

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



**TİTANYUM DİOKSİT YÜZEYLERİNDE SAFSIZLIKLARIN
ELEKTRONİK YAPIYA ETKİLERİ**

DOKTORA TEZİ

VEYSEL ÇELİK

BALIKESİR, EKİM - 2012

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



**TİTANYUM DİOKSİT YÜZEYLERİNDE SAFSIZLIKLARIN
ELEKTRONİK YAPIYA ETKİLERİ**

DOKTORA TEZİ

VEYSEL ÇELİK

BALIKESİR, EKİM - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Veysel Çelik tarafından hazırlanan "TİTANYUM DİOKSİT YÜZEYLERİNDE SAFSIZLIKLARIN ELEKTRONİK YAPIYA ETKİLERİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 15.10.2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Ersen METE



Üye
Prof. Dr. Ali TEKE



Üye
Prof. Dr. Levent SOLMAZ



Üye
Yrd. Doç. Dr. Ali ÇİPİLOĞLU



Üye
Doç. Dr. Halil BABACAN



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 110T394 nolu proje ile ve Balıkesir üniversitesi tarafından BAP 2010/37 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

TİTANYUM DİOKSİT YÜZEYLERİNDE SAFSIZLIKLARIN ELEKTRONİK YAPIYA ETKİLERİ

DOKTORA TEZİ
VEYSEL ÇELİK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ERSEN METE)

BALIKESİR, EKİM – 2012

Bu tezde TiO_2 yüzeyindeki kusur, doping veya adsorpsiyon gibi safsızlık durumlarının elektronik yapıya etkileri araştırıldı. W, N, S, W/N ve W/S katkılı anataz TiO_2 'nin örgü yapıları, elektronik ve optik özellikleri hibrit yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplarıyla çalışıldı. Standart yarı-lokal DFT ve lokal olmayan perdelenmiş Hartree-Fock tam değiş-tokuş enerjilerinin karışımı, hatalı bulunan bant aralıklarını düzeltmekte ve anyon/katyon kaynaklı safsızlık durumlarının fiziğini deneysel gözlemlerle örtüşecek doğrulukta verebilmektedir. Böylece, W/N çifti katkılı TiO_2 'de gözlenen üstün yük taşıyıcı dinamiklerinin, bant aralığındaki N $2p$ akseptör ve W $5d$ donör seviyelerinin birbirini karşılıklı pasifleştirmesi ile kısmi olarak açıklanabileceği gösterildi. W/S çifti ile efektif bant aralığı daralması 1.03 eV'dir. Bunun sebebi geniş yayımlı S $3p$ durumlarının valans bant maksimumunu daha yüksek enerjilere ötelemesi ve iletim bandının minimumunda Ti-S-W hibritli durumların oluşmasıdır. Dolayısıyla, W/S- TiO_2 sistemi nispeten daha güçlü görünür ışık aktivitesi gösterebilir. Stokiyometrik, indirgenmiş ve rekonstrüktif rutil $TiO_2(110)$ yüzeylerinde Pt_n ($n=1-4$) topakları DFT+U metodu ile sistematik olarak çalışıldı. Ti $3d$ elektronları arasına Hubbard U tipi ilave itme eklenerek DFT korelasyon enerjisi düzeltildi. Bu sayede oksijen eksikliği kaynaklı Ti kusur durumlarının fiziğinin makul hassaslıkla elde edilebileceği gösterildi. Pt topakları TiO_2 yüzeylerine kuvvetli bağlanırken kendi formlarını kısmen korumaktadır. Meydana gelen yerel deformasyonlar TiO_2 'nin enerji bant kıyılarına katkıda bulunmaktadır. Ayrıca topaktaki Pt sayısına bağlı olarak bant aralığında keskin enerji seviyeleri oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak platinli titanya yüzeyleri yüksek katalitik aktivite gösterebilmektedir.

ANAHTAR KELİMELELER: Titanyum dioksit, DFT, HSE, DFT+U, doping, anataz, rutil, tungsten, nitrojen, sülfür, platin, adsorpsiyon, yüzey, güneş hücreleri.

ABSTRACT

INFLUENCE OF IMPURITIES ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF TITANIUM DIOXIDE SURFACES

PH.D. THESIS
VEYSEL ÇELİK
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. ERSEN METE)

BALIKESİR, OCTOBER 2012

In this thesis, the effect of doping and adsorption impurities and point defects on the surface electronic structure of TiO₂ has been investigated. The lattice structures, electronic and optical properties of W, N, S, W/N, and W/S doped anatase TiO₂ have been systematically studied by using hybrid density functional theory (DFT) calculations. Mixing of standard semi-local DFT and nonlocal screened exact Hartree-Fock exchange energies corrects underestimated band gaps and gives physics of anion/cation driven impurity states precise to be compared with experimental observations. Thus, enhanced charge carrier dynamics seen in W/N pair doped TiO₂ has been shown to be partially explained by mutual passivation of N *2p* acceptor and W *5d* donor levels in the band gap. Apparent narrowing of the band gap with W/S pair is 1.03 eV. This is due to shift of valance band maximum to higher energies by widely dispersed S *3p* states and occurrence of Ti-S-W hybridized states at the conduction band minimum. Therefore, W/S-TiO₂ system can exhibit relatively stronger visible light activity. Pt_n (n=1–4) clusters on stoichiometric, reduced and reconstructed rutile TiO₂(110) surfaces were systematically studied using DFT+U method. The correlation energy in DFT was complemented by additional Hubbard U type repulsion between Ti *3d* electrons. In this way, the physics of Ti defect states associated with oxygen vacancies have been shown to be described reasonably accurate. While Pt clusters bind strongly to TiO₂ surfaces they partially preserve their shapes. Resulting local deformations contribute to the energy band edges of TiO₂. Moreover, sharp energy levels appear in the band gap depending on the number of Pt in the cluster. Consequently, platinumized titania is able to display enhanced catalytic activity.

KEYWORDS: Titanium dioxide, DFT, HSE, DFT+U, doping, anatase, rutile, tungsten, nitrogen, sulphur, platinum, adsorption, surface, solar cell.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
KISALTIMA LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Fotovoltaik Güneş Hücreleri.....	1
1.2 Yüzey Safsızlıkları ve Kataliz	1
2. HESAPSAL METODLAR.	3
2.1 Hartree-Fock Yaklaşımı.....	5
2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT).....	10
2.2.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	11
2.2.2 Kohn-Sham Transformasyonu.	15
2.3 Periyodik Sistemlerde Düzlem Dalga Taban Açılımı.....	21
2.3.1 Hartree Potansiyelinin Fourier Gösterimi	23
2.3.2 Değiş-Tokuş ve Korelasyonun Fourier Gösterimi	25
2.3.3 Harici Potansiyel – Form ve Yapı Faktörleri..	26
2.3.4 Elektron Yoğunluğunun Hesaplanması.....	27
2.4 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonelleri.	28
2.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)	28
2.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA).....	30
2.4.3 LDA+U Metodu	31

2.4.2	HSE Hibrit Fonksiyoneli.....	38
2.5	Psödo-Potansiyeller	41
2.4.2	İzdüşümsel Zenginleştirilmiş Düzlem Dalga Met. (PAW)	45
3.	DOPİNG SAFSIZLIKLARI.....	48
3.1	Balk Titanyum Dioksit (Titanya).....	48
3.2	Hesapsal Detaylar	51
3.2.1	DFT Toplam Enerjisi ile Gibbs Serbest Enerjisinin Hesabı.....	52
3.3	Bulgular ve Tartışmalar	55
3.3.1	Saf BalkAnataz TiO ₂	55
3.3.2	Nitrojen (N) Dopingi (N@O).....	56
3.3.3	Sülfür (S) Dopingi (S@O)	59
3.3.4	Tungsten (W) Dopingi (W@Ti).....	62
3.3.5	W/N Çift Dopingi.....	65
3.3.6	W/S Çift Dopingi	68
4.	ADSORPSİYON SAFSIZLIKLARI.....	71
4.1	Rutil (110) Yüzey Kesiti	71
4.2	Hesapsal Detaylar	76
4.3	Bulgular ve Değerlendirmeler	78
4.3.1	Stokiyometrik Rutil TiO ₂ (110) Yüzeyinde Pt _n Adsorpsiyonu	81
4.4.1	İndirgenmiş Rutil(110) Yüzeyinde Pt _n Adsorpsiyonu.	87
4.4.1	Rekonstrüktif Rutil TiO ₂ (110) Yüzeyinde Pt _n Adsorpsiyonu.....	92
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	99
5.1	Doping Safsızlıkları	99
5.2	Yüzey Adsorpsiyonu Safsızlıkları	99
6.	KAYNAKLAR.....	101

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: KS DFT denklemlerinin kendisi ile tutarlı (self-consistent) çözüm şeması	20
Şekil 2.2: Gerçek atom tüm elektronları içerirken psödo-potansiyel yaklaşımı ile üretilmiş atom yalnızca yapay 3s elektronlarını içermektedir. Bu durum psödo-atom konfigürasyonuna göre değişir.....	42
Şekil 2.3: Kesikli eğriler gerçek valans dalga fonksiyonu ve Coulomb potansiyelini gösterirken sürekli eğriler bunların psödo karşılıklarını temsil etmektedir. Burada r_c , çekirdekten olan kesme radyal uzaklığıdır.....	44
Şekil 3.1: TiO_2 rutil ve anataz fazları için konvansiyonel hücre modelleri, a, b, c örgü parametreleri ve temel kristal yönleri ile birlikte gösterilmektedir.....	48
Şekil 3.2: Tek (N@O, W@Ti ve S@O) ve çift doping (W/N ve W/S) için kullanılan 108 atomlu balk anataz TiO_2 modeli. Burada N(S), O yerine ve W de, Ti yerine katılan dopantları göstermektedir.....	52
Şekil 3.3: Saf anataz TiO_2 için durum yoğunluğu (DOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri.....	56
Şekil 3.4: TiO_2 anataz örgüsü içerisindeki tek N dopantının optimize olmuş yapısı. Uzunlukların birimi angstromdur.....	57
Şekil 3.5: HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan saf ve N dopingli anataz TiO_2 için toplam (solda) ve kısmi (sağda) durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO_2 'nin VBM'sini göstermektedir.....	58
Şekil 3.6: TiO_2 anataz örgüsünün içerisindeki tek S dopantının optimize olmuş yapısı. Uzunlukların birimi angstromdur.....	60
Şekil 3.7: HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan saf ve S dopingli anataz TiO_2 için toplam (solda) ve kısmi (sağda) durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO_2 'nin VBM'sini göstermektedir.....	61
Şekil 3.8: (a) N-, (b) S-, (c) W- tek dopingli ve (d) W/N-, (e) W/S kodopingli anataz TiO_2 için temel durum toplam yük dağılımı. Bu üç boyutlu çizimler görsel kolaylık için dopant türlerinin üzerinden (001) düzlemi boyunca kesitlerini göstermektedir.....	62

Şekil 3.9: TiO ₂ anataz örgüsünün içerisindeki tek W dopantının optimize edilmiş yapısı. Uzunlukların birimi angstromdur.....	63
Şekil 3.10: HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan saf ve W dopingli anataz TiO ₂ için toplam (solda) ve kısmi (sağda) durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO ₂ 'nin VBM'sini göstermektedir.....	63
Şekil 3.11: Tungsten (W) ve nitrojen (N) çift dopingi için HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri saf TiO ₂ ile kıyaslamalı olarak sunulmaktadır. Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO ₂ 'nin VBM'sini göstermektedir.....	66
Şekil 3.12: Anataz TiO ₂ içindeki W/N(S) kodopnatlarının optimize edilmiş atomik yapıları. W/N (solda) ve W/S (sağda) için (a), (b) [010] doğrultusunda yandan ve (c), (d) [001] yönünde üstten görünüşleri sunulmaktadır.....	67
Şekil 3.13: Saf TiO ₂ , W/N ve W/S yapıları için hesaplanan absorpsiyon grafikleri.....	68
Şekil 3.14: Tungsten (W) ve sülfür (S) çift dopingi için HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri saf TiO ₂ ile kıyaslamalı olarak sunulmaktadır. Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO ₂ 'nin VBM'sini göstermektedir.....	69
Şekil 4.1: Rutil TiO ₂ (110) yüzey kesitinin optimize atomik yapısı. Gerçek hesap hücresi 5 üçlü katmana karşılık gelen 15 atomik tabakalıdır. Bu model beş üçlü katmandan yalnızca üçünü göstermektedir. Kırmızı toplar oksijenleri, siyah toplar ise titanyum atomlarını temsil etmektedir. Noktali çizgi ile belirtilen alan (1×1) yüzey hücresidir. Bağlar A'dan K'ya kadar büyük harflerle etiketlenmiştir.....	72
Şekil 4.2: Rekonstrüktif (1×2) TiO ₂ (110) yüzeyi için sabit akım değerinde elde edilmiş (a) 500x500 Å ² ve (b) 30x30 Å ² alanlarına ait STM görüntüleri.[151].....	73
Şekil 4.3: Yüzeydeki rekonstrüksiyon için önerilen (a) Onishi-Iwasawa (b) Park modeli. Kırmızı toplar oksijen, gri toplar titanyum atomlarını temsil etmektedir.....	74
Şekil 4.4: (a) Onishi-Iwasawa ve (b) Park modellerinin üstten görünüşü. Kırmızı toplar oksijen, gri toplar titanyum atomlarını temsil etmektedir.....	74

Şekil 4.5: $\text{TiO}_2(110)$ yüzey süperhücrelerinde bir üçlü-tabaka üç atomik katmandan oluşmaktadır. Kesikli çizgili bölge O-Ti ₂ O ₂ -O katmanlarının birimini göstermektedir.....	76
Şekil 4.6: Stokiyometrik rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinde Pt_n (n=2-4) topaklarının minimum enerji adsorpsiyon geometrileri. O, Ti ve Pt atomları sırasıyla kırmızı, beyaz ve gri toplarla temsil edilmiştir. (a) Pt_2 dimerinin, (b) Pt_3 trimerinin ve (c) Pt_4 tetramerinin bağlanış yapısını göstermektedir. Küçük resimler topakların bağlanma yerlerinin üstten görünümüdür. Uzunlukların birimi angströmdür.....	83
Şekil 4.7: Stokiyometrik rutil $\text{TiO}_2(110)-4 \times 2$ yüzeyinde Pt_n (n=1-4) için hesaplanmış toplam (mavi) ve topak üzerine izdüşümsel (kırmızı) kısmi durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerjisidir.....	84
Şekil 4.8: Kısmi indirgenmiş rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinde Pt_n (n=2-4) topaklarının minimum enerjili adsorpsiyon geometrileridir. Kırmızı, beyaz ve gri toplar sırasıyla O, Ti ve Pt atomlarını temsil etmektedir. Küçük resimler topakların bağlanma yerlerinin üstten görünümüdür. Uzunluklar angström biriminde verilmiştir.....	88
Şekil 4.9: Kısmi indirgenmiş (pr) rutil $\text{TiO}_2(110)-4 \times 2$ yüzeyinde Pt_n (n=1-4) için hesaplanmış toplam (mavi) ve topak üzerine izdüşümsel (kırmızı) kısmi durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerjisidir.....	89
Şekil 4.10: Ti_2O_3 zinciri eklenmiş rekonstrüktif rutil $\text{TiO}_2(110)$ modelinde (a) Pt ve (b) Pt_2 adsorpsiyon yapıları. Kırmızı, beyaz ve gri toplar sırasıyla O, Ti ve Pt atomlarını temsil ediyor. Bağ uzunlukları angström birimindedir.....	93
Şekil 4.11: Rekonstrüktif rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin Ti_2O_3 zinciri eklenmiş modeline ait Pt_n (n=1-4) adsorpsiyon durum yoğunluğu grafikleri. Mavi yukarı spinli ve kırmızı aşağı spinli yük yoğunluğunu göstermektedir.....	95
Şekil 4.12: Ti_2O_3 zinciri eklenmiş rekonstrüktif rutil $\text{TiO}_2(110)$ modelinde (a) Pt_3 ve (b) Pt_4 adsorpsiyon yapıları. Kırmızı, beyaz ve gri toplar sırasıyla O, Ti ve Pt atomlarını temsil ediyor. Bağ uzunlukları angström birimindedir.....	97

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: Balk TiO ₂ materyali için hesapsal değerler ve deneysel veriler (parantez içindekiler). Hesaplar %22 tam değiş-tokuş katkısı ile HSE06 fonksiyoneli kullanılarak yapıldı.....	56
Tablo 3.2: 18 TiO ₂ birimli anataz süper hücresinin W, S, N, W/N ve W/S dopingleri için hesaplanan formasyon enerjileri (eV).....	64
Tablo 3.2: Dopantların ve onlara bitişik Ti ve O atomlarının Bader analizi ile ortalama yük durumları (e).....	64
Tablo 4.1: Stokiyometrik TiO ₂ (110) yüzeyi için deneysel ve hesapsal bağ uzunluklarının karşılaştırılması. Tüm ölçümlerin birimi angström cinsindedir. Bağların etiketleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir ve Thompson <i>vd.</i> 'ninkine benzerdir.....	79
Tablo 4.2: TiO ₂ (110)-4×2 yüzeylerindeki Pt topakları için hesaplanan toplam ve Pt atomu başına düşen ortalama bağlanma enerjileri (eV).....	91

KISALTMA LİSTESİ

- HK** : Hohenberg ve Kohn
- DFT** : Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
- HSE** : Heyd-Scuseria-Ernzerhof
- UV** : Morötesi (Ultra-violet)
- KS** : Kohn ve Sham
- BO** : Born ve Oppenheimer
- XC** : Değiş tokuş ve korelasyon enerjisi
- LDA** : Yerel yoğunluk yaklaşımı
- GGA** : Genelleştirilmiş gradien yaklaşımı
- B88** : Becke fonksiyoneli
- PBE** : Perdew, Burke ve Enzerhof fonksiyoneli
- HF** : Hartree-Fock
- AMF** : Ortalama alan (Around mean field)
- FLL** : Tamamen lokalize edilmiş limit (fully localized limit)
- LR** : Uzun Menzil (Long Range)
- SR** : Kısa Menzil (Short Range)
- PAW** : İzdüşümsel zenginleştirilmiş düzlem dalga metodu
- LAPW** : Lineerize zenginleştirilmiş düzlem dalgalar metodu
- APW** : Zenginleştirilmiş düzlem dalga metodu
- AE** : Tüm elektronlar

ÖNSÖZ

Bana öğrettikleri, kazandırdığı bakış açısı ve yardımlarından dolayı özellikle danışmanım Prof. Dr. Ersen METE'ye teşekkür ediyorum. Onunla çalışmanın bir şans olduğunu düşünüyorum.

Her zaman yanımda olduğu için ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Şinasi ELLİALTIOĞLU'na teşekkür ediyorum.

Benden hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ediyorum.

1. GİRİŞ

1.1 Fotovoltaik Güneş Hücreleri

Yenilenebilir enerji teknolojileri alanında güneş hücreleri oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Güneş hücreleri için üç önemli parametre vardır. Bunlar üretim, maliyet ve verimdir. Günümüzde en yaygın kullanılan güneş hücreleri silikon tabanlıdır. Silikon tabanlı güneş hücrelerinin çoklu eklemlerinde yaklaşık %40'lık verime çıkılabılırken üretimi zor ve maliyeti yüksektir. Silikon tabanlı p-n eklemli güneş hücrelerine bir alternatif olarak yakın zamanda titanyum dioksit (TiO_2) tabanlı boya ile duyarlılaştırılmış güneş hücreleri (DSSC) icat edilmiştir.[1] Bu konu, hem temel bilimsel sorular içerdiğinden hem de teknolojik uygulamalara uygun olduğundan çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. Bu güneş hücrelerinin üretimi silikon eklemlilere kıyasla oldukça kolaydır. DSSC bir evin mutfağında bile üretilebilirken p-n eklemli silikon tabanlılar için özel tasarlanmış sistemler gereklidir. Üretim şartlarıyla bağlantılı olarak maliyet TiO_2 tabanlılarda oldukça düşüktür. Bununla birlikte, TiO_2 tabanlı güneş hücrelerinin verimi yaklaşık %12'lindedir.[2] Bu değer in yükseltilmesi, temel bilim açısından yeni keşiflerin yapılmasına bağlıdır. Dolayısıyla, araştırmacılar açısından bir motivasyon olarak görülmektedir. TiO_2 tabanlı güneş hücrelerinin veriminin düşük olmasının önemli sebeplerinden biri sahip olduğu geniş bant aralığıdır. Titanyanın bant aralığı rutil fazı için ~3.0 eV ve anataz fazı için ~3.2 eV'dir. Bu değerler daha çok güneş spektrumunun morötesi (UV) bölgesine denk gelmektedir. Ancak yapılan çalışmalar TiO_2 kristalinin içinde ve/veya yüzeyinde uygun safsızlık durumlarının oluşturulmasının bant aralığını daralttığını ve fotouyarılmaya elverişli hale gelebildiğini göstermiştir. Bu bant mühendisliği safsızlık durumları vasıtasıyla görünür ışık altında elektron uyarılmasını tetiklerken elektron taşınımını da yükseltmelidir. Foton ile uyarılan elektron, deşik ile tekrar birleşmeden ilettime katılarak kayıpsız akım oluşturabilmelidir.

1.2 Yüzey Safsızlıkları ve Kataliz

TiO_2 yüzeyleri, özellikle anataz (001), oksijen anti-bağ durumları ve H^+/OH^- redoks çifti potansiyelleri ile uyumlu bant pozisyonları sayesinde yüksek bir katalitik aktifliğe sahiptir.[3] Oksijen kopması veya rekonstrüksiyona uğraması neticesinde oluşan kusur durumları ve/veya geçiş metali atomları katkılanmasıyla gelen diğer

safsızlık durumları, titanyanın hem foto-tepkisinin dalga boyunu görünür bölgeye ayarlamakta hem de katalitik aktivitesini ciddi oranda arttırmaktadır.[4,5] Örneğin, yüzeyi Platin ile dekore edilmiş Nitrojen katkılı titanyum dioksit nanotüp dizilerinin görünür ışık altında CO₂ ve suyu hidrokarbon yakıtlarına yüksek bir katalitik performansla çevirdiği rapor edilmiştir.[6]

Bu çalışmanın amacı, safsızlıkların, TiO₂'in görünür bölgedeki aktivitesini etkili arttırmadaki rolünü mikroskopik bir teoriye dayanan hesaplar ile açıklamaya katkıda bulunmaktır. Bununla birlikte elde edilen sonuçlara dayanarak foto-aktivitenin geliştirilmesi için yeni safsızlık modelleri önermektir. Kullanılan hesapsal metotlar ikinci bölümde ana hatları ile anlatılmaktadır. Yapılan ilk prensipler hesapları 1964 yılında Hohenberg ve Kohn (HK) tarafından önerilen yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) tabanlıdır.[7,8] Standart DFT ile doğru şekilde elde edilemeyen elektronik safsızlık durumları hibrit değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri ile çalışıldı.

Titanyanın foton absorpsiyonunu, bant aralığında enerji durumları oluşturarak görünür bölgeye kaydıran N, S ve W katkılamaları çalışıldı. Bu durumlar yerel tuzaklar gibi davranarak foto-üretmiş elektron-deşik ikilisinin tekrar birleşmesine yol açmaktadır. Bu şekilde yük taşıyıcısı iletiminin zayıflamasını da engellemek için W/N ve W/S çift katkılaması üçüncü bölümde incelendi.

TiO₂ temiz yüzeyinin katalitik aktifliğini görünür ışık altında etkin bir biçimde arttırmak için Pt topaklarının adsorpsiyonu dördüncü bölümde araştırıldı. Prototip yüzeylerden biri olan rutil(110) yapısının temiz, kısmi indirgenmiş ve rekonstrüksiyonlu yapıları ve bunlara bağlanan Pt_n (n=1-4) öbeklerinin morfolojik ve elektronik özellikleri hesaplarla ortaya konuldu.

2. HESAPSAL METODLAR

Çok parçacıklı etkileşimli N elektron ve M iyondan oluşan fiziksel bir sistem için toplam Hamiltonyen

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (2.1)$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.3)$$

biçiminde elektronik Hamiltonyen \hat{H}_e , ve iyonik Hamiltonyen \hat{H}_n 'nin toplamı olarak yazılabilir ($m_e = \hbar = e = 1$). Eşitlik 2.2'deki birinci terim tek elektronların kinetik enerjilerinin toplamıdır, ikinci terim iyon-elektron etkileşimi ve üçüncü terim elektron-elektron etkileşimidir. Denklem 2.3'teki birinci terim iyonların kinetik enerjisi, ikinci terim iyon-iyon etkileşimidir. Burada Z_I iyon yükü, \mathbf{r}_i ve \mathbf{R}_I sırasıyla elektron ve iyonların konum vektörleridir ($i, j = 1 \dots N$; $I, J = 1 \dots M$).

Elektronların kütleleri atomik çekirdeklere, yani iyonlara, kıyasla oldukça küçüktür. Bundan dolayı, elektron ve iyonlardan müteşekkil çok parçacıklı sistemde, iyonlar, harici bir kuvvet alanı etkisine elektronlara nazaran daha geç tepki verebilirler. Buradan hareketle iyonik ve elektronik hareketler birbirinden ayrılarak dalga denklemi

$$\psi(\tilde{\mathbf{R}}, \tilde{\mathbf{r}}) = \chi(\tilde{\mathbf{R}})\varphi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}}) \quad (2.4)$$

formunda yazılabilir. Burada $\tilde{\mathbf{R}} = \{\mathbf{R}_I | I = 1, \dots, M\}$ iyonların toplam konum vektörü ve $\tilde{\mathbf{r}} = \{(\mathbf{r}_i, \sigma_i) | i = 1, \dots, N_e\}$ elektronlar için toplam konum vektörleridir. Denklem (2.4)'deki $\chi(\tilde{\mathbf{R}})$ dalga fonksiyonu iyonları temsil ederken $\varphi(\tilde{\mathbf{r}}, \tilde{\mathbf{R}})$ dalga fonksiyonu elektronları temsil etmektedir. Denklem (2.4) Born ve Oppenheimer'in (BO) adiyabatik yaklaşımı olarak bilinir [9].

BO yaklaşımında iyonlar duruyor gibi düşünüldüğüne göre çok parçacıklı sistemler için yazılan Denklem 2.1'deki çekirdeklerin kinetik enerjisi \hat{T}_n sıfır olacaktır. Buna göre yeni Hamiltonyen

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} = \hat{H}_e + \hat{U}_{nn} \quad (2.5)$$

ifadesi ile yazılır. Burada \hat{H}_e Denklem 2.2'deki, elektronik Hamiltonyen'dir. Ayrıca uzayda çakılı atomik çekirdekler için \hat{U}_{nn} iyon-iyon etkileşim terimi sabit bir değer alır. Böylece elektronik enerji

$$\hat{H}^{BO} \varphi_B^0(\tilde{\mathbf{r}}) = E^{BO} \varphi_B^0(\tilde{\mathbf{r}}) \quad (2.6)$$

özdeğer denklemi ile hesaplanabilir. Burada dalga fonksiyonundaki üstel sıfır işareti temel duruma ait olduğunu göstermektedir. Sistemin temel durum enerjisinin beklenen değeri

$$E^{BO} = \langle \varphi_B^0 | \hat{H} | \varphi_B^0 \rangle = \min \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_B \rangle \quad (2.7)$$

denklemiyle hesaplanır. Ancak sistemin toplam enerjisi iyonların hareketlerinden doğan enerjileri de hesaba katıldığında bulunabilir. Buna göre toplam enerji

$$\hat{H}^{BO} = \hat{T}_n + E^{BO}(\tilde{\mathbf{R}}) \quad (2.8)$$

$$\hat{H}^{BO} \chi(\tilde{\mathbf{R}}) = E \chi(\tilde{\mathbf{R}}) \quad (2.9)$$

eşitliği ile bulunur. Böylelikle iyonik ve elektronik serbestlik dereceleri birbirinden ayrılmış olur. Elektronlar kuantum mekaniksel olarak ele alınmalıdır. İyonlar ise çoğu durumda klasik yaklaşım ile tanımlanabilir.

2.1 Hartree-Fock Yaklaşımı

Çok parçacıklı sistemlerin dalga fonksiyonu çözümleri tam olarak elde edilememektedir. Ancak tek parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemini belirli potansiyeller için tam çözülebilmektedir. Hartree-Fock teorisinin (HF) önerdiği yöntem, çok elektronlu bir sistemde her bir elektronun ortalama bir potansiyel içinde diğerlerinden bağımsız hareket etmesine dayanır. Bu şekilde çözülebilen tek parçacık dalga fonksiyonları (ϕ_i) ile varyasyonel çok parçacık dalga fonksiyonu (Φ) oluşturulabilir. Burada ϕ_i dalga fonksiyonlarının katsayıları değiştirilerek Φ 'nin optimizasyonu yapılabilir.

Eşitlik 2.2'deki \hat{H}_e Hamiltoniyen'inde birinci ve ikinci terimler tek parçacık operatörleridir, üçüncü terim ise elektron-elektron yani iki-parçacık operatörüdür. Buna göre Eşitlik 2.2'yi aşağıdaki gibi iki kısımda ele alabiliriz;

$$\hat{H}_e = \underbrace{\sum_i^N [\hat{t}_i + u(\mathbf{x}_i)]}_{\text{Tek-parçacık operatörü}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i \neq j}^N \hat{v}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)}_{\text{Çift-parçacık operatörü}}, \quad (2.10)$$

Buradaki tek parçacık operatörü, kinetik enerji ($\hat{t}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2$) ve $u(\mathbf{x}_i)$ elektron-iyon etkileşimi operatörlerinden ve çift parçacık operatörü elektron-elektron etkileşimi operatöründen oluşmaktadır. HF metodunda çift-parçacık operatörü, efektif tek parçacık potansiyeli ile yaklaşık olarak temsil edilir. Böylece birbiriyle etkileşmeyen herbir parçacık diğer yüklerin oluşturduğu efektif bir potansiyel etkisinde olacak şekilde bir denklem yazılabilir. Bu alt sistem için Hamiltonyen,

$$\hat{h}_{HF} = \hat{t}_i + \hat{v}_{HF}^i \quad (2.11)$$

eşitliğidir. Burada \hat{t}_i , tek parçacığın kinetik enerji operatörü ve \hat{v}_{HF}^i , tek parçacığı etkileyen efektif potansiyeldir. HF sisteminin N tane parçacık için toplam Hamiltonyeni

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i^N \hat{h}_{HF}^i = \sum_i^N (\hat{t}_i + \hat{v}_{HF}^i) \quad (2.12)$$

eşitliğidir. Uygun şartlarda

$$\hat{H}_{HF}\Phi = E\Phi \quad (2.13)$$

özdeğer denkleminin çözümü vardır. Buradaki Φ , varyasyonel dalga fonksiyonudur ve $\phi_i(\mathbf{x}_i)$ tek parçacık dalga fonksiyonları ile oluşturulur. Varyasyonel çok parçacık Φ dalga fonksiyonu Slater determinant ile kurgulanır ve

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_3(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.14)$$

eşitliği ile yazılır. Burada $1/\sqrt{N!}$ normalizasyon katsayısıdır. Bu, gerçek çok parçacık temel durum dalga fonksiyonu değildir. Slater determinant, varyasyonel Φ dalga fonksiyonunun fermiyonlar için anti-simetrik olmasının bir sonucudur. Bu özellik Pauli dışarlama ilkesinin bir gereğidir. Buradaki her bir $\phi_i(\mathbf{x}_i)$ tek parçacık dalga fonksiyonu ayrı ayrı Eşitlik 2.11'de verilen ilgili Hamiltonyen için

$$\hat{h}_{HF}\phi_i = \tilde{\epsilon}\phi_i \quad (2.15)$$

özdeğer denkleminin çözümüdür. Ancak bu denklemin çözülebilmesi v_{HF} efektif potansiyelinin elde edilmesine bağlıdır.

Elektronik enerjinin Φ temel durum dalga fonksiyonuna göre beklenen değeri

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle &= \sum_i^N \langle \phi_i | \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) \right] | \phi_i \rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle \phi_i \phi_j | \hat{v} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{v} | \phi_j \phi_i \rangle] \quad (2.16) \end{aligned}$$

ifadesi ile verilir. İkinci toplam $i = j$ için yok olmaktadır. Yani hiçbir elektron kendi ile etkileşmemektedir. Toplam etkileşim, sistemdeki parçacıkların ikili ikili Coulomb etkileşimlerinin toplamıdır. İki özdeş fermiyon ayırt edilemediğinden dolayı, soyut kompleks Hilbert uzayında, bunların etkileşiminin iki farklı olasılığı vardır. Biri

geleneksel olarak doğrudan (direct) etkileşim olarak adlandırılır. Aynı durum bu iki özdeş parçacık yer değiştirdiğinde de elde edilebilir. Bu olası etkileşime de değiş-tokuş (exchange) etkileşimi denir. (Değiş-tokuşun aynı spinli özdeş parçacıklara etki edeceğine dikkat edilmelidir.) Yer değiştiren fermiyonik dalga fonksiyonları bir eksi işareti alır. Sonuçta, etkileşim potansiyelinin beklenen değerinde doğrudan ve değiş-tokuş terimleri vardır. Eşitlik 2.16'daki beklenen toplam enerjinin mümkün olan en düşük değeri varyasyon prensibi ile bulunabilir. Tek elektron dalga fonksiyonlarına göre varyasyonal minimizasyon

$$\frac{\delta}{\delta\phi_\alpha^*(x)} \left[\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_i^N \epsilon_i \int d\mathbf{y} \phi_i(\mathbf{y}) \phi_i^*(\mathbf{y}) \right] = 0 \quad (2.17)$$

denklemdir. (ϵ_i Lagrange çarpanıdır.) Burada α sistemdeki herhangi bir parçacığı temsil etmek üzere

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + u(\mathbf{x}) \right] \phi_\alpha(\mathbf{x}) + \sum_i^N \int d\mathbf{y} \frac{|\phi_i(\mathbf{y})|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \phi_\alpha(\mathbf{x}) - \sum_i^N \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{y}) \phi_i(\mathbf{x})}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \phi_\alpha(\mathbf{y}) d\mathbf{y} = \epsilon_\alpha \phi_\alpha(\mathbf{x}) \quad (2.18)$$

denklemini elde edilir. Denklem 2.18 Hartree-Fock eşitliği olarak bilinir. Bu denklemden ilk ve ikinci operatör kinetik enerji ve elektron-iyon potansiyelidir. Üçüncüsü doğrudan etkileşim ya da Hartree potansiyelidir. Bu terim her parçacığın kendisi de dahil tüm özdeşleri ile Coulomb etkileşimini içerir. Dördüncü operatör lokal olmayan değiş-tokuş potansiyeli olarak isimlendirilir. Hartree teriminde bir parçacığın kendisiyle etkileşme hatası bu değiş-tokuş terimi ile sadeleşir. Buna kendi ile etkileşim düzeltmesi (self-interaction correction, SIC) denir. Değiş-tokuş potansiyelinin etkisi ile aynı spinli elektronlar birbirinden uzak durur. Yani her elektron küçük hacimli değiş-tokuş boşluğu (exchange hole) ile çevrelenir.

Denklem 2.18’ki HF eşitliği ile optimal \hat{v}_{HF} , efektif tek parçacık potansiyeli kurulabilir. Ancak, HF enerji değerinin elde edilebilmesi tek parçacık orbitallerinin bulunmasına bağlıdır. Dolayısı ile Denklem 2.18 normal bir özdeğer problemi değildir. Bu problemin çözümü için kendisi ile tutarlı (self consistent) bir prosedür uygulanmalıdır. Bu prosedüre göre başlangıçta yaklaşık tek parçacık dalga fonksiyonları her bir elektron için oluşturulur. İkinci aşamada HF potansiyeli, \hat{v}_{HF} ,

$$\rho(x, y) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(y) \phi_i(x), \quad (2.19)$$

yoğunluk matrisi ile türetilir. Üçüncü aşamada

$$(\hat{t} + \hat{v}_{HF})\phi_\alpha = \epsilon_\alpha \phi_\alpha \quad (2.20)$$

eşitliği çözülür. Dördüncü aşamada N elektron için ayrı ayrı en düşük enerjili ϕ_α^{yeni} orbitalleri belirlenir. Bu orbitaller ile ikinci aşamadaki efektif potansiyel yeniden hesaplanır. Bu döngü kendisi ile tutarlılık sağlanana kadar devam eder. Döngünün başarılı sonucundan elde edilen tek parçacık dalga fonksiyonları ile Eşitlik 2.14 teki Slater determinant oluşturulur. Elde edilen Φ varyasyonel dalga fonksiyonuna göre Denklem 2.16’da verildiği gibi toplam elektronik enerjinin beklenen değeri bulunur.

HF yaklaşımının en önemli eksiği çok parçacık dalga fonksiyonunun tek dalga fonksiyonları cinsinden Slater determinant formunda kurgulanmasıdır. Dolayısıyla HF efektif potansiyeli gerçek elektron-elektron itmesini temsil etmekte eksik kalmaktadır. Yaygın olarak bu eksiklik elektronlar arasındaki korelasyona bağlanmaktadır. Bu teori, özellikle yüksek korelasyonlu fiziksel sistemlerin

elektronik yapısını doğru şekilde verememektedir. HF genellikle bant aralıklarını olması gerekenden fazla hesaplamaktadır. Küçük moleküler sistemler için kabul edilebilir sonuçlar verebilmektedir.

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

HF metodunda dalga fonksiyonu çözümleri aranmaktadır. Çok parçacıklı sistemde herbiri için ayrı ayrı çözüm gerekmektedir. Bunlarla kurulacak Slater determinant üzerinden beklenen değerler bulmak hesap yükünü oldukça arttırmaktadır. Farklı bir yaklaşım sergileyen 1927 yılında Thomas–Fermi (TF) modeli [10,11] çok parçacıklı bir elektron-iyon sistemine ait toplam enerjinin elektron yoğunluğuna bağlı olarak belirlenebileceğini ileri sürmüştür. Elektronların dalga fonksiyonları yerine toplam yük yoğunluğu ile çalışmak hesabı oldukça kolaylaştırır. Çünkü N elektron için HF metodunda N tane dalga fonksiyonu üzerinden çözüm yapılırken TF yaklaşımında yalnızca elektron yoğunluğu üzerinden hesap yapılabilmektedir. Ancak TF metodu elektronların faz uzayında homojen dağıldığı hipotezine dayanmaktadır. Dolayısıyla, kinetik enerjinin, konum uzayının birim hacim elemanına karşılık gelen bir Fermi küresini dolduran elektron yoğunluğuna göre tanımlanması, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin eksikliği modelin ancak basit atomik sistemler için anlamlı sonuç verebilmesine neden olmuştur. Kavramsal olarak TF modelinden esinlenen yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), 1964 tarihli Hohenberg ve Kohn[7] teoremlerine dayanır. 1965 yılında Kohn ve Sham[8], DFT için çok parçacık problemini, HF yaklaşımını andıran bir şekilde, etkileşmeyen parçacıklar sistemine dönüştüren bir çözüm geliştirdiler. Değiş-tokuş ve korelasyon etkilerini kuruluşu gereği formülasyonunda barındırması ile DFT bir çok metal, yarıiletken ve yalıtkanın temel durum özelliklerini başarıyla açıklayabilmektedir. Bu sayede kısa sürede yoğun madde fiziğinin standart teorisi haline gelmiştir. Deneyi yapılmadan önce fiziksel özellikleri DFT ile başarıyla tahmin edilmiş fiziksel sistemler vardır.

2.2.1 Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT'nin temeli, Hohenberg ve Kohn'un (HK) 1964 yılında $V(\mathbf{r})$ harici potansiyelinin etkisi altındaki etkileşimli elektron gazının temel durumu için yaptıkları çalışmaya dayanır. Bu çalışmada elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak toplam enerjinin hesaplanabileceğini ispatladılar ve bu toplam enerji fonksiyonelinin minimum değerinin temel durum enerjisi olduğunu gösterdiler.

Herhangi bir kuantum mekaniksel problemin çözümü dalga fonksiyonunu (ψ) belirlemeye bağlıdır. Dalga fonksiyonu ilgilenilen durum hakkında önemli bilgiler verir. Ancak, özellikle büyük sistemler için çok parçacık dalga fonksiyonu oldukça karışıktır. Örneğin bir elektron için dalga fonksiyonu üç uzaysal ve bir spin değişkenine bağlıdır. Buna göre N tane elektron için çok parçacık dalga fonksiyonu $4N$ tane değişkene bağlı olacaktır. Nümerik olarak herbir uzaysal koordinat için ℓ tane değerle yazılsa ℓ^{3N} gibi depolanması bile mümkün olmayan boyutlara ulaşır. İşte bu noktada elektron yoğunluğunun pratikliği ortaya çıkmaktadır. Yoğunluk fonksiyonu $\rho(\mathbf{r})$ üç uzaysal koordinata bağlıdır. Böylece, elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'a göre varyasyon prensibini uygulayabilmemize olanak sağlar.

Denklem 2.1'de tanımlanan çok parçacıklı fiziksel sistemin üç temel parametresi olan toplam elektron sayısı (N), iyonların konumları (\mathbf{R}) ve çekirdeklerin yükleri (Z), elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ cinsinden tam olarak tanımlanabilir. Örneğin elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$, sistem için toplam elektron sayısına normalize olur.

$$\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) = N \quad (2.8)$$

Diğer yandan iyonun güçlü potansiyelinden dolayı elektron yoğunluğu iyon merkezlerinde maksimum olur. Buna göre elektron yoğunluğunun maksimumları ile iyonun konum vektörü \mathbf{R} belirlenebilir. İyonun etrafında toplanan elektronların yoğunluğu Z çekirdek yükü ile orantılıdır. Dolayısı ile $\rho(\mathbf{r})$ çekirdek yükü hakkında da bilgi içerir.

Elektron yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$, sistem hakkında bilgi edinmek için önemli bir fonksiyondur. Temel durumda elektron yoğunluğu

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N . \quad (2.10)$$

Hohenberg-Kohn'nun (HK) birinci teoremi, bir elektron gazına etki eden $v(\mathbf{r})$ harici potansiyelinin ve dolayısıyla buna bağlı temel durum toplam enerjisinin elektron yoğunluğunun tek bir (unique) fonksiyoneli olduğunu ifade eder. [7]. Böyle bir sistem için Hamiltonyen

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.11)$$

eşitliği ile yazılabilir. Burada

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.12)$$

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.13)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

eşitlikleridir. Bu teoremin doğru olduğu varsayımıyla başlayalım. Buna göre aynı temel durum yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ 'yu veren birbirinden bir sabit kadar farklı iki harici potansiyel olsun. Farklı $v(\mathbf{r})$ ve $v'(\mathbf{r})$ potansiyeleri sırasıyla iki farklı H ve H' Hamiltonyen'ini verir ve çözümleri sırasıyla Ψ ve Ψ' dalga fonksiyonlarıdır. Varyasyon prensibine göre temel durum dalga fonksiyonunun dışındaki diğer tüm dalga fonksiyonları temel durumdan daha yüksek enerji verir. Böylece

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H + H' - H' | \Psi' \rangle \quad (2.15)$$

eşitsizliğini yazabiliriz. Eğer temel durum dejenere değilse bu eşitsizlik tam olarak sağlanır. Denklem 2.15'teki beklenen değeri tekrar düzenlersek

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \int d\mathbf{r} [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

eşitsizliğini elde ederiz. Benzer yöntemle üslü ve üssüzleri yer değiştirirsek

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \int d\mathbf{r} [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

eşitsizliğini elde ederiz. Bu ifadeleri topladığımızda, kendi ile çelişen

$$E + E' < E' + E \quad (2.18)$$

eşitsizliğini elde ederiz. Buna göre farklı iki harici potansiyel ile aynı yoğunluk elde edilemez.

Yoğunluk, harici potansiyeli, Hamiltonyen'i ve dolayısıyla dalga fonksiyonunu belirler. Böylece toplam enerji yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazılabilir. İkinci teorem, varyasyonel toplam enerjini minimize eden yoğunluğun gerçek temel durum yoğunluğu olduğunu ifade eder.

$$\min E[\rho(\mathbf{r})] = \min \left(F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) \quad (2.19)$$

Temel durum yoğunluğundan farklı bir yoğunluk daha yüksek enerji verir.

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_\rho < E_{\rho'} = \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (2.20)$$

Enerji fonksiyoneli elektron sayısının korunumu sınırlaması altında yoğunluğa göre minimize edebiliriz.

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3r = N \quad (2.21)$$

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d^3r - N \right) \right] = 0 \quad (2.22)$$

Buna göre toplam temel durum enerjisi teoride tam olarak belirlenebilir.

Eşitlik 2.19'daki $F[\rho(\mathbf{r})]$, HK fonksiyoneli olarak adlandırılır, elektron sayısı, iyonik koordinat ve iyon yüklerinden bağımsızdır. Diğer bir değişle $F[\rho(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli herhangi bir parçacık sayısı ve herhangi bir dış potansiyelden bağımsız

olan evrensel fonksiyoneldir. Ancak $F[\rho(\mathbf{r})]$ fonksiyonelinin yapısı ile ilgili bilgi yoktur.

Bu teoremler çok güçlü olmasına rağmen pratikte bir sistemin temel durum yoğunluğunun nasıl bulunacağına dair bir yol göstermemektedir.

2.2.2 Kohn-Sham Transformasyonu

HK teoremlerine göre elektron ve iyonlardan oluşmuş bir sistemin elektronik temel durum enerjisi

$$E_o = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})dr \right) \quad (2.23)$$

denklemleri ile yazılabilir. $F[\rho(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli teknik olarak

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{k.o.}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

denklemindeki terimlerden oluşur. Burada $T[\rho(\mathbf{r})]$ kinetik enerji, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ klasik Coulomb etkileşimleri ve $E_{k.o.}[\rho(\mathbf{r})]$ klasik olmayan kısımdır. HK'nın en büyük kısıtlaması da burada ortaya çıkar. Bu terimlerden yalnızca $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ 'nin matematiksel ifadesi bilinmektedir. Bu problemin nasıl aşılabileceğini Kohn ve Sham'ın (KS) 1965'te yaptıkları çalışmada gösterdiler.[8] Kohn ve Sham, gerçek $F[\rho(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli tanımlayabilmek için temel durum yük yoğunluğu gerçek çok parçacık sistemi ile aynı olan ve tam çözülebilen etkileşimsiz yardımcı bir sistem ele aldılar. Bu KS transformasyonunda yardımcı sistem için fonksiyonel

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.25)$$

formundadır. Burada

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.26)$$

KS yardımcı sistemindeki parçacıkların kinetik enerjilerinin toplamıdır, ψ_i ise yardımcı sistemdeki Kohn-Sham orbitalleridir. Yoğunluk,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.27)$$

toplamı ile tanımlanır. Bu yoğunluk gerçek sistemin yoğunluğu ile aynıdır. $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ terimi elektronik yük yoğunluğunun elektrostatik (Hartree) enerjisidir ve

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.28)$$

şeklinde yazılabilir. Geriye kalan zor kısım, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ fonksiyoneli, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi (XC) olarak adlandırılır. XC teriminin nasıl yazılacağı bilinmemekle birlikte teori tamdır. XC enerjisi

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]) + (E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]) \quad (2.29)$$

ile ifade edilebilir. Burada $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ ve $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ sırasıyla gerçek sistemin kinetik ve elektron-elektron etkileşim enerjileridir. KS yardımcı sisteminde kinetik enerji, efektif potansiyel etkisinde hareket eden bağımsız yapay parçacıkların kinetik enerjilerinin toplamıdır. Gerçek sistemde durum böyle olmadığından kinetik enerjide ($T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]$) kadar bir hata oluşur. Aynı şekilde gerçek sistemdeki elektron-elektron etkileşimi yardımcı sistemde elektronun diğer elektronların oluşturduğu efektif bir potansiyel ile etkileşimi olarak hesaplandığından ($E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]$) kadar bir fark daha oluşacaktır. Bu farkların toplamı XC enerjisi kadardır. Daha önce de değinildiği gibi XC enerjisi DFT için bir bilinmezdir ve oldukça önemlidir. XC enerjisini tanımlayabilmek adına daha sonra bahsedileceği gibi çeşitli yaklaşımlar geliştirilmiştir.

KS sisteminin toplam elektronik enerjisi

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ne}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.30)$$

eşitliği ile yazılır. Burada $E_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$ iyon-elektron etkileşimidir. Daha açık olarak Denklem 2.30

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] &= T_s + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

eşitliğidir. KS sisteminin temel durum için çözümü ya $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğuna göre ya da $V_{KS}(\mathbf{r})$ efektif potansiyeline göre minimizasyon problemidir. Elektronik enerji fonksiyonelinin Kohn-Sham tek parçacık dalga fonksiyonlarına göre minimizasyonu

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ne}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.32)$$

Minimizasyon KS orbitallerinin ortonormalizasyon şartına bağlı kalınarak yapılır.

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.33)$$

Bu yöntem Rayleigh–Ritz prensibi olarak bilinir.[12,13]

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Böylece fonksiyonel türev ile Denklem 2.32 için

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) - \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \right] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \\ & = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Schrödinger denkleminin benzer bir ifade elde etmiş oluruz. Burada V_{KS} Kohn-Sham (efektif) potansiyeli,

$$V_{KS} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) - \sum_I^M \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} . \quad (2.36)$$

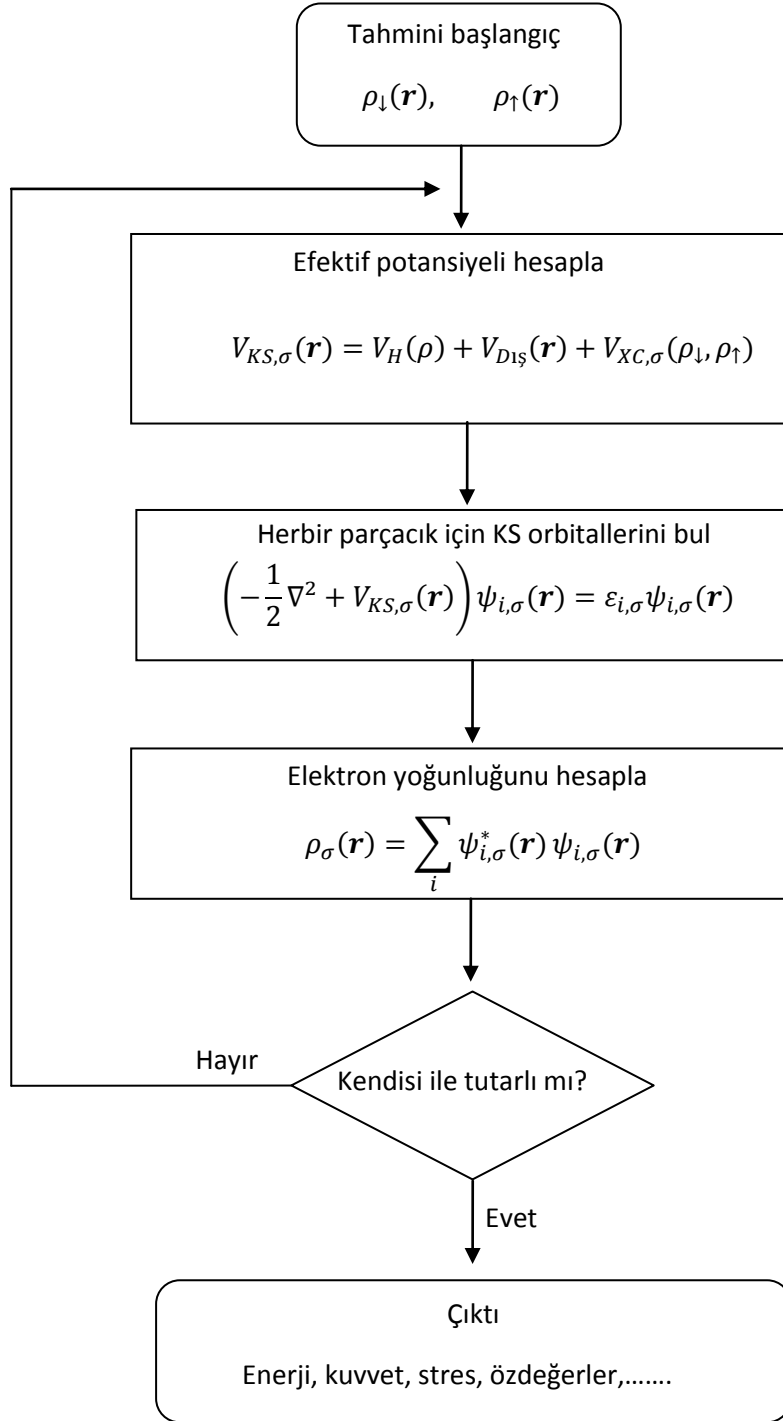
Böylece KS Hamiltonyen'i

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \quad (2.37)$$

denklemleri ile yazılır. Genel gösterimle Schrödinger benzeri KS özdeğer denklemleri

$$(H_{KS} - \varepsilon_i)\psi_i = 0 \quad (2.38)$$

formundadır. Denklem 2.38'deki KS denklemleri Şekil 2.1'de gösterildiği gibi kendisi ile tutarlı olma yöntemi ile çözülebilir. Buna göre herbir parçacık için başlangıçta HK teorisinin sınırlamalarıyla belirlenen tahmini başlangıç elektron yoğunluğu ile V_{KS} türetilir ve KS denkleminde tek parçacık orbitalleri bulunur. Bu çözümler ile yoğunluk ve V_{KS} yeniden oluşturulur. KS denklemleri yenilenen bu potansiyele göre yeniden çözülür. Girdi ve çıktı elektron yoğunlukları kabul edilebilir bir tolerans değeri kadar farklı olana kadar bu döngü devam eder. Dolayısıyla kendi ile tutarlı çözümler elde edilir. Temel durum yoğunluğu belirlenince enerji, kuvvet, stres ve özdeğerler gibi fiziksel nicelikler hesaplanabilir.



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

2.3 Periyodik Sistemlerde Düzlem Dalga Taban Açılımı

Efektif V_{KS} potansiyelindeki tek elektron için elde KS özdeğer denklemi,

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) . \quad (2.39)$$

Bu eşitlikteki V_{KS} efektif potansiyeli, ψ_i ve ε_i ise fiziksel bir karşılığı olmayan tek parçacık KS orbitali ve buna karşılık gelen enerji özdeğeridir. KS dalga fonksiyonlarının varyasyonel minimizasyona uygun bir taban kümesi ile açılması gerekir. Kristaller gibi birim hücreler ile tanımlanan periyodik sistemler için Bloch durumları uygundur. Bir yoğun madde enerji durumunun sonsuza limiti alınabilen büyük bir Ω hacmi üzerinde ortonormalite ve periyodik sınır şartlarını sağlaması gerekir. Prensip olarak bu durumlar Fourier bileşenleri cinsinden açılabilir

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} |\mathbf{q}\rangle . \quad (2.40)$$

Burada $c_{i,\mathbf{q}}$ açılım katsayısı ve $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ normalizasyon sabitidir. $|\mathbf{q}\rangle$ düzlem dalgaları

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad (2.41)$$

ortonormalite şartını sağlar. Açılım 2.40, Denklem 2.39'da yerine konulup soldan $\langle \mathbf{q}' |$ ile çarpıldıktan sonra Eşitlik 2.41'deki gibi integrali alındığında

$$\sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \hat{H}_{KS} | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle c_{i,\mathbf{q}} = \varepsilon_i c_{i,\mathbf{q}'} \quad (2.42)$$

matris denklemi elde edilir. Kinetik enerji operatörünün matris elemanı

$$\langle \mathbf{q}' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{q}|^2 \delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'} \quad (2.43)$$

Kristaller için $V_{KS}(\mathbf{r})$ potansiyeli periyodik olacağından Fourier bileşenlerinin toplamı olarak yazılabilir,

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} V_{KS}(\mathbf{G}_m) e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (2.44)$$

Burada \mathbf{G}_m ters örgü vektörleridir. İlkel hücrenin hacmi Ω_{cell} olmak üzere

$$V_{KS}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{KS}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2.45)$$

Böylece potansiyelin matris elemanları

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{q}' | V_{KS} | \mathbf{q} \rangle &= \sum_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{q}' | V_{KS}(\mathbf{G}_m) | \mathbf{q} \rangle e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \\ &\equiv \sum_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{q}' | V_{KS}(\mathbf{G}_m) | \mathbf{q} + \mathbf{G}_m \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{m}} V_{KS}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{G}_m} \end{aligned} \quad (2.46)$$

Efektif potansiyelin matris elemanları yalnızca bir ters örgü vektörü kadar farklı olan dalga vektörleri için sıfırdan farklıdır. Buna göre eğer $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ ve $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ biçiminde tanımlanırsa herhangi bir \mathbf{k} için özdeğer denklemi

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}) \quad (2.47)$$

olarak elde edilir. Burada

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{H}_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{KS}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'}) . \quad (2.48)$$

Denklem 2.47, i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$) ile etiketlenen yardımcı sistemin herbir parçacığı için ve herbir \mathbf{k} noktasında ayrı ayrı çözülecektir. Bunun için Denklem'de yer alan $V_{KS}(\mathbf{G}_m - \mathbf{G}_{m'})$ potansiyelinin yoğunluklar cinsinden yazılması gerekir. Eşitlik 2.36'da da görülebileceği gibi V_{KS} potansiyeli Hartree, değiş-tokuş ve korelasyon ve harici potansiyelden oluşmaktadır.

2.3.1 Hartree Potansiyelinin Fourier Gösterimi

Hartree potansiyeli Fourier dönüşümü ile

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \left(\int d\mathbf{r}' \frac{\sum_{\mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. İntegralde $u = r - r'$ değişken değişimini yapıldığında

$$\begin{aligned}
V_H(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G}') \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}' - \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \int d\mathbf{u} \frac{e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}}}{|\mathbf{u}|} \\
&= \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G}') \Omega \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} 2\pi \int_0^\infty \int_{-1}^1 \frac{e^{iG'u \cos\theta}}{u} u^2 d(\cos\theta) du \\
&= 2\pi \rho(\mathbf{G}) \int_0^\infty \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{iG} du \\
&= 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G} \int_0^\infty \sin(Gu) du . \tag{2.50}
\end{aligned}$$

Buradaki integral, η regülatörü kullanılarak $\eta \rightarrow 0$ limitinde yazılabilir.

$$\begin{aligned}
V_H(\mathbf{G}) &= 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_0^\infty e^{-\eta u} \sin(Gu) du \\
&= 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G} \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{G}{\eta^2 - G^2} = 4\pi \frac{\rho(\mathbf{G})}{G^2} \quad (G \neq 0) . \tag{2.51}
\end{aligned}$$

Benzer yolla Hartree enerjisi,

$$E_H = \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = 2\pi\Omega \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\rho(\mathbf{G})^2}{G^2} \tag{2.52}$$

2.3.2 Değiş-Tokuş ve Korelasyonun Fourier Gösterimi

Değiş-tokuş ve korelasyon terimi Fourier açılımıyla

$$\begin{aligned}
 \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} d\mathbf{r} \rho(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \epsilon_{xc}(\mathbf{G}') e^{-i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \\
 &= \Omega \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \delta_{\mathbf{G}, -\mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G}) \epsilon_{xc}(\mathbf{G}') = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho(-\mathbf{G}) \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) \\
 &= \Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \epsilon_{xc}(\mathbf{G}) \tag{2.53}
 \end{aligned}$$

Değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelinin Fourier dönüşümü ise

$$V_{XC}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \rho} \{ \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r}) \} \tag{2.54}$$

ifadesi ile yazılabilir. Burada $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ açılımını kullanarak

$$\begin{aligned}
 V_{XC}(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G}') e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} \frac{\partial \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}')}{\partial \rho} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \right\} \\
 &= \frac{1}{\Omega} \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}') \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}''} \rho(\mathbf{G}'') \frac{\partial \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}')}{\partial \rho} \int d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{G}''-\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \right\} \\
 &= \frac{1}{\Omega} \left\{ \sum_{\mathbf{G}'} \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}') \Omega \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}''} \rho(\mathbf{G}'') \frac{\partial \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}')}{\partial \rho} \Omega \delta_{\mathbf{G}'', \mathbf{G}-\mathbf{G}'} \right\}
 \end{aligned}$$

$$= \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} \rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \frac{\partial \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{G}')}{\partial \rho} . \quad (2.55)$$

2.3.3 Harici Potansiyel – Form ve Yapı Faktörleri

Birim hücredeki atom türleri $\kappa = 1, 2, \dots, n_{sp}$ ile etiketlenirse ve herbir κ atom türü için $\tau_{\kappa,j}$ pozisyonunda n_{κ} tane özdeş atom bulunursa, harici potansiyel izole iyonik potansiyellerin süperpozisyonu ile yazılabilir;

$$V_{ne}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\mathbf{T}} V^{\kappa}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa,j} - \mathbf{T}). \quad (2.56)$$

Harici potansiyelin Fourier dönüşümü,

$$V_{ne}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} v_{ne}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\mathbf{T}} V^{\kappa}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa,j} - \mathbf{T}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.57)$$

Burada $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\kappa,j} - \mathbf{T}$ değişken değişimi ile

$$V_{ne}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \int_{\Omega} d\mathbf{u} V^{\kappa}(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u} + \boldsymbol{\tau}_{\kappa,j})} \underbrace{\sum_{\mathbf{T}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}}}_{N_{cell}} . \quad (2.58)$$

N_{cell} birim hücre sayısıdır ve $\Omega = N_{cell} \Omega_{cell}$ 'dir. Buna göre

$$V_{ne}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \underbrace{\int_{\Omega} d\mathbf{u} V^{\kappa}(\mathbf{u}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}}}_{\Omega^{\kappa} V^{\kappa}(\mathbf{G})} \underbrace{\sum_{j=1}^{n_{\kappa}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\tau}_{\kappa,j}}}_{S^{\kappa}(\mathbf{G})} \equiv \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \frac{\Omega^{\kappa}}{\Omega_{cell}} S^{\kappa}(\mathbf{G}) V^{\kappa}(\mathbf{G}). \quad (2.59)$$

Burada $S^{\kappa}(\mathbf{G})$, yapı faktörü ve $V^{\kappa}(\mathbf{G})$ form faktörü olarak isimlendirilir.

2.3.4 Elektron Yoğunluğunun Hesaplanması

Elektron yoğunluğu

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{k,i}^{dolu} \rho_{i,k}(\mathbf{r}) \Rightarrow \rho_{i,k}(\mathbf{r}) = |\psi_{i,k}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.60)$$

eşitliği ile yazılabilir. Toplamda i tüm elektronları tarar. Düzlem dalga tabanında Bloch durumları ile yoğunluk

$$\begin{aligned} \rho_{i,k}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m,m'} c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_m c_{i,m}^*(\mathbf{k}) c_{i,m''}(\mathbf{k}) . \end{aligned} \quad (2.61)$$

Buradaki m'' indisi $\mathbf{G}_{m''} = \mathbf{G}_m + \mathbf{G}$ vektörüne aittir. Böylece yoğunluk tamamen düzlem dalga katsayıları ile tanımlanmış olur. Ancak hesapsal olarak bu toplam sonsuza kadar açılmaz. En düşük orbitaller için $c_m(\mathbf{k})$ katsayılarının değeri toplam enerjiye en büyük katkıyı veren kinetik enerjinin $((k + G_m)^2/2)$ artması ile logaritmik olarak azalır. Yani belirli bir değerden sonra eklenen düzlem dalgaların etkisi yok denecek kadar azdır. Bu sebepten dolayı açılımı belirli bir noktada kesmek

uygun olacaktır. Açılımda dahil edilen düzlem dalga sayısını belirleyen belirleyen bu parametre E_{cut} kesme enerji değeridir. Bu enerji değeri

$$\frac{(k + G_m)^2}{2} < E_{cut} \quad (2.62)$$

eşitsizliğini sağlamalıdır.

2.4 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonelleri

2.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Kohn ve Sham 1965'te yayınladıkları makalelerinde aynı zamanda değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini de (XC) tanımlamaya çalıştılar. Bu makalede her bir bölümlenmiş yerel bölgenin elektron yoğunluğunun aynı yoğunluğa sahip olan homojen elektron gazın davranışına yakın özellikler gösterdiğini kabul eden LDA yaklaşımını önerdiler. Elektronların her bir spini için ayrı bir KS denklemi düşünüldüğünde yapılması gereken yaklaşım L(S)DA olarak adlandırılır.

Homojen elektron gazı elektronların, pozitif yüklerin homojen olarak dağıldığı ortamda hareket ettiği sistemdir. Bu sistemde toplam yük nötürdür. Yaklaşımında bölümlenmiş bölgelerin ϵ_{xc}^{hom} enerjisi ayrı ayrı hesaplanır. E_{xc}^{LSDA} enerjisi

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})) \quad (2.63)$$

eşitliğindeki gibi ϵ_{xc}^{hom} enerjilerinin integralidir. Burada $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ yukarı spinli elektronların $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ aşağı spinli elektronların yoğunluğudur. LSDA, $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ yukarı ve $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$ aşağı spin yoğunlukları ya da toplam spin yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ ile veya eşitlik 2.64'deki kesirli spin polarizasyonu $\zeta(\mathbf{r})$ ile formüle edilebilir.

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho^\downarrow(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (2.64)$$

Polarize olmayan durumlar için LDA formüle edilirken basitçe yoğunluk $\rho^\uparrow(\mathbf{r}) = \rho^\downarrow(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) / 2$ olarak alınabilir. Eşitlik 2.63'deki ϵ_{xc}^{hom} enerjisi, yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ olan homojen elektron gazının her bir parçacığı için değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. ϵ_{xc}^{hom} , değiş-tokuş ve korelasyon kısımlarının toplamı olarak yazılabilir

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{hom}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.65)$$

Buradaki değiş-tokuş enerjisi $\epsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$, yerel bölge için homojen elektron gazına Hartree-Fock metodu uygulanarak hesaplanabilir.[14,15] Korelasyon terimi $\epsilon_c^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ ise Quantum Monte Carlo metodu ile hesaplanır.[16]

LDA yaklaşımı fiziksel bir model sistemden türetilmiştir. Yani deneysel bir sonuca uydurulmamaktadır tamamen ilk prensiplere dayalı bir yaklaşımdır.

2.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımındaki elektron yoğunluğu ile ilgili yaklaşım bazı durumlarda istenen keskinlikte sonuçlar vermemektedir. Bu durumu düzeltmek amacıyla LDA'dan sonra atılan ilk adım genelleştirilmiş gradyent yaklaşımıdır (GGA). Bu yaklaşımda XC fonksiyoneli yük yoğunluğunun gradyeni de eklenerek geliştirilir. GGA'nın en çok kullanılan üç formu Becke[17] (B88), Perdew *vd.*[18] ve Perdew, Burke ve Ernzerhof[19] (PBE)'dir. GGA'daki bu çeşitliliğin sebebi yaklaşımın deneysel verilere uydurma üzerine kurulu olmasıdır. GGA değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), |\nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})|, |\nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})|, \dots] d\mathbf{r} \\ &= \int \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})] F_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), |\nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})|, |\nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})|, \dots] d\mathbf{r} \quad (2.66) \end{aligned}$$

formundadır. Burada F_{xc} boyutsuzdur ve $\epsilon_x^{hom}[\rho(\mathbf{r})]$ polarize edilmemiş homojen elektron gazının değiş-tokuş enerji yoğunluğudur. F_{xc} terimi değiş-tokuş katkısı ve korelasyon katkısının ayrı ayrı toplamı olarak $F_{xc} = F_x + F_c$ formunda yazılabilir.

GGA tabanlı çalışmalar genellikle bağ uzunluklarını, moleküllerin bağlanma enerjilerini ve örgü sabitleri gibi nicelikleri LDA'den daha doğru hesaplayabilir. Ancak yoğunluğun homojen dağıldığı bazı durumlarda LDA deneysel kristal örgü sabitlerine çok daha yakın sonuçlar bulabilmektedir. Hem GGA hem de LDA örgü parametrelerini istenen hassaslıkta hesaplayabilse bile materyalin bazı elektronik özelliklerini tanımlamada yetersiz kalmaktadır. Örneğin, bant aralığını gerçek değerinin çok altında hesaplarlar. DFT, kuruluşu gereği bir temel durum teorisidir. İletim bandı gibi uyarılmış durum özelliklerini doğru vermesi beklenmez. Ayrıca HF teorisinde olduğu gibi elektronun kendisi ile etkileşimini sadeleştirecek şekilde bir

değiş-tokuşa sahip değildir. Özellikle bu durum geçiş metal oksitleri ve nadir elementlerde daha fazla ortaya çıkmaktadır.

2.4.3 LDA+U Metodu

Geçiş metalleri ve nadir metal iyonları kısmi dolu olan d ve f bantlarına sahiptirler. Bu elektronlar arasında yüksek korelasyon vardır. Ancak LDA ve GGA fonksiyonellerinin potansiyelleri yörüngeden bağımsız olmasından dolayı d ve f elektronlarındaki yüksek korelasyonu tam olarak tanımlayamamaktadır. Özellikle bu yörüngelerin tam dolu olmadığı durumlarda problem daha da artmaktadır. Örneğin bazı metal oksitlerde oluşan d karakterindeki kusur durumları standart DFT ile hesaplandığında iletim bandının içerisinde bulunmaktadır. Oysa deneysel veriler bu kusur durumlarının bant aralığında oluştuğunu göstermektedir. Bunun nedeni XC potansiyellerinin kesin olarak tanımlanamamasıdır. Standart DFT'nin bu eksikliğini gidermek için hibrit yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları HSE, PBE0, B3LYP ve LDA+U yöntemleridir. Bunların dışında çok parçacık pertürbasyon teorisine dayalı GW yaklaşımı[20] ve Bethe-Salpeter denklemi[21] yöntemleri bulunmaktadır. Ayrıca, zamana bağlı yoğunluk fonksiyoneli teorisi (TDDFT)[22] de mevcuttur. Bu yöntemler arasında en basit olan yöntem LDA+U metodudur.

LDA+U metodunun ana fikri bütün elektronik varyasyonel uzayı iki alt grupta ele almaktır. Biri lokalize olmayan s , p elektronlarıdır ki orbitalden bağımsız tek parçacık LDA (veya GGA) potansiyeli ile tarif edilebilir. Diğer atomik merkezler etrafında lokalize olan d veya f elektronlarıdır ki ortalama alan (HF) teorisindeki gibi $d-d$ ($f-f$) Coulomb etkileşimi $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ (n_i orbital doluluğu) gibi bir terimle düşünülmelidir.[23] U , yörüngeye bağlı Coulomb itme enerjisidir. Bir d iyonunu (d elektronu sayısı değişebilen) açık bir sistem olarak düşünelim. Toplam d elektronu sayısına göre $N = \sum_i n_i$, $d-d$ etkileşiminin Coulomb enerjisi $E = UN(N - 1)/2$ 'dir. Bu, LDA enerjisinden çıkarılıp Hubbard tipi bir terim eklenirse

$$E = E_{LDA} - \frac{1}{2}UN(N-1) + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (2.67)$$

fonksiyoneli elde edilir. Spin serbestlik derecelerini içeren genelleştirilmiş L(S)DA+U toplam enerji fonksiyoneli

$$E_{top.}^{L(S)DA+U}[\rho_\sigma(\mathbf{r}), \{n_\sigma\}] = E^{L(S)DA}[\rho_\sigma(\mathbf{r})] + E^U[\{n_\sigma\}] - E_{ik}[\{n_\sigma\}] \quad (2.68)$$

eşitliği ile yazılabilir.[23] Burada σ spin göstergesi, $\rho_\sigma(\mathbf{r})$ spin durumlarının yoğunluğu ve $\{n_\sigma\}$ σ spinleri için d veya f elektronlarının yoğunluk matrisidir. Eşitlik 2.68'teki $E^{L(S)DA}$ terimi standart L(S)DA enerji fonksiyoneli. İkinci terim E^U elektron-elektron Coulomb etkileşimi enerjisidir. Elektronik durumlar, atomik karakteristiklerinden kopmadığı düşünüldüğünde, uzayı dolduran atomik küreler içinde $|nlm\sigma\rangle$ tabanıyla açılabilir. Burada i iyon merkezi, n atomik ana kuantum sayısı, l orbital kuantum sayısı ve m manyetik kuantum sayısıdır. Buna göre, bir nl -kabuğunun kısmen dolu olduğu bir durum için E^U terimi

$$E^U[\{n\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \} \quad (2.69)$$

eşitliği ile tanımlanır.[23] Buradaki, V_{ee} , nl elektronları arasındaki perdelenmiş Coulomb etkileşimidir. Spin yoğunluğu matrisleri,

$$n_{mm'}^\sigma = -\frac{1}{\pi} \int_{E_F} \text{Im} G_{inlm, inlm'}^\sigma(E) dE \quad (2.70)$$

ve

$$G_{inlm,inlm'}^\sigma(E) = \langle inlm\sigma | \frac{1}{E-H} | inlm'\sigma \rangle. \quad (2.71)$$

Eşitlik 2.68'teki E_{ik} terimi d ve f elektronlarına uygulanan itme enerjisinden kaynaklanan fazla enerjiyi sadeleştirir. Bu terim

$$E_{ik}[\{n_\sigma\}] = \frac{1}{2}UN(N-1) - \frac{1}{2}J[N_\uparrow(N_\uparrow-1) + N_\downarrow(N_\downarrow-1)] \quad (2.72)$$

formundadır. Burada N , spin durumlarına göre $N_\sigma = Tr(n_{mm}^\sigma)$ elektron sayısıdır. Toplam sayı $N = N_\uparrow + N_\downarrow$ 'dir. U ve J ise sırasıyla perdelenmiş Coulomb ve değiş-tokuş katkı parametresidir[23]. Değiş-tokuş katkısı ihmal edilirse toplam enerji

$$E_{top.}^{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{1}{2}UN(N-1) \quad (2.73)$$

eşitliği ile yazılabilir. Denklem 2.73'den elde edilen yörünge enerjisini ε_i ile gösterirsek yörüngenin n_i dolu veya boş olmasına göre

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} = \varepsilon_{LDA} + U\left(\frac{1}{2} - n_i\right) \quad (2.74)$$

eşitliği yörüngenin enerjisini verecektir. Denklem 2.74'e göre ilgili elektron durumu dolu ise yani $n_i = 1$ ise durumun enerjisi standart LDA'deki değerine göre $-U/2$ kadar azalır. Benzer biçimde $n_i = 0$ boş durumunda enerji $+U/2$ kadar artacaktır. İlgili yörüngelerin enerjisindeki bu değişimler geçiş metallerindeki Fermi enerji

seviyesi ile iletim bandının birbirinden uzaklaşmasına neden olur. Genel durumlar için efektif tek parçacık potansiyeli

$$\begin{aligned}
V_{mm'}^\sigma &= \frac{\partial(E^U[\{n_\sigma\}] - E_{ik}[\{n_\sigma\}])}{\partial n_{mm'}^\sigma} \\
&= \sum_{\{m\}} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{m''m'''}^{-\sigma} \\
&\quad - (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{m''m'''}^\sigma \} \\
&\quad - U \left(N - \frac{1}{2} \right) + J \left(N^\sigma - \frac{1}{2} \right). \tag{2.75}
\end{aligned}$$

Efektif tek parçacık Hamiltonian'ı de

$$H = H_{LSDA} + \sum_{mm'} |inlm\sigma\rangle V_{mm'}^\sigma \langle inlm'\sigma|. \tag{2.76}$$

Belirlenmesi gereken V_{ee} 'nin matris elemanları kompleks küresel harmonikler ve efektif Slater F^k integralleri[24] kullanılarak

$$\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle = \sum_k a_k(m, m', m'', m''') F^k \tag{2.77}$$

ile ifade edilebilir ($0 \leq k \leq 2l$). Buradaki a_k daha açık şekilde

$$a_k(m, m', m'', m''') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle lm | Y_{kq} | lm' \rangle \langle lm'' | Y_{kq}^* | lm''' \rangle. \tag{2.78}$$

Slater integrali ile perdelenmiş Coulomb (U) ve değiş-tokuş (J) parametreleri arasında ilişki kurulabilir. İlgili d elektronları için F^0 , F^2 ve F^4 ile

$$U = F^0; \quad J = \frac{F^2 + F^4}{14} \quad (2.79)$$

yazılabilir.[23] F^2/F^4 oranı, $3d$ geçiş elementleri için yaklaşık ~ 0.625 'tir[25]. Bu parametreler f elektronları için F^0 , F^2 , F^4 ve F^6 ile

$$U = F^0; \quad J = \frac{(286F^2 + 195F^4 + 250F^6)}{6435} \quad (2.80)$$

şeklinde verilir[23]. Böylece perdelenmiş Coulomb parametresi U, LDA metodunun sınırlamaları üzerinden hesaplanabilir.[26]

Çift hesaplamadan dolayı enerjiye gelen fazladan katkıyı düzeltebilmek için kullanılan iki önemli yöntem bulunmaktadır. Bunlar, ortalama alan civarı (around mean field) (AMF) ve tamamen lokalize edilmiş limit (fully localized limit) (FLL) yaklaşımlarıdır. AMF'de dolu durumlar üzerinden averajlanan elektronik potansiyele gelen LDA+U düzeltmesi sıfırdır. AMF yaklaşımı zayıf korelasyonlu elektronlar için daha çok küçük U sistemlerine uygulanabilir.[27] FLL fonksiyoneli ise iyi lokalize olmuş elektronlar için asıl fiziği daha büyük U değerlerinde yakalayabilir.[28] Sırasıyla AMF ve FLL yaklaşımları

$$E_{AMF}^{ik} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma \sigma'} [U_{mm'} - \delta_{\sigma, \sigma'} J_{mm'}] \bar{n} \bar{n} = \frac{1}{2} U N^2 \frac{U + 2J}{2l + 1} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} N_{\sigma}^2 \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned}
E_{FLL}^{ik} &= \frac{1}{2} \sum_{m \neq m', \sigma \sigma'} [U_{mm'} - \delta_{\sigma, \sigma'} J_{mm'}] \bar{n}_{\sigma} \bar{n}_{\sigma'} \\
&= \frac{1}{2} UN(N-1) - \frac{1}{2} J \sum_{\sigma} N_{\sigma} (N_{\sigma} - 1)
\end{aligned} \tag{2.82}$$

fonksiyonelleri ile verilir.[29] Burada $\bar{n} = N/2(2l + 1)$, düzeltilen orbitallerin ortalama doluluğu ve $\bar{n}_{\sigma} = N_{\sigma}/(2l + 1)$ tek spinin ortalama doluluğudur.

Bu tezdeki çalışmada LSDA+U'nun daha basit hali olan Dudarev vd'nin.[30] geliştirdiği formalizm kullanıldı. Dudarev formülasyonu

$$\hat{H} = \frac{\bar{U}}{2} \sum_{m, m', \sigma} \hat{n}_{m, \sigma} \hat{n}_{m', -\sigma} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{m \neq m', \sigma} \hat{n}_{m, \sigma} \hat{n}_{m', \sigma} \tag{2.83}$$

model Hamiltonyen'i tabanlıdır. Burada m manyetik kuantum sayısı, σ spin durumu ve $\hat{n}_{m, \sigma}$ ilgili yörüngedeki elektron sayısını veren operatördür. \bar{U} ve \bar{J} terimleri perdelenmiş Coulomb elektron-elektron etkileşiminin ortalama küresel matrisleridir. Dudarev formülasyonuna göre LSDA+U enerjisi

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} (n_{m, \sigma} - n_{m, \sigma}^2) \tag{2.84}$$

eşitliği ile yazılabilir. Toplam elektron sayısı $N_{\sigma} = \sum_m n_{m, \sigma}$. Orbitallerin üniter transformasyonuna göre Denklem 2.84'ün invaryant olabilmesi için matris yapısının küresel harmonik temsilinde diagonal olması gerekir.[31] Buna göre LSDA+U enerjisi

$$\begin{aligned}
E_{LSDA+U} &= E_{LSDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} [Tr\rho^{\sigma} - Tr(\rho^{\sigma}\rho^{\sigma})] \\
&= E_{LSDA} + \frac{(\bar{U} - \bar{J})}{2} \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_j \rho_{jj}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{j,l} \rho_{jl}^{\sigma} \rho_{lj}^{\sigma} \right) \right] \quad (2.85)
\end{aligned}$$

formunda yazılır.[30] Burada ρ_{jl}^{σ} , d elektronlarının yoğunluk matrisidir. Sistemdeki bir iyon için yoğunluk matrisi “ m, m' ” indislerine göre diagonaldir ve özdeğerleri $n_{m,\sigma}$ 'dir. Buradaki yerinde (on-site) yoğunluk matrisi ρ^{σ} , idempotent matris (kendisi ile çarpımı kendini veren matris) olduğunda

$$\rho^{\sigma} = \rho^{\sigma}\rho^{\sigma} \quad (2.86)$$

eşitliğini sağlar. Gerçek bir matris ancak değeri 1 veya 0 olduğunda idempotent özelliğindedir. Bu durum tam dolu ya da tam boş enerji seviyelerini temsil etmektedir. İdempotent sınırlarında

$$E^{LSDA+U} = E^{LSDA} \quad (2.87)$$

olacaktır. Böylece enerjiye gelen fazla değer sıfırlanır. Tek elektron potansiyeli toplam enerjinin elektron yoğunluğuna göre türevidir. Buna göre matris gösterimi ile potansiyel

$$V_{jl}^{\sigma} = \frac{\delta E^{LSDA+U}}{\delta \rho_{lj}^{\sigma}} = \frac{\delta E^{LSDA}}{\delta \rho_{lj}^{\sigma}} + (\bar{U} - \bar{J}) \left[\frac{1}{2} \delta_{jl} - \rho_{jl}^{\sigma} \right] \quad (2.88)$$

ifadesi ile yazılabilir. Denklem 2.88'de de görülebileceği üzere LSDA Hamiltonyen'ine eklenen yerinde (on-site) Coulomb etkileşimi spin ve yörüngeye bağlıdır. Böylece Dudarev formülasyonu, Anisimov vd.[28] yörüngeye bağlı formülizasyonu ile Liechtenstein vd.'nin[31] önerdiği rotasyonel invariant fonksiyoneli arasında bir köprü kurmuş olur. Yani bu formalizm Anisimov'daki basitliğe ve Liechtenstein'daki kovaryantlığa sahiptir. Dudarev'in yaklaşımında \bar{U} ve \bar{J} parametreleri ayrı ayrı etkili değildir. Hesapta etkili değer $(\bar{U} - \bar{J})$ farkıdır.

2.4.4 HSE Hibrit Fonksiyoneli

Standart DFT'deki E_{xc} enerjisi daha önce de bahsedildiği gibi tam olarak tanımlanamamaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon etkileri standart DFT'de LDA veya GGA yaklaşımlarıyla ele alınmaktadır. Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE)[32] metodu son zamanlarda E_{xc} enerjisini daha doğru hesaplayabilmek için geliştirilmiş hibrit yöntemlerden biridir. DFT-GGA E_{xc} fonksiyoneli için tam HF değiş-tokuş enerjisi belirli bir oranda katılmaktadır. Yalıtkanlardaki değiş-tokuş etkileşiminin menzili band aralığının bir fonksiyonu olarak eksponansiyel düşüşle sönümlenmektedir. Metallerde bu sönümlenme cebirseldir. Metaller için yapılan HF hesaplarında orbital enerjilerinin k 'ya göre türevleri ıraksamaktadır. Bu tekillik $1/r$ Coulomb potansiyelinin $4\pi/k^2$ Fourier dönüşümünün $k = 0$ için ıraksamasından kaynaklanmaktadır. $1/r$ 'den daha kısa menzilli, perdelenmiş bir Coulomb potansiyeli bu sorunu ortadan kaldırabilir. HSE, HF'nin uzun menzil (long range, LR) kısmını perdelemek için perdelenmiş Coulomb potansiyelini yalnızca değiş-tokuş etkileşimine uygulamayı önermektedir. Buna göre, elektronların Coulomb itmesi gibi Hamiltonyen'in diğer tüm Coulomb etkileşimleri perdelenmeyecektir. Coulomb operatörü kısa menzil (SR) ve uzun menzil (LR) olmak üzere iki kısma ayrılır:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{erfc(\omega r)}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{erf(\omega r)}{r}}_{LR} \quad (2.89)$$

burada $erfc(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ 'dir ve ω ayarlanabilir menzil ayırma parametresidir. Denklemden $\omega = 0$ olduğunda LR kısmı sıfır olur ve SR kısmı tüm Coulomb operatörüne eşit olurken $\omega \rightarrow \infty$ olduğunda ise tersi olur. Denklem 2.89'daki hata fonksiyonu (erf), fonksiyonelleri tanımlamak için kullanılan tabana uygun seçilmektedir.

HSE fonksiyonelinin başlangıç noktası Perdew *vd.*[33] tarafından geliştirilen HF hibrit değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli PBE0[34-37] metodudur. PBE0 fonksiyoneli GGA (PBE) değiş-tokuş korelasyon enerjisine dayanmaktadır ve

$$E_{xc}^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.90)$$

formundadır. Burada, a karıştırma katsayısıdır ve pertürbasyon teorisi hesapları ile değeri 1/4 olarak belirlenmiştir. PBE korelasyon enerjisi çıkarıldığında değiş-tokuş enerjisi

$$E_x^{PBE0} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{PBE} \quad (2.91)$$

elde edilir. Bu enerji yakın ve uzak menzil bileşenlerine ayrılarak

$$E_x^{PBE0} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + aE_x^{HF,LR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) - aE_x^{PBE,LR}(\omega) \quad (2.92)$$

ifadesi ile yazılır. Gerçekçi ω değerleri ile yapılan nümerik testlere göre HF ve PBE LR değiş-tokuş kısımlarından gelen katkı oldukça küçük ve birbirlerini sadeleştirecek şekilde zıt davranışlıdır[32]. Bu terimler ihmal edilirse perdelenmiş Coulomb potansiyelli HSE hibrit yoğunluk fonksiyoneli

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1 - a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \quad (2.93)$$

denklemleri ile yazılır. Lokal olmayan HF değiş tokuş enerjisi

$$E_x^{HF,SR} = -\frac{1}{2} \sum_{kn,qm} \iint d^3r d^3r' \phi_{kn}^*(\mathbf{r}) \phi_{qm}^*(\mathbf{r}') \left(\frac{erfc[\omega(r-r')]}{r-r'} \right) \phi_{kn}(\mathbf{r}') \phi_{qm}(\mathbf{r}) \quad (2.94)$$

denklemdir. Burada $\phi_i(\mathbf{r})$ taban fonksiyonlar, \mathbf{k} ve \mathbf{q} Brillouin bölgesini örnekleme için seçilen noktalar, m ve n ise \mathbf{k} -noktalarındaki bant indisleridir. Yarı lokal kısa menzil PBE perdelenmiş Coulomb potansiyelli değiş tokuş enerjisi yoğunluğu

$$\epsilon_x^{\omega PBE,SR}[\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] F_x^{\omega PBE,SR}[\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] \quad (2.95)$$

formundadır[32]. Buradaki $F_x^{\mu PBE,KA}$, PBE değiş-tokuş deliği (exchange hole) tanımının integralinden elde edilen geliştirme faktörüdür ve LDA üzerine gradient düzeltmeyle beraber kısa menzil Coulomb perdelemesini de içerir :

$$F_x^{\omega PBE,SR}(\rho, s) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty dy y J^{\omega PBE,SR}(\rho, s, y) \quad (2.96)$$

ve

$$J^{\omega PBE,SR}(\rho, s, y) = J^{PBE}(s, y) \times erfc\left(\frac{\omega y}{k_F}\right) . \quad (2.97)$$

Burada $s = |\nabla\rho|/2k_F\rho$ formundaki indirgenmiş gradient ve $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ 'tür. Böylece, perdelenmiş kısa menzil PBE değiş-tokuş enerjisi

$$E_x^{\omega^{PBE,SR}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\omega^{PBE,SR}}[\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] \quad (2.98)$$

ile elde edilir. Uzun menzil terimi ise

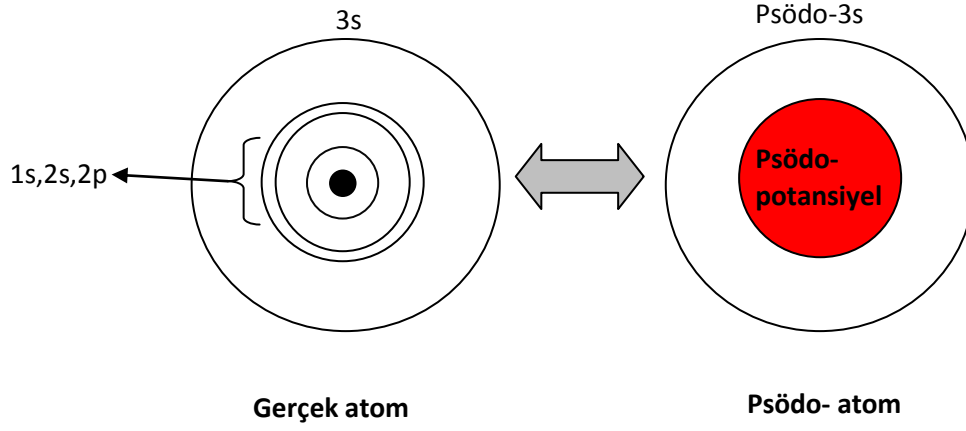
$$E_x^{\omega^{PBE,LR}} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \{ \epsilon_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] - \epsilon_x^{\omega^{PBE,SR}}[\rho(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] \} \quad (2.99)$$

integrali ile yazılır.

HSE metodu ile yapılan hesapların, B3LYP ve PBE0 gibi kendini kanıtlamış diğer hibrit fonksiyonellerle kıyaslanabilecek hassaslıkta sonuçlar verdiği gösterilmiştir.[32] HSE metodunda katılan non-lokal HF değiş-tokuş enerjisi diğer HF hibrit metodlarındaki gibi elektronun kendisiyle etkileşiminden kaynaklanan hatayı düzeltir. Diğer bir avantajı ise hesapsal yükün diğer HF hibrit metotlara göre kısmen daha az olmasıdır.

2.5 Psödo-Potansiyeller

Bir atomda valans elektronlarının, çekideğin güçlü Coulomb potansiyelini ve iç elektronların etkisini benzer şekilde hissedeceği etkin bir potansiyel yazılabilir. Bu yaklaşım, iç elektronların moleküler ve kristal yapılarıdaki bağ oluşumlarında görece etkisiz olmasından kaynaklanır. Etkileşimli çok parçacık sistemi Kohn-Sham teoremi ile etkileşimsiz tek parçacık denklemlerine dönüştürülmektedir. Bu bağımsız tek parçacık denklemleri bir elektronlu atomun Schrödinger denklemine benzerdir. Böylece iyonlara sıkı bağlı iç elektronları yok eden bir transformasyon yapıldığında geri kalan her bir Kohn-Sham valans parçacığına etki edecek harici potansiyele (elektron-iyon etkileşim potansiyeli) ek bir düzeltme potansiyeli gelir.



Şekil 2.2: Gerçek atom tüm elektronları içerirken psödo-potansiyel yaklaşımı ile üretilmiş atom yalnızca yapay $3s$ elektronlarını içermektedir. Bu durum psödo-atom konfigürasyonuna göre değişir.

Şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilen tek bir valans elektronu ve herhangi sayıda iç elektronu olan atomik bir sistem için H Hamiltonyen’i düşünölsün. İç durumlar $\{|\chi_n\rangle\}$ ve özdeğerleri de $\{E_n\}$ olsun. Gerçek $|\psi\rangle$ valans durumun, daha yumuşak osilasyonlu $|\phi\rangle$ psödo-durumu ve iç durumların süperpozisyonuyla açılmış tamamlayıcı bir kısmın toplamı olarak yazılabilir.

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_i^{iç} a_i |\chi_i\rangle \quad (2.100)$$

Açılımdaki a_i sabiti ortogonallik özelliğinden yararlanarak bulunabilir. Valans durumunun bir iç duruma izdüşümü alındığında ortogonallikten dolayı

$$\langle \chi_i | \psi \rangle = \langle \chi_i | \phi \rangle + \underbrace{\sum_i^{i\zeta} a_i \langle \chi_m | \chi_i \rangle}_{a_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \chi_i | \phi \rangle = -a_m \quad (2.101)$$

elde edilir. Böylece valans durumu psödo-dalga fonksiyonu cinsinden yazılabilir,

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_i^{i\zeta} \langle \chi_i | \phi \rangle |\chi_i\rangle . \quad (2.102)$$

Bu duruma ait özdeğer denklemi,

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad H|\phi\rangle - \sum_i E_n |\chi_i\rangle \langle \chi_i | \phi \rangle = E|\phi\rangle - E \sum_i |\chi_i\rangle \langle \chi_i | \phi \rangle. \quad (2.103)$$

Bu ifade düzenlendiğinde

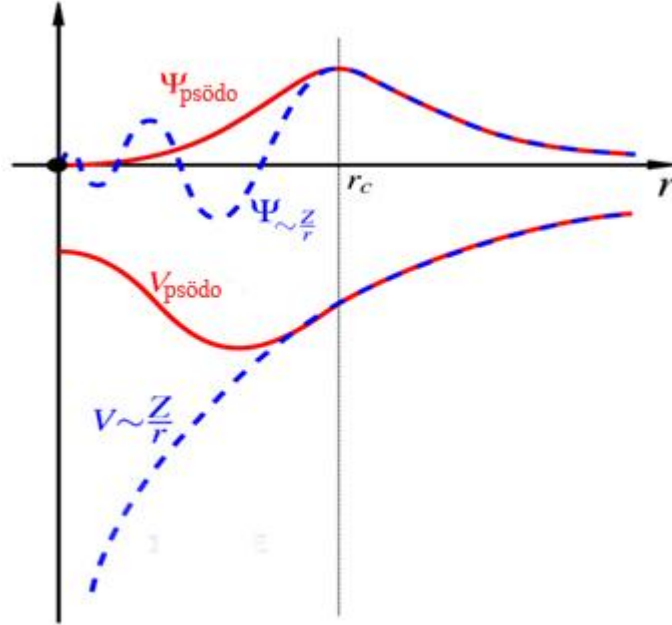
$$H|\phi\rangle + \sum_i (E - E_n) |\chi_i\rangle \langle \chi_i | \phi \rangle = E|\phi\rangle \quad (2.104)$$

veya

$$(H + V_{nl})|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad \text{ve} \quad V_{nl} = \sum_i (E - E_n) |\chi_i\rangle \langle \chi_i| \quad (2.105)$$

Sonuç olarak, yumuşak osilasyonlu psödo-durum (başta belirtildiği gibi), Hamiltonyen'e lokal olmayan bir potansiyel (V_{nl}) eklenmesi şartı ile gerçek valans durumuna ait enerji özdeğerini verebilir.

İç elektronların enerji özdeğerleri valans elektronunun enerji özdeğerinden küçük olduğu için eklenen V_{nl} potansiyeli itici bir potansiyeldir. Böylece ekstra V_{nl} potansiyeli çekici güçlü Coulomb potansiyelini zayıflatarak etkin bir psödo-potansiyel oluşturur.



Şekil 2.3: Kesikli eğriler gerçek valans dalga fonksiyonu ve Coulomb potansiyelini gösterirken sürekli eğriler bunların psödo karşılıklarını temsil etmektedir. Burada r_c , çekirdekten kesme radyal uzaklığıdır.

Şekil 2.3'te psödo-atom ile gerçek atomun dalga fonksiyonu ve potansiyelleri karşılaştırılmaktadır. Psödo-potansiyele karşılık gelen psödo-dalga fonksiyonu istenen herhangi bir kesme r_c yarıçapı içerisinde kalan gerçek dalga fonksiyonunun sert osilasyonunu yumuşatır. Psödo-potansiyel ve psödo-dalga fonksiyonunun,

gerçek atoma yakın fiziksel özellikler gösterebilmesi için r_c kesme yarıçapından sonraki bölgede gerçek karşılıkları ile örtüşmelidir. Bunun yanında r_c 'ye kadar olan iç bölgede psödo-dalga fonksiyonunun gerçek normu verebilmesi, saçılma özellikleri ve başka elektronik konfigürasyonlarda da benzer sonucu verebilmesi gibi özelliklerinin incelenmesi gerekir. Yarıçap r_c psödo-potansiyel için önemli bir parametredir. Yoğunluk fonksiyoneli varyasyonel minimizasyona dayanır. Bu optimizasyon uygun bir baz kümesi ile açılmış dalga fonksiyonlarının açılım katsayıları üzerinden yapılabilir. Teknik açıdan yarıçap büyüdükçe iç bölgedeki eğriler daha yumuşak hale gelir ve bunlar için yapılan açılımda daha az sayıda düzlem dalga yeterli olur. Dolayısıyla hesap kolaylaşırken hassaslık azalır. Kesme yarıçapı küçüldükçe ise tam tersi olur.

Blöchl tarafından geliştirilen izdüşümsel zenginleştirilmiş düzlem dalga (PAW) [38,39] yaklaşımı bu alandaki en güncel psödo-potansiyel metodudur. PAW metodu hem tüm elektronlar hesaba katılmış gibi hassas sonuçlar verebilmekte hem de düşük kesme kinetik enerjisi gerektirdiği için hesapları kolaylaştırmaktadır.

2.5.1 İzdüşümsel Zenginleştirilmiş Düzlem Dalga Metodu (PAW)

PAW metodu standart psödo-potansiyel yaklaşımı ile doğrusal zenginleştirilmiş düzlem dalgalar (LAPW) [40,41] metodunun bir araya getirilmiş halidir. LAPW metodu ise Slater tarafından geliştirilen zenginleştirilmiş düzlem dalga (APW)[42] metodundan geliştirilmiştir. LAPW metodunda uzay iki bölgeye ayrılır bunlardan birincisi merkezi atom olan r_c yarıçaplı küre ve ikincisi bu kürenin dışında kalan bölgedir. Çekirdeğe yakın bölgedeki elektronların kristal içindeki komşu atomların potansiyelinden etkilenmeleri nispeten zayıftır. Buradaki elektronların fiziksel özelliklerini baskın olarak yakın oldukları atomun potansiyeli belirler. Daha dışarıda bulunan valans elektronlarında durum daha farklıdır. Valans elektronları komşu atomların potansiyeli ile çekirdek elektronlarına göre daha fazla etkileşirler. Elektronların bu davranışlarından dolayı çekirdek elektronlarını içine alacak şekilde r_c yarıçaplı küre oluşturarak iki bölgeye ayırmak uygun olacaktır. İki ayrı bölgedeki potansiyel düşünüldüğünde küre içerisindeki elektronlar izole

durumlarındaki gibi küresel potansiyel etkisi altında iken r_c dışındakiler nispeten sabit potansiyel etkisi altındadır. Şekil 2.3'te de gösterilen birinci bölgeyi kapsayan küre zenginleştirilmiş bölge olarak adlandırılır. Burdaki elektron durumlarını tanımlamak için Schrödinger denkleminin küresel potansiyel enerjiye göre küresel harmonik çözümlerinden elde edilen taban kullanılabilir. Küre dışında kalan bölgede potansiyel nispeten sabit olduğundan bu bölgede sabit potansiyele göre elde edilen özçözümlerin tabanı kullanılabilir. Benzer yaklaşım KS denkleminde uygulanabilir. Tüm elektron (AE) dalga fonksiyonu $|\psi\rangle$ 'yi Dirac notasyonunda $|\phi_i\rangle$ taban olmak üzere

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (2.106)$$

açılımı ile yazılabilir. Psödo-dalga fonksiyonunun tanımlı olduğu Hilbert uzayından, AE dalga fonksiyonlarının Hilbert uzayına geçiş yapabilmek için bir T dönüştürme operatörü tanımlanmalıdır. Psödo-dalga fonksiyonu $\tilde{\psi}$ ile gösterilir ise T operatörü etki ettiğinde

$$|\psi\rangle = T|\tilde{\psi}\rangle \quad (2.107)$$

dönüşümü olacaktır. T dönüştürme operatörü tabanı dönüştürür

$$|\phi_i\rangle = T|\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.108)$$

Yine benzer gösterimle psödo-dalga fonksiyonu da

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad (2.109)$$

açılımıyla yazılabilir. T dönüşüm operatörü yalnızca zenginleştirilmiş bölgede etkili olmalıdır. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi r_c noktasından sonra AE dalga fonksiyonu ile psödo-dalga fonksiyonu örtüşmektedir. Dolayısı ile r_c ’den sonra bir dönüştürme işlemine ihtiyaç yoktur. Buna göre T dönüştürme operatörünün etki bölgeleri

$$T = \begin{cases} 1 + \sum_R T_R & r < r_c \\ 1 & r > r_c \end{cases} \quad (2.110)$$

olur. Dalga fonksiyonlarının açılımları kullanılarak

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (2.111)$$

ifadesi yazılabilir. Buradaki c_i katsayıları özel projektör vektörü ile psödo-dalga fonksiyonun iç çarpımından elde edilecektir

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.112)$$

İzdüşümsel zenginleştirilmiş bölgede

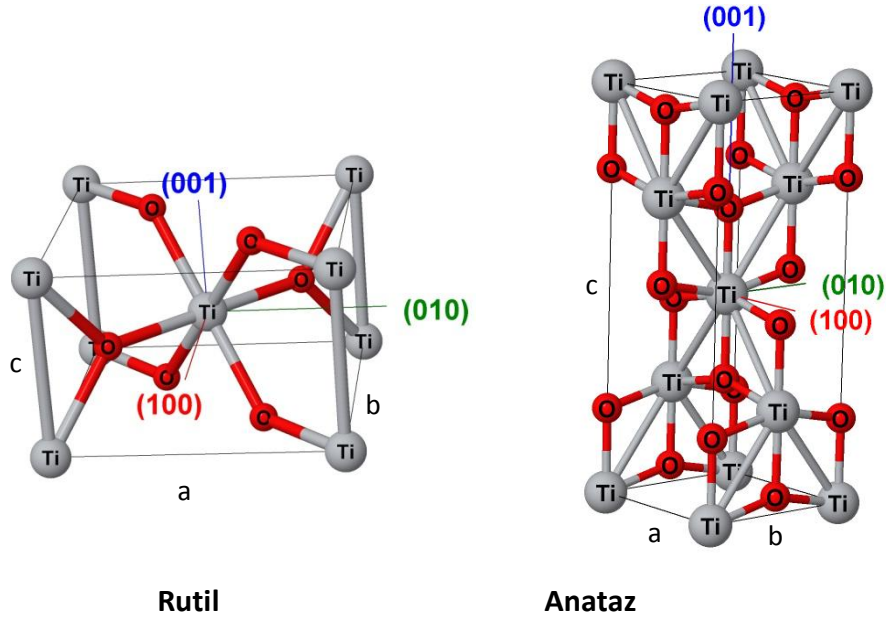
$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \Rightarrow \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.113)$$

ortonormalite şartları sağlanmalıdır.

3. DOPİNG SAFSIZLIKLARI

3.1 Balk Titanyum Dioksit (titanya)

Titanyum dioksit (titanya) kristalleri doğada üç genel morfolojide bulunur. Bunlar rutil (tetragonal), anataz (cisim merkezli tetragonal) ve brukit (ortorombik) fazlarıdır[3]. Bu yapılar arasındaki rutil fazı diğer fazlara nazaran doğada daha bol miktarda bulunmaktadır, eldesi kolaydır ve ısıl olarak diğerlerine göre daha stabildir. Örneğin saf titanya için anataz fazında 600'den 700 °C'ye çıkıldığı aşamada rutil fazına geçişler başlar.[43-45] Bu yapısal faz geçişi geri dönüşümlü değildir. Çünkü rutil termodinamik olarak anataza göre daha karardır.[46,47] Brukit fazında da 900 °C'ye çıkıldığında durum benzerdir. Rutil, yüzeylerinin oksijen koparılabilirliği ile prototip bir metal oksit olarak ilgi çekmektedir. Anataz ise katalitik olarak rutilden daha aktiftir.



Şekil 3.1: TiO₂ rutil ve anataz fazları için konvansiyonel hücre modelleri, a, b, c örgü parametreleri ve temel kristal yönleri ile birlikte gösterilmektedir.

Titanyanın üzerinde en çok araştırılma yapılmış iki fazı rutil ve anatazın geleneksel yapısal modeli Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Rutil ve anataz fazlarının balk yapılarında titanyum atomu altı oksijen atomu ile koordinasyonludur. Her bir

oksijen atomu da üç titanyum atomuyla koordinasyonludur. Bu bağlar malzemenin sınırlarında yada yüzey kesitlerinin oluşumunda kırılmalara uğrarlar.

Gelişen yenilenebilir enerji alanında fotokatalitik süreçler için en uygun metal oksit TiO_2 'dir (titanya). Bunun en önemli sebepleri güçlü oksidasyonu ve yük transferi özellikleri ile birlikte bol bulunabilmesi, zehirli olmayışı ve korozyona karşı dayanıklılığıdır. Titanya, sudan hidrojenin ayrılması, boya ile duyarlılaştırılmış güneş hücreleri (DSSC), görünür bölge ışığı altında kirleticilerin parçalanması ve hidrokarbon yakıtların üretimi gibi önemli alanlar için umut vaat etmektedir.[4,6,48,49] Bu bağlamda, anatazın, rutil ve brukit fazına göre daha yüksek fotokatalitik aktivite göstermesi daha fazla ilgi görmesine neden olmuştur.[50] Saf TiO_2 'nin geniş band aralığı (anataz için ~ 3.2 eV[51], rutil için ~ 3.0 eV[52]) foton absorpsiyonunu güneşin UV bölgesine sınırladığından, saf haldeyken güneş enerjisinin en fazla $\sim 5\%$ 'ni kullanabilir. Optiksel absorpsiyon sınırını görünür bölgeye genişletebilmek ve foto-cevabını geliştirmek için titanyanın elektronik özelliklerini modifiye edebilmek adına büyük çaba sarf edilmektedir. Bu amaçla etkili bir yöntem olan TiO_2 'in kristal atomlarının katyon ve/veya anyonlar ile katkılanması (doping) ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır[54-63].

Nitrojen katkılı titanya en etkili fotokatalistlerden biri olarak düşünülmektedir. Deneysel ve teorik birçok çalışma[64-73] yapılmasına rağmen band aralığında oluşan enerji durumlarının gerçekçi bir tasvirinin yapılmasına hala ihtiyaç duyulmaktadır. Örneğin, Asahi *vd.*[64] N atomunun, O atomu ile yer değiştirerek katkılındığını ve bu sayede O ve N $2p$ durumlarının karışımı ile bant aralığı daralmasına sebep olduğunu ileri sürmektedir. Buna karşın Irie *vd.*[65] N dopingli titanyanın görünür bölgedeki aktivitesinin kaynağının valans bant maksimumunda (VBM) oluşan izole N $2p$ durumunun olabileceğini rapor etmektedir. Azotun modifiye ettiği elektronik bant yapısı doping miktarına bağlıdır.[66,69] Buradan ortaya çıkan diğer bir soru iletim bandının altında lokalize olmuş durumlarla bağlantılı N dopingi miktarıyla artan taşıyıcı yük tuzaklanması ile ilgilidir.[70] Yapılan teorik çalışmaların çoğu böyle bir tuzak seviyesinin varlığını ortaya çıkarmada başarısız olmuştur.

Sülfür, titanyanın elektronik yapısını modifiye etmede etkili olan diğer bir dopanttır. S katkılama tekniğine göre hem O ile bir anyon olarak, hemde Ti ile bir katyon olarak yerdeğişebilir.[74-81] Bunların her ikisi de görünür bölge ışığı altında yüksek fotokatalitik aktivite göstermektedir.[79] Üstelik görünür bölge absorpsiyonu S dopantının atomik yüzdesinin artması ile artmaktadır.[77,78] S $3p$ durumlarının TiO_2 'nin elektronik yapısına etkilerine dayalı güvenilir bir açıklamaya ihtiyaç vardır.

Tek-dopingli TiO_2 genellikle ışık hasatında verimsizdir. Örneğin W gibi geçiş metallere artan katkılanma konsantrasyonunun foton soğurumu ile üretilen yüklerin mobilitesini düşüren bir etkisi vardır[82-84]. Bant aralığında oluşan iyi yerleşmiş izole enerji seviyeleri fotokatalitik verimi azaltan elektron-deşik birleşme merkezleri olarak davranabilir. Böyle tuzak seviyelerini pasifize edebilmek için n-p türü anyon ve katyon ikilileri ile çift doping önerilmektedir[57-69]. Uygun olarak seçilen çift dopantlar bant aralığını daraltmanın yanında tekrar birleşme merkezlerinin azalmasını sağlarlar[85-87]. Bu amaçla son zamanlarda yapılan birçok deneysel çalışma N katkılı titanyaya ek olarak W dopingi yapmaya odaklanmış ve bunun tek dopingli referans sistemlere kıyasla görünür bölgedeki fotokatalitik aktiviteyi oldukça etkili geliştirdiğini göstermiştir.[88-92]

N, S, W, W/N ve W/S katkılanmış anataz TiO_2 'nin elektronik yapısını doğru elde edebilmek için perdelenmiş değiş-tokuş hibrit DFT metodunu kullandık. Bu çalışmada durum yoğunluğunun (DOS) görünür bölge absorpsiyonu ve yük taşıyıcı tuzakları ile ilişkisini hala açıklanmaya ihtiyacı olan deneysel çalışmalar ile karşılaştırarak analizini yaptık. Aynı zamanda bu bölümde ki çalışmada atomik yapı, termodinamik enerji nicelikleri ve anatazın örgü atomları ile yerdeğiştiren iyonların yük durumları tartışıldı.

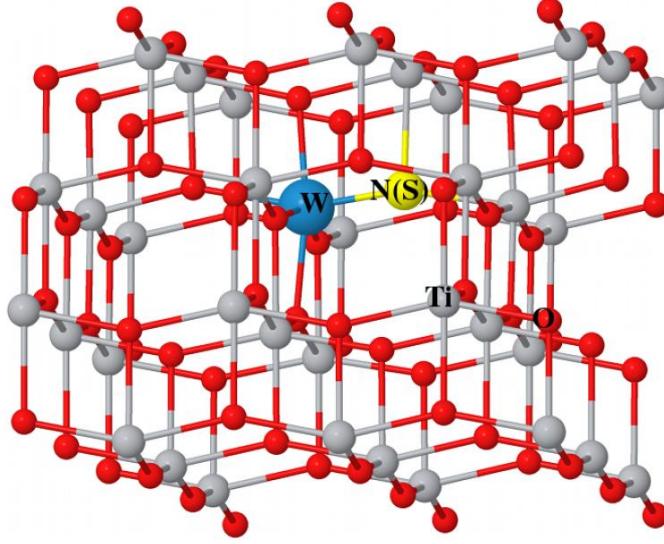
3.2 Hesapsal Detaylar

Bu bölümde spin polarizasyonlu HSE hibrit yoğunluk fonksiyonu hesapları *Vienna ab-initio simulation package* (VASP) kullanılarak yapıldı.[93] İyonik merkezler ve valans elektronları izdüşümsel zenginleştirilmiş dalgalar (PAW) metodu ile ele alındı.[38,39] Dalga fonksiyonlarının açılımında kullanılan düzlem dalga taban kümesi için kesme kinetik enerji değeri 400 eV olarak belirlendi. Ters örgü uzayı yoğunluk fonksiyonelleri için Fast Fourier Transform (FFT) gridleri yüksek hassasiyete ayarlandı. Hem HF hemde GGA değiş-tokuş enerjileri için perdeleme parametresi olarak HSE06 için önerilen[94] $\omega = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ değeri kullanıldı.

Standart DFT, lokal veya yarı lokal XC yaklaşımları ile geçiş metali oksitlerine ait safsızlık durumlarının fiziğini doğru şekilde verememektedir. Bu yetersizliğin üstesinden gelebilmenin bir yolu yarı lokal PBE XC fonksiyoneline bir miktar lokal olmayan HF değiş tokuşu katan HSE hibrit yöntemi kullanmaktır. HSE hesabındaki HF değiş-tokuş enerjisi katkı oranının belirlenmesi gerekir. Becke[95], yaptığı hesaplarda %20'lik HF katkısının yeterli olacağını rapor ederken Perdew *vd.*[96] %25'lik katkının daha uygun olduğunu rapor etmiştir. Bu bölümde yapılan çalışmada HF katkısı saf TiO₂'in deneysel olarak belirlenmiş elektronik ve yapısal özellikleri dikkate alınarak belirlendi. Bu bağlamda, yaptığımız hesaplar %22'lik HF katkısının hem rutil hem de anataz fazları için deneysel veriler ile Tablo 3.1'de de gösterildiği gibi oldukça uyumlu sonuçlar elde edebilmek için yeterli olduğunu gösterdi.

Dopanların periyodik imajları ile etkileşmeyecekleri mesafeyi sağlayacak büyüklükte, konvansiyonel anataz birim hücrenin $3 \times 3 \times 1$ tekrarı ile oluşturulan, Şekil 3.2'deki 108 atomlu süperhücre kullanıldı. N (veya S)'nin O ile ve/veya W'nun Ti ile yerdeğişimlerini içeren çok çeşitli TiO₂ katkılarları modellendi. Ayrıca S ile Ti yerdeğiştirmesi de denendi ve bunun, S'nin O yerine geçmesine göre enerjetik olarak 1.246 eV/hücre daha az tercih edilebilir olduğu bulundu. Hem elektronik hem de yapısal özelliklerin analizlerinde Brillouin bölgesi $2 \times 2 \times 2$ özel *k*-noktaları ağı ile örneklendi. Atomik konumlar ve hücre parametreleri, her bir iyonun üzerindeki

uzaysal kuvvet bileşenleri $0.015 \text{ eV/\text{Å}}$ değerinin altına düşene kadar, kendi ile tutarlı spin polarizasyonlu hesaplarla tam olarak optimize edildi.



Şekil 3.2: Tek (N@O, W@Ti ve S@O) ve çift doping (W/N ve W/S) için kullanılan 108 atomlu balk anataz TiO_2 modeli. Burada N(S), O yerine ve W de, Ti yerine katılanan dopanları göstermektedir.

3.2.1 DFT Toplam Enerjisi ile Gibbs Serbest Enerjisinin Hesabı

Titanyum dioksit büyütme ortamında sıcaklığı T olan ve basıncı P olan oksijen atmosferi içerisinde. Bu ortamdaki T ve P değerleri sabit sayılabilecek değerlerdir. Büyütülen TiO_2 örneği ortam (ısı havuzu) ile sürekli oksijen alışverişi içerisinde ve bu dengelidir. Böyle bir sistem için termal kararlılık analizinde Gibbs serbest enerjisi (GSE) kullanılabilir

$$G = E + PV - TS. \quad (3.1)$$

Burada E iç enerji, P atmosfer basıncı, V hacim, T sıcaklık ve S entropidir. GSE ilgili reaksiyonun gerçekleşebilirliği ve sistemin faz geçişleri ile ilgili önemli bilgiler verir. Örneğin, eşitlik sıfırdan küçük bir değere sahipse reaksiyon kendiliğinden gerçekleşebilir ve dışarı ısı verir. Buna karşın sıfırdan büyük değerlerde reaksiyonun gerçekleşebilmesi için dışarıdan enerji alınması gerekir.

Isı havuzuyla denge halinde bulunan sistemde kimyasal potansiyel μ_i , GSE'nin, i türündeki parçacık sayısına göre değişimine bağlıdır.[97] Buna göre kimyasal potansiyel

$$\mu_i = \frac{dG}{dn_i} . \quad (3.2)$$

Dengede, parçacık sayısı fazlar kontak halindeyken değişmemektedir. Buna göre μ_i kimyasal potansiyelini i parçacığı başına düşen serbest enerjidir.

DFT toplam enerjisi 0 K'de süperhücreyi tanımlayan V hacmine ve N parçacık (termodinamik olarak atom) sayısına bağlıdır. Örgü atomlarının konumlarının optimizasyonu için yapılan DFT hesaplarında iyon başına düşen her bir kuvvet bileşeninin sıfıra yakın değerlerde olması sağlandığından basınç sıfıra yakın kabul edilebilir. Gerçek sistemin üzerindeki basınç da normal şartlar altında ve büyütme ortamında düşüktür. Dolayısıyla, basıncın katkısı toplam enerji ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilecek düzeydedir.[97,98] Bu şartlardaki serbest enerjide PV terimi ihmal edilebilir. Teknik açıdan hassaslıktan fazla kaybetmeden hesap yükünü azaltmak için açılımlarda daha az sayıda düzlem dalga kullanmak tercih edilir. Metal olmayan materyallerde durum yoğunluğunun (density of states, DOS) Fermi enerjisindeki basamak düşüşü dalga fonksiyonlarının açılımında çok fazla sayıda düzlem dalga gerektirmektedir. Bunu azaltmak için Fermi seviyesinin altındaki dolu durumlarda yukarıda bulunan boş durumlara Fermi veya Gaussyan dağılımı gibi bir dağılımla kesirli sayıda elektron bulaştırılır (smearing). Aslında boş olması gereken durumlarda az miktarda elektron bulunduğundan toplam enerji değeri artar. Ancak bu dikkate alınmayacak kadar küçük olacak şekilde bir bulaştırma (smearing) parametresi ile ayarlanır. Dolayısıyla, hesaplar mutlak sıfır civarına tekabül ettiği için, TS terimi de ihmal edilebilir. Termodinamik kararlılığını incelediğimiz sistemlerin kullanım alanı oda sıcaklığıdır. DFT toplam enerjisi bu nispeten düşük sıcaklıkta yaklaşık GSE olarak kullanılabilir.

Isı havuzundaki TiO_2 örneği için

$$\mu_{TiO_2} = \mu_{Ti} + 2\mu_O \quad (3.3)$$

eşitliği sağlanmalıdır. Burada μ_{TiO_2} , μ_{Ti} ve μ_O sırasıyla TiO_2 , titanyum ve oksijenin kimyasal potansiyelleridir. μ_{TiO_2} değeri balk anataz birim hücresine ait DFT toplam enerjisinin TiO_2 formül birimine düşen miktarıdır. O ve Ti kimyasal potansiyelleri deneysel şartlara bağlı değişkenlerdir. Bu durumda, O-zengin ve O-fakir uç ortamları referans noktalar olarak hesaplanabilir. Isı havuzundan oksijen çekilirse TiO_2 'den ortama oksijen geçişleri başlar. Oksijeni eksilen örnekte sayıca artan titanyumlar, titanyum balk metal kristallerini oluşturmaya başlarlar. Oksijen açısından fakir ortamda Denklem 3.3'deki μ_{Ti} için titanyum balk birim hücresindeki atom başına düşen enerji değeri kullanılabilir. Bu durumda μ_O değeri daha önce elde edilmiş μ_{TiO_2} yardımıyla Denklem 3.3 kullanılarak hesaplanabilir. Oksijen ortamda fazla olduğunda O_2 gazı olarak bulunur. Bu durumda ise μ_O değeri O_2 molekülünün toplam enerjisinin yarısıdır. Titanyumun kimyasal potansiyeli de Denklem 3.3'te μ_{TiO_2} 'den O_2 molekülünün toplam enerjisi çıkarılarak hesaplanabilir. Dopanlar için ise kimyasal potansiyeller katkılama aşamalarında kullanıldıkları en kararlı yapılarının toplam enerjilerinden hesaplanabilir.

Tek veya çift doping sistemlerinin formasyon enerjileri (GSE)

$$E_f = E_{dop.} - E_{saf} - n\mu_W - m\mu_{N(S)} + n\mu_{Ti} + m\mu_O, \quad (3.4)$$

ile hesaplandı. Burada $E_{dop.}$ ve E_{saf} sırasıyla doping yapılmış ve saf 108 atomlu birim hücrenin toplam enerjisidir. Formüldeki μ_W , μ_N , μ_S , μ_{Ti} ve μ_O sırasıyla W, N, S, Ti ve O kimyasal potansiyelleridir. Buradaki n , W katyonunun sayısı ve m de N (S) anyonu sayısıdır. Anataz fazının varlığı $\mu_{TiO_2} = \mu_{Ti} + 2\mu_O$ koşuluna bağlıdır. Buna göre büyütme ortamındaki Ti ve O miktarı kimyasal potansiyelleri etkilemektedir. Oksijen miktarının Ti'ye göre daha fazla olduğu ortamda (O-zengin), μ_O kimyasal potansiyeli O_2 molekülünün enerjisinin (E_{O_2}) yarısından hesaplandı. O-zengin durumda Ti kimyasal potansiyeli $\mu_{Ti} = \mu_{TiO_2} - E_{O_2}$ termodinamik denge eşitliğinden hesaplandı. Benzer biçimde titanyum miktarının oksijene göre fazla

olduğu ortamda (Ti-zengin), μ_{Ti} kimyasal potansiyeli Ti metalinin balk birim hücresindeki bir Ti atomunun enerjisinden hesaplanırken oksijenin kimyasal potansiyeli $\mu_O = \frac{1}{2}(\mu_{TiO_2} - \mu_{Ti}^{balk})$ eşitliğinden elde edildi. Ayrıca, μ_W kimyasal potansiyeli $\mu_W = E_{WO_3} - \frac{3}{2}E_{O_2}$ ile bulundu. S ve N için sırasıyla $\mu_S = E_{SO_2} - E_{O_2}$ ve $\mu_N = \frac{1}{2}E_{N_2}$ kullanıldı.

Oluşturulan sistemler içerisindeki atomlar arası yük dağılımının analizi Bader yöntemiyle yapıldı. Bader analizi molekül içerisindeki atom (AIM) tabanlı bir yöntemdir. Atomların etrafındaki Bader hacimlerinin integrasyonu ile yerel yük dağılımı veya birikimi hesaplanabilir. Bu hacimler yük yoğunluğunun gradyen vektör alanının yerel sıfır-akı (zero-flux) yüzeyleri ile sınırlanan gerçek uzay hücresinin bölümleridir. Atomik türler göre Bader analizleri Tablo 3.3’de gösterilmektedir. Burada kullanılan grid, Henkelman *vd.*’nin geliştirdiği ayrıştırma algoritması tabanlıdır.[99]

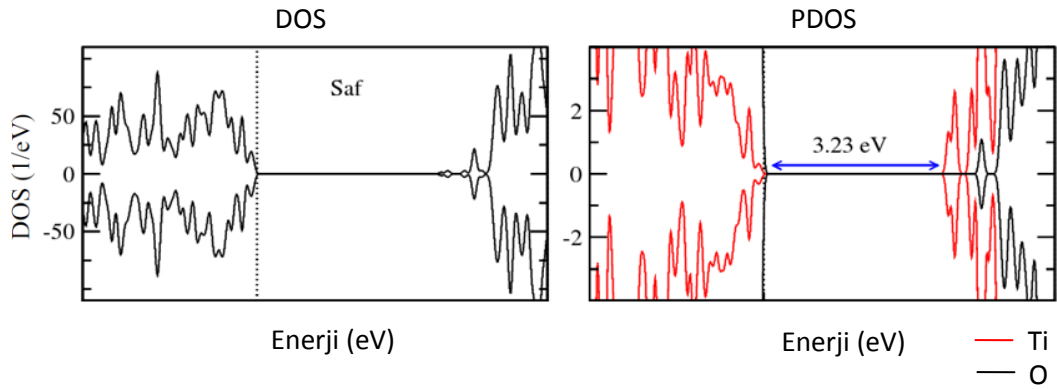
3.3 Bulgular ve Tartışmalar

3.3.1 Saf BalkAnataz TiO₂

Saf TiO₂’nin rutil ve anataz fazları için hesaplanan örgü parametreleri deneysel verilerle Tablo 3.1’de gösterildiği gibi büyük uyum içindedir. Her iki faz için hesaplanan bant aralıklarını HSE fonksiyoneli ciddi miktarda düzeltmektedir. 108 atomlu anataz süperhücresi kullanıldığında bant aralığı 3.23 eV hesaplandı (Şekil 3.3). Bu, 6 atomlu birim hücrenin 3.20 eV değerinden çok az farklıdır. Saf 108 atomlu süperhücre için hesaplanan kısmi durum yoğunluğu (PDOS) grafiğindeki iletim bandının (CB) dip durumları yüksek dağılmalıdır (dispersion). Bu Ti *3d* karakterli enerji durumları izole gibi görünse de aslında iletim bandının bir parçasıdır. İletim bandının dip kısmı, Yamamoto *vd.* saf anataz HSE enerji bantları ile uyumludur.[62] Hesaplanan Bader yükleri Ti ve O için oksidasyon durumlarını sırasıyla +2.84 ve -1.43 olarak vermektedir. Bunlar, formal değerlerine PBE ile bulunanlardan[100] daha yakındır.

Tablo 3.1: Balk TiO₂ materyali için hesapsal değerler ve deneysel veriler (parantez içindekiler). Hesaplar %22 tam değiş-tokuş katkısı ile HSE06 fonksiyoneli kullanılarak yapıldı.

Faz	Örgü parametreleri		Geçiş	Bant aralığı (eV)
	a(Å)	c(Å)		
Rutil	4.57(4.59) ¹⁰¹	2.94(2.95) ¹⁰¹	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.97(3.0) ⁵²
Anataz	3.78(3.78) ¹⁰¹	9.45(9.50) ¹⁰¹	$X \rightarrow \Gamma$	3.20(3.2) ⁵¹



Şekil 3.3: Saf anataz TiO₂ için durum yoğunluğu (DOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) grafikleri.

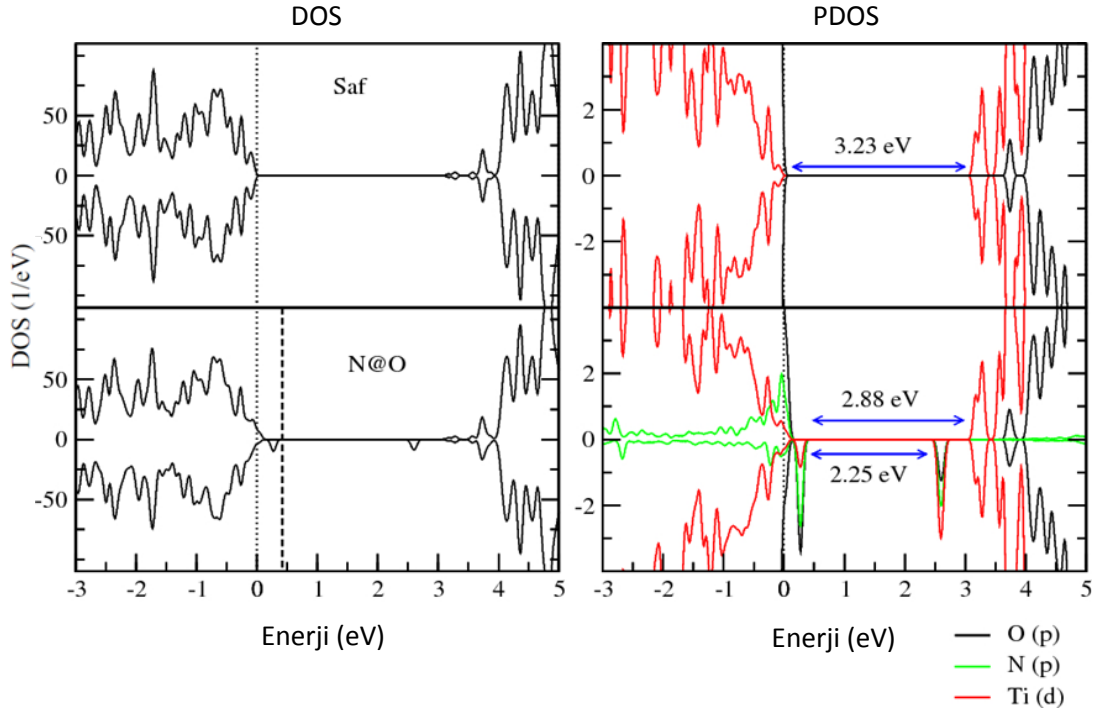
3.3.2 Nitrojen (N) Dopingi (N@O)

Birçok çalışma[64-67] N atomu katkılanması sürecinde N'nin örgü O atomu ile yer değiştirdiğini rapor etmektedir. N katkılı birim hücrenin optimize edilmiş geometrisi Şekil 3.4'te gösterilmektedir. N atomu örgü içerisinde Ti atomları ile üçlü koordinasyondadır. HSE sonuçlarına göre en yakın iki Ti-N bağı uzunluğu 1.96 Å iken üçüncü bağ uzunluğu 2.07 Å'dır. Bağ uzunlukları saf anataz fazındaki Ti-O bağları ile karşılaştırıldığında 1.93 Å olan bağ uzunlukları 1.96 Å'ya artarken 1.97 Å olan bağ uzunluğu da 2.07 Å'ya çıkmaktadır. Buna göre N dopingi örgü yapısını bozmamaktadır. Bader analizi sonuçlarına bakacak olursak hesaplanan yük durumları N için $-1.38e$ ve O için $-1.43e$ 'dir ve aradaki fark azdır. Kristal yapının fazla bozulmaması Bader analizi sonuçları ile de uyumludur. N@O sentezi için hesaplanan formasyon enerjileri, O-fakir ortamda 0.53 eV iken bol oksijenli ortamda beklendiği gibi 5.10 eV'ye yükselmektedir.



Şekil 3.4: TiO₂ anataz örgüsü içerisindeki tek N dopantının optimize olmuş yapısı. Uzunlukların birimi angstromdur.

Deneysel çalışmalar genellikle, N katkılı TiO₂'nin görünür bölgedeki aktivitesinin N *2p* ve O *2p* hibridizasyonu ile bant aralığındaki daralma sayesinde gerçekleştiğini rapor etmektedir.[64,67,68,70] Bu kısmi cevap fotoüretilen elektron-deşik çiftlerinin rekombinasyonu özellikleri[70] ve farklı dalga boyları ile ışınlama altında foto-cevabın değişimi[65,68,69] ile işaret edilen, CB'nin aşağısındaki bir safsızlık seviyesinin bulunma ihtimali ile takviye edilmelidir. X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanarak Irie *vd.*[65] VB'nin üzerinde görünür ışık duyarlılığının sebebi olarak gördükleri bir izole ve dar N *2p* bant oluşumunu rapor ettiler. Yakın zamanda Nakano *vd.*'nin derin-seviye optik spektroskopi (DLOS) ölçümlerinde CB'nin ~1.18 ve ~2.48 eV altında bulunan iki derin seviye tespit edildi.[67] Bant aralığının daralmasına katkıda bulunan 2.48 eV'deki düzeyin O *2p* bantları ile karışarak VB'nin bir parçası gibi davrandığı anlaşıldı. Örneklerin hazırlanması sürecinde meydana gelebilecek oksijen boşluklarının CB'ye daha yakın olan safsızlık seviyesinin potansiyel kökeni olabileceği düşünülmektedir.[67,68,70] Ancak bu konu henüz netliğe kavuşmamıştır. Örneğin, boş N orbitalleri de bu işin içine dahil olabilir.[69]



Şekil 3.5: HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan saf ve N dopingli anataz TiO_2 için toplam (solda) ve kısmi (sağda) durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO_2 'nin VBM'sini göstermektedir.

Teorik açıdan, bant aralığındaki kusur durumlarının sayısı ve yeri DFT metodlarına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Örneğin LDA, VBM kıyısında tek N $2p$ durumu öngörmektedir.[85] GGA ve GGA+U çalışmaları VBM'nin üzerinde izole boş bir enerji seviyesi bulmaktadır[72,73,86,87]. DFT+U metodunda ilave U yerinde (on-site) itme değeri, yalnızca Ti $3d$ elektronlarına etki eder ve söz konusu sisteme özgüdür. Biz bu çalışmada perdelenmiş Coulomb potansiyeline dayalı iki tane N kaynaklı bant aralığı durumu keşfettik (Şekil 3.5). Bunlardan biri baskın N $2p$ karakteri gösteren yarı dolu bağ durumudur ve VBM'nin kıyısında O $2p$ durumları ile karışarak bant aralığının önemli biçimde daralmasına neden olmaktadır. Ayrıca Şekil 3.5'teki PDOS, VB'nin üst kısımlarına doğru N'nin katkısının arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar ile tutarlı olarak, tek N atomu safsızlıklarının diyamanyetik (tek başına işgal) merkezler olarak davrandığı daha önceki elektron paramanyetik rezonans (EPR) çalışmalarında gözlenmiştir.[68] Ayrıca bu enerji durumlarının hibrit karakterde olduğu birçok deney ile de doğrulanmıştır.[64,67-70] Bu hibridizasyon Şekil 3.8a'daki temel durum toplam elektron yoğunluğunda da görülebileceği gibi N merkezlerinin TiO_2 matrisine güçlü bir kovalentlikle

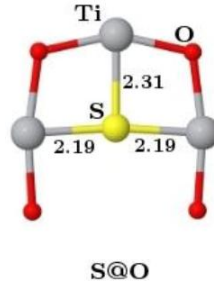
bağlandığını göstermektedir. Spadavecchia *vd.*[69] diffüz yansıma spektroskopisi (DRS) ölçümlerinden, 0.4 N/Ti molar oranında, efektif bant aralığının 2.88 eV olduğunu rapor etti ki, bu değer Şekil 3.5'te gösterilen PDOS hesaplarımız ile örtüşmektedir. Benzer biçimde, Livraghi *vd.* EPR tayflarından elde ettikleri veriler ile bu değeri 2.84 eV olarak bulmaktadır.[68]

Yük taşıma dinamiği ile ilgili çalışmalarda CB'nin 0.75-1.18 eV altında oksijen boşluğu kusur durumlarının var olabileceği düşünülmektedir[67,70,71]. Bu düşünceye göre bu kusur durumları elektron-deşik rekombinasyonunu artırarak görünür ışık altında yük ayrıştırma verimini ciddi oranda azaltmaktadır. Bizim HSE hesaplarımız bir spin bileşeni için CB'nin 0.63 eV altında baskın N 2*p* karakterli izole bir antibağ enerji seviyesi vermektedir(Bkz. Şekil 3.5). Bu, görünür bölgede N safsızlığı merkezli bir tuzak seviyesi olarak davranabilir. N konsantrasyonunun artması ile quantum verimindeki düşüş bu boş N 2*p* enerji seviyeleri ile de ilişkili olabilir. Bu, civardaki olası oksijen boşluklarının varlığı ile çelişmez. Ayrıca sonuçlarımız ile tutarlı olarak Spadavecchia *vd.*[69] tuzaklama mekanizmasının izah edilmesinde boş N orbitallerine yük transferi olasılığından söz etmektedir.

3.3.3 Sülfür (S) Dopingi (S@O)

Yapılan çalışmalar, sülfürün TS₂'nin oksidatif tavlanması ile anataz örgüsündeki bir O ile yer değiştirebileceğini göstermektedir.[74,75,78] Ayrıca katyonik doping yani S'nin Ti atomu ile yer değiştirmesi de Ohno *vd.*[76] tarafından başarılmıştır. Son zamanlarda O ile S atomunun yerini değiştirebilmek için Li *vd.* alternatif bir sentez prosedürü önerdi.[79] Bu ihtimalleri düşünerek 108 atomlu süperhücrede S@O ve S@Ti konfigürasyonlarının her ikisini de optimize ettik ve S@O'nun enerji bakımından 1.246 eV/hücre kadar daha tercih edilir olduğunu bulduk. Anataz TiO₂ örgüsündeki O ile yerleşen tek S dopanın optimize edilmiş geometrisi Şekil 3.6'da sunulmaktadır. Bir oksijen ile karşılaştırıldığında S dopantının valans elektronları daha fazla hacim kaplamaktadır (Bkz. Şekil 3.8b). Dolayısıyla Ti-S bağ uzunlukları 2.19 ve 2.31 Å olurken doping yapılmamış durumda ilgili Ti-O bağları 1.93 ve 1.97 Å'dur. Bu yerel yapısal değişimler N'ninkine göre S dopanın formasyon enerjisinde yükselmeye neden olmaktadır

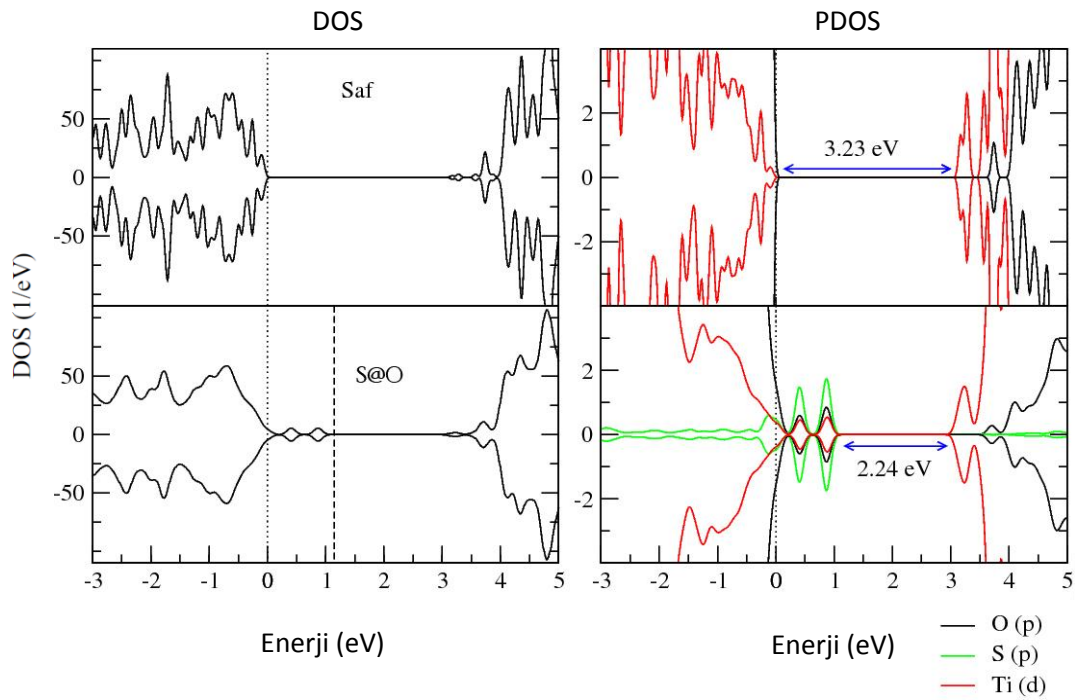
(Bkz Tablo 3.2). O-fakir şartlarda hesaplanan 3.58 eV değeri daha önce yapılmış teorik bir çalışma ile makul düzeyde uyumludur.[81] Bununla birlikte, S(O)'nun yük durumu HSE ile -1.17e(-1.43e) olarak hesaplanmasına karşın (Bkz. Tablo 3.3), önceki bir standart DFT çalışmasında S ve O için bu değerler sırasıyla -0.28e ve -0.67e olarak bulunmuştur.[81] Nominal olarak kristal içerisinde S'nin O^{2-} 'ye benzer biçimde S^{2-} olarak kalması beklenir. Kısaca, HSE fonksiyonelinin, yük yoğunluğunun uzaysal dağılımını düzelttiği ve elektronegativiteleri nominal değerlere daha yakın tahmin ettiği söylenebilir.



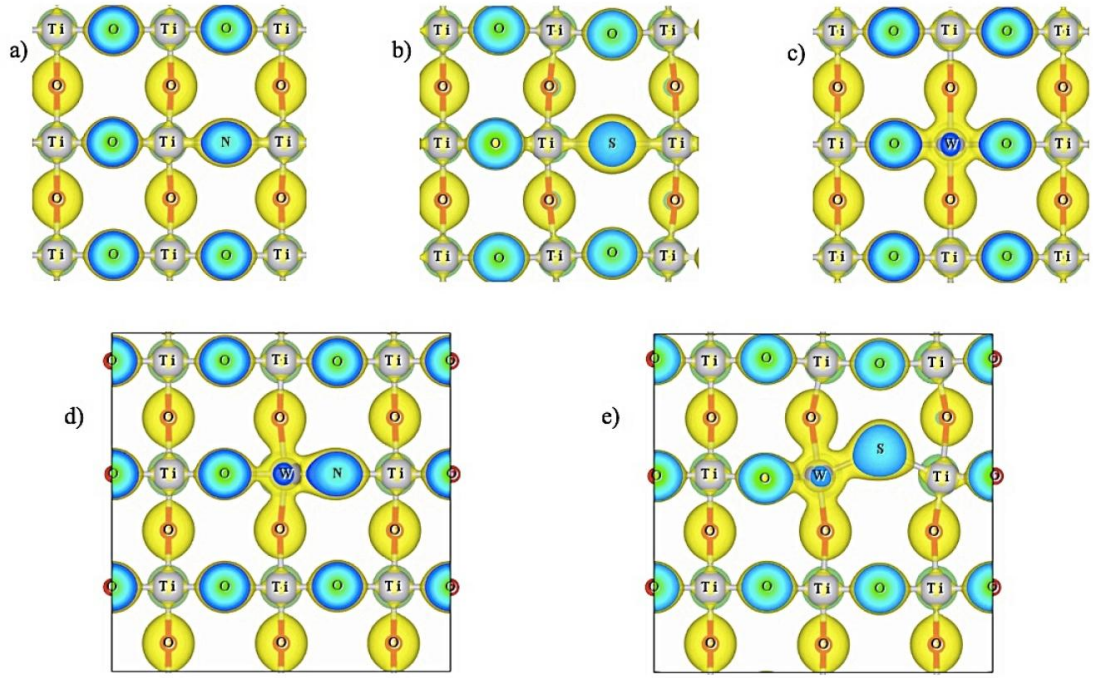
Şekil 3.6: TiO₂ anataz örgüsünün içerisindeki tek S dopantının optimize olmuş yapısı. Uzunlukların birimi angstromdur.

Ayrıca, perdelenmiş hibrit fonksiyoneli, standart DFT'nin başarısız olduğu, TiO₂'nin elektronik yapısına S anyonu etkisini daha iyi tanımlamaktadır. Örneğin PBE fonksiyoneli 0.0139'lük S konsantrasyonunda (72 atomlu hücrede bir S atomu) bant aralığı daralmasını, ancak 1.4 eV'lik bir makas düzeltmesi uygulandığında 0.45 eV olarak bulabilmektedir.[80] Oysa, S@O için yaptığımız HSE hesapları efektif bant aralığını 2.24 eV ve karşılık gelen efektif daralmayı 0.99 eV olarak vermektedir. Hesapladığımız bu değerler UV-vis. diffüz yansıma spektrası (DRS) ölçümleri ile uyumludur.[78,79] Şekil 3.7'de görüleceği üzere O 2p, Ti 3d ve ağırlıklı olarak S 3p'nin kuplajı ile oluşan bir hibrit durumlar grubu VB'nin kuyusuna yerleşmiştir. Bu hibridizasyon Li *vd.* tarafından rapor edilen S-Ti-O bağı formasyonu ile iyi uyumludur. Bu hibrit durumlar 2.24 eV'deki (~554 nm) enerji durumdan banda geçişlere olanak sağlar. Bu sonuç 560 nm civarında gözlenen absorban sınırlarını açıklayabilir.[78,79] S konsantrasyonu ile görünür DRS şiddetindeki artış, daha büyük DOS katkısı ve S-Ti-O durumlarının daha geniş dispersiyonu sayesinde artan

uyarılma olasılıklarına bağlanabilir. Buna ek olarak S 3p'nin O 2p ile karışmış bant durumları saf TiO₂'nin VBM'sine göre VB genişliğini 0.16 eV arttırır. Benzer bir şekilde, antibağ S 3p durumlarının Ti 3d durumları ile üst üste gelmesi CBM'yi 0.13 eV düşürmektedir. Bant kıyılarındaki bu değişimler banttan banda geçişlerin 2.94 eV'den (~422 nm) başlamsına izin vermektedir. Bu sonuçlar DRS verilerindeki UV yakını absorbans omuzunun kırmızıya kaymasını açıklamada yararlı olabilir.[74,78,79]



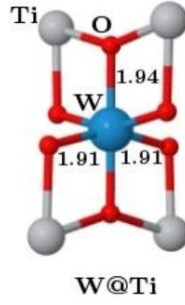
Şekil 3.7: HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan saf ve S dopingli anataz TiO₂ için toplam (solda) ve kısmi (sağda) durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO₂'nin VBM'sini göstermektedir.



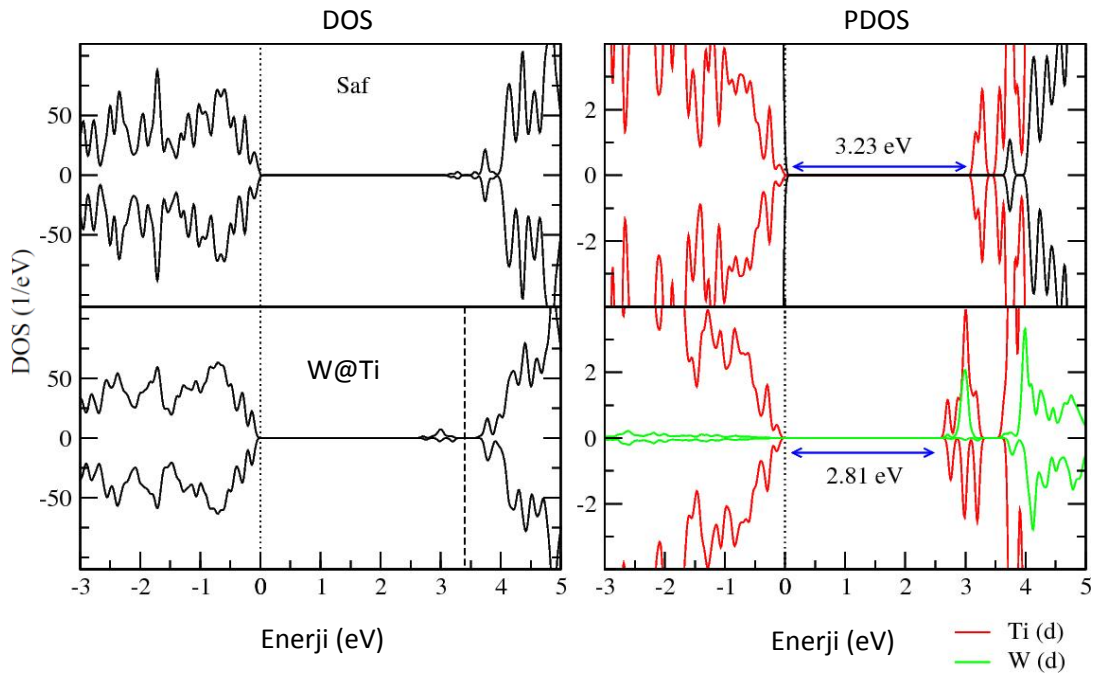
Şekil 3.8:(a) N-, (b) S-, (c) W- tek dopingli ve (d) W/N-, (e) W/S kodopingli anataz TiO_2 için temel durum toplam yük dağılımı. Bu üç boyutlu çizimler görsel kolaylık için dopant türlerinin üzerinden (001) düzlemi boyunca kesitlerini göstermektedir.

3.3.4 Tungsten (W) Dopingi (W@Ti)

Deneylerde Ti yerlerine W katılmak için sol-jel ve mikroemülsiyon teknikleri kullanılmaktadır.[82,84] Bu nedenle oksijen her zaman ortamda mevcuttur. Buna paralel olarak O-zengin şartlarda W@Ti dopingi için 3.30 eV gibi makul bir formasyon enerjisi hesapladık (Bkz. Tablo 3.2). Diğer taraftan Ti bol olduğunda formasyon enerjisi 12.45 eV gibi yüksek bir değere çıkmaktadır. Anataz kristalinde W, Ti ile yerdeğiştirmesi sonucu Şekil 3.9'da gösterildiği gibi altılı bir koordinasyon kazanır. Bunlardan dört çapraz W-O bağı 1.91 Å iken [001] doğrultusundakiler 1.94 Å'dır. Bu bağlar katkısız TiO_2 'ninkilere göre az miktarda kısadır. Aslında, Şekil 3.8c'de görülebileceği gibi W-O bağlarının iyonikliği Ti-O bağlarından daha azdır. Paralel olarak W^{6+} ve Ti^{4+} nominal türlerinin etrafındaki Bader yükleri sırası ile -1.40e (W@Ti) ve -1.16e (Ti@saf) olarak hesaplandı. W'nin örgüde neden olduğu bozulma azdır ve yerel kalmaktadır. Bu değerler formal yük durumlarından düşük olmasına rağmen tam HF değiş-tokuşunun kısmen katılması bunları önceki DFT sonuçlarına[86] göre iyileştirmektedir.



Şekil 3.9: TiO₂ anataz örgüsünün içerisindeki tek W dopanının optimize edilmiş yapısı. Uzunlukların birimi angstromdur.



Şekil 3.10: HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan saf ve W dopingli anataz TiO₂ için toplam (solda) ve kısmi (sağda) durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO₂'nin VBM'sini göstermektedir.

Ayrıca, W-dopingi W 5d ve Ti 3d katkısı ile CB'nin 0.25 eV aşağısında dolu durumların oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 3.10). Bunlar oksijen boşlukları [102,103] ve hatta Yamamoto vd.[62] çalışmalarındaki Nb ve Ta tek dopingleri ile benzer DOS karakteri göstermektedir. Örgüden oksijen çıkarılması Ti iyonları etrafında biriken fazla elektronlar bırakır. Benzer biçimde W@Ti katkılması örgüye fazladan yük katar. Bu yüklerin bir kısmı W merkezi etrafında toplanmaktadır(Şekil 3.8c). Gerçekten de, W ve Ti türlerinin Tablo 3.3'te verilen oksidasyon durumları, W 5d⁴6s² valans kabuğunun yükünün 4.60'ını kaybederken Ti 3d²4s² valans kabuğunun bunun 2.84'ünü komşu oksijenler ile bağ yapmak için verdiğini ortaya

koyuyor. Bu nedenle, W merkezi etrafında toplanan yük miktarı 1.40e ile Ti'ninkinden 0.24e daha büyüktür. Ek olarak, W ve Ti'nin *d* durumları arasındaki çok zayıf kuplaj, bu sığ durumların PDOS analizinde görülebilir (Şekil 3.10). W *5d* çoğunluk spin bileşeni için keskin bir DOS piki olarak ortaya çıkarken Ti *3d* katkısı ise spinlerin her ikisi için ve daha enlidir. CB'ye yakın safsızlık seviyelerinin varlığı ayrıca deneysel çalışmalar ile de tartışılmıştır.[82,84] Yang *vd.* %3 W katkılama için 2.73 eV'lik efektif bir bant aralığına karşılık gelecek biçimde optik soğurma başlangıcının kırmızıya kaydığını rapor ettiler. Buna paralel olarak HSE, safsızlık durumlarını VBM'nin 2.81 eV üzerinde bulmaktadır. Görünür ışık altında 19 at.% W katkılı TiO₂, ~445 nm'ye kadara soğurabilmektedir (Ref. [82]'daki Şekil 6). Bu veri hesapladığımız 442 nm ile oldukça uyumludur. Öte yandan, W içeriğinin daha da artırılması fotokatalitik aktiviteyi azaltmaktadır.[84] Bu gözlem, tuzak seviyeleri gibi davranabilecek safsızlık durumlarına artarak gelen W *5d* katkısı ile açıklanabilir.

Tablo 3.2: 18 TiO₂ birimli anataz süper hücrelerinin W, S, N, W/N ve W/S dopingleri için hesaplanan formasyon enerjileri (eV).

	Ti- zengin (O-fakir)	O-zengin(Ti-fakir)
N@O	0.53	5.10
W@Ti	12.45	3.30
S@O	3.58	8.16
W/N	10.44	5.87
W/S	15.81	11.23

Tablo 3.3: Dopantların ve onlara bitişik Ti ve O atomlarının Bader analizi ile ortalama yük durumları (e).

Dopant	N	S	W	Ti (nn)	O (nn)
Yok				+2.84	-1.43
N	-1.38			+2.31	
W			+4.60		-1.56
S		-1.17		+2.78	
W/N	-2.08		+4.76	+2.82	-1.53
W/S		-1.29	+4.20	+2.73	-1.54

3.3.5 W/N Çift Dopingi

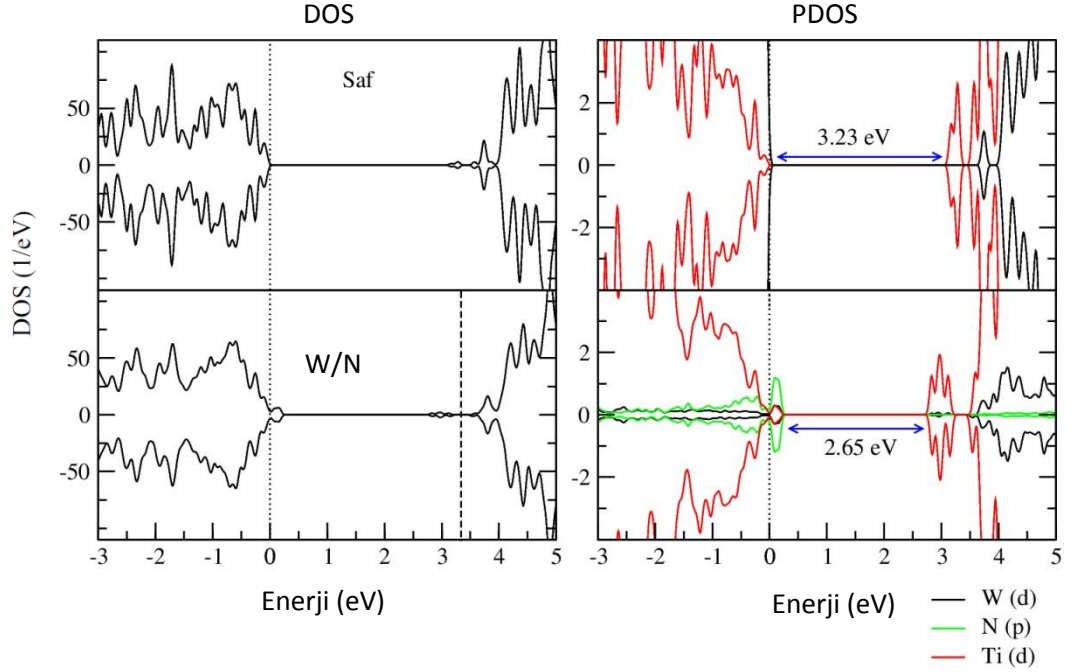
N-dopingli TiO_2 'de gözlenen yük rekombinasyonu darboğazını aşabilmek için Gao *vd.* ek bir WO_3 kuplajı önerdiler.[89] Çeşitli çalışmalar, titanyanın fotokatalitik performansının, W-N çift dopingi sayesinde tuzaklama mekanizmasının pasifizasyonuna dayalı olarak önemli derecede geliştiğini göstermektedir.[88-92]

108 atomlu hücrede (Bkz. Şekil 3.2) W ve N atomlarını farklı başlangıç konfigürasyonları ile ele aldık ve Şekil 3.12a'da gösterilen W-N çiftinin en düşük enerjili yapı olduğunu bulduk. Bu sonuç, Gao *vd.* deneysel çalışmalarında görünür ışığa cevaptaki artışın önemli nedenlerinden biri olarak N-W-O bağı oluşumunun varlığını rapor etmeleri ile uyumludur.[89] W ve N arasındaki bağ uzunluğunu HSE ile 1.78 Å olarak hesapladık. Bu bağ uzunluğu GGA+U'nun tahmini olan 1.85 Å'dan[87] anlamlı derecede daha kısadır. Buna göre HSE, W ve N arasındaki etkileşimin daha güçlü olduğunu öngörmektedir. W-N çifti küçük yerel bozulmalara yol açarken Kubacka *vd.*[90] tarafından işaret edildiği gibi optimal anataz yapısal özellikleri korunmaktadır. Örneğin, Ti-N bağ uzunluğunu 2.00 Å olarak hesapladık. Bu bağ N@O durumundaki 1.96 Å (Bkz. Şekil 3.4) ile karşılaştırıldığında az bir miktar daha uzundur. Bunu destekler mahiyette, Kubacka *vd.* anataz örgüsü içindeki W varlığından Ti-N bağının etkilemesinin muhtemel olduğunu vurgulamaktadır.

Ayrıca, perdelenmiş hibrit fonksiyoneli daha önceki teorik çalışmalar ile karşılaştırıldığında W/N çift dopingi için daha düşük bir formasyon enerjisi tahmin etmektedir. Örneğin, O-zengin şartlar altında E_f değerini ~5.87 eV olarak hesapladık (Bkz. Tablo 3.2). Bu formasyon enerjisi benzer formülasyon kullanılarak GGA+U metodu ile ~8 eV olarak öngörülmektedir[87].

Elektronik olarak hem W@Ti ve hem de N@O, sırası ile 0.8 ve 1.0 spin çarpanlı (multiplicity), manyetik temel durumlar ile sonuçlandı. W 5d donör seviyelerinin enerjisi (Şekil 3.10'deki) N 2p akseptör seviyelerininki (Şekil 3.5'teki) ile denktir. Sonuç olarak örgü içinde W ve N'nin çiftleşmesi Şekil 3.11'de görülebileceği gibi net manyetik momenti 0 veren 5d-2p hibridizasyonunu

oluşturmaktadır. Bu da dopan merkezlerindeki elektron deşik rekombinasyonunun pasifizasyonunda etkili olacaktır.

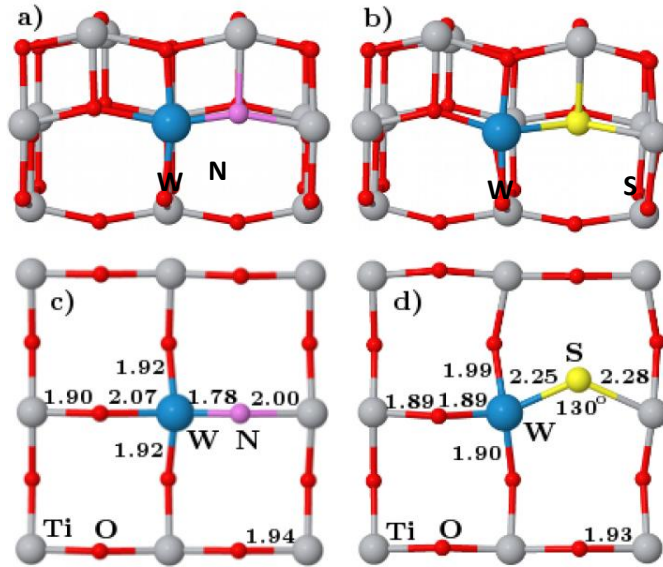


Şekil 3.11: Tungsten (W) ve nitrojen (N) çift dopingi için HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri saf TiO_2 ile kıyaslamalı olarak sunulmaktadır. Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktalı çizgiler saf TiO_2 'nin VBM'sini göstermektedir.

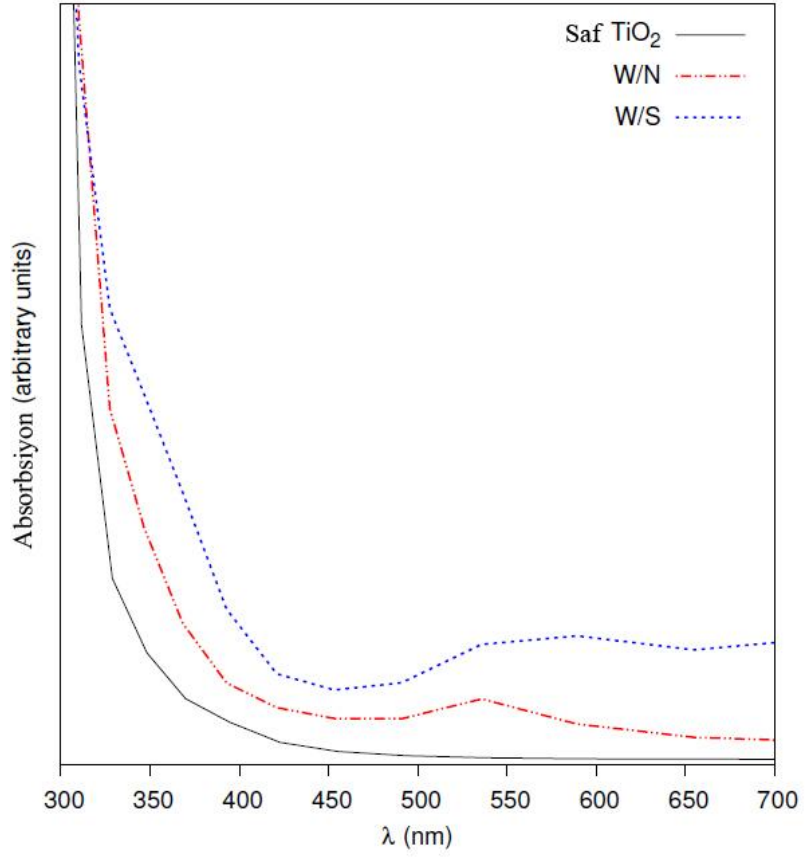
Bader yüklerinin analizi (Bkz. Tablo 3.3) W/N'deki N'nin N@O'dakine göre, 0.7e daha fazla oksitlendiğini göstermektedir (Bkz. Şekil 3.8a,d). Bu yük kısmi olarak en yakın komşusu olan W'dan transfer edilirken (W@Ti ile karşılaştırıldığında 0.16e) büyük bir bölümü bitişik Ti atomundan alınmaktadır. Bu süreçle Ti atomu stokiyometrik yük durumunu neredeyse geri kazanır (Saf, N@O ve W/N durumlarındaki Ti oksidasyon durumları karşılaştırıldığında görülebilir.). W/N çiftinin varlığında bitişik Ti'nin oksidasyon durumu +2.82'dir (Bkz. Tablo 3.3). Kısaca, N ve W'nun yük durumları formal oksidasyon değerlerine daha yakın hale gelmektedir. Bu da, N ve W'den kaynaklı safsızlık durumlarının müşterek pasifizasyonuna sebep olmaktadır. Gerçekten de, W@Ti'nin CB'sinin aşağısındaki izole durumlara gelen W 5d PDOS katkısı, boş N 2p bant aralığı durumları ile karışarak yok olmaktadır. W/N çift dopingi, CB'nin 0.18 eV aşağısında izole olan ve Ti 3d-N 2p bağı ile karakterize edilen safsızlık durumlarının oluşmasına yol açıyor.

Dolayısı ile, HSE, stokiyometrik olmayan bu çift doping için zayıf bir metalizasyon tahmin etmektedir.

W dopanı N ile çift oluşturduğunda, N@O'nun VBM'indeki N kaynaklı durumun pozisyonu esasen aynı kalmaktadır. Temel fark W 5d donör seviyelerinin varlığı ile N@O akseptör seviyelerinin yok oluşudur. CB kıyası ise W@Ti'nin ki ile benzer özellik göstermektedir. Şekil 3.11'de Ti 3d-N 2p kusur durumları VB'nin 2.63 eV üzerinde yer almaktadır. Bu, saf anataza görece 0.58 eV'lik bir efektif bant daralmasına karşılık gelir. Daha önce yapılmış deneysel çalışmalarda bu daralma 0.55 eV olarak rapor edilmiştir.[90-92] Halbuki, standart GGA ve GGA+U çalışmaları sırası ile 0.2 ve 1.11 eV daralma değerleri bulmuştur[86,87]. W/N eşleşmesi ile yük eksikliğinin kısmi telafisinin de fotokatalitik verim artışına sebep olduğunun saptanması sonuçlarımızı doğrular mahiyettedir[88-92]. Ayrıca, W/N çift dopingi ile deneysel çalışmalarda gözlenen görünür bölge absorbandsındaki artış[89,91] Şekil 3.13'te gösterildiği gibi HSE hesaplarımız ile de öngörülmektedir.



Şekil 3.12: Anataz TiO₂ içindeki W/N(S) kodopanlarının optimize edilmiş atomik yapıları. W/N (solda) ve W/S (sağda) için (a), (b) [010] doğrultusunda yandan ve (c), (d) [001] yönünde üstten görünümü sunulmaktadır.

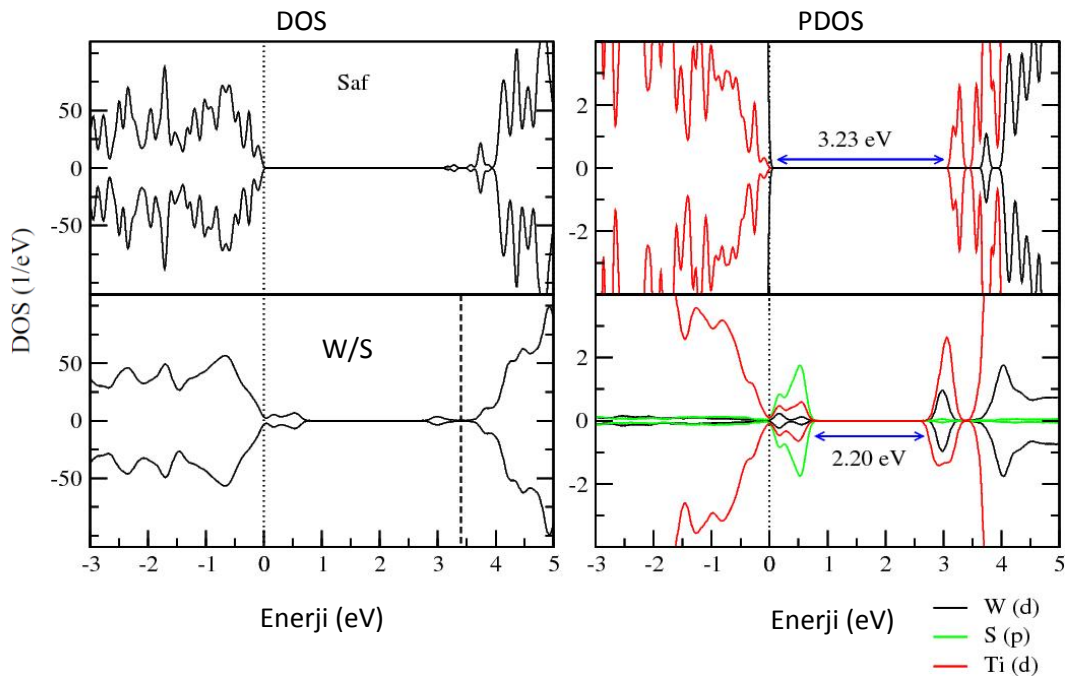


Şekil 3.13: Saf TiO₂, W/N ve W/S yapıları için hesaplanan absorbans grafikleri.

3.3.6 W/S Çift Dopingi

Hem S ve hem de W dopinginin her iki durumda da TiO₂'nin optik soğurma verimi arttırmada etkin olduğu deneysel olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar W/S çift dopinginin olabilirliğini öne çıkarmaktadır. S'nin varlığı VB kıyılarını modifiye ederken O 2*p* ve Ti 3*d* bant durumlarıyla karışarak VBM'de kusur durumları oluşturur. Buna ek olarak W eklenmesi 5*d* donör seviyelerini getirir ve CBM'in yerini değiştirir. Bu öngörüye göre W/N durumunda olduğu gibi S ve W atomlarının birlikte bulunmasının bant aralığı daralmasında kooperatif bir etkisinin olması beklenir. Bu mantık rehberliğinde 108 atomlu süperhücrede bulunan W ve S'nin en düşük enerjili konfigürasyonlarını araştırdık. Şekil 3.12b,d'de gösterilen W-S çiftini enerji bakımından diğer olasılıklara göre daha tercih edilir bulduk. Örneğin, çift oluşturmamış W-O-S konfigürasyonunun optimize geometrisi 3.62 eV/hücre daha yüksek enerjilidir. Yapısal olarak W-S çifti W/N durumuna göre örgüyü fark edilir derecede bozmaktadır. Ancak bu bozulmanın etkisi yerel kalmaktadır. S nin W ve Ti

ile koordinasyonu W-S ve Ti-S bağ uzunluklarını artırıyor. Aslında, S@O sisteminde 2.19 Å olan Ti-S bağı bir W'nin eklenmesi ile Şekil 3.12d'de gösterildiği gibi çok az miktarda 0.09 Å kadar uzamaktadır. Göreceli olarak uzun olan W-S (2.25 Å) ve Ti-S (2.28 Å) bağları anataz ağına uygun olmadığından S atomu örgü yerinin dışına doğru optimize olmaktadır. Bu bozulma Tablo 3.2'de gösterildiği gibi W/N çift dopingine göre yüksek formasyon enerjileri ile sonuçlanır. W/S için hesapladığımız Tablo 3.2'deki formasyon enerjileri W/N'e benzer olarak O-zengin şartlarda sentezinin daha olası olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.14: Tungsten (W) ve sülfür (S) çift dopingi için HSE06 fonksiyoneli ile hesaplanan DOS ve PDOS grafikleri saf TiO₂ ile kıyaslamalı olarak sunulmaktadır. Kesikli çizgi Fermi enerji seviyesini ve noktali çizgiler saf TiO₂'nin VBM'sini göstermektedir.

Bader analizine göre S kodopanı oksidasyonu (-1.29e), S@O durumundakine (-1.17e) göre daha fazladır. W'nin (+4.20e) ve bitişik Ti'nin (+2.73e) yük durumları, özellikle W/N'e göre, çevrelerinden biraz daha az miktarda elektron eksilmesi olduğunu gösteriyor. Yük transferleri ile ilgili pasifleştirici kodoping etkisi Şekil 3.14'te W/S sisteminin DOS yapılarından görülebilmektedir. W 5d-S 3p hibritleşmesi neticesinde W@Ti durumundakine kıyasla W'nun PDOS piki kusur durumlarının içerisinde yayılmaktadır. Gerçekte, bu durumlar geniş dağılmalı Ti 3d

CB bantları ile W 5d-S 3p-Ti 3d bağ durumlarının kaşımı sonucunda oluşmaktadır. W@Ti ve W/N sistemlerindeki gibi bir oksijen boşluğu durumuna[102,103] benzer olarak Fermi enerji seviyesi W 5d donör seviyelerinin üzerindedir. Orbitallerin hibridizasyonu CBM'deki bu kusur durumları ile sınırlı değildir. S 3p orbitalleri aynı zamanda VB'nin bütünüyle karışmaktadır. Buna ek olarak, genişçe yayılan bir grup hibrit durum (ağırlıklı olarak S 3p orbitallerinden kaynaklanan) VB kıyısının bir parçası olarak oluşur. Buradaki VBM'nin daha yüksek enerjilere kayması tek S dopingindeki hale benzerdir. Bant kıyılarındaki bu değişmeler W/N durumundakinin neredeyse iki katı büyüklüğünde olan 1.03 eV'lik bir efektif bant aralığı daralmasına neden olur. Efektif bant aralığının değeri 2.20 eV ile infrared bölgede optik absorbansa olanak sağlar. Bunlara ek olarak, Şekil 3.13'te hesaplanan spektrada da W/S kodopingli TiO₂'nin ışık absorbansının W/N'ninkinden daha güçlü olduğu görülebilir.

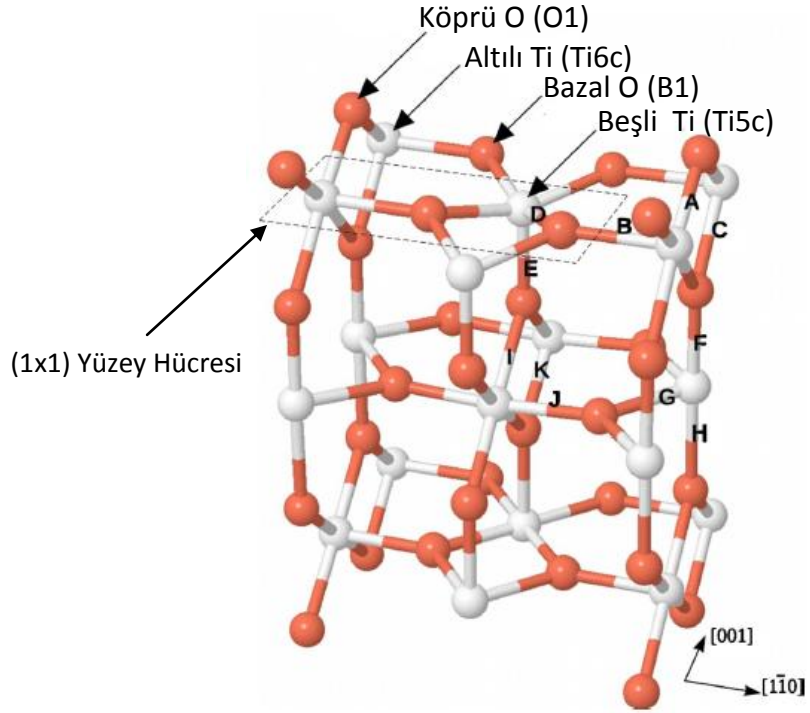
S eşleşmesi ile W 5d tuzak seviyelerinin kısmi pasifizasyonu elektron deşik rekombinasyonu oranını düşürebilir. Ayrıca W 5d elektronları tipik 3d ve 4d orbitallerine göre daha fazla delokalizedir ve TiO₂'nin CB'si ile güçlü bir kuplaj gösterir. Bu özellikleri taşıyıcı rekombinasyonunun pasifizasyonuna yardımcı olabilir. Bu safsızlıklar, VBM ve CBM'de tam dolu durumlar türettiği için daha yüksek şiddetten dolayı interbant geçişleri, lokalize enerji seviyesiyesinde bant geçişlere kıyasla daha etkindir. İzole olmuş enerji seviyeleri oluşmadan daralan bant aralıkları fotokatalitik aktivite için çok daha fazla etkilidir.[59,85] Bu bağlamda W/S kodopinginin, güçlü banttan bantta geçişleri ve aynı zamanda enerji durumundan bantta geçişleri içermesi ile görünür ışık soğurma başlangıcını ciddi biçimde kırmızıya kaydıracağı ve fotokatalitik verimi arttıracığı öngörülmektedir.

4. ADSORPSİYON SAFSIZLIKLARI

4.1 Rutil (110) Yüzey Kesiti

Geçiş metali oksitleri geniş teknolojik uygulamaları ile önem kazanmaktadır. Doğada oluşan titanyum dioksitin rutil polimorfu, bol bulunması, zehirli olmayışı ve atmosferik şartlar altında stabil kalması gibi özelliklerinden dolayı öne çıkan bir malzemedir. TiO_2 'nin rutil (110) kesisi diğer düşük indeksli kesitler arasında enerji bakımından en kararlı yüzeydir.[104] Bu sebeplerden dolayı rutil (110) yapısı daha karmaşık oksit yüzeylerdeki kataliz süreçlerini anlayabilmek için prototip bir materyal olarak düşünülür.[3,4] Oksijen boşluğu veya alkali metal adsorpsiyonu ile indirgenebilir olması, fotokataliz ve hetero-kataliz [48,49,105], fonksiyonel ultra ince film[106,107] ve dielektrik[108,109] temel çalışmaları için büyük bir ilgi uyandırmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak titanyanın yüzey elektronik özelliklerine dayalıdır.

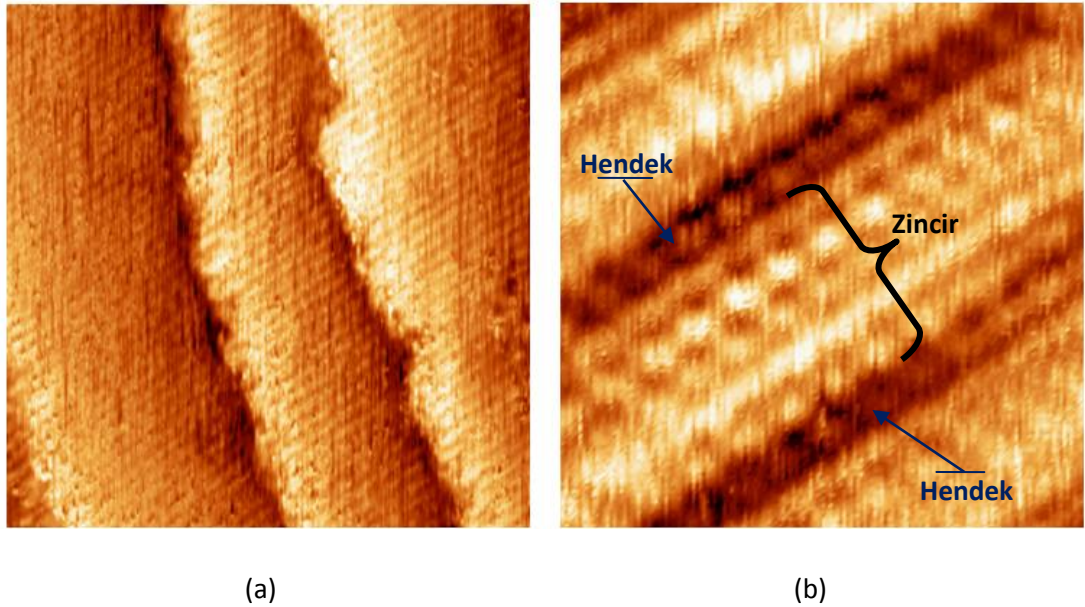
TiO_2 balk yapıda Ti atomları altılı O atomları ise üçlü koordinelidir. Rutil (110) yüzeyinde de bu tipte atomlar vardır. Örneğin, Şekil 4.1'de resmedildiği gibi B1 ve Ti6c atomları balk yapıdakine benzer bağ özellikleri gösterir. Balk örgünün (110) terminasyonu yüzey düzlemine dik uzanan Ti-O bağlarını kırarak yüzeyde beşli koordineli Ti ve ikili koordineli O atomları oluşturur. Bunlar Şekil 4.1'de sırasıyla Ti5c ve O1 olarak gösterilmiştir. Düşük koordinasyonlu, O1, köprülenme oksijenleri yüzey üzerinde açıkta kalırlar ve [001] doğrultusu boyunca oksijen zinciri oluştururlar. Şekil 4.1'de gösterilen bu stokiometrik uzun menzilli düzene sahip (1x1) fazının atomik dizilişi deneysel metodlar[3,110-116] ve ilk prensipler hesapları[117-134] ile oldukça iyi saptanmıştır.



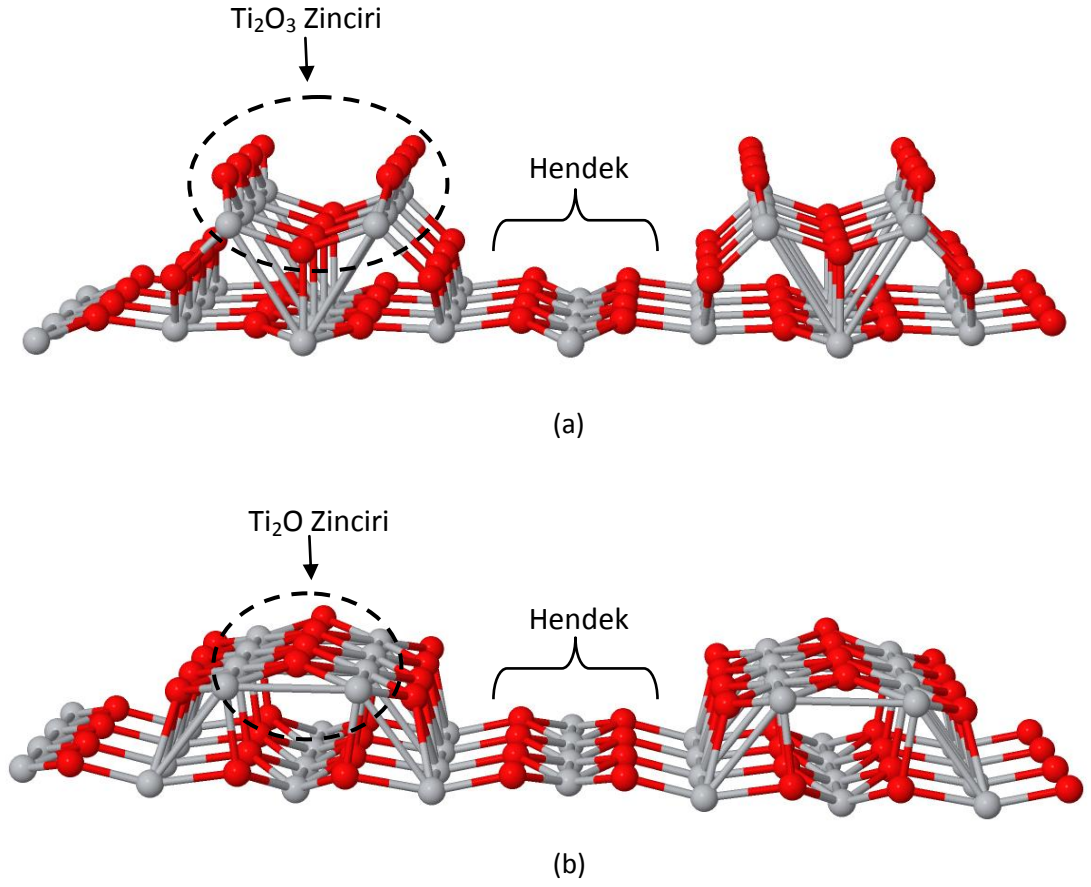
Şekil 4.1: Rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzey kesitinin optimize atomik yapısı. Gerçek hesap hücresi 5 üçlü katmana karşılık gelen 15 atomik tabakalıdır. Bu model beş üçlü katmandan yalnızca üçünü göstermektedir. Kırmızı toplar oksijenleri, siyah toplar ise titanyum atomlarını temsil etmektedir. Noktalı çizgi ile belirtilen alan (1×1) yüzey hücresidir. Bağlar A'dan K'ya kadar büyük harflerle etiketlenmiştir.

İyon bombardımanı ve termal fırınlama aracılığı ile kopan oksijenler yüzeyi indirgeyebilirler. Oksijen eksikliği ile indirgenmesi yüzey kimyasını zenginleştirerek hetero-katalitik ve fotokatalitik aktivitesini artırır. Bu anlamda rutil (110) sistemi daha karmaşık metal oksitlerin ilginç özelliklerini gösteren mükemmel bir alttaş model olur.[135-139] DFT, birçok yarı iletkenin temel durum atomik ve elektronik yapısını başarıyla tarif etmektedir. Materyal özelliklerini daha hassas hesaplama adına yoğunluk fonksiyoneli çerçevesinde standart veya hibrit metot kullanımı ile ilgili tartışmalar devam etmektedir. Standart DFT'nin bilhassa rekonstrüktif ve indirgenmiş TiO_2 yüzeyleri için öngördüğü bazı özellikler deneysel sonuçlar ile uyuşmamaktadır.[140,141] Bu, standart DFT'nin Ti $3d$ elektronlarının güçlü korelasyonunu yetersiz tanımlamasındandır.[142-144]

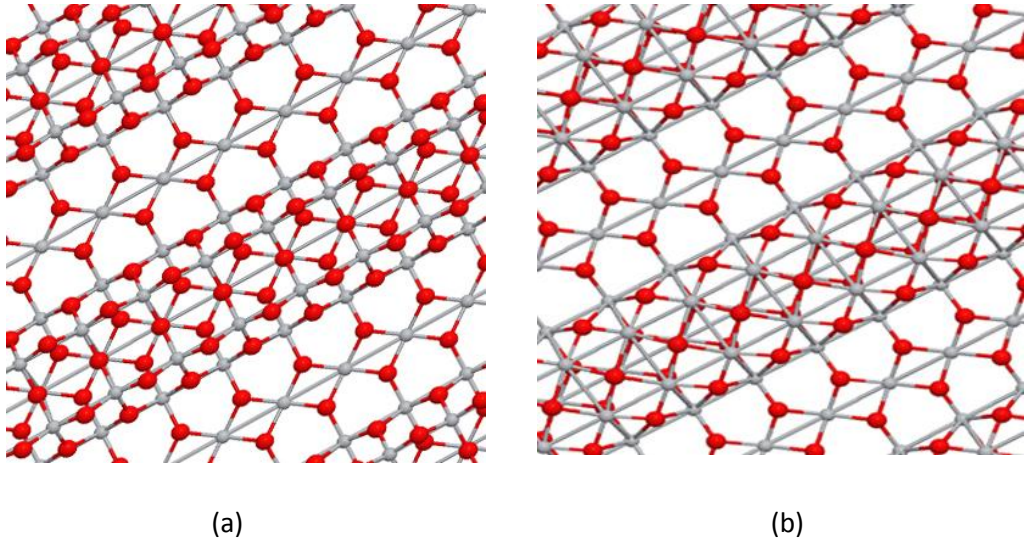
Balk terminasyonu atomik bağlarda keskin bir süreksizliğe neden olduğu için rutil (110) kesitinin bazen morfolojik yüzey rekonstrüksiyonu geçirdiği bilinmektedir.[145-154] Bu faz geçişinin, fırınlama yardımıyla yüzeyin indirgenmesi ve (1×2) rekonstrüksiyonuna uğratılması süreciyle gerçekleştiğine inanılmaktadır. Rekonstrüksiyon geçirmiş rutil (110) yüzeyindeki (Bkz. Şekil 4.2) atomik yerdeğiştirmelerin deneysel tekniklerle üç boyutlu belirlenmesi zordur.[154] Onishi ve Iwasawa rekonstruktif rutil (110) yüzeyi için Şekil 4.3a’da gösterilen Ti₂O₃ dizisi eklenmiş modeli önermiştir.[145] Ancak buna aykırı deneysel sonuçlar da mevcuttur. Örneğin, Park *vd.*[153] deneysel verilerine dayanarak Ti atomlarının interstisyel yerleştiği ve nispeten daha fazla oksijen eksikliği bulunan Şekil 4.3b’deki Ti₂O modelini önerdi. Bu model yakın zamanda Shibata *vd.*’nin[154] yaptıkları deneysel çalışma ile desteklenmiştir. Bir tartışma konusu olmasına karşın (1 × 2) rutil (110) rekonstrüksiyonuna atfedilen model yaygın bir biçimde kabul görmüş Onishi ve Iwasawa’nın zincir eklenmiş modelidir.[146-149,151] Bu sebepten dolayı çalışmamızda bu modeli kullandık. Şekil 4.4’te bu modellerin üstten görüntüleri birbirine benzemektedir.



Şekil 4.2: Rekonstruktif (1 × 2) TiO₂(110) yüzeyi için sabit akım değerinde elde edilmiş (a) 500×500 Å² ve (b) 30×30 Å² alanlarına ait STM görüntüleri.[151]



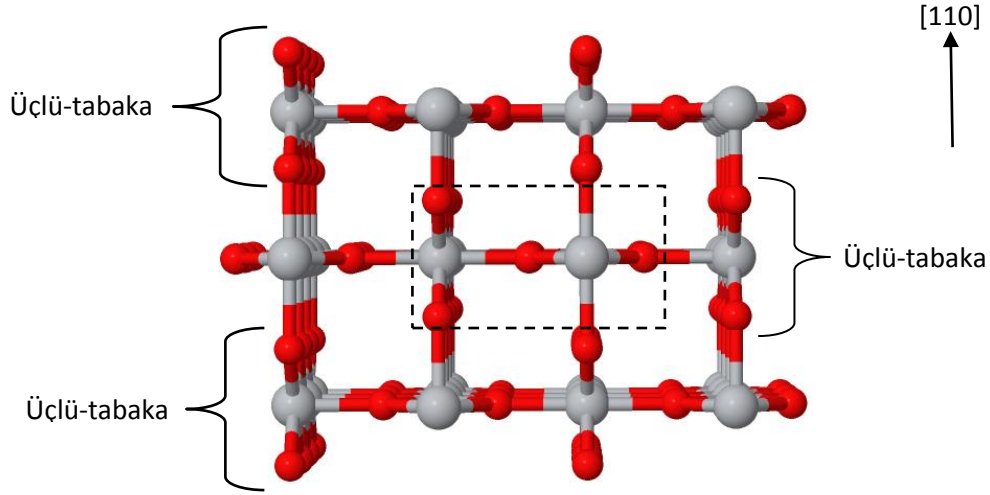
Şekil 4.3: Yüzeydeki rekonstrüksiyon için önerilen (a) Onishi-Iwasawa (b) Park modeli. Kırmızı toplar oksijen, gri toplar titanyum atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 4.4: (a) Onishi-Iwasawa ve (b) Park modellerinin üstten görünüşü. Kırmızı toplar oksijen, gri toplar titanyum atomlarını temsil etmektedir.

Taramalı tünelleme mikroskobu (STM) resimlerinde görülen basamaklar ve oksijen boşlukları, (alt) yüzey safsızlıkları gibi nokta kusurları TiO_2 yüzeyinin elektronik yapısında önemli bir rol oynamaktadır.[139] Titanya yüzeylerindeki kusur ve safsızlıklara ait asli unsurların anlaşılması teknolojik uygulamalar için önemlidir. Ayrıca, TiO_2 'nin katalitik aktivitesi geçiş metallerinin (Au ve Pt gibi) dopingi[85] ve adsorpsiyonu[155-157] ile artırılabilir. Nano boyuttaki Pt ve Ag parçacıkları ile modifiye edilmiş TiO_2 katalistlerinde kuantum verimi artışı deneysel olarak görülmüştür[158]. Sahara *vd.*[159] Pt/ TiO_2 'nin katalitik aktivitesindeki artışın, büyük oranda, nanotopak- TiO_2 arayüzünde elektrik dipollerinin formasyonu sonucunda Pt topaklarının üzerindeki iş fonksiyonu düşüşüne bağlı olduğunu gösterdiler. Bu nedenle, saf ve kusurlu yüzeylerin böyle fonksiyonel adsorbanlar ile etkileşimi hem temel araştırmalar hem de pratik uygulamalar için çok önemlidir. Örneğin, Pillay ve Hwang[160] rutil (110) yüzeyinde küçük Au, Ag ve Cu topaklarının adsorpsiyon geometrilerini çalıştılar. Yakın zamanda, Gong *vd.*[161] anataz (101) yüzeyinin kusursuz ve kusurlu yerleri üzerinde desteklenmiş küçük Au ve Pt kümelerinin atomik yapılarını inceledi.

Bu bölümde öncelikli hedefimiz, stokiyometrik, indirgenmiş (B1 köprü oksijeni koparılarak) ve rekonstrüktif (zincir eklenmiş model[145]) yüzeyler üzerindeki Pt_n ($n=1-4$) topaklarının adsorpsiyon yerleri, geometrileri ve bunlara bağlı elektronik yapılarını ilk prensipler hesaplarıyla çalışmaktır. Bu yüzeyler üzerindeki küçük Pt parçacıklarının büyüme örüntüsünü anlayabilmek için tek bir Pt adsorbanından başladık. Daha sonra, ekstra Pt atomlarını optimize edilmiş bu Pt/ TiO_2 (110) sisteminin olası adsorpsiyon yerlerine ekleyerek Pt_n 'nin bağlanma profillerini çalıştık. Alternatif bir yolla, olası adsorpsiyon yerlerinin üzerine gaz fazında optimize edilmiş platin topaklarını koyduk. Bu iki farklı yaklaşımı karşılaştırarak ilgilenilen yüzeylerin üzerinde küçük Pt parçacıklarının en düşük enerjili adsorpsiyon yapılarına karar verdik.



Şekil 4.5: TiO₂(110) yüzey süperhücrelerinde bir üçlü-tabaka üç atomik katmandan oluşmaktadır. Kesikli çizgili bölge O-Ti₂O₂-O katmanlarının birimini göstermektedir.

4.2 Hesapsal Detaylar

Toplam enerji DFT hesapları *Vienna ab-initio simulation package* (VASP)[93] kullanılarak yapıldı. Lokal olmayan değiş-tokuş ve korelasyon enerjileri GGA tabanlı Perdew Burke Ernzerhof (PBE)[19] fonksiyoneli ile ele alındı. İyonik çekirdekler ve valans elektronlarını tanımlamak için PAW metodu kullanıldı.[38,39] Düzlem dalga açılımı için enerji kesme değerini 400 eV olarak belirledik.

Standart DFT metotları sistematik olarak Ti atomlarında lokalize olmuş güçlü korelasyonlu *3d* elektronlarının tarifinde, özellikle indirgenmiş rutil (110) yüzeyleri hususunda, başarısız olmaktadır.[142-144] Bu, DFT'nin kuruluşundan gelen, kendi ile etkileşim enerjisinin Hartree-Fock teorisindeki gibi Hartree ve değiş-tokuş terimleri arasında düzgün bir biçimde sadeleşmemesinden kaynaklanan eksikliğidir. DFT+U, bu lokalizasyon eksikliğini gidermek için belirlenen elektronlara yerinde itme enerjisi kazandıran Hubbard U teriminin eklendiği alternatif bir yaklaşımdır. Bu nedenle indirgenmiş ve rekonstrüktif TiO₂(110) yüzeylerinde Pt_n adsorpsiyonunu daha doğru belirlemek için Dudarev'in yaklaşımında[30] Hubbard U düzeltmesi ile DFT hesapları gerçekleştirdik. PBE XC fonksiyoneli Ti *3d* durumlarına etki eden Dudarev U-J terimi ile takviye ettik. Bunu GGA+U olarak kısaltacağız. Bu ampirik terim deneysel veriler ile makul derecede uyumlu sonuçlar verecek değere ayarlandı. Morgan ve Watson oksijen boşluğu kaynaklı kusur durumlarının bant aralığındaki

deneysel gözlenen konumunu türetebilmek için U değerini 4.2 eV'ye ayarladı.[142] Benzer şekilde, testlerimiz, Onishi–Iwasawa modeli ve indirgenmiş yüzey için bant aralığı enerji durumlarının U=4.5 eV ve J=0 eV parametreleri ile makul elektronik tanımlarının elde edilebileceğini göstermektedir.

Çeşitli oranlarda tam Fock değiş-tokuş enerjisinin (EXX) eklendiği diğer hibrit metotlar ile yapılan çalışmalarda stokiyometrik rutil (110) yüzeyi tekar ele alınmıştır.[129] Zhang *vd.* TiO₂'nin balk ve stokiyometrik yüzeyine ait deneysel gözlenen özelliklerinin çoğunu HF değiş-tokuş katkısının karışımını ayarlayarak türetti. Her iterasyonda yoğunluk fonksiyoneli hesapları üzerinde dalga fonksiyonu tabanlı HF çözümleri gerektiren bu tip metotlar (4 × 2) rutil yüzey süperhücreleri için çok yüksek hesapsal güç gerektirmektedir.

Hesapsal olarak, atomik konumları ve yüzey enerjisini doğru bir şekilde öngörebilmek için süperhücrede yüzeyi temsil eden plaka kalınlığı hakkında tartışmalar vardır. Yüzey enerjisinin plaka kalınlığı ile dalgalandığı bilinmektedir.[108,118,127,130-133] Balk terminasyonlu yüzeyde küçük moleküllerin adsorpsiyonu için Thompson *vd.*[131] en alttaki iki tabakanın balk pozisyonlarına sabitlendiği O-Ti₂O₂-O birimli (üçlü tabaka olarak da adlandırılır) dört katman kalınlığını önermektedirler. Kowalski *vd.*[133] ek olarak en alttaki yüzeyde sarkan bağları uygun bir şekilde +4/3 ve +2/3 nükleer yüklere sahip psödo-hidrojenler ile doyurmayı önermiştir.

Stokiyometrik yüzey plakası modelimiz 15 atomik tabaka, yani 5 O-Ti₂O₂-O birimi katmanı, kalınlığındadır. Bu model merkezi atomik düzleme göre ayna simetrisine sahiptir. Şekil 4.1'deki kesikli çizgili dörtgen bölge $p(1 \times 1)$ periyodikliğini temsil etmektedir. Şekil 4.5'te kesikli dikdörtgen ile gösterilen birim yüzey hücresi, merkezinde Ti₂O₂ düzlemsel atomik dizilişi ve iki oksijen atomunun da alttan ve üstten simetrik olarak en yakın düzlem Ti atomu ile çapraz bağ yaptığı bir atomik yapılandırma. Bu birimler Şekil 4.1'de görülebildiği gibi bitişik tabakalar arasında $[\bar{1}, 1, 0]$ doğrultusundaki uzunluğunun yarısı kadar kaydırılır. Şekil 4.1'de modelimizin 5 katmanının 3'ü gösterilmektedir. Süperhücrede ~14 Å boyunda vakum alanı kullanılarak plakalar yüzeye dik yöndeki periyodik imajlarından ayrıldı.

Geometri optimizasyonu için Brillouin bölgesi integrasyonu, rekonstrüktif olmayan (stokiyometrik ve indirgenmiş) $p(4 \times 2)$ ve rekonstrüktif $p(4 \times 1)$ yüzey periyodikliğine sahip hücreler için $2 \times 2 \times 1$ Monkhorst-Pack[162] k -noktası örgüsü (grid) üzerinden gerçekleştirildi. Spin polarizasyonu stokiyometrik yüzey üzerindeki Pt_n için ihmal edilebilecek kadar küçük bulundu. Bu sonuç, $TiO_2(110)$ üzerindeki tek Pt adsorbantı için Iddir *vd.*'nin bulguları ile uyumludur.[156] Bilhassa indirgenmiş ve rekonstrüktif yüzeyler gibi manyetizasyonun ihmal edilemeyeceği hallerde Pt_n/TiO_2 sistemleri için spin polarizasyonlu GGA+U hesapları yaptık.

Tüm geometri optimizasyonları, öncesinde bir kaç *non-self-consistent Davidson-block* iterasyonu ile önşartlanan *Residual minimization scheme, direct inversion in the iterative subspace* (RMM-DIIS) algoritması ile yapıldı. Atomların hiçbiri balk pozisyonlarına sabitlenmedi ve üzerlerindeki uzaysal kuvvet bileşenlerinin herbiri $10^{-2} eV/\text{Å}$ 'un altına düşeceği hassaslık sağlandı.

Pt topaklarının bağlanma enerjisi (BE)

$$E_{Pt_n}^b = E_{Pt_n/TiO_2} - E_{TiO_2} - E_{Pt_n} \quad , \quad (4.1)$$

burada E_{Pt_n/TiO_2} platinli sistemin, E_{TiO_2} platinsiz sistemin ve E_{Pt_n} platin topağının toplam enerjisidir. Platin atomu başına düşen ortalama adsorpsiyon enerjisi ($E_{Pt_n}^c$), bağlanma enerjisinin ($E_{Pt_n}^b$) topak boyutuna (n) bölünmesi ile bulunabilir.

4.3 Bulgular ve Değerlendirmeler

Pt topaklarının periyodik imajları ile etkileşimini önleyecek (110) yüzeyinin (4×2) simetrisi koşulu altında plaka kalınlığını, plaka içindeki sabitlenmiş atomik tabaka sayısını ve vakum boşluğunun boyutunu değiştirerek kapsamlı testler yaptık. Sonuçlara göre, gerilme kaynaklı bant aralığı durumlarını engellemek için hiçbir atom özellikle de yüzeye yakın olanlar, balk pozisyonlarına sabitlenmemelidir. Ayrıca, yüzey plakası merkezinin balk özelliği gösterebilmesi için kalınlığının en az beş üçlü-tabaka (15 atomik tabaka) olması gerekmektedir. Benzer şekilde, Kiejna *vd.*

çeşitli plaka modeli kalınlıkları ile yaptıkları testlerde yüzey enerjisinin kristal örgü optimizasyonuna duyarlı olduğunu rapor etmiştir.[130] Bununla birlikte, farklı tasarlanmış değiş-tokuş ve korelasyon içeren diğer hibrit DFT yöntemlerinin yüzey atomik konfigürasyonuna etkisi zayıftır.[129]

Tablo 4.1: Stokiyometrik TiO₂(110) yüzeyi için deneysel ve hesapsal bağ uzunluklarının karşılaştırılması. Tüm ölçümlerin birimi angström cinsindedir. Bağların etiketleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir ve Thompson *vd.*’ninkine benzerdir.

Bağ	Deneysel		Teorik			
	Ref. [114]	Ref. [116]	Ref. [124]	Ref. [131 ^a]	GGA ^b	GGA+U ^b
A	1.71±0.07	1.85	1.80	1.84	1.85	1.88
B	2.15±0.09	2.15	2.04	2.04	2.03	2.03
C	1.99±0.09	2.08	2.09	2.11	2.10	2.09
D	1.84±0.05	1.90	1.95	1.92	1.95	1.95
E	1.84±0.13	1.79	1.85	1.83	1.84	1.90
F	1.97±0.12	1.90	1.90	1.89	1.90	1.95
G	1.99±0.05	2.00	1.97	1.98	1.98	1.97
H	2.18±0.11	2.11	2.11	2.13	2.12	2.12
I	2.00±0.08	2.01	2.02	2.02	2.02	2.01
J	1.92±0.06	1.92	1.97	1.96	1.96	1.96
K	1.94±0.06	1.89	1.90	1.91	1.92	1.95

^a 5 katmanlı yüzey plakası modeli için değerler.

^b PBE xc fonksiyoneli sonuçlarımız.

Tablo 4.1’deki karşılaştırmalar stokiyometrik TiO₂(110) için hesaplanan bağ uzunluklarının mevcut deneysel[114,116] ve teorik[124,131] sonuçlar ile uyuştuğunu göstermektedir. Buna göre GGA ve GGA+U sonuçları karşılaştırıldığında Dudarev U=4.5 eV değeri ile Ti 3d elektronlarının korelasyon enerjilerini düzeltmek amacıyla eklenen Coulomb itmesinin atomik pozisyonları çok fazla bozmadığını söyleyebiliriz. Bu yapısal özelliklere ilaveten, Pt’nin bağlanma enerjisi (BE) stokiyometrik ve (Θ=1/8 oranında oksijen eksiltilerek) kısmi indirgenmiş yüzey için sırasıyla 2.32 eV ve 3.32 eV olarak bulundu (Bkz. Tablo 4.2). Bu değerler, Iddir *vd.*’nin[156] teorik sonuçlarından çok az büyüktür. Bu fark hesaplamada kullanılan yüzey plakası kalınlığına ve hücrenin yüzey alanına bağlıdır. Özellikle, yüzey

elektronik özelliklerinin salınımsal yakınsama davranışının model plaka hesabına dahil edilen üçlü-tabakaların sayısına bağımlılığı birçok çalışma ile doğrulanmıştır.[130,131,133,134] Hesapsal açıdan, çok fazla sayıda üçlü-tabaka içeren yüzey plakasının 4×2 hücredeki Pt topakları için iyi yakınsamış sonuçlar vermesi beklenir. Ancak modelin kalınlığından bağımsız olarak oksijen boşluğu gibi kusur durumlarının elektronik özellikleri standart DFT ile sorunludur.[142-144] Testlerimiz, standart DFT'nin, rekonstrüktif yüzeyin zincir eklenmiş modellerine ait elektronik özellikleri belirlemede, Ti $3d$ durumlarını CB içinde vermek suretiyle, aynı şekilde başarısız olduğunu gösterdi. GGA+U hesaplarımız, özellikle manyetik momentin ihmal edilemeyeceği stokiometrik olmayan rutil (110) yüzeylerinde Pt topakları için, hem örgüsel hem de enerjetik değerleri fizikçe kabul edilebilir hassaslıkta belirleyebilmektedir.

Rutil (110) yüzeyinde Pt_n ($n=1-4$) parçacıklarının adsorpsiyonunu çalışmak için öncelikle platinin Şekil 4.7'de gösterilen gaz fazındaki yapıları kollinear olmayan (non-collinear) spin polarizasyonlu DFT hesapları ile bulundu. Pt topaklarının fiziğinin anlaşılması için hesaplara spin-yörünge (LS) etkileşiminin dahil edilmesi gerektiği belirtiliyor.[163] Ancak, platin topaklarının gaz fazı temel durum geometrilerinin (Pt_2 için dimer, Pt_3 için eşkenar üçgen ve Pt_4 için düzlemsel olmayan eşkenar dörtgen) spin-yörünge etkileşimiyle değişmediği gözlemlendi.

Pt dimeri için spin-orbital etkileşimi içermeyen hesaplar, triplet elektronik temel durum, 1.819 eV/atom BE ve 2.331 Å bağ uzunluğu verdi. Hesaplanan dimer uzunluğu deneysel 2.333 Å[164-166] değerine oldukça yakındır. BE ise deneysel 1.570 eV/atom değerinden biraz fazladır. Hesaba kendi ile tutarlı (self-consistent) nonkollinear spin-yörünge kuplajı dahil edildiğinde manyetik temel durumda değişme olmazken BE 1.665 eV/atom'a düşmekte ve bağ uzunluğu 2.382 Å'a yükselmektedir. Bu değerler spin-yörünge etkisinin yanında uygulanan değiş-tokuş ve korelasyon modellerinden de etkilenmektedir. Örneğin, Huda *vd.*[163] Pt_3 topağı için GGA-PW91 fonksiyoneli ile spin-yörünge kuplajına bağlı olarak farklı manyetik temel durumlar buldular. Aynı topak için bizim GGA-PBE hesaplarımız LS varken 2.184 eV/atom, LS yokken 2.376 eV/atom ortalama BE vermesine rağmen her iki hal de aynı singlet temel durumla sonuçlanmaktadır. Bununla birlikte, Huda *vd.*[163] LS

etkileşmesinin Pt_3 geometrisini eşkenar üçgenden ikizkenar üçgene dönüştürdüğünü belirtmektedir. Oysa GGA-PBE ile Pt_3 kenar uzunluğu 2.49 Å olan eşkenar üçgen formunda iken LS dahil edildiğinde geometri bozulmadan kenar uzunluğu 2.50 Å'ya çıkmaktadır. GGA-PBE'nin BE tahmini daha önceki teorik sonuç ile uyum içindedir[167]. İlave LS kuplajı 2.18 eV/atom[168] deneysel BE değeriyle mükemmel bir uyuma yol açmaktadır.

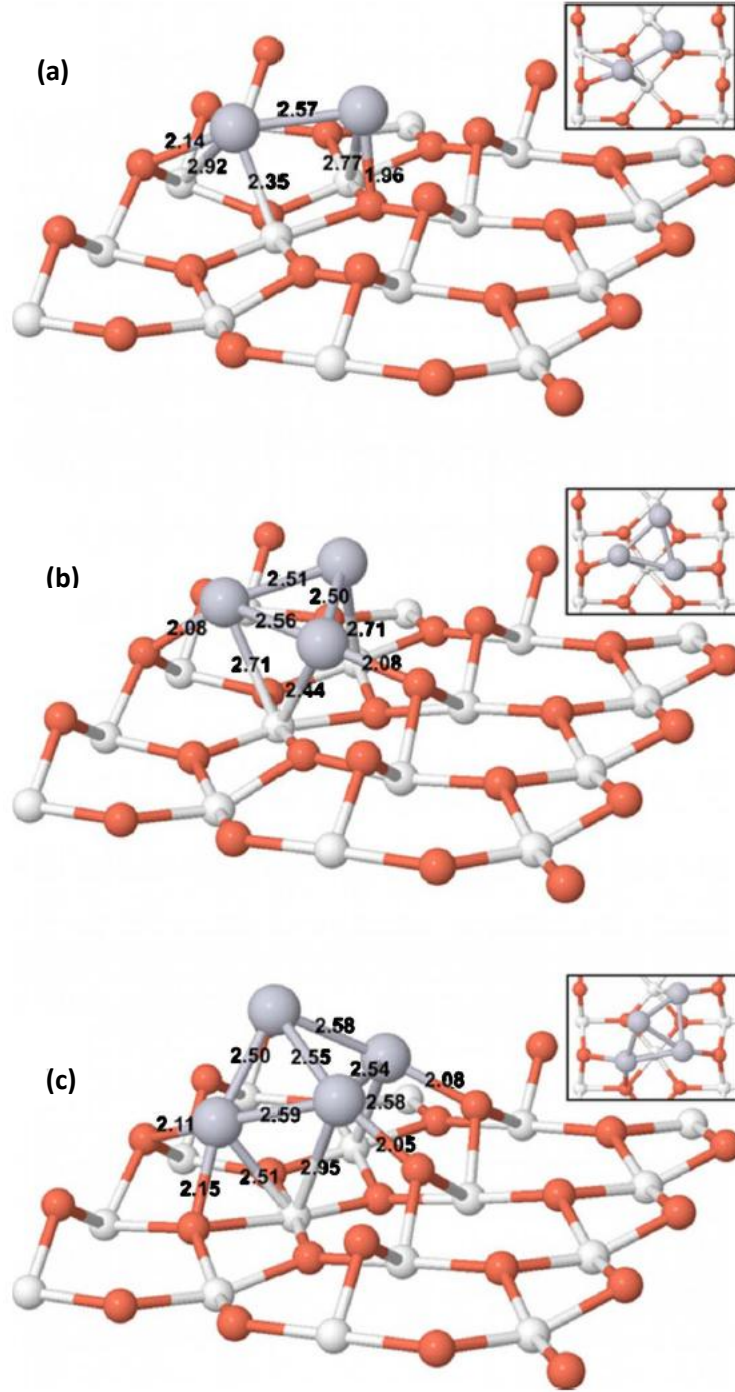
Pt_4 , GGA-PBE ile quintet elektronik temel durumda 2.51 Å kenarlara ve 23.3^0 bükülme açısına sahip düzlemsel olmayan eşkenar dörtgendir. Hesaplanan BE değerleri LS kuplajı varken 2.515 eV/atom, yokken ise 2.686 eV/atom'dur. Bu sonuçlar önceden rapor edilmiş veriler[163,169] ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Ancak GGA-PBE'de spin-yörünge etkileşiminin varlığı GGA-PW91 için bulunan tam düzlemsel geometriyi vermemektedir. Onun yerine, aynı manyetik temel durumla Pt-Pt bağ uzunluğunu 2.52 Å'ya çıkarıp bükülme açısını 13.1^0 'ye düşürmektedir. Sonuç olarak, tüm izole küçük Pt parçacıkları için, GGA-PBE XC fonksiyoneli, LS kuplajı dahil edilmesi ile temel durum topak morfolojilerini bozmamaktadır.

4.3.1 Stokiyometrik Rutil $TiO_2(110)$ Yüzeyinde Pt_n Adsorpsiyonu

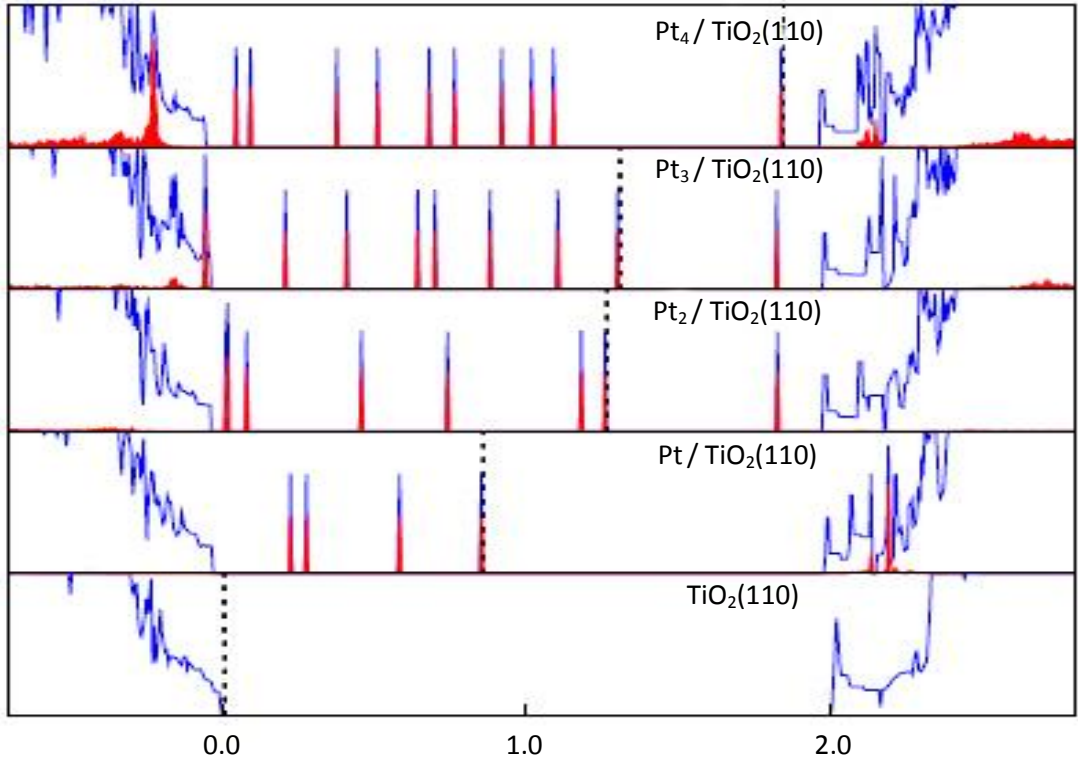
Standart DFT, GGA-PBE fonksiyoneli ile stokiyometrik rutil $TiO_2(110)$ yüzeyi için 1.48 eV bant aralığı vermektedir. Ti $3d$ elektronlarına etkiyen Hubbard U tipi ek itmeyle, bant aralığı 2.01 eV'a iyileşecek şekilde korelasyon enerjisi düzeltildi. Bant aralığı Dudarev U parametresi arttırılarak deneysel değeri olan ~ 3.0 eV[104] değerine çıkarılabilir. Ancak bu yüksek U değeri atomik yapıyı önemli derecede bozmaktadır. Hesaplanan bağ uzunluklarının ve atomik pozisyonların deneysel verilerle tutarlılığını kaybetmeden (Bkz. Tablo 4.1), hem Ti kusur durumunu bant aralığında verecek ve hem de rekonstrüktif yüzeyin zincir eklenmiş modelinin fiziğini doğru tasvir edecek şekilde önceki teorik çalışmalarla[142-144] uyumlu olarak U terimi 4.5 eV değerinde belirlendi. Standart DFT, indirgenmiş ve zincir eklenmiş yüzey modellerinde kusur durumlarını yanlış bir biçimde CB'nin içinde ve alt kısmına yakın bularak kuvvetli bir delokalizasyona yol açmaktadır.

GGA+U hesapları, rutil (110) yüzeyinde Pt topaklarının periyodik imajları arasında yük transferi olmaması için 4×2 'lik hücrelerle gerçekleştirildi. Ayrıca doğru enerjetik değerler elde etmek için yüzeyde tutunmuş küçük Pt topaklarının spin polarizasyon büyüklükleri incelendi. Sonuçlar, $\text{TiO}_2(110)$ üstünde destekli Pt_n topaklarının temel durumları için spin çarpanının ihmal edilebileceğini gösterdi. $\text{Pt}/\text{TiO}_2(110)$ sistemi için Iddir *vd.* benzer bulguları rapor etmiştir.[156] Bu nedenle, stokiometrik yüzey için adsorpsiyon profilleri (Şekil 4.6) ve elektronik yapılar (Şekil 4.7) spin polarizasyonsuz hesaplandı.

Kusursuz yüzeye ait atomik pozisyonlar Tablo 4.1'de sunulmuştur. GGA ve GGA+U değerlerimiz birbirine yakın ve önceki kuramsal [121,124,128,130-132] ve deneysel[114,116] sonuçlarla da uyumludur. Tüm DFT çalışmalarında ortak olarak, yalnızca, B ile etiketlenen Ti6c-B1 bağ uzunluğu deneysel değerinden biraz daha küçüktür. Bu farkın tabaka sayısına bağlılığı 7 ve 8 üçlü-tabakalı hücrelerle incelendi ve aynı sonuç elde edildi. Bu durum GGA-PBE XC fonksiyonelinin Ti6c-B1 düzlem bağ uzunluğunu $\sim 0.12 \text{ \AA}$ kadar düşük hesapladığını göstermektedir. Ayrıca, C ile etiketlenen bağ için deneyler birbirinden biraz farklı uzunluklar rapor etmiştir. Bu bağ için GGA ve GGA+U değerlerimiz Lindsay *vd.*'ye[116] kıyasla Charlton *vd.*'nin[114] sonucuyla daha uyumludur. Yüzeyden içeri gidildikçe hesapsal bağ uzunluklarının deneysel veriler ile uyumu artmaktadır.



Şekil 4.6: Stokiyometrik rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinde Pt_n ($n=2-4$) topaklarının minimum enerji adsorpsiyon geometrileri. O, Ti ve Pt atomları sırasıyla kırmızı, beyaz ve gri toplarla temsil edilmiştir. (a) Pt_2 dimerinin, (b) Pt_3 trimerinin ve (c) Pt_4 tetramerinin bağlanış yapısını göstermektedir. Küçük resimler topakların bağlanma yerlerinin üstten görünümüdür. Uzunlukların birimi angströmdür.



Şekil 4.7: Stokiyometrik rutil $\text{TiO}_2(110)$ - 4×2 yüzeyinde Pt_n ($n=1-4$) için hesaplanmış toplam (mavi) ve topak üzerine izdüşümsel (kırmızı) kısmi durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerjisidir.

Temiz stokiyometrik yüzeyin durum yoğunluğu Şekil 4.7'deki ilk panelde gösterilmektedir. Fermi enerjisi valans bandının maksimumunda (VBM) enerji ölçeğinin sıfır değerine ayarlandı. VB'nin üst kısımlarında O $2p$ durumları baskın karakterlidir ve Ti $3d$ elektronlarının etkisi de ihmal edilemeyecek düzeydedir. Valans bandının tepesi ağırlıklı olarak VBM'in ~ 0.4 eV altında pik veren O1 durumlarından oluşuyor. B1 bazal oksijenlerinden gelen katkı VB içinde nispeten daha düşük enerjilerde bulunmaktadır. Yerel izdüşümsel DOS analizlerimiz Labat *vd.*'nin[134] hibrit PBE0 ve Sano *vd.*'nin[128] standart GGA sonuçları ile uyum içindedir. İletim bandının (CB) alt kısmında Ti $3d$ durumları baskındır. CB'nin dibi Ti baskın hibrit Ti5c-B1 durumları karakterindedir. Diğer GGA ve PBE0 sonuçlarıyla CB'nin mahiyeti uyuşsa da CB kenarının şeklinde farklılıklarımız vardır.[128,134] Bu, Ti $3d$ elektronlarına etkiyen U itmesinin atomik Wigner-Seitz yarıçapının etrafında yük toplanmasına sebep olmasındandır. Eklenen Dudarev'in $U = 4.5$ eV itme değeri d elektronlarının korelasyon enerjilerini tamamlayıp ilgili bant ofsetinin daha yukarı taşıyarak bant aralığını 2.01 eV'ye çıkardı. Ayrıca, Ti $3d$

durumlarının yayılmasında, özellikle iletim bandı minimumunda (CBM), değişikliklere neden olur.

Tek Pt atomunun stokiyometrik yüzeye bağlandığı yer mümkün olan tüm olasılıklar denenerek bulundu. Pt'nin en düşük enerjili pozisyonu O1 ve Ti5c arasındaki çukurun üzerinde köprü oksijenine yakın yerdir. Bu adsorpsiyon pozisyonu daha önceki GGA-PBE hesaplarında da rapor edilmiştir.[156] BE, bu çukurda Pt-O (1.96 Å) ve Pt-Ti (2.49 Å) bağ uzunluklarıyla 2.32 eV olarak hesaplandı. Pt, Ti5c atomunu çekerek yüzey düzleminden 0.15 Å yukarıda durmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda O1 köprü oksijenini zincirden kendine doğru çektiği için O-Ti6c bağını 1.88 Å temiz yüzey uzunluğundan 2.04 Å'ya çıkarmaktadır. Bu değerler GGA-PBE sonuçlarından çok az büyüktür. Örneğin, 1.85 Å'lık GGA-PBE O1-Ti6c bağ uzunluğu Dudarev U=4.5 eV ile 0.03 Å kadar artmaktadır.

Şekil 4.7'deki Pt/TiO₂ DOS'unda gösterildiği gibi CB'nin alt kısmında ortaya çıkan Pt-Ti5c hibritleşme piki, çukur üzerindeki Pt ile Ti5c arasında bir etkileşime işaret etmektedir. Pt etrafındaki bağ yapmayan fazla elektronlar VBM'in üzerinde 0.9 eV'lik bir aralıkta yerleşen dört dolu yassı durum vermektedir. Bu safsızlık durumları, hem bant aralığını daraltmakta hem de dikey uyarılmada görünür bölge geçiş olasılığını arttırmaktadır. Bu, metalden alttaşa yük geçişlerine sebep olacağından güneş pili uygulamaları için faydalıdır.

Pt dimerinin en düşük enerjili adsorpsiyonu Şekil 4.6a'da gösterilmektedir. Bu yapı ikinci Pt atomunun dimer oluşturacak şekilde Pt/TiO₂ sistemine eklenmesi ile kuruldu. Bir platin çukur üzerindeyken eklenen diğer Pt atomu ise minimum enerjisini B1 bazal oksijeni üzerinde buldu. Pt dimeri en yakınındaki O1 atomunu zayıfça çekerek bu oksijen ile 2.14 Å uzunluğunda bir bağ yapıyor. Alternatif olarak Pt₂ dimeri olası birçok şekilde yüzey üzerine yerleştirilerek optimizasyonlar gerçekleştirildiği halde O1 dizisi arasındaki aynı adrospsiyon geometrisi elde edildi. Bu yapıda 2.57 Å olan Pt-Pt bağ uzunluğu izole dimer uzunluğundan 0.24 Å kadar daha büyüktür.

Adsorpsiyon, Pt trimerinin gaz fazı eşkenar üçgen simetrisini kırmakta ve yüzey düzleminden alt tabakalara sırayet edebilen yerel deformasyonlara sebep olmaktadır (Bkz. Şekil 4.6b). Bu geometri, Pt₂/TiO₂ sistemine, üçgensel bir kümelenme yapacak ve ikinci oksijen zincirindeki en yakın O1 ile koordineli olacak şekilde bir Pt eklenmesiyle oluşturuldu. Pt₃ topağının farklı adsorplanma olasılıkları daha yüksek enerjilidir. Pt₃ altındaki iki Ti5c atomunun ~0.23 Å kadar yukarı çekildiği ve bu Ti5c atomları ile koordineli B1 oksijenlerinin de 0.5 Å kadar aşağı itildiği görülmektedir. En büyük Pt-Pt bağı iki zincir tarafındaki köprü oksijenlerince çekilmesiyle 2.50 Å'dan 2.56 Å'a uzamasıyla oluşmaktadır. En kısa Pt-Pt bağı ise Ti5c ile çukur üzerinde bulunan Pt'ler arasında 2.46 Å uzunluğundadır.

Elektronik olarak stokiyometrik yüzeyde Pt₂ ve Pt₃, Fermi seviyesinin altındaki safsızlık durumlarının enerjileri ve sayıları haricinde benzer DOS yapıları vermektedir. Pt dimeri VB'nin üstünde 1.30 eV'lik bir aralıkta dolu 6 ve CB'nin 0.15 eV altında boş bir yassı durum oluşturur. Dolayısıyla, Pt₂ yüzeyde 1.45 eV'lik bant daralmasına yol açar. Pt₃'deki ek Pt atomunun alttaş ile etkileşimi Şekil 4.6b'de gösterildiği gibi ikinci oksijen zincirindeki O1 üzerinden olmaktadır. Bu etkileşim biri VBM'de olmak üzere dolu iki yassı durum getirmekte ve bant aralığındaki enerji durumlarının kaymasına sebep olmaktadır. Pt₃'den kaynaklı CB altındaki boş enerji durumu Pt₂/TiO₂(110)'daki ile aynıdır. Bant aralığı daralması ise 1.50 eV ile sonuçlanmaktadır.

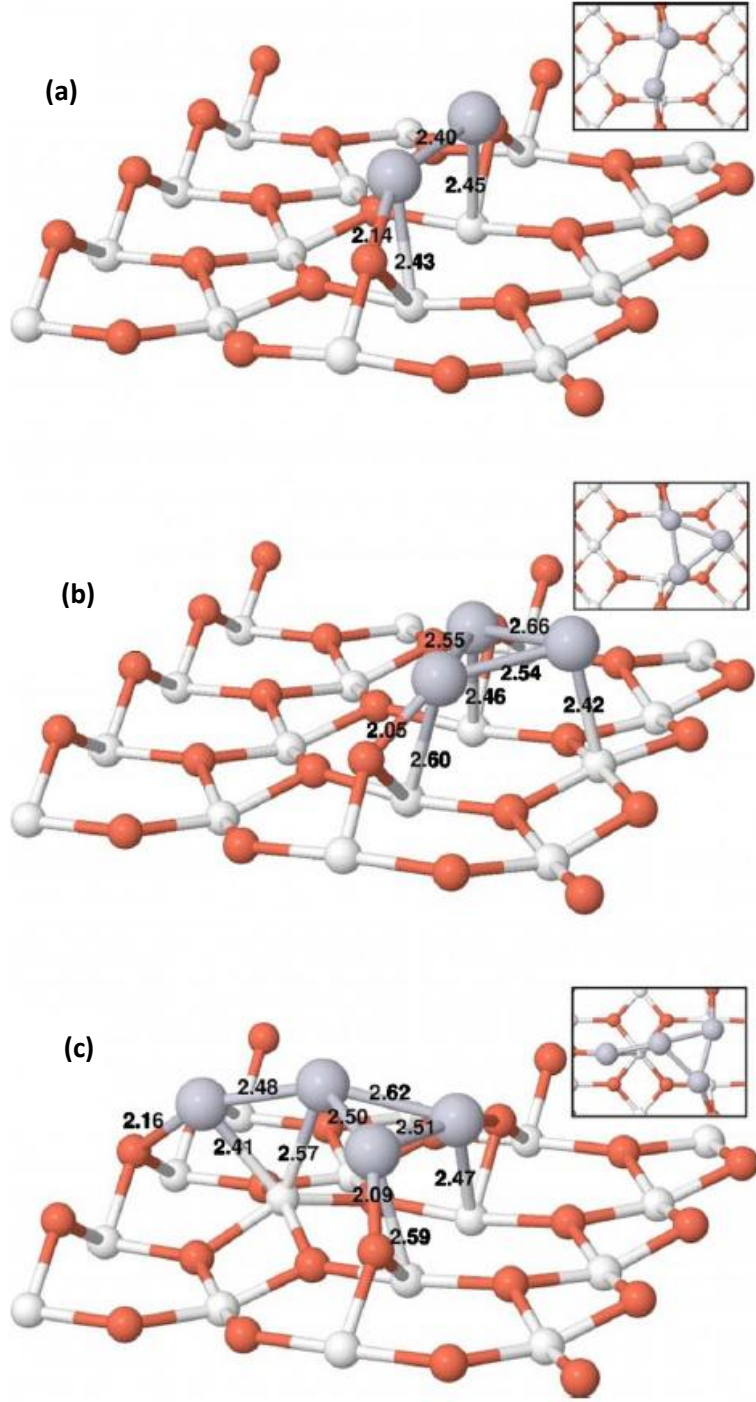
Pt-O1 koordinasyon sayısı Pt₄'de üçe çıkmaktadır. Bu topak, stokiyometrik yüzey üzerinde 2.98 eV ile en yüksek toplam bağlanmayı sağlasa da Pt başına düşen 0.75 eV'lik BE ile absorbanlar arasında en düşük değere sahiptir (Bkz. Tablo 4.2). Bunun nedeni en üstte bulunan Pt'nin yüzey ile temasının olmamasıdır. Yüzeyde Pt₄ topağı, bozuk bir bükülmüş eşkenar dörtgen formunda izole haldeki temel durum geometrisine benzemektedir (Şekil 4.6c). Pt₄/TiO₂(110) sistemi, CB'nin 0.13 eV altındaki safsızlık durumunun işgal edilmesiyle, en düşük bant aralığına sahiptir. Bu enerji durumu birden fazla platinli topaklarda aynı konumda iken Pt₂ ve Pt₃'lü yüzeylerde ayrıca boştur. Pt₄, toplamda 10 tane keskin bant aralığı durumu getirmektedir. Özetle, yüzeydeki üç hibrit Pt-O1 bağı VB'nin üst kısımlarına ve üç Pt-TiO5c koordinasyonu da CB'nin alt kısımlarına önemli katkı vermektedir.

Pt parçacıkları rutil (110) yüzeyinde büyüklükleri ile orantılı, etkisi altlarındaki ikinci altkatmana komşu atomlarla iletilen, yerel yapısal bozulmalar meydana getirmektedir. Bununla birlikte, Pt_n adsorbanları gaz fazında sahip oldukları düşük enerji geometrilerine benzemektedir. Bu, topaklardaki metal-metal bağının topak-alttaş etkileşiminden daha güçlü olduğunu göstermektedir.

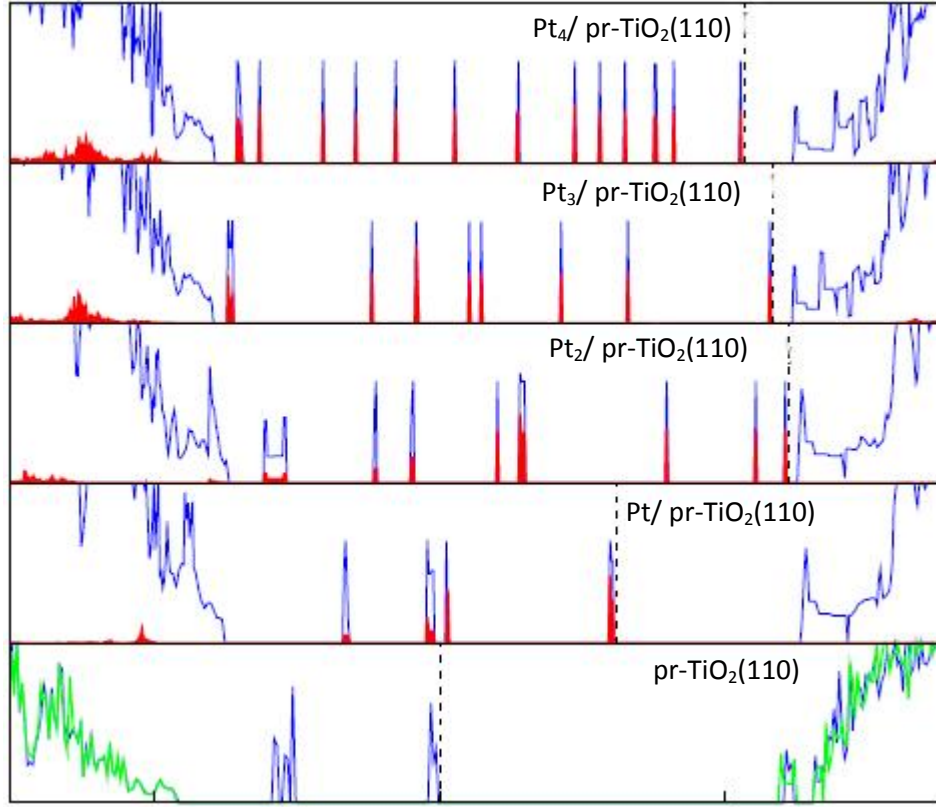
4.3.2 İndirgenmiş Rutil(110) Yüzeyinde Pt_n Adsorpsiyonu

İndirgenmiş yüzey, 4×2 simetrisine sahip, optimize edilmiş 5 üçlü-tabakalı stokiyometrik yapı kullanılarak modellendi. Yüzeyi indirgemek için bir O1 köprü oksijeni hem alttan hem de üstten, plaka üzerinde gerçek dışı bir dipol oluşumunu önlemek amacıyla çıkarıldı. İzole oksijen boşluklarının, band aralığında CB'nin 0.7-0.9 eV altında kusur durumları oluşturduğu deneylerle gözlenmiştir.[135-138] Standart DFT metotları fazla elektronların CB'nin alt kısmını doldurduğu yerelleşmeyen çözümler vermektedir. Morgan *vd.*[142], $U \geq 4.2$ eV şartını sağlayan Hubbard U düzeltmesi eklenmiş spin polarizasyonlu GGA hesaplarının deneysel band aralığı durumunu türetebileceğini ileri sürdü. Seçtiğimiz $U = 4.5$ eV bu koşula uymakta ve Şekil 4.8'de görüleceği üzere kusur durumunu CB'nin ~ 1.2 eV aşağısında belirlemektedir. İki yüzeyi de indirgenmiş 4×2 hücre için temel durum spin çarpanı 4 olarak hesaplandı. Kusur durumlarının yeri atomik optimizasyona duyarlı olarak seçilen Dudarev U değeri ile bağlantılıdır. Calzado *vd.*[143], morötesi fotoemiyon spektroskopisi (UPS) sonuçları[135,170] ile uyumlu şekilde, kusur durumlarının oksijen boşluğu konsantrasyonu arttıkça CB kıyasına yaklaştığını gösterdi.

Pt atomu minimum enerjili konumunu O1 oksijeni boşluğunda 2.41 \AA 'lık eşit Pt-Ti6c bağlarıyla buldu. Pt, indirgenmiş yüzeyi oksitleyerek oksijen boşluğundan oluşan topoğrafik bozulmayı telafi etti. Bu haliyle sistem (4×2) stokiyometrik yüzeye benzerken tek fark bir köprü oksijeni ile yer değiştirmiş ve oksijen zincirine göre 0.7 \AA yukarıda duran Pt atomudur. Bundan dolayı, Pt atomu indirgenmiş yüzeye kusur noktasında ve 3.32 eV'lik BE ile stokiyometrik yüzeye kıyasla daha güçlü bağlanmaktadır.



Şekil 4.8: Kısmi indirgenmiş rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinde Pt_n ($n=2-4$) topaklarının minimum enerjili adsorpsiyon geometrileridir. Kırmızı, beyaz ve gri toplar sırasıyla O, Ti ve Pt atomlarını temsil etmektedir. Küçük resimler topakların bağlanma yerlerinin üstten görünümüdür. Uzunluklar angström ciriminde verilmiştir.



Şekil 4.9: Kısmi indirgenmiş (pr) rutil $\text{TiO}_2(110)$ - 4×2 yüzeyinde Pt_n ($n=1-4$) için hesaplanmış toplam (mavi) ve topak üzerine izdüşümsel (kırmızı) kısmi durum yoğunlukları (DOS). Kesikli çizgi Fermi enerjisidir

Pt adsorpsiyonu tamamen indirgenmiş rutil (110) yüzeyinde de çalışıldı. Yüksek oksijen boşluğu konsantrasyonunda Pt atomu en yakın komşu bazal B1 oksijeninin yerine geçti. Bu etki “*strong metal–support interaction*” (SMSI) olarak bilinir.[171] B1 oksijeni ise Ti5c ile koordinasyonunu kaybederek en yakın oksijen boşluğunda köprü pozisyonuna geçerek yüzeyi oksitledi. Kısaca, B1’e yerleşen Pt atomu yerel bozulmalara yol açarken B1 oksijeni ikili koordinasyonlu O1’e dönüştü.

Pt/pr-TiO₂ sistemine ait DOS, Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Tek Pt adsorbanının katkısı Fermi enerjisinin altındadır ve kırmızı ile belirtilmektedir. Pt atomunun temel durumu $d^9 s^1$ dizilimindedir. Buna göre Pt atomu oksijen boşluğunda Ti6c ile iki kuvvetli bağ yapar. Hesaplanan 3.2 eV’lik BE stokiyometrik yüzeydekenden 1 eV daha büyüktür. Bu bağ yapan enerji durumları VB içindedir ve kusur noktasındaki Pt yerel yüzey rekonstrüksiyonunda oldukça etkilidir. Bu, Pt’li ve Pt’siz pr-TiO₂ yüzeylerinin VBM’deki DOS yapıları karşılaştırıldığında açıkça görülebilir. Pt absorbanı ayrıca bant aralığında dört dolu durum oluşturur. Bunlardan VBM’in 0.78

ve 1.37 eV üzerindeki ikisinde Pt katkısı diğerlerine göre daha yüksektir. Fermi enerjisinin altına doğru üçüncü sıradaki durum piki zayıf dağılma göstermektedir. Diğerleri ise yassı ve bağ kurmamış karakterdedir. Bunlardan en düşük enerjili olanı VBM'nin 0.43 eV üzerinde bulunmaktadır.

Kısmi indirgenmiş yüzey üzerinde Pt_n ($n=2-4$) geometrileri Şekil 4.8'de gösterilmektedir. Burada pr-TiO₂, oksijen boşluğu konsantrasyonu 1/8 olan kısmi olarak indirgenmiş rutil(110) yüzeyini temsil etmektedir. Pt₂, Şekil 4.8a'da görüldüğü gibi oksijen boşluğuna bağlanmaktadır. Pt atomları, dimer oksijen zinciri doğrultusunda yönelecek biçimde, Ti6c atomları üzerinde konumlandı. Kusur bölgesinde Pt₂ dimeri Ti6c atomlarını yüzey düzlemine göre aşağı iterek Ti6c dizisinde kayda değer bozulmalara yol açmaktadır. Pt-Pt bağ uzunluğu, güçlü etkileşimin bir sonucu olarak izole 2.52 Å değerinden 2.40 Å'a kısalmaktadır. Pt atomu başına hesaplanan 1.11 eV'lik BE, oksijen boşluğu etkisiyle stokiyometrik yüzeydeki değerden daha büyüktür.

Şekil 4.8b'de Pt₃ trimerinin en düşük enerjili adsorpsiyon geometrisinin başlangıç konfigürasyonu Şekil 4.8a'daki Pt₂ dimerine bir Pt atomu eklenerek elde edildi. Bu ek Pt atomu, üzerinde bağlandığı Ti5c atomunu düzlem pozisyonundan ~0.40 Å yukarı çekmekte ve Pt-Ti5c bağını 2.42 Å olarak gerçekleştirmektedir. Pt₃ topağı, köprü oksijenleri dizisi üzerindeki Pt-Pt bağının tam hizalanamamasından dolayı gaz fazı eşkenar üçgen yapısını koruyamamaktadır.

İndirgenmiş yüzeyde Pt₂ ve Pt₃ adsorbanları çok benzer DOS özelliklerine sahiptir. Her ikisi için de, bant aralığında sekiz tane safsızlık durumu bulunmaktadır (Şekil 4.9). Yüzeydeki Pt atomu sayısı arttıkça bant aralığının azalması beklenir. İlginç bir biçimde, 0.05 eV ile en dar bant aralığı Pt₂/pr-TiO₂(110) sisteminde oluştu. Bu daralma pr-TiO₂(110) yüzeyinin Fermi düzeyine görece 1.22 eV'dir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisini tam olarak tanımlayamayan DFT ile bant aralığı küçük hesaplanmasına rağmen bant aralığı daralmasının kesin ve deneylerce doğrulanabilir olması gerekmektedir. Bu değer Pt₃ durumu için 1.16 eV olarak hesaplanmıştır.

Kısmi indirgenmiş yüzeyde Pt₄ için başlangıç konfigürasyonu olarak gaz fazındaki düşük enerjili eşkenar dörtgen ve piramit izomer yapıları denendi. Optimizasyon sonucunda oluşan yapı Şekil 4.8c’de gösterilmektedir. Pt₄ topağının simetrik eşkenar dörtgen yapısı Şekil 4.8b’deki Pt₃ üçgenine bir Pt atomu eklenerek kurulabilir. Ancak bu yapının enerjisi optimize edildiğinde 0.35 eV/hücre daha yüksektir. Şekil 4.8c’deki Pt₄, O1 oksijeniyle daha fazla koordinasyona sahiptir. Bu geometri, Pt₄ iki oksijen zinciri arasında yer alacak şekilde Pt₃/pr-TiO₂(110) sistemine Pt atomu eklenmesiyle de oluşturulabilir. Tüm bu küçük Pt parçacıkları kusur üzerinde kümelenmektedir. Kusur etrafında yük dağılımı değişiminden dolayı bu topakların formları, özellikle Pt₄ için, stokiyometrik yüzeydekinden farklıdır. Pt parçacıkları kusurlu yüzeyi oksitlemekte ve dolayısıyla daha sıkı bağlanmaktadır.

İndirgenmiş yüzeyde Pt₄ üzerinde biriken fazla yüklerden dolayı bant aralığında 13 tane dolu keskin enerji durumu oluşmaktadır. Fermi enerji seviyesi Şekil 4.9’daki en üst panelde de görülebileceği gibi en yukarıda yer alan keskin safsızlık durumunun üzerindedir. İndirgenmiş yüzeye görece bant aralığındaki daralma 1.06 eV’dir. Pt topakları kusur merkezli adsorplandığı için Pt-Ti6c bağ durumlarından gelen katkı Pt sayısı ile artar mahiyette VB içerisinde yer almaktadır. Gerçekten de Pt₄/pr-TiO₂ VB içinde en yüksek kısmi DOS katkısına sahiptir ve esasen Pt₃/pr-TiO₂’in dağılmasına (dispersion) benzemektedir.

Tablo 4.2: TiO₂(110)-4×2 yüzeylerindeki Pt topakları için hesaplanan toplam ve Pt atomu başına düşen ortalama bağlanma enerjileri (eV).

	Stokiyometrik	İndirgenmiş ^a	Rekonstrüktif ^b
Pt	2.32/2.32	3.32/3.32	3.94/3.94
Pt ₂	1.74/0.87	2.22/1.11	4.20/2.10
Pt ₃	2.66/0.89	3.26/1.09	4.76/1.59
Pt ₄	2.98/0.75	3.38/0.85	4.54/1.14

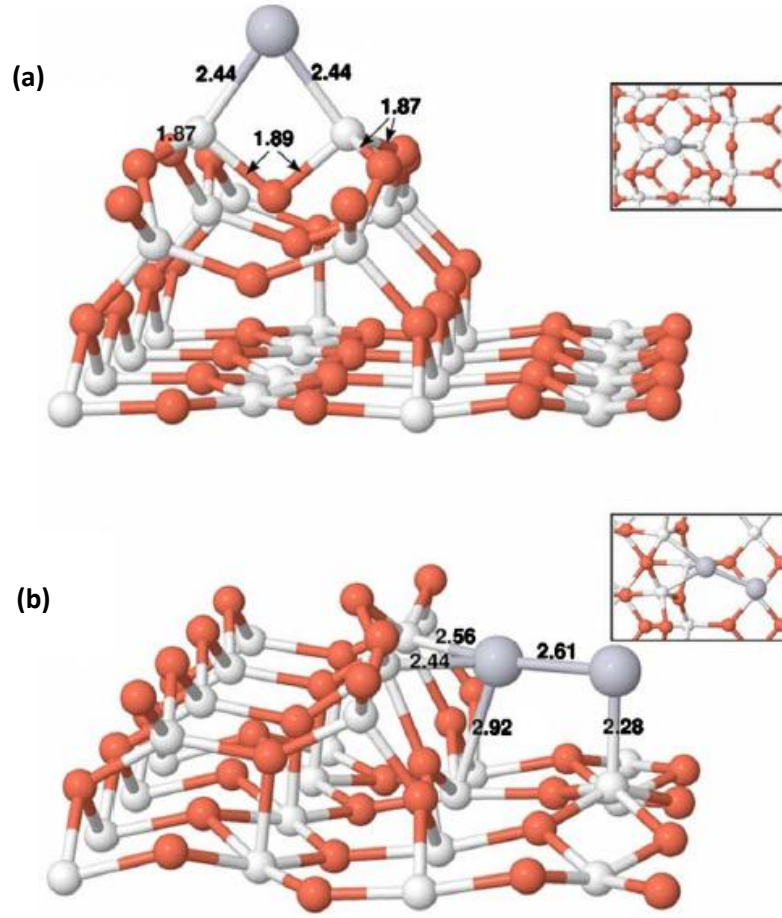
^a yüzey oksijeni boşluğu konsantrasyonu $\Theta=0.125$

^b Onishi ve Iwasawa’nın zincir eklenmiş (added row) modeli

4.3.3 Rekonstrüktif Rutil TiO₂(110) Yüzeyinde Pt_n Adsorpsiyonu

Rekonstrüktif rutil TiO₂(110) yüzeyinin uzun menzilli (1 × 2) fazının üç boyutlu atomik çözünürlüğü deneysel açıdan zordur. Bu yüzeyin morfolojisini açıklayabilmek için birçok teorik çalışma yapılmıştır.[147-149] Taramalı tünelleme mikroskopu (STM) ve düşük enerjili elektron kırınımı (LEED) deneyleri Onishi ve Iwasawa'nın önerdiği modellerle uyuşan eklenmiş Ti₂O₃ zincirlerinin varlığını gösterdi.[145,147,150-152] Bu (1×2) simetrik modeli, 7 üçlü-tabakalı stokiometrik plakanın her iki yüzü üzerine [001] doğrultusunda Ti₂O₃ zincirleri ekleyerek oluşturduk. Bu simetrik hücre, plaka boyunca yapay bir dipol oluşumunu engelinecektir. Pt topak adsorpsiyonunu, metal adsorbanların periyodik imajlarıyla yük transferini önleyecek biçimde [001] yönünde ~12 Å ve [010] yönünde ~13 Å'lık mesafe bırakan 4×2 hücrede çalıştık. Optimize edilmiş Pt_n/ar-TiO₂ sistemleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.12'de gösterilmektedir.

Rekonstrüktif yüzeyin Ti₂O₃ zinciri ekli (added row) modelinin elektronik yapısı Kimura *vd.*[120] ve yakın zamanda Blanco-Rey *vd.*[151] tarafından verilmiştir. Standart DFT metodları ile CB'nin alt kısmını işgal eden Ti₂O₃ zincirinden gelen DOS pikleri buldular. Bu DOS katkılarının kökeni, indirgenmiş yüzeydeki oksijen boşluklarından türeyen Ti³⁺ durumları ile benzerdir. Standart DFT'nin, bu boşluk durumlarının tasvirinde başarısız olarak metalik bir karakter öngördüğü bilinmektedir[142-144]. Halbuki, kusur durumları CB'nin 0.7-0.9 eV aşağısında meydana gelmektedir[135-138]. Bu nedenle, standart DFT'nin, (1×2) rekonstrüktif yüzey için de Ti₂O₃ zinciri kaynaklı Ti 3d durumlarını CB'nin alt kısmında öngörmesi beklenir. Temiz ve Pt_n (n=1-4) bulunan zincir ekli rekonstrüktif yüzey modelinin makul bir elektronik tasvirini, Dudarev U ile düzeltilmiş spin polarizasyonlu DFT hesapları ile elde etmeye çalıştık. Testlerimiz, TiO₂ bant yapısının, hesapsal hücrenin enerji minimizasyonuna bağlı olarak belirlenen atomik pozisyonlara duyarlı olduğunu gösterdi. Bu bağlamda, eklenen U itme enerjisi Ti-O bağ uzunluklarını, yüzey geometrisini ve buna bağlı olarak elektronik bant yapısını kayda değer biçimde değiştirmektedir.



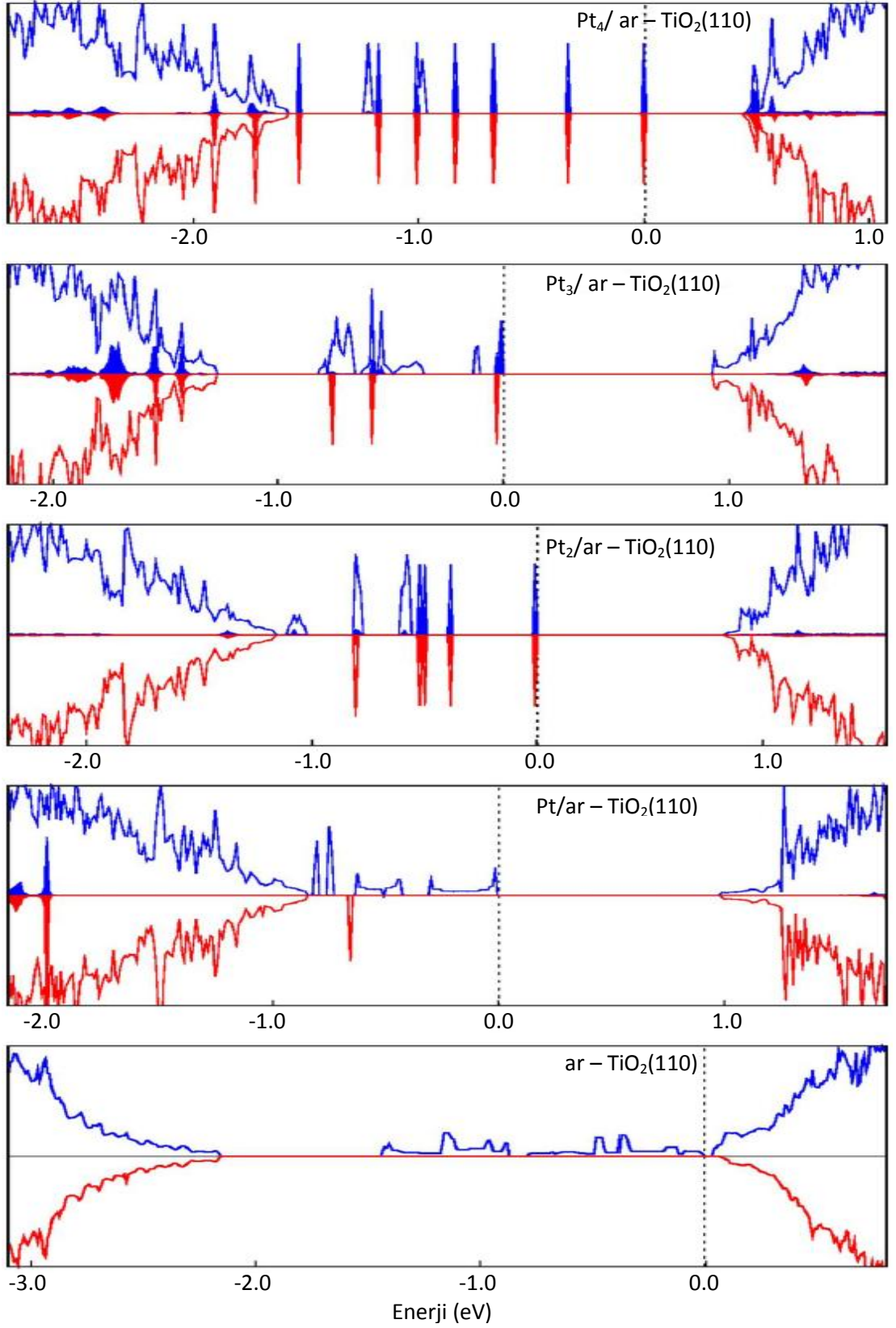
Şekil 4.10: Ti₂O₃ zinciri eklenmiş rekonstrüktif rutil TiO₂(110) modelinde (a) Pt ve (b) Pt₂ adsorpsiyon yapıları. Kırmızı, beyaz ve gri toplar sırasıyla O, Ti ve Pt atomlarını temsil ediyor. Bağ uzunlukları angström birimindedir.

Deneysel olarak, Abad *vd.*[172] TiO₂(110)-(1×2) için UPS He-I spektrasından CB'nin 0.7 eV aşağısında Ti 3*d* karakterli bir bant aralığı durumu rapor etti. Hesaplarımızda, seçtiğimiz U = 4.5 eV değeri Ti kusur durumlarını CB kenarından aşağıya ~0.1 eV band aralığı verecek kadar düşürmektedir (Şekil 4.11'deki en alt panel) DFT'de, elektronun kendisi ile etkileşimi uygun biçimde sadeleşmediğinden, bu değer düşüktür. Stokiyometrinin kırılmasından dolayı oluşan kusur durumlarının yanı sıra yüzey rekonstrüksiyonu bant kenarındaki durumların dağılmalarını da değiştirmektedir. Daha önceki pr-TiO₂(110)'e benzer biçimde her bir (1×2) yüzey hücresi için GGA+U hesaplarımız 1.99'lük spin çarpanlı temel durum ile sonuçlandı. Bant aralığında Ti₂O₃ zincirinde biriken yük ile ilişkili iki uydu DOS piki ortaya çıktı. Ti 3*d* karakterindeki bu kusur durumları 1.3 eV'lik genişliğe güçlü bir biçimde dağılmaktadır. Fermi seviyesi VBM'nin 2.16 eV üzerindedir. Bu

daralmayı deneysel bant aralığı ile kıyaslarsak $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin (1×2) fazının Abad *vd.*'nin[172] gözlemiyle uyumlu bir enerjide photoemisyon bekleriz.

Rekonstrüktif (1×2) indirgenmiş) yüzeyde Pt adsorpsiyonu için bir çok olası konfigürasyon düşünülerek Şekil 4.10a'da görülen minimum enerji yapısı tespit edildi. Pt atomu teras üzerinde $\text{Ti}(\text{iv})$ [148] olarak da adlandırılan iki yanda [010] doğrultusundaki Ti katyonları ile bağ yaparak adsorplandı. Pt, bu iki $\text{Ti}(\text{iv})$ atomunu kendine doğru çekerken altındaki oksijeni dolaylı etkileyerek tetragonal bir grup oluşturdu. Oksijen Ti_2O_3 zincirindeki konumuna göre 1.5 \AA yükselmektedir. Pt-Ti eşit bağ uzunlukları 2.44 \AA 'dır. Tetragondaki Ti-O bağlarının herbiri 1.89 \AA iken bu değer $\text{Ti}(\text{iv})$ atomları ile zincirdeki en yakın oksijenler arasında 1.87 \AA 'dır. Pt atomu rekonstrüktif yüzeyde 3.94 eV/atom 'luk değer ile bu çalışmadaki diğer sistemler arasında en yüksek bağlanma enerjisine sahiptir.

Elektronik olarak $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyindeki adsorban kökenli atomik yer değiştirmeler bant yapısında önemli değişikliklere yol açmaktadır. Özellikle, bant kenarları Ti_2O_3 yapısındaki bozulmalara duyarlıdır. Örneğin, Şekil 4.11'deki ar- $\text{TiO}_2(110)$ ve Pt/ar- $\text{TiO}_2(110)$ DOS'larından anlaşılacağı üzere tek Pt adsorbanı rekonstrüktif yüzeyin VB ve CB kenarlarını değiştirmektedir. İzole Pt atomu için, Fermi enerjisi VBM'nin 0.85 eV üzerinde oluşmaktadır. Rekonstrüktif (1×2) yüzeye Pt bağlanınca bant aralığı 0.92 eV kadar genişlemektedir. Pt atomu (4×2) hücrede düşük konsantrasyonlu yüzey kaplamasına denk gelmektedir. Bu halde Şekil 4.11'in en alt paneli çoğunluk spin bileşeninde görülen $\text{Ti}(\text{iv})$ kusur durumları ancak kısmen oksitlenebilir. Platin adsorpsiyonu ile doyurulmuş bu tip bağlara ait durumlar VB içinde -2.0 eV civarındadır. Geri kalan doyurulmamış kusur durumları düşük enerjilere kayarak bant aralığı genişlemesine neden olmaktadır. Bunların DOS'ları iki keskin van Hove tekilliğine sahiptir ve temiz rekonstrüktif yüzeye göre daha zayıf dağılmalıdır. Bağ yapmayan fazla yükler VBM'in üzerinde iki yukarı spinli ve bir aşağı spinli keskin dolu durum oluşturuyor



Şekil 4.11: Rekonstrüktif rutil $\text{TiO}_2(110)$ yüzeyinin Ti_2O_3 zinciri eklenmiş modeline ait Pt_n ($n=1-4$) adsorpsiyon durum yoğunluğu grafikleri. Mavi yukarı spinli ve kırmızı aşağı spinli yük yoğunluğunu göstermektedir.

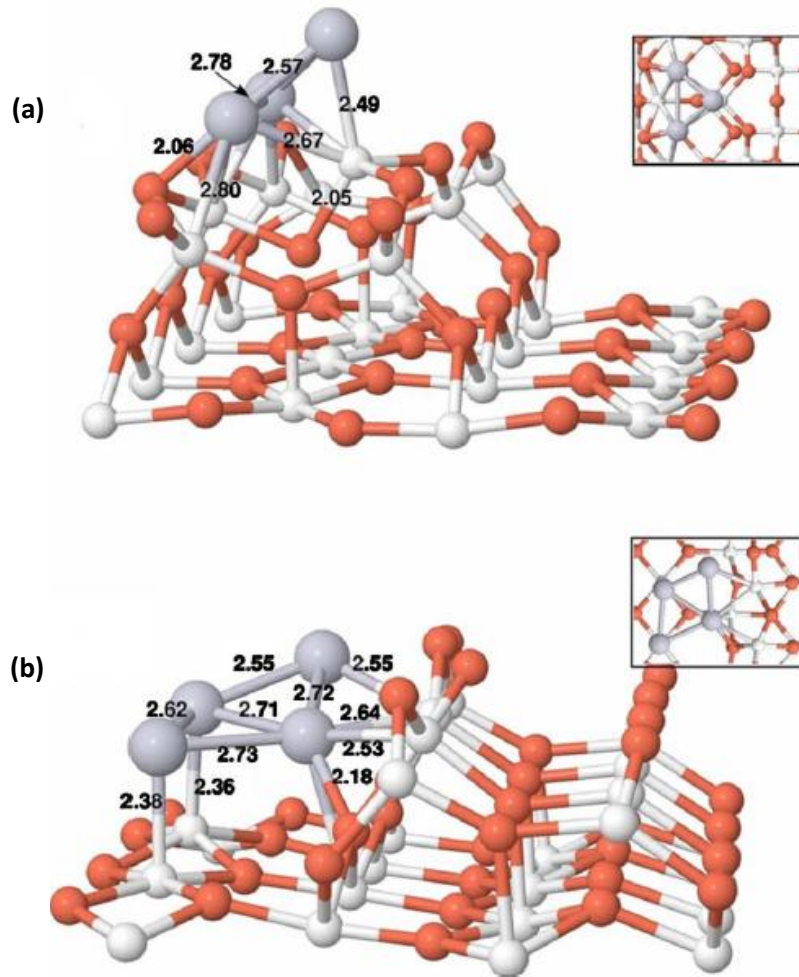
Pt dimeri enerji bakımından zincirin iki reaktif Ti(iv) katyonu ve düzlemdeki Ti5c ile etkileşerek hendekte bağlanmayı tercih ediyor (Şekil 4.10b). Ti5c dizisinin üzerinde [100] yöneliminde adsorplanmanın enerjisi bundan sadece 0.04 eV fazladır. Dolayısıyla, Ti5c'ler hendekte aktif yerlerdir. Denenen diğer konfigürasyonlar çok daha yüksek enerjilidir. Örneğin, Ti₂O₃ zinciri üzerinde boylamasına duran Pt dimeri için bu fark 0.92 eV'dir. Şekil 4.10b'de, güçlü Pt-Ti etkileşiminden dolayı Pt-Pt bağının 2.33 Å gaz fazı değerinden 2.61 Å'ya ciddi miktarda uzadığı görülüyor. Bağ uzunlukları 2.44 Å ve 2.56 Å olan Pt-Ti(iv) etkileşimlerinden dolayı zincir üzerindeki oksijen dışı doğru olan duruşunu değiştirerek içeriye yönelim gösterdi. Diğer taraftan, Ti5c yerinin üzerindeki Pt atomu altındaki Ti atomunu düzlem pozisyonun ~0.8 Å dışına çekerek 2.28 Å'lık bağ kuruyor. Bu dislokasyonlar [010] boyuncaki simetrisini kırarak Ti₂O₃ grubunun şeklini bozuyor.

Pt₂ parçacıkları Şekil 4.11'de gösterildiği gibi Fermi enerjisinin altına altı çoğunluk ve yedi azınlık keskin safsızlık durumu getiriyor. İlaveten, biraz daha fazla dağılmalı Pt kaynaklı durum yukarı spin bileşeni için VBM'nin tam üzerinde oluşmaktadır. Fermi enerjisi VBM'nin 1.17 eV üzerinde bulunan safsızlık durumu tarafından belirlenmektedir. Bu şekilde bant aralığı ar-TiO₂(110)'üne göre 0.75 eV daha büyüktür. Açıkça, Fermi enerjisi civarındaki kısmi DOS katkısının ağırlıklı olarak Pt topağının 5d elektronlarından gelmesi, tek Pt'den farklı olarak Pt₂ üzerinde bağ yapmayan lokalize fazla yük yoğunluğuna işaret etmektedir.

Pt₃ parçacıkları için mümkün olan çeşitli adsorpsiyon yapılarını araştırdık. Enerjetik olarak Pt trimeri Şekil 4.12a'da gösterildiği gibi hendek içi yerine zincir üzerinde adsorplanmayı tercih ediyor. Pt timeri bir 2.78 Å ve iki 2.57 Å bağı ile ikizkenar üçgen formundadır. Pt₃ ve Pt₁ durumları bazı ortak özelliklere sahiptir. Üstteki Pt, Ti(iv) atomunu çekerek Pt/ar-TiO₂(110)'daki gibi 2.49 Å'lık bağ kuruyor. Şekil 4.12a'da Ti(iv) ile 2.05 Å bağ yapan zincirin alt oksijeni tek Pt durumundaki gibi yukarı çekiliyor. Zincirin diğer yanında [100] yönelimli Pt-Pt bağı iki oksijen atomunu uzaklaştırıyor böylece dizinin bu tarafı dışı doğru bükülüyor.

Pt₃/ar-TiO₂(110)'ın DOS yapısı, ağırlıklı olarak Pt 5d karakteri gösteren Fermi enerjisinin altındaki safsızlık durumlarının sayısı bakımından Pt₂'ninki ile

benzer özellikler göstermektedir. Açık bir şekilde, bu zayıf dağılmalı safsızlık durumları metal topağı üzerinde lokalize olmuş fazla yük yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Pt₂ durumuna benzer olarak Fermi seviyesi VBM'nin 1.27 eV üzerinde bulunan keskin durum tarafından belirlenmektedir. Bu, saf rekonstrüktif yüzeyinkine göre 0.90 eV bant aralığı genişlemesine karşılık geliyor. Diğer yandan, VB kenarları, absorbanların farklı yerel bozulmalara yol açmasıyla farklılaşmaktadır. Hem Pt₃ hem de tek Pt atomu Ti₂O₃ grubuna tutunmaktadır. Bu nedenle bağ yapan 5d elektronlarının kısmi DOS katkısı, ilgili VB'de ortaya çıkmaktadır. Eklenen zincir ile Pt₃'ün koordinasyon sayısı tek Pt haline görece fazla olduğundan ve Pt₃ zinciri tek Pt'den daha fazla bozduğundan Pt₃-Ti₂O₃ bağ durumları VB'nin üst kısımlarında ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.12: Ti₂O₃ zinciri eklenmiş rekonstrüktif rutil TiO₂(110) modelinde (a) Pt₃ ve (b) Pt₄ adsorpsiyon yapıları. Kırmızı, beyaz ve gri toplar sırasıyla O, Ti ve Pt atomlarını temsil ediyor. Bağ uzunlukları angström birimindedir.

Pt₄ için minimum enerjili yer Şekil 4.12b’de gösterildiği gibi hendek bölgesinde bulundu. Bu yapının, Pt₂/ar-TiO₂ iskeleti üzerine hendenkte gaz fazı Pt₄ formu oluşacak şekilde iki Pt atomu eklenmesiyle kurulduğunu gördük. Topağa daha yakın olan zincir oksijeninin içe doğru pozisyonu Pt₂ halindeki benzerdir. İki bitişik dikey Pt-Ti5c bağı 2.38 ve 2.36 Å olmaktadır. Bunlar yüzey üzerindeki Pt dimerindeki 2.28 Å değerinden biraz büyüktür. Yüzeydeki kırık bağları göreceli olarak daha iyi doyurarak etkileşimin gücünü azaltırlar. Açık bir şekilde, düzlemsel olmayan eşkenar dörtgenin formu, Pt-Ti(iv) etkileşimlerinden dolayı yan bağları önemli derecede uzayacak biçimde bozulmaktadır. Pt₂ adsorpsiyonu durumunda olduğu gibi eklenmiş zincir yapısı, Pt-Ti(iv) etkileşimleri ile Pt₄’e doğru çekiliyor. Benzer tartışma Pt₃ ve Pt-yüzey halleri için de yapılabilir.

Şekil 4.11’deki en üst panelde CB kıyısı boş Pt₄ 6s durumları ile belirleniyor. Yukarı ve aşağı spin bileşenleri için DOS’ta sırasıyla yedi ve sekiz keskin safsızlık durumu meydana gelmektedir. Bunlar ağırlıklı olarak Pt₄ topağının 5d elektronları ile ilişkilidirler. VBM’nin 1.59 eV üzerindeki düz safsızlık durumu Fermi seviyesini belirlemektedir. Bu hal, saf rekonstrüktif yüzeyinkinden 0.28 eV daha geniş bir bant aralığına karşılık geliyor. Topak-yüzey bağlanma durumları VB’nin içinde ve Pt₂ adsorbanıyla benzer karakteristiği gösterir mahiyette konumlanmaktadır.

Pt adsorbanları, Ti₂O₃ stokiometrisinin yol açtığı oksijen eksikliği nedeniyle rekonstrüktif yüzey eklenmiş zincir modeli üzerindeki Ti atomlarına bağlanmayı tercih ediyorlar. Dolayısıyla, eklenmiş zincir üzerindeki oksijen atomları Ti kanyonlarına göre daha az reaktif olmaktadır. Bir eğilim olarak, tek ve çift numaralı topaklar farklı adsorpsiyon profillerine sahiptir. Pt atomu sayısı tek olan topak enerjetik olarak eklenmiş zincirin terası üzerinde olmayı tercih ediyor. Çift sayılı olanlar ise zincirin yan tarafında hendeğin içine optimize oluyor. İlavenen, ayrı ayrı düşünölmelerine ve bu anlamda başlangıç yapılarının ilgisiz olmasına rağmen Pt₄-yüzey sisteminin, yapı taşı olarak Pt₂ ile ortak ögelere sahip olması ilginçtir. Hendek içerisindeki Pt topakları eklenmiş zincirin [010] yönlü simetrik formunu kırarken zincir terası üzerindeki adsorpsiyonlar bu simetriyi az çok sürdürmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Doping Safsızlıkları

Perdelenmiş Coulomb potansiyeli hibrit DFT yaklaşımı ile anataz TiO₂'de N, S, W, W/N ve W/S dopinglerini sistematik olarak analiz ettik. HSE sonuçlarımız bu sistemlerin birçok deneyle gözlenmiş optik absorpsiyon spektralarını açıklamada yardımcı olabilir. Bu yöntemle, N katkılı TiO₂ için VBM'de bir N 2*p*-O 2*p* hibridizasyon durumu ve CB'nin 0.63 eV altında izole boş bir N 2*p* tuzak seviyesi keşfettik. Bu sonuçlar tartışmalı deneysel bulguların bazılarını çözebilmek için alternatif bir açıklama olarak işe yarayabilir. Benzer olarak W/N kodopingi için gözlenmiş olan fotokatalitik verimdeki artışın anlaşılabilmesine yönelik bir cevap sunabiliyoruz. N 2*p* orbitallerinin izole W 5*d* seviyeleri ile çift oluşturan karışımı DOS yapıları üzerinden gösterilebilmiştir. W-N çifti bant aralığında 0.58 eV daralma meydana getiriyor. Bir trend olarak, HSE hesaplarımız bir *d*-bandı metali ile bir ametalin eşleşmesi hallerindeki karşılıklı pasifizasyon etkisinin yorumlanmasında yararlı olabilir. Bunun üzerine, anatazda W/S kodopingini inceledik. DOS yapılarındaki modifikasyonları karşılaştırarak W/N ve W/S kodoping sistemleri ile ışık absorpsiyonu kenarının kırmızıya kaymasının kökenini öngördük. Esasen, W/S kodopingi görünür aralığın büyük bir kısmında ışık hasatlamaya izin verecek şekilde optik absorpsiyon eşliğini önemli derecede düşürüyor. Düşük mertebeli foto-uyarılmalar S 3*p*'den Ti 3*d*-W 5*d* bantlarına 2.20 eV'lik bir enerji farkı ile geçişleri içeriyor. Ayrıca bu durumların pozisyonları suyun redoks potansiyeli ile uyumludur. Bu nedenlerle, anataz TiO₂'nin W ve S ile kodopinginin yüksek verimli fotokataliz yapabilmesi bekleniyor.

5.2 Yüzey Adsorpsiyonu Safsızlıkları

TiO₂(110) yüzeylerinin düzenli ve kusur noktalarında desteklenen küçük Pt parçacıklarının (monomerlerden tetramerlere kadar) atomik ve elektronik yapılarının sistematik analizi Dudarev'in yaklaşımı kullanılarak Hubbard U düzeltmeli hibrit DFT tabanlı hesaplar ile yapıldı. Titanya destekli Pt topaklarının atomik yapısı yük yoğunluğunu belirleyen yüzey stokiyometrisine bağlı olarak belirlendi. Rekonstrüktif

(1 × 2) yüzeyin Onishi–Iwasawa modeli üzerindeki Pt parçacıklarının hesaplanan bağlanma enerjileri, kısmi indirgenmiş (oksijen boşluklu) ve stokiyometrik yüzeylerdeki benzer adsorpsiyon sistemlerine kıyasla, indirgenmiş Ti yerlerinden elektron delokalizasyonu nedeni ile daha yüksek olmaktadır. Enteresan bir şekilde, kemisorpsiyonla bağlı Pt topakları, kısmi indirgenmiş yüzeyde kusur noktasında adsorplanan Pt₄ (burada köprü O-Pt etkileşiminin rolü vardır) haricinde gaz fazındaki yapılarına benzer formlar oluşturmaktadır. Aslında Pt topağının boyutu arttıkça, baskın gelen metal-metal koordinasyonundan dolayı Pt atomu başına bağlanma enerjisi azalmaktadır. Bu sebeple, büyük Pt topakları üç boyutlu kümeleşme gösterir.

Elektronik korelasyonun hayati önem taşıdığı stokiyometrik olmayan yüzeyler için DFT+U metodunun, deneysel olarak gözlenmiş bant aralığı durumlarını türetebildiğini gösterdik. Özellikle, Ti(iv) 3d durumlarının TiO₂(110)-(1 × 2) rekonstrüktif yüzeyin bant aralığı içerisine düştüğü gösterildi. Standart DFT bu enerji durumlarını, oksijen boşluğu durumlarında olduğu gibi yanlış bir biçimde CB içerisinde vererek metalik karakter öngörmektedir. Küçük Pt topaklarının TiO₂(110) ile etkileşimi yükleri delokalize ederek adsorpsiyon bölgesindeki geometriyi değiştiriyor. Bu tip topolojik düzenlenmeler, titanya desteğinin bant kenarlarını önemli derecede değiştiriyor ve ayrıca topak boyutuna bağlı olarak bant aralığı durumları getiriyor. Bu kusur durumlarının pozisyonu optimizasyon altında örgü gevşemesine güçlü bir bağlılık gösteriyor. Sonuç olarak, adsorban-yüzey kuplajı balk teminasyonlu ve kısmi indirgenmiş yüzey için önemli bant aralığı daralmalarına sebep olurken rekonstrüktif yüzeyde bant aralığının genişlemesine yol açıyor. Pt_n/TiO₂ (n=1-4) sistemleri için metalizasyon gerçekleşmemektedir. Bu sonuçlar, küçük Pt parçacığı birikiminin adsorbanlı TiO₂(110) yüzeylerinin atomik ve elektronik yapılarına etkisinin içyüzünün iyi anlaşılmasını sağlıyor. Pt topağı adsorpsiyonu neticesinde oluşan DOS farklılıklarının detaylı analizi adsorban-alttaş arayüzü özellikleri için etkili bir fiziksel resim ortaya koymaktadır. Pt_n-TiO₂(110) kemisorpsiyon sistemlerindeki iyi lokalize olmuş bağ yapmayan Pt safsızlıkları durumlarının varlığı katalitik ve fotovoltatik uygulamalar için faydalı olabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] O'Regan, B. and Grätzel, M., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, 353, 737, (1991).
- [2] Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diao, E. W.-G., Yeh, C.-Y., Zakeeruddin, S. M. and Grätzel, M., "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", *Science*, 334, 629, (2011).
- [3] Diebold, U., "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, 48, 53, (2003).
- [4] Fujishima A. and Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, 238, 37, (1972).
- [5] Valentin, C. Di, Pacchioni, G., Selloni, A., "Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced Rutile TiO₂(110) Surfaces.", *Phys. Rev. Lett.*, 97, 166803, (2006).
- [6] Varghese, O. K., Paulose, M., LaTempa, T. J. and Grimes, C. A., "High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels", *Nano Lett.*, 9, 731, (2009).
- [7] Hohenberg P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136, 864, (1964).
- [8] Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140, (1965).
- [9] Born M. and Oppenheimer, R., " Zur Quantentheorie der Molekeln ", *Ann. Phys.*, 84, 457, (1927).

- [10] Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (5), 542-548, (1927).
- [11] Fermi, E., "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo", *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607, (1927).
- [12] Strutt J. W. (Lord Rayleigh), *Theory of Sound*, Vo. 1, Sec. 88, New York: Daver Publications, (1945).
- [13] Ritz W., "Über eine neue Methode Zur losung Gewisser Variations probleme der matehematischen phsik, " *Reine Angew. Math.*, 135:1, (1908).
- [14] Dirac, P. A. M., "Note on Exchange Phenomena in The Thomas Atom. Proc." *Cambridge Phil. Soc.*, 26, 376, (1930).
- [15] Slater, J. C., "A Simplification of The Hartree–Fock Method", *Phys. Rev.* 81, 385, (1951).
- [16] Ceperley, D. M. and Alder, B. J., "Ground State of The Electron Gas by A Stochastic Method.", *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566, (1980).
- [17] Becke A. D., "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior", *Phys. Rev. A*, 38, 3098, (1988).
- [18] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R. and Fiolhais, C., "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation", *Phys. Rev. B*, 46, 6671, (1992).
- [19] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, (1996).

- [20] Hedin, L., "New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem", *Phys. Rev.*, 139, A796, (1965).
- [21] Bethe, H., Salpeter E., "A Relativistic Equation for Bound-State Problems", *Physical Review* 84(6), 1232, (1951).
- [22] Runge, E. And Gross, E. K. U., "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems", *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997-1000, (1984).
- [23] Anisimov, V. I., Aryasetiawan F. and Lichtenstein, A. I. "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method", *J. Phys. Condens. Matter*, 9, 767, (1997).
- [24] Slater, J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, New York:McGraw-Hill, Vol. 1, (1960).
- [25] de Groot, F. M. F., Thole, J. C. and Sawatzky ,G. A., "2p x-ray absorption of 3d transition-metal compounds: An atomic multiplet description including the crystal field", *Phys. Rev. B*, 42, 5459, (1990).
- [26] Anisimov, V. I., Zaanen J. and Andersen, O. K., "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I", *Phys. Rev. B*, 44, 943 (1991).
- [27] Czyzyk M. T. and Sawatzky, G. A., "Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ", *Phys. Rev. B*, 49, 14211, (1994).

- [28] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., Czyzyk, M. T. and Sawatzky, G. A., “Density-functional theory and NiO photoemission spectra”, *Phys. Rev. B*, 48, 16929, (1993).
- [29] Ylvisaker, E. R., Pickett W. E. and Koepernik, K., “Anisotropy and magnetism in the LSDA+U method”, *Phys. Rev. B*, 79, 035103, (2009).
- [30] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J. and Sutton, A. P., “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B*, 57, 1505, (1998).
- [31] Liechtenstein, A. I., Anisimov, V. I. And Zaanen, J., “Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B*, 52, R5467-R5470, (1995)
- [32] Heyd J., Scuseria G. E. and Ernzerhof M., “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential”, *Jour. of Chem. Phys.*, 118, 18, (2003).
- [33] Perdew J. P., Burke K., and Ernzerhof M., “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, (1996).
- [34] Perdew J. P., Ernzerhof M. and Burke K., “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations”, *J. Chem. Phys.*, 105, 9982., (1996).
- [35] Ernzerhof M., Perdew J. P. and K. Burke, “Coupling-constant dependence of atomization energies”, *Int. J. Quantum Chem.*, 64, 285, (1997).
- [36] Ernzerhof M. and Scuseria G. E., “Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional“, *J. Chem. Phys.*, 110, 5029, (1999).

- [37] Adamo C. and Barone V., “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”, *J. Chem. Phys.*, 110, 6158, (1999).
- [38] Blochl, P. E., “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50, 17953, (1994).
- [39] Kresse G. and Joubert, D.,” From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 59, 1758, (1999).
- [40] Andersen, O. K., “Linear methods in band theory”, *Phys. Rev. B* 12, 3060, (1975).
- [41] Koelling D. D. and Arbman, G. O., “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper”, *J. Phys. F*, 5, 2041, (1975).
- [42] Slater, J. C., “*Wave Functions in a Periodic Potential*”, *Phys. Rev.*, 51, 846, (1937).
- [43] Czanderna, A. W., Honig, J. M. and Rao, C. N., “The anatase-rutile transition. Part 1. Kinetics of the transformation of pure anatase”, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1069-1073, (1958).
- [44] Yoganarasimhan, S. R. and Rao, C. N. R., “Mechanism of crystal structure transformations. Part 3. Factors affecting the anatase-rutile transformation”, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1579-1589, (1962).
- [45] Kumar, S. R., Pillai, S. C., Hareesh, U. S., Mukundan, P. and Warriar, K. G. K., “Synthesis of thermally stable, high surface area anatase-alumina mixed oxides”, *Mater. Lett.*, 43, 286–290, (2000).

- [46] Reidy, D. J., Holmes, J. D. and Morris, M. A. J., "The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂", *Eur. Ceram. Soc.*, 26, 1527–1534, (2006).
- [47] Navrotsky, A. and Kleppla, I. J., "Enthalpy of the anatase-rutile transformation.", *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 626, (1967).
- [48] Grätzel, M., "Review article Photoelectrochemical cells", *Nature*, 414, 338, (2001).
- [49] Khan, S., Al-Shahry, J. M. and Ingler, W. B. "Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂", *Science*, 297, 2243-2245, (2002).
- [50] Xu, M., Gao, Y., Moreno, E. M., Kunst M., Muhler, M., Wang, Y., Idriss, H., Wöll, C., "Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.*, 106, 138302, (2011).
- [51] Tang, H., Berger, H., Schmid, P. E., Levy, F. and Burri, G., "Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals", *Solid State Commun.* 87, 847, (1993).
- [53] Pascaul, J., Camassel, J. and Mathieu, H., "Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂", *Phys. Rev. B*, 18, 5606, (1978).
- [54] Mu, W., Herrmann, J. M. and Pichat, P., "Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO₂", *Catal. Lett.*, 3, 73, (1989).

- [55] Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M. R., "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics", *J. Phys. Chem.*, 98, 13669, (1994).
- [56] Sakthivel S. and Kisch, H. "Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 4908, (2003).
- [57] Sun, H., Bai Y., Cheng, Y., Jin, W. and Xu, N., "Preparation and Characterization of Visible-Light-Driven Carbon-Sulfur-Codoped TiO₂ Photocatalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4971, (2006).
- [58] P. Wang, Z. Liu, F. Lin, G. Zhou, J. Wu, W. Duan, B.-L. Gu, S. B. Zhang, "Optimizing photoelectrochemical properties of TiO₂ by chemical codoping", *Phys. Rev. B*, 82, 193103, (2010).
- [59] Yu, H., Irie, H. and Hashimoto, K., "Conduction Band Energy Level Control of Titanium Dioxide: Toward an Efficient Visible-Light-Sensitive Photocatalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6898, (2010).
- [60] Zhu, W., Qiu, X., Iancu, V. Chen, X.-Q., Pan, H., Wang, W., Dimitrijevic, N. M., Rajh, T., Meyer, H. M., Paranthaman, M. P., Stocks, G. M., Weiering H. H., Gu, B., Eres, G. And Zhang, Z. "Band Gap Narrowing of Titanium Oxide Semiconductors by Noncompensated Anion-Cation Codoping for Enhanced Visible-Light Photoactivity", *Phys. Rev. Lett.*, 103, 226401, (2009).
- [61] Long, R. and English N. J., "Tailoring the electronic structure of TiO₂ by cation codoping from hybrid density functional theory calculations", *Phys. Rev. B*, 83, 155209, (2011).
- [62] Yamamoto, T. and Ohno, T., "Screened hybrid density functional study on Nb- and Ta-doped TiO₂ ", *Phys. Rev. B*, 85, 033104, (2012).

- [63] Yin, W.-J., Wei, S.-H., Al-Jassim, M. M. and Yan, Y., “Double-Hole-Mediated Coupling of Dopants and Its Impact on Band Gap Engineering in TiO₂”, *Phys. Rev. Lett.*, 106, 066801, (2011).
- [64] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Y. Taga, “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides”, *Science*, 293, 269, (2001).
- [65] Irie, H., Watanabe, Y. and Hashimoto, K., “Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders”, *J. Phys. Chem. B*, 107, 5483-5486, (2003).
- [66] Gole, J.L., Stout, J.D., Burda, C., Lou, Y. and Chen, X., “Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable TiO_{2-x}N_x Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale”, *J. Phys. Chem. B*, 108, 1230-1240, (2004).
- [67] Nakano, Y., Morikawa, T., Ohwaki T., and Taga, Y., “Deep-level optical spectroscopy investigation of N-doped TiO₂ films” *Appl. Phys. Lett.*, 86, 132104, (2005).
- [68] Livraghi, S., Paganini, M. C., Giamello, E., Selloni, A., Di Valentin, C., and Pacchioni, G., “Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light”, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15666, (2006).
- [69] Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Ceotto, M., and Falciola, L. “Electronic Structure of Pure and N-Doped TiO₂ Nanocrystals by Electrochemical Experiments and First Principles Calculations “, *J. Phys. Chem. C*, 115, 6381, (2011).
- [70] Katoh, R., Furube, A., Yamanaka, K. and Morikawa, T., “Charge Separation and Trapping in N-Doped TiO₂ Photocatalysts: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study “, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3261-3265, (2010).

- [71] Yamanaka, K. and Morikawa, T., “Charge-Carrier Dynamics in Nitrogen-Doped TiO₂ Powder Studied by Femtosecond Time-Resolved Diffuse Reflectance Spectroscopy”, *J. Phys. Chem C*, 116, 1286-1292, (2012).
- [72] Tao, J. G., Guan, L. X., Pan, J. S., Huan, C. H. A., Wang, L., Kuo, J. L., Zhang, Z., Chai, J. W. and Wang, S. J., “Density functional study on ferromagnetism in nitrogen-doped anatase TiO₂”, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 062505, (2009).
- [73] Harb, M., Sautet, P. and Raybaud, P., “Origin of the Enhanced Visible-Light Absorption in N-Doped Bulk Anatase TiO₂ from First-Principles Calculations”, *J. Phys. Chem. C*, 115, 19394, (2011).
- [74] Umebayashi, T., Yamaki, T., Itoh, H. and Asai, K., “Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping”, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 454, (2002).
- [75] Umebayashi, T., Yamaki, T., Tanaka, S. and Asai, K., “Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-doped TiO₂”, *Chem. Lett.*, 32, 330, (2003).
- [76] Ohno, T., Akiyoshi, M., Umebayashi, T., Asai, K., Mitsui, T. and Matsumura, M., “Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light” *Appl. Catal. A*, 265, 115-121, (2004).
- [77] Yu, J. C., Ho, W., Yu, J., Yip, H., Wong, P. K. and Zhao, J., “Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection on Sulfur-Doped Nanocrystalline Titania”, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1175, (2005).
- [78] Ho, W., Yu, J. C. and Lee, S. J., “Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity”, *Solid. State Chem.*, 179, 1171, (2006).

- [79] Li, H., Zhang, X., Huo, Y. and Zhu, J., “Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO₂ photocatalyst for methylene blue mineralization.”, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 4410, (2007).
- [80] Tian, F. H. and Liu, C. B., “DFT Description on Electronic Structure and Optical Absorption Properties of Anionic S-Doped Anatase TiO₂“, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17866-17871., (2006).
- [81] Yang, K., Dai Y. and Huang, B., “Understanding Photocatalytic Activity of S- and P-Doped TiO₂ under Visible Light from First-Principles”, *J. Phys. Chem. C*, 111, 18985-18994, (2007)
- [82] Fuerte, A., Hernandez-Alonso, M. D., Maira, A. J., Martinez-Arias, A., Fernandez-Garcia, M., Conesa, J. C., Soria, J. and Munuera, G., “Nanosize Ti–W Mixed Oxides: Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation”, *J. Catal.*, 212, 1, (2002).
- [83] Couselo, N., Einschlag, F. S. G., Candal, R. J. and Jobbagy, M.,” Tungsten-Doped TiO₂ vs Pure TiO₂ Photocatalysts: Effects on Photobleaching Kinetics and Mechanism“, *J. Phys. Chem. C*, 112, 1094, (2008).
- [84] Yang, Y., Wang, H., Li, X. and Wang, C. “Electrospun mesoporous W⁶⁺-doped TiO₂ thin films for efficient visible-light photocatalysis”, *Mater. Lett.*, 63, 331-333, (2009).
- [85] Gai, Y. Q., Li, J. B., Li, A. S., Xia, J. B. and Wei, S. H., “Design of Narrow-Gap TiO₂: A Passivated Codoping Approach for Enhanced Photoelectrochemical Activity”, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 036402, (2009).

- [86] Long, R. and English, N. J., “First-principles calculation of nitrogen-tungsten codoping effects on the band structure of anatase-titania”, *Appl. Phys. Lett.*, 94, 132102, (2009).
- [87] Long, R. and English, N. J., “Synergistic Effects on Band Gap-Narrowing in Titania by Codoping from First-Principles Calculations”, *Chem. Mater.*, 22, 1616-1623, (2010).
- [88] Shen, Y., Xiong, T., Li, T. and Yang, K., “Tungsten and nitrogen co-doped TiO₂ nano-powders with strong visible light response”, *Appl. Catal. B: Envir.*, 83, 177, (2008).
- [89] Gao, B., Ma, Y., Cao, Y., Yang, W., and Yao, J. “Great enhancement of photocatalytic activity of nitrogen-doped titania by coupling with tungsten oxide.”, *J. Phys. Chem. B*, 110, 14391, (2006).
- [90] Kubacka, A., Bachiller-Baeza, B., Colon, G. and Fernandez-Garcia, M., “W,N-Codoped TiO₂-Anatase: A Sunlight-Operated Catalyst for Efficient and Selective Aromatic Hydrocarbons Photo-Oxidation”, *J. Phys. Chem. C*, 113, 8553, (2009).
- [91] Kubacka, A., Bachiller-Baeza, B., Colón, G. and Fernández-García, M., “Doping level effect on sunlight-driven W,N-co-doped TiO₂-anatase photocatalysts for aromatic hydrocarbon partial oxidation”, *Appl. Catal. B: Envir.*, 93, 274-281, (2010).
- [92] Kubacka, A., Colón, G. and Fernández-García, M., “N- and/or W-(co)doped TiO₂-anatase catalysts: Effect of the calcination treatment on photoactivity”, *Appl. Catal. B: Envir.*, 95, 238-244, (2010).

- [93] Kresse, G. and Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, 47, 558. (1993).
- [94] Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F. and Scuseria, G. E., “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals”, *J. Chem. Phys.* 125, 224106, (2006).
- [95] Becke, A. D., “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories”, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372, (1993).
- [96] Perdew, J. P., Ernzerhof, M. and Burke, K., “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations “, *J. Chem. Phys.*, 105, 9982, (1996).
- [97] Reif F., *Fundamentals of Statical and Thermal Physics*, New York: McGraw-Hill, (1965).
- [98] Reuter K. and Scheffler M., “Composition, structure, and stability of RuO₂(110). as a function of oxygen pressure”, *Phys. Rev. B*, 65, 035406, (2001).
- [99] Tang, W., Sanville, E. and Henkelman, G., “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 084204, (2009).
- [100] Mete, E., Uner, D., Gulseren, O. and Ellialtıoğlu, Ő., “Pt-incorporated anatase TiO₂(001) surface for solar cell applications: First-principles density functional theory calculations”, *Phys. Rev. B*, 79, 125418, (2009).
- [101] Burdett, J. K., Hughbanks, T., Miller, G. J., Richardson Jr., J. W., and Smith, J. V., “Structural-electronic relationships in inorganic solids: powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 K”, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3639, (1987).

- [102] Janotti, A., Varley, J. B., Rinke, P., Umezawa, N., Kresse, G. and Van de Walle, C. G., “Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO₂”, *Phys. Rev. B*, 81, 085212, (2010).
- [103] Mete, E., Uner, D., Gulseren, O. and Ellialtıoğlu, Ő., “Pt-incorporated anatase TiO₂(001) surface for solar cell applications: First-principles density functional theory calculations”, *Phys. Rev. B*, 79, 125418, (2009).
- [104] Henrich V. E. and Cox, P. A., *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge: Cambridge University Press, (1994).
- [105] Hagfeldt A. and Grätzel, M., “Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems”, *Chem. Rev.* 95, 49, (1995).
- [106] Chen, M., Cai, Y., Yan, Z. and Goodman, D. W., “On the Origin of the Unique Properties of Supported Au Nanoparticles”, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6341, (2006).
- [107] Finetti, P., Sedona, F., Rizzi, G. A., Mick, U., Sutara, F., Svec, M., Matolin, V., Schierbaum, K. and Granozzi, G., “Core and Valence Band Photoemission Spectroscopy of Well-Ordered Ultrathin TiO_x Films on Pt(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 111, 869, (2007).
- [108] Wu J. M. and Chen, C. J., “Effect of powder characteristics on microstructures and dielectric properties of (BA,NB)-doped titania ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 420, (1990).
- [109] Sieferring K. L. and Griffin, G. L. “Growth Kinetics of CVD TiO₂: Influence of Carrier Gas”, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1206, (1990).
- [110] See, A. K., Thayer, M. and Bartynski, R. A., “Angle-resolved inverse-photoemission study of the nearly perfect TiO₂(110) surface”, *Phys. Rev. B*, 47, 13722-13729, (1993).

- [111] Zhang, Z., Jeng, S.-P., and Henrich, V. E., “Cation-ligand hybridization for stoichiometric and reduced TiO_2 (110) surfaces determined by resonant photoemission”, *Phys. Rev. B*, 43, 12004-12011, (1991).
- [112] Novak, D., Garfunkel, E. and Gustafsson, T., “Scanning-tunneling-microscopy study of the atomic-scale structure of $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ ”, *Phys. Rev. B*, 50, 5000, (1994).
- [113] Diebold, U., Anderson, J. F., Ng, K. O. and Vanderbilt, D., “Evidence for the Tunneling Site on Transition-Metal Oxides: $\text{TiO}_2(110)$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 1322-1325, (1996).
- [114] Charlton, G., Howes, P. B., Nicklin, C. L., Steadman, P., Taylor, J. S. G., Muryn, C. A., Harte, S. P., Mercer, J., McGrath, R., Norman, D., Turner, T. S. and Thornton, G. “Relaxation of $\text{TiO}_2(110)-(1\times 1)$ Using Surface X-Ray Diffraction”, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 495-498, (1997).
- [115] Asari, E., Suzuki, T., Kawanowa, H., Ahn, J., Hayami, W., Aizawa, T. and Souda, R., “ $\text{TiO}_2(110)-p(1\times 1)$ surface structure analyzed by impact-collision ion-scattering spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, 61, 5679-5682, (2000).
- [116] Lindsay, R., Wander, A., Ernst, A., Montanari, B., Thornton, G., and Harrison, N. M., “Revisiting the Surface Structure of $\text{TiO}_2(110)$: A Quantitative low-Energy Electron Diffraction Study”, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 246102, (2005).
- [117] Ramamoorthy, M., King-Smith, R. D. and Vanderbilt, D., “Defects on TiO_2 (110) surfaces”, *Phys. Rev. B*, 49, 7709-7715, (1994).
- [118] Ramamoorthy, M., Vanderbilt, D. and King-Smith, R. D., “First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO_2 surfaces”, *Phys. Rev. B*, 49, 16721-16727, (1994).

- [119] Lindan, P. J. D., Harrison, N. M., Gillan, M. J. and White, J. A., “First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed TiO₂ (110) surface”, *Phys. Rev. B*, 55, 15919-15927, (1997).
- [120] Kimura S. and Tsukada, M., “Electronic structure of TiO₂(110) surface as a function of surface ligand configuration”, *Appl. Surf. Sci.*, 130-132, 587-592, (1998).
- [121] Harrison, N. M., Wang, X. G., Muscat, J. and Scheffler, M., “The influence of soft vibrational modes on our understanding of oxide surface structure”, *Faraday Discuss.*, 114, 305-312, (1999).
- [122] Vogtenhuber, D., Podloucky, R., Neckel, A., Steinemann, S. G. and Freeman, A. J., “Electronic structure and relaxed geometry of the TiO₂ rutile (110) surface “, *Phys. Rev. B*, 49, 2099-2103, (1994).
- [123] Reinhardt P. and Hess, B. A., “Electronic and geometrical structure of rutile surfaces”, *Phys. Rev. B*, 50, 12015-12024, (1994).
- [124] Bates, S. P., Kresse, G. and Gillan, M. J., “A systematic study of the surface energetics and structure of TiO₂(110) by first-principles calculations“, *Surf. Sci.*, 385, 386-394, (1997).
- [125] Evarestov R. A. and Bandura, A. V., “Hartree–Fock calculations of electronic structure of (110)-surface of rutile TiO₂: Comparison of single (2D) and periodic (3D) slab modelsInt.”, *J. Quantum Chem.*, 96, 282-291, (2004).
- [126] Bandura, A. V., Sykes, D. G., Shapovalov, V., Troung, T. N., Kubicki, J. D., and Evarestov, R. A., “Adsorption of Water on the TiO₂ (Rutile) (110) Surface: A Comparison of Periodic and Embedded Cluster Calculations”, *J. Phys. Chem. B*, 108, 7844-7853, (2004).

- [127] Bredow, T., Giordano, L., Cinquini, F. and Pacchioni, G., “Electronic properties of rutile TiO₂ ultrathin films: Odd-even oscillations with the number of layers”, *Phys. Rev. B*, 70, 035419, (2004).
- [128] Sano, H., Mizutani, G., Wolf, W. and Podloucky, R. “Ab initio calculation of optical second harmonic generation at the rutile TiO₂(110) surface”, *Phys. Rev. B*, 70, 125411, (2004).
- [129] Zhang, Y.-F., Lin, W., Li, Y., Ding, K.-I. and Li, J.-Q., “A Theoretical Study on the Electronic Structures of TiO₂: Effect of Hartree-Fock Exchange”, *J. Phys. Chem. B*, 109, 19270, (2005).
- [130] Kiejna, A., Pabisiak, T. and Gao, S. W., “The energetics and structure of rutile TiO₂(110).”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 4207, (2006).
- [131] Thompson S. J. and Lewis, S. P., “Revisiting the (110) surface structure of TiO₂: A theoretical analysis”, *Phys. Rev. B*, 73, 073403, (2006).
- [132] Hameeuw, K. J., Cantele, G., Ninno, D., Trani, F. and Iadonisi, G., “The rutile TiO₂ (110) surface: Obtaining converged structural properties from first-principles calculations”, *J. Chem. Phys.*, 124, 024708, (2006).
- [133] Kowalski, P. M., Meyer, B. and Marx, D. “Composition, structure, and stability of the rutile TiO₂(110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption”, *Phys. Rev. B*, 79, 115410, (2009).
- [134] Labat, F., Baranek, P., and Adamo, C., “Structural and Electronic Properties of Selected Rutile and Anatase TiO₂ Surfaces: An ab Initio Investigation”, *J. Chem. Theory Comput.*, 4, 341-352, (2008).
- [135] Henrich, V. E., Dresselhaus, G. and Zeiger, H. J., “Observation of Two-Dimensional Phases Associated with Defect States on the Surface of TiO₂”, *Phys. Rev. Lett.*, 36, 1335, (1976).

- [136] Göpel, W., Anderson, J. A., Frankel, D., Jaehnig, M., Phillips, K., Schäfer, J. A. and Rucker, "Surface defects of TiO₂(110): A combined XPS, XAES AND ELS study", *G. Surf. Sci.*, 139, 333-346, (1984).
- [137] Kurtz, R. L., Stockbauer, R., Madey, T. E., Román, E. and De Segovia, J. L., "Synchrotron radiation studies of H₂O adsorption on TiO₂(110)", *Surf. Sci.* 218, 178 (1989).
- [138] Henderson, M. A., "Evidence for bicarbonate formation on vacuum annealed TiO₂(110) resulting from a precursor-mediated interaction between CO₂ and H₂O", *Surf. Sci.*, 400, 203, (1998).
- [139] Wendt, S., Sprunger, P. T., Lira, E., Madsen, G. K. H., Li, Z., Hansen, J. O., Matthiesen, J., Blekinge-Rasmussen, A., Lægsgaard, E., Hammer, B. and Besenbacher, F., "The Role of Interstitial Sites in the Ti3d Defect State in the Band Gap of Titania", *Science*, 320, 1755-1759, (2008).
- [140] Krüger, P., Bourgeois, S., Domenichini, B., Magnan, H., Chandesris, D., Le Fevre, P., Flank, A. M., Jupille, J., Floreano, L., Cossaro, A., Verdini, A. and Morgante, A., "Defect States at the TiO₂(110) Surface Probed by Resonant Photoelectron Diffraction", *Phys. Rev. Lett.*, 100, 055501, (2008)
- [141] Kimmel G. A. and Petrik, N. G. "Tetraoxygen on Reduced TiO₂(110): Oxygen Adsorption and Reactions with Bridging Oxygen Vacancies", *Phys. Rev. Lett.* 100, 196102, (2008).
- [142] Morgan B. J. and Watson, G. W., "A DFT+U description of oxygen vacancies at the TiO₂ rutile (110) surface", *Surf. Sci.* 601, 5034-5041, (2007).
- [143] Calzado, C. J., Hernandez, N. C. and Sanz, J. F., "Effect of on-site Coulomb repulsion term U on the band-gap states of the reduced rutile (110) TiO₂ surface", *Phys. Rev. B*, 77, 045118, (2008).

- [144] Nolan, M., Elliott, S. D., Mulley, J. S., Bennett, R. A., Basham, M. and Mulheran, P., “Electronic structure of point defects in controlled self-doping of the TiO₂ (110) surface: Combined photoemission spectroscopy and density functional theory study”, *Phys. Rev. B*, 77, 235424, (2008).
- [145] Onishi H. and Iwasawa, Y., “Reconstruction of TiO₂(110) surface: STM study with atomic-scale resolution”, *Surf. Sci. Lett.*, 313, L783-L789, (1994).
- [146] Guo, Q., Cocks, I. and Williams, E. M., “Surface Structure of (1×2) Reconstructed TiO₂(110) Studied Using Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution”, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3851-3854, (1996).
- [147] Pang, C. L., Haycock, S. A., Raza, H., Murray, P. W., Thornton, G., Gülseren, O., James, R. and Bullett, D.W., “Added row model of TiO₂(110)1×2”, *Phys. Rev. B*, 58, 1586, (1998).
- [148] Elliott S. D. and Bates, S. P., “Assigning the (1×2) surface reconstruction on reduced rutile by first-principles energetics”, *Phys. Rev. B*, 65, 245415, (2002).
- [149] Elliott S. D. and Bates, S. P., “Assignment of the (1×2) surface of rutile TiO₂(110) from first principles”, *Phys. Rev. B*, 67, 035421, (2003).
- [150] McCarty K. F. and Bartelt, N. C., “Role of Bulk Thermal Defects in the Reconstruction Dynamics of the TiO₂(110) Surface”, *Phys. Rev. Lett.*, 90, 046104, (2003).
- [151] Blanco-Rey, M., Abad, J., Rogero, C., Méndez, J., López, M. F., Martín-Gago, J. A. and de Andrés, P. L., “Structure of Rutile TiO₂ (110)-(1×2): Formation of Ti₂O₃ Quasi-1D Metallic Chains”, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 055502, (2006).

- [152] Blanco-Rey, M., Abad, J., Rogero, C., Méndez, J., López, M. F., Román, E., Martín-Gago, J. A. and de Andrés, P. L., “LEED-IV study of the rutile $\text{TiO}_2(110)\text{-}1\times 2$ surface with a Ti-interstitial added-row reconstruction”, *Phys. Rev. B*, 75, 081402(R), (2007).
- [153] Park, K. T., Pan, M., Meunier, V. and Plummer, E. W., “Reoxidation of $\text{TiO}_2(110)$ via Ti interstitials and line defects”, *Phys. Rev. B*, 75, 245415, (2007).
- [154] Shibata, N., Goto, A., Choi, S.-Y., Mizoguchi, T., Findlay, S. D., Yamamoto, T., and Ikuhara, Y., “Direct Imaging of Reconstructed Atoms on $\text{TiO}_2(110)$ Surfaces”, *Science*, 322, 570-573, (2008).
- [155] Linsebigler, A. L., Lu, G. Q. and Yates, J. T., “Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results”, *Chem. Rev.*, 95, 735-758, (1995).
- [156] Iddir, H., Ögüt, S., Browning, N. D., and Disko, M. M., “Adsorption and diffusion of Pt and Au on the stoichiometric and reduced TiO_2 rutile (110) surfaces”, *Phys. Rev. B*, 72, 081407 (R), (2005); 73, 039902 (E) (2006).
- [157] Gates, B. C., “Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis”, *Chem. Rev.*, 95, 511-522, (1995).
- [158] Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., Eliyas, A. and Petrov, L., “Photocatalytic properties of TiO_2 modified with platinum and silver nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution”, *Appl. Catal. B*, 63, 266–271, (2006).
- [159] Sasahara, A., Pang, C. L., and Onishi, H., “Local work function of Pt clusters vacuum-deposited on a TiO_2 surface.”, *J. Phys. Chem. B*, 110, 17584, (2006).

- [160] Pillay D. and Hwang, G. S., "Structure of small Au_n , Ag_n , and Cu_n clusters ($n=2-4$) on rutile $TiO_2(110)$: A density functional theory study", *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 771, 129, (2006).
- [161] Gong, X.-Q., Selloni, A., Dulub, O., Jacobson, P. and Diebold, U., "Small Au and Pt clusters at the anatase $TiO_2(101)$ surface: Behavior at terraces, steps, and surface oxygen vacancies", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 370-381, (2008).
- [162] Monkhorst H. and Pack, J., "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B*, 13, 5188, (1976).
- [163] Huda, M. N., Niranjana, M. K., Sahu, B. R. and Kleinman, L., "Effect of spin-orbit coupling on small platinum nanoclusters", *Phys. Rev. A*, 73, 053201, (2006).
- [164] Airola, M. B. and Morse, M. D., "Rotationally resolved spectroscopy of Pt_2 ", *J. Chem. Phys.*, 116, 1313, (2002).
- [165] Taylor, S., Lemire, G. W., Hamrick, Y. M., Fu, Z. and Morse, M. D., "Resonant two-photon ionization spectroscopy of jet-cooled Pt_2 ", *J. Chem. Phys.*, 89, 5517, (1988).
- [166] Grushow, A. and Ervin, K. M., "Ligand and metal binding energies in platinum carbonyl cluster anions: Collision-induced dissociation of Pt_m^- and $Pt_m(CO)_n^-$ ", *J. Chem. Phys.*, 106, 9580, (1997).
- [167] Xiao L. and Wang, L., "Structures of Platinum Clusters: Planar or Spherical?", *J. Phys. Chem. A*, 108, 8605, (2004).
- [168] Miedema, A. R., "Surface energies of solid metals", *Z. Metallkd.*, 69, 287, (1978).

- [169] Yang, S. H., Drabold, D. A., Adams, J. B., Ordejon, P. and Glassford, K., “Density functional studies of small platinum clusters”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 9, L39, (1997).
- [170] Sadeghi H. R. and Henrich, V. E., “Electronic interactions in the rhodium/TiO₂ system”, *J. Catal.*, 109, 1, (1988).
- [171] Tauster, S. J., “Strong Metal-Support Interactions”, *Accounts of Chemical Research* 20, Number 11, (1987)
- [172] J. Abad, C. Rogero, J. Mendez, M. F. Lopez, J. A. Martin-Gago, and E. Román, *Appl. Surf. Sci.* 234, 497, (2004).