

**MOLEKÜLER VE KRİSTAL BOR BİLEŞİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONU TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Aliye Demet DEMİRAĞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006  
ANKARA**



**MOLEKÜLER VE KRİSTAL BOR BİLEŞİKLERİNİN YOĞUNLUK  
FONKSİYONU TEORİSİ İLE İNCELENMESİ**

**Aliye Demet DEMİRAĞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2006  
ANKARA**

Aliye Demet DEMİRAĞ tarafından hazırlanan MOLEKÜLER VE KRİSTAL BOR  
BİLEŞİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ İLE İNCELENMESİ  
adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak  
kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Şenay YURDAKUL

Üye : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK(Danışman)

Üye : Prof. Dr. Ziya KANTARCI

Üye : Prof. Dr. Bora ALKAN

Üye : Prof. Dr. Bülent KUTLU

Tarih : 20/06/2006

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

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

Aliye Demet DEMİRAĞ

# MOLEKÜLER VE KRİSTAL BOR BİLEŞİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ İLE İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Aliye Demet DEMİRAĞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2006

## ÖZET

Bu çalışmada Gaussian 03W ve Castep programları kullanılarak Bor bazlı bazı lineer olmayan optik moleküllerin fiziksel ve kimyasal özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile hesaplanmıştır.  $B_3O_5$ ,  $LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$ ,  $KB_3O_5$ ,  $Na_2B_4O_7$  moleküllerinin yapısal parametreleri ile elektronik ve spektrum özellikleri yoğunluk fonksiyonu teorisinin B3LYP hibrit yaklaşımı kullanılarak yapıldı. Potansiyel enerji yüzeyi ve frekans-şiddet grafiği çizildi. Bu hesaplamalar Gaussian 03W paket programı ile gerçekleştirilmiştir.  $LiB_3O_5$ ,  $LiAlB_2O_5$  moleküler kristallerinin bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapıları ve durum yoğunluğu yoğunluk fonksiyonu teorisi içerisinde LDA yaklaşımının CA-PZ modeli kullanılarak yapıldı. Bu hesaplamalar Castep programıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçların literatür değerleri ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

Bilim Kodu : 202.1.075

Anahtar Kelimeler : Bor Bileşikleri, Yoğunluk fonksiyonu Teorisi, Gaussian 03W ve Castep Paket Programı

Sayfa Adedi : 95

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK

**DENSITY FUNCTIONAL THEORY CALCULATION OF BORON BASIS  
MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES**

**(M.Sc. Thesis)**

**Aliye Demet DEMİRAĞ**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2006**

**ABSTRACT**

**This study deal with the calculation of physical and chemical properties of some non linear optical boron based molecules with the use of Gaussian 03W and Castep programs. The structural parameters and the electronic and spectral features of  $B_3O_5$ ,  $LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$ ,  $KB_3O_5$ ,  $Na_2B_4O_7$  were elucidated using B3LYP hybrid approach in density function theories. Potential energy surface and frequency - intensity plots were drawn. All the these calculations were carried out with Gaussian 03W software. The bond lengths, bond angles and densities of states were calculated with the use of Ca-PZ model of LDA approach in density function theory. All the calculations were performed using Castep program. The results were in good compliance with literature.**

**Science Code: 202.1.075**

**Key Words : Boron Bases Structures, Density Functional Theory, Gaussian 03W and Castep Program**

**Page Number: 95**

**Adviser : Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen, engin tecrübesi ve yorumlarıyla bana yol gösteren, güler yüzü ve sevgisiyle hep beni çalışmaya şevklendiren danışman hocam Prof. Dr. Mehmet ŞİMŞEK' e teşekkür ederim. Her konuda ilgi ve desteğini eksik etmeyen ve benimle bilgisini paylaşan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet BAHAT' a, tez çalışmam sırasında yorum ve bilgilerini paylaşan sayın hocam Hüseyin ÇELİKKAN' a teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, her zaman bana inanan, güvenen aileme ve hayat arkadaşım Ercan UFAKSÖĞÜT' e sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                     | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                          | iv    |
| ABSTRACT .....                                                                      | v     |
| TEŞEKKÜR .....                                                                      | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                   | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ .....                                                          | x     |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....                                                            | xiii  |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                            | xv    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                       | xvi   |
| 1. GİRİŞ .....                                                                      | 1     |
| 2. TEMEL BİLGİLER .....                                                             | 3     |
| 2.1. Moleküler Modelleme .....                                                      | 3     |
| 2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) ..... | 3     |
| 2.2.1. Nükleer çekim fonksiyonu .....                                               | 5     |
| 2.2.2. Coulomb fonksiyonu .....                                                     | 5     |
| 2.2.3. Hartree kinetik fonksiyonu .....                                             | 6     |
| 2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu .....                                            | 6     |
| 2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu .....                                        | 7     |
| 2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu .....                                           | 7     |
| 2.2.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu .....                                           | 9     |
| 2.2.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyon .....                                     | 10    |
| 2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi .....                                | 11    |

**Sayfa**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3. Temel Setler ve 6-311++G** Temel Seti .....                                                                                                                                                                                                                                               | 12 |
| 2.4. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi .....                                                                                                                                                                                                                                                 | 14 |
| 2.5. Geometrik Optimizasyon .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 16 |
| 2.6. Doğrusal Olmayan (Nonlinear) Optik (NLO) Özellikler .....                                                                                                                                                                                                                                 | 20 |
| 2.7. Paket Programlar .....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 22 |
| 2.7.1. Gaussian 98W .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 22 |
| 2.7.2. Gauss View .....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 23 |
| 2.7.3. Castep .....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 23 |
| 2.8. LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                     | 29 |
| 2.8.1. LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> ' in kullanım alanları .....                                                                                                                                                                                                                            | 29 |
| 2.9. Bor .....                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 32 |
| 2.9.1. Bor madeninin kullanım alanları .....                                                                                                                                                                                                                                                   | 33 |
| 3. B <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , NaB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , KB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> VE Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> MOLEKÜLLERİNİN<br>YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN GAUSSIAN PAKET<br>PROGRAMI İLE İNCELENMESİ ..... | 40 |
| 3.1. B <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Molekülünün Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik<br>İncelenmesi .....                                                                                                                                                                                | 40 |
| 3.1.1. Hesaplamalar .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 41 |
| 3.2. LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Molekülünün 1. Formdaki Yapısal, Elektronik ve Çizgisel<br>Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi .....                                                                                                                                          | 44 |
| 3.2.1. Hesaplamalar .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 45 |
| 3.3. LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , NaB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> VE KB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Moleküllerinin 1.ve 2. Formdaki Yapısal<br>ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi .....                                                                                      | 52 |
| 3.3.1. Hesaplamalar .....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 54 |
| 3.4. Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Molekülünün Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik<br>Özelliklerinin Teorik İncelenmesi .....                                                                                                                                        | 68 |

**Sayfa**

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.4.1. Hesaplamalar .....                                                                                                                                         | 69 |
| 4. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ MOLEKÜLER KRİSTALLERİNİN CASTEP PAKET PROGRAMI İLE YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ..... | 74 |
| 4.1. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ Moleküler Kristalin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi.....                                                    | 74 |
| 4.1.1. Hesaplamalar.....                                                                                                                                          | 75 |
| 4.2. $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ Moleküler Kristalin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi.....                                                  | 82 |
| 4.2.1. Hesaplamalar.....                                                                                                                                          | 83 |
| 5. SONUÇ .....                                                                                                                                                    | 89 |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                                                                   | 91 |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                                                                                                    | 95 |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                                                                                                                                                             | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 2.1. Örgü noktalarını içeren yedi farklı birim hücrenin gösterimi.....                                                                                                                                      | 26    |
| Çizelge 2.2. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ Fiziksel ve kimyasal özellikleri .....                                                                                                                                        | 29    |
| Çizelge 2.3. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları .....                                                                                                                                                           | 38    |
| Çizelge 2.4. Ekonomik Açıdan Önemli Bor Mineralleri .....                                                                                                                                                           | 39    |
| Çizelge 3.1. $\text{B}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å).....                                                                                                            | 41    |
| Çizelge 3.2. $\text{B}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları (°) .....                                                                                                             | 42    |
| Çizelge 3.3. $\text{B}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları (°) .....                                                                                                        | 42    |
| Çizelge 3.4. $\text{B}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dipol moment (Debye) ve toplam elektronik enerji (a.u.).....                                                                      | 43    |
| Çizelge 3.5. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å).....                                                                  | 46    |
| Çizelge 3.6. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları (°).....                                                                      | 47    |
| Çizelge 3.7. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları (°) .....                                                                | 48    |
| Çizelge 3.8. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modelleriyle hesaplanan, denge durumundaki toplam elektronik enerji (a.u) ve dipol moment (Debye) ..... | 49    |
| Çizelge 3.9. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün B3LYP / 6-311G(d) modeline göre frekans, şiddet hesaplaması .....                                                                                                 | 50    |
| Çizelge 3.10. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ VE $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 1.ve 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å).....                             | 55    |

| Çizelge                                                                                                                                                                                                                                        | Sayfa |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 3.11. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ ve $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 1.ve 2. formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları ( $^\circ$ ).....                                                     | 56    |
| Çizelge 3.12. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ ve $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 1.ve 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları ( $^\circ$ ) .....                                             | 57    |
| Çizelge 3.13. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ ve $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 1. ve 2. formdaki B3LYP / 6- 311+G(2d) modeline göre denge durumundaki toplam elektronik enerji (a.u) ve dipol moment (Debye)..... | 58    |
| Çizelge 3.14. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ ve $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 1.form ve 2.formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre frekanslarının karşılaştırılması .....                                        | 59    |
| Çizelge 3.15. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ ve $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 1.form ve 2.formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre şiddetlerinin karşılaştırılması .....                                         | 60    |
| Çizelge 3.16 $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ ve $\text{KB}_3\text{O}_5$ moleküllerinin 2.formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre denge durumundaki özellikleri .....                                                      | 65    |
| Çizelge 3.17. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün 2.formdaki B3LYP /6-311+G(2d) modeline göre 9-3 atomları arasındaki uzaklığa bağlı olarak; enerji ve dipol moment hesaplaması .....                                                         | 66    |
| Çizelge 3.18. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ molekülünün B3LYP / 6-311++G(2d)modeline göre bağ Uzunlukları( $\text{\AA}$ ) .....                                                                                                            | 70    |
| Çizelge 3.19. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları ( $^\circ$ ) .....                                                                                                                   | 71    |
| Çizelge 3.20. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ molekülünün B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları ( $^\circ$ ) .....                                                                                                                | 72    |
| Çizelge 3.21. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dipol moment (Debye) ve toplam elektronik enerji (a.u.).....                                                                                     | 73    |
| Çizelge 4.1. Fractional (kesirli) atomik koordinatları ( $\text{\AA}$ ) .....                                                                                                                                                                  | 76    |
| Çizelge 4.2. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ moleküler kristalinin bağ uzunluklarının kaynak sonuçları ile karşılaştırması ( $\text{\AA}$ ).....                                                                                                      | 78    |
| Çizelge 4.3. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ moleküler kristalinin bağ açılarının kaynak ile karşılaştırması ( $^\circ$ ).....                                                                                                                        | 79    |

| <b>Çizelge</b>                                                                                                                           | <b>Sayfa</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Çizelge 4.4. Fractional (kesirli) atomik koordinatları(Å) .....                                                                          | 84           |
| Çizelge 4.5. LiAlB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> moleküler kristalinin bağ uzunluklarının deney (x ışınları) ile karşılaştırması (Å) ..... | 86           |
| Çizelge 4.6. LiAlB <sub>2</sub> O <sub>5</sub> moleküler kristalinin bağ açılarının deney (x ışınları) ile karşılaştırması (°).....      | 87           |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                           | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı.....                                                | 17    |
| Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi.....                                                                                            | 19    |
| Şekil 2.3. Bravais örgüleri.....                                                                                                                | 28    |
| Şekil 2.4. Bor kristalinin amorf yapısının gösterimi.....                                                                                       | 32    |
| Şekil 3.1. $B_3O_5$ molekülünün modeli.....                                                                                                     | 40    |
| Şekil 3.2. $LiB_3O_5$ molekülünün 1. formu.....                                                                                                 | 44    |
| Şekil 3.3. $LiB_3O_5$ molekülünün B3LYP / 6-311G(d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                                  | 51    |
| Şekil 3.4. $LiB_3O_5$ molekülünün 1. ve 2. formu.....                                                                                           | 52    |
| Şekil 3.5. $NaB_3O_5$ molekülünün 1. ve 2. formu.....                                                                                           | 53    |
| Şekil 3.6. $KB_3O_5$ molekülünün 1. ve 2. formu.....                                                                                            | 53    |
| Şekil 3.7. $LiB_3O_5$ molekülünün 1. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                    | 61    |
| Şekil 3.8. $NaB_3O_5$ molekülünün 1. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                    | 61    |
| Şekil 3.9. $KB_3O_5$ molekülünün 1. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                     | 62    |
| Şekil 3.10. $LiB_3O_5$ molekülünün 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                   | 62    |
| Şekil 3.11. $NaB_3O_5$ molekülünün 2.formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                    | 63    |
| Şekil 3.12. $KB_3O_5$ molekülünün 2.formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği.....                                     | 63    |
| Şekil 3.13. $LiB_3O_5$ molekülünün 2.formdaki B3LYP / 6-311++G(2d) modeline göre enerjinin 9-3 atomları arasındaki uzaklığa bağlı değişimi..... | 67    |

| Şekil                                                                                                                                                                | Sayfa |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 3.14. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ molekülünün 2.formdaki B3LYP / 6-311++G(2d) modeline göre enerji farkının 9-3 atomları arasındaki uzaklığa bağlı değişimi ..... | 67    |
| Şekil 3.15. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ modeli .....                                                                                                           | 68    |
| Şekil 4.1. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ moleküler kristal modeli .....                                                                                                   | 74    |
| Şekil 4.2. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ moleküler kristalinin birim hücre içindeki (0 1 0) yüzeyi.....                                                                   | 74    |
| Şekil 4.3. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ moleküler kristalinin band yapısının deney ile karşılaştırması .....                                                             | 80    |
| Şekil 4.4. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ moleküler kristalinin durum yoğunluğunun deney ile karşılaştırması .....                                                         | 81    |
| Şekil 4.5. $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ moleküler kristal modeli.....                                                                                                  | 82    |
| Şekil 4.6. $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ moleküler kristalinin birim hücre içindeki (1 0 1) yüzeyi .....                                                                | 82    |
| Şekil 4.7. $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ moleküler kristalinin LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon enerjisi modeline göre band yapısı gösterimi .....                     | 88    |
| Şekil 4.8. $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ moleküler kristalinin LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon enerjisi modeline göre durum yoğunluğunu gösterimi.....                | 88    |

## SİMGELER VE KISALTLAMALAR

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

| Simgeler         | Açıklama                                               |
|------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>B3LYP</b>     | Korelasyon enerjili 3 parametrelili Becke karma metodu |
| $C_{\mu I}$      | Moleküler orbital açılımı                              |
| $\epsilon_i$     | Tek elektron orbital enerjisi                          |
| <b>E</b>         | Molekölün toplam enerjisi                              |
| $E^C$            | Korelasyon enerjisi                                    |
| $E_{B3LYP}$      | B3LYP enerjisi                                         |
| $E_e$            | Molekölün elektronik enerjisi                          |
| $E_{B3LYP}^{XC}$ | B3LYP değiş tokuş ve korelasyon enerjisi               |
| $E_{LYP}^C$      | LYP korelasyon enerjisi                                |
| $E_{VWN}^C$      | Vosko, Wilk ve Nussair korelasyon enerjisi             |
| $E^J$            | Coulomb enerjisi                                       |
| $E_0$            | Sıfır nokta enerji                                     |
| $E^T$            | Kinetik enerji                                         |
| $E_{D30}^X$      | Dirac değiş tokuş fonksiyoneli                         |
| $E^X$            | Değiş tokuş enerjisi                                   |
| $E_{Becke88}^X$  | Becke88 değiş tokuş enerjisi                           |

**Simgeler****Açıklama**

$E_{F30}^X$

Fock değiş tokuş enerjisi

$E_{H28}^T$

Hartree kinetik enerjisi

$E_{LDA}^X$

Yerel (lokal) değiş tokuş enerjisi

$E_{TF27}^T$

Thomas-Fermi kinetik enerjisi

$E^{XC}$

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

$E^V$

Nükleer çekim enerjisi

$F_{KS}$

Kohn-Sham operatörü

$F_{ij}$

Kuvvet sabiti

$g$

Gaussian fonksiyonlar, gradyent vektörü

$G$

Kuvvet sabiti matrisi, Hessian

$H$

Moleküler hamiltoniyen

$V$

Potansiyel enerji

$p$

Elektron yoğunluğu

$\rho_\alpha$

 $\alpha$  spinli elektronların yoğunluğu

$\rho_\beta$

 $\beta$  spinli elektronların yoğunluğu

$\mu$

Dipol moment

$v^{XC}$

Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi

$\Phi_\mu$

Atomik orbital

$\Psi$

Moleküler orbital, dalga fonksiyonu

$\mathfrak{Z}$

Elektrik alan

$\alpha_{ort}$

Ortalama polarizebilite

**Simgeler** $\nabla_{\alpha}$  $\beta$ **Kısaltmalar****DFT****GAUSSIAN****HF****MP<sub>2</sub>****Açıklama**

Anizotropik polarizebilite

Hiperpolarizebilite

**Açıklama**

Yoğunluk fonksiyonu teorisi

O3W Gaussian 03W paket programı

Hartree-Fock metodu

Möller-Plesset teorisi

## 1. GİRİŞ

Bu tez çalışması  $B_3O_5$ ,  $LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$ ,  $KB_3O_5$ ,  $Na_2B_4O_7$  moleküllerinin ve  $LiB_3O_5$ ,  $LiAlB_2O_5$  moleküler kristallerin yapısal, frekans, şiddet, elektronik ve lineer olmayan özelliklerinin kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak hesaplanmasını içermektedir.

Hesaplamalar aşağıdaki basamaklardan oluşmaktadır:

- a ) Her bir molekül için geometri optimizasyonu yapılarak yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları ve dihedral açıları),
- b ) Her bir molekül için toplam enerji ve dipol moment,
- c )  $LiB_3O_5$  molekülünün 1. ve 2. forma göre potansiyel enerji yüzeyi, titreşim frekansı-şiddet grafiği, moleküler orbital enerji (HOMO-LUMO),
- d )  $LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$ ,  $KB_3O_5$  moleküllerini 2. forma göre statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite ve statik hiperpolarizebilite,
- e )  $LiB_3O_5$  ve  $LiAlB_2O_5$  moleküler kristallerinin bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapısı, band aralık enerjisi ve durum yoğunluğu hesaplanmıştır.

Hesaplamaların ilk bölümü Gaussian 03 W paket programı, son bölümü ise Castep paket programı kullanılarak oluşturulmuştur. Gaussian 03 W paket programında; B3LYP metodu ve 2. mertebeden bir pertürbasyon teorisi olan Möller-Plesset metodu kullanılmıştır. Temel set olarak B3LYP için 6-311+G(2d), 6-311G(d) ve MP<sub>2</sub> için 6-311+G(2d) temel setleri seçilmiştir. Castep paket programında; LDA yaklaşımında CA-PZ modeli kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre;

- i )  $LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$ ,  $KB_3O_5$  moleküllerinin B3LYP hibrit yaklaşımında 6-311+G(2d) temel setiyle yaptığımız hesaplamalarda 1.formda daha kararlı oldukları ortaya çıkmıştır.

ii ) B3LYP hibrit yaklaşımda 6-311+G(2d) temel setiyle  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  susuz kolemanit ve susuz boraks (tinkal) molekülü için yapılan hesaplamalarla elde edilen yapısal parametreler bu çalışma ile literatürlere kazandırılmış oldu.

iii )  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristalin Castep programlarıyla hesapladığımız bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapısı ve durum yoğunluğu 1991 ve 1997' de x-ışınlarıyla yapılan deneysel çalışmalarda [42,49] ölçülen bağ uzunluklarıyla uyum içinde fakat sadece Li-O(5) arasındaki uzaklık 2,172 Å verilmesine rağmen hesaplamalarımızda 2,69 Å olarak elde edildi.

iv )  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin Castep programıyla hesapladığımız bağ uzunlukları, bağ açıları x-ışınlarıyla yapılan deneysel çalışmalarda [50] ölçülenlerle uyum içindedir. Ayrıca daha önceki çalışmalarda bulunmayan band yapıları, band aralık enerjisi ve durum yoğunluğu parametreleri de bu çalışmada hesaplanmıştır.

## 2. TEMEL BİLGİLER

### 2.1. Moleküler Modelleme

Moleküler modelleme; bir molekülün özelliklerinin fizik yasalarından hareketle bilgisayarda hesaplanmasıdır. Bu alanda çalışanlar genellikle bir metod geliştirmezler, daha çok var olan metotları kullanırlar. Moleküller modellemenin fizik, kimya, biyoloji, ilaç sanayi ve malzeme bilimi gibi geniş bir uygulama alanı vardır [1].

### 2.2. Kuantum Mekaniksel Enerji İfadeleri ve Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT)

DFT' nin temeli 1964 yılında Hohenberg ve Kohn' un elektron sisteminin taban durum elektronik enerjisiyi elektron yoğunluğunun ( $\rho$ ) bir fonksiyoneli olarak yazmasına dayanır. Taban durum yoğunluk ve enerji fonksiyoneli bilgisiyle sistemin taban durum özelliklerini tanımlamak mümkündür [2].

Bir molekülün enerjisi veya diğer fiziksel büyüklükleri (kuantum mekaniğinin dalga fonksiyonu gösteriminde) Schrödinger denkleminin çözülmesi ile elde edilebileceğini belirtmiştik. Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

ile verilir. Burada  $\hat{H}$  moleküldeki etkileşimleri tanımlayan bir operatör,  $\psi$  moleküler dalga fonksiyonu,  $E$  ise moleküler sistemin farklı kararlı durumlarına karşılık gelen enerjileridir.

Bir molekülün elektronik enerjisi kuantum mekaniksel olarak kapalı formda,

$$E_e = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.2)$$

yazılabilir. Burada  $E^T$  elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerji,  $E^V$  çekirdek-elektron çekim ve çekirdek çiftleri arasındaki itme potansiyel enerjisidir,  $E^J$  elektron-elektron itme terimi (elektron yoğunluğunun Coulomb öz-etkileşimi olarak da tanımlanır),  $E^{XC} = E^X + E^C$  ise değiş tokuş ( $E^X$ ) ve korelasyon ( $E^C$ ) terimidir ve elektron-elektron etkileşmelerinin geri kalan kısmını kapsar. Daha doğrusu; değiş tokuş enerjisi aynı spinli elektronlar arasındaki etkileşim enerjisidir. Kuantum mekaniksel dalga fonksiyonunun antisimetrikliğinden dolayı ortaya çıkar. Korelasyon enerjisi ise farklı spinli elektronlar arasındaki etkileşme enerjisidir. Bu enerjilerin büyüklükleri hakkında bir fikir edinmek için Ne atomunun enerjilerini verebiliriz. Atomik birimler cinsinden Ne atomunun hesaplanmış enerjileri:  $E_e = -129.4$ ,  $E^T = 129$ ,  $E^V = -312$ ,  $E^J = 66$ ,  $E^X = -12$ ,  $E^C = -0.4$  atomik birim (hartree) dir. (1 hartree (H) = 27.192 eV dur) [3,4].

Eğer enerjinin açık ifadesi moleküler dalga fonksiyonu  $\psi$  'ye bağımlı ise bu Hartree-Fock metodu olarak bilinir. HF modeli korelasyon yani etkileşim enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji ifadesi elektron yoğunluğu  $\rho$  'ya bağlı ise bu yoğunluk fonksiyonu modeli DFT olarak bilinir. Yani yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT)' nin temel dayanak noktası; Elektronik sistemin enerjisini elektron yoğunluğuna bağlı olarak ifade etmesidir [3, 4].

Yoğunluk fonksiyonu teorisinde sıkça kullanılan üç temel kavramın tanımı aşağıdaki gibi verilmektedir; (1) Elektron yoğunluğu,  $\rho = \rho(\vec{r})$ , herhangi bir noktadaki elektron yoğunluğu. (2) Tek düze elektron gazı modeli; bir bölgedeki yük dağılımının, sisteme düzgün dağılmış n tane elektron ve sistemi nötralize edecek kadar pozitif yükten oluştuğu varsayımına dayalı idealize edilmiş bir modeldir. Klasik DFT modelinde enerji ifadeleri elde edilirken elektron dağılımının V hacimli bir küp içinde olduğu ve elektron yoğunluğunun  $\rho = n/V$  ile verildiği ve sistemde n,

$V \rightarrow \infty$  olduğu varsayımı yapılmıştır, yani  $\rho$  sabit kabul edilmiştir. [5, 6]. Fonksiyonel: bağımsız x değişkenine bağımlı değişkene fonksiyon denilir ve  $F[f]$  ile gösterilir [7,8]. Fonksiyonel kavramı yerine fonksiyon kavramı tercih edilecek fakat sembol gösterimi olduğu gibi kullanılacaktır. Örneğin Coulomb fonksiyoneli yerine Coulomb fonksiyonu veya Coulomb enerjisi ifadeleri kullanılacaktır. (2.2) numaralı ifade ile verilen enerji fonksiyonlarını (fonksiyonelleri) daha detaylı inceleyelim [9, 10].

### 2.2.1. Nükleer çekim fonksiyonu

$Z_a$  nükleer yüküne sahip  $R_a$ 'da sabitlenmiş bir a. çekirdek ve elektronlar arasındaki elektrostatik Coulomb potansiyeli,

$$E = -\sum_a^N Z_a \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} d\vec{r} \quad (2.3)$$

ile verilmektedir. Burada N toplam çekirdek sayısıdır.

### 2.2.2. Coulomb fonksiyonu

Atomdaki elektronların birbirinden bağımsız hareket ettiğini varsayarak bir elektronun diğer elektronlar ile etkileşim enerjisi,

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.4)$$

ifadesi ile verilir.

### 2.2.3. Hartree kinetik fonksiyonu

Hartree, 1928 yılında bir atomdaki  $i$ . Elektronun diğerlerinden tamamen bağımsız olarak  $\psi_i$  orbitalinde hareket ettiği varsayımı altında toplam kinetik enerjinin her bir elektronun kinetik enerjilerinin toplamı olarak aşağıdaki gibi yazılabileceğini gösterdi,

$$E_{H28}^T = -\frac{1}{2} \sum_i^n \int \psi_i(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.5)$$

Tek elektronlu sistemler hariç bu yaklaşım bize tam doğru kinetik enerjiyi vermez. Çünkü gerçekte elektronlar birbirinden bağımsız olarak hareket etmezler. Bu nedenle  $E_{H28}^T \langle E^T$  dir. Bununla birlikte H28 sürpriz bir şekilde iyi bir yaklaşıktır.

### 2.2.4. Fock değiş tokuş fonksiyonu

1930'da Fock hartree dalga fonksiyonunun antisimetrik olmaması nedeni ile Pauli dışarılama ilkesini ihlal ettiğini ve bu eksikliğin dalga fonksiyonunun antisimetrikleştirilmesi ile ortadan kaldırılabileceğini gösterdi, bu durumda aynı spinli elektronlar birbirinden kaçınmaktadır. Buna Fermi düzeltmesi veya değiş tokuşu denilmektedir. Fock bu düzeltme enerjisinin aşağıdaki değiş tokuş fonksiyonu ile verilebileceğini gösterdi,

$$E_{F30}^X = -\frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \iint \frac{\psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.6)$$

Burada  $\psi_i$  antisimetrik dalga fonksiyonu olup birim dönüşümde invarjanstır.

### 2.2.5. Thomas-Fermi kinetik fonksiyonu

1927 yılında Thomas ve Fermi tek düze elektron gazı modelinde kinetik enerji için bir formül türetti. Bu modelde kinetik enerji ifadesi,

$$E_{TF27}^T = \frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

ile verilmektedir. Bu ifade atom ve moleküllerin enerjilerini H28 modelinde yaklaşık % 10 daha küçük hesaplamaktadır. TF27 ifadesi klasik yoğunluk fonksiyonu teorisinin doğuşu olarak kabul edilir.

### 2.2.6. Dirac değiş tokuş fonksiyonu

Çok elektronlu sistemlerde, elektronların  $\rho$  yoğunluğu ile tek düze dağılımı varsayımı altında 1930'da Dirac değiş tokuş enerjisinin,

$$E_{D30}^X = E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.8)$$

ifadesi ile verilebileceğini gösterdi.  $E_{TF27}^T$  ve  $E_{D30}^X$  ifadelerine klasik yoğunluk fonksiyonları denilir.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi DFT' nin bugünkü anlamda temelleri 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından atılmıştır. Hohenberg ve Kohn yoğunluk ve enerjiyi tanımlayan tek bir fonksiyonun varlığını gösterdiler, fakat bu teorem fonksiyonun açık ifadesini vermemiştir [11, 12].

DFT' de toplam enerji yoğunluğun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$E[\rho] = E^T[\rho] + E^V[\rho] + E^J[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (2.9)$$

Hohenberg ve Kohn  $E^{XC}$  ifadesinin tamamen elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini gösterdi. Pratikte,  $E^{XC}$  spin yoğunluğunu ve gradyentlerini içeren bir integral ile hesaplanır.

$$E^{XC}[\rho] = \int f[\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.10)$$

Burada  $\rho_\alpha$ ,  $\alpha$  spin yoğunluğunu,  $\rho_\beta$ ,  $\beta$  spin yoğunluğunu,  $\rho$  ise toplam elektron yoğunluğunu ( $\rho_\alpha + \rho_\beta$ ) göstermektedir.

$E^{XC}$  ise aynı-spin etkileşmelerine karşılık gelen *değiş tokuş* ve karışık-spin etkileşmelerine karşılık gelen *korelasyon* enerjileri olmak üzere iki kısma ayrılır.

$$\begin{aligned} E^{XC}[\rho] &= E^X[\rho] + E^C[\rho] \\ E^X[\rho] &= E_\alpha^X[\rho_\alpha] + E_\beta^X[\rho_\beta] \\ E^C[\rho] &= E_{\alpha\alpha}^C[\rho] + E_{\beta\beta}^C[\rho] + E_{\alpha\beta}^C[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (2.11)$$

Her üç terimde yine elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. (2.11) numaralı ifadedeki  $E^X[\rho]$  terimi *değiş tokuş fonksiyonu*,  $E^C[\rho]$  ise *korelasyon fonksiyonu* adını alır. Her iki fonksiyonda iki kısma ayrılır: *yerel(lokal)* fonksiyonlar sadece elektron yoğunluğu  $\rho$ 'ya bağımlı, *gradyent-düzeltilmeli* fonksiyonlar hem  $\rho$ 'ya hem de gradyent'i  $\vec{\nabla}\rho$ 'ya bağımlıdır.

Şimdi *değiş tokuş* enerjisi ile ilgili ifadelere daha detaylı bakalım. Yerel *değiş tokuş* fonksiyonu (2.8) numaralı ifadede şöyle verilmektedir;

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.12)$$

Bu ifade tekdüze elektron gazı için değiş tokuş enerjisidir. Ancak bu ifade moleküler sistemleri tanımlamakta yetersizdir. Becke 1988 yılında LDA değiş tokuş fonksiyonunu aşağıda şekilde formüle etti,

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma x \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r} \quad (2.13)$$

burada  $x = \rho^{-4/3} |\vec{\nabla} \rho|$ ,  $\gamma$  ise asal gaz atomlarının bilinen değiş tokuş enerjilerine fit edilerek seçilmiş bir parametredir ve Becke tarafından 0.0042 Hartree olarak bulunmuştur. Becke fonksiyonu yerel (lokal) LDA değiş tokuş fonksiyonuna bir düzeltmedir ve LDA fonksiyonunun eksikliklerinin çoğunu düzeltmektedir.

### 2.2.7. Vosko-Wilk-Nusair fonksiyonu

Korelasyon enerjisi ile ilgili çalışmalar değiş tokuş enerjisi ile karşılaştığımızda daha yavaş ilerlemiştir. 1980 yılında Vosko, Wilk ve Nusair (VWN) tek düze elektron gazının korelasyon enerjisi için bir ifade türetmiştir. Tek düze elektron gazı için parçacık başına düşen VWN korelasyon enerjisi,

$$\varepsilon_{VWN}^C(r_s) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[ \ln \frac{(x-x_0)}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\} \quad (2.14)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede kullanılan kısaltmalar ise,

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho_r} \quad x = r_s^{1/2} \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad Q = (4c - b^2)$$

ifadeleri ile verilmektedir. Bu ifadedeki sabitlerin değerleri ise,

$$A = 0,0621814, \quad x_0 = -0,409286, \quad b = 13,0720, \quad c = 42.7198$$

olarak verilmektedir. Tüm sistemin VWN korelasyon enerjisi,

$$E_{VWN}^C = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{VWN}^C d\vec{r} \quad (2.15)$$

ifadesi ile verilmektedir. VWN korelasyon enerji ifadesi atom ve moleküllerde korelasyon enerjisini yaklaşık iki kat fazla vermektedir [13, 14].

### 2.2.8. Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonu

Lee- Yang-Parr 1988 yılında korelasyon enerjisi için yeni bir ifade türetti. Bu ifade 1989 yılında Miehlich ve arkadaşlarınca daha sade ve hesaplama zamanını azaltacak şekilde sadeleştirildi. LYP korelasyon enerjisinin Mienlich formu,

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{4}{1 + g\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} - ab \int w \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right] \right. \\ \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\} \quad (2.16)$$

$$w = \frac{\exp(-c\rho_r^{-1/3})}{1 + g\rho_r^{-1/3}} \rho_r^{-11/3}, \quad \delta = c\rho_r^{-1/3} + \frac{g\rho_r^{-1/3}}{1 + g\rho_r^{-1/3}}, \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$a = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533, \quad g = 0.349$$

ile verilmektedir. LYP korelasyon enerjisi He atomunun verilerinden türetilen 4 tane parametre içermektedir. Atom ve moleküllere uygulandığında korelasyon enerjisini LYP modeli VWN modelinden çok daha iyi vermektedir ancak hala tam olmaktan uzaktır [15, 16].

### 2.2.9. B3LYP karma yoğunluk fonksiyonu teorisi

Dalga mekaniğine dayanan HF teorisinin değiş tokuş enerjisi için iyi sonuç vermemesi ve korelasyon enerjilerini iyi hesaplayamaması ancak kinetik enerji için uygun bir ifade vermesi, saf DFT modelinin ise değiş tokuş ve korelasyon enerjilerini daha iyi vermesi nedeni ile tam enerji ifadesi için saf HF veya saf DFT modelleri yerine bu modellerin her ikisinin de enerji ifadelerinin toplam elektronik enerji ifadesinde kullanılmaları sonucu karma (melez, hibrit) modeller üretilmiştir. Bu modeller toplam enerji, bağ uzunlukları, iyonizasyon enerjileri v.b. çoğu büyüklükleri saf modellerden daha iyi hesaplamaktadır.

Literatürde sıkça kullanılan enerji fonksiyonlarının bir çoğu aşağıda verilmiştir.

- i. Kinetik enerji fonksiyonları : H28, TF27,.....
- ii. Değiş tokuş enerji fonksiyonları: F30, D30, B88,.....
- iii. Korelasyon enerji fonksiyonları: LYP, VWN,.....

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

$$E_{karma}^{XC} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (2.17)$$

Burada c' ler sabitlerdir. Becke' nin önerdiği karma modeller BLYP ve B3LYP'dir. Bu karma modellerden en iyi sonuç verenlerinden biri; LYP korelasyon enerjili üç parametrelili Becke karma modeli B3LYP'dir.

B3LYP modelinde değiş tokuş ve korelasyon enerjisi,

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_1 \nabla E_{B88}^X + E_{VWN}^C + c_2(E_{LYP}^C - E_{VWN}^C) \quad (2.18)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $c_0, c_1$  ve  $c_2$  katsayıları deneysel değerlerden türetilmiş sabitlerdir ve değerleri sırası ile 0.2, 0.7, 0.8 dir. Dolayısı ile B3LYP modelinde bir molekülün toplam elektronik enerji ifadesi,

$$E_{B3LYP} = E^T + E^V + E^J + E_{B3LYP}^{XC} \quad (2.19)$$

olarak elde edilir.

Özellikle vurgulamak gerekir ki değiş tokuş ve korelasyon enerjileri ile ilgili ifadelerin tam olmaması nedeni ile ilgili olarak DFT modelinde atomik ve moleküler sistemlerde daha iyi sonuç verecek fonksiyonlar ile ilgili çalışmalar literatürde yoğun olarak devam etmektedir [17, 18].

### 2.3. Temel Setler ve 6-31++G\*\* Temel Seti

Bu kısımda hesaplamalarımızda kullandığımız atomik setler ile ilgili temel bilgiler vereceğiz.

Temel set atomik orbitallerin matematiksel tanımıdır. Bir moleküler orbital; (i) moleküllerin atomlardan oluşması, (ii) aynı cins atomların farklı cins moleküllerde benzer özellikler göstermeleri nedeni ile atomik orbitallerin çizgisel toplamaları olarak yazılabilir.  $\psi_i$  moleküler orbitali ile  $\phi_\mu$  atomik orbitalleri arasındaki bağıntı,

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilir. Burada  $c_{\mu i}$  moleküler orbital açılım katsayıları olarak adlandırılır,  $\phi_{\mu}$  atomik orbitallerini ise temel fonksiyonlar olarak adlandırırız. Temel fonksiyonlar (basis functions),

$$g(\alpha, r) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (2.21)$$

şeklinde gaussian-tipi fonksiyonlar şeklinde seçilebilir. Burada  $\alpha$  fonksiyonun genişliğini belirleyen bir sabit,  $c$  ise  $\alpha, l, m$  ve  $n$  ye bağlı bir sabittir. s, p<sub>y</sub> ve d<sub>xy</sub> tipi gaussian fonksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir [19, 20].

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_y(\alpha, \vec{r}) &= \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right) y e^{-\alpha r^2} \\ g_{xy}(\alpha, \vec{r}) &= \left( \frac{2048\alpha^7}{\pi^3} \right) x y e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Bu ifadeler ilkel (primitive) gaussianlar olarak adlandırılmaktadırlar. Sınırlandırılmış (contracted) gaussianlar ise,

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} \rho_p \quad (2.23)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada  $d_{\mu p}$ 'ler herhangi bir temel set için sınırlı sayıda sabitlerdir. Sonuçta bir moleküler orbital,

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left( \sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (2.24)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bir moleküler orbital veya dalga fonksiyonu ile ilgili hesaplamalarda temel sorun  $c_{\mu i}$  lineer açılım katsayısının her bir orbital için hesaplanmasıdır.

Atomik orbitaller için bir çok temel set önerilmiştir. Bunları kısaca görelim. *Minimal temel setler* herhangi bir atom için gerektiği sayıda temel fonksiyon içerir. Örneğin,

H: 1s

C: 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>

*Split valans temel setleri* ise her bir valans orbitali için farklı büyüklükte ( $\alpha$ ) iki veya daha çok temel fonksiyon içerir [21- 23].

Örneğin,

H: 1s, 1s'

C: 1s, 2s, 2s', 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 2p<sub>x</sub>', 2p<sub>y</sub>', 2p<sub>z</sub>'

#### 2.4. Möller-Plesset Pertürbasyon Teorisi

Elektron korelasyon metodlarından biri Möller-Plesset teorisidir. Hartree-Fock teoride Schrödinger denklemi bir moleküler sistem için kapalı formda,

$$H_0 \psi = E \psi \quad (2.25)$$

ile verilmektedir. Möller-Plesset teorisinde (MP) bu Hamiltonyene bir  $\lambda V$  pertürbasyon eklenir. Burada V potansiyel değil bir pertürbasyon operatörüdür,  $\lambda$  ise bir parametredir.

$$H_0 \rightarrow H = H_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.26)$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots \quad (2.27)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Eş. 2.26 ve Eş. 2.27' deki denklemleri Schrödinger denkleminde yerine koyarsak,

$$(H_0 + \lambda \hat{V})(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (2.28)$$

Eş. 2.28' de işlemler yapıldığında sonuçta temel ve pertürbe enerji ifadeleri,

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | H | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.29)$$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.30)$$

$$E^{(0)} + E^{(1)} = E^{\text{HF}} \quad (2.31)$$

Eş. 2.32 bildiğimiz Hartree-Fock enerjisidir.

$$E^{(2)} = - \sum \frac{|\langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(i)} \rangle|^2}{E^{(i)} - E^{(0)}} \quad (2.32)$$

$E^{(0)}$  ; Pertürbe olmamış durum için en düşük enerjidir.

$E^{(2)}$  ; HF teorisinin ilk pertürbasyonudur ve daima negatiftir.

Başka bir gösterimi,

$$E^{(2)} = \int \psi^{(2)} \hat{V} \psi^{(1)} dz$$

$$E^{(3)} = \int \psi^{(0)} \hat{V} \psi^{(2)} dz \quad (2.33)$$

.

.

$$E^{(n)} = \dots\dots\dots$$

Bu semboller kısaca MP<sub>2</sub>, MP<sub>3</sub>, .....teorisi olarak adlandırılır [24, 25].

## 2.5. Geometrik Optimizasyon

Bu bölümde Moleküllerde denge durum geometrisinin nasıl hesaplandığı üzerinde duracağız. İnceleyeceğimiz yöntem gradyent optimizasyonu veya kuvvet metodu olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir.

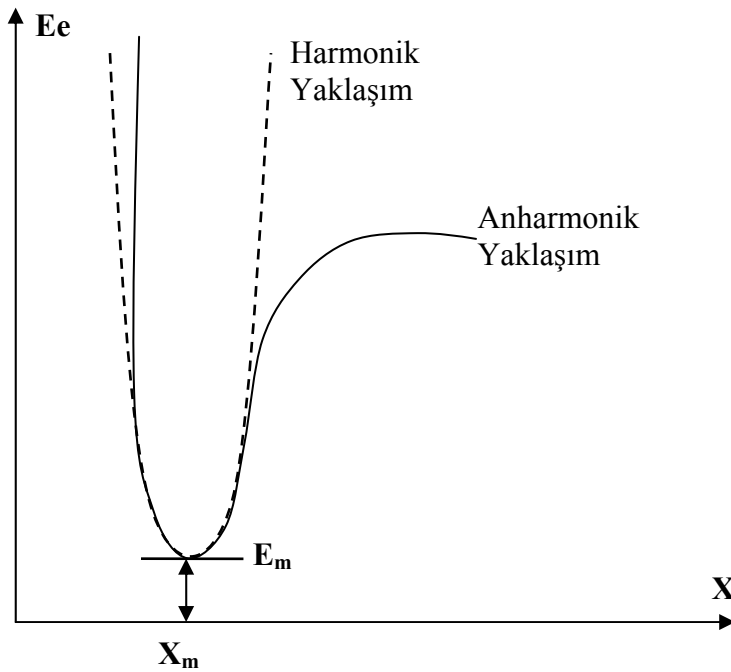
Bir molekül için potansiyel enerji eğrilerini veya yüzeyini bilirse denge durumundaki geometriye karşılık gelen minimum enerjili nokta bulunabilir. İki atomlu bir molekülde bağ gerilmesine karşılık gelen elektronik enerji grafiği Şekil 2.3'deki gibi verilebilir. Şekilde minimum enerjili nokta E<sub>m</sub> ve X<sub>m</sub> ile gösterilmektedir. Potansiyelin harmonik kısmı Hooke yasası ile verilir.

$$E = E_m + \frac{1}{2} G(x - x_m)^2 \quad (2.34)$$

Burada  $G$  enerjinin konuma ( $x$ ) göre ikinci türevidir ve kuvvet sabiti olarak adlandırılır. Yani kuvvet sabiti,

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = G \equiv k \quad (2.35)$$

ifadesi ile verilir.



Şekil 2.1. İki atomlu bir molekülde elektronik enerjinin atomlar arası mesafeye bağımlılığı

Çok boyutlu problemlerde genelleştirilmiş Hooke yasası şöyle yazılabilir,

$$E = E_m + \frac{1}{2}(\underline{x} - \underline{x}^m)^+ G(\underline{x} - \underline{x}^m) \quad (2.36)$$

veya

$$E = E_m + \frac{1}{2} \left( [x_1 - x_1^m] [x_2 - x_2^m] \dots \right) \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - x_1^m \\ x_2 - x_2^m \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

olarak ifade edilir. Burada  $(\underline{x} - \underline{x}_m)$  yerdeğiştirme vektörü ve G ise elemanlarını köşegen ve köşegen dışı etkileşen kuvvet sabitlerinin oluşturduğu Hessian matrisi adını alır.

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots \\ & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \dots \\ \cdot & \dots & \dots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ & G_{22} & \dots \\ & & \dots \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

Moleküler geometri optimizasyonu  $x_1^m$  ve  $x_2^m, \dots$  konumlarına karşılık gelen minimum enerjili noktaları bulmak demektir. Bu ilk aşamada gradyent vektörü g' yi bulmak demektir.

$$\langle g | \equiv g = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial x_2}, \dots \right) \quad (2.39)$$

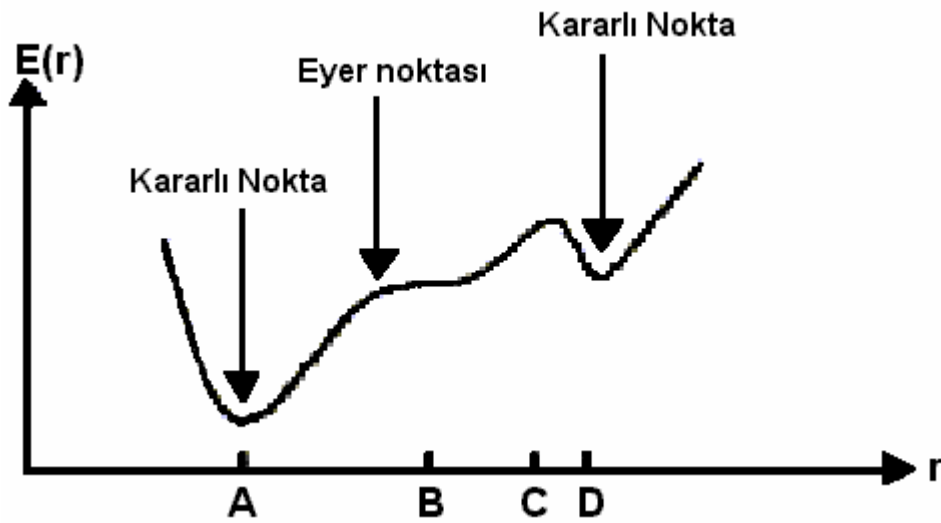
İkinci aşamada ise gradyent vektörünün sıfır olduğu noktaları bulmaktır.

$$\langle g | = (0, 0, \dots) \quad (2.40)$$

Daha önce belirtildiği gibi gradyent vektörünün sıfır olduğu noktalar minimum enerjili duruma karşılık gelir ve molekülün bu durumdaki geometrisi denge durumu geometrisidir.

Bir molekül için potansiyel enerji yüzeyinde bir çok maksimum ve minimumlar görülür (Şekil 2.4). Maksimumların ve minimumların özelliklerini anlamlarını inceleyelim.

Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerdir. Tek bir molekül için farklı minimumlar farklı konformasyonlara veya yapısal izomerlere karşılık gelir. Sırtlardaki düşük nokta bir yönde yerel minimum, diğer yönde bir maksimumdur. Bu tür noktalara "eyer noktaları, saddle point " adı verilir. Eyer noktaları iki denge yapısı arasındaki geçiş yapısına karşılık gelir.



Şekil 2.2. İki boyutta potansiyel enerji yüzeyi

Geometri optimizasyonları genellikle potansiyel enerji yüzeyindeki minimumları araştırır, bu münasebetle moleküler sistemlerin denge yapılarını tahmin eder. Optimizasyon aynı zamanda geçiş yapılarını da araştırır. Biz minimumlara optimizasyonu göz önüne alacağız. Minimumlara optimizasyona minimizasyon

denilir. Bundan böyle optimizasyon dediğimizde minimizasyondan bahsediyor olacağız [19].

Minimumlarda ve eyer noktalarında enerjinin birinci türevi yani gradyent sıfırdır. Kuvvet gradyentin negatifidir, bu nedenle bu noktalarda kuvvet de sıfırdır. Potansiyel enerji yüzeyinde gradyent vektörü  $g$ 'nin sıfır olduğu noktaya "karalı noktalar" denilir. Başarılı geometri optimizasyonlarının tümü karalı noktaları bulmayı hedefler.

Geometri optimizasyonu giriş geometrisindeki moleküler yapıda başlar ve potansiyel enerji yüzeyini dolaşır. Bu noktada enerji ve gradyenti hesaplar ve hangi yöne doğru ne kadar gidileceğine karar verir. Gradyent eğimin dikliğini verdiği kadar, yüzey boyunca mevcut noktadan enerjinin çok hızlı düştüğü noktayı verir.

Enerjinin atomik koordinatlara göre ikinci türevi kuvvet sabitini verir. Optimizasyon algoritmalarının çoğu kuvvet sabitleri matrisi olarak bilinen Hessianı hesaplar veya tahmin eder. Kuvvet sabitleri bu noktadaki yüzeyin eğriliğini tanımlar ki bir sonraki aşamanın belirlenmesinde ek bilgi verir. Optimizasyon yakınsadığında tamamlanmış olur. Yani hesaplanan geometride  $g$  vektörü sıfır ve bir sonraki aşamada hesaplanan geometrik parametrelerin değerleri ile hesaplanan değerler arasında ki fark ihmal edilebilir bir değerde ise optimizasyon tamamlanmış olur [26, 27].

## 2.5. Doğrusal Olmayan (Nonlinear) Optik (NLO) Özellikler

Moleküllerin optik özellikler polarizebilite ile belirlenir. Bir atom veya molekülün polarizebilitesi, çekirdek ve elektronların kararlı durumlarından ne kadar kolayca yer değiştirebildiklerinin bir ölçüsüdür. Bir atom veya molekülde kolaylıkla yer değiştiren elektronlar çekirdekten en uzakta olan valans elektronlarıdır. Bu nedenle valans elektronlarının polarizebiliteye çok büyük katkısı vardır [28, 29].

Bir molekül dış bir  $\mathfrak{F}$  elektrik alanına konulduğunda molekülde yeni bir yük düzenlenmesi meydana gelir ki bu molekülün dipol momenti  $\mu_e$  'nin,

$$\mu_e = \mu_e(\mathfrak{F} = 0) + (1/2)\alpha \mathfrak{F} + (1/6)\beta \mathfrak{F}^2 + \dots \quad (2.41)$$

denkleme göre değişmesine neden olur. Burada,  $\mu_e(\mathfrak{F} = 0)$  elektrik alan bulunmadığı durumdaki molekülün dipol momentini,  $\alpha$  dipol polarizebilitesini,  $\beta$  ikinci derece polarizebilite veya birinci derece hiperpolarizibiliteyi (first hyperpolarizability) gösterir.

$\alpha$  ( polarizebilite ) özelliği bir  $\mathfrak{F}$  elektrik alanı etkisi altında moleküler elektronik dağılımla birleştirilen lineer optik özellik olarak düşünülürken  $\beta$  ise lineer olmayan optik özellik olarak düşünülür. Bir sistemin toplam enerjisinin Taylor seri açılımı,

$$E(\mathfrak{F}) = E(0) - \mu_i \mathfrak{F}_i - (1/2)\alpha_{ij} \mathfrak{F}_i \mathfrak{F}_j - (1/6)\beta_{ijk} \mathfrak{F}_i \mathfrak{F}_j \mathfrak{F}_k + \dots \quad (2.42)$$

şeklindedir [18,19].

Burada  $E(0)$  sistemin elektrik alan olmadığı durumdaki toplam enerjisidir. Alt indisler kartezyen koordinatları belirtir ve çarpımlar bu kartezyen koordinatlar (x, y, z) üzerinden yapılır.

Zayıf elektrik alanlar için lineer  $\alpha$  polarizebilite özelliği moleküler materyalleri karakterize eder. Büyük elektrik alanlar için lineer olmayan etkiler önemlidir ve materyaller  $\beta$  lineer olmayan optik özellikleriyle karakterize edilirler.

Bir molekülün nonlinear optik özelliklerin hesaplanmasında ortalama statik polarizebilite için,

$$\alpha_{ort} = \frac{1}{3}(\alpha_{ii} + \alpha_{jj} + \alpha_{kk}) \quad (2.43)$$

anizotropik polarizebilite için,

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2}[(\alpha_{ii} - \alpha_{jj})^2 + (\alpha_{ii} - \alpha_{kk})^2 + (\alpha_{jj} - \alpha_{kk})^2]^{1/2} \quad (2.44)$$

ve toplam statik hiperpolarizebilite için ise;

$$\beta_{top} = [(\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk})^2 + (\beta_{jjj} + \beta_{jkk} + \beta_{jii})^2 + (\beta_{kkk} + \beta_{kii} + \beta_{kjj})^2]^{1/2} \quad (2.45)$$

ifadeleri kullanılır.

Yön değiştiren (osilasyon yapan) alanlar için ( elektromagnetik radyasyon gibi) bu özellikler frekansa bağlıdır ve dinamik özellikler olarak bilinir. Frekansın sıfıra gitmesi durumunda bu özellikler statik özellikler olarak bilinir.

Hesaplamalar moleküler sistem belirli bir geometride iken yapılır. Moleküllerdeki yapısal değişiklikler molekülün enerjisinde ve diğer bir çok özelliklerinde değişiklikler oluşturur. Molekülün yapısındaki küçük değişiklikler sonucu oluşan enerjinin koordinata bağımlılığı "potansiyel enerji yüzeyi (PES)" olarak tanımlanır. Potansiyel enerji yüzeyi moleküler yapı ile sonuç enerji arasındaki ilişkidir [30, 31].

## 2.6. Paket Programlar

### 2.6.1. Gaussian 03W

Bu çalışmada Gaussian 03W bilgisayar programı kullanılmıştır. Gaussian 03W *yarı deneysel* ve *ab initio* moleküler orbital (MO) hesaplamalarının yapıldığı bir program setidir. Program moleküllerin özelliklerini hesaplama metotlarını temel setleri ile

kullanarak yapar. Gaussian 03W da bir molekül ile ilgili enerji , geometri optimizasyonu frekans hesaplamaları yapabilmektedir. Bu hesaplama metotları : Hartree-Fock Metodu , semi-empirik metotlar , DFT , MP2 , MP3 , MP4 , QCISD , CCSD , CASSCF gibi metodlardır. Hesaplama kullanılan temel setlerden bazıları : 3-21G , 6-31G(d, p) , 6-311 (2d,2p) , cc-pVTZ , vb.dir [32].

### 2.6.2. Gauss view

Gauss View bir grafik ara yüzüdür. Gauss View hesaplamaları yapılacak olan molekülün giriş dosyasını oluşturur. Molekülün hesaplamalarının yapılması için gaussian'a gönderir ve çıkış verilerini grafiksel olarak verir. Moleküler orbitallerin şeklini, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşı gelen infrared spektrumlarını verir [33].

### 2.6.3. Castep

Castep materyal bilimde kullanılan önemli yazılımlardan biridir. Materyal bilimde kuantum mekaniksel temel ilkelerden hareketle hesap yapar. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılır.

Castep; Cambridge Sequential Total Energy Package' ın kısaltılmasıdır ve Cambridge Üniversitesi teorik yoğun madde grubu tarafından geliştirilmiştir. Castep ilgili sistemin elektronik durumları için kuantum mekanik denklemleri kullanarak, toplam enerji (pseudo potansiyel) hesaplamaları yapar. Bu hesaplamalar ilgili sistem için taban durum enerjisini, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyle ilgili büyüklükleri (örgü sabitleri, elastik sabitler, geometrik yapı, bağlanma enerjisi vb.) verir. Castep materyal bilimde, moleküller, katıhal ve yüzey problemleri ile ilgili hesaplamalarda geniş bir kullanım alanı vardır. Bu alanda yapılan çalışmalar şöyle gruplandırılabilir;

- Yarı-iletkenler; yüzey özellikleri
- Yarı-iletkenler; bulk özellikleri

- Metaller; yüzey özellikleri
- Metaller; bulk özellikleri
- Mineraller
- Genel yüzey özellikleri
- Elektronik yapı (band yapıları ve durum yoğunluğu)
- Malzemelerin optik özellikleri
- Malzemelerin nokta kusurlarının özellikleri (boşluklar, intersitials and substitutional impurities)
- Sıcaklığa bağımlı çalışmalar
- Basınç altında faz dönüşümleri
- Zeolit kimyası
- Moleküller ve moleküler kristaller
- Sistemin dalga fonksiyonunun ve yük yoğunluğunun 3 boyutlu gösterimi

Castep hesaplamaları, süper hücre denilen periyodik olarak tekrarlı birim hücrelerden hesap yapar. Programa giriş verileri sadece ilgili atomların numarası ve başlangıç geometrisidir. Bu metotta pseudo potansiyelleri kullanılmaktadır ki sadece valans elektronlarında etkin olan bir potansiyeldir. Elektronik dalga fonksiyonu düzlem dalga temel setleri cinsinden yazılmıştır ve elektron-elektron etkileşimleri, yoğunluk fonksiyonu teorisi kullanılarak pseudo potansiyellerinin ve düzlem dalganın birlikte kullanımı, sistemdeki atomlar üzerinde etkin olan atomların hesabında oldukça kolaylık sağlar.

Elektronik yapısındaki karışıklık nedeniyle toplam enerji hesaplamalarını metallere uygulamak, yarıiletken ve yalıtkanlara uygulamaktan daha zordur. Ancak Castep' te kullanılan metotlar ile metaller üzerindeki hesaplamalar kolaylaştırılmıştır.

LDA yaklaşımında bir sistemde elektron yoğunluğu sabit kabul edilir. Elektron yoğunluğu yerel olarak değişmekte ise nonlocal ya da yerel olmayan yoğunluk yaklaşımı (nonlocal Gradient Approximation, NLGA) yada genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation, GGA) denir [34].

### Castep'te hesaplanan fiziksel büyüklüklerin ifadeleri

Castep' de yoğunluk fonksiyon teori kullanılarak; bir molekülün ve malzemenin fiziksel büyüklükleri hesaplanmaktadır. Toplam enerji;

$$E_i[\rho] = \sum_i \left\langle \phi_i + \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(r_1) \left[ E_{xc}[\rho(r_1)] + \frac{V_e(r_1)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (2.46)$$

ifadesi ile hesaplanır. Enerjinin koordinata göre birinci türevi bize sisteme etki eden kuvveti verir ( $F = -dE / dR$ ). Tüm kuvvetler sıfır olduğunda bu bize sistemin denge durumunu verir. Dolayısıyla enerjinin birinci türevinden sistem geometrisi elde edilir. Buna geometrik optimizasyonu denir.

Optimize edilmiş geometride sistemin elektronik, yapısal ve titreşimsel özellikleri hesaplanabilir. Bunlar band yapıları, durum yoğunluğu, optik özellikleri, fonon dispersiyonu, fonon durum yoğunluğu, nüfuslama analizi, gerilim tensörü olarak sıralanabilir [34].

### Kristallerin özellikleri

Kristal, üç boyutlu uzayda periyodik olarak düzenlenmiş atomların oluşturduğu katı olarak tanımlanır.

Kristaller hakkında düşünürken, yoğunlukla kristali oluşturan gerçek atomların ve onların periyodik düzenlemesinin ihmal edilmesi uygundur. Bunun yerine, kristalin atomlarını uzayda sabit hayali noktalar seti ve gerçek kristali oluşturan bir kafes olarak düşünebiliriz. Bu noktalar setindeki tüm noktalar uzayda özdeş komşuluğa sahiptir. Böylece her bir noktanın özdeş komşuluğa sahip olduğu noktaların düzenlenmesi ile nokta örgü oluşur.

### Kristal sistemleri

Birim hücre parametrelerine belli özel değerler verilerek çeşitli biçimlerde birim hücreler elde edilebilir. Tüm olası örgü noktalarını içeren sadece yedi farklı birim hücre ortaya çıkar. Bunlara kristal sistemleri denir. Bütün kristaller; Çizelge 2.1’ de listelenen, bu yedi farklı sistemde sınıflandırılır [30, 31]

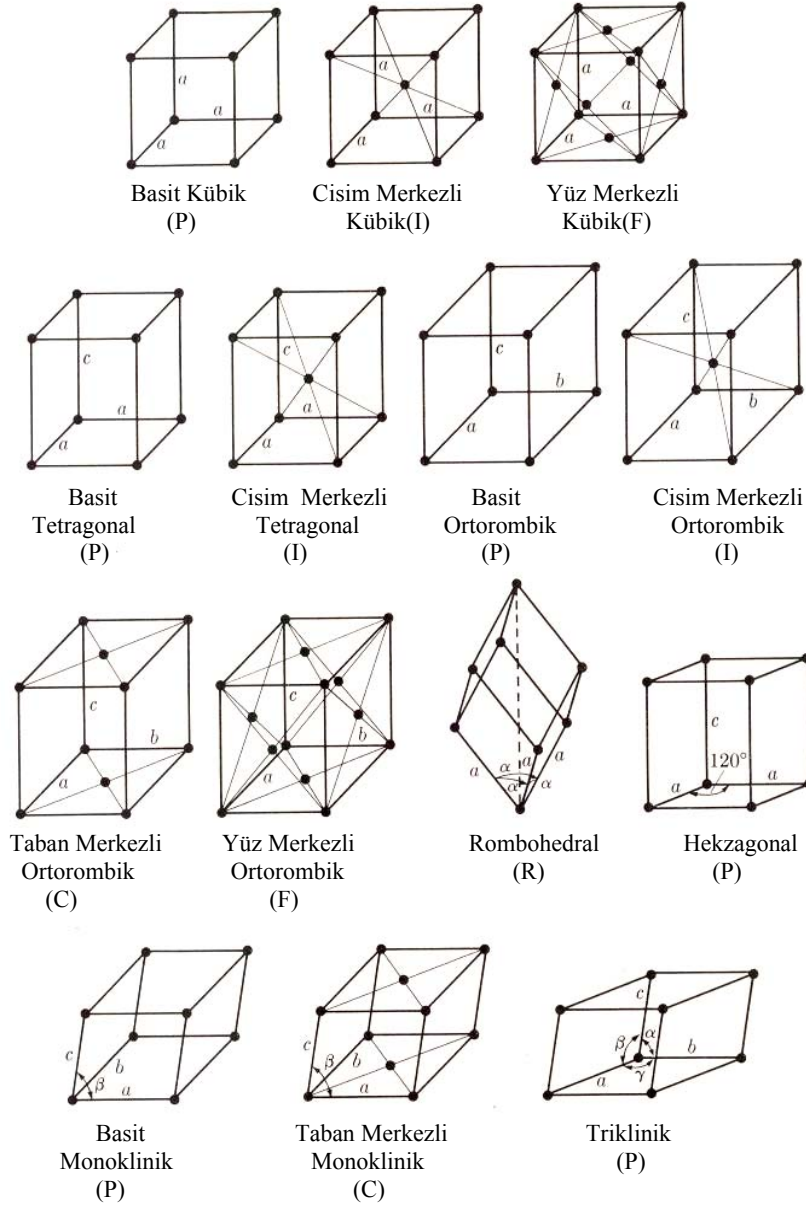
Çizelge 2.1. Örgü noktalarını içeren yedi farklı birim hücrenin gösterimi

| Sistem      | Eksen uzunluk ve açıları                                     | Bravais Örgüsü                                            | Örgü Sembolü     |
|-------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| Kübik       | $a=b=c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^0$                         | Basit<br>Cisim merkezli<br>Yüz merkezli                   | P<br>I<br>F      |
| Tetragonal  | $a=b\neq c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^0$                     | Basit<br>Cisim merkezli                                   | P<br>I           |
| Ortorombik  | $a\neq b\neq c$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^0$                 | Basit<br>Cisim merkezli<br>Taban merkezli<br>Yüz merkezli | P<br>I<br>C<br>F |
| Rombohedral | $a=b=c$ , $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^0$                     | Basit                                                     | R                |
| Hexagonal   | $a=b\neq c$ , $\alpha=\beta=90^0$ , $\gamma=120^0$           | Basit                                                     | P                |
| Monoklinik  | $a\neq b\neq c$ , $\alpha=\gamma=90^0$ ,<br>$\beta\neq 90^0$ | Basit<br>Taban merkezli                                   | P<br>C           |
| Triklirik   | $a\neq b\neq c$ , $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^0$       | Basit                                                     | P                |

Bu konuda çalışan Bravais 1848’ de 14 mümkün nokta örgü olduğunu gösterdi ve bu nokta örgüler Bravais örgüsü terimi ile ifade edilir. Bravais örgüleri basit, cisim merkezli, yüz merkezli ve taban merkezli örgüler olarak düzenlenirler. Bu 14 örgü çizelgede ve şekilde gösterilmiştir.

### Uzay grubu

Bravais örgülerine nokta grubu simetri işlemlerinin uygulanması ile 32 kristal sınıfı, bunların ötelenmeyi içeren simetri elemanlarıyla birleştirilmesiyle 230 farklı düzenleme oluşur. Bu düzlemler, uzay grubu olarak adlandırılır. Doğada bulunan tüm kristal yapıları maddeler, mutlaka bu 230 uzay grubundan birinde kristalleşirler.



Şekil 2.3. Bravais örgüler

## 2.7. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

Çizelge 2.2. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> Fiziksel ve kimyasal özellikleri

|                          |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|
| Kimyasal Formülü         | LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> |
| Kimyasal Formül Ağırlığı | 119,37                          |
| Hücre Ayarı              | Ortorombik                      |
| Yüzey Grup               | Pn $\bar{a}$ 21                 |
| a (Å)                    | 8,447                           |
| b (Å)                    | 7,3789                          |
| c (Å)                    | 5,1408                          |
| $\beta(^{\circ})$        | 90                              |
| V(A <sup>3</sup> )       | 320,3                           |
| Z                        | 4                               |
| Kristal Rengi            | Renksiz (Şeffaf)                |

### 2.7.1. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>' in kullanım alanları

- LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> bileşiklerinin endüstride piezoelektrik teknolojisi, akustik elektroniği ve doğrusal olmayan optik malzemelerde geniş bir uygulama alanı vardır.
- Metalik lityum en çok bütül lityum (eczacılık, yapay kauçuk ve roket yakıtı endüstrilerinin önemli bileşenlerinden) üretimde kullanılır. Demir dışı metallerin metalürjisinde oksijen ve kükürdü tutmada, alüminyum ve magnezyum alaşımlarında, kurşunla beraber kablo kaplamasında ve deoksidan olarak bakırda kullanılır.
- Lityum cevheri ve konsantresi; cam, seramik ve porselen emayesi alanında da kullanılır. Lityum, cam üretiminin ana bileşenlerinden değildir; ancak yerini aldığı malzemelere göre daha fazla akışkanlık vericidir. Uygun viskozite ve erime ısısının

düşmesi seramik üretiminde sağlayan yararlarıdır. Burada hem lityum karbonat hem de mineral olarak tüketilir. Sır yapımında lityum mineralleri, akışkanlığı arttırdığı gibi daha düşük sıcaklığı ve süresi sağlar.

- Fiber üretiminde lityum kullanıldığı zaman, florun çevreye verdiği zarar azalmaktadır. Ayrıca viskozite ve ısının düşmesi nedeniyle üretimde kullanılan platin eleklerin ömrü uzamaktadır.
- Lityum bileşiklerinden lityum karbonat, alüminyum üretiminde geniş bir kullanım alanı bulur. Bunun yanı sıra, diğer lityum bileşiklerinin üretimi ve tıpta manik depresyon tedavisi (bir ruh hastalıkları grubu) karbonat olarak kullanıldığı diğer alanlarıdır. Lityum hidrür hidrojen gazı üretiminde, lityum hidroksit motor yağı ve gres üretiminde, lityum klorür ve bromür soğutma sistemlerinde kullanım alanı bulur. Lityum minerallerinin gelecekte beklenen önemli bir kullanım alanı da metalürjide cüruf akışkanlığını düzenleyici olarak kullanılabilir. Erime ısısındaki değişikliklerin yanı sıra azalan viskozite nedeniyle metal kazanımı artmakta ve metal içindeki cüruf atıkları azalmaktadır [36, 37].

#### Lityum-demir sülfat batarya

Elektrikli taşıtlarda potansiyel kullanım alanı bulunan üçüncü yüksek sıcaklık bataryasıdır. Lityum, özellikle üstün enerji depolama yeteneği sağlayan yüksek elektrot potansiyeline sahip olmasından dolayı bataryalarda kullanılması uygundur [37].

#### Lityum-katı polimer batarya

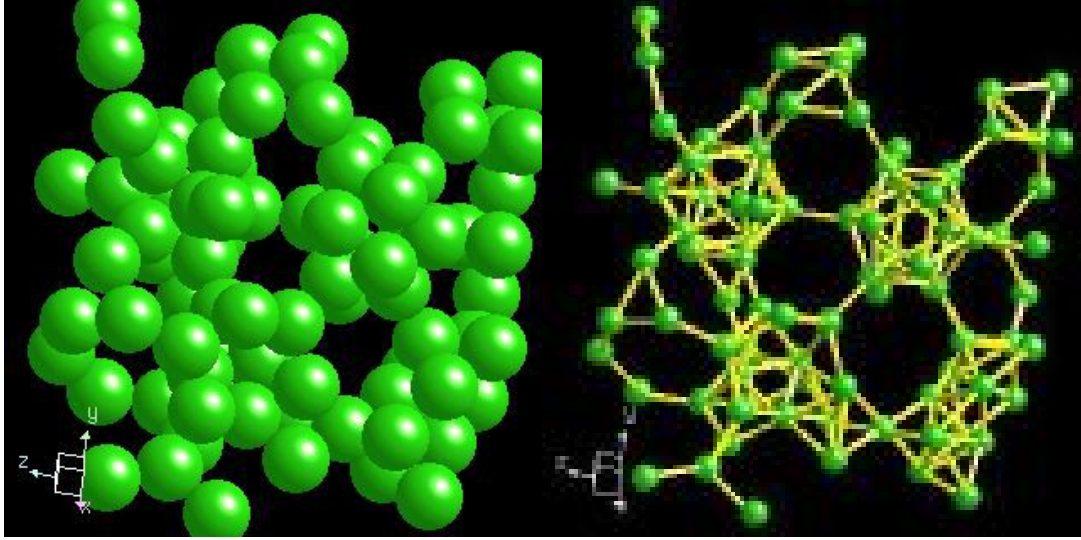
Lityum-Katı polimer bataryada diğer yüksek sıcaklık bataryalarından farklı olarak, ergimiş tuz yerine iletken polimerler kullanılmaktadır. Bataryanın düşük güçte dış ortam sıcaklıklarında çalışması mümkün olmakla birlikte, optimum çalışma sıcaklığı 80 °C ve 120 °C aralığındadır [37].

### Lityum-iyon batarya

Lityum-iyon hücrelerinin yapısı lityum-katı polimer batarya hücrelerine benzemektedir. Ancak negatif metal plaka yerine grafit veya kalay oksit gibi negatif 'host' kullanılmasıdır. Deşarj esnasında lityum iyonları negatif 'host' tan organik elektrot yardımıyla manganez, kobalt ya da nikel oksit pozitif 'host' ta geçer. Şarj esnasında da tam tersi proses gerçekleşir. Lityum iyonları katot ve anot arasında sarkaç gibi hareket eder. Bu bataryalar, % 80 Şarj durumuna 1 saatten daha kısa sürede tekrar şarj edebilmektedir.

Bu bataryayı, elektrikli araç uygulamalarında kullanılabilecek maliyet ve özelliklere getirebilmek için Japonya (Sony ve Panasonic), Avrupa (SAFT ve varta) ve ABD'de (Duracell) çeşitli çalışmalar sürdürülmektedir [37].

## 2.8. Bor



Şekil 2.4. Bor kristalinin amorf yapısının gösterimi

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, yoğunluğu  $2,84 \text{ gr/cm}^3$ , ergime noktası  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $2550 \text{ }^\circ\text{C}$  olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkan sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri) kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz

borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki  $B_2O_3$  (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda  $B_2O_3$  bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir.

Bu mineraller arasında en önemlileri tinkal ve kolemanittir. Üleksit, kernit, probertit ve szyabelit de ticari açıdan önemlidir. Madencilik faaliyetleri sonucunda genellikle zenginleştirilmiş üleksit, tinkal, kolemanit, boraks veya borik asit gibi mineraller elde edilir. Bor kullanılarak üretilen bor bileşiklerinin ise en önemlileri boraks pentahidrat, susuz boraks, boraks dekahidrat ve borik asittir.

Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan (tüvenan cevher) sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerini müteakip, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir[38].

### **2.8.1. Bor madeninin kullanım alanları**

Bor bileşikleri, özellikle de boraks binlerce yıldan beri kullanılmaktadır. Babillerin bor'u kıymetli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlıların mumyalamada, Eski Yunanlıların ve Romalıların temizlikte, Mısırlıların, Mezopotamya uygarlıklarının ve Arapların bazı hastalıkların tedavisinde bor'dan yararlandığı bilinmektedir.

Bor bileşikleri, özellikle boraks yüzyıllardır bilindiği halde borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager Joseph Gay-Lussac ve Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyager Sir Humphry Davy tarafından hazırlanmıştır.

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kağıt endüstrisinde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, roket yakıtlarında da kullanılmaktadır. Camın ısıyla genleşmesini önemli ölçüde indirdiği, camı asite ve çizilmeye karşı koruduğu titreşim, yüksek ısı ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de önemli yeri vardır.

Bazı bor bileşikleri yüksek sertlik derecesine sahiptir. (Moh skalasına göre sertlik derecesi 9-elmasınki 10). Bu sebeple, aşındırıcı ve ışıkkıran olarak, metalleri ve süper alaşımları kesme, bileme ve cilalamada kullanılmaktadır. Bor bileşikleri tungsten karbüre göre daha yüksek kesme oranına, sürekli-ağır-iş görme kabiliyetine sahiptir ve soğutuculara ihtiyaç göstermez.

Bor ve hidratları birim ağırlık başına yanma sıcaklığı en yüksek olan elementtir (25,120 Btu/lb yanma sıcaklığına sahiptir (hava gazınıniki 18,500 Btu/lb)). Bu sebeple hava ve uzay taşıtları için yakıt olarak düşünülmektedir, ancak maliyetlerin yüksekliği ve zararlı son ürünleri ticari kullanımı engellemektedir. Dibor-hidrat ( $B_2H_6$ ), penta bor ( $B_5H_9$ ) and dekabor ( $B_{10}H_{14}$ )'un yakıt amaçlı kullanılması düşünülmüştür. Diğer taraftan, 10-hidroksi-9,10-boroar-openatren hidrokarbon yakıtlar için çok etkin bir anti-oksidan katkı olup, sodyum bor hidrat da Amerikan Deniz Kuvvetlerinde aynı amaçla jet yakıtı olarak kullanılmaktadır. Yine, bor triklorid veya florid petrol arıtımında katalizör olarak ve bor nikel katalizörü de karbon monoksidin yakıtı çevrilmesinde kullanılmaktadır.

Japon bilim adamlarınca, 2001 yılı Şubat ayında, magnezyum diboridin geleceğin süper iletkeni olabileceği keşfedilmiştir. Süper iletkenlik, sıcaklığın belli bir noktanın altına düşürülmesiyle (kritik sıcaklığın altına) her türlü elektriksel direncin kaybolması durumudur. Süper iletkenliğin genellikle  $-273^{\circ}C$  olan mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıkta gerçekleşmesi ve bu derece düşük bir sıcaklığı gerçekleştirmenin pahalı oluşu, çok daha yüksek kritik sıcaklığa sahip olan magnezyum diboridi ucuz ve verimli bir alternatif haline getirmektedir. Süper iletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalar (magnetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin manyetik alan depolanması ya da mikro elektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi bir çok uygulama alanına sahiptir. Dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, avuç içi bilgisayarları ve diğer mobil iletişim araçlarında kullanılan akım levhalarının vazgeçilmez hammaddelerinden biri de bordur.

Bor bileşikleri ve bor lifleri (fiber) plastiklerde veya metallerde yüksek dayanıklılığa ve esnekliğe sahiptir. Bu gelişmiş bileşikler askeri alanda, özellikle hava ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Plastiklerde borlu lifler, alüminyum ve titanyumun 6 katı kadar sertlik/yoğunluk oranına sahiptir. Yüksek ısıya dayanıklılığı, esnekliği, hafifliği, güç ve üretim kolaylığı ile birleştirmektedir. Bu özellikleri sebebiyle jet motorlarının kompresör bıçaklarında, kanatçıklarında, dümenlerinde kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin kullanılması, titanyumla karşılaştırıldığında F14, Tomcat, F15 Eagle ve B1 bombardıman uçakların ağırlığını 91 kg azaltmaktadır. Uzay mekiklerinde 137 kg' a kadar ağırlık tasarrufu sağlanabilmektedir.

Piyade tüfeği, tabanca, top, tank üretiminde, zırhlı personel taşıyıcıların zırhlarını güçlendirici seramik plaklarda da bor kullanılmaktadır. Borla güçlendirilmiş cam malzemelerin iletken olmayan ve düşük dielektrik özelliği onları radara karşı görünmez kıldığı için askeri teçhizat yapımında önemlidir. ABD ordusu tarafından kullanılan gizli teknoloji ürünü Stealth Fighter (hayalet uçaklar) ve donanımlarının imalinde de bor ve rafine bor ürünlerinin kullanıldığı düşünülmektedir.

Bor karbid ve fiber camın bir bileşimi 30 kalibre kurşunu durduracak şekilde geliştirilmiş olup, AH-10 Kobra helikopterlerinin koltuklarında kullanılmaktadır.

"BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih sebebi olabilmektedir".

Bor, bitki gelişimi için önemli 16 temel bitki besininden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki bor'un yoğunluğu çürümüş bitki dokularından kaynaklanmaktadır. Bor, bitkilerde şekerin hormon faaliyeti üzerindeki etkisini, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbon dioksit miktarını artırır. Bor'un bir diğer işlevi hücre büyümesi ve yapısı olup, bor eksikliği hücre duvarlarını inceltici etki yapmaktadır. Ancak, bor'un çok yüksek konsantrasyonda bulunması toksik etki de yapabilmektedir.

Bor eksikliği görülen bitkilerde susuz boraks ve boraks pentahidrattan mamül bir gübre kullanılmaktadır. "Ayrıca suda eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum ektaborattan mahsulün üzerine püskürtülmek suretiyle faydalanılmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte yabancı otların yok edilmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır."

"Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ( $^{10}\text{B}$ ) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır."

Nükleer reaktörlerde radyoaktif malzemenin fisyonu sonucunda ısı, alfa ve beta parçacıkları, gama ışınları ve nötronlar açığa çıkar. Nötronlara kalkan olarak kullanılan en önemli malzemeler, hidrojen, lityum, polietilen ve su olup, kalkan olarak kullanılan malzemelerin çoğu ikincil gama ışını yaymakta, bu da ısı düşürme ve tekrar kalkan uygulamayı gerektirmektedir. Bor, termal nötronları emme kabiliyeti açısından tektir. Sadece hafif bir gama ışını çıkarmakta ve alfa parçacıklarını kolayca emmektedir."

"Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir." Çinko borat ve disodyum oktaborat tetrahidrat antimikrobiyal özellikleri sebebiyle ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır."

Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) % 70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüler, otomobillerde direk akım-motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır. Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır."

Bor bileşiklerini çeşitli endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için gereken işlemlerin derecesi çok çeşitlilik göstermektedir. Bazı sanayiler mineral konsantreleri kullanırken, diğerleri rafine bor ürünleri kullanır [38- 41].

Çizelge 2.3. Bazı bor ürünlerinin kullanım alanları

| Ürün                                      | Kullanım Alanları                                                                                                                        |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Amorf Bor ve Kristalin Bor                | Askeri Piroteknik, Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza                                                               |
| Bor Filamentleri                          | Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler                                                                            |
| Bor Halidleri                             | İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Filamentleri ve Fiber Optikler                                                       |
| Özel Sodyum Boratlar                      | Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübre ve Zırai Araçlar    |
| Fluoborik Asit                            | Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler                                                                             |
| Trimetil Borat                            | Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler                                                                             |
| Sodyum Bor Hidrürler                      | Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kağıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi                                               |
| Bor Esterleri                             | Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri                                             |
| Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)          | Tekstil Cam Elyafı, Bor Alaşımları, Curuf Yapıcı, Nükleer Atık Muhafazası                                                                |
| Sodyum Bor Cevheri (Üleksit ve Probertit) | Yalıtım Cam Elyafı, Borosilikat Cam                                                                                                      |
| Borik Asit                                | Antiseptikler, Bor Alaşımları, Nükleer, Yangın Geciktirici, Naylon, Fotoğrafçılık, Tekstil, Gübre, Katalist, Cam, Cam Elyafı, Emaye, Sır |
| Susuz Boraks                              | Gübre, Cam, Cam Elyafı, Metalutjik Curuf Yapıcı, Emaye, Sır, Yangın Geciktirici                                                          |
| Sodyum Perborat                           | Deterjan ve Beyazlatıcı, Tekstil                                                                                                         |

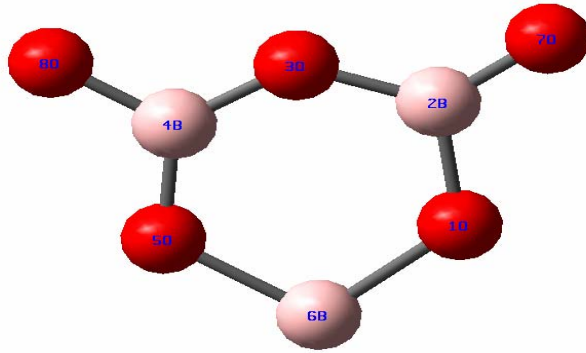
Çizelge 2.4. Ekonomik açıdan önemli bor mineralleri

| Kimyasal Bileşik | Kimyasal Formül                                                     | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | Bulunduğu Yer                             |
|------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------------------|
| Boraks (Tinkal)  | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O   | % 36,5                        | %47,2            | Türkiye(Kırka),ABD, Arjantin              |
| Kernit           | Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·4H <sub>2</sub> O    | %51,0                         | %26,4            | ABD,Arjantin                              |
| Kolemanit        | CaB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> ·5H <sub>2</sub> O                 | %50,8                         | %21,9            | Türkiye(Emet,Bigadiç ,Kestelek), ABD,Şili |
| Üleksit          | NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·8H <sub>2</sub> O                | %43,0                         | %35,6            | Türkiye(Bigadiç),AB D,Şili                |
| Probertit        | NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O                | %49,6                         | %25,6            | ABD                                       |
| Szaybelit        | MgBO <sub>2</sub> (OH)                                              | %41,4                         | %10,7            | Kazakistan,Çin                            |
| Datolit          | CaB <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O | %26,7                         | %5,6             | Doğu Rusya,Kazakistan                     |
| Sasolit          | H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>                                      | %56,3                         | %43,7            | İtalya                                    |

### 3. $B_3O_5$ , $LiB_3O_5$ , $NaB_3O_5$ , $KB_3O_5$ VE $Na_2B_4O_7$ MOLEKÜLLERİNİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN GAUSSIAN PAKET PROGRAMI İLE İNCELENMESİ

#### 3.1. $B_3O_5$ Molekülünün Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

$B_3O_5$  molekülü  $LiB_3O_5$  molekülünü oluşturmak için alt yapı oluşturan önemli bir bileşiktir ve Şekil3.1' de verilmiştir.



Şekil 3.1.  $B_3O_5$  molekülünün modeli  
2, 4, 6 numaralı atomlar Bor atomları  
1, 3, 5, 7, 8 numaralı atomlar Oksijen atomları

$B_3O_5$  molekülünün denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yaklaşımıyla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti kullanıldı.

Tüm yapısal parametrelerin hesaplanması Gaussian 03W P4 3.4 GHz işlemcili 3 GB Ram e sahip Windows XP işletim sistemiyle çalışan bilgisayarla yapıldı.

### 3.1.1. Hesaplamalar

Geometri optimizasyonu yapılarak molekülün yapısal parametreleri(bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları), dipol moment, toplam elektronik enerjisi hesaplandı.

#### Yapısal Parametreler

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti ile elde edilen optimum geometriler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Bu molekül için denge durumunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, toplam elektronik enerji, dipol moment değerleri Çizelge 3.1-3.4’ de verildi.

Çizelge 3.1. B<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å)

| Geometrik Parametre | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|---------------------|--------------------|
| R1 R(1,2)           | 1,430              |
| R2 R(1,6)           | 1,349              |
| R3 R(2,3)           | 1,401              |
| R4 R(2,7)           | 1,311              |
| R5 R(3,4)           | 1,401              |
| R6 R(4,5)           | 1,431              |
| R7 R(4,8)           | 1,311              |
| R8 R(5,6)           | 1,349              |

Çizelge 3.2. B<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları (°)

| Geometrik Parametre | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|---------------------|--------------------|
| A1 A(2,1,6)         | 119,1              |
| A2 A(1,2,3)         | 117,1              |
| A3 A(1,2,7)         | 121,3              |
| A4 A(3,2,7)         | 121,7              |
| A5 A(2,3,4)         | 123,0              |
| A6 A(3,4,5)         | 117,1              |
| A7 A(3,4,8)         | 121,8              |
| A8 A(5,4,8)         | 121,2              |
| A9 A(4,5,6)         | 119,0              |
| A10 A(1,6,5)        | 124,8              |

Çizelge 3.3. B<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları (°)

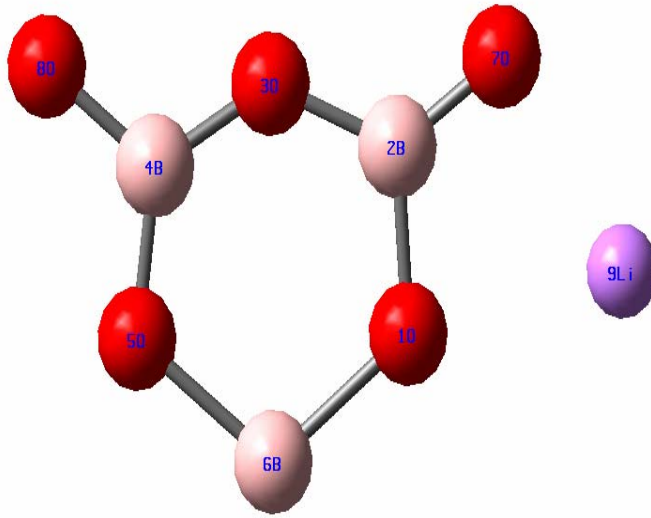
| Geometrik Parametre | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|---------------------|--------------------|
| D1 D(6,1,2,3)       | 0,007              |
| D2 D(6,1,2,7)       | -179,97            |
| D3 D(2,1,6,5)       | -0,01              |
| D4 D(1,2,3,4)       | 0,004              |
| D5 D(7,2,3,4)       | 179,99             |
| D6 D(2,3,4,5)       | -0,01              |
| D7 D(2,3,4,8)       | -179,99            |
| D8 D(3,4,5,6)       | 0,008              |
| D9 D(8,4,5,6)       | 179,99             |
| D10 D(4,5,6,1)      | 0,003              |

Çizelge 3.4.  $B_3O_5$  molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dipol moment (Debye) ve toplam elektronik enerji (a.u.)

| Geometrik Parametre                | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|------------------------------------|--------------------|
| Toplam Elektronik Enerji<br>(a.u.) | -451,13810(7)      |
| Dipol Moment<br>(Debye)            | 1,5949             |

### 3.2. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ Molekülünün 1. Formdaki Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. formu Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. Formu  
 2,4,6 numaralı atomlar Bor atomları  
 1,3,5,7,8 numaralı atomlar Oksijen atomları  
 9 numaralı atom ise Lityum atomu

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi(DFT) ve Elektron Korelasyon Metodlarından Möller-Plesset Teorisi (MP2) gibi iki farklı yaklaşımla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. DFT için 6-311G(d) ve 6-311+G(2d) basis setleri, Möller-Plesset teorisi (MP2) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti kullanıldı.

Tüm yapısal parametreleri, frekans IR şiddet ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin hesaplanması GAUSSIAN 03W paket programıyla P4 3.4 GHz işlemcili 3 GB Ram e sahip bilgisayarla yapıldı.

### 3.2.1. Hesaplamalar

Geometri optimizasyonu yapılarak molekülün yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedraaçıları), dipol moment, çizgisel olmayan özellikleri (polarizibilite, anizotropik, polarizibilite, hiperpolarizibilite), moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), titreşim frekansı, IR şiddet hesaplandı.

#### Yapısal Parametreler

İki metotla elde edilen optimum geometriler Çizelge 3.5-3.7' de gösterilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi her iki metotla elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyumludur.

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülü için yapılan geometrik optimizasyonda birbirinin simetriği iki minimum elde edildi. Bu molekül için denge durumunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, diedral açıları, toplam elektronik enerji, dipol moment, moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite, statik hiperpolarizebilite, frekans, IR şiddet Çizelge 3.5-3.9' da verildi.

Çizelge 3.5.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å)

| Geometrik<br>parametre | B3LYP /<br>6-311G(d) | B3LYP /<br>6-311+G(2d) | MP2/<br>6- 311+G(2d) |
|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| R1 R(1,2)              | 1,516                | 1,508                  | 1,509                |
| R2 R(1,6)              | 1,356                | 1,354                  | 1,359                |
| R3 R(1,9)              | 1,932                | 1,942                  | 1,969                |
| R4 R(2,3)              | 1,395                | 1,395                  | 1,399                |
| R5 R(2,7)              | 1,284                | 1,285                  | 1,292                |
| R6 R(2,9)              | 2,186                | 2,185                  | 2,214                |
| R7 R(3,4)              | 1,359                | 1,357                  | 1,359                |
| R8 R(4,5)              | 1,390                | 1,388                  | 1,391                |
| R9 R(5,6)              | 1,366                | 1,367                  | 1,374                |
| R10 R(4,8)             | 1,362                | 1,359                  | 1,366                |
| R11 R(7,9)             | 1,779                | 1,774                  | 1,802                |

Çizelge 3.6.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları ( $^\circ$ )

| Geometrik<br>parametre | B3LYP /<br>6-311G(d) | B3LYP /<br>6-311+G(2d) | MP2/<br>6-<br>311+G(2d) |
|------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| A1 A(2,1,6)            | 121,4                | 121,3                  | 121,2                   |
| A2 A(6,1,9)            | 160,9                | 161,2                  | 160,9                   |
| A3 A(1,2,3)            | 113,1                | 113,3                  | 113,4                   |
| A4 A(1,2,7)            | 114,2                | 114,4                  | 114,9                   |
| A5 A(3,2,7)            | 132,7                | 132,2                  | 131,7                   |
| A6 A(2,3,4)            | 122,6                | 122,5                  | 122,2                   |
| A7 A(3,4,5)            | 122,9                | 122,9                  | 123,4                   |
| A8 A(3,4,8)            | 119,5                | 119,3                  | 119,4                   |
| A9 A(5,4,8)            | 117,6                | 117,8                  | 117,2                   |
| A10 A(4,5,6)           | 118,3                | 118,2                  | 117,6                   |
| A11 A(1,6,5)           | 121,7                | 121,9                  | 122,1                   |
| A12 A(1,9,7)           | 78,6                 | 78,4                   | 77,5                    |
| A13 A(3,2,9)           |                      | 173,5                  | 173,8                   |

Çizelge 3.7.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları ( $^\circ$ )

| Geometrik<br>parametre | B3LYP /<br>6-311G(d,p) | B3LYP /<br>6-311+G(2d) | MP2/<br>6-311+G(2d) |
|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| D1 D(6,1,2,3)          | 0,2                    | 0                      | 0                   |
| D2 D(6,1,2,7)          | -179,9                 | -179,9                 | -179,9              |
| D3 D(2,1,6,5)          | -0,2                   | 0                      | 0                   |
| D4 D(9,1,6,5)          | -179,6                 | -179,8                 | -179,9              |
| D5 D(6,1,9,7)          | 179,5                  | 179,8                  | 179,9               |
| D6 D(1,2,3,4)          | -0,1                   | 0                      | 0                   |
| D7 D(7,2,3,4)          | 179,9                  | 179,9                  | 179,9               |
| D8 D(9,2,3,4)          |                        | 0                      | 0                   |
| D9 D(2,3,4,5)          | 0                      | 0                      | 0                   |
| D10 D(2,3,4,8)         | -179,9                 | -179,9                 | -180                |
| D11 D(3,4,5,6)         | 0,1                    | 0                      | 0                   |
| D12 D(8,4,5,6)         | -179,9                 | -179,9                 | -179,9              |
| D13 D(4,5,6,1)         | 0                      | 0                      | 0                   |

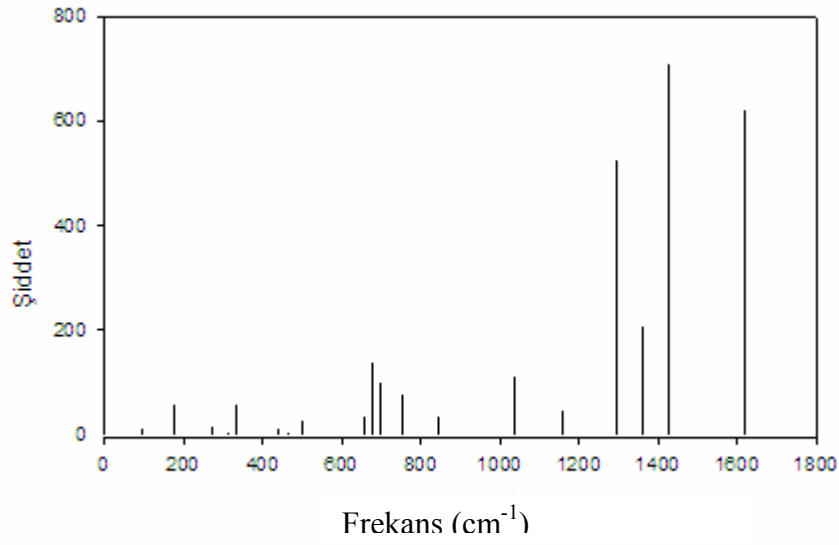
Çizelge 3.8.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün B3LYP / 6-311G(d), B3LYP / 6-311+G(2d) ve MP2/6-311+G(2d) modelleriyle hesaplanan,denge durumundaki toplam elektronik enerji (a.u) ve dipol moment ( Debye)

| Geometrik parametre            | B3LYP / 6-311G(d,p) | B3LYP / 6-311+G(2d) | MP2/ 6- 311+G(2d) |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| Toplam elektronik enerji (a.u) | -458,63327(2)       | -458,66304(2)       | -456,34167(9)     |
| Dipol moment(Debye)            | 6,0221              | 6,2262              | 6,6783            |

N atomlu çizgisel olmayan molekül için  $3N-6$  tane temel titreşim frekansı vardır.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünde 9 tane çizgisel olmayan atomu ve  $3*9-6=21$  tane modu bulunmaktadır.

Çizelge 3.9. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün B3LYP / 6-311G(d) modeline göre frekans, şiddet hesaplaması

| No | Frekans(cm <sup>-1</sup> ) | Şiddet(I) |
|----|----------------------------|-----------|
| 1  | 92,94                      | 11,58     |
| 2  | 108,24                     | 0,021     |
| 3  | 177,35                     | 54,19     |
| 4  | 271,12                     | 12,22     |
| 5  | 312,15                     | 2,79      |
| 6  | 333,04                     | 55,70     |
| 7  | 439,29                     | 10,82     |
| 8  | 466,89                     | 0,49      |
| 9  | 503,25                     | 26,46     |
| 10 | 649,70                     | 0,221     |
| 11 | 657,51                     | 33,21     |
| 12 | 678,04                     | 134,27    |
| 13 | 696,56                     | 97,32     |
| 14 | 755,19                     | 74,98     |
| 15 | 847,19                     | 32,18     |
| 16 | 1035,95                    | 108,06    |
| 17 | 1158,56                    | 43,97     |
| 18 | 1297,76                    | 523,37    |
| 19 | 1363,80                    | 205,31    |
| 20 | 1428,53                    | 707,99    |
| 21 | 1619,44                    | 616,82    |



Şekil 3.3. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün B3LYP / 6-311G(d) modeline göre frekans, şiddet grafiği

Tüm moleküller elektronlarla doldurulmuş en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) sahiptirler. LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülü için B3LYP / 6-311G(d) basis setine göre H-L ( $\Delta E$ ) hesabı aşağıda gösterildiği gibidir.

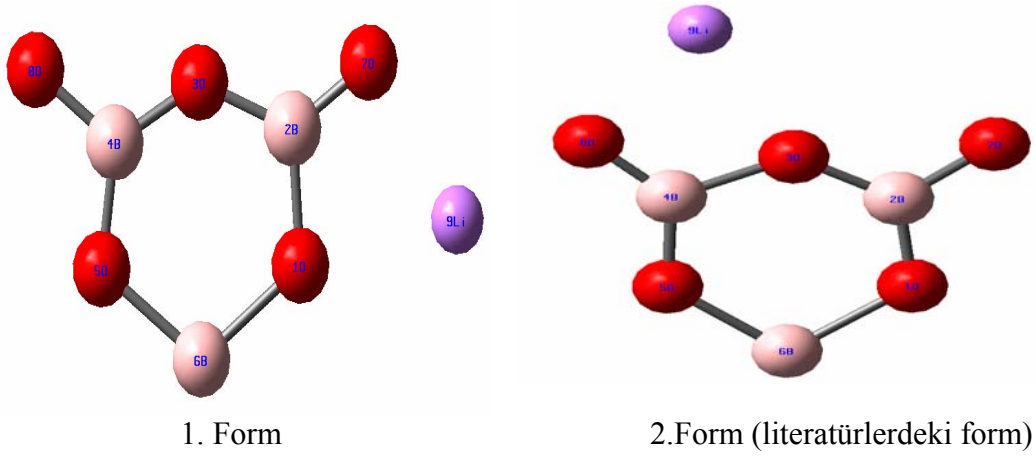
$$\text{HOMO} = -0.21719 \text{ a.u}$$

$$\text{LUMO} = -0.04883 \text{ a.u}$$

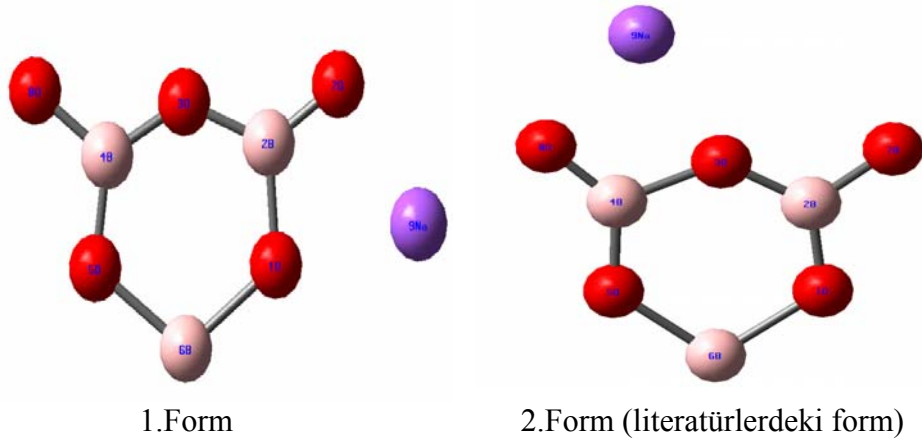
$$\Delta E = |\text{HOMO} - \text{LUMO}| = 0,16836 \text{ a.u}$$

### 3.3. $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{NaB}_3\text{O}_5$ VE $\text{KB}_3\text{O}_5$ Moleküllerinin 1. ve 2. Formdaki Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

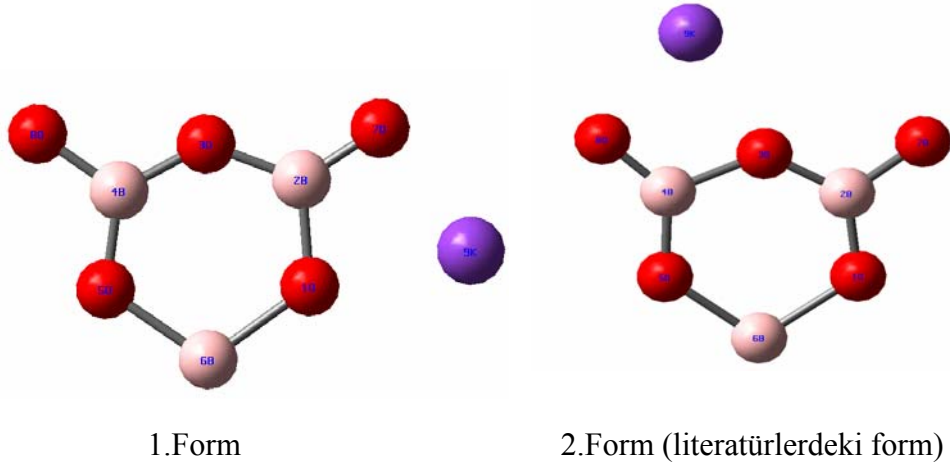
$\text{LiB}_3\text{O}_5$  doğrusal olmayan optik malzemelerin gelişmesinde,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  üleksitin amorf yapısının oluşmasında önemli materyallerdir.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. ve 2. formu Şekil 3.4-3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.4.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. ve 2. Formu  
 2, 4, 6 numaralı atomlar Bor atomları  
 1, 3, 5, 7, 8 numaralı atomlar Oksijen atomları  
 9 numaralı atom ise Lityum atomu



Şekil 3.5.  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. ve 2. Formu  
 2, 4, 6 numaralı atomlar Bor atomları  
 1, 3, 5, 7, 8 numaralı atomlar Oksijen atomları  
 9 numaralı atom ise Sodyum atomu



Şekil 3.6.  $\text{KB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. ve 2. Formu  
 2, 4, 6 numaralı atomlar Bor atomları  
 1, 3, 5, 7, 8 numaralı atomlar Oksijen atomları  
 9 numaralı atom ise Potasyum atomu

$\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1. ve 2. formunun denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yaklaşımıyla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti kullanıldı.

Tüm yapısal parametrelerin hesaplanması GAUSSIAN 03W P4 3.4 GHz işlemcili 3 GB Ram e sahip Windows XP işletim sistemiyle çalışan bilgisayarla yapıldı.

### 3.3.1. Hesaplamalar

Geometri optimizasyonu yapılarak  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  VE  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1. ve 2. formdaki yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları), dipol moment, toplam elektronik enerjisi, titreşim frekansı, şiddet değerleri ve ayrıca 2. form için moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite, statik hiperpolarizebilite hesaplandı.

#### Yapısal Parametreler

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti ile elde edilen optimum geometriler gösterilmiştir.

Bu moleküller için denge durumunda elde edilen 1. ve 2. formdaki bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, toplam elektronik enerji, dipol moment, titreşim frekansı ve şiddet değerleri Çizelge 3.10-3.15 ve Şekil 3.7-3.12' de verildi. 2. form için moleküler orbital enerji farkı (HOMO-LUMO), ortalama statik polarizebilite, anizotropik polarizebilite, statik hiperpolarizebilite ve potansiyel enerji yüzeyi (uzaklığa bağlı enerji hesabı) Çizelge 3.16, 3.17 ve Şekil 3.13, 3.14' de verildi.

Çizelge 3.10.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  VE  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1.ve 2. formdaki B3LYP / 6- 311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å)

| Geometri Parametreleri | B3LYP/ 6-311+G(2d)       |        |                          |        |                         |        |
|------------------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|-------------------------|--------|
| Bağ Uzunlukları (Å)    | $\text{LiB}_3\text{O}_5$ |        | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ |        | $\text{KB}_3\text{O}_5$ |        |
| Formlar                | 1.Form                   | 2.Form | 1.Form                   | 2.Form | 1.Form                  | 2.Form |
| R1 R(1,2)              | 1,508                    | 1,374  | 1,505                    | 1,376  | 1,496                   | 1,378  |
| R2 R(1,6)              | 1,354                    | 1,373  | 1,349                    | 1,374  | 1,346                   | 1,375  |
| R3 R(1,9)-R(3,9)       | 1,942                    | 1,948  | 2,301                    | 2,302  | 2,673                   | 2,679  |
| R4 R(2,3)              | 1,395                    | 1,368  | 1,408                    | 1,366  | 1,415                   | 1,364  |
| R5 R(2,7)              | 1,285                    | 1,365  | 1,280                    | 1,365  | 1,279                   | 1,365  |
| R6 R(2,9)              | 2,185                    | 3,276  | 2,581                    | 3,594  | 2,939                   | 3,950  |
| R7 R(3,4)              | 1,357                    | 1,496  | 1,353                    | 1,491  | 1,352                   | 1,480  |
| R8 R(4,5)              | 1,388                    | 1,401  | 1,389                    | 1,412  | 1,391                   | 1,420  |
| R9 R(5,6)              | 1,367                    | 1,346  | 1,369                    | 1,342  | 1,363                   | 1,340  |
| R10 R(4,8)             | 1,359                    | 1,286  | 1,361                    | 1,281  | 1,369                   | 1,281  |
| R11 R(7,9)-R(8,9)      | 1,773                    | 1,774  | 2,134                    | 2,135  | 2,422                   | 2,424  |

Çizelge 3.11.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1.ve 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları ( $^\circ$ )

| Geometri Parametreleri    | B3LYP/ 6-311+G(2d)       |        |                          |        |                         |        |
|---------------------------|--------------------------|--------|--------------------------|--------|-------------------------|--------|
| Bağ Açıları ( $^\circ$ )  | $\text{LiB}_3\text{O}_5$ |        | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ |        | $\text{KB}_3\text{O}_5$ |        |
| Formlar                   | 1.Form                   | 2.Form | 1.Form                   | 2.Form | 1.Form                  | 2.Form |
| A1 A(2,1,6)               | 121,3                    | 118,1  | 121,6                    | 117,3  | 121,8                   | 116,9  |
| A2 A(3,2,9)               | 173,5                    | 161,7  | 174,4                    |        | 176,9                   |        |
| A3 A(1,2,3)               | 113,3                    | 121,8  | 112,2                    | 122,4  | 112,0                   | 122,7  |
| A4 A(1,2,7)               | 114,4                    | 120,4  | 117,6                    | 120,3  | 118,9                   | 120,2  |
| A5 A(3,2,7)               | 132,2                    | 117,6  | 130,0                    | 117,2  | 129,0                   | 117,0  |
| A6 A(2,3,4)               | 122,4                    | 120,4  | 123,0                    | 120,8  | 123,1                   | 121,1  |
| A7 A(3,4,5)               | 122,8                    | 113,5  | 122,9                    | 112,6  | 123,0                   | 112,5  |
| A8 A(3,4,8)               | 119,3                    | 114,4  | 119,4                    | 117,4  | 119,3                   | 118,8  |
| A9 A(5,4,8)               | 117,8                    | 131,9  | 117,6                    | 129,9  | 117,6                   | 128,6  |
| A10 A(4,5,6)              | 118,1                    | 123,1  | 117,2                    | 123,6  | 116,7                   | 123,5  |
| A11 A(1,6,5)              | 121,8                    | 122,7  | 122,7                    | 122,9  | 123,1                   | 123,0  |
| A12 A(5,6,9)-<br>A(4,3,9) |                          | 77,7   |                          |        | 140,8                   |        |
| A13 A(1,9,7)-<br>A(1,2,9) | 78,3                     |        | 64,9                     | 137,5  | 55,7                    | 140,1  |
| A14 A(2,9,6)-<br>A(2,9,8) |                          |        |                          |        | 39,2                    | 64,0   |
| A15 A(6,9,7)-<br>A(3,9,8) |                          |        |                          |        | 64,5                    | 55,2   |

Çizelge 3.12.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1.ve 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları ( $^\circ$ )

| Geometri Parametreleri         | B3LYP/ 6-311+G(2d)       |        |                          |         |                         |             |
|--------------------------------|--------------------------|--------|--------------------------|---------|-------------------------|-------------|
| Dihedral Açılıarı ( $^\circ$ ) | $\text{LiB}_3\text{O}_5$ |        | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ |         | $\text{KB}_3\text{O}_5$ |             |
| Formlar                        | 1.Form                   | 2.Form | 1.Form                   | 2.Form  | 1.Form                  | 2.Form      |
| D1 D(6,1,2,3)                  | 0,06                     | 0,09   | 0,02                     | -0,04   | 0,01                    | -0,53       |
| D2 D(6,1,2,7)                  | -179,9                   | -179,9 | -179,97                  | 179,9   | -179,99                 | 179,44      |
| D3 D(2,1,6,5)                  | -0,02                    | -0,01  | -0,01                    | 0,01    | -0,01                   | 0,29        |
| D4 D(9,1,6,5)                  | -179,8                   | -0,4   | -179,94                  |         |                         |             |
| D5 D(6,1,9,7)                  | 179,8                    | 179,6  | 179,94                   |         |                         |             |
| D6 D(1,2,3,4)                  | -0,05                    | -0,03  | -0,024                   | 0,03    | -0,01                   | 0,07        |
| D7 D(7,2,3,4)                  | 179,9                    | 180    | 179,97                   | -179,9  | 179,99                  | -<br>179,90 |
| D8 D(9,2,3,4)                  | -0,04                    |        | 0,01                     |         | -0,11                   |             |
| D9 D(2,3,4,5)                  | 0,01                     | -0,1   | 0,01                     | 0,02    | -0,01                   | 0,58        |
| D10 D(2,3,4,8)                 | -179,9                   | 179,9  | -179,99                  | -180,01 | -179,99                 | -<br>179,87 |
| D11 D(3,4,5,6)                 | 0,04                     | 0,2    | 0,01                     | -0,06   | 0,01                    | -0,82       |
| D12 D(8,4,5,6)                 | -179,9                   | -179,8 | -179,99                  | 179,97  | 179,99                  | 179,68      |
| D13 D(4,5,6,1)                 | -0,04                    | -0,1   | -0,01                    | 0,052   | 0,01                    | 0,43        |
| D14 D(5,6,9,2)                 |                          |        |                          | 0,7     | -0,01                   | 35,67       |
| D15 D(5,6,9,7)                 |                          |        |                          | -0,79   | -0,01                   | -36,36      |

Çizelge 3.13.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1. ve 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre denge durumundaki toplam elektronik enerji (a.u) ve dipol momenti (Debye)

| Geometrik parametre            | B3LYP / 6-311+G(2d)      |                          |                         |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Kimyasal Formüller             | $\text{LiB}_3\text{O}_5$ | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ | $\text{KB}_3\text{O}_5$ |
| Form1<br>E (a.u)               | -458,66304(2)            | -613,42680(5)            | -1051,07366(8)          |
| Form2<br>E (a.u)               | -458,66234(5)            | -613,42664(7)            | -1051,07362(9)          |
| Form 1<br>Dipol Moment (Debye) | 6,2262                   | 8,8831                   | 10,5880                 |
| Form 2<br>Dipol Moment (Debye) | 5,5456                   | 8,1120                   | 9,8545                  |

E: Toplam elektronik enerji

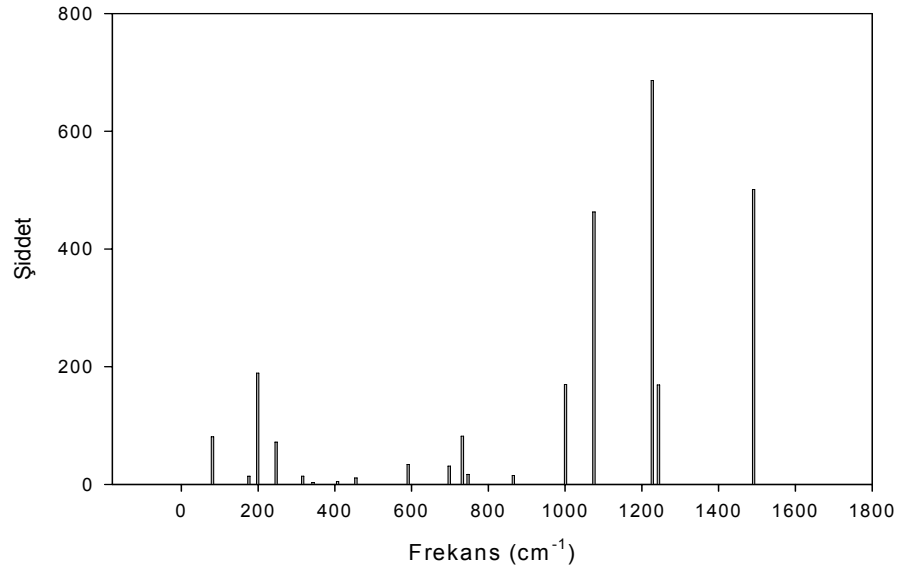
Çizelge 3.13' de görüldüğü gibi  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1. formu olarak verilen geometrilerinin 2. formdan daha kararlı oldukları söylenebilir. İki form arasındaki enerji farkı oldukça küçüktür ( $\Delta E = E_{\text{FORM1}} - E_{\text{FORM2}} = 0.0007 \text{ a.u}$ ). Aynı zamanda bağ uzunluklarına da bakıldığında; R(1,9), R(3,9) ve R(7,9), R(8,9) arasındaki bağ uzunluklarının 1. formda daha kısa olduğu bu formun daha kararlı olduğu fikrini desteklemektedir.

Çizelge 3.14.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1.form ve 2.formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekanslarının karşılaştırılması

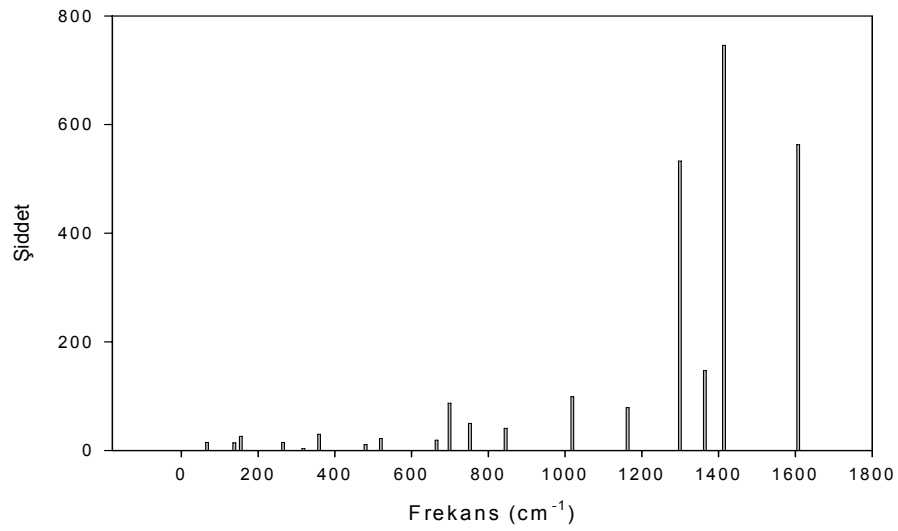
| No | 1. Formdaki Frekans( $\text{cm}^{-1}$ ) |                          |                         | 2. Formdaki Frekans( $\text{cm}^{-1}$ ) |                          |                         |
|----|-----------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
|    | $\text{LiB}_3\text{O}_5$                | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ | $\text{KB}_3\text{O}_5$ | $\text{LiB}_3\text{O}_5$                | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ | $\text{KB}_3\text{O}_5$ |
| 1  | 81,26                                   | 66,87                    | 51,57                   | 100,50                                  | 77,50                    | 59,84                   |
| 2  | 176,29                                  | 110,16                   | 105,22                  | 116,65                                  | 118,14                   | 92,04                   |
| 3  | 199,17                                  | 138,17                   | 105,67                  | 164,21                                  | 124,83                   | 111,94                  |
| 4  | 208,76                                  | 154,50                   | 129,30                  | 238,64                                  | 142,24                   | 116,79                  |
| 5  | 247,47                                  | 264,89                   | 219,61                  | 314,17                                  | 272,12                   | 229,18                  |
| 6  | 315,95                                  | 317,90                   | 316,09                  | 329,15                                  | 315,99                   | 313,80                  |
| 7  | 343,14                                  | 358,91                   | 322,80                  | 431,79                                  | 356,98                   | 317,27                  |
| 8  | 407,29                                  | 438,54                   | 436,86                  | 486,19                                  | 428,61                   | 427,18                  |
| 9  | 454,68                                  | 480,16                   | 476,62                  | 489,50                                  | 480,62                   | 478,23                  |
| 10 | 486,11                                  | 519,53                   | 495,26                  | 648,49                                  | 520,99                   | 497,87                  |
| 11 | 591,62                                  | 652,66                   | 654,77                  | 654,32                                  | 650,66                   | 652,88                  |
| 12 | 675,35                                  | 665,19                   | 673,99                  | 700,09                                  | 690,93                   | 694,55                  |
| 13 | 697,95                                  | 698,62                   | 700,34                  | 706,15                                  | 703,40                   | 703,82                  |
| 14 | 732,14                                  | 751,55                   | 751,56                  | 746,76                                  | 749,12                   | 753,51                  |
| 15 | 746,98                                  | 844,62                   | 846,32                  | 913,12                                  | 905,93                   | 907,80                  |
| 16 | 865,15                                  | 1018,75                  | 1006,95                 | 966,25                                  | 943,94                   | 933,94                  |
| 17 | 1001,29                                 | 1162,88                  | 1163,40                 | 1167,68                                 | 1164,40                  | 1163,07                 |
| 18 | 1075,66                                 | 1268,73                  | 1296,44                 | 1286,60                                 | 1277,61                  | 1255,43                 |
| 19 | 1227,08                                 | 1363,66                  | 1362,54                 | 1336,61                                 | 1298,99                  | 1290,40                 |
| 20 | 1243,09                                 | 1413,73                  | 1402,04                 | 1392,45                                 | 1395,27                  | 1395,93                 |
| 21 | 1491,85                                 | 1607,07                  | 1602,75                 | 1599,09                                 | 1593,31                  | 1585,89                 |

Çizelge 3.15.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 1.form ve 2.formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre şiddetlerinin karşılaştırılması

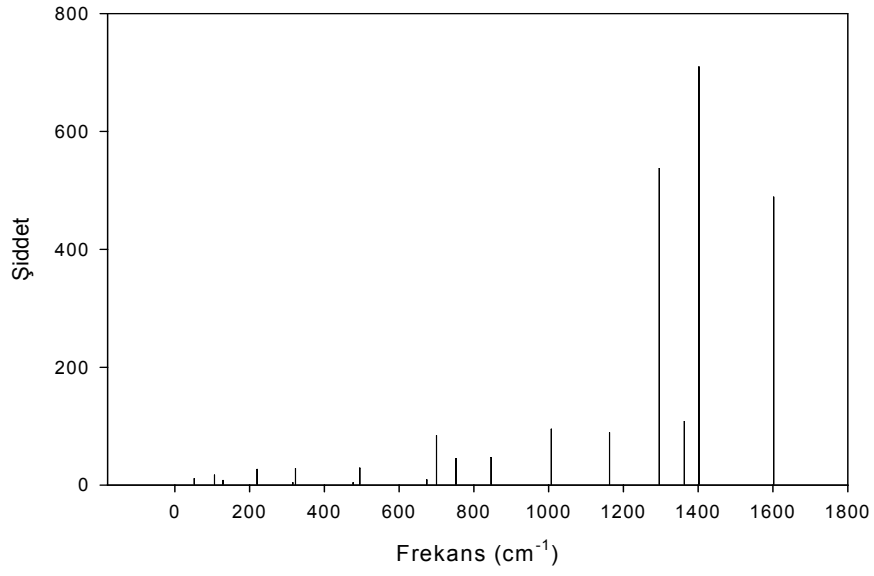
| No | 1. Formdaki Şiddet(I)    |                          |                         | 2. Formdaki Şiddet(I)    |                          |                         |
|----|--------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
|    | $\text{LiB}_3\text{O}_5$ | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ | $\text{KB}_3\text{O}_5$ | $\text{LiB}_3\text{O}_5$ | $\text{NaB}_3\text{O}_5$ | $\text{KB}_3\text{O}_5$ |
| 1  | 80,81                    | 15,29                    | 10,62                   | 14,13                    | 19,69                    | 12,97                   |
| 2  | 13,55                    | 0,33                     | 0,52                    | 3,73                     | 7,88                     | 14,06                   |
| 3  | 189,72                   | 14,22                    | 17,46                   | 44,70                    | 0,29                     | 2,59                    |
| 4  | 0,08                     | 25,61                    | 7,80                    | 39,65                    | 22,96                    | 2,17                    |
| 5  | 72,20                    | 14,99                    | 27,40                   | 7,41                     | 9,33                     | 25,27                   |
| 6  | 14,10                    | 3,76                     | 4,29                    | 28,35                    | 4,59                     | 5,10                    |
| 7  | 2,64                     | 30,15                    | 28,39                   | 0,035                    | 37,86                    | 31,51                   |
| 8  | 5,28                     | 1,25                     | 0,62                    | 32,18                    | 1,01                     | 1,40                    |
| 9  | 10,56                    | 11,43                    | 3,99                    | 12,94                    | 4,36                     | 4,11                    |
| 10 | 0,96                     | 22,36                    | 29,09                   | 0,0004                   | 13,80                    | 15,02                   |
| 11 | 33,72                    | 0,15                     | 0,39                    | 37,39                    | 0,0012                   | 0,077                   |
| 12 | 1,19                     | 18,89                    | 8,64                    | 97,99                    | 52,18                    | 39,50                   |
| 13 | 31,03                    | 87,40                    | 84,04                   | 152,15                   | 88,59                    | 84,92                   |
| 14 | 82,38                    | 50,29                    | 45,38                   | 24,49                    | 16,34                    | 10,75                   |
| 15 | 17,22                    | 40,74                    | 46,75                   | 23,37                    | 17,96                    | 1,63                    |
| 16 | 15,93                    | 98,96                    | 94,87                   | 96,53                    | 106,35                   | 128,61                  |
| 17 | 169,69                   | 78,91                    | 89,42                   | 114,88                   | 128,84                   | 131,58                  |
| 18 | 463,47                   | 532,94                   | 537,45                  | 269,54                   | 134,03                   | 47,71                   |
| 19 | 686,35                   | 146,96                   | 107,84                  | 427,12                   | 276,63                   | 285,28                  |
| 20 | 168,84                   | 745,65                   | 710,43                  | 392,16                   | 457,59                   | 488,74                  |
| 21 | 501,18                   | 562,92                   | 489,25                  | 550,21                   | 451,70                   | 405,26                  |



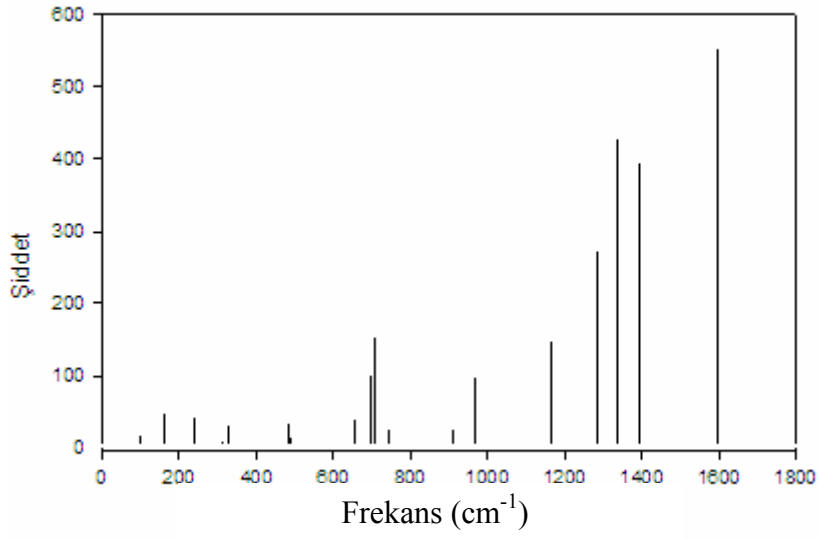
Şekil 3.7.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği



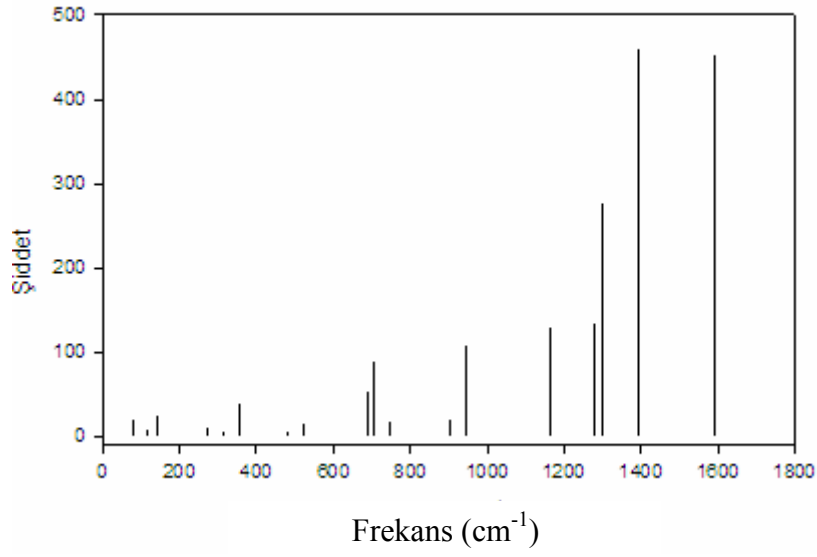
Şekil 3.8.  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği



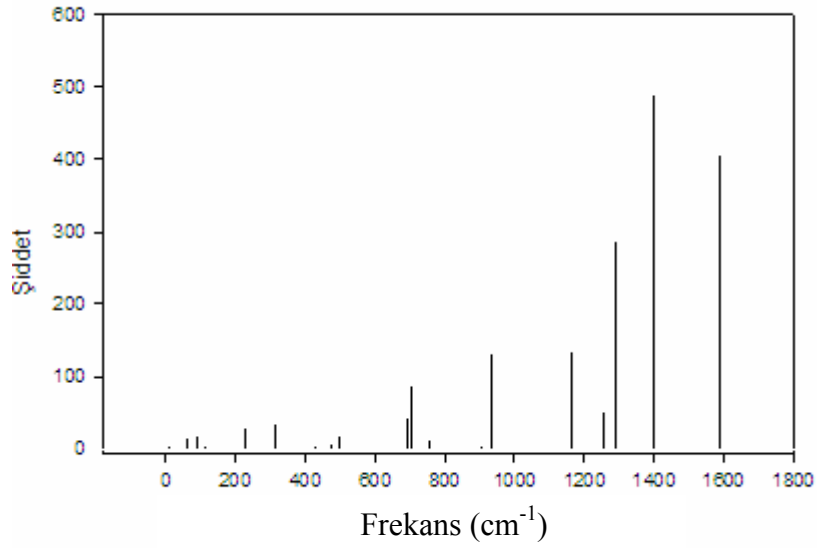
Şekil 3.9.  $\text{KB}_3\text{O}_5$  molekülünün 1. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği



Şekil 3.10.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği



Şekil 3.11. NaB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği



Şekil 3.12. KB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün 2. formdaki B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre frekans, şiddet grafiği

### Moleküler dipol moment ve çizgisel olmayan optik özellikler

Dipol moment,  $\mu$ ; bir moleküldeki bağ momentlerinin vektörel toplamıdır. Vektörel toplam bağ momentlerinin doğrultu ve büyüklükleri göz önüne alınarak yapıldığından, dipol moment bir bütün olarak molekül polarlığının bir ölçüsüdür. Polar bir bağ, bir elektriksel alanla temas ettirilirse, bağ belli bir ölçüde bir 'döndürme kuvveti' etkisinde kalır. Daha polar bağa, polarlığı az olana göre daha fazla kuvvet etki eder. Bağın polarlığının bir ölçüsü olan, bağ momenti, bağa etkiyen kuvvetin değerinden hesaplanabilir.

Bağ momenti,  $e \times d$  olarak ifade edilir; burada  $e$ , elektrostatik birim olarak yük,  $d$  ise yükler arası uzaklıktır ( $\text{\AA}$ ). Bağ momenti Debye (D) cinsinden verilir. Belirli bir bağın bağ momenti, bileşikten bileşiğe değişir.

Organik Çizgisel Olmayan Optik materyaller son yıllarda çeşitli fotonik teknolojideki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun ilgi çekmektedir. Bu ilginin büyük bir kısmı hiperpolarizebiliteye sahip organik moleküler üzerine yoğunlaşmıştır. Moleküler sistemin çizgisel olmayan optik özellikleri  $\Pi$ -bağındaki elektronların polarizebilitesine bağlıdır. Biz yaptığımız çalışmada ortalama polarizebilitayı kullandık. Ortalama polarizebilite tanım olarak; üç ayrı doğrultuda ortaya çıkan polarizebilite bileşen büyüklüklerin aritmetik ortalamasıdır. Dolayısıyla ortalama polarizebilite moleküler yapının sıvı içinde üç boyutta tamamen dönebilme gücüne bağımlı olarak belirlenebilmektedir[30, 31].

Çizelge 3.16.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{KB}_3\text{O}_5$  moleküllerinin 2.formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre denge durumundaki özellikleri

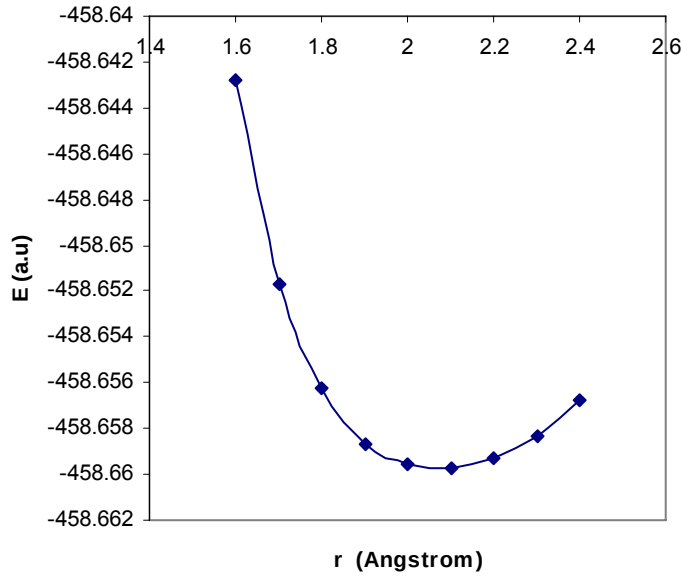
| Geometrik parametre      | Enerji (a.u)   | $\mu$ (D) | $\alpha_{\text{ort}}$ (a.u) | H-L (a.u) | $\Delta\alpha$ (a.u) | $\beta_{\text{ort}}$ (a.u) |
|--------------------------|----------------|-----------|-----------------------------|-----------|----------------------|----------------------------|
| $\text{LiB}_3\text{O}_5$ | -458,66234(5)  | 5,5456    | 64,15                       | 0,16159   | 35,78                | 3450                       |
| $\text{NaB}_3\text{O}_5$ | -613,42664(7)  | 8,1120    | 73,08                       | 0,13074   | 42,11                | 6550                       |
| $\text{KB}_3\text{O}_5$  | -1051,07362(9) | 9,8545    | 81,15                       | 0,13333   | 49,79                | 8410                       |

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 2. forma göre potansiyel enerji yüzeyi

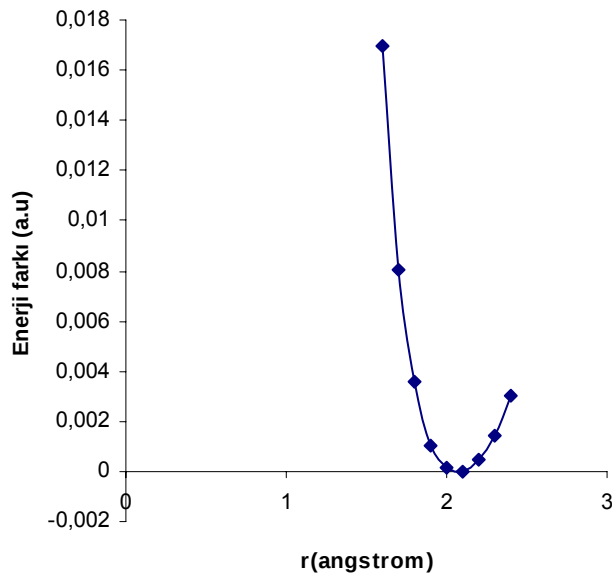
$\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 2. formda DFT içerisinde B3LYP modeliyle yapılan hesaplamada denge durum uzaklık yaklaşık olarak  $2.1 \text{ \AA}^0$  civarındadır.  $2.1 \text{ \AA}^0$  'daki enerjimiz -458.6597541 a.u' dur. Enerji farkını göz önüne aldığımızda denge durumuna karşılık gelen enerji farkımız 0' dır. Böylelikle bu potansiyel enerji yüzeyimiz geniş bir potansiyel yüzeye sahiptir diyebiliriz.

Çizelge 3.17.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 2.formdaki B3LYP /6-311+G(2d) modeline göre 9-3 atomları arasındaki uzaklığa bağlı olarak; enerji ve dipol moment hesaplaması

| Uzaklık= r<br>(cm) | Enerji<br>(a.u) | $\mu$<br>(Debye) |
|--------------------|-----------------|------------------|
| 1.1                | -458,39315      | 3,5361           |
| 1.2                | -458,49845      | 3,6273           |
| 1.3                | -458,56464      | 3,7409           |
| 1.4                | -458,60178      | 3,8697           |
| 1.5                | -458,62776      | 4,0869           |
| 1.6                | -458,64280      | 4,2955           |
| 1.7                | -458,65173      | 4,5754           |
| 1.8                | -458,65621      | 4,8504           |
| 1.9                | -458,65870      | 5,1733           |
| 2.0                | -458,65957      | 5,5326           |
| 2.1                | -458,65975      | 5,8631           |
| 2.2                | -458,65931      | 6,2480           |
| 2.3                | -458,65832      | 6,6613           |
| 2.4                | -458,65673      | 7,0825           |
| 2.5                | -456,33503      | 7,3110           |
| 2.6                | -456,33210      | 7,7197           |
| 2.7                | -456,32862      | 8,1423           |
| 2.8                | -456,32438      | 8,5891           |
| 2.9                | -456,31952      | 9,0508           |
| 3.0                | -456,31424      | 9,5209           |



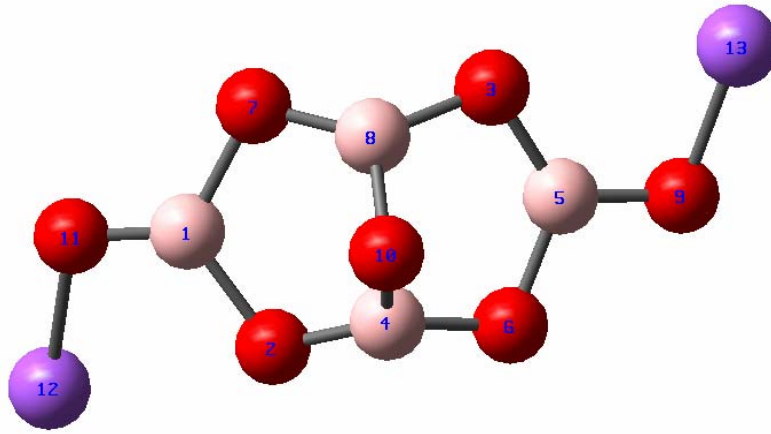
Şekil 3.13.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 2. formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre enerjinin 9-3 atomları arasındaki uzaklığa bağlı değişimi.



Şekil 3.14.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  molekülünün 2. formdaki B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre enerji farkının 9-3 atomları arasındaki uzaklığa bağlı değişimi.

### 3.4. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Molekülünün Yapısal, Elektronik ve Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> molekülü susuz boraks ve susuz kolemanittir [38] ve Şekil 3.15’ de verilmiştir.



Şekil 3.15. Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> modeli

- 1, 4, 5, 8 numaralı atomlar Bor atomları
- 2, 3, 6, 7, 9, 10, 11 numaralı atomlar Oksijen atomları
- 12, 13 numaralı atomları ise Sodyum atomları

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> molekülünün denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yaklaşımıyla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti kullanıldı.

Tüm yapısal parametrelerin hesaplanması GAUSSIAN 03W P4 3.4 GHz işlemcili 3 GB Ram’ e sahip Windows XP işletim sistemiyle çalışan bilgisayarla yapıldı.

### 3.4.1. Hesaplamalar

Geometri optimizasyonu yapılarak molekülün yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları), dipol moment, toplam elektronik enerjisi hesaplandı.

#### Yapısal parametreler

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için 6-311+G(2d) temel (basis) seti ile elde edilen optimum geometriler gösterilmiştir.

Bu molekül için denge durumunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, dihedral açıları, toplam elektronik enerji, dipol moment değerleri Çizelge 3.18-3.21' de verildi.

Çizelge 3.18.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ uzunlukları (Å)

| Geometrik Parametre | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|---------------------|--------------------|
| R1 R(1,2)           | 1,42               |
| R2 R(1,7)           | 1,53               |
| R3 R(1,11)          | 1,28               |
| R4 R(1,12)          | 2,54               |
| R5 R(2,4)           | 1,36               |
| R6 R(3,5)           | 2,54               |
| R7 R(3,8)           | 1,36               |
| R8 R(4,6)           | 1,37               |
| R9 R(4,9)           | 1,40               |
| R10 R(5,6)          | 1,53               |
| R11 R(5,10)         | 1,28               |
| R12 R(5,13)         | 2,54               |
| R13 R(7,8)          | 1,37               |
| R14 R(7,12)         | 2,23               |
| R15 R(8,9)          | 1,40               |
| R16 R(10,13)        | 2,13               |
| R17 R(11,12)        | 2,13               |

Çizelge 3.19.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre bağ açıları ( $^\circ$ )

| Geometrik Parametre | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|---------------------|--------------------|
| A1 A(2,1,7)         | 112,81             |
| A2 A(2,1,11)        | 129,67             |
| A3 A(2,1,12)        | 170,32             |
| A4 A(7,1,11)        | 117,21             |
| A5 A(1,2,4)         | 114,61             |
| A6 A(5,3,8)         | 114,60             |
| A7 A(2,4,6)         | 125,26             |
| A8 A(2,4,9)         | 115,71             |
| A9 A(6,4,9)         | 114,53             |
| A10 A(3,5,6)        | 112,83             |
| A11 A(3,5,10)       | 129,64             |
| A12 A(3,5,13)       | 170,38             |
| A13 A(6,5,10)       | 117,22             |
| A14 A(6,5,13)       | 60,45              |
| A15 A(4,6,5)        | 110,88             |
| A16 A(1,7,8)        | 110,88             |
| A17 A(8,7,12)       | 165,88             |
| A18 A(3,8,7)        | 125,25             |
| A19 A(3,8,9)        | 115,72             |
| A20 A(7,8,9)        | 114,53             |
| A21 A(4,9,8)        | 89,93              |
| A22 A(7,12,11)      | 66,79              |

Çizelge 3.20.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  molekülünün B3LYP/6-311+G(2d) modeline göre dihedral açıları ( $^\circ$ )

| Geometrik Parametre | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
|---------------------|--------------------|
| D1 D(7,1,2,4)       | -13,72             |
| D2 D(11,1,2,4)      | 172,74             |
| D3 D(12,1,2,4)      | -57,91             |
| D4 D(2,1,7,8)       | 10,89              |
| D5 D(11,1,7,8)      | -174,70            |
| D6 D(1,2,4,6)       | 119,91             |
| D7 D(1,2,4,9)       | -34,92             |
| D8 D(8,3,5,6)       | -13,71             |
| D9 D(8,3,5,10)      | 172,71             |
| D10 D(8,3,5,13)     | -57,83             |
| D11 D(5,3,8,7)      | 119,90             |
| D12 D(5,3,8,9)      | -34,92             |
| D13 D(2,4,6,5)      | -114,19            |
| D14 D(9,4,6,5)      | 40,90              |
| D15 D(2,4,9,8)      | 77,26              |
| D16 D(6,4,9,8)      | -80,30             |
| D17 D(3,5,6,4)      | 10,88              |
| D18 D(10,5,6,4)     | -174,69            |
| D19 D(13,5,6,4)     | -176,81            |
| D20 D(1,7,8,3)      | -114,20            |
| D21 D(1,7,8,9)      | 40,89              |
| D22 D(12,7,8,3)     | 78,69              |
| D23 D(12,7,8,9)     | -126,22            |
| D24 D(8,7,12,11)    | 166,62             |
| D25 D(3,8,9,4)      | 77,26              |
| D26 D(7,8,9,4)      | -80,30             |

Çizelge 3.21.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  molekülünün B3LYP / 6-311+G(2d) modeline göre dipol Moment (Debye) ve toplam elektronik enerji (a.u.)

|                                    |                    |
|------------------------------------|--------------------|
| Geometrik Parametre                | B3LYP/ 6-311+G(2d) |
| Toplam Elektronik Enerji<br>(a.u.) | -951,42511(7)      |
| Dipol Moment<br>(Debye)            | 2,0215             |



$\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristalinin denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yaklaşımıyla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için LDA yaklaşımı yapılarak CA-PZ korelasyon enerji metodu kullanıldı.

Tüm yapısal parametrelerin hesaplanması Castep' de P4 3.4 GHz işlemcili 3 GB Ram' e sahip Windows XP işletim sistemiyle çalışan bilgisayarla yapıldı.

#### 4.1.1. Hesaplamalar

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristali için; yüzey grup  $\text{Pna}2_1$ , yüzey grup ortorombik, yapısal parametreler (  $a=8,444 \text{ Å}$ ,  $b=7,378 \text{ Å}$ ,  $c=5,1416 \text{ Å}$  ) ve Çizelge 9.1.' deki fractional (kesirli) atomik koordinat [42] parametreleri girerek moleküler kristalimiz birim hücre içinde oluşturuldu. Daha sonra; LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon metodu kullanılarak Coarse, Medium, Fine ve Ultrafine' da geometrik optimizasyon yapıldı.

Geometri optimizasyonu yapılarak moleküler kristalimizin yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), band yapısı, durum yoğunluğu, toplam elektronik enerjisi, band aralığı enerjisi hesaplandı.

Çizelge 4.1. Fractional (kesirli) atomik koordinatları (Å) [42].

| Fractional (kesirli) atomik koordinatlar |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|---------|
|                                          | x        | y        | z       |
| Li                                       | -0,05716 | 0,56672  | 1,04979 |
| B(1)                                     | -0,00966 | 0,16429  | 0,90497 |
| B(2)                                     | -0,13710 | 0,24548  | 1,28469 |
| B(3)                                     | -0,19127 | -0,05677 | 1,10169 |
| O(1)                                     | 0,11613  | 0,20462  | 0,74900 |
| O(2)                                     | -0,03807 | 0,29785  | 1,08035 |
| O(3)                                     | -0,03549 | 0,00438  | 0,39782 |
| O(4)                                     | -0,16126 | 0,37430  | 1,47909 |
| O(5)                                     | -0,23380 | 0,09032  | 1,28520 |

#### Yapısal parametreler

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon enerjisi modeli kullanılarak elde edilen optimum geometriler aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Bu molekül için denge durumunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapısı, durum yoğunluğu, band aralığı enerjisi Çizelge 4.2, 4.3 ve Şekil 4.3 ve 4.4' de verildi.

Birim hücre içindeki LBO' nun band yapısının hesaplanması; Şekil 4.3' deki simetri çizgileriyle gösterilmiştir. -9 ile 0 eV arasındaki valans band, üsteki iletkenlik bandıdır. LBO band boşluğu deneysel olarak 4,825 eV' dur.

LBO' nun DOS' da görülen birkaç karakteristiği;

a) Li atomunun orbitalleri LBO giriş bandlarına katkıda bulunmaktadır.

- b) -15 eV' tun altındaki band oksijen atomlarının 2s orbitallerinin halkasını oluşturur.
- c) Kristallerin iletkenlik bandları O ve B' nin valans orbitallerini birleştirir.
- d)  $\text{Li}^+$  orbitalleri ne valans ne de iletkenlik bandına katkı sağlamaz. Valans bandlarının enerjilerini içeren band aralıkları düz ve küçüktür. Böylece ilgili emilimin dalga boyu uzun olur.
- e) Valans bandı oksijen atomlarının p orbitallerindeki karışımıdır [46].

#### Bağ uzunlukları ve bağ açılarının karşılaştırması

1997 yılında Henaff, Hansen, Protas ve Marnier' in “ Electron Density Distribution in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  at 293 K” ve 1991 yılında Radaev, B. A. Maximov, V. I. Simonov, B. V. Andreev, V. A. D' Yakov" Deformation Density in Lithium Triborate,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  " adlı çalışmalarda deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları [42, 49] sonuçları ile Castep' te yaptığımız çalışmanın sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.2, 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.2.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristalinin bağ uzunluklarının deney (x ışınları) [42, 49] sonuçları ile karşılaştırması (Å)

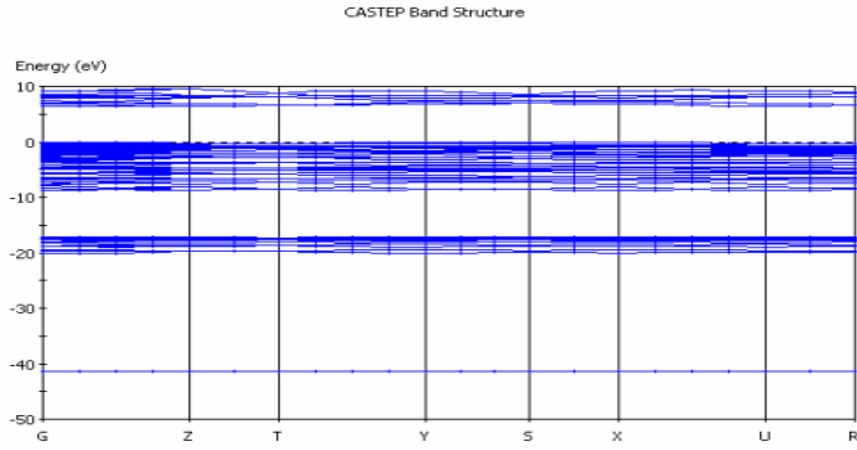
| Geometrik Parametre | Deney [42]<br>(x-ışınları) | Deney [49]<br>(x-ışınları) | Bu Çalışma<br>(CasteP Programı) |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| O(1) – O(2)         | 2,353                      |                            | 2,357                           |
| O(1) – O(3)         | 2,386                      |                            | 2,383                           |
| O(2) – O(3)         | 2,372                      |                            | 2,379                           |
| O(2) – O(4)         | 2,298                      |                            | 2,294                           |
| O(2) – O(5)         | 2,404                      |                            | 2,388                           |
| O(4) – O(5)         | 2,414                      |                            | 2,416                           |
| O(1) – O(3)         | 2,387                      |                            | 2,382                           |
| O(1) – O(4)         | 2,408                      |                            | 2,415                           |
| O(4) – O(5)         | 2,391                      |                            | 2,394                           |
| O(3) – O(5)         | 2,454                      |                            | 2,465                           |
| Li – O(1)           | 1,988                      | 1,986                      | 1,974                           |
| Li – O(2)           | 2,010                      | 2,009                      | 2,002                           |
| Li – O(4)           | 2,005                      | 2,003                      | 1,997                           |
| Li – O(5)           | 2,172                      | 2,172                      | 2,699                           |

Çizelge 4.3.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristalinin bağ açılarının deney (x ışınları) [42, 49] ile karşılaştırması ( $^\circ$ )

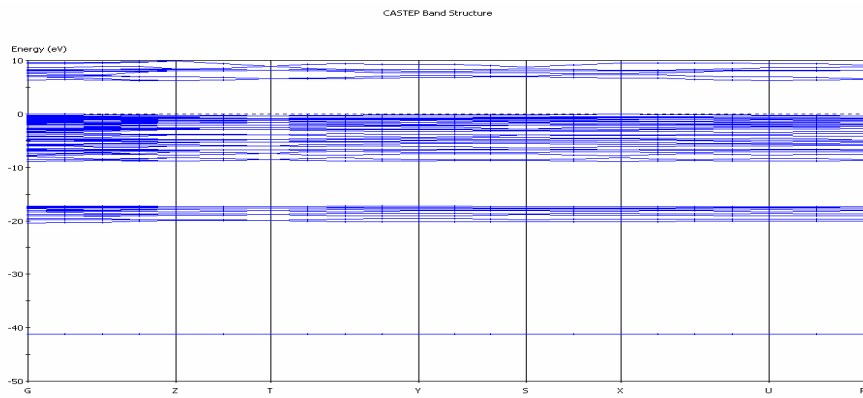
| Geometrik Parametre | Deney [42]<br>(x-ışınları) | Deney [49]<br>(x-ışınları) | Bu Çalışma<br>(CasteP Programı) |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| O(2) –B(1)- O(3)    | 119,64                     | 119,81                     | 119,84                          |
| O(2) –B(2)- O(4)    | 112,89                     | 112,84                     | 112,44                          |
| O(2) –B(2)- O(5)    | 122,19                     | 122,24                     | 122,62                          |
| O(4) –B(2)- O(5)    | 124,92                     | 124,92                     | 124,92                          |
| O(1) –B(3)- O(4)    | 109,71                     | 109,64                     | 109,92                          |
| O(4) –B(3)- O(5)    | 108,99                     | 109,00                     | 109,39                          |
| O(3) –B(3)- O(5)    | 112,82                     | 112,94                     | 112,82                          |
| O(4) –B(3)- O(5)    | 108,33                     | 108,58                     | 107,55                          |
| O(1) –Li- O(4)      | 92,09                      | 92,10                      | 94,71                           |
| O(2) –Li- O(5)      | 103,20                     | 103,20                     | 103,24                          |
| O(2) –Li- O(4)      | 95,24                      | 95,20                      | 95,07                           |
| B(1)-O(1)-B(3)      | 119,10                     |                            | 119,64                          |
| B(1)-O(2)-B(2)      | 118,59                     |                            | 118,39                          |
| B(1)-O(3)-B(3)      | 123,47                     |                            | 123,61                          |

### Band yapısının ve durum yoğunluğunun karşılaştırması

2000 yılında Lin, Wang ve Chen' in "Mechanism for linear and nonlinear optical effects in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  ve  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  crystals" adlı çalışmalarda deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen band yapısı, band aralık enerjisi ve durum yoğunluğu[46] sonuçları ile Castep' te yaptığımız çalışmanın sonuçları karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3, 4.4' de verilmiştir.



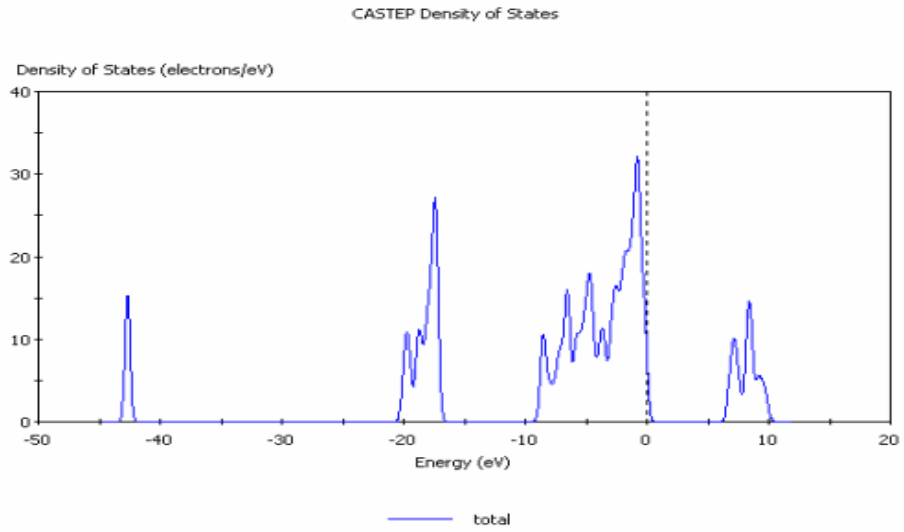
(a)



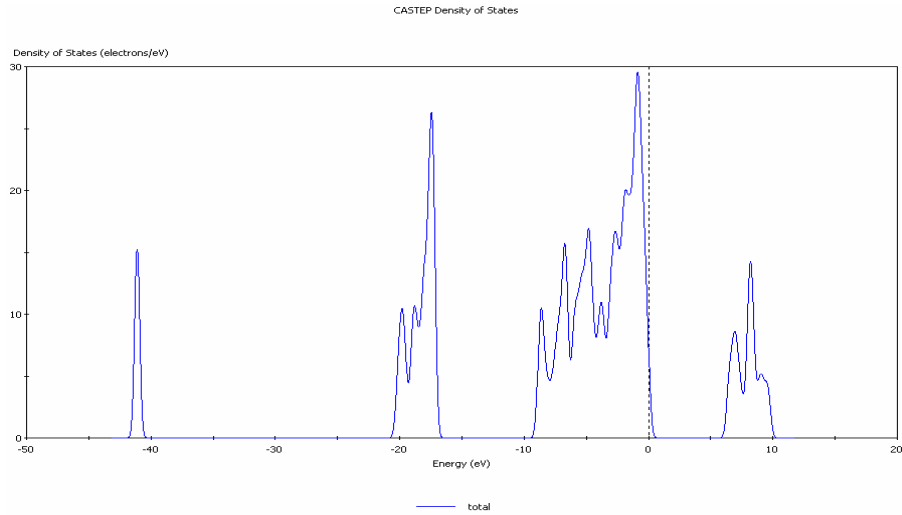
(b)

Şekil 4.3.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristalinin band yapısının deney(x ışınları) [46] ile Karşılaştırması a) Deney [46] band yapısı b) Hesaplanan band yapısı

Band aralık enerjisi deneysel olarak 4,825eV iken kaynak[ 42- 49]' da 6,95eV, 7,37eV, 6,9eV, 7,38 eV olarak verilmiştir. Bu çalışmada band aralık enerjisi 6,245eV olarak hesaplandı. Deneysel veriye daha yakın sonuç elde edilmiş oldu.



(a)

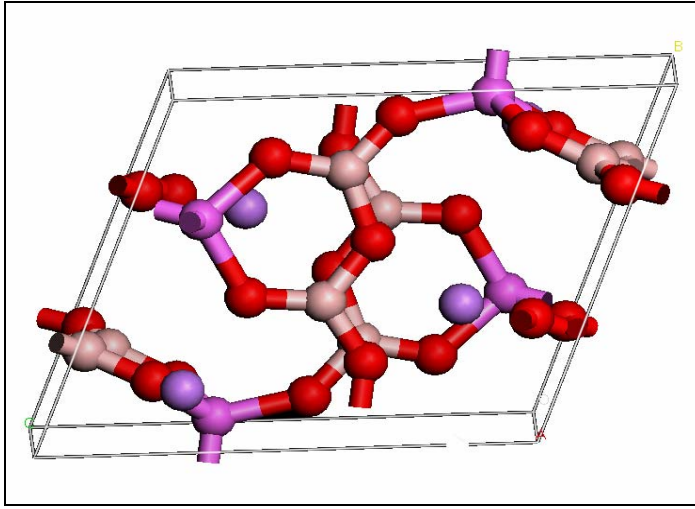


(b)

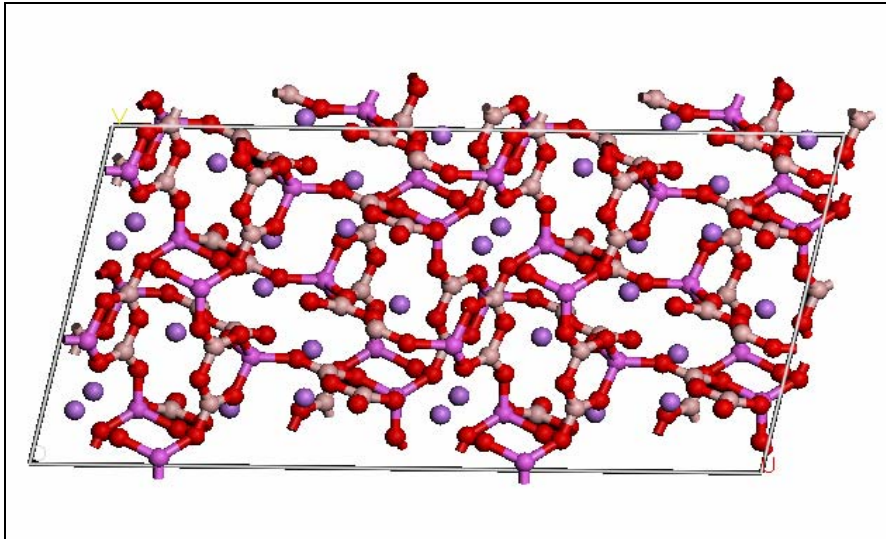
Şekil 4.4.  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  moleküler kristalinin durum yoğunluğunun deney (x ışınları) [46] ile karşılaştırması a) Deney [46] durum yoğunluğu b) Hesaplanan durum yoğunluğu

#### 4.2. $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ Moleküler Kristalin Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

$\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristal birim hücresi Şekil 4.5 ve birim hücre içindeki (1 0 1) yüzeyi Şekil 4.6’ da verilmiştir.



Şekil 4.5.  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristal birim hücresi



Şekil 4.6.  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin birim hücre içindeki (1 0 1) yüzeyi

$\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin denge geometrisi Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) yaklaşımıyla geometri optimizasyonu yapılarak elde edildi. Yoğunluk

Fonksiyonu Teorisi (DFT) için LDA yaklaşımı yapılarak CA-PZ korelasyon enerji metodu kullanıldı.

Tüm yapısal parametrelerin hesaplanması Castep' de P4 3.4 GHz işlemcili 3 GB Ram e sahip Windows XP işletim sistemiyle çalışan bilgisayarla yapıldı.

#### 4.2.1. Hesaplamalar

$\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristali için; yüzey grup C 2/c , yüzey grup monoklinik, yapısal parametreler (  $a=9,9096 \text{ Å}^0$ ,  $b=10,0634 \text{ Å}^0$ ,  $c=9,3552 \text{ Å}^0$ ,  $\beta=120,0681^\circ$  ) ve Çizelge 4.6'daki fractional (kesirli) atomik koordinat parametreleri girerek moleküler kristalimiz birim hücre içinde oluşturuldu (x ışınları ile deneysel çalışma) [50]. Daha sonra; LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon metodu kullanılarak Coarse, Medium, Fine ve Ultrafine' da geometrik optimizasyon yapıldı.

Geometri optimizasyonu yapılarak moleküler kristalimizin yapısal parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları), band yapısı, durum yoğunluğu, toplam elektronik enerjisi, band aralığı enerjisi hesaplandı.

Çizelge 4.4. Fractional (kesirli) atomik koordinatları (Å) [50]

| Fractional (kesirli) atomik koordinatlar |         |         |         |
|------------------------------------------|---------|---------|---------|
|                                          | x       | Y       | z       |
| Li(1)                                    | 0,000   | 0,378   | 0,2500  |
| Li(2)                                    | 0,000   | 0,159   | -0,2500 |
| Al                                       | 0,1948  | 0,1523  | 0,1510  |
| B(1)                                     | -0,0662 | 0,3266  | -0,0308 |
| B(2)                                     | 0,2341  | -0,0050 | 0,4071  |
| O(1)                                     | 0,0582  | 0,2754  | 0,1104  |
| O(2)                                     | -0,1232 | 0,2944  | -0,1897 |
| O(3)                                     | -0,1386 | 0,4271  | 0,0238  |
| O(4)                                     | 0,1581  | 0,0184  | 0,2428  |
| O(5)                                     | 0,1846  | 0,1071  | -0,0311 |

#### Yapısal parametreler

Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (DFT) için LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon enerjisi modeli kullanılarak elde edilen optimum geometriler aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Bu molekül için denge durumunda elde edilen bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapısı, durum yoğunluğu, band aralığı enerjisi Çizelge 4.5, 4.6 ve Şekil 4.7, 4.8' de verildi.

#### Bağ uzunlukları ve bağ açılarının karşılaştırması

2001 yılında Chen, Lan, Li ve Xu' nun "Ab Initio Structure Determination of New Compound LiAlB<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" adlı çalışmada deneysel sonuçlar kullanılarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları [50] sonuçları ile Castep' te yaptığımız çalışmanın

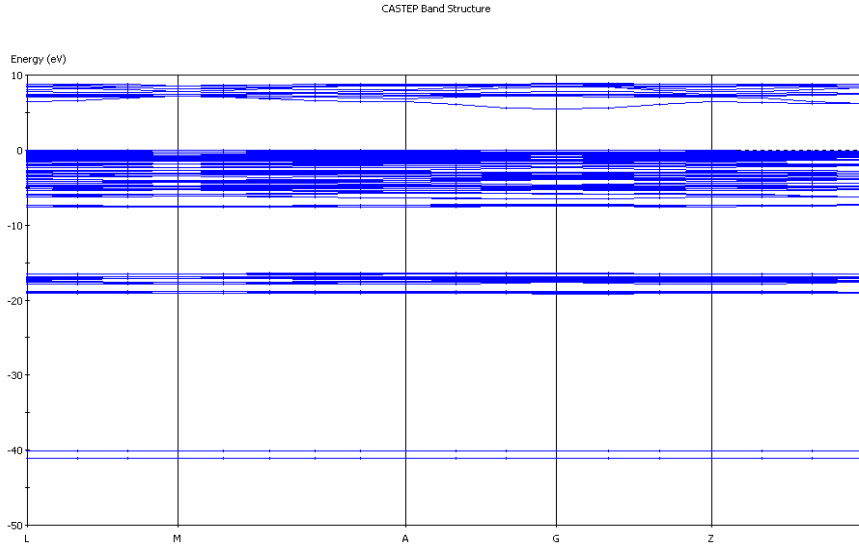
sonuçları karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5, 4.6’ da verilmiştir. Literatürlerde bulunmayan band yapısı, band aralık enerjisi ve durum yoğunluğu Şekil 4.7 ve 4.8’ de verilmiştir.

Çizelge 4.5.  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin bağ uzunluklarının deney (x ışınları) [50] ile karşılaştırması (Å)

| Geometrik Parametre | Deney [50]<br>(x-ışınları) | Bu Çalışma |
|---------------------|----------------------------|------------|
| Al – O(1)           | 1,731                      | 1,719      |
| Al – O(2)           | 1,752                      | 1,749      |
| Al – O(4)           | 1,732                      | 1,722      |
| Al – O(5)           | 1,717                      | 1,708      |
| B(1)– O(1)          | 1,378                      | 1,354      |
| B(1)– O(2)          | 1,339                      | 1,338      |
| B(1)– O(3)          | 1,472                      | 1,462      |
| B(2)– O(3)          | 1,421                      | 1,419      |
| B(2)– O(4)          | 1,351                      | 1,351      |
| B(2)– O(5)          | 1,384                      | 1,403      |
| Li – O(1)           | 1,963                      | 1,973      |
| Li – O(2)           | 1,923                      | 1,924      |
| Li – O(3)           | 2,09                       | 2,06       |
| Li – O(4)           | 2,40                       | 2,370      |
| Li – O(5)           | 2,014                      | 2,010      |

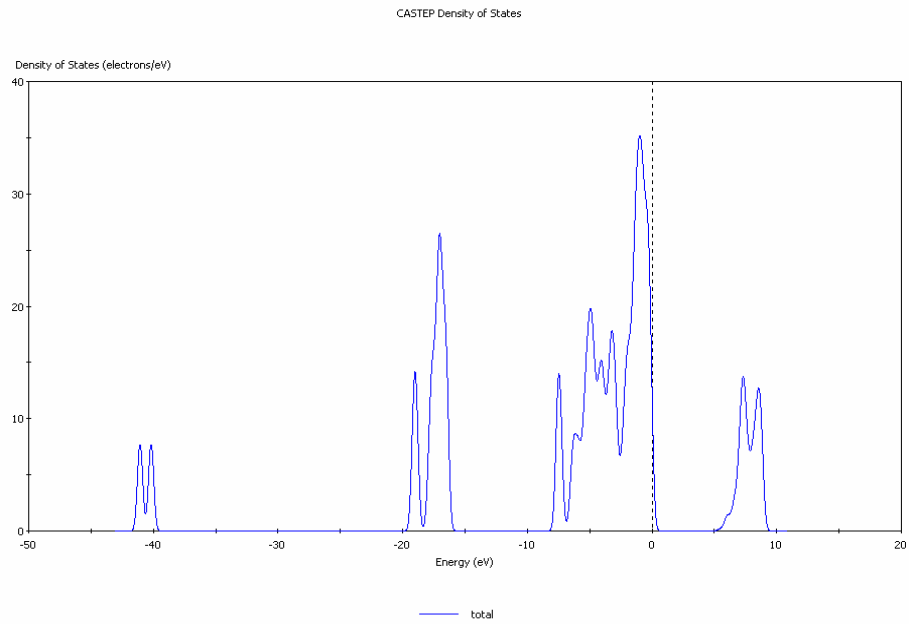
Çizelge 4.6.  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin bağ açılarıнын deney (x ışınları) [50] ile karşılaştırması (°)

| Geometrik Parametre | Kaynak [50]<br>(x ışınları) | Bu Çalışma |
|---------------------|-----------------------------|------------|
| O(1) –Al- O(2)      | 109,04                      | 108,75     |
| O(1) –Al- O(4)      | 109,34                      | 110,779    |
| O(1) –Al- O(5)      | 108,74                      | 117,061    |
| O(2) –Al- O(4)      | 101,53                      | 101,400    |
| O(2) –Al- O(5)      | 116,74                      | 116,320    |
| O(4) –Al- O(5)      | 111,34                      | 11,101     |
| O(1) –B(1)- O(2)    | 131                         | 129,210    |
| O(1) –B(1)- O(3)    | 106,47                      | 104,792    |
| O(2) –B(1)- O(3)    | 122,99                      | 122,506    |
| O(3) –B(2)- O(4)    | 123,59                      | 124,735    |
| O(3) –B(2)- O(5)    | 116,98                      | 117,938    |
| O(4) –B(2)- O(5)    | 119,59                      | 120,976    |



Şekil 4.7.  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon enerjisi modeline göre band yapısı

Band aralık enerjisi= 5,465 eV olarak hesaplandı.



Şekil 4.8.  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$  moleküler kristalinin LDA yaklaşımıyla CA-PZ korelasyon enerjisi modeline göre durum yoğunluğu

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada fiziksel ve kimyasal teknoloji alanında kullanılan  $B_3O_5$ ,  $LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$ ,  $KB_3O_5$ ,  $Na_2B_4O_7$  moleküllerinin yapısal, elektronik ve çizgisel olmayan optik özelliklerinin bulunması için ab-initio metotlarından B3LYP/6-311+G(d,p), B3LYP/6-311+G(2d) ve MP2 /6-311+G(2d) metotları kullanıldı.  $LiB_3O_5$ ,  $LiAlB_2O_5$  moleküler kristallerinin yapısal parametreleri, elektronik özellikleri, band yapısı ve durum yoğunluğu, yoğunluk fonksiyonu teorisi içindeki LDA yaklaşımıyla CA-PZ modelinde incelenmesi yapıldı. Aynı zamanda;  $LiB_3O_5$  , Li bataryaları ve bor minerallerinin kullanım alanlarına da geniş yer verilmiştir [35-41]. Bu çalışmada bor minarelerin den susuz kolemanit, susuz boraks (tinkal) olan  $Na_2B_4O_7$  ve üleksitin amorf fazı olan  $NaB_3O_5$ ’ i kullanılmıştır.  $Na_2B_4O_7$  susuz kolemanit ve susuz boraks (tinkal) molekülünün DFT içerisinde B3LYP hibrit yaklaşımıyla 6-311+G(2d) temel setiyle yapılan hesaplamalarla elde edilen yapısal parametreler bu çalışma ile literatürlere kazandırılmış oldu.

Bu güne kadar  $LiB_3O_5$  molekülünün kararlı yapısı olarak bilinen ve kaynak [42- 47] (x ışınlarıyla yapılan deneysel yapısal parametre hesaplamalarında) form 2 olarak verilen yapı yanında 2. bir kararlı yapısının daha olduğu bu çalışma ile ortaya çıkarılmıştır.

$LiB_3O_5$ ,  $NaB_3O_5$  ,  $KB_3O_5$  moleküllerinin DFT içerisinde B3LYP hibrit yaklaşımıyla 6-311+G(2d) temel setiyle yaptığımız hesaplamalarımızda 1. formun daha kararlı olduğu ortaya çıkmıştır. Gaussian 03W paket programıyla yapılan bu hesaplamalar ilk defa bu çalışma ile literatürlere kazandırılmış oldu.

$LiB_3O_5$  moleküler kristalin Castep programlarıyla hesapladığımız bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapısı, band aralık enerjisi ve durum yoğunluğu makalelerle [42-48] (x ışınlarıyla yapılan deneysel yapısal parametre hesaplamalarında) benzer sonuçlar vermiştir. Sonuçta; 1991 ve 1997’ de yazılan makalelerde [42,49] (x ışınlarıyla yapılan deneysel yapısal parametre hesaplamalarında) verilen tüm sonuçlar aynı olmasına rağmen Li-O(5) arasındaki uzaklık 2,172 (Å) verilmiş fakat

hesaplamalarımızda 2,69 (Å) olarak ortaya çıkmıştır. Böylece bu çalışmayla bir yanlışlık düzeltilmiş oldu diyebiliriz.

LiAlB<sub>2</sub>O<sub>5</sub> moleküler kristalinin Castep programıyla hesapladığımız bağ uzunlukları, bağ açıları, band yapıları ve durum yoğunluğu makalelerle [50] (x ışınlarıyla yapılan deneysel yapısal parametre hesaplamalarında) benzer sonuçlar vermiştir. Daha önceki çalışmalarda bulunmayan band yapı, band aralık enerjisi ve durum yoğunluğu parametreleri ilk defa bu çalışma ile literatürlere kazandırılmış oldu.

LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> molekülünün Gaussian ve Castep programlarıyla yapılan bağ uzunlukları ve bağ açıları hesaplamalarında beklendiği gibi farklılıklar görülmüştür. Her iki program DFT’ de geometrik optimizasyon yapan iki paket programdır. Fakat Gaussian’ de kullanılan moleküler sistem ile Castep’ de kullanılan kristal örgü yapının birbirinden farklı olamasın dan dolayı bu farklılık ortaya çıkmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Höltje, H. D., Sippl W., Rognan D., Folkers G., "Molecular Modelling", 2<sup>nd</sup> ed. **Wiley – VCH**, Rome, 18-78 (2003).
2. Stewart, J., In "Quantum chemistry program exchange catalog", **India University, Blumington**, 14: 455-488 (1983).
3. Jensen, F., "Introduction to computational Chemistry", **John Wiley & Sons Ltd.**, Amsterdam, 181-196 (1999).
4. Gill, P. M. W., "DFT, HF and self consistent field", Enc. Of Comp. Chemistry, **John Wiley & Sons Ltd**, New York, 65-87(1996).
5. Pulay, P., " Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries ", **Mol.Phys.**, 17: 197-205 (1969)
6. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., " Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", **Int. J. Quantum Chem. Symp.**, 13: 225-233 (1979).
7. Pulay, P., "Analytical derivative methods in quantum chemistry, Ab initio methods in Quantum Chemistry-11", . Lawley K. P, **John Willey & Sons Ltd.**, 220-240 (1987).
8. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R," J.A. Pople, Ab Initio Molecular Orbital Theory", **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 703-712 (1986).
9. Bransden, A. D., Joachain, C. J., "Atom ve Mol Fiziği(Çeviri)", **Bilim Yayıncılık**, 152-155 (1992).
10. M. Born, R. Oppenheimer, "Quantum theory of molecules", **Ann. Phys.**, 84: 457-464 (1927).
11. Kohn, W., Sham, L. J., "Self consistent equations including Exchange and correlation effects", **Phys. Rev. A**, 140: 1133-1138 (1965).
12. Becke A. D., "Density functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour", **Physical Rev. A**, 38: 3098-3112 (1988).
13. Parr, R. G., Yang, W., "Density Functional Theory", **Oxford University pres.**, England, 856-900 (1989).
14. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M., " Accurate spin dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", **Can. J. Phys.**, 58: 1200-1211 (1980).

15. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., "Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density ", *Physical Rev. B*, 37: 785-794 (1988).
16. Miehlic, B., Savin, A., Stoll, H., Preuss, H., "Results obtained with the correlation energy density functional of Becke and Lee, Yang and Parr" , *Chem. Phys. Lett.*, 157(3): 200-207 (1989).
17. Becke A. D., "Density functional thermochemistry. III. The role of exact Exchange", *J. Chem. Phys.*, 98: 5648-5660 (1993).
18. C., Lee, W., Yang, R. G., Parr, " Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density ", *Phys. Rev. B*, 37: 785-794 (1988).
19. Bahat, M., " Kinazolin molekülünün kuvvet alanının DFT B3LYP/6-31G\* tabanlı SQM metodu ile hesabı ve bazı Hoffman-tipi komplekslerin titreşimsel spektroskopi ile incelenmesi " Doktora Tez, *Gazi Üniv. Fen Bil. Enst.*, Ankara, 8-45 (2000).
20. Pople, J. A., Krishnan, R., Schlegel, H. B., Binkley, J. S., " Derivative studies in Hartree-Fock and Möller-Plesset theories", *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 13: 225-233 (1979).
21. Ditchfield, R., W. J. Hehre, Pople, J. A, "Self consistent molecular orbital methods. IX. An expected Gaussian type basis for molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 54(2): 724-732 (1971).
22. Hehree, W. J., " Ditchfield, R., Pople, J. A., "Self consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 56(5): 2257-2265 (1972).
23. Hariharan, P. C., Pople, J. A., "The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies", *Theoret. Chim. Acta.*, 28: 213-221 (1973).
24. Ditchfield, R., Hehre, W.J. , People, J.A. , " Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic molecules", *J. Chem. Phys.*, 54: 724 -731 (1971).
25. Hehre, W.J., Ditchfield, R., People, J.A. , " Self-Consistent Molecular-Orbital Methods . XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules ", *J. Chem. Phys.*, 56: 2257 -2264 (1972).
26. Csizmadia, G. L., "Computational Adv. In Organic Chem.: Molecular Str. And Reactivity", Ed. by Öğretir C., Csizmadia G. L., NATO ASI series, *Kluwer Academic Publishers.*, Canada, 562-565 (1992).

27. Pongor G., Fogorasi, G., Magdo, I., Boggs, J. E., Keresztury, G., Ignatyev, I. S., "Theoretical prediction of vibrational spectra. The a priori scaled quantum mechanical (SQM) force field and vibrational spectra of the pyrimidine", **Spectrochim. Acta**, 48 A,1: 11-19 (1992).
28. Prasad, P. N. , Williams, D. J. , " Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", **John Wiley & Soons**, New York, 631-635 (1991).
29. Chemla, D. S. , Zyss, J., " Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", **Academic Press**, Orlando, 458-462 (1987).
30. Buckingham, A. D. , " Permanent and induced molecular moments and longrange intermolecular forces ", **Adv. Chem. Phys.**,12: 107-115(1967).
31. Hinchliffe, A. , Munn, R. W. , " Molecular Electromagnetism ", **Willey**, Chichester, 112-115 (1985).
32. Frisch, M. J. , Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheesemann,; "Revision A.9 ed." ; **Gaussian**, Inc: *Pittsburgh, PA*, 356-362 (1998).
33. Foreseman, James B., Frisch, Eleen A. "Exploring Chemisty with Electronic Strurcture Methods", **Institute of Physics**, Charles University, Prague, Printed in the U.S.A., 3-4 (1996)
34. "Castep 3.1 program kitapçığı" , **Accelrys Inc.**, 6-7 (2001).
35. İnternet: Optical components, <http://lbo-crystal.optical-components.com/>, (2003).
36. Trompetter, W.J., Reyes, A.G., Vickridge, I.C., Markwitz, A., "Lithium and Boron Distributions in Geological Samples", **Nuclear Instruments and Methods in Physic Research B**, 158: 568-574 (1999).
37. İnternet: Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum içeren Boratlı Fosfatlı bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, [http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor\\_kimyasi.htm](http://w3.balikesir.edu.tr/~hguler/bor_kimyasi.htm), (2003).
38. Yılmaz, A. , " Her Derde Deva Hazinemiz Bor "**TÜBİTAK-Bilim ve Teknik Dergisi**, Ankara, 1-6 (2002).
39. Kocakuşak, S., Akçay, K., Ayok, T. , Köroğlu, J.,Savaşçı,T. ve Tolun,R., "Akışkan Yatakta Bor Oksit Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", **Tübitak Araştırma Merkezi**, Rapor No:KM 323-330 (1998).
40. Madencilik özel ihtisas komisyonu, Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri cilt II, **DPT**, Ankara, 41-46 (2001).

41. Şener, S., Özbayoğlu, G. ve Demirci, Ş., "Changes in The Structure of Ulexite on Heating", *Thermochimica Acta*, 107-112 (1997).
42. Henaff, C. Le, Hansen N. K., Protas, J., Marnier, G., " Electron Density Distrubution in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  at 293 K" *Acta Cryst. B*, 53: 870-879 (1997).
43. Jun Li, Chun-gang Duan, Zong-quan Gu, Ding-sheng Wang" First-principles calculation of electronic structure and optical properties of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  and  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals " *Physical Review B*, 57(12): 6925-6932 (1998).
44. Xu Yong-Nian, Ching W. Y , " Electronic structure and optical properties of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  " *Physical Review B*, 41(8): 5471-5474 (1990).
45. Shepelev Yu. F., Bubnova R. S., Filotov S. K., Sennova N. A., Pilneva N. A. , "  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal structure at 20,227 and 377  $^{\circ}\text{C}$  " *Solid State Chemistry*, 178: 2987-2997 (2005).
46. Zheshuai Lin, Jiao Lin, Zhizhong Wang,Chuangtian Chen," Mechanism for linear and nonlinear optical effects in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  and  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$  crystals " *Physical Review B*, 62 (3): 1757-1764 (2000).
47. Radaev S. F., Maximov B. A., Simonov I., Andreev B. V., D' Yakov V. A. " Deformation Density in Lithium Triborate,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , " *Acta Cryst. B*, 48: 154-160 (1992).
48. Wang Ding-Sheng, " Linear and nonblinear optical properties of borate crystals as calculated from the first principles" , *Bull.Mater. Sci.*, 26(1): 159-163 (2003).
49. Radaev, B. A. Maximov, V. I. Simonov, B. V. Andreev, V. A. D' Yakov " Deformation Density in Lithium Triborate,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ " , *Acta Cryst. B*, 48: 154-160 (1991).
50. He M., Chen X. L., Lan Y. C., Li H., Xu Y. P., " Ab Initio Structure Determination of New Compound  $\text{LiAlB}_2\text{O}_5$ , " *Journal of Solid State Chemistry*, 156: 181-184 (2001).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DEMİRRAĞ, Aliye Demet  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri :25.10.1980, Gaziantep  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0342 2328099  
e-mail : [kalkandmt@hotmail.com](mailto:kalkandmt@hotmail.com)

### Eğitim Derece

### Eğitim Birimi

### Mezuniyet Tarihi

|               |                                      |      |
|---------------|--------------------------------------|------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi /Fizik             | 2006 |
| Lisans        | Karadeniz Teknik Üniversitesi/ Fizik | 2003 |
| Lise          | Gaziantep Anadolu Lisesi             | 1997 |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Spor, Kitap okumak, Tiyatro, Sinema, Dans, Müzik