

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

GEÇİŞ ELEMENTİ KATKILI ATOMİK
KÜMELERİN STABİLİTESİ VE
MAGNETİK ÖZELLİKLERİ

SEMİRAN İPEK KÜSKÜ
DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

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

GEÇİŞ ELEMENTİ KATKILI ATOMİK
KÜMELERİN STABİLİTESİ VE
MAGNETİK ÖZELLİKLERİ

SEMRAN İPEK KÜSKÜ
DOKTORA TEZİ

DANIŞMANI
DOÇ. DR. SAVAŞ BERBER

FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2011



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 29.12.2010 tarih ve 2010/43. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/01/2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan SEMRAN İPEK KÜSKÜ'nün tez çalışması FİZİK Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Savaş BERBER

ÜYE

: Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE

: Prof. Dr. F. Necati ECEVİT

ÜYE

: Doç. Dr. S. Eren SAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

“Dünya’ya nasıl göründüğümü bilmiyorum ama bana göre ben deniz kenarında oynayan küçük bir çocuk gibi daha düzgün bir çakıl taşı veya sıradan deniz kabuğundan daha güzel bir deniz kabuğu bulmaya kendini adanmış biriyim, hem de hakikat okyanusu tüm keşfedilmemişliği ile önümde uzanırken...”

Sir Isaac Newton

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: GEÇİŞ ELEMENTİ KATKILI ATOMİK KÜMELERİN STABİLİTESİ VE MAGNETİK ÖZELLİKLERİ

YAZAR ADI: SEMRAN İPEK KÜSKÜ

Son zamanlarda atomik kümelerin şekil ve boyut bakımından kontrollü bir şekilde üretilibilmeleri, sentezlenen bu yapıların ilginç elektronik ve optik özelliklere sahip olmaları ve nanoteknolojideki mümkün uygulamaları nedeniyle bu yapıların özelliklerinin belirlenmesi çok önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir.

Birinci bölümde, Alice'in harikalar diyarına yolculuğu, *ab initio* toplam enerji hesaplama tekniklerini açıklayarak başlamaktadır. Birinci bölümde fullerenerin ve yarı iletken atomik küme (*cluster*) yapıların genel özelliklerinden ve mümkün teknolojik faydalarından bahsettikten sonra, bunu takip eden bölümde galyum arsenit *cluster* yapıların sitokiometriye bağlı olarak fullerene yapılar oluşturabildiği gösterildi. Homo-nükleer bağları azaltmak için pentagon köşeleri paylaşıldığında galyum arsenit fullerenerin daha kararlı olduğu bulundu. Her ne kadar galyum arsenit fullerenerler makul sıcaklıklara kadar dağılmadan kalabiliyor olsalarda, bu yapılar 2000 K ötesinde Ga-Ga bağının oluşması ile tetiklenen bir mekanizma ile çökmeye başlamaktadırlar.

Üçüncü bölümde geçiş metali katkı galyum arsenit fullerenerin yapısal ve elektronik özellikleri çalışıldı. Geçiş metali atomlarını galyum arsenit kafes içerisinde hapsedmek için gerekli olan enerjinin yine Ga ve As atomlarının konsantrasyonuna bağlı olduğu bulundu. Diğer katkılama senaryoları arasından, galyum arsenit fullerenerlere Cr atomu katkılamanın yapıları hem kimyasal reaksiyonlara karşı daha kararlı kıldığı hem de bu yapıları termal uyarılmalara karşı daha dayanıklı yaptığı bulundu. Ayrıca bu yapılara çoğunlukla Cr atomunun 3d orbitalinden kaynaklanan önemli miktarda net spin polarizasyona sahip oldukları görüldü.

Dördüncü bölümde diamondoid yapılara Cr atomu katkılamanın yapının elektronik ve yapısal özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla ilk prensip

hesaplamaları yapıldı. Cr atomunun yerleşmek için diamondoid yapının iç bölgelerini yüzeye yakın bölgelerine tercih ettiği ve Cr atomu katkılamanın bu yapıların HOMO-LUMO yasak enerji aralığını azalttığı bulundu.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: THE STABILITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL DOPED ATOMIC AGGREGATES

AUTHOR: SEMRAN İPEK KÜSKÜ

Recently, the investigation of the properties of semiconductor atomic aggregates is an attractive field of research due to the unique properties of these structures and possible applications in nanotechnology.

In the first chapter, the journey to the “Alice in wonderland” begins by elucidating the theoretical side of the *ab initio* total energy techniques. After clarifying the general properties of fullerenes, semiconductor clusters and their possible utilities in the technology in the first chapter, it has been shown that the gallium arsenide clusters can form fullerene structures depending on the stoichiometry of the constituent atoms in the subsequent chapter. It has been found that the hollow gallium arsenide fullerenes are stable when the pentagon edges are shared to reduce the number of homonuclear bonds. However, the gallium arsenide clusters are stable under moderate temperatures, clusters start collapsing beyond 2000 K by a mechanism triggered by the Ga-Ga bond formation.

In the third chapter, the structural and electronic properties of transition metal doped gallium arsenide fullerenes have been studied. It has been found that the energy that is gained encapsulating the transition metal atoms inside the cage varies depending on the Ga or As atom concentration in the fullerene cage. Among the other doping schemes, Cr atom doping into the gallium arsenide fullerene cages make the structures more durable against the thermal excitations and much more prone to chemical reactions. In addition, these structures have significant spin magnetic moments, mainly contributed by the 3d orbitals of the Cr atom.

In the fourth chapter, first principle calculations have been carried out to predict the effects of Cr atom substitution on the electronic and structural properties of diamondoids. It has been found that Cr atom prefers sitting on the inner sites to sitting on the surface sites of the diamondoids and doping with Cr atom decreases the HOMO-LUMO forbidden energy gap of the diamondoids.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, geniş bilimsel ufku ile her daim beni şaşırtan, grubunda olduğumdan dolayı her zaman onur ve gurur duyduğum, karşılaştığım tüm zorlukların çözülmesinde her türlü desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Savaş BERBER'e, doktora çalışmamın ilk yıllarında beni hep destekleyen Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE'ye ve Marmara Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. Zikri ALTUN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca beni destekleyen tez jüri üyelerim Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR'e, Doç. Dr. S. Eren SAN'a içtenlikle teşekkür ederim. Benim sorularımı kıbarca yanıtlamaya çalışan enstitümüz öğretim üyesi Prof. Dr. F. Necati ECEVİT'e ise minnettarlığımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma grubumuzda bulunan Araş.Gör. Doğan ERBAHAR'a, Araş. Gör. Ali ZERENTÜRK'e, Araş.Gör. Songül ÜSTÜNDAĞ'a, Tuba ÇOŞKUN'a, Fatma GÖZÜAK'a da benim tüm stresli anlarıma katlandıkları için teşekkür ederim

Bu çalışmam boyunca yaşadığım her türlü zorluğa benimle katlanmış olan, benimle üzülmüş ve sevinmiş olan ve sıcacık bir yuva sıcaklığını bana hep yaşatan annem Canan İPEK, babam Mikdat İPEK, kızım TUBA ve çok değerli eşim MUSA KÜSKÜ ise tüm minnettarlığımı ve teşekkürlerimi fazlasıyla hak etmekte.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	V
SUMMARY	VII
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
GİRİŞ	1
1.1 METOT	5
1.2 TOPLAM ENERJİ HESABI VE SÖZDE POTANSİYEL (<i>PSEUDO POTANSİYEL</i>)	10
1.3 ELEKTRON-ELEKTRON ETKİLEŞİMLERİ	12
1.4 DEĞİŞ-TOKUŞ (<i>EXCHANGE</i>) VE KORELASYON	12
1.5 YOĞUNLUK FONKSİYONELLERİ TEORİSİ (DFT)	12
1.5.a. Kohn-Sham Enerji Fonksiyoneli	13
1.5.b. Kohn-Sham Denklemleri	13
1.5.c. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı (<i>Local Density Approximation</i>)	14
1.6 PERİYODİK SÜPER HÜCRE (<i>SUPERCELL</i>)	16
1.7 BLOCH TEOREMİ	16
1.8 K NOKTASI ÖRNEKLEMESİ (<i>K POINT SAMPLING</i>)	17
1.9 DÜZLEM DALGA BAZ SETİ	18
1.10 KOHN-SHAM EŞİTLİKLERİNİN DÜZLEM DALGA TEMSİLİ	19
1.10.1 Periyodik Olmayan Sistemler	19
1.11 ATOMİK ORBİTAL BAZ SETİ	22
1.11.1 Orbitallerin Kesim Yarıçapı (r_c)	24
1.11.2 Orbitallerin Şekli	24
1.12 ELEKTRON-İYON ETKİLEŞİMLERİ	26
1.12.1 <i>Pseudo</i> -Potansiyel Yaklaşımı	26
1.11.1.a. Norm Korunumu	28
1.11.1.b. <i>Pseudo</i> -Potansiyel Oluşturma Prosedürü	29
1.11.1.c. Yakınsama Özellikleri	31
1.11.1.d. Düzlem Dalga Baz Setinde <i>Pseudo</i> Potansiyel	31

1.11.1.e. Yapı Faktörü	31
1.11.2 Toplam İyonik Potansiyel	32
1.12 İYON-İYON ETKİLEŞİMLERİ	33
1.13 KLASİK MATRİS DİYAGONALLEŞTİRME İLE HESAPLAMA YÖNTEMİ	34
1.13.a. Geleneksel Diyagonalleştirme Yönteminin Dezavantajları	36
1.13.b. Alternatif Metotlar	36
1.14 MOLEKÜLER-DİNAMİK METOT	36
1.14.a. Özdeğer Probleminin Deneme Dalga Fonksiyonunun Ardışık İyileştirilmesi ile Çözümü	37
1.15.b. Kısıtlar	39
1.15.c. Hareketin Moleküler Dinamik Denklemleri	39
1.15.d. Kısıtsız Hareket Denklemleri	40
1.15.e. Kısmen Kısıtlanmış Hareket Denklemleri	41
1.16 HAREKET DENKLEMLERİNİN İNTEGRALI	41
1.16.1 Verlet Algoritması	42
1.16.1.a. Verlet Algoritmasında Elektronik Dalga Fonksiyonlarının Ortogonalliği	42
1.16.1.b. Sönüm	43
1.16.1.c. Öz Yineleme (<i>Self-Consistency</i>)	44
1.16.2 Kohn-Sham Özseviyeleri	45
1.16.3 Moleküler Dinamikte Hesaplama Algoritması	47
1.16.4 Kohn-Sham Enerjisindeki Karasızlıklar ve Sapmalar	47
1.16.5 Moleküler Dinamiğin Hesaplama Maliyeti	48
1.16.6 Moleküler Dinamik Metodunun Zorlukları	49
1.17 KOHN-SHAM ENERJİ FONKSİYONELİNİN DİREKT MİNİMİZASYONU	49
1.18 BİR FONKSİYONUN MİNİMUMUNUN BULUNMASI	50
1.18.1 <i>Steepest Descents Metodu</i>	50
1.18.2 Eşlenik-Gradyent Tekniği (<i>Conjugate-Gradient</i>)	52
1.18.3.a. Tek Bir Bandın İterasyonla Güncellenmesi	55
1.18.3.b. Kısıtlar	55
1.19 İYONİK SİSTEMİN RELAKS OLMASI	56
1.19.1 Car-Parrinello Lagrangian	56
1.19.2 Hareket Denklemleri	56

1.20 HELLMANN-FEYNMAN TEOREMİ	57
2. YARI İLETKEN ATOMİK YAPILAR	59
2.1 KUANTUM NOKTA (<i>QUANTUM DOT</i>) YAPILAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ	59
2.2 YARI İLETKEN ATOMİK KÜMELERİN (<i>CLUSTER</i>) GENEL ÖZELLİKLERİ	59
2.3 FULLEREN YAPILAR VE GENEL ÖZELLİKLERİ	61
2.4 $\text{Ga}_x\text{As}_{x\pm 4}$ GALYUM ARSENİT FULLERENLER	63
2.4.1 Galyum Arsenit Fullerenlerin genel özellikleri	63
2.4.2 Simülasyonda Kullanılan Parametreler	64
2.4.3 Galyum Arsenit <i>Cluster</i> Yapıların Enerjileri ve Yapıları	66
2.4.4 Galyum Arsenit Fullerenlerin Elektronik Yapısı	72
2.4.5 Galyum Arsenit Fullerenlerin Termal Kararlılığı	74
2.4.6 Analiz Sonuçları	78
3. GECİŞ METALİ KATKILI $\text{Ga}_x\text{As}_{x\pm 4}$ FULLERENLER	79
3.2 Giriş	79
3.1 SİMÜLASYON PARAMETRELERİ	80
3.2.1 Cr Atomu Katkılı Galyum Arsenit Fullerenler: Cr@GaAs	81
3.2.3 Co Katkılı Galyum Arsenit Fullerenler: Co@GaAs	91
4. DİAMONDOİD YAPILAR	97
4.1 Giriş	97
4.2 CR ATOMU KATKILI ADAMANTANE MOLEKÜLÜNÜN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ	99
4.3 Cr@Diadamantane MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ	107
4.4 Cr@Triadamantane MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ	111
4.5 Cr@Tetramantane MOLEKÜLÜNÜN GEOMETRİK VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ	113
5. SONUÇLAR	118
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	130

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ab-initio	: Temel İlkelere Dayanan
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
GGA	: Genelleştirilmiş Yoğunluk Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation)
LSDA	: Yerel Spin Yoğunluk Yaklaşımı (LSDA)
XC	: Değiş-tokuş ve Korelasyon (Exchange and Correlation)
SIESTA	: The Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms.
MBE	: <i>Molecular Beam Epitaxy</i>
DOS	: Durum Yoğunluğu (Density of States)
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
μ_B	: Bohr Magneton (Elektronun Magnetik Dipol Momenti)
fs	: Femto saniye 10^{-15} s
ps	: Piko saniye 10^{-12} s
E_g	: HOMO-LUMO aralığı
E_F	: Fermi Enerji Seviyesi
$E_{\text{exchange-splitting}}$	: Seviyelerin değiş-tokuş etkileşiminden kaynaklanan yarıлма enerjisi.
a_0	: Bohr Yarıçapı (52.9177×10^{-3} nm. (SI biriminde.))
g_e faktörü	: Serbest elektronun spin açısal momentumundan kaynaklanan magnetik momenti.
nm	: 1×10^{-9} metre
Ψ_i	: i. Elektronik durumun dalga fonksiyonu
H	: Sistemin toplam enerji operatörü (Hamiltonyen)
$\varepsilon_{xc}(r)$	: Değiş-tokuş enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

- 1.1. Toplam enerjinin örgü sabiti ile değişim grafiği.
İnce çizgilerle gösterilen yer optimum örgü sabitine karşılık gelmektedir.
6
- 1.2. Katıda bir nokta kusuru için *supercell* geometrisinin şematik gösterimi. *Supercell* nokta çizgilerle gösterilen bölgedir. 20
- 1.3. Katı yüzey hesabı için kullanılan *supercell* geometrisi.
Supercell nokta çizgilerle gösterilmiştir. 21
- 1.4. Bir molekül için *supercell* geometrisi. 22
- 1.5. Tüm elektron (katı çizgiler) ve *pseudo*-elektron(kırık çizgiler) potansiyellerinin ve bunlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi. Tüm elektron ve *pseudo*-elektron değerlerinin uyduğu yarıçap r_c olarak gösterilmiştir. 27
- 1.6. Bir atom için iyonik *pseudo*-potansiyel oluşturma algoritması. 30
- 1.7. Geleneksel matris diyagonalleştirme metodu ile bir katının toplam enerjisini hesaplama prosedürünü gösteren akış şeması. 35
- 1.8. Moleküler dinamik metodunda tavlama prosedürünün şematik gösterimi. Sistem toplam enerjisi E_1 olan yüksek sıcaklıktan başlatılır. Bu enerji sistemin faz uzayının büyük bir kısmını dolaşmasına izin verir. Sistem E_2 , ve E_3 enerjilerine soğutulduğunda, sistem minimum enerji konfigürasyonunu bulur. 38
- 1.9. Dalga fonksiyonu katsayılarının $\{c\}$ sönümünün ve Kohn-Sham enerji fonksiyoneli $E[\{c\}]$ 'nin taban seviye durumu E_0 'a doğru değişiminin şematik gösterimi. 44
- 1.10. Kohn-Sham hamiltonyeninde, katsayıların $\{c\}$ ve toplam enerjinin moleküler dinamik hesabında son iki basamakta nasıl değiştiğinin şematik gösterimi. 45
- 1.11. Moleküler dinamik metodu ile bir katının toplam enerjisinin nasıl hesaplandığını gösteren akış şeması. 46
- 1.12. *Conjugate-gradient* ile *steepest descent* metotlarının izotropik olmayan bir harmonik potansiyelde yakınsama durumları. Üstte *steepest descent* metodu

yakınsama için çok sayıda ihtiyaç duyar. Altta *conjugate gradient* metodu iki stepte yakınsar. 52

2.1. İzole pentagon kuralına uymayan Ga bakımından zengin $Ga_{y+4}As_y$ fullerenlerin optimize yapıları. 66

2.2. As zengin Ga_xAs_{x+4} sitokimetriye sahip izole pentagon kuralına uymayan fullerenlerin optimize atomik yapıları. 8

2.3. IPR kuralına uymayan Ga_xAs_y fullerenlerde Ga zengin ($x = y + 4$) ve As zengin ($y = x + 4$) sitokimetrikleri için enerji grafikleri. (a) toplam atom sayısının ($x+y$) bir fonksiyonu olarak Ga_xAs_y fullerenlerin bağlanma enerjileri. (b) *Bulk* GaAs yapıdan ve As_2 gazından başlayan fulleren sentezi için reaksiyon enerjisinin toplam atom sayısına göre değişimi. (c) Aynı sentezlenme koşulları için atom başına reaksiyon enerjisi. As zengin fullerenlerin daha kararlı olduğu gözükmemektedir. 71

2.4. IPR kuralına uymayan Ga_xAs_y fullerenlerin elektronik yapısında enerji aralığı (E_g). İçi boş daireler Ga zengin fullerenleri ($x=y+4$), içi dolu daireler ise As zengin fullerenleri ($y=x+4$) göstermektedir. As zengin fullerenlerin daha kararlı olması beklenmektedir. 73

2.5. Ga_xAs_y fullerenlerin MD simülasyon sonuçları. (a) T_0 sıcaklığından başlanarak yapılan klasik mikrokanoik simülasyon boyunca ortalama sıcaklık $\langle T \rangle$. (b) MD simülasyonları boyunca *cluster* yapıların potansiyel enerjilerinin zaman ortalamasının $\langle \Delta U \rangle$ sıcaklığın zaman ortalamasına $\langle T \rangle$ göre değişim grafiği. 76

2.6. Termal uyarılma ile bozulan (a) $Ga_{22}As_{18}$ ve (b) $Ga_{18}As_{22}$ fullerenleri. Ga atomları kırmızı renkle As atomları ise beyaz renkle gösterilmiştir. 77

3.1. Cr atomu katkılı $Cr@Ga_{12}As_{18}$ 'in optimize geometrik yapısı. Ga atomları kırmızı, As atomları beyaz ve Cr atomu sarı renkte gösterilmiştir. 81

3.2. Cr atomu katkılı galyum arsenit fullerenlerin farklı sitokimetriklerine bağlı olarak atom başına bağlanma enerjisinin ($E_{binding}$) toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. İçi dolu daireler As-zengin durumu içi boş daireler ise Ga-zengin durumu göstermektedir. 82

3.3. Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerde net spin polarizasyonunun toplam atom sayısına ($x+y$) bağlı değişim grafiği. As zengin durum pembe ince çizgilerle Ga zengin durum ise siyah ince çizgilerle gösterilmiştir. 83

3.4. Cr atomu ile $\text{Ga}_{16}\text{As}_{12}$ fulleren kafes arasındaki etkileşimin antiferromagnetik *coupling* olmasından dolayı net spin polarizasyonunun kafes etrafında dağıldığını gösteren net spin konturu. Mavi ve gri renkler, ortadaki Cr atomu ile kafes arasındaki etkileşimin antiferromagnetik *coupling* olduğunu göstermektedir. 84

3.5. Cr@GaAs yapısı için net spin polarizasyonun konturu. Net spin polarizasyonu tamamiyle ortadaki Cr atomu tarafından belirlenmektedir. Mavi bölge Cr atomu ile kafes arasındaki etkileşimin ferromagnetik *coupling* şeklinde olduğunu göstermektedir. Galyum atomları kırmızı renkte Arsenit atomları ise gri renktedir. 85

3.6. Cr@GaAs fullerenler için *exchange* yarıma enerjisinin ($E_{\text{xc-splitting}}$), fullerendeki toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. Kırmızı çizgiler As zengin fullerenler için, ince siyah çizgiler Ga zengin fullerenler için çizilmiştir. 85

3.7. Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerin farklı sıcaklık aralıklarındaki uyarılmalara karşı kararlılıkları. Siyah içi dolu daireler As zengin durumu içi boş beyaz daireler ise Ga zengin durumu göstermektedir. Potansiyel enerji değişiminin ($\langle \Delta U \rangle$) ortalama sıcaklığa ($\langle T \rangle$) göre değişim grafiği. 87

3.8. Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerin farklı sıcaklık aralıklarındaki uyarılmalara karşı kararlılıkları. Siyah içi dolu daireler As zengin durumu içi boş beyaz daireler ise Ga zengin durumu göstermektedir. Ortalama sıcaklığın ($\langle T \rangle$) ilk sıcaklık (T_0)'a göre değişim grafiği. 87

3.9. $\text{Cr@Ga}_{20}\text{As}_{16}$ ile $\text{Mn@Ga}_{20}\text{As}_{16}$ yapılarının optimize geometrik yapıları. Cr atomu Ga atomlarını kendine doğru çekmektedir. Arkada kalan atomlar daha koyu tonda çizilmiştir. 88

3.10. Mn katkılı galyum arsenit fullerenlerde bağlanma enerjisinin (E_{binding}) toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. 91

3.11.(a) Mn katkılı galyum arsenit fullerenlerde farklı spin polarizasyon durumlarına göre *Exchange* yarılmasındaki değişiminin toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. Çarpaz işaretler net spin polarizasyonunun $5 \mu_B$ olduğu durum ile net spin polarizasyonunun $3 \mu_B$ olduğu durumlardaki *exchange* yarılmasını göstermektedir. Yıldız işaretleri ise net spin polarizasyonunun $5 \mu_B$ olduğu durum ile net spin polarizasyonunun $1 \mu_B$ olduğu durumlardaki *exchange* yarılmasını göstermektedir. (b) İçerideki küçük resimde net spin polarizasyonun Mn atomu üzerinde lokalize olduğu gözüküyor (koyu mavi bölge). 91

3.12. Co katkılı $\text{Co@Ga}_{22}\text{As}_{18}$ fulleren için $1 \times 10^{-3} \mu_B / a_0^3$ birimli *majority* spin yoğunluğu ile *minority* spin yoğunluğunun farkı alınarak ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) hesaplanan net spin yoğunluğunun üç boyutlu yüzey yapısı. Açık mavi bağ Co atomunun bulunduğu yerdir. Koyu mavi ve gri bölgeler Co atomu ile kafes arasındaki etkileşimin antiferromagnetik olduğunu göstermektedir. 92

3.13. Co atomu katkılı Ga bakımından zengin ve As bakımından zengin yapılardaki *exchange* yarıma ($E_{\text{exchangesplitting}}$) enerjisinin yapıdaki toplam atom sayısına (x+y) bağlı değişimi. Kırmızı çarpraz işaretler Ga zengin fullerenler için mavi çarpraz işaretler ise As zengin fullerenler için kullanılmıştır. 92

3.14. Co katkılı galyum arsenit fullerenlerde atom başına bağlanma enerjisinin (E_{binding}) yapıdaki toplam atom sayısına (x+y) bağlı olarak değişim grafiği. 94

3.15. Co, Mn ve Cr katkılı galyum arsenit yapılarda katılma enerjisinin *cluster* yapıdaki toplam atom sayısı (x+y)'na göre değişim grafiği. Cr katkılı durum kırmızı çarpraz işaretler ile Mn katkılı durum mavi çarpraz işaretlerle son olarak Co katkılı durum ise sarı üçgenlerle gösterilmiştir. 95

4.1. Gri renklerle gösterilmiş diamond örgü ile kırmızı renklerle gösterilmiş adamantane molekülü [Yaghi, Omar M. et. all., 2003]. 98

4.2. Sağdan sola sırasıyla (a) adamantane, (b) diadamantane ve (c) triamantane moleküllerinin optimize olmuş geometrik yapıları. Turuncular Hidrojen atomlarını yeşiller ise Karbon atomlarını göstermektedir. 100

4.3. Bir Karbon (C) atomu yerine Krom (Cr) atomu dop edilerek elde edilen enerji bakımından en iyi olan sırasıyla a.) Adamantene , b.) Diadamantene, c.) Triamantene *cluster* yapılar. 101

4.4. Adamantane (C_6H_{12}) molekülünün taban durumunda geometrik yapısı. Yeşil renk Karbon atomlarını koyu turuncu renk ise Hidrojen atomlarını göstermektedir. Bazı Karbon atomları 2 adet Hidrojen atomuna sahipken bazı Karbon atomları 1 adet Hidrojen atomuna sahiptir. 102

4.5. (a) Bir adet H atomuna sahip C atomunun yerine Cr atomu geçtiği zaman elde edilen Cr@adamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. (b) İki adet H atomuna sahip C atomunun yerine Cr atomu geçtiği zaman elde edilen Cr@adamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. 103

- 4.6. Cr katkılı adamantene molekülü için spin polarize elektronik DOS. İnce aralıklı çizgi E_f seviyesini göstermektedir. Kırmızı çizgiler Cr katkılı durum için spin polarize DOS'tur. Siyah çizgiler ise yalnızca Adamentene molekülünün DOS yapısıdır. 103
- 4.7. Cr@Adamantane *cluster* yapı için a) LUMO civarındaki elektronik seviyenin b) HOMO civarındaki elektronik seviyenin dalga fonksiyonu. Lacivert ve sarı renkler dalga fonksiyonlarının farklı fazlarını göstermektedir. E_F civarında çizilen dalga fonksiyonları dalga fonksiyonlarının reel kısmıdır. 104
- 4.8. *Majority* ve *minority* spin yoğunluklarının ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) farkı alınarak hesaplanan net spin yoğunluğunun 3 boyutlu konturu. 105
- 4.9. Diadamantane'in taban durumunda geometrik yapısı. 107
- 4.10 a.) Diadamantane molekülünde 1 Hidrojenli C atomunun yerine Cr atomu dop edildiğinde elde edilen Cr@Diadamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. b.) 2 adet Hidrojen atomuna sahip C atomunun yerine Cr atomu dop edildiğinde elde edilen Cr@Diadamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. a.) durumu b.) durumuna göre 0.44 eV daha iyidir. 108
- 4.11. Cr@Diadamantane molekülünde spin polarize durum yoğunluğu (DOS) grafiği. Kırmızı çizgiler Cr katkılı durumu siyah çizgiler ise saf Diadamantane durumunu göstermektedir. 108
- 4.13. Cr@Diadamantane molekülü için a.) LUMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. b.) HOMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. Zıt fazlı dalga fonksiyonları lacivert ve gri renkler ile gösterilmiştir. 109
- 4.14. Cr katkılı Triamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. 110
- 4.15. a.) Cr@Triamantane molekülünde Cr atomu ile komşu C atomları arasındaki bağların gösterildiği konturun alındığı siyah çember ile gösterilmiş düzlem ve atomlar. b) Lokal DOS'un çizildiği düzlemde Cr atomu ile komşu atomlar arasındaki yönelimli kovalent bağlar. En sağda lokal DOS'un çizildiği *isosurface* kontur aralığı (seviye/ $\text{\AA}^3\text{eV}$). Kırmızıdan maviye doğru elektron yoğunluğu azalmaktadır. 110
- 4.16. Cr@Triamantane molekülü için net spin yoğunluğunun 3 boyutlu konturu. 113
- 4.17. Tetramantane molekülünün mümkün olan beş izomerinden ilk üçünün optimize geometrik yapıları. a.)Tetramantane-1, b.)Tetramantane-2, c.)Tetramantane-3 114

- 4.18.(a)Cr@Tetramantane-1 molekülünün optimize geometrik yapısı. (b) Cr@tetramantane-2 izomerinin optimize olmuş geometrik yapısı. 115
- 4.19. Cr@Tetramantane-2 izomerinde net spin yoğunluğunun 3 boyutlu konturu. Net spin yoğunluğu Cr atomu üzerinde gözükmemektedir. Cr atomu ile komşu atomlar arasındaki etkileşim antiferromagnetik *coupling* şeklindedir. Tüm molekülün net spin polarizasyonu $2 \mu_B$ 'dur. 115
- 4.20.Cr@Tetramantane-2 molekülü için a.) HOMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. b.) LUMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. Zıt fazlı dalga fonksiyonları lacivert ve gri renkler ile gösterilmiştir. Cr atomu açık mavi bölgedir. 116
- 4.21. Cr@Tetramantane-3 izomerinin optimize olmuş geometrik yapısı. 117

GİRİŞ

Nano bilim oldukça küçük boyuttaki malzemelerin özellikle boyutları 100 nm'yi aşmayan atomik kümelerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin çalışıldığı bilim dalıdır. Bu alandaki temel motivasyon malzemelerde kristal boyutu küçüldükçe *bulk* malzemelerin elektronik, optik ve mekanik davranışlarında ne gibi değişiklikler meydana geldiğidir. Litografi tekniği gibi desenleme tekniklerinin, moleküler demet epitaxy (MBE) gibi sentezleme yöntemlerinin çok çok küçük boyutlarda (1-100 nm) malzeme üretimine olanak sağlamasıyla birlikte ortaya çıkan düşük boyutlu malzemeler yukarıdaki motivasyonun bir sonucudur [Timp].

Nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler nano boyutta yarı iletken malzemelerin kontrollü ve kesin bir şekilde üretilmesine de olanak sağlamaktadır. Bu tip yarı iletken cihazlarda elektronların kuantum mekaniksel doğaları baskındır. Bu tip cihazlar normal transistörlerden çok daha hızlı olduğu gibi verileri daha küçük alanlara sıkıştırabilirler. Bu cihazlarda boyutların küçülmesi elektronların bir, iki veya üç boyutta hapsolmuş kuantumsal davranışlarını da beraberinde getirir. Bu davranış nedeniyle elektronlar banda benzer elektronik seviyelerde değil atomdaki gibi ayırık enerji seviyelerinde bulunur. Bu nedenle bu malzemelerin özellikleri *bulk* hallerinden farklı olabilir. Buna örnek olarak Si *bulk* verilebilir. Si *bulk* sahip olduğu indirekt band aralığından dolayı, ışık yaymada etkin değilken, uygun konfigürasyondaki Si parçacıklar ışık yayabilme kapasitesine sahiptirler [Nayfeh].

Bu yarı iletken malzemelerden Karbonun bir formu olan grafin, fulleren ve fulleren katılar da oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Özellikle grafinin oda sıcaklığındaki elektron mobilitesinin $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ olması [Novoselov], oda sıcaklığında gözlenen anormal kuantum hall etkisi [Geim], spin- yörünge etkileşimin az olmasından dolayı oda sıcaklığında sahip olduğu spin koherens mesafesinin 1 mikrometre civarında olması [Tombros] elementlerin farklı formlarının yeni uygulama alanları açabileceğine dair güzel örneklerdir. Spin relaksasyon süresi spine bağlı uygulamalarda çok önemli olduğundan [Tanaka], boyuta bağlı olarak uygun yarı iletken nano yapılar spin uygulamaları için eşsiz olabilir. Özellikle 2D yarı iletken (kümeler) dotlar aşırı yoğun bilgisayar bellekleri ile düşük eşikli lazerler gibi ileri teknolojik cihazların yapımında temel teşkil edecektir.

Kuantum dotlar gibi yapısal olarak *bulk* malzemenin birim hücresinin özelliklerini göstermeyen daha az sayıda atoma sahip moleküler yapılar ve atomik kümeler (*cluster*) ise yine elektronların hareketinin sınırlı olması ve deneysel olarak boyut seçici bir hassasiyetle üretilibilmeleri nedeniyle ilginçtir [Borisenko].

Ayrıca *cluster* yapıların içersine metal atomu katkılanmasıyla, karbon dışındaki elementlerin de fulleren yapısına sahip olabilmeleri mümkün olmaktadır. Özellikle Si_{20} *cluster* yapının içersine Zr atomu katkılanırsa, Si_{20} fulleren olarak kalabilmektedir [Kumar]. Bu şekilde izole olarak kararlı kalması mümkün olmadığı halde içersine metal atomu hapsetmekle kararlı hale gelen yeni *cluster* yapılar elde etmekte mümkün olmaktadır. Yine bu *cluster* yapılar, uygun metal atomlarının katkılanması ile tek bir magnetik domain gibi davranan magnetik yapılara da dönüşebilmektedir [Kumar-b].

Aynı zamanda molekül ve *cluster* matris yapılarda spin-yörünge etkileşimi ile ince yapı etkileşimleri zayıf olduğundan, spin koherensliğinin kaybolma süresi oldukça uzundur. Bu nedenle de spin ömür süresi oldukça uzundur. Bu durum bu yapıları spin elektroniği için önemli kılmaktadır [Vincenzo].

Son zamanlarda bu nano yapılardan magnetik özelliklere sahip olanları da oldukça dikkat çekmektedir. Örneğin Manganez katkılı II-VI ile III-V yarı iletken bileşikler oldukça geniş çaplı çalışılmıştır. CdSe kuantum *dot* yapılara Mn atomunun nasıl katkılanacağı ve bu dotların spin polarize diyotlarda nasıl kullanılabileceği konuları oldukça yenidir[Wang-b]. Ayrıca bu yapılardaki elektronların spinleri kuantum haberleşme sisteminin temelini teşkil edecek olan qubitler olarak kullanılacaktır. Son on yılda birçok metal, yalıtkandan ve yarı iletkendeki kuantum *dot* sentezlenebileceğine dair birçok makale yayınlanmıştır. Bu yapıların elektriksel, mekanik ve magnetik özellikleri *bulk* yapılardan oldukça farklıdır. Organik veya polimer malzemelerin içersine katılmış yarı iletken veya metalik kuantum dotlara voltaj uygulandığında bu yapıların hafıza etkisi gösterdikleri gözlenmiştir.

Cluster yapılarda yüzey/hacim oranının yüksek olması bu yapıları katalizör olarak kullanma imkânını doğurmuştur. Örneğin karbon nanotüplerin, cinnamaldehyde ($C_6H_5CH=CHCHO$) molekülünün hidrojenlenmesinde katalizör görevi gördüğü bilinmektedir [Collins]. Katı altın kimyasal olarak tepkimeye

girmese de, altın nano parçacıklar hidrokarbonların kısmi oksidasyonunda, doymamış hidrokarbonların hidrojenlenmesinde ve azotoksitlerin indirgenmesinde mükemmel katalizörlerdir [Haruta; Walden].

Bunun yanı sıra hali hazırda günümüz yarı iletken teknolojisinde önemli bir yere sahip olan GaAs yapıların boyutları küçüldüğü zaman ortaya çıkacak yeni özellikler de cihaz uygulamaları bakımından önemli olabilir. Çünkü çok çeşitli boyut ve yapılara sahip kuantum noktalar çok farklı elemetlerden sentezlenebilir [Editorial]. Buna örnek olarak Silikon üzerine sentezlenmiş SiGe kuantum dotlar gösterilebilir [Katsaros]. Bir çok yarı iletken malzeme uyarıldıklarında mükemmel ışık yayıcı olduklarından, nano boyutta bu malzemelerden yayılan ışığın dalga boyunu malzemenin büyüklüğüne bağlı olarak değiştirebilme imkanı doğmaktadır [Brus]. Bu nedenlerden dolayı hâlihazırda kullanılan yarı iletkenlerin nano boyuttaki özelliklerini incelemek önem teşkil etmektedir. Karbondan başka yarı iletkenlerin de fulleren gibi sıfır boyutlu formaları olabileceği BN için deneysel olarak gösterilmiştir [Hirano].

Bu nedenlerden ötürü bu tez çalışmasında galyum arsenit fullerenlerin yapısal olarak mümkün olup olmadıkları, bu yapıların termodinamiksel ve elektronik kararlılığı çalışılmıştır. Galyum arsenit fullerenlerin hem boyutlarına hem de sitokiometrilere bağlı olarak yapısal ve elektronik özellikleri *ab initio* metodu kullanılarak araştırılmıştır. Galyum arsenit fullerenlerin meydana gelmesi için gerekli oluşum enerjisi hesaplanmıştır. Bu hesaplama sırasında bu yapıların lazer buharlaştırma yöntemi ile oluşturulabileceği öngörülmüştür.

Ayrıca içi boş galyum arsenit fullerenlerin içersine geçiş metali atomu katkılıandığında bu yapıların net spin polarizasyonu, elektronik ve yapısal özellikleri, termodinamiksel özellikleri araştırılmıştır. Geçiş metali katkılamanın galyum arsenit fullerenlerin kararlılığı üzerinde ne gibi değişikliklere neden olduğu detaylı olarak irdelenmiştir. Ayrıca hangi geçiş metalinin net spin polarizasyonu ve değiş-tokuş yarılmasının (*exchange splitting*) daha iyi olduğu araştırıldı. Bu sonuçlara göre spintronikte uygulama alanı bulup bulamayacakları da tartışıldı.

Karbonun diğer bir formu olan elmas yapı ise mekaniksel sertliği, kimyasal ajanlara karşı kararlılığı, yüksek termal iletkenliği, geniş band aralığı ve insan

vücüdüne hiç bir yan etkisinin bulunmaması nedeniyle tıbbi ve endüstriyel uygulamalarda oldukça önemlidir. Elmas yapının temel yapı taşları diyebileceğimiz ve yüksek miktarlarda ve saflıkta kimyasal yollarla sentezlenebildiği gibi doğal olarak petrolde de bulunan hidrojenle sonlandırılmış elmas kristalciklerin (*diamondoid*) n tipi katkılanmasıyla (O, S, N, P) elektron yayma kapasitelerinin arttığı bilinmektedir [Fokin-b]. Elmas yapıya p tipi atom katkılanmasının (özellikle Boron gibi) ve çeşitli kimsayal fonksiyonel grupların bağlanmasıyla *diamondoid* yapıların metal yüzeylerindeki yük transferini etkilediği bilinmektedir [Wang-c].

Diamondoid yapıların bu özelliklerinden dolayı bu çalışmada geçiş metali atomunun bir Karbon atomunun yerine geçmesiyle elde edilen yeni diamondoid yapıların elektronik, yapısal ve spin polarizasyon özellikleri de *ab initio* yöntemi ile araştırıldı. Bu katkılanma için gerekli oluşum enerjisi hesaplandı. Ayrıca geçiş metali katkılamanın elektronik yapı üzerindeki etkisi detaylı olarak incelendi. Nano yapılarda hiç bir dış etki yerel kalamadığından bu katkılamanın tüm yapı üzerindeki etkisi incelendi.

Son olarak, katkısız galyum arsenit fullerenlerin, geçiş metali katkılı galyum arsenit fullerenlerin ve geçiş metali katkılı diamondoid yapıların hesaplama sonucu elde edilen özelliklerine bağlı olarak nano teknolojide uygulama bulup bulamayacakları tartışıldı. Deneycilere yol gösterebilmek amacıyla bu malzemelerin mümkün sentezlenme koşulları üzerinde duruldu.

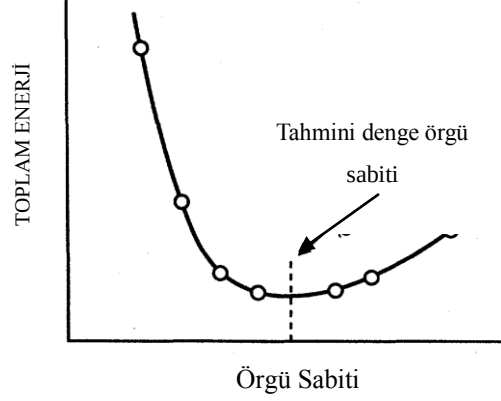
1.1 METOT

Bu tez çalışması boyunca temel ilkelere dayanan (*ab initio*) yoğunluk fonksiyonelleri teorisi kullanılarak geçiş elementi katkılı atomik kümelerin kararlılığı ve magnetik özellikleri araştırılmıştır. *Ab initio* metoduna dayanan SIESTA kodu tüm hesaplamalarda kullanılmıştır. Bu bölümde öncelikle *ab initio* toplam enerji hesaplama yöntemleri üzerinde durulacaktır.

Düşük enerji fiziği, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerin birçok alanında birçok olayın kuantum mekaniğinin elektronlara ve iyonlara yaklaşımı ile açıklanabileceğine dair çok az şüphe vardır. Modern kuantum teorisinin uygulanabilirlik limitleri ve hatta tahminlerin yorumlanması hala filozoflar arasında süregelen tartışma konularındandır. “Dalga fonksiyonlarının olasılıklı doğasını nasıl yorumlayacağız?, bir ölçüm nelerden oluşur? kuantum mekaniği bilinci tasvir edebilir mi?”, bir sistemin durumu ile ilgili ne kadar bilgi edinebiliriz?”, kuantum mekaniği bilinci (*consciousness*) tasvir edebilir mi?” gibi sorular temelde önemlidir. Bu soruların hala tartışma konusu olmaları gerçeğine rağmen, dünyanın başka tam bir tasviri mümkün olsun ya da olmasın, modern kuantum teorisinin ortaya koyduğu tahminler inanılmaz bir kesinliğe sahiptir. Bu kesinliğin göze çarpan örneklerinden biri, elektronun g faktörünün deneysel sonuçlarla uyumlu olarak bulunmasıdır. Kuantum teorisinin atomların enerji seviyeleri, kovalent bağ, metaller ve yalıtkanlar arasındaki farklar gibi soruları kapsayan birçok kavrama doğru ve kapsamlı çözümler ortaya koyduğu da kanıtlanmıştır.

Kuantum mekaniğinin elektronlardan ve çekirdeklerden oluşan sistemlerin toplam enerjilerini veya toplam enerjiler arasındaki farkları doğru verebilmesi, bu niceliklere bağlı olan diğer fiziksel gözlenebilirlerin de hesaplanabilmesini mümkün kılmaktadır. Bir atomlu sistemlerin toplam enerjilerini hesaplamada kullanılan kuantum mekaniksel kanunlar aynı zamanda bu kanunlar için en kusursuz testlerden bazıları olup, daha karmaşık sistemlerin toplam enerjilerinin hesaplanmasında temel teşkil ettiler. Bu yüzden kuantum mekaniğinin atomik kümelere toplam enerjilerini de doğru hesaplayacağını beklemek mantıklıdır. Bu güne kadar bu beklenti deneylerle zaman zaman teyid edilmektedir.

Örneğin bir kristalin denge durumundaki örgü sabiti, toplam enerjiyi minimum kılan bir değer olup, farklı örgü sabitlerine bağlı olarak toplam enerji hesaplamaları yapıldığında ve enerjinin örgü sabitine göre değişim grafiği çizildiğinde bu grafiğin minimum noktası denge durumundaki kristalin örgü sabiti olacaktır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Toplam enerjinin örgü sabiti ile değişim grafiği. İnce çizgilerle gösterilen yer optimum örgü sabitine karşılık gelmektedir.

Toplam enerji tekniklerinin *bulk* modülü, fononlar, piezoelektrik sabitleri, faz geçişi sıcaklık ve basınç değerlerini kesin olarak hesaplayabildiği de kanıtlanmıştır. [Cohen-b; Joannopoulos-a; Pickett]. Bazen kuantum mekaniğinin temelde atomik ölçekteki olayları tasvir etmek için geliştirildiği söylenmektedir ki bu sorun beraberinde şu soruyu getirmektedir “direkt olarak atomik ölçekteki olaylarla ilgilenmeyen bilim dallarına kuantum mekaniksel hesaplamaların faydası nedir?” Dünyamız atomların ve moleküllerin etkileşimlerinden oluştuğundan dünyanın detaylı ve temelde anlaşılması bu etkileşimlerin kavranmasına son derece bağlı olmalıdır. Bu tip bir kavrama için araştırma yapma artık sırf bir felsefi bir kafa yorma olmayıp, pratik bir metodolojidir.

Atomik ve makroskobik seviyeler arasındaki ilişkiye birçok örnek verilebilir. Biyolojik sistemlerdeki anahtar ve kilit mekanizması, şekilleri ilgili biyolojik reaksiyonun “anahtarına” karşılık gelen tasarımcı ilaçların gelişimine öncülük etti. Buna karşılık, kovalent bağların kuantum mekaniksel tasviri dolayısıyla bu ilaçların şekilleri bilinmektedir ve anlaşılabilir. Her ne kadar şimdiye kadar hiçbir ilaç içeriğindeki molekülün şekli Schrödinger eşitliği çözülerek belirlenmediyse de bu çeşit bir uygulama artık uzak değil.

Kuantum mekaniğinin malzeme biliminde atomik ölçeğin de ötesinde uygulama örnekleri mevcuttur. Bir malzemede kusur atomik ölçekte bir bağın aşırı zorlanması ve kırılması ile başlar. Bu nedenle bir malzemenin nerede ve ne zaman kusura sahip olacağının kuantum mekaniği tarafından belirlenebileceği açıktır. Kuantum modellemeye ihtiyaç duymadan da malzeme biliminde önemli gelişmeler olmasına rağmen, bu ilerleme atomik dünyaya inildiğinde çoğu zaman sınırlıdır. Örneğin dislokasyonların davranışları ve özellikleri ile ilgili bilinenler klasik elastik modelinden geliyor fakat bu örneklerde bile dislokasyonun özü hakkında çok az şey bilinmektedir çünkü işin bu kısmı kesin olarak kuantum modelleme gerektirmektedir. Hatta sadece makroskobik ölçekte uygulanabilir olan klasik elastik teori bile malzemenin kuantum mekaniksel davranışının parametreleri olan elastik sabitler ile atomik dünyaya direkt olarak bağlıdır. Elastik sabitleri gibi malzeme sabitleri laboratuvarı kolayca ölçülüyor olmasına rağmen, bir kıtanın sürüklenmesini modelleyen jeofizikçi, kuantum hesapları atlayan deneyleri gerçekleştirme lüksüne sahip değildir. Günümüzde jeofiziksel basınçları laboratuvarı oluşturmak mümkün değildir. Bu nedenle dünyayı meydana getiren malzemelerin faz diagramlarında yüksek basınç ile ilgili kısımlar bilinmemektedir. Jeofizikçiler araştırmalarını sürdürebilmek için gerekli parametreleri onlara sağlayacak olan kuantum mekaniksel modellemeden oldukça faydalanacaklardır.

Bir bilim adamı ne zaman kuantum modellemeyi dikkate almalıdır? Yukardaki örnekler kuantum mekaniksel modellemenin deney yapmanın mümkün olmadığı durumlarda dikkate alınması gerektiğini önermektedir. Bu durum jeofizik örneğinde olduğu gibi sadece deney yapmanın mümkün olmadığı durumlarla sınırlı olmayıp fiziksel benzerlerine oranla daha güçlü deneysel kontrol sağlayan “hesaplamalı deneyleri” de kapsamaktadır. Örneğin araştırmacı bir kimyasal reaksiyonun sürecini anlayabilmek ve kontrol edebilmek için teorik kimyasal hesaplama ile deneysel olarak kararsız olan durumlara ve açılara bağları eğebilir veya malzemelerde deneysel sonuçları etkileyen, safsızlıkların o yöne doğru ayrıştığı izole kusurları çalışabilir.

Diğer dikkate alınması gereken ise nelerin hangi maliyete kuantum mekaniksel hesaplanabileceğidir. Makul kuantum mekaniksel hesaplamaların sınırı deneylerin bir alternatif olduğu durumlara kadar bile daha uygun maliyetle genişlemiş bulunmaktadır. Kovalent bağın orjinal modellemesinin nicel olarak kesin olmadığı ve

bu bağıın enerjisini doğru vermediğı doğrudur. Buna rağmen, Schrödinger denklemini çözen kimyacılar kovalent bağıın enerjisini, denge uzunluğunu, kuvvet sabitlerini ve polarizibilitesini doğru hesapladılar. Fizikçiler elastik sabitleri, örgü sabiti gibi malzemelerin birçok özelliğini hesaplayabilen metotlar geliştirdiler. Sadece içerdığı iyonların atom numarası gibi özelliklerine gerek duyan bu metotlara *ab initio* metotlar denir.

Fizikçilerin ve kimyacıların kullandığı *ab initio* metotların birçoğı 10 yıldan daha uzun bir süredir kullanımdadır. Son zamanlarda bu metotlar güçlü bilgisayarlardan daha fazla yararlanmak amacıyla modifiye edilmiştir. 10 yıl önce *ab initio* metotları yalnızca bir kaç atom içeren sistemleri modelleyebilirdi ve bu nedenle gerçek dünyaya uygulamaları sınırlıydı. Şimdilerde birçok model onlarca atomu içeren sistemleri ve ilginç problemleri modelleyebilmektedir. Tüm bu metotların yanında toplam enerji sözde potansiyel (*pseudo* potansiyel) metodunun ayrı bir yeri vardır. Bu metot önceleri bir kaç atomlu sistemleri modelleyebiliyorken, şimdilerde binlerce atomlu sistemleri modelleyebilmektedir ve bu sayı önümüzdeki beş yılda en az 10 kat artacaktır. Kuantum mekaniksel modellerinin sınırlarının bu kadar genişlemiş olmasıyla, toplam enerji *pseudo* potansiyel metotları ile kuantum mekaniksel hesaplamalara geniş çapta ilginç problemler girmiştir bu nedenle gelecekte kuantum mekaniğinin uygulamaları bilimde yeni alanlar açabilir. Üstesinden gelinen atom sayısının artması direkt olarak *ab initio pseudo* potansiyel metodun hesaplamalı etkinliğinin artmasından dolayıdır. Bu demektir ki maliyet açısından kuantum modellemenin deneyden daha verimli olduğu problemlerin sayısı da artmaktadır.

Toplam enerjiye bağılı tüm fiziksel özellikleri hesaplamak için sadece bir adet teorik aparata ihtiyaç varken, bir malzemenin özelliklerinin her birini ölçmek için tamamiyle farklı deneysel aparatlara ihtiyaç vardır. Bu durum kuantum mekaniksel modellemenin deneysel ölçümlere üstünlüğünü gösterir. Bilgisayarların maliyetindeki düşme ile aynı fonksiyonları gerçekleştirmek için gerekli olan deneysel düzeneklerdeki aletlerin maliyetleri karşılaştırıldığında kuantum mekaniksel modellemenin fiziksel deneylere maliyet açısından üstünlüğünün zamanla arttığı görülür.

Toplam enerji *pseudo* potansiyel hesaplamaları birim hücresinde bir kaç atom

içeren sistemler için bile ciddi miktarda bilgisayarda işlem zamanı gerektirir ve bu zaman birim hücrede atom sayısının artmasıyla artar. Bu nedenle birim hücresinde yüzlerce atom içeren sistemlerde daha etkili nümerik algoritmalar kullanmak çok hayatidir. Bu metotlar arasında özellikle devrimsel nitelikte olan iki *ab initio* toplam enerji metodu önemlidir. Car ve Parrinello tarafından 1985 yılında bulunan moleküler dinamik metodu, matris tekniği yoluyla diskret haldeki kısmi diferansiyel denklemlerin öz yinelemeli çözümlerini bulmak yerine tek bir fonksiyonu *simulated annealing* metodu ile minimize etmeyi getirdi. Car-Parrinello metodu birim hücresinde yüzlerce atom içeren sistemler için kullanılabilir. Fakat bu metod daha büyük sistemler için kullanılırsa ciddi zorluklarla karşılaşılır. Yakın zamanda Teter ve Gillan tarafından 1989 yılında bu zorlukların üstesinden gelen “*conjugate gradient*” adlı metod geliştirildi [Teter-c]. Bu metot, simule tavlama ile minimum bulma metodunu, direkt tamamen öz yinelemeli, ikinci mertebeden minimum bulma yöntemine dönüştürerek toplam enerji hesaplamaktadır. Bu metotları kullanarak binlerce atom içeren sistemleri modellemek mümkündür.

Moleküler dinamik ve *conjugate gradient* metotları ile daha önce matris diyagonalleştirme metotlarının dahi hesaplayamadığı büyük sistemler için *pseudo* potansiyel hesaplamalar yapılabilir. Ayrıca bu metotlar ilk kez sıfırdan farklı sıcaklıklardaki sistemler için izlenebilir özellikte *ab initio* kuantum mekaniksel simülasyonlara da olanak sağlar. Hatta bu tekniklerin etkinliklerinin artması soygazlar, geçiş elementleri ve oksijen gibi birinci satır elementlerinin de geniş çaplı *pseudo* potansiyel hesaplamalarının uygulama alanlarına girmesine olanak sağladı. Bir çalışma *pseudo* potansiyel hesaplamaların bu tip atomları içeren sistemler için çok sayıda fakat kontrol edilebilir düzeydeki düzlem dalga baz set ile de gerçekleştirilebileceğini gösterdi [Allan; Bar-Yam; Rappe-b; Vanderbilt-a; Troullier]. Bunların artan etkinliği sayesinde moleküler dinamik ve *conjugate-gradient* metodu ile çok büyük düzlem dalga baz setini kullanarak büyük toplam enerji *pseudo* potansiyel hesaplamaları bu yeni *pseudo* potansiyeller kullanılarak yapılabilir. Böylelikle daha öncesinde mümkün olmayan büyüklükteki sistemler bile çalışılabilir hale geldi.

1.2 Toplam Enerji Hesabı ve Söзде Potansiyel (*Pseudo Potansiyel*)

Bu metotla ilgili inceleme için J. Ihm [Ihm] ve arkadaşları tarafından 1979 'da ve Denteneer ve van Haeringen tarafından 1985 yılında yazılan makalelere bakılabilir. Bu makaleler bu teknikleri kod haline getirmek isteyenler için iyi bir kaynak niteliğindedir. Toplam enerji hesaplamaları ancak geniş çapta basitleştirmeler ve yaklaşımlar yapılırsa gerçekleştirilebilir.

Bir katının elektronik ve geometrik yapısının tahmini sistemle ilgili kuantum mekaniksel toplam enerji hesaplamasının yapılmasını ve ardından bu enerjinin elektronik ve çekirdek koordinatlarına göre minimize edilmesini gerektirir. Elektronlar ile çekirdek arasındaki büyük kütle farkından ve parçacıklar üzerindeki kuvvetlerin aynı olmasından dolayı elektronlar çekirdeğin hareketine anında tepki verirler. Bu nedenle çekirdek adiabatik olarak ele alınır ve çoklu cisim dalga fonksiyonunda elektronik ve çekirdek koordinatları ayrılır ki bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı denir. Adiabatik yaklaşım çoklu cisim problemini kısmen donmuş çekirdek konfigürasyonunda elektronların hareketinin dinamik çözümüne indirger.

Bu basitleştirme ile bile, çok cisim problemi hala zordur. Daha ileri düzeydeki basitleştirmeler ile toplam enerji hesaplamaları etkin bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bunlar elektron-elektron etkileşimini modellemek için yoğunluk fonksiyonelleri teorisi, elektron-ion etkileşimini modellemek için *pseudo* potansiyel teori, aperiodyk sistemleri modellemek için *supercell* metodu, elektronik koordinatlarının en mümkün halini bulmak için iteratif minimum bulma tekniklerini içerir.

Çok kısaca temel konsept şu şekildedir.

- (i) Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) [Hohenberg; Kohn] oldukça güçlü etkileşen (sistemde çekirdek varken) elektron gaz problemini lokal olmayan etkin bir potansiyel altında hareket eden tek parçacık problemine dönüştürür. Her ne kadar bu potansiyel tam olarak bilinemesi de, lokal yaklaşımlar bu potansiyelin oldukça iyi sonuçla çalışmasını sağlar. Teorisyenler bu potansiyelleri kullanarak yaptıkları toplam enerji hesaplamalarında bazı deneylerle örtüşecek şekilde taban durum

özelliklerini bulabildiklerinden dolayı geçtiğimiz son yıllarda yoğunluk fonksiyoneli teorisi yeniden canlandı. Bu nedenle bu lokal yaklaşımların DFT’ de kabulü çok çeşitli malzemeler ve sistemler üzerindeki bu başarılı araştırmalardan hemen sonra gerçekleşmiştir. Genellikle bu malzemelerde toplam enerjideki farklılıklar yüzde bir kaç, yapısal parametreler ise Angstromun onda biri civarındadır. Fakat kohesiv enerjideki hata aralığı %10’dan daha fazla olabilir.

- (ii) *Pseudo*-potansiyel teori [Philips; Cohen-a] güçlü elektron ion potansiyelini daha zayıf fakat katıda hareket eden bir valans elektronun tüm göze çarpan özelliklerini tasvir eden, rölativistik etkileride içeren yeni bir potansiyel (*pseudo* potansiyel) ile değiştirir. Böylece orjinal katı sanki (*pseudo*) valans elektronları ve sanki ion çekirdekleri (*pseudo-ion*) ile değiştirilir. Bu *pseudo* elektronlar korun dışında orjinal elektronların hissettiği potansiyelin aynısını hissederken, korun içersinde daha zayıf bir *pseudo* potansiyelin etkisi altındadırlar. Gerçek şu ki potansiyelin zayıf olması önemlidir ancak bu şekilde dalga fonksiyonları daha küçük bir düzlem dalga setine açılıp Schrödinger denkleminin çözümü daha basitleştirilebilir. Düzlemsel dalgaların baz set (*basis set*) olarak kullanılması sayesinde kompleks, düşük simetriye sahip konfigürasyonlar sistematik ve kesin bir şekilde çalışılabilir.
- (iii) Süpersel (*Supercell*) yaklaşımı atomların periyodik olmayan konfigürasyonlarının Bloch teoremi çerçevesinde ele alınmasını sağlar [Ashcroft]. Bu yaklaşımda öncelikle geniş bir birim hücre alınır ve bu hücre uzayda periyodik olarak ötelenir. Bu yaklaşım çok yüksek simetriye sahip konfigürasyonlar için geçerli olan Koster-Slater Green fonksiyonu metodu ile başarıyla test edildi [Braff].
- (iv) Son olarak yeni iteratif diyagonalleştirme yaklaşımları toplam enerji fonksiyoneli minimize etmek için kullanılabilir [Car; Payne; Williams; Gillan-a; Stich; Teter-b]. Bunlar geleneksel diyagonalleştirme metotlarından daha etkili metotlardır. Bu yeni metotlar iyonik kuvvetlerin ve toplam enerjilerin kestirme bir şekilde hesaplanmasını sağlayarak modern toplam enerji hesaplamalarının seviyesini önemli ölçüde arttırır.

1.3 Elektron-Elektron Etkileşimleri

Herhangi bir elektronik yapı hesaplamasında en zor problem elektron-elektron etkileşimlerinin dikkate alınmasının gerekliliğidir. Elektronlar yükleri arasındaki Coloum etkileşiminden dolayı birbirlerini iterler. Elektronlardan müteşekkil bir sistemin Coloumb enerjisi elektronları uzaysal olarak birbirinden ayrı tutarak azaltılabilir. Fakat bu durum elektronları ayrı tutmak için elektronik dalga fonksiyonlarını deforme etmek için gerekli enerji maliyetini dengelemelidir.

1.4 Değiş-Tokuş (*Exchange*) ve Korelasyon

Elektronlar fermiyon olduklarından herhangi iki elektronun değiş tokuş edilmesiyle çoklu elektron sisteminin dalga fonksiyonu anti simetrik olmalıdır. Dalga fonksiyonun anti simetrikliği aynı spine sahip elektronlar arasında uzaysal ayrışmaya neden olur ve böylelikle sistemin Coulomb enerjisini azaltır. Dalga fonksiyonun anti simetrisinden dolayı elektronik sistemin enerjisindeki azalma değiş tokuş (*exchange*) enerjisi olarak adlandırılır. Toplam enerji hesaplamalarına bu enerjinin katılması oldukça geneldir ve genellikle Hartree-Fock yaklaşımı olarak bilinir. Eğer zıt spine sahip elektronlar uzaysal olarak da ayrılabilirler ise, elektronik sistemin enerjisi Hartree-Fock değerinin altına düşürülebilir. Bu durumda elektronik sistemin Coulomb enerjisi, elektronların kinetik enerjisindeki artış maliyetine karşılık azaltılır. Elektronik sistemin çoklu cisim enerjisi ile Hartree-Fock yaklaşımında hesaplanan sistemin enerjisi arasındaki farka korelasyon enerjisi denir [Fetter]. Kompleks bir sistemin korelasyon enerjisini hesaplamak oldukça zordur fakat bu yönde elektron-gaz dinamiğini kullanan kuantum Monte Carlo gibi gelecek vadede adımlar da atılmış durumdadır [Fahy; Li]. Günümüzde bu metotlar çeşitli karmaşıklıkta sistemlerin toplam enerji hesaplamalarında takip edilebilecek türden değildir ve elektron-elektron etkileşimini tarif etmek için başka alternatif yöntemlere ihtiyaç vardır.

1.5 Yoğunluk Fonksiyonelleri Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonelleri teorisi Hohenberg ve Kohn (1964) ve Kohn ve Sham (1965) tarafından elektron gazındaki değiş-tokuş etkilerini tasvir eden basit bir metot geliştirme amacına yönelik olarak geliştirdi. Hohenberg ve Kohn değiş-tokuş enerjisini ihtiva eden toplam enerjinin elektron yoğunluğunun eşsiz bir fonksiyoneli

olduğunu (statik bir dış potansiyel olsa bile) kanıtladılar. Toplam enerji fonksiyonelinin minimum değeri sistemin taban enerji durumudur ve minimumu veren yoğunluk gerçek tek parçacık taban durum yoğunluğudur. Kohn ve Sham ise çok elektron probleminin nasıl tek elektronlu öz yinelemeli (*self-consistent*) hale getirilebileceğini gösterdiler. Daha detaylı bilgi için [Von Barth; Jones; Ludena] bakılabilir.

1.5.a. Kohn-Sham Enerji Fonksiyoneli

Dolu elektronik seviyelerden oluşmuş Ψ_i setinin enerji fonksiyoneli denklem [1.1] 'deki gibi yazılabilir.

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \Psi_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i \right] d^3r + \int V_{ion}(r) n(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n(r)] + E_{ion}(\{R_i\}) \quad (1.1)$$

Burada E_{ion} , R_i konumundaki çekirdek ya da iyonlara bağlı olan Coulomb enerjisi, V_{ion} toplam statik elektron-ion potansiyeli, $n(r)$ ise denklem [1.2] 'deki gibi tanımlı elektron yoğunluğudur. $E_{xc}[n(r)]$ ise değiş-tokuş fonksiyoneli.

$$n(r) = 2 \sum_i |\Psi_i(r)|^2 \quad (1.2)$$

Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin yalnızca minimum değerinin fiziksel bir anlamı vardır. Minimumda, Kohn –Sham enerji fonksiyoneli R_i konumundaki iyonlar ile elektronlardan oluşan sistemin taban enerji durumuna eşittir.

1.5.b. Kohn-Sham Denklemleri

Kohn –Sham enerji fonksiyoneli minimize eden Ψ_i dalga fonksiyonlarının setini bulmak gereklidir. Bu set Kohn-Sham denklemlerinin öz yinelemeli (self consistent) olarak çözülmesiyle elde edilir [Kohn].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (1.3)$$

Burada Ψ_i elektronik durumun dalga fonksiyonu, i ve ε_i ise Kohn-Sham özdeğeri olup elektronların $V_H(r)$ Hartree potansiyeli denklem [1.4] 'deki gibidir.

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (1.4)$$

Değiş-tokuş potansiyeli V_{xc} ise şu şekilde verilir.

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} \quad (1.5)$$

Kohn-Sham denklemleri etkileşen çoklu cisim problemini diğer elektronlardan kaynaklanan etkin bir potansiyel altında hareket eden fakat etkileşmeyen tek parçacıklı denklemler setine dönüştürür. Eğer değiş-tokuş enerji fonksiyoneli tam olarak bilinseydi, bu fonksiyonelin yoğunluğa göre türevi değiş tokuş potansiyelini kesin olarak verirdi.

Dolu elektronik seviyelerin (1.3)'deki denklemini oluşturmak için kullanılan elektronik potansiyelini üreten yük yoğunluğunu verebilmesi için Kohn-Sham denklemleri öz yinelemeli olarak çözülmelidir. Kohn-Sham tek parçacık özdeğerlerinin toplamı toplam elektronik enerjiyi vermez çünkü bu toplam Hartree enerjisindeki ve değiş-tokuş enerjisindeki elektron-elektron etkileşiminin etkilerini fazladan tekrar içerir. Genel olarak söyleyecek olursak Kohn-Sham özdeğerleri tek parçacıklı elektron seviyelerinin enerjileri olmaktan çok toplam enerjinin bu seviyelerin doluluk sayılarına göre türevidir [Janak]. Neyseki atomik veya moleküler hesaplamalardaki en dolu özdeğer yaklaşık olarak bu sistem için relaks olmamış iyonlaşma enerjisidir [Perdew].

1.5.c. Bölgesel Yoğunluk Yaklaşımı (*Local Density Approximation*)

Hohenberg-Kohn teoremi değiş tokuş enerjisini elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak yazabilmeyi mümkün kılar. Elektronik sistemin değiş-tokuş enerjisini tasvir etmenin en kolay yolu bölgesel yoğunluk yaklaşımını (*local density approximation* (LDA)) kullanmaktır [Kohn]. Bu yaklaşım toplam enerji *pseudo*

potansiyel hesaplamalarında evrensel olarak kullanılmaktadır. LDA yaklaşımında elektronik sistemin değiş-tokuş enerjisi, elektron gazında r noktasında bulunan her elektronun değiş-tokuş enerjisinin $\varepsilon_{xc}(r)$ 'nin bu gazla aynı yoğunluğa sahip homojen elektron gazındaki her bir elektronun değiş-tokuş enerjisine eşit olduğu varsayımına dayanılarak elde edilir. Böylece

$$E_{xc}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(r)n(r)d^3r \quad \text{ve} \quad \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\delta [n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\delta n(r)} \quad (1.6)$$

$$\text{ve } \varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}^{\text{homojen}}[n(r)] \text{ dir.} \quad (1.7)$$

LDA yaklaşımı değiş-tokuş enerjisinin lokal olduğunu varsayar. Homojen elektron gazının değiş-tokuş enerjisi için bir çok parametre vardır [Wigner; Kohn; Hedin; Vosko; Perdew-c]. Bunların tamamı birbirine yakın toplam enerji değerlerini verir. Bu parametreler yüksek yoğunluktaki elektron gazı için kesin olan değiş-tokuş enerjisini, orta ya da düşük yoğunluktaki elektron gazının değiş-tokuş enerjisine bağlamak için interpolasyon formüllerini kullanır.

LDA prensipte elektron yoğunluğundaki homojensizlikleri ihmal eder. Yaklaşımın bu eksik yanı dikkate alındığında, LDA ile yapılan hesaplamaların ne kadar başarılı olduğunu belirtmekte fayda var. Bunun nedeninin daha sonra LDA yaklaşımının değiş-tokuş değişimi için toplam kuralını doğru vermesi olduğu anlaşılmıştır [Harris; Gunnarson; Langreth-b]. LDA yaklaşımını daha iyi hale getirmek için yapılan gradyent açılım metotları ise LDA ile elde edilmiş sonuçlar üzerine ciddi düzeltmeler getirmemiştir. Bunun nedeni bu yaklaşımların değiş-tokuş değişimi için toplam kuralına uymamasıdır. Ancak bu kuralı görünür kılan metotlar LDA üzerine uyumlu ilerlemeler getirmiştir [Langreth-a, Langreth-c].

LDA sabit bir iyonik potansiyel altındaki elektronlardan oluşan sistemin spin polarize olmayan enerjisi için tek bir global minimum vermektedir. Bu nedenle enerji minimizasyon yöntemleri elektronik sistemin global enerji minimumuna oturacaktır. Fakat magnetik malzemeler için elektronik enerjide birden fazla lokal minimum beklenebilir. Eğer elektronik sistem için enerji fonksiyoneli bir çok lokal minimuma sahip ise global enerji minimumunu bulmak için faz uzayının büyük bir kısmı

üzerinden enerji fonksiyoneli hesaplamak gerekeceğinden, toplam enerji hesaplamalarını gerçekleştirmek oldukça pahalı olacaktır.

1.6 Periyodik Süper hücre (*Supercell*)

Çoklu cisim probleminin tek parçacık problemine indirgenebilmesine rağmen diğer sonsuz sayıdaki elektronlar ve iyonlar tarafından oluşturulmuş etkin statik bir potansiyel altında hareket eden ve etkileşmeyen sonsuz sayıdaki elektronları ele alabilmek gibi ciddi bir problemi de olduğu açıktır. İki zorluğun daha üstesinden gelinmelidir. Sistemdeki sonsuz sayıdaki her bir elektron için dalga fonksiyonu hesaplanmalıdır. İkinci olarak her bir elektronik dalga fonksiyonu tüm katıyı sardığından, her bir dalga fonksiyonunu açmak için gerekli olan baz set sonsuzdur. Her iki problemde periyodik yapılarda hesaplamalar Bloch teoremi kullanılarak yapıldığında çözülmüş olur.

1.7 Bloch Teoremi

Bloch teoremi periyodik katıda her elektronik dalga fonksiyonunun hücre periyodik kısmı ile dalga kısmının çarpımı şeklinde yazılabileceğine dayanır [Ashcroft].

$$\Psi_i(r) = \exp[ik \cdot r] f_i(r) \quad (1.8)$$

Dalga fonksiyonunun hücre (*cell*) periyodik kısmı dalga vektörleri kristalin ters örgü vektörleri olan baz setle açılabilir.

$$f_i(r) = \sum_G c_{i,G} \exp[iG \cdot r] \quad (1.9)$$

Burada ters örgü vektörleri $G \cdot l = 2\pi m$ olarak tanımlanır. Burada l kristalin örgü vektörü ve m ise tamsayıdır. Bu nedenle her bir elektronik dalga fonksiyonu düzlem dalgaların toplamı olarak yazılabilir.

$$\Psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(k+G) \cdot r] \quad (1.10)$$

1.8 K Noktası Örneklemesi (*K Point Sampling*)

Elektronik seviyeler ancak katının sınır koşullarına bağlı olan k noktaları setinde izinlidir. Bu izinli k noktalarının yoğunluğu katının yoğunluğuna bağlıdır. Katıdaki sonsuz sayıdaki elektronlar sonsuz sayıdaki k noktalarına neden olurken ancak sonlu sayıdaki elektronik seviyeler her bir k noktasını işgal eder. Bloch teoremi sonsuz sayıdaki elektronik seviyeleri hesaplama problemini sonsuz sayıdaki k noktasında bulunan sonlu sayıdaki elektronik dalga fonksiyonlarının hesaplama problemine dönüştürür. Her bir k noktasındaki dolu seviyeler katının elektronik potansiyeline katkı verir ki prensipte bu potansiyeli hesaplayabilmek için sonsuz sayıda hesaplamaya ihtiyaç vardır. Fakat k noktasında birbirine çok yakın olan elektronik dalga fonksiyonları neredeyse birbirinin aynıdır. Bu nedenle k uzayı bölgesindeki elektronik dalga fonksiyonlarını temsil etmek üzere tek bir k noktasındaki dalga fonksiyonları kullanılabilir. Böylelikle elektronik potansiyeli hesaplayabilmek ve böylelikle katının toplam enerjisini belirleyebilmek için sadece sonlu sayıdaki k noktasındaki elektronik seviyeler yeterlidir.

Elektronik potansiyelin, Brillouin bölgesinde özel k noktaları setinde elektronik seviyelerin hesaplanmasıyla bulunan toplam enerjiye katkısını çok kesin yaklaşımlarla belirleyebilmek için metotlar geliştirilmiştir [Chadi; Cohen; Joannopoulos-b; Cohen-b; Monkhorst; Evarestov]. Bu metotları kullanarak, çok az sayıdaki k noktasındaki elektronik seviyeleri hesaplayarak yalıtkanların ve yarı iletkenlerin elektronik potansiyeli ve toplam enerjileri için kesin yaklaşımlar elde edebiliriz. Bir metalin elektronik potansiyelini ve toplam enerjisini hesaplamak daha zordur çünkü Fermi yüzeyini doğru belirleyebilmek için daha yoğun k noktası setine ihtiyaç vardır. K noktası samplingden kaynaklanan toplam enerjideki hatalar daha sık sayıda k noktası kullanılarak elimine edilebilir. K noktalarının yoğunluğu arttıkça toplam enerji yakınsayacağından k noktası samplingden kaynaklanan hatalarda sıfıra gider. Prensipte, yoğun k noktaları setinde elektronik dalga fonksiyonlarını elde etmek için yeterince hesaplama zamanı olduğu sürece yakınsamış elektronik potansiyel ile toplam enerjiyi elde etmek her zaman mümkündür. K uzayında çok yoğun bir *sampling* yapmanın hesaplama maliyeti $k.p$ toplam enerji metodunu kullanarak azaltılabilir [Robertson-a; Robertson-b]. Bu teknikte yoğun k noktaları setinde ki çözümler, $k.p$ pertürbasyon teorisi kullanılarak daha sık k noktalarının

çözümlerinden elde edilebilir.

1.9 Düzlem Dalga Baz Seti

Bloch teoremi her k noktasındaki elektronik dalga fonksiyonlarının diskret düzlem dalga baz setine açılacağını söyler. Prensip, elektronik dalga fonksiyonunu bu şekilde açmak sonsuz sayıda düzlem dalga baz seti gerektirir. Fakat $(\hbar^2/2m)|k + G|^2$ küçük kinetik enerjisine sahip düzlem dalgaların $c_{i,k+G}$ katsayıları, büyük kinetik enerjilere sahip olan düzlem dalgalarınınkinden daha önemlidir. Böylece düzlem dalga baz seti belli bir kesim değerinden daha küçük kinetik enerjili düzlem dalgalarla oluşturulabilir. Eğer her bir elektronik dalga fonksiyonunu açmak için sürekli düzlem dalgaların baz seti gerekli olsaydı, kesim enerjisi ne kadar küçük olursa olsun baz set sonsuz geniş olurdu. Bloch teoreminin uygulanması elektronik dalga fonksiyonunun diskret düzlem dalgalarla açılmasına izin verir. Diskret baz setine bir kesim enerjisi koymak sonlu bir baz setin oluşmasına neden olur. Düzlem dalgaya böyle bir kesim enerjisi koymak toplam enerjiye bir hata getirir. Fakat bu hata miktarı kesim enerjisi arttırılarak azaltılabilir. Prensip, toplam enerji yakınsayana kadar kesim enerjisi arttırılmalıdır fakat ilerleyen bölümlerde daha düşük enerjili kesim enerjilerinde de hesaplama yapmanın mümkün olacağı gösterilecektir.

Düzlem dalgaların baz set olarak kullanılmalarındaki diğer bir zorluk kesim enerjisi ile baz set sayısının süreksiz olarak değişmesidir. Genelde, bu süreksizlikler k nokta setindeki farklı k noktaları için farklı kesim değerlerinde olacaktır. (İlaveten, sabit bir kesim enerji değerinde birim hücrenin şeklinin ya da boyutunun değiştirilmeside düzlem dalga baz setinde süreksizliklere neden olacaktır.). Daha yoğun k noktası seti kullanılarak bu problemin üstesinden gelinebilir. Fakat problem daha yoğun k noktası seti kullanıldığında da hâlen vardır. Sonsuz sayıda k noktası setiyle oluşturulan baz setindeki seviye sayısı ile hesaplamada kullanılan baz setindeki seviye sayısı arasındaki farkı dikkate alarak bu problemin üstesinden gelinebilir [Francis].

1.10 Kohn-Sham Eşitliklerinin Düzlem Dalga Temsili

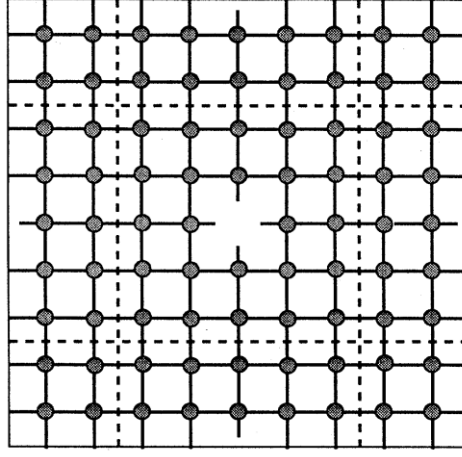
Elektronik dalga fonksiyonları için düzlem dalgaların baz set olarak kullanıldığında, Kohn-Sham denklemleri oldukça basit bir forma indirgenir. Denklem (1.10), (1.3)'te yerine konur ve r üzerinden integre edilirse seküler bir denklem elde edilir.

$$\sum_{G'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G') \right] c_{i,k+G'} = \varepsilon_i c_{i,k+G} \quad (1.11)$$

Bu formda kinetik enerji diyagonal olup birçok potansiyel terimi fourier transformlarıyla tasvir edilir. Denklem (1.11)'in çözümü matris elemanları $H_{k+G,k+G'}$ olan Hamiltonyen matrisinin diyagonaleştirilmesi ile elde edilir. Matrisin büyüklüğünü $(\hbar^2/2m)|k + G_c|^2$ kesim enerjisi belirler ve bu matris hem kor elektronlarını hem de valans elektronlarını içeren sistemler için oldukça büyük bir matristir. Bu ciddi problemin üstesinden sözde-potansiyel yaklaşımı kullanılarak gelinebilir.

1.10.1 Periyodik Olmayan Sistemler

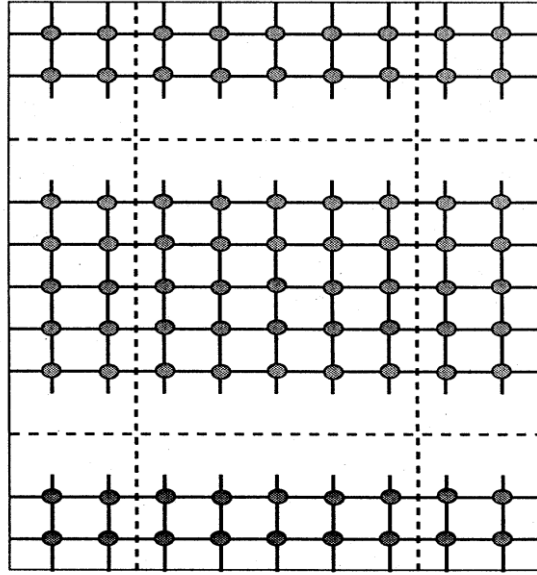
Bloch teoremi ne tek bir kusur içeren sistemlere nede kristal yüzeyine dik bir doğrultuda uygulanabilir. Her nekadarsa yüzey hesabı için gerekli olan düzlem dalga baz seti yüzey düzleminde diskret olsa da, kusur hesabı için sürekli düzlem dalga baz seti gerekebilirdi ve bu set yüzeye dik doğrultuda sürekli olurdu. Bu nedenle bu tür hesaplamalar kesim enerjisi ne kadar küçük olursa olsun sonsuz sayıda düzlem dalga baz setine ihtiyaç duyabilirdi. Bu tür sistemlerde hesaplamalar eğer periyodik süper hücre (*supercell*) kullanılırsa gerçekleştirilebilir. Nokta kusuru için kullanılan *supercell* Şekil 1.2'deki gibidir. Kusur içeren *supercell* kristal tarafından sarılmış durumdadır.



Şekil 1.2. Katıda bir nokta kusuru için *supercell* geometrisinin şematik gösterimi. *Supercell* nokta çizgilerle gösterilen bölgedir.

Supercell'e periyodik sınır koşulları uygulanır ve böylelikle *supercell* Şekil 1.2'deki gibi tüm uzay boyunca üretilmiş olur. Tek bir kusur içeren kristalin enerjisinin hesaplanmasındansa, kusurlar içeren kristalin her bir birim hücresinin enerjisi hesaplanır. Komşu hücrelerdeki kusurların birbirleriyle etkileşmelerini engellemek için *supercell* yeterince büyük seçilmelidir. Hesaplanan kusur enerjisi yakınsayana kadar supercelin hacmi arttırılarak komşu hücrelerdeki kusurların bağımsızlığı kontrol edilebilir. Daha sonra komşu birim hücrelerdeki kusurların etkileşmediğine emin olunabilir.

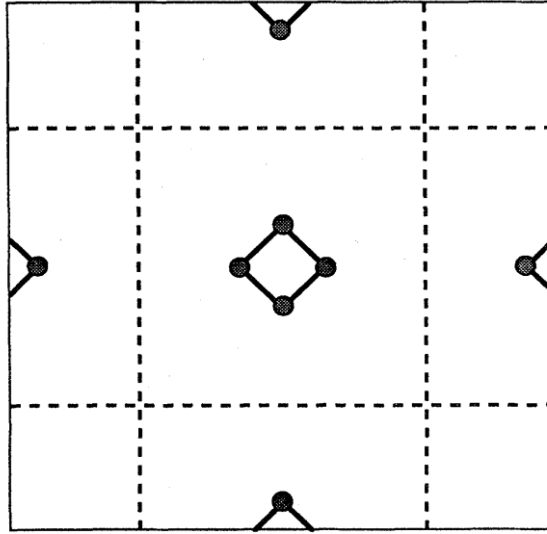
Bir yüzey, yüzey düzleminde periyodikliğe sahip olabilir ancak yüzeye dik düzlemde periyodikliğe sahip olamaz. Yüzey hesabı için *supercell* Şekil 1.3'deki gibidir.



Şekil 1.3. Katı yüzey hesabı için kullanılan *supercell* geometrisi. *Supercell* nokta çizgilerle gösterilmiştir.

Supercell kristal yüzeyi (*slab*) ve vakumu içerir. Tüm uzay boyunca bu *supercell* geometrisi devam ettirilir ve bir dizi kristal *slab* için toplam enerji hesaplanır. Hesaplamaların gerçekten de izole bir yüzeyi temsil ettiğini garantileyebilmek için kristal *slablar* etkileşmeyecek şekilde vakum bölgesi yeterince geniş olmalıdır. Ayrıca her bir kristal *slabın* iki yüzünün katıdaki gibi etkileşmemesini sağlamak için *slab* yeterince kalın olmalıdır.

Son olarak, bu bakış açısıyla Şekil 1.4'te gösterildiği gibi moleküllerde çalışılabilir [Joannopoulos-a]. Yine *supercell* komşu moleküllerin etkileşmesini engelleyebilecek kadar geniş olmalıdır.



Şekil 1.4. Bir molekül için *supercell* geometrisi.

1.11 Atomik Orbital Baz Seti

Ab initio metodunun kompleks ve büyük sistemler içinde kullanılabilir olabilmesi için hesaplama maliyetinin simülasyon hücresindeki atom sayısı ile lineer olarak değiştiği $O(N)$ metotlar geliştirmek çok önemlidir. Lineer bağıllık için gerekli olan şeyler, yerellik ve lokalize dalga fonksiyonlarından oluşmuş baz setin hassasiyetidir. Ayrıca her atom için kaç tane baz fonksiyonun kullanılacağı ve bu fonksiyonların lokalize olduğu bölgenin genişliği de önemlidir. Atomik orbitaller diğer metotlara göre daha geniş lokalizasyon bölgesi sağlaması ve gerekli baz fonksiyonu sayısını azaltması bakımından oldukça önemlidir [Hernández-a,-b]. Ancak bu yöntemde ödenmesi gereken bedel, yakınsama testi için sistematik bir yöntem bulunmamasıdır. Düzlem dalga ve gerçek uzay grid yöntemlerinden farklı olarak baz set sayısını arttırmanın eşsiz bir yolu yoktur ve yakınsama hızı baz fonksiyonun nasıl genişletildiğine bağlıdır. Bu durum temelde problemlere yol açmaz ancak baz fonksiyonu hazırlanırken biraz daha çaba harcanmalıdır. Küçük lokalizasyon aralığında bir kaç orbitalle yakınsamaya ulaşmak en etkin durumdur. Atomik orbitallerden oluşmuş baz fonksiyonları optimize edilirken aslında bu fonksiyonların radyal şekli optimize edilir. Kuantum kimya uygulamalarında kullanılan Gaussian tipi atomik orbitaller lineer bağıllık için uygundur [White; Lippert-b]. Fakat Gaussian tipi orbitaller optimizasyon sırasında genellikle daha çok

sayıda Gaussian ve geniş lokalizasyon aralığına ihtiyaç duyarlar. Nümerik orbitaller bu bakımdan daha esnektir. Literatürde minimal tek (*single*) ζ (zeta) orbitaller ile ilgili *tight binding* metodu ile yapılmış çok sayıda çalışma vardır. Tek zeta orbitaller genellikle farklı şekillerdeki küresel potansiyel kuyulara hapsedilmiş izole atomun öz fonksiyonlarıdır [Sankey; Horsfield] ya da bu öz fonksiyonların modifiye edilmiş halleridir [Kenny]. Bu metot belli bir kesim yarıçapından (r_c) sonra sıfıra giden oldukça lokalize orbitaller verir. Baz setleri daha karmaşık hale getirmek için hapsedilmiş atomun uyarılmış durumlarını da almak mümkün olabilir ama bu durumda uyarılmış durumların delokalize karakteri bu yöntemin etkinliğini olumsuz yönde etkiler. Bu olumsuzlukları azaltmanın bir yolu daha sert hapsedici potansiyel kullanmaktır.

Tek zeta baz seti aynı zamanda minimum baz set olup serbest atomun valansında en çok doluluğa sahip orbitallerin her bir açısal momentum kanalı için bir tek radyal fonksiyona sahiptir. Her bir açısal momentum kanalına bir fonksiyon daha eklenerek radyal esneklik sağlanır ve bu durumda çift ζ zeta fonksiyonu elde edilir. Bu ikinci tip fonksiyonu elde etmenin farklı yolları mevcuttur. Hesaplamalarda kullanılan nümerik orbitalleri belirleyen parametreler hesaplanan sistemin toplam enerjisini minimum kılıncaya kadar serbest şekilde varyasyona tabii tutulur. Optimum baz set daha sonra hesaplanan yapının özellikleri bakımından test edilir (kohesif enerji, elastik sabitler, örgü sabitleri gibi). Kuantum kimyasında kullanılan ayırık (*split*) valans yaklaşımında, Gaussian tipindeki bir atomik orbital genişletilir ve en sıkıştırılmış olanlar birinci çift zeta fonksiyonunu bundan daha genişletilmiş olanlar ise diğer fonksiyonlarını meydana getirir. Diğer bir yöntemde ikinci zeta birinci zetanın doluluk oranına göre türevidir [Lippert-a]. Oldukça sıkı lokalize fonksiyonlar elde etmek için hapsedilmiş atomun uyarılmış durumlarını kullanmak ise yalnızca sıkı hapsedilme durumlarında işe yarar. Ayırık valans orbitalleri yaklaşımının nümerik atomik orbitallere uygulanması ise birçok sistemde başarılı olmuştur [Artacho]. Bu yaklaşımla her bir baz orbitaline yeni baz fonksiyonu atanır. Bu yeni atanan baz fonksiyonları belli bir r_m değerinden sonra önceki orbital ile aynı davranışı gösterir. Nümerik atomik orbital yönteminde bu yol takip edilerek zeta fonksiyonlarına fonksiyonlar eklenerek bu fonksiyonlar çoğaltılır. Bu fonksiyonlara yüksek açısal momentumlu kabuklar eklenerek açısal esneklik sağlanır. Bu yeni orbitallere polarize orbital denir ve bunları üretmenin yolları literatürde mevcuttur

[Huzinaga; Porezag]. Fakat hesaplamaarda kullanılan SİESTA kodunda bu orbitaller varyasyon yolu ile elde edilirler.

1.11.1 Orbitallerin Kesim Yarıçapı (r_c)

Sıkı lokalize orbitaller (belli bir kesim değerinin sonunda sıfır) genellikle seyrek Hamilton matrisleri ile örtüşük (*overlap*) matrisleri elde etmek için kullanılır. Bu yöntem alternatif olarak belli bir tolerans değerinin altındaki etkileşimler yok sayılabilir ya da etkileşim sadece belli komşuluktaki atomlar için hesaplanır. Küçük tolerans değerleri ve uzun aralıklar için her iki durumda eşdeğerdir. Fakat kısa aralıklarda her iki yöntemin davranışları farklıdır. Çünkü kısa aralıklarda bazı etkileşimler nümerik kararsızlıklara neden olabilirler. Oldukça sıkı orbitallerden meydana gelen bazların en büyük problemi her türlü hesaplama için kararlı bir kesim değeri bulmaktır. Burada bahsedilen metotta tüm kesim değerleri tek bir parametre ile belirlenir o da Enerji Kayma (*Energy shift*) parametresidir. Enerji kayması orbital hapsedildiğinde enerjideki artmayı gösteren parametredir.

1.11.2 Orbitallerin Şekli

Pseudo potansiyel yaklaşımı kullanıldığında kor bölgesinde *pseudo* atomik orbitallerinin formu ile *pseudo* potansiyelin uyumlu olması önemlidir. Serbest atomun *pseudo* potansiyel çözümleri baz set olarak kullanıldığında bu sağlanmış olur. Büyük yarıçaplarda orbitallerin şekli kesim yarıçapına ve lokalizasyonun nasıl orbitale yüklendiğine bağlıdır. Sankey ve arkadaşları lokalizasyon için sonsuz kare kuyu potansiyeli kullandılar bu şekilde *ab initio tight binding* metotlarında oldukça başarılı olan minimal baz setleri ortaya çıktı [Sankey]. Fakat bu yaklaşım r_c değerlerinde süreksiz türevleri olan fonksiyonlar vermekteydi.

Ayrıca diğer bir problem serbet atomlar için bazın tanımıdır. Serbest atomlar oldukça genişletilmiş orbitallere sahip olabilirler ve bu orbitallerin katıhal hesaplamalarında dikkate alınması problemlere neden olabilir.

Baz orbitalleri üretmek için kullanılan Hamiltonyene yumuşak hapsedici bir potansiyel eklenerek her iki probleminde üstesinden gelinebilir. SİESTA kodunda kullanılan hapsedici potansiyel denklem (1.12) formunda olup, potansiyeldeki parametreler varyasyon metodu ile belirlenir. Böylelikle her bir adımda potansiyel

modifiye edilerek yukarıda bahsedilen problemlerden arınmış nümerik atomik orbitaller elde edilir.

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-(r_c - r_i)/(r - r_i)}}{r_c - r} \quad (1.12)$$

1.12 Elektron-İyon Etkileşimleri

1.12.1 *Pseudo*-Potansiyel Yaklaşımı

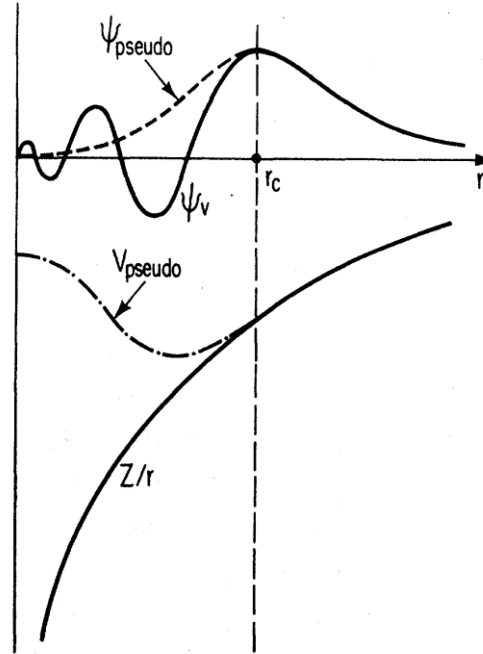
Her ne kadar Bloch teoremi elektronik dalga fonksiyonlarının diskret düzlem dalga seti kullanılarak açılabilirliğini belirtse de, sıkı bağlı kor orbitallerini açmak ve kor bölgesindeki valans elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı osilasyonlarını tasvir edebilmek için çok büyük sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç olduğundan dolayı düzlem dalga baz seti elektronik dalga fonksiyonlarının açılımı için pek uygun değildir. Bütün elelektronları dikkate alarak tüm elektron hesabı yapmak son derece büyük bir baz set ve hesaplama zamanı gerektirecekti. *Pseudo*-potansiyel yaklaşımı daha az sayıda düzlem dalga kullanılarak elektronik dalga fonksiyonlarının açılımını sağlar [Phillips; Heine; Yin]. Örneğin bu metotla Si *bulk* (Si *bulk* 10 tane korda ve 4 tane valansta olmak üzere 14 elektronu vardır.) için hesaplama yapılırsa sadece her bir k değerinde 4 dolu orbital için hesaplama gerekirken, tüm elektron yaklaşımı ise 14 dolu orbital üzerinden hesaplama gerektirir.

Katıların bir çok fiziksel özelliği ağırlıklı olarak kor elektronlarından ziyade valans elektronlarına bağlıdır. *Pseudo*-potansiyel yaklaşımı bunu, kor elektronlarını ve güçlü iyonik potansiyelini uzaklaştırıp gerçek valans dalga fonksiyonları yerine *pseudo*-dalga fonksiyonlarının üzerine etkiyen daha zayıf bir *pseudo*-potansiyel koyarak yapar. İyonik potansiyel, valans dalga fonksiyonu, *pseudo*-potansiyel ve *pseudo* dalga fonksiyonu Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Kor elektronlarının doldurduğu bölgede güçlü iyonik potansiyelden dolayı valans dalga fonksiyonları çok hızlı osile eder. Bu osilasyon dışarlama prensibinden dolayı gerekli olan kor dalga fonksiyonları ile valans dalga fonksiyonları arasındaki ortogonallığı sağlar. *Pseudo*-potansiyel ideal olarak öyle oluşturulurki, potansiyelin *pseudo* dalga fonksiyonlarını saçma özellikleri veya faz kaymaları, kor elektronlarının ve iyonun valans dalga fonksiyonlarını saçma özelliklerine oldukça benzerdir. Fakat *pseudo* dalga fonksiyonları kor bölgesinde noda sahip değildir. Kor bölgesinde iyon ve elektronlar tarafından oluşturulan toplam faz kayması kor bölgesinde valans dalga fonksiyonlarının her bir nodu için valans elektronları ve iyon tarafından oluşturulan faz kaymasından π kadar fazladır. Kor bölgesinin dışında iki potansiyelde eşdeğerdir ve her iki potansiyelden saçılma da

ayırt edilemez durumdadır. İyon korları tarafından oluşturulan faz kayması valans dalga fonksiyonunun her bir açısal momentum bileşeni için farklıdır böylece *pseudo*-potansiyelden saçılma açısal momentuma bağlıdır. *Pseudo*-potansiyel için en genel durum şöyledir.

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm| \quad (1.13)$$

Burada $\langle lm|$ küresel harmonikler ve V_l ise açısal momentum l için *pseudo*-potansiyeldir. Elektronik dalga fonksiyonuna bu operatörün etki edilmesiyle dalga fonksiyonu küresel harmoniklerine açılır ve bu küresel harmoniklerin her biri daha sonra ilgili V_l *pseudo*-potansiyeli ile carpılır.



Şekil 1.5. Tüm elektron (katı çizgiler) ve *pseudo*-elektron(kırık çizgiler) potansiyellerinin ve bunlara karşılık gelen dalga fonksiyonlarının şematik gösterimi. Tüm elektron ve *pseudo*-elektron değerlerinin uyuştğu yarıçap r_c olarak gösterilmiştir.

Dalga fonksiyonunun tüm açısal momentum bileşenleri için aynı *pseudo*-potansiyeli kullanan *pseudo*-potansiyele yerel *pseudo*-potansiyel denir. Yerel *pseudo*-potansiyel yalnızca çekirdeğe olan uzaklığın bir fonksiyonudur. Yerel *pseudo*-potansiyel ile her bir açısal momentum durumu için keyfi ve önceden belirlenmiş faz kaymaları üretmek mümkündür. Fakat *pseudo*-potansiyelin düzgünlüğünü bozmadan bu kaymaları her bir farklı açısal momentum durumu için ayarlamaya çalışmak

mümkün olmayabilir. Düzgün ve zayıf bir *pseudo*-potansiyel olmadan da mantıklı sayıda düzlem dalga baz setleri kullanarak dalga fonksiyonlarını açmak oldukça zor olacaktır.

1.11.1.a. Norm Korunumu

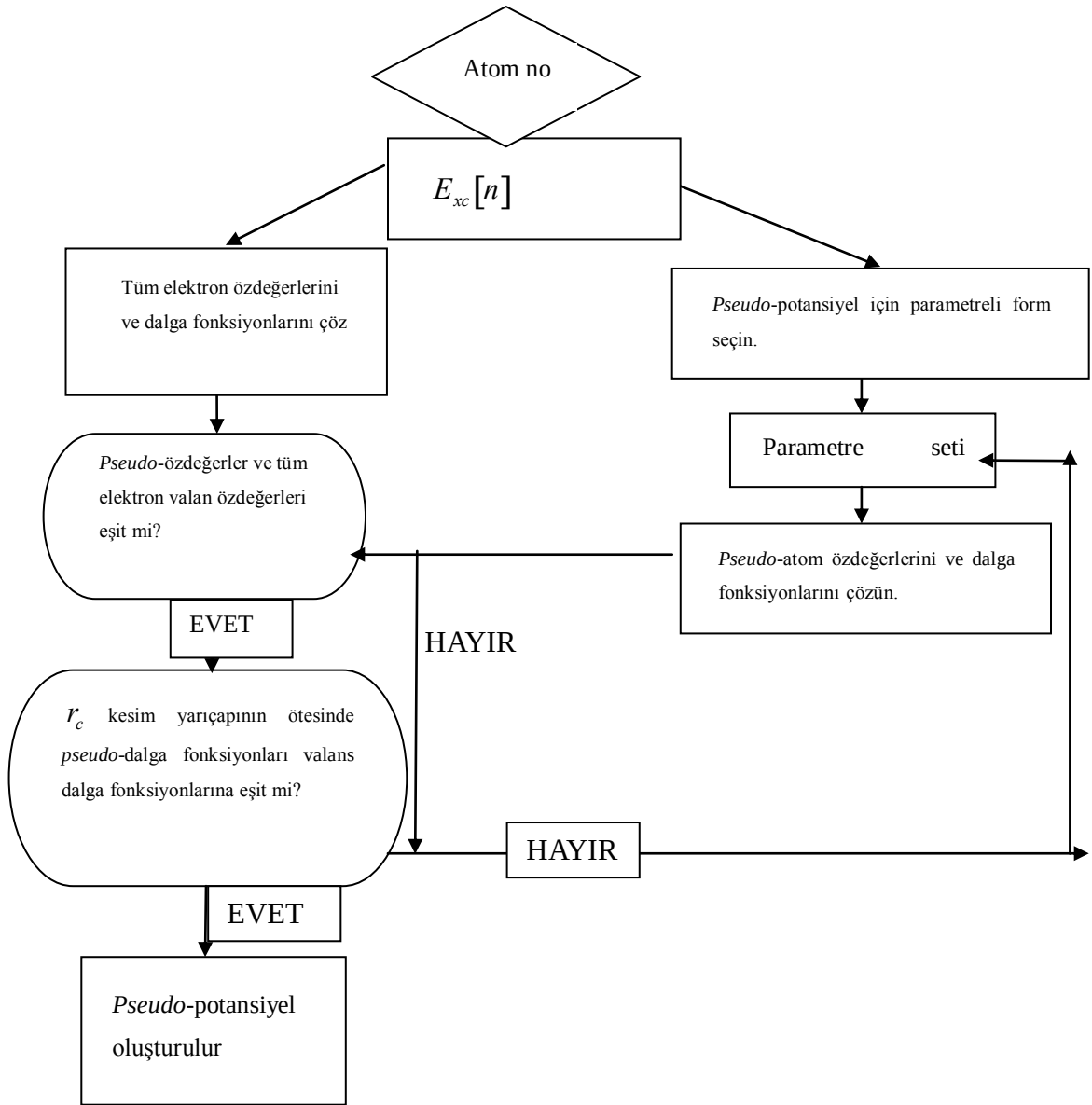
Toplam enerji hesaplamalarında, elektronik sistemin değiş-tokuş enerjisi elektron yoğunluğunun fonksiyonudur. Eğer değiş-tokuş enerjisinin bir kesim değeri olması isteniyorsa, kor dışında *pseudo* dalga fonksiyonları ile gerçek dalga fonksiyonları hem uzaysal bağılıklar bakımından hem de mutlak büyüklük bakımından aynı olmalıdır ki iki dalga fonksiyonunda aynı yük yoğunluğu üretsin. *Pseudo*-potansiyelin kor bölgesinin içersinde gerçek ve *pseudo* dalga fonksiyonlarının genliklerinin karesinin integralinin aynı olacak şekilde ayarlanması kor bölgesinin dışında da gerçek dalga fonksiyonunun ve *pseudo*-dalga fonksiyonunun eşit olmasını garantiler. Bu tip *pseudo* potansiyellerin ilk çalışmaları 1977 yılında yapıldı [Joannopoulos-d]. Bu çalışmalarda birçok ağır atomun dalga fonksiyonlarını ve valans enerjilerini oldukça doğru veren yerel *pseudo* potansiyeller üretildi.

Tabiki, genel olarak iyon korundan saçılmalar en iyi dalga fonksiyonunun her bir açisal momentum bileşeni için farklı potansiyel kullanan yerel olmayan *pseudo*-potansiyeller ile tasvir edilebilir. Bir çok grup oldukça iyi çalışan yerel olmayan *pseudo*-potansiyeller ortaya koydular [Redond; Hamann; Cohen-a; Kerker; Bachelet; Shirley]. Hatta Hamann, Schlüter ve Chiang tarafından 1979'da ortaya konduğuna göre *pseudo* ve gerçek dalga fonksiyonlarının kor bölgesinin dışında uyuşması, iyon korundan saçılmanın birinci mertebeden enerjiye bağılılığını da garantilemekte ve böylelikle geniş bir enerji sıklasında saçılma doğru tasvir edilebilmektedir. Saçılmanın yüksek enerji değerlerinde bile doğru tasvir edildiği *pseudo*-potansiyel (bu özellik transfer edilebilirlik (transferability) olarak bilinir) Shirley ve arkadaşları tarafından bulundu [Shirley]. Çesitli ve farklı atomik ortamlarda iyon korlarından saçılmayı tasvir edebilen yerel veya yerel olmayan bu *pseudo*-potansiyellere *ab initio* ve norm korunumlu *pseudo*-potansiyeller denilmektedir.

1.11.1.b. *Pseudo-Potansiyel Oluşturma Prosedürü*

Tipik olarak α, v_α atomları için iyonik bir *pseudo*-potansiyel üretim metodu Şekil (1.6)'da gösterilmiştir. İzole bir atom için değiş-tokuş enerji fonksiyonelinin verilen formu kullanılarak, tüm elektron hesaplamaları taban durumunda ve bazı uyarılmış durumlarda gerçekleştirilir. Bu atomun valans elektron özdeğerlerini ve valans dalga fonksiyonlarını verir. İyonik *pseudo*-potansiyel için parametrik bir form kullanılır. Bu parametreler öyle ayarlanır ki değiş-tokuş için aynı formu kullanan *pseudo*-atom hesabı tüm elektron atom hesabında olduğu gibi kesim yarıçapının ötesinde, valans dalga fonksiyonları ile örtüşen *pseudo* dalga fonksiyonlarını ve valans özdeğerlerine eşit *pseudo*-özdeğerlerini verir. Bu şekilde elde edilen iyonik *pseudo*-potansiyel daha fazla değişikliğe uğratılmadan atom için herhangi durumda kullanılır. Daha sonra atom başka bir ortama konduğunda atomun elektronik yoğunluğu yine bu iyonik potansiyel ve bu potansiyeli oluşturulurken kullanılan değiş-tokuş fonksiyoneli kullanılarak hesaplanır. Bu şekilde *pseudo*-potansiyel oluşturmak ve genelleştirmek Hamann tarafından 1989'da ortaya kondu.

Son olarak iyonik potansiyelin r_c kesim değeri kor yarıçapının bir ya da iki katı olabilir. Ayrıca r_c değeri ne kadar küçükse potansiyel o kadar taşınabilir (*transferable*) demektir.



Şekil 1.6. Bir atom için iyonik *pseudo*-potansiyel oluşturma algoritması.

1.11.1.c. Yakınsama Özellikleri

Gerçek iyonik potansiyelin daha zayıf bir *pseudo*-potansiyel ile değiştirilmesi elektronik dalga fonksiyonlarının gerçek potansiyel ile gerekeceğinden daha az sayıda düzlem dalga ile açılabilmesine olanak sağlar. Bu sayede kor bölgesinde valans dalga fonksiyonlarının hızlı osilasyonu giderilmiş olunur ve küçük kor elektron seviyeleri de artık yoktur. *Pseudo*-potansiyel yaklaşımının gerekli düzlem dalga sayısını azaltmaktan başka da çok sayıda avantajları vardır. Kor elektronlarının uzaklaştırılması hesaplamada daha az sayıda elektronik dalga fonksiyonunun kullanılmasına neden olur. Daha da önemlisi valans elektron sisteminin toplam enerjisi tüm elektron sisteminin toplam enerjisinden bin kez daha azdır. Ama tabiki toplam enerjilerin bir anlamı yoktur sadece toplam enerji farklarının bir önemi vardır.

1.11.1.d. Düzlem Dalga Baz Setinde *Pseudo* Potansiyel

Pseudo-potansiyel oluşturulurken kullanılan r_c kesim enerjisinin değeri düzlem dalga baz seti için gereklidir. Bu değer ne kadar küçük ise hesaplama için gerekli olan baz set o kadar küçüktür ve hesaplama o nispette hızlıdır. Bu durum için de bazı yaklaşıklıklar yapılmıştır. Bazı çalışmalarda daha hızlı yakınsayan *pseudo*-potansiyel elde etmek için bu prosedüre ek kısıtlamalar getirilmiştir [Trouiller]. Alternatif olarak, *pseudo*-potansiyel oluşturulduktan sonra standart tekniklerden biri kullanılarak ayrı bir optimizasyon prosedürü daha yapılabilir [Rappe-a; Joannopoulos-c]. *Pseudo*-potansiyelin norm korunumluluğunu relaks etmeye dayanan ve daha radikal bir yaklaşım olan ayrı bir teknikte Vanderbilt tarafından önerilmiştir [Vanderbilt-b; Laasonen].

1.11.1.e. Yapı Faktörü

Katıdaki toplam iyonik potansiyel katıdaki her bir iyonun yerine *pseudo*-potansiyel yerleştirilerek elde edilir. İyonların konumları ile ilgili bilgi yapı faktörünün içersinde bulunur. A numunesine ait iyonlar için G dalga vektöründeki yapı faktörü şu şekilde verilir.

$$S_{\alpha}(G) = \sum_I \exp[iG \cdot R_I] \quad (1.14)$$

burada toplam tek bir birim hücredeki iyonların konumları üzerinden toplam alınır. Sistemin periyodikliği iyonik potansiyelin sıfırdan farklı bileşenlerini ters örgü vektörlerine sınırlar.

1.11.2 Toplam İyonik Potansiyel

Toplam iyonik potansiyel V_{ion} , yapı faktörü ile *pseudo*-potansiyelin çarpımının tüm iyonlar üzerinden toplanmasıyla elde edilir. Örneğin yerel bir potansiyel şu şekilde verilir.

$$V_{ion}(G) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G) v_{\alpha}(G) \quad (1.15)$$

Uzun mesafelerde *pseudo*-potansiyel Z/r formunda olup tamamen Coloumb potansiyelidir. Fourier transformu alınırsa, *pseudo*-potansiyelin küçük dalga vektörlerinde Z/G^2 'ye ıraksadığı bulunur. Bu nedenle $G=0$ 'da toplam iyonik potansiyel sonsuz olduğundan elektron-iyon enerjisi sonsuzdur. Fakat, elektron-elektron, elektron-iyon ve iyon-iyon etkileşimlerinden dolayı Coloumb enerjisinde de $G=0$ 'da benzer ıraksama problemleri vardır. Bu üç etkileşimin $G=0$ 'da toplam enerjiye katkıları kesin olarak iptal olur. Yük bakımından nötral olan bir sistemde $G=0$ 'da Coloumb potansiyeli sıfır olduğundan, Coloumb potansiyelinin $G=0$ 'da ki katkısı da sıfırdır.

Fakat *pseudo*-potansiyel yalnızca Coulomb potansiyelinden oluşmadığından küçük G değerleri için tam olarak Z/G^2 'ye eşit değildir. Küçük G değerlerinde *pseudo*-potansiyele sabit bir katkı vardır ve bu katkı Coulomb potansiyeli Z/r ile *pseudo*-potansiyelinin farkının integraline eşittir. Bu sabit deger α atomu için

$$V_{\alpha, kor} = \int [Z/r - v_{\alpha}^0(r)] 4\pi r^2 dr \quad \text{şeklindedir.} \quad (1.16)$$

Burada v_{α}^0 , $l=0$ açısal momentum seviyesi için *pseudo*-potansiyeldir. Bu integral sadece kor bölgesi içersinde sıfırdan farklıdır. Çünkü kor bölgesinin dışında potansiyeller eşdir. Elektron-elektron, elektron-iyon, iyon-iyon enerjilerinde sozsuzlukların iptalinden dolayı $G=0$ 'da *pseudo* potansiyelin Z/G^2 bileşeninin toplam enerjiye katkısı yoktur. Fakat $G=0$ 'da *pseudo*-potansiyelin Coulombik olmayan kısmı toplam enerjiye katkı verir. Bu katkı

$$N_{el}\Omega^{-1}\sum_{\alpha}N_{\alpha}v_{\alpha,kor} \quad (1.17)$$

şeklinde verilir. Burada N_{el} sitemdeki toplam elektron sayısıdır. N_{α} ise α iyonlarının toplam sayısı ve Ω ise birim hücrenin hacmidir.

1.12 İyon-İyon Etkileşimleri

İyonik bir sistemin Coulomb enerjisini, gerçek uzay toplamını kullanarak hesaplamak oldukça güçtür. Çünkü Coulomb etkileşimi uzun mesafeli bir etkileşimdir. Coulomb etkileşimi aynı zamanda ters uzayda da uzun mesafelidir ve ters uzayda toplam yapılarak çözülemez. Ewald periyodik örgülerde Coulomb toplamalarını gerçekleştirmek için hızlı yakınsayan bir yöntem geliştirdi [Ewald]. Ewald metodu şu niceliğe dayanır.

$$\sum_l \frac{1}{|R_1 + l - R_2|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_l \int_{\eta}^{\infty} \exp \left[-|R_1 + l - R_2|^2 \rho^2 \right] d\rho + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_G \int_0^{\eta} \exp \left[-\frac{|G|^2}{4\rho^2} \right] \times \exp \left[i(R_1 - R_2) \cdot G \right] \frac{1}{\rho^3} d\rho, \quad (1.18)$$

Burada l örgü vektörleri, G ters uzay örgü vektörleri ve Ω birim hücrenin hacmidir.

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J e^2 \left\{ \sum_l \frac{\text{erfc}(\eta |R_1 + l - R_2|)}{|R_1 + l - R_2|} - \frac{2\eta}{\sqrt{\rho}} \delta_{II} \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{G \neq 0} \frac{1}{|G|^2} \exp \left[-\frac{|G|^2}{4\eta^2} \right] \cos[(R_1 - R_2) \cdot G] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega} \right\} \quad (1.19)$$

Burada Z_I ve Z_J sırasıyla I ve J iyonlarının valansları ve erfc ise hata fonksiyonudur. Coulomb yükü kendisiyle etkileşmediğinden $I=J$ olduğunda $l=0$ terimi gerçek uzay toplamından çıkarılmalıdır.

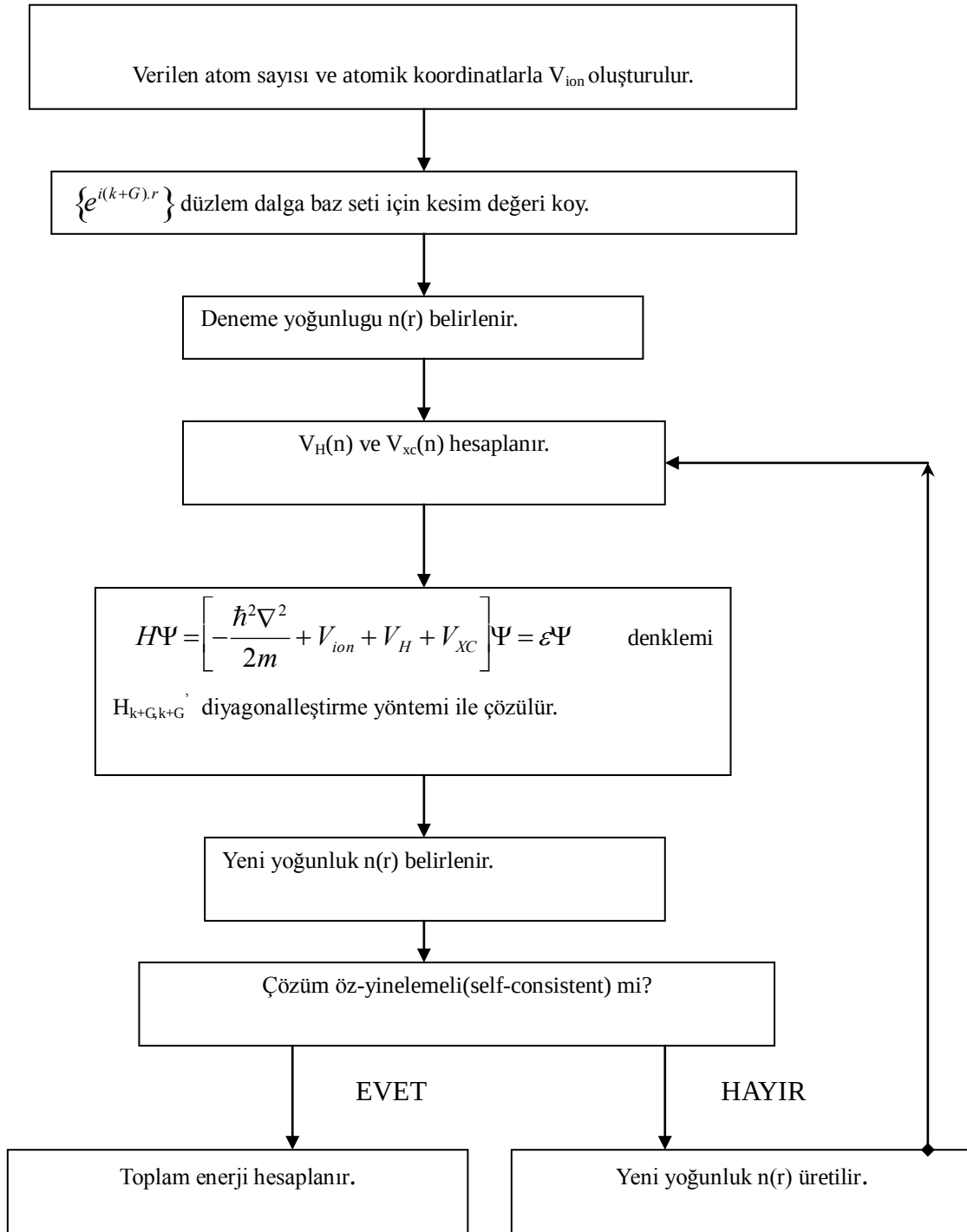
1.13 Klasik Matris Diyagonalleştirme ile Hesaplama Yöntemi

Klasik matris diyagonalleştirme yöntemi ile toplam enerji *pseudo*-potansiyel hesabının akış diyagramı Şekil 1.7'de gösterilmiştir. Bu metot elektronik yük yoğunluğunun ilk olarak tahminini gerektirir. Bu ilk yoğunluk aynı zamanda Hartree potansiyeli ile değiş-tokuş potansiyelinin hesaplanmasında kullanılır. Hesaplama kullanılan her bir k noktası için Hamiltonyen matrisleri denklem (1.11)'deki gibi oluşturulmalıdır ve Kohn-Sham özseviyelerini elde etmek için Hamiltonyen matrisi diyagonalleştirilmelidir. Bu öz seviyeler iyonların etkileşiminden kaynaklanan Coulomb enerjisinin yeniden yazılmasını sağlar.

İlk bakışta denklem (1.18)'nin sol tarafındaki sonsuz Coulomb toplamının biri örgü vektörleri üzerinden diğeri ise ters uzay vektörleri üzerinden olmak üzere iki ayrı sonsuz toplam şeklinde yazıldığı görülür. Oysa η için uygun değerler seçildiğinde iki toplamda çabucak kendi uzaylarında yakınsar. Daha sonra bu iki toplam çok az sayıda gerçek ve ters uzay vektörleri kullanılarak hesaplanabilir.

$G=0$ 'da toplam enerjiye elektron-elektron, elektron-iyon, iyon-iyon etkileşimlerinden katkı gelmediğinden, doğru toplam enerjiyi hesaplayabilmek için $G=0$ toplamdan çıkarılmalıdır. Ewald toplamında Coulomb enerjisine $G=0$ katkısı gerçek uzay ve ters uzay toplamı olarak bölünmüştür. Bu nedenle bu katkıyı sadece ters uzay toplamında ihmal etmek yeterli değildir. Aynı zamanda Ewald toplamına iki terim daha eklenmelidir.

Yeni Hamiltonyenlerin özseviyeleri elde edilir ve çözümler öz yinelemeli (*self-consistent*) olana kadar hesaplama tekrar edilir. Pratikte, yeni elektronik potansiyel eski ve yeni öz seviyelerden oluşturulur bu yöntem öz yinelemeli hesabın yakınsamasını hızlandırır. Toplam enerji hesabını bitirmek için toplam enerjinin hem k noktası sayısına göre hem de düzlem dalga baz setinin kesim enerjisine göre yakınsadığından emin olmak gerekir. Tam yakınsama için bir kaç toplam enerji hesabı yapmak gerekir. Çoğu hesaplama için, farklı iyonik konfigürasyonları arasındaki enerji farkları her bir konfigürasyonun enerjisinden önemlidir. Hesaplamalar bu enerji farklarının yakınsadığı k noktalarında ve kesim enerjisinde gerçekleştirilir.



Şekil 1.7. Geleneksel matris diyagonalleştirme metodu ile bir katının toplam enerjisini hesaplama prosedürünü gösteren akış şeması.

1.13.a. Geleneksel Diyagonalleştirme Yönteminin Dezavantajları

Düzlem dalga baz setiyle *pseudo*-potansiyel hesaplamaları geleneksel matris diyagonalleştirme yöntemleri için çok da uygun değildir. Toplam enerji *pseudo*-potansiyel hesaplamalarında geleneksel olarak sistemdeki her bir atom için 100 düzlem dalga vardır. Matris diyagonalleştirmenin maliyeti düzlem dalga baz setinin küpüyle artarken, Hamiltonyen matrisini hafızada tutmak için gerekli maliyet baz setin karesiyle artar. Sonuç olarak, geleneksel matris diyagonalleştirme yöntemleri 1000 düzlem dalga baz set içeren ya da birim hücresinde 10 atom bulunan sistemlerle sınırlandırılır. Her ne kadar toplam enerjiyi hesaplamak için yalnızca en düşük dolu durumlar gerekli olsada matris diyagonalleştirme tekniği kullanılarak tüm Kohn-Sham elektronik durumların özdeğerleri hesaplanır. Elektronik potansiyel *self consistent* olarak hesaplanmasa bile özdeğerleri hesaplamak için ciddi bilgisayar kaynağına gerek duyulur.

1.13.b. Alternatif Metotlar

Pseudo-potansiyel toplam enerji tekniklerinin katıların toplam enerji değerlerini kesin ve mantıklı olarak verdiği gösterilmiştir. Ancak Kohn-Sham öz seviyelerini bulmak için geleneksel matris diyagonalleştirme tekniği kullanıldığında *pseudo*-potansiyel metodunun gücü ciddi anlamda sınırlandırılır. Kohn-Sham enerji fonksiyonalları minimize edilirken matris diyagonalleştirmenin verdiği aynı öz değerleri ve öz seviyeleri veren alternatif metotlara ihtiyaç vardır. Hesaplama zamanı ve hafıza ihtiyacı sistemin büyüklüğü ile yavaşça arttığından, bu yeni teknikler büyük sistemlerin toplam enerji hesaplamaları için daha uygundur.

1.14 Moleküler-Dinamik Metot

Özdeğer problemleri deneme dalga fonksiyonunu her bir iterasyonda daha da iyileştirerek yani değişikliğe uğratarak çözülebilir. Her ne kadar Car-Parrinello metodu *ab initio* dinamik simülasyonlar için geliştirilmiş bir metot olarak düşünülsede, bu metot sistemin *self-consistent* Kohn-Sham öz değerlerini direkt hesaplamak için kullanılabilir. Bu durumda metot, deneme dalga fonksiyonu Kohn-Sham öz seviyelerine yakınsayana kadar bu deneme dalga fonksiyonu üzerinde iteratif olarak iyileştirme operasyonu yapar. Kohn-Sham öz seviyeleri

hesaplandığında da sistemin toplam enerjisi kolaylıkla hesaplanır. Moleküler dinamik hesabı temelde bu deneme fonksiyonlarının sistemin öz seviyeleri olana kadar yenelenmesine dayanan bir metottur.

1.14.a. Özdeğer Probleminin Deneme Dalga Fonksiyonunun Ardışık İyileştirilmesi ile Çözümü

Varyasyon metodu herhangi normalize deneme dalga fonksiyonu Ψ için Hamiltonyenin (H) beklenen değerine bir üst limit koyar. Beklenen değer Hamiltonyenin en düşük enerjili öz seviyesine ya eşittir ya da ondan daha büyüktür. Böylece

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \lambda_0 \quad (1.20)$$

yazılabilir. Burada λ_0 , Hamiltonyenin en düşük enerjili öz seviyesidir. Eğer Ψ , ortonormal bir baz fonksiyonları kümesine $\{\Phi\}$ açılırsa,

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n \quad (1.21)$$

ve denklem (1.21) denklem (1.20)'de yerine konursa $\sum_n |c_n|^2 = 1$ normalizasyon koşulu olmak üzere

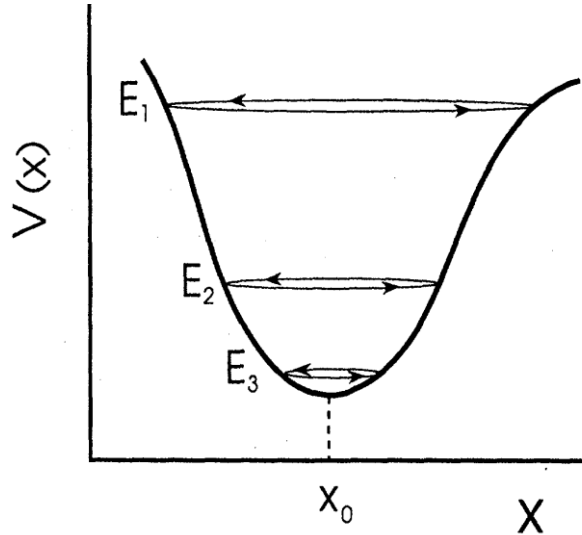
$$\sum_{m,n} c_m^* c_n \langle \Phi_m | H | \Phi_n \rangle \geq \lambda_0 \quad (1.22)$$

elde edilir.

C_n katsayılarının değeri Hamiltonyenin minimum beklenen değerine ulaşana kadar değişebilir. Bu minimum değer hamiltonyenin taban durum enerjisine bir üst limit koyar. Ancak baz seti $\{\Phi\}$ 'nin tam olmamasından dolayı, verilen herhangi Hamiltonyenin minimum beklenen değeri ile gerçek taban durumunun enerjisi arasında fark vardır. Varyasyon teoremi ile bulunan öz seviye ve öz enerji verilen baz seti içersinde kesindir (*exact*). Hilbert uzayında aynı baz setinde bu Hamiltonyen matrisinin diyagonalleştirilmesi ile elde edilen öz seviyeler özdeştir. Hamiltonyenin en düşük enerjili öz seviyesinin enerjisinin bulunması için taban durum dalga fonksiyonuna ortogonal olan deneme dalga fonksiyonu kullanılabilir ve daha sonra varyasyon prensibi uygulanabilir.

1.15 Moleküler-Dinamik Prosedürü

Moleküler-dinamik metoda, iyonların konumlarının ve birim hücrenin boyutunun sabit tutulduğu sisteme nasıl uygulandığından bahsedilerek giriş yapılabilir. Hesaplama daha sonra geleneksel matris diyagonalleştirme ile elde edilen toplam enerji ile karşılaştırılabilir. Moleküler-dinamik metodunda $\{X_i\}$ koordinatlarında bulunan klasik parçacıklar birbirleriyle $V(\{X_i\})$ etkileşim potansiyeli yoluyla etkileşmektedirler. Eğer minimum enerjili konfigürasyon gerekli ise, sistem önce yüksek sıcaklıktan başlatılır ve parçacıklar potansiyel V 'yi minimum kılan konfigürasyona ulaşana kadar sıcaklık düşürülür. Bu prosedür Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Moleküler dinamik metodunda tavlama prosedürünün şematik gösterimi. Sistem toplam enerjisi E_1 olan yüksek sıcaklıktan başlatılır. Bu enerji sistemin faz uzayının büyük bir kısmını dolaşmasına izin verir. Sistem E_2 , ve E_3 enerjilerine soğutulduğunda, sistem minimum enerji konfigürasyonunu bulur.

Car-Parrinello yönteminde Kohn-Sham enerji fonksiyoneli $E[\{c_i\}]$, düzlem dalga baz seti $\{c_i\}$ 'nin setinin bir fonksiyonudur. Her bir c_i katsayısı klasik parçacığın koordinatları gibi ele alınabilir. Kohn-Sham enerji fonksiyoneli minimize etmek için bu parçacıklara kinetik enerji verilir ve fonksiyoneli minimize eden koordinat setine $\{c_i\}_0$ ulaşmaya kadar sistem soğutulur. Böylece Kohn-Sham özdeğer problemini çözme işi klasik hareket denklem setinin çözümüne dönüşmüş olur. Ayrıca şunu da belirtmelidir ki, Kohn-Sham enerji fonksiyoneli katsayılar $\{c_i\}_0$ değerini aldığı anda fiziksel ve kuantum mekaniksel olarak anlamlıdır.

1.15.a. Moleküler-Dinamikte Lagrangian

Car ve Parrinello kendi metotlarını moleküler dinamik yaklaşımını kullanarak geliştirdiler. En önemli adım elektronik dalga fonksiyonunu dinamik bir değişken olarak ele almalarıydı. Elektronik sistemin Lagrangian'ı şu şekilde tanımlandı.

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_n\}] \quad (1.23)$$

Burada μ elektronik dalga fonksiyonu ile ilgili olan hayali küttedir. E ise Kohn-Sham enerji fonksiyoneli, R_i ise I iyonunun koordinatı ve α_n ise birim hücrenin şeklini ve boyutunu tasvir eden niceliktir. Lagrangian'daki kinetik enerji terimi, elektronik serbestlik derecesinin hayali küttelerinden kaynaklanmaktadır. Kohn-Sham enerji fonksiyoneli geleneksel Lagrangian formalizminde potansiyel enerjinin yerini alır.

1.15.b. Kısıtlar

Elektronik dalga fonksiyonları ortonormallik koşulunu sağlamalıdır.

$$\int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) d^3r = \delta_{ij} \quad (1.24)$$

bu kısıtlar Lagrangian moleküler dinamiğinde Lagrangian çarpanları olarak işe girer. Moleküler dinamik Lagrangian şu şekilde yazılır.

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle - E[\{\Psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_n\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left[\int \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) d^3r - \delta_{ij} \right] \quad (1.25)$$

Λ_{jj} Lagrangian çarpanları dalga fonksiyonlarının normalliğini garantilerken, Λ_{ij} $i \neq j$ Lagrangian çarpanları dalga fonksiyonlarının ortogonalliğini sağlar. Lagrangian çarpanları dalga fonksiyonlarının ortonormal kalmasını sağlayan ve onların üzerine etkiyen ek bir kuvvet gibi düşünülebilir.

1.15.c. Hareketin Moleküler Dinamik Denklemleri

Elektronik seviyelerin hareket denklemleri Lagrangian denklemlerinden türetilir.

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{\Psi}_i^*} \right] = \frac{\partial L}{\partial \Psi_i^*} \quad \text{bu ise;} \quad (1.26)$$

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -H\Psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j \quad \text{denklemini verir.} \quad (1.27)$$

Burada H , Kohn-Sham hamiltonyenidir. Kuvvet $-(H\Psi_i)$ ise Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin gradyentidir. Lagrangian çarpanları $-(H\Psi_i)$ kuvvetine $\Lambda_{ij} \Psi_j$ 'lik kuvvet ekler. Bu kuvvetler elektronik dalga fonksiyonlarının moleküler dinamik yörünge boyunca ortonormal kalmasını sağlar. Çeşitli ortonormalleştirme yöntemlerinin sonuçları detaylı olarak verilmiştir [Broughton].

1.15.d. Kısıtsız Hareket Denklemleri

Ortonormallik koşulu moleküler dinamik metotta elektronik seviyelerin hesaplanmasında önemli bir rol oynar. Bu kısıtların önemini göstermek için hiç bir kısıt olmadan elektronik seviyelerin nasıl değiştiğini görelim.

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -[H - \sigma] \Psi_i \quad (1.28)$$

burada H sistemin Kohn-Sham hamiltonyeni, σ ise sıfır enerjiyi belirten enerji kaymasıdır. Eğer Ψ_i Hamiltonyenin öz seviyelerinin baz setine açılırsa;

$$\Psi_i = \sum_n c_{i,n} \xi_n \quad (1.29)$$

ve denklem (1.29) denklem (1.28)'de yerine konursa, ξ_n öz seviyelerinin katsayıları için hareket denklemi elde edilir.

$$\mu \ddot{c}_{i,n} = -[\varepsilon_n - \sigma] c_{i,n} \quad (1.30)$$

burada ε_n , ξ_n özseviyesine karşılık gelen özdeğerdir. Katsayıların hızlarının ilkin sıfır olduğunu varsayarsak bu hareket denklemlerinin integrali, t anındaki katsayıları verir.

$$c_{i,n}(t) = c_{i,n}(0) \cos \{[(\varepsilon_n - \sigma) / \mu]^{1/2} t\}, \quad \varepsilon_n > 0; \quad (1.31)$$

$$c_{i,j}(t) = c_{i,n}(0) \cosh[|\varepsilon_n - \sigma| / \mu]^{1/2} t], \quad \varepsilon_n < 0; \quad (1.32)$$

Burada $c_{i,n}(0)$ katsayıların ilk değerleridir.

Enerjisi σ 'dan daha büyük olan öz seviyelerin katsayılarının genliği zamanla osile ederken, enerjisi σ 'dan küçük olan öz seviyelerin katsayılarının genlikleri zamanla arttığı görülmektedir. Eğer σ en düşük enerjili özdeğerden daha büyük seçilirse, $c_{i,0}$ katsayısı diğer katsayılardan daha hızlı artacağından katsayıları $c_{i,0}(0) \neq 0$ olan tüm elektronik seviyeler en düşük enerjili özseviye ξ_0 'a yakınsayacaktır. Bu yüzden, kısıtsız hareket denklemleri altında, elektronik dalga fonksiyonları ne ortogonal ne de normalize kalır.

1.15.e. Kısmen Kısıtlanmış Hareket Denklemleri

Kısıtlanmış hareket denklemi durumunda elektronik dalga fonksiyonlarının ortogonalliğini ve toplam enerjinin korunumunu garantilemek için Lagrangian çarpanlarının her zaman aralığında yeniden modifiye edilmesi gerekmektedir. Bu ise hesaplama zamanını çok arttırdığından genellikle çarpanlar her bir zaman aralığında bir sabit kadar değiştirilir. Bu durumda dalga fonksiyonlarının ortonormalleştirilmesi her bir zaman aralığının sonunda ayrı bir stepte gerçekleştirilir. Fakat bazen bunun yerine, kısmi kısıtlı hareket denklemlerini kullanarak ortogonallik şartını denklemlerden uzaklaştırmakta tercih edilebilir. Ortogonallik şartı, hareket denklemleri integre edildikten sonra da eklenebilir ve Lagrangian çarpanları, öz seviyelerinin enerjilerinin beklenen değerine λ_i 'ye göre modifiye edilebilir.

$$\lambda_i = \langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle \quad (1.33)$$

Bu durumda aşağıdaki gibi hareket denklemi elde edilir.

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -[H - \lambda_i] \Psi_i. \quad (1.34)$$

Bu hareket denklemiyle elektronik seviyenin ivmelenmesi daima diğer seviyelere ortogondur. Ve dalga fonksiyonu kesin öz seviye olduğunda ivmelenme sıfırdır.

1.16 Hareket Denklemlerinin İntegrali

Katsayıların ivmelenmesi hesaplandığında, düzlem dalga baz setinin katsayıları için hareket denklemleri integre edilmelidir. Car ve Parrinello hareket denklemlerini integre etmek için Verlet algoritmasını kullandılar [Verlet].

1.16.1 Verlet Algoritması

Verlet algoritması ikinci dereceden türevin farklar halinde yazılmasıyla elde edilir. Bu yöntemle bir sonraki basamaktaki i.ci elektronik seviye şu şekilde $\Psi_i(\Delta t)$ elde edilir.

$$\Psi_i(\Delta t) = 2\Psi_i(0) - \Psi_i(-\Delta t) + \Delta t^2 \ddot{\Psi}_i(0) \quad (1.35)$$

Burada Δt zaman aralığı, $\Psi_i(0)$ hesaplama anındaki seviyenin değeri, $\Psi_i(-\Delta t)$ ise son zaman basamağındaki seviyenin değeridir. Denklem (1.34)'ü (1.35)'de yerine koyarsak

$$\Psi_i(\Delta t) = 2\Psi_i(0) - \Psi_i(-\Delta t) - \frac{\Delta t^2}{\mu} [H - \lambda_i] \Psi_i(0) \quad (1.36)$$

elde edilir.

Verlet algoritması hareket denklemlerinin integraline Δt^4 mertebesinde bir hata getirir. Daha sofistike olan sonlu farklar algoritması kullanılırsa bu hata miktarı sadece Δt olacaktır. Sonlu farklar algoritmasıyla integral alınırken daha uzun zaman adımları seçilebileceğinden toplamda hesaplama zamanı oldukça azalacaktır. Ayrıca sonlu farklar algoritması hareket denklemlerini integre etmek için büyük sayıdaki zaman adımlarına karşılık ivmelenmelere de ihtiyaç duyacağından, dalga fonksiyonlarının katsayılarını hafızada tutabilmek için çok büyük hafıza kapasitesine de gereksinim duyar. Bu nedenle hesaplama için gerekli toplam zaman artabilir.

1.16.1.a. Verlet Algoritmasında Elektronik Dalga Fonksiyonlarının Ortogonalliği

Her bir elektronik seviye için tüm baz setlerin katsayılarını bulmak için kısmen kısıtlı hareket denklemlerinin integrali alındıktan sonra, dalga fonksiyonları ortogonal olmayacaktır. Car ve Parrinello dalga fonksiyonlarını ortogonalleştirmek için iteratif teknik kullandılar. Teknik aşağıda belirtildiği gibi normalize dalga fonksiyonları seti Ψ_i 'den yeni dalga fonksiyonu setini üretmeyi sağlayan iteratif bir yöntemdi.

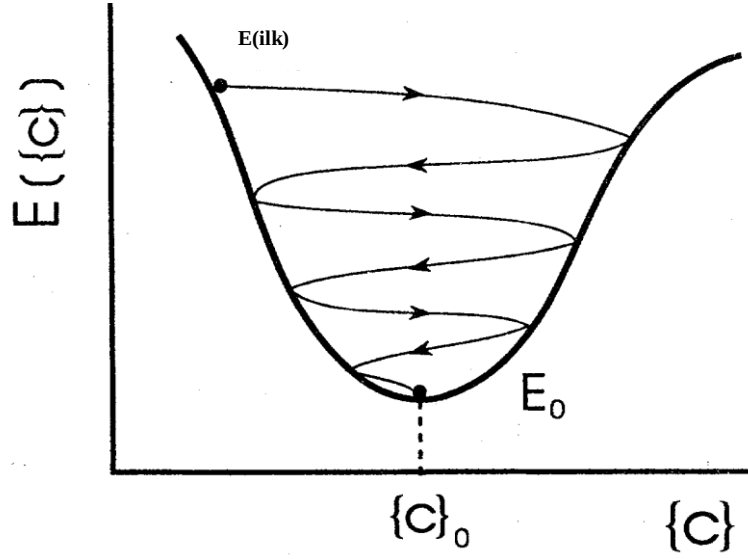
$$\Psi'_i = \Psi_i - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle \Psi_j \quad (1.37)$$

Bu algoritmanın tekrarı ile elektronik dalga fonksiyonları herhangi bir doğrulukta ortogonal yapılabilir. Eğer algoritma iki dalga fonksiyonuna uygulanırsa, bu dalga fonksiyonları ortogonal olacaklardır. Fakat bu yöntem her bir yeni dalga fonksiyonunu bir üçüncü dalga fonksiyonunu ortogonal hale getirmek için kullanılırsa, bu iki dalga fonksiyonu birbirine non-ortogonal olacaktır. Dalga fonksiyonları setini ortogonalleştirmek için gerekli iterasyon sayısı dalga fonksiyonlarının sayısı ve ilk non-ortogonallığın mertebesi ile artar. Algoritma dalga fonksiyonlarını normalize etmediğinden her bir stepten sonra dalga fonksiyonları normalize edilmelidir. Ortogonalleştirme ile diğer metotların karşılaştırılması Broughton ve Khan tarafından yapılmıştır [Broughton].

1.16.1.b. Sönüm

$c_{i,n}$ katsayılarının hareketine sönüm uygulandığında, katsayılar Kohn-Sham enerji fonksiyoneli minimize eden değerlere doğru değişir. Bu durum Şekil 1.9'da gösterilmiştir. Katsayılara sönüm bir kaç farklı yolla eklenebilir.

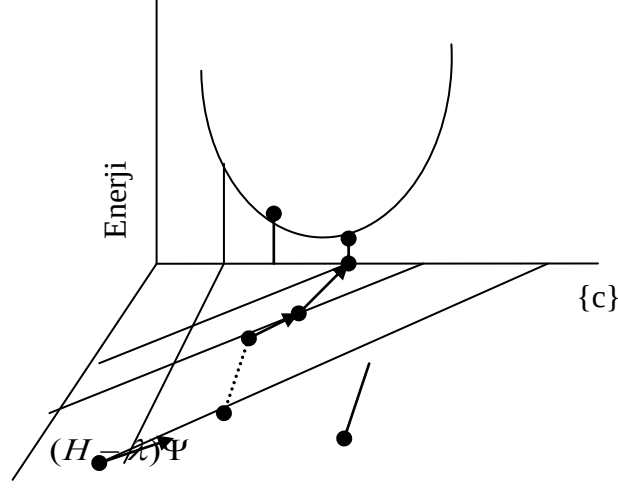
$-\gamma \dot{\Psi}_i$ formatındaki sönüm terimi hareket denkleminde eklenebilir veya bir önceki zaman adımındaki her bir katsayının değeri, katsayıların bir önceki ve şu anki zaman aralığındaki değerleri arasında kalan değerlerle değiştirilerek her bir zaman adımı sonunda katsayıların hızları azaltılabilir.



Şekil 1.9. Dalga fonksiyonu katsayılarının $\{c\}$ sönümünün ve Kohn-Sham enerji fonksiyoneli $E[\{c\}]$ 'nin taban seviye durumu E_0 'a doğru değişiminin şematik gösterimi.

1.16.1.c. Öz Yineleme (Self-Consistency)

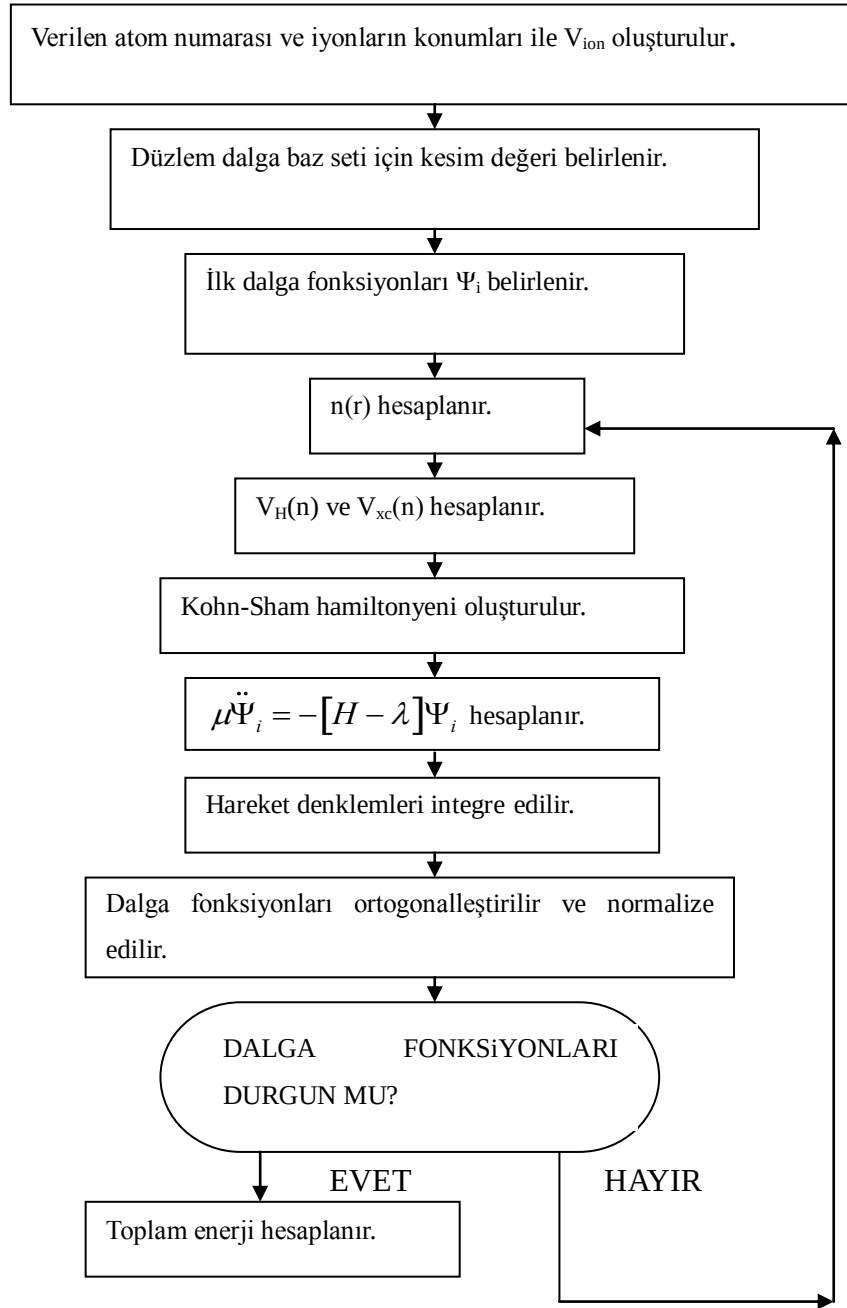
Moleküler dinamik hareket denklemlerinde dalga fonksiyonlarının ivmelenmeleri Kohn-Sham Hamiltoniyeni ile bulunur. Hartree potansiyeli ile değiş-tokuş potansiyeli Kohn-Sham Hamiltonyenine katkı verir ve bu hamiltonyen elektronik dalga fonksiyonları tarafından belirlenen yük yoğunluğuna bağlıdır. Dalga fonksiyonları moleküler dinamik hesaplamaları boyunca değiştiğinden, bu potansiyellerde değişir. Her bir zaman adımı sonunda bu potansiyeller yeniden hesaplanır ve yeni dalga fonksiyonu üretildiğinde Kohn-Sham Hamiltoniyeni de yenilenir. Bu nedenle katsayıların kendi kararlı değerlerine doğru değişmesi Kohn-Sham Hamiltonyeninin öz yinelemeli olarak değişmesiyle mümkün olur. Bu durum Şekil 1.10'da gösterilmiştir.



Şekil 1.10. Kohn-Sham hamiltonyeninde, katsayıların $\{c\}$ ve toplam enerjinin moleküler dinamik hesabında son iki basamakta nasıl değiştiğinin şematik gösterimi. Renkli daireler arasındaki katı çizgiler yük yoğunluğunun sabit olduğu hareket doğrultusuna karşılık gelirken, son zaman adımı, H 'ın öz yinelemeli çözüldüğü ve toplam enerjinin de eş zamanlı olarak hesaplandığı zaman dilimine karşılık gelmektedir. Eğer $\{c\}$ eksenini boyunca tüm yollar takip edilseydi çözümün geleneksel matris diyagonalleştirmeyle özdeş olacağına dikkat edilmelidir.

1.16.2 Kohn-Sham Özseviyeleri

Kohn-Sham enerji fonksiyoneli, en düşük enerjili Kohn-Sham özseviyelerinin lineer kombinasyonundan oluşmuş bir dalga fonksiyonları seti tarafından minimize edilir. Bu dalga fonksiyonları duran dalgalar olup daha sonra ortogonalleştirilirler. Bu nedenle moleküler dinamik metodunda, her bir elektronik dalga fonksiyonu en düşük enerjili Kohn-Sham öz seviyelerinin lineer kombinasyonuna yakınsayacaktır. Bu band aralığı olan sistemler için sorun olmazken metal gibi band aralığına sahip olmayan ve seviyenin dolu olup olmaması o seviyenin enerjisine bağlı olduğu malzemelerde ciddi problem olabilir. Car-Parrinello dinamik simülasyonlarında metallere ait bu problemin üstesinden gelebilmek için bazı fikirler geliştirildi [Fernando; Woodward; Benedek; Pederson].



Şekil 1.11. Moleküler dinamik metodu ile bir katının toplam enerjisinin nasıl hesaplandığını gösteren akış şeması.

1.16.3 Moleküler Dinamikte Hesaplama Algoritması

Moleküler dinamik metodu ile toplam enerji hesabı algoritmasının akış şeması Şekil 1.11'deki gibidir. Bu metot öncelikle Hartree potansiyeli ile değiş-tokuş potansiyelinin hesaplanacağı bir deneme dalga fonksiyonları setine ihtiyaç duyar. Hesaplama her bir k noktası için Hamiltonyen matrisleri oluşturulur ve bunlardan dalga fonksiyonlarının ivmelenmesi hesaplanır. Elektronik seviyeler için hareket denklemleri integre edilir ve dalga fonksiyonları normalize edilip ortogonalleştirilir. Bu yeni dalga fonksiyonu setinden yük yoğunluğu bulunur. Bu yeni yük yoğunluğu Hamiltonyen matrislerinin oluşturulmasında kullanılır. Ve yeni bir dalga fonksiyonu seti üretilip ortonormalizasyon işlemi yapılır. Bu iterasyonlara dalga fonksiyonları durgun olana kadar devam edilir. Daha sonra bu dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu Kohn-Sham öz seviyelerinin oluşturulmasında kullanılır. Kohn-Sham enerji fonksiyoneli minimize edilerek toplam enerji hesaplanır. Bu çözüm, matris diyagonalleştirme yoluyla elde edilen çözüme özdeştir. Toplam enerjinin hem kullanılan k noktası sayısına göre hem de düzlem dalga baz setinin kesim enerjisine göre yakınsayıp yakınsamadığı da ayrıca test edilmelidir.

1.16.4 Kohn-Sham Enerjisindeki Kararsızlıklar ve Sapmalar

Verlet algoritmasında kullanılan zaman adımında Kohn-Sham enerjisindeki kararsızlıklardan ve hareket denklemlerinin zamanla değişimine bağlı olarak Hamiltonyenden kaynaklanan bazı limit durumlar söz konusudur. Kohn-Sham enerjisindeki kararsızlıklar yük sapmalarından kaynaklanır ve çoğunlukla yük çalkalanmaları olarak adlandırılır.

Daha önce belirtildiği gibi Kohn-Sham Hamiltonyeninde hartree ve değiş-tokuş potansiyelleri yoğunluğa bağlı olup her zaman adımından sonra değiştirilmelidir. Eğer bu değişiklikler çok büyükse, problem kararsız hale geldiğinden zaman adımı azaltılmalıdır. Hartree potansiyelindeki ana zorluk $n(\mathbf{G})$ yük yoğunluğunun Fourier transformu olmak üzere, $V_H(\mathbf{G})$ 'nin $n(\mathbf{G})/|\mathbf{G}|^2$ ile orantılı olmasıdır. Bu nedenle küçük ters uzay örgü vektörlerinde $n(\mathbf{G})$ 'deki küçük değişiklikler, $V_H(\mathbf{G})$ hartree potansiyelinde büyük değişikliklere neden olacaktır. Eğer zaman adımı sayısı çok büyükse bu durum enerjide büyük artışlara sebep olur. Bu oldukça küçük ters uzay vektörlerine sahip sistemler için doğrudur. Ters uzayın sıfırdan farklı en küçük ters

uzay vektörü *supercell* hücrenin en uzun kenarı ile ters orantılı olduğundan, *supercell* büyüdükçe problemdeki kararsızlıkların en büyük nedeni yük çalkalanmaları olur. Bu durumda yük çalkalanmalarını azaltmak için zaman adım sayısı azaltılmalıdır. Aynı probleme, Fermi enerjisi civarında neredeyse aynı özdeğere sahip seviyeler varsa da karşılaşılır. Bu durumda toplam enerjideki küçük değişiklikler elektron yoğunluğunda makroskobik salınımlara neden olur ki bu problem metaller için oldukça ciddidir.

Böylece Car-Parrinello algoritmasında kararlı en büyük zaman adımı ya problemdeki maksimum kinetik enerji ile ya da yük çalkantılarını sınırlama ihtiyacı ile belirlenir. Bu yüzden Car-Parrinello algoritmasının uygulanabildiği problem hem boyut hem de çeşit bakımından sınırlıdır. Bu limitlere rağmen metodun çok iyi işlediği problemlerde mevcuttur.

Son olarak sozsuz küçük bir zaman aralığı için bile Kohn-Sham enerjisinin her zaman monotonik olarak azalmayacağı durumların olacağı da belirtilmelidir. Hareket denklemlerinde dalga fonksiyonu katsayılarının yetersiz sönümü, Kohn-Sham enerjisinde salınımlara neden olacaktır. Bu durum sönümsüz dinamik bir sistemden beklenen durum olup, elektronların en sonunda taban durumuna ulaşmalarına engel olamaz.

1.16.5 Moleküler Dinamiğin Hesaplama Maliyeti

Moleküler dinamik metodu özdeğer problemlerini çözmek için genel bir tekniktir. Fakat bu metot *pseudo*-potansiyel toplam enerji hesaplamaları çerçevesinde geliştirilmiştir. Herhangi bir hesaplama metodunun en önemli özelliği, sistem boyutu ile hesaplama zamanının nasıl arttığını belirleyen orandır.

Toplam enerji *pseudo*-potansiyel hesaplamalarında dalga fonksiyonları Ψ_i 'ler düzlem dalga baz setine açılır.

$$\Psi_i(r) = \sum_G c_{i,k+G} \exp[i(k+G).r] \quad (1.38)$$

Toplam enerji *pseudo*-potansiyel hesaplamalarının bir özelliği kullanılan düzlem dalga baz seti sayısının her zaman dolu bandlardan fazla olmasıdır. Oran genel olarak 100:1'dir. Bu oran sistem boyutundan bağımsızdır. Birim hücrenin boyutunu

arttırmak hücredeki atom sayısını artırır. Fakat bu durumda ters uzay vektörlerinin boyu kısaltır, düzlem dalga baz seti için kesim enerjisinin altında enerjiye sahip çok fazla düzlem dalga olur. Sistemde geçiş metali atomu varsa veya I. Satır atomları varsa genellikle düzlem dalgaların dolu bantlara oranı oldukça büyük olur. Bu atomlar çok güçlü *pseudo*-potansiyele sahip olduklarından elektronik dalga fonksiyonlarını açmak için çok sayıda baz sete ihtiyaç duyulur. Sistem boyutu ile lineer değişen hesaplamalar hesaplama maliyetini arttırmadığından bu hesaplama kısımları için hesaplama zamanı ihmal edilebilir boyuttadır.

1.16.6 Moleküler Dinamik Metodunun Zorlukları

Moleküler dinamik metodu ve bu algoritmayı daha da ilerletmeye çalışan yöntemler sistem boyutu arttıkça etkisiz hale gelmektedir. Örneğin, supercelin boyutu 50 Å geçmeyen sistemlerde (Silisyum gibi) moleküler dinamik metodunun bu bahsedilen kolaylıklarından yararlanılabilir. Çok küçük ters uzay vektörleri nedeniyle Kohn-Sham enerjisindeki kararsızlıktan kaynaklanan ve oldukça küçük zaman aralıklarında hesaplama gerektiren yük çalkantıları, maksimum kararlı zaman adımının belirlenmesinde ağırlıklı olarak en büyük etmendir. Bu kararsızlıklar büyük ve karmaşık sistemlerin çalışılabilmesi yolundaki en büyük engeldir. *Conjugate-Gradient* yaklaşımı Kohn-Sham toplam enerjisini dolaysız olarak minimize eden direkt metot olup büyük sistemlerde yukarda bahsedilen problemlerin giderilmesi için geliştirilmiş iyi bir yöntemdir.

1.17 Kohn-Sham Enerji Fonksiyonelinin Direkt Minimizasyonu

Şimdiye kadar bahsedilen tüm algoritmalar büyük sistemlerin toplam enerjilerinin hesaplanmasında çeşitli zorluklara sahipti. Bu zorluklar iterasyondan iterasyona Kohn-Sham Hamiltonyeninde görülen süreksiz değişikliklere atfedilebilir. Her biri farklı öz seviye setine sahip sonsuz sayıda Kohn-Sham Hamiltonyeni vardır. Öz yinelemeli şekilde elde edilen öz seviye setlerinden biri Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin minimize eder. Şimdiye kadar bahsedilen *pseudo*-potansiyel toplam enerji hesaplamaları Kohn-Sham öz seviyelerinin öz yinelemeli olarak bulunmasına dayanmaktaydı. Daha önce de moleküler dinamik metodunda çok büyük adımlar kullanıldığında Kohn-Sham hamiltonyeninin kararsızlıklara neden olduğu

belirtildi. Ne yazık ki kararsızlığın gerçekleştiği kritik zaman adımının değeri, sistemin boyutu arttıkça azalmaktadır. Her zaman elektronik konfigürasyondaki değişimin kararlı olmasını sağlamak mümkündür ama bu durumda daha küçük zaman aralıkları gerekeceğinden hesaplama maliyeti artacaktır.

Pseudo-potansiyel toplam enerji hesaplamaları için Kohn-Sham enerji fonksiyoneli minimize eden elektronik seviyeleri bulmak gereklidir. Bu Kohn-Sham hamiltonyenini öz yinelemeli olarak elde etme prosesini indirekt olarak gerçekleştirmek kararsızlıklara neden olabilir. Kohn-Sham enerji fonksiyoneli tanımlı tek enerji minimumuna sahip olduğundan, eğer Kohn-Sham enerji fonksiyoneli direkt olarak minimize edilebilseydi bu kararsızlıklarla karşılaşılmayacaktı. Bu bölümde Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin minimizasyonunu etkin ve izlenebilir şekilde yapmanın yolundan bahsedilecektir. Bunlardan en umut vadeci olanı *conjugate-gradient* metodu olup detayları verilecektir. Toplam enerji *pseudo*-potansiyel hesaplamalarını büyük *supercell* ve büyük düzlem dalga kinetik enerji kesim değerleri gerektiren durumlar için de kararlı hale getirebilmek için yapılması gereken değişiklikler de incelenecektir.

1.18 Bir Fonksiyonun Minimumunun Bulunması

Hesaplamalarda X çok boyutlu uzayda bir vektör olmak üzere bir $F(x)$ fonksiyonunun minimum değerinin nasıl bulunacağı belirlenmelidir. Burada basit olsun diye $F(x)$ fonksiyonunun tek bir minimumu olduğu varsayılacaktır. Eğer fonksiyon birden fazla minimuma sahipse, burada bahsedilen metodun bulacağı minimum başlangıç noktasına en yakın minimum olacaktır. Bu nedenle bu metotta problemin çözümü için seçilen başlangıç durumları çok önemlidir.

1.18.1 Steepest Descents Metodu

$F(x)$ fonksiyonu hakkında eğer bir bilgi yoksa fonksiyonu minimize etmek için x noktasından en iyi yönelim;

$$g^1 = -\left. \frac{\partial F}{\partial x} \right|_{x=x^1} \quad (1.39)$$

Şeklinde olsun. X^1 noktasında *steepest descent* doğrultusu, x^1 vektörüne G gradyent operatörünün uygulanması ile elde edilen sonucun negatifi alınarak bulunabilir.

Öyleki;

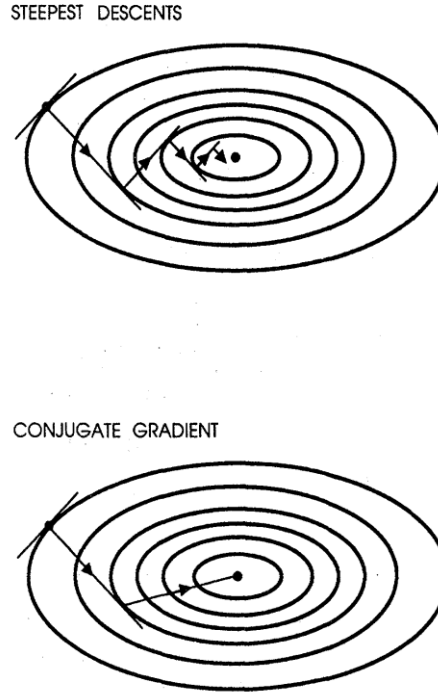
$$g^1 = -Gx^1 \quad (1.40)$$

$F(x)$ 'in değerini azaltmak için x^1 'den g^1 'e *steepest descent* doğrultusunda hareket edilmelidir. Yeni oluşan $F(x^1 + bg^1)$ fonksiyonunu minimum yapan b değerini bulmak için ise $x^1 + bg^1$ çizgisi üzerinde ki noktalarda $F(x)$ fonksiyonu örnekendirilebilir.

Alternatif olarak, eğer gradyent operatörü G biliniyorsa, $F(x)$ 'in $x^1 + bg^1$ çizgisi boyunca minimum değeri, fonksiyonun gradyentinin arama doğrultusuna ortogonal olduğu yer olarak alınabilir öyle ki o noktada;

$$g^1 \cdot G(x^1 + b^1 g^1) = 0 \quad (1.41)$$

bu yöntemin fonksiyonu çok boyutlu uzayda yalnızca belli bir çizgi üzerinde minimize ettiği belirtilmelidir. $F(x)$ fonksiyonunun mutlak minimumunu bulmak için bu çizgi üzerindeki işlemler seri olarak devam ettirilmelidir. Böylelikle $x^1 + bg^1$ vektörü gelecek iterasyon adımı için başlangıç vektörü olur. Gelecek nokta x^2 olarak gösterilir. (Üst indisler minimizasyondaki iterasyon sayısını belirtir.). Her iterasyonda $F(x)$ fonksiyonunun değeri azalacak şekilde yukarda bahsedilen steplere devam edilir ve x^m vektörleri serisi elde edilir. Böylece $l > k$ için $F(x^l) < F(x^k)$ 'dir. Her iterayon $F(x)$ fonksiyonunun değeri azaltır ve deneme vektörü x^m fonksiyonu minimize eden vektör olana dek değişir. Bu durum Şekil 1.12'de üst kısımda gösterilmiştir.



Şekil 1.12. *Conjugate-gradient* ile *steepest descent* metodlarının izotropik olmayan bir harmonik potansiyelde yakınsama durumları. Üstte *steepest descent* metodu yakınsama için çok sayıda ihtiyaç duyar. Altta *conjugate gradient* metodu iki stepte yakınsar .

Her ne kadar *steepest-descent* algoritmasının her iterasyonunda deneme vektörü fonksiyonun minimumuna doğru hareket ettirilse de, minimuma sonlu iterasyon sayısında ulaşılacağına dair bir garanti yoktur. Çoğu durumda minimuma yaklaşmak için çok sayıda stepe ihtiyaç vardır. $F(x)$ fonksiyonunun minimumu Şekil 1.12'deki gibi uzun ve dar bir vadiye bulunuyorsa, bu yöntemin performansı oldukça zayıf kalır. Bunun nedeni her stepte elde edilen vektörün bir önceki vektöre dik olmasıdır. Eğer ilk deneme vektörü vadi eksenine dik değilse, bir sonraki vektörler vadi boyunca değil de vadiyi kesecek şekilde olacağından tüm vadi boyunca arama yapmak için çok sayıda iterasyona gerek duyulacaktır. Bu problemin üstesinden ancak *conjugate-gradient* metodu ile gelinebilir.

1.18.2 Eşlenik-Gradyent Tekniği (*Conjugate-Gradient*)

Fonksiyonunun en hızlı azaldığı doğrultuda hareket ederek bir fonksiyonunun minimumunu bulmanın bir başka yolu daha vardır. *Steepest-descent* metodununun yakınsama hızı sınırlıdır çünkü bir gradyent doğrultusunda minimizasyon

gerçekleştirildikten sonra, yeni gradyent yönündeki minimizasyon bir önceki gradyentle orantılı hatalar içermektedir. Eğer sadece $F(x)$ ile ilgili bilinen şey onun değeri ve noktalar üzerinde gradyentler ise, her bir minimizasyon stepini bir öncekinden bağımsız hale getirmenin bir yolu var demektir. Basitce, simetrik ve aşağıdaki gibi tanımlı bir fonksiyonumuz olsun.

$$F(x) = \frac{1}{2} x.G.x \quad (1.42)$$

Burada G , denklem (1.41) ile tanımlı gradyent operatörüdür. Şimdi $F(x)$ 'i d^1 doğrultusunda minimize etmeye çalışalım. Eğer b^1 ,

$$(x^1 + b^1 d^1).G.d^1 = 0 \quad (1.43)$$

denkmini sağlıyorsa minimum $x^2 = x^1 + b^1 d^1$ noktasında bulunacaktır. Eğer denklem (1.42)'in x^2 noktasında b^1 'e göre diferansiyeli alınırsa denklem (1.43) elde edilir. Bir sonraki minimizasyon d^2 doğrultusunda yapılırsa $x^3 = x^2 + b^2 d^2$ noktasına gidilir burada b^2 ,

$$(x^1 + b^1 d^1 + b^2 d^2).G.d^2 = 0 \quad (1.44)$$

denklem (1.44)'ü sağlamaktadır. Fakat $F(x)$ 'i d^1 ve d^2 boyunca minimize etmek için en iyi b^1 ve b^2 adayıları, denklem (1.42)'in x^3 noktasında hem b^1 hem de b^2 'ye göre diferansiyeli alınarak bulunabilir. Böylelikle;

$$\begin{aligned} (x^1 + b^1 d^1 + b^2 d^2).G.d^1 &= 0 \\ \text{ve} \\ (x^1 + b^1 d^1 + b^2 d^2).G.d^2 &= 0 \end{aligned} \quad (1.45)$$

Denklem (1.44) ve (1.45)'ün uyumlu olması ve d^1 ve d^2 boyunca minimumlaştırmanın bağımsız adımlar olabilmesi için,

$$d^1.G.d^2 = d^2.G.d^1 = 0 \quad (1.46)$$

sağlanmalıdır. Bu şart aynı zamanda d^1 ve d^2 doğrultularının birbirlerine eşdeğer (*conjugate*) olma şartıdır ve şu şekilde genelleştirilebilir[Gill].

$$d^n.G.d^m = 0 \quad n \neq m \text{ için.}$$

Conjugate-gradient tekniği böyle bir minimizasyon için oldukça uygun bir metottur. Başlangıç noktasında gradyentin negatifi ilk doğrultu olarak alınır. Bir sonraki konjuge doğrultusu, bir önceki doğrultunun ve yeni gradyentin lineer kombinasyonundan elde edilir. İki boyutlu problemlerde, iki konjuge doğrultunun tüm uzayı germek için ve sadece iki stepte minimuma ulaşmak için yeterli olduğu

aşikârdır. Fakat var olan gradyent ile bir önceki doğrultu vektörünün, çok boyutlu uzayda tüm önceki doğrultuların minimumlaştırma bilgilerini yeterince içerip içermediği çok açık değildir. Bu şekilde elde edilmiş doğrultuların gerçekten konjuge olduğu *conjugate-gradient*in önemli bir sonucudur. *Conjugate-gradient* metodunda doğrultular şu şekilde hesaplanır.

$$d^m = g^m + \gamma^m d^{m-1}, \quad (1.47)$$

Burada;

$$\gamma^m = \frac{g^m \cdot g^m}{g^{m-1} \cdot g^{m-1}} \quad \text{ve } \gamma^1 = 0 \text{ 'dır.} \quad (1.48)$$

Konjuge doğrultular boyunca minimumlaştırma bağımsız olduğundan, *conjugate-gradient* metodunda her stepte vektör uzayının boyutu 1 azalır. Fonksiyon uzayının boyutu sıfır olduğunda artık geriye hiç doğrultu kalmadığından, deneme vektörü minimuma gelmiş olur. Dolayısıyla vektör uzayının boyutu ne kadar ise o kadar sayıdaki step sonucunda fonksiyonun minimumuna ulaşılır. Pratikte minimuma ulaşmak için daha az sayıda step içeren hesaplamalar yapmak mümkündür.

Conjugate-gradient ile *steepest-descent* metodu arasındaki fark ikinci metotta fonksiyonun o noktadaki değerine göre doğrultu belirlenirken, *conjugate-gradient* metodunda arama doğrultusunun tüm önceki basamaklardan elde edilmiş doğrultu bilgilerinden yola çıkılarak bulunmasıdır.

Conjugate-gradient tekniği genel bir fonksiyonun minimumunu bulmada etkin bir yöntem olduğundan, Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin minimumunu bulmak için kullanılır. *Conjugate-gradient* metodunun çok fazla bilgisayar kaynağı harcamadan bilgisayara aktarılması Teter tarafından gerçekleştirildi [Teter-a].

1.18.3 *Conjugate-Gradient* Metodunun Uygulamaları

Conjugate-gradient tekniği geniş *supercel*'den ve büyük düzlem dalga kinetik enerji değerlerinden kaynaklanan zorlukların üstesinden gelerek Kohn-Sham enerji fonksiyonelinin direkt olarak minimize eder. Bu şekilde Kohn-Sham enerji fonksiyoneli E 'nin minimumu bulunur. Dalga fonksiyonları $\{\Psi_i\}$ başlangıç x vektörleridir. Kohn-Sham hamiltoniyeni H ise gradyent operatörüdür.

1.18.3.a. Tek Bir Bandın İterasyonla Güncellenmesi

Conjugate-gradient iterasyonları tüm elektronik dalga fonksiyonlarının eş zamanlı güncellenmesi için kullanılabilir. Bu yaklaşımın tek dezavantajı arama doğrultularının konjuge olduklarından emin olmak için, her iterasyonda büyük miktarda verinin kaydedilme zorunluluğudur. Çünkü konjuge doğrultusunun belirlenebilmesi, bir önceki stepteki konjuge doğrultu ile şu an ki *steepest-descent* vektörünün bilinmesine bağlıdır. Eğer tüm dalga fonksiyonları eş zamanlı güncellenecekse, *conjugate-gradient* hesaplamaları için dalga fonksiyonları matrisi ile aynı boyuta sahip üç ayrı matrise ihtiyaç vardır. Moleküler dinamik hesaplamalarında dalga fonksiyonları matrisi en fazla hafızaya ihtiyaç duyan kısımdır. Depolanması gereken matrislerin hem boyutunun hem de sayısının artması, hesaplamanın yapılabileceği sistemleri kısıtlar.

Conjugate-gradient metodunun tüm avantajı hafıza gereksinimi arttırmamasıdır. Bu her seferinde tek bir band güncellenerek sağlanır. Tek bir band için *steepest-descent* doğrultusu şu şekilde verilir.

$$\xi_i^m = -(H - \lambda_i^m)\psi_i^m \quad (1.49)$$

Burada;

$$\lambda_i^m = \langle \psi_i^m | H | \psi_i^m \rangle \quad (1.50)$$

Üst indis m iterasyon sayısını gösterirken, alt indis i band sayısını göstermektedir.

1.18.3.b. Kısıtlar

Toplam enerji hesaplamalarında *conjugate-gradient* minimizasyon tekniğinden farklı olarak elektronik dalga fonksiyonlarının ortogonal olma şartı vardır. Ortogonallik şartı *steepest-descent* vektörünün tüm bantlara ortogonal olması ile sağlanır. Ortogonallik şartını sağlayan *steepest-descent* doğrultusu şu şekilde hesaplanır.

$$\zeta_i^m = \xi_i^m - \sum_{j \neq i} \langle \Psi_j | \xi_i^m \rangle \Psi_j \quad (1.51)$$

Denklem (1.51)'de dalga fonksiyonu Ψ_j 'de iterasyon sayısı belirtilmemiştir çünkü i bandı için dalga fonksiyonları iterasyon boyunca değişmemektedir. Eğer i

bandı için arama doğrultusu diğer tüm bantların dalga fonksiyonlarına ortogonal değilse, ortogonallik şartını sağlamak için her bir step boyunca tüm dalga fonksiyonları değişmelidir. Bu durumda tüm dalga fonksiyonları değişeceğinden, her bir iterasyonda tüm bantların yük yoğunluğu da hesaplanmalıdır.

1.19 İyonik Sistemin Relaks Olması

Şimdiye kadar iyonların pozisyonları ve birim hücrenin boyutu ve şekli sabit tutulurken elektronik konfigürasyonun taban durumuna relaks olması dikkate alındı. Ek serbestlik derecelerinin de dengeye doğru relaks olmasına izin verilirse yeni özellikler ortaya çıkar. Bu prosedür iyonik sistemin bütünüyle dinamik simülasyonundan daha basittir. Çünkü yalnızca sistemin (minimum enerji konfigürasyonlarında iyonlar ve elektronlar) son durumu önemli olduğundan, bu duruma giden yolun bir önemi yoktur. Bu nedenle relaksasyon yolu boyunca oluşan hatalar tolere edilebilir. Fakat bütün bir dinamik simülasyonda iyonların yolları boyunca bu hatalar dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

1.19.1 Car-Parrinello Lagrangian

Birim hücrenin şeklini ve büyüklüğünü belirleyen iyonların konumları ve koordinatları Moleküler dinamik Lagrangian'da dinamik değişkenler olarak ele alınabilir. Sonuç Lagrangian genellikle Car-Parrinello Lagrangian olarak adlandırılır ve şu şekilde verilir.

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\psi} | \dot{\psi} \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_v \frac{1}{2} \beta \dot{\alpha} v^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_I\}, \{\alpha v\}] \quad (1.52)$$

Burada M_I iyonun kütlesi, β ise birim hücreyi tanımlayan dinamik koordinatlarla ilgili hayali kütledir.

1.19.2 Hareket Denklemleri

Denklem (1.52)'deki Lagrangian'dan hareket denlemleri elde edilebilir. Bunlardan biri iyonların pozisyonu,

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial E}{\partial R_I} \quad (1.53)$$

olup iyonların ivmelenmesini onların üzerine etkiyen kuvvete bağlar. İkincisi ise birim hücrenin koordinatları içindir.

$$\beta \ddot{\alpha}_v = -\frac{\partial E}{\partial \alpha_v} \quad (1.54)$$

Bu denklemler örgü vektörlerinin uzunluğunun ivme hızını, birim hücre üzerinden integre edilen stress tensörünün diyagonal bileşenlerine ve örgü vektörleri arasındaki açıların ivmelenmesini ise yine birim hücre üzerinden integre edilen stres tensörünün off-diyagonal bileşenlerine bağlar.

İyonların ve birim hücrenin dinamiği ile ilgili olan serbestlik derecelerinin hareket denklemleri de elektronik seviyelerin hareket denklemleri integre edilirken integre edilebilir ki böylelikle iyonik sistemin *ab initio* dinamik simülasyonu gerçekleştirilmiş olunur. Fakat elektronik sistemden kinetik enerji terimi çıkarılarak iyonik sistemin relaksasyonu yukardaki hareket denklemleri ile sağlanabilir. Bu durumda sistemin toplam enerjisi tüm serbestlik derecelerine göre minimum olana ve iyonik konfigürasyon lokal enerji minimumuna ulaşana dek sistem zamanla değişir. Fakat birim hücre için ve iyonlar için hareket denklemlerinin integre edilmesi görüldüğü kadar kolay değildir. Bunun nedeni iyonlar üzerindeki fiziksel taban durum kuvvetleri ve birim hücre üzerindeki integre edilen stresler keyfi herhangi bir elektronik konfigürasyon için hesaplanamaz.

1.20 Hellmann-Feynman Teoremi

I iyonuna etkiyen f_I kuvveti, sistemin toplam enerjisinin iyonun konumuna göre türevinin negatifine eşittir.

$$f_I = -\frac{dE}{dR_I} \quad (1.55)$$

İyon bir konumdan diğerine hareket ederken, dalga fonksiyonları iyonun yeni konumuna karşılık Kohn-Sham öz yinelemeli öz seviyeleri değiştirmelidir. İyon üzerindeki kuvvete katkı veren elektronik dalga fonksiyonlarındaki değişiklik, denklem (1.55) seriye açılarak görülebilir.

$$f_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i} \frac{d\psi_i}{dR_I} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \psi_i^*} \frac{d\psi_i^*}{dR_I} \quad (1.56)$$

Denklem (1.56) denklem (1.53)'deki iyonun hareket denklemi ile karşılaştırılmalıdır.

2. YARI İLETKEN ATOMİK YAPILAR

2.1 Kuantum Nokta (*Quantum Dot*) Yapılar ve Genel Özellikleri

Yarı iletken kuantum dotlar yarı iletken içersinde hapsedilmiş bir kaç elektronlu nano boyutlu sistemlerdir. Bu yapılarda elektronların tüm yönlerde hapsolmuş olması nedeniyle, yarı iletken kuantum dotların özellikleri dış parametrelere, büyüklük ve geometrilerine bağlı olarak değiştirilebilir. *Bulk* yarı iletken kuantum dotlar da iki boyutlu elektron gazına yatay hapsedici bir potansiyel uygulanarak elde edilebilir. Bu hapsolma durumu (*quantum confinement*) elektronların birbirleriyle ve magnetik alan gibi dış parametrelerle nasıl etkileştiklerini belirler. Yarı iletken kuantum dotta tam bir kuantum dalgasının kontrol edilebilmesi hem yükü hem de spini kullanan yeni teknolojik cihaz uygulamalarında oldukça önemlidir. Teorik bakış açısıyla, kuantum dotlar temel kuantum teorilerinin atomik boyutta çalışılmasını da sağlar.

Kuantum dotların şekli ve boyutları dolayısıyla sahip oldukları elektron sayıları deneysel olarak kesin bir şekilde belirlenebilir. Yarı iletken kuantum dotların fiziği atom etrafındaki elektronların fiziğine benzer çünkü atom etrafındaki elektronlarda pozitif yüklü çekirdeğin çekimi ile hapsolmuş durumdadırlar. Bu nedenle yarı iletken kuantum dotlara yapay atomlar da denmektedir. Atomda olduğu gibi kuantum dotlarda da elektronik seviyeler hapsedici potansiyelden dolayı kuantizedir. Ancak atomlardan farklı olarak, kuantum dotlar elektrotlara bağlanabilir ve teknolojik uygulamalarda kullanılabilirler [Knoss].

2.2 Yarı İletken Atomik Kümelerin (*Cluster*) Genel Özellikleri

Cluster ile sayılabilecek sayıda atom ya da molekül içeren kümeler kastedilmektedir. Burada sayılabileirden kasıt toplam parçacık sayısının $2-10n$ formülünü ($n \leq 6$ veya 7 olmak üzere) geçmediği durumlardır. Spin fiziğinde kullanılmak amacıyla *cluster* ya da moleküler yapıların inorganik malzemelere kıyasla neden daha çok tercih edilmektedir diye sorulursa, bu sorunun iki cevabı

vardır. Birincisi *cluster* ya da moleküllerde spin-yörünge etkileşimi ve aşırı ince yapı etkileşmesi oldukça zayıf olduğundan, elektronların dekoherens zamanı oldukça uzundur. Çünkü spin yörünge etkileşiminin spin presesyonundan ve spin koherensinin kaybolmasından sorumlu olduğu bilinmektedir.

Bir *cluster* (atomik küme) termodinamiksel açıdan meta kararlı durumda olan etkileşen atomların bir araya gelmesiyle oluşmuş yapıdır. *Cluster* yapılar bu nedenle yalnızca izole durumda veya bir yüzey üzerinde kararlıdırlar. *Cluster* yapılar büyük yüzey/hacim oranları ve düşük boyutları ile serbest atomlar ile *bulk* yapılar arasındaki yapılar olduğundan, yapısal ve elektronik özellikleri eşsizdir [Burkard; Braun]. Yüzey/hacim oranının yüksek olmasının pratik anlamı eğer *cluster* yapıların özelliklerini anlarsak *bulk* malzemelerin yüzeylerinin genel özelliklerini de anlayacağımızdır. Aynı zamanda *cluster* yapıların *bulk* malzemelere oranla daha kolay kimyasal reaksiyona girmeleri bu yapıların katalitik ve reaktif özelliklerini de incelemeye değer kılar. Bu özelliklerin bu yapıların büyüklüğüne çok sıkı bir şekilde bağlı olması, istenilen nitelikte malzemelerin elde edilmesine de olanak sağlamaktadır. Bu nedenle *cluster* yapıların kimyasını ve fiziğini anlamak hem teknik anlamda hem de temel bilimler anlamında oldukça önemlidir.

Bu amaç doğrultusunda, birçok zorlukla da karşılaşılır. Moleküler demet tekniği ile sentezlenen *cluster* yapılar benzer enerjide birçok izomere sahip olduklarından ve izomerler kolayca birbirine dönüşebildiklerinden bu yapıları belirlemek deneysel açıdan zordur. Deneysel zorlukların başında, atomik yapıyı direkt olarak tayin etmenin mümkün olmamasıdır (*bulk* malzemeler için X-ray kırınım deneyi ile taramalı tünelleme mikroskopi sıkça kullanılmaktadır). *Cluster* yapıların bağlanma enerjilerini, geometrilerini ve enerji bariyerlerini direkt ölçme imkânı bulunmadığından indirekt metotlardan faydalanılır. (Raman spektroskopisi ve fotoemisyon gibi). Ancak sentezlenen *cluster* yapılar çoğunlukla gaz fazındadırlar. Bu nedenle sentezlendikten sonra ya inert bir matris içersine hapsedilir ya da bir yüzey üzerine absorbe edilirler.

Teorik olarak ise oldukça ilginç yapıdaki yarı iletken *cluster* gibi yapıların elektronik yapılarını anlayabilmek için empirik metotlardan daha zahmetli ve daha çok bilgi içeren kuantum metotlar kullanılır. *Ab initio* metodu bunlardan biridir.

Potansiyel enerji yüzeyinde birden fazla lokal minimum olması ve çok sayıda serbestlik derecesinin bulunması yapısal optimizasyonu oldukça zorlaştırır.

Çok sayıda parçacık içeren sistemler için, *cluster* yapıların minimum enerjiye karşılık gelen yapılarını bulmak Genetik algoritma (*Genetic algorithm*) veya Simüle Tavlama (*Simulated Annealing*) gibi metotlarla yapılabilir. Ancak bu metotlar atom sayısı arttıkça oldukça yüksek kapasiteli bilgisayarlara ihtiyaç duyarlar.

Yarı iletken *cluster* yapılar Si, Ge, C gibi *bulk* halleri yarı iletken olan elementlerden sentezlenebildiği gibi farklı atomları ihtiva edecek şekilde hetero yapı formunda da sentezlenebilirler. *Cluster* yapıların özelliklerini istenilen şekilde ayarlayabilmek için belirlenilmesi gereken iki parametre vardır. Bunlardan birincisi *cluster* yapının boyutu ve ikincisi ise hangi atomlardan oluştuğudur. Bir *cluster* yapının diğer yapısal, elektronik ve optiksel özellikleri bu iki parametreye bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Yarı iletken *cluster* yapıları özel kılan noktalardan biri de günümüz teknolojisinin yarı iletken cihazlara dayalı olmasıdır. *Cluster* yapılarda yüzey/hacim oranının yüksek olması atomların koordinasyon sayılarının *bulk* duruma göre daha az olmasına neden olur. Bilindiği gibi *bulk* yüzeyindeki atomlar katıya oranla daha düşük koordinasyon sayısına sahiptirler. Bu nedenle *cluster* yapıların özelliklerinin bilinmesi *bulk* yüzeylerinin özelliklerinin bilinmesi açısından da önemlidir.

2.3 Fulleren Yapılar ve Genel Özellikleri

Karbon grafit formunda iken çok iyi bir iletken, elmas formunda iken geniş bant aralıklı yarı iletken veya Hidrojen ile reaksiyona girdiğinde polimer olabilen eşsiz bir elementtir. Karbon aynı zamanda nano boyutta ilginç özelliklere sahip bir element olup, fullerenlerden bir boyutlu nano kablo yapılara, iki boyutta grafitten grafen ve grafin yapısına ve son olarak da üç boyutta fulleren katısından diğer anizotropik mazemelere kadar farklı yapılara sahip olabilen ilginç bir elementtir. Bunlardan teknolojik olarak öne çıkan yapılardan biri de fulleren yapılarıdır.

Fulleren ismi özelde Karbon *cluster* yapılara verilen isimdir. En bilinen fulleren ise C_{60} molekülüdür. Fullerenler sadece 12 beşgen ve farklı sayıdaki altıgen yüzlerden oluşmuş yapılardır. Bu nedenle Euler formülüne uyan yapıları vardır.

Fullerenlerin topolojik yapısı polyhedraların yapısını da belirleyen Euler formülü ile belirlenir.

$$V + F = E + 2$$

Bu formülde V köşe (*vertice*), F yüz (*face*), E kenarı (*edge*) belirtmektedir. Fullerenlerde 12 adet beşgen yüz ve keyfî sayıda da altıgen yüz vardır. En küçük fulleren olan C₂₀ dodekahedral simetride olup 12 adet beşgen yüzü vardır. Diğer fulleren yapılar beşgen (*pentagon*) sayıları ve altıgen sayıları Euler formülüne uygun olacak şekilde değiştirilerek elde edilebilir. Fulleren yapılarda ortalama en yakın C-C atomları bağ mesafesi 1.44 Å olup bu değer grafitteki değere (1.42 Å) çok yakındır [Dresselhaus]. Fulleren ve fulleren gibi moleküllerin var olabilmesi için yapıda eğriliği sağlayacak kadar beşgen bulunması zorunludur. Beşgenler içbükey yüzeyler oluştururken altıgenler düzlemsel yüzeyler oluştururlar.

Ayrıca fullerenlerde iki beşgenin komşu olması yapıdaki eğriliği daha da arttırıp ek bir gerilme meydana getirir. İki pentagonun komşu olmamayı tercih etme eğilimine izole pentagon kuralı (*IPR-isolated pentagon rule*) olarak adlandırılır. Bu kurala uyan en küçük fulleren C₆₀ olup, bu kurala uymayan daha küçük fullerenler deneysel düzeneklerde çokca elde edilemezler. Bu kural sayesinde beşgenler arasındaki mesafe maksimum olur. Bu ise lokal eğriliği ve stresi azaltıp C₆₀ molekülünü daha sağlam hale getirir.

2.4 Ga_xAs_{x±4} Galyum Arsenit Fullerenler

2.4.1 Galyum Arsenit Fullerenlerin genel özellikleri

Lazer buharlaştırma yöntemiyle *bulk* GaAs hedeften elde edilen ilk Galyum Arsenit *cluster* yapılar, fotoiyonizasyon deneylerinde tek/çift davranışı göstermektedirler. Bu durum ise yüzeyde büyük çaplı yeniden yapılanma ve tetrahedral bağlanmadan uzaklaşıldığının göstergesidir [O'Brien]. Böylece güçlü anyon-anyon bağlarından dolayı GaAs *cluster* yapılar *bulk* durumdan oldukça farklı bağlanma karakteristikleri gösterebilirler [Andreoni]. Fakat çok sayıda atom içeren *cluster* yapılar Galyum(Ga) ve Arsenit (As) atomlarının düzenlerinin değiştiği durumları benimserler [Wang-a]. Bu nedenle yeniden düzenlenmiş büyük *cluster* yapıların, *bulk* yapıdaki gibi atomik bağlanmaya sahip *cluster* yapılardan ziyade fulleren gibi daha kompakt yapıları tercih edip edemeyeceğini merak etmekteyiz. Karbon kafes yapılara ek olarak her ne kadar düşük reaksiyon oranlarında da olsa III-V grup elementlerinin kafes yapıları literatürde mevcuttur [Zhu]. Her ne kadar galyum arsenit *cluster* yapılar karbon fullerenlerin keşfedildiği aynı deneysel düzenekte keşfedilmiş olsalarda, yüzey geriliminin içi boş kafes yapıya engel teşkil etmesinden dolayı galyum arsenit fulleren yapıların olasılığı pek düşünülmedi.

İçi boş kafes *cluster* yapılar içerlerindeki kimyasal durumu muhafaza edebildiklerinden çok farklı uygulama alanları açabilirler. Metal atomu hapsedilmiş yarı iletken *cluster* yapılar nano boyutta manyetizma uygulamalarında kullanılabileceğinden bu çalışmada bu yapılar üzerinde duruldu. İçerde hapsolunan atomun veya molekülün karbon fullerenlerin deneysel olarak elde edilmesi zor bazı izomerlerini daha kararlı hale getirdiği bilinmektedir [Takata; Nishibori]. Prensip, nerdeyse hegzagon yapıya sahip tüm malzemelerin fulleren yapıya sahip olabilmeleri mümkündür. Örneğin boron nitrid [Golberg; Bengu] ve molibdenyum disülfid fullerenler [Zak] tekrarlanabilir bir şekilde sentezlenebilmişlerdir. Boron nitride benzer olarak, diğer III-V elementlerinden [Tozzini] kafes yapıda *cluster* yapılar ve içi boş küçük [Zhao-a] Ga_nAs_n *cluster* yapılarda ileri sürüldü. Bu ve diğer karbon olmayan fulleren kafes yapılar nano teknolojik uygulamalar için temel teşkil edebilir [Zhao-b]. Bu çalışmada temelden yukarı (*bottom-up*) yaklaşımla nanoteknolojide uygulama bulabilecek yarı iletken magnetik galyum arsenit fullerenler ileri

sürülmektedir. Bu çerçevede önerilen galyum arsenit fullerenlerin Ga_xAs_y ($y = x \mp 4$) kararlılığı, optimum sentezlenme koşulları ve içi boş bu kafes yapıların elektronik yapıları detaylı olarak incelenmiştir. Deneysel olarak içi boş *cluster* yapıların dinamik özellikleri statik özelliklerini gölgeleyebildiğinden, ayrıca bu izole Ga_xAs_y *cluster* yapıların yüksek sıcaklardaki termal kararlılıkları da moleküler dinamik hesaplamaları ile araştırıldı. Bir *cluster* yapının elektronik yapısı sistemin reaktivitesini ve kimyasal kararlılığını belirlediğinden, bu yapıların havada kararlı bir şekilde sentezlenme olasılığının olup olmadığını anlamak için elektronik yapıları detaylı olarak incelendi.

En küçük fullere 12 pentagon bulunduğundan dolayı en küçük galyum arsenit fulleren en az 20 atomdan oluşmalıdır. Tüm mümkün atomik konfigürasyonları araştırmak ve bunların enerjikliğini belirlemek pratik olmadığından dolayı, bağıl olarak kararlı boron nitrid kafes yapılardan [Fowler] yararlanıldı. İki pentagonun paylaşılan kenarları fullerenlerin yapısal istikrarını bozduğundan, izole pentagon kuralına uyan fullerenler daha karalıdır. Ancak III-IV grup elementlerinde daha az kararlı olan homo nükleer bağlar kaçınılmaz olduğundan bu yapılar için dikkate alınması gereken ilave bir koşul daha vardır. Fakat sadece bazı homo nükleer bağlar paylaşılacak şekilde pentagonlar ardışık halde düzenlenmesiyle bu homo nükleer bağların sayısı azaltılabilir. Bu nedenle hesaplamalarda izole pentagon kuralına uymayan, 40 atoma kadar atom içeren ve sitokimietrisi Ga_xAs_{x+4} veya $Ga_{x+4}As_x$ olan fullerenler dikkate alındı.

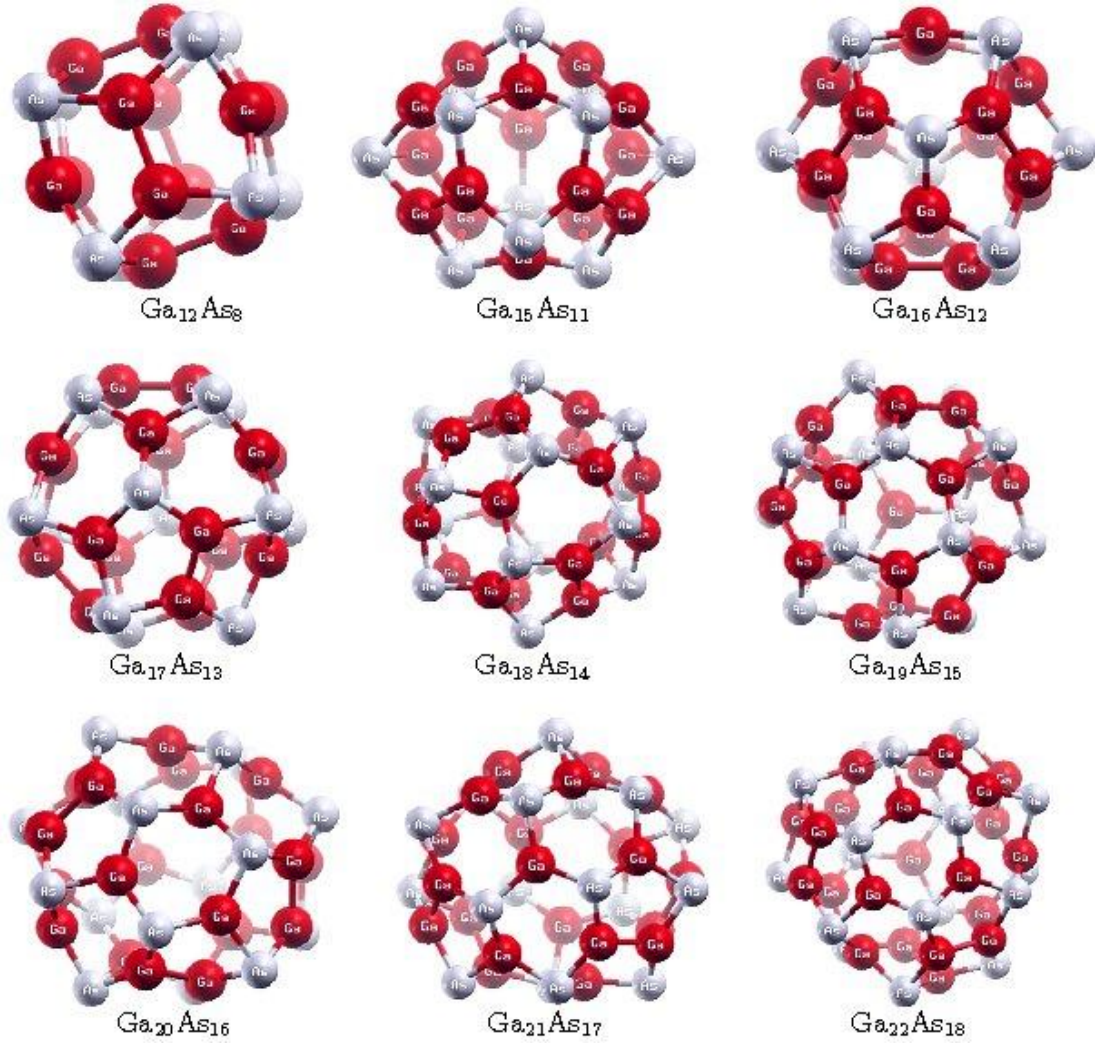
2.4.2 Simülasyonda Kullanılan Parametreler

Geometri Optimizasyonu ve toplam enerji hesaplamaları yerel yoğunluk fonksiyoneli (LDA) kullanılarak SIESTA kodu yardımıyla gerçekleştirildi [Soler]. Değiş tokuş enerji fonksiyoneli için Perdew-Zunger parametrizasyonu [Perdew-b], baz seti için ise polarize orbitaller ile genişletilmiş çift zeta ξ orbitaller kullanıldı. Kor ve valans elektronları arasındaki etkileşim ise tamamen ayrılabilir formdaki [Troullier] norm korunumlu Troullier-Martins *pseudo* potansiyel kullanılarak modellendi [Kleinman]. Ga atomunun *pseudo* potansiyelinde d elektronları da valans elektronları konfigürasyonuna katıldı. *Pseudo* potansiyellerin test hesaplamaları deneysel verileri ya da tüm elektron hesaplamaları mevcut zink blend yapıdaki GaAs *bulk* yapı ve küçük galyum arsenit *cluster* yapılar için gerçekleştirildi. GaAs *bulk* için

hesapladığımız örgü sabiti $\alpha = 5.645$ Å olup bu değer deneysel değer olan 5.65 Å ile oldukça uyuşmaktadır. Ga_2As_2 gibi küçük galyum arsenit *cluster* yapıların bağ uzunlukları ise daha önce yapılmış tüm elektron hesaplamalarının sonuçları ile uyum içerisindedir [Gutsev].

Optimize geometriler herhangi bir simetri kısıtlaması kullanmadan ve her bir atom üzerindeki tüm kuvvet bileşenleri 0.01 eV/Å'dan küçük olana kadar *conjugate-gradient* algoritması kullanılarak gerçekleştirildi. Fulleren tipi *cluster* yapılardan en kararlı olanlarının ne ölçüde kararlı olduklarını belirleyebilmek için bu *cluster* yapıların toplam enerjileri *bulk* GaAs ile karşılaştırıldı. En dolu moleküler orbital ile en düşük boş moleküler orbital arasındaki enerji farkı ek bir kararlılık göstergesi olduğundan bu değerler de hesaplandı. Termal (kararlılık) stabilite ise 1 fs zaman aralığıyla farklı yüksek sıcaklıklarda mikrokronik moleküler dinamik (MD) simülasyonları gerçekleştirilerek belirlendi.

Galyum arsenit fullerenlerin kararlılığını belirlemek amacıyla kohesif enerji, model reaksiyonda enerji değişimi, elektronik yapıdaki enerji değişimi ve moleküler dinamik simülasyonunda termal stabilite hesaplandı. Öncelikle optimize galyum arsenit fullerenlerin toplam enerjilerine bakıldı. Toplam enerjisi düşük olan yapılar yüksek olanlara göre enerji bakımından daha tercih edilir yapılardır. Kimyasal bir ortamda özellikle havada düşük reaktivite gösteren *cluster* yapılar hangi sistemlerin kimyasal olarak daha kararlı olduklarını belirlemek için kullanılır. Düşük enerji aralığı değerleri düşük reaktivitenin bir göstergesidir ve bu nedenle kimyasal kararlılığı arttırır. Bu taban seviyesi hesaplamalarına ek olarak, bu sistemlerin termal uyarılara karşı kararlılıkları da araştırıldı. ‘Erime’ durumu farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen moleküler dinamik simülasyonları ile araştırıldı.



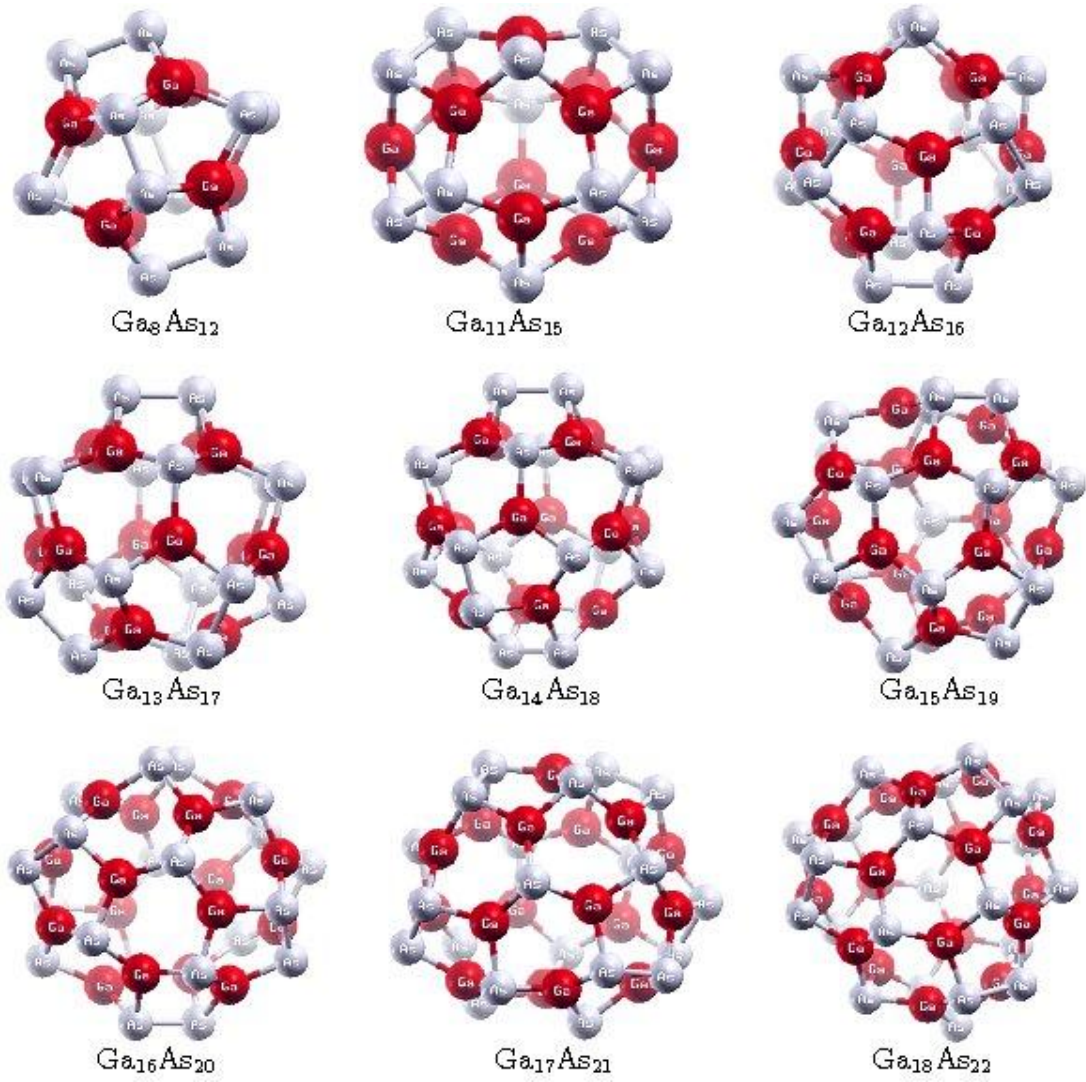
Şekil 2.1. İzole pentagon kuralına uymayan Ga bakımından zengin $Ga_{y+4}As_y$ fullerenerin optimize yapıları. Her yapıda Ga atomlarının sayısı As atomları sayısından 4 fazla olup paylaşılan pentagonların köşelerindeki atomlar Ga atomlarıdır. Ga atomları kırmızı As atomları ise beyaz renktedir.

2.4.3 Galyum Arsenit *Cluster* Yapıların Enerjileri ve Yapıları

$Ga_{y+4}As_y$ formülü ($8 \leq y \leq 18$) ile verilen Ga bakımından zengin (Ga-zengin) galyum arsenit fullerenerin optimize atomik yapıları Şekil 2.1'deki gibidir. Burada kırmızı renkli atomlar Ga atomları iken As atomları beyaz renktedir. Diğer taraftaki atomlar daha açık renklerle gösterilmiştir. Her bir yapıda 12 pentagon bulunup, 6 kenar ardışık pentagonlar tarafından paylaşılmaktadır. Şekil 2.1'de gösterilen yapılar yalnızca izomerler olup, minimum sayıda homo nükleer bağa sahip olacak şekilde Ga ve As atomları yerdeğiştirebilir [Fowler]. Ardışık pentagonların ortak kenarları Ga-Ga bağı oluştururken, yapıda başka homo nükleer bağ yoktur. Ga bakımından

zengin galyum arsenit fullerenlerde Ga-Ga atomları arası bağ uzunluğu 2.41-2.47 Å arasında değişirken Ga-As atomları arası bağ uzunlukları 2.4-2.43 Å arasındadır. Bağ uzunlukları *cluster* boyutuna bağlılığı ihmal edilebilecek durumdadır. Ga-As-Ga atomları arası bağ açıları 90° – 104° arasında iken, As-Ga-As atomları arası bağ açıları 115° – 135° gibi daha yüksek değerlere sahiptir. Paylaşılan pentagonlar üzerindeki As-Ga-Ga bağ açıları yaklaşık $\approx 112^{\circ}$ olup, bu değer yukarıda bahsedilen bağ açıları aralığının üzerindedir.

Şekil 2.2’de As atomu bakımından zengin (As-zengin) galyum arsenit fullerenler gösterilmektedir. As zengin fullerenlerde, ardışık pentagonların paylaşılan kenarları üzerindeki bağlar As-As bağlarıdır. Gerek Ga-zengin gerekse As-zengin fullerenlerde Arsenit atomları *cluster* yapıyı dışarıya doğru çekmektedir. Bunun nedeni özellikle Ga-As-Ga bağ açılarının As-Ga-As atomları arasındaki bağ açlarına oranla daha küçük olmasıdır. Ga-As-Ga atomları arası bağ açıları 80° - 100° arasında iken As-Ga-As atomları arası bağ açıları 110° - 130° arasındadır. As zengin fullerenlerde As-As atomları arasındaki bağ uzunluğu 2.4–2.5 Å arasında değişirken As-Ga atomları arasındaki bağ uzunluğu 2.38–2.42 Å arasında olup bu değerler Ga-zengin fullerenlerin sahip olduğu değerlere göre küçüktür. As zengin fullerenlerde pentagonların paylaşılan kenarları üzerindeki Ga-As-As atomları arası bağ açısı 100° olup yine bu değer Ga zengin fullerenlerin sahip olduğu değerden küçüktür.



Şekil 2.2. As zengin Ga_xAs_{x+4} sitokimetriye sahip izole pentagon kuralına uymayan fullerenerin optimizeatomik yapıları. Ga atomlarının sayısı as atomlarının sayısından 4 azdır. Pentagonların paylaşılan kenarlarında As atomları mevcuttur. Ga atomları kırmızı ve As atomları beyaz ile gösterilmiştir.

Ga zengin ve As zengin fullerenerin yapısal özellikleri karşılaştırıldığında, As atomlarının 90° 'lik bağ açılarıyla bağ yapma eğiliminde olduğu Ga atomlarının ise 120° 'lik bağ açılarıyla bağ yapma eğiliminde oldukları bulundu. Sonuç olarak, As atomları fullerene yüzeyini dışa doğru çekerken As zengin fullerenerler daha sıkı bir yapıya sahiptirler. Bu durum Şekil 2.1'de $Ga_{12}As_8$ ve Şekil 2.3'de Ga_8As_{12} oldukça belirgindir.

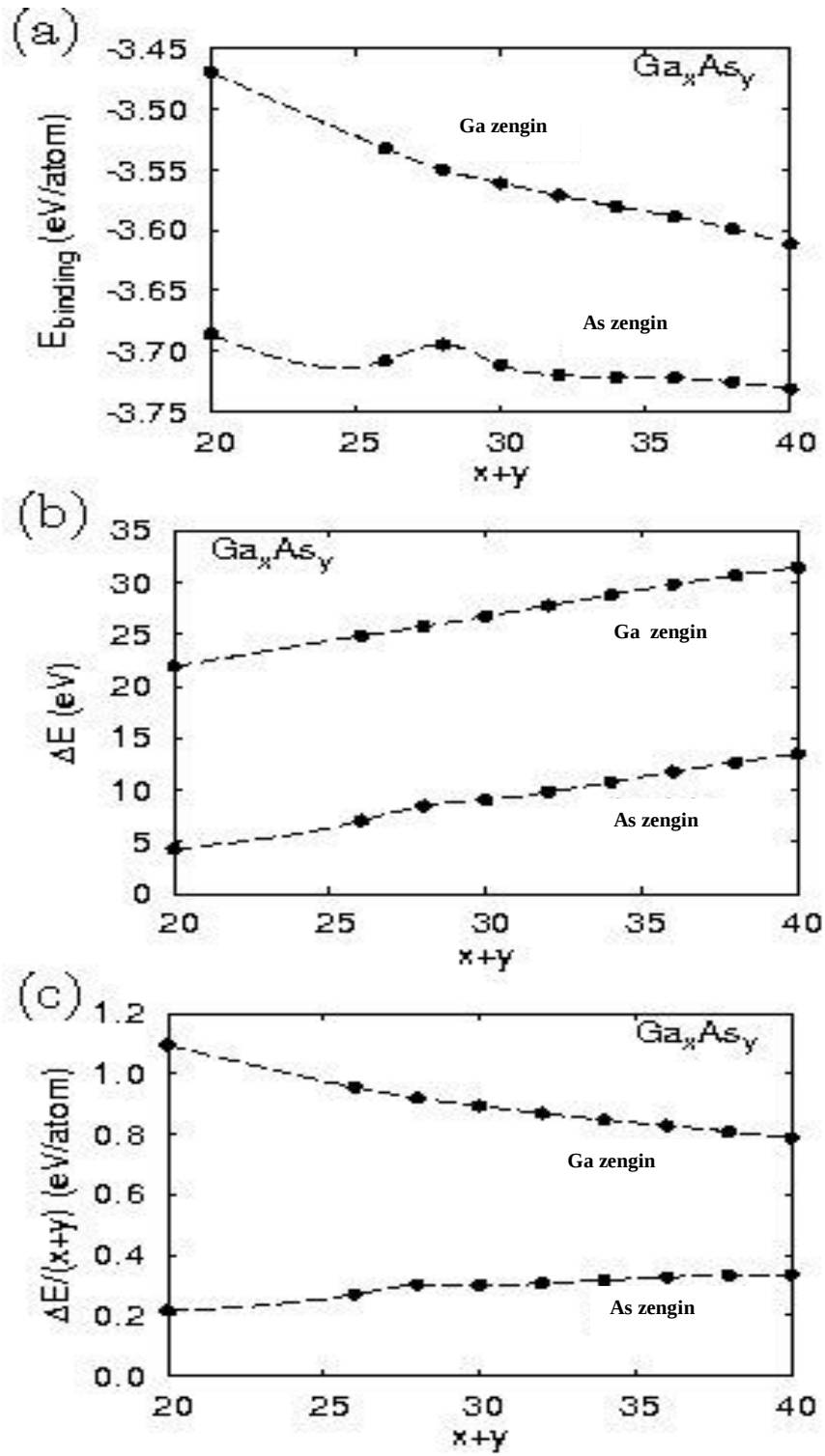
Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de gösterilen yapılar çok küçük miktarda kuvvet değerleri kalana kadar relaks edilmiş yapılar olduğundan, galyum arsenit fullerenler enerji uzayında lokal minimumda bulunmaktadır. Bu yüzden, farklı kompozisyonların bağlı kararlılıklarını belirleyebilmek için bu fullerenlerin toplam enerjilerini karşılaştırdık.

Genel formülü Ga_xAs_y olan galyum arsenit fullerenlerin atom başına bağlanma enerjileri Şekil 2.3.(a)’da gösterilmiştir. Burada $x+y$ fullerendeki toplam atom sayısını göstermektedir. Ga zengin fullerenlerde sistem boyutu büyüdükçe bağlanma enerjisi monotonik olarak azalmaktadır ve Ga_8As_{12} ’den $Ga_{18}As_{22}$ ’ye doğru gidildikçe ≈ 0.15 eV azalmaktadır. Bu davranış Ga zengin fullerenlerde sistem çapı arttıkça azalan bir gerilimin olduğunu göstermektedir. Aksine, As zengin fullerenlerde sistem boyutu 30 atomun üzerinde olduğunda bağlanma enerjisi doyuma ulaşmaktadır. Bu yüzden, ardışık pentagonlar üzerindeki ortak bağlara As atomları koymak sistemde daha az gerilime neden olmakta ve gerekli bağ açısı küçük bir enerji harcaması ile gerçekleşebilmektedir. Hem Ga zengin hem de As zengin fullerenlerde Ga-As atomları arasındaki bağ uzunlukları birbirinden çok farklı değildir. Bu yüzden As zengin fullerenlerin Ga zengin fullerenlere göre daha düşük toplam enerjiye sahip olmalarının nedeni, As-As atomları arasındaki bağların Ga-Ga atomları arasındaki bağlara göre enerji bakımından daha iyi olmasıdır. Bu sonuç küçük galyum arsenit fullerenlerde As atomlarının *cluster* oluşturduğunu belirten çalışmalarla uyumludur.

Bağlanma enerjilerine dayanarak, As zengin fullerenler Ga zengin fullerenlere göre daha kararlı olmalıdır. Bu sonuç sadece atomik yapıya bakılarak ulaşılan sonuca zıttır. Ga zengin fullerenler As zengin fullerenlere oranla daha yuvarlak hatlara sahiptir ve bu nedenle Ga zengin fullerenlerin daha kararlı olması beklenir. Hatta GaAs yüzeyinde bile taban durum As atomlarının yüzey düzleminin dışına doğru olduğu durumdur. Aynı eğilim bu galyum arsenit fullerenlerde de gözlenmektedir.

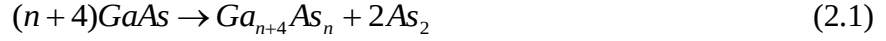
Ga_xAs_y fullerenlerin bağlanma enerjilerini diğer yapılarıdaki galyum ve arsenit *cluster* yapıların bağlanma enerjileriyle karşılaştırmak amacıyla *bulk* GaAs kristalden 51 atomluk bir yapı kesildi. Tam bir yapı optimizasyonundan sonra yüzeyde ciddi bir yeniden düzenlenme meydana geldi. Bu boş olmayan *cluster* için atom başına bağlanma enerjisi $\approx 3,6$ eV olup bu değer fullerenler için bulunan bağlanma enerjisi değerlerine oldukça yakındır. Her ne kadar daha iyi kohesif enerji değerleri elde

etmek için *cluster* yapının kesilme işlemi daha da optimize edilebilirsede, bu durum bağlanma enerjilerini çok fazla değiştirmeyecektir. Bu nedenle Ga_xAs_y fullerenler içi dolu benzerleri kadar kararludur.



Şekil 2.3. IPR kuralına uymayan Ga_xAs_y fullerenlerde Ga zengin ($x = y + 4$) ve As zengin ($y = x + 4$) sitokimetryleri için enerji grafikleri. (a) toplam atom sayısının ($x+y$) bir fonksiyonu olarak Ga_xAs_y fullerenlerin bağlanma enerjileri. (b) *Bulk* GaAs yapıdan ve As_2 gazından başlayan fulleren sentezi için reaksiyon enerjisinin toplam atom sayısına göre değişimi. (c) Aynı sentezlenme koşulları için atom başına reaksiyon enerjisi. As zengin fullerenlerin daha kararlı olduğu gözükmektedir.

Ek olarak, sitokimetriye bağılı olarak *bulk* GaAs ve As₂ gazının ürün ya da reaksiyona giren malzemeler oldukları mümkün reaksiyonlar için enerjiler hesaplandı. Ga zengin fullerenerlerin şu reaksiyon sonucunda oluştuğu varsayıldı.



As zengin fullerenerlerin ise şu model reaksiyonla oluştuğu varsayıldı.



Lazer ışığına maruz bırakılan katı GaAs üzerine gönderilen As₂ gazının konsantrasyonu değiştirilerek bu reaksiyonların hızı da değiştirilebilir. Toplam enerji değişimi (ΔE) veya ürünlerin ve reaksiyona giren maddelerin toplam enerji farkları daima pozitif bulundu. Başka bir deyişle yukarıda bahsedilen reaksiyonların endotermik olduğu bulundu. Toplam enerjinin Ga_xAs_y fullerenerlerdeki toplam atom sayısına (x+y) göre değişim grafiği Şekil 2.3.(b)'de gösterildiği gibidir. ΔE toplam enerji değişimi fullerene boyutu arttıkça artmaktadır. Ga zengin fullerenerlerin oluşması için gerekli enerji aynı büyüklükteki As zengin fullerene göre fullerene başına yaklaşık ≈ 17 eV fazladır. Ga zengin fullerenerler elde edebilmek için Ga-As atomları arasındaki bağlar kırılmalıdır ve As₂ molekülünde As-As atomları arasında bağ oluşmalıdır. GaAs katısında As-As atomları arasındaki bağ mukavemeti Ga-As atomları arasındaki bağ mukavemetinden fazla olduğundan, Ga zengin ve As zengin fullerenerlerin reaksiyon enerjileri arasında ciddi farklar gözlenmiştir.

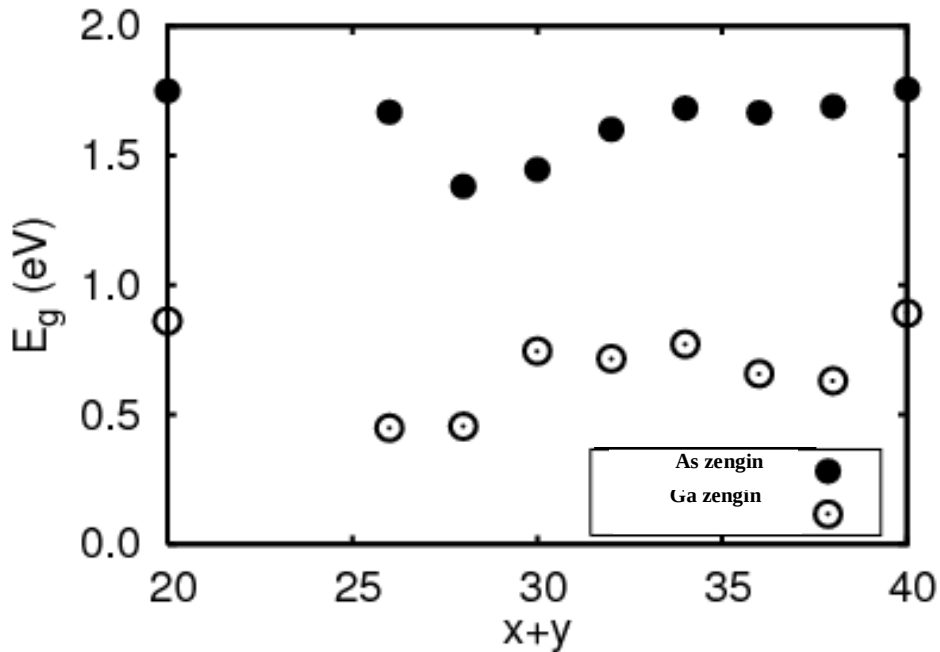
Atom başına enerji değişimi ($\Delta E/(x+y)$) Şekil 2.3.(c)'de gösterildiği gibidir. Ga zengin fullerenerlerde bu değerin sistem boyutuna (x+y) oldukça bağılı olduğu bulunmuştur. Hesaplanan reaksiyon enerji değerlerine dayanarak, As zengin fullerenerlerin oluşma olasılığı daha yüksek bulunmuştur. As zengin fullerenerlerde atom başına oluşma enerjisi 0.2 ile 0.4 eV arasındadır. Bu küçük enerji değerleri yüksek konsantrasyonlu As₂ gazı ortamında lazerle aşınma (*laser ablation*) metodu ile As zengin fullerenerlerin üretilebileceğini göstermektedir.

2.4.4 Galyum Arsenit Fullerenerlerin Elektronik Yapısı

Fullerenerlerin kimyasal kararlılığının bir göstergesi olarak en düşük dolu orbitalin (LUMO) enerjisi ile en yüksek dolu orbitalin (HOMO) enerjisi arasındaki fark (E_g)

dikkate alındı. Küçük enerji aralığına sahip *cluster* yapılar çoğunlukla havada kararlı değildir ve bu nedenle isotop karışımlarında pek rastlanmaz. E_g ile ilgili sonuçlar Şekil 2.4'teki gibidir. Burada katı daireler As zengin fullerenerler için, içi boş daireler ise Ga zengin fullerenerler için kullanılmıştır. As zengin fullerenerlerin enerji aralığı E_g 1.5-1.7 eV arasında değişirken bu değer Ga zengin fullerenerlerde 1.0 eV'un altındadır. Şekil 2.4'deki bu değerler As zengin ve Ga zengin fullerenerlerin reaktiflikleri arasındaki ciddi farkı gözler önüne sermektedir. Bu değerlere göre As zengin fullerenerlerin Ga zengin fullerenerlere göre havada daha kararlı olması beklenmektedir. Bu sonuç galyum arsenit fullerenerlerin optimizasyon hesaplamalarına dayanılarak bulunan sonuçlarla oldukça uyumludur.

Ga_xAs_y fullerenerlerdeki bağlanma karakterini anlayabilmek için Mulliken nüfus analizi (*Mulliken population analysis*) da yapıldı. Populasyon analizi atomlar arasındaki yük transferinin hangi yönde olduğunu göstermektedir. Ancak bu yöntem seçilen baz sete çok bağlı olduğundan populasyon analizi sonucu elde edilmiş sayıların mutlak değeri bir miktar belirsizlik içermektedir. Sonuçlar fullerenerlerdeki yük transferinin *bulk* GaAs'deki gibi olduğu bulundu. Bu yüzden Ga_xAs_y fullerenerlerde Ga ve As atomları arasındaki bağın kısmen iyonik olduğu bulundu.



Şekil 2.4. IPR kuralına uymayan Ga_xAs_y fullerenerlerin elektronik yapısında enerji aralığı (E_g). İçi boş daireler Ga zengin fullerenerleri ($x=y+4$), içi dolu daireler ise As zengin fullerenerleri ($y=x+4$) göstermektedir. As zengin fullerenerlerin daha kararlı olması beklenmektedir.

2.4.5 Galyum Arsenit Fullerenlerin Termal Kararlılığı

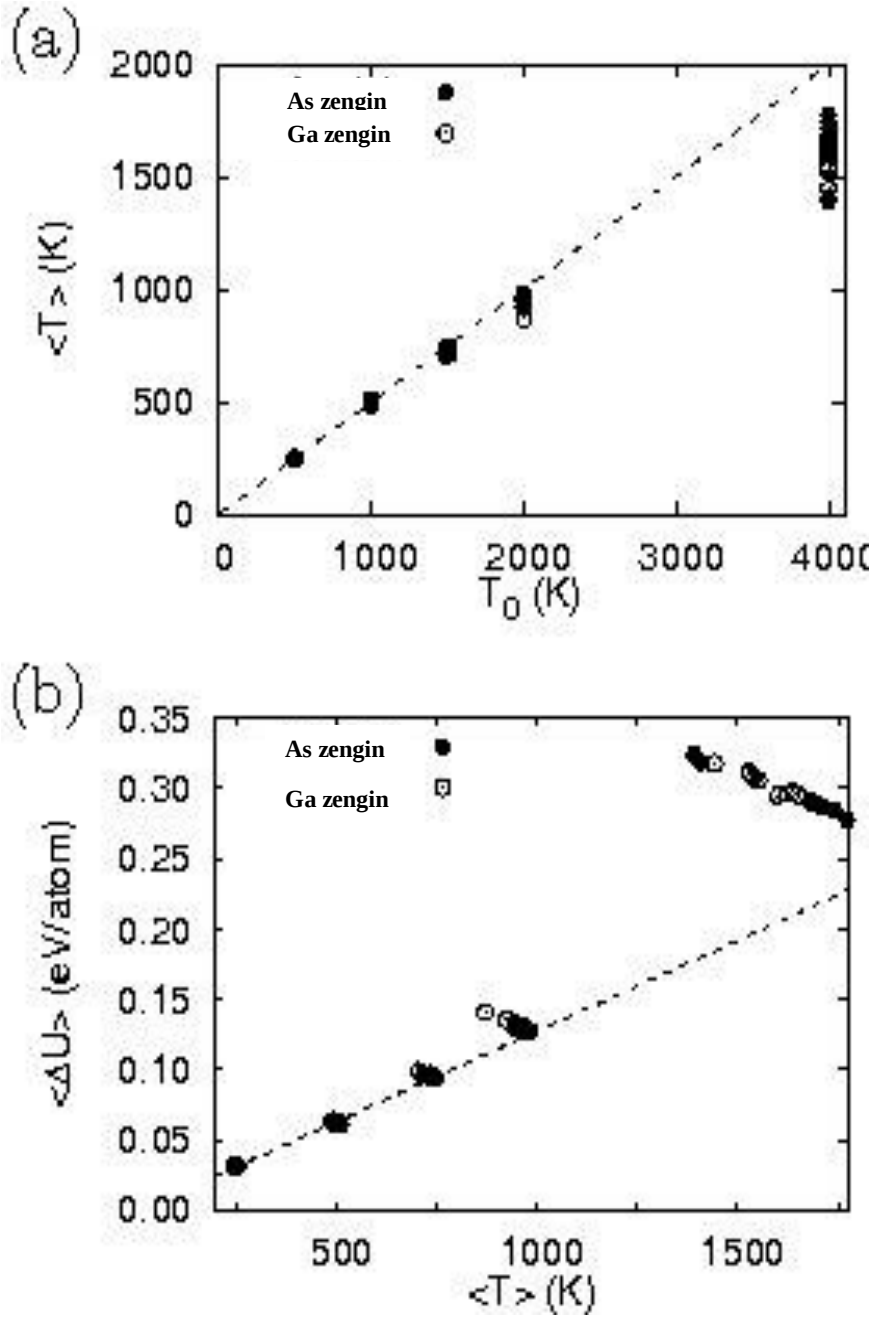
Mikrokanonik MD simülasyonları optimize olmuş yapılardan ve T_0 ilk sıcaklıktan başlanarak gerçekleştirildi. Simülasyon boyunca toplam enerji sabit olduğundan, eğer sistem termodinamik limitte kalırsa sistem dengeye ulaştıktan sonra ortalama sıcaklık $T_0/2$ olmalıdır. Anharmonik bölgede ise ortalama denge sıcaklığı $T_0/2$ 'nın altında olmalıdır. Her ne kadar küçük sistemlerde faz geçişleri keskin değilse de, eş bölüşüm teoremine dayanan bu ortalama değerden uzaklaşma bir çeşit erimeye benzer faz geçişinin işaretidir.

Galyum arsenit fulleren yapılar için gerçekleştirilen MD simülasyonlarında ortalama sıcaklığın $\langle T \rangle$, ilk sıcaklık T_0 'a bağlı değişimi Şekil 2.5.(a)'da gösterilmiştir. Her bir MD hesabı sırasında sistem 0.5 ps için dengelendi ve sıcaklığın zaman ortalaması 2 ps üzerinden hesaplandı. Şekil 2.5'te yine içi boş daireler Ga zengin durumu, içi dolu daireler ise As zengin durumu belirtmektedir. İnce çizgili hat ise harmonik limitte kalan bir sistemin izlemesi gereken çizgiyi göstermektedir. Ortalama sıcaklık $\langle T \rangle \approx 500$ K üzerinde sistemde faz geçişine benzer bir değişim gözlenmektedir. Her ne kadar yapılan MD simülasyonun birkaç piko saniyelik zaman aralığında fullerenlerin atomik yapıları dağılmasada, bu yapıların 500 K üzerinde kararlı olması beklenmez.

Ga zengin ve As zengin fullerenler arasındaki kararlılık farkı Şekil 2.5.(a)'da açıkça gözükmemektedir. Ga zengin fullerenler için ortalama sıcaklık $\langle T \rangle$ değerleri, As zengin fullerenlere oranla düşüktür. Bu nedenle Ga zengin fullerenlerde As zengin fullerenlere oranla daha fazla potansiyel enerji depolanmıştır. Bu fazla enerji ise olmak üzere olan bir faz değişiminde ortaya çıkacak enerjidir.

Bu değişimi açığa çıkaran bir diğer parametre ise potansiyel enerjinin zaman ortalamasıdır $\langle U \rangle$. $T=0$ 'daki potansiyel enerji referans alınarak hesaplanan potansiyel enerji farkının zaman ortalaması $\langle \Delta U \rangle$ Şekil 2.5.(b)'de gösterilmiştir. Şekilde x eksen sıcaklığın zaman ortalamasıdır. Eğer sistem harmonik limitte kalırsa takip etmesi gereken $3/2KT$ 'lik eğime sahip hat ince çizgilerle Şekil 2.5.(b)'de gösterilmiştir. Ga zengin fullerenlerde ortalama potansiyel enerji daha büyük sapmalara sahiptir. Bu nedenle Ga zengin fullerenler benzerleri As zengin fullerenlere göre daha düşük sıcaklıklarda faz geçişine uğramalıdır.

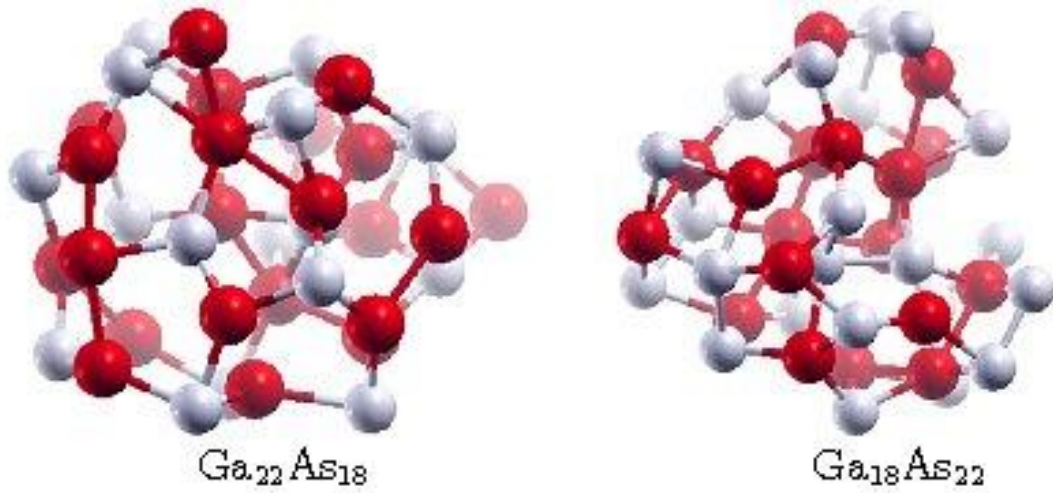
Moleküler dinamik simülasyonları galyum arsenit fullerenlerin orta sıcaklıklarda (yaklaşık 500 K) kadar termal uyarılmalara karşı kararlı olduğunu ve bu sıcaklığın üzerinde erimenin başladığını göstermektedir. As zengin fullerenler termal uyarılmalara karşı daha dayanıklıdır. Sonuçlar Galyum arsenit fullerenlerin *bulk* GaAs yapısında olduğu gibi bir bağlanma enerjisine ve elektronik enerji aralığına sahip olmasından dolayı galyum arsenit fullerenlerin kararlı olduğunu göstermektedir. Galyum arsenit fullerenler arasında Ga_xAs_{x+4} genel formülü ile belirtilen As zengin fullerenlerin daha mümkün olduğu bulunmuştur. As zengin fullerenlerin elektronik yapısı daha yüksek bir enerji aralığına sahiptir. Bu nedenle bu yapıların havada ve diğer kimyasal ortamlarda kararlı olması beklenmektedir. Moleküler dinamik sonuçları taban durumu sonuçlarını doğrulamakta ve bu yapıların ortalama sıcaklıklara kadar termal uyarılara karşı kararlı olduklarını göstermektedir. As zengin fullerenler yüksek konsantrasyonlu As_2 gazı ortamında üretilir.



Şekil 2.5. Ga_xAs_y fullerenlerin MD simülasyon sonuçları. (a) T_0 sıcaklığından başlanarak yapılan klasik mikrokanoik simülasyon boyunca ortalama sıcaklık $\langle T \rangle$. (b) MD simülasyonları boyunca *cluster* yapıların potansiyel enerjilerinin zaman ortalamasının $\langle \Delta U \rangle$ sıcaklığın zaman ortalamasına $\langle T \rangle$ göre değişim grafiği.

Yüksek sıcaklık civarında (≈ 1500 K) moleküler dinamik simülasyonları sırasında çöken Ga zengin fullerene Şekil 2.6.(a)'da As zengin fullerene ise Şekil 2.6.(b)'de gösterilmiştir. Bu *cluster* yapılar için son yapı taban durumu atomik yapı olmak zorunda değildir ve kafes çöktükten sonra yeniden yapılanma gerçekleşebilir. Fakat içi boş *cluster* yapının 1500 K ötesindeki sıcaklıklarda kararlı olmadığı açıktır.

Çökme esnasında Ga zengin yapılar fazladan Ga atomu içerdiğinden, yeni Ga-Ga bağları oluşmakta ve bu durum Şekil 2.6.(a)'da görülmektedir. Bu nedenle fullerenlerin çökmesinin Ga-Ga bağlarının oluşmasıyla başladığı söylenebilir. Ayrıca sistem yapısal değişikliğe gittiği sırada As atomlarının yüzeyde kalmayı tercih ettiği gözlenmektedir. Sistemin zamanla daha da değişmesi beklenebilir. Prensipde fullerenlerin çökmesi Ga-Ga bağlarının engellenmesi ile önlenabilir. Bu ise fullerenin içersine geçiş metali koyarak sağlanabilir.



Şekil 2.6. Termal uyarılma ile bozulan (a) $Ga_{22}As_{18}$ ve (b) $Ga_{18}As_{22}$ fullerenleri. Ga atomları kırmızı renkle As atomları ise beyaz renkle gösterilmiştir.

2.4.6 Analiz Sonuçları

Bu çalışmada Ga_xAs_{x+4} fullerenlerin kararlılığı, atomik ve elektronik yapıları ab initio ve moleküler dinamik hesaplamaları kullanılarak araştırılmıştır. Homo nükleer bağları azaltmak için pentagon köşeleri paylaşıldığı durumlarda, içi boş galyum arsenit fullerenlerin kararlı olduğu bulunmuştur. Galyum arsenit fullerenlerin kararlılığın bir göstergesi olarak, enerjileri, enerji aralıkları ve termal uyarılmalara verdikleri tepkiler hesaplandı. As zengin fullerenlerin oluşma olasılığının daha yüksek olduğu ve *bulk* GaAs hedef üzerine yüksek konsantrasyonlu As_2 gazı gönderildiğinde bu sentezlenme işleminin mümkün olduğu bulundu. Galyum arsenit fullerenlerin, 500 K ‘den sonra Ga-Ga bağlarının oluşmaya başlamasından dolayı yapısal değişikliğe gittiği bulundu. Termal dayanıklılık bu fullerenlerin deneysel olarak elde edilmesindeki en büyük engeldir. Ga atomlarının birbiriyle bağ yapmasını engellemek içi boş galyum arsenit fullerenlerin sentezi sırasında takip edilmesi gereken bir yol olabilir.

3. GECİŞ METALİ KATKILI $\text{Ga}_x\text{As}_{x+4}$ FULLERENLER

3.2 Giriş

Daha önce GaAs fullerenlerin kararlılığı üzerine yapmış olduğumuz çalışmalar içi boş galyum arsenit fullerenlerin isole pentagon kuralını çiğnedikleri sürece kararlı kaldıklarını göstermekteydi [İpek]. Ne yazık ki, içi boş galyum arsenit fullerenler 500 K ötesinde fulleren hallerini koruyamamaktadırlar. Bu çalışmanın amacı, içi boş galyum arsenit fullerenlerin kararlılığının içlerine geçiş metali enkapsüle ederek arttırılıp arttırılamayacağını teorik olarak gösterebilmektir. Geçiş metali enkapsüle edilen galyum arsenit fullerenler, bizim daha önceki çalışmamızda potansiyel enerji yüzeyinde lokal minimuma karşılık gelen yapılara geçiş elementi enkapsüle edilmesi ile elde edilirler. Bu yapılar, geçiş metali atomlarına ev sahipliği yapan kafes yapılarıdır. Bütün hesaplamalar şu üç çeşit geçiş metali atomunun Galyum Arsenit fullerenlerin iç kısmına dop edilmesini kapsamaktadır (i) Cr atomu (ii) Mn atomu (iii) Co atomu. Bu enkapsüle edilmiş durumlar sırasıyla Cr@GaAs , Mn@GaAs , Co@GaAs olarak isimlendirilmiş ve gösterilmiştir.

Geçiş metali katkı galyum arsenit fullerenlerin kararlılığını belirleyebilmek için bağlanma enerjisi hesaplamaları da ayrıca yapıldı. Ayrıca geçiş metali atomlarının kafes içersinde nasıl kalabileceğini anlayabilmek için katılma enerjisi (*encapsulation energy*) hesaplandı. Bu taban durum hesaplamalarına ilaveten Cr katkı galyum arsenit fullerenlerin termal uyarımalara karşılık kararlılığını belirleyebilmek için moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirildi.

Geçiş metali katkı galyum arsenit fullerenlerin net spin polarizasyonunu belirleyebilmek ve atomlar arası etkileşimin ferromagnetik mi yoksa antiferromagnetik mi olduğunu anlayabilmek için spin polarize hesaplamalara ilaveten net spin polarizasyonun uzayda dağılımının analizi eş spin yoğunluklu yüzeyler (*isosurface*) yardımıyla yapıldı.

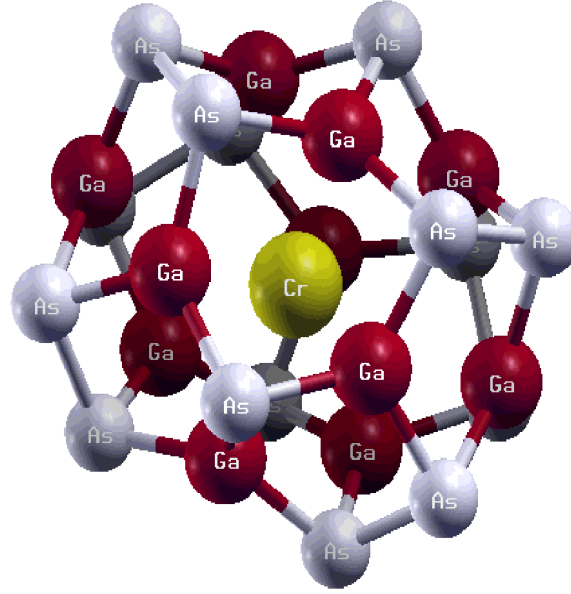
3.1 Simülasyon Parametreleri

Geçiş metali katkılı galyum arsenit fullerenlerin atomik yapı optimizasyon hesaplamaları, elektronik yapı hesaplamaları ve MD simülasyonları yoğunluk fonksiyonellerine dayalı işlemlerde numerik atomik orbitalleri baz set olarak kullanan SIESTA kodu kullanılarak yapılmıştır. Değiş-tokuş etkileşimi için ise Perdew-Zunger'in ortaya koyduğu lokal yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmıştır. Baz set olarak ise Schrödinger dalga denklemi çözülerek elde edilen tek zeta orbitalleri pertürbe edilerek elde edilen ve valans orbitallerinden daha büyük açısıl momentum değerine sahip çift zeta orbitalleri kullanıldı. Kor elektronlarının potansiyelini taklit etmek için ise Troullier-Martins normu koruyan *pseudo* potansiyel kullanıldı. Cr, Mn, Co atomlarının *pseudo* potansiyelleri kullanılmadan önce bu atomların tek başlarına sahip oldukları net spin polarizasyonu hesaplayabilme kapasitelerine göre test edildi. Ga ve As atomlarının *pseudo* potansiyelleri için yapılan testler ise bir önceki bölümde anlatılmış idi.

Gecis metali içeren sistemlerde spin fiziğinin zenginliğinden dolayı elektronik yapının farklı net spin polarizasyona sahip lokal minimumları mevcut olabilir. Bu nedenle kendisiyle uyumlu spin yoğunluğu belirlenmesi sırasında nümerik algoritmaların başlangıç koşullarındaki küçük değişiklikler için farklı sonuçlar vermesi mümkündür. Bu teknik noktaların sonuçları etkilememesi için net spin üzerine bağ şartı konmuş elektronik yapı hesaplamaları yapılarak en düşük enerjili elektronik ve magnetik konfigürasyon bulunmaya çalışıldı. Spin polarize hesaplamalar için geçiş metali katkılı sistemler için mümkün tüm spin durumları dikkate alınmış oldu. Böylelikle bulunan yapının sahip olduğu spin değerine göre en kararlı durum olup olmadığı da belirlendi.

Tüm *cluster* yapıların geometrileri *conjugate gradient* algoritması kullanılarak ve herhangi bir simetri kısıtı olmaksızın gerçekleştirildi. Tüm atomlar üzerindeki kuvvetler 0.01 eV/Å değerinden daha küçük oluncaya kadar yakınsama hesaplamalarına devam edildi. GaAs fulleren yapıların termal kararlılık hesaplamaları ise 1 fs zaman basamağı kullanılarak ve çeşitli sıcaklıklarda mikro kanonik topluluk kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.1 Cr Atomu Katkılı Galyum Arsenit Fullerenler: Cr@GaAs



Şekil 3.1. Cr atomu katkılı $\text{Cr@Ga}_{12}\text{As}_{18}$ 'in optimize geometrik yapısı. Ga atomları kırmızı, As atomları beyaz ve Cr atomu sarı renkte gösterilmiştir.

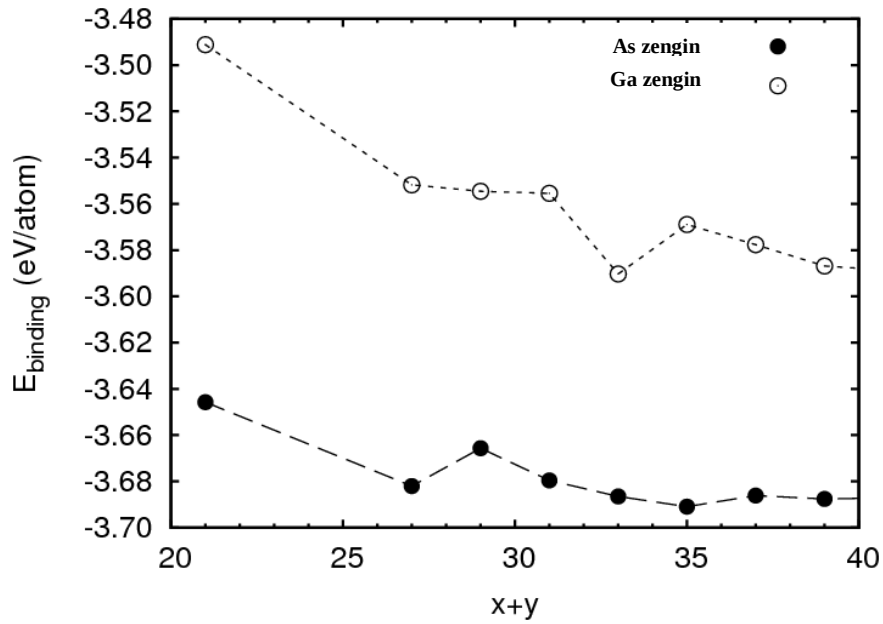
Cr@GaAs fullerenlerden $\text{Cr@Ga}_{12}\text{As}_{18}$ Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Galyum bakımından zengin fullerenlerde ardışık pentagonlar üzerindeki atomlar arası bağlar Ga-Ga bağı iken, As bakımından zengin fullerenlerde ardışık pentagonlar üzerindeki bağlar As-As bağıdır. Bağ uzunlukları ile *cluster* boyutu arasında net bir ilişki gözükmemektedir. Ga-Ga bağ uzunluğu 2.44 Å civarında iken Ga-As arası bağ uzunlukları 2.44-2.48Å arasında değişmektedir. Ga bakımından zengin fullerenlerde Ga-As-Ga bağ açıları 80°-100° aralığında değişmektedir. Halbuki As-Ga-As bağ açıları daha büyük değerler almakta ve bu aralık 112°-135°civarındadır. Ga-As-Ga bağ açıları As-Ga-As bağ açılarından oldukça düşük olduğundan As atomları fullerene yüzeyini dışa doğru itmektedir.

As atomları bakımından zengin sitokimetrede As-As bağ uzunlukları 2.47-2.48 Å arasındadır. Buna karşılık Ga-As bağ uzunluğu daha küçük değerler alıp 2.40-2.44 Å aralığındadır. As-Ga-As arasındaki bağ açıları ise 124°-132°aralığında değişmektedir. Ga-As-Ga bağ açıları ise 98°-86° aralığındadır. As bakımından zengin Cr@GaAs fullerenlerde bile As atomları fullerene yüzeyini dışa doğru itmektedir.

Bu Cr@GaAs fullerenlerin farklı sitokimetre yapılarıdaki bağıl enerji stabilitelerini belirleyebilmek amacıyla bu fullerenlerin toplam enerjileri de

karşılaştırıldı.

Cr@GaAs fullerenerin atom başına bağlanma enerjileri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Burada $x+y$ fullerendeki toplam atom sayısıdır. Ga bakımından zengin Cr katkılı fullerenerlerde bağlanma enerjisi yapının boyutu arttıkça azalmakta ve en küçük fullerenden en büyüğüne doğru giderken 0.19 eV/atom olarak değişmektedir. *Cluster* boyutu arttıkça her bir atom için harcanması gereken gerilme enerjisi azalmaktadır. Öte yandan As bakımından zengin Cr katkılı fullerenerlerde bağlanma enerjisi *cluster* boyutu 30 atomdan fazla olduğunda bir saturasyona doğru gitmektedir. Bağ uzunlukları Ga bakımından zengin sitokimetri ile As bakımından zengin sitokimetride çok büyük farklılıklar göstermediğinden, As bakımından zengin fullerende ardışık pentagonlara As atomu yerleştirmek için sistemin harcaması gereken enerjinin Ga bakımından zengin duruma göre daha düşük olduğu söylenebilir.

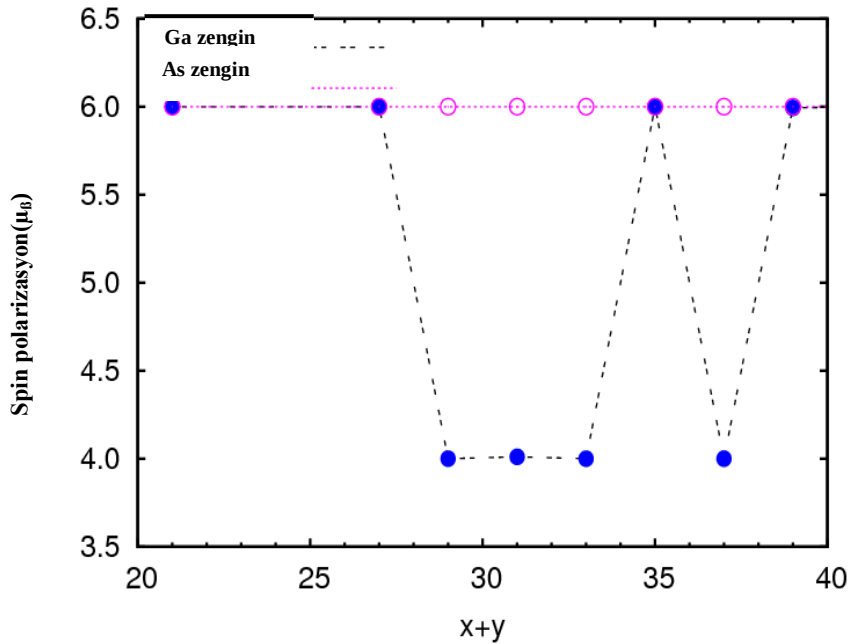


Şekil 3.2. Cr atomu katkılı galyum arsenit fullerenerin farklı sitokimetrisine bağlı olarak atom başına bağlanma enerjisinin (E_{binding}) toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. İçi dolu daireler As-zengin durumu içi boş daireler ise Ga-zengin durumu göstermektedir.

Cluster yapılarında her bir atomun magnetik momenti diğer atomların momentleriyle etkileşebilir ve bu etkileşimin antiferromagnetik ya da ferromagnetik *coupling* şeklinde olmasına bağlı olarak, ya bütün momentler *cluster* yapının simetri eksenine göre bir doğrultuda hizalanır ya da birbirlerine göre farklı doğrultular

seçebilirler. Bu şekilde *cluster* net bir magnetik momente sahip olur. Hesaplamalarda net magnetik moment sadece spin polarizasyonundan gelen katkılar dikkate alınarak hesaplanmıştır. Farklı kompozisyonlar için spin polarizasyonunun toplam atom sayısına göre değişimi Şekil 3.3’ de verilmiştir. Net spin polarizasyonu *majority* spin sayısından *minority* spin sayısı çıkarılarak hesaplanır. Elde edilen değer sistemin net magnetik momentidir. Burada As bakımından zengin Cr atomu katkılı fullerenlerde başlıca Cr atomunun 3d orbitalinden kaynaklanan $6 \mu_B$ kadarlık net magnetik moment ilginçtir. Çünkü Cr atomu ile kafes arasındaki etkileşim tamamiyle ferromagnetik *coupling* etkileşimidir. Cr atomu sanki etrafında onu saran bir kafes yokmuş gibi yani tamamiyle elektronik bakımdan izole tek bir atommuş gibi davranmaktadır. Cr atomu zaten etrafında hiç bir şey olmasaydı taşıyacağı net spin polarizasyonu $6 \mu_B$ kadardır.

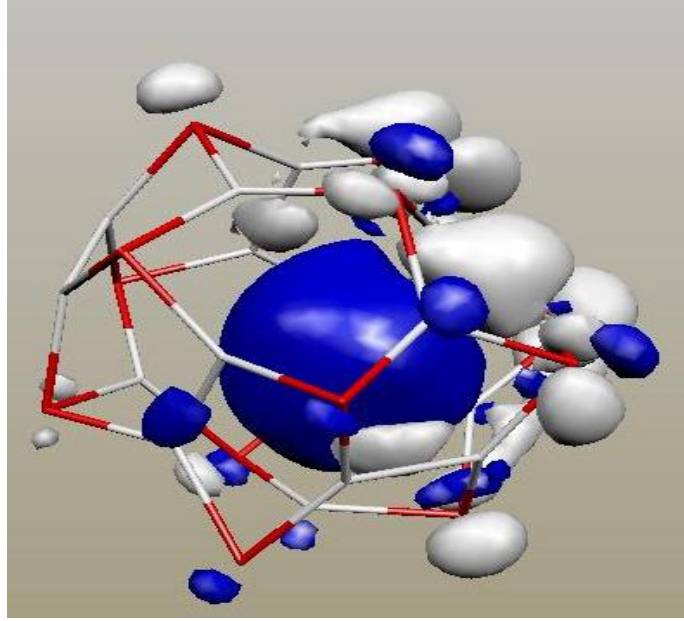
Cr@Ga₁₆As₁₂, Cr@Ga₁₇As₁₃, Cr@Ga₁₈As₁₄ bu yapılar hariç Ga bakımından zengin Cr katkılı fullerenlerde Cr atomu dış kafes atomlarıyla ferromagnetik etkileşimi enerji bakımından daha çok tercih etmektedir.



Şekil 3.3. Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerde net spin polarizasyonunun toplam atom sayısına (x+y) bağlı değişim grafiği. As zengin durum pembe ince çizgilerle Ga zengin durum ise siyah ince çizgilerle gösterilmiştir

Her ne kadar Cr atomunun dış kafes ile antiferromagnetik etkileşimi tercih ettiği durumlarda yapı çok fazla bozulmuş olmasada, bu fullerenlerde ardışık pentagon

üzerindeki atomların bağ uzunlukları daha kısadır. Pauli dışarlama etkisinden dolayı kısa bağ uzunluklarının antiferromagnetik etkileşime neden olabileceği görülmektedir. $4 \mu_B$ net magnetik momente sahip yapılarda ise Cr atomunun net spin polarizasyonu dış kafes etrafında dağılmış durumdadır. Bu durum Şekil 3.4' te gözükmektedir. Net magnetik momentteki bu düşüşün nedeni kafes ile Cr atomu arasındaki yük transferinden dolayı Cr atomunun elektronlarının kafes etrafında delokalize olmasıdır.

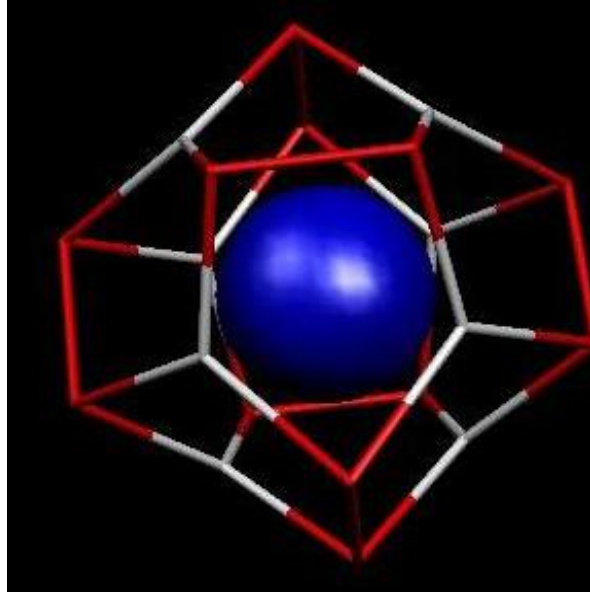


Şekil 3.4. Cr atomu ile $\text{Ga}_{16}\text{As}_{12}$ fullerene kafes arasındaki etkileşimin antiferromagnetik *coupling* olmasından dolayı net spin polarizasyonunun kafes etrafında dağıldığını gösteren net spin konturu. Mavi ve gri renkler, ortadaki Cr atomu ile kafes arasındaki etkileşimin antiferromagnetik *coupling* olduğunu göstermektedir.

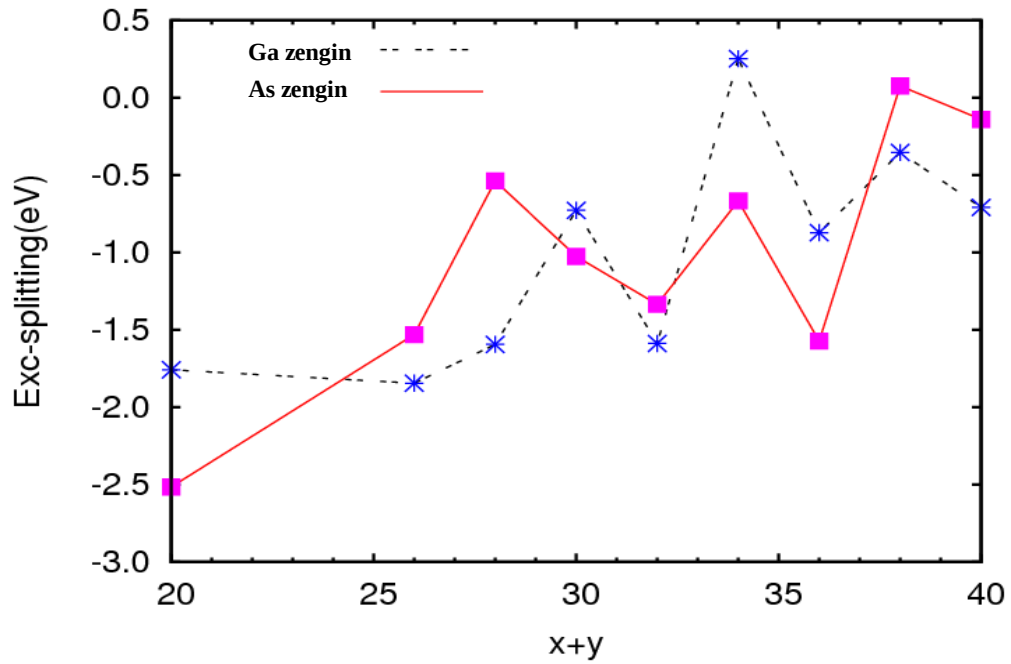
Net spin polarizasyonun geçiş meteline göre nerede lokalize olduğunu anlayabilmek için ise aşağıda verilen formüle göre toplam *majority* spin yoğunluğundan toplam *minority* spin yoğunluğu çıkarılarak elde edilen fonksiyonun atomlar üzerine iz düşümü alınarak belirlenen *isosurface* konturu çizildi.

$$\Delta\rho(r) = \rho(\text{up}) - \rho(\text{down}) \quad (3.1)$$

Şekil 3.5' deki konturda ferromagnetik etkileşimi tercih eden yapılarda Cr atomunun kafes atomlarından tamamiyle ayrı olduğu gözükmektedir. Bu sonuç galyum arsenit fullerene'lerin tek bir Cr atomu için çok iyi bir taşıyıcı ya da ev sahibi olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.5. Cr@GaAs yapısı için net spin polarizasyonun konturu. Net spin polarizasyonu tamamiyle ortadaki Cr atomu tarafından belirlenmektedir. Mavi bölge Cr atomu ile kafes arasındaki etkileşimin ferromagnetik *coupling* şeklinde olduğunu göstermektedir. Galyum atomları kırmızı renkte Arsenit atomları ise gri renktedir



Şekil 3.6. Cr@GaAs fullerenler için *exchange* yarıлма enerjisinin ($E_{xc-splitting}$), fullerendeki toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. Kırmızı çizgiler As zengin fullerenler için, ince siyah çizgiler Ga zengin fullerenler için çizilmiştir.

Son olarak spin flip olasılığını ve spin polarize yapıların stabilitesini kontrol etmek amacıyla değiş-tokuş (*exchange*) yarıлма enerjisi hesaplandı. Bu enerjiler

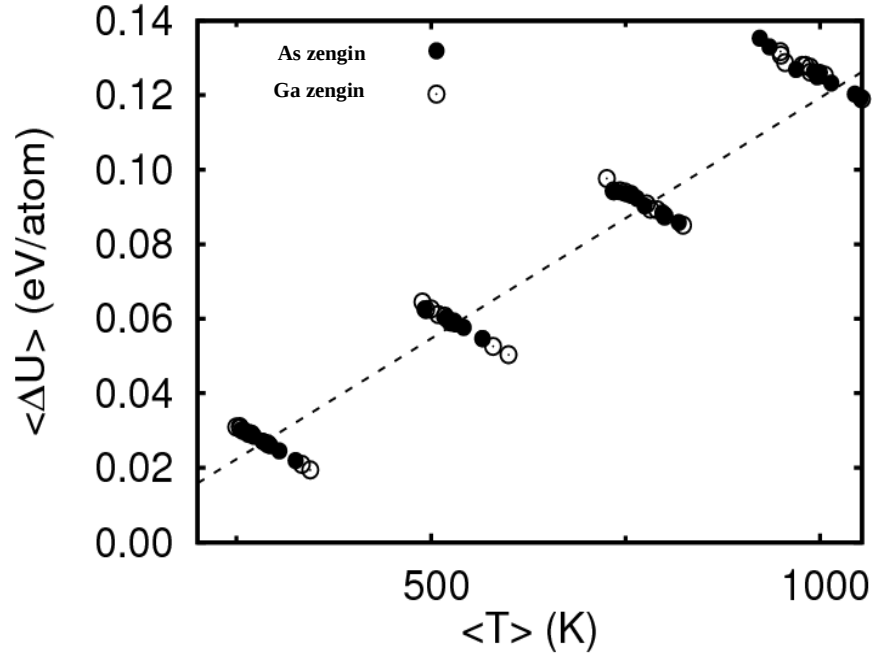
hesaplanırken tüm kafesin $4 \mu_B$ gibi spin polarizasyonuna sahip olabileceği farklı spin durumları da dikkate alındı. Şekil 3.6.'da değiş-tokuş yarılma enerjisinin Cr katkılı kafes içindeki toplam atom sayısına bağlı değişimi görülmektedir. Bütün değerlerin negatif olması spin polarize tüm durumların spin polarize olmayan duruma göre enerji bakımından daha iyi olduğunu göstermektedir. Ayrıca *exchange* yarılma enerjisinin yeterince büyük olması spin flip olasılığını oda sıcaklığındaki sıcaklıklar için imkânsız kılmaktadır.

Ayrıca Cr@GaAs fullerenlerin termal stabilitesini anlayabilmek için optimize koordinatlardan yola çıkarak her bir yapı için farklı T_0 ilk sıcaklıklarında mikrokronik moleküler simülasyonlar gerçekleştirildi. Sistem harmonik limitte kaldığı sürece sistem dengeye geldiğinde ortalama sıcaklık $T_0/2$ olmalıdır. Eğer sistem harmonik limitten uzakta ise, ortalama sıcaklık $T_0/2$ 'den az olmalıdır. Her ne kadar düşük boyutta faz geçişi tanımlı olmasa bile bu tip bir salınım sistemin bit tip faz geçişi geçirdiğini ya da eridiğini göstermektedir.

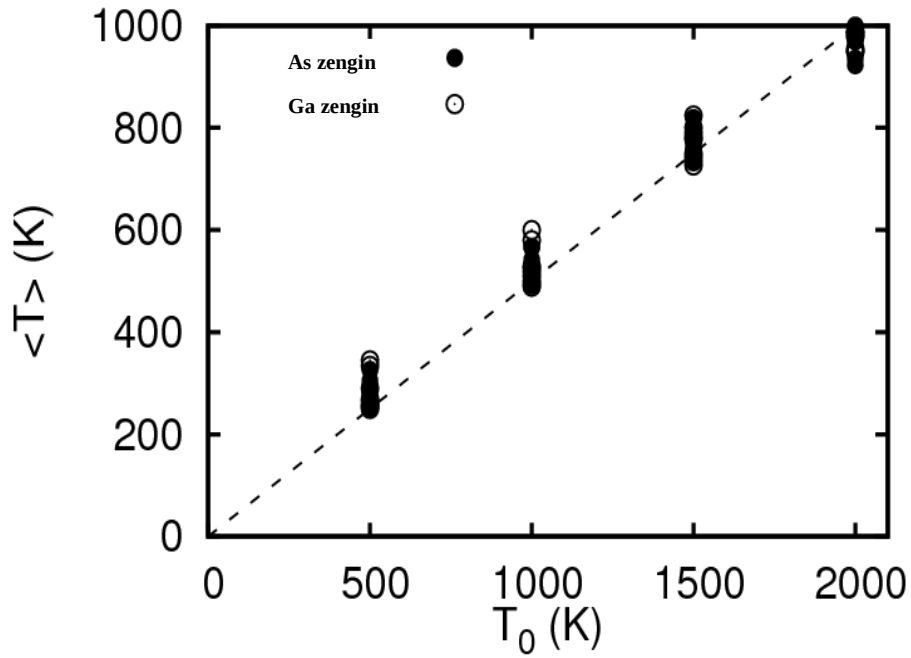
Ortalama sıcaklık $\langle T \rangle$ ilk sıcaklık T_0 değerlerine göre değişim grafiği Şekil 3.8'deki gibidir. Grafikte açık renkli daireler Ga bakımından zengin sitokimiyetriyi, koyu daireler ise As bakımından zengin sitokimiyetriyi göstermektedir. Noktalı çizgi ise eğer sistem harmonik limitte kalsaydı takip edilmesi gereken çizgidir. $\langle T \rangle = 1000$ K ötesinde bile, faz geçişine benzer bir durum gözükmemektedir. Bu yüzden hem Ga bakımından zengin hem de As bakımından zengin Cr atomu katkılı fullerenlerin yüksek sıcaklık koşullarında bile stabil kalmasını bekleyebiliriz.

Buna ek olarak, zaman ortalamalı potansiyel enerji farklarının $\langle \Delta U \rangle$ ortalama sıcaklığa $\langle T \rangle$ göre değişimi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Eş bölüşüm teoremine dayanan $3/2KT$ 'lik eğimli klasik davranış şekilde yine kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Hem Ga bakımından zengin yapılarda hem de As bakımından zengin yapılarda harmonik davranıştan uzaklaşma gözükmemektedir.

Moleküler dinamik sonuçları Cr atomu katkılı galyum arsenit fullerenlerin termal uyarılmalar karşısında 1500 K ötesine kadar istikrarlı olduklarını göstermektedir. Sonuç olarak içi boş galyum arsenit fullerenlerin stabilitesini arttırmak için izlenebilecek yollardan biri kafes içersine Cr atomu enkapsüle etmek olabilir.



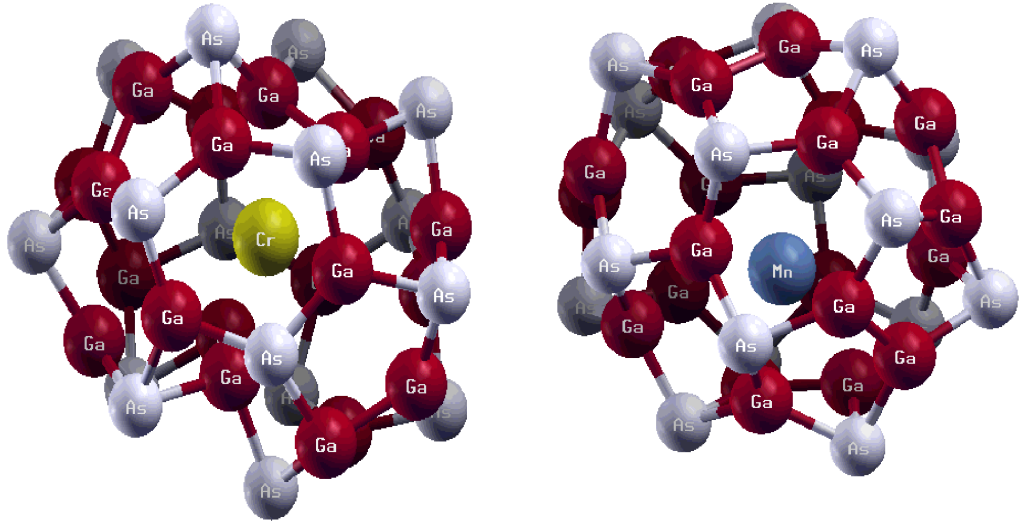
Şekil 3.7. Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerin farklı sıcaklık aralıklarındaki uyarılmalara karşı kararlılıkları. Siyah içi dolu daireler As zengin durumu içi boş beyaz daireler ise Ga zengin durumu göstermektedir. Potansiyel enerji değişiminin ($\langle \Delta U \rangle$) ortalama sıcaklığa ($\langle T \rangle$) göre değişim grafiği.



Şekil 3.8. Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerin farklı sıcaklık aralıklarındaki uyarılmalara karşı kararlılıkları. Siyah içi dolu daireler As zengin durumu içi boş beyaz daireler ise Ga zengin durumu göstermektedir. Ortalama sıcaklığın ($\langle T \rangle$) ilk sıcaklık (T_0)'a göre değişim grafiği.

3.2.2 Mn Katkılı Galyum Arsenit Fullerenler: Mn@GaAs

Mn katkılı galyum arsenit fullerenlerin yapılarını ve özelliklerini araştırmak için, optimize olmuş galyum arsenit fullerenler ev sahibi kafes olarak kullanıldı. Ve bu yapıların içersine Mn atomu enkapsüle edildi. Kafes içersine Mn atomunun enkapsüle edilmesi durumunda, en baskın özellik Mn atomunun kafes yapıyı Cr atomunun yaptığı kadar distorsyona uğratmamasıdır. Bu durum en iyi Cr@Ga₂₀As₁₆ ile Mn@Ga₂₀As₁₆ fullerenlerin yapısal özelliklerinin karşılaştırılmasıyla Şekil 3.9’ da görülmektedir. Bunun nedeni ise Mn atomu ile kafes arasındaki etkileşimin çok çok küçük olması gerektiridir.



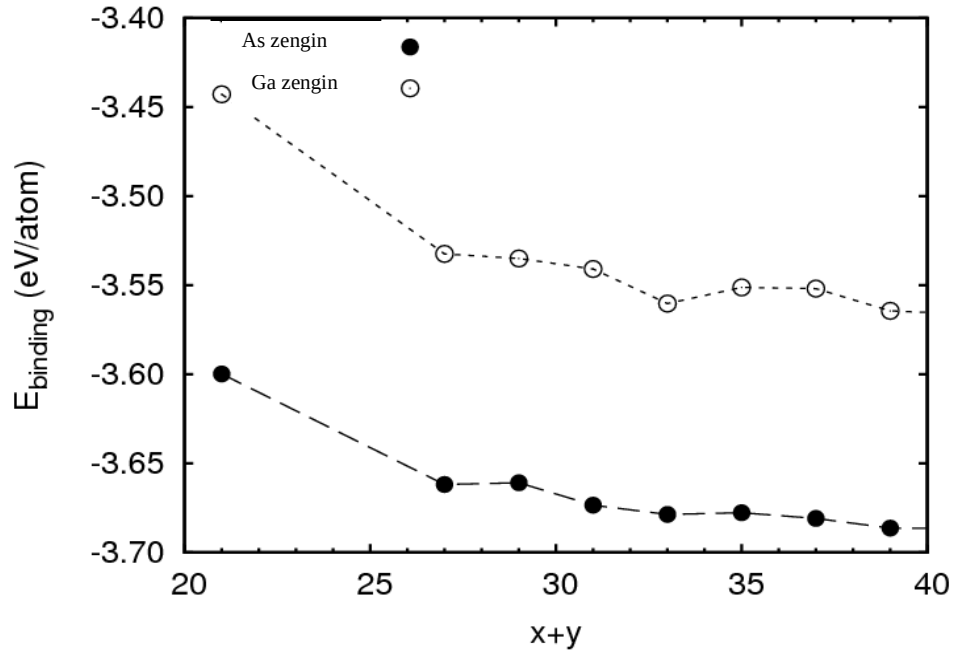
Şekil 3.9. Cr@Ga₂₀As₁₆ ile Mn@Ga₂₀As₁₆ yapılarının optimize geometrik yapıları. Cr atomu Ga atomlarını kendine doğru çekmektedir. Arkada kalan atomlar daha koyu tonda çizilmiştir.

Geometrik özelliklere bakıldığında ise, Ga-As bağ uzunluğu 2.45-2.40 Å aralığında değişirken As-As bağ uzunluğu 2.47-2.45Å aralığındadır. As bakımından zengin kompozisyonlar As-zengin Mn@GaAs fulleren olarak, Ga bakımından zengin kompozisyonlar Ga-zengin Mn@GaAs fulleren olarak isimlendirilecektir. Daha önce belirtildiği üzere As-zengin fullerenlerde ardışık pentagonlar üzerindeki bağlar As-As bağları iken Ga-zengin durumunda ise bağlar Ga-Ga bağlarıdır. Hem Ga-As bağ uzunlukları hem de As-As bağ uzunlukları *cluster* boyutu ile çok fazla değişiklik göstermemektedir. Hegzagonlar üzerinde Ga-As-Ga bağ açıları 97°-102° aralığında değerler alırken As-Ga-As bağ açıları 113°-133° gibi daha yüksek aralıkta seyretmektedir.

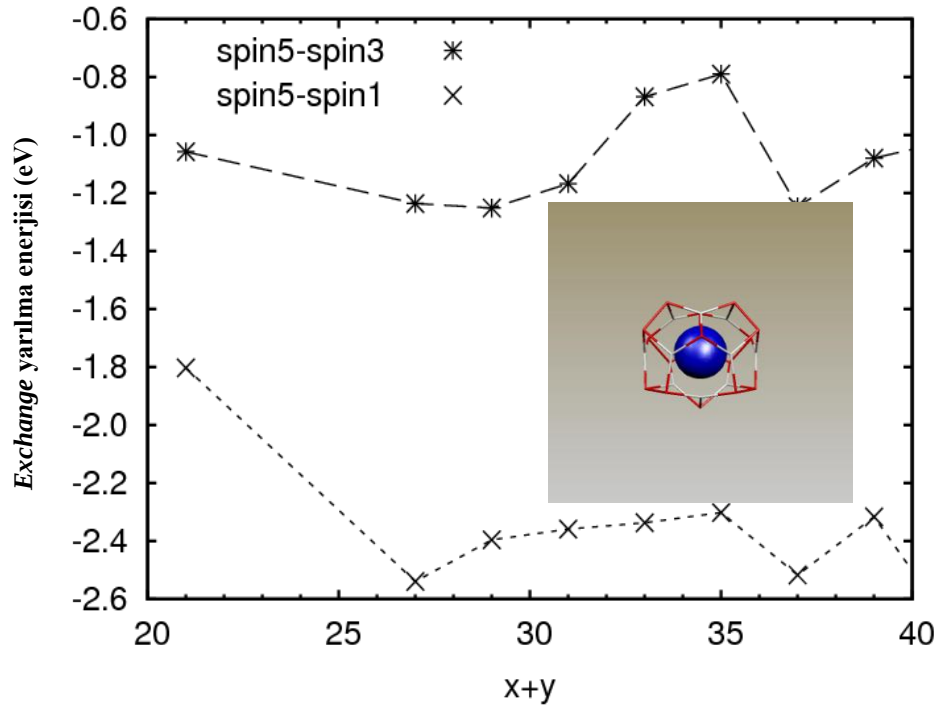
Ga-zengin Mn@GaAs fullerenlerde, Ga-As bağ uzunluğu 2.46-2.42 Å aralığında iken Ga-Ga bağ uzunluğu 2.52-2.46 Å gibi biraz daha büyük değerler almaktadır. Ga-As-Ga atomları arasındaki bağ açıları 85°-95° aralığında iken oysa As-Ga-As bağ açıları, Ga-As-Ga bağ açılarından büyük olup 119°-134° aralığındadır. Benzer davranışın Cr@GaAs fullerenlerde gözlemlendiğini hatırlamak gerekir. Sonuç olarak As atomlarının sitokiometriye bakılmaksızın kafes yüzeyini dışarı ittiğini söyleyebiliriz.

Optimize geometrilere bağlı olarak hesaplanan bağlanma enerjileri toplam atom sayısına bağlı olarak Şekil 3.10'daki gibidir. Mn atomu enkapsüle etme durumunda Ga-zengin fullerenlerin stabilitesinin Cr katkılı durumla karşılaştırıldığında sistemdeki toplam atom sayısı 35'in üzerinde olduğunda daha iyi olduğu bulunmuştur. Mn atomunun katılması ile birlikte yapılar çok büyük bir strese maruz kalmamaktadır. Ayrıca As-zengin sitokiometrinin Ga-zengin sitokiometriye göre halen enerji bakımından daha tercih edilir olduğunu belirtmekte fayda var. Bunun nedeni olarak da birinci durumda bağlanma enerjisinin daha yüksek olması gösterilebilir.

Mn atomunun spin polarizasyonu üzerindeki etkisini belirlemek için mümkün spin polarizasyonları 5 μ_B , 3 μ_B , 1 μ_B değerleri için sistemin toplam enerjileri hesaplandı. 5 μ_B spin polarizasyonu ile 3 μ_B ve 5 μ_B ile 1 μ_B spin durumları arasındaki *exchange* yarılması bu seviyelerin toplam enerjilerinin farkı alınarak hesaplandı. Hesaplanan *exchange* yarılma değerleri Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Bütün *cluster* yapılar için *Exchange* yarılma enerji değerinin negatif olması bütün yapıların net 5 μ_B spin polarizasyonuna sahip olduğunu göstermektedir. Bu durumda galyum arsenit fullerenlerin Mn atomunun tek başına sahip olacağı spin durumunu muhafaza etmesini sağladığı ve Mn atomunun sanki elektronik bakımdan izoleymiş gibi davranmasına neden olduğu bulunmuştur. Bu durum Mn atomu kafes içersinde iken çizilen net spin polarizasyonuna ait *isosurface* (Şekil 3.11.(b)) konturundan da anlaşılmaktadır. Bu konturda net spin polarizasyonunun sadece Mn atomu üzerinde oturduğu açıktır. Kafes ile Mn atomu arasında ferromagnetik bir etkileşim söz konusudur. *Exchange* yarılma değerlerinin yüksek olması spin flip olasılığını ortalama sıcaklıklar için imkânsız kılmaktadır tıpkı Cr katkılı durumda olduğu gibi.



Şekil 3.10. Mn katkılı galyum arsenit fullerenlerde bağlanma enerjisinin ($E_{binding}$) toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği.



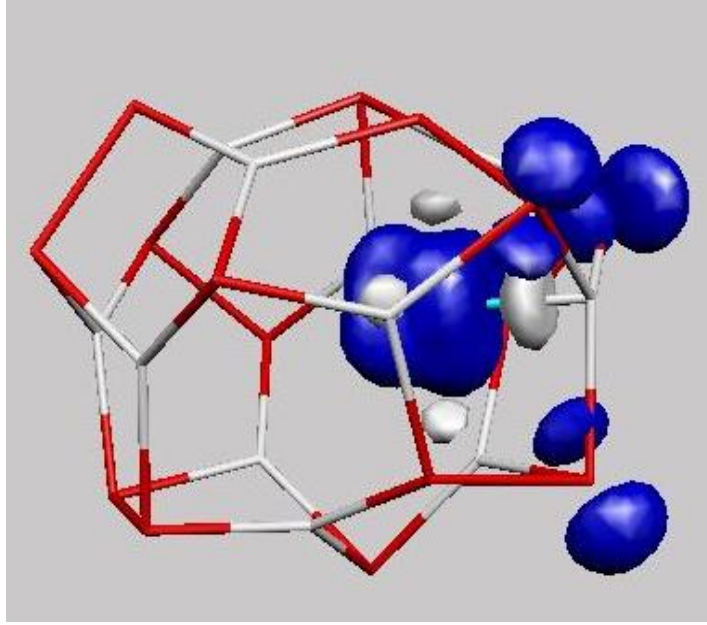
Şekil 3.11.(a) Mn katkılı galyum arsenit fullerenlerde farklı spin polarizasyon durumlarına göre *Exchange* yarıłmasındaki değişiminin toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği. Çarpraz işaretler net spin polarizasyonunun $5 \mu_B$ olduğu durum ile net spin polarizasyonunun $3 \mu_B$ olduğu durumlardaki *exchange* yarıłmasını göstermektedir. Yıldız işaretleri ise net spin polarizasyonunun $5 \mu_B$ olduğu durum ile net spin polarizasyonunun $1 \mu_B$ olduğu durumlardaki *exchange* yarıłmasını göstermektedir. (b) İçerdeki küçük resimde net spin polarizasyonun Mn atomu üzerinde lokalize olduğu gözüküyor (koyu mavi bölge).

3.2.3 Co Katkılı Galyum Arsenit Fullerenler: Co@GaAs

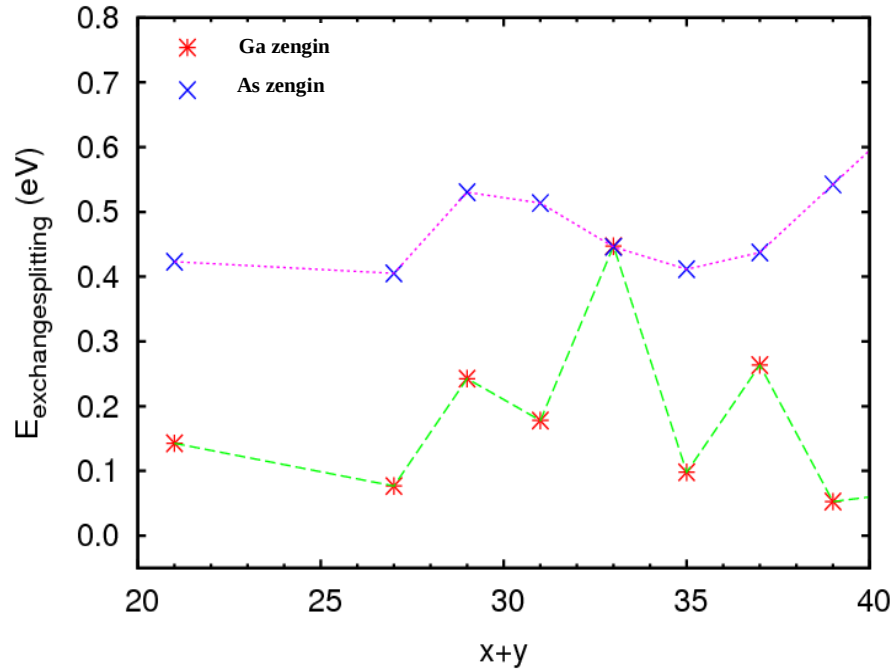
Galyum arsenit fullerenlere geçiş metalinin enkapsüle olmasını daha iyi analiz edebilmek amacıyla, bu yapılara Co atomu enkapsüle edildiğı durumda geniş çaplı incelendi. Geometrik özelliklere bakacak olursak, Co atomunun geometrik yapıda çok önemli bozulmalara neden olduğı yani kafes ile Co atomu arasında önemli derecede etkileşim olduğıdur (Şekil 3.12). Co atomu, Ga atomu ile bağı yaparak yüzey atomu haline gelmektedir. Co atomu ile Ga arasında meydana gelen bağıdan dolayı tüm *cluster* yapıda net spin magnetik moment azalmaktadır. Hatta net spin magnetizasyonun maksimum değerini aldığı Co@Ga₂₂As₁₈ durumunda bile, Co atomu Ga atomuna doğru çekilmekte ve bu nedenle yapıda yüksek bir stres oluşmaktadır. Gerçektende yüzeyde oluşan ekstra bağıdan dolayı, Co atomunun yapıya girmesi yapının fulleren kalmasını engellemektedir. Ancak yapısal kararlılık sağlandığında ve Co atomu içi boş *cluster* yapıyı bozmadığında magnetik durumun korunduğı görülmüştür. Diğer durumlarda *cluster* ile Co atomu arasında bağlanmaya neden olan güçlü etkileşim nedeni ile magnetik durum kaybolur. Bu durum diğer bazı *cluster* alışmalarında da görülmüştür [Zunger].

Kafes yapının iç kısmı farklı geçiş metali ile dolduğunda, enkapsüle olan geçiş metalleri arasında en büyük atomik yarıçapa sahip olan Cr atomunun kafes yapı ile daha az etkileştiğı bulundu. Enkapsüle olan geçiş metallerinin atomik yarıçapa göre büyükten küçüğe sıralaması Cr, Mn ve Co şeklindedir. Co atomunun kafesin içine katılması sırasında Ga ve As atomları arasındaki mesafelerinin değişmesi ile ortaya çıkan enerji kaybının Co atomu tarafından kompanse edildiğı söylenebilir.

Galyum arsenit kafesin içersine Cr veya Mn atomu bulunduğunda, kafes ve safsızlık atomu arasındaki etkileşimin bir çok fulleren için ferromagnetik *coupling* olduğı bulunmuştur. Oysaki Co atomunun d seviyeleri ile galyum arsenit kafesi atomları arasındaki bağlanmadan dolayı Co atomunun antiferromagnetik *couplingi* enerji bakımından daha fazla tercih ettiğı gözlenmiştir. Co atomu enkapsüle olması ile galyum arsenit *cluster* üzerinde oluşan ek pertürbasyonun enerji maliyetinin diğer geçiş metallerine göre fazla olmasından dolayı, Co atomu ile kafes arasındaki antiferromagnetik *coupling* sistemdeki toplam enerjiyi azaltarak Co@GaAs yapıların kararlı kalmasına neden olur.



Şekil 3.12. Co katkılı $\text{Co@Ga}_{22}\text{As}_{18}$ fulleren için $1 \times 10^{-3} \mu_B / a_0^3$ birimli *majority* spin yoğunluğu ile *minority* spin yoğunluğunun farkı alınarak ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) hesaplanan net spin yoğunluğunun üç boyutlu yüzey yapısı. Açık mavi bağ Co atomunun bulunduğu yerdir. Koyu mavi ve gri bölgeler Co atomu ile kafes arasındaki etkileşimin antiferromagnetik olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.13. Co atomu katkılı Ga bakımından zengin ve As bakımından zengin yapılarıdaki *exchange* yarılama ($E_{\text{exchangesplitting}}$) enerjisinin yapıdaki toplam atom sayısına ($x+y$) bağlı değişimi. Kırmızı çarpraz işaretler Ga zengin fullerenler için mavi çarpraz işaretler ise As zengin fullerenler için kullanılmıştır.

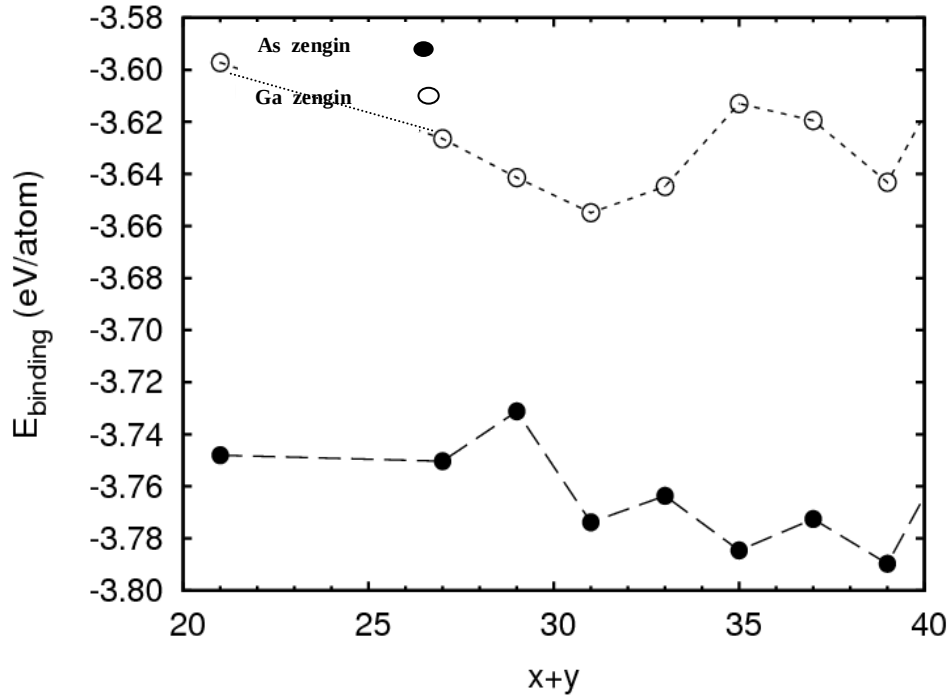
Co katkılı galyum arsenit fullerenlerde *exchange* yarıma enerjisinin ($E_{\text{exchangesplitting}}$) yapıdaki toplam atom sayısına ($x+y$) göre değişim grafiği Şekil 3.13'de gösterilmiştir. *Exchange* yarıma enerjilerine bakıldığında gerek As zengin fullerenlerin gerekse Ga zengin fullerenlerin spin polarize olmayan durumu enerji bakımından daha çok tercih etmektedir. Çünkü bütün *exchange* yarıma enerji değerleri her iki sitokimetricteki fullerenler için pozitiftir. Bu durum Co atomunun Ga atomuna bağlanarak kafesin net spin polarizasyonunu azaltmasıyla da uyumludur. Co atomu ancak Ga atomu ile bağ yaparak kafesin çökmesini önleyebilmektedir.

Tablo 3.1'de ise Ga zengin ve As zengin fullerenlere Co atomu katılmasıyla kafeste net spin polarizasyonunun kafesteki atom sayısına ($x+y$) göre değişimi görülmektedir. Co atomun çoğunlukla Ga atomu ile bağ yapıp yüzey atomu haline gelmesinden dolayı sistemde net spin polarizasyon oldukça düşüktür. Co atomu elektronik olarak izole olduğunda net spin polarizasyonu $3 \mu_B$ 'dür. Kafesteki net spin polarizasyon maksimum değerine ulaştığı durumlarda ise *exchange* yarıma enerjisi pozitif olduğundan sistem aslında net bir spin polarizasyona sahip değildir.

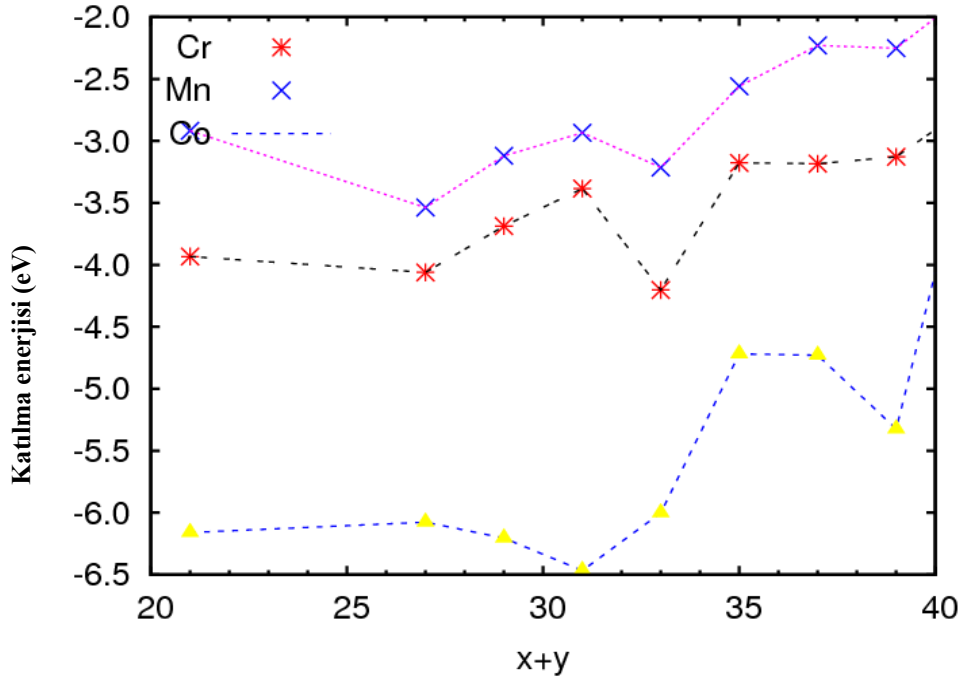
Cr katkılı galyum arsenik fullerenlerde Cr atomu elektronik olarak izole kaldığından ve tamamiyle elektronik olarak kapalı kabuk haline geldiğinden dolayı kafes ile elektron alışverişinde bulunmamaktadır. Cr atomunun içerde oluşturduğu elektron yoğunluğu sayesinde kafes çökmeden kalmakta, Cr atomu ile bağ yapılmadan kalındığı için sistemde net spin polarizasyon maksimum değerine ulaşmaktadır. Mn katkılı fullerenlerde de Mn atomunun tamamiyle kapalı kabuk haline gelmesi hem kafesin çökmesini önlemekte hem de net spin polarizasyonu maksimum tutmaktadır. Ancak Co katkılı durumda Co atomu kafesle bağ yapmak zorunda kaldığından ve elektronik olarak kapalı kalamadığından hem kafesin galyum arsenik fulleren kafeslerin çökmesini önleyememekte hem de yük paylaşımından dolayı sistemde net spin polarizasyon azalmaktadır.

As-zengin Co@GaAs fullerenlerde, Co atomu elektronik yapısını atom karakterli tutmaktansa çoğunlukla Ga atomuyla bağ yapmayı tercih etmektedir. Co atomu böylece oluşabilecek Ga-Ga bağı engellemenekte ve kafes yapının çökmesini engellemektedir. Bu bağlanmadan dolayıda sistemde net spin polarizasyon tüm galyum arsenit fullerenlerde azalmaktadır.

Bu Co katkılı galyum arsenit *cluster* yapılarda bağlanma enerjisinin ($E_{binding}$) yapıdaki toplam atom sayısına ($x+y$) bağlı olarak değişimi Şekil 3.14’de gösterilmiştir. Co katkılı durumda bağlanma enerjisinin Cr ve Mn katkılı durumlara nispeten daha yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü Co atomu artık yüzey atomudur. Co katkılı durum için bağlanma enerjisindeki bu artış As-zengin fullerenlerde yaklaşık ~ 0.04 eV kadardır.



Şekil 3.14. Co katkılı galyum arsenit fullerenlerde atom başına bağlanma enerjisinin ($E_{binding}$) yapıdaki toplam atom sayısına ($x+y$) bağlı olarak değişim grafiği.



Şekil 3.15. Co, Mn ve Cr katkı galyum arsenit yapılarda katılma enerjisinin *cluster* yapıdaki toplam atom sayısı (x+y)'na göre değişim grafiği. Cr katkıli durum kırmızı çarpaz işaretler ile Mn katkıli durum mavi çarpaz işaretlerle son olarak Co katkıli durum ise sarı üçgenlerle gösterilmiştir.

Son olarak geçiş metali atomunun kafes içine alınmasının termodinamiksel olarak mümkün olup olmadığını anlayabilmek ve bu prosesin kafes yapı tarafından tercih edilip edilemeyeceğini belirlemek amacıyla katılma enerjisi eşitlik (3.2) yardımıyla hesaplandı. Bu eşitliğe göre katılma enerjisi katkıli yapının enerjisi ile katkısız yapının enerji farkı olarak tanımlanır.

$$\text{Katılma enerjisi} = E(T@GaAs) - E(GaAs) \quad (3.2)$$

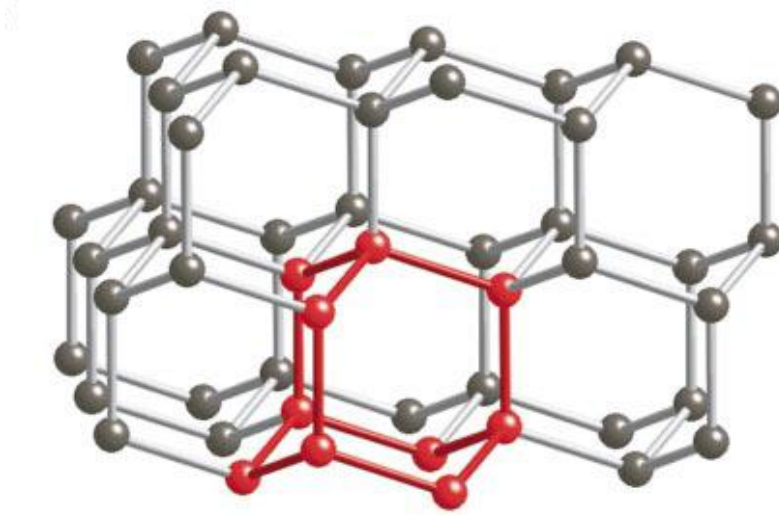
Tüm durumlarda katılma enerjisi negatif olduğundan, katkıli galyum arsenit fullerenlerin katkısızlara nispetle daha kararlı olduğunu ve bu prosesin termodinamiksel olarak mümkün olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca enkapsüle olan atom çeşidi değiştikçe katılma enerjisinin büyük ölçüde değiştiği bulundu. Şekil 3.15'ten Co atomunun galyum arsenit fulleren kafesin içersinde hapsolmasının diğer geçiş metali atomlarına göre daha kolay olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca Co atomu Ga atomu ile güçlü bağ yaptığından ve bu bağ sonucu Co atomu artık bir yüzey atomu haline geldiğinden burada katılma enerjisi anlamını kaybeder bu enerjiye bu yüzden implantasyon enerjisi demek daha doğru olur.

GaAs *cluster* yapıların geçiş metali atomlarının etrafında nasıl kümелendiğini anlayabilmek amacıyla elektronik sıcaklık 3000 K alınarak moleküler dinamik simülasyonları yapıldı. 2 adet Ga₈As₁₂ *cluster* aralarında yaklaşık 10 Å mesafe bırakılarak ve ortalarında Cr atomu varken arpıştırıldı. arpıştırma için galyum arsenit fullerenlerin kütle merkezine tek bir doğrultuda ses hızı civarında hız verildi. Bu simule deney sonucunda Ga ve As atomlarının Cr atomu civarında yeniden kümелendiği gözlemlendi. Bu simülasyon gerçekleştirilirken Ga₈As₁₂ *cluster* yapıların kendi görüntü yükleri ile de etkileşmelerini önlemek amacıyla simülasyon hücresi yeterince büyük seçilmiştir.

4. DIAMONDOİD YAPILAR

4.1 Giriş

Diamondoidler karbon nano yapıların eşsiz bir formu olup Hidrojen atomu ile sonlandırılmış elmas parçacıklarıdır [Louie]. Her ne kadar bu yapıları elmas kristalinden kesilmiş küçük yapılar olarak düşünsek de, bu yapılar petrol içinde doğal olarak bulunurlar ve petrolden yüksek saflıkta ve kararlılıkta çok miktarlarda elde edilebilmektedirler. *Cluster* yapılar arasında diamondoid yapılar kendiliğinden toparlanma (*self assembly*) özelliklerinden dolayı mikro elektronik ve opto elektronik uygulamalarında gelecek vaad etmektedirler.[Landt-b; Landt-a; Dahl]. Bu yapılarda iki tür karbon atomu vardır. Birinci tip Karbon atomlarında bir Hidrojen atomu bağlı iken ikinci tip Karbon atomlarında iki Hidrojen atomu bağlıdır. Bu elmas yapıdaki yapılar yüzeyde kalan bağları tamamlayabilmek için H atomu ile sonlandırılmışlardır. Adamantene bu ailenin en küçük yapısı olup bu yapıya 4 adet Karbon ve 4 adet Hidrojen atomu daha eklendiğinde Diadamantane elde edilmiş olunur. Diadamantane molekülüne 4 adet Karbon ve 4 adet Hidrojen atomu daha eklendiğinde triamantane molekülü elde edilmiş olunur. Bu işlem sonsuza kadar tekrarlınsaydı ve yüzeydeki hidrojen atomları çıkarılsaydı tipik elmas yapısı elde edilirdi (Şekil 4.1). Dolayısıyla diamondoidler genel olarak $C_{4n+6}H_{4n+12}$ molekül formülü ile gösterilen küçük elmas parçacıklardır. Bu yapılarda da C-C arası bağ sp^3 bağıdır.



Şekil 4.1. Gri renklerle gösterilmiş diamond örgü ile kırmızı renklerle gösterilmiş adamantane molekülü [Yaghi].

Yeni yapılan fotoemisyon deneylerinde ve monte carlo modellemelerinde metal yüzeyi üzerine kendiliğinden soğrulan bir kaç tabakalık diamondoidlerin monokromatik elektron yayıcılar olduğu gösterilmiştir [Clay; William; Schewertfeger]. Metal yüzeyler üzerinde Diamondoidler açılal ve bükölme gerinimlerinden yoksun olduklarından, bu yapılar farmakolojide kullanılan ilaçlarda olduğu gibi bazı moleküllerin karbon kafesin içersine hapsolunmasında kullanılabilirler [Tsuzuki]. Bu elmas yapıdaki parçacıklar petrolden sentezlenebildiklerinden bugüne kadar nanoteknolojideki mümkün uygulama alanlarından dolayı oldukça ilgi çekmektedirler [Wang-c]. Yeni yapılan bir çalışma, sitokiometrik olarak benzer olan diamondoidlerin optiksel özelliklerinin atomik konfigürasyona çok sıkı bir şekilde bağılı olduğunu göstermektedir [Loui]. Bu yapıların boyutları çok küçük olduğundan (1-2 nm) ve yüksek yüzey/hacim oranına sahip olduklarından, diamondoid kafes yapıların elektronik ve yapısal özellikleri bazı fonksiyonel grupların bağlanması ya da farklı atomların katılması ile değiştirilebilir. Teorik bir çalışmada da diamondoidlerin düşük boyutları ve *bulk* elmasa göre yüksek HOMO-LUMO yasak enerji aralığından dolayı kuantum boyut etkisi altında olduklarını göstermektedir [Lenzke] (elmas yapının bant aralığı 5.47 eV iken, diamondoidlerde HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 7.6 eV'a kadar çıkmaktadır.). Bu etki nedeniyle diamondoidlerin optiksel özellikleri değiştirilebilir [Willey]. Ayrıca bu yapılara farklı fonksiyonel moleküllerin bağlanmasıyla bu yapıların HOMO-LUMO yasak enerji aralığının değiştirilebileceği de bilinmektedir [Fokin-a].

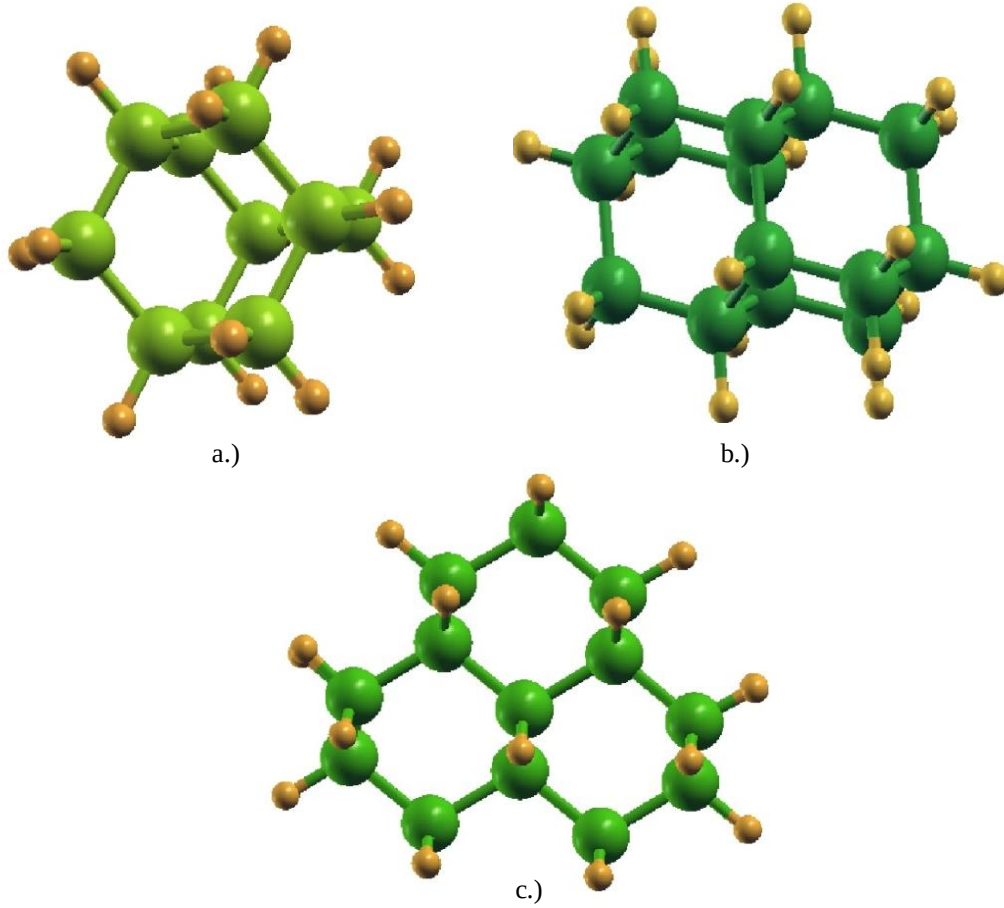
Bu çalışmada geçiş metal atomları bir adet C atomu ile yerdeğiştirme şeklinde katkılanmıştır (*substitutional*). Daha önce yapılan çalışmalar diamondoidlere yerdeğiştirmeli (*substitutional*) katkılama yapmanın daha kararlı yapıların oluşmasına neden olduğunu fakat ara bölgelere yapılan katkılamanın (*interstitial*) daha az kararlı yapıların ortaya çıkmasına neden olduğunu göstermektedir [Barnard]. Bu yapılara fonksiyonel grupların bağlanmasıyla elde edilen yeni yapılarda foto-emisyon ve floresans etkinin arttığı bilinmekte olup, yine bu yapılara metal *cluster* yapılar bağlanması ile gözlenen bu etkilerin şiddetinin artabileceğine dair çalışmalar da mevcuttur [Tabarin; Antonine]. Fakat edindiğimiz bilgilere göre geçiş metali atomlarının bu yapılar üzerindeki etkilerini konu alan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada geçiş metallerinden tek bir Cr atomu diamondoid hücresindeki bir Karbon atomunun yerine dop edilerek elde edilen yapıların elektronik ve geometrik özellikleri incelendi. Hesaplamalarda Karbon (C) ve Hidrojen atomlarının kor elektronları Troullier-Martins normu koruyan *pseudo* potansiyellerle ifade edildi. Yapısal optimimizasyon hesapları ise her bir atom üzerindeki tüm kuvvetler 0.01 eV/Å'dan küçük oluncaya kadar devam ettirildi. Baz set olarak yine tek (*single*) zeta dalga fonksiyonlarından daha büyük açısız momentuma sahip çift zeta polarizasyon orbitalleri kullanıldı. Tüm hesaplamalar yerel spin yoğunluk yaklaşımı (LSDA) kullanılarak spin polarize yapıldı. Değiş-tokuş fonksiyoneli olarak Perdew-Zunger'in ortaya koyduğu fonksiyonel kullanıldı [Perdew-a].

4.2 Cr Atomu Katkılı Adamantane Molekülünün Yapısal ve Elektronik Özellikleri

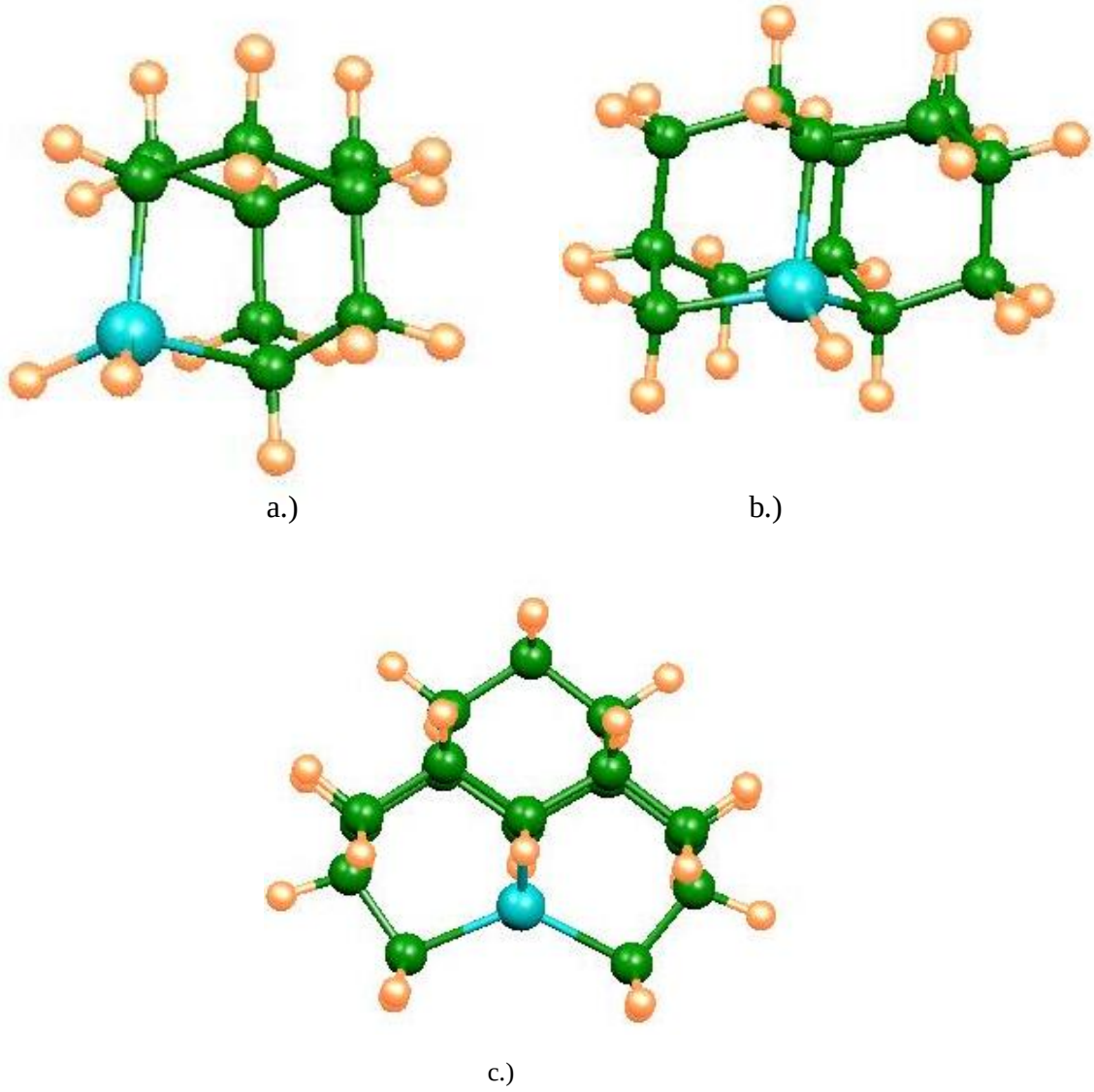
Adamantane molekülü diamondoid ailesinin en küçük yapısıdır. Bu *cluster* yapının molekül formülü C_6H_{12} olup bu yapı sonsuz kere tekrar edildiğinde elmas yapı elde edilir. Bu yapıda tüm Karbon atomları hidrojenle doyurulmuş olup, yapıda Hidrojen atomu sayısı bakımından iki tip C atomu mevcuttur (Şekil 4.4). Adamantane molekülünde bazı C atomları 2 adet H atomuna sahipken bazı C atomları yalnızca 1 adet H atomu ile bağ yapmaktadırlar. Adamantane molekülü özellikle nano tıp alanında uygulamaları olan bir moleküldür [Yang]. Adamantane diğer tüm diamondoid yapılarda olduğu gibi bağ açıları bakımından elmas yapıya benzemektedir. Çünkü C atomunun oturduğu tetrahedral yapılar aynen elmas yapıda

da mevcut olup C-C arasındaki kovalent bağ sp^3 hibrit bağıdır. C atomları arasındaki bağ mesafesi 1.42 Å'dur. Sırasıyla adamantane, diadamantane ve triamantane moleküllerinin optimize olmuş geometrik yapıları Şekil 4.2'de verilmiştir.

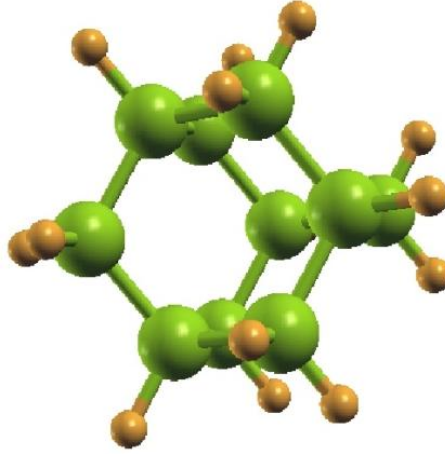


Şekil 4.2. Sağdan sola sırasıyla (a) adamantane, (b) diadamantane ve (c) triamantane moleküllerinin optimize olmuş geometrik yapıları. Turuncular Hidrojen atomlarını yeşiller ise Karbon atomlarını göstermektedir.

Çalışmada yer alan ve bir adet Cr atomu katkılanmış diamondoid *cluster* yapılar Şekil 4.3' deki gibidir.



Şekil 4.3. Bir Karbon (C) atomu yerine Krom (Cr) atomu dop edilerek elde edilen enerji bakımından en iyi olan sırasıyla a.) Adamantene , b.) Diadamantene, c.) Triamantene *cluster* yapılar.

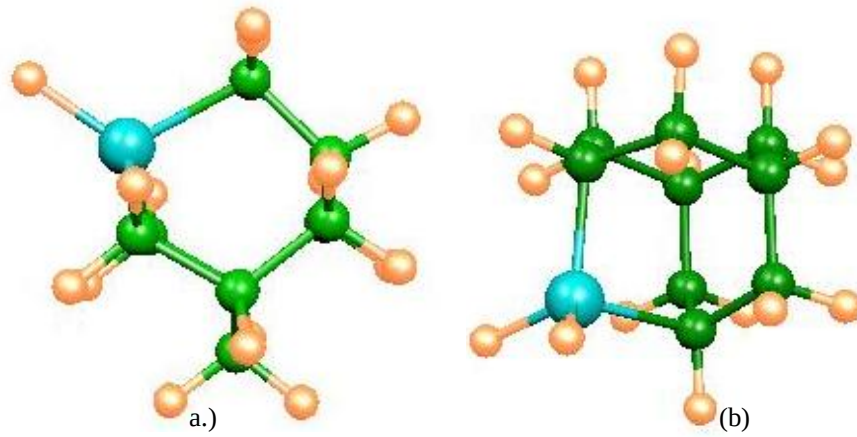


Şekil 4.4. Adamantane (C_6H_{12}) molekülünün taban durumunda geometrik yapısı. Yeşil renk Karbon atomlarını koyu turuncu renk ise Hidrojen atomlarını göstermektedir. Bazı Karbon atomları 2 adet Hidrojen atomuna sahipken bazı Karbon atomları 1 adet Hidrojen atomuna sahiptir.

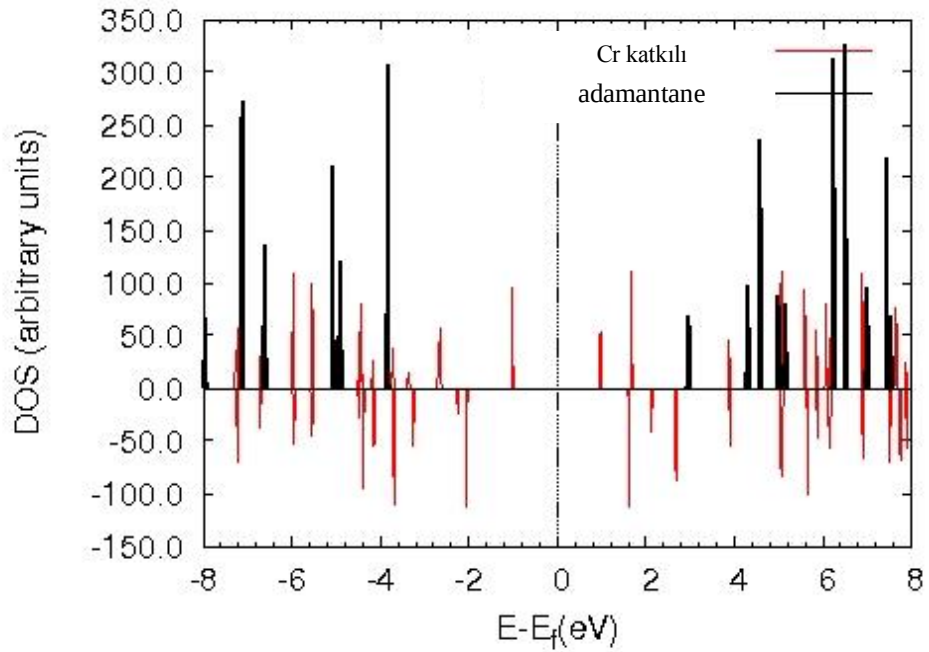
Yapılara yalnızca bir C atomunun yerine bir adet Cr atomu katkılандığında oluşan yeni *cluster* yapı için oluşum enerjisi (4.1) formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Oluşum-enerjisi} = E(\text{Cr-katkılı sistem}) + E(C_{\text{atom}}) - E(\text{diamondoid cluster}) + E(Cr_{\text{atom}}) \quad (4.1)$$

Burada C atomlarının gelebileceği termodinamiksel rezervuar olarak elmas (*diamond*) yapı alınmıştır. Elmasta LDA yaklaşımı yapılarak hesaplama yapıldığında C atomu başına düşen enerji yaklaşık -146.585004 eV olarak bulunur. Tek bir Cr atomunun enerjisi ise yine aynı hesaplama parametreleri kullanılarak -328.184247 eV olarak hesaplanmıştır. Adamantane molekülüne Cr atomu katkılандığında elde edilen Cr@adamantane molekülünün oluşum enerjisi yukarıdaki formül kullanılarak -8.38 eV olarak bulunmuştur. Bu enerjinin negatif olması böyle bir reaksiyonun termodinamiksel olarak mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. (a) Bir adet H atomuna sahip C atomunun yerine Cr atomu geçtiği zaman elde edilen Cr@adamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. (b) İki adet H atomuna sahip C atomunun yerine Cr atomu geçtiği zaman elde edilen Cr@adamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı.



Şekil 4.6. Cr katkılı adamantane molekülü için spin polarize elektronik DOS. İnce aralıklı çizgi E_f seviyesini göstermektedir. Kırmızı çizgiler Cr katkılı durum için spin polarize DOS'tur. Siyah çizgiler ise yalnızca Adamantane molekülünün DOS yapısıdır.

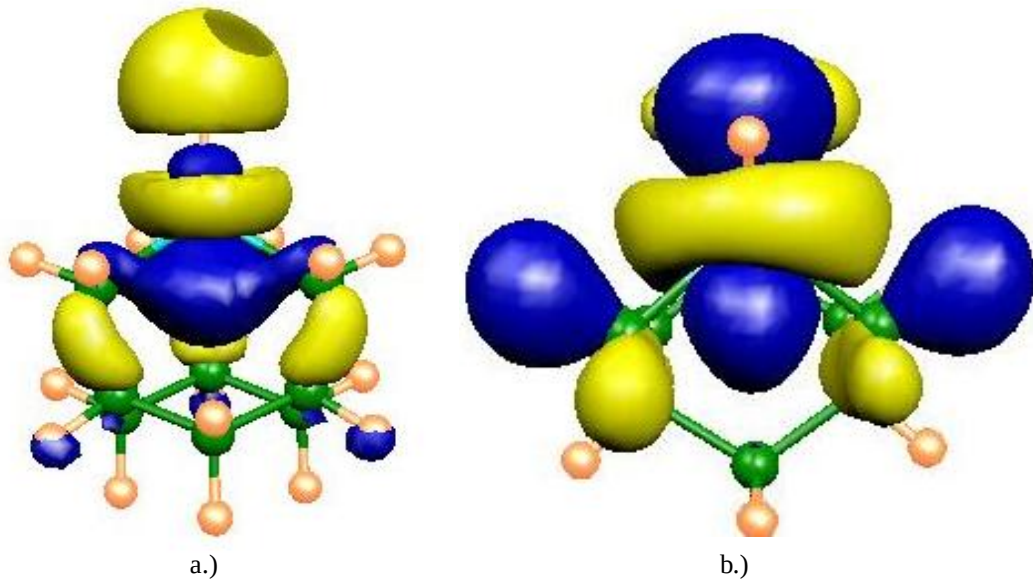
Tek boyutlu Brillouin bölgesinde elektronik seviyelerin yoğunluk grafiklerinde (Density of States-DOS) Van Hove tekillikleri Şekil 4.6'da görülmektedir. Bu tekilliklerin nedeni bu yapılarda öteleme simetrisinin kırılmış olmasıdır. DOS grafikleri çizilirken Lorentzian genişleme miktarı 0.05 eV olarak alındı. Cr katkılı durumda DOS grafiği hem *majority* spin hem de *minority* spin için çizilmiştir.

Negatif DOS değerleri Cr katkılı durumda *minority* spinlere ait DOS'u göstermektedir. Pozitif DOS değerleri ise Cr katkılı durumda *majority* spinlere ait DOS'u göstermektedir. Cr atomu adamantene molekülünde C atomunun yerine katıldığında, HOMO ve LUMO seviyelerinde büyük değişiklik olmaktadır. Ancak elektronik yapıdaki bu değişiklik beraberinde yapıda ciddi deformasyonlar getirmemektedir. Cr atomu tek bir H atomuna sahip C atomunun konumunu enerji bakımından daha tercih edilir bulmuştur.

HOMO-LUMO yasak enerji aralığı *minority* spin elektronları için *majority* spin elektronlarında olduğundan daha fazladır. *Minority* spin için HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 3.67 eV iken *majority* spin için bu değer 2 eV 'dur. Sistemin DOS'una bakıldığında sisteme Cr atomu katıldığında *majority* elektronlara ait yasak elektronik aralığın azaldığı görülebilir. *Exchange* yarılması denklem (4.2)'deki gibi ise spin polarize sistemin toplam enerjisinden, aynı yapının spin polarize olmayan toplam enerjisi çıkarılarak hesaplandı.

$$\text{Exchange yarılması}(E_{\text{exchange splitting}}) = (E_{\text{total-spin polarize}}) - (E_{\text{total-non polarize}}) \quad (4.2)$$

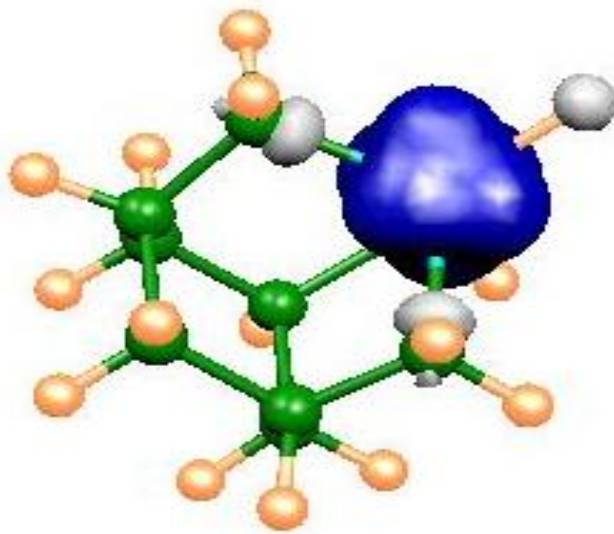
E_f civarındaki seviyelerden kaynaklanan exchange yarılması -2.01 eV olarak bulundu. Cr atomuna ait 3d seviyelerinin komşu atomlarla antiferromagnetik olarak *coupling* olması *exchange* yarılmasının nedenidir.



Şekil 4.7. Cr@Adamantane *cluster* yapı için a) LUMO civarındaki elektronik seviyenin b) HOMO civarındaki elektronik seviyenin dalga fonksiyonu. Lacivert ve sarı renkler dalga fonksiyonlarının

farklı fazlarını göstermektedir. E_F civarında çizilen dalga fonksiyonları dalga fonksiyonlarının reel kısmıdır.

Cluster ve moleküler yapılarda lineer momentum operatörünün beklenen değeri sıfır olduğundan, elektronların dalga fonksiyonları reeldir. Dolayısıyla, bir boyutlu Brillouin bölgesinin Γ noktası civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonları sadece reel kısımlardan ibarettir. Γ noktasında HOMO ve LUMO'yu oluşturan elektronik seviyelerin dalga fonksiyonları 3 boyutlu *isosurface* olarak Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Dalga fonksiyonunun zıt işaretli (zıt fazlı) kısmını belirtmek amacıyla zıt fazlar sarı ve lacivert renkleri ile belirgenleştirilmiştir. HOMO civarındaki spini yukarı elektronik seviyelerin dalga fonksiyonları çoğunlukla Cr atomu civarında olmak üzere tüm *cluster* üzerinde dağıldığından, Cr atomu katmanının sistemi reaktif hale getirdiği söylenebilir. Ayrıca HOMO seviyelerinin elektronik karakteri Cr atomunun d orbitali ile belirlenmektedir. LUMO civarındaki spin yukarı seviyenin Γ noktası civarındaki dalga fonksiyonuna bakıldığında, dalga fonksiyonun *cluster* üzerinde yine delokalize olduğu görülür. Bu elektronik seviyelerin delokalize olması *cluster* yapıda net spin polarizasyonun azalmasına neden olmaktadır. Yine LUMO civarındaki seviyenin Cr atomunun d orbitali ile belirlendiği bulundu. Sonuç olarak DOS grafiğindeki net spin polarizasyonundan Cr atomunun Cr atomu üzerinde lokalize olan d orbitalinin seviyelerinin sorumlu olduğu bulundu. Ayrıca Şekil 4.7'de gösterilen dalga fonksiyonları bağlanma karakteri olan elektronik seviyelerdir.



Şekil 4.8 . *Majority* ve *minority* spin yoğunluklarının ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) farkı alınarak hesaplanan net spin yoğunluğunun 3 boyutlu konturu.

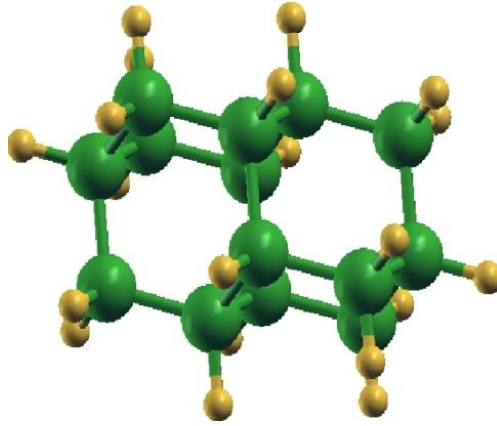
Reel uzayda net spin yoğunluğunun nerde lokalize olduğunu belirlemek amacıyla *majority* spin ve *minority* spin yoğunluklarının farkı ($\rho \uparrow - \rho \downarrow$) 3 boyutlu kontur olarak (*isosurface*) çizildi (Şekil 4.8). Spin yoğunluğunun birimi $1 \times 10^{-3} \mu_B / a_0^3$ olarak verilmektedir. Net spin yoğunluğunun çoğunlukla Cr atomunun bulunduğu komşu atomlar civarında olması, net spinin Cr atomundan kaynaklandığını göstermektedir.

Elde ettiğimiz net spin yoğunluğu, spin polarizasyonunun Cr atomunun 3d karakterine sahip elektronik seviyelerinden kaynaklandığını göstermektedir. Komşu atomlar civarında net spin yoğunluğunun farklı işarete sahip olması Cr atomunun komşu atomlarla antiferromagnetik *coupling* yaptığının bir işaretidir. Bu etkileşimden dolayı sistemdeki net spin polarizasyon $2 \mu_B$ olarak belirlendi. Cr atomunun elektronik izole durumda sahip olduğu net spin polarizasyonun $6 \mu_B$ olduğu düşünülürse, Cr atomunun 4 elektronunun komşu C atomunun elektronları ile antiferromagnetik *coupling* yaptığı anlaşılabilir. Antiferromagnetik *coupling* diğer Cr katkılı Diadamantene, Triamantene ve Tetramantene moleküllerinde de bulundu. Komşu atomlar ile Cr atomu arasındaki antiferromagnetik *coupling* tüm molekülde net spin polarizasyonun azalmasına neden olmaktadır.

Yapısal ve geometrik özelliklere gelince Adamantene molekülünde Cr atomunun enerji bakımından tercih edebileceği iki durum var. Birinci durumda Cr atomu tek bir Hidrojene sahip bir C atomunun yerine geçebilir. İkinci durumda ise Cr atomu iki hidrojene sahip C atomunun yerine dop edilebilir (Şekil 4.5).

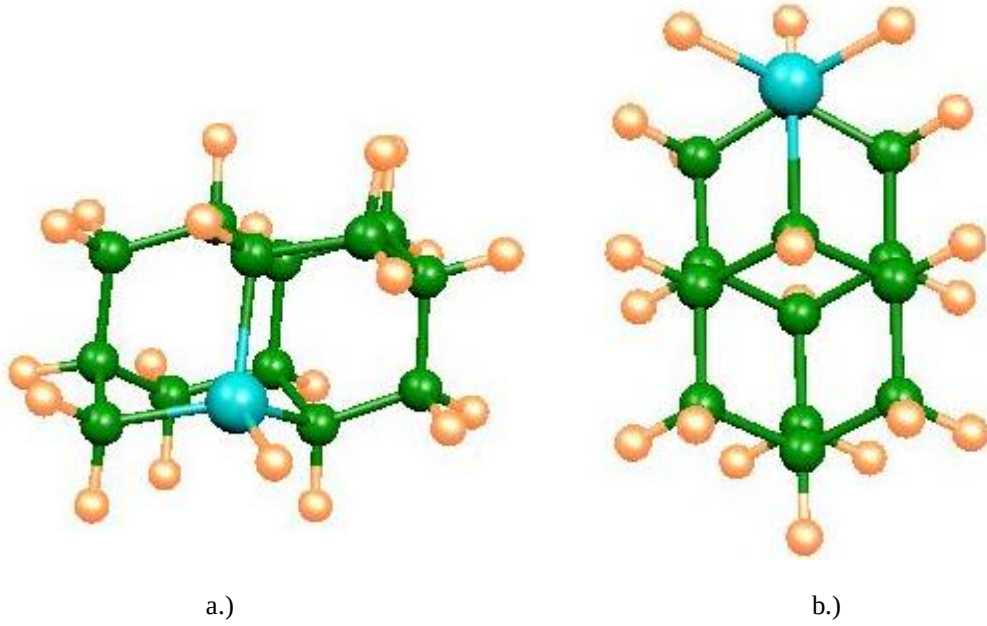
Toplam enerji hesaplamaları mümkün olan bu iki durumdan enerji bakımından en tercih edilir durumun Cr atomunun, tek H'li C atomunun yerine oturmayı tercih ettiğini ve bu durumun iki H'li duruma göre relatif olarak +0.38 eV daha az enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Diamondoid yapılarda karbon atomları arasındaki bağ sp^3 kovalent karakterlidir. Cr atomu dop edildiğinde Cr atomunun etrafındaki diğer C atomları arasındaki hibritleşme yine sp^3 olarak kalırken, Cr atomu ile komşu C atomu arasındaki bağ açısı 104.5° civarında kalmaktadır. Ayrıca Cr atomu ile C atomu arasındaki bağ uzunluğu, C-C arasındaki bağ uzunluğundan fazladır. Bu yapının oluşum enerjisi -8.38 eV'dur.

4.3 Cr@Diadamantane Molekölünün Geometrik ve Elektronik Özellikleri



Şekil 4.9. Diadamantane'in taban durumunda geometrik yapısı.

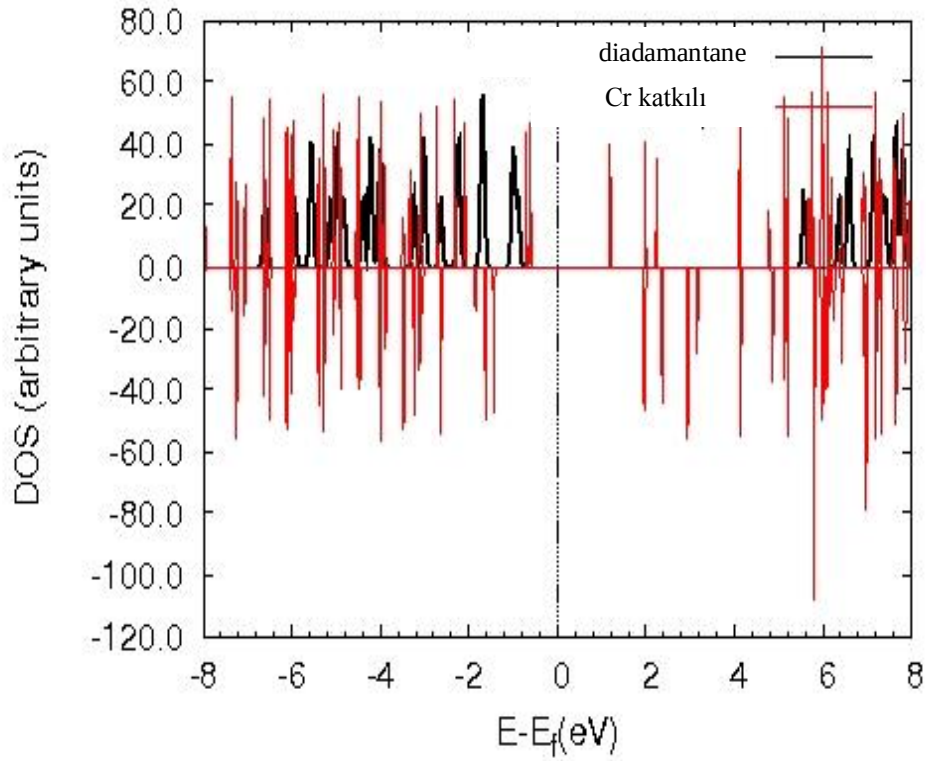
Diadamantane molekülü $C_{10}H_{16}$ molekül formülü ile ifade edilir. Diadamantane molekülünde bazı C atomları 2 adet H atomu ile bağ yaparken bazı C atomları 1 adet H atomu ile bağ yapmaktadır (Şekil 4.9). Diadamantane için yine Cr atomunun dop edilebileceği iki mümkün site vardır. Bu siteler C atomunun iki Hidrojen atomuna bağlı olduğu site ile C atomunun bir Hidrojen atomuna bağlı olduğu sitedir. Mümkün olan bu iki siteden yine Cr atomunun tek H atomuna sahip C atomunun yerini tercih ettiği bulundu. Cr atomunun tek Hidrojenli C atomunun yerine oturduğu durumda enerjisi iki H atomlu C atomunun yerine dop edildiği duruma göre 0.44 eV daha iyidir (Şekil 4.10). Bağ uzunluğu ile bağ açıları ise Cr katkılı Adamantene ile benzerlik göstermektedir. Gerçekten Cr atomunun 1 Hidrojenli C atomunun yerini tercih edip etmediği de araştırıldı. Bunun için 1 Hidrojenli Cr atomunun yaklaşık 3 Å civarına H_2 molekülü bırakıldı. Ve H_2 molekülünde bağ kuvveti kırılabilir hale getirildi. H_2 molekülü ayrıldıktan sonra ayrılan Hidrojen atomlarından biri Cr atomuna bağlanmaya zorlandı. Ancak hiç bir şekilde fazladan bir Hidrojen atomunun Cr atomuna bağlanmadığı gözlemlendi.



Şekil 4.10 a.) Diadamantane molekülünde 1 Hidrojenli C atomunun yerine Cr atomu dop edildiğinde elde edilen Cr@Diadamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. b.) 2 adet Hidrojen atomuna sahip C atomunun yerine Cr atomu dop edildiğinde elde edilen Cr@Diadamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı. a.) durumu b.) durumuna göre 0.44 eV daha iyidir.

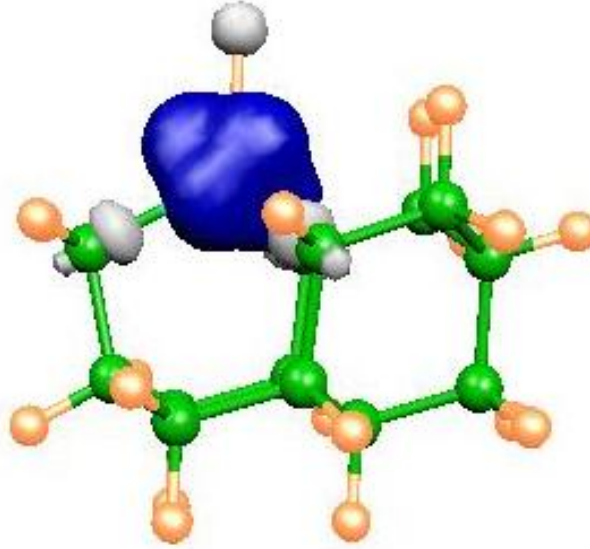
Hem Adamantane hem de Diadamantane moleküllerine Cr atomunu dop etmenin geometrik yapıyı bozmadığı görülmektedir (Şekil 4.10). Ancak Cr atomu katıldığı durumda Cr atomu ile komşu C atomları arasındaki bağ uzunluğunun C-C bağ uzunluğuna nispetle fazla olduğu bulundu. Bu yapı için oluşum enerjisi -8.42 eV olarak bulundu.

Elektronik özelliklere gelince Cr@Diamondoid molekülünde spin polarize olup net spin polarizasyonu $2 \mu_B$ olarak bulunmuştur. DOS grafiğine bakıldığında *majority* spin için olan HOMO-LUMO yasak enerji aralığının *minority* spin için olan HOMO-LUMO yasak enerji aralığından daha küçük olduğu görülmektedir (Şekil 4.11). *Majority* spin için HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 1.81 eV iken *minority* spin için bu değer 3.38 eV'dur.



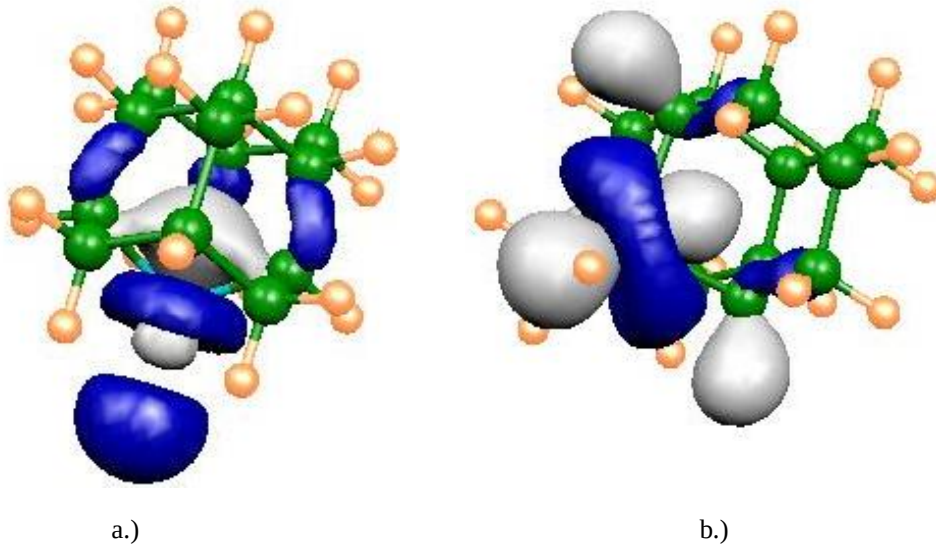
Şekil 4.11. Cr@Diadamantane molekülünde spin polarize durum yoğunluğu (DOS) grafiği. Kırmızı çizgiler Cr katıklı durumu siyah çizgiler ise saf Diadamantane durumunu göstermektedir.

DOS grafiğinden, E_F civarında oluşan yeni elektronik seviyelerin Cr atomuna ait olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca molekülde gözlenen net spin polarizasyonundan da bu elektronik seviyelerin sorumlu olduğu anlaşıyor. Ancak Cr atomuna ait 3d orbitallerinin tüm yapı ile elektronlarını paylaşması ve bunun sonucu olarak kovalent karakterli bağın oluşması net spin polarizasyonunu $2 \mu_B$ kadar düşürmektedir. Net spin polarizasyonunun nerede lokalize olduğunu gösteren kontura bakıldığında Cr atomu ile C komşu Hidrojen atomları arasında antiferromagnetik *coupling* olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.12). Etkileşimin antiferromagnetik olması net spin polarizasyonunu azaltmaktadır.



Şekil 4.12. Cr@Diadamantane molekülü için 3 boyutlu net spin yoğunluğunun konturu. Mavi ve gri renkler Cr atomu ile komşu C atomları arasındaki etkileşimin antiferromagnetik *coupling* ile olduğunu göstermektedir.

Cr@Diadamantane molekülü için Γ noktası civarında HOMO ve LUMO'yu oluşturan elektronik seviyelerin dalga fonksiyonlarının 3 boyutlu iz düşümleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Dalga fonksiyonunun zıt işaretli (zıt fazlı) kısmını belirtmek amacıyla zıt fazlar gri ve lacivert renkleri ile gösterilmiştir.



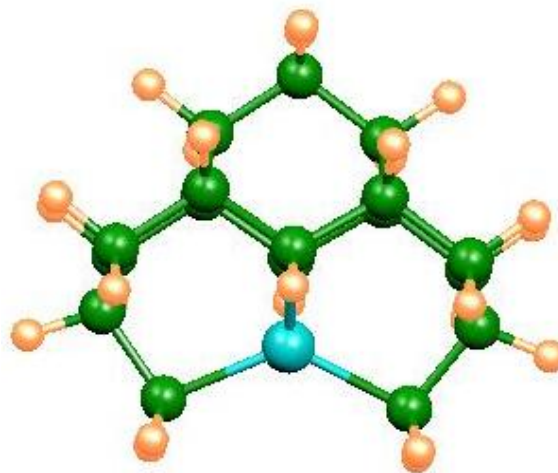
Şekil 4.13. Cr@Diadamantane molekülü için a.) LUMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. B.) HOMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. Zıt fazlı dalga fonksiyonları lacivert ve gri renklerle gösterilmiştir.

Özellikle LUMO civarındaki elektronik seviyelerin Cr atomu civarında delokalize olması Cr atomunun d orbitalindeki elektronların molekül ile bağ yaptığını göstermektedir. Ayrıca LUMO civarındaki seviyelerin delokalize olması bu yapının oldukça reaktif olduğunu göstermektedir. *Cluster* ve moleküllerde en yakın komşuluktaki atom sayısı *bulk* yapıdan daha fazla olduğundan komşu atomlar arasındaki etkileşim tüm yapıyı kolayca etkileyebilmektedir. Yani tüm lokal elektronik etkiler tüm yapıyı pertürbe edebilmektedir.

Bu yapı için *exchange* yarılması -2.2 eV olarak hesaplanmıştır. Exchange yarılmasının negatif olması eşitlik (4.2)'den dolayı spin polarize yapının enerji bakımından daha kararlı olduğunu göstermektedir.

4.4 Cr@Triamantane Molekülünün Geometrik ve Elektronik Özellikleri

Triamantene molekülü $C_{18}H_{24}$ molekül formülü ile gösterilir. Triamantane aslında üç adet adamantane molekülünün bir araya gelmiş hali gibi düşünülebilir. Triamantane molekülüne Cr atomu dop edildiğinde, Cr atomu iç bölgedeki C atomlarından ziyade diamodoid yüzeyindeki C atomlarının yerini tercih etmektedir (Şekil 4.14).

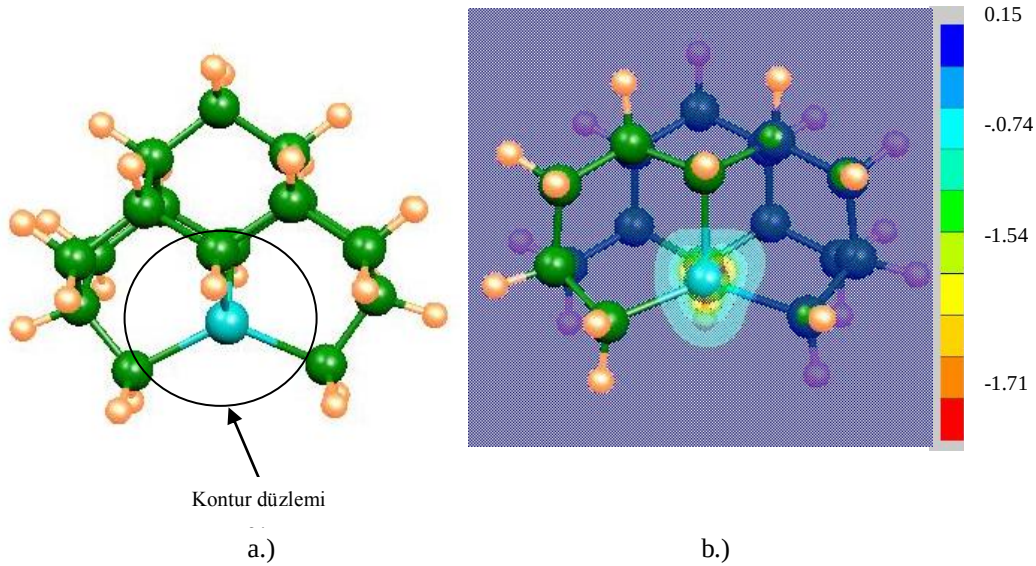


Şekil 4.14. Cr katkılı Triamantane molekülünün optimize olmuş geometrik yapısı.

Geometrik olarak Cr atomunun katılanmasının yapıya çok fazla stres

getirmediği gözükmemektedir. Elde edilen yapı mümkün diğer yapılardan enerji bakımından 1.2 eV daha iyidir. Çünkü Cr atomu bu siteye katkılандığında diamondoid yapıda büyük değişiklikler (komşu C-C atomları arasında yeni bağların oluşması) meydana gelmemektedir. Bu yapının oluşum enerjisi ise -8.24 eV olup yine diğer diamondoidlerde olduğu gibi bu reaksiyonun olması enerji bakımından mümkündür.

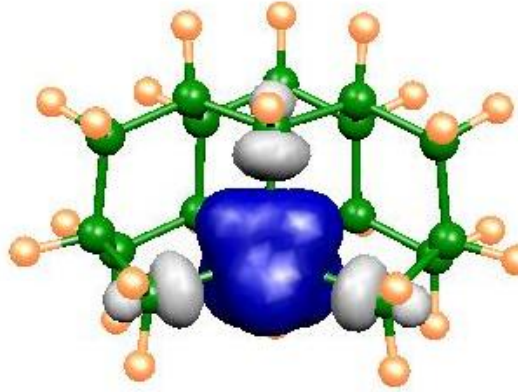
Net spin polarizasyonun azalmasına neden olan bağlanma karakterine gelince C-C atomları arasındaki kovalent bağ karakteri bozulmazken yine kovalent karakterli Cr-C bağı oluşmaktadır. Oluşan bu bağ elektron yoğunluğunun bağlar üzerine iz düşümü alınarak bulunan 3 boyutlu konturda görülmektedir (Şekil 4.15). Elektron yoğunluğunun büyük olduğu yerler mavi iken yine bağ olan yerler kırmızı arka fonun üzerindeki açık renkli bölge olarak gösterilmiştir. Bu konturun alındığı düzlem Cr atomu ile aynı düzlemdeki C ve H atomları üzerinden geçen düzlemdir. Bu düzlem boyunca Cr atomu ile C atomu arasında yönelimli kovalent bağ açıkça gözükmemektedir.



Şekil 4.15. a.) Cr@Triamantane molekülünde Cr atomu ile komşu C atomları arasındaki bağların gösterildiği konturun alındığı siyah çember ile gösterilmiş düzlem ve atomlar. B) Lokal DOS'un çizildiği düzlemde Cr atomu ile komşu atomlar arasındaki yönelimli kovalent bağlar. En sağda lokal DOS'un çizildiği isosurface kontur aralığı (seviye/ $\text{\AA}^3\text{eV}$). Kırmızıdan maviye doğru elektron yoğunluğu azalmaktadır.

Cr atomları ile komşu C atomları arasında oluşan kovalent bağdan dolayı Cr

atomunun d orbitalindeki elektronlar bağ yapmaya zorlanmaktadır. Bu oluşan kimyasal bağ ise tüm yapıda net spin polarizasyonun $2 \mu_B$ olmasına neden olmaktadır. Net spin polarizasyonu yine Cr atomunun d orbitalindeki eşlenmemiş elektronlardan kaynaklanmaktadır (Şekil 4.16).



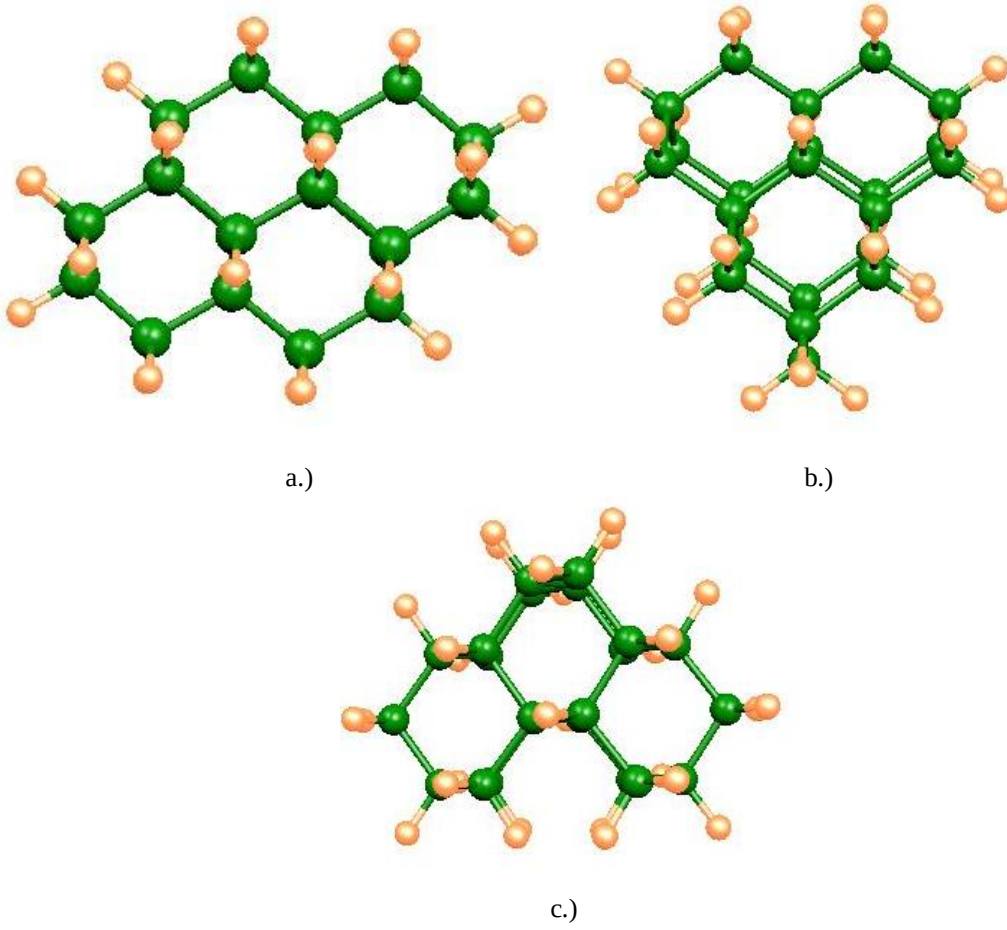
Şekil 4.16.Cr@Triamantane molekülü için net spin yoğunluğunun 3 boyutlu konturu.

Ayrıca yine Cr@Triamantane molekülünde *majority* spine ait HOMO-LUMO yasak enerji aralığı *minority* spine ait HOMO-LUMO yasak enerji aralığından küçüktür. *Majority* spin için HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 2.19 eV iken bu değer *minority* spin için 3.42 eV'dur.

Genel eğilim olarak küçük diamondoid yapılara Cr atomu katıldığında Cr atomu ile C atomları arasındaki etkileşimin antiferromagnetik *coupling* olduğu bu nedenle net spin polarizasyonun azaldığı söylenebilir. Ayrıca tüm küçük diamondoid yapılara Cr katılınca, yapıdaki *exchange* yarılması 1 eV'dan büyük olmaktadır.

4.5 Cr@Tetramantane molekülünün Geometrik ve Elektronik Özellikleri

Tetramantane molekülü $C_{22}H_{28}$ molekül formülü ile gösterilir. Tetramantane molekülünün beş farklı izomeri vardır. Bu beş farklı izomerden üçü Şekil 4.17'deki gibidir.



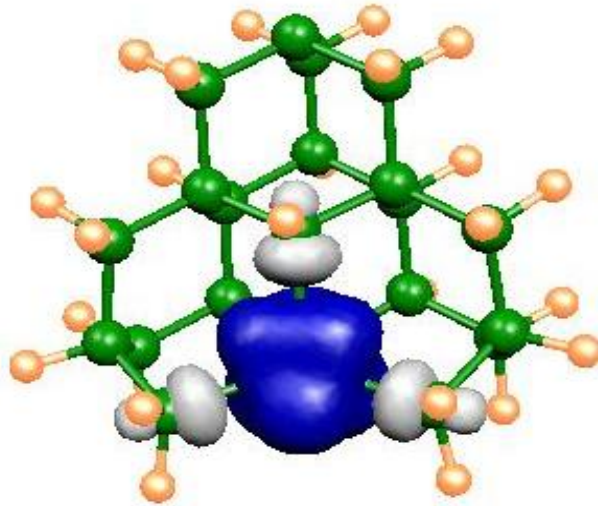
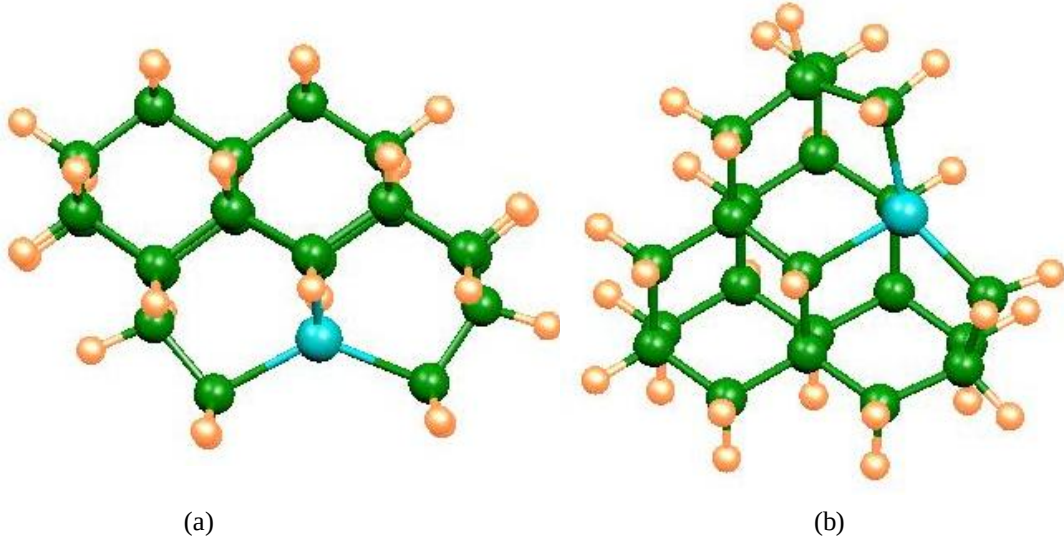
Şekil 4.17. Tetramantane molekülünün mümkün olan beş izomerinden ilk üçünün optimize geometrik yapıları. A.)Tetramantane-1, b.)Tetramantane-2, c.)Tetramantane-3.

Tetramantane-1 adlı izomerde ve diğer tetramantane izomerlerinde Cr atomunun enerji bakımından tercih edebileceği çok fazla sayıda site vardır. Ancak mümkün durumlardan enerji bakımından en iyi yapı bulunmuştur. Cr atomu Tetramantane-1 adlı izomere katıldığında tercih ettiği en iyi konfigürasyon Şekil 4.18.(a)'daki gibidir. Bu yerleşim diğer mümkün geometrilere göre 0.54 eV daha iyidir. Burada en dikkat çeken husus Cr atomunun yine yerine geçme (*substitution*) safsızlık atomu gibi davranmasıdır. Yani Cr atomu yüzeydeki bölgeleri iç bölgelere tercih etmektedir. Cr atomunun yine yapıyı bozmadığı görülmektedir şekil (4.18). Bu yapının oluşum enerjisi -8.33 eV'dur.

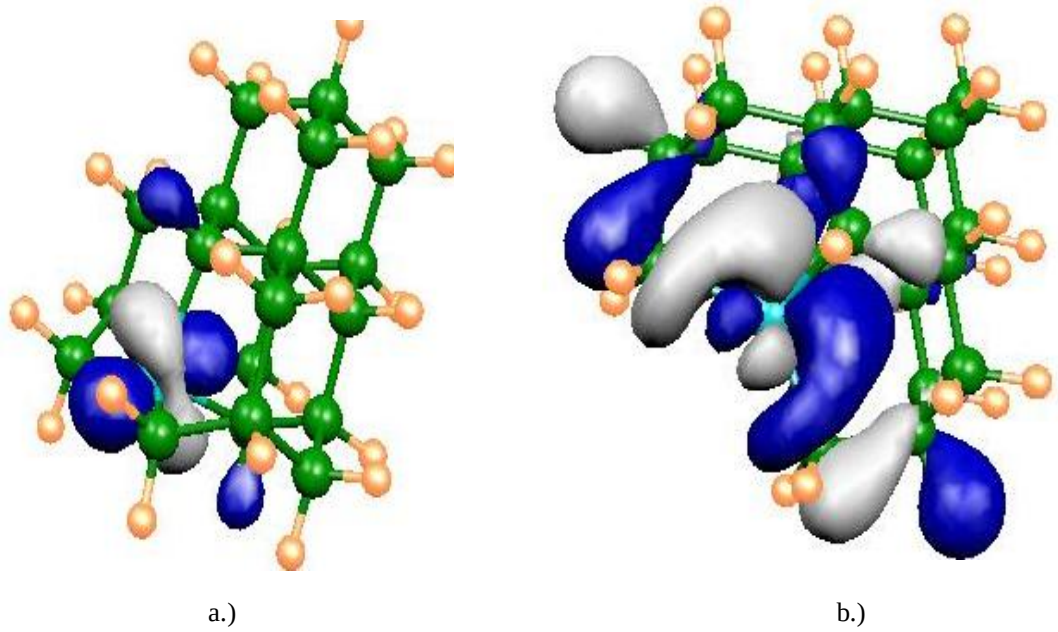
Elektronik yapı özelliklerine gelince yine bu yapıda HOMO-LUMO yasak enerji aralığı *minority* spin seviyeleri için fazladır. *Minority* spin seviyeleri için HOMO-

LUMO yasak enerji aralığı 3.42 eV iken *majority* spin seviyeleri için aralık 2.15 eV olarak hesaplanmıştır. Net spin polarizasyonu yine Cr atomunun 3d orbitalinden kaynaklanmaktadır.

Diğer bir izomer olan Cr@tetramantane-2 molekülü için bulunan en iyi yapı mümkün diğer yapılara göre 1.2 eV daha iyidir (Şekil 4.18.(b)). Bu yapının oluşum enerjisi ise -8.56 eV'dur.



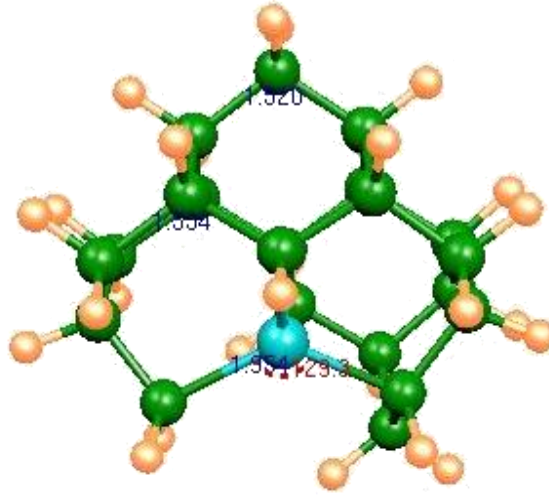
Şekil 4.19. Cr@Tetramantane-2 izomerinde net spin yoğunluğunun 3 boyutlu konturu. Net spin yoğunluğu Cr atomu üzerinde gözükmemektedir. Cr atomu ile komşu atomlar arasındaki etkileşim antiferromagnetik *coupling* şeklindedir. Tüm molekülün net spin polarizasyonu $2 \mu_B$ 'dur.



Şekil 4.20. Cr@Tetramantane-2 molekülü için a.) HOMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. B.) LUMO civarındaki elektronik seviyelerin dalga fonksiyonu. Zıt fazlı dalga fonksiyonları lacivert ve gri renklerle gösterilmiştir. Cr atomu açık mavi bölgedir.

Cr@tetramantane-2 izomerinin elektronik yapısında dikkati çeken nokta ise LUMO dalga fonksiyonlarının yapının neredeyse tamamı üzerinde delokalize olduğudur (Şekil 4.20). Bu nedenle bu yapının oldukça reaktif olduğunu söyleyebiliriz. Cr atomu ile tetramantane molekülünün atomları arasındaki yük transferinden dolayı da net spin polarizasyonu $2 \mu_B$ 'a kadar düşmektedir (Şekil 4.19).

Mümkün olan tetramantane izomerlerinden Cr@tetramantane-3 molekülünün optimize geometrik yapısı Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Bu molekülde de elektronik yapı ve geometrik yapı özellikleri bakımından eğilim değişmemiştir. Bu yapının oluşum enerjisi -8.27 eV olarak hesaplanmıştır. Cr@tetramantane-3 molekülünde *majority* spin için HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 2.11 eV, *minority* spin için HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 3.34 eV olarak hesaplanmıştır. Cr@tetramantane-3 molekülünde net spin polarizasyonu $2 \mu_B$ 'dur. Tüm tetramantane izomerlerinde exchange splitting -1.2 eV civarındadır.



Şekil 4.21. Cr@Tetramantane-3 izomerinin optimize olmuş geometrik yapısı.

Genel olarak incelenen tüm büyük diamondoidlerde Cr atomu yerdeğiştirmeli safsızlık atomu (*substitutional impurity*) olarak kalmaktadır. Buna neden olarak da diamondoid büyüdükçe Cr atomunun yerleşmek için diamondoidin yüzeye daha yakın boşluklarını, ara ve iç bölgelerine enerji bakımından daha çok tercih etmesi gösterilebilir. Böylelikle diamondoid yüzeyini spin polarize olacak şekilde manipüle etme imkânı doğmaktadır. Ayrıca bu sonuç elmas yüzeyinde magnetik olacak şekilde geçiş metali atomları ile katkılanabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında yarı iletken atomik kümelerle geçiş metali katkılanması ile bu yapıların gerek elektronik yapılarında gerekse geometrik yapılarında ne gibi değişimlerin olduğu, bu katkılamların enerji bakımından tercih edilir olup olmadığı ve sonuç yapıların kimyasal, elektronik ve termal kararlılıkları temel prensip yöntemine dayalı SIESTA kodu kullanılarak incelenmiştir.

Ga_xAs_{x+4} sitokiometrisine sahip kararlı fulleren yapılar elde edebilmek için homo nükleer bağ sayısını minimum kılmak gerekeceğinden, fullerenlerin ardışık pentagonları üzerindeki atomlar ya Ga ya da As atomları olabilir. Bu nedenle galyum arsenit fullerenler için Ga_xAs_{x+4} veya $Ga_{x+4}As_x$ şeklinde mümkün iki sitokiometri olduğu bulundu. Bunlardan birincisi As zengin fullerenler ikincisi ise Ga zengin fullerenler olarak adlandırıldı ve her iki durumda da kafesteki toplam atom sayısı 20-40 arasında değişmektedir. Bu iki farklı sitokiometrideki fullerenler, deneysel ortamda daha az oranda oluşan diğer Karbon fullerenler gibi izole pentagon kuralına uymamaktadır.

Galyum arsenit fullerenlerin en çok hangi sitokiometriyi enerji bakımından tercih ettiğini aradığımızda şu sonuçlara varıldı. Bağlanma enerjilerine bakıldığında, ardışık pentagonlar üzerindeki atomlar As atomları olduğunda yapıdaki gerilme ve stres azaldığından As zengin fullerenlerin daha yüksek bağlanma enerjisine sahip olduğu dolayısıyla daha kararlı olduğu bulundu. Ayrıca galyum arsenit fullerenlerde yük transferi tıpkı GaAs katısındaki gibi olduğundan ve ayrıca bu fullerenlerin bağlanma enerjilerinin katı GaAs'ın bağlanma enerjisine yakın olması nedeniyle, galyum arsenit fullerenlerin katı GaAs yapıdan elde edilebileceği öngörüldü.

GaAs katıdan yapıdan Ga zengin ve As zengin fullerenleri lazer kaldırma yöntemiyle elde etmek için gerekli oluşum enerjisinin atom başına değişimine bakıldığında ise yine As fullerenlerin oluşum enerjisinin daha düşük olduğu bu nedenle As zengin fullerenlerin oluşum olasılığının termodinamiksel olarak daha yüksek olduğu bulundu. GaAs katısındaki As-As atomları arasındaki bağ mukavemetinin Ga-As atomları arasındaki bağ mukavemetinden fazla olması nedeniyle Ga zengin fullerenlerde fulleren başına oluşum enerjisinin As zengin

fullerene göre yaklaşık 17 eV yüksek olduğu bulundu.

İçi boş galyum arsenit fullerenerin elektronik yapıları incelendiğinde As zengin fullerenerin daha yüksek HOMO-LUMO yasak enerji aralığından dolayı kimyasal reaksiyonlara karşı daha kararl olduğu bulundu. Ga zengin fullerenerlerde HOMO-LUMO aralığının çoğunlukla 1.0 eV'un altında kaldığı görüldü. Bu durum Ga-Ga bağının As-As bağına göre daha az tercih edildiğini gösteren yapı optimizasyon sonuçları ile uyushmaktadır.

Son olarak galyum arsenit fullerenerin termal kararlılığı 500-2000 K aralığında araştırıldı. As zengin fullerenerler 2000 K' e kadar yapısal olarak dağılmadan kalabilirken, Ga zengin fullerenerin 500 K'den sonra dağılmaya başladığı ve bu dağılmanın Ga-Ga atomları arasında oluşan bağlanma tarafından tetiklendiği bulundu. Yapısal olarak çökmeye başlayan Ga zengin fullerenerleri yapısal olarak daha kararlı kılmanın yolunun bu oluşan bağları engellemek olabileceği öngörüldü. Bu öngörüğü desteklemek amacıyla Ga zengin ve As zengin fullerene kafeslerin içersine geçiş metali atomları katıldı.

Geçiş metali olarak katılan atomlar Cr, Co ve Mn atomudur. Seçilen atomlardan yalnızca Co atomunun katısı ferromagnetik olup, Cr ve Mn katıları antiferromagnetiktir. Buna rağmen ilginç olarak Cr atomunun galyum arsenit fullerenerin kararlılığını hem en çok arttıran hem de en çok net spin polarizasyona neden olan atom olduğu bulunmuştur. Yapısal olarak bakıldığında Mn ve Cr atomu katılmanın fullerenerin atom başına bağlanma enerjileri üzerinde ciddi değişikliklere neden olmazken, Co katılamak atom başına bağlanma enerjilerini 0.04 eV arttırmaktadır. Ayrıca Co atomunun Ga atomuyla bağ yaparak bir yüzey atomu haline geldiği bulunmuştur. Co ve Mn katılmanın çoğu galyum arsenit fullerenerlerde kafes yapısının bozulmasına neden olduğu hatta kafesin içine doğru çökmesine neden olduğu bulundu. Bu çökmeler hem yapısal optimizasyon sonuçlarından hem de galyum arsenit fullerenerin bağ açılarının değişiminden kolaylıkla görülebilir.

Cr, Co ve Mn atomlarını galyum arsenit fullerenerlere hapsetmek için gerekli enerjilere bakıldığında ve bu reaksiyonların termodinamiksel açıdan mümkün olup olmadığına bakıldığında, bu katılma reaksiyonlarının mümkün olduğu ve katılmanın fullerenerleri katısız duruma göre daha kararlı hale getirdiği bulundu.

Cr atomu katkılı olduğunda galyum arsenit fullerenlerin geometrik yapısında çok az değişiklik olması nedeniyle Cr atomunun sanki dışında kafes yokmuş gibi davrandığı söylenebilir. Bu duruma delil olarak Cr katkılı fullerenlerde net spin polarizasyonunun Cr atomunun tek başına sahip olabileceği net spin polarizasyon değeriyle aynı olması ($6 \mu_B$) ve net spin polarizasyonun yalnızca Cr atomu üzerinde olması gösterilebilir. Oysa galyum arsenit kafesin geometrik yapısına fazla pertürbasyon getiren Co atomu katkılı olduğu durumda ise net spin polarizasyonun çok azaldığı görüldü. Co atomunun galyum arsenit dış kafesiyle bağ yapmasından dolayı net spin polarizasyonun azaldığı görüldü. Mn katkılı durumlarda ise galyum arsenit fulleren yine yapısal deformasyonlara uğramakta ve kafesteki atom sayısı arttıkça net spin polarizasyon azalmaktadır.

Ayrıca geçiş metali katkılı galyum arsenit fullerenlerin spintronik uygulamalarında kullanılabilir olabilmeleri için *exchange* yarıma enerjisinin 1.0 eV'dan yüksek olması gerekmektedir. Katkılı fullerenlere bakıldığında Cr katkılı galyum arsenit fullerenlerde *exchange* yarıma enerjisi 1.0 eV'nin çok üstündedir. Bu nedenle Cr katkılı galyum arsenit fullerenler spintronik uygulamalarında potansiyel malzemeler olabilirler. Çünkü Cr atomunun hem galyum arsenit fullerenlerin yapısal kararlılığını arttırdığı hem de yüksek *exchange* yarıma enerjisi ile yüksek net spin polarizasyon sağladığı bulundu.

Galyum arsenit fullerenleri bir arada tutmanın en kolay yolunun Cr atomu katkılamaadan geçtiği termal karalılık hesaplamaları ile de doğrulandı. Bunun için 500 K-2000 K sıcaklık aralığında yapılam MD hesaplamaları sonucunda daha önce içi boşken yapısal bozulmaya uğrayan Ga zengin fullerenlerin 2000 K ötesinde bile dağılmadan kalabildiği bulundu. Sonuç olarak Cr atomu yüzeyde yeni Ga-Ga bağlarının oluşmasını önleyerek kafesin yüksek sıcaklık bölgelerinde bile dağılmadan kalmasını sağladığı görüldü. İçi boş yapıdaki *cluster* yapıların hem yapısal hem de elektronik kararlılıklarının katkılama yoluyla gerçekten daha iyi hale getirilebileceği *ab initio* metodu ile gösterildi.

Ayrıca bu tez çalışmasında doğal katı elmasın p tipi yarı iletken özelliklerinin içersinde barındırdığı Boron atomlarından kaynaklandığı bilindiğinden [Kalish], hidrojenle sonlandırılmış nano elmas parçacıklarına (diamondoid) geçiş metali katkılamanın bu kafesler üzerinde ne gibi değişikliklere neden olduğu araştırıldı.

Diamondoid ailesinden Adamantane, Diadamantane, Triamantane ve Tetramante yapılarına geçiş metali atomu yerdeğiştirmeli olarak katılandı. Daha önce yarı iletken galyum arsenit fullerenlerin yapısal ve elektronik kararlılığını arttırmada Cr atomunun daha iyi olduğu bulunduğundan dolayı katılama için Cr atomu seçildi. Cr atomu diamondoid parçacıkta bir C atomunun yerine geçti.

Cr atomu katkılı küçük diamondoidlerde (adamantane, diadamantane) geometrik yapıya bakıldığında Cr atomunun sadece bir Hidrojen atomuna sahip C atomunun yerine geçmeyi, iki Hidrojen atomuna sahip C atomunun yerine geçmeye enerji bakımından daha çok tercih ettiği bulundu. Ortamda Hidrojen atomunun konsantrasyonu arttırılsa bile, Cr katkılı diamondoidlerde Cr atomunun fazladan Hidrojen atomunun bağlanabilmesi için aktif bölge olmadığı bulundu. Cr atomu katkılı büyük diamondoidlerde (Triamantane ve Tetramantane ve izomerleri), Cr atomunun *intersitial* katkı yerine yerdeğiştirmeli katkı atomu olmayı tercih ettiği bulundu. Böylelikle Cr atomu bu diamondoid kristallerin yüzey bölgelerini, iç bölgelerine enerji bakımından daha çok tercih etmektedir. Gerek küçük diamondoidlerde gerekse büyük diamondoidlerde Cr atomu yapılara çok büyük stres getirmemektedir. Çünkü komşu C atomlarının sp^3 hibritleşmesinde bir değişikliğe rastlanmamıştır. Cr atomu katılama diamondoidlerde geometrik bakımdan sadece yerel bir etkiye neden olmuştur. Diamondoidlerde herhangi bir çökmeye neden olmamıştır.

Cr atomu katılamanın diamondoidlerin elektronik özellikleri üzerindeki etkisine gelince en çarpıcı sonucun, Cr atomunun diamondoidlerin yüzeyini spin polarize olacak şekilde elektronik yapıyı değiştirmesidir. Tüm diamondoidlerde net spin polarizasyon $2\mu_B$ olup, polarizasyonun Cr atomunun 3d bağlı orbitali tarafından kontrol edildiği bulundu. Cr atomunun yaptığı bağ nedeniyle 3d orbitali LUMO civarında oldukça delokalizedir. Bu ise Cr atomu katkılı bölgenin kimyasal olarak aktif bir bölge olduğunu göstermektedir. Tüm Cr atomu katkılı diamondoidlerde yarıılma enerjisi 1.0 eV'un üzerindedir. Tüm bu yapıların hesaplanan oluşum enerjileri adamantane molekülünden tetramantane molekülüne 8.24. eV ile 8.42 eV. arasında değişmektedir.

Tüm Cr katkılı diamondoidlerde *majority* elektronlarına ait HOMO-LUMO yasak enerji aralığı *minority* elektronlarına ait HOMO-LUMO yasak enerji

aralığından ortalama 1.5 eV fazladır. Buna ek olarak Cr katkılı diamondoidler istisnasız yarı iletken olup, HOMO-LUMO yasak enerji aralıkları katkısız diamondoidlere göre daha da azdır. Çünkü adamantane molekülünden tetramantane moleküne katkısız dimondoidlerin HOMO-LUMO yasak enerji aralığı 6.78 eV ile 6.04 eV arasında değişmektedir. Ayrıca Cr atomunun C atomunun yerine katkılanması sonucunda diamondoidlerde oluşan ek pertürbasyon, Cr atomu ile komşu atomlar arasındaki antiferromagnetik *coupling* ile giderildiğinden dolayı yapılar dağılmadan kalabilmektedir. Böylelikle diamondoidlere çok büyük stres ve gerilme getirmeden bu yapıları daha fonksiyonel hale getirmenin yollarından birinin parçacıklara Cr atomu katkılamak olduğu bulunmuştur.

Son olarak denilebilir ki, nano boyuttaki içi boş kafeslerin geometrik yapılarını çok fazla deforme etmeden elektronik özelliklerinin değiştirilebileceği bunun için bu yapıları farklı atomlarla katkılamanın bir yol olabileceği hesaplamalı olarak gösterildi. Katkılanan atomun türüne göre nano kafeslerin kimyasal ve yapısal kararlılığının artırılabilirdiği gösterildi. Hatta net spin polarizasyona sahip nano kafesler elde edebilmek için, katı hali ferromagnetik olmayan atomların katı hali ferromagnetik olanlara göre daha iyi bir seçenek olabileceği gösterildi. Hesaplamalı bu çalışmanın deneysel çalışma gruplarına bir önsezi niteliği taşıyabilmesi açısından mümkün oluşma reaksiyon enerjileri de hesaplamalı olarak ortaya kondu.

Gelecekte fonksiyonel hale gelmiş bu nano malzemelerin farklı yüzeylere bağlanması sonucu elde edilen yapıların elektronik transport özellikleri yeni bir çalışma alanı olarak karşımıza çıkabilir. Ve bir gün fizik öğrenimimiz süresince kapalı kaldığımız potansiyel kuyudan çıkıp nano dünyanın yeni fizik kurallarına tanıklık eden yeni nesil malzemelerle karşılaşabiliriz.

KAYNAKLAR

- [**Allan**]Allan, D.C., M.P.Teter, 1987, Phys. Rev. Lett. 59, 1136.
- [**Andreoni**]Andreoni, W., Phys. Rev. B **45**, 4203 (1992).
- [**Antonine**]Antoine, R., F. Bertorelle, M. Broyer, I. Compagnon, P. Dugourd, A. Kulesza, R. Mitric, and V. Bonacic-Koutecky, Angew.Chem.Int.Ed. 48, 7829 (2009).
- [**Artacho**]Artacho, E., D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia, and J. M. Soler, Phys. Status Solidi B 215, 809 (1999).
- [**Ashcroft**]Ashcroft, N. W., and N. D. Mermin, 1976, Solid State Physics (Holt Saunders, Philadelphia), p. 113.
- [**Bachelet**]Bachelet, G. B., D. R. Hamann, and M. Schlüter, 1982, Phys. Rev. B 26, 4199.
- [**Barnard**]Barnard, A.S., S.P.Russo, and I.K. Snook, J. Chem. Phys. 118, 10725, (2003).
- [**Bar-Yam**]Bar-Yam, Y., Pantelides, S. T., ve Joannopoulos, J. D., 1989, Phys. Rev. B 39, 3396.
- [**Benedek**]Benedek, R., L. H. Yang, C. Woodward, and B. I. Min, 1991, unpublished.
- [**Bengu**]Bengu, E. and L. D. Marks, Phys. Rev. Lett. **86**, 2385 (2001).
- [**Borisenko**]Borisenko, Victor E., Ossicini Stefano, Wiley-VCH, “What is what in Nanotechnology” , (2008).
- [**Braff**]Braff, G. A., and M. A. Schluter, 1979, Phys. Rev. B 19, 4965.
- [**Braun**]Braun, E., Y. Eichen, U. Sivan, and G. Ben-Yoseph, Nature, 391, 775 (1998).
- [**Broughton**]Broughton, J., and F. Khan, 1989, Phys. Rev. B 40, 12098.
- [**Brus**]Brus, L. E., Nano Lett., 10, 363-365, (2010).
- [**Burkard**]Burkard, G. And Loss, D., Electron spins in quantum dots as qubits for quantum information processing in “Semiconductor spintronics and quantum computation” Springer-Verlag; 2002, 229-272.
- [**Car**]Car, R., and M. Parrinello, 1985, Phys. Rev. Lett. 55, 2471.
- [**Chadi**]Chadi, D.J., and M. L. Cohen, 1973, Phys. Rev. B 8,5747.
- [**Clay**]Clay, William A., Zhi Liu, Wanli Yang, Jason D. Fabbri, Jeremy E. Dahl, Robert M. K. Carlson, Yun Sun, Peter R. Schreiner, Andrey A. Fokin, Boryslav A.Tkachenko, 9, 57-61,Nano Letters (2009).

- [**Cohen-a**]Cohen, M. L., and V. Heine, 1970, Solid State Physics Vol. 24, p.37.
- [**Cohen-b**]Cohen, M.L., 1984, Phys.Rep.110,293.
- [**Collins**]Collins, P.G., Avouris P., “Carbon Nanotubes” Sci.Am.,62 (Dec.2000).
- [**Dahl**]Dahl, J.E., S.G. Liu and R. M. K. Carlson, Science 299,96 (2003).
- [**Denteneer**]Denteneer, P., and W. Van Haeringen, 1985, J. Phys. C 18, 4127.
- [**Dresselhaus**]Dresselhaus, M.S., Dresselhaus G., Science of Fullerenes and carbon nanotubes-P.C. Eklund- Academic Press. 2000.
- [**Editorial**]Editorial , Nature Nanotechnology, 5, 381 ,(2010).
- [**Evarestov**]Evarestov, R. A., and V. P. Smirnov, 1983, Phys. Status Solidi 119, 9.
- [**Ewald**]Ewald, P. P., 1921, Ann. Phys. (Leipzig) 64, 253.
- [**Fahy**]Fahy, S., X. W. Wang, and S. G. Loui, 1988.
- [**Fernando**]Fernando, G. W., Guo-Xin Qian, M. Weinert, and J. W. Davenport, 1989, Phys. Rev. B 40, 7985.
- [**Fetter**]Fetter, A. L., and J. D. Walecka, 1971, *Quantum Theory of Many Particle Systems* (McGraw-Hill, New York), p. 29.
- [**Fokin-a**]Fokin, Andrey A. And Schereiner Peter R., Molecular Physics, 107, 823-830, (2010).
- [**Fokin-b**]Fokin, Andrey A., Zhuk Tatyana S., Pashenko Alexander E., Dral, Gunchenko Pavlo O. Pavel A., Dahl Jeremy E. P., Carlson Robert M. K., Schreiner Peter R., Organic Letters, 3068-3071, (2009).
- [**Fowler**]Fowler, P. W., K. M. Rogers, G. Seifert, M. Terrones, and H. Terrones, Chem. Phys.Lett. **299**, 359 (1999).
- [**Francis**]Francis, G. P., and M. C. Payne, 1990, J. Phys. Condens. Matter 17, 1643.
- [**Geim**]Geim, A.K., Novoselov K.S., Nature Materials, 6,183-191 (2007).
- [**Gill**]Gill, P. E., W. Murray, and M. H. Wright, 1981, Practical Optimization (Academic, London).
- [**Gillan-a**]Gillan, M. J., 1989, J. Phys. Condens. Matter. 1, 689.
- [**Gillan-b**]Gillan, M. J., 1989, J. Phys. Condens. Matter 1, 689.
- [**Golberg**]Golberg, D., Y. Bando, O. Stéphan, and K. Kurashima, Appl. Phys. Lett. **73**, 2441 (1998).
- [**Gunnarson**]Gunnarson, O., and B. I. Lundqvist, 1976, Phys. Rev. B 13, 4174.
- [**Gutsev**]Gutsev, G. L., M. D. Mochena, and C. W. Bauschlicher, Jr., Chem. Phys. Lett. **439**,95 (2007).

- [**Hamann**]Hamann, D. R., M. Schlüter, and C. Chiang, 1979, Phys. Rev. Lett. 43, 1494.
- [**Harris**]Harris, J., and R. O. Jones, 1974, J. Phys. F 4, 1170.
- [**Haruta**]Haruta, M., Catal Today 36, 153 (1997).
- [**Hedin**]Hedin, L., and B. Lundqvist, 1971, J. Phys. C 4, 2064.
- [**Hernández-a**]Hernández, E., M. J. Gillan and C. M. Goringe, *ibid.* 53, 7147 (1996).
- [**Hernández-b**]Hernández, E., and M. J. Gillan, Phys. Rev. B 51, 10 157 (1995).
- [**Hirano**]Hirano, Takanori, Oku Takeo, Suganuma Katsuaki, Diamond and Related Materials, 9,625-628, (2000).
- [**Hohenberg**]Hohenberg, P., and W. Kohn, 1964, Phys. Rev. 136, 864B.
- [**Horsfiel**]Horsfield, Andrew P. Phys. Rev. B 56, 6594 (1997).
- [**Huzinaga**]Huzinaga, S., Comput. Phys. Rep. 2, 279 (1985).
- [**Ihm**]Ihm, J., A. Zunger, and M. L. Cohen , 1979, J. Phys. C 12, 4409.
- [**İpek**]İpek, S., Savaş Berber, Physical Rev. B **79**, 245420 (2009).
- [**Janak**]Janak, J. F., 1978, Phys. Rev. B 18, 7165.
- [**Joannopoulos-a**]Joannopoulos, J. D., 1985, in *Physics of Disordered materials*, edited by D. Adler, H.Fritzsche, and S. R. Ovshinsky (Plenum, New York), p 19.
- [**Joannopoulos-b**]Joannopoulos, J. D., and M. L. Cohen, 1973, J. Phys. C 6 1572.
- [**Joannopoulos-c**]Joannopoulos, J. D., P. Bash, and A. Rappe, 1991, Chemical Design Automation News 6, No.8.
- [**Joannopoulos-d**]Joannopoulos, J. D., T. Starkloff, and M. A. Kastner, 1977, Phys. Rev. Lett. 38, 660.
- [**Jones**]Jones, R. O., and O. Gunnarson, 1989, Rev. Mod. Phys. 61, 689.
- [**Kalish**]Kalish, R., Carbon, (1999), 781-785.
- [**Katsaros**]Katsaros, G., Spathis P., Stoffel M., Fournel F., Nature Nanotechnology, 5, 458-464, (2010).
- [**Kenny**]Kenny, S. D., Horsfield, Andrew P. and Hideaki Fujitani, Phys. Rev. B 62, 4899 (2000).
- [**Kerker**]Kerker, G., 1980, J. Phys. C 13, L189.
- [**Kleinman**]Kleinman, L. And D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [**Knoss**]Knoss, W. Randolph, Quantum dots Research, Technology and applications, Nova Publishers Inc., 2005.
- [**Kohn**]Kohn, W., and L. J. Sham, 1965, Phys. Rev. 140, 1133A.

- [**Kumar-a**]Kumar, V., Kawazoe Y., Phys.Rev.Lett,87,045503,(2001).
- [**Kumar-b**]Kumar, V., Singh A.K., Kawazoe Y., Nano Lett, 4,677,(2004).
- [**Laasonen**]Laasonen, K., R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, 1991, Phys. Rev. B 43, 6796.
- [**Landt-a**]Landt, L., K. Klunder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, T. Moller,¹ and C. Bostedt, PRL 103, 047402 (2009).
- [**Landt-b**]Landt, L., W.Kielich, D. Wolter , M. Staiger , A. Ehresmann, T. Möller, C.Bostedt, PRB. 80,205323 (2009).
- [**Langreth-a**]Langreth, D. C., and J. P. Perdew, 1977, Phys. Rev. B 15, 2884.
- [**Langreth-b**]Langreth, D. C., M. J. Mehl, 1981, Phys.Rev. Lett. 47, 446.
- [**Langreth-c**]Langreth, D. C., M. J. Mehl, 1983, Phys. Rev. B 28, 1809.
- [**Lenzke**]Lenzke, K., L. Landt, M. Hoener, H.Thomas. J.E. Dahl, S. G. Lui, R.K. Carlson, T.Moller, C. Bostedt. The journal of chemical physics,127, 084320 (2007).
- [**Li**]Li, X. P., D. M. Ceperley, and Richard M. Martin, 1991, Phys. Rev. B 44, 10929.
- [**Lippert-a**]Lippert, G., J. Hutter, and M. Parrinello, Mol. Phys. 92, 477 (1997).
- [**Lippert-b**]Lippert, G., J. Hutter, P. Ballone, and M. Parrinello, J. Phys. Chem. 100, 6231 (1997).
- [**Liu**]Liu, S.G., J.E. Dahl, and R. M. K. Carlson, Science 299,96 (2003).
- [**Ludena**]Ludena, E. V., Kryachko, E. S., and, 1990, *Energy Density Functional Theory of Many Electron Systems* (Kluwer Academic, Boston).
- [**Monkhorst**]Monkhorst, H. J., and J. D. Pack, 1976, Phys. Rev. B 13, 5188.
- [**Nayfeh**]Nayfeh, N., Rao S., Nayfeh O., Smith A., Terrien J., IEEE Trans. Nanotech.4,660, (2005).
- [**Nishibori**]Nishibori, E., K. Iwata, M. Sakata, M. Takata, H. Tanaka, H. Kato, and H. Shinohara, Phys. Rev. B **69**, 113412 (2004).
- [**Novoselov**]Novoselov, K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A.A., Nature, 438, (2005).
- [**O'Brien**]O'Brien, S. C., Y. Liu, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F.Curl, and R. E. Smalley, J. Chem. Phys. **84**, 4074 (1986).
- [**Payne**]Payne, M.C., J. D.Joanopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter and D. H. Vanderbilt, 1986, Phys. Rev. Lett. 56, 2656.
- [**Pederson**]Pederson, M. R., and K. A. Jackson, 1991, Phys. Rev. B 43, 7312.
- [**Perdew-a**]Perdew, J. P. and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [**Perdew-b**]Perdew, J. P., and A. Zunger, 1981, Phys. Rev. B 23, 5048.

- [Perdew-c]**Perdew, J.P., Robert G. Parr, Mel Levy, and Jose L. Balduz, Jr., 1982, Phys. Rev. Lett. 49, 1691.
- [Phillips]**Phillips, J. C., 1958, Phys. Rev. 112, 685.
- [Pickett]**Pickett, W., 1989, Comput. Phys. Rep. 9, 115.
- [Porezag]**Porezag, D., Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, Phys. Rev. B 51, 12 947 (1995).
- [Rappe-a]**Rappe, A., E. Kaxiras, ve Joannopoulos, J. D., 1990, Phys. Rev. B. 41, 1227.
- [Rappe-b]**Rappe, A., J. D. Joannopoulos, 1991, in Computer Simulation in Materials Science, NATO ASI vol. 205, p. 409.
- [Redondo]**Redondo, A., W. A. Goddard III, and T. C. McGill, 1977, Phys. Rev. B 15, 5038.
- [Robertson-a]**Robertson, I. J., and M. C. Payne, 1990, J. Phys. Condens. Matter 2, 9837.
- [Robertson-b]**Robertson, I. J., and M. C. Payne, 1991, J. Phys. Condens. Matter 3, 8841.
- [Sankey]**Sankey, O. F., and D. J. Niklewski, Phys. Rev. B 40, 3979 (1989).
- [Schewertfeger]**Schewertfeger, H., Fokin, A. A., Schreiner, P. R. Angew. Chem., 47, 1022-1036, (2007).
- [Shirley]**Shirley, E. L., D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, 1989, Phys. Rev. B 40, 3652.
- [Soler]**Soler, J. M., E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 868-875,(2002).
- [Stich]**Stich, I., M. C. Payne, R. D. King-Smith, J-S. Lin, and L. J. Clarke, 1992, Phys. Rev. Lett. 68, 1351.
- [Tabarin]**Tabarin, T., A. Kulesza, r. Antoine, R. Mitric, M. Broyer, P. Dugourd, and V. Bonacic-Koutecky, Phys. Rev. Lett. 101, 213001, (2008).
- [Takata]**Takata, M., B. Umeda, E. Nishibori, N. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, and H. Shinohara, H., Nature (London) **377**, 46 (1995).
- [Tanaka]**Tanaka, M., Ohya S., Hai P. N., Nature Nanotechnology, 5, 593-596, (2010).
- [Teter-a]**Teter, M. P., M. C. Payne, and D. C. Allan, 1989, Phys. Rev. B 40, 12 255.
- [Teter-b]**Teter, M. P., M. C. Payne, ve D.C. Allan, 1989, Phys. Rev.B., 40, 12 255.
- [Teter-c]**Teter, M. P., M. C. Payne, ve D.C. Allan, 1989, Phys. Rev.B., 40, 12 255.

- [**Timp**]Timp, G., Nanotechnology, AIP Press,1999.
- [**Tombros**]Tombros, N, Jozsa Csaba, Popinciuc Mihaita, Jonkman Harry T., Wees Bart J. van, Nature, 448 ,(2007).
- [**Tozzini**]Tozzini V., F. Buda, and A. Fasolino, Phys. Rev. Lett. **85**, 4554 (2000).
- [**Trouiller**]Trouiller, N., and Martins, J. L., 1991, Phys. Rev. B 43, 1993.
- [**Tsuzuki**]Tsuzuki, N., T. Hama, M. Kawada, A. Hasui, R. Konishi, S. Shiwa, Y. Ochi, S. Futaki, and K. Yayu Wang, Emmanouil Kioupakis, Xinghua Lu, Daniel Wegner, Ryan Yamachika, Jeremy E. Dahl, Robert M. K. Carlson, Steven G. Louie, and Michael F. Crommie, Nature Materials **7**, 38 (2008).
- [**Vanderbilt-a**]Vanderbilt, D., 1987, Pyhs. Rev. Lett. 59, 1456.
- [**Vanderbilt-b**]Vanderbilt, D., 1990, Phys. Rev. B 41, 7892.
- [**Verlet**]Verlet, L., 1967, Phys. Rev. 159, 98.
- [**Vincenzo**]Vincenzo, D.P.D., Science 270,255 (1995).
- [**von Barth**]von Barth, U., 1984, in *Many Baody Phenomena at Surfaces*, edited by D. Langreth and H. Suhl (Academic, New York), p. 3.
- [**Vosko**]Vosko, S. H., L. Wilk, and M. Nusair, 1980, Can. J. Phys. 58, 1200.
- [**Walden**]Walden, M., Lai X., Goodman D.W., Science, 281, 1647,(1998).
- [**Wang-a**]Wang L, L. P. F. Chibante, F. K. Tittel, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **172**, 335 (1990).
- [**Wang-b**]Wang, X., Kahen K., Hahn A. Megan, Zachert Sara Maccagnano, Silcox John, Cragg George E., Efros Alexander L., Krauss Todd D., Nature 459, 686-689 (2000).
- [**Wang-c**]Wang, Y., Kioupakis, E., Lu, X., Wegner D., Yamachika R., Dahl J.E., Carlson R. M. K., Louie S.G., Crommie S. G., *Nat. Mat.*, (2008), 7, 38-42.
- [**White**]White, C., B. Johnson, P. Gill, and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 230, 8 (1994).
- [**Wigner**]Wigner, E. P., 1938, Trans. Faraday Soc. 34, 678.
- [**Willey**]Willey, T. M., C. Bostedt, T. Van Buuren, J.E. Dahl, S.G. Liu, R.M. K. Carlson, L. J. Teminello, and T. Möller, Phys. Rev. Lett. 95, 113401 (2005).
- [**Williams**]Williams, A., and J. Soler, 1987, Bull. Am. Phys. Soc. 32, 562.
- [**Woodward**]Woodward, C., B. I. Min, R. Benedek, and J. Garner, 1989, Phys. Rev. B 39, 4853.
- [**Yaghi**]Yaghi, Omar M., Micheal O' Keeffe, Nathan W. Ockwing, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, Jaheon Kim, Nature, 423, 705-714, (2003).

[Yang]Yang, W.L., J. D. Fabbri, T. M. Willey, J.R.I. Lee, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B.A. Tkachenko, N. A. Fokina, W. Meevasana, N. Mannella, K. Tanaka, X. J. Zhou, T. Van Buuren, M. A. Kelly, Z. Hussain, N. A. Melosh, and Z. -X. Shen, *Science* ,316,1460 (2007).

[Yin]Yin, M. T., and M. L. Cohen, 1882a, *Phys. Rev. B* 25, 7403.

[Zak]Zak, A., Y. Feldman, V. Alperovich, R. Rosentsveig, and R.Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11108 (2000).

[Zhao-a]Zhao J., R.-H. Xie, X. Zhou, X. Chen, and W. Lu, *Phys. Rev. B* **74**, 035319 (2006).

[Zhao-b]Zhao, J., L. Ma, D. Tian, and R. Xie, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **5**, 7 (2008).

[Zhu]Zhu,Y.-C., Y. Bando, L.-W. Yin, and D. Golberg, *Chem.-Eur. J.* **10**, 3667 (2004).

[Zunger]Zunger, A., and M. L. Cohen, 1979, *Phys. Rev. B* 20, 4082.

ÖZGEÇMİŞ

Bu tezin yazarı Semran İPEK KÜSKÜ, 1979 yılında ADANA-Saimbeyli’de doğdu. 1997 yılında Selçuk Üniversitesi fen fakültesi fizik bölümüne girdi ve 2001 yılında mezun oldu. 2001-2004 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümünde sol-gel yöntemi ile hazırlanmış ince filmler üzerine yüksek lisans çalışması yaptı. 2004-2010 yılları arasında ise Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik bölümünde doktora çalışmasını tamamladı. Evli ve Tuba adında bir kızı vardır.