

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**UZUN MENZİLLİ KORELASYON DAHİLİNDE
KARBORANTİOL METAL YÜZEY ETKİLEŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLDEN GÜNEY

BALIKESİR, ŞUBAT - 2016

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**



**UZUN MENZİLLİ KORELASYON DAHİLİNDE
KARBORANTİOL METAL YÜZEY ETKİLEŞİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLDEN GÜNEY

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ersen METE (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Mehmet Fatih DANIŞMAN (Eş Danışmanı)

Doç. Dr. Halil BABACAN

Doç. Dr. Cansu ÇOBAN

Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

BALIKESİR, ŞUBAT - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Glden GÜNEY tarafından hazırlanan “UZUN MENZİLLİ KORELASYON DAHİLİNDE KARBORANTİOL METAL YÜZEY ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 02.02.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy ~~çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri yeleri

İmza


Danışman
Prof. Dr. Ersen METE



Eş Danışman
Doç. Dr. Mehmet Fatih DANIşMAN



ye
Doç. Dr. Halil BABACAN



ye
Doç. Dr. Cansu ÇOBAN



ye
Doç. Dr. Tayfun UZUNOğLU



Jüri yeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 213M182 nolu proje ile ve Balıkesir Üniversitesi tarafından BAP 2015/194 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**UZUN MENZİLLİ KORELASYON DAHİLİNDE KARBORANTİYOL
METAL YÜZEY ETKİLEŞİMLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÜLDEN GÜNEY
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ERSEN METE)
(EŞ DANIŞMAN: DOÇ. DR. MEHMET FATİH DANIŞMAN)
BALIKESİR, ŞUBAT - 2016**

Karborantiyol izomerlerinin Au(111) yüzeyinde tutunması van der Waals düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorik hesaplamaları ile çalışıldı. Bu bileşiklerin altın yüzeyindeki izole ve tam katman film yapıları deneysel olarak gözlenmiş birim hücreler için ele alındı. Moleküler dipol momentlerinin karborantiyollerin kendiliğinden düzenlenme özelliğine etkisi film yapıları oluşturma açısından incelendi. Au(111) yüzeyi üzerinde karborantiyol moleküllerinin düşük enerji tek katman geometrileri, bağlanma karakteristikleri ve elektronik özellikleri sistematik olarak araştırıldı.

ANAHTAR KELİMELER: DFT Hesaplamaları, Karborantiyol, Kendiliğinden düzenlenen katmanlar, Au yüzeyi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CARBORANETHIOL-METAL SURFACE INTERACTIONS INCLUDING LONG-RANGE CORRELATION

MSC THESIS

GÜLDEN GÜNEY

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. ERSEN METE)

(CO-SUPERVISOR: ASSOC.PROF. DR. MEHMET FATİH DANIŞMAN)

BALIKESİR, ŞUBAT - 2016

Adsorption of carboranethiol isomers on Au(111) surface has been studied using van der Waals corrected density functional theoretical calculations. Isolated and full monolayer film structures of these compounds on the gold surface were considered for experimentally observed unit cells. The effect of molecular dipole moments on the self-assembly property of carboranethiols was examined for the formation of film structures. The low energy adlayer geometries, the binding characteristics and the electronic properties of carboranethiol molecules on Au(111) surface have been systematically investigated.

KEYWORDS: DFT calculations, Carboranethiol, Self-assembled layers, Au surface

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL YÖNTEM	4
2.1 Çok Parçacıklı Sistemler İçin Kuantum Mekaniği	4
2.1.1 Çok Parçacık Hamiltonyeni.....	4
2.1.2 Hartree-Fock Yöntemi.....	6
2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	10
2.2.1 Thomas-Fermi Modeli.....	11
2.2.2 Hohenberg-Kohn Teoremi.....	14
2.2.3 Kohn-Sham Yöntemi.....	18
2.2.4 Değiş-Tokuş Korelasyon (XC) Fonksiyoneli.....	21
2.2.5 Van der Waals Yoğunluk Fonksiyoneli (vdW-DF) Yaklaşımı	24
2.3 Bloch Teoremi.....	25
2.4 Periyodik Düzlem Dalgalarda KS Denklemleri.....	26
2.4.1 Düzlem Dalgalar.....	26
2.4.2 Düzlem Dalgalarda Hartree Terimi	29
2.4.3 Düzlem Dalgalarda Değiş-Tokuş Korelasyon (XC) Terimi.....	30
2.5 Psüdo-Potansiyel Yaklaşımı	31
2.5.1 Projektörce Zenginleştirilmiş Dalga (PAW) Yöntemi	33
3. ALTIN (111) YÜZEYİ ÜZERİNDE KARBORANTİYOL SAM YAPILARIN KURAMSAL İNCELENMESİ	37
3.1 Hesapsal Detaylar	37
3.2 Tartışma ve Bulgular.....	39
4. SONUÇ	47
5. KAYNAKLAR	49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1:** vdW-DF Metodu ile optimize edilen gaz fazında CT molekül izomerleri. M1 molekülü şematik olarak karbon atomlarının pozisyonlarına göre izomerlerin nasıl isimlendirildiğini göstermektedir.....2
- Şekil 2.1:** KS DFT denklemlerinin kendi ile tutarlı (self-consistent) çözüm şeması.....20
- Şekil 2.2:** Sürekli çizgiler tüm elektronların oluşturduğu potansiyeli ve karşılık gelen dalga fonksiyonunu,kesikli çizgiler ise pseudo potansiyeli ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonunu göstermektedir.....29
- Şekil 2.3:** Sistemin atomik kürelere bölünmesinin şematik bir gösterimi.Burada r yarıçaplı küreler genişletilmiş bölge (augmentation region) ve bunun dışarısında kalan 1 nolu ara bölge (interstitial region) olarak sistem iki ayrı bölgeye ayrılır.....32
- Şekil 3.1:** Au(111) yüzeyi üzerinde M1, M9 ve o-CT molekülleri verilmiştir.....35
- Şekil 3.2:** Au(111) yüzeyi üzerinde adsorpsiyon bölgeleri verilmiştir.....37
- Şekil 3.3:** Tek bir M9 +Au (111) sistem için S-Au bağının eğim açısına göre enerji değerleri.Açının sıfır değeri M9 molekülünün yüzeye tam dik olmayan minimum enerji dikey doğrultusundan başlatılmıştır.....38
- Şekil 3.4:** 1ML M1 ve M9 moleküllerinin Au(111) yüzeyi üzerinde (5×5) ve ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4° fazlarında vdW-DF kullanılarak optimize edilen adsorpsiyon geometrileri39
- Şekil 3.5:** Aşağıdaki şekilde M1 ve M9 moleküllerinin Au(111) yüzeyi üzerinde dipol momentlerinin gösterimi. Üstte ise XY, XZ düzleminde CT moleküllerinin gaz fazında dipol momentleri gösterilmiştir.....40
- Şekil 3.6:** Au(111) yüzeyi üzerinde 1ML M9/M1 CT, Au(111), izole M9/M1, gaz fazında tek bir M9/M1 ve M1/M9 yüzeye tutunan katman için hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunluğu değerleri (DOS) gösterilmiştir.Gölgeli alanlar moleküler dağılımı göstermektedir.....41

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Hem PBE hemde optB86b-vdW fonksiyonelleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda CT moleküllerinin karşılaştırmalı toplam enerji ve dipol moment değerleri.	36
Tablo 3.2: Altın(111) yüzey üzerinde izole tek bir CT molekülünün PBE ve optB86b-vdW metodları ile hesaplanan karşılaştırmalı toplam hücre enerjisi, ve disosiyatif adsorpsiyon enerjileri gösterilmiştir.....	37
Tablo 3.3: İki farklı faz için, PBE ve optB86b-vdW XC fonksiyonelleri ile hesaplanan toplam enerji, disosiyatif adsorpsiyon enerjisi ve altın (111) adsorbe olmuş bir CT katmanın yükseklik değerleri verilmiştir.	39

SEMBOL LİSTESİ

HF	:	Hartree-Fock
KS	:	Kohn-Sham
ML	:	Tam katman
XC	:	Değiş-Tokuş Korelasyon
IR	:	Kızılötesi
PW	:	Düzlem dalga
CT	:	Karborantiyol
DFT	:	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
SAM	:	Kendiliğinden düzenlenen tam katman
LDA	:	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	:	Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı
VASP	:	Viyana İlk Prensipten Simülasyon Paketi
RAIRS	:	Kızılötesi Yansıma Soğurma Spektroskopisi
PAW	:	Projektörce Zenginleştirilmiş Dalga
PBE	:	Perdew, Burke ve Ernzerhof
DOS	:	Durum yoğunluğu
vdW-DF	:	Van der Waals yoğunluk fonksiyoneli
HOMO	:	En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	:	En düşük boş moleküler orbital

ÖNSÖZ

Yüksek lisans programına başladığımdan bugüne kadar teorik olarak başta fizik olmak üzere, sosyal olarak ise akademik kişiliği, mesleki tutum ve ahlakı ile birçok alanda ve konuda kendisinden çok fazla şey öğrendiğim, bilgi ve deneyimlerini her zaman büyük bir sabır ve özveri ile paylaşan danışmanım Prof. Dr. Ersen METE'ye çok teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Kendiliğinden düzenlenen tam katmanlar (SAM) metal yüzeye tutunarak organize olan, düzenli ve yoğun alanlar oluşturan iki boyutlu tek katmanlardan oluşan organik molekül topluluklarıdır [1, 2]. Tiyol kendiliğinden düzenlenen tam katmanları (SAM) biyosensörlerden başlayarak birçok farklı elektronik sisteme kolay uygulanabilir olmasından dolayı sık rastlanan bir sistemdir [2–5]. Bu tür sistemlerin yararlarından biri, uygun bir tiyol molekülünü kullanarak veya tasarlayarak, metal yüzeylerin özelliklerinin kontrollü bir şekilde değiştirilebilir olmasıdır. Tiyol SAM'in özellikleri moleküller arası ve moleküler yüzey etkileşimleri arasındaki denge tarafından belirlenir. Bu konu yoğun deneysel [2, 4–8] ve hesapsal [1, 9–39] çalışmaların konusu olmuştur. Etkileşimler arasındaki bu denge, tiyol moleküllerinin kimyasal doğası ile oynayarak değiştirilebilir ve farklı yapısal arayüz ve / veya yüzey özelliklerine sahip SAM elde edilebilir. Özellikle elektronik uygulamalar için çok önemli bir özelliği, SAM ile kaplanmış metal yüzeylerin iş fonksiyonunun, SAM oluşturan moleküllerin dipol momentlerinin ayarlanması ile kontrol edilebilmesidir. [1, 19, 21, 22, 31, 32, 40, 41] İş fonksiyonunu değiştirebilmek için ya uygun dipol momente sahip tiyol molekülünden oluşan tek bileşenli bir SAM yada herbiri için farklı dipol momentlere sahip farklı tiyol molekülünden oluşan karma SAM de kullanılabilir. [18, 41–46] Çoğu zaman her iki durumda da moleküllerin dipol momentleri, molekülün omurgasına veya molekül sonuna bir fonksiyonel grubu eklenerek ayarlanır. Bu yaklaşımla birlikte yalnızca dipol moment değişir ancak buna bağlı olarak molekül geometrisinde de değişir. Bu durum SAM'ın film/yüzeyin elektronik özelliklerine bağlı olan farklı yapısal özellikler göstermesine neden olabilir. Filmin özellikleri hakkında molekül geometrisinin etkilerini ve molekülün kimyasal/elektronik doğasını birbirinden

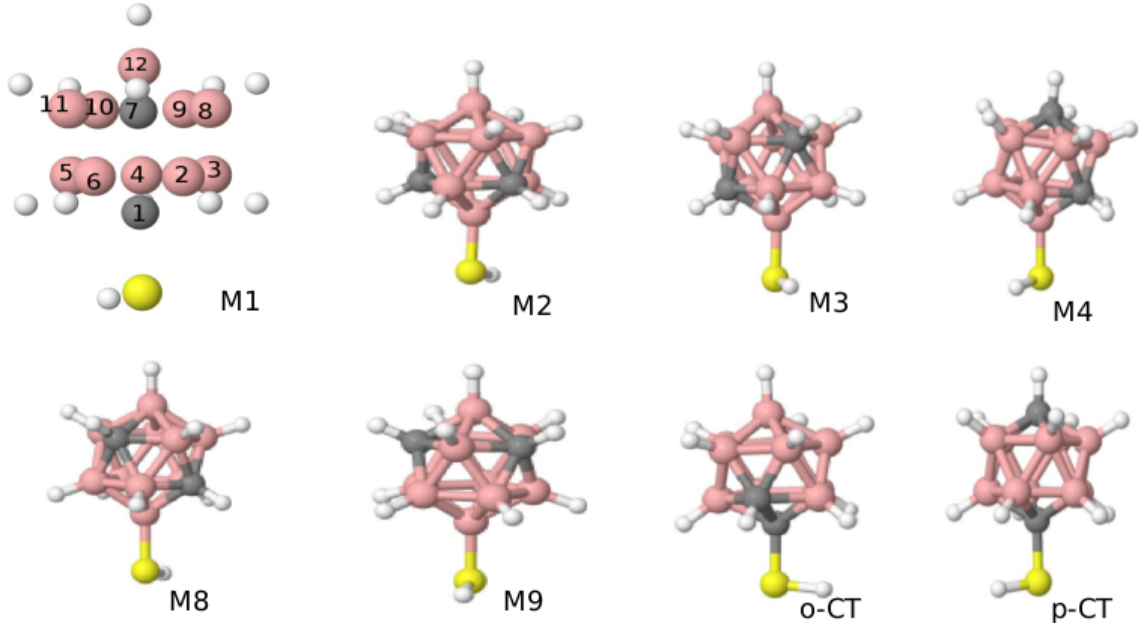
bağımsız olarak çalışabilmek için, moleküldeki bu iki değişikliği ayırtmak gerekir.

Dicarbacloso-dodecaborane thiols ($C_2B_{10}H_{12}S$, karborantiol olarak ifade edilecektir) bu hedef için olağanüstüdür, karbon ve sülfür atomlarının konumları ile oynayarak moleküle ait elektronik özellikler (başka bir ifadeyle, dipol moment) geometriyi bozmadan da değiştirilebilir.

Bu durum, kimyasal stabilite ile birlikte aynı zamanda CT moleküllerinin hemen hemen küresel şekle sahip olması ile SAM'in temel özelliklerini incelemek ve birçok farklı uygulamada kullanılabilen organik film hazırlayabilmek için onları eşsiz bir örnek haline getirir. Bundan dolayı, CT moleküllerinden oluşan SAM ve bunların türevleri, son yıllarda artan bir ilgiye sahiptir. [47–56] Lübben ve arkadaşları, zıt dipol momentler kullanarak 2 karboron-ditiyol [$1,2-(HS_2)-1,2-C_2B_{10}H_{10}$ ve $9,12-(HS_2)-1,2-C_2B_{10}H_{10}$] izomerlerinden oluşan saf ve karma SAMler ile birlikte gümüş yüzeylerin potansiyelinin ayarlanabileceğini göstermişlerdir. [47] Diğer bir yandan Weiss ve arkadaşları, iki CT izomeri [CT izomerleri olarak adlandırılan $1-HS-1,7-C_2B_{10}H_{11}$ (M1) ve $9-HS-1,7-C_2B_{10}H_{11}$ (M9), (1.1)] kullanarak ve farklı oranlarda bu iki izomerle birlikte karma SAM hazırlayarak, altının iş fonksiyonunu 0.8 eV civarında değiştirebilmeyi başarmışlardır.

Daha sonra ise SAMler kaplanmış altın yüzeyleri, organik alan etkili transistör elektrotları olarak kullandılar. Sonuç olarak cihaz özelliklerinde verimlilik gözlenmiştir. Ayrıca; temas açısı ve yansıma IR absorpsiyon spektroskopisi (RAIRS) sonuçlarına dayanarak, M1 molekülünün altın (111) yüzeyine olan adsorpsiyonunun M9 a göre daha güçlü olduğunda buldular. Bunun nedeni ise, SAM molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşimlerine dayandırılmıştır. M1 molekülünün dipol moment yönü altın (111) yüzeye paralel durumda iken M9 molekülünün yönü yüzeye dik olacak şekildedir.

Bundan dolayı Weiss ve arkadaşları M1 molekülünün başından kuyruk kısmına doğru yönelen dipol momentinin M9 ile kıyaslandığında daha uygun bir adsorpsiyon sağladığını öne sürmüşlerdir. Sonuç olarak, M1 ve M9 SAM yapıları için, taramalı tünelleme



Şekil 1.1: vdW-DF metodu ile optimize edilen gaz fazında CT Molekül izomerleri. M1 molekülü şematik olarak karbon atomlarının pozisyonlarına göre izomerlerin nasıl isimlendirildiğini göstermektedir.

mikrosobu (STM) görüntülerini baz alarak iki olası birim hücre (unit cell) [(5×5) ve $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$] önermişlerdir.

Bu çalışmada, birçok deneysel çalışmanın da sonuçlarından esinlenerek, moleküllerin dipol momentleri ile, bağlanma gücü, tek katmanlı elektronik ve kristal yapılar arasındaki ilişkinin incelenmesi için hesapsal bir çalışma ile yola çıkılmıştır. Bu amaca yönelik olarak, uzun menzilli korelasyon terimleri ile düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) kullanılarak CT izomerlerinin tüm olası dipol momentleri hesaplanmıştır. Daha sonra ise Au (111) yüzey üzerinde izole moleküller modellenmiş ve bağlanma enerjileri belirlenmiştir. Son olarak; M1 ve M9 izomeri için farklı tek-katmanlı yüzeyler üzerinde bazı hesaplamalar yapılmış, öncelikli kristal yapısı belirlenmiş ve kristal yapısının arayüzün elektronik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL YÖNTEM

2.1 Çok Parçacıklı Sistemler İçin Kuantum Mekanik

2.1.1 Çok-Parçacık Hamiltonyeni

Daha önceden de bilindiği üzere tek parçacıklı sistemlerin Schrödinger denkleminin belirli potansiyeller için çözümleri mevcuttur [57]. Ancak maddenin doğası gereği ulaşmamız gereken nokta çok parçacıklı sistemlerin çözümlenebilmesidir. Bu noktada önceliğimiz çok-parçacıklı bir sistemin Hamilton operatörünün tanımlanması olacaktır. Tek parçacıklı sistemler için özdeğer denklemi;

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

olarak ifade edilir.

Coulomb Potansiyeli altında hareket eden bir elektron için Schrödinger denklemi;

$$-\left[\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

şeklindedir.

Burada Hamiltonyen;

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Çok parçacıklı sistemler için ifade edilen Hamilton operatöründe potansiyel terimde üç farklı etkileşim bulunmaktadır. Bunlar; *elektron-elektron*, *elektron-çekirdek* ve *çekirdek-çekirdek* etkileşimidir.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \left[\hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \right] \quad (2.4)$$

Açık şekli ile kinetik ve potansiyel terim olarak ayırırsak kinetik terim;

$$\hat{T} = \left\{ -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{\mathbf{i}}^2 \right\} + \left\{ -\frac{\hbar}{2M_I} \sum_I^{N_n} \nabla_{\mathbf{I}}^2 \right\} \quad (2.5)$$

Potansiyel terim;

$$\hat{V} = \left\{ \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} + \left\{ \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right\} + \left\{ \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{I \neq J}^{N_n} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right\} \quad (2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Denklem (2.5)'e bakıldığında kinetik terim elektronların kinetik enerjisi ve çekirdeklerin kinetik enerjisinin toplamından oluşmaktadır. Buna rağmen çekirdeklerin kinetik enerjiye sağlamış oldukları katkı; çekirdeklerin kütesinin elektronlara göre

çok daha büyük olmasından dolayı ihmal edilebilir. Bu yaklaşımın özel ismi *Born-Oppenheimer* yaklaşımı olarak bilinir [58].

Son olarak eşitlik;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} \quad (2.7)$$

ile ifade edilir. Burada \hat{V}_{int} elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan dahili enerji, \hat{V}_{ext} ise elektron-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan harici bir potansiyel enerji olarak tanımlanır.

2.1.2 Hartree-Fock Yöntemi

Hartree-Fock (HF) yaklaşımı çok parçacıklı bir sistemin çözümlenmesi ile ilgili bizlere iyi bir başlangıç sağlamaktadır [59]. HF yaklaşımı dalga fonksiyonunu baz alarak ilerlemiştir. Temel varsayım toplam dalga fonksiyonunu tek-elektron dalga fonksiyonlarının basit bir çarpımı cinsinden yazmaktır. Hartree-Fock yaklaşımı için başlangıç noktamız her bir parçacığın bir ortalama alan potansiyeli (mean-field potential) içerisinde hareket etmesidir. Bu potansiyel diğer tüm parçacıkların oluşturduğu tek bir potansiyel gibi düşünülür. Böylelikle sistemde bulunan her bir parçacık için ayrı bir Schrödinger denklemine sahip oluruz, dolayısıyla ile her parçacık için ayrı dalga fonksiyonuna ulaşılmış oluruz.

Böyle bir sistem için Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{HF}^i = \sum_{i=1}^N (\hat{t}^i + \hat{v}_{HF}^i) \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilir.

Aşağıdaki denklemde ilk terim kinetik enerji, $u(x_i)$ dış potansiyeldir ve sabit kabul edilir, son terim ise sistemde parçacık-parçacık etkileşimini ifade etmektedir.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + u(x_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N v(x_i, x_j) \quad (2.9)$$

Çok parçacıklı sistem için elde ettiğimiz Hamiltonyenin özdeğer denklemi;

$$\hat{H}_{HF} \Phi = E \Phi. \quad (2.10)$$

Burada Φ çok parçacıklı sistem için dalga fonksiyonudur ve *Slater determinant* olarak ifade edilir. *Slater determinant* özdeş fermiyonik parçacıklar ayırt edilemez oldukları için *anti-simetrik* özellik gösterir.

Denklem (2.11) de iki-elektronlu bir sistemde dalga fonksiyonunun *anti-simetrik* özelliğini sağladığını daha açık görebiliriz.

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = c [\varphi_1(x_1) \varphi_2(x_2) - \varphi_1(x_2) \varphi_2(x_1)] \quad (2.11)$$

N-parçacıklı bir sistem için *anti-simetrik* dalga fonksiyonunun *slater determinant* olarak gösterimi aşağıdaki gibi olmaktadır.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.12)$$

Böyle bir sistem için Hamiltonyenin Φ dalga fonksiyonuna göre beklenen değeri aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \hat{t}_1 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \varphi_i \varphi_j | \hat{v} | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j \varphi_i | \hat{v} | \varphi_i \varphi_j \rangle] \quad (2.13)$$

Burada ilk ifade olan kinetik terim direkt terim (direct term) olarak bilinir. Denklemdaki ikinci ifade ise değiş-tokuş terimi (exchange-term) olarak ifade edilir. Özdeş parçacıkların Hilbert uzayında ikili ikili yer değiştirme simetrisinden kaynaklanan olasılıksal bir etkidir. Değiş-tokuş (exchange) kuvveti olarak bilinen ve bozonların yaklaşma ve fermiyonların birbirinden uzak durma eğilimlerine sebep olan gözlemlenebilir bir karşılığı vardır.

Denklem (2.10) da görülen özdeğer denklemini sistemin minimum enerjiye gelmesini sağlayacak biçimde minimize ederiz. Bu minimizasyon işlemi *Varyasyonel İlke* ile sağlanır.

Varyasyonel İlke taban durum enerjisi E_0 için bize bir *üst sınır* sağlar. Temelde bir dalga fonksiyonu yaklaşımıdır ve uygun bir *deneme* dalga fonksiyonu ile taban durum enerjisi için yaklaşık bir değer belirlemek için kullanılır.

Tahmini temel durum enerjisi;

$$\bar{E} = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.14)$$

ifade edilir.

Burada varyasyonel dalga fonksiyonu;

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}) \quad (2.15)$$

tek-parçacık orbitalleri cinsinden ifade edilir ve aşağıdaki denklemde görüldüğü şekli ile minimizasyonu sağlanır. ϵ_i burada *Lagrange çarpanı* olarak ifade edilir.

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i^*(x)} = \left[\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \int \varphi_i(y) \varphi_i^*(y) \right] = 0 \quad (2.16)$$

Elde ettiğimiz denklemi yoğunluk operatörü ve yoğunluk matrisi kullanarak tekrar düzenlediğimizde Hartree-Fock eşitliğini elde ederiz;

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + u(x) + \int dy \rho(y) v(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \right] \varphi_\alpha(x) - \int \rho(x, y) v(x, y) \varphi_\alpha(y) dy = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha(x) \quad (2.17)$$

Burada hem kinetik terim hem potansiyel terim tek-parçacık orbitallerine bağlıdır ve sistemde N tane bulunmaktadır.

$$(\hat{t} + \hat{v}_{HF}) = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha \quad (2.18)$$

Aynı zamanda bu tek-parçacık orbital ve enerji düzeylerinin diğer bir anlamı *Koopman Teoremi* olarak ifade edilen bu enerji düzeylerinin iyonizasyon enerjisine karşılık gelmesidir.

$$I_k = E_{HF}(N - 1_k) - E_{HF}(N) = -\epsilon_k \quad (2.19)$$

HF Yaklaşımının avantajlarından biri, çok elektronlu Schrödinger denklemini

çok daha basit tek elektronlu denklemlere dönüştürmesidir. Ancak Hartree-Fock metodu bir sistemde elektronları Slater determinanı ile göstermektedir. Molekül orbitalleri, bir elektronun, her bir elektronun ortalama potansiyel enerji alanında hareket etmesi eşitliğinin çözümünden elde edilmektedir. Elektronların bütünleşik hareketlerinin ve etkileşimlerinin tam olarak tanımlanamaması Hartree-Fock teorisinin en önemli eksikliğidir. HF yaklaşımı elektron dalga fonksiyonlarını determinant ile sınırlandırmaktadır. Bu sınırlama Hartree-Fock teorisine hesaplanan enerjilerin gerçek değerinden daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Enerjideki bu hata değerine "korelasyon enerjisi" denir. Ve taban durum enerjisi ile HF enerjisinin farkına karşılık gelir.

$$E_{corr.} = E_0 - E_{HF} \quad (2.20)$$

Ayrıca değiş-tokuş (exchange) teriminin lokal olmaması da çözümü oldukça zorlaştırmaktadır.

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Density Functional Theory - DFT) [60–62], katı haldeki yapılar, yoğun madde ortamları ve malzeme özellikleri bakımından günümüzle bağdaşık, deneysel veriler ile uyumlu sonuçlar sağlamaktadır. Bunun nedeni teorisinin ve bilgisayar ortamında uygulamalarının aslında temel fizik ilkelerinden kökenlenerek geliyor olmasıdır. Bilgisayar ortamında birtakım paket programlar kullanılarak yapılan hesaplamalarda başlangıç değerleri olarak atom numarası, örgü sabiti ve atomik pozisyonlar gibi birçok reel parametre kullanılmaktadır. Bu ise elde edilen teorik verilerin aslında gerçek değerler ile uygunluğunun kaynağını ve çok fazla deneysel çalışma yapmaya gerek duymadan optimum deneylebilir bir sistem üzerinde gerçekçi tahminlerde bulunmayı sağlamaktadır. DFT, diğer elektronların oluşturduğu ortak bir

potansiyel ile bireysel olarak etkileşen elektron sistemi yerine tüm elektron sistemini birlikte olarak göz önüne almıştır. Yani burada sisteme ait dalga fonksiyonları yerine sisteme ait elektronik yoğunluğun fonksiyoneli (başka bir deyişle fonksiyonun fonksiyonu) yer almaktadır. Temel prensip, çok parçacıklı etkileşime sahip olan bu sistemin toplam enerjisinin temel durum yoğunluğunun $n_0(\mathbf{r})$ fonksiyoneli cinsinden yazılmasıdır. Modern Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin (DFT) orijinal kökeni Hohenberg ve Kohn [63] çalışmalarına dayanmaktadır.

Ancak çok daha önce Thomas [64] ve Fermi [65] birbirlerinden bağımsız olarak çok parçacık etkileşimli bir sistemin toplam enerjisinin temel durum yoğunluğunun fonksiyoneli cinsinden yazılması fikrini geliştirmişlerdir.

2.2.1 Thomas-Fermi Modeli

Thomas [64] ve Fermi [65] bizlere elektronik bir sistemin enerjisinin yoğunluk cinsinden yazılabilmesi için bir öncül fikir sağlamışlardır. Onların fikri yoğunluk-fonksiyoneli teorisi için bir yaklaşım olarak kabul edilebilir. Aşağıdaki denklemden parçacık yoğunluğu cinsinden enerjinin tanımı görülmektedir [66].

$$E_{TF}[n] = T_{TF}[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (2.21)$$

Burada elektronik yoğunluk;

$$N_e = \int n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.22)$$

Denklem (2.21)'e bakıldığında önemli bir soru kinetik enerji fonksiyonelinin nasıl yazılması gerektiğidir.

$$T_{TF}[n] = \int t_s n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (2.23)$$

Yukarıdaki denklemden hareket ile $t_s n(\mathbf{r})$ oluşturulmalıdır. Kinetik enerji fonksiyoneli için böyle bir sistemin başlangıç kabulleri bu sistemin homojen bir elektron gazı şeklinde olduğudur böylelikle elektron yoğunluğu konumdan bağımsız hale gelir. Aynı zamanda birebir parçacık-parçacık etkileşimi de yok sayılır. Denklem (2.23)'e bakıldığında toplam kinetik enerji sonsuz küçük hücrelerin enerjiye olan katkılarının bir toplamıdır. Burada herbir sonsuz küçük hücre $n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$ kadar elektrona sahiptir aynı zamanda t_n homojen elektron gazı sistemindeki etkileşimsiz elektron başına düşen kinetik enerji olarak düşünülür. Thomas-Fermi yaklaşımı ise aynı kinetik enerji fonksiyoneli t_n homojen olmayan parçacık etkileşimli elektron gazı sistemi için kullanır. Homojen elektron gazı olarak düşünülen bir sistemde elektronlar kübik yapıda bir odada serbest olarak düşünülür dolayısı ile elektron yoğunluğu her yerde sabit bir değere karşılık gelir.

$$n = \frac{N_e}{V} = \frac{N_e}{L^3} \quad (2.24)$$

Dalga fonksiyonunu bu kutunun içinde periyodik olduğunu kabul edersek düzlem dalgalar cinsinden dalga fonksiyonunu Fourier serisi olarak açabiliriz. Bu işlemden sonra kinetik enerji operatörünün özdeğeri aşağıdaki denklemden görülebilir;

$$\hat{T}\psi_k(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar k^2}{2m_e}\psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

Daha sonraki adımda dolu olan orbitaller üzerinden elektron yoğunluğu için bir değere ulaşılır.

$$N_{filled} = \frac{V}{2\pi^3} \int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk \quad (2.26)$$

Sonuç olarak elektron yoğunluğu;

$$N_e = 2N_{filled}; \quad n = \frac{N_e}{V} = \frac{k_F}{3\pi} \quad (2.27)$$

değerini alır.

Son olarak kinetik enerji terimi;

$$T_{TF}[n] = \frac{V}{2\pi^3} \int_0^{k_F} -\frac{\hbar k^2}{2m_e} 4\pi k^2 d\mathbf{k} \quad (2.28)$$

olarak ifade edilir. İntegral alınıp denklem n cinsinden düzenlenir ise;

$$T_{TF}[n] = \frac{V\hbar^2}{10\pi^2 m_e} n^{\frac{5}{3}} (3\pi^2)^{\frac{5}{3}} V \quad (2.29)$$

Şimdi C_{TF} ;

$$C_{TF} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} E_h a_0 \quad (2.30)$$

olarak tanımlanır ve gerekli düzenlemeler yapılırsa Denklem (2.28);

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{5} \int C_{TF} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d^3\mathbf{r} \quad (2.31)$$

olarak yazılır.

Toplam enerji ise;

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{5} \int C_{TF} n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d^3\mathbf{r} + Z \int \frac{n(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.32)$$

yoğunluk cinsinden ifade edilir. Burada baskın olan terim kinetik enerji terimidir. İkinci terim daha önceden V_{ext} olarak ifade ettiğimiz çekirdek-çekirdek itme etkisinden kaynaklan dış potansiyel, üçüncü terim ise elektron-elektron etkileşiminden potansiyele gelen katkıyı ifade etmektedir. Çekirdek kinetik enerjisi önceki kabulde olduğu gibi hesaba katılmamıştır. Ancak Thomas-Fermi Modeli de korelasyon enerjisi için yeterli bir açıklama getirememiştir.

2.2.2 Hohenberg-Kohn Teoremi

Hohenberg-Kohn teoremi [63] Yoğunluk Fonksiyoneli teorisinin başlangıç noktası olarak kabul edilir. İki teorem ve bunların ispatından oluşur.

Teorem I

Herhangi bir karşılıklı etkileşim içinde olan sistemde harici potansiyel $V_{ext}(\mathbf{r})$ temel durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ tarafından belirlenir.

İspat I

$V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ ve $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ olarak iki farklı harici potansiyel belirleyelim ve bunlara karşılık $\Psi^{(1)}(\mathbf{r})$ ve $\Psi^{(2)}(\mathbf{r})$ olmak üzere iki dalga fonksiyonu olsun ve aynı temel durum yoğunluğuna $n_0(\mathbf{r})$ karşılık gelsinler. İki farklı harici potansiyel iki farklı Hamiltonyene de karşılık gelir. Bu durumda enerjinin beklenen değeri;

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.33)$$

veya

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | H^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.34)$$

olarak ifade edilir.

Varyasyonel prensibe göre bir Hamiltonyen kendi öz durumunda her zaman minimum değeri vereceği için ;

$$\langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | H^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.35)$$

şeklinde bir ifade yazılabilir. Temel durumun dejenere olmadığı kabulü ile Eşitsizlik (2.37) farklı şekillerde yazılabilir.

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} - V_{ext}^{(1)} + V_{ext}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | H^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

Buradan hareketle aşağıdaki eşitsizlik elde edilebilir.

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.37)$$

Benzer şekilde $E^{(2)}$ için eşitsizliğin aynı denklemin yer değiştirmiş çeşidi türetilebilir.

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)}] n_0(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.38)$$

Daha sonra denklemler taraf tarafa toplanır ise;

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.39)$$

şeklinde bir eşitsizlik elde edilir. Buradan çıkan sonuca göre her harici dış potansiyel için tek bir temel durum yoğunluğunun var olduğudur. Burada harici potansiyel daha önceleri HF yaklaşımında sabit bir değer olarak kabul ettiğimiz çekirdek içerisindeki pozitif yüklerden kaynaklanan potansiyeldir. Bu durumda böyle bir sistemin temel durum yoğunluğu çekirdek içerisindeki pozitif yüklerin konumları ve çekirdeğin kendisi tarafından belirlenir. Bu teoremi kanıtlamak için kullandığımız bu yöntem Reductio ad absurdum olarak bilinir.¹

Teorem II

Herhangi bir harici potansiyel $V_{ext}(\mathbf{r})$ için enerjinin temel durum yoğunluğu cinsinden ifadesi *evrensel fonksiyonel* olarak tanımlanır. Sistemin kesin temel durum enerjisi ise bu fonksiyonelin temel durum yoğunluğuna göre minimizasyonu ile sağlanır. Bu sistemi minimum değerine indirgeyen yoğunluk temel durum yoğunluğudur. Kesin temel duruma karşılık gelmeyen yoğunluk varyasyonel ilkeye göre daha yüksek bir enerji değeri verecektir.

İspat II

Enerjinin yoğunluğun fonksiyoneli olarak ifadesi aşağıdaki gibi gösterilir.

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{II} \quad (2.40)$$

Burada E_{int} elektron-elektron etkileşiminden kaynaklanan enerji, V_{ext} çekirdek-elektron etkileşiminden kaynaklanan enerji, E_{II} ise çekirdek-çekirdek etkileşiminden kaynaklanan enerjidir.

¹Reductio ad absurdum; bir varsayımın doğru olması koşulunda mantıksal bir çelişkinin doğacağı bundan dolayı bu varsayımın yanlış olduğunun gösterildiği bir yöntemdir.

Denklemi tekrar düzenlersek;

$$E[n] = F_{HK}[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{II} \quad (2.41)$$

olarak ifade edilir. Burada $F_{HK}[n]$ *evrensel-fonksiyonel* olarak ifade edilir. Çünkü bütün elektronik sistemler için harici potansiyelden bağımsız olarak kinetik enerjisi ve dahili enerjisi ifade etmektedir.

Temel durum için enerji tek bir temel durum yoğunluğu $n_0(\mathbf{r})$ ile tanımlanır.

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (2.42)$$

Varyasyonel ilke nedeni ile temel durum yoğunluğundan farklı bir yoğunluk $n(\mathbf{r})$ daha yüksek bir enerji değerine neden olacaktır. Bu yoğunluk $\Psi^{(1)}$ dalga fonksiyonuna karşılık geliyor olsun.

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle &< \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ E^0 &< E^1 \end{aligned} \quad (2.43)$$

Daha sonraki adımda enerji minimizasyonu yapılır. Temel durum yoğunluğuna bağlı olarak yapılan bu varyasyonel minimizasyon sistemin temel enerjisine yapılabilecek en iyi tahmini verebilir. Buradan uyarılmış durumlara ait bir bilgi elde edilmesi hedeflenmemiştir.

2.2.3 Kohn-Sham Yöntemi

Yoğunluk-Fonksiyoneli teorisinin ana amaçlarından biri karşılıklı etkileşim içerisinde bulunan bir sistemin toplam temel durum enerjisini hesaplayabilmektir. W. Kohn and L. J. Sham [67] yaklaşımı yoğunluk fonksiyoneli teorisinin en önemli kısımlarından biridir. Aslında W. Kohn ve L. J. Sham tarafından orijinal probleme farklı bir problemin penceresinden bakılarak çözüm oluşturulmuştur. Karşılıklı etkileşim içerisinde bulunan (interacting system) çok parçacıklı bu sistemi parçacık etkileşimsiz (non-interacting) yedek bir sistem üzerinden açıklamışlardır. Kısaca bu yaklaşımın başlangıç noktası, aynı elektron yoğunluğuna $n_0(\mathbf{r})$ sahip iki farklı sistem olduğu varsayımdır. Tek parçacık orbitalleri cinsinden ifade edilen yedek sistem, HF yaklaşımına benzemektedir. Ancak bu sistemin gerçekte var olmayan, orijinal problemi çözmek için kullanılan bir araç olduğu işlemler takibinde unutulmamalıdır.

Burada hipotetik olarak ele alınan yedek çok parçacıklı sistemin Hamiltonyeni;

$$H_s = T_s + V_s \quad (2.44)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ atomik birim olarak kabul edilir.

Kurgulanan bu sistemin yoğunluğu ise tek parçacık orbitaller cinsinden;

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.45)$$

Daha önceden de bilindiği üzere parçacıkların kendi kinetik enerjileri toplamı;

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.46)$$

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\varphi_\alpha|^2 \quad (2.47)$$

Hartree-terimi olarak ifade edilen yedek sistemdeki yük yoğunluğunun kendisi ile klasik Coulomb etkileşimi;

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.48)$$

Kohn-Sham metodu ile tüm etkileşim içerisinde olan çok parçacıklı sistem Hohenberg-Kohn yaklaşımındaki temel durum yoğunluğunun fonksiyoneli formunda tekrar düzenlenir.

$$E_{KS} = T_s[n] + E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.49)$$

Burada V_{ext} çekirdekten kaynaklanan harici bir potansiyel ve başka bir dış potansiyel olabilir. E_{II} ise çekirdekler arası etkileşim olarak tanımlanır. Bütün çok-parçacık değiş-tokuş ve korelasyon etkileri ise E_{xc} ile tanımlanır.

Hohenberg-Kohn yaklaşımında ifade ettiğimiz enerji değeri (Denklem (2.40));

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + E_{II} \quad (2.50)$$

ile Kohn-Sham metodu ile tanımladığımız enerji değeri (Denklem (2.49));

$$E_{KS} = T_s[n] + E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} + E_{xc}[n] \quad (2.51)$$

kıyaslandığında E_{xc} terimi Hohenberg-Kohn fonksiyoneli cinsinden yazılabilir.

$$E_{xc}[n] = F_{HK} - (T_s[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (2.52)$$

Daha açık bir şekilde;

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (2.53)$$

şeklinde ifade edilir. Burada E_{xc} denklemden de görüleceği üzere çok parçacık etkileşimli sistemin kinetik ve iç enerjisi ile kurguladığımız yedek sistemin kinetik ve potansiyel enerjisinin farkına karşılık gelmektedir. Aynı zamanda yedek sistemde elektron-elektron enerjisi Hartree terimi ile yer değiştirmiştir.

Kohn-Sham denklemlerinin temel durum enerjisi için çözümü varyasyonel ilke ile sağlanacak bir minimizasyon işlemine dayanmaktadır. Burada kinetik terim T_s orbitallerin bir fonksiyoneli olarak düşülmüş ancak diğer terimler yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak düşünülmüş olduğu için varyasyonel eşitlik zincir kuralı takip edilerek;

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r})}{\delta \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})} \quad (2.54)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) + \left[V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \epsilon_{xc}[n] + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right] \varphi_\alpha^*(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

şeklinde minimize edilir. Minimizasyon sonrası Schrödinger denkleminin benzer bir denklem elde edilir burada fark potansiyel kısmından kaynaklanmaktadır. $V_{Hartree}$, V_{ext} , V_{xc} , terimlerinin içinde bulunduğu efektif potansiyel V_{eff} tanımlanır. Böylece durumda KS denklemleri;

$$\left[\hat{T} + V_{eff} \right] \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

elde edilir. Bu denklemler, kendi içerisinde tutarlı olacak şekilde d6ngüsel olarak çözülebilir. Başlangıç olarak tahmini bir elektron yoğunluğu alınır bu yoğunluğa karşılık bir efektif potansiyel hesaplanır, KS denklemleri çözümlenerek tek-parçacık orbitalleri bulunur bu orbitallerden tekrar yoğunluk hesaplanır. Başlangıçtaki yoğunluk ile son olarak bulunan yoğunluk değeri arasındaki fark minimum olana kadar bu d6ngü devam eder buna *kendisiyle tutarlı d6ngü* denir ve yinelemeli bir sistemdir. Sistemin temel durum yoğunluğu elde edildiğinde farklı fiziksel özellikleri bulunabilir.

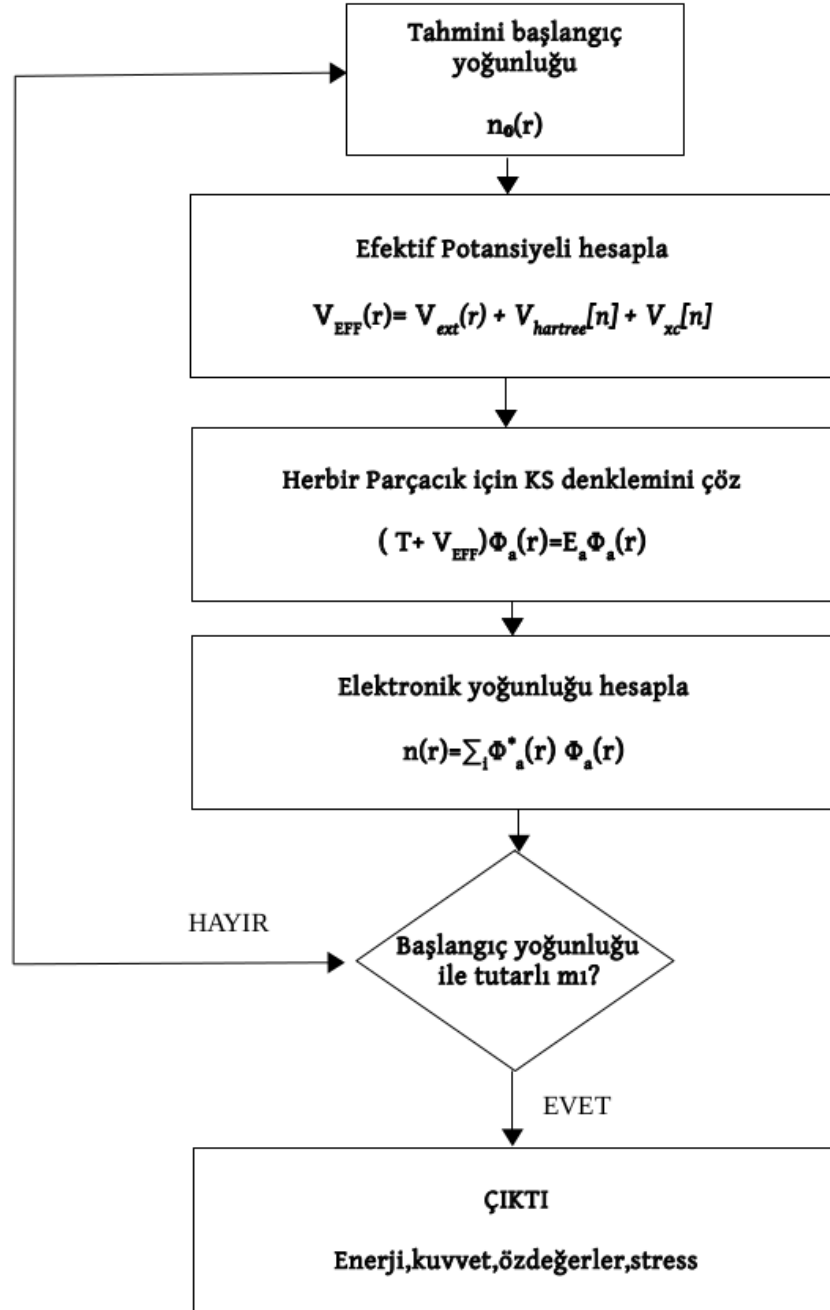
2.2.4 Değiş-Tokuş Korelasyon (XC) Fonksiyoneli

DFT için artık en önemli kısımlarından biri değiş tokuş korelasyon (exchange-correlation) teriminin iyi tanımlanmış olmasıdır. Değiş-Tokuş Korelasyon teriminin kesin olarak bir tanımı yapılamamıştır. Ancak bu konuda çeşitli fiziksel durumlara uygun yaklaşımlar vardır. Bunlardan bir tanesi Yerel-Yoğunluk Yaklaşımı (LDA), bir diğeri ise Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA) olarak bilinmektedir.

Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Bu yaklaşımda değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli homojen elektron gazı olarak düşünölebilen bir sistemin yoğunluğuna bağlı olarak tanımlanır. Buradaki enerji değeri, bu sistemin her bir noktasındaki elektron yoğunluğunun her bir birim hacime düşen değiş-tokuş-korelasyon enerji yoğunluğu ile etkileşiminin tüm uzayda integrasyonu ile ifade edilir.

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (2.57)$$



Şekil 2.1: KS DFT denklemlerinin kendi ile tutarlı (self-consistent) çözüm şeması

Yerel yoğunluk yaklaşımı özellikle elektron yoğunluğu hızlı değişimler göstermeyen sistemler için çok uygun sonuçlar göstermektedir. Ancak tüm elektronik sistemlerle uygunluk göstermez. Örneğin; bulk kristal metalik sistemlerde yoğunluk türdeş özellik

gösterebileceği için kabul edilebilir sonuçlar versede, yarıiletkenler, bazı moleküller ve iyonik yapıli kristaller için iyi sonuçlar sağlamaz.

Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)

LDA homejen yapıli sistemler için iyi bir yaklaşım olduğu gibi GGA de homejen olmayan yoğunluk dağılımı gösteren sistemler için uygun bir yaklaşımdır. Burada yoğunluğun homejen olmayan yapısına uygun olarak yoğunluk gradyent terimleri cinsinden ve yüksek dereceden türevlenerek açılır.

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\mathbf{r})] F_{xc}[n(\mathbf{r}) \nabla(\mathbf{r}), \nabla^2 n(\mathbf{r}), \dots] \quad (2.58)$$

GGA bazı moleküler sistemleri, bağ uzunluklarını, bulk kristal yapıları, örgü parametresi ve bağlanma enerjilerini LDA metoduna göre daha iyi hesaplamaktadır. Ancak yoğunluğun homejen dağıldığı kristal sistemleri LDA daha iyi temsil edebilir. Ancak iki sistemde band enerjilerini hesaplamada yetersiz kalır çünkü DFT temel durum yoğunluğuna dayandırılmaktadır, uyarılmış durum ve bununla bağlantılı konuları açıklamakta yetersizlik görülebilir.

PBE Parametrizasyonu

GGA metodunda görülen XC fonksiyoneli keskin ve mükemmel bir şekilde tanımlamanın ve seçmenin bir imkanı bulunamamıştır. Bu konuda en çok tercih edilen Perdew and Wang (PW91) [68] ve Perdew, Burke and Enzerhof (PBE) [69] parametrizasyonlarıdır. Burada GGA için nümerik olarak, elektronun etrafındaki XC deşikleri için yoğunluk-gradyeninini ikinci dereceden açılımı yapılır. Daha sonra uzun-menzilli korelasyon kısmındaki bazı terimler toplam kurallarını sağlayacak şekilde kesilir.

2.2.5 Van der Waals Yoğunluk Fonksiyoneli (vdW-DF) Yaklaşımı

DFT metodu, moleküler sistemler ve yoğun maddeler üzerinde lokal ve yarılokal yoğunluk fonksiyonelleri ile yapılan hesaplamalar ile geniş bir uygulama alanına sahiptir. Metaller ve yarımetaller gibi homojen sistemler için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) nispeten daha uygun bir seçimdir. Geçiş metalleri, iyonik kristaller, yüzey etkileşimleri gibi homojen olmayan sistemler için ise genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) ile çalışmak uygun sonuçlar vermektedir [70]. DFT metodu bugün, yoğun katı materyal ve moleküllere ait, bağ, kohezyon, yapısal özellikler vb. birçok özelliği açıklayabilmektedir. Buna rağmen, daha az yoğun ve katı formda bulunmayan madde veya organik moleküller içeren sistemler için daha az verimli sonuçlar vermektedir. Bu tür sistemler parçacıklar arasında boşluklar içerdiğinden, van der Waals (vdW) kuvvetleri gibi lokal olmayan uzun menzilli etkiler içerirler. Lokal olmayan korelasyon etkisi basit formda aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (2.59)$$

Birkaç tabakaya sahip sistemler için korelasyon enerjisini iki parçaya ayırılır.

$$E_c[n] = E_c^0[n] + E_c^{nl} \quad (2.60)$$

Eşitlikte lokal olmayan ikinci terim;

$$E_c^{nl} = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{tr}[\ln(1 - V_{\tilde{\chi}}) - \ln\epsilon] \quad (2.61)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\tilde{\chi}$ *self-consistent* potansiyel yoğunluğuna karşılık gelmektedir. V elektronlararası Coulomb etkileşimi, ϵ yaklaşık dielektrik sabiti ve u sanal frekans olarak ifade edilir.

2.3 Bloch Teoremi

Periyodik fonksiyonlarda olduğu gibi Hamiltonyen operatörü, örgünün yer değiştirme operatörü \hat{T} (Translation) altında değişmez özellik gösterir. Yani Hamiltonyen ile Yer değiştirme (exchange) operatörü birbiri ile komüt edebilirler [62, 71].

$$[\hat{H}, \hat{T}] = 0 \quad (2.62)$$

Yer değiştirme operatörü bilindiği gibi;

$$\hat{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.63)$$

olarak ifade edilir. Eğer Hamiltonyen yerdeğiştirme operatörü ile komüt ediyor ise bu durumda ikisinin aynı özdeğerlere sahip olduğunu söyleyebiliriz. Yer değiştirme operatörü için özdeğer denklemi aşağıdaki gibi yazılır.

$$\hat{T}_n \psi(\mathbf{r}) = t_n \psi(\mathbf{r}) \quad (2.64)$$

Periyodik bir yapı, bir kristal için yer değiştirme operatörünü aynı $\psi(\mathbf{r})$ özfonksiyonuna N kez etki ediyormuş gibi düşünebiliriz. Böylece özdeğer denklemi;

$$\hat{T}_n^N \psi(\mathbf{r}) = t_n^N \psi(\mathbf{r}) \quad (2.65)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $t_{\mathbf{n}}^N$ özdeğeri periyodik olma koşulunu sağlayacağı için

$$t_n^N = e^{i\mathbf{k}\hat{T}}. \quad (2.66)$$

Burada \mathbf{k} ters örgü uzayındaki dalga vektörüdür ve birinci ilkel hücre olan *Brillioun Bölgesi* tarafından sınırlandırılır. *Bloch Teoremi* ise bizlere periyodik bir sistemin dalga fonksiyonunun periyodik hücrelerin birer çarpımı olarak yazılabileceğini gösterir.

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.67)$$

Bloch Teoremi ile sisteme ait dalga fonksiyonlarını, periyodik örgü fonksiyonları ve ona ait faz faktörleri cinsinden yazmış oluruz. Sisteme ait bu dalga fonksiyonunu kristalin ters uzaydaki dalga vektörü \mathbf{G} cinsinden yazılan düzlem dalga seti bazında açabiliriz.

2.4 Periyodik Düzlem Dalgalarda KS Denklemleri

2.4.1 Düzlem Dalgalar

Daha önceki bölümde Kohn-Sham denklemlerini türetmiştik. Kohn-Sham sistemi için basit hali ile özdeğer denklemi [72];

$$\left[\hat{T} + V_{eff} \right] \varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_\alpha \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.68)$$

olarak ifade edilir. Burada \hat{T} tek-parçacık kinetik enerjisi, V_{eff} içinde V_{ext} , $V_{hartree}$ ve V_{xc} barındıran potansiyeldir. Burada $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$ KS orbitali ve ϵ_α buna karşılık gelen enerji özdeğeridir. Bu denklem sistemini gerçek uzayda çözümlenmek oldukça zordur. Bunun için KS- orbitalerinin her biri uygun bazda açılıp, özdeğer denklemi bir matris problemi

haline getirilerek k uzayında uzayda çözülebilir. Kohn-Sham orbitallerinin düzlem dalga cinsinden ifadesi;

$$\varphi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle \quad (2.69)$$

şeklindedir. Burada $c_{i,\mathbf{q}}$ açılımdaki katsayılarıdır. Özdeğer denklemi düzlem dalga bazında matris formunda yazılabilir.

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{eff} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{q}} \quad (2.70)$$

Burada;

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad (2.71)$$

Düzlem dalgalar cinsinden kinetik enerji terimi;

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad (2.72)$$

diagonal formda ifade edilir.

Kristal yapılarda V_{eff} potansiyel periyodik olduğundan Fourier toplamı olarak yazılabilir;

$$V_{eff} = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m\cdot\mathbf{r}) \quad (2.73)$$

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.74)$$

burada \mathbf{G}_m kristalin ters örgü uzayı vektörleridir. Bu durumda potansiyelin matris elemanlarını hesaplayabiliriz. Bunlar;

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m \langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{G}_m) \exp(-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) | \mathbf{q} \rangle \quad (2.75)$$

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle \equiv \sum_m \langle \mathbf{q}' | V_{eff}(\mathbf{G}_m) | \mathbf{q} + \mathbf{G}_m \rangle \quad (2.76)$$

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} + \mathbf{G}_m \rangle \quad (2.77)$$

$$\langle \mathbf{q}' | V_{eff} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m} \quad (2.78)$$

olarak yazılır. Böylelikle dalga vektörü, ters uzaydaki örgü vektöründen farklı olan matris elemanları sıfır olur. \mathbf{G}_m cinsinden ifade etmek için; $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ ve $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ şeklinde bir tanımlama yapalım. Buna göre KS denklemleri;

$$\sum_m \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} | \hat{H}_{eff} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle c_{i,m} = \epsilon_i c_{i,m'} \quad (2.79)$$

$$\sum_m H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(k) c_{i,m'}(\mathbf{k}) \quad (2.80)$$

düzlem dalga bazında elde edilebilir. Burada;

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{eff}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}'_m) \quad (2.81)$$

matris elemanlarıdır ve efektif potansiyel iki ters örgü vektörünün farkına bağlıdır.

2.4.2 Düzlem Dalgalarda Hartree Terimi

Hartree teriminin Fourier gösterimini elde etmek için tanımlanan yoğunlukları Fourier toplamı olarak ifade etmeliyiz.

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'} \quad (2.82)$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \int \int d\mathbf{u} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}')}{|\mathbf{u}|} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}} e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}'} \quad (2.83)$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \pi \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}') \int d\mathbf{r}' e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}'} \int \int u^2 du (-d\cos\theta) \frac{e^{-iGucos\theta}}{u}$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \pi \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} n(\mathbf{G})n(\mathbf{G}') \Omega_{cell} \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \int u^2 \frac{e^{iGucos\theta}}{-iGu^2} \Big|_1^{-1}$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \pi \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})n(-\mathbf{G}) \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{-iG} du$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \pi \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})n(-\mathbf{G}) \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{G^2} \Big|_0^\infty du$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \pi \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})n(-\mathbf{G}) \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^{iG(u+i\eta)} - e^{-iG(u-i\eta)}}{G^2}$$

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 2\pi \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} \frac{n(\mathbf{G})n(-\mathbf{G})}{G^2}$$

Gerçek uzayda yoğunluk ;

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.84)$$

Fourier bileşenleri cinsinden yazılabilir. Burada $n(\mathbf{G}) = n(-\mathbf{G})$ Fourier genlikleri birbirine eşittir. Dolayısıyla, Hartree terimi, ters örgü uzayında yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir.

$$\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} \frac{n(\mathbf{G})^2}{\mathbf{G}^2}. \quad (2.85)$$

2.4.3 Düzlem Dalgalarda Değiş-Tokuş Korelasyon (XC) Terimi

Değiş tokuş korelasyon terimi, iki fonksiyonun çarpımının integral formu şeklinde yazılabilir. Fourier transformasyonu katlama (konvolüsyon) integrali formunda basit bir şekilde ifade edilir.

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{G}, -\mathbf{G}'} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{G})\epsilon_{xc}(\mathbf{G}') e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.86)$$

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{G}, -\mathbf{G}'} n(\mathbf{G})\epsilon_{xc}(\mathbf{G}') \quad (2.87)$$

$$\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(-\mathbf{G})\epsilon(\mathbf{G}) = \Omega_{cell} \sum_{\mathbf{G}} n(\mathbf{G})\epsilon_{xc}(\mathbf{G}) \quad (2.88)$$

$$V_{xc}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \frac{d\epsilon_{xc}}{dn}(\mathbf{G}') + \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) \quad (2.89)$$

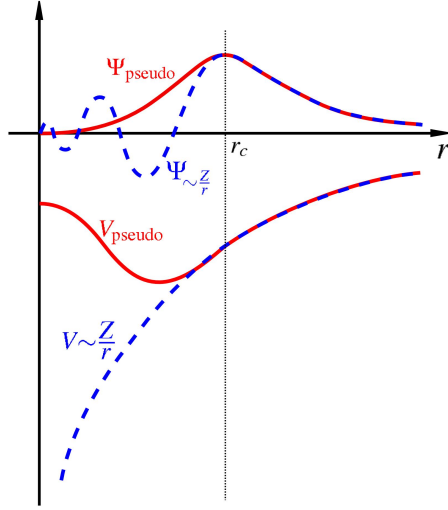
2.5 Psüdo-potansiyel Yaklaşımı

Bloch teoremi ile gösterdiğimiz gibi periyodik bir sistemin elektronik dalga fonksiyonunu düzlem dalgalar (plane-wave) cinsinden açabiliriz. Ancak bu yaklaşımın da getirdiği birtakım zorluklar vardır. Bir atomdaki tüm elektronların yaratmış olduğu potansiyeli bu periyodik bazda açabilmek için çok fazla sayıda düzlem dalga gereklidir. Bu durumda ise tüm elektronların katıldığı bir hesaplama yapmak çok fazla zaman harcanmasına neden olacaktır. [62] Bu sorunu çözümlmek için *psüdo-potansiyel* yaklaşımı ele alınmıştır. Bu yöntemle elektronik dalga fonksiyonu daha az sayıda düzlem dalga kullanılarak açılabilir. Bir atomda bulunan elektronları durumlarına göre iki sınıfa ayırabiliriz. Bunlar; *Merkez (core)* ve *değerlik (valans)* elektronlarıdır. *Merkez (core)* elektronları atomun iç kısımlarında lokalize olmuş ve bağ yapısına katılmamaktadırlar. *Değerlik (valans)* elektronları ise bağ yapısına katılarak kimyasal özelliklerin belirlenmesinde etkin bir rol oynar. Bu durumda merkezdeki elektronları sökerek yerine daha zayıf bir etki gösteren psüdo-potansiyel uygulanır. Değerlik elektronları gerçek dalga fonksiyonu yerine psüdo-dalga fonksiyonuna etkir. Şekil 2.2’de iyonik potansiyel, değerlik (valans) dalga fonksiyonu ve psüdo-potansiyele karşılık gelen psüdo dalga fonksiyonu görülmektedir.

Psüdo-potansiyel transformasyonu için başlangıç noktamız tüm problemlerde olduğu gibi bir Hamiltonyen \hat{H} olacaktır. Merkez elektron durumları $|\chi_n\rangle$ ve buna karşılık gelen enerji özdeğerleri E_n olarak gösterilir. Her bir değerlik (valans) elektron durumu $|\psi\rangle$, daha zayıf olan $|\phi\rangle$ bir elektron durumu ile yer değiştirilir ve artakalan kısım merkez (core) elektronlar durumu cinsinden yazılır.

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{core} a_n |\chi_n\rangle \quad (2.90)$$

Denklem (2.90), a_n özdeğerlerini bulabilmek için merkez (core) elektron durumlarından biriyle $\langle\chi_m|$ çarpılır. Merkez (core) elektron durumları değerlik (valans) elektron



Şekil 2.2: Kesikli çizgiler tüm elektronların oluşturduğu potansiyelive karşılık gelen dalga fonksiyonunu, sürekli çizgiler ise psüdo potansiyeli ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonunu göstermektedir.

durumlarına ortogonaldır. Bu durumda;

$$\langle \chi_m | \psi \rangle = \langle \chi_m | \phi \rangle + \underbrace{\sum_n^{core} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle}_{a_m} \quad (2.91)$$

elde edilir. Burada $\langle \chi_m | \chi_n \rangle = \delta_{mn}$ ortonormalite gereği

$$\langle \chi_m | \psi \rangle = \langle \chi_m | \phi \rangle + \sum_n^{core} a_n \delta_{mn} \quad (2.92)$$

$$0 = \langle \chi_m | \phi \rangle + a_m \quad (2.93)$$

$$a_m = -\langle \chi_m | \phi \rangle \quad (2.94)$$

bulunur. Bu durumda değerlik (valans) durumları

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_n \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle \quad (2.95)$$

şeklinde ifade edilir. Bu dalga fonksiyonuna Hamiltonyen operatörü etkirse;

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_n^{core} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E|\phi\rangle \quad (2.96)$$

elde edilir. Bu eşitlik,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ps}(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (2.97)$$

olarak yazılabilir. Denklem tek bir parçacık için yazılan Schrödinger denkleminde benzerdir. Değerlik elektronlarının yokluğunu $V_{ps}(\mathbf{r})$ karşılamaktadır. Psüdo-dalga fonksiyonu gerçek valans dalga fonksiyonu ile aynı özdeğerleri vermektedir. Psüdo-potansiyel metonun yazılı kaynaklarda farklı çeşitleri bulunmaktadır².

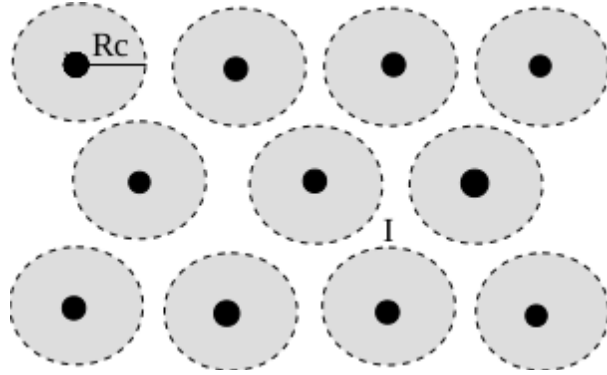
2.5.1 Projektörce Zenginleştirilmiş Dalga (PAW) Yöntemi

İzdüşümsel Genişletilmiş Düzlem Dalga (PAW) Yöntemi toplam enerji, kuvvet ve basıncı hesaplamak için geliştirilen modern bir tekniktir. [62] Genişletilmiş düzlem dalga metodu (APW) ile standart psüdo-potansiyel yaklaşımının bir araya getirilmiş halidir. Bu yaklaşımda toplam enerji için içerisinde yedek bir dalga fonksiyonu barındıran bir fonksiyonel tanımlanır. Bir tüm-elektron³ yaklaşımı olarak görülebilir. Bu yaklaşımda

²İki çeşit psüdo-potansiyel metodu bulunmaktadır. Daha detaylı bir inceleme için ultrasoft [73] ve norm koruyan [74] psüdo-potansiyel metodları ilgili referanslardan incelenebilir.

³Tüm-elektron yaklaşımı tek parçacık Kohn-Sham orbitalleri anlamına gelir. Çok-parçacık dalga fonksiyonu ile aynı anlama gelmemektedir.

uzay iki bölgeye ayrılır bunlardan biri r_c yarıçaplı kürelerden oluşan genişletilmiş (augmentation) bölge, diğer kısım ise bu kürenin dışında kalan ara (interstitial) bölgedir. Bir kristal içerisinde çekirdeğe daha yakın bulunan elektronların komşu elektronların oluşturduğu potansiyelden etkilenmesi daha zayıf olarak kabul edilebilir. Bu durumda çekirdeğe çok daha yakın olan elektronları bir küresel alan içerisinde (Şekil 2.3) gösterebiliriz. Bu durumda küre içerisinde kalan elektronlar ve dışarıda kalan bölgedeki elektronlar için iki farklı potansiyel söz konusudur. Oluşturduğumuz küresel bölgeyi küresel simetrik olarak düşünebiliriz burada söz konusu olan baz fonksiyonları küresel harmonikler olarak seçilir. Kürelerin dışarısında kalan alan ise Schrödinger denkleminin radyal kısmı olarak düşünülebilir, bu durumda dışarıda kalan bölgeyi sabit bir potansiyel etkisinde kalan sistemlerin özfonksiyonları cinsinden ifade edebiliriz. [75]



Şekil 2.3: Sistemin atomik kürelere bölünmesinin şematik bir gösterimi. Burada r_c yarıçaplı küreler genişletilmiş bölge (augmentation region) ve bunun dışarısında kalan 1 nolu ara bölge (interstitial region) olarak sistem iki ayrı bölgeye ayrılır [61].

Başlangıç olarak alacağımız temel yaklaşım, değerlik elektronları için daha yumuşak bir dalga fonksiyonu $\tilde{\psi}_i^v$ ile tüm-elektron dalga fonksiyonu ψ_j^v arasında lineer transformasyon $\psi_j^v = T\tilde{\psi}_i^v$ ile bir bağlantı kurmaktır. Küresel merkezli çekirdeğin içerisinde transformasyon işleminin değişmezlik gösterdiğini kabul edebiliriz.

$$T = 1 + T_0 \quad (2.98)$$

Tüm-elektron dalga fonksiyonlarını birinci bölgede küresel harmonikler bazında açabiliriz. Dirac notasyonu ile ifade edersek;

$$|\psi\rangle = \sum_m c_m |\phi_m\rangle \quad (2.99)$$

şeklindedir. Burada ϕ_m , kısmi tüm-elektron dalga fonksiyonu olarak adlandırılabilir.

Ara bölge ise kristalin oluşturduğu periyodik potansiyel etkisi altında diyebiliriz. Buradaki herbir psüdo-dalga fonksiyonunu ise yedek bir dalga fonksiyonu bazında açabiliriz. Burada $\tilde{\phi}_m$ kısmi-psüdo dalga fonksiyonu olarak adlandırılabilir.

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\phi}_m\rangle \quad (2.100)$$

şeklinde yazılabilir.

Böylece tüm-elektron dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\phi}_m\rangle \quad (2.101)$$

Denklem (2.98)'deki transformasyon işlemini uygularsak;

$$|\psi\rangle = (1 + T_0)|\tilde{\psi}\rangle = (1 + T_0) \sum_m c_m |\tilde{\phi}_m\rangle \quad (2.102)$$

tüm-elektron dalga fonksiyonu

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \{|\phi_m\rangle - |\tilde{\phi}_m\rangle\} \quad (2.103)$$

şeklinde ifade edilir. Daha sonraki adımda c_m katsayılarını belirlememiz gerekir. Bunun için yeni bir projeksiyon operatörü \tilde{p}_m tanımlanır. Bu operatörün herbir küre içerisinde izdüşümü aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_m \rangle = \delta_{mn} \quad (2.104)$$

Bunlar ise aynı zamanda;

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_m \rangle = \delta_{mn} = \langle p_m | \phi_m \rangle \quad (2.105)$$

bize katsayıları verir. Bu katsayılar Denklem (2.103)'de yerine yazılır.

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m \langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_m \rangle \{ |\phi_m\rangle - |\tilde{\phi}_m\rangle \} \quad (2.106)$$

Sonuç olarak bu metod ile yüksek salınımlı bir tüm-elektron dalga fonksiyonunun, daha düşük salınımlı bir psüdo-dalga fonksiyonuna transformasyonu yapılır. Böylelikle fiziksel özellikler tüm-elektron dalga fonksiyonu yerine daha yumuşak bir dalga fonksiyonu ile hesaplanır.

3. ALTIN (111) YÜZEYİ ÜZERİNDE KARBORANTİYOL SAM YAPILARIN KURAMSAL İNCELENMESİ

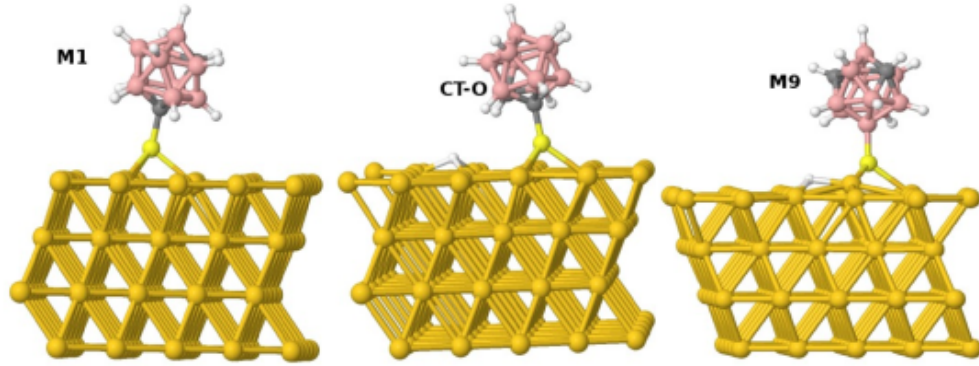
3.1 Hesapsal Detaylar

Atomik ve elektronik yapılarını tanımlamak amacıyla izole edilmiş ve tamamı tek-tabakalı altın yüzeyine tutunmuş karborantiyollerin periyodik yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları, projektörce zenginleştirilmiş dalga metoduna dayanılarak (PAW) [75] ve VASP [76–78] kullanılarak yapılmıştır. Bu hesaplamada, tek-parçacık değerlik elektron durumları 400 eV kinetik enerji kesme değerine kadar düzlem dalga bazında açılmıştır. Yapılan hesaplamalara elektron-elektron değiş-tokuş ve korelasyonu (XC), hem standart genelleştirilmiş gradyen PBE fonksiyoneli kullanılarak hem de vdW-DF yöntemiyle dispersiyon düzeltilmiş (dispersion-corrected - DC) optB866b-vdW [70, 79] fonksiyoneli kullanılarak dahil edilmiştir. vdW düzeltmeleri atomların örgüdeki denge konumları ötesindeki çekici elektronik etkileşimleri temsil etmektedir. Bu nedenle, temel fikir yük yoğunluğu fonksiyonelinin tam olarak yerel olmayan kısmına uzun menzilli korelasyon enerjisinin eklenmesidir.

Yüzey özelliklerine geçmeden önce, bulk (fcc) altın kristalin örgü parametresi PBE ve optB86b-vdW (exchange-correlation) XC fonksiyonel metodları ile denenmiştir. Standart PBE, örgü parametresi için 4.160 Å değerini vermiştir. Ancak vdW düzeltmesi yapıldığında, deneysel değer [80] olan 4.078 Å ile kıyaslandığında daha iyi bir sonuç olan 4.125 Å değerini vermiştir. Altın yüzeyi; bir süperhücre içerisinde dört tane atomik katmandan oluşan, yüzey normali doğrultusunda 21 Å yüksekliğinde vakum alanı içeren

bir alttaş olarak modellenmiştir. Bu vakum alanı yüzeye CT molekülleri tutunduktan sonra 14 Å düşmektedir. Altın atomlarının başlangıçkoordinatları, oluşturulan bulk kristalin içerisinden alınmıştır. İyonik koordinatlar ve örgü öteleme vektörlerinin (başka bir deyişle kristal geometrisi) optimizasyonu, her bir atom üzerindeki Hellman-Feynmann kuvvetlerinin üç uzaysal bileşen için ayrı ayrı 0.01 ev/Å değerinden daha küçük olacak şekilde minimizasyonuna dayanmaktadır.

Herbir altın atomunun komşusu (Au-Au) ile arasındaki ortalama bağ uzunluğu dispersif düzeltmeler eklenmediği zaman 2.917 Å, eklendiği zaman 2.942 Å olarak bulunmuştur. Özellikle metalik sistemlerde standart XC fonksiyoneli bağ uzunlukları için normalden daha yüksek sonuçlar üretmektedir. Bunun nedeni ise XC fonksiyoneli için yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) kullanılmasıdır. Bu yaklaşım XC enerjisini, elektron yoğunluğuna bağlı bir fonksiyonel olarak aynı yük yoğunluğuna sahip homojen dağılımlı bir elektron gazının özelliklerine bağlı olarak parametrize etmektedir.



Şekil 3.1: Au(111) yüzeyi üzerinde izole M1, M9 ve o-CT molekülleri.

Moleküllerin yüzeyde tutunma geometrilerinin hesaplanmasında dört katmanlı hesapsal alttaş modelinin en alttaki iki katmanında yer alan altın atomlarının koordinatları bulk konumlarına sabitlenmiştir. Hesaplar yapılırken altın (111) üzerinde izole olmuş CT molekülleri için (5 × 5) yüzey yapısı hesapsal model hücre olarak düşünülmüştür. Bu süperhücre yüzeye tutunan CT moleküllerinin periyodik görüntüleri arasında en az 9.9 Å

mesafe olması için uygun genişliktedir.

Son deneysel çalışmalar, 1 ML CT kaplanmış Au(111) için iki muhtemel yüzey yapısı önermiştir. [55] Bunlar (5×5) ve $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ yüzey fazları olarak çalışılmıştır. Yüzey Brillouin bölgesi integralleri $5 \times 5 \times 1$ **k**-noktası örnekleme üzerinden gerçekleştirilmiştir. Daha yoğun **k**-noktası ızgaraları ile yaptığımız testler toplam enerjinin 10 meV hassaslığında yakınsadığını göstermiştir. Durum yoğunluğu (DOS) hesaplamaları ise $7 \times 7 \times 1$ **k**-noktası örgüsüyle tetrahedron yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

İzole ve 1 ML CT moleküllerin Au(111) yüzey üzerindeki disosiyatif bağlanma enerjisi eşitlikte görüldüğü gibi hesaplanabilir.

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{CT}/\text{Au}(111)} - E_{\text{Au}(111)} - n(E_{\text{CT}} - \frac{1}{2}E_{H_2}),$$

Burada sırası ile $E_{\text{CT-H}/\text{Au}(111)}$ CT moleküllerinin Au(111) modeli üzerinde sap kısmındaki hidrojenlerini kaybetmiş şekilleri ile total enerjisi, $E_{\text{Au}(111)}$ sadece Au(111) alttaşın toplam enerjisi, E_{CT} tek bir CT molekülün vakumdaki enerjisi ve E_{H_2} hidrojen molekülünün vakumdaki enerjisidir. Burada n yüzeye adsorbe olmuş CT moleküllerinin sayısını ifade etmektedir.

3.2 Tartışma ve Bulgular

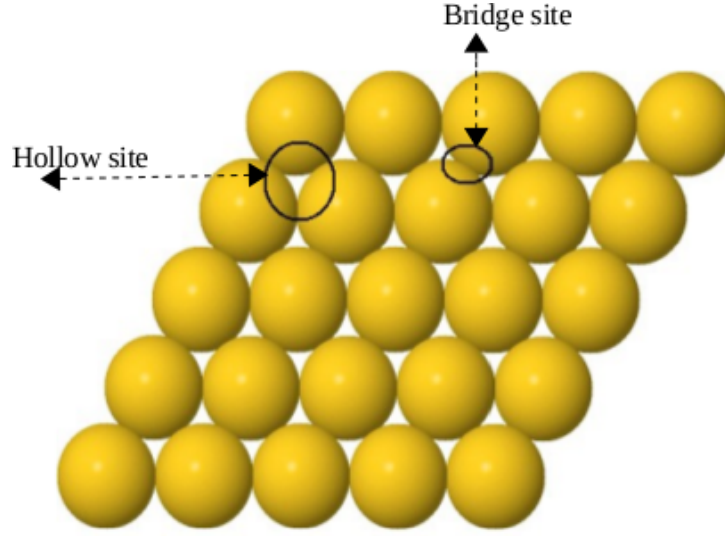
Çeşitli CT molekülleri ve varyantlarının gaz fazındaki enerjileri hem standart PBE hemde vdW-DF fonksiyonelleri kullanılarak hesaplandı. Karborantiollerin içerisindeki karbon atomlarının konumlarına göre isimlendirilmesi Şekil 1.1'de görüldüğü gibidir. Aslında kafes geometrileri benzer olmasına rağmen birbirlerine göre toplam enerji E_t ve dipol momentlerinin μ oldukça farklı olduğu görülebilir. (Tablo 3.1)

Tablo 3.1: Hem PBE hemde optB86b-vdW fonksiyonelleri kullanılarak yapılan hesaplamalarda CT moleküllerinin karşılaştırmalı toplam enerji E_t ve dipol moment μ değerleri.

CT	PBE					vdW-DF				
	E_t	μ_x	μ_y	μ_z	μ	E_t	μ_x	μ_y	μ_z	μ
M1	0.999	0.56	1.55	0.66	1.78	1.008	0.58	1.53	0.64	1.76
M2	0.002	0.41	0.43	1.53	1.64	0.013	0.40	0.43	1.50	1.61
M3	0.020	-3.08	-0.05	-0.81	3.18	0.040	-3.05	-0.05	-0.77	3.15
M4	0.000	-2.16	0.40	-2.29	3.17	0.000	-2.13	0.39	-2.26	3.13
M8	0.008	-1.59	-1.21	-0.84	2.16	0.018	-1.58	-1.20	-0.82	2.15
M9	0.065	-1.27	-1.53	-3.34	3.89	0.085	-1.26	-1.52	-3.33	3.87
Ortho	1.576	-1.78	-0.96	3.10	3.70	1.596	-1.76	-0.92	3.08	3.66
Para	0.869	0.25	-0.59	-0.84	1.06	0.887	0.25	-0.57	-0.81	1.02

Hesaplamalarda CT moleküllerinin Au(111) yüzey üzerindeki tüm olası adsorbsiyon konumları dikkate alınmıştır. Altın yüzeyinde üç farklı tutunma konumu bulunmaktadır. Temel olarak bunlar üst (top), boşluk (hollow) ve köprü (bridge) olarak adlandırılabilir. Şematik olarak Şekil 3.2’ de görülmektedir. Örneğin; M9 molekülünün altın yüzeyi üzerinde köprüde (bridge site) konumlanması enerji bakımından atomlar arasındaki boşluğa konumlanmasından (hollow site) 0.52 eV daha yüksektir. Buna ek olarak, M9 başlangıçta bir yüzey altın atomu üzerindeki (top) konumunda iken geometrik optimizasyon sonucunda köprü üzerine konumlanmıştır. CT moleküller yüzeye kuyruk bölümündeki sülfür aracılığıyla, iki veya üç bağla en yakın komşu altın atomlarına köprüden yada atomlar arasındaki boşluklardan tutunurlar. Sülfür ve altın arasındaki bağ uzunlukları Tablo 3.2’de gösterildiği şekilde birbirine eşit değildir.

M9 molekülünün Au(111) yüzey üzerinde atomlar arası boşlukta (hollow) izole haldeki bağ uzunlukları PBE hesaplamalarında 2.45 Å, 2.46 Å, 2.50 Å bulunmuştur. Ancak aynı konumda vdW-DF hesaplamaları ile bu değerler 2.43 Å, 2.45 Å, 2.49 Å olarak hesaplanmıştır. vdW-DF ile hesaplanan bağ uzunlukları PBE ile hesaplanarlardan sadece biraz daha kısa olmasına rağmen, dispersif kuvvetlerin eklenmesi özellikle



Şekil 3.2: Au(111) yüzey geometrisinde adsorbsiyon bölgeleri verilmiştir.

minimum enerji geometrisi açısından molekülün altın yüzey atomlarına tutunduğu bölgenin civarında ihmal edilemeyecek bir etkiye sahiptir.

Standart PBE fonksiyoneli dikkate değer bir şekilde yerel bozulmaya neden olurken vdW-DF düzeltmeleri uygulandığında moleküler bağlanmadan kaynaklanan yüzey deformasyonu daha az fark edilebilir hale gelmektedir. Örneğin, M9 molekülü 3 tane altın atomunun ortasına (hollow site) konumlanmıştır. Buradaki altın atomları arasındaki uzaklık PBE ile hesaplandığında 3.45 Å, 3.49Å, 3.49 Å, optB86b-vdW fonksiyoneli ile hesaplandığında 3.37 Å, 3.37 Å, 3.42 Å bulunmuştur.

Temiz Au(111) yüzeyinin iş fonksiyonu 5.15 eV olarak hesaplanmıştır. Bir M9 molekülünün altın (5 × 5) yapısı üzerinde disosiyatif adsorbsiyonu 0.25 ML kaplamaya karşılık gelmekte ve iş fonksiyonunu 4.81 eV değerine düşürmektedir. Aynı şartlarda M1 molekülü ile iş fonksiyonu 5.13 eV olmaktadır. Tam M9 SAM için bu değer 4.45 eV iken M1 katmanında iş fonksiyonu 5.20 eV değerine çıkmaktadır. Dolayısıyla M9 SAM iş fonksiyonunda 0.70 eV düşüşe sebep olurken M1 SAM 0.05 eV artışa yol açmaktadır. Bu sonuçlar M1 tam katmanının yüzeye daha iyi bağlanmasına işaret etmektedir. Weiss ve arkadaşları [55] deneysel çalışmalarında iş fonksiyonunu için M9 SAM ile 0.4 eV düşüş, M1 SAM ile 0.4 eV artış rapor etmişlerdir. Bu değişimler bizim hesaplarımızla

Tablo 3.2: Altın(111) yüzey üzerinde izole tek bir CT molekülünün PBE ve optB86b-vdW metodları ile hesaplanmış, karşılaştırmalı toplam hücre enerjisi, E_t , ve disosiyatif adsorbsiyon enerjileri E_{ads} , gösterilmiştir.

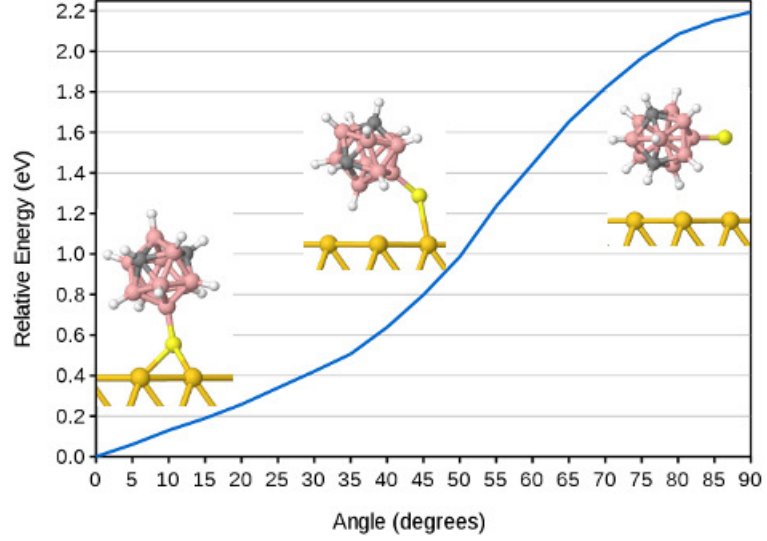
CT	PBE				optB86b-vdW			
	E_t	E_{ads}	d_{S-Au}	h	E_t	E_{ads}	d_{S-Au}	h
M1	1.14	-1.02	2.44, 2.47, 2.57	1.49	1.15	-1.23	2.42, 2.44, 2.52	1.43
M2	0.21	-0.97	2.44, 2.46, 2.53	1.45	0.20	-1.17	2.42, 2.44, 2.48	1.37
M3	0.10	-1.10	2.45, 2.45, 2.51	1.51	0.10	-1.29	2.44, 2.45, 2.49	1.48
M4	0.00	-1.17	2.43, 2.45, 2.50	1.40	0.00	-1.36	2.39, 2.41, 2.46	1.35
M8	0.13	-1.06	2.43, 2.45, 2.51	1.41	0.11	-1.26	2.42, 2.43, 2.48	1.37
M9	0.24	-0.99	2.45, 2.46, 2.50	1.55	0.19	-1.20	2.43, 2.45, 2.49	1.51
Ortho	2.11	-0.63	2.43, 2.44, 2.51	1.44	1.79	-1.16	2.42, 2.43, 2.49	1.38
Para	1.12	-0.92	2.44, 2.47, 2.56	1.48	1.00	-1.24	2.41, 2.42, 2.49	1.35

tam örtüşmese de hem yönelim ve hem de toplam değişim (0.75 eV) deneysel değişim değeriyle (0.80 eV) uyuşmaktadır. [55]

Tablo 3.3: İki farklı durum için, PBE ve optB86b-vdW XC fonksiyonelleri ile hesaplanan karşılaştırmalı toplam enerji E_t , disosiyatif adsorbsiyon enerjisi E_{ads} ve altın(111) adsorbe olmuş bir CT katmanın yükseklik değerleri verilmiştir.

CT	PBE						optB86b-vdW					
	(5×5)			$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$			(5×5)			$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$		
	E_t	E_{ads}	h	E_t	E_{ads}	h	E_t	E_{ads}	h	E_t	E_{ads}	h
M1	3.55	-0.48	2.05	3.51	0.73	1.55	2.74	-0.70	2.02	2.44	-0.35	1.49
M9	0.00	-0.30	2.05	0.00	0.79	1.56	0.00	-0.51	2.01	0.00	-0.02	1.49

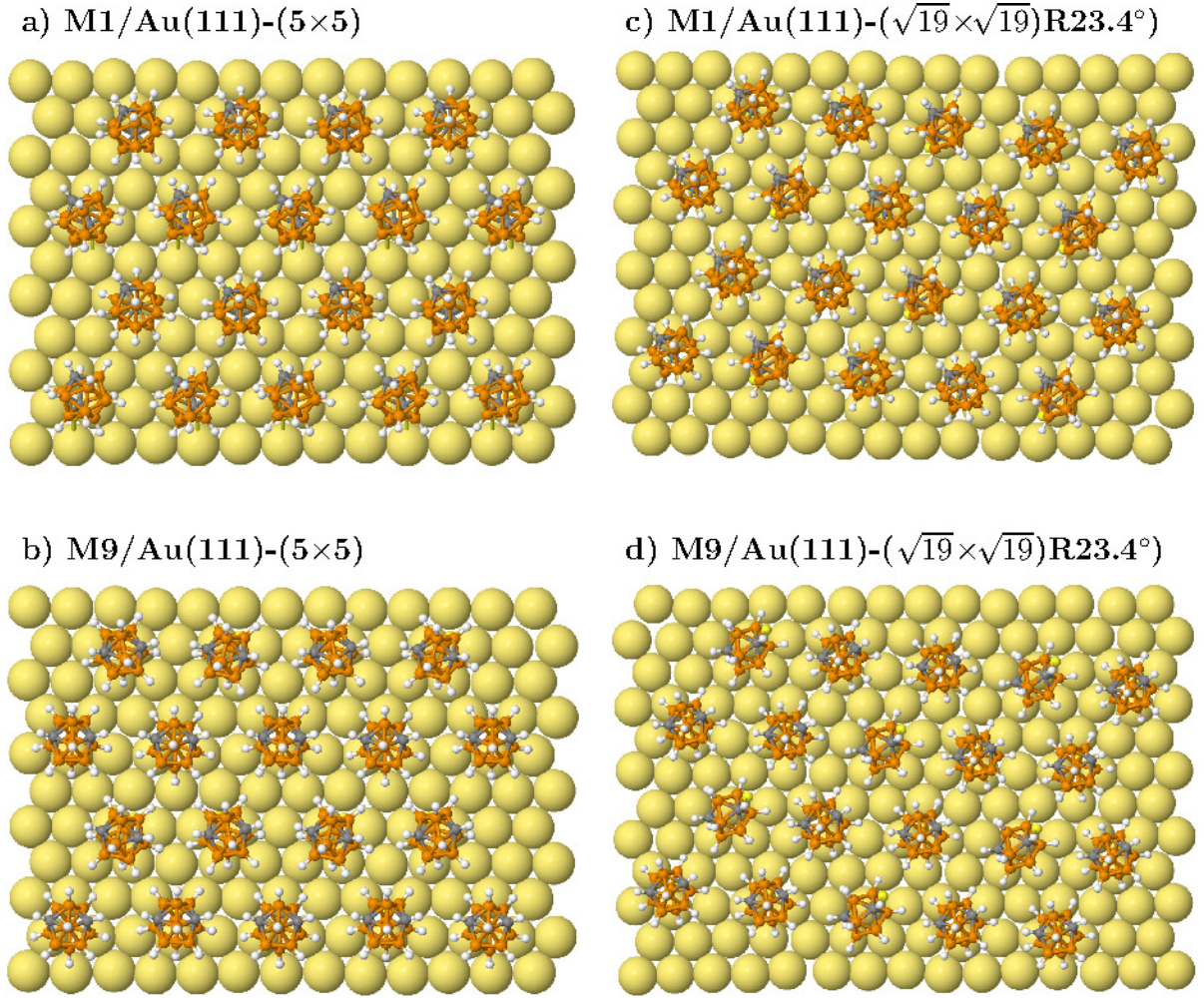
İzole bir M9 molekülünün göreceli hücre enerjisi Şekil 3.3’de gösterildiği gibi eğim açısının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. En düşük enerjili bağlanma durumunda M9 molekülü yüzeyin normali ile $\sim 10^\circ$ bir açı yapmaktadır. Dik ve paralel uzanan konumlar arasındaki potansiyel enerji bariyeri neredeyse 2.1 eV’lik bir değere karşılık gelmektedir. Bu büyük enerji farkı, M9 molekülündeki güçlü Au-S bağları ile birlikte M9 molekülünün dipol momentinin büyük olmasından ileri gelmektedir. Birbirine komşu karborantiyol izomerler arasındaki ortalama boşluğun değeri, vdW düzeltmeleri eklenmediğinde 1 ML altın (5×5) için 7.2 Å ve 7.0 Å civarında olmaktadır. Bu değer $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ yüzeyinde, bir miktar değişiklik göstererek 7.4 Å ve 7.2 Å



Şekil 3.3: Tek bir M9 + Au(111) sistem için S-Au bağının eğim açısına göre enerji değerleri. Açının sıfır değeri M9 molekülünün yüzeye tam dik olmayan minimum enerji dikey doğrultusundan başlatılmıştır.

değerlerine karşılık gelmektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen geometrik optimizasyon verileri deneysel değerler $7.2 \pm 0.4 \text{ \AA}$ ile tutarlılık göstermektedir. [55] M1 ve M9 moleküllerinden oluşan (5×5) yüzeylere ait karşılaştırmalı toplam enerji değerleri kıyaslandığında, vdW-DF ile hesaplanan 2.74 eV değeri , PBE ile hesaplanan 3.55 eV değerinden daha tercih edilebilirdir (Tablo 3.3).

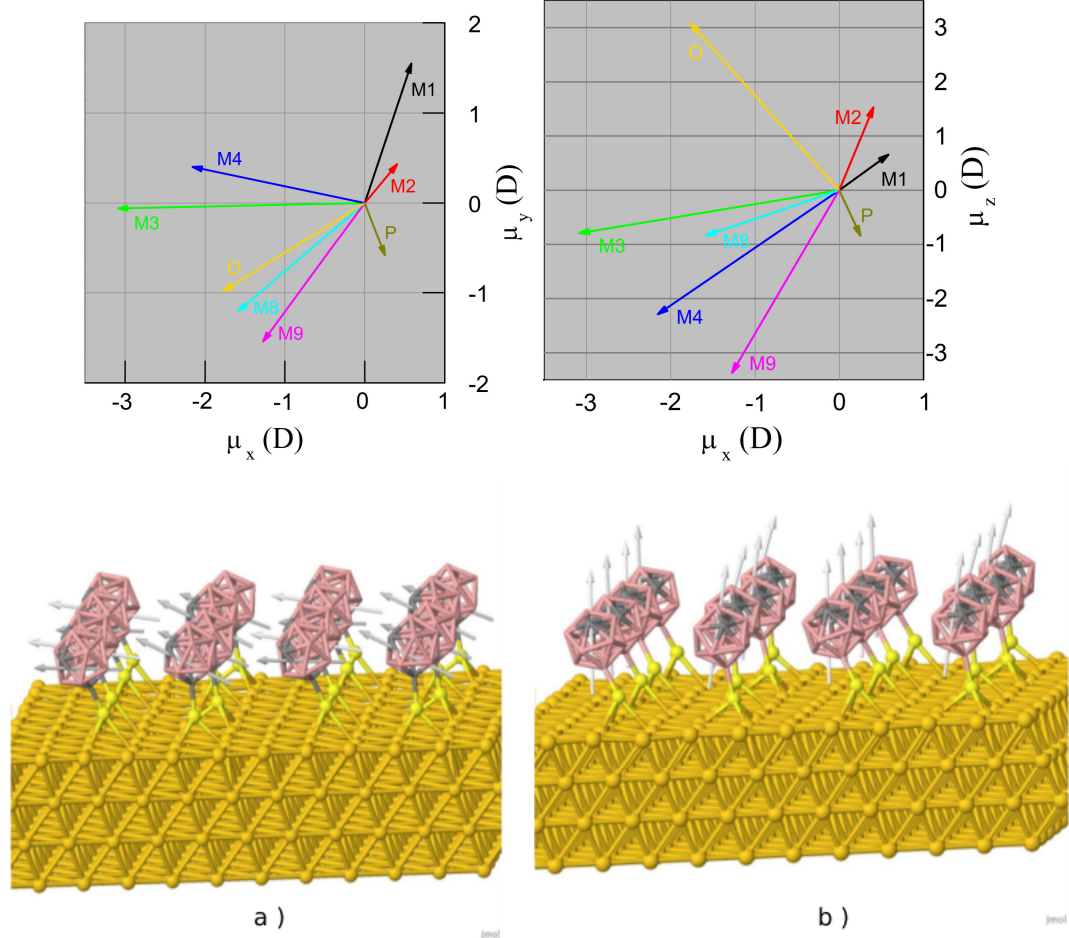
Diğer bir yandan adsorpsiyon enerjileri karşılaştırıldığında M1 molekülü M9 molekülüne göre daha elverişlidir. PBE hesaplamalarının adsorpsiyon enerjileri bakımından daha düşük bir tahminde bulunduğu görülebilir. Özellikle, 1 ML CT $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ için PBE hesaplarında bağlanma görülmemiştir. Bu hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon enerjisi pozitif bir değer olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar vdW düzeltmelerinin metal-organik sistemlerin teorik olarak tanımlanması için oldukça önemli olduğunu göstermektedir. Hohman ve çalışma arkadaşları karma ML sistemlerde M1 molekülünün daha iyi bir tercih olacağını belirtmişlerdir. Bu çalışmada hesaplanan vdW-DF sonuçları da, M1 molekülünün M9 molekülüne göre daha güçlü bir adsorpsiyon



Şekil 3.4: 1ML M1 ve M9 moleküllerinin Au(111) yüzeyi üzerinde 5×5 ve $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ fazlarında vdW-DF kullanılarak optimize edilen adsorbsiyon geometrileri.

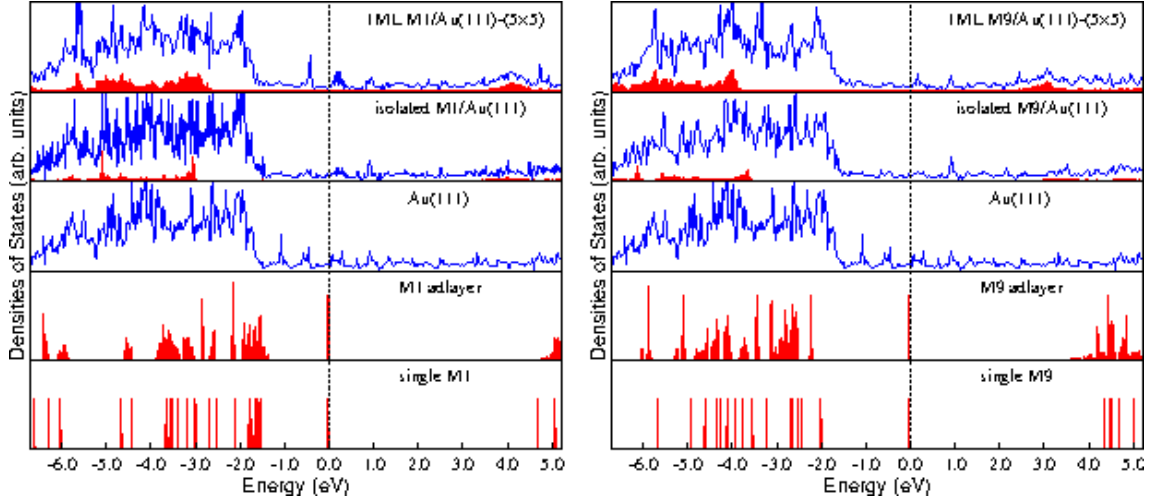
sağladığını göstermiştir. Bu sonuçlar deneysel çalışmalar ile uygunluk göstermektedir. [55] Bu nedenle, moleküller arasındaki dipol-dipol etkileşimleri, altın yüzeyinde SAM stabilitesi açısından önemli bir role sahiptir. Dipol momentleri gaz fazında ve tam katman SAM için Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca vdW-dF kullanılarak M9 ve M1 CT moleküllerinin düşük ve yüksek yoğunluklu yüzeyde tutunma halleri için toplam ve yansıtılmış durum yoğunlukları (DOS) hesaplanmıştır. M9 molekülü için bulunan HOMO-LUMO aralığı yaklaşık ~ 4.4



Şekil 3.5: Aşağıdaki şekilde M1 ve M9 moleküllerinin Au(111) yüzeyi üzerinde dipol momentlerinin gösterimi. Üstte ise XY, XZ düzleminde CT moleküllerinin gaz fazında dipol momentleri gösterilmiştir.

eV'dir. M1 molekülü için ise bu değer ~ 4.7 eV'dir. İlk DOS hesaplamalarına moleküllerin gaz fazlarından başlanmıştır. Daha sonra M1 ve M9 katmanlarının Au alttaş olmaksızın durum yoğunlukları elde edilmiştir. Bu sonuçların daha net görülmesi için izole ve SAM yapıları için durum yoğunlukları Şekil 3.6'da verilmektedir. Çoğunlukla, SAM yapılarıdaki dipol-dipol etkileşimleri nedeniyle enerji seviyeleri konumları değişmeden hafif bir dağılma (dispersion) göstermektedir. Dolayısıyla, moleküller arasındaki bu zayıf etkileşimler uzun menzilli korelasyon etkisine benzeyerek, enerji seviyelerinin genişlemesi (broadening) şeklinde kendisini göstermektedir. M1'den kaynaklanan durum yoğunlukları M9'un katkısına göre hem dolu hem de boş enerji durumlarında daha alt enerjilerde konumlanmıştır.



Şekil 3.6: Au(111) yüzey üzerinde 1ML M9/M1 CT, Au(111), izole M9/M1, gaz fazında tek bir M9/M1 ve M1/M9 adlayer için hesaplanan toplam ve kısmi durum yoğunluğu değerleri gösterilmiştir. Gölge alanlar moleküler dağılımı göstermektedir.

Bu nedenle, organik-metal arayüzlerin elektronik yapısının açıklamasında vdW düzeltme terimlerinin dahil edilmesi önem kazanmaktadır. Altın (111) yüzey üzerinde 1ML M9 ve M1 benzer özellikler göstermektedir. Altaşın varlığı ve yokluğu elektronik durum yoğunluklarında ciddi bir farklılık meydana getirmektedir. Güçlü Au-S bağlarının oluşumu nedeniyle M9 ve M1'e yansıtılmış durum yoğunlukları, Au (111) karborantiyol sistemlerin enerji spektrumunda kırmızıya kayan bir değişim sergilemektedir.

4. SONUÇ

Au (111) yüzeyinde karborantiyol izomerlerin izole ve tam yüzey ile etkileşimde bulunan katmanlar (adlayer) dikkate alınarak periyodik yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları gerçekleştirildi. CT-metal bileşimi sistemlerin ve elektronik yapıların uzun menzilli korelasyon etkisini nicelik olarak göstermek amacıyla dağıtıcı kuvvetler, vdW-DF metodunun SCF uygulaması ile eklendi. Daha sonra elde edilen sonuçlar ile standart değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli kullanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Güçlü Au-S bağları oluşturulması sayesinde, izole karborantiyoller altın (111) yüzey üzerinde disosiyatif adsorpsiyon için üç yüzey altın atomunun ortasındaki boş (hollow) konumu tercih etmişlerdir. PBE hesaplamaları; gaz fazında iken, M4 molekülünün diğer izomerler arasında en düşük toplam enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. M1 molekülünün dipol momentini yüzeye hemen hemen paralel iken M9 yüzey normali boyunca görülen bir momente sahiptir.

1 ML için sonuçları, moment yöneliminin, SAM yapıların göreceli toplam süperhücre enerjisi üzerinde rolü olduğunu göstermiştir. Dipol momentlerinin yüzey normali yönündeki bileşenleri ile SAM yapıların kararlılığı arasında bir korelasyon olduğu yapılan hesaplar ile görülmektedir. M9 dan oluşan tamamı tekkatmanlı bir altın(111) yüzeyin toplam enerjisi M1 ile oluşturulan katmanlardan, hem PBE hem de optB86b-vdW hesaplamaları için daha düşüktür. Diğer biryandan, hem izole hem SAM yapılarda M1'ler arasındaki dipol-dipol etkileşimi daha avantajlı olduğundan ve M1 nispeten daha güçlü bir bağlanma gösterdiği için kararlılık bakımından M1 molekülü M9 molekülüne göre daha tercih edilebilirdir. LDA yaklaşımı adsorpsiyon enerjileri için beklenenden daha düşük bir tahmin yapmaktadır. Bunun nedeni ise uzun-menzilli korelasyonun bu

yaklaşımında yetersiz bir tanımlamaya sahip olmasıdır. Karşılaştırılan iki yüzey arasında PBE hesaplamaları, her bir CT molekülü başına düşen disosiyatif adsorbsiyon enerjisinin [$\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4°] yüzey hücresinde pozitif çıkmasından dolayı, [(5 × 5)] yüzey yapısını destekler niteliktedir. Hesaplamalara vdW etkileşimleri düzeltmeleri de dahil edildiğinde ikinci fazda herbir CT molekülü için ortalama adsorpsiyon enerjisi kısmen negatif olmaktadır. Bununla birlikte vdW-DF hesaplamaları hala güçlü bir şekilde [(5 × 5)] geometriye öncelik tanımaktadır. Bu nedenle, vdW düzeltmeleri, karboranetiyo metal sistemlerde kabul edilebilir sonuçlar elde etmek için önemlidir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Osella, S.; Cornil, D.; Cornil, J. Work-function modification of the (111) gold surface upon deposition of self-assembled monolayers based on alkanethiol derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2866 (2014).
- [2] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev.* 105, 1103, (2005)
- [3] Frasconi, M.; Mazzei, F.; Ferri, T. Protein immobilization at gold-thiol surfaces and potential for biosensing. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, 1545, (2010).
- [4] Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* 65, 151, (2000).
- [5] Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* 39, 1805, (2010).
- [6] Albayrak, E.; Karabuga, S.; Bracco, G.; Danisman, M. F. Investigation of the deposition and thermal behavior of striped phases of unsymmetric disulfide self-assembled monolayers on Au (111): The case of 11-hydroxyundecyl decyl disulfide. *J. Chem. Phys.* 142, 014703, (2015).

- [7] Albayrak, E.; Karabuga, S.; Bracco, G.; Danisman, M. F. 11-Hydroxyundecyl octadecyl disulfide self-assembled monolayers on Au(111). *Appl. Surf. Sci.* 311, 643, (2014).
- [8] Albayrak, E.; Danisman, M. F. Helium Diffraction Study of Low Coverage Phases of Mercaptoundecanol and Octadecanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Prepared by Supersonic Molecular Beam Deposition. *J. Phys. Chem. C* 117, 9801, (2013).
- [9] Grönbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W. Thiols and Disulfides on the Au(111) Surface: The Headgroup-Gold Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 3839, (2000).
- [10] Ferrighi, L.; Pan, Y.-X.; Grönbeck H.; Hammer, B. Study of Alkylthiolate Self-assembled Monolayers on Au(111) Using a Semilocal meta-GGA Density Functional. *J. Phys. Chem. C* 116, 7374, (2012).
- [11] Hayashi, T.; Morikawa, Y.; Nozoye, H. Adsorption state of dimethyl disulfide on Au(111): Evidence for adsorption as thiolate at the bridge site. *J. Chem. Phys.* 114, 7615 (2001).
- [12] Grönbeck, H.; Häkkinen, H.; Whetten, R. L. Gold-thiolate complexes form a unique $c(4 \times 2)$ structure on Au(111). *J. Phys. Chem. C* 112, 15490, (2008).
- [13] Grönbeck, H.; Häkkinen, H. Polymerization at the Alkylthiolate-Au(111) Interface. *J. Phys. Chem. B* 111, 3325, (2007).
- [14] Yourdshahyan, Y.; Rappe, A. M. Structure and energetics of alkanethiol adsorption on the Au(111) surface. *J. Chem. Phys.* 117, 825, (2002).
- [15] Yourdshahyan, Y.; Zhang, H. K.; Rappe, A. M. *n*-alkyl thiol head-group interactions with the Au(111) surface. *Phys. Rev. B* 63, 081405(R), (2001).

- [16] Vargas, M. C.; Giannozzi, P.; Selloni, A.; Scoles, G. Coverage-Dependent Adsorption of CH₃S and (CH₃S)₂ on Au(111): a Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. B* 105, 9509 (2001).
- [17] Molina, L. M.; Hammer, B. Theoretical study of thiol-induced reconstructions on the Au(111) surface. *Chem. Phys. Lett.* 360, 264, (2002).
- [18] Otálvaro, D.; Veening, T.; Brocks, G. Self-Assembled Monolayer Induced Au(111) and Ag(111) Reconstructions: Work Functions and Interface Dipole Formation. *J. Phys. Chem. C* 116, 7826, (2012).
- [19] Rusu, P. C.; Brocks, G. Surface Dipoles and Work Functions of Alkylthiolates and Fluorinated Alkylthiolates on Au(111). *J. Phys. Chem. B* 110, 22628, (2006).
- [20] Fertitta, E.; Voloshina, E.; Paulus, B. Adsorption of multivalent alkylthiols on Au(111) surface: insights from DFT. *J. Comput. Chem.* 35, 204, (2014).
- [21] Abu-Husein, T.; Schuster, S.; Egger, D. A.; Kind, M.; Santowski, T.; Wiesner, A.; Chiechi, R.; Zojer, E.; Terfort, A.; Zharnikov, M. The Effects of Embedded Dipoles in Aromatic Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mat.* 25, 3943, (2015).
- [22] Verwuester, E.; Hofmann, O. T.; Egger, D. A.; Zojer, E. Electronic Properties of Biphenylthiolates on Au(111): The Impact of Coverage Revisited. *J. Phys. Chem. C* 119, 7817, (2015).
- [23] Fajin, J. L. C.; Teixeira, F.; Gomes, J. R. B.; Cordeiro, M. N. D. S. Effect of van der Waals interactions in the DFT description of self-assembled monolayers of thiols on gold. *Theo. Chem. Acc.* 134, 1, (2015).
- [24] Lustemberg, P. G.; Abufager, P. N.; Martiarena, M. L.; Busnengo, H. F. Adsorption of methanethiol on Au(1 1 1): Role of hydrogen bonds. *Chem. Phys. Lett.* 610, 381,

(2014).

- [25] Wang, Y.; Solano Canchaya, J. G.; Dong, W.; Alcamí, M.; Busnengo, H. F.; Martín, F. Chain-Length and Temperature Dependence of Self-Assembled Monolayers of Alkylthiolates on Au(111) and Ag(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. A* 118, 4138, (2014).
- [26] Torres, E.; Blumenau, A. T.; Biedermann, P. U. Steric and chain length effects in the $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ structures of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). *Chemphyschem* 12, 999-1009, (2011).
- [27] Torres, E.; Blumenau, A. T.; Biedermann, P. U. Mechanism for phase transitions and vacancy island formation in alkylthiol/Au(111) self-assembled monolayers based on adatom and vacancy-induced reconstructions. *Phys. Rev. B* 79, 075440, (2009).
- [28] Longo, G. S.; Bhattacharya, S. K.; Scandolo, S. A molecular dynamics study of the role of adatoms in SAMs of methylthiolate on Au(111): A new force field parameterized from ab initio calculations. *J. Phys. Chem. C* 116, 14883-14891, (2012).
- [29] Cossaro, A.; Mazzarello, R.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Verdini, A.; Kohlmeyer, A.; Floreano, L.; Scandolo, S.; Morgante, A.; Klein, M. L.; Scoles, G. X-ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold(111). *Science* 321, 943-946, (2008).
- [30] Mazzarello, R.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Danisman, M. F.; Floreano, L.; Scandolo, S.; Morgante, A.; Scoles, G. Structure of a CH_3S Monolayer on Au(111) Solved by the Interplay between Molecular Dynamics Calculations and Diffraction Measurements. *Phys. Rev. Lett.* 98, 016102, (2007).

- [31] Rousseau, R.; De Renzi, V.; Mazzarello, R.; Marchetto, D.; Biagi, R.; Scandolo, S.; del Pennino, U. Interfacial Electrostatics of Self-Assembled Monolayers of Alkane Thiolates on Au(111): Work Function Modification and Molecular Level Alignments. *J. Phys. Chem. B* 110, 10862-10872, (2006).
- [32] De Renzi, V.; Rousseau, R.; Marchetto, D.; Biagi, R.; Scandolo S.; del Pennino, U. Metal Work-Function Changes Induced by Organic Adsorbates: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Phys. Rev. Lett.* 95, 046804, (2005).
- [33] Zhang, L. Z.; Goddard, W. A.; Jiang, S. Y. Molecular simulation study of the $c(4\times 2)$ superlattice structure of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). *J. Chem. Phys.* 117, 7342-7349, (2002).
- [34] Fischer, D.; Curioni, A.; Andreoni, W. Decanethiols on Gold: The Structure of Self-Assembled Monolayers Unraveled with Computer Simulations. *Langmuir* 19, 3567-3571, (2003).
- [35] Barmparis, G. D.; Honkala, K.; Remediakis, I. N. Thiolate adsorption on Au(hkl) and equilibrium shape of large thiolate-covered gold nanoparticles. *J. Chem. Phys.* 138, 064702, (2013).
- [36] Wang, J.-G.; Selloni, A. Influence of End Group and Surface Structure on the Current-Voltage Characteristics of Alkanethiol Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. A* 111, 12381-12385, (2007).
- [37] Wang, J.-G.; Selloni, A. The $c(4\times 2)$ Structure of Short- and Intermediate-Chain Length Alkanethiolate Monolayers on Au(111): A DFT Study. *J. Phys. Chem. C* 111, 12149-12151, (2007).
- [38] Sun, Q.; Selloni, A. Interface and Molecular Electronic Structure vs Tunneling Characteristics of CH_3 - and CF_3 -Terminated Thiol Monolayers on Au(111). *J.*

Phys. Chem. A 110, 11396-11400, (2006).

- [39] De Renzi, V.; Di Felice, R.; Marchetto, D.; Biagi, R.; del Pennino U.; Selloni, A. Ordered (3×4) High-Density Phase of Methylthiolate on Au(111). *J. Phys. Chem. B* 108, 16-20, (2004).
- [40] Heimel, G.; Romaner, L.; Zojer, E.; Bredas, J.-L. The Interface Energetics of Self-Assembled Monolayers on Metals. *Acc. Chem. Res.* 41, 721-729, (2008).
- [41] Campbell, I. H.; Rubin, S.; Zawodzinski, T. A.; Kress, J. D.; Martin, R. L.; Smith, D. L.; Barashkov, N. N.; Ferraris, J. P. Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Phys. Rev. B* 54, 14321-14324, (1996).
- [42] Chen, C.-Y.; Wu, K.-Y.; Chao, Y.-C.; Zan, H.-W.; Meng, H.-F.; Tao, Y.-T. Concomitant tuning of metal work function and wetting property with mixed self-assembled monolayers. *Org. Elect.* 12, 148-153, (2011).
- [43] Venkataraman, N. V.; Zuercher, S.; Rossi, A.; Lee, S.; Naujoks N.; Spencer, N. D. Spatial Tuning of the Metal Work Function by Means of Alkanethiol and Fluorinated Alkanethiol Gradients. *J. Phys. Chem. C* 113, 5620-5628, (2009).
- [44] Alloway, D. M.; Graham, A. L.; Yang, X.; Mudalige, A.; Colorado Jr., R.; Wysocki, V. H.; Pemberton, J. E.; Lee, T. R.; Wysocki, R. J.; Armstrong, N. R. Tuning the Effective Work Function of Gold and Silver Using ω -Functionalized Alkanethiols: Varying Surface Composition through Dilution and Choice of Terminal Groups. *J. Phys. Chem. C* 113, 20328-20334, (2009).
- [45] Wu, K.-Y.; Yu, S.-Y.; Tao, Y.-T. Continuous Modulation of Electrode Work Function with Mixed Self-Assembled Monolayers and Its Effect in Charge Injection. *Langmuir* 25, 6232-6238, (2009).

- [46] Xu, Y.; Baeg, K.-J.; Park, W.-T.; Cho, A.; Choi, E.-Y.; Noh, Y.-Y. Regulating Charge Injection in Ambipolar Organic Field-Effect Transistors by Mixed Self-Assembled Monolayers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 14493-14499, (2014).
- [47] Lubben, J. F.; Base, T.; Rupper, P.; Kunniger, T.; Machacek, J.; Guimond, S. Tuning the surface potential of Ag surfaces by chemisorption of oppositely-oriented thiolated carborane dipoles. *J. Colloid Int. Sci.* 354, 168-174, (2011).
- [48] Base, T.; Bastl, Z.; Havranek, V.; Lang, K.; Bould, J.; Londesborough, M. G. S.; Machacek, J.; Plesek, J. Carborane-thiol-silver interactions. A comparative study of the molecular protection of silver surfaces. *Surf. Coat. Tech.* 204, 2639-2646, (2010).
- [49] Base, T.; Bastl, Z.; Plzak, Z.; Grygar, T.; Plesek, J.; Carr, M. J.; Malina, V.; Subrt, J.; Bohacek, J.; Vecernikova, E.; Kriz, O. Carboranethiol-Modified Gold Surfaces. A Study and Comparison of Modified Cluster and Flat Surfaces. *Langmuir* 21, 7776-7785, (2005).
- [50] Base, T.; Bastl, Z.; Slouf, M.; Klementova, M.; Subrt, J.; Vetushka, A.; Ledinsky, M.; Fejfar, A.; Machacek, J.; Carr, M. J.; Londesborough, M. G. S. Gold Micrometer Crystals Modified with Carboranethiol Derivatives. *J. Phys. Chem. C* 112, 14446-14455, (2008).
- [51] Scholz, F.; Nothofer, H. G.; Wessels, J. M.; Nelles, G.; von Wrochem, F.; Roy, S.; Chen, X. D.; Michl, J. Permethylated 12-Vertex *p*-Carborane Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* 115, 22998-23007, (2011).
- [52] von Wrochem, F.; Scholz, F.; Gao, D. Q.; Nothofer, H. G.; Yasuda, A.; Wessels, J. M.; Roy, S.; Chen, X. D.; Michl, J. High-Band-Gap Polycrystalline Monolayers of a 12-Vertex *p*-Carborane on Au(111). *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 3471-3477, (2010).

- [53] Kim, J.; Rim, Y. S.; Liu, Y.; Serino, A. C.; Thomas, J. C.; Chen, H.; Yang, Y.; Weiss, P. S. Interface Control in Organic Electronics Using Mixed Monolayers of Carboranethiol Isomers. *Nano Lett.* 14, 2946-2951, (2014).
- [54] Hohman, J. N.; Claridge, S. A.; Kim, M.; Weiss, P. S. Cage molecules for self-assembly. *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* 70, 188-208, (2010).
- [55] Hohman, J. N.; Zhang, P.; Morin, E. I.; Han, P.; Kim, M.; Kurland, A. R.; McClanahan, P. D.; Balema V. P.; Weiss, P. S. Self-Assembly of Carboranethiol Isomers on Au111: Intermolecular Interactions Determined by Molecular Dipole Orientations. *ACS Nano* 3, 527-536, (2009).
- [56] Bould, J.; Machacek, J.; Londesborough, M. G. S.; Macias, R.; Kennedy, J. D.; Bastl, Z.; Rupper, P.; Base, T. Decaborane Thiols as Building Blocks for Self-Assembled Monolayers on Metal Surfaces. *Inorg. Chem.* 51, 1685-1694, (2012).
- [57] Griffiths, D. J.; Introduction to Quantum Mechanics, 2nd Edition; Pearson Education, (2005)
- [58] Born, M.; Oppenheimer, J. R.; On the quantum theory of molecules, *Ann. Physik*, (1927).
- [59] Gross, E. K. U.; Runge, E.; Many-particle theory (California Univ., Santa Barbara (USA)); (Max-Planck-Institut fuer Festkoerperforschung, Stuttgart (Germany, F.R.))(1986)
- [60] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D.; Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64, 1045, (1992).

- [61] Kohanoff, J.; "Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules Theory and Computational Methods, (Cambridge), (2006)
- [62] Martin, R. M.; Electronic structure: Basic theory and practical methods, APA (6th ed.), Cambridge, UK: Cambridge University Press, (2004).
- [63] Hohenberg, P.; and Kohn, W.; Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, 136, B864, (1964).
- [64] Thomas, L. H.; The Calculation of Atomic Fields. Proceedings of the Cambridge philo-sophical society 23, 542, (1927).
- [65] Fermi, E.; Statistical Method of Investigating Electrons in Atoms. *Zeitschrift für Physik* 48, 73, (1928).
- [66] Baer, Roi.; Electron Density Functional Theory, Lecture notes Institute of Chemistry, The Fritz Haber Center for Molecular Dynamics, (2009).
- [67] Kohn, W.; and Sham, L. J.; 'Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133 (1965).
- [68] Perdew, Wang, J. P.; and Accurate Y.; Simple Representation of The Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B* 45, 13244, (1992).
- [69] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [70] Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; and Lundqvist, B. I. *Phys. Rev. Lett.* 92, 246401, (2004).
- [71] Ashcroft, N. W.; and Mermin, N. D.; Solid State Physics, Saunders, (1976).

- [72] Toffoli, H.; P741 :Principles of Density Functional Theory
- [73] Vanderbilt, D.; *Phys. Rev. B* 41, 7892-7895, (1990).
- [74] Hamann, D. R.; Schlüter M.; and Chiang, C.; *Phys. Rev. Lett.* 43, 1494-1497, (1979).
- [75] Blochl, P. E.; Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 50, 17953, (1994).
- [76] Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* 47, 558, (1993).
- [77] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* 54, 11169, (1996).
- [78] Kresse, G.; Joubert, J. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* 59, 1758, (1999).
- [79] Klimeš, J.; Bowler, D. R.; Michaelides, A. Van der Waals Density Functionals Applied to Solids. *Phys. Rev. B* 83, 195131, (2011).
- [80] Wyckhoff, R. G. "Crystal Structures", 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1958.