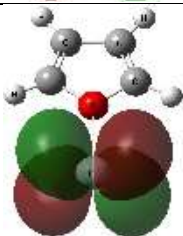
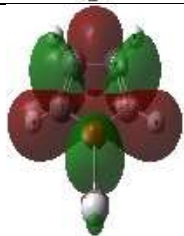
Tablo 4.9. in devamı 4

S	4c	4c1
1	 	 
3	  	  
5	  	  

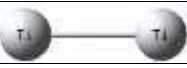
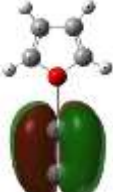
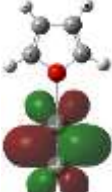
Tablo 4.9. in devamı 5

S	5a	5a1	5b
1	  	  	  
3	  	  	  
5	  	  	  

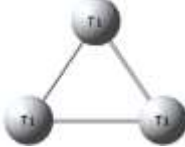
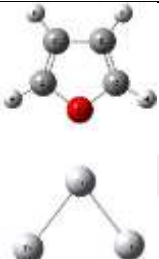
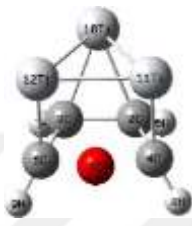
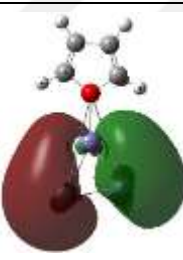
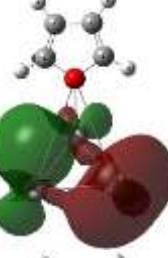
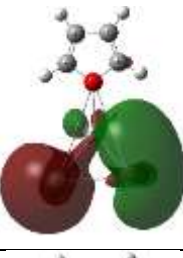
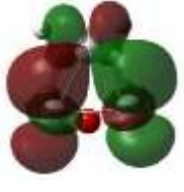
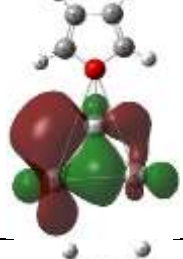
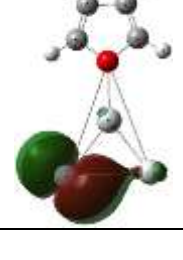
Tablo 4.10. *Furan-Ti_n (n=1-5) Etkileşme Konfigürasyonlarına en kararlı hallerine ait optimize edilmiş halleri, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 orbitalleri.*

			
			
		1a	
			
		Alfa	Beta
LUMO			
HOMO			
HOMO-1			
HOMO-2			

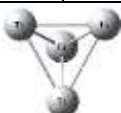
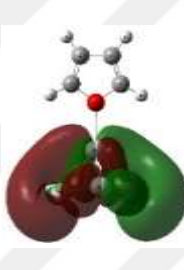
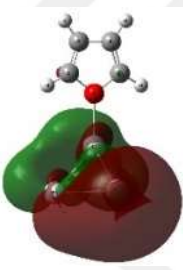
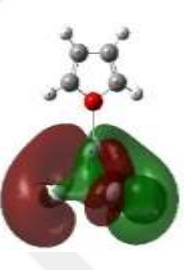
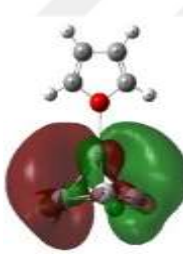
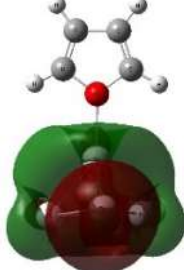
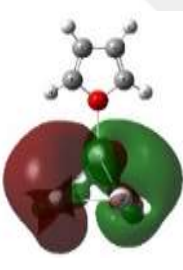
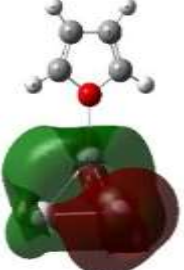
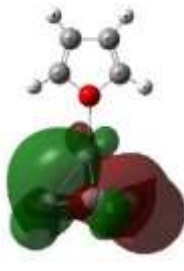
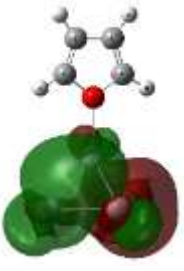
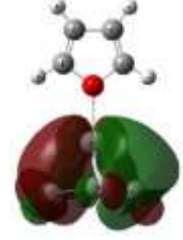
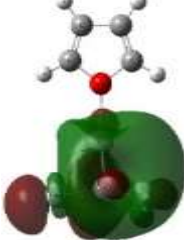
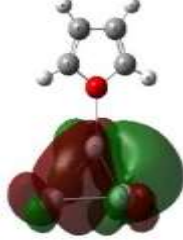
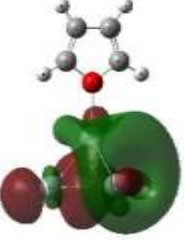
Tablo 4.10 un devamı 1

						
						
	2a		2b		2c	
						
	Alfa	Beta	Alfa	Beta	Alfa	Beta
LUMO						
HOMO						
HOMO-1						
HOMO-2						

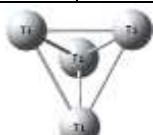
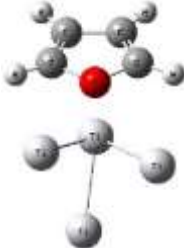
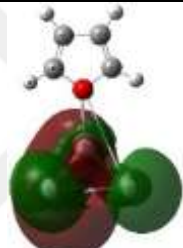
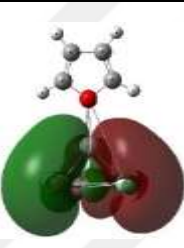
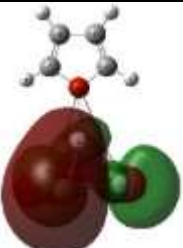
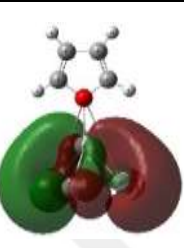
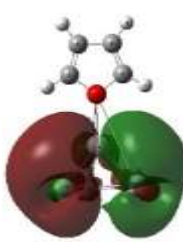
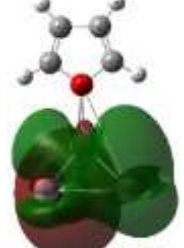
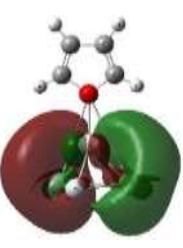
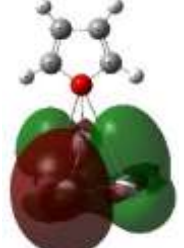
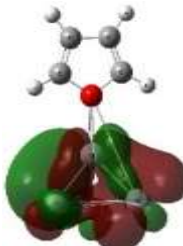
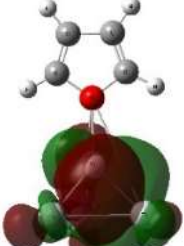
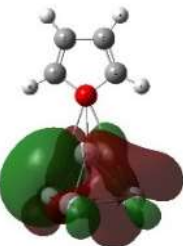
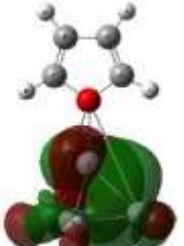
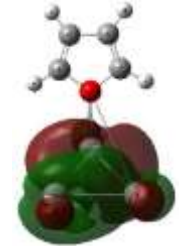
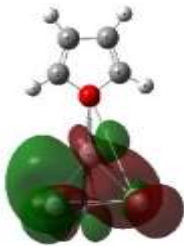
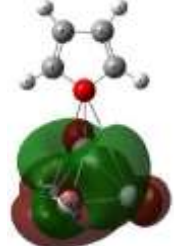
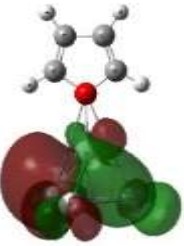
Tablo 4.10 un devamı 2

				
	3a		3b	3c
				
				
	Alfa	Beta		
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

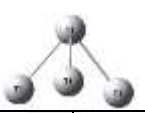
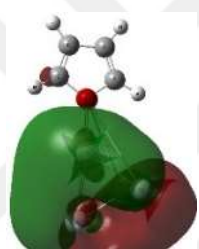
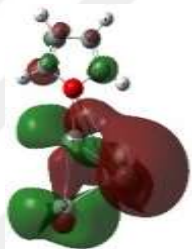
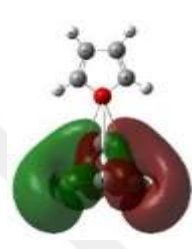
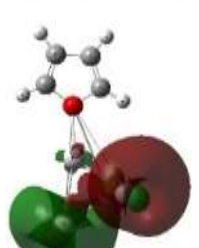
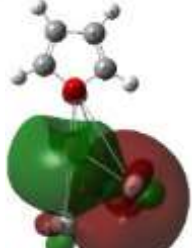
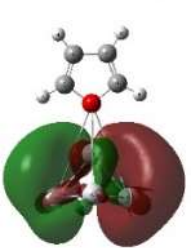
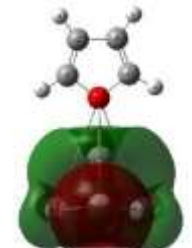
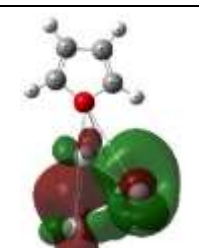
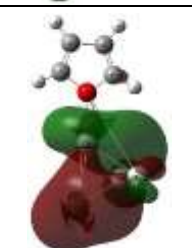
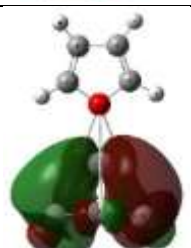
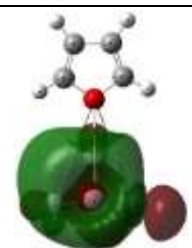
Tablo 4.10 un devamı 3

				
	4a		4a1	
				
	 		 	
	alfa	beta	alfa	beta
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

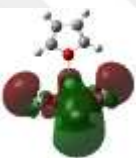
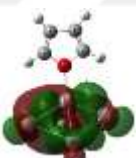
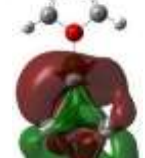
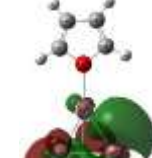
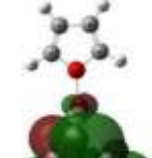
Tablo 4.10 un devamı 4

				
	4b		4b1	
				
				
	alfa	beta	alfa	beta
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

Tablo 4.10 un devamı 5

				
	4c		4cl	
				
	 		 	
	alfa	beta	alfa	beta
LUMO				
HOMO				
HOMO-1				
HOMO-2				

Tablo 4.10 un devamı 6

						
	5a		5a1		5b	
						
						
	alfa	beta	alfa	beta	alfa	beta
LUMO						
HOMO						
HOMO-1						
HOMO-2						

Furan-Ti_n (n=2-5) etkileşme konfigürasyonlarına en kararlı hallerine ait optimize edilmiş halleri, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitalleri Tablo 4.10. gösterilmiştir. 1a konfigürasyonu için beta molekülü orbitalinde Ti atomunun HOMO HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitallerinde furan molekülü ile karşılaştırıldığında benzer bağ yapılarında olduğu Tablo 4.10. da görülmektedir. Furan moleküllerine ait LUMO moleküler orbitali 1a konfigürasyonu için alfa LUMO orbitali ile örtüşmektedir. Furan –Ti₂ 2a, 2b, 2c konfigürasyonlarında Tablo 4.10 devam1 bakıldığında 2 Ti atomlu topak yapının furan molekülü üzerindeki moleküler orbital yapısındaki etkisi açıkça gözlenmektedir. Aynı şekilde Devam 2 de 3a, 3b ve 3c içinde topak yapının furan molekülü üzerindeki moleküler orbitali etkilediği gözlenmiştir. Tablo 4.10. Devam 3, Devam 4, Devam 5 ve Devam 6 tablolarına bakıldığında, LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitallerinin 4 atomlu ve 5 atomlu topak yapılar üzerinde olduğu gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Furan molekülü halkası yapılan hesaplamalar sonucunda 3 spin çarpanı durumu içinde düzlemsel yapısını koruduğu tespit edilmiştir.

Furan molekülü Ti atomu ile etkileşimi sonucunda düzlemsel yapısını korumuş ve aynı zamanda Ti atomunun furan molekülünün geometrik yapısı üzerinde yok denecek kadar az bir etkisi gözlemlendi. Ti₂ topağı ile etkileşen furan molekülünün 2a biçimi için düzlemsel olduğu 2b ve 2c biçimleri için de yaklaşık olarak düzlemsel bir geometride olduğu tespit edilmiştir. Furan-Ti₃ için 3a biçiminde furan molekülünün düzlemsel olduğu söylenebilmesine karşın 3b ve 3c biçimlerinde Furan molekül düzlemi ve üçgen biçiminde Ti₃ topak düzlemi birbiri üzerinde paralel yapıda bulunduğundan dolayı 3b ve 3c için düzlemsel olmadığı tespit edilmiştir. Furan-Ti₄ ve Furan-Ti₅ için hemen hemen her bir konfigürasyon için düzlemsel olduğu söylenebilir.

Düzlemsel yapının korunduğu ve hemen hemen korunduğu yani 3b ve 3c biçimleri hariç diğer biçimlerde karbon atomlarının hidrojen atomları ile yaptıkları bağ uzunlukları korunmuş furan molekül yapısıyla hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir.

3c hariç diğer her bir konfigürasyon için oksijen atomunun Mulliken yük yoğunluğuna bakıldığında negatif elektron yük yoğunluğunda 0,163 ile 0,222 değerler arasında düşme gözlenmektedir. 1a biçimi ve furan halkasının düzlemsel yapıda olmadığı 3b ve 3c biçimleri hariç diğer konfigürasyonlarda oksijene yakın karbon atomlarının Mulliken yük yoğunlukları sıfıra yakın değerlerde olduğu bulunmuştur. Bu karbon atomlarındaki furan molekülünde gözlenen negatif yük Mulliken yoğunlukları Ti topakları ile etkileşiminden dolayı oksijen atomu üzerine geçtiği tespit edilmiştir.

5 atomlu kare piramit Ti topaklar üzerine yerleştirilmiş olan çok fazla bir farklılık gözlenmemiştir. 5b konfigürasyonunda ise Trigonal dipiramit Ti topak yapı her üç spin durumu içinde korunmuştur.

Furan-Ti için beta molekülü orbitalinde Ti atomunun HOMO HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitallerinde furan molekülü ile yapılarda olduğu bulundu. Furan-Ti₂ 2a, 2b, 2c konfigürasyonlarında topak yapının furan molekülü üzerinde moleküler orbital yapısına etkisi tespit edildi. Aynı şekilde 3a, 3b ve 3c içinde topak yapının furan molekülü üzerindeki moleküler orbitali etkilediği gözlemlendi. Furan molekülünün 4 atomlu ve 5 atomlu topak yapılar ile etkileşimi sonucunda LUMO, HOMO, HOMO-1 ve HOMO-2 moleküler orbitallerinin topak yapılar üzerinde olduğu gözlemlendi.



KAYNAKLAR

1. Kohn,W. & Sham,L.J., (1965). *Phys. Rev. A*, 140,1133 .
2. Car,R.& Parrinello,M.,(1985). *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471.
3. Seifert,G.,Porezag, D. & Frauenheim,T.H., (1996). Calculations of Molecules, Clusters, and Solids with a Simplified LCAO-DFT-LDA Scheme. *International Journal of Quantum Chemistry*, 58 (2), 185-192.
4. Fang Z. & Dixon D.A. (2013). Computational Study of H-2 and O-2 Production from Water Splitting by Small (MO₂)(n) Clusters (M = Ti,Zr, Hf), *Journal of Physical Chemistry A*, 117(16), 3539-3555.
5. Yan-Xia,Z., Xun-Lei,D., Yan-Ping,M., Zhe-Chen,W. & Sheng-Gui,H. (2010). Transition metal oxide clusters with character of oxygen-centered radical: a DFT study, *Theoretical Chemistry Accounts*, 127,(5-6), 449-465.
6. Xin,Lu, W., Xin,Tan,K. & Qianer,Z. (2007). Structures and electronic properties of M₂C₂@C-78 (M = Ti,Zr, Hf): A density functional theory study, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7,(4-5), 1346-1352.
7. Jia,Z.,Likai, Y., Chunguang,L. & Zhongmin,S.(2009). A Quantum Chemical Study of the Structure, Bonding Characteristics and Nonlinear Optical Properties of Aryloxido and Salicylaldehydo Derivatives of XW₅O₁₈.(3-) (X = Zr or Ti), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 17, 2529-2535.
8. Cao,Y., Wang, Z.H., Deng, J.F. & Xu, G.Q. (200). *Angew. Chem. Int. Edit.* 39, 2740.
9. Trahanovsky W.S., Huang Y.C.J. & Leung, M.K.(1994). Effect of Alpha- Tert-Butyl Group Substituon on the reactivity and dimerization products of furan-based O-Quinodimethanes. *Journal of Organic Chemistry*,59(9), 2594-2598.
10. Peng ,X., Wang,X., Liu ,L., Wang,Y.& Tan,Y. (2009). Mechanisms for pyrrole adsorption on the Si(111)7 _ 7 surface: A DFT cluster model study, *Chemical Physics* ,359, 21–26.
11. Veeraiah, A.,(2015),.FT-IR, FT-Raman, UV/Vis spectra and fluorescence imaging studies on 2-(bromoacetyl)benzo(b)furan by ab initio DFT calculations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* ,147 , 212–224.
12. Ridley T., Lawley,K.P., Al-Kahali,M.H. & Donovan,R.J. (2004). Determination of the first ionization energy of furan (C₄H₄O) from an extrapolation of two nd Rydberg series observed in the mass-resolved (2 + 1) resonance enhanced multiphoton ionization spectrum, *Chemical Physics Letters* ,390,376–379.
13. Pickett, L.W. (1940). *J. Chem. Phys.*, 8 ,293.

14. Price, W.C. & Walsh, A.D. (1941). *Proc. Roy. Soc. Lond. A* (179), 201.
15. Philis, J.G. (2007). Investigation of the electronic vibrational structure of furan by REMPI, *Spectrochimica Acta Part A* ,67, 1357–1361.
16. Jakubke, H.D. & Jeschkeit H. (1994). *Concise Encyclopedia of Chemistry*. Walter de Gruyter. 001–1201. ISBN: 0-89925-457-8.
17. Hoydonckx, H. E. , Van Rhijn, W. M. , Van Rhijn, W. , De Vos, D. E. & Jacobs P. A. (2005). Furfural and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a12_119.pub2
18. Kottke R.H. (2000). Furan Derivatives , *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, doi: 10.1002/0471238961.0621180111152020.a01
19. Sa'nchez-Garci'a ,E., Mardyukov A., Tekin A. , Crespo-Otero R., Montero L.A., Sander W. & Jansen, G., (2008). Ab initio and matrix isolation study of the acetylene–furan dimer, *Chemical Physics*, 343 , 168–185.
20. Balbas, A., Gonzalez Tejera, M.J. & Tortajada, J. (2001). Influence of the electron correlation on computed properties of furan oligomers, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 572, 141–150.
21. Irving Sax, N. (1984). *Dangerous Properties of Industrial Materials*, , 6th ed., New York.
22. Schleyer, P. R., (2001). Aromaticity, *Chemical Reviews*, 101, 1115–1118.
23. Bruice, P. Y. (2007). *Organic Chemistry (Fifth ed.)*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall. ISBN 0-13-196316-3.
24. William J.M.K. (2005). *Furan and Derivatives*, QO Chemicals Inc., West Lafayette, Indiana , United States: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 10.1002/14356007.a12_119
25. Johnston, R.L. (2002). *Atomic and Molecular Clusters*. London.
26. Kawazoe, Y., Kondow, T. & Ohno, K.. (2002). *Clusters and Nanomaterials*. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag.
27. Prasad, R. (2005). *Atomic and Molecular Clusters*, 7,(1), 53. Kanpur: Indian Institute of Technology.
28. www.kimyaevi.org/TR/Genel/MetalKardes.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB011F0E095732672EA Vurdu C. D. Yüksek Lisans Eğitiminde Öğrenci Tez Danışmanı İlişkisi, 03/02/2016 tarihinde <http://www.kimyaevi.org/> adresinden alınmıştır.
29. Javan M.B., (2015). Structural, electronic and magnetic properties of small bimetallic zirconium–palladium clusters: Ab initio study. *Journal of Alloys and Compounds* ,643,56–63.

30. Cao L.J., Ai H.Q., Zheng L.M., Wang S.N., Zhou M.J., Liu J.F & Zhang C. (2010). Theoretical study on the interaction of neutral and charged Tin ($n = 1-7$) clusters with one nitrogen molecule. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 948, 65–70.
31. Lundqvist, S. & March, N. H. (1983). Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. (pp 115-142) New York: Plenum Press.
32. Fermi, E., (1927) . A statistical method for determining some properties of the atom. I, *Rend. Accad.*, 6, 602-7.
33. Thomas, L. H., (1927). The calculation of atomic fields. *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23, 542-550.
34. Fermi, E. (1928). A statistical method for the determination of some properties of atoms. II. Application to the periodic system of the elements, *Z. Phys.*, 48, 73-79.
35. Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev B*, 136, 864.
36. Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev A*, 140, 1133.
37. Dorsett H. & White A. (2000). Overview of molecular modelling and Ab initio molecular orbital methods suitable for use with energetic materials. Australia.
38. Cao, Y., Wang, Z., Deng, J.-F. and Xu, G. (2000), Evidence for Dangling Bond Mediated Dimerization of Furan on the Silicon (111)-(7×7) Surface, *Angew. Chem.*, 112: 2852–2855.
39. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula Into A Functional of the Electron Density, *Phys. Rev. B*, 37(2), 785-789.
40. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. (2009). Gaussian, Inc.
41. Frisch, E. & Foresman, J.M. (1996). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Wallingford, U.S.A: Gaussian, Inc.
42. Şenvar, C. (1982). Atom, molekül ve çekirdek, *Fizikokimya Cilt V*, A 42, Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
43. Erdik, E. (2007). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara: Gazi Kitabevi.
44. Montiel, E., Cruz, J., Gonzales, J.-C., Jayanthi, N., Pandiyan T. (2011). Fe_n Clusters ($n=2-7$) Interaction with Furan Ring: DFT Studies over Iron Surface Suitability for Furan Adsorption. *J Clust Sci.* 22: 459–471.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ali Salih Bakır
Doğum Yeri ve Yılı : Azdavay, 1971
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : a.salihbakir@hotmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Azdavay Lisesi
Lisans : Atatürk Üniversitesi/Fen Fak./Fizik

Mesleki Deneyim

İş Yeri : İbrahim Uçkunkaya Lisesi-Fizik öğrt./Elazığ
İş Yeri : Abdurrahmanpaşa Lisesi-Fizik öğrt./Kastamonu
İş Yeri : Aytaç Eruz Anadolu Lisesi-Fizik öğrt./Kastamonu