

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARSENİK KATKILI BOR ( $AsB_n$ ; n=1-9) TOPAKLARININ  
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Kazım ŞANLI**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi İskender MUZ**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Nisan 2019  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARSENİK KATKILI BOR ( $AsB_n$ ;  $n=1-9$ ) TOPAKLARININ  
YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Tezi Hazırlayan  
Kazım ŞANLI**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi İskender MUZ**

**Fizik Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Nisan 2019  
NEVŞEHİR**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Dr. Öğr. Üyesi İskender MUZ danışmanlığında **Kazım ŞANLI** tarafından hazırlanan "**Arsenik Katkılı Bor ( $AsB_n$ ;  $n=1-9$ ) Topaklarının Yapısal ve Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi**" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Sezen AKSÖZ

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Emine TANIŞ

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İskender MUZ

### ONAY:

Bu tezin kabulü Yönetim kurulunun 26.04.2019..... tarih ve 2019.24.203 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

...../...../2019  
Prof. Dr. Sahlan ÖZTÜRK  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Kazım ŞANLI

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın her safhasında bilgi ve tecrübesiyle bana yön veren, çalıőmalarımnda yardımlarını ve hoş görüsünü esirgemeyen çok değerli sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi İskender MUZ'a, bilimsel çalıőmamda bilgilerini benimle paylaşan Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KURBAN'a, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen eşime, oğluma ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

# ARSENİK KATKILI BOR ( $AsB_n$ ; $n=1-9$ ) TOPAKLARININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Kazım ŞANLI

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİSAN 2019

## ÖZET

Bu çalışmada,  $n=1-9$  aralığındaki saf bor atom topakları ( $B_n$ ) ile arsenik katkılı bor topaklarının ( $AsB_n$ ) elektronik ve yapısal özellikleri incelendi. Bu çalışmada yapılan hesaplamalar Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (DFT/B3LYP fonksiyoneli) formalizmi altında GAUSSIAN 09 programı kullanılarak gerçekleştirildi. İlk olarak her atom topağının farklı izomerleri HF/3-21G teori seviyesinde optimize edildi. Ardından en kararlı izomerler B3LYP/6-311+G(2df) teori seviyesinde herhangi bir simetri kısıtlaması olmadan yeniden optimize edildi ve ardından titreşim frekansı analizleri gerçekleştirildi. Son olarak ise doğru enerji değerlerinin elde edilebilmesi için en kararlı yapılara tek nokta enerji (SPE) hesaplamaları yapıldı. En kararlı izomerler için doğrudan iyonlaşma potansiyelleri (VIP), doğrudan elektron ilgileri (VEA), HOMO-LUMO enerji farkları ( $E_g$ ), atom başına bağlanma enerjileri ( $E_b$ ), kimyasal sertlikleri ( $\eta$ ), yük dağılımları ve radyal dağılım fonksiyonları (RDF) incelendi ve tartışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Atom topakları, Bor topakları, Arsenik katkısı, DFT, Yapısal kararlılık.

**Tez Danışmanı:** Dr. Öğr. Üyesi İskender MUZ

**Sayfa Adedi:** 44

**INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF  
ARSENIDE DOPED BORON ( $\text{AsB}_n$ ;  $n=1-9$ ) CLUSTERS**

**(M. Sc.THESIS)**

**Kazım ŞANLI**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**APRIL, 2019**

**ABSTRACT**

In this study, the electronic and structural properties of pure boron clusters with arsenide doped boron clusters in range of  $n=1-9$  was investigated. This calculations was performed by means of Density Functional Theory (DFT/B3LYP functional) formalism in Gaussian 09 software. Firstly, the different isomers of the each atom cluster were optimized by HF/3-21G level of theory. Then, selected the most stable isomers were reoptimized and carried out vibrational frequency analyses without any symmetry restrictions by B3LYP/6-311+G(2df) level of theory. Finally, the most stable isomers carried out single point energy (SPE) calculations to obtain accurate energy values. Vertical ionization potential (VIP), vertical electron affinity (VEA), HOMO-LUMO energy gap ( $E_g$ ), binding energy ( $E_b$ ), chemical hardness ( $\eta$ ), charge distributions and radial distribution functions (RDF) have also been investigated and discussed for the most stable isomers.

**Key words: Atomic clusters, Boron clusters, Doped arsenide, DFT, Structural stability.**

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. İskender MUZ**

**Page Number: 44**



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI .....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI .....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
1.1. Amaç ve Kapsam.....	1
1.2. Literatür Özeti .....	3
BÖLÜM 2 .....	6
HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	6
2.1. Ab-initio Yöntemleri ve Hatree-Fock (HF) Teorisi .....	6
2.1.1. Tek elektronlu sistemler.....	8
2.1.2. Çok elektronlu sistemler .....	8
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi .....	9
2.3. Hesaplama Yöntemi .....	12
BÖLÜM 3 .....	13
HESAPLAMA VE SONUÇLAR .....	13
3.1. Yapısal Özellikler.....	13
3.2. Atom Başına Bağlanma Enerjileri.....	18
3.3. İkinci Enerji Farkları .....	19
3.4. Ayrışma Enerjileri .....	20
3.5. İyonlaşma Potansiyelleri .....	21
3.6. Elektron İlgileri .....	22

3.7. Kimyasal Sertlik .....	23
3.8. HOMO-LUMO Enerji Farkları .....	24
BÖLÜM 4 .....	30
SONUÇ VE TARTIŞMA .....	30
KAYNAKLAR .....	32
EKLER.....	39
EK1 .....	40
EK2 .....	43
ÖZGEÇMİŞ .....	44

## TABLULAR LİSTESİ

- Tablo 3.1. B3LYP/6-311+G(2df) teori seviyesinde hesaplanan ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının atom başına düşen bağlanma enerjileri ( $E_b$ ), bor atomunun ayrışma enerjisi ( $E_f$ ), doğrudan iyonlaşma potansiyelleri (VIP), doğrudan elektron ilgileri (VEA) HOMO-LUMO enerji farkları ( $E_g$ ) ve kimyasal sertlikler ( $\eta$ ). (Tüm değerler eV birimi olarak verilmektedir.) ..... 19
- Tablo 3.2. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının doğal popülasyon analizleri (NPA).....26

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının en kararlı izomerleri, nokta grupları, elektronik seviyeleri ve bağıl enerji farkları (kcal/mol).....	16
Şekil 3.2.	Arsenik katkılı saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının bor (B-B) ve bor-arsenik (B-As) ortalama bağ uzunlukları. .	17
Şekil 3.3.	Arsenik katkılı saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının atom başına bağlanma enerjileri ( $E_b$ ). .....	18
Şekil 3.4.	Arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-8$ ) topaklarının ikinci enerji farkları ( $\Delta^2E$ ). .....	20
Şekil 3.5.	Arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarından bir B atomunu ayırmak için gerekli enerjileri ( $E_f$ ). .....	21
Şekil 3.6.	Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının doğrudan iyonlaşma potansiyelleri (VIP). .....	22
Şekil 3.7.	Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının doğrudan elektron ilgileri (VEA). .....	23
Şekil 3.8.	Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının kimyasal sertlikleri ( $\eta$ ). .....	24
Şekil 3.9.	Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının HOMO-LUMO enerji farkları ( $E_g$ ). .....	25
Şekil 3.10.	Arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarının HOMO ve LUMO resimleri. ....	27
Şekil 3.11.	$B_4As$ (a), $B_5As$ (b), $B_6As$ (c), $B_7As$ (d), $B_8As$ (e) ve $B_9As$ (f) topaklarının bor-bor (B-B) ve bor-arsenik (B-As) etkileşmelerinin radyal dağılım fonksiyonları (RDF).....	28
Şekil 3.12.	Arsenik katkılı bor ( $B_nAs; n=1-9$ ) topaklarındaki As atomunun yük dağılım fonksiyonu. ....	29

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>SCF</b>	: Öz uyumlu alan
<b>MP</b>	: Moller-Plesset teorisi
<b>HF</b>	: Hartree-Fock
<b>DFT,YFT</b>	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
<b>CI</b>	: Konfigürasyon etkileşimleri metodu
<b>E</b>	: Sistem için toplam enerji değeri
<b>H</b>	: Hidrojen
<b>B</b>	: Bor
<b>As</b>	: Arsenik
<b><math>\Psi</math></b>	: Dalga fonksiyonu
<b>LCAO</b>	: Atomik orbitallerin lineer bileşimi
<b>NPA</b>	: Yük yoğunluk analizi
<b>N</b>	: Sistemdeki elektron sayısı
<b>HK</b>	: Hohenberg- Kohn teoremi
<b>T[<math>\rho</math>]</b>	: Kinetik enerji
<b>V<sub>ce</sub>[<math>\rho</math>]</b>	: Çekirdek elektron potansiyel enerjisi
<b>V<sub>ee</sub>[<math>\rho</math>]</b>	: Elektron-elektron itme potansiyel enerjisi
<b>J[<math>\rho</math>]</b>	: Coulomb itme terimi
<b>KS</b>	: Kohn-Sham
<b>SPE</b>	: Tek nokta enerji
<b>ZPE</b>	: Sıfır nokta enerjisi
<b>kcal</b>	: Kilokalori
<b>Å</b>	: Angstrom
<b>n</b>	: Atom sayısı
<b>E<sub>b</sub>/atom</b>	: Atom başına bağlanma enerjisi
<b>HOMO</b>	: En Yüksek Seviyedeki Dolu Orbital
<b>LUMO</b>	: En Düşük Seviyedeki Boş Orbital
<b>E<sub>g</sub></b>	: HOMO-LUMO enerji farkı
<b>E<sub>f</sub></b>	: Ayrışma enerjisi
<b><math>\Delta^2E</math></b>	: İkinci enerji farkı
<b>VIP</b>	: Doğrudan İyonlaşma Potansiyeli
<b>VEA</b>	: Doğrudan Elektron İlgisi
<b>eV</b>	: Elektronvolt
<b>E<sub>tot</sub></b>	: Toplam Enerji

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### 1.1. Amaç ve Kapsam

İnsanoğlunun atom kuramını kabulüyle başlayan, maddenin davranışları üzerine yapılan yoğun çalışmalar günümüzde atom ve molekül topakları olarak devam etmektedir. Atom ve molekül topakları büyüklük olarak nanometre ölçülerinde olması sebebi ile bu alan doğrudan nanobilim ve nanoteknolojinin vazgeçilmez alanlarından biri haline gelmiştir. Maddenin istenilen ölçülere göre, daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü, daha ucuz, daha hafif ve daha küçük cihazlar geliştirilmesini temel alan nanobilim ve daha birçok farklı çalışma alanını konu alan topaklar, kimi araştırmacılar tarafından maddenin beşinci hali olarak bile kabul görmektedir.

Topaklar aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerin birleşmesi sonucu ortaya çıkan formlardır. Büyüklüklerine göre sınıflandırıldığında mikro-topaklar, küçük topaklar, orta boy topaklar, büyük topaklar ve çok büyük topaklar olarak sayıları iki atomdan başlayıp yüz binlerce atomu bulabilmektedir [1]. Topaklar bu sınır aralıklarında değişken atom sayıları ile farklı özellik ve formlarda yer almaktadır.

Topaklar şekil itibariyle moleküllere benzeyebilirler fakat yapısal olarak incelendiğinde topaklar ile moleküller arasında farklılıklar vardır. Moleküllerin atom sayıları kesindir, tek yapılarını daima muhafaza ederler ve kararlı yapılardır. Moleküller doğada saf halde bulunup kararlı bir yapıya sahip iken topaklar yalnızca laboratuvar ortamında elde edilip durağan ve vakumlu ortamlarda kararlı bir yapıda olabilmektedir. Moleküller diğer moleküller ile zayıf etkileşime girerken topaklar zayıf ve güçlü etkileşime girebilmektedirler. Moleküllerin belli yapıya sahip sınırlı sayıda izomeri olabilir iken topakların izomerlerinin sayısı atomların dizilim kombinasyonlarının çok farklı olabilmelerinden dolayı çok daha fazla olabilmektedir. Moleküller arası bağlanma kovalent ve iyonik bağlanma şeklinde iken topaklar arası bağlanma iyonik, kovalent, metalik veya zayıf van der Waals bağları ile olabilmektedir. Topaklar moleküllere göre kararsız ve büyüme eğilimi gösterirler. Topakların atom sayıları değişiklik gösterdiğinden herhangi bir topak aynı sayıda atom içermesine rağmen, kararlılıkları

değişkenlik gösterebilmektedir. Bir topağı oluşturan atomların sayısı onun özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol almaktadır. Örneğin iki atomun birleşmesiyle lineer (doğrusal) bir topak oluşabilirken, üç atomdan oluşan bir topak düzlemsel yani iki boyutlu bir forma dönüşebilir. Bir topağın üç boyutlu bir forma dönüşebilmesi için ise en az dört atoma ihtiyaç bulunmaktadır. Bunun yanında, topaklarda atom sayısı arttıkça, mümkün olan kararlı yapıların sayısı da artmaktadır [2-5]. Yani bir atom grubunun farklı şekillenimde birçok formu elde edilebilir. Bunu en basit haliyle anlatmak gerekirse, aynı tür iki atomdan oluşan bir topak tek bir form halini alabilir ve bunun tek bir kararlılık durumu söz konusudur. Bununla birlikte aynı tür üç atomdan oluşan bir topağın ise en az iki farklı formu söz konusudur ve bunların kararlılıkları birbirinden farklı olabilir. Atom topağının büyümesi ile farklı geometrilere sahip bu tür formların oluşması ise izomer kavramını ortaya çıkartmaktadır. Haliyle atom topağının büyümesi izomerlerin sayısını arttırmaktadır.

Topakların en önemli görevlerinden birisi de molekül ile kristal (bulk) yapı arasında köprü vazifesi görebilmeleridir. Topaklar ile kristalleri kendi içinde karşılaştırdığımızda kristaller, kafes yapısının farklılaşmasına göre 14 farklı özellik gösterebilir. Kafes yapılar göz önünde bulundurulduğunda; hacim merkezli kübik [bcc], yüzey merkezli kübik [fcc] ve altıgen paketli [hcp] yapılar en yaygın olarak bilinenleridir. Küçük topaklarda bulunan atomlar kristal yapıdakilerden farklı bir çevreye sahip olabilmektedir. Örneğin, atom topaklarında beşgen geometri görülür iken kristal yapılarda bu geometri görülmemektedir. Atom topaklarının iyonlaşma yapıları ve elektronik uyarılmaları kristallardan çok farklıdır. Atom topaklarının kararlılığı atomların birbirine bağlanma enerjileri ile anlaşılmaktadır. Atom topakları enerjilerine göre kıyaslandığında kuvvetli ve zayıf etkileşimler olmak üzere iki başlıkta incenebilmektedir. Bunun yanında, topak geometrilerinin elde edilmesi teorik ve deneysel çalışmalar ile mümkün olabilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen topaklar göz önünde bulundurulduğunda topakların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimi sistematik olarak incelenerek moleküler yapıdan kristal yapıya geçiş aydınlatılabilir.

Bir topağın kararlılığı saptanırken elektronik yapısını anlamamız, muhtemelen yeni yönler ortaya çıkarabilecek ve bu bize olası büyüme serisi hakkında bilgi verebilecektir. Topakların kararlılığı atomların bağlanma enerjisi gibi birçok fiziksel özelliğin incelenmesi sonucunda anlaşılabilir. Topakta bir atomun fazla olması veya bir atomun

eksik olması bazen yapıyı çok etkilemezken bazen de bir topakta tek bir elektronun fazlalığı veya eksikliği beklenmeyen bir sonuç ortaya koyabilir. Bu topakların gizemini artıran en önemli özelliklerden biridir.

## 1.2. Literatür Özeti

Bor atomu, yörüngesinde beş elektronu bulunan ve boş bir p orbitaline sahip yarı metal bir elementtir. Elektronegatifliği düşük bir element olması sebebi ile elektronca zengin bileşiklerle kolayca yüksek bağ yapma eğilimi vardır. Bor atomu büyük koordinasyon sayılarına ve kısa kovalent yarıçapa sahip olduğundan kendi atomları ile doğrudan birleşerek güçlü bağ yapma yeteneğine sahiptir [6]. Bor doğada saf halde bulunmayıp, bileşikler halinde ortaya çıkmaktadır. Ayrıca tüm kristal bor formları laboratuarda elde edilmektedir. Bor'un valans elektronlarının  $s^2p$ 'den  $sp^2$ 'ye hibritlenmesi, çoklu bağ yapma eğilimine yatkın olması, saf borun elmasa yakın bir sertlik, düşük yoğunluk, ayrıca  $2300^\circ\text{C}$  gibi yüksek bir erime noktasına sahip olması sebebi ile bor atom topakları ve bileşikleri oldukça önemlidir.

Bor atom topakları üzerine yapılan ve yapılacak olan çalışmalar gelecekte çalışılabilecek konulara ışık tutması amacıyla önem addetmektedir. Nitekim topak çalışmalarını kendine konu alan ve nano-dünyada kullanılan malzemeler olarak, nanotop, nanotüp ve nanoçubuk farklı boyutlara sahip nano yapılar elektronikten biyolojiye, ileri malzemelerden tıbbı kadar birçok alanda büyük merak uyandırmaktadır [7-9]. Literatürde katkısız bor atom topakları üzerine oldukça yoğun çalışmalar bulunmaktadır. Bor atom topaklarından oluşan özellikle mikro topak aralığında bulunan  $B_n$  ( $n=2-12$ ) yapılarının lineer, düzlemsel, yarı düzlemsel, konveks, kafes ve açık kafes gibi iki boyutlu formları tercih ettiği görülmektedir [10-12]. Bununla birlikte bor atom topaklarından özellikle küçük topak sınıfına giren  $B_n$  ( $n=13-25$ ) çalışmalarında iki boyutlu yapılardan üç boyutlu yapılara geçişin olduğu rapor edilmektedir [13-14].

Bor mineralleri, yerkabuğunda az miktarda, genellikle hep kırıntı, sedimentler, çamurtaşları ve tüfler içinde belli yerlere yoğunlaşmış ve yığılmış olduğu bilinmektedir. Bor; atom ağırlığı çok küçük, metalik ve metalik olmayan özellikler gösteren bir element olmanın yanında her türlü jeolojik ortamda oluşan arsenik gibi minerallerle birlikte bulunabilmektedir. Nitekim dünyanın bir kısım bölgelerinde, bor yataklarının yanında arseniğin de bulunduğu bilinmektedir. Volkanik aktivitenin yoğun olduğu



alanlar, fosil ve güncel jeotermal sistemlerin bulunduğu alanlar ve evaporit yatakları bu ortamlara örnek olarak verilebilir. Borun çoklu bağ yapma özelliği olağan dışı ender bileşiklerin oluşmasına sebebiyet vermektedir. Ülkemizin en önemli yeraltı kaynağı olan bor rezervlerinin saf olarak elde edilebilmesi, ülkemiz için de ayrı bir öneme sahiptir. Bor-arsenik bileşiklerinin yapısının iyi anlaşılması gerekmektedir. Dahası bunu en verimli şekilde kullanmak gelecekte yapılacak deneysel araştırmalar açısından kritik bir öneme sahiptir. Ülkemiz, dünyanın bilinen bor rezervlerinin yaklaşık %73'üne sahiptir. Dünyada ve özellikle ülkemizde bor bileşiklerinin belli bir kısmının damarlarında düşük miktarda da olsa arsenik gözlenmektedir. Bor minerallerinin bulunduğu ortamlarda genellikle arseniğin aynı ortamlarda bulunması ilgi çekici bir durumdur.

Arsenik, doğada çok az miktarda bulunur ve genellikle oksijen, klor ve kükürtle bileşik yapmaktadır. Bitki ve hayvanlarda ise karbon ve hidrojenle bileşik yapar. Arseniğin özel bir tadı ve kokusu olmamakla birlikte genellikle ihtiva ettiği bileşiklerinde suda çözünür, yanma ile havaya karışabilir, yerde birikebilir ve parçalanamayan özelliğe sahiptir. İnorganik arsenik, insanlar için çok zehirli iken organik arsenik nispeten sağlığa daha az zararlıdır. Bunun yanında besinlerde ve suda yüksek miktarda bulunan (60 ppm) arsenik öldürücü özelliğe sahip olabilmektedir.

Bor elementi III. grup, arsenik elementi ise V. grup elementleridir. III. -V. grup bileşikleri elektronik ve opto-elektronik aletlerde yaygın kullanımından dolayı çeşitli araştırma gruplarının dikkatini çekmektedir. Son yıllarda, malzeme biliminde III. -V. grup bileşikleri ve alaşımlarının yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisini kapsayan nümerik metot ve modeller ile yoğun olarak çalışılmaktadır [15-18]. Bunun yanında, bor bileşikleri sertlik, yüksek erime noktası, yüksek termal iletkenlik, geniş band aralıkları gibi ilginç mekanik özelliklerinden dolayı son yarım yüzyıldır teorik ve deneysel çalışmalara konu olmaktadır [19-25].

III.-V. grup elementlerinin tüm üyeleri eşsiz elektronik yapı ve uygun fiziksel özellikler sergilerler. Özellikle, BAs güçlü kovalent bağ özelliği sergiler ve bu özelliği onu diğerleri arasında benzersiz yapmaktadır. Dahası geniş band aralığına sahip olması sebebiyle BAs; yaygın kullanılan AlAs ve GaAs bileşikleri arasında oldukça iddialıdır. Son zamanlarda gerçekleştirilen bir deneysel çalışmada p türü elektrot olarak kullanılan BAs'in foto-elektrokimyasal ve foto-voltaik uygulamalar için uygun bir aday olduğu rapor edilir. Bununla birlikte BAs bileşiğinin sentezlenmesinin oldukça zor olması onun

yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin halen tartışmalara açık bir konu olduğunu göstermektedir. Fakat bu materyallerin deneysel olarak araştırılması zor olmanın yanında hem ciddi mali kaynaklar hem de uzun deneysel süreçler gerektirmektedir. Öte yandan teorik çalışmalar, muhtemel avantajlı yapıların tespiti ile deneysel çalışmaların hedefe ulaşmasını kolaylaştırmaktadır. Buna rağmen, bu alandaki teorik çalışmalar hem çok az hem de belli bir sistematiği takip etmemektedir. BAs bileşikleri literatürde yoğun bir şekilde çalışılmıştır [26-40]. Bununla birlikte en iyi bilgilerimiz dahilinde bor atom topaklarına arsenik elementi katıldığında sistemin yapısal ve elektronik özelliklerinin nasıl değiştiği üzerine literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

Bu tez çalışmasında bor atom topaklarına katılanmış arsenik atomundan oluşan  $AsB_n$  ( $n=1-9$ ) topaklarının atom başına bağlanma enerjileri, ikinci dereceden fark enerjileri, ayrışma enerjileri, iyonlaşma potansiyelleri, elektron ilgileri, kimyasal sertlikleri, HOMO-LUMO enerji farkları, NPA yük yoğunluk analizleri, radyal yoğunluk fonksiyonları yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak Gaussian 09 programı ile hesaplanmıştır.

## BÖLÜM 2

### HESAPLAMA YÖNTEMİ

Atom topakları deneysel ve teorik olarak incelenebilmektedir. Deneysel yöntemler ile topakların yapısal, elektronik ve spektroskopik pek çok özelliği incelenmesine rağmen bunlar belli sınırlar içerisinde gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar üzerine deneysel çalışmalarda bir özelliği incelemek pahalı ve çok zaman alan işlemler gerektirdiğinden günümüzde bu süreci bilgisayar programları ile yapmak daha ekonomik olmaktadır. Bilgisayar teknolojilerinin hızlı gelişmesi, atom topakları çalışmalarında simülasyon tekniklerinin kullanımını yaygınlaştırmaktadır. Böylece deneysel çalışmaların hedeflediği ancak zaman, maliyet ve yüksek risk taşıyabilen pek çok araştırma konusunda simülasyon teknikleri araştırmacılara pek çok çalışma alanında fırsatlar sunabilmektedir. Deneysel çalışmaları desteklemek ve öngörülebilir bulunabilmek için çeşitli teorik yöntemler kullanılmaktadır.

#### 2.1. Ab-initio Yöntemleri ve Hatree-Fock (HF) Teorisi

Ab-initio'nun anlamı "baştan, başlangıçtan itibaren"dir. Ab-initio yöntemler kuantum mekaniği kanunlarını esas almaktadır. Bununla birlikte bu yöntemlerde deneysel parametreler kullanılmamaktadır.

1928-1958 yılları arasında Hartree, Slater, Fock, Roothaan ve Hall isimli bilim insanları Ab-initio metodlarının temellerini atmışlardır [41-42]. Hartree, çoklu elektron sistemlerinin her bir elektronu için tek elektron dalga denklemini yazmıştır ve bu dalga denklemlerini Öz Uyumlu Alan (Self Consistent Field, SCF) yöntemiyle çözmüştür. Slater ise çoklu elektron sistemlerinin tam dalga fonksiyonlarını Slater determinant dalga fonksiyonları olarak yazmıştır. Son olarak Fock sistematik olarak yaptığı çalışmalar ile Hartree ve Slater'in yaptığı çalışmaları birleştirerek denklemleri Hartree-Fock (HF) şekline dönüştürmüştür. Denklemlerin analitik çözümler ise moleküler orbitaller ve atomik orbitallerin lineer kombinasyonları kullanılarak Roothaan ve Hall tarafından yapılmıştır [43-44]. Zaman içerisinde yapılan bu çalışmalar sonucunda Hartree-Fock yöntemi ortaya çıkmıştır. Ancak bu metod içerisinde elektron korelasyon

etkilerinin kullanılmayışı beraberinde birçok yeni metodun geliştirilmesine neden olmuştur [45-49]. Ab-initio olarak bilinen Moller-Plessent Perturbasyon Teorisi (Moller- Plessent Perturbation Theory, MP) [50-51], Konfigürasyon Etkileşimleri Metodu (Configuration İnteraction, CI) [52-53] ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory, DFT) metotların tümü Hartree-Fock metodunu esas almaktadır. Bu anlamda, elektronik yapı hesaplamalarının temelini HF teorisi oluşturur [52]. Hamiltonyen operatörü ve dalga fonksiyonu bilinen N elektronlu bir sistemin enerji ve diğer özellikleri hesaplanabilir. Elektronların spin yönleri HF teorisinde incelenirken spinler açık ve kapalı yönelimli kabuk şeklinde ikiye ayrılır. Kapalı kabuk yapısına sahip sistemler orbitallerinin tümünün zıt spinli iki elektrondan oluştuğu sistemlerdir. Açık kabuk yapısına sahip sistemler ise orbitallerinde eşleşmemiş en az bir elektron içeren sistemlerdir. Elektronlar diğer elektronların hareketlerini etkilese de moleküler sistemdeki zıt spinli elektronların hareketleri arasındaki ilişkiyi açıklamada HF teorisi zayıf kalmaktadır. HF teorisi elektronlar arası etkiyi ortalama bir etki olarak varsayıp her bir elektronu önemsemesine rağmen elektron çiftleri arasında oluşan anlık etkileşimleri önemsemez.

Kuantum mekaniksel kurallar ile bir durumun enerjisini ve bu enerjiye bağlı olarak diğer fiziksel özelliklerini de hesaplayabilmek için Schrödinger denklemini kullanmak gerekir.

Schrödinger denklemi,

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

ile ifade edilir. (2.1) denklemindeki H sistem için toplam enerji operatörüdür, E ise sistem için toplam enerji değeridir.  $\Psi$  sistem içerisindeki çekirdek ve elektronları tarif eden dalga fonksiyonu olup,

$$\Psi = \sum_v c_v \phi_v \quad (2.2)$$

denklemi ile ifade edilir. Schrödinger denklemi, hidrojen atomu ve iyonize olmuş tek atomlu ( $H, H_2^+, Li^{+2}$ ) hidrojene benzer atomlar için analitik çözüm yapabilmektedir. Ancak çok elektronlu atomlar ve moleküller için denklem çözümlenmeleri şu an için yetersiz kalmaktadır. Bu çözümlerin yapılabilmesi için bazı kabuller ve ihmallerin

yapılması gerekmektedir. Yakın tarihteki bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler neticesinde çok moleküllü sistemlerinde Schrödinger denklem çözümlerinin yapılabilmesi sağlanmıştır. Çok moleküllü sistemlerde elektronların hareketlerinin tanımlanabilmesi için  $\Psi$  dalga fonksiyonu kullanılır.  $\Psi$  dalga fonksiyonu şekil (2.2)'deki gibi atomik orbitallerin ( $\phi$ ) doğrusal bileşimi şeklinde ifade edilir. Bu metod atomik orbitallerin lineer bileşimi ilkesi ( Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO) olarak bilinir.

Elektronik yapı hesaplamaları iki başlık altında, tek ve çok elektronlu sistemler olarak incelenir.

### 2.1.1. Tek elektronlu sistemler

Tek elektronlu sistemlerde Schrödinger denklemleri ile doğru sonuçlara ulaşmak mümkündür.

$$\sum_v c_v (H_{\mu v} - ES_{\mu v}) = 0 \quad (2.3)$$

$$| H_{\mu v} - ES_{\mu v} | = 0 \quad (2.4)$$

(2.3) denklemi seküler eşitlik , (2.4) denklemi ise seküler determinant denklemdir.  $H_{\mu v}$  ve  $S_{\mu v}$  nicelikleri tek elektronlu sistemler için alınan integral değerleridir. Bu çözüm yöntemi ile H,  $H_2^+$ ,  $Li^{+2}$  gibi tek elektronlu elementlerin enerji değerleri hesaplanabilir [54].

### 2.1.2. Çok elektronlu sistemler

Bir sistemde birden fazla elektron bulunduran moleküller için elektronun hareket ve enerjileri hesaplanmak istenirse elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşimleri göz önünde tutulmalıdır. Bu etkileşimler Schrödinger denklemindeki potansiyel enerjinin gösterim şekli olarak ifade edilebilir. Bununla beraber elektronların ve çekirdeğin kinetik enerji operatörleri ile spin hareketlerinden ve yörünge hareketlerinden oluşan manyetik moment etkileşimleri de göz önünde

tutulmalıdır. Bu nedenle Schrödinger denkleminde bazı kabullerde bulunup doğruya en yakın çözümler yapılmaya çalışılmalıdır. Atomik orbitallerin lineer birleşimi (LCAO) bu yöntemlerden birisidir. Bu yöntem, çoklu elektron molekül spin orbitallerini tek elektronlu molekül spin orbitallerinin doğrusal bileşimi olarak kabul etmektedir. Elde edilen dalga fonksiyonları çözümler için oldukça uygundur. Başka bir yöntem ise Born - Oppenheimer çözüm yoludur.

Bu çözüm yolu elektronların çekirdeğe göre daha hızlı olduğu yaklaşımını baz alır. Bu sayede Schrödinger denklemi, elektron ve çekirdek koordinatlarına bağlı birer denklem olarak iki şekilde elde edilebilir [41]. En sonunda moleküler sistemin Hamiltonyen operatör denklemi,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

ile gösterilebilir [54]. Hamiltonyen denklemi çözümlenmesi oldukça karmaşık olduğundan Schrödinger denkleminin çözümü ancak bilgisayar yardımı ile gerçekleştirilmektedir.. Bu çözümlerinin tümü elektronik yapı hesaplamaları olarak adlandırılır.

## 2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Elektronik yapıların ab- initio hesaplamalarını temel alan bir diğer yöntem ise yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory, DFT)' dir. Bu teoriyi Kohn ve Hohenberg toplam elektronik enerjisi elektron olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak tanımlandığı bir teoremi baz alarak geliştirmiştir. Bu teoreme göre bir sistemin tüm özelliklerinin elektron olasılık yoğunluğu ile tanımlanabileceği belirtilmektedir [55-60]. Bu teoreme Hohenberg-Kohn (HK) teoremi denir. Eğer toplam elektron yoğunluğu, tek elektronlu dalga fonksiyonlarından meydana geliyorsa tek elektronlu yoğunluklara ayrışacaktır. HF teorisinde ifade edilen dalga fonksiyonları da burada belirtilen tek elektronlu dalga fonksiyonları gibidir. HK teoremi ise bu bahsedilen elektronik enerjisi üç ayrı terimden oluştuğunu varsayarak olasılık yoğunluğunun bir fonksiyonu ( $\rho$ ) olarak adlandırır ve elektronik enerjisi,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ce}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.6)$$

şeklinde ifade eder. Bu denklemde belirtilen  $T[\rho]$  kinetik enerjiyi,  $V_{ce}[\rho]$  çekirdek elektron potansiyel enerjisini ve  $V_{ee}[\rho]$  elektron- elektron itme potansiyel enerjisini göstermektedir. HF yönteminin DFT yönteminin temelini oluşturduğunu, korelasyonun etkisi ihmal edilse de HF yöntemine göre değiş tokuş etkisi iyi bir şekilde hesaplanmaktadır. Elektron kolerasyonu göz önünde bulundurulduğunda elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerinden ortaya çıkan enerjiye korelasyon enerjisi denmektedir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi korelasyon enerjisini hesaplamalara kattığı için HF teorisi sonrası yöntemlerden biridir. Bununla birlikte HF teorisini de baz alarak hesaplamalar yapar.

Hohenberg-Kohn (HK) teoremine göre denklemdeki toplam elektronik enerjinin bulunması için elektron yoğunluğuna bağlı ifadelerin kullanılmasının uygun olduğu görülmektedir. Kohn ve Sham yaptıkları çalışmalar neticesinde SCF yöntemiyle elde edilen dalga fonksiyonundan elektron yoğunluğunu ifade etmenin daha doğru olacağı bir teorem oluşturmuşlardır [59]. Kohn-Sham (KS) teoreminde (2.6) yer alan üçüncü terim iki kısımdan oluşmaktadır. Coulomb itme terimi ( $J[\rho]$ ) bu terimin birinci kısmıdır. Coulomb itme terimi elektronlar arası etkileşimden kaynaklanır. Diğer ise değiş tokuş korelasyon( $E_{xc}[\rho]$ ) kısmıdır. Bu sayede KS ile (2.6) denkleminin bir kez daha ifadesi,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ce}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.7)$$

şeklinde elde edilir. Bu denklemde birinci kısım olarak ifade edilen terim birbiri ile etkileşime girmeyen elektronların kinetik enerji değeridir. Moleküler spin orbitalleri KS teoreminde etkileşime girmeyen elektronların spin fonksiyonlarına bağlı olarak tanımlanmaktadır. Denklemdeki bu orbitallere KS orbitalleri ( $\phi_i^{KS}$ ) denir. (2.7) eşitliğindeki ilk terim

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i (\phi_i^{KS} | \nabla^2 | \phi_i^{KS}) \quad (2.8)$$

ile verilirken ikinci terim HK teoreminde daha önceden de tanımlandığı şekilde yani

$$V_{ce}[\rho] = \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \rho_r}{r_{i\alpha}} d_r \quad (2.9)$$

şeklindedir. Üçüncü terimse elektronlar arası etkileşimden kaynaklanan Coulomb itme terimidir.

$$J[\rho] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.10)$$

şeklindedir. Denklemdaki r terimi tek elektronun bulunduğu hacmin yarıçapını göstermektedir. İlk üç terime ait hesaplamalar bu şekildeyken dördüncü terimin katkısı küçük olsa da hesaplaması güçtür. Aslında dördüncü terimi ifade edebilmek DFT hesaplamalarının temel amacıdır [55-60]. Değiş tokuş korelasyon enerjisinin denklemini oluşturmak için ise (2.6) denklemini (2.7) denkleminde yerine yerleştirilerek,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (2.11)$$

denklemini elde edilir. Elde edilen bu denklemde  $T[\rho]-T_s[\rho]$  farkı bize kinetik korelasyon enerjisini,  $V_{ee}[\rho]-J[\rho]$  farkı ise Coulomb korelasyon enerjisini elde etmemizi sağlar. KS teoreminde molekülün temel durumdaki elektron yoğunluğu ( $\rho$ ) ile etkileşime girmeyen elektron sayısı ise ( $\rho_s$ ) ile eşit olduğu kabul edilir ve denklemini ise,

$$\rho(r) = \rho_s(r) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.12)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemden sonra (2.11) denkleminde görülen değiş-tokuş korelasyon enerjisi;

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir [54].



### 2.3. Hesaplama Yöntemi

$B_nAs$  ( $n=1-9$ ) topaklarının olası izomerleri literatürde daha önce rapor edilen saf bor atom topakları ( $B_n$  ve  $B_{n+1}$ ) çalışmalarında elde edilen izomerlerin geometrileri kullanılarak ve bunlara çeşitli konumlamalarda bir arsenik atomunun bağlanması ile elde edilmiştir [61-65]. Her bir topak için tüm izomerler elde edildikten sonra Hatree-Fock (HF) yöntemi ile 3-21G temel seti kullanılarak ön optimizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen güvenilir geometrilere daha sonra yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) formalizmi altında Becke'nin üç parametrelili Lee-Yang-Parr koreleasyon (B3LYP) fonksiyonu ile 6-311+G (2df) temel seti kullanılarak optimizasyon süreçleri uygulanmıştır. Bunun yanında her bir atom topağı serisinde bulunan tüm izomerlerin potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde bulunan yerel (lokal) minimumlar ile en kararlı izomere karşılık gelen küresel (global) minimumun bulunabilmesi için harmonik titreşim frekansı hesaplamaları da herhangi bir simetri kısıtlaması olmadan gerçekleştirilmiştir. Ardından daha güvenilir enerji değerleri elde etmek için CCSD(T) yöntemi kullanılarak tek nokta enerji (SPE) hesaplaması gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon hesaplamaları içerisinde atom topağı serilerinin çift valans elektronuna sahip yapıları için singlet/triplet ve tek valans elektronuna sahip yapıları için doublet/quadruplet spin durumları da ele alınmıştır. Kullanılan sayısal yöntemin doğruluğu için  $B_2$  dimer hesaplamaları gerçekleştirilmiş ve hesaplanan değerler literatür ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Tüm hesaplamalar Gaussian09 programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [66]. Bunun yanında yapıların görselleştirmesinde Gauss View 5.0.9 programı kullanılmıştır [67].

## BÖLÜM 3

### HESAPLAMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde çalışmada kullanılan arsenik katkılı bor ( $AsB_n$ ;  $n=1-9$ ) topakları yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) formalizmi altında B3LYP/6-311+G\*, B3LYP/6-311+G(2df), CCSD(T)/6-311+G\* ve CCSD(T)/6-311+G(2df) teori seviyelerinde hesaplanmıştır. Literatürde saf bor atom ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topaklarının var olan geometrileri düşünülerek B3LYP teorisi ile optimizasyon süreci başlatılmış ve enerjileri (ZPE) hesaplanmıştır. Daha sonra daha doğru enerji değerlerinin elde edilmesi için CCSD(T) teori seviyesinde saf bor topakları ve arsenik katkılı bor topaklarının tek nokta enerji (SPE) hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen izomerlerin lokal minimum olup olmadıklarını görebilmek için B3LYP/6-311+G(2dp) teori seviyesinde frekans analizleri gerçekleştirilmiştir. Arsenik katkılı bor ( $AsB_n$ ) topakları için n'nin tek değerleri için singlet ve triplet yapıların n'nin çift değerleri için doublet ve quadruplet yapıları hesaplamalara dahil edilmiştir. Böylece topağın açık ve kapalı kabuk durumunda ortaya çıkabilecek en kararlı izomerleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. En kararlı izomerlerin kartezyen koordinatları ve titreşim frekansları EK1' de verilmiştir. CCSD(T)/6-311+G(2df) teori seviyesinde gerçekleştirilen enerjilere (SPE) göre enerji farkları hesaplanmış ve izomerler sıralanmıştır. Enerji hesaplama sonuçlarının detayları ise EK2' de verilmiştir.

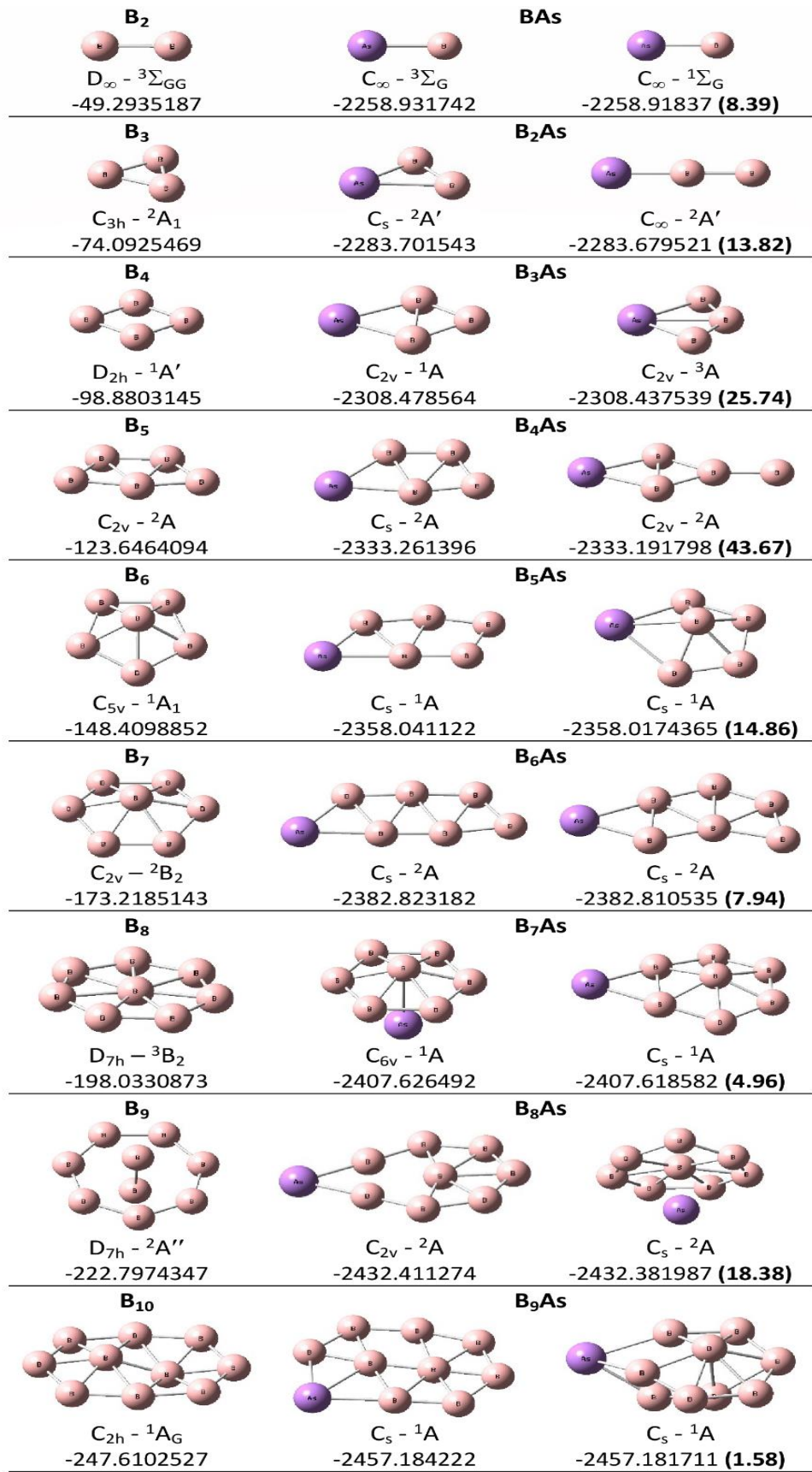
Bu çalışmada hem arsenik katkılı bor topaklarında bor atomlarının sayısının sistematik artırılması hem de saf bor atom topaklarına bir arsenik atomunun katkı edilmesi neticesinde sistemin yapısal ve elektronik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Her iki durum için hesaplanan parametreler karşılaştırılmış ve bir arsenik atomunun sistemi nasıl etkilediği tartışılmıştır. Hesaplama sonuçları tablo ve şekillerle verilmiştir. Gerekli değerlendirme ve yorumlar bu kapsamda yapılmıştır.

#### 3.1. Yapısal Özellikler

Şekil 3.1'de saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları için en kararlı izomerleri ve arsenik katkılı bor ( $AsB_n$ ;  $n=1-9$ ) topakları için en kararlı iki izomerinin geometrileri, nokta grup

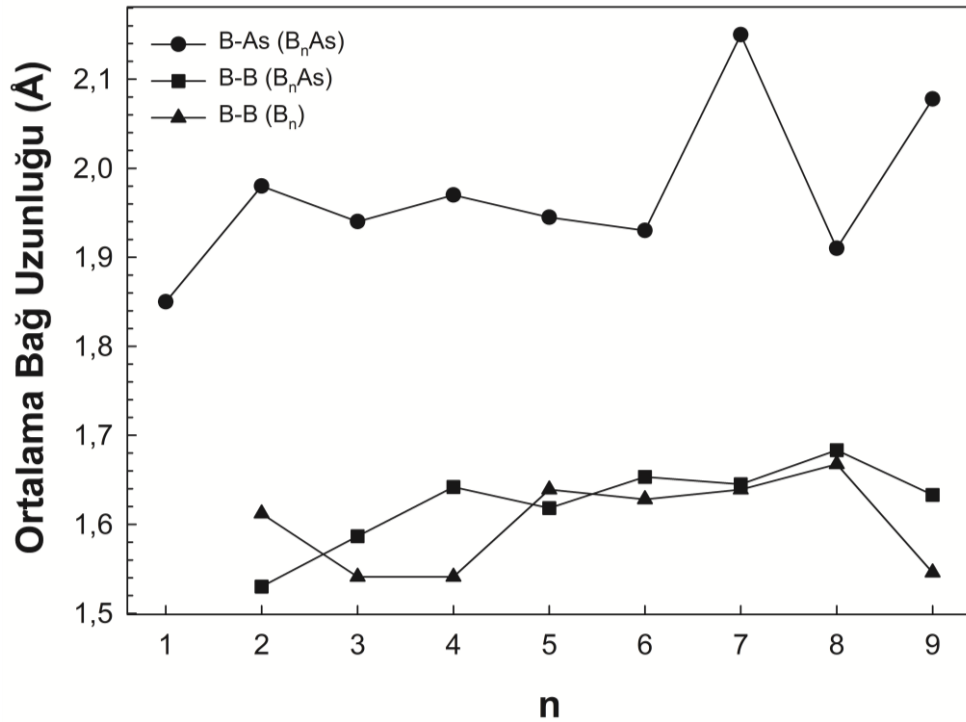
simetrileri, elektronik seviyeleri (spin durumu), toplam enerjileri ve arsenik katkılı bor ( $AsB_n$ ;  $n=1-9$ ) topakları ikinci izomerleri ile en kararlı izomerleri arasındaki bağıl enerji farkları verilmiştir. Şekil 3.1'den hem saf bor topaklarına bir arsenik atomunun katkılanması ile oluşan geometri hem de bir bor atomu ile bir arsenik atomunun yer değiştirmesi sonucu ortaya çıkan geometri net olarak görülebilir.  $B_2$  topağının en kararlı izomeri lineer geometri ile  $D_\infty$  nokta grup simetrisine ve triplet spin durumuna sahiptir [68]. Burada bir bor atomu ile bir As atomunun yer değiştirmesi ile elde edilen  $BA_s$  topağının lineer geometrisi ile aynı spin (triplet) durumunu fakat  $C_\infty$  nokta grup simetrisini tercih ettiği görülmektedir.  $BA_s$  topağının ikinci izomeri singlet spin durumunu ile bu topağın en kararlı izomerinde 8,39 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir.  $B_2$  topağına bir arsenik atomu katkıldığında ( $AsB_2$ ) oluşan yapı üçgen (ikizkenar ya da eşkenar üçgene benzemeyen) bir geometriye dönüşmektedir.  $B_2As$  topağının ikinci izomeri  $As-B-B$  şeklinde  $C_\infty$  nokta grup simetrisi ile lineer bir geometriyi tercih etmektedir.  $AsB_2$  topağının bir arsenik atomu ile bor atomunun yer değiştirmesi ( $B_3$ ) sonucunda oluşan yapı  $C_{3h}$  nokta grup simetrisi ile eşkenar üçgen bir geometri halini almaktadır [68-70]. Burada ( $B_3$  topağında) bor atomlarının birbirleri ile ne kadar kuvvetli bağ yaptığı net olarak görülmektedir.  $B_3$  topağına bir arsenik atomunun katkılanması ( $B_3As$ ) ile arsenik atomunun topağın kenarında yer aldığı ( $B-B-B-As$ ) ve  $C_{2v}$  nokta grup simetrisini tercih ettiği görülmektedir.  $B_3As$  topağının triplet ( $^3A$ ) spin durumuna sahip ikinci izomerinin singlet ( $^1A$ ) spin durumuna sahip en kararlı izomerden 25,74 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahip olduğu görülmektedir.  $B_3As$  topağında bir arsenik atomu ile bir bor atomu yer değiştirdiğinde ( $B_4$ ) topağının dörtgen şeklinde  $D_{2h}$  nokta grup simetrisi ile düzlemsel bir forma sahip olduğu görülür [68-70].  $B_4As$  topağının  $B_4$ topağına bir arsenik atomunun katkılanması ile büyüyebileceği görülebilmektedir.  $B_4As$  topağının ikinci izomerinin en kararlı izomerden 43,67 kcal/mol daha yüksek enerji ve  $C_{2v}$  nokta grup simetrisi ile düzlemsel bir geometriye sahiptir.  $B_4As$  topağında bir arsenik atomu ile bir bor atomunun yer değiştirmesi ( $B_5$ ) sonucunda “W” şeklinde ve  $C_{2v}$  nokta grup simetrisine sahip düzlemsel bir geometri oluşmaktadır.  $B_5$  topağı,  $B_4As$  topağının en kararlı izomerine geometri olarak benzemektedir. Fakat burada oluşan yapı daha düzlemsel bir geometriye sahiptir [68-71]. Böylece arsenik atomunun yapının geometrisini etkilediği ve değiştirdiği söylenebilir.  $B_5$  topağına bir arsenik atomunun katkılanması ile elden edilen yapının

(B<sub>5</sub>As) her ne kadar yapının nokta grup simetrisini etkilese de kolayca B<sub>5</sub> topağında büyüyebileceği görülmektedir. B<sub>5</sub>As topağının ikinci izomeri en kararlı izomerden 14,86 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir. Bu izomerdeki bir arsenik atomunun bir bor atomu ile yer değiştirmesi sonucunda B<sub>6</sub> topağı elde edilebilir. B<sub>6</sub> topağı C<sub>5v</sub> nokta grup simetrisi ile yarı-düzlemsel bir geometriye sahiptir [68-71]. Bor atom topaklarının n=5'ten sonra düzlemselden yarı düzlemsel geometriye geçtiği görülmektedir. B<sub>6</sub>As topağı B<sub>6</sub> topağına bir arsenik atomunun katılanmasından ziyade B<sub>5</sub>As topağına bir bor atomunun katkı edilmesi ile kolayca büyüyebileceği görülmektedir. B<sub>6</sub>As topağının iki izomeri de düzlemsel geometriye sahiptir. En kararlı izomer ikinci izomerden 7,94 kcal/mol daha düşük enerjiye sahiptir. Bu topakta bir arsenik atomu ile bir bor atomunun yer değiştirmesi sonucunda C<sub>2v</sub> nokta grup simetrisi ve yarı düzlemsel bir geometri sahip B<sub>7</sub> topağı en kararlı izomer olarak rapor edilmektedir [68-71]. B<sub>7</sub> topağına bir arsenik atomunun katkı edilmesi ile B<sub>7</sub>As topağının en kararlı izomeri kolayca büyüyebilir. C<sub>6v</sub> nokta grup simetrisi ve şemsiye şeklinde bir geometriye sahip olan en kararlı izomer bu topağın ikinci izomerinden 4,96 kcal/mol daha düşük bir enerjiye sahiptir. B<sub>7</sub>As topağında bir arsenik atomu ile bir bor atomunun yer değiştirmesi sonucunda D<sub>7h</sub> nokta grup simetrisi ve triplet spin durumu ile düzlemsel geometriye sahip B<sub>8</sub> topağı en kararlı izomer olarak rapor edilmektedir [68-71]. B<sub>8</sub> topağına bir arsenik atomu katkı edilmesi ile C<sub>2v</sub> nokta grup simetrisine sahip B<sub>8</sub>As topağı elde edilebilir. Burada arsenik atomu B<sub>8</sub> topağına kenardan bağlanarak en kararlı izomeri olarak kolayca büyüyebilir. B<sub>8</sub>As topağının ikinci izomerinde arsenik atomu B<sub>8</sub> topağına tıpkı B<sub>7</sub>As topağındaki ile benzer şemsiye şeklinde bağlanmayı tercih etmektedir. İkinci izomer en kararlı izomerden 18,38 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir. B<sub>8</sub>As topağında bir arsenik atomu ile bir bor atomunun yer değiştirmesi sonucunda B<sub>9</sub> topağının en kararlı izomeri olarak D<sub>7h</sub> nokta grup simetrisine sahip yapı rapor edilmektedir [69-71]. B<sub>9</sub> topağına bir arsenik atomunun katkı edilmesinden ziyade B<sub>8</sub>As topağına bir bor atomunun katkı edilmesi ile B<sub>9</sub>As topağı elde edilebilir. C<sub>s</sub> nokta grup simetrisi ve <sup>1</sup>A spin durumuna sahip en kararlı izomerin ikinci izomerden yalnızca 1.58 kcal/mol daha düşük enerjiye sahip olduğu görülmektedir. B<sub>9</sub>As topağında bir arsenik atomu ile bir bor atomunun yer değiştirmesi ile B<sub>10</sub> topağı kolayca büyüyebilir. B<sub>10</sub> topağının en kararlı izomeri literatürde C<sub>7h</sub> nokta grup simetrisi ve singlet spin durumu sahip yarı düzlemsel geometrisi ile rapor edilir [69-71].



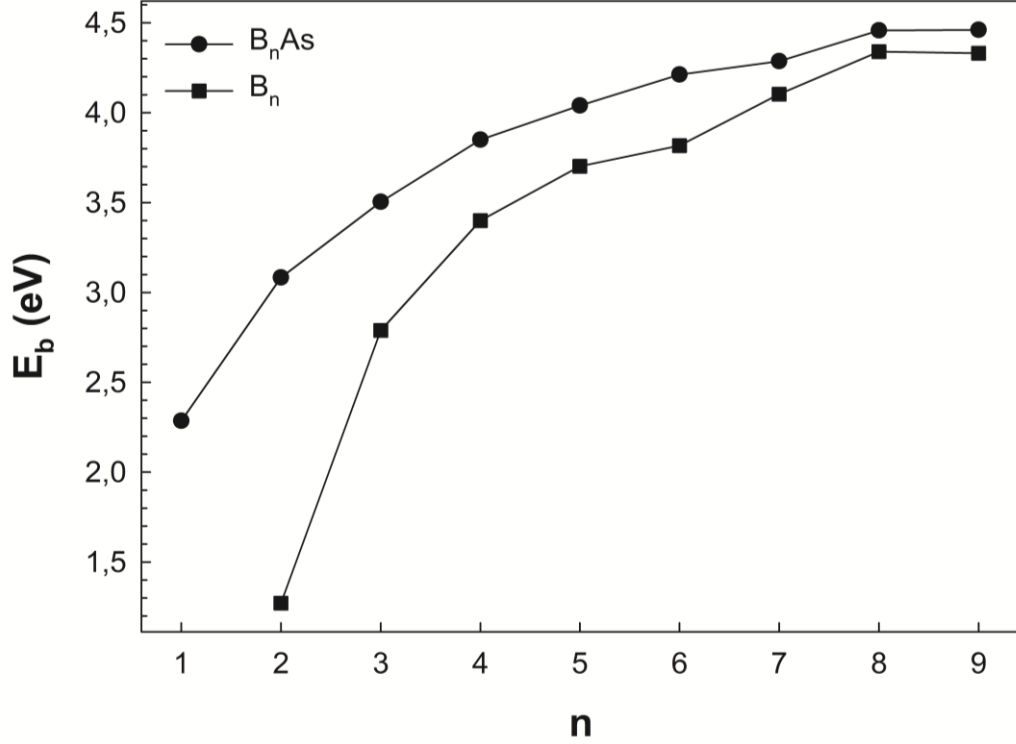
Şekil 3.1. Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının en kararlı izomerleri, nokta grupları, elektronik seviyeleri ve bağıl enerji farkları (kcal/mol).

Şekil 3.2’te saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları için bor-bor (B-B) ortalama bağ uzunlukları, arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topakları için ise B-B bağ uzunluğuna ek olarak bor-arsenik (B-As) ortalama bağ uzunluğu görülmektedir. Saf bor topakları ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) için B-B ortalama bağ uzunluğu 1,6 Å civarındadır. Bunun yanında sisteme bir arsenik atomunun katkı edilmesi ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) ile bu bağ uzunluğunda önemli bir değişim görülmemektedir. Saf bor topaklarında  $B_3$ ,  $B_4$  ve  $B_9$  topaklarının B-B ortalama bağ uzunluklarının hem komşu topaklara hem de arsenik katkılı bor topaklarına kıyasla daha kısa mesafede bağlanmayı tercih ettiği görülmektedir. Bunun yanında B-As ortalama bağ uzunluğu 1,9 Å civarındadır.  $B_7As$  ve  $B_9As$  topaklarında B-As ortalama bağ uzunlukları keskin bir pik vermektedir.  $B_7As$  topağının sahip olduğu şemsiye tipi geometri sayesinde arsenik atomunun bor atomları ile küçük topaklara kıyasla daha uzak bir mesafede bağ yapmayı tercih ettiğini göstermektedir.  $B_9As$  topağının sahip olduğu geometri ( $B_7As$  topağı hariç) daha öncekilerden farklı bir büyüme göstermektedir. Buna rağmen B-As ortalama bağ uzunluğunun artmasının sebebi olarak  $B_9$  topağının ( $B_3$  ve  $B_4$  hariç) diğer topaklara kıyasla B-B ortalama bağ uzunluklarının daha kısa olması ve böylece bor atomları ile arsenik atomu arasında bağ mesafesinin uzaması olarak yorumlanabilir.



Şekil 3.2. Arsenik katkılı saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının bor (B-B) ve bor-arsenik (B-As) ortalama bağ uzunlukları.

### 3.2. Atom Başına Bağlanma Enerjileri



Şekil 3.3. Arsenik katkılı saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının atom başına bağlanma enerjileri ( $E_b$ ).

Topakların bağlanma enerjisi kararlılığın bir ölçüsü olarak kabul edilir. Topakların kararlılığını tespit etmek için atom başına bağlanma enerjileri hesaplanabilir. Atom başına düşen bağlanma enerjileri (3.1) denklemi ile verilir.

$$E_b(B_nAs) = [E(As) + nE(B) - E(B_nAs)]/n + 1 \quad (3.1)$$

Şekil 3.3’de saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları ile arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının atom başına düşen bağlanma enerjilerinin atom sayısına ( $n$ ) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Ayrıca arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının atom başına düşen bağlanma enerji değerleri Tablo 3.1’de listelenmiştir. Şekil 3.3’de hem saf bor topaklarında hem de arsenik katkılı bor topaklarında bor atomlarının sayısının artması ile bağlanma enerjileri artan bir eğilim göstermektedir. Tablo 3.1’de  $B_9$  ve  $B_9As$  topağına doğru bağlanma enerjilerinde artıştan ziyade 4,46 eV gibi sabit bir değerde kaldığı görülmektedir. Bunun yanında saf bor topaklarına katkı edilen bir arsenik atomunun bağlanma enerjisinin saf bor topaklarına göre daha yüksek olduğu ve bu

nedenle arsenik katkılı bor topakları için katkı edilen arsenik atomunun bağlanmayı güçlendirdiği söylenebilir.

Tablo 3.1. B3LYP/6-311+G(2df) teori seviyesinde hesaplanan ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının atom başına düşen bağlanma enerjileri ( $E_b$ ), bor atomunun ayrışma enerjisi ( $E_f$ ), doğrudan iyonlaşma potansiyelleri (VIP), doğrudan elektron ilgileri (VEA) HOMO-LUMO enerji farkları ( $E_g$ ) ve kimyasal sertlikler ( $\eta$ ). (Tüm değerler eV birimi olarak verilmektedir.)

Structure	$E_b$	$E_f$	VIP	VEA	$E_g$	$\eta$
<b>B<sub>1</sub>As</b>	2,29	4,57	9,96	2,60	8,29	3,73
<b>B<sub>2</sub>As</b>	3,08	6,71	9,02	1,48	9,76	3,87
<b>B<sub>3</sub>As</b>	3,50	5,65	8,17	1,78	7,70	3,38
<b>B<sub>4</sub>As</b>	3,85	5,65	8,06	2,60	8,34	2,97
<b>B<sub>5</sub>As</b>	4,04	5,73	7,90	2,98	7,21	2,78
<b>B<sub>6</sub>As</b>	4,21	6,68	7,99	2,91	2,79	2,93
<b>B<sub>7</sub>As</b>	4,29	5,56	7,91	1,27	4,59	3,82
<b>B<sub>8</sub>As</b>	4,46	5,40	7,63	3,87	1,93	2,41
<b>B<sub>9</sub>As</b>	4,46	5,79	7,50	3,27	2,80	3,11

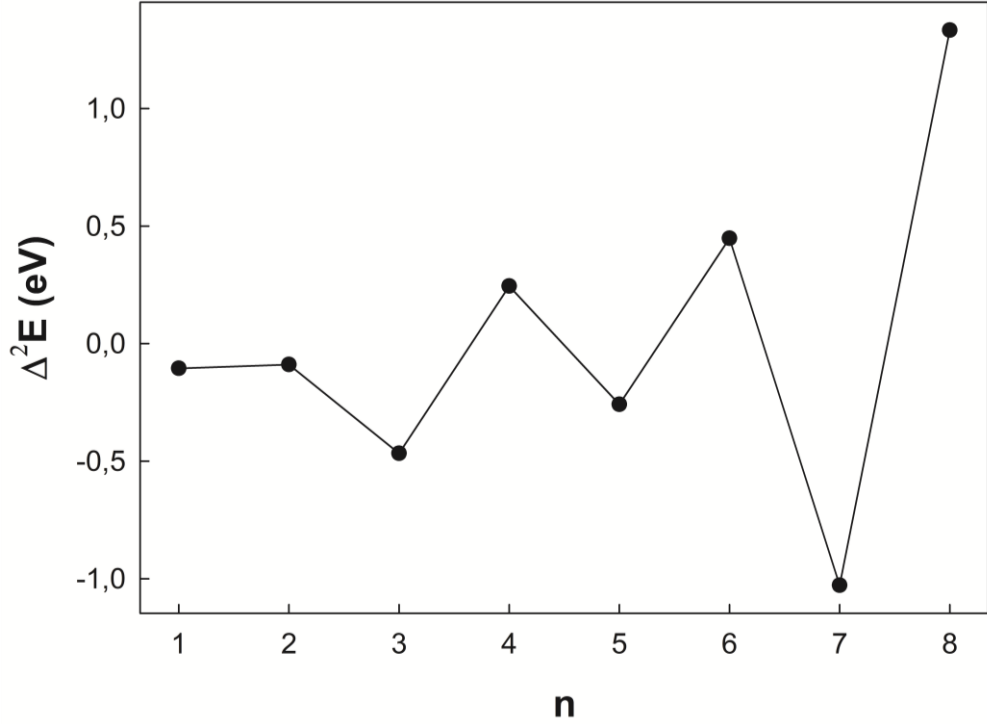
### 3.3. İkinci Enerji Farkları

Atom topaklarında yapısal kararlılığın atom sayısına ( $n$ ) bağlı değişimi ve topakların bağıl kararlılığını belirlemek için ikinci enerji farkları incelenebilir. Bu nicelik kütle spektroskopisi deneylerinde sıklıkla karşılaştırma amaçlı olarak kullanılabilir. İkincil enerji farkları (3.2) denklemi ile verilir.

$$\Delta^2 E(B_n As) = E(B_{n+1} As) + E(B_{n-1} As) - 2E(B_n As) \quad (3.2)$$

Şekil 3.4’de arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarında kararlılık fonksiyonuna karşılık gelen ikinci enerji farkları görülmektedir. Burada görülen maksimumlar bağıl olarak daha kararlı olan formları ifade etmektedir. Araştırılan aralıkta kararlılığı komşu topaklara göre daha yüksek olanlar  $n=4, 6$  ve  $8$  topaklarıdır. Bu üç topak içerisinde en yüksek kararlılığı  $B_8As$  topağı göstermektedir.





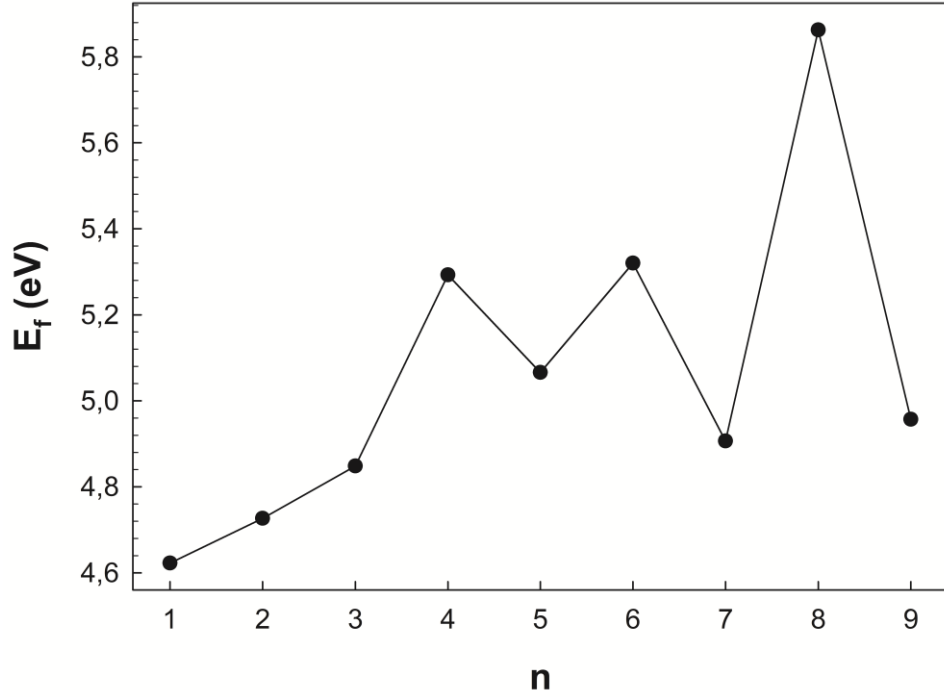
Şekil 3.4. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-8$ ) topaklarının ikinci enerji farkları ( $\Delta^2E$ ).

### 3.4. Ayrışma Enerjileri

Arsenik katkılı bor topaklarından bir B atomunu koparmak için gerekli enerji (3.3) denklemi ile hesaplanabilir.

$$E_f(B_nAs) = E(B_{n-1}As) + E(B) - E(B_nAs) \quad (3.3)$$

Şekil 3.5’de arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarından bir bor atomunu koparmak için gerekli enerjileri görülmektedir. Şekil 3.5’te, Şekil 3.4’de görülen benzer bir eğilim görülmektedir. Özellikle  $n=4, 6$  ve  $8$  topakları için görülen maksimumlar burada da net olarak görülmektedir. Dahası  $B_8As$  topağından bir bor atomunu koparmak diğerlerine göre daha zordur ve daha çok enerji gerektirir. Bunun yanında  $BAs$  topağından bir bor atomu koparmak diğerlerine göre daha kolaydır. Ayrıca  $B_nAs$  topaklarında bir bor atomu koparmak için gerekli enerji atom sayısının artmasıyla azalma ve artma şeklinde değişim gösterse de genel olarak artma eğiliminde olduğu söylenebilir.



Şekil 3.5. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarından bir B atomunu ayırmak için gerekli enerjileri ( $E_f$ ).

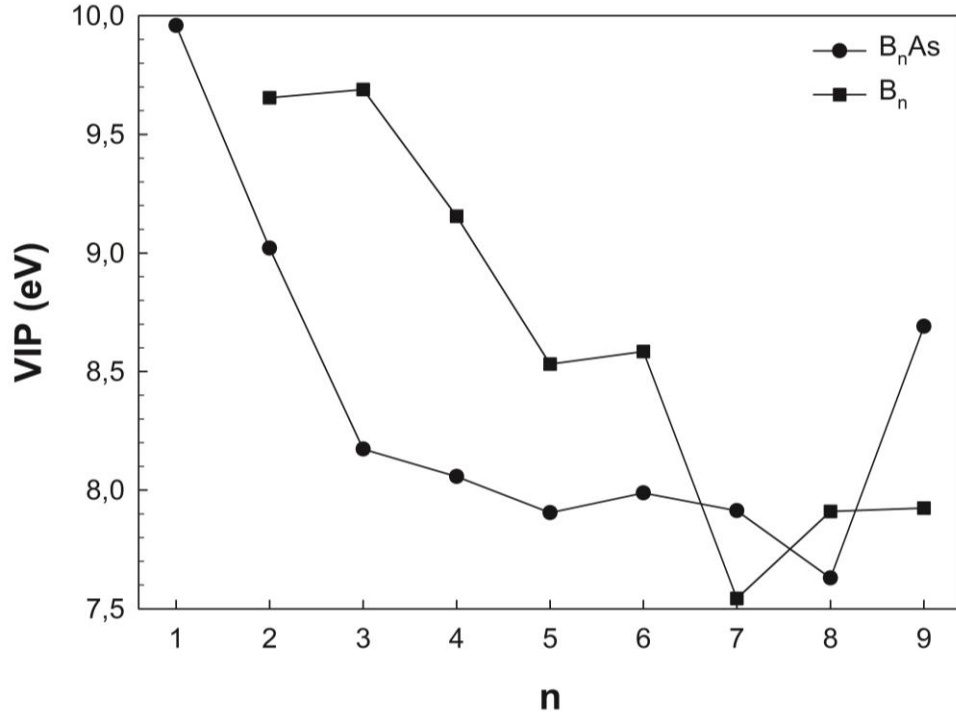
### 3.5. İyonlaşma Potansiyelleri

Topaklardan elektron koparmak için gerekli enerji miktarı iyonlaşma potansiyeli olarak adlandırılır. Bu sebeple bir topağın katyon hali ile nötral hali arasındaki enerji farklı iyonlaşma potansiyelini verir. İyonlaşma potansiyeli hesaplamalarında topağın katyonik formundaki enerjisi nötral formun geometrisi kullanılarak hesaplanır. Doğrudan iyonlaşma potansiyeli ise (3.4) denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$VIP(B_nAs) = [E(B_nAs)_{katyon}] - [E(B_nAs)_{nötral}] \quad (3.4)$$

Şekil 3.6'da saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları ile arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının dikey (doğrudan) iyonlaşma potansiyellerinin atom sayısına ( $n$ ) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Burada saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topaklarının dikey iyonlaşma potansiyeli  $n=2-7$  aralığında genel anlamda azalma eğilimi göstermektedir. Ardından  $n=8-9$ 'da ise küçük bir artış görülmektedir. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarında  $n=9$  topağı hariç iyonlaşma potansiyeli genel anlamda azalma eğilimi

göstermektedir. Dahası, arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ) topaklarında  $n=1-8$  aralığında ( $n=7$  hariç) dikey iyonlaşma potansiyeli saf bor topaklarına kıyasla nispeten daha düşüktür. Hem saf bor topaklarını hem de arsenik katkılı bor topaklarını karşılaştırdığımızda  $B_7As$  ve  $B_9As$  topakları hariç katkılanan arsenik atomunun sistemden bir elektron koparmak için gerekli enerjiyi azalttığı söylenebilir.

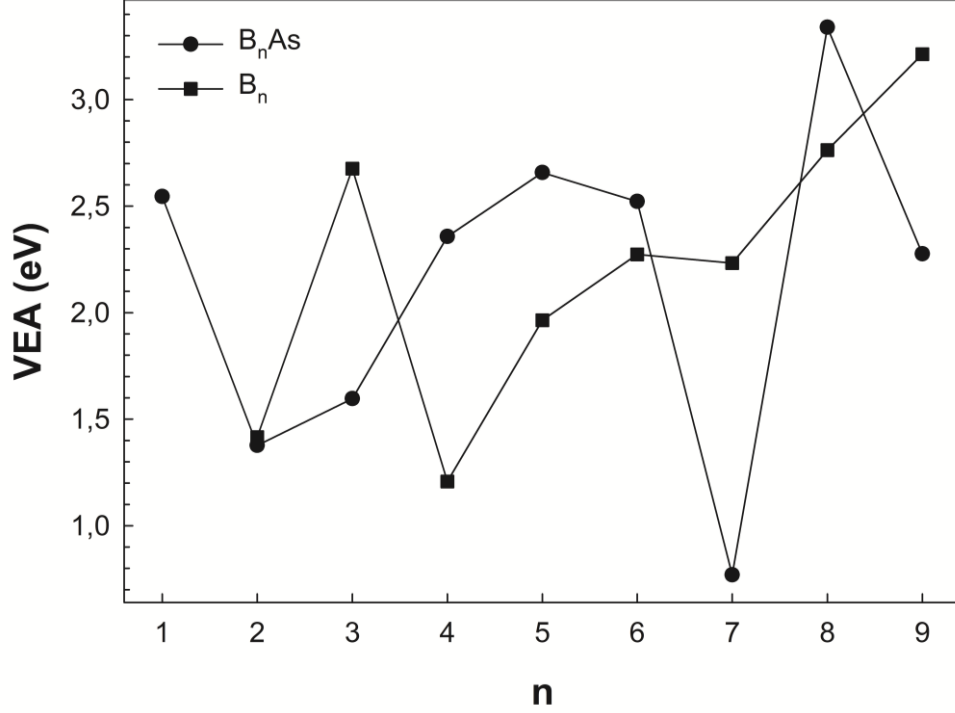


Şekil 3.6. Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının doğrudan iyonlaşma potansiyelleri (VIP).

### 3.6. Elektron İlgileri

Topakların bir elektron alarak anyonik form haline dönüşmesi için gerekli enerji elektron ilgisi olarak adlandırılır. Bu sebeple bir topağın nötral hali ile anyonik hali arasındaki enerji farklı elektron ilgisini verir. Elektron ilgisi hesaplamalarında topağın anyonik formundaki enerjisi bulmak için nötral formun geometrisi kullanılır. Doğrudan elektron ilgisi (3.5) denklemi kullanılarak hesaplanabilir.

$$VEA(B_nAs) = [E(B_nAs)_{nötral}] - [E(B_nAs)_{anyonik}] \quad (3.5)$$



Şekil 3.7. Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının doğrudan elektron ilgileri (VEA).

Şekil 3.7’de saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları ile arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının doğrudan elektron ilgilerinin atom sayısına ( $n$ ) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Burada hem saf bor topaklarında hem de arsenik katkılı bor topaklarında doğrudan elektron ilgileri için net bir eğilimden bahsedilemez. Bununla birlikte arsenik katkılı bor topakları içerisinde  $B_3As$ ,  $B_7As$  ve  $B_9As$  topaklarının elektron ilgilerinin saf bor topaklarındaki eşleniklerine ( $B_3$ ,  $B_7$  ve  $B_9$ ) göre daha düşük elektron ilgisine sahip olduğu geriye alan diğer topakların ( $B_4As$ ,  $B_5As$  ve  $B_8As$ ) ise saf bor topaklarındaki eşleniklerine ( $B_4$ ,  $B_5$  ve  $B_8$ ) nispeten daha yüksek elektron ilgisine sahip olduğu söylenebilir.

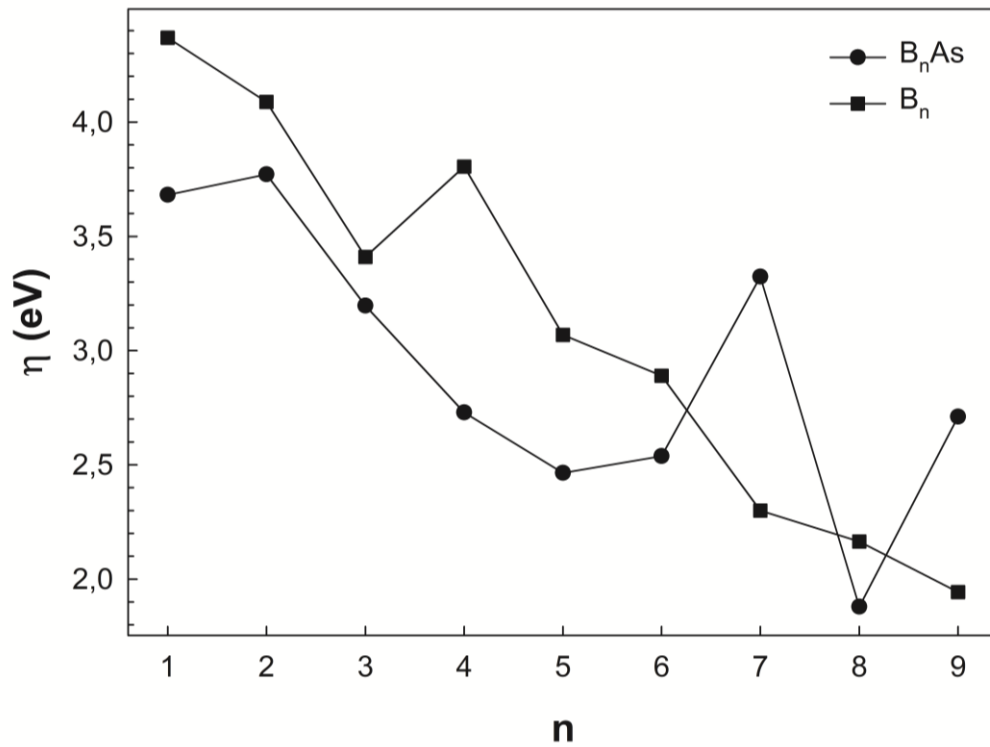
### 3.7. Kimyasal Sertlik

Kimyasal sertlik topağın kimyasal kararlılığını belirlemede ve kimyasal reaksiyona girme eğilimini incelemeye kullanılmaktadır. Kimyasal sertlik (3.6) denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$\eta \approx 1/2(VIP - VEA)$$

$$(3.6)$$

Şekil 3.8’de saf bor ( $B_n$ ;  $n=1-9$ ) topakları ile arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının kimyasal sertliklerinin atom sayısına ( $n$ ) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Burada saf bor ( $B_n$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının kimyasal sertlikleri bor atomlarının sayısının artması ile genel anlamda azalma eğilimi göstermektedir. Bunun yanında arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının da benzer bir eğilim gösterdiği söylenebilir. Bununla birlikte  $B_7As$  ve  $B_9As$  topaklarının komşu topaklara ( $B_6As$  ve  $B_8As$ ) kıyasla yüksek değerlere sahip oldukları görülmektedir.

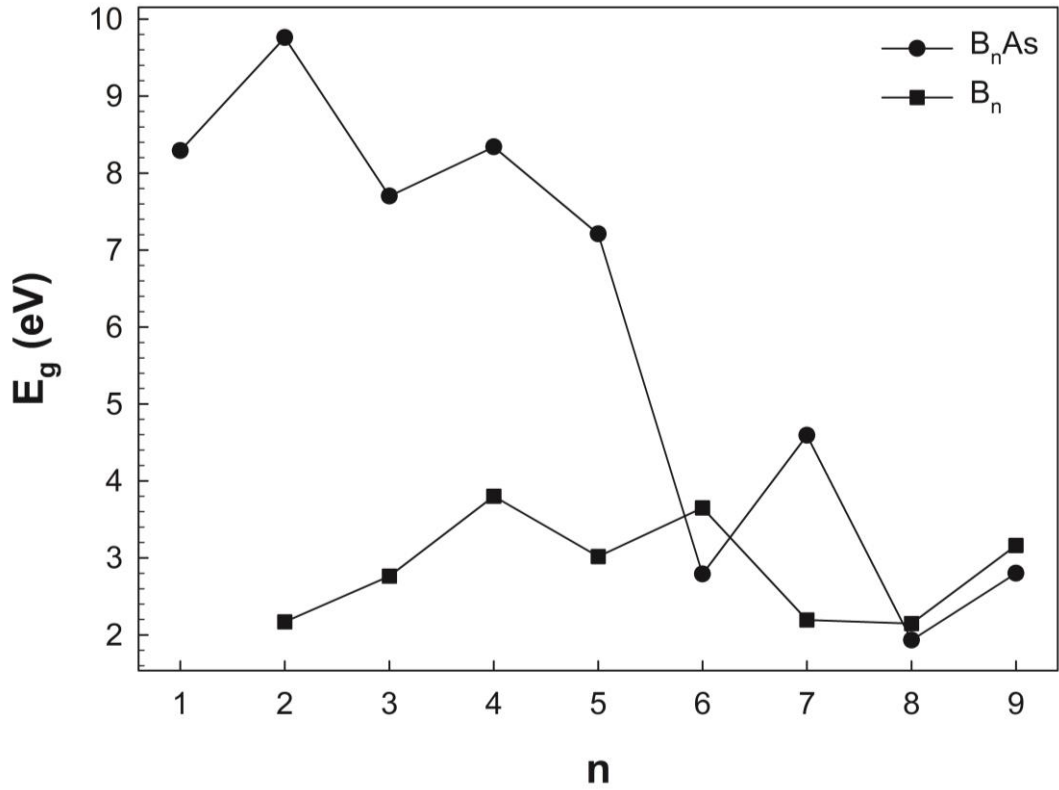


Şekil 3.8. Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının kimyasal sertlikleri ( $\eta$ ).

### 3.8. HOMO-LUMO Enerji Farkları

HOMO-LUMO enerji farkları tıpkı kimyasal sertlik gibi topağın kararlılığını belirlemede kullanışlı bir niceliktir. HOMO en yüksek dolu moleküler orbitale ve LUMO ise en düşük boş moleküler orbitale karşılık gelen enerji değerleridir. HOMO-LUMO enerji farkları ise (3.7) denklemi kullanılarak hesaplanır.

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (3.7)$$



Şekil 3.9. Saf bor ( $B_n$ ) ve arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının HOMO-LUMO enerji farkları ( $E_g$ ).

Şekil 3.9’da saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları ile arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının HOMO-LUMO enerji farklarının atom sayısına ( $n$ ) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Burada saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topaklarının HOMO-LUMO enerji farkları bor atomlarının sayısının artması ile  $B_4$ ,  $B_6$  ve  $B_9$  topaklarında maksimumlar vermesine rağmen 2-4 eV aralığında değişim göstermektedir. Bunun yanında arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının HOMO-LUMO enerji farkları bor atomlarının sayısına bağlı olarak artması ile genel anlamda azalma eğilimi göstermektedir. Buna ek olarak HOMO-LUMO enerji farkları Şekil 3.8’de kimyasal sertlik değerlerindeki gibi  $B_7As$  ve  $B_9As$  topaklarında komşu topaklara ( $B_6As$  ve  $B_8As$ ) kıyasla daha yüksek değerlere sahiptir. Bu sonuç HOMO-LUMO enerji farkları ile kimyasal sertlik parametrelerinin birbiri ile uyumlu sonuçlar verdiğini ve desteklediğini göstermektedir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’dan  $n=7$  ve 9 topaklarının kimyasal reaksiyona girme eğilimlerinin düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bunlara ek olarak  $B_7As$  ve  $B_9As$  topakları ikinci fark enerjileri ve ortalama bağ uzunlukları grafiklerinde de tipik davranışlar göstermektedirler. Şekil

3.10’da ise arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının HOMO ve LUMO resimleri verilmektedir.

### 3.9. Radyal Dağılım Fonksiyonu (RDF)

Şekil 3.11’de arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=4-9$ ) topaklarının en kararlı izomerleri için radyal dağılım fonksiyonları (RDF) görülmektedir. Buna göre  $B_4As$ ,  $B_6As$  ve  $B_9As$  topaklarının B-B etkileşmeleri  $B_5As$ ,  $B_7As$  ve  $B_8As$  topaklarına göre daha yüksek dağılım göstermektedirler. Bunun yanında belirtilen bu topaklar için B-B ve B-As etkileşmeleri de birbirlerinden farklılık göstermektedir. B-As etkileşmeleri incelendiğinde  $B_9As$  topağı diğer topaklardan daha kısa etkileşmeye sahiptir. Şekil 3.11’de  $B_7As$  topağı için B ve As arasındaki bağ diğer topaklardan daha zayıf olduğu için B-As daha yüksek radyal dağılıma sahiptir ve daha dardır. İncelenen aralıktaki topakların karşılaştırmalarına göre  $B_7As$  topağı için B-As etkileşmesi diğer topaklardan daha güçlüdür.  $B_7As$  ve  $B_9As$  topakları için Şekil 3.2’de ortalama bağ uzunluklarında da tipik davranışlar görülmesi bu kısımdaki sonuçları destekler niteliktedir.

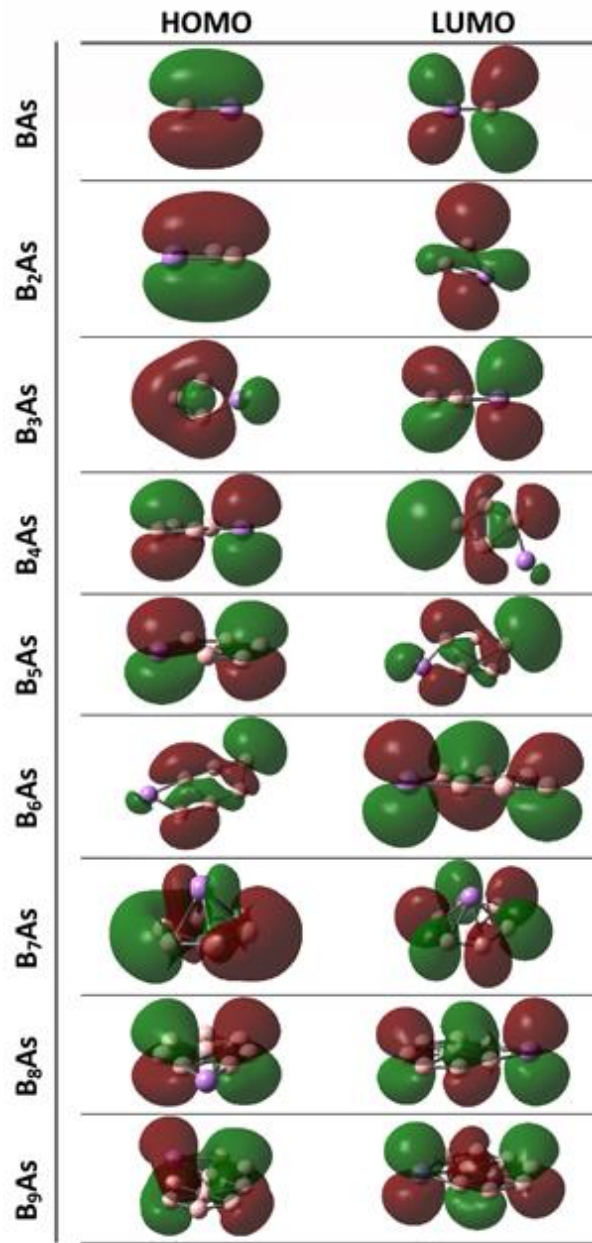
Tablo 3.2. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının doğal popülasyon analizleri (NPA).

Structure	As	B(1)	B(2)	B(3)	B(4)	B(5)	B(6)	B(7)	B(8)	B(9)
<b>BAs</b>	-0,02	0,02								
<b>B<sub>2</sub>As</b>	0,29	-0,36	0,06							
<b>B<sub>3</sub>As</b>	0,45	-0,26	-0,26	0,06						
<b>B<sub>4</sub>As</b>	0,36	-0,11	-0,30	0,18	-0,13					
<b>B<sub>5</sub>As</b>	0,33	-0,13	-0,25	-0,07	-0,10	0,22				
<b>B<sub>6</sub>As</b>	0,41	-0,09	-0,14	-0,11	-0,12	-0,20	0,24			
<b>B<sub>7</sub>As</b>	0,73	-0,22	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08		
<b>B<sub>8</sub>As</b>	0,65	-0,12	0,05	0,20	0,09	0,20	0,05	-0,31	-0,31	
<b>B<sub>9</sub>As</b>	0,54	-0,46	-0,16	0,12	0,09	0,16	0,01	-0,03	-0,02	-0,24

### 3.10. Doğal Yük Dağılımları (NPA)

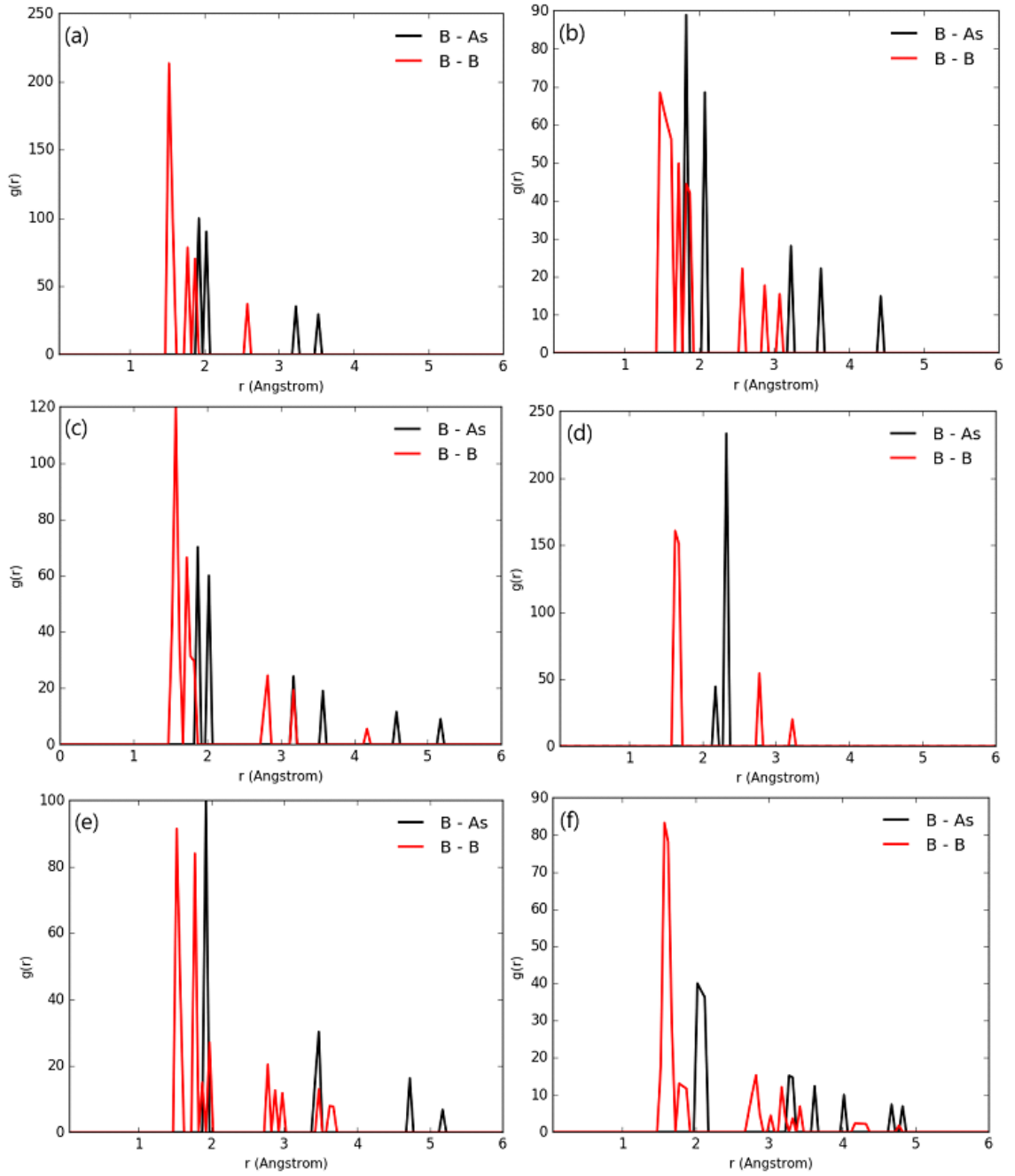
Tablo 3.2’de arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının doğal popülasyon analizleri (NPA) görülmektedir. Şekil 3.12’de ise arsenik atomunun doğal yük dağılımının atom sayısına ( $n$ ) bağlı olarak değişimi görülmektedir. Şekil 3.12’de arsenik atomunun

yükleri ( $n=1$  hariç) pozitif değer vermektedir. Şekilde görüleceği üzere atom sayısının artması ile arsenik atomu üzerindeki yük miktarı  $n=3$  ve  $7$ 'de maksimumlar vererek genel bir artış eğilimi göstermektedir. Tablo 3.2'de BAs topağı hariç yük geçişinin arsenik atomundan bor atomlarına doğru olduğu görülmektedir. Buna göre arsenik atomunun elektronik yüklerinin en yakın bor atomlarına katkıda bulunduğu söylenebilir. Bu sonuçlara göre As atomu  $B_nAs$  ( $n=2-9$ ) topaklarında elektron verici görev üstlenmektedir.

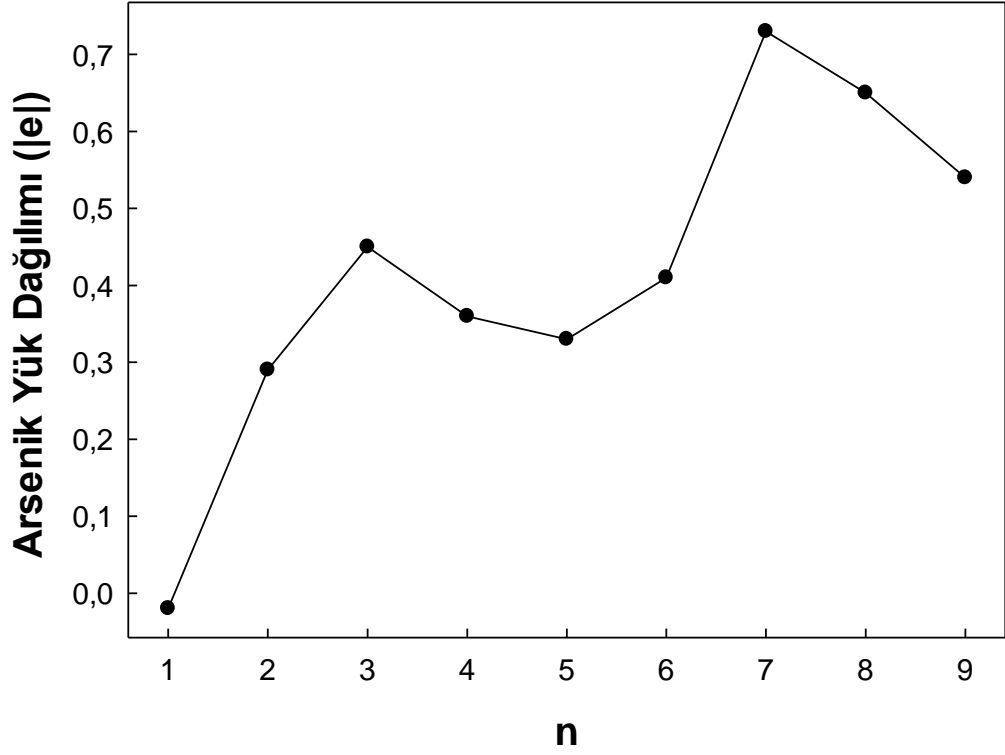


Şekil 3.10. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının HOMO ve LUMO resimleri.





Şekil 3.11.  $B_4As$  (a),  $B_5As$  (b),  $B_6As$  (c),  $B_7As$  (d),  $B_8As$  (e) ve  $B_9As$  (f) topaklarının bor-bor (B-B) ve bor-arsenik (B-As) etkileşmelerinin radyal dağılım fonksiyonları (RDF).



Şekil 3.12. Arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarındaki As atomunun yük dağılım fonksiyonu.

Bu tez çalışmasında rapor edilen sonuçlar *Inorganica Chimica Acta* dergisinde yayınlanmıştır [72].

## BÖLÜM 4

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, arsenik katkı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının yapısal ve elektronik özelliklerinin araştırılabilmesi için B3LYP ve CCSD(T) fonksiyonelleri ve iki farklı temel set kullanılarak optimizasyon, frekans ve single point enerji hesaplamaları gerçekleştirilmiştir. Arsenik katkı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topakları için atomları arası ortalama bağ uzunlukları, atom başına bağlanma enerjileri, ikinci fark enerjileri, topaktan bir bor atomunun ayrışması için gerekli enerji, B-B ve B-As atomları arası ortalama bağ uzunlukları, doğrudan iyonlaşma potansiyelleri, doğrudan elektron ilgileri, HOMO-LUMO enerji farkları, kimyasal sertlikleri, doğal yük dağılımları ve radyal dağılım fonksiyonları incelenmiştir. Literatürde rapor edilen en kararlı saf bor ( $B_n$ ;  $n=2-9$ ) topakları için aynı fonksiyonel ve temel setler kullanılarak gerekli hesaplamalar yapılmıştır. Böylece hem saf bor topakları hem de arsenik katkı bor topakları için yapı ve enerji karşılaştırması yapılmıştır. Geometri olarak arsenik katkı bor topaklarının en kararlı iki izomerleri ile saf bor topaklarının en kararlı izomeri rapor edilmiştir.

Sonuçlar, saf bor topaklarına katılan As atomu topağın kenar bölgelerine yerleşmeyi tercih ettiğini ve orada bor atomlarına bağlanladığını göstermektedir. Bununla birlikte çalışılan aralıkta As atomu yapısal olarak topağın merkezinde bağ yapmayı tercih etmemektedir. Bunun sebebi; bor atomlarının kendi aralarında yaptığı güçlü etkileşmedir. Saf bor topakları ile arsenik katkı bor topakları karşılaştırıldığında topaklara katkı edilen As atomu sistemin bağlanma enerjisini arttırdığı görülmektedir. Dahası, kararlılığı işaret eden ikinci fark enerjileri ve ayırma enerjileri incelendiğinde  $B_4As$ ,  $B_6As$  ve  $B_8As$  topaklarının komşu topaklardan daha kararlı oldukları görülmektedir. Bunun yanında, arsenik katkı bor topaklarında HOMO-LUMO enerji farkları ve kimyasal sertlik değerleri bor atomlarının sayısının artması ile genellikle azalmaktadır. HOMO-LUMO enerji farkının  $BAs$  topağında 8.29 eV' dan  $B_8As$  topağında 1.93 eV' a ciddi biçimde düşmesi iletkenliğin önemli bir şekilde arttığını göstermektedir. Kimyasal sertlikler incelendiğinde  $BAs$  topağında 3.73 eV' dan  $B_8As$  topağında 2.41 eV' a düştüğü görülmektedir. Sonuçlar saf bor topaklarına katılan As

atomu sistemin elektronik özelliklerini de önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Son olarak bu çalışma  $B_8As$  topağının opto-elektronik uygulamalar için önemli bir bileşik olabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

1. Jena P., Castleman A.W., "Science and Technology of Atomic, Molecular, "Condensed Matter & Biological Systems", *Elsevier*, 1, 1-36, 2010.
2. Sugano, S., Nishina, Y., Ohnishi, S., "Microclusters", *Springer-Verlag*, Berlin, 1987.
3. Haberland, H., "Clusters of Atoms and Molecules", *Springer-Verlag*, Berlin, 207-250, 1994.
4. Scoles, G., "The Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters", *North Holland* 1990.
5. Martin, T. P., "Large Clusters of Atoms and Molecules", *Netherlands*, 1996.
6. Pan, L., Yang, X., Zhang, R., & Hu, X., "The stability and mechanical properties of boron nanotubes explored through density functional calculations", *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 8(2), 2010.
7. Yang, X., Ding, Y., & Ni., "Ab initio prediction of stable boron sheets and boron nanotubes: structure, stability, and electronic properties", *Physical Review B*, 77(4), 041402. (2008).
8. I. Boustani, A. Quandt., "Nanotubules of bare boron clusters: Ab initio and density functional study", *Europhysics Letters*, 39, 527, 1997.
9. Tang, H. and Ismail-Beigi, S., "Novel precursors for boron nanotubes: The competition of two-center and three-center bonding in boron sheets", *Physical Review Letters*, 99, 115501, 2007.
10. Boustani I., "Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: Determination of the geometry and electronic structures of  $B_n$  ( $n=2-14$ )", *Physical Review B* 55.24 , 16426-16438, 1997
11. Boustani, I., "Systematic lsd investigation on cationic boron clusters:  $B$  ( $n =2-14$ )", *International Journal of Quantum Chemistry* 52.4, 1081-1111, 1994.
12. Boustani, I., Zhu, Z., Tomanek, D., "Search for the largest two-dimensional aggregates of boron: An ab initio study", *Physical Review B*, 83(19), 193405, 2011.

13. Tai, T. B., Tam, N.M., Nguyen, M. T., "Structure of boron clusters revisited, B-n with n=14-20", *Chemical Physics Letters*, 530, 71-76, 2012.
14. Oger, E., Crawford, N. R., Kelting, R., Weis, P., Kappes, M. M., & Ahlrichs, R., "Boron cluster cations: transition from planar to cylindrical structures", *Angewandte Chemie International Edition*, 46(44), 8503-8506, 2007
15. Ahmed, R., Hashemifar, J., Akbarzadeh, H., & Ahmed, M. Fazal-e-Aleem., "Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds", *Computational Materials Science*, 39, 580-586, 2007.
16. Zaoui, A., Kacimi, S., Yakoubi, A., Abbar, B., & Bouhafs, B., "Optical properties of BP, BAs and BSb compounds under hydrostatic pressure", *Physica B: Condensed Matter*, 367(1-4), 195-204, 2005.
17. Touat, D., Ferhat, M., & Zaoui, A., "Dynamical behaviour in the boron III-V group: a first-principles study", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(15), 3647, 2006.
18. Cui, S., Feng, W., Hu, H., Feng, Z., & Wang, Y., " First-principles study of zinc-blende to rocksalt phase transition in BP and BAs", *Computational Materials Science*, 44(4), 1386-1389, 2009.
19. Surh, M. P., Louie, S. G., & Cohen, M. L., "Quasiparticle energies for cubic BN, BP, and BAs", *Physical Review B*, 43(11), 9126, 1991.
20. Golikova, O. A., "Boron and Boron-based semiconductors", *Physica Status Solidi (a)*, 51(1), 11-40, 1979
21. Vasiliev, I., Ögüt, S., & Chelikowsky, J. R., "Ab initio calculations for the polarizabilities of small semiconductor clusters", *Physical Review Letters*, 78(25), 4805, 1997.
22. Lv, B., Lan, Y., Wang, X., Zhang, Q., Hu, Y., Jacobson, A. J., Broido, D., Chen, G., Ren, Z., Chu, C. W., "Experimental study of the proposed super-thermal-conductor: BAs", *Applied Physics Letters*, 106(7), 074105, 2015
23. García, A., & Cohen, M. L., "First-principles ionicity scales. I. Charge asymmetry in the solid state", *Physical Review B*, 47(8), 4215, 1993.
24. Ferhat, M., Zaoui, A., Certier, M., & Aourag, H., " Electronic structure of BN, BP and BAs", *Physica B: Condensed Matter*, 252(3), 229-236, 1998
25. Wentzcovitch, R. M., Cohen, M. L., & Lam, P. K., "Theoretical study of BN, BP, and BAs at high pressures", *Physical Review B*, 36(11), 6058, 1987.

26. Ma, H., Li, C., Tang, S., Yan, J., Alatas, A., Lindsay, L., Sales, B. C., Tian, Z., "Boron arsenide phonon dispersion from inelastic x-ray scattering: Potential for ultrahigh thermal conductivity", *Physical Review B*, 94(22), 220303, 2016.
27. Nwigboji, I. H., Malozovsky, Y., Franklin, L., Bagayoko, D., "Calculated electronic, transport, and related properties of zinc blende boron arsenide (zb-BAs)", *Journal of Applied Physics*, 120(14), 145701, 2016.
28. Protik, N. H., Carrete, J., Katcho, N. A., Mingo, N., Broido, D., "Ab initio study of the effect of vacancies on the thermal conductivity of boron arsenide", *Physical Review B*, 94(4), 045207, 2016.
29. Kim, J., Evans, D. A., Sellan, D. P., Williams, O. M., Ou, E., Cowley, A. H., Shi, L., "Thermal and thermoelectric transport measurements of an individual boron arsenide microstructure", *Applied Physics Letters*, 108(20), 201905, 2016.
30. Zhang, R. W., Zhang, C. W., Ji, W. X., Li, S. S., Wang, P. J., Hu, S. J., & Yan, S. S., "Hydrogenated boron arsenide nanosheet: a promising candidate for bipolar magnetic semiconductor", *Applied Physics Express*, 8(11), 113001, 2015.
31. Daoud, S., Bioud, N., & Bouarissa, N., "Structural phase transition, elastic and thermal properties of boron arsenide: Pressure-induced effects", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 124-130, 2015.
32. Hadjiev, V. G., Iliev, M. N., Lv, B., Ren, Z. F., & Chu, C. W., "Anomalous vibrational properties of cubic boron arsenide", *Physical Review B*, 89(2), 024308, 2014.
33. Broido, D. A., Lindsay, L., & Reinecke, T. L., "Ab initio study of the unusual thermal transport properties of boron arsenide and related materials", *Physical Review B*, 88(21), 214303, 2013.
34. Magoulas, I., Kalemou, A., "An ab initio study of the electronic structure of boron arsenide, BAs", *The Journal Of Chemical Physics*, 139(15), 154309, 2013.
35. Lindsay, L., Broido, D. A., Reinecke, T. L., "First-principles determination of ultrahigh thermal conductivity of boron arsenide: A competitor for diamond?", *Physical Review Letters*, 111(2), 025901, 2013.
36. Whiteley, C. E., Kirkham, M. J., Edgar, J. H., "The coefficients of thermal expansion of boron arsenide (B<sub>12</sub>As<sub>2</sub>) between 25° C and 850° C", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(5), 673-676, 2013.

37. Wang, S., Swingle, S. F., Ye, H., Fan, F. R. F., Cowley, A. H., Bard, A. J. "Synthesis and characterization of a p-type boron arsenide photoelectrode", *Journal of the American Chemical Society*, 134(27), 11056-11059, 2012.
38. Wu, J., Zhu, H., Hou, D., Ji, C., Whiteley, C. E., Edgar, J. H., Ma, Y., "High pressure X-ray diffraction study on icosahedral boron arsenide (B<sub>12</sub>As<sub>2</sub>)", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(2), 144-146, 2011.
39. Gong, Y., Zhang, Y., Dudley, M., Zhang, Y., Edgar, J. H., Heard, P. J., Kuball, M., "Thermal conductivity and Seebeck coefficients of icosahedral boron arsenide films on silicon carbide", *Journal of Applied Physics*, 108(8), 084906, 2010.
40. Gong, Y., Tapajna, M., Bakalova, S., Zhang, Y., Edgar, J. H., Zhang, Y., Edgar, J. H., Zhang, Y., Dudley, M., Hopkins, M., Kuball, M., "Demonstration of boron arsenide heterojunctions: A radiation hard wide band gap semiconductor device", *Applied Physics Letters*, 96(22), 223506, 2010.
41. Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24(1), 89-110, 1928
42. Hartree, D. R., "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24(1), 111-132, 1928
43. Slater, J. C., "Note on Hartree's method", *Physical Review*, 35(1), 210-211, 1930
44. Slater, J. C. "A simplification of the Hartree-Fock method", *Physical Review*, 81(3), 385-390, 1951.
45. Fock, V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems", *Zeitschrift für Physik*, 61(1), 126-148, 1930.
46. Fock, V., "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen mehrkörperprobleme", *Zeitschrift für Physik*, 63 (1), 855. 1930.
47. Roothaan, C. C. J., "New developments in molecular orbital theory", *Reviews of Modern Physics*, 23(2), 69-89, 1951
48. Hall, G. G., "The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials", *Proceedings of the Royal Society A*, 205 (1083): 541-552, 1951.



49. Fulde, P., "Electron correlations in molecules and solids", *Springer Science & Business Media*, 483, 1995.
50. Moller, C., Plesset, M. S., "Note on an approximation treatment for many-electron systems", *Physical Review*, 46(7), 618 - 622, 1934.
51. Krishnan, R., & Pople, J. A., "Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy", *International Journal of Quantum Chemistry*, 14(1), 91-100, 1978.
52. Szabo, A., & Ostlund, N. S., "Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory", *Dover Publications*, 480, 1996.
53. Levine, I. N., "Quantum Chemistry", *Brooklyn College, City College of New York, Allyn and Bacon*. 518, 1983.
54. Ratner, M., Schatz, G., "Quantum Mechanics in Chemistry" *Prentice-Hall, Inc.*, s. 173, New Jersey, 2001.
55. Parr, R., Yang, W., "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules" *Oxford University Press*, 352, 1989.
56. Karakus, N. "Molecular orbital investigation of the reactions and structural properties of some organic compounds emitted into the atmosphere" *Cumhuriyet University, Doktora tezi*, 134, Sivas, 2006.
57. Griffiths, D., "Introduction to Quantum Mechanics 2nd ed." *Pearson Education, Inc.*, New Jersey, s. 293, 2005.
58. Hohenberg, P., Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas" *Physics Reviews*, 136 (3B), B864 - B871, 1964.
59. Kohn, W., Sham, L., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" *Physics Review*, 140 (4A), A1133- A1138. 1965.
60. Chong, D. P., "Recent Advances in Density Functional Methods Part II" *World Scientific*, s. 413, Singapore, 1997.
61. Tai, T. B., Nguyen, M. T., "Thermochemical properties, electronic structure and bonding of mixed lithium boron clusters (B<sub>n</sub>Li, n= 1–8) and their anions", *Chemical Physics*, 375(1), 35-45, 2011.
62. Akman, N., Tas, M., Özdoğan, C., & Boustani, I., "Ionization energies, coulomb explosion, fragmentation, geometric, and electronic structures of multicharged boron clusters B<sub>n</sub> (n= 2–13)", *Physical Review B*, 84(7), 075463, 2011.

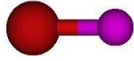
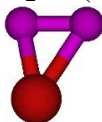
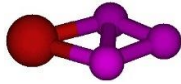
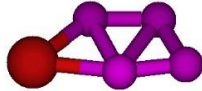
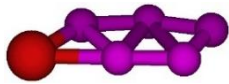
63. Atiş, M., Özdoğan, C., Güvenç, Z. B., "Structure and energetic of B<sub>n</sub> (n= 2–12) clusters: electronic structure calculations" *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(3), 729-744, 2007.
64. Boustani, I., "Systematic ab initio investigation of bare boron clusters: mDetermination of the geometry and electronic structures of B<sub>n</sub> (n= 2–14)", *Physical Review B*, 55(24), 16426, 1997.
65. Li-Ren, L., Xue-Ling, L., Hang, C., Heng-Jiang, Z., "Geometry and electronic properties of B-n (n=2-15) clusters", *Acta Physica Sinica*, 58, 5355–5361, 2009.
66. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J. V Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox., Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
67. Dennington R., Keith T.A., Millam J.M., "GaussView V version {5.0.9}", *Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.*, 2009.
68. Ray, A. K., Howard, I. A., Kanal, K. M., " Structure and binding in small neutral and cationic boron clusters", *Physical Review B*, 45(24), 14247–14255, 1992.
69. Atiş, M., Özdoğan, C., & Güvenç, Z. B., "Structure and energetic of B<sub>n</sub> (n = 2–12) clusters: Electronic structure calculations", *International Journal of Quantum Chemistry*, 107(3), 729–744, 2006.
70. Alexandrova, A. N., Boldyrev, A. I., Zhai, H.-J. Wang, L.-S., "All-boron aromatic clusters as potential new inorganic ligands and building blocks in chemistry", *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2811–2866, 2006.

71. Tai, T. B., Grant, D. J., Nguyen, M. T., & Dixon, D. A., "Thermochemistry and Electronic Structure of Small Boron Clusters ( $B_n, n= 5-13$ ) and Their Anions", *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(2), 994–1007, 2010.
72. Muz İ., Kurban M., Şanlı K. "Analysis of the geometrical properties and electronic structure of arsenide doped boron clusters: Ab-initio approach", *Inorganica Chimica Acta*, 474, 66-72, 2018.

## EKLER

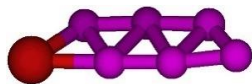
- EK1:** B3LYP/6-311+G(2dp) teori seviyesinde hesaplanan arsenik katkılı bor ( $B_nAs$ ;  $n=1-9$ ) topaklarının en kararlı izomerlerinin geometrileri, elektronik spin durumları, nokta grup simetrileri, kartezyen koordinatları, titreşim frekansları.
- EK2:** B3LYP/6-311+G\* ve B3LYP/6-311+G(2dp) teori seviyelerindeki sıfır nokta enerjileri (ZPE) ile CCSD(T)/6-311+G\* ve CCSD(T)/6-311+G(2dp) teori seviyelerindeki tek nokta enerji (SPE) hesaplamaları sonucunda elde edilen toplam enerjiler.

## EK1

<b>BAs (<math>{}^3\Sigma_G - C_\infty</math>)</b>				
	5	0.000000000	0.000000000	-1.609587000
	33	0.000000000	0.000000000	0.243877000
Frekanslar --		804.6137		
<hr/>				
<b>B<sub>2</sub>As (<math>C_s - {}^2A'</math>)</b>				
	5	0.743341000	-1.238845000	0.000000000
	33	0.000000000	0.427345000	0.000000000
	5	-0.743341000	-1.581632000	0.000000000
Frekanslar --		320.1979	834.6831	1171.8055
<hr/>				
<b>B<sub>3</sub>As (<math>C_{2v} - {}^1A</math>)</b>				
	5	-1.067467000	0.852392000	0.000001000
	33	0.677405000	-0.000001000	0.000000000
	5	-1.067428000	-0.852354000	0.000001000
	5	-2.335977000	-0.000033000	-0.000001000
Frekanslar --		224.8949	481.3376	567.2180
Frekanslar --		832.1740	1139.9990	1246.7417
<hr/>				
<b>B<sub>4</sub>As (<math>C_s - {}^2A</math>)</b>				
	33	0.947451000	-0.049091000	0.000001000
	5	-0.643911000	1.044857000	-0.000008000
	5	-0.957089000	-0.688037000	0.000000000
	5	-2.492242000	-0.753433000	-0.000004000
	5	-2.159937000	0.720613000	0.000008000
Frekanslar --		260.2644	274.6213	374.7647
Frekanslar --		397.4006	500.6443	753.4740
Frekanslar --		1062.6800	1162.1270	1324.2096
<hr/>				
<b>B<sub>5</sub>As (<math>C_s - {}^1A</math>)</b>				
	5	0.235874000	1.032038000	0.000006000
	33	-1.246589000	-0.058644000	0.000000000
	5	1.830277000	0.827291000	-0.000002000
	5	2.239958000	-1.007872000	0.000007000
	5	0.732896000	-0.610133000	-0.000003000
	5	3.188481000	0.145729000	-0.000005000
Frekanslar --		169.5026	269.1288	280.1672
Frekanslar --		414.7639	418.6986	469.3670
Frekanslar --		555.5873	758.9620	963.3736
Frekanslar --		1117.9339	1317.7450	1360.0926

**B<sub>6</sub>As (C<sub>s</sub> - <sup>2</sup>A)**

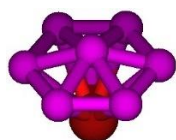
	5	2.967021000	0.651170000	0.000017000
	5	1.426093000	0.961344000	-0.000011000
	5	-0.154347000	1.118614000	-0.000012000
	5	0.409822000	-0.502629000	-0.000051000
	5	1.972039000	-0.745461000	-0.000012000
	5	3.594560000	-0.729178000	0.000022000
	33	-1.547756000	-0.114221000	0.000007000



Frekanslar --	138.6295	228.1026	278.0372
Frekanslar --	418.9302	421.4832	450.8121
Frekanslar --	512.9087	547.0114	651.6878
Frekanslar --	739.9174	822.9441	951.7916
Frekanslar --	1189.1574	1219.0357	1337.5657

**B<sub>7</sub>As (C<sub>6v</sub> - <sup>1</sup>A)**

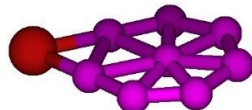
	5	-1.260133000	0.000026000	-0.000055000
	5	-0.763904000	-1.607771000	0.041955000
	5	-0.763542000	0.767498000	-1.413292000
	5	-0.763553000	-0.840164000	-1.371336000
	33	0.885195000	-0.000018000	0.000030000
	5	-0.763708000	-0.767465000	1.413242000
	5	-0.763641000	0.840193000	1.371282000
	5	-0.763805000	1.607804000	-0.041997000



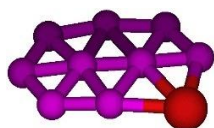
Frekanslar --	287.5255	288.2579	337.6983
Frekanslar --	444.9366	445.5970	451.0677
Frekanslar --	654.9284	655.3340	656.1750
Frekanslar --	725.7479	741.0747	741.6666
Frekanslar --	902.6120	1085.6251	1086.3044
Frekanslar --	1091.8986	1096.1021	1096.5265

**B<sub>8</sub>As (C<sub>2v</sub> - <sup>2</sup>A)**

	5	-1.571023000	0.000003000	0.000002000
	5	-2.653750000	1.383071000	-0.000005000
	5	-1.166387000	-1.736757000	-0.000001000
	5	-3.331350000	-0.000021000	-0.000002000
	5	-1.166434000	1.736778000	0.000003000
	5	-2.653719000	-1.383093000	0.000001000
	33	1.847092000	0.000007000	-0.000001000
	5	0.175898000	0.929487000	0.000005000
	5	0.175957000	-0.929514000	0.000002000



Frekanslar --	115.8918	211.7700	225.3436
Frekanslar --	301.6608	314.3801	346.6843
Frekanslar --	369.2751	432.6650	447.6081
Frekanslar --	449.6871	548.7790	566.8865
Frekanslar --	605.9299	680.1108	776.0865
Frekanslar --	916.4905	969.2548	1166.8139
Frekanslar --	1240.0148	1391.5421	1456.9848

**B<sub>9</sub>As (C<sub>s</sub> - <sup>1</sup>A)**

5	-1.595710000	-0.271354000	0.000586000
5	-0.168357000	-1.172522000	0.000359000
5	-1.564500000	-1.916448000	-0.000182000
5	-2.946022000	-1.154937000	-0.000344000
5	-3.093669000	0.430328000	-0.000358000
5	-1.902651000	1.505928000	0.000026000
5	-0.477983000	2.223968000	-0.000150000
5	0.943093000	1.637704000	-0.000255000
5	-0.256679000	0.603358000	0.000892000
33	1.676133000	-0.285761000	-0.000087000
<hr/>			
Frekanslar --	29.1978	87.5821	273.8916
Frekanslar --	282.1674	313.3638	341.7322
Frekanslar --	398.6702	426.4940	438.5852
Frekanslar --	498.9090	510.0999	549.4200
Frekanslar --	603.9305	697.6954	768.6159
Frekanslar --	822.5493	855.0333	964.8668
Frekanslar --	1077.5818	1109.8627	1152.1059
Frekanslar --	1218.1009	1294.6879	1335.2168
<hr/>			

**EK2**

Yapı		Temel Set	Enerji (Hartree)
<b>B<sub>1</sub>As (1a)</b> ( <sup>3</sup> Σ <sub>G</sub> - C <sub>∞</sub> )		B3LYP/6-311+G*	-2260.5855
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G(2df)	-2260.5854
		CCSDT/6-11+G(2df)	-2258.9317
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2258.9059
<b>B<sub>2</sub>As (2a)</b> (C <sub>s</sub> - <sup>2</sup> A')		B3LYP/6-311+G(2df)	-2285.4199
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2285.4184
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2283.7015
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2283.6636
<b>B<sub>3</sub>As (3a)</b> (C <sub>2v</sub> - <sup>1</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2310.2577
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2310.2543
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2308.4786
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2308.4270
<b>B<sub>4</sub>As (4a)</b> (C <sub>s</sub> - <sup>2</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2335.1127
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2335.1077
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2333.2614
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2333.1977
<b>B<sub>5</sub>As (5a)</b> (C <sub>s</sub> - <sup>1</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2359.9587
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2359.9520
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2358.0411
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2357.9644
<b>B<sub>6</sub>As (6a)</b> (C <sub>s</sub> - <sup>2</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2384.8142
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2384.8061
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2382.8232
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2382.7354
<b>B<sub>7</sub>As (7a)</b> (C <sub>6v</sub> - <sup>1</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2409.6532
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2409.6425
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2407.6265
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2407.5202
<b>B<sub>8</sub>As (8a)</b> (C <sub>2v</sub> - <sup>2</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2434.5300
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2434.5189
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2432.4113
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2432.2969
<b>B<sub>9</sub>As (9a)</b> (C <sub>s</sub> - <sup>1</sup> A)		B3LYP/6-311+G(2df)	-2459.3578
	<u>ZPE</u>	B3LYP/6-311+G*	-2459.3437
		CCSDT/6-311+G(2df)	-2457.1842
	<u>SPE</u>	CCSDT/6-311+G*	-2457.0552



## ÖZGEÇMİŞ

Kazım ŞANLI, 1976 yılında Hatay'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Hatay'da tamamladı. 1995'te kazandığı Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden 1999 yılında Formasyon sertifikasını da alarak 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılında Milli Eğitim Bakanlığında çalışmaya başladı. Çeşitli illerde görev yaptı. 2009 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında başladığı Yüksek Lisans eğitimi devam etmektedir. Evli olup bir çocuk babasıdır.

Adres: Sahilkent Mahallesi İnönü Caddesi 143. Sokak No: 5 - D1 Blok

Antalya - Finike

Telefon: 0 5335453878

e-posta : kazimsanli@hotmail.com

### Yayınlar:

1. Muz İ., Kurban M., Şanlı K. "Analysis of the geometrical properties and electronic structure of arsenide doped boron clusters: Ab-initio approach", *Inorganica Chimica Acta*, 474, 66-72, 2018.
2. Muz İ., Kurban M., Şanlı K. "The structure and energetic of arsenide doped boron clusters" International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (Oral Presentation) 11.10.2017-13.10.2017.

