

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER KUANTUM BENZERLİĞİ
KAVRAMI KULLANILARAK NANOALAŞIM
TASARIM YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

MUHAMMET İSMET TÖREHAN BALTA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER KUANTUM BENZERLİĞİ
KAVRAMI KULLANILARAK NANOALAŞIM
TASARIM YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

MUHAMMET İSMET TÖREHAN BALTA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ.DR. ÇETİN KILIÇ

GEBZE

2013



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.06.2013 tarih ve 2013/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12.07.2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Muhammet İsmet Törehan BALTA'nın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr. Çetin KILIÇ

ÜYE

: Doç.Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Doç.Dr. Mustafa ÖZDEMİR

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında kuantum benzerlik ölçütleri/indisleri yardımı ile nanokristal ve nanoalaşımların tasarım problemine bir yaklaşım geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle geometrik olarak birbirine özdeş atomlardan oluşan çeşitli çok yüzlü geometrilere sahip atom kümelerini, dimerları ve temel durum katılarını içeren bir veritabanı oluşturulmuştur. Bu veritabanı sistemleri için kuantum benzerlik indisleri ve atomik kimyasal potansiyelle ilişkili olan atom başına enerji farkları arasındaki ilişki araştırılarak enerji farklarının benzerlik indisleri cinsinden parametrizasyonu elde edilmiştir. Enerji farkları ve benzerlik indislerinin elde edilmesi amacıyla temel prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çerçevesinde hesaplanmıştır.

Çeşitli geometrik şekle, boyuta ve kompozisyona sahip tek bileşenli nanokristallerin ve iki bileşenli nanobileşiklerin/nanoalaşımların kuantum benzerlik tabanlı enerji profillerini incelemek amacıyla daha önce bahsedilen veritabanları dört farklı kimyasal element (C, Si, Pd ve Pt) için oluşturulmuştur. Bu nanoyapıların kuantum benzerlik tabanlı enerji profilleri incelenirken nanoyapılardaki her bir atomun elemental veritabanındaki sistemlere ait atomlar ile benzerlikleri/farklılıkları karşılaştırılarak enerjetik kararlılıkları tayin edilmektedir. Bir başka deyişle sistemler hakkında atom-atom bilgi edinilmektedir. Buradan edinilecek bilgiler ışığında kuantum benzerliği kavramı kullanılarak nanokristallerin/nanoalaşımların yüzey aktiviteleri ve bağlanma enerjileri gibi çeşitli fizikokimyasal olayların açıklanabilmesinin yanı sıra tasarım problemine kuantum benzerliğine dayalı yaklaşımların geliştirilebileceği belirtilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kuantum benzerliği; Nanokristal enerjetliği; Nanoalaşım/nanobileşik; Yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları; Atomistik malzeme tasarımı.

SUMMARY

In this thesis development of a nanocrystal and nanoalloy design approach based on local quantum molecular similarity measures/indices has been studied. To this end a database of atomic clusters with different regular polyhedral geometries which consist geometrically equivalent atoms, dimers and bulk solids have been constructed in order to explore relationship between the local similarity indices and the atomic chemical potential related energy differences. First-principles calculations based on the density functional theory (DFT) have been performed to compute these energy differences and similarity indices. Foregoing relationship has led a parameterization of the energy differences in terms of similarity descriptors.

To investigate the energetic profiles of unary nanocrystals and binary nanocompounds/ nanoalloys with different size, shape and composition in the context of quantum similarity, four different chemical elements (C, Si, Pd and Pt) are considered as elemental databases. Comparing the similarities (or dissimilarities) of the atoms in the aforementioned nanostructures and in the elemental databases have led a atom-by-atom investigation of energetic profiles of various nanostructures. By means of acquired energetic information from the previous approach it's been stated that one can offer a design methodology based on quantum similarity. It is also expected that the approach developed within this thesis could be used investigate physicochemical properties, e.g. adsorption energies, and could then be employed in the surface engineering of nanocrystals.

Keywords: Quantum similarity; Nanocrystal energetics; Nanoalloy/nanocompound; Density functional theory calculation; Atomistic material design.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince hiç bir konuda desteğini benden esirgemeyen saygı değer hocam Doç.Dr. Çetin Kılıç'a teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın ilk yıllarında birlikte çalışmaktan zevk aldığım, Beyza Bilgiç'e ve şimdiki çalışma arkadaşlarım Arş.Gör. Mehmet Aras ve Abdulkadir Kızılaslan'a yapıcı eleştiri, öneri ve tartışmalardan ötürü teşekkür ederim. Bu tez TBAG-109T677 nolu proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Nanoalaşımlar ve Tasarım Yöntemleri	3
2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	4
2.2.1. Hohenberg-Kohn (HK) Teoremleri	5
2.2.2. Kohn-Sham (KS) Eşitlikleri	7
2.2.3. Holografik Elektron Yoğunluğu Teoremi	8
2.2.4. Şekil Fonksiyonu	9
2.2.5. Genel Bir Bakış	9
2.3. Moleküler Kuantum Benzerliği, Kuantum Benzerlik	
Ölçütleri ve İndisleri	11
2.3.1. Moleküler Kuantum Benzerliği ve Global Carbó Benzerlik İndisi	11
2.3.2. Yerel Kuantum Benzerliği	13
2.3.3. Şekil Fonksiyonu ve Yerel Carbó Benzerlik İndisi	14
3. GEREÇ ve YÖNTEM	15
3.1. Enerji Farkı Hesaplamaları	16
3.2. Yerel Benzerlik İndisleri	17
3.3. Veritabanı Sistemleri	18
3.3.1. Platonik Katılar	18
3.3.2. Arşimet Katıları	19
3.4. Test Sistemleri	22
3.5. Yerel Benzerlik İndisi ile Enerji Farkları Arasındaki İlişki	25

	<u>Sayfa</u>
3.6. Kuantum Benzerlik Ölçütlerinden Enerjilerin Elde Edilmesi	25
3.7. Hesaplamalı Yöntemlerle İlgili Teknik Detaylar	26
4. BULGULAR	29
4.1. Denge Durumu ve Civarında Yerel Carbó İndisi -Enerji Farkı İlişkisi	29
4.2. Yerel Benzerlik İndisi Çiftleri ($Zi\alpha$, $Si\alpha$) ve Enerji Farkları ile İlişkisi	31
4.3. Yapısal Olarak Özdeş Olmayan Nanokristal, Nanoalaşım ve Nanobileşik Atomlarının Benzerlik Yöntemiyle Karakterizasyonları	39
4.4. Benzerlik Tabanlı Toplam Enerji Farkları ve DFT Yöntemiyle Elde Edilen Enerji Farklarıyla Karşılaştırılması	45
5. SONUÇ	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
δE_I	: Benzerlik tabanlı atomik enerji
ΔE_{sim}	: Benzerlik tabanlı toplam enerji
$\rho(\mathbf{r})$	: Elektronik yük yoğunluğu
$\sigma(\mathbf{r})$	: Şekil fonksiyonu
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
$E[\rho]$	: Toplam enerji fonksiyoneli
$\hat{H}$	: Toplam enerji Hamiltonyen operatörü
HK	: Hohenberg-Kohn teoremi
KS	: Kohn-Sham denklemleri
$S_{i\alpha}$	: İkinci tip yerel kuantum benzerlik indisi
$\hat{T}[\rho]$	: Kinetik enerji operatörü
$Z_{i\alpha}$	: Birinci tip kuantum benzerlik indisi
Z_{AB}	: Carbó kuantum benzerlik indisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Hohenberg-Kohn teoreminden başlayarak holohrafik şekil teoremine geçişi ifade eden görsel.	10
4.1: Veritabanı sistemleri için a), denge durumundaki sistemlere ait enerji farklarının ve b) denge durumu civarındaki sistemlere ait enerji farklarının ile atom-yoğunlaştırılmış Carbó indisine göre değişim grafikleri.	29
4.2: C ve Si veritabanı sistemleri için ve enerji farkları μ , a) ve b), ile benzerlik indisi $Si\alpha'$ 'nın, c) ve d), benzerlik indisine göre değişim grafikleri.	32
4.3: Pd ve Pt veritabanı sistemleri için ve enerji farkları μ , a) ve b), ile benzerlik indisi $Si\alpha'$ 'nın, c) ve d), benzerlik indisine ya göre değişim grafikleri.	33
4.4: Test kümesinde bulunan tek bileşenli Pt_{201} nanokristali için bu çalışmada önerilen yöntem ile nanokristal atomlarının enerjettiğindeki inhomojenite tasvir edilebilmektedir.	39
4.5: Test kümesinde bulunan iki bileşenli $Pt_{28}C_{31}$ nanobileşiği için bu çalışmada önerilen yöntem ile nanokristal atomlarının enerjettiğindeki inhomojenite tasvir edilebilmektedir.	40
4.6: Test kümesindeki Pd, Pt nanokristalleri ve eşit oranda karışmış fcc tabanlı Pt-Pd nanoalaşımlarındaki her bir atomun toplam enerji farklarına yaptığı katkıları gösteren renk kodlu grafik.	42
4.7: Test kümesindeki Pt, C nanokristalleri ve eşit oranda karışmış fcc tabanlı Pt-C nanobileşiklerindeki herbir atomun toplam enerji farklarına yaptığı katkıları gösteren renk kodlu grafik.	43
4.8: Test kümesindeki Pt, C nanokristalleri ve eşit oranda karışmış zincblende formunda kristalize Pt-C nanobileşiklerindeki herbir atomun toplam enerji farklarına yaptığı katkıları gösteren renk kodlu grafik.	44
4.9: Test kümesindeki a) C, Si, Pd ve Pt nanokristallerin, b) Pt-Pd nanoalaşımların, Pt-C zincblende yapısındaki nanobileşiklerinde benzerlik tabanlı toplam enerji farkı ve DFT ile hesaplanmış toplam enerji farkı arasındaki korelasyonu gösteren grafikler.	45

TABLÖLER DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Araştırma kümesindeki platonik katılar için geometriler, atom sayıları, yerel koordinasyon ve köşe açıları.	19
3.2: Araştırma kümesindeki platonik katılar için geometriler, atom sayıları, yerel koordinasyon ve köşe açıları.	20
3.3: Tek bileşenli (X=C veya Si; Y=Pt veya Pd) test sistemleri.	22
3.4: Test kümesini oluşturan farklı boyut, şekil ve kompozisyona sahip iki bileşenli nanoyapılar.	23
4.1: Karbon elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i Z_i \alpha = C_0 + C_1 Z_i \alpha + C_2 Z_i \alpha^2 + C_3 Z_i \alpha^3 + C_4 Z_i \alpha^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.	35
4.2: Silisyum elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i Z_i \alpha = C_0 + C_1 Z_i \alpha + C_2 Z_i \alpha^2 + C_3 Z_i \alpha^3 + C_4 Z_i \alpha^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.	36
4.3: Palladyum elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i Z_i \alpha = C_0 + C_1 Z_i \alpha + C_2 Z_i \alpha^2 + C_3 Z_i \alpha^3 + C_4 Z_i \alpha^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.	37
4.4: Platin elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i Z_i \alpha = C_0 + C_1 Z_i \alpha + C_2 Z_i \alpha^2 + C_3 Z_i \alpha^3 + C_4 Z_i \alpha^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.	38
4.5: Benzerlik tabanlı yöntemle elde edilen enerjiler ile doğrudan DFT ile hesaplanan enerjileri arasındaki lineer korelasyona ait parametreler. C sayısı denklem katsayısını, γ sayısı üsteli ifade ederken, δ yüzdece hata miktarını ifade etmektedir.	47

1. GİRİŞ

Özellikle yüzey aktivitelerinden ötürü metal nanoparçacıklar ve nanoalaşımları çeşitli teknolojik uygulama alanlarında büyük bir potansiyel teşkil etmektedir. Günümüz teknolojisinde nanoalaşımların kullanım alanları olarak katalitik, optoelektronik, manyetik ve medikal uygulamalar sayılabilir. Çok değerli olmalarına rağmen Pd ve Pt nanoalaşım ve nanoparçacıkları sahip oldukları eşsiz katalitik özelliklerinden dolayı otomobillerde kullanılan katalitik çeviricilerde kritik rol oynamaktadır [1].

Nanoalaşımlar ve nanokristaller ilginç özelliklerinden ötürü son zamanlarda gerek deneysel gerekse kuramsal olarak çokça araştırılmıştır. Bu durum çok şaşırtıcı değildir. Çünkü nanokristaller ve özellikle nanoalaşımların sahip olabileceği yapısal çeşitlilik göz önüne alınırsa farklı boyut, şekil, kompozisyona ve ayrışma desenine sahip nanoalaşımların göstereceği fiziksel özellikler de o oranda çeşitlilik gösterecektir. Ayrıca az önce bahsedilen yapısal çeşitliliklerin uygun şekilde ayarlanmasıyla istenilen özellikleri gösteren nanoyapılar sentezlenebilecek olması çok önemlidir. Ancak kontrollü olarak nanoyapıları sentezlemek başlı başına zorlu bir süreçtir. Basınç, sıcaklık gibi termodinamik değişkenlere sıkı sıkıya bağlı olmasının yansısı ortamda bulunan diğer maddelerin konsantrasyonları da nanoyapıların sentezlenmesinde kritik rol oynayan faktörlerdendir. [2]

Yukarıda kısaca değinildiği gibi deneysel olarak bu nebze çeşitlilik gösteren nanoalaşımların veyahut daha genel bir ifadeyle nanoyapıların kontrollü olarak üretilmesi ve karakterize edilebilmesi çok zorlu bir süreçtir [2], [4]. Ayrıca, nanoalaşımların özellikleri konsantrasyona bağlı olarak değişiklikler göstermektedir ki bu da istenilen özelliğe sahip nanoalaşımların üretilmesi konusunda ilham vericidir [1]. Özellikle nanoalaşımlarda sentezlenme esnasında ortamda bulunan elementlerin konsantrasyonlarının ayarlanmasıyla istenilen özellikleri gösterecek birden fazla bileşenli nanoyapıların elde edilebilmektedir. Bu aşamada, kuramsal yöntemlerin önemi göze çarpmaktadır. Bu kuramsal yöntemler, kendi içinde önemli bir fiziksel değere sahip olmakla birlikte çeşitli hesaplamalı teknikler yardımıyla deneysel yeni nesil nanomalzeme araştırmalarına yön verebilecek olma potansiyeli açısından büyük öneme sahiptir.

Nanoyapılar birçok farklı yöntemle sentezlenebilmektedir ancak doğaları gereği sentez yönteminden bağımsız olarak [2], [4], morfolojilerindeki farklılıklara benzer şekilde kimyasal ve yapısal olarak da farklılıklar göstermektedirler. Bunun temel sebebi farklı geometrilerde yüzey atomları sayısının bir başka değişle yüzey alanlarının farklılıklar göstermesidir. Her ne kadar nanoparçacıklar düzgün olarak kristallenmiş ve şeklen iyi tanımlı bir çok yüzlü yapıya sahip olsa dahi yüksek koordinasyonlu (katı-benzeri) atomlardan farklı olarak yüzeylerde, kenarlarda ve köşelerde düşük koordinasyonlu atomlara sahiptirler. Buradan yola çıkarak, atomistik yapıların detaylı incelenmesi sonucunda, nanokristalin merkezi civarındaki katı benzeri atomlar yerel çevreleri itibariyle katı boyutlu sistemlere olan benzerliklerinden bahsedilebilir. Benzer olarak yüzey, kenar ve köşe atomları bağlanma ve yerel koordinasyonlarına göre atom kümelerinin atomlarıyla benzerliklerinden bahsedilebilir. Dolayısıyla istenilen özellikleri gösteren sistemlerin tasarımı amacıyla benzerlik tarama yöntemlerinin [5],[6] kullanılabileceğinden bahsedilebilir.

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsi geçen tartışmalardan yola çıkarak çeşitli nanoyapılar için yerel veyahut global kuantum kimyasal tarifleyicilerin [7], [8], [9], yani elektronik yük yoğunluğu fonksiyonları cinsinden tanımlanmış benzerlik ölçütleri/indisleri [10], [11] yardımıyla nanoyapıların gösterdikleri çeşitli fizikokimyasal özellikler hakkında bilgi edinilebileceği fikri üzerinde çalışılmıştır. Halihazırda moleküler yapılar için literatürde çeşitli benzerlik ölçütleri fizikokimyasal olayları açıklamada [12], [13] çokça kullanılmaktadır.

Bu tez çalışması beş ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde okuyucuyu bu tez çalışması hakkında kabaca bilgilendirmek amaçlı bir giriş yapıldıktan sonra ikinci bölümde bu tez çalışmasında kullanılacak kuantum benzerliği kavramı ve yoğunluk fonksiyoneli teorisinin (DFT) temellerini oluşturan teoremler hakkında bilgiler verilmekle birlikte bu teoremler tam ispatlarıyla verilmeyecektir olup bu çalışma kapsamında önemli görülen sonuçlarına değinilecektir. Üçüncü bölümde bu çalışmada kullanılan çeşitli teknikler ile ilgili bilgiler verilirken, dördüncü bölümde yapılan çalışmaların elde edilen bulgulardan bahsedilecektir. Son olarak beşinci bölümde kuantum benzerliği bakış açısıyla nanokristal/nanoalaşım enerjietiği hakkındaki sonuçlardan bahsedilecektir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Nanoalaşımlar ve Tasarım Yöntemleri

Nanoalaşım tasarımı, belirli bir atom sayısına ve kompozisyona sahip herhangi bir nanoalaşım sistemi için mümkün konfigürasyon sayısının çok olmasından ötürü doğal olarak zorlu bir problemdir. Ele alınan nanoalaşımın farklı geometrik durumlara sahip çok sayıda izomerleri için atomik konfigürasyon enerjileri hesaplanarak, yani başka bir deyişle ele alınan nanoalaşımın potansiyel enerji yüzeyleri (PES) tayin edilerek, en düşük enerjili minimuma karşılık gelen yapı elde edilmek suretiyle nanoalaşım tasarımı yapılmaktadır.

Her ne kadar yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) gibi ilk prensiplere dayalı yöntemlerle hassas bir şekilde enerji hesapları yapmak mümkün olsa da bunlar zaman alıcıdır ve 10-30 arası atomdan nispeten küçük nanoyapılar da dahi çok kısıtlı sayıda konfigürasyonu taramak mümkündür. Yani, DFT yönteminin temel problemi zamandır. Bu sebeple çok sayıda konfigürasyonun denenmesi ve minimum enerjiye sahip yapının bulunması amacıyla kullanılacak daha az hassas fakat daha hızlı yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu çerçevede atom-atom potansiyellerine dayanan yarı empirik yöntemler önem kazanmaktadır. Her ne kadar bu tip yöntemlerin keskin hatlarla belirli kısıtlamaları olsa da potansiyel enerji yüzeylerinin geniş bir bölgesini taramayı mümkün kılmaktadır. Ancak yarı-empirik yöntemler probleme aşırı basitleştirilmiş bir bakış sağlaması nedeniyle, kimi önemli özelliklerin gözden kaçmasına neden olabilmektedir.

Nanokristaller ve nanoalaşımlar, atomların etrafındaki yerel çevrelerindeki farklılıklar göz önüne alınırsa, nanokristal ve nanoalaşım atomlarını yerel çevreleri açısından sınıflandırmak mümkündür. Bu yapısal sınıflandırmalarla bağlantılı olarak, yüzey, köşe ve kenar atomları farklı fiziksel özellikler gösterdiği bilinmektedir [3]. Bu çalışmada, farklı yerel çevrelere sahip nanokristal/nanoalaşım atomlarının bu farklılıklarını nicelendirmek amacıyla gelecek bölümde daha detaylı olarak anlatılacak olan kuantum benzerlik ölçütleri kullanılmıştır. Atomları etrafında yerel çevrelerindeki farklılıklar ve benzerliklerden bir malzeme tarifleyicisi olarak faydalanarak bir nanoalaşım tasarım yöntemi geliştirilmesi üzerinde çalışılmıştır.

2.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Bu bölümde elektronik yapı probleminden kısaca bahsedilerek yoğunluk fonksiyoneli teorisi hakkında genel bir bilgilendirmenin yanı sıra bu teorem çerçevesinde karşımıza çıkan kavramlar hakkında açıklamalar yapılacaktır. Ancak bu bölümde üzerinde durulacak konular bu tez çalışmasının ilgi alanlarıyla sınırlandırılmıştır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi hakkında daha detaylı bilgi edinmek için okuyucuların çeşitli referans kitaplara başvurması faydalı olacaktır [4], [5].

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi aşağıda Denklem 2.1’de belirtildiği gibi bir hamiltonyene sahip çok parçacıklı (many-body) sistemlerin elektronik yapılarını hesaplamak için kullanılan bir kuantum mekaniksel modeldir. Bu model çerçevesinde bahsedilen çok parçacık sistemlerinin elektronik yapılarıyla ilgili çeşitli özellikleri üç boyutlu gerçek uzayda tanımlı elektronik yük yoğunluğu fonksiyonun bir fonksiyoneli olarak tanımlanmıştır. Anlaşılacağı üzere teorem adını buradaki fonksiyonel ilişkiden almıştır.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

Bu eşitlikte, büyük harfler iyonları (çekirdekler) belirtirken küçük harfler elektronları belirtmektedir. Aynı zamanda Z çekirdek yüklerini belirtirken e ise elektron yüklerini ifade etmektedir. Dikkat edilirse, hamiltonyen beş farklı terimden oluşmaktadır. Bu terimler sırasıyla, elektronların kinetik ($\hat{T}_i$), iyon-elektron etkileşme ($\hat{V}_{dış}$), elektron-elektron etkileşme ($\hat{V}_{iç}$), iyonların kinetik enerji ($\hat{T}_I$) operatörlerine ve klasik iyon-iyon etkileşme (E_{II}) enerjisine karşı gelmektedir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{dış} + \hat{V}_{iç} + E_{II} \quad (2.2)$$

Bu aşamada bahsedilen bu karmaşık problemin çözümünü kolaylaştırmak için ilk önemli yaklaşım olan Born-Oppenheimer [6] yaklaşımı yapılmaktadır. İyonların kütleleri elektron kütlelerine nazaran çok büyük ($M_e \cong 2000 m_e$) olduğundan kinetik enerjileride bir o kadar küçük olacaktır. Bu durumdan yola çıkarak iyon kinetik enerjilerinin hamiltonyene yaptığı katkı elektron kinetik enerjilerinin yanında ihmal edilebilir. Dolayısıyla $\hat{T}_I$ operatörü dışarıda bırakılarak ve $\hat{T} = \hat{T}_e$ olmak suretiyle, hamiltonyeni aşağıdaki gibi ifade etmek mümkündür.

Tekrar vurgulamak gerekirse N-parçacıklı bir sistemin temel durumunu tanımlayacak, kuantum mekaniksel bakış açısıyla Denklem 2.3’de verilen Schrödinger denkleminin çözümünü sağlayan dalga fonksiyonları 3N serbestlik derecesine sahip olacaktır.

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (2.3)$$

Bugüne kadar malzemelerin elektronik yapılarını araştırmak için önerilmiş yöntemler arasında en başarılı ve deneysel ölçümlerle en uyumlu yöntem olarak yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemi olarak gösterilebilir. Keşiflinden çok uzun bir süre sonra olsa da 1950’li yılların başlarındaki çalışmalarıyla geliştirdiği hesaplamalı yöntemlerle teoremin alt yapısını oluşturan John A. Pople ve DFT’nin yaratıcılarından Walter Kohn’a 1998 Nobel Fizik Ödülü’nü kazandırmıştır.

Önümüzdeki birkaç alt başlıkta DFT’nin temelini oluşturan teoremlerden ve bu tez çalışması açısından kritik öneme haiz teoremlerden bahsedilecektir.

2.2.1. Hohenberg-Kohn (HK) Teoremleri

Bir dış potansiyel $V_{dış}(r)$ altında birbirleriyle etkileşen *çok parçacık (elektron)* probleminde iyon-iyon etkileşimlerini şimdilik göz ardı ederek sistemin toplam enerjisini tanımlayan hamiltonyeni aşağıdaki gibi yazmak mümkündür.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{dış} + \hat{V}_{iç} \quad (2.4)$$

Bu bölümde HK teoremlerinin açık ispatları yapılmayacak olup sonuçları bu tez açısından önemli bulunan sonuçları verilecektir. Açık ispatlar için için referans kaynaklara [15], [16] başvurulması önerilmektedir.

Birinci HK teoremine göre, bir $V_{ext}(\mathbf{r})$ dış potansiyeli altında birbirleriyle etkileşen N-elektronlu bir sistemini 3 boyutlu elektron yoğunluğu fonksiyonu $\rho(\mathbf{r})$ ile tanımlamak mümkündür. Yani aynı $V_{ext}(\mathbf{r})$ dış potansiyeline sahip birden fazla yük yoğunluğu fonksiyonu olamaz veyahut diğer bir deyişle aynı $\rho(\mathbf{r})$ değerine sahip birden fazla sistem bulunamaz [7]. Buradan yola çıkarak toplam enerji bahsedilen dış potansiyelin bir fonksiyonudur ve dolayısıyla $\rho(\mathbf{r})$ 'nın bir fonksiyoneliidir. Dolayısıyla esasen teoremin temelinde, 3N serbestlik derecesine sahip N-elektron problemini yük yoğunluğunun fonksiyonellerini kullanmak suretiyle 3 serbestlik derecesine indirgenmesi yatmaktadır.

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= \hat{T}[\rho] + E_{int}[\rho] + \int \hat{V}_{dış}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II} \\ &\equiv F_{HK}[\rho] + \int \hat{V}_{dış}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II} \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$F_{HK}[\rho] = \hat{T}[\rho] + E_{int}[\rho] \quad (2.6)$$

Burada $F_{HK}[\rho]$ sistemdeki bütün iç etkileşimleri ifade eden enerji fonksiyoneliidir. Her ne kadar Denklem 2.5' deki ifadeyi minimize eden yük yoğunluğu temel durum yük yoğunluğuna karşı gelecek olması çok kıymetli olsa da kinetik enerji operatörünün $\hat{T}[\rho]$ yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli cinsinden ifadesi bilinmemektedir.

İkinci HK teoreminde ise belirli bir $V_{dış}(\mathbf{r})$ dış potansiyeli için sistemin *temel* durum enerjisi HK toplam enerji fonksiyoneliini ($E_{HK}[\rho]$) minimize eden elektronik yük yoğunluğu fonksiyonu temel duruma karşılık gelen elektronik yük yoğunluğudur.

2.2.2. Kohn-Sham (KS) Eşitlikleri

Bahsedilen problemi çözmek amacıyla 1965 yılında Kohn, W. ve Sham, L.J tarafından yapılan çalışmada, birbiriyle etkileşen sistemleri tasvir edebilmek için efektif bir potansiyel altında birbirleriyle etkileşmeyen tek-parçacık sistemlerinden oluşan bir küme kullanılmıştır. Bu strateji genel olarak bilinmeyen elektron-elektron etkileşim enerjisini daha basit parçalara ayırarak tayin edebilmek açısından önemlidir. Dikkat edilirse burada birbirleriyle etkileşmeyen tek-parçacık sistemleri genel durumda sistemin birbiriyle etkileşmesini taklit eden $v_{etk}(\mathbf{r})$ gibi etkin bir potansiyelle etkileşmektedir. KS sistemini yani birbirleriyle etkileşmeyen tek parçacık sistemlerini ifade eden Schrödinger denklemi ve elektronik yük yoğunluğu fonksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + v_{etk}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.8)$$

KS sistemini ifade edilen temel durum enerji fonksiyoneli [8] aşağıdaki gibidir.

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int \hat{V}_{dış}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II} + E_{Hart}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.9)$$

Denklem 2.5'deki ve Denklem 2.9'daki bu iki fonksiyonel form karşılaştırılarak, değiş-tokuş ve Denklem 2.10'de etkileşim enerjilerini içeren tek bir değiş-tokuş enerji fonksiyoneli tanımlanmıştır. Burada $E_{Hartree}$ yük yoğunluğunun kendisiyle etkileşim enerjisini ifade ederken $T_s[\rho]$ birbirleriyle etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisini ifade etmektedir.

$$E_{XC}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho]) \quad (2.10)$$

$$E_{XC}[\rho] = \hat{T}[\rho] - T_s[\rho] + \hat{V}_{int}[\rho] - E_{Hartree}[\rho] \quad (2.11)$$

Denklem 2.10 ve Denklem 2.11'den anlaşılabacağı üzere sistemin değiş-tokuş etkileşim enerjisini ifade eden $E_{XC}[\rho]$ sistemin çok parçacık kinetik enerjisi ve iç etkileşim enerjisiyle tek parçacık kinetik enerjisi ve elektron-elektron etkileşimi arasındaki farka eşittir.

2.2.3. Holografik Elektron Yoğunluğu Teoremi

HK teoremlerinde belirtildiği gibi yük yoğunluğu, dış potansiyel, atom konumları, elektron sayısı gibi bir sistemin bütün özellikleri hakkında bilgiyi içermektedir. Bir başka deyişle göre yük yoğunluğu sistemi karakterize eden bütün bilgiyi içermektedir. Dolayısıyla verilen herhangi bir $\rho(r)$ 'ya karşı gelen eşsiz bir $V_{dış}(r)$ mevcuttur. Holografik elektron yoğunluğu teoremi çerçevesinde [9] $\rho(r)$ yük yoğunluklarının dışında $\rho_{\Omega}(r)$ gibi keyfi seçilmiş herhangi bir sonlu bölgesi dahi sistem hakkındaki bütün bilgiyi içermektedir. Bu bakış açısıyla tıpkı Hohenberg-Kohn teoremindeki $E[\rho]$ fonksiyonel ilişkisine benzer bir şekilde $E[\rho_{\Omega}]$ gibi fonksiyonel bir ilişki tanımlamak mümkündür.

$$E = E[\rho_{\Omega}] \quad (2.12)$$

Bu tez çalışması kapsamında *holografik elektron yoğunluğu teoremi* büyük önem teşkil etmektedir. Bu sayede, farklı sistemlerin yerel kuantum benzerlikleriyle ilgili çeşitli *tarifleyiciler* tanımlanabilmiştir.

2.2.4. Şekil Fonksiyonu

HK teoremine göre elektronik yük yoğunluğu fonksiyonları her sistem için eşsizdir ve sistem hakkında atomistik yapı, toplam elektron sayısı ve dış potansiyeli belirlemek suretiyle bütün bilgiyi içermektedir [7]. Bunun yanı sıra Holografik elektron yoğunluğu teoreminde belirtildiği gibi yük yoğunluğu fonksiyonunun keyfi seçilmiş herhangi bir sonlu bölgesinin dahi sistem hakkında gerekli bilgiyi içerdiği bilinmektedir [9]. Bunların yanı sıra Ayers tarafından 2000 yılında yapılan çalışma da gösterilmiştir ki, Denklem 2.15'te belirtilen elektron başına yük yoğunluğu fonksiyonu sistem hakkında gerekli ve yeterli bilgiyi içermektedir [10].

$$\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{N_e} \quad (2.13)$$

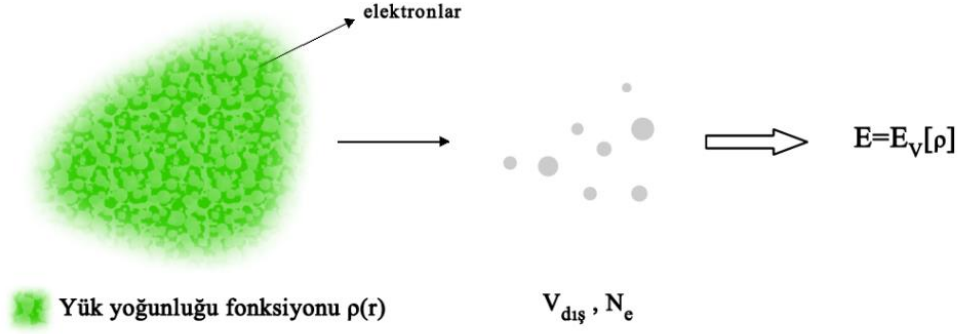
Bunun bir sonucu olarak HK teoreminde olduğu sistemin toplam enerjisi ile $\sigma(\mathbf{r})$ arasında aşağıdaki gibi bir fonksiyonel ilişki tanımlamak mümkün olacaktır.

$$E = E[\sigma] \quad (2.14)$$

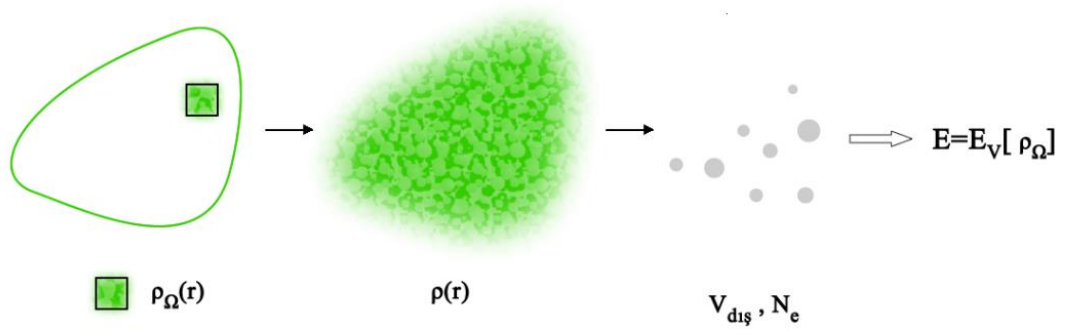
2.2.5. Genel Bir Bakış

Bu tez çalışmasının devamında adı geçecek kavramlar ve bunların yoğunluk fonksiyoneli teorisi ile ilişkisini açığa kavuşturmak amacıyla bu bölümde bahsedilen teoremlere ve bunların sonuçlarına yönelik genel bir değerlendirme yapmak yararlı olacaktır. Bu amaçla Geerlings *et al.* tarafından yapılan çalışmadan esinlenerek şematik olarak bu teoremler özetlenerek daha anlaşılabilir kılınmaya çalışılmıştır [11].

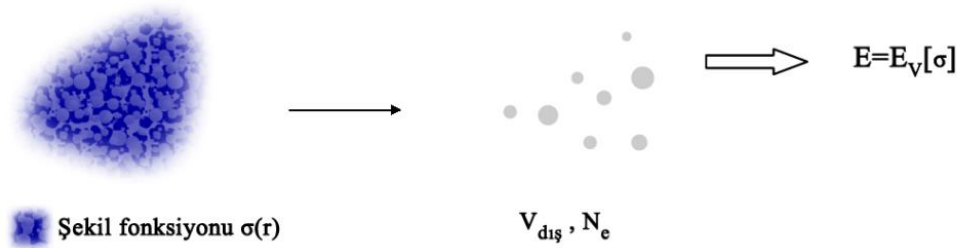
a) Hohenberg Kohn



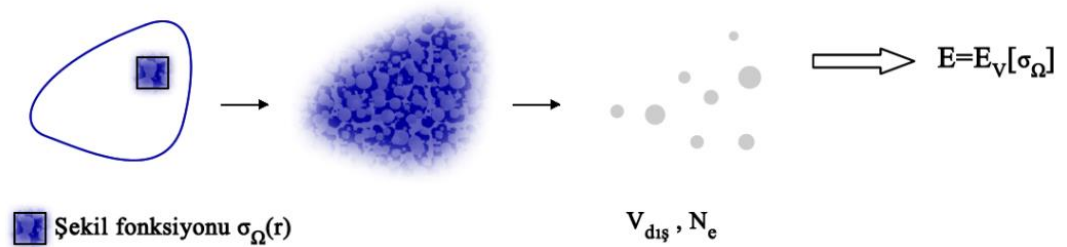
b) Mezey: Holografik yoğunluk fonksiyoneli teorisi



c) Ayers: Şekil fonksiyonu



d) Holografik şekil fonksiyonu teoremi



Şekil 2.1: Hohenberg-Kohn teoreminden başlayarak holografik şekil teoremine geçişi ifade eden görsel.

2.3. Moleküler Kuantum Benzerliği, Kuantum Benzerlik Ölçütleri ve İndisleri

Moleküllerin birbirleriyle benzerliği hakkında kuantum mekaniksel bir öngörü geliştirebilmek molekül mertebesinde gerçekleşen çeşitli fiziksel ve kimyasal olayları incelemek açısından büyük öneme sahiptir. Bir başka bakış açısıyla, bu incelemeler yardımıyla işlevsel molekül grupları tayin edilebilmesi de önem teşkil etmektedir. Bu tez çalışmasında nanoalaşım ve nanokristallerin çeşitli özelliklerini kuantum benzerlik kavramı çerçevesinde inceleyerek bir tasarım yöntemi olarak kullanmak amacıyla çeşitli özellik-benzerlik ilişkileri araştırılmıştır. Bu aşamada kuantum benzerliği ve bu tez çalışması sırasında kullanılan çeşitli benzerlik kavramlarını açığa kavuşturmak faydalı olacaktır. Bu bölümde genel olarak yerel ve global kuantum benzerliği hakkında bilgiler verilecektir.

2.3.1. Moleküler Kuantum Benzerliği ve Global Carbó Benzerlik İndisi

Moleküler kuantum benzerliği isminden de anlaşılacağı üzere iki farklı molekülün birbirlerine ne kadar benzediğiyle ilgilidir. Bu çalışmada kullanılan benzerlik indislerinin fonksiyonel formu, yaklaşık kırk yıl önce Carbó *et al.* [12] tarafından, iki farklı molekülü (A ve B) karşılaştırmak için benzerliğin bir göstergesi olarak önerilmiş ve elektron yoğunluk fonksiyonu $\rho(r)$ moleküler tanımlayıcı olarak kullanılmıştır. Carbó *et al.* [12] bu çalışmalarında, bahsi geçen iki molekül birbirlerine ne kadar benzerse doğal olarak yük yoğunlukları farklarının karesinin o kadar küçük olması gerektiğinden bahsetmektedir.

$$\varepsilon_{AB} = \int |\rho_A(\mathbf{r}) - \rho_B(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

Burada $\rho_A(r)$ ve $\rho_B(r)$ gerçel ve pozitif olduğundan, Denklem 2.15 aşağıdaki gibi tekrar yazılabilir.

$$\varepsilon_{AB} = \int \rho_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho_B^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 2 \int \rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

Bu aşamada, dikkat edilecek olursa $\rho_A(\mathbf{r})$ ve $\rho_B(\mathbf{r})$ yük yoğunluğu fonksiyonları birbirine ne kadar benzerse $\int \rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ örtüşme integralinin değeri o ölçüde büyük olacaktır. Yani bu iki molekülün kuantum benzerlik ölçütü olarak yukarıda bahsedilen örtüşme integrali kullanılmıştır. Dolayısıyla bu örtüşme integralinin kendisi esasen başlı başına benzerliğin bir ölçüsü olarak düşünülebilir. Ancak farklı normalizasyonlara, yani farklı sayıda elektron sayılarına sahip yük yoğunluklarının karşılaştırılabilmesi için genel durumda geçerli bir indis tanımlamak yararlı olacaktır. Dolayısıyla bu örtüşme integralini en benzer durumda bir'e normalize etmek amacıyla Denklem 2.17'nin paydasındaki gibi bir normalizasyona ihtiyaç duyulmuştur. Bu tez çalışmasında kullanılan benzerlik indislerinin dayandığı temel nicelik olan Carbó benzerlik indisi (Z_{AB}) aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$Z_{AB} = \frac{\int \rho_A(\mathbf{r})\rho_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\sqrt{\int \rho_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \sqrt{\int \rho_B^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}} \quad (2.17)$$

Bununla birlikte, Z_{AB} yi $\rho(\mathbf{r})$ nun bir fonksiyoneli yerine, Denklem 2.13'de gösterilen şekil fonksiyonunun [10] bir fonksiyoneli olarak tanımlamanın yeterli olacağı görülmüştür. Denklem 2.13'de N_e elekttron sayısını ifade etmektedir. Tekrar belirtmek gerekirse benzerliğin maksimum olduğu durumda, yani molekülün kendiyle benzerliğinin ölçüldüğü durumunda, $\rho_A(\mathbf{r}) = \rho_B(\mathbf{r})$, Z_{AB} 'nin değeri bir dir.

Bu bulgudan ilhamla Denkem 2.17'de verilen Carbó benzerlik indisi (Z_{AB}) şekil fonksiyonları için aşağıdaki gibi tekrar yazılabilir:

$$Z_{AB} = \frac{\int \sigma_A(\mathbf{r})\sigma_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\sqrt{\int \sigma_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \sqrt{\int \sigma_B^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}} \quad (2.18)$$

Bu benzerlik indisi yardımıyla, farklı moleküllerin birbirlerine olan benzerlikleri kuantum mekaniksel olarak incelenebilmektedir. Dolayısıyla moleküler mertebede gerçekleşen olaylar hakkında çeşitli bilgiler vermesi itibariyle, kuantum

benzerlik çalışmaları büyük önem teşkil etmektedir. Bu tez çalışmasında kuantum benzerlik indislerinin malzeme tasarımında kullanımı araştırılmıştır.

2.3.2. Yerel Kuantum Benzerliği

Holografik yük yoğunluğu teoreminde bahsedildiği gibi herhangi bir sistemin yük yoğunluğu fonksiyonunun herhangi bir sonlu bölgesinin dahi bir başka sistemle aynı olamayacağı yani $\rho_\Omega(\mathbf{r})$ 'nın her sistem için eşsiz olduğu bilinmektedir. Aynı zamanda $\rho_\Omega(\mathbf{r})$ incelenen sistem hakkında bütün bilgiyi içermektedir [9]. Dolayısıyla örneğin aynı α atomunu içeren iki farklı sistem için elektronik yük yoğunluğu fonksiyonlarında α atomları etrafında seçilmiş keyfi bir bölgenin bu iki sistemi ayırt etmek için gerekli ve yeterli her türlü bilgiyi içereceği yargısına varılabilir.

Geerlings *et al.* [13] tarafından yapılan çalışmada, bir A molekülü içindeki bir α atomunun başka bir B molekülündeki α atomuna benzerliğini ölçmek amacıyla, holografik elektron yoğunluğu teoreminden [9] esinlenerek ve bununla birlikte Hirshfeld bölüşüm fonksiyonu [22], [23] $\omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ 'nin Denklem 2.17'ye dahil edilmesiyle α atomunun A ve B molekülündeki yerel benzerliğin bir göstergesi olarak $Z_{AB,\alpha}$ tanımlanmıştır.

$$Z_{AB,\alpha} = \frac{\int \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\sqrt{\int \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \rho_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \sqrt{\int \omega_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \rho_B^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}} \quad (2.19)$$

Bu yeni kavram farklı sistemlerdeki bir atomlar için yerel benzerlikler hakkında bilgi verdiğinden yerel veya atom yoğunlaştırılmış Carbó indisi olarak isimlendirilebilir.

Bu aşamada Hirshfeld bölüşüm fonksiyonu [14] hakkında daha detaylı bilgi vermek faydalı olacaktır. Burada bir molekülün yük yoğunluğu fonksiyonuna içerdiği herhangi bir atomun katkısını ölçmek veya tayin etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla, molekülü oluşturan bütün atomların serbest atom yük yoğunlukları molekül içindeki konumları dikkate alınarak toplamak suretiyle promoleküler yük yoğunluğu fonksiyonu $\rho_m(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \rho_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ tanımlanmıştır. Ardından katkısı hesaplanmak istenen atomun serbest yük yoğunluğu fonksiyonu $\rho_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha)$ ile bahsedilen promoleküler yük yoğunluğu fonksiyonunun oranlanmasıyla Hirshfeld bölüşüm

fonksiyonu elde edilmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan yerel benzerlik indislerinin hesaplanması açısından Hirshfeld bölüşüm fonksiyonu büyük önem teşkil etmektedir.

$$\omega_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) = \frac{\rho_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})}{\rho_m(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

Burada Hirshfeld bölüşüm fonksiyonunun temel kullanım amacı sistemin yük yoğunluğuna ilgili atomdan gelen katkının nicelendirilmesidir.

2.3.3. Şekil Fonksiyonu ve Yerel Carbó Benzerlik İndisi

Kuantum mekaniğinde bir N parçacıklı bir sistem hakkında bütün bilgiyi yani her gözlenebilir fiziksel büyüklüğü, spin durumu göz önüne alındığında 4N boyutlu bir dalga fonksiyonundan elde etmek mümkündür. HK teoremi çerçevesinde yük yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ gibi 3 boyutlu gerçel bir fonksiyon ile sistem karakterize edilmektedir yani daha önce bahsedildiği gibi $E[\rho]$ fonksiyonel ilişkisi kurulmuştur. Şekil fonksiyonunun benzer bir fonksiyonel ilişki gösterdiği göz önüne alınırsa, kuantum benzerlik indislerini şekil fonksiyonları cinsinden tanımlamakta bir sakınca bulunmamaktadır. Aslında, indisleri elektron sayısından bağımsız hale getireceğinden daha genel bir benzerlik ifadesi oluşturmaya yardımcı olduğu düşünülebilir.

Özellikle bu tez çalışmasında kullanılan yerel benzerlik indislerini burada tekrar şekil fonksiyonu cinsinden ifade etmek yararlı olacaktır.

$$Z_{AB,\alpha} = \frac{\int \omega_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \sigma_A(\mathbf{r}) \sigma_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\sqrt{\int \omega_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \sigma_A^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \sqrt{\int \omega_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \sigma_B^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}} \quad (2.21)$$

Bir sonraki bölümde bu tez çalışmasında kullanılan yöntemler ve genel kavramlar hakkında bazı açıklamalar yapılacaktır.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

Nanokristaller ve nanoalaşımlar yapısal özelliklerinden dolayı farklı yerel çevrelere dolayısıyla farklı kimyasal/fiziksel özellikler gösteren atomlara sahiptirler. Örneğin bir nanokristalin merkezinde bulunan atom için ilgili atomun yerel çevresi yaklaşık olarak ilgili atomun temel katısında bulunan bir atoma benzeyecektir. Buna benzer olarak, nanokristalin yüzeyindeki, yüzeylerin birleşim yerleri olan kenarlardaki veyahut köşesinde bir atomun yerel çevresi ise ilgili atomlardan oluşmuş daha düşük koordinasyonlu yapılara benzeyecektir. Tabii ki nanokristal içinde bu iki durumdan farklı yerel çevrelere sahip atomlarda bulunacaktır. Ancak bu iki sınırın tanımlanması ve vurgulanması bu tezin devamındaki bazı kavramlar açısından önem teşkil etmektedir.

Bu tez çalışmasında, yukarıda bahsedilen nanokristal/nanoalaşım atomlarının yerel çevrelerindeki özdeş olmayan dağılımdan (yerel çevrelerindeki benzerliklerden/farklılıklardan) yararlanarak bir tasarım yöntemi geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla öncelikle nanokristal/nanoalaşım atomlarının enerjetik kuantum benzerliği kavramına dayalı olarak ifade edilebilmesi üzerine çalışılmıştır. Atomların birbirlerine benzerlikleri veyahut farklılıkları hakkında bilgi toplamak amacıyla daha önceki bölümlerde detaylı olarak anlatılan yerel kuantum benzerlik indisleri kullanılmıştır. Bu benzerlikler ölçülürken ilgili nanokristal/nanoalaşım atomu için aynı çeşit serbest atom kullanılmıştır. Yani esasen atomların aynı çeşit serbest atom ile benzerlikleri kullanılmıştır. Bunun yanı sıra sistemlerin bir özelliği olarak atomik kimyasal potansiyelle (μ) yakından ilişkili olan toplam enerji farkları kullanılmıştır. Benzer enerji farkları çeşitli atomistik malzeme tasarım yöntemlerinde kullanılmaktadır.

Farklı bağlanma karakteristiğine sahip tek bileşenli (tek çeşit elementten oluşmuş) kapalı şekle sahip çeşitli atom kümelerinden oluşan bir veritabanı oluşturulmuştur. Bu veritabanı sistemleri için yukarıda belirtilen enerji farkları ile yerel benzerlik indisleri arasındaki araştırılmıştır. Bu ilişki bir kez tahsis edilebilirse, farklı yerel çevrelere sahip atomların enerjetik olarak birbirleriyle nasıl ilişkili olacağı tayin edilebilecektir. Dolayısıyla öncelikle bu ilişkiyi incelenmiştir. Yerel benzerlik indisleri ve enerji farkları arasındaki korelasyonlar göstermiştir ki, bu enerji farklarını yerel benzerliklerin bir fonksiyonu olarak parametrize etmek

mümkündür. Bu parametrizasyonun elde edilmesinin ardından her bir nanoalaşım/nanokristal atomu için elde edilen benzerlik indisleri veritabanı hazırlanan sistemler ile karşılaştırılarak incelenen sistemdeki söz konusu atomun toplam enerji farklarına katkısı hesaplanabilecektir. Aşağıdaki bölümlerde bu prosedür hakkında daha geniş bir açıklama yapılacaktır.

Veritabanı sistemlerinden farklı olarak bu tez çalışmasında önerilen prosedürlerin sağlamasını yapmak amacıyla farklı şekil, boyut, kompozisyon ve karışım desenine sahip çeşitli nanoyapılar test sistemi olarak kullanılmıştır. Bu tez çalışması çerçevesinde test sistemlerini oluşturan tek bileşenli yapıları tarif ederken nanokristal, Pt-Pd bileşenlerinden oluşan yapıları tarif ederken nanoalaşım, Pt-C bileşenlerinden oluşan yapıları tarif ederken nanobileşik terimlerini kullanılacaktır.

3.1. Enerji Farkı Hesaplamaları

Bu çalışmada sistemlerin bir özelliği olarak atfedilen ve daha önce bahsi geçen enerji farkları olarak tanımlanmıştır. Burada, N incelenmekte olan sistemin atom sayısını belirtirken, $E_N(d)$, incelenmekte olan sistemin d bağ uzunluğunda DFT yöntemi ile hesaplanmış atom başına enerjisini belirtmektedir.

$$\mu(N, d) = \Delta H_a + [E_N(d) - E_b(d_b)] \quad (3.1)$$

$E_b(d_b)$ ve ΔH_a sırası ile incelenmekte olan sistemin bulk katısına ait DFT yöntemi ile hesaplanmış atom başına enerjisini ve ölçülmüş [15] atomizasyon enerjisini ifade etmektedir. Bu aşamada bahsi geçen enerji farkının sistemin denge bağ uzunluğu ($d = d_e$) için tanımlanması yararlı olacaktır.

$$\mu_e(N) = \mu(N, d_e) \quad (3.2)$$

Dikkat edilirse, sıfır sıcaklıkta ($T = 0$ K) enerjinin referansı olarak atomun enerjisi belirlendiği takdirde, yani $\mu_{atom} = 0$, tek bileşenli bir sistem için $\mu_e(N)$, atomik kimyasal potansiyele karşı gelmektedir.

3.2. Yerel Benzerlik İndisleri

Bu tez çalışmasında kullanılan yerel benzerlik indislerinde, her çeşit atom için kendi serbest atomu referans sistemi olarak kullanılmıştır. Yani yerel benzerlikler serbest atomlar ile karşılaştırılarak bir benzerlik tanımlaması yapılacaktır. Bu durum, hesaplamalı olarak iki farklı molekülü atom atom karşılaştırmaktan daha verimli olacaktır. Yani incelenmekte olan sistem içindeki C, Si, Pd veya Pt atomları için serbest C, Si, Pd veya Pt atomları referans olarak kullanılmıştır. Bu, $\sigma_B(r)$ yerine $\sigma_\alpha(r - R_i)$ kullanmak anlamına gelmektedir. Burada α ilgili atomun cinsini ifade eden genel bir etitektir. Dolayısıyla sistem içindeki belirli bir çeşit atom için sistemden bağımsız olarak (atom kümesi, bulk katısı veya nanokristal) aynı çeşit serbest atomla benzerliği ölçülmektedir. Bu durumda $Z_{AB,\alpha}$, A molekülündeki α atomu ile serbest α atomunun benzerliğinin bir göstergesidir.

İncelenmekte olan sistemin R_i konumunda bulunan, α çeşit i 'nci atomu için yukarıda anılan yerel benzerlik indisi $Z_{i\alpha}$ aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

$$Z_{i\alpha} = \frac{\int \omega_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sigma(\mathbf{r}) \sigma_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}}{\sqrt{\int \omega_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sigma^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \sqrt{\int \sigma_\alpha^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}}} \quad (3.3)$$

Burada $\sigma(r)$ incelenmekte olan sistemin şekil fonksiyonunu belirtmektedir. Yukardakine benzer şekilde yerel benzerliğin diğer bir göstergesi olarak önerilen $S_{i\alpha}$ benzerlik indisi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. $S_{i\alpha}$ benzerlik indisi bu tez çalışması çerçevesinde büyük öneme sahiptir. Bu konuya diğer bölümlerde daha detaylı değinilecektir.

$$S_{i\alpha} = \frac{\int r^2 \omega_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sigma(\mathbf{r}) \sigma_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}}{\sqrt{\int r^2 \omega_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sigma^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} \sqrt{\int r^2 \sigma_\alpha^2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}}} \quad (3.4)$$

Burada $\sigma(r)$ ve $\sigma_\alpha(r)$ sırasıyla incelenmekte olan sistemin ve α çeşit serbest atomun şekil fonksiyonuna karşılık gelmektedir. Eğer sistemin kendisi α çeşit serbest bir atom ise $S_{i\alpha} = Z_{i\alpha} = 1$ olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

3.3. Veritabanı Sistemleri

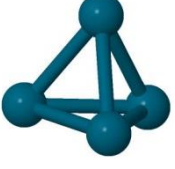
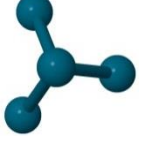
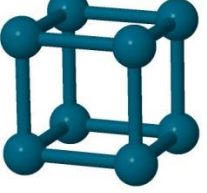
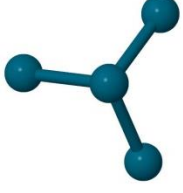
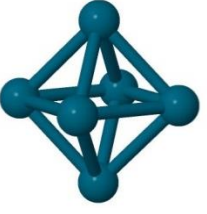
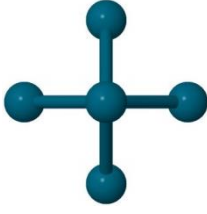
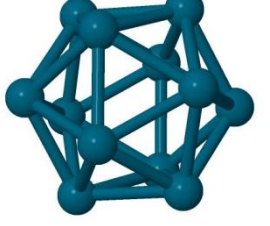
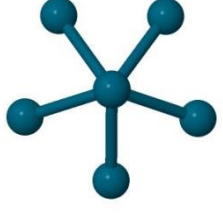
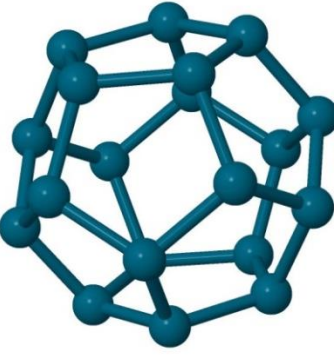
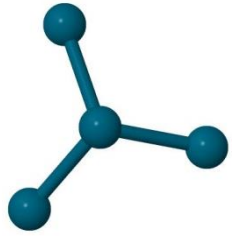
Daha önce bahsedildiği gibi bu tez çalışması kapsamında *benzerlik-enerji* bağlantısını kurabilmek amacıyla mümkün olduğu kadar, farklı bağlanma karakteristiklerine sahip elementlerden oluşmuş (C, Si, Pd ve Pt) sistemler veritabanı olarak seçilmiştir. Ayrıca seçilen veritabanı sistemlerini oluşturan kapalı şekiller her bir köşesinde bulunan atomun yerel çevreleri özdeş olacak şekilde belirlenmiştir. Bu tanıma uyan Platonik ve Arşimet katılarından oluşan tek bileşenli atom kümeleri için atom başına enerji farkları μ ve benzerlik indisi çiftlerinden ($S_{i\alpha}, Z_{i\alpha}$) oluşan bir veritabanı oluşturmak amacıyla ilk prensiplere dayalı DFT hesapları yapılmıştır. Bu çok yüzlü yapılara ek olarak C_2 , Si_2 , Pd_2 , Pt_2 dimerları ve C(diamond), Si(diamond), Pd(fcc) ve Pt(fcc) temel durum katıları veritabanı sistemlerine eklenmiştir. Daha sonra bu veritabanı ve bahsedilen enerji farkları ve benzerlik indisleri arasındaki ilişkiler kullanılarak, incelenen bir test sisteminin enerjetliğinin araştırılması hedeflenmiştir.

Denge durumundaki ($d = d_e$) sistemlerin yanısıra sıkıştırılmış veya gerilmiş durumlar ($d < d_e$ ve $d > d_e$) veritabanına dahil edilmiştir. Buradan itibaren, veritabanı sistemlerindeki μ ve $Z_{i\alpha}$ arasındaki korelasyonları araştırma amacıyla kullanılan bu küme araştırma kümesi olarak tanımlanacaktır. Aynı zamanda kolaylık açısından kimi zaman araştırma kümesi dahilindeki her bir sistem veritabanı sistemi olarak adlandırılmıştır. Veritabanı sistemlerindeki tüm atomlar birbirine özdeş olduğu araştırma kümesindeki sistemler, $E_N = E_{DFT}/N$ şeklinde bir enerji ifadesini tanımlamayım mümkün kılmaktadır. Burada E_{DFT} doğrudan DFT yöntemiyle hesaplanmış toplam enerjiyi ifade etmektedir.

3.3.1. Platonik Katılar

Yüzeyleri aynı şekle sahip olan düzgün çokgenler olan ve bütün köşelerinde eşit sayıda yüzeyin kesiştiği kapalı çok yüzlü şekiller Platonik Katı olarak sınıflandırılmıştır.

Tablo 3.1: Araştırma kümesindeki platonik katılar için geometriler, atom sayıları, yerel koordinasyon ve köşe açıları.

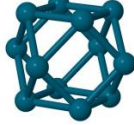
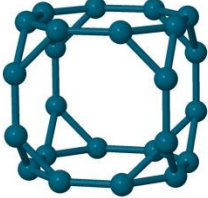
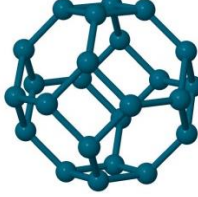
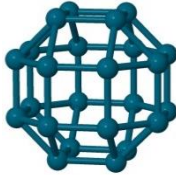
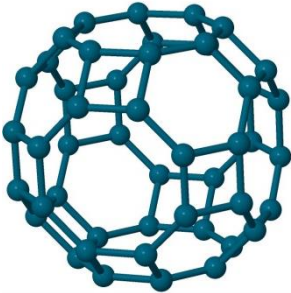
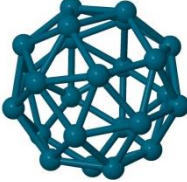
Platonik Katılar		Atom Sayısı	Yerel Koordinasyon	Köşe açısı
Düzgün dörtyüzlü (tetrahedron)		4		60°
Küp/Düzgün sekizyüzlü (cube)		8		90°
Düzgün altıyüzlü (octahedron)		6		60°, 90°
Düzgün onikiyüzlü (icosahedron)		12		60°, 108°
Düzgün yirmiyüzlü (dodecahedron)		20		108°

3.3.2. Arşimet Katıları

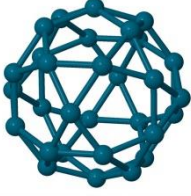
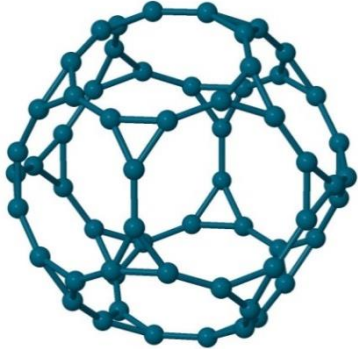
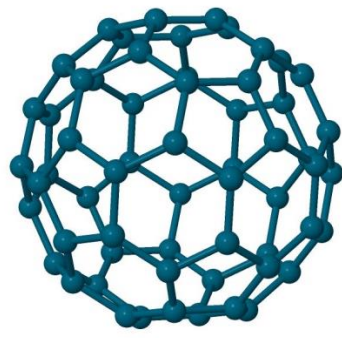
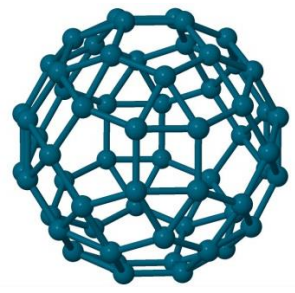
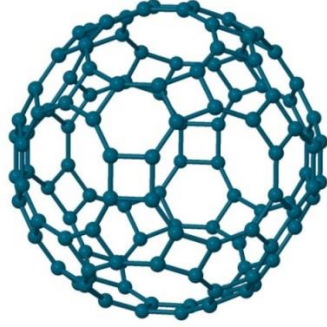
Bütün köşelerinden iki veyahut daha fazla farklı şekillere sahip yüzeylerin kesişmesiyle oluşan yarı düzgün kapalı çok yüzlü geometrik şekillerdir. Platonik

katılarından farklı olarak bu durumda köşelerde birden fazla farklı şekle sahip yüzeyler kesişmektedir.

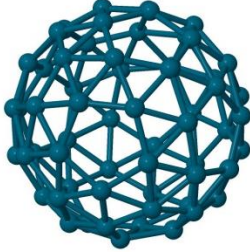
Tablo 3.2: Araştırma kümesindeki platonik katılar için geometriler, atom sayıları, yerel koordinasyon ve köşe açıları.

Arşimet Katıları		Atom Sayısı	Yerel Koordinasyon	Köşe açısı
Truncated tetrahedron		12		$60^\circ, 144^\circ$
Cuboctahedron		12		$60^\circ, 90^\circ$
Truncated cube		24		$60^\circ, 135^\circ$
Truncated octahedron		24		$90^\circ, 144^\circ$
Rhombi cuboctahedron		24		$60^\circ, 90^\circ$
Truncated cuboctahedron		48		$90^\circ, 144^\circ, 135^\circ$
Snub cube		24		$60^\circ, 90^\circ$

Tablo 3.2: Araştırma kümesindeki platonik katılar için geometriler, atom sayıları, yerel koordinasyon ve köşe açıları. (devamı)

Arşimet Katıları		Atom Sayısı	Yerel Koordinasyon	Köşe açısı
Icosidodecahedron		30		$60^\circ, 108^\circ$
Truncated dodecahedron		60		$60^\circ, 144^\circ$
Truncated icosahedron		60		$108^\circ, 120^\circ$
Rhombicosi dodecahedron		60		$60^\circ, 90^\circ, 108^\circ$
Truncated icosidodecahedron		120		$90^\circ, 135^\circ, 144^\circ$

Tablo 3.2: Araştırma kümesindeki platonik katılar için geometriler, atom sayıları, yerel koordinasyon ve köşe açıları. (devamı)

Arşimet Katıları		Atom Sayısı	Yerel Koordinasyon	Köşe açısı
Snub dodecahedron		60		60°, 108°

3.4. Test Sistemleri

Bu tez çalışmasında önerilen yöntemin doğruluğunun test edilmesi amacıyla çeşitli boyut, şekil ve kompozisyona sahip tek bileşenli nanokristal ve iki bileşenli nanoalaşım ve nanobileşiklerden oluşan bir test kümesi belirlenmiştir. Nanoalaşım ve nanobileşikler için farklı karışım desenlerine sahip sistemlerin test kümesine eklendiğini vurgulamak faydalı olacaktır.

Tablo 3.3: Tek bileşenli (X=C veya Si; Y=Pt veya Pd) test sistemleri.

Kimyasal Formül	Şekil
X ₃₅	Octahedron
X ₅₁	Truncated tetrahedron
X ₅₉	Truncated tetrahedron
X ₇₅	Truncated cube
X ₁₆₅	Octahedron
X ₂₃₉	Truncated cube
Y ₁₃	Cuboctahedron
Y ₁₉	Octahedron
Y ₃₅	Tetrahedron
Y ₅₅	Cuboctahedron
Y ₆₃	Cube
Y ₈₅	Octahedron
Y ₁₄₇	Cuboctahedron
Y ₁₇₁	Cube
Y ₂₀₁	Truncated octahedron

Daha önce bahsedildiği üzere, özdeş olmayan atomlar içermesinden ötürü yapısal farklılıklar gösteren çeşitli nanokristaller test sistemleri olarak kullanılmıştır. Test kümesi, tek bileşenli nanokristaller çeşitli boyut ve şekilleri kapsayacak şekilde seçilirken iki bileşenli nanoalaşım/nanobileşikler bir dizi kompozisyonu ve karışım desenini içerecek şekilde belirlenmiştir. Bu test kümesi, tek bileşenli C,Si,Pd ve Pt nanokristallerini (Tablo 3.1), eşit oranda karışmış, evre ayrımlı Pt-Pd nanoalaşımalarını ve Pt-C nanobileşiklerini (Tablo 3.2), içermektedir. Test kümesini oluşturan sistemlerin içerdiği atomlar, C ve Si nanokristallerinde kübik elmas kristal örgü noktalarında, Pd ve Pt nanokristalleri ve Pt-Pd nanoalaşımalarında yüzey merkezli kübik kristal örgü noktalarında, Pt-C nanobileşiklerinde ise zincblende kristal örgü noktalarında bulunacak şekilde sınırlandırılmıştır.

Tablo 3.4: Test kümesini oluşturan farklı boyut, şekil ve kompozisyona sahip iki bileşenli nanoyapılar.

Kimyasal Formül	Pt konsantrasyonu	Şekil
Eşit oranda karışmış Pt-Pd nanoalaşım sistemleri		
Pt ₁₂ Pd	0.923	Cuboctahedron
Pt ₁₂ Pd ₇	0.632	Octahedron
Pt ₂₄ Pd ₁₁	0.686	Tetrahedron
Pt ₃₆ Pd ₁₉	0.655	Cuboctahedron
Pt ₃₆ Pd ₂₇	0.571	Cube
Pt ₆₀ Pd ₂₅	0.706	Octahedron
Pt ₁₂₀ Pd ₂₇	0.816	Cuboctahedron
Pt ₁₄₄ Pd ₂₇	0.842	Cube
PtPd ₁₂	0.077	Cuboctahedron
Pt ₇ Pd ₁₂	0.368	Octahedron
Pt ₁₁ Pd ₂₄	0.314	Tetrahedron
Pt ₁₉ Pd ₃₆	0.345	Cuboctahedron
Pt ₂₇ Pd ₃₆	0.429	Cube
Pt ₂₅ Pd ₆₀	0.294	Octahedron
Pt ₂₇ Pd ₁₂₀	0.184	Cuboctahedron
Pt ₂₇ Pd ₁₄₄	0.158	Cube
Pt ₅₇ Pd ₁₄₄	0.284	Truncated octahedron
Çekirdek-kabuk şeklinde ayrılmış Pt-Pd nanoalaşım test sistemleri		
PtPd ₁₈	0.053	Octahedron
PtPd ₃₄	0.029	Tetrahedron
Pt ₁₃ Pd ₄₂	0.236	Cuboctahedron
Pt ₁₃ Pd ₅₀	0.206	Cube
Pt ₁₉ Pd ₆₆	0.224	Octahedron
Pt ₁₃ Pd ₁₃₄	0.088	Cuboctahedron

Tablo 3.4: Test kümesini oluşturan farklı boyut, şekil ve kompozisyona sahip iki bileşenli nanoyapılar. (devamı)

Kimyasal Formül	Pt konsantrasyonu	Şekil
Pt ₁₉ Pd ₁₂₈	0.129	Cuboctahedron
Pt ₅₅ Pd ₉₂	0.374	Cuboctahedron
Pt ₁₅₈ Pd ₁₃	0.924	Cube
Pt ₁₅₂ Pd ₁₉	0.889	Cube
Pt ₁₃₆ Pd ₃₅	0.795	Cube
Pt ₁₁₆ Pd ₅₅	0.678	Cube
Pt ₁₀₈ Pd ₆₃	0.632	Cube
Pt ₁₈₈ Pd ₁₃	0.935	Truncated octahedron
Pt ₁₈₂ Pd ₁₉	0.905	Truncated octahedron
Pt ₁₆₆ Pd ₃₅	0.826	Truncated octahedron
Pt ₁₄₆ Pd ₅₅	0.726	Truncated octahedron
Evre ayrımlı Pt-Pd nanoalaşım test sistemleri.		
Pt ₄ Pd ₉	0.308	Cuboctahedron
Pt ₅ Pd ₁₄	0.263	Octahedron
Pt ₁₃ Pd ₂₂	0.371	Tetrahedron
Pt ₂₁ Pd ₃₄	0.382	Cuboctahedron
Pt ₂₅ Pd ₃₈	0.397	Cube
Pt ₃₀ Pd ₅₅	0.353	Octahedron
Pt ₆₁ Pd ₈₆	0.415	Cuboctahedron
Pt ₇₃ Pd ₉₈	0.427	Cube
Pt ₁₁₉ Pd ₈₂	0.592	Truncated octahedron
Zincblende yapılı Pt-C nanobileşikleri.		
Pt ₁₆ C ₁₉	0.457	Octahedron
Pt ₂₀ C ₃₁	0.392	Truncated tetrahedron
Pt ₂₈ C ₃₁	0.475	Truncated tetrahedron
Pt ₃₂ C ₄₃	0.427	Truncated cube
Pt ₈₀ C ₈₅	0.485	Octahedron
Pt ₁₀₄ C ₁₃₅	0.435	Truncated cube
Pt ₁₉ C ₁₆	0.543	Octahedron
Pt ₃₁ C ₂₀	0.608	Truncated tetrahedron
Pt ₃₁ C ₂₈	0.525	Truncated tetrahedron
Pt ₄₃ C ₃₂	0.573	Truncated cube
Pt ₈₅ C ₈₀	0.515	Octahedron
Pt ₁₃₅ C ₁₀₄	0.565	Truncated cube

3.5. Yerel Benzerlik İndisi ile Enerji Farkları Arasındaki İlişki

Araştırma kümesi dahilindeki her veritabanı sisteminde ele alınan farklı gerilme durumları için $\mu - Z_{i\alpha}$ grafiği incelendiğinde, dışbükey bir eğri görülmektedir. Bu dışbükey davranıştan esinlenerek, $\mu - Z_{i\alpha}$ ilişkisi döndüncü dereceden polinomsal bir fonksiyon yardımıyla aşağıda belirtildiği gibi parametrize edilebilecektir. Bununla birlikte her veritabanı sistemi için aşağıda verilen polinomsal fonksiyonun katsayıları farklı değerlere sahip olacaktır.

$$\mu_i(Z_{i\alpha}) = C_0^i + C_1^i Z_{i\alpha} + C_2^i Z_{i\alpha}^2 + C_3^i Z_{i\alpha}^3 + C_4^i Z_{i\alpha}^4 \quad (3.5)$$

Burada i indisi farklı veritabanı sistemlerini ifade etmektedir. Denklem 3.5'te verilen polinomsal $\mu - Z_{i\alpha}$ ilişkisindeki $\{C_k^i, k = 0,1,2,3,4\}$ katsayıları eğriyi doğrudan DFT yöntemiyle hesap edilmiş değerlere fit edilerek bulunmaktadır.

Daha önceden bahsedildiği gibi yukarıdakine benzer bir ilişki sayesinde belirli bir interpolasyon yardımıyla gelişigüzel bir atomistik sistemde herhangi bir yerel çevreye sahip atomun ilgili atomistik sistemin toplam enerji farkına katkısı hesaplanabilecektir. Bu sayede atomistik sistemlerin atom-atom enerjettiği hakkında bilgi edinilebilecektir. Buradan ilhamla, atomistik malzeme tasarımında benzerlik tabanlı yöntemlerle elde edilmiş atomik enerjiler kullanılabileceği düşünülmüştür.

3.6. Kuantum Benzerlik Ölçütlerinden Enerjilerin Elde Edilmesi

Daha sonra dördüncü bölümünde bahsedilebileceği üzere, tek başına Denklem 3.3'de verilen $Z_{i\alpha}$ yerel benzerlik indisi $\mu = \mu_i(Z_{i\alpha})$ gibi bir ilişkinin denge durumları dışında, farklı durumlarda, yani farklı bağ uzunluğuna karşılık gelen gerilmeler için uygun değildir. Bunun sebebi araştırma kümesini oluşturan sistemler için $\mu = \mu_i(Z_{i\alpha})$ ilişkisi incelendiğinde her Z değerine karşılık birden fazla μ değerinin karşılık gelmesidir. Bunun bir sonucu olarak $\mu = \mu_i(Z_{i\alpha})$ ilişkisi tek başına enerjetik hakkında yeterli hassaslıkta bilgi vermemektedir. Bu sırada Denklem 3.4'de verilen $S_{i\alpha}$ yerel benzerlik indisi büyük önem teşkil etmektedir. Bu ikinci

indis cinsinden ifade edilen bir interpolasyon sabiti ile yukarıda bahsedilen problem çözüme kavuşturulmuştur.

Veritabanı oluşturulan $\mu = \mu_i(Z_{i\alpha})$ ilişkileri yardımıyla test sistemlerinin enerjileri aşağıdaki prosedüre göre elde edilmiştir. Bir test sistemine ait herhangi bir I atomunun enerjiye katkısı δE_I interpolasyon yardımıyla hesap edilmektedir.

$$\delta E_I = \sum_i \omega_{Ii} \mu_i(Z_{I\alpha}) \quad (3.6)$$

Yani öncelikle ilgili α atom çeşidine ait daha önce parametrize edilen $\mu_i(Z_{i\alpha})$ ilişkileri kullanılarak, I atomu için bulunan $Z_{I\alpha}$ değerine karşı gelen enerjiler Denklem 3.7'de belirlenmiş bir sabitle çarparak toplanmıştır.

$$\omega_{Ii} = \frac{(S_{I\alpha} - S_{i\alpha})^{-2}}{\sum_i (S_{I\alpha} - S_{i\alpha})^{-2}} \quad (3.7)$$

Burada, i etiketi araştırma kümesindeki sistemleri, I etiketi incelenmekte olan test sistemindeki atomları, ω_{Ii} ise interpolasyon katsayılarını belirtmektedir. Ele alınan test sisteminin atomları üzerinden bir toplam alınarak sistemin benzerlik tabanlı toplam enerji farkını hesaplamak mümkün olacaktır.

$$\Delta E_{sim} = \sum_I \delta E_I \quad (3.8)$$

Benzerlik tabanlı toplam enerji farkı ΔE_{sim} DFT ile hesaplanan toplam enerji yerine daha önceki bölümlerde belirtilen toplam enerji farkı ile karşılaştırılmasına özen gösterilmelidir.

3.7. Hesaplamalı Yöntemlerle İlgili Teknik Detaylar

Bu tez çalışmasında araştırma ve test kümesi olarak tabir edilen sistemler için Denklem 3.1 ve Denklem 3.2'de verilen enerji farkları ile Denklem 3.3 ve Denklem 3.4'te verilen şekil fonksiyonlarının hesaplanmasında yoğunluk fonksiyoneli teorisi

kullanılmıştır. Değiş tokuş etkilerini hesaba katmak için genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (GGA) çerçevesinde, PBE değiş-tokuş potansiyelleri [16] kullanılmıştır. DFT hesaplamaları Viena Ab-initio Simulation Package (VASP) paket programı kullanılmıştır [26], [27], [28]. Ayrıca düzlem dalgalar kullanılarak yapılan hesaplamalarımızda bu paket programda uygulandığı gibi projektör arttırılmış dalga (PAW) metodu [17] kullanılmıştır. Bununla birlikte bütün hesaplamalarda spin-polarizasyon ve skaler rölativistik etkiler göz önünde bulundurulmuştur.

DFT hesaplamaları çerçevesinde bağlanmaya katkısı değerlik elektronlarına göre çok az olan çekirdeğe yakın elektronlar kullanılmamıştır. Bu tez çalışması sırasında ilgilenilen Karbon, Silisyum, Paladyum ve Platin elementleri için sırasıyla 2s ve 2p, 3s ve 3p, 4d ve 5s ile 5d ve 6s orbitalleri değerlik durumları olarak kullanılmıştır. Elektronik durumları temsil etmek için kullanılan düzlem dalga setlerinin sınır enerji değerleri Karbon, Silisyum, Paladyum ve Platin için sırasıyla 400, 245,250, ve 230 eV olarak kullanılmıştır. Katı hesaplamaları, yani C, Si için kübik elmas ve Pd, Pt için yüzey merkezli kübik kristal yapıları, ilkel ve/veya konvansiyonel birim hücreler olarak kullanılmıştır.

Brillouin bölgeleri, k-noktası sayısına göre enerjiyi yakınsadığı garanti edilecek şekilde Monkhorst-Pack [18] şeması ile belirlenen k-noktası ızgarası kullanılarak örneklendirilirken nanokristaller ve atom kümeleri için sadece Γ -noktası kullanılmıştır. Atom kümeleri ve nanokristaller için kenar uzunluğu 15-30 Å arasında değişen ve en yakın iki komşu hücredeki atomlar arasındaki mesafe en az 10 Å olacak şekilde bir vakum bölgesi içeren süperhücreler kullanılmıştır. Bütün hesaplarımızda, enerji yakınsaklığındaki hata payı 1meV/atom mertebesindedir.

Denklem 3.3 ve Denklem 3.4'te gerçek uzayda atomik merkezler etrafındaki küresel bir bölgede tanımlı örtüşme integrallerinin hesaplamasında çok boyutlu uyarlanabilir integrasyon yordamı [19] kullanılmıştır. İntegrandların hesaplanmasında verimlilik için VASP tarafından üç boyutlu ızgarada oluşturulan elektron yoğunluk fonksiyonları $\rho(r)$ ve $\rho_\alpha(r)$ 'ın spline interpolasyonu [20] yapılmıştır.

Buna ek olarak nümerik olarak gelen hatalardan kurtulmak amacıyla her α çeşit atom için $\rho_\alpha(r) < 3 \times 10^{-6} \text{e}/\text{\AA}^3$ olduğu her r noktasında integrand sifıra eşitlenerek integrasyon sınırı belirlenmiştir. Bu yaklaşımın yeterince doğru sonuçlar verdiği

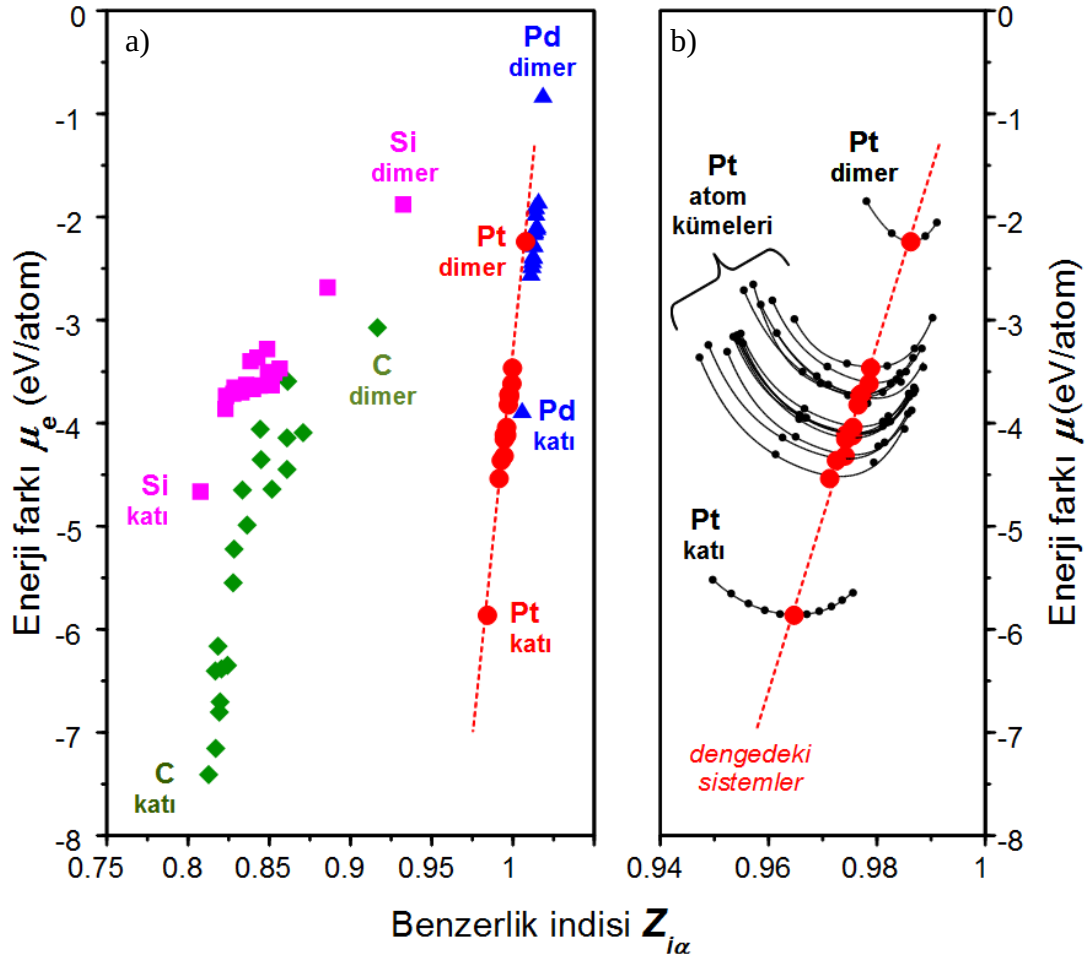
normalizasyon integralleri $\int \sigma(r)dr = 1$ ve araştırma kümesindeki atom kümeleri için $1/N$ olduğu bilinen $\int \sigma(r)w_i(r - R_i)dr$ integralleri kullanılarak kontrol edilmiştir.

Her ne kadar katılar gibi sürekli sistemler için şekil fonksiyonu bire normalize ve uzayın her noktasında sıfır olsa [10] dahi, Denklem 2.17’de verilen orijinal Carbo fonksiyonel formunun paydasındaki terimlerin varlığı ve Denklem 3.3 ve Denklem 3.4’de geçen bölüşüm fonksiyonu $\omega_i(r - R_i)$ ’nin getirdiği uzaysal yerleşme sayesinde bu yaklaşım katılarda da uygulanabilir. Ancak, bu durumda, katılar için integrasyon bölgesinin iyi sınırlandırıldığı yeterince büyük süperhücreler kullanılması gereklidir. Ayrıca $\int \sigma(r)\omega_i(r - R_i)\sigma_\alpha(r)dr$ ve $\int \sigma^2(r)\omega_i(r - R_i)dr$ şeklindeki integraller süperhücre boyutuna göre yavaş yakınsarken $\int \sigma(r)\omega_i(r - R_i)\sigma_\alpha(r)dr / \sqrt{\int \sigma^2(r)\omega_i(r - R_i)dr}$ şeklindeki integraller diğerlerine nazaran çok daha hızlı yakınsamaktadır. Bu sebeple, katılar için $Z_{i\alpha}$ ve $S_{i\alpha}$ itegralleri hesaplanırken yeterince büyük süperhücreler kullanıldı ve hesaplanan $Z_{i\alpha}$ ve $S_{i\alpha}$ değerleri kullanılan süperhücrelerin boyutundan bağımsız oldukları doğrulandı.

4. BULGULAR

4.1. Denge Durumu ve Civarında Yerel Carbó İndisi - Enerji Farkı İlişkisi

Bu çalışmada, daha önce bahsedildiği gibi sistemlerin bir özelliği olarak atfedilen enerji farkları ile sistemlerin yerel benzerlikleri ile ilişkisi araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle araştırma kümesindeki sistemlerin denge durumları için ($d = d_e$) enerji farklarının (μ_e) yerel (atom-yoğunlaştırılmış) Carbó indisine ($Z_{i\alpha}$) göre değişimi Şekil 4.1.a)'da incelenmiştir.



Şekil 4.1: Veritabanı sistemleri için a), denge durumundaki sistemlere ait enerji farklarının ve b) denge durumu civarındaki sistemlere ait enerji farklarının ile atom-yoğunlaştırılmış Carbó indisine göre değişim grafikleri.

Ardından daha genel bir $\mu_e - Z_{i\alpha}$ ilişkisi tahsis edebilmek amacıyla araştırma kümesindeki sistemlerin denge durumlarının dışında negatif ve pozitif gerilmeler için de bu ilişki Şekil 4.1.b)'de incelenmiştir. Burada i , α , e altı indisleri sırasıyla veritabanındaki sistemleri, atom çeşidini, denge durumunu temsil etmektedir.

Farklı yerel çevrelere sahip i sistemleri için $Z_{i\alpha}$ 'nin payındaki uzayın bir fonksiyonu olan integrandın farklılıklar göstereceği aşıkardır. Bununla birlikte holografik elektron yoğunluğu teoremi [9] çerçevesinde, bu üç boyutlu fonksiyonların keyfi seçilmiş herhangi bir sonlu bölgelerinin dahi birbiriyle tamamen aynı olamayacağı bilinmektedir. Bu bilgi çerçevesinde, yerel benzerlik indisi gibi tek bir sayının denge durumları için dahi olsa bu farklılığı yansıtmaması ve enerjetik trendler hakkında verdiği bilgi önem teşkil etmektedir.

Şekil 4.1.a)'da görülebileceği üzere μ_e ile $Z_{i\alpha}$ arasında her atom çeşidi için farklı bir korelasyon olduğu farkedilebilir. Pd ve Pt sistemleri arasındaki korelasyonun (kesik çizgilerle belirtildiği gibi) lineer olduğu gözlenmektedir. Ayrıca Pd ve Pt sistemlerinin neredeyse aynı çizgi üzeri gruplaştığı görülmektedir. Si sistemleri için ise bu korelasyonu yaklaşık lineer olduğu gözlenirken C sistemlerindeki korelasyonun lineerden ziyade gözle görülür şekilde bir saçılma gösteren monoton artan bir eğriye benzediği görülmektedir. Fakat genel olarak, atomik türlere bağlı olmaksızın, denge enerji farkları ile atom-yoğunlaştırılmış Carbo indisi arasında kabaca bire bir eşleşme olduğu görülmektedir. Bu durum, Carbo indisinin araştırma kümesi içindeki sistemlerin yerel çevrelerindeki farklılığı yansıtmada yeterli olacağının ve uzayın bir fonksiyonu yerine $Z_{i\alpha}$ gibi tek bir sayının enerjetik trendleri belirlemede yeterli olduğunun bir göstergesi olarak görülebilir.

Diğer taraftan, birbirine benzer (yakın $Z_{i\alpha}$ değerlerine sahip) atomların benzer enerjetik kararlılıklar (yakın μ değerleri) göstereceği yargısına varılabilir.

Her ne kadar $\mu_e - Z_{i\alpha}$ arasında faydalı bir ilişki bulunsa da, denge durumlarıyla sınırlı bir şekilde geçerlidir. Daha genel bir $\mu - Z_{i\alpha}$ ilişkisi tahsis etmek amacıyla yukarıdakine benzer analiz denge durumları dışındaki gerilmiş ($d > d_e$) veya sıkıştırılmış ($d < d_e$) sistemler için de yapılmıştır. Şekil 4.1.b)'de veritabanındaki Pt elemanından oluşmuş her i sisteminde farklı gerilmeler için $\mu - Z_{i\alpha}$ ilişkisi gösterilmiştir. Her sistem için bu ilişkinin benzer karakterli fakat farklı bir dışbükey fonksiyona benzemesi, enerji farkını (μ) yerel Carbo indisinin ($Z_{i\alpha}$) bir fonksiyonu cinsinden dördüncü dereceden bir polinom yardımıyla

parametrize edilmesine olanak sağlamıştır. Denklem 3.5'te verilen eşitlikte, $\{C_k^i, k = 0,1,2,3,4\}$ polinom katsayılarını belirtmektedir. Şekil 4.1.b)'de. Burada, küçük (siyah) daireler DFT yöntemiyle ile hesaplanmış farklı gerilmelerdeki $(\mu, Z_{i\alpha})$ değerlerini temsil ederken, büyük (kırmızı) daireler denge durumlarını temsil etmektedir. DFT yöntemi ile hesaplanmış noktaları birleştiren sürekli siyah eğriyi tanımlayan C_k^i katsayıları DFT değerine fit uygulanarak bulunmuştur.

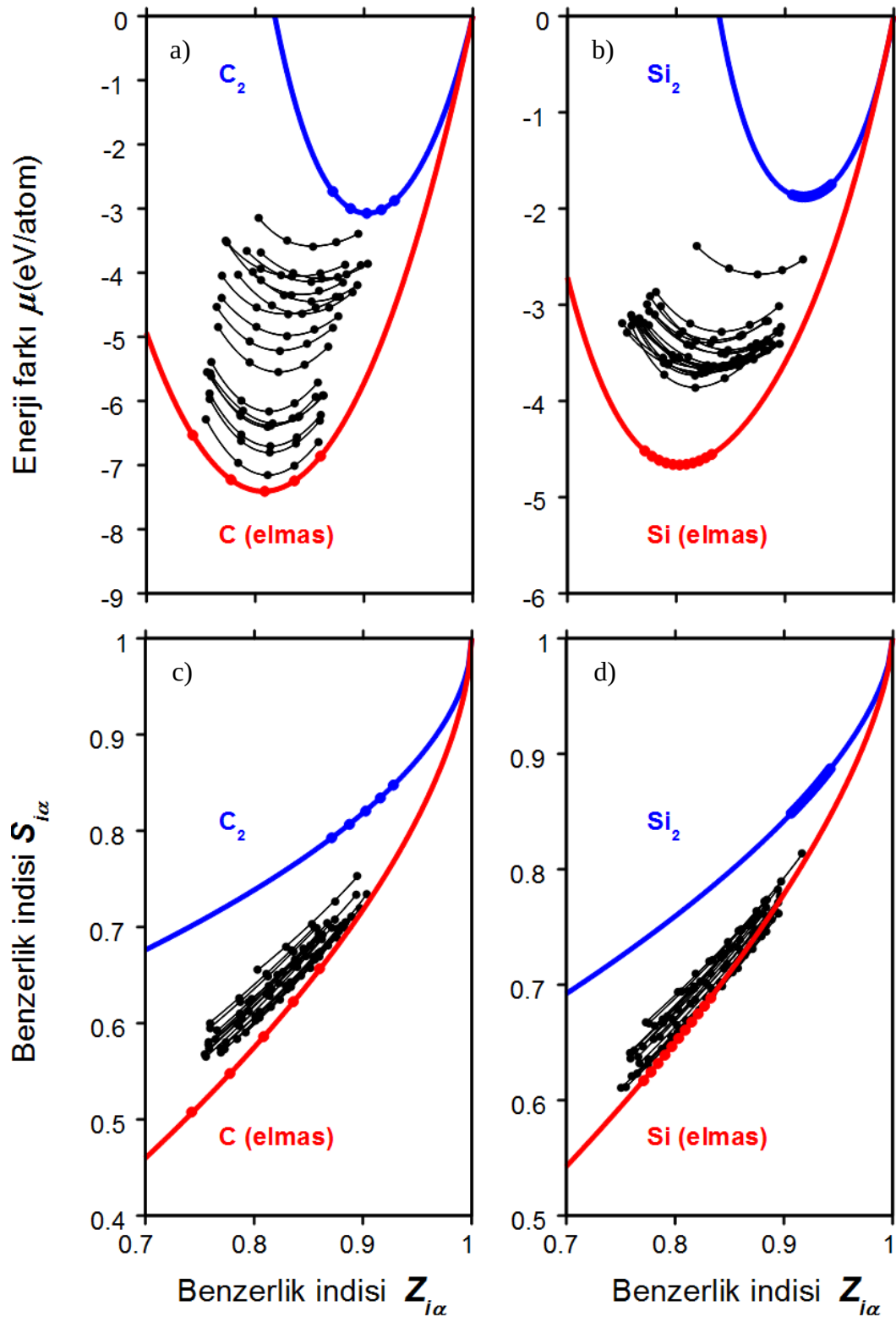
Bu bulgu bahsedilen parametrizasyonu sağlaması açısından yararlı olmakla birlikte Şekil 4.1.b)'de görülebileceği üzere gerilmiş ve sıkıştırılmış durumlar ele alındığında enerji farkları ile yerel benzerlik indisleri arasında bire-bir ilişki kaybolmuştur. Yani tek bir $Z_{i\alpha}$ değerine karşılık gelen birden fazla veritabanı sistemi eğrisi karşı gelmektedir. Bu durum $\mu_i(Z_{i\alpha})$ ilişkisinde bir belirsizliğe neden olacaktır ki bu da bulgunun pratik kullanımı açısından üzüntü vericidir.

4.2. Yerel Benzerlik İndisi Çiftleri ($Z_{i\alpha}, S_{i\alpha}$) ve Enerji Farkları ile İlişkisi

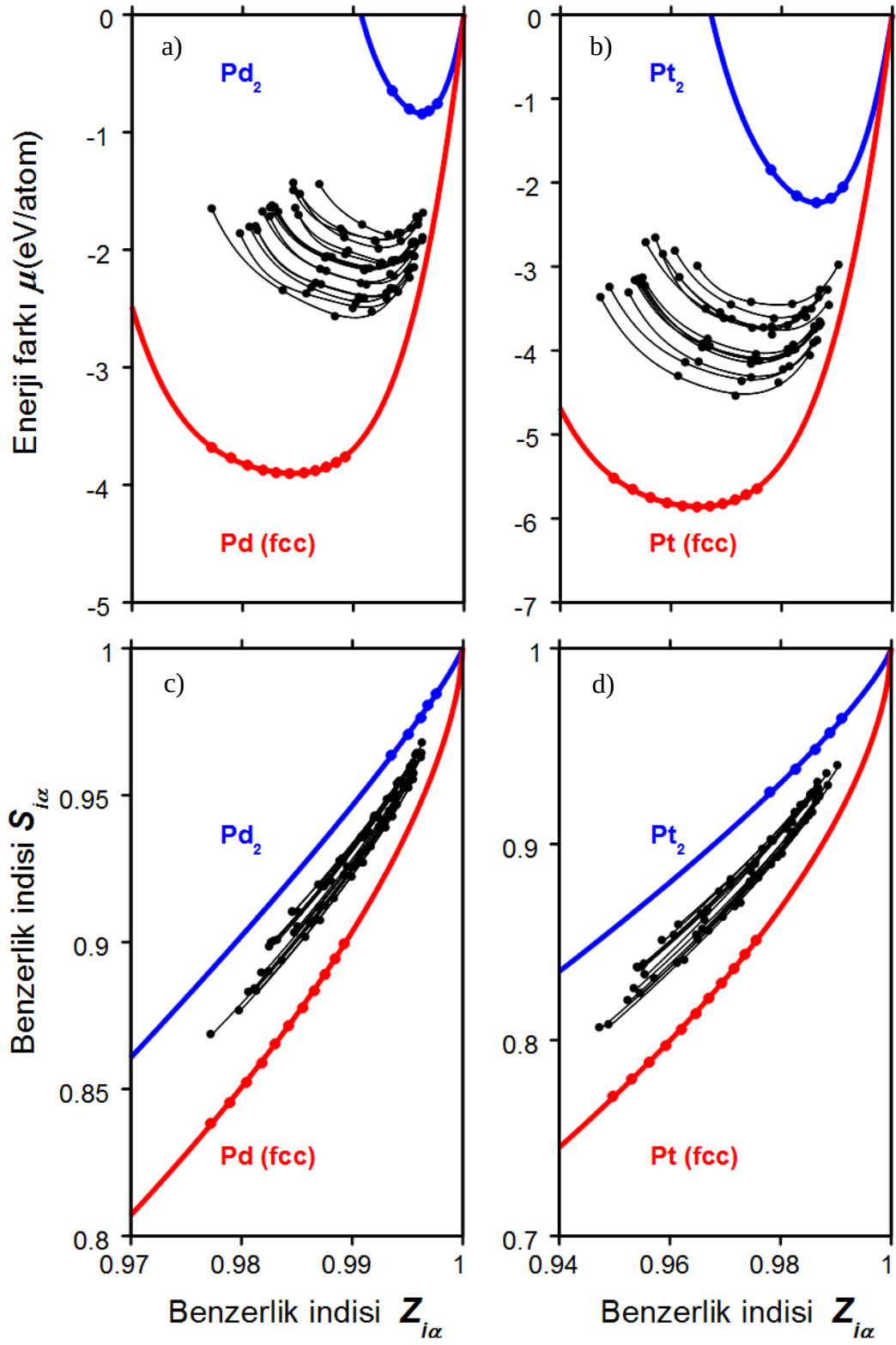
Holografik elektron yoğunluğu teoremi [9] çerçevesinde, birbirine çok benzer sistemleri ayırt edebilmek için temel durum elektron yoğunlukları karşılaştırılmalıdır. Ancak yukarıda bahsedildiği gibi uzayın bir fonksiyonu yerine tek bir sayısal değerinin sistemleri ayırt etmekte denge durumu ($d = d_e$) için yeterli olmakla birlikte en genel durum ($d < d_e$ ve $d > d_e$) için, yetersiz kalmıştır. Bu bakış açısıyla yerel benzerliği yansıtan ikinci bir yerel benzerlik indisi, Denklem 3.4'de belirtildiği gibi $S_{i\alpha}$, tanımlanarak, sistemleri karakterize eden tek bir sayı yerine, bir yerel benzerlik çifti ($Z_{i\alpha}, S_{i\alpha}$) tanımlanması büyük önem teşkil etmektedir.

İlk olarak bu iki benzerlik indisi arasındaki ilişkinin aşağıdaki gibi bir fonksiyonel formla makul ölçülerde betimlenebileceği bulunmuştur ki bu pratik kullanım açısından olumlu sonuçlar doğuracaktır.

Şekil 4.2'de her bir eleman için tanımlanan veritabanı sistemlerinde $\mu_i - Z_{i\alpha}$ ve $S_{i\alpha} - Z_{i\alpha}$ ilişkileri gösterilmiştir. Burada kırmızı renk ilgili elemanın temel durumunu, mavi renk ise dimer yapısını temsil etmektedir. Yuvarlak semboller DFT yöntemiyle hesaplanan noktaları belirtmekte ve sürekli çizgiler belirtilen fonksiyonel formlar kullanılarak yapılan fitleri göstermektedir.



Şekil 4.2: C ve Si veritabanı sistemleri için ve enerji farkları μ , a) ve b), ile benzerlik indisi S_{ia} 'nın, c) ve d), benzerlik indisine göre değişim grafikleri.



Şekil 4.3: Pd ve Pt veritabanı sistemleri için ve enerji farkları μ , a) ve b), ile benzerlik indisi $S_{i\alpha}$ 'nın, c) ve d), benzerlik indisine ya göre değişim grafikleri.

Görsel sadelik açısından veritabanı sistemleri için yapılan fitler (dimer ve ilgili elemanın temel durum katısı dışında) DFT hesaplarının yapıldığı aralıkta çizilmiştir.

$$S_{i\alpha} = 1 - A^2(1 - Z_{i\alpha})^B \quad (4.1)$$

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de alt paneller incelenirse bu iki benzerlik indislerinin birbirilerinden bağımsız olmadığı anlaşılmaktadır. $Z_{i\alpha} - S_{i\alpha}$ eğrileri, her veritabanı sistemi için farklılıklar göstermektedir. Buna ek olarak, veritabanı sistemleri için $Z_{i\alpha} - S_{i\alpha}$ eğrileri en düşük enerjetik kararlılığa sahip yapı olan dimer eğrisi ile enerjetik olarak en kararlı olan temel durum eğrisi arasında kalmaktadır. Yani dimer eğrisi bir üst sınır olarak, temel durum katısına ait eğri ise bir alt sınır olarak düşünülebilir. Ayrıca Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de üst paneller incelenirse $\mu - Z$ eğrileri için benzer gözlemi yapmak mümkündür. Bu durumda da dimer eğrisi bir üst, temel durum katısına ait eğri bir alt sınır tanımlamaktadır ve diğer veritabanı eğrileri bu iki eğri arasında kalmaktadır. Vurgulanması gereken diğer bir nokta ise veritabanı sistemleri için bahsi geçen $\mu - Z$ ve $Z_{i\alpha} - S_{i\alpha}$ eğrileri kabaca benzer sıralama göstermektedir. Buradan ilhamla $(Z_{i\alpha}, S_{i\alpha})$ yerel benzerlik indisi çiftlerinin kullanımıyla enerji farkları ve yerel benzerlikler arasında bire bir ilişkinin tahsis edilmesinin mümkün hale gelebileceği bulunmuştur. Aşağıdaki tablolarda, araştırma kümesindeki bütün sistemler için (Tablo 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.3 ve Tablo 4.4), bir üst bölümde Denklem 3.5’te bahsedilen $\mu_i(Z_{i\alpha})$ polinomsal ilişkisini tanımlayan katsayılar verilmiştir.

Daha önce Denklem 3.6’de tanımlanan benzerlik tabanlı toplam enerji farkına (ΔE_{sim}) her I atomunun katkısını (δE_I) hesaplanması, enerji farkları ve benzerlik indislerini birbirine bağlayan ad hoc interpolasyon formülü yardımıyla Denklem 3.6 sağlanmıştır. Sonuç olarak yerel benzerlik indisi çiftlerinden $(Z_{i\alpha}, S_{i\alpha})$ benzerlik tabanlı toplam enerji farklarının elde edilmesinin yolu açılmıştır.

Tablo 4.1: Karbon elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i(Z_{i\alpha}) = C_0 + C_1 Z_{i\alpha} + C_2 Z_{i\alpha}^2 + C_3 Z_{i\alpha}^3 + C_4 Z_{i\alpha}^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.

C Veritabanı Sistemleri	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
Dimer	-3.073	-0.020	317.605	-662.128	7537.589
Platonik Katılar					
Tetrahedron	-3.585	-0.243	131.127	-681.23	6174.054
Oktahedron	-4.448	-0.095	142.577	-87.009	3321.910
Cube	-5.212	-0.223	166.607	-491.447	2717.141
Icosahedron	-4.089	-0.137	117.769	60.221	4425.848
Dodecahedron	-6.384	-0.008	221.448	-283.245	491.922
Arşimet Katılar					
Cuboctahedron	-4.335	-1.519	144.830	-354.519	3219.137
Icosidodecahedron	-4.978	-0.373	145.124	-97.645	1514.808
Rhombicosidodecahedron	-4.641	-0.109	125.075	-684.302	4934.909
Rhombicuboctahedron	-4.639	-0.068	159.520	-129.355	2021.972
Snub cube	-4.140	-0.142	122.413	-7.260	3077.307
Snub dodecahedron	-4.056	-0.205	95.873	-328.335	4150.783
Truncated cube	-6.163	-0.008	245.263	-493.121	651.689
Truncated cuboctahedron	-6.704	-0.003	242.436	-347.009	452.461
Truncated dodecahedron	-6.403	-0.003	262.507	-577.442	735.888
Truncated icosahedron	-7.155	-0.001	250.095	-314.456	294.125
Truncated icosidodecahedron	-6.803	-0.001	250.759	371.083	398.845
Truncated octahedron	-6.346	-0.146	220.742	-3.372	-833.696
Truncated tetrahedron	-5.547	-0.038	203.429	-369.196	1140.742
Temel Durum Katısı					
Katı (elmas)	-7.408	-0.019	201.196	-77.268	364.538

Tablo 4.2: Silisyum elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i(Z_{i\alpha}) = C_0 + C_1 Z_{i\alpha} + C_2 Z_{i\alpha}^2 + C_3 Z_{i\alpha}^3 + C_4 Z_{i\alpha}^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.

Si Veritabanı Sistemleri	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
Dimer	-1.878	0.019	199.688	-304.137	14483.305
Platonik Katılar					
Tetrahedron	-2.682	-0.164	79.253	66.414	5340.125
Octahedron	-3.510	-0.127	84.063	-21.272	2699.598
Cube	-3.468	-0.114	100.733	-98.621	2757.457
Icosahedron	-3.629	-0.158	76.853	30.174	2700.339
Dodecahedron	-3.673	0.260	85.190	-350.766	3664.758
Arşimet Katılar					
Cuboctahedron	-3.501	-0.135	84.383	-53.555	2500.681
Icosidodecahedron	-3.647	-0.075	92.153	-126.553	2048.645
Rhombicosidodecahedron	-3.622	-0.183	85.326	-77.365	1782.164
Rhombicuboctahedron	-3.636	-0.018	74.042	-10.420	2377.063
Snub cube	-3.702	-0.06	65.252	-56.723	2221.128
Snub dodecahedron	-3.650	-0.178	74.868	-52.119	1598.565
Truncated cube	-3.366	0.036	92.328	-439.824	3800.469
Truncated cuboctahedron	-3.719	0.012	118.783	-526.290	2871.248
Truncated dodecahedron	-3.396	-0.101	95.441	-254.356	2349.424
Truncated icosahedron	-3.858	-0.121	139.553	-682.515	3016.681
Truncated icosidodecahedron	-3.732	-0.133	122.766	-747.689	3783.626
Truncated octahedron	-3.654	-0.040	111.444	-98.950	1228.149
Truncated tetrahedron	-3.277	-0.104	95.328	-198.807	2581.799
Temel Durum Katısı					
Katı (elmas)	-4.664	-0.005	132.739	-349.581	1444.348

Tablo 4.3: Palladyum elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i(Z_{i\alpha}) = C_0 + C_1 Z_{i\alpha} + C_2 Z_{i\alpha}^2 + C_3 Z_{i\alpha}^3 + C_4 Z_{i\alpha}^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.

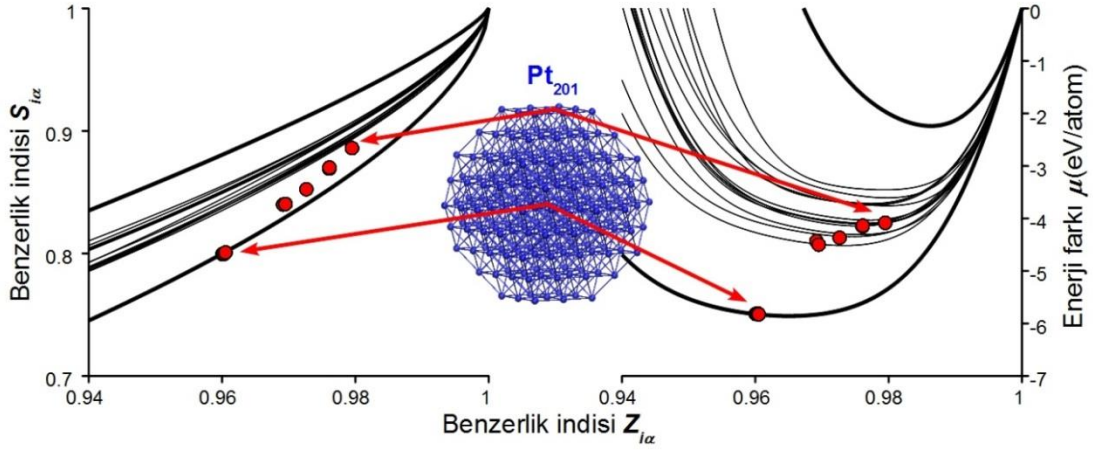
Pd Veritabanı Sistemleri	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
Dimer	-0.840	-6.400	33311.393	3721206.184	511101393.400
Platonik Katılar					
Tetrahedron	-1.873	-2.569	16389.493	2770276.589	261971715.68
Octahedron	-2.117	-16.320	6705.320	2202612.455	273801033.220
Cube	-2.099	-16.802	9114.439	2498668.588	251443464.030
Icosahedron	-2.391	-16.539	5770.537	1412107.506	134315549.540
Dodecahedron	-2.427	-16.672	7362.723	2456123.506	341325123.540
Arşimet Katılar					
Cuboctahedron	-2.279	-15.448	6237.267	1335147.165	149468839.650
Icosidodecahedron	-2.268	-13.721	6534.375	1066636.190	116535424.090
Rhombicosidodecahedron	-2.436	-12.002	6829.432	1021713.153	95175168.583
Rhombicuboctahedron	-2.387	-14.826	5718.681	1189598.403	121041265.850
Snub cube	-2.475	-17.289	4257.951	1043419.391	104446948.320
Snub dodecahedron	-2.569	-15.577	7444.008	890949.576	57481732.306
Truncated cube	-1.907	-13.208	5183.779	1300439.300	201545862.790
Truncated cuboctahedron	-2.143	-13.097	5912.355	1114780.637	142341680.100
Truncated dodecahedron	-1.906	-11.746	8052.126	1226154.160	163401620.030
Truncated icosahedron	-2.164	-11.775	6970.046	1165244.069	123592942.310
Truncated icosidodecahedron	-2.148	-11.657	6461.044	1068337.858	128956261.350
Truncated octahedron	-2.144	-11.828	6638.110	1336198.448	150585430.490
Truncated tetrahedron	-1.977	-11.391	8351.823	1444832.497	202017269.710
Temel Durum Katısı					
Katı (fcc)	-3.901	-3.186	4385.080	265509.255	30014956.142

Tablo 4.4: Platin elementlerinden oluşan veritabanı sistemleri için $\mu_i(Z_{i\alpha}) = C_0 + C_1 Z_{i\alpha} + C_2 Z_{i\alpha}^2 + C_3 Z_{i\alpha}^3 + C_4 Z_{i\alpha}^4$ polinomsal ilişkisindeki katsayılar.

Pt Veritabanı Sistemleri	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
Dimer	-2.239	-1.024	6923.321	227192.717	9823552.539
Platonik Katılar					
Octahedron	-3.163	-1.457	2765.467	81231.426	9123526.461
Octahedron	-3.455	-1.794	1539.467	89757.477	9766553.492
Cube	-3.745	-1.180	2664.201	110609.121	9235782.643
Icosahedron	-3.965	-1.680	6354.282	98651.463	8230902.315
Dodecahedron	-3.565	-1.525	9584.201	92629.274	9256123.345
Arşimet Katılar					
Cuboctahedron	-3.739	-10.083	1016.310	80505.616	7794825.247
Icosidodecahedron	-4.087	-5.506	1700.004	99336.991	4531031.341
Rhombicosidodecahedron	-4.301	-6.027	1741.367	85256.841	4067693.288
Rhombicuboctahedron	-4.105	-5.443	2020.654	100834.37	4306097.006
Snub cube	-4.338	-7.474	1609.428	73361.770	3170892.929
Snub dodecahedron	-4.509	-7.448	1604.538	63718.292	2772333.570
Truncated cube	-3.719	-3.514	2780.603	93706.049	3989379.764
Truncated cuboctahedron	-4.095	-5.643	2040.338	72807.266	3718101.004
Truncated dodecahedron	-3.717	-0.827	2721.354	90423.545	4418129.817
Truncated icosahedron	-4.100	-6.002	1858.331	81242.419	4454911.798
Truncated icosidodecahedron	-4.140	-5.594	2066.221	74635.086	3730411.533
Truncated octahedron	-4.027	-6.057	1886.612	98087.942	4539336.168
Truncated tetrahedron	-3.603	-6.091	2304.512	127671.403	6669393.171
Temel Durum Katısı					
Katı (fcc)	-5.858	-1.159	1463.681	28636.243	1814989.886

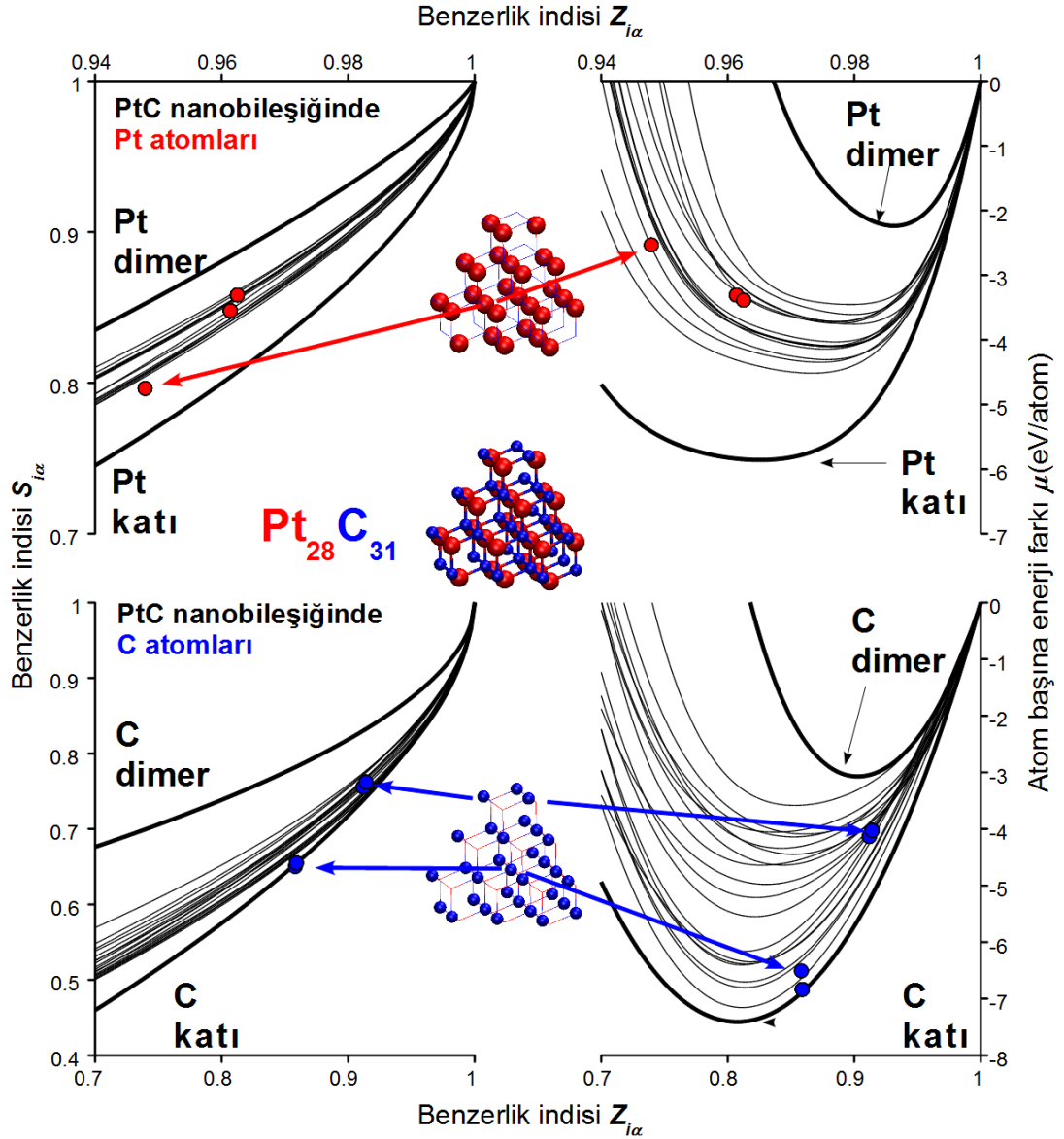
4.3. Yapısal Olarak Özdeş Olmayan Nanokristal, Nanoalaşım ve Nanobileşik Atomlarının Benzerlik Yöntemiyle Karakterizasyonları

Bu tip bir yaklaşımın ilk olarak *test kümesindeki* tek bileşenli sistemlerde farklı yerel çevrelere sahip atomları ayırt etmesi beklenmektedir. İkinci olarak ise incelenen atomun yerel koordinasyonu temel durum katısından daha düşük koordinasyonlara gittikçe, atomun enerjiye katkısı gittikçe azalmalıdır. Yani elde edilen enerjiler fiziksel olarak anlamlı olmalıdır. Bu çalışmada vurgulanması gereken en önemli bulgulardan biri de, önerilen yöntem yoluyla elde edilen enerjilerin bahsedilen fiziksel resime uygunluğudur. Bu bulgu yöntemin adsorbsiyon olayı gibi çeşitli fizikokimyasal problemlerde kullanılabileceği anlamına gelmektedir.



Şekil 4.4: Test kümesinde bulunan tek bileşenli Pt₂₀₁ nanokristali için bu çalışmada önerilen yöntem ile nanokristal atomlarının enerjiğindeki inhomojenite tasvir edilebilmektedir.

Örnek olarak test sistemindeki tek bileşenli, Pt₂₀₁ nanoparçacığındaki her bir I atomu için yerel benzerlik indisleri hesap edilerek enerjiye vereceği katkıları δE_I tayin incelenirse, önerilen yöntem ile hesaplanan atom yoğunlaştırılmış enerjilerin fiziksel öngörüyle uygun olduğu anlaşılabılır. 201 atomlu Pt nanoparçacığı için yerel düzeyde toplam 5 farklı koordinasyon vardır. Bu beş farklı yerel koordinasyona sahip atomlar için enerjiye katkılarına bakılırsa, katı-benzer merkez atom için enerjiye gelen katının *en yüksek*, en düşük koordinasyona sahip köşe atomlarının enerjiye katkılarının *en küçük* olduğu anlaşılabılır.

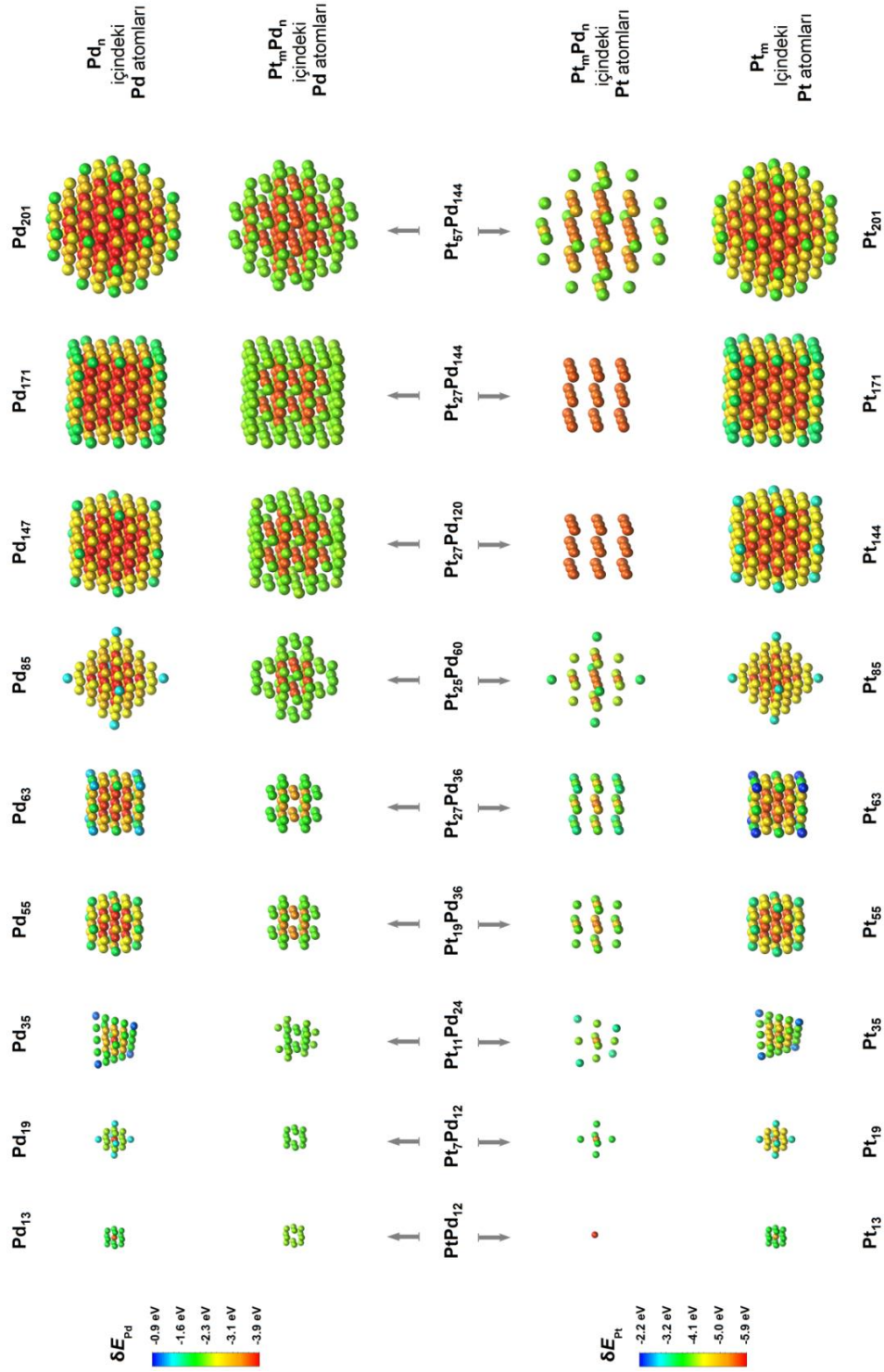


Şekil 4.5: Test kümesinde bulunan iki bileşenli $Pt_{28}C_{31}$ nanobileşiği için bu çalışmada önerilen yöntem ile nanokristal atomlarının enerjisi içindeki inhomojenite tasvir edilebilmektedir.

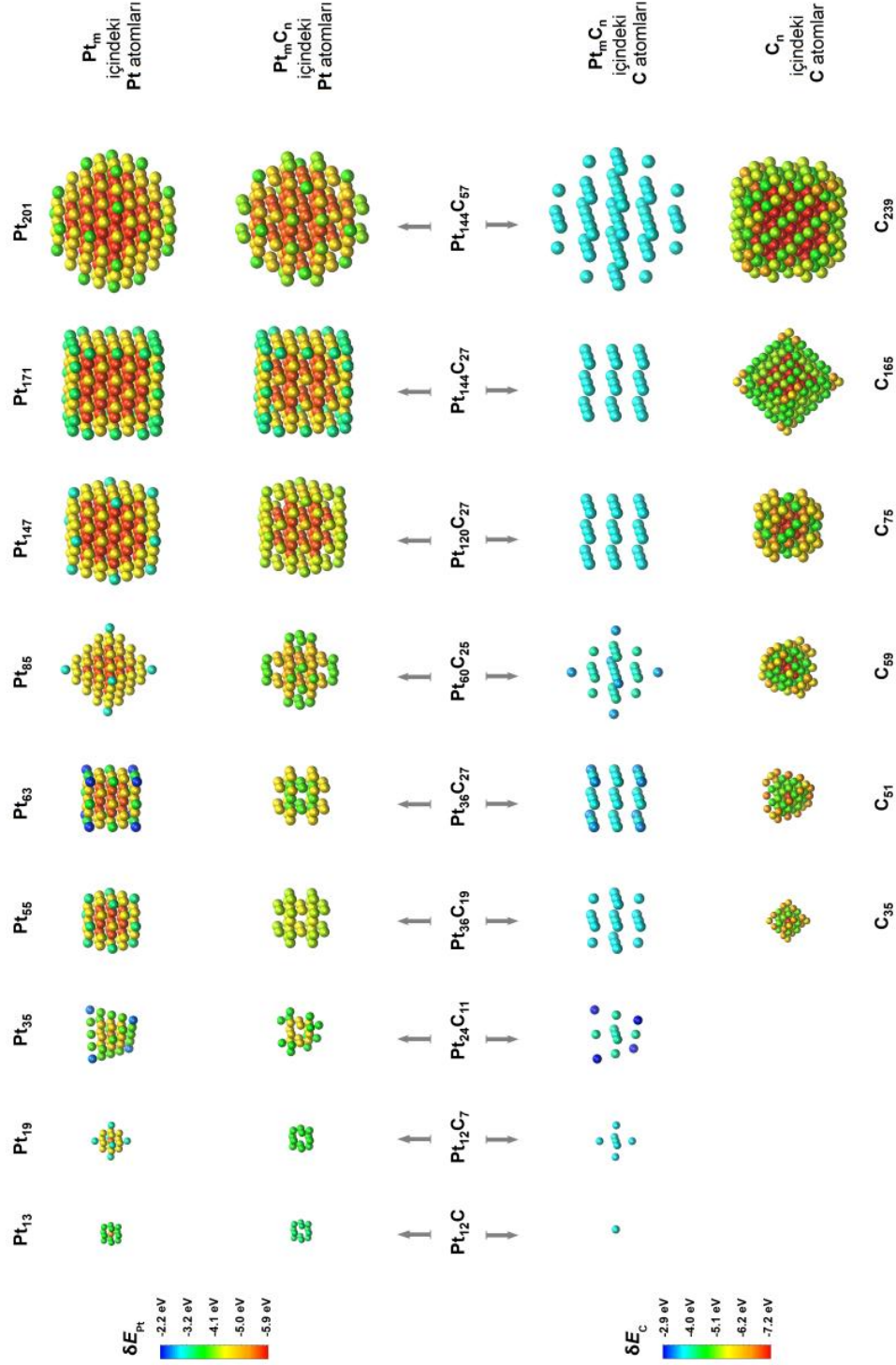
Her ne kadar veritabanı sistemleri tek bileşenli yapılardan oluşmuşsa da, iki bileşenli nanoalaşımları oluşturan bileşenlerin her biri için kendi veritabanı kullanılarak, ilgili atomun enerjiye katkısı hesaplanabilmektedir. Bu bulgu başlı başına ilgi çekicidir. Atomların yerel çevrelerinin hangi cins atomlardan oluştuğundan bağımsız olarak bu tip bir yöntemle nanoalaşımların enerjisi ile ilgili bazı yargılara varılabilir.

Aşağıda tek bileşenli veya çift bileşenli test sistemlerinin enerjetiklerini benzerlik tabanı yöntemiyle incelenmesi amacıyla hazırlanmış renk kodlu şekiller (Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8) incelenirse, farklı yerel çevrelere ve yapı

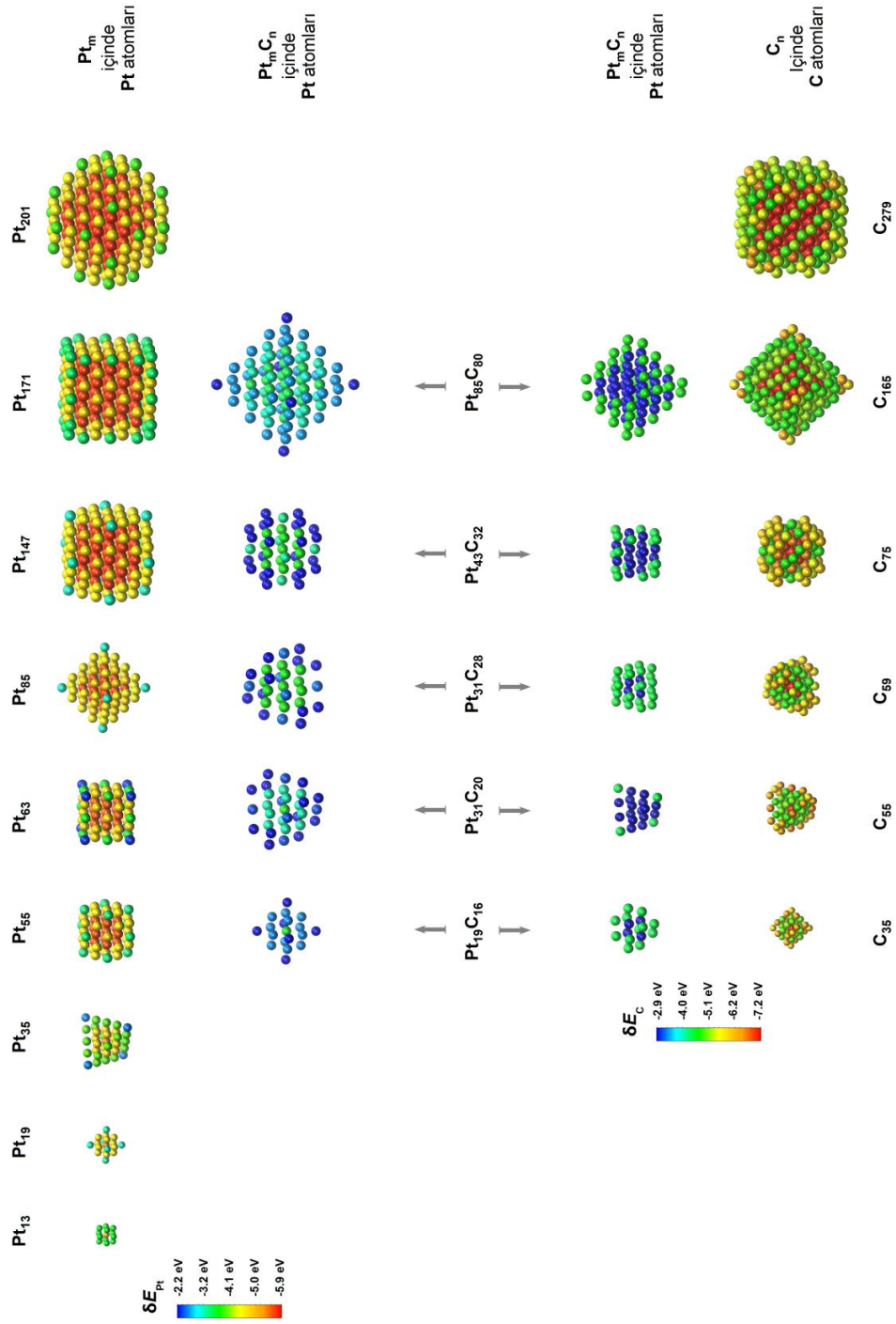
içerisindeki pozisyonlarına bağı olarak her bir I atomunun toplam enerji farklarına katkısı değışiklikler göstermektedir. Şekillerde bulunan enerji skalalarından bahsetmek gerekirse, *mavi* renkli üst sınır yapıdaki en kararsız yani en reaktif atomları belirlerken, *kırmızı* renkli alt sınır ise en kararlı yani en az reaktif atomları belirlemektedir. Dikkat edilirse, yüzey ve bilhassa köşe atomları, katı-benzer atomlara nazaran enerjetik olarak daha kararsız durumdadır.



Şekil 4.6: Test kümesindeki Pd, Pt nanokristalleri ve eşit oranda karışmış fcc tabanlı Pt-Pd nanoalaşımlarındaki her bir atomun toplam enerji farklarına yaptığı katkıları gösteren renk kodlu grafik.



Şekil 4.7: Test kümesindeki Pt, C nanokristalleri ve eşit oranda karışmış fcc tabanlı Pt-C nanobileşiklerindeki her bir atomun toplam enerji farklarına yaptığı katkıları gösteren renk kodlu grafik.

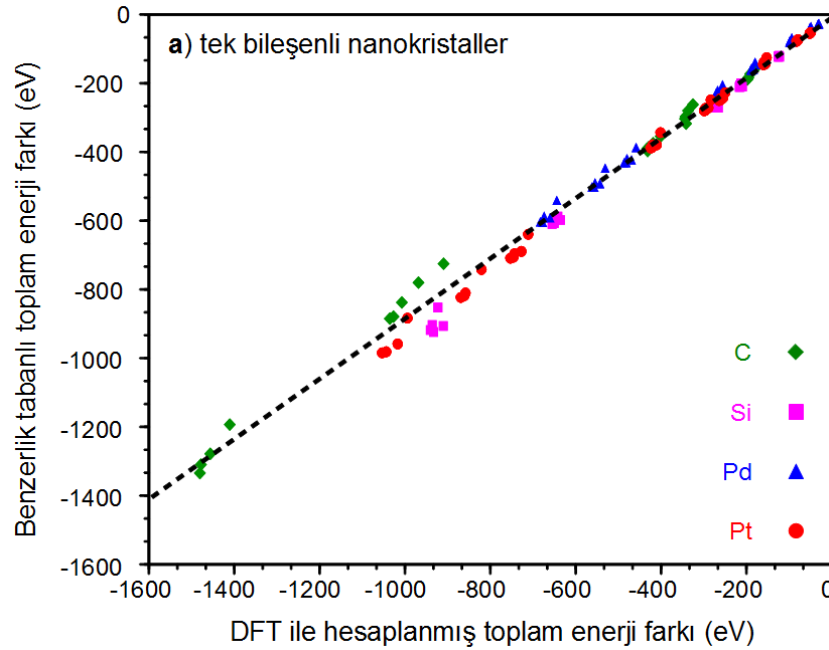


Şekil 4.8: Test kümesindeki Pt, C nanokristalleri ve eşit oranda karışmış zincblende formunda kristalize Pt-C nanobileşiklerindeki her bir atomun toplam enerji farklarına yaptığı katkıları gösteren renk kodlu grafik.

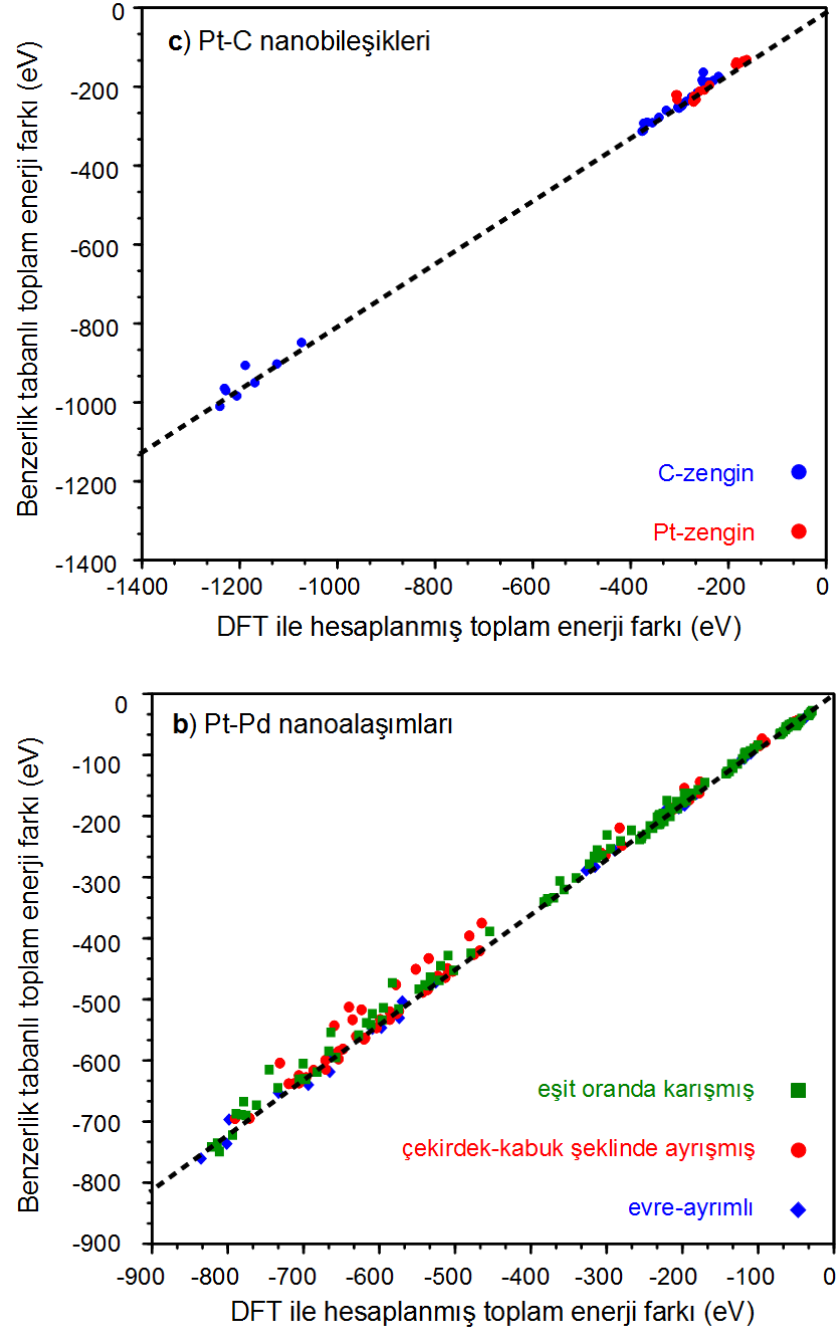
4.4. Benzerlik Tabanlı Toplam Enerji Farkları ve DFT Yöntemiyle Elde Edilen Enerji Farklarıyla Karşılaştırılması

Bu bölümde, bir önceki bölümde bahsedilen test sistemlerindeki her I atomunun enerjiye katkıları (δE_I) toplanarak elde edilen benzerlik tabanlı toplam enerji farkları (ΔE_{sim}) doğrudan DFT yöntemiyle elde edilen toplam enerji farkları (ΔE_{DFT}) ile korelasyonu incelenecektir. Bu inceleme, benzerlik tabanlı enerjilerin malzeme modelleme ve simülasyonunda doğrudan DFT yöntemiyle hesaplanan enerjilerin yerine kullanılabilmesi açısından önemlidir.

Çeşitli şekil, boyut, kompozisyon ve karışım desenlerine sahip test sistemlerindeki bahsedilen korelasyon Şekil 4.7’de görülebilir. Ayrıca sistemlerin sadece denge durumlarını değil negatif ve pozitif gerilmelerdeki sistemlerin de dikkate alındığını vurgulamak gerekir. Test kümesindeki sistemler için bağ uzunlukları C, Si, Pd ve Pt nanokristalleri için sırasıyla 1.37-1.55, 2.20-2.45, 2.57-3.11 ve 2.57-2.91 Å aralığında değişmektedir.



Şekil 4.9: Test kümesindeki a) C, Si, Pd ve Pt nanokristallerin, b) Pt-Pd nanoalaşımların, Pt-C zincblende yapısındaki nanobileşiklerinde benzerlik tabanlı toplam enerji farkı ve DFT ile hesaplanmış toplam enerji farkı arasındaki korelasyonu gösteren grafikler.



şekil 4.9: Test kumesindeki a) C, Si, Pd ve Pt nanokristallerin, b) Pt-Pd nanoalaşımların , Pt-C zincblende yapısındaki nanobileşiklerinde benzerlik tabanlı toplam enerji farkı ΔE_{sim} ve DFT ile hesaplanmış toplam enerji farkı ΔE_{DFT} arasındaki korelasyonu gösteren grafikler. (devamı)

şekil 4.9.a)'da, tek bileşenli C, Si, Pd ve Pt nanokristalleri için, şekil 4.9.b)'de iki bileşenli Pt-Pd nanoalaşımları için, şekil 4.9.c)'de iki bileşenli Pt-C nanobileşikleri için bahsedilen korelasyon incelenmektedir. Kesik çizgilerin (0,0) noktasından geçmesi garanti edilerek Denklem 4.2'de belirtilen formula hesaplanan regresyon doğrusunu göstermektedir.

$$\Delta E_{DFT} = -C[-\Delta E_{sim}]^\gamma \pm \delta \quad (4.2)$$

Bu üç farklı test kümesi grupları için C katsayıları, γ üsleri ve δ hata payları Tablo 4.5’de açıkça verilmiştir. Burada C ve γ sayıları 1’e ne kadar yakınsa ve bununla birlikte δ yeterince küçükse ΔE_{sim} , ΔE_{DFT} ile benzer enerjetik trendleri göstereceği anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, C veya γ sayılarının 1’den küçük olduğu durumlarda elde edilen benzerlik tabanlı toplam enerji farklarının DFT yöntemiyle elde edilenlerden daha küçük olacağı anlamına gelmektedir. Bu son bahsedilen durum, Şekil 4.9.b) ve Şekil 4.9.c)’de regrasyon doğrularının eğimlerine bakılarak ve Tablo 4.5’de verilen değerlere bakılarak anlaşılabilir. Bunların dışında, standart sapma (δ) tek bileşenli nanokristaller, iki bileşenli Pt-Pd nanoalaşımları ve Pt-C nanobileşikleri için %6’nın altındadır. Yapılan daha detaylı bir inceleme sonucunda, yüksek oranda sıkıştırılmış test sistemlerine ait değerler ($\Delta E_{DFT}, \Delta E_{sim}$) az miktarda gerilmiş olanlara nazaran daha belirgin bir şekilde regrasyon çizigisi etrafında saçılmaktadır. Bu bulgudan yola çıkarak, bu tez çalışmasında önerilen benzerlik tabanlı yöntemin denge civarında geçerli olduğu yargısına varılabilir. Denge ve civarını ilgilendiren çok sayıda tasarım problemi olduğu düşünülürse, bu sonuç negatif olarak algılanmamalıdır.

Tablo 4.5: Benzerlik tabanlı yöntemle elde edilen enerjiler ile doğrudan DFT ile hesaplanan enerjileri arasındaki lineer korelasyona ait parametreler. C sayısı denklem katsayısını, γ sayısı üsteli ifade ederken, δ yüzde hata miktarını ifade etmektedir.

	C	γ	δ
Tek bileşenli nanokristaller	1.015	0.981	5.915
Pt-Pd nanoalaşımları	0.929	0.989	5.852
Pt-C nanobileşikleri	0.775	1.004	4.270

Test sistemlerinin benzerlik tabanlı enerji farklarının (ΔE_{sim}) doğrudan veritabanı sistemleri kullanılarak elde edildiğini ve veritabanı sistemlerinin sadece tek bileşenli sistemleri içerdiğini vurgulamak yararlı olacaktır. Ayrıca Şekil 4.9.a),

Şekil 4.9.b) ve Tablo 4.5’den görülebileceği üzere iki bileşenli Pd-Pt nanoalaşımların benzerlik tabanlı toplam enerji farkları tek bileşenli nanokristaller kadar iyi durumdadır. Bununla birlikte, Pt-C nanobileşikleri için $\gamma = 0.77$ olduğu ancak buna nazaran hata paylarının %5’den küçük olduğu dikkat çekicidir. Bu durumdan anlaşılabilceği üzere Pt-C nanobileşik enerjetığının bahsedilen benzerlik tabanlı yöntemle incelenmesi tek bileşenli nanokristallere ve nanoalaşımlara nazaran zorluk teşkil etmektedir. Bu problemin Pt-C arasındaki bağ karakterinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. SONUÇ

Bu tez çalışması sırasında edinilen bulgulardan çıkarılabilecek en önemli sonuç şudur: Denklem 3.3 ve Tablo 3.4’te verilen iki yerel benzerlik indisi yardımıyla kimi zaman atomistik malzeme tasarımında faydalanılan enerji farkları ile yerel kuantum benzerlik ölçütleri arasında bir bağlantı kurulabilir. Bu bağlantı sayesinde malzeme tasarımında kuantum benzerlik tabanlı ölçütlere/indislere ve bu indislerin enerji farkları ile bağlantısına dayalı bir yöntem kullanılmasının yolu açılmıştır.

Ayrıca veritabanı sistemlerindeki atomların nanokristal atomlarına benzerliğine dayalı toplam enerji farklarını bir interpolasyon vasıtasıyla hesaplamaya yönelik bir yöntem sunulmuştur. Bu yöntem sayesinde nanokristallerin boyut, şekil ve kompozisyona bağlı enerjetiklerinin belirlenebilecektir. Bununla birlikte nanokristallerde özdeş olmayan atomların enerjetik farklılıklarını karakterize etmeye yönelik bir araç olarak kullanılabileceği Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Dolayısıyla bu yöntem nanokristallerin veyahut daha genel olarak nanoyapıların sahip oldukları eşsiz yüzey özellikleri hakkında bilgi verebilecek durumda olması açısından kullanışlı olabilir.

Her ne kadar veritabanı sistemleri farklı yerel koordinasyonlara ve şekillere sahip tek bileşenli sistemlerden oluşmuşsa da, iki bileşenli sistemlerin kuantum benzerliğine dayalı enerjetik ifadeleri neredeyse tek bileşenli sistemlerin ki kadar iyi olması etkileyicidir. Burada dikkat çekici olan şudur: iki bileşenli bir test sistemindeki bir atom için yerel çevrelerinde bulunan atomların çeşitlerinden bağımsız olarak ilgili atom çeşidine ait veritabanı kullanılarak toplan enerji farklarına katkısı hesaplanmıştır. Yani bu tez çalışmasında önerilen yöntem ile herhangi bir atom çeşidi için daha önce anlatıldığı gibi veritabanı oluşturulduktan sonra ilgili atom çeşidini içeren çok bileşenli nanoyapıların modellenmesi ve simülasyonu konusunda yapılacak çalışmalara ilham vermektedir.

Bununla birlikte yöntem sadece denge durumunda değil farklı basınçlar altında nanoyapıların enerjetik özelliklerinin incelenmesi açısından da ilham vericidir. Bu sayede belirli basınçlar altında ve belirli inert ortamlarda sentez proseslerinin modellenmesine yönelik dinamik simülasyonlar geliştirilebilmesi düşünülmektedir. Ancak yöntemin bu tip yaklaşımları geliştirmek üzere kullanılabilmesi çeşitli yazılımsal eklemelerin yanında çok kritik testlerden geçmesi gerekmektedir. Doktora

Çalışmalarım sırasında bu yöntemin uygulamaları hakkında çalışmayı planlamaktayım.

Bu çalışmada geliştirilen yaklaşımın diğ er bir potansiyel uygulama alanı ise bağlanma enerjileri gibi çeşitli fizikokimyasal nicelikleri kuantum benzerlik kavramıyla bir öngörü getirmesidir. Dolayısıyla farklı yüzeylerin gösterdikleri farklı moleküllere bağlanma özellikleri ile kuantum benzerlik ilişkisini araştırmak çeşitli sensör uygulamaları konusunda bir modelleme yöntemi olarak kullanılabilir. Yani nanokristallerin yüzey mühendisliğinde faydalanılabileceğı beklenmektedir.

Yukarıda bahsedilen modelleme ve simülasyon yaklaşımlarının önündeki en önemli zorluk hesaplamalı olarak etkin bir şekilde yerel benzerlik indislerinin elde edileceğı y k yoğunluklarını tayin etmektir. DFT gibi çok hassas ancak zaman alıcı bir yöntem ile yük yoğunlukları tayin edilebilir ancak çok kısıtlı bir aralıkta sınırlanmak durumundadır. Daha düşük seviye bir elektronik yapı yöntemiyle yük yoğunluklarının hızlı bir şekilde elde edilebilmesiyle hassasiyetten biraz kaybederek ancak taranacak aralığı genişleterek modelleme ve dinamik simülasyonun  n n  açacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Hvolbæk B., Janssens T. VW., Clausen B. S., Falsig H., Christensen C. H., Nørskov J. K., (2007), "Catalytic activity of Au nanoparticles", *Nano Today*, 2(4), 282-262.
- [2] Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S. E., (2009), "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?", *Angewandte Chemie-International Edition*, 48(1), 60-103.
- [3] Chang L. Y., Barnard A. S., Gontard L. C., BRE., (2010), "Resolving the Structure of Active Sites on Platinum Catalytic Nanoparticles", *Nano Letters*, 53(319).
- [4] Kohanoff J., (2006), *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press.
- [5] Martin R., (2004), *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press.
- [6] Born M., Oppenheimer R., (1927), "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Annalen der Physik*, 389(20), 457-484.
- [7] Hohenberg P., Kohn W., (1964), "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Reviews*, 136(3B), B864-B871.
- [8] Kohn W., Sham L. J., (1965), "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Reviews*, 140(4A), A1133-A1138.
- [9] Mezey P. G., (1999), "The holographic electron density theorem and quantum similarity measure", *Molecular Physics*, 96(2), 169-178.
- [10] Ayers P. W., (2000), "Density per particle as a descriptor of Coulombic systems", *The Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 97(5), 1959-1964.
- [11] Geerlings P., Boon G., Van Alsenoy C., De Proft F., (2005), "Density functional theory and quantum similarity", *International Journal of Quantum Chemistry*, 101(6), 722-732.
- [12] Carbó R., Leyda L., Arnau M., (1980), "How similar is a molecule to another? An electron density measure of similarity between two molecular structures", *International Journal of Quantum Chemistry*, 17, 1185-1189.
- [13] De Proft F., Vivas-Reyes R., Peeters A., Van Alsenoy C., Geerlings P., (2003), "Hirshfeld partitioning of the electron density: Atomic dipoles and their relation with functional group properties", *Journal of Computational Chemistry*, 24(4),

463-469.

- [14] Hirshfeld F. L., (1977), "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities", *Theoretica Chimica Acta*, 44, 129-138.
- [15] Lide D., (2008), *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Edition, CRC.
- [16] Perdew J., Burke K., Ernzerhof M., (1997), "Generalized gradient approximation made simple", *Physical Review Letters*, 78(7), 1396.
- [17] Blochl P., (1994), "Projector augmented-wave method", *Physical Review B*, 50(24), 17953-17979.
- [18] Monkhorst H. J., Pack J. D., (1976), "Special points for brillouin-zone integrations", *Physical Review B*, 13(12), 5188-5192.
- [19] Berntsen J., Espelid T. O., Genz A., (1991), "Algorithm 698: DCUHRE: an adaptive multidimensional integration routine for a vector of integrals", *ACM Transactions on Mathematical Software*, 17(4), 452-456.
- [20] De Boor C., (2001), *A Practical Guide to Splines*, Springer.
- [21] Ferrando R., Jelinek J., Johnston R. L., (2008), "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles", *Chemical Reviews*, 108(3), 845-910.
- [22] Engel T., (2006), "Basic overview of chemoinformatics", *Journal of Chemical Information and Modelling*, 46(6), 2267-227.
- [23] Karelson M., Lobanov V., Katritzky A., (1996), "Quantum-chemical descriptors in QSAR/QSPR studies", *Chemical Reviews*, 96(3), 1027-1043.
- [24] Bultinck P., Carbo-Dorca R., (2005), "Molecular quantum similarity using conceptual DFT descriptors", *Journal of Chemical Sciences*, 117(5), 425-435.
- [25] Carbo-Dorca R., Besalu E., (1998), "A general survey of molecular quantum similarity", *Journal of Molecular Structure-THEOCHEM*, 451(1-2), 11-23.
- [26] Kresse G., Fürthmüller J., (1996), "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Computational Material Science*, 6(1), 15-50.
- [27] Kresse G., Joubert D., (1999), "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method", *Physical Review B*, 59(3), 1758-1775.
- [28] Sun G., Kurti J., Rajczy P., Kertesz M., Hafner J., Kresse G., (2003), "Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications", *Journal of Molecular Structure-THEOCHEM*, 624, 37-45.

- [29] Willett P., Barnard J., Downs G., (1998), "Chemical similarity searching", *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 38(6), 983-996.
- [30] Trindade T., O'Brien P., Pickett NL., (2001), "Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties and Perspectives", *Chemistry of Materials*, 13, 3843–3858.
- [31] Carbo-Dorca R., Mezey P., (1996), *Advances in Molecular Similarity*, Volume 1, JAI Press.
- [32] Carbo-Dorca R., Mezey P., (1998), *Advances in Molecular Similarity*, Volume 2, JAI Press.

ÖZGEÇMİŞ

Muhammet İsmet Törehan Balta 1986 yılında İstanbul, Üsküdar'da doğdu. 2004 yılında başladığı İstanbul Kültür Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nü 2009 yılında başarıyla tamamlayarak, aynı yıl yüksek lisans eğitimine GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü'nde başladı. 2010 yılından bu yana Doç.Dr. Çetin Kılıç'ın yürütücüsü olduğu TBAG 109T677'nolu TÜBİTAK projesinde proje asistanı olarak çalışmıştır.