ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdullah YETİM

KARBON NANO TÜPLER

FİZİK ANABİLİM DALI

ADANA, 2011

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON NANO TÜPLER

Abdullah YETİM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez /01/2011 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği ile Kabul Edilmiştir.

…….....	...……..……	……
Yrd.Doç.Dr.M. Zeki KURT	Doç.Dr. Faruk KARADAĞ	Doç.Dr.Ramazan BİLGİN
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu tez Enstitümüz Fizik Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma ÇÜ. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No:

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON NANO TÜPLER

Abdullah YETİM

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman :Yrd.Doç.Dr. M. Zeki. KURT
Yıl: 2011, Sayfa: 69
Jüri :Yrd.Doç.Dr. M. Zeki. KURT
:Doç. Dr. Faruk KARADAĞ
:Doç. Dr. Mehmet KARAKILÇIK

Bu çalışmada; karbon nano tüpler, çeşitleri, üretim teknikleri uygulama alanları ve dünyadaki kullanımları hakkında bilgi verilmiştir. Gelişen teknoloji ile birlikte karbon nano tüplerin; Mikrosensörlerin, mikromakinaların, optoelektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesinde, Medikal alanında, DNA modifikasyonunda, Kapasitör, transistör ve fotodiyot yapımında, Güneş pillerinde, Yüksek çözünürlüğe sahip ölçü aletlerinin yapımındaki kullanımlarının artması sonucunda üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve büyük boyutta üretilmesi incelenmiştir. Bu tezde, Tek Duvarlı Karbon Nanotüplerinlerin Elektronik yapıları hakkında bilgi verilmiştir. Siesta kullanılarak Zigzag(5,0) ‘ın durum yoğunluğu (DOS) hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, Nano, Karbon, Elektronik özellikler.

ABSTRACT

MSc THESIS

CARBON NANOTUBES

Abdullah YETİM

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS

Supervisor :Asst.Prof. Dr. M. Zeki KURT
Yıl: 2011, Pages: 69
Jury :Asst.Prof. Dr. M. Zeki KURT
:Assoc. Prof. Dr. Faruk KARADAĞ
:Assoc. Prof. Dr. Mehmet KARAKILÇIK

In this study, carbon nanotubes and their varieties, production techniques and fields of application and their worldwide usage is explained. Reductions in production costs due to the usage of carbon nanotubes are analyzed. Of particular importance is the use of nanotubes in parallel with developed technology in manufacturing and suitable installations of microsensors, micromachinery and optoelectronic components. In addition, its use in the medical field, DNA modification and production of capacitors, transistors and photodiodes, solar cells and high-resolution measuring instruments, and production in large amounts are analyzed. In this paper Information about electronic properties of SWCNT is provided, also DOS of Zigzag(5,0) is calculated with Siesta.

Key words: Carbonnanotubes, Nano, Carbon, Electronic Properties

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, bilgilerini ve bilim alanındaki tecrübelerini benden esirgemeyen, araştırma ve tez konumun seçiminde ve yürütülmesinde bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. M. Zeki KURT'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim sırasında karbon nano tüpler ve uygulamaları hakkında bilgi ve desteğini aldığım Doç. Dr. Faruk KARADAĞ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ……I
ABSTRACT……II
TEŞEKKÜR……III
İÇİNDEKİLER……IV
ÇİZELGELER DİZİNİ……VI
ŞEKİLLER DİZİNİ……VIII
SİMGELER VE KISALTMALAR……X
1. GİRİŞ……1
1.1. Nanotüplerin Tarihçesi ……2
1.2. Nanotüp Çeşitleri……3
1.2.1. Tek Katmanlı Nanotüpler (SWNT)……3
1.2.2. Çok Katmanlı Nanotüpler (MWNT) ……4
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……7
2.1. Nanotüplerin Sentezlenmesi……7
2.1.1. Ark Buharlaştırma……8
2.1.2. Kesikli Lazer Buharlaştırma……9
2.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme……10
3. MATERYAL VE METOD……11
3.1. Schrödinger denklemi 11
3.2.Taban durumu için varyasyon prensibi……14
3.3.Hartree-Fock yaklaşımı……16
3.4.Korelasyon enerjisi……25
3.5.Elektron yoğunluğu……26
3.6. Hohenberg-Kohn teoremleri……32
3.7.Elektron yoğunluğunun *v*- ve *N*-temsil edilebilirliği ……36
4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR……41
4.1. Karbon nanotüplerin elektronik yapısı..... 41
4.1.1. Grafen……42
4.1.2. Bölge Katlama yaklaşımı……43

4.1.3. Durum yoğunluğu……47
4.2. Siesta……..……...…….……49
4.2.1 Giriş ve Genel Bakış……...49
4.2.2.Çok gridli elektrostatik çözümleyici …….……52
4.2.3 3 B grid için Fourier Filtreleme …….……...53
4.2.4. Paralel hale getirmek……54
4.2.5. Fonon, polarizasyon, etkili yükler ve kızılötesi spektrumlar ……55
4.2.6. Balistik Taşıma …….55
4.2.7. Temel veri setleri……...56
4.2.8. Uygulanabilirlik…….57
4.2.9. Sonuçlar ve Geleceğe Yönelik Beklentiler ……...58
4.3. Zigzag(5,0) için Deney Sonuçları…….....…….……59
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER …….……..61
KAYNAKLAR..... ……. 63
ÖZGEÇMİŞ…….……69

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 1.1 :Tek Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri…….……...3
Çizelge 1.2. :Çok Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri…….…….5

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 1.1 :KarbaonNanotüplerinGörüntüsü……...1

Şekil 1.2. :Sarbonnanotüplerin katlanış şekillerine göre çeşitleri…….....4

Şekil 1.3. :TEMmikroskobunda SWNT Görüntüsü……..……....4

Şekil 1.4 :Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı Nanotüpler…….....5

Şekil 1.5. :TEMmikroskobunda MWNT Görüntüsü…….……....6

Şekil 2.1.:Ark Buharlaştırma Tekniği…….…..…..……...9

Şekil 2.2.:Kesikli Lazer Buharlaştırma……..……...…..10

Şekil 4.1 Grafenin Elektronik yapısı……..42

Şekil 4.2 Grafenin Altıgen yapısı; a_1 ve a_2 örgü vektörleri.……43

Şekil 4.3. (9,0) Karbon nano tüp için Durum Yoğunluğu…….….47

Şekil 4.4. A=0 Γ=0,391816 M=0,468910 K=0,513420 Γ =0,602439
A=0,994255 ……...60

Şekil 4.5. (5,0) KNT' in Durum yoğunluğu; Metalik özelliği göstermektedir….60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ab-initio : Temel ilkelere dayanan

ABİNİT : Yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak pseudo potansiyel yöntem kullanan

TEM :Transmisyonelektronmikroskobu

CVD :Kimyasal Buhar Biriktirme

SWNT :Tek Katmanlı Nanotüpler

MWNT :Çok Katmanlı Nanotüpler

DFT :Yoğunluk fonksiyoneli teorisi

DOS :Durum yoğunluğu

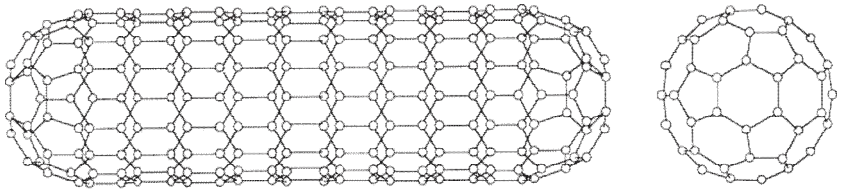
ε_{xc} :Değişim-korelasyon enerjisi

LDA :Yerel yoğunluk yaklaşımı.

1. GİRİŞ

Karbon nanotüpler bilimin bazen istemeyerek tesadüfen ürettiği ama önümüzdeki yüzyılın teknolojik manzarasında devrim yaratacak olan inanılmaz nesneler arasında yer almaktadır.

Toplumumuz nanotüplerden önemli derece de etkilenmektedir ve nanotüp uygulamaları ile tıpkı silikon bazlı teknolojilerin günümüzde hala hayatımızı şekillendirmesi gibi her açıdan şekillenmiştir. Dünya en güçlü kablolar ile bağlanmış uzay asansörleri, hidrojen tahrikli araçlar, suni kaslar vs… gibi olguları hayal etmeye başladı bile, tüm bu olgular karbon nanotüp biliminin ortaya çıkması ile gerçekleşebilecektir. Karbon nanotüpler daha iyi bir hayat açısından beklentilerimizi yerine getirmemize yardımcı olabilir ve bu dünya oldukça umut verici görünmektedir.



Şekil 1.1

Karbon malzemeler grafit, elmas, karbon fiber, fullerenler ve karbon nanotüpler olmak üzere birçok formda bulunabilirler. Karbonun bu kadar farklı yapı oluşturma nedeni, karbon atomunun çok farklı çeşitlerde değerlik bağı oluşturabilmesidir.

Bir karbon nanotüpler grafinin silindirik olarak sarılmasıdır. Bir karbon nanotüpün çapı, nanometre ölçeğindedir, uzunluğu ise 1 mikro metreden fazla olabilir. Nanotüp çap büyüklüğü, bugüne kadar elde edilmiş en gelişmiş yarı iletken aletten daha küçüktür. Karbon nanotüplerin bu elverişli yapısı çok küçük boyutu ve karbon atomunu eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yarı iletken fiziği üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilir. Kilarite (chirality) olarak bilinen olası çok çeşitli sarmal geometri nedeniyle karbon nanotüplerin çok değişik çap ve kilaritede elde

edilmesi mümkündür. Karbon nanotüpün en önemli fiziksel özelliklerinden biriside sadece geometrik yapısına bağlı olan elektronik özelliğidir. Özellikle tek katmanlı metal veya yarıiletken olan karbon nanotüpün elektronik özelliği herhangi bir katkı gerektirmeden çapı ve kilaritesine bağlıdır. Böylece karbon nanotüp tabanlı en küçük yarı iletken cihazı hayal edebiliriz

1.1. Nanotüplerin Tarihçesi

Her ne kadar karbon nanotüpler 30 yıl önce keşfedilmiş olsa da, o zamanlar pek fazla takdir edilmedi. 1950'lerin sonlarında, Union Carbide'taki Roger Bacon, karbonun üçlü noktasına yakın durumlara çalışırken, yeni bir karbon fiber buldu. Grafitin düzlemsel tabakasıyla aynı aralıklarla ayrılmış karbonun grafitli tabakasına bağlı gibi görünen içi boş karbon nanotüpleri direkt olarak gözlemledi. 1970'lerde, Morinobu Endo gaz-safhası işlemi tarafından üretilen bu tüpleri tekrar gözlemledi. Aslında, grafit dürülü tek bir tabakaya bağlı bulunan bazı tüpleri bile gözlemledi. 1991'de, fullerenlerin keşfinden ve doğrulanmasından sonra, NEC'in Sumio Iijima'sı bir karbon ark deşarjında oluşan çoklu duvarlı nanotüpleri gözlemledi, ve iki yıl sonra, O ve IBM'deki Donald Bethune bağımsız olarak tek duvarlı nanotüpleri gözlemlediler. Bu saf karbon polimerlerin, fullerenlerin içeriğinde olabileceği anlaşıldı. 1993'de tek katmanlı nanotüplerin elde edilmesi, karbon nanotüplerin gelişmesinde büyük bir aşama olmuştur. 1996'da Rice Üniversitesi Araştırma Grubunun tek katmanlı nanotüp grupları oluşturmada daha etkin bir yöntem bulmasıyla, çok sayıda karbon nanotüp deneylerinin önü açılmış oldu. Arzu edilen nanotüpler 1200 °C fırında karbonun lazer-buharlaştırılmasıyla elde edildi. Daha sonra Montpellier Üniversitesinden Catherine Journet, Patrick Bernier ve çalışma arkadaşlarının karbon ark-buharlaşma metoduyla iyonlaşmış karbon plazmasından tek katmanlı nanotüp elde etmişlerdir. Çok katmanlı karbon nanotüplerin büyütülmesi için katalizör gerekmezken, tek katmanlı karbon nanotüpler ancak katalizör ile büyütülebilir. Gerçekten de araştırmacılar karbon nanotüplerin nano ölçekte birçok fiziksel, kimyasal, yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin olduğunu buldular.

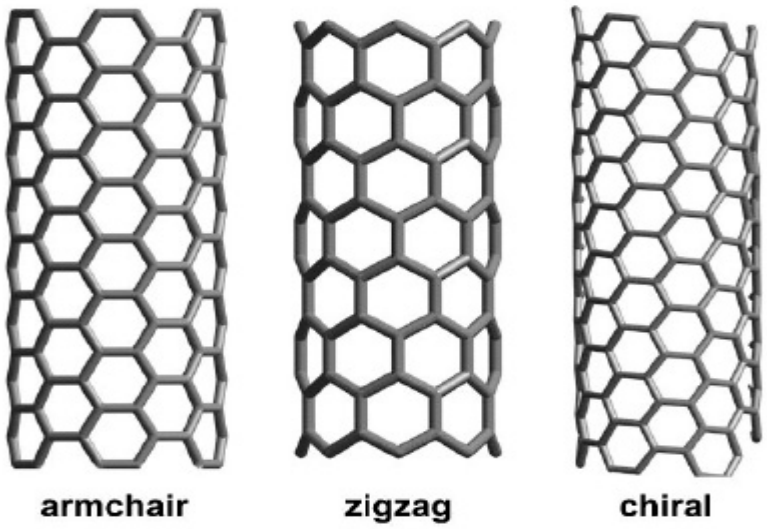
1.2. Nanotüp Çeşitleri

1.2.1. Tek Katmanlı Nanotüpler (SWNT)

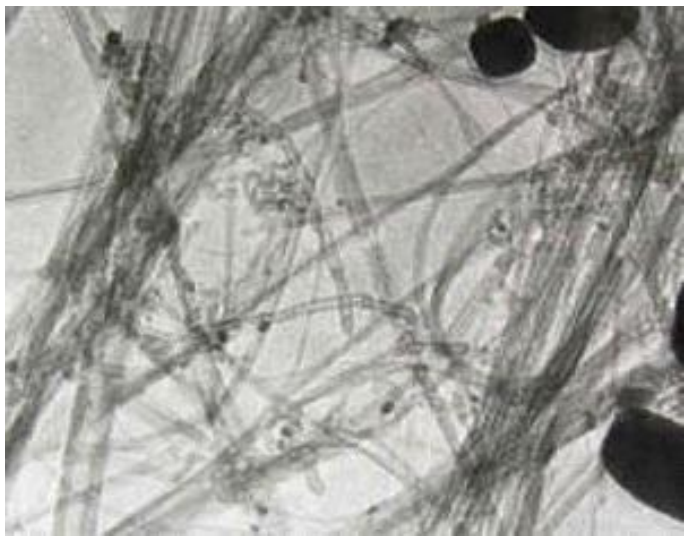
Karbon nanotüp silindir şeklindeki bir karbon allotropudur, sırf karbon atomu içerir. Karbon nanotüpleri kıvrılmış grafin yüzeyi gibi düşünebiliriz. Beyaz kağıdı grafin olarak düşünürsek, boylamasına kıvırıp elde ettiğimiz silindir karbon nanotüptür. Uçları açık ya da kapalı olabilir. Bir karbon nanotüp yaklaşık olarak 0.4 nm çapında ve 100 nm kadar bir uzunluktadır. Bir tek grafin yüzeyini kıvırarak ise tek katmanlı nanotüp (SWNT) elde edilir. SWNT'lerin çapı genellikle bir nanometredir ve iki ucu da kapalıdır.

Çizelge 1.1 Tek Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri

SWNTDışçapı	1-2nm
SWNTİççapı	0.8-1.6nm
SWNT Ash	<1.5 wt%
SWNTsaflığı	>90 wt%
Ek MWNT içeriği	>5wt%
Amorf Karbon içeriği	<3wt%
SWNT uzunluğu	5-30µm
SWNT Spesifik yüsey alanı	407 m^2/g
SWNT Electriksel İlektenliği	$>10^{-2}$ S/cm



Şekil 1.2. Tek katmanlı karbon nanotüplerin katlanış şekillerine göre çeşitleri;



Şekil 1.3. TEMmikroskobunda SWNT Görüntüsü

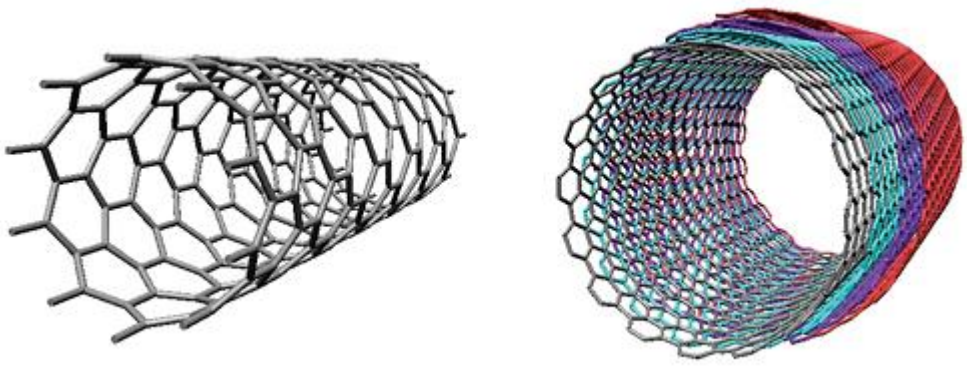
1.2.2. Çok Katmanlı Nanotüpler (MWNT)

Üst üste bir kaç grafin konulup katlanırsa iç içe geçmiş karbon nanotüpler elde edilir. Bu tip nanotüplere çok katmanlı nanotüpler (MWNT) denir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT) her iki katmanı arasındaki mesafe yaklaşık olarak 0,34 nm kadardır. Bal peteği dizilişi ile oluşan hegzagonal yapılı levhaların sarmal formlarında, iç içe geçmiş silindirik tüp yüzeylerinde yer alan atomların

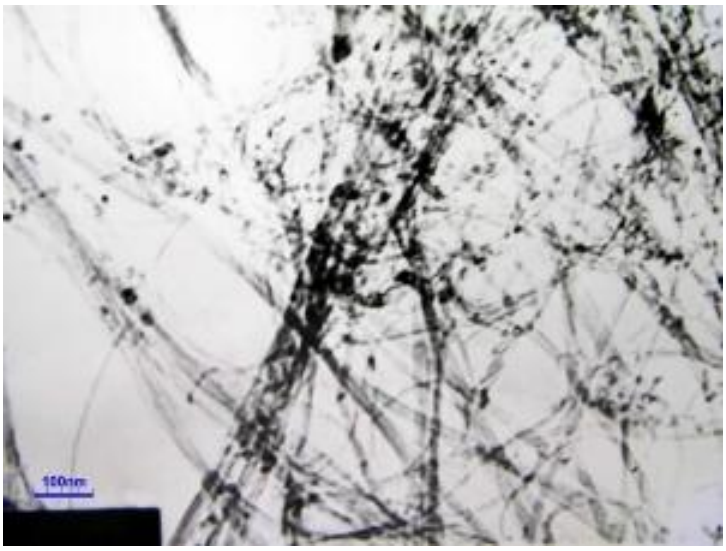
yapılandırma durumlarına göre bu tüplerin elektriksel özellikleri yarı iletken veya metalik niteliklerde olabilir.

Çizelge 1.2. Çok Katmanlı Nanotüplerin Özellikleri

MWNTDışÇapı	<8nm
MWNTİçÇapı	2-5nm
MWNT Ash	<1.5 wt%
MWNTSaflığı	>95 wt%
MWNTUzunluğu	10-30µm
MWNTs Spesifik Yüzel Alanı	500 m^2/g
MWNTs ElektrikselİletkenliğI	$>10^{-2}$ S/cm



Şekil 1.4 Tek Katmanlı ve Çok Katmanlı Nanotüpler



Şekil 1.5. TEMmikroskobunda MWNT Görüntüsü

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1980 yılında, elmas, grafit ve amorf karbon olmak üzere Karbonun sadece üç formu biliniyordu. Harold Kroto ve arkadaşlarının, Rice Üniversitesi'nde (ABD), yıldızlararası tozda bulunan malzemelerin sentetik olarak üretilmesine yönelik yürüttükleri çalışmalar sırasında, 1985 yılında rastlantı sonucu keşfettikleri fullerenler, tümüyle karbon atomlarından oluşan, içi boş, kapalı kafes yapılı moleküllerdir. Atom sayısına ve atomların dizilişlerine göre farklı yapılar oluşturabilen fullerenlerin en yaygın üyesi C60, yaklaşık 0,7 nm çaplı bir küredir. C60 fullerende yarı-iletkenlik, süper-iletkenlik, çizgisel-olmayan optik davranış gibi özellikler gözlenmiştir. Ayrıca çeşitli yan grupların 3 boyutlu olarak farklı biçimlerde fullerenlere bağlanmasıyla farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde moleküller sentezlenebilmiştir. Bu tip üstün özelliklerin insanlığın kullanımına sunulamamış olmasının en önemli nedeni fullerenlerin üretim miktarlarının hala gramlarla ifade ediliyor olmasıdır. 1991 yılında Sumio Iijima nanatüpleri ilk olarak keşfetmiştir. Daha da önemlisi, belirli koşullar altında bu tüpler kendilerini sıçrayan bir Bucky-Ball'un iki yarısıyla birleşerek mühürlemektedir. Kısa süre sonra Iijima'nın laboratuarlarında ark-buharlaşma koşulları değiştirilerek daha büyük miktarlarda nanotüplerin nasıl üretileceği gösterilmiştir.

Fakat standart ark-buharlaşma yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi sadece çok katmanlı tüpler üretebilmiştir. Bazı araştırmalardan sonra görüldü ki grafit elektrotlarına kobalt gibi metallerin eklenmesi tek katmanlı son derece iyi tüplerin elde edilmesi ile sonuçlanmıştır.

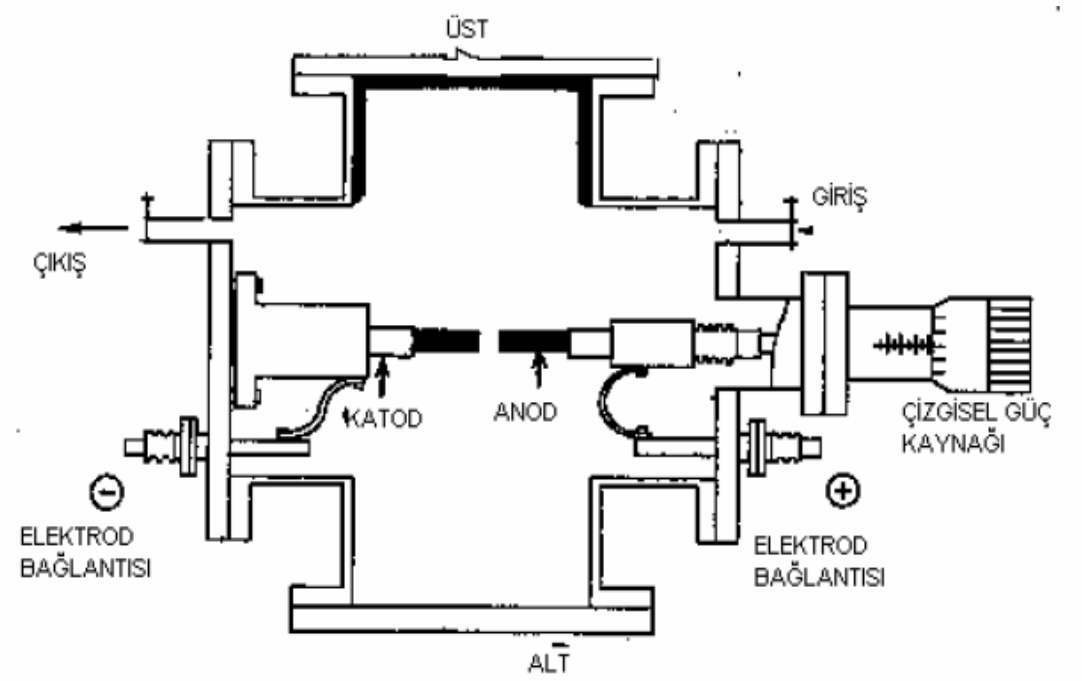
2.1. Nanotüplerin Sentezlenmesi

Büyük boyutlarda nanotüp üretmek için teknikler geliştirilmiştir. Tek katmanlı nanotüp üretmek için kısmen verimli olan şu iki yöntem belirlenmiştir, bunlar lazer buharlaştırma yöntemi ve ark buharlaştırma yöntemidir. Bu iki metodunda kullanımı bir kataliste bağlıdır.

2.1.1. Ark Buharlaştırma Tekniği:

Bu metodla, karbon atomunu buharlaşarak plazma haline dönüşmesi için yüksek sıcaklık üreten geleneksel bir aygıta ihtiyaç vardır. (>3000^{0}C) Bu metod tek katmanlı, çok katmanlı nanotüplerin sentezlenmesi için kullanılır. İşlemin yapılabilmesi için 5- 20 mm çapında, karbon elektrotlar kullanılırlar. Elektrotlar yüksek saflıkta iki grafit çubuktan oluşur. Anot 6 mm çapında ve uzun, katot ise çok daha kısa ve 9 mm çapındadır. Akım; çubukların çapına, aralarındaki uzaklığa ve gaz basıncına göre değişir, genellikle 50-120 Å kadardır. Elektrotlar arklama sırasında birbirinden ayrı tutulmalıdır. 5000 ˚C'de grafitler buharlaşır. Anottan buharlaşan karbonun bir kısmı, katotta silindirik olarak tekrar buharlaşır. Bu silindirik tortunun merkezinde nanotüpler ve nano parçacıklar vardır. Odadaki helyum basıncı arttıkça, nanotüp sayısında önemli bir artış olmaktadır. Kobalt-Nikel katalizörü nanotüplerin oluşumunda kullanılır.

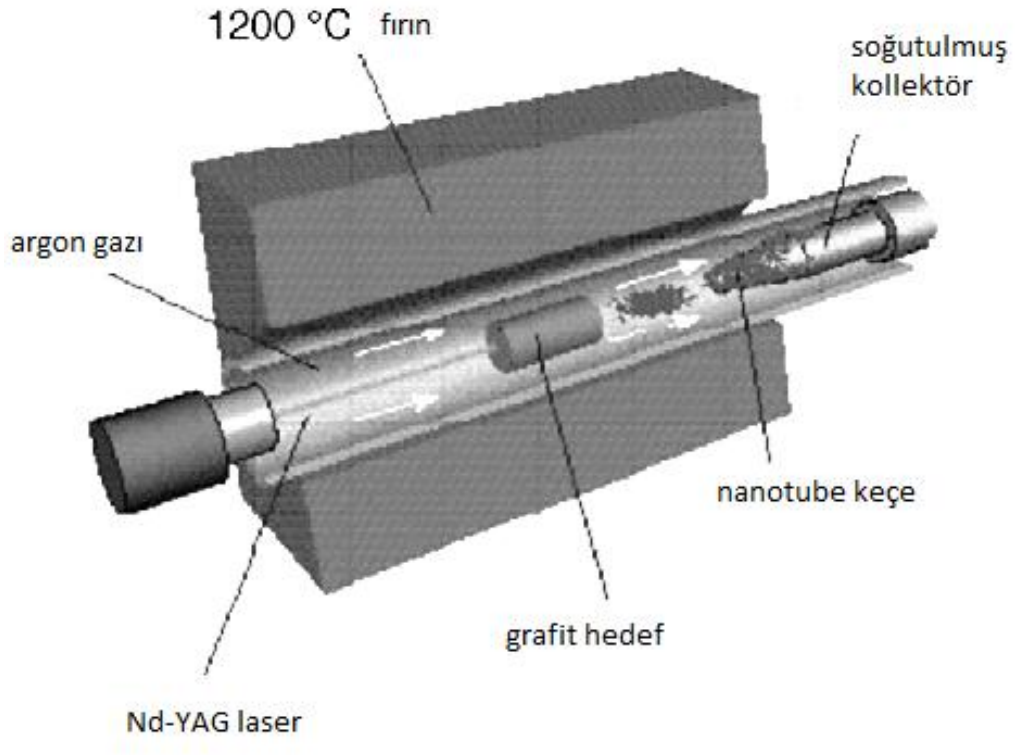
Çok katmanlı nanotüpleri büyütmek için katalizör gerekmezken, tek katmanlı nanotüpler ancak katalizör ile büyültülebilir. Anotta grafit kullanıldığında karbon atomları arklanma sırasında oluşmakta ve katoda gitmekte; nanotüp ve fulleren isi oluşturmaktadır. Naftalinin anoda eklendiği deneylerde, katot çökeltisi nanotüplerin ortalama boşluk alanı grafitle kıyaslandığında iki nanometreye kadar yükselebilmektedir. Grafit üzerinde yapılan çalışmalar, kömürde bulunan demir ve sülfür gibi elementlerin aynı görevi üstlenebileceğini göstermiştir.



Şekil 2.1. Ark Buharlaştırma Düzeneği

2.1.2. Kesikli Lazer Buharlaştırma

Tek katmanlı Karbon demeti üretmenin en verimli metodu Kesikli Lazer Buharlaştırmasıdır. 1200˚C'de argon akışında Co ve Ni tozlarının yarı yarıya karışımlarından oluşan grafit çubuklarının lazer depolaması işlemi sırasında elde edilen ürünler fullerenleri temizlemek için 1000 ˚C'de ısıl işlemini izlerler. Hareketsiz lazer pulsu, ikinci bir puls hedefi buharlaştırmak için izler. İki tane birbirini izleyen lazer pulsu kullanmak, karbon kiri birikintisini azaltır. İkinci lazer pulsu ilkinden gelen daha büyük parçacıkları durdurur ve onları büyüyen nanotüp yapısına ekler. Bu şekilde üretilen malzemenin çapı katalist bileşenlerine ve diğer parametrelere bağlı olarak değişir. 10-20 nm'den 100 μm'ye varan hatta daha uzun olabilen ip demetleri halinde görülmektedir. Her ip SWNT (Single-Wall Nano Tube) yapıları oluşturmaya katkıda bulunur.



Şekil 2.2. Kesikli Lazer Düzeneği

2.1.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

CVD en yaygın olarak karbon nano tüplerin ticari üretim amacı için kullanılır. Bu yöntemde metal nano parçacıklar MgO gibi bazı katalizörlerle karıştırılırlar böylece karbon hammaddeli metal parçacıkların katalizör reaksiyonunun yüksek verimi için olan yüzey alanı arttırılır. Bazı zamanlar katalizörler, karbon tüplerin orijinal şekillerini ve yapılarını değiştirebilecek asit işlemiyle değiştirilirler. Karbon hammaddeli metal parçacıkların katalizör reaksiyonunun yüksek verimi için olan yüzey alanını arttırmak için alternatif katalizör katılması. Bu sentez rotadaki bir sorun, katalizör desteğinin bazı zamanlar karbon tüplerin orijinal yapılarını tahrip edebilen asit işlemiyle kaldırılmasıdır. Buna rağmen, suda çözülebilir alternatif katalizör desteğinin fulleren tüplerin büyümesi için etkili olduğu kanıtlanmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) halihazırda maddenin elektronik yapısını hesaplamada en başarılı ve en fazla gelecek vadeden yaklaşımdır. Atomlar ve moleküller ve için uygulanabilen Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) moleküler özellikler olan moleküler yapı, titreşim frekansı, atomizasyon enerjileri, iyanizasyon enerjileri, elektrik ve manyetik enerjilerini büyük ölçüde öngörür. Yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)'nin temeli, 1927 yıllarında Thomas ve

Fermi tarafından yapılan çalışmalara temel alan Hohenberg-Kohn (1964) teoremleri ve onun devanı olan Kohn-Sham (1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT' nin ana fikri etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kabul eder. DFT, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde çok yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren yöntemdir. DFT, metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. DFT' nin başarısı sadece bulk hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi kompleks materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

3.1. Schrödinger denklemi

Yoğunluk-fonksiyon teorisinin prensipleri, bilinen dalga-fonksiyon teorisinden bahsederek rahatlıkla açıklanır. Bu nedenle bu ilk bölüm temel kuantum teorisini inceler. Bir sonraki bölüm esas olarak yoğunluk matrisleri ile ilgili ihtiyacımız olacakdaha gelişmiş teknikleri özetler.

Maddenin elektronik yapısındaki herhangi bir problem zamanı içeren Schrödinger denklemi ile örtülüdür. Çoğu durumda, her nasılsa, zamana bağlı etkileşimler olmaksızın atomlar ve moleküllerle ilgilidir, bu yüzden zamandan bağımsız Schrödinger denklemine odaklanabiliriz. İzole bir *N*-elektron atomu ya da Born-Oppenheimer göresiz denklemindeki moleküler sistem için, bu şu şekilde verilmiştir

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

E elektronik enerji, $\Psi = \Psi(x_1\, x_2, \ldots \ldots x_n)$dalga fonksiyonu, ve$\hat{H}$Hamiltonian operatörüdür,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N} V(r_i) + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.2}$$

$$v(\boldsymbol{r}_i) = -\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \tag{3.3}$$

Ki bu da, elektron i üzerindeki 'harici' potansiyel harekettir, potansiyelyüklerin çekirdeklerine Zαbağlıdır. Elektron i 'nin kordinatları x_i uzay kodinatlarır_i ve spin koordinatlarını $\boldsymbol{S_i}$bünyesinde bulundurur. Burada ve bu kitabın genelinde kullanılan atom birimleri (aksi belirtilmedi takdirde) : uzunluk birimi Bohr yarıçapıdır $a_0(=0.5292A^0)$, yük birimi elektronun yüküdür ve kütle birimi elektronun kütlesidir.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}\, ne + \hat{V}\, ee \tag{3.4}$$

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N}(-1/2\nabla_i^2) \tag{3.5}$$

Bu da, kinetik enerji operatörünün bulunduğu yerdir,

$$\hat{V}ne = \sum_{i=1}^{N} v(r_i) \tag{3.6}$$

Elektron çekirdeği çekim enerji operatörüdür ve

$$V_{ee} = \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.7}$$

Elektron-elektron itme enerji operatörüdür. Toplam enerji *W,* elektronik enerji *E* artı çekirdek-çekirdek itme enerjisidir.

$$V_{nn} = \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \tag{3.8}$$

$$W=E+V_{nn} \tag{3.9}$$

Uygun sınır koşullarına bağlı olarak çözülmelidir.Ψ, düzenli bir sonsuz katı için uygun periyodik çeper koşullarına uyan bir atom ya da molekül için sonsuzlukta azalan maddeden sıfıra kadar her yerde uygulanmalıdır. $|\Psi|^2$ ' bu yönüyle bir olasılık dağılım fonksiyonudur

$|\Psi(r^N, s^N)|^2 dr^N$ sistemi r^N ve $r^N + dr^N$ arasındaki konum kordinatları ve spin kordinatları ile bulma olasılığı s^N'e eşittir.

Burada

$$dr^N = dr_1 , \ dr_2 , \ldots , dr_N \ ; \ r^N , r_1 , r_2 \ldots , r^N \tag{3.10}$$

takımını simgeler ve s^nde S_1 , S_2 , . . . , S_N. takımını simgeler. Spin kordinatları kesintili iken, uzaysal kordinatlar devamlıdır. Çünkü elektronlar fermiyonlardır ,Ψ de herhangi iki elektronun kordinatlarının (hem uzay hem de spin) değişimine ilgili olarak antisimetrik olmalıdır.

Verilen bir sistem için (3.1)'in birçok kabul edilebilir bağımsız çözüm vardır : ilgili enerji özdeğerleriE_k ile aygen fonksiyonları Ψ_k,. $\Psi_k$tamdır, ve$\Psi_k$her zaman dikey ve normalleştirilmiş olarak alınır .

$$\int \Psi k^* \Psi_1 \, dx^N = \langle \Psi_k | \Psi_1 \rangle = s_{kl} \tag{3.11}$$

Taban durumu dalga fonksiyonunu ve enerjisini$\Psi_0$ve E_0ile ifade ederiz. Burada$\int d x^N 3N$ uzaysal kordinatlar üstündeki integrasyon anlamına ve *N* spin

kordinatları üstünde toplama anlamına gelir.Göze çarpanların beklenen değerleri şu formülle verilir.

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi \, dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{3.12}$$

Ki burada göze çarpan A içinHermitsel doğrusal operatörüdür. Çoğu ölçümler$\langle A \rangle$' ya göre ortalamadır; hususi ölçümler$A$'nın hususi özdeğerlerini verir. Örneğin, eğerΨnormalleştirilmişse, kinetiğin beklenti değerleri ve potansiyel enerjiler şu formülle verilir.

$$T[\Psi] = \langle T \rangle = \int \Psi^* T \Psi \, dx \tag{3.13}$$

$$V[\Psi] = \langle V \rangle = \int \Psi^* V \Psi \, dx \tag{3.14}$$

Buradaki kare ayraçlar Ψ'nin, T ve V'yi tanımladığını ifade eder; Biz de T ve V'nin Ψ'in fonksiyonları olduğunu söyleriz.

3.2 Taban durumu için varyasyon prensibi

Bir sistem (3.1)'i karşılayabilen ya da karşılayamayanΨdurumunda iken, enerjinin çoğu ölçümlerinin ortalaması şu formülle verilir .

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{3.15}$$

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \int \Psi^* H \Psi dx \tag{3.16}$$

Buna ek olarak, enerjinin her hususi ölçüm H 'nin özdeğerlerinden birini verir, anında sahip oluruz.

$E|\Psi|\geq E_0$ (3.17)

Tahmin edilen birΨ 'den hesaplanan enerji, üst sınırdan doğru taban durumu enerjisinedirE_0Tüm kabul edilen N-elektron dalga fonksiyonları ile ilgili olarak$E[\Psi]$'nin fonksiyonel tam azaltması, doğru taban durumunu $\Psi_n$ve enerjiyi$E[\Psi_0] = E_0$,verir, bu da,

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (3.18)$$

Minimum enerji prensibinin remi kanıtı aşağıdaki gibidir.H_1 Ψ_k 'nin normalleştirilmiş özhal koşullarında Ψ'yi açın:

$$\Psi = \sum_k C_k \Psi_k \quad (3.19)$$

Daha sonra enerji meydana gelir

$$E[\Psi] = \frac{\sum_k c_k^2 E_k}{\sum_k c_k^2} \quad (3.20)$$

Ki bu da, H'nin özhali olan kth için $E_k$enerji olduğu yerdir. Ψ_k'nin ortogonalitesinin kullanıldığını not alın. Çünkü.$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \ldots, E[\Psi]$her zaman$E_0$'e eşittir ya da büyüktür, ve minimumE_0'ya sadece $\Psi = C_o\Psi_0$ ise ulaşır.$E[\Psi]$

Her özhal Ψ fonksiyonel$E|\Psi|$'nin uçdeğeridir. Başka bir deyişle, biri Schrödinger denklemini varyasyonprensip ile değiştirebilir.

$$\delta E\langle\Psi\rangle = 0 \quad (3.21)$$

SonΨ'nin otomatik olarak normalleşeceğini garanti edecek bir biçimde (3.21.)'i tekrar ifade etmek için uygundur. Bu, Lagrange belirsiz çarpanları metodu ile yapılabilir

$\langle \Psi|H|\Psi\rangle$'nin$\langle \Psi|\Psi\rangle = 1$ (3.22)

sınırlamasına göre aşırılanması$[\langle \Psi|H|\Psi\rangle - E\langle \Psi \mid \Psi\rangle]$ sınırlanması olmadan *E*'nin Lagrange çarpanı olmasıyla durağan sayı yapmaya eşittir. Bunu verir,

$$\delta[\langle \Psi|H|\Psi\rangle - E\,\langle \Psi|\Psi\rangle] = 0 \quad (3.23)$$

Biri bu denklemi *E*'nin bir fonksiyonu olarakΨiçin çözmelidir, daha sonra normalleştirmeye ulaşana kadar *E* ayarlanır. (3.23) ve (3.1)'in gerekli eşitliğini göstermek için bu temeldir. Verilen tipteki Ψ(bu, tüm olasıΨ 'lerin altkümesidir) yaklaşık formlarına Ψnin formuyla sınırlandırılmış (3.23)'in çözümleri, Ψ_0 veE_0yaklaşımlarından doğru Ψ_0 veE_0 yaklaşımlara kadar en iyi tanımlanmışları verir. (3.17),$E_0 \geq E_0$ve enerjinin yakınsaması ile, yukarıdan, birinin daha fazla esnek Ψkullandığını garantiler. Elektronik yapıdaki çoğu çağdaş $E_0 \geq E_0$hesaplamalar bu varyasyon prosedürü ile yapılır, bazı doğrusal cebirsel uygulamada.

Uyarılmış durum aygen fonksiyonları ve özdeğerler aynı zamanda (3.23)'i karşılar, fakat yaklaşık $\Psi_k$veE_k'ya karar vermek için uygun metodlar, ortogonalite zorluklarıyla karşılaşır

Özetle: Bir *N* elektronları sistemi ve verilmiş atom potansiyeli için v(r), (3.23) *N*'den ve v(r)'dan taban durumu dalga fonksiyonu Ψve (3.12) içinden taban durumu enerjisine$E[N,u]$ ve diğer ilgili özelliklere gitmek için bir prosedür belirler. Bu açıklamada kinetik-enerji ya da *H*'nin elektron-itme kısımlarından bahsedilmemiştir, çünkü bunlar evrensel olduğundan, *N* ile belirtilirler. *E, N* ve v(r)'nin fonksiyonudur deriz.

3.3. Hartree-Fock yaklaşımı

Ψ'ye antisimetrize edilmiş *N* ortonormal spin orbitalerininΨi(x) uzaysal orbitalinin her bir ürünü k(r)ve bir spin fonksiyonu $o(s) = \alpha(s)\ or\ \beta(s)$ olarak yaklaşıldığını farz edin, Slater determinantı

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Psi_1(X_1)\Psi_2(X_1)\cdots\Psi_N(X_1) \\ \Psi_1(X_2)\Psi_2(X_2)\cdots\Psi_N(X_2) \\ \vdots \\ \Psi_1(X_N)\Psi_2(X_N)\cdots\Psi_N(X_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} det[\Psi_1\Psi_2\ldots\Psi_N] \quad (3.24)$$

Hartree-Fock yaklaşımı (3.15)'i Ψ'nin bu belirleyici formu için en aza indiren ortonormal orbitalleri Ψ yardımıyla bulunan metodtur.

Normalleştirme integrali$\langle\Psi_{HF}|\Psi_{HF}\rangle$ 1'e eşittir, ve enerji beklenti değeri formülle verilmek için bulunur.

$$E_{HF} = \langle\Psi_{HF}|H|\Psi_{HF}\rangle = \sum_{J=1}^{N} H_1 + \frac{1}{2}\sum_{J=1}^{N}(J_{iJ} - K_{ij}) \quad (3.25)$$

$$H_i = \int \Psi_i^*(X)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(X)\right]\Psi_i(X)\,dx \quad (3.26)$$

$$J_{ij} = \int\int \Psi_i(X_1)\Psi_i^*(X_1)\frac{1}{r_{12}}\Psi_j^*(X_2)\Psi_j(X_2)dx_1dx_2 \quad (3.27)$$

$$K_{ij} = \int\int \Psi_i^*(X_1)\Psi_j(X_1)\frac{1}{r_{12}}\Psi_i(X_2)\Psi_j^*(X_2)dx_1\,dx_2 \quad (3.28)$$

Bu integrallerin tamamı gerçektir ve *Jij≥Kij≥0*ve J_{ij}'e Coulomb integralleri denir, K_{ij}değişim integralleri denir. Önemli eşitliğe sahibiz*Jij=Kij*

Bu (3.25)'deki iki defa toplamanın nedenidir ve $i = j$ kavramlarını içerebilir. (3.25)'nin azaltılması, ortonormalleştirme koşullarına bağlıdır

$$\int \Psi_i^*(X)\Psi_j(X)\,dx = S_{ij} \quad (3.29)$$

Şimdi Hartree-Fock diferansiyel denkleme verelim

$$F\psi_i(X) = \sum_{j=1}^{N}\varepsilon_{ij}\psi_j(X) \quad (3.30)$$

$$F = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + \breve{g} \tag{3.31}$$

Coulomb-değiş tokuş operatörü $g(x_1)$şu şekilde verilmiş

$$\hat{g} = \hat{j} - \hat{k} \tag{3.32}$$

Burada

$$J(X_1)f(X_1) \equiv \sum_{k=1}^{N} \int \psi_k^*(X_2)\psi_k(X_2)\frac{1}{r_{12}} f(X_1)dx_2 \tag{3.33}$$

$$J(X_1)f(X_1) = \sum_{k=1}^{N} \int \Psi_k^*(X_2)\Psi_k(X_2)\frac{1}{r_{12}} f(X_1)dx_2 \tag{3.34}$$

$$k(X_1)f(X_1) \equiv \sum_{k=1}^{N} \int \psi_k^*(X_2)f(X_2)\frac{1}{r_{12}} \psi_k(X_1)dx_2 \tag{3.35}$$

Gelişigüzel bir işlemle $f(X_1)$. Matris ε(3.29)'nin sabitleri ile birlikte Lagrange çarpanlarından (genel kompleks) oluşur. Aynı zamanda,

$$\varepsilon_{ji}^* = \varepsilon_{ij} \tag{3.36}$$

Böylece εHermitseldir.

(3.30) 'iψ_i^* ile çarparak ve entegre ederek, biri 'orbital enerjiler' formülünü elde eder,

$$\varepsilon_i \equiv \varepsilon_{ii} = \langle\psi_i|F|\psi_i\rangle = H_i + \sum_{j=1}^{N}(j_{ij} - K_{ij}) \tag{3.37}$$

İ'yi toplayıp bölerekve (3.25) ile karşılaştırarak, buluruz

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - V_{ee} \tag{3.38}$$

V_{ee}sembolünün toplam elektron-elektron itme enerjisi için ne anlama geldiğini

$$V_{ee} = \int \psi_{HF}^{*}(X^N)\left(\sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}\right)\psi_{HF}(X^N)dx^N \quad (3.39)$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N}(J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.40)$$

Atom-atom itmesini içeren toplam moleküler enerji için, (1.1.9),

$$w_{HF} = \sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i - V_{ee} + V_{nn} \quad (3.41)$$

$$= \sum_{i=1}^{N}H_i + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.42)$$

NeE_{HF}ne de W_{HF}'nin orbital enerjilerin toplamına eşit olmadığını dikkate alın.

(1.3.8)'in çözümü operatörde Fortaya çıkan problemi çözen orbitallerden ψdolayı tekrarlanarak işlenmelidir. Bu nedenle, Hartree-Fock metodu doğrusal olmayan bir 'istikrarlı alan' metodudur.

Elektronların sayıları bile olan sınırlandırılmış Hartree-Fock metodu (RHF) denilen bir sistem için, N orbitalleri $\psi_i N/2$orbitallerinin formu $\Phi_k(r)\alpha(s)$ ve $N/2$orbitallerinin formu $\Phi_k(r)\beta(s)$ kapsamına alınır. Enerji formülü (1.3.2) haline gelir

$$E_{HF} = 2\sum_{k=1}^{N/2}H_k + \sum_{k,l=1}^{N/2}(2J_{kl} - K_{kl}) \quad (3.43)$$

$$H_k = \int \phi_k^{*}(r)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + u(r)\right]\phi_k(r)\,dr \quad (3.44)$$

$$J_{kl} = \int\int |\phi_k(r_1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\,\phi_i(r_2)|^2 dr_1 dr_2 \quad (3.45)$$

$$K_{kl} = \int\int \phi_k^*(r_1)\phi_l(r_1)\frac{1}{r_{12}}\phi_k(r_2)\phi_l^*(r_2)\,dr_1 dr_2 \tag{3.46}$$

Hartree-Fock denklemi (1.3.8) iken şimdi

$$F\phi_k(r) = \sum_{l=1}^{N/2}\varepsilon_{kl}\,\phi_l(r) \tag{3.47}$$

(1.3.9) ve (1.3.10), ile (1.3.11) ve (1.3.12) tarafından verilen operatör ***F***ile değiştirilir

$$j(r_1)f(r_1) \equiv 2\sum_{m=1}^{N/2}\int |\phi_m(r_2)|^2\frac{1}{r_{12}}dr_2 f(r_1) \tag{3.48}$$

$$k(r_1)f(r_1) \equiv \sum_{m=1}^{\frac{N}{2}}\int \phi_m^*(r_2)f(r_2)\frac{1}{r_{12}}dr_2\phi_m(r_1) \tag{3.49}$$

Belirleyici dalga fonksiyonu (1.3.1) bunun için ‘kapalı-kabuk’ durumu bariz bir biçimdedir.

$$\psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \phi_1(r_1)\alpha(S_1)\phi_1(r_1)\beta(S_1)\ldots\phi_{N/2}(r_1)\beta(S_1) \\ \phi_1(r_2)\alpha(S_2)\phi_1(r_2)\beta(S_2)\ldots\phi_{N/2}(r_2)\beta(S_2) \\ \vdots\vdots\vdots\vdots \\ \phi_1(r_N)\alpha(S_N)\phi_1(r_N)\beta(S_N)\phi_{N/2}(r_N)\beta(S_N) \end{vmatrix} \tag{3.50}$$

Bu dalga fonksiyonunun [ve aynı zamanda daha genel (1.3.1)] önemli bir özelliği de dolu orbitallerin $\phi_k$diğer grup orbitallere $\eta_m$muhtemelen tutarsız bir faz faktörü tarafı dışında dalga fonksiyonunu değişmemiş bırakarak üniter dönüşümüdür. Operatörler *j,k,*ve (1.3.23) ile (1.3.25) arasındaki [ya da (1.3.9) ile (1.3.12) arasında]***F***, aynı zamanda böyle bir dönüşüme sabittir. Demekki, eğer izin verirsek

$$\eta_m = \sum_k U_{mk}\,\psi_k \tag{3.51}$$

U üniter bir matristir,

$$U^{+}U = 1 \tag{3.52}$$

Daha sonra (1.3.23) haline gelir

$$F\eta_m \sum_{n=1}^{N/2} \varepsilon_{mn}^{\eta}\eta_n \tag{3.53}$$

$$\varepsilon^{\eta} = U_{\varepsilon}U^{+} \tag{3.54}$$

Bu matris'in εseçiminde bulunan oldukça büyük bir özgürlüğü sergiler.

Matris'in ε Hermitsel olması yüzünden, biri köşegenleştirmek için matris **U**'yu seçebilir. Kanonik Hartree-Fock orbitalleri denilen uyumlu orbitaller λ_m,kanonik Hartree-Fock denklemlerini karşılarlar.

$$F\lambda_m(r) = \varepsilon_m^{\lambda}\lambda_m(r) \tag{3.55}$$

Denklem (1.3.31), (1.3.23)'ün hesaplanmasından çok daha uygundur. Bunun ötesinde, (1.3.31)'in çözümleri olan orbitaller söz konusu sistemden elektronların ayrılmasını tarif etmek için eşsiz bir biçimde uydundur. Eğer biri ionizasyonda tekrar organize olmayı yok sayarsa, ion için en iyi tek-belirleyici tanımın (1.3.31)'in kanonic Hartree-Fock orbitalleri tarafından belirleyici yapısıdır diyen Koopmans'a (1934) bağlı bir teorem vardır. Daha sonra yaklaşık olarak bulur,

$$\varepsilon_m^{\lambda} = -I_m \tag{3.56}$$

I_m, orbitalden λ_m bir elektronun ayrılışı ile ilişkili ionizasyon enerjisidir.

Bu denklem hatalıdır, çünkü o tekrar organize olmayı ve Hartree-Fock tanımındaki (değişkenler arasındaki enerji ilişkisi denilir; bir sonraki bölüme bakın)hataların her ikisini de reddeder; neyse ki bunlar iptale eğilimlidir.

Kanonik Hartree-Fock orbitalleri için orbital enerjiler aynı zamanda orbitallerin uzun dönemli davranışlarını kontrol eder, Açıkça, biri tek-elektron'un doğal yapısından (1.3.31),

$$\lambda_m \sim \exp\left[-(-2\varepsilon_m^{\lambda})^{1/2} r\right] \tag{3.57}$$

büyük r için bekleyebilir. Bu sadece s elektronlu atomlar için doğrudur, fakat genel değildir. Bunun yerine, genel olarak dolu ε_m^{λ} olanların hepsinin maksimumu, tüm orbitallerin uzun dönemli davranışlarını belirler:

$$\lambda \sim \exp\left[-[-2\varepsilon_{maks})^{1/2} r \text{ büyük değerler için}\right. \tag{3.58}$$

F 'in değişen kısımların uzun dönemli özellikleri bu hatırı sayılır davranıştan sorumludur.***F*** operatörü Sturm-Liouville operatörü değildir.

Kapalı kabuk durumu için, kanonik Hartree-Fock tanımı tamamen eşdeğerdir ve bunlar dolanır Hartree-Fock tanımı ve sınırlandırılmış Hartree-Fock tanımıdır. Dolanır Hartre-Fock orbitalleri kesin bir kararla mümkün olan birbirlerine yakın olan mutlak kare orbitalleridir; onlar için, (1.3.29)'un matrisi εdolanır bir matristir(köşegen elementlerin hepsi eşittir, her sıra her diğerinin devirsel bir permutasyonudur). Sınırlandırılmış Hartree-Fock orbitalleri kendini maksimum iten ya da minimum interorbital değişim etkileşimli orbitallerdir. (1.3.19)'un elektron itme kısmı, (1.3.6)'dandır.

$$V_{ee} = J - K \tag{3.59}$$

$$J = \sum_{k,l=1}^{N/2} 2J_{kl} = \sum_k J_{kk} + \left[\sum_k J_{kk} + \sum_{k \neq l} J_{kl}\right] \tag{3.60}$$

Ve

$$K = \sum_{k,l=1}^{N/2} K_{kl} = \sum_k J_{kk} + \left[\sum_{k+1} K_{kl}\right] \tag{3.61}$$

J ve *K*'nin her biri üniter dönüşüme sabittir, fakat bu denklemlerdeki köşeli parantez'deki terimler değildir; sınırlandırılmış orbitallere olan üniter dönüşüm bu nedenle maksimize edilerek etkilenebilir

$$J(self) = \sum_k J_{kk} = K(self) \tag{3.62}$$

Ya da, eş değerde, minimize edilerek

$$\sum_{k \neq 1} K_{kl} \tag{3.63}$$

Dolanır orbitaller önemlidir çünkü matematiksel eşitliğe ve fiziksel tabana her biri her maddedeki elektron yoğunluğunun kare köküne oldukça yakındır.Sınırlandırılmış orbitaller önemlidir çünkü var oluşları moleküler-orbital teoriyi daha geleneksel molekül tanımlarıyla bağdaştırarak sınırlandırılmış kimyasal bağlar tarafından bir arada tutar.

Eğer başlangıçtan, biri (1.3.1) ya da (1.3.26)'nın antisimetrize edilmiş elverişli ürününün dalga fonksiyonu olarak orbitallerin bir ürününü kullanmakla aynı şey olan Hartree-Fock metodundaki tüm interorbital değişim tanımlarını ihmal ederse, ortogonalize edilmiş Hartree metoduna sahip olur. Kapalı kabuk denklemi (1.3.23) değiştirilir

$$F_K^H \phi_k^H = \sum_1 s_{kl}^H \phi_l^H \tag{3.64}$$

$$F_k^H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v + J_k \tag{3.65}$$

$$J_k(X_1) = \int [\,|\Psi_k(X_2)|^2 + 2\sum_{m+k} |\Psi_m(X_2)|^2]\frac{1}{r_{12}} dx_2 \tag{3.66}$$

Bu metod sınırlandırılmış Hartree-Fock orbitallerinden daha bile fazla sınırlandırılmış orbitalleri verir; bunlar bazı amaçlar için kullanışlıdır.

Elektronların sayıları standart Hartree-Fock şeması bile değilken, ona sınırlanmamış açık kabuk Hartree-Fock metodu (UHF) denilir. α spin ile spin orbitallerin uzaysal kısımları, ***βspin*** ile hatta elektronun tek bir 'çift' ile bile, spin orbitallerin uzaysal kısımlarından farklı olmasına izin verilir. Tüm α-spin spin orbitalleri ve tüm ***β***-spin spin orbitalleri arasındaki orgonalite hala korunaklıdır, görüyoruz ki uygulamadaki tek problem Hartree-Fock denklemlerindeki tüm N orbitallerinin taşıma ile ilgili sorunudur. Matematiksel aletler(1.3.8)'den (1.3.12)'ye kadardır. UHF metodu aynı zamanda elektronların sayılarında bile kullanılabilir. Çoğu zaman, aslında oldukça fazla, UHF metodu sınırlandırılmış HF metodu üzerinde hiçbir enerji azalması olmadan verir. Fakat enerji azalmasının bulunması gibi önemli durumlar vardır. Örneğin H_2'nin RHF tanımı gerçek olmayanları verirken, H_2'deki bağ bozulmasının UHF tanımı uygun çözüşme ürünleri verir.

Taban durumlarındaki çoğu moleküllerin birçok fiziksel özellikleri Hartree-Fock dalga fonksiyonu kullanımıyla iyi bir sebep olmuştur.

Hartree-Fock teorisinin (ve aynı zamanda Hartree-Fock'tan daha yüksek doğruluğundaki dalga fonksiyon hesaplamalarında) asıl uygulamasında, biri çoğu zaman bir takım sabit, tek-elektronlu temel fonksiyonları orbitallerin genişlemiş ve pek çok-elektron dalga fonksiyonu ifade edildiği şekilde kullanılır. Bu matematiksel problemi bir (ya da daha fazla)temel fonksiyonlar için matris elementlerin değerlendirilen integrallerin düzeninden hesaplandığı yüksek boyutun matris özdeğeri problemlerine dönüştürür. Eğer temel fonksiyonlara $X_\alpha(r)$ diyebilirsek, biri Grekli integrallerin olduğu (1.1.2) formunu görebilir: örtüşen integraller**,**

$$S_{pq} = \int x_p = (r) x_q(r)\, dr \tag{3.67}$$

Kinetik enerji integralleri,

$$T_{pq} = \int X_p^*(r)\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) X_q(r)\, dr \tag{3.68}$$

Elektron-atom çekim integralleri,

$$(A\backslash pq) = \int X_p^* (r_1) \frac{1}{r_{1A}} X_q (r_1) dr_1 \quad (3.69)$$

Ve elektron-elektron itme integralleri,

$$(pq \mid rs) = \iint X_p (r_1) X_q (r_1) \frac{1}{r_{12}} Xr(r_2) X_3 (r_2) dr_1 \, dr_2 \quad (3.70)$$

Bazen biri birinin başlangıçtan beri metoduna (ab initio) sahip olduğunu söylediği durumda, bunlar tamamen hesaplanır.

3.4. Korelasyon enerjisi

Birisi daha fazla doğruluk ile ilgilendiğinde, tek-belirleyicili tanımının az miktardaki belirleyicileri içeren basit 'multiconfiguration' tanımlara basit genişlemeleri vardır.

Birbirini etkileyen pek çok elektronun bir sistemi için gerçek dalga fonksiyonu asla tek belirleyicili ya da az miktardaki belirleyicilerin basit bir kombinasyonu değildir. Enerjideki hatanın hesaplanmasına korelasyon enerjisi denilir, burada negatif olarak tanımlanması,

$$E_{corr}^{HF} = E - E_{HF} \quad (3.71)$$

Muazzam miktarda iş ve çok ilerleme sağlanan çok kütleli teoride büyük bir problemdir.

Kullanılmış metodlar biçim etkileşimi denilen birçok belirleyicinin (milyonlarca!) doğrusal karışımı ve çok kütleli perturbasyon tekniklerini içerir.

Korelasyon enerjisi, kimyasal bağların tipleri ve numaraları koruyan moleküler değişiklikler ve atom için değişmez kalmaya eğilimlidir, fakat bağlar değiştiğinde şiddetli bir şekilde değişebilir ve belirleyici hale gelebilir. Büyüklüğü 20 ya da 30'dan üstündeki yüzlerce atom ünitleriyle her molde binlerce kilo kalorilere kadar

çeşitlilik gösterebilir. Değişim enerjileri büyüklüğün bir emridir ya da daha da büyüktür, kendi başına-değişim terimi dahil edilmemiş olsa bile.

3.5. Elektron yoğunluğu

Elektronik bir sistemde, verilen durumdaki her ünitenin hacmindeki elektronların numarası, bu durum için elektron yoğunluğudur. Bu kitaptaki bu miktar büyük öneme sahiptir; onu $p(r)$ ile belirledik. Ψsürecinde formülü

$$\int p(r)\ dr = N \tag{3.72}$$

$$p(r_1) = N \int \ldots \int |\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N)|^2\ ds_1\ dx_2 \ \ldots\ dx_N \tag{3.73}$$

Bu negatif olmayan toplam elektron sayısını entegre ederek x,y ve z, üç değişkenli basit fonksiyondur,

$$\int p(r)\ dr = N \tag{3.74}$$

Yılların boyunca elektron yoğunluğuna oldukça fazla önem verilmiştir Elektron yoğunluklarının haritaları birçok yerde mevcuttur. Taban durumundaki bir atom için, yoğunluk monoton olarak çekirdekten uzaklaşarak azalır, yaklaşık olarak parça parça üst biçimindedir. Moleküller için ilk bakışta, yoğunluklar üst üste konumlandırılmış atom yoğunlukları gibidir; daha yakın denetlemede (deneysel ya da teorik), az miktarda (fakat mutlak terimlerde hala oldukça küçük) yoğunluğun birikimi, bağlı bölgelerde görülür.

Bir atomdaki herhangi bir atom, molekül, ya da madde çekirdeğinde, elektron yoğunluğunun sınırlı bir değeri vardır; bir atom için bunu $p(0)$olarak belirleriz. Bir çekirdeğin komşusunda Hamiltonian terimleri için

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 - \left(\frac{Z_\alpha}{r_\alpha}\right), \tag{3.75}$$

oradaki $H\Psi$'de patlamaya neden olmamasındaki gereklilikten dolayıher zaman bir köşe noktası vardır. Belirli köşe noktası koşulları

$$\frac{\partial}{\partial r_a} p(r_a)|r_a - 0 = -2Z_a P(0) \tag{3.76}$$

Ki burada $p(r_a)$,'$p(r_a)$' ın küresel ortalamasıdır.

Diğer önemli sonuç da uzun-dönemli elektron yoğunluğu yasasıdır,

$$\rho_{HF} \sim \exp\left[-2(-2I_{min})^{1/2} r\right] \tag{3.77}$$

Burada I_m gerçek ilk ionizasyon potansiyalidir. Hartree-Fock'a ilişkin sonuç (1.3.33)'ten çıkarılır,

$$\rho_{HF} \sim \exp\left[-2(-2\varepsilon_{maks})^{1/2} r\right] \tag{3.78}$$

Burada ε_m (1.3.32) tarafından yaklaşık olarak I_m şeklinde değerlendirilir.

Sonunda, bozulmamış bir durum için standart birinci dereceden permutasyon teorisinden elektron yoğunluğu hakkında kesin sonuçları kaydettik. durumunun

$$\Psi_k = \Psi^0_K + \Psi^1_k \tag{3.79}$$

durumuna tek-elektron perturbasyonu

$$\Delta V = \sum_i \Delta v(r_i) \tag{3.80}$$

tarafından perturbe edildiğini farz edin. Birinci dereceye enerji değişimi

$$E_k^{(1)} = \int \Psi_k^{0*} \Delta V \Psi_k^0 \, dx^N = \int p_k(r_1) \, \Delta u(r_1) dr_1, \tag{3.81}$$

Perturbe edilmiş dalga fonksiyonu, birinci dereceye,

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \sum_{j+k} \frac{\langle \Psi_j^0 | \Delta V | \Psi_k^0 \rangle}{E_k^0 - E_j^0} \tag{3.82}$$

Elektron-yoğunluk değişiminden, **Δu**'deki birinci dereceye

$$\Delta p_k(r_1) = N \iint (\Psi_k^* \Psi_k - \Psi_k^{0*} \Psi_k^0) ds_1 \, dx_2 \, dx_3 \ldots dx_N \tag{3.83}$$

$$2N \, Re \left\{ \sum_{j+k} \frac{\langle \Psi_j^0 | \Delta V | \Psi_k^0 \rangle}{E_k^0 - E_j^0} \int \cdots \int \Psi_k^{0*} \Psi_j^0 \, ds_1 \, dx_2 \, dx_3 \ldots dx_N \right. \tag{3.84}$$

$$= \int \frac{Sp_k(r_2)}{Sv(r_2)} \, \Delta u(r_2) dr_2 \tag{3.85}$$

'fonksiyonel türev' *Sp/Sv* belirlenir

$$\frac{Sp_k(r_2)}{Sv(r_2)} = \frac{Sp_k(r_1)}{Sv(r_1)} = 2N^2 X \tag{3.86}$$

$$\frac{\sum_{j+k} \left[\int \cdots \int \Psi_j^{0*} \Psi_k^0 ds_1 \, dx_2 \, dx_3 \ldots dx_N \right] \left[\int \cdots \int \Psi_k^{0*} \Psi_j^0 ds_1 \, dx_2 \, dx_3 \ldots dx_N \right]}{\left(E_k^0 - E_j^0 \right)} \tag{3.87}$$

Bu miktara doğrusal karşılık fonksiyonu denir. (1.5.9)'da temsil edilen simetri önemlidir. Eğer nokta 1'deki bir perturbasyon nokta 2'de bir yoğunluk değişimi üretirse, nokta 2'deki aynı perturbasyon nokta 1'de eksik biçimde aynı yoğunluk değişimini üretecektir. Dikkate alın

$$\int \frac{Sp_k(r_2)}{Sv(r_2)} dr_1 = 0 \tag{3.88}$$

Tüm bu formüller elektron sayısını sabit varsayar. Fonksiyonel türevi'in genel bir tartışması için, ek bölüm A'ya bakın.

1964 yılına kadar sadece model statüsü olan bu gibi teorilerin uzun bir geçmişi vardır. Tarih, Thomas ve Fermi'nin 1920 yıllarındaki çalışmalarıyla başlar (Thomas 1927; Fermi 1927, 1928a, 1928b; Mart 1975). Bu yazarların farkına vardığı nokta, istatistiksel değerlendirmelerin bir atom içerisindeki elektron dağılımını yaklaşık değerlendirme amaçlı kullanabileceğidir. Thomas (1927) tarafından belirtilen varsayımlar: "Elektronlar birimin her h3'ü için iki oranında bir elektronun hareketine göre altı boyutlu evre alanına eşit bir şekilde dağıtılmışlardır", ve "çekirdek yükü ve bu elektron dağılımı ile tespit edilmiş" etkili potansiyel bir alan vardır. Elektron yoğunluğu için olan Thomas-Fermi formülü bu varsayımlardan elde edilebilir. Burada Thomas-Fermi teorisinin kısmen farklı ama eşit bir kaynağını veriyoruz; ek bakış açıları için Bölüm 6'ya bakınız.

Alanı, her biri bölüm 1 ve birim V=13 olan ve her biri bir kaç sabit elektron sayısı N (farklı hücreler için farklı değerleri olabilen) içeren küçük bir çok küpe böldük (hücreler) ve her hücre içinde bulunan elektronların birbirlerinden bağımsız olan hücreler ile birlikte 0 K derecesinde bağımsız fermiyonlar olarak hareket ettiğini farz ediyoruz. Üç boyutlu sonsuz kuyu içindeki bir molekülün enerji seviyeleri formül ile verilmiştir.

$$\varepsilon\left(n_x, n_y, n_z\right) = \frac{h^2}{8ml^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) \tag{3.89}$$

$$= \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \tag{3.90}$$

Burada n_x, n_y, n_z =1,2,3,……., ikinci denklem R'yi tanımlar.

ε ve ε+δ ε aralarındaki enerji seviyesi sayıları:

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = \Phi(\varepsilon+\delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \tag{3.91}$$

$$\frac{\pi}{4}\left(\frac{h^2}{8ml^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2) \tag{3.92}$$

g(ε), ε enerji seviyesi yoğunluğunun fonksiyonudur.

Elektron sayısı ΔN olan hücrenin toplam enerjisini hesaplamak için, ε bağlanma enerjili durumun olasılığına ihtiyacımız vardır. Bu Fermi-Dirac dağılımıdır.

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\mu)}} \tag{3.93}$$

$$f(\varepsilon)=\begin{cases}1, & \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F\end{cases} \tag{3.94}$$

Burada ε_F Fermi enerjisidir.

EF'den küçük enerji statülerinin tümü meşgul ve EF'den büyük enerjili olanlar da boştur. Fermi enerjisi EF kimyasal potansiyel U'nun sıfır derece sınırıdır. Farklı enerji durumlarından gelen katkıları özetleyerek, şimdi bu hücre içindeki elektronların toplam enerjisini buluyoruz:

$$\Delta E = \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \tag{3.95}$$

$$= 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} l^3 \int_0^{\varepsilon f} \varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon \tag{3.96}$$

$$= \frac{8\pi}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} l^3 \varepsilon_f^{\frac{5}{2}} \tag{3.97}$$

Spin α ve başka bir spin β ile birlikte bir elektron tarafından her enerji seviyesinin iki taraftan meşgul edilmiş olmasından dolayı faktör 2'nin giriş yaptığı, Fermi enerjisi ef, formül yoluyla hücre içinde bulunan ΔN elektronlarının sayısı ile ilgilidir.

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon \tag{3.98}$$

$$= \frac{8\pi}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} l^3 \varepsilon_f^{\frac{5}{2}} \tag{3.99}$$

$$\Delta E = \frac{3}{5}\Delta\varepsilon_F \tag{3.100}$$

$$= \frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{\frac{5}{3}} \tag{3.101}$$

Denklem (3.1.8), boşluktaki her hücre için toplam kinetik enerji ve elektron yoğunluğu $\rho=\Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ arasındaki ilişkidir. (Farklı hücrelerin farklı p. değerleri olabileceğini not ediniz).

$$T_{TF} = [\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(r)dr \tag{3.102}$$

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \tag{3.103}$$

Bu da, Thomas ve Fermi'nin tanımlamak üzere olduğumuz anlamda atomlar içindeki elektronları uygulamaya cesaret ettiği ünlü Thomas-Fermi kinetik enerji işlevidir. (Burada öncelikle modern yoğunluk işlev teorisi içindeki en önemli fikirlerden birini karşılaştırıyoruz, *lokal yoğunluk yaklaşımı* (LDA). Bu yaklaşımda, elektronik özellikler homojen bir elektronik sistem için uygun olan lokal ilişkileri uygulayarak elektron yoğunluğunun işlevselliği şeklinde tespit edilir. Daha sonraki bölümlerde, LDA kinetik enerji dışındaki özellikler için kullanılmıştır.)

(3.1.9) bölümünün sonuçlandırdığı yoğunluk p(r) açısından elektronik kinetik enerjinin yaklaşımıdır, buna göre (2.4.9) bölümünün kesin enerji formülü birinci dereceden yoğunluk matrisi bakımından kinetik enerjiyi verir. Daha sonra (2.4.9) bölümdeki değişim ve korelasyon şartlarını yok sayar ve böylelikle sadece elektron-çekirdek çekimi ve elektron-elektron itişinin klasik elektrostatik enerjilerini dikkate almış olursak, (2.4.10) bölümünü kullanarak yalnız elektron yoğunluğu açısından bir atom için olan enerji formülünü almış oluruz:

$$E_{TF} = [\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r)dr - Z\int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1\, dr_2 \qquad (3.104)$$

Bu, atomların Thomas-Fermi teorisinin enerji işlevidir. Moleküller için, ikinci koşul uygun bir şekilde değiştirilmiştir. Şimdi ilgili atomun temel durumu için, N'nin atom içindeki elektronların toplam sayısı olduğu

$$N = N[\rho(r)] = \int \rho(r)dr \qquad (3.105)$$

sınır kapsamında elektron yoğunluğunun enerji işlevselliğini en aza indirgediğini *farz ediyoruz*. Langrange çarpanı yöntemi ile bu sınır birleştirilebilir (Ek A'ya bakınız). Temel durum elektron yoğunluğu değişimli prensibe cevap vermek zorundadır.

Yıllar boyunca Thomas-Fermi teorisinin sayısız değişim ve gelişimi yapılmıştır. Bazıları, öncelikli yaklaşımların da bazı detaylarla inceleneceği Bölüm 6'da tartışılacaktır. Maalesef, ilk yöntem kaynağı ancak biri moleküllere ulaştığında tanımlamıştır. Bölüm 6'da da gösterileceği gibi, yöntem içinde hiçbir moleküler bağ öngörülmemiştir (Teller 1962). Bu da, atomlar için olan kesinliğin diğer yöntemler kadar yüksek olmaması durumu ile birlikte, yöntemin atom ya da moleküler veya katı hal fiziksel durumunda nicel tahminler için çok önemli olmayan aşırı basitleştirilmiş bir yöntem olarak görülmesine sebep olmuştur.

Fakat, durum Hohenberg ve Kohn'un (1964) yayınladıkları dönüm noktası tezle değişti. Taban durumları için Thomas-Fermi Modelinin kati teoriye bir yakınlık oluşturduğunu gösteren temel teorileri, yani yoğunluk-fonksiyonel teorisini ortaya koydular. Burada tam bir enerji fonksiyoneli yani E(p) ve aynı zamanda (3.1-12) formunun tam bir varyasyonel prensibi bulunmaktadır. Bu tam teori şimdi önce orijinal biçimiyle sonra da gelişmiş versiyonlarıyla tarif edilecektir.

3.6. Hohenberg-Kohn teoremleri

Hamiltonian tarafından tarif edilen bir elektronik sistemde (1.1.2), hem taban durumu enerjisi hem de taban durumu dalga fonksiyonunun (1.2.1) ve (1.2.3)'ün

enerji fonksiyoneli E [λ]'nin azaltılması ile belirlendiğini hatırlayın. Ama bir N-elektron sistemi, dış potansiyel v(r) tamamen Hamiltonian 'ı sabitler; böylece N ve v (r) temel durum için tüm özellikleri belirler. (Sadece nondejenere taban durumu bu bölümde değerlendirilir; dejenerasyon § 3.4 'de ele alınacağı gibi ortaya hiçbir zorluk koymaz) Bu tabii ki, v (r) bir molekül için tüm nükleer çerçeveyi tanımladığı ve bu da beraberce elektronların numarası ile tüm elektronik özellikleri belirlediğine göre şaşırtıcı değildir. N ve v (r)'nin yerine ilk Hohenberg-Kohn teoremi (Hohenberg ve Kohn 1964) temel değişken olarak elektron yoğunluğu $\rho(r)$'nin kullanımını meşrulaştırmaktadır. *Teori şunu belirtmektedir: Dış potansiyel $V(r)$, önemsiz bir ek sabit ile, elektron yoğunluğu $\rho(r)$tarafından belirlenmektedir.* "ρ" elektron sayısını belirlediğine göre, bundan $\rho(r)$'ın aynı zamanda taban durumu dalga fonksiyonu[Ψ]'yi ve sistemin tüm diğer elektronik özelliklerini belirlediği ortaya çıkar. $V(r)$'nin, Coulomb potansiyelleri ile sınırlı olmadığını unutmayın.Hohenberg ve Kohn'un bu teoreminin kanıtı uzlaştırıcı bir basitlik arz etmektedir.Taban durumu için kullanılan sadece minimum enerji ilkesidir. Bir N-elektron sisteminin nondejenere taban durumu için elektron yoğunluğu p (r)'i düşünün. N'yi basit bir dördün [(1.5.2)] ile belirler. Aynı zamanda, $V(r)$'yi ve dolayısıyla tüm özelliklerini de belirler. Çünkü, her biri taban durumu için aynı p'yi veren, bir sabitle ayrılan iki harici potansiyel ***v*** ve ***v'*** olsaydı, normalize dalga fonksiyonları Ψ ve Ψ' olarak farklı olduğu halde, taban durumu yoğunlukları aynı olan, H ve H' olarak iki Hamiltonian'umuz olacaktı. "Ψ'""yi, $\hat{H}$ problemi için bir deneme fonksiyonu olarak, o zaman, (1.2.3) kullanarak aşağıdaki formül oluşacaktı:

$$=E_0' + \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \qquad (3.106)$$

ve bu formülde E_0 ve E'_0, $\hat{H}$ ve $\hat{H}$' için sırasıyla taban durumu enerjileri olacaklardı. Benzer şekilde, "Ψ""yi, $\hat{H}$ problemi için bir deneme fonksiyonu olarak alırsak aşağıdaki formül oluşacaktır:

$$=E_0' - \int \rho(r)[v(r) - v'(r)]dr \quad (3.107)$$

(3.2.1) ve (3.2.2) eklenince, bir çelişki olan $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$ durumunu elde ederiz; yani böylece taban durumu için aynı "p"yi veren iki farklı v olamaz

Böylece, "p" N ve v'yi ve dolayısıyla, örneğin kinetik enerji T [p], potansiyel enerji V [p] ve toplam enerji E [p] gibi taban durumunun tüm özelliklerini belirler. (3.1.10)'un yerine, v'ye bağımlılığı açık bir şekilde göstermek için E yerine E_v yazarak aşağıdaki formülü elde ederiz:

$$E_v[p] = T[p] + V_{ne}[p] + V_{ee}[p] \quad (3.108)$$

$$= \int p(r)v(r)\,dr + F_{HK}[p] \quad (3.109)$$

Ve burada

$$F_{HK}[p] = T[p] + V_{ee}[p] \quad (3.110)$$

durumu ortaya çıkmaktadır.

$J[\rho]$, (2.4.10) 'un klasik itmesidir. Klasik olmayan terim bulunması çok zor, çok önemli bir. İkinci Hohenberg-Kohn teoremi (Hohenberg ve Kohn 1964) enerjinin varyasyon ilkesini sağlar. Şöyle okunur: Bir deneme yoğunluğu için $\rho(r) \geq 0$ ve burada $E_v[\rho]$, (3.2.3)'ün enerji fonksiyonelidir. Bu dalga fonksiyonları için(1.2.3) varyasyon ilkesine benzer. Bu, $E_{TF}[\rho]$ 'nin, E [p]'ye bir aproksimisyon olduğu Thomas-Fermi teorisi varyasyon ilkesini doğrulamaktadır. Bu teoremi kanıtlamak için önceki teoremin "ρ"nin kendi " v", Hamiltonian Ĥ ve dalga "ψ'"sini belirlediğini kesinleştirdiğini unutmayın ki bu da dış potansiyelin "v" olduğu yarar problemi için bir deneme fonksiyonu olarak alınabilir. Böylelikle:

Formül (3.2.7)$\langle \Psi|H|\Psi\rangle = \int p(r)v(r)\,dr + F_{HK}[p] = E_v[p] \geq E_v[p]$ortaya çıkacaktır.

$E_v[\rho]$'nin diferensiyellenebilirliğini varsayarsak, varyasyon ilkesi (3.2.6) taban durumu yoğunluğunun sabit ilkeye uyumlu olmasını gerektirir.

$$\delta\left\{E_v[p]-\mu\left[\int p(r)\,dr-N\right]\right. \tag{3.111}$$

ve bu da Euler-Lagrange denklemini verir

$$\mu=\frac{\delta E_v}{\delta_p(r)}=v(r)+\frac{\delta F_{HK}[P]}{\delta_P(r)} \tag{3.112}$$

"μ "miktarı kimyasal potansiyeldir; bu konu Bölüm 4 ve 5 de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.Tam F_{HK} [ρ]'yi bilseydik, taban durumu elektron yoğunluğu için, (3.2.8) doğru bir denklem olacaktı. Formül (3.2.4)' ün F_{HK} [ρ]'sinin dış potansiyel v (r)'den bağımsız olarak tanımlandığını unutmayın; bunun anlamı F_{HK} [ρ]'nin, p (r)'ın evrensel bir fonksiyonel olduğudur. F_{HK} [ρ] için açık bir biçime (yaklaşık veya doğru) sahip olduktan sonra, herhangi bir sistem için bu yöntemi uygulayabiliriz. Denklem (3.2.9) yoğunluk fonksiyonel teorisi için temel anlamda çalışan denklemidir.

Talihsiz (ama meydan okuyan) bir şekilde, F_{HK} [ρ]'nin açık bir biçimde elde edilmesinin zor olduğu gerçekliğinden dolayı, yoğunluk fonksiyonel teorisinin doğru hesaplanmış uygulamalarında kolayca başarı elde etmek uzak bir olasılıktır. Sonraki bölümlerde bu konularda çok daha fazla şeyler söyleyeceğiz. Burada, kesin teorinin varlığının, hem hesaplama işlemlerinde gitgide daha yüksek doğrulukla çalışılması adına hem de kavramsal sonuçların geliştirilmesi için çaba harcanması doğrultusunda ivme sağladığını vurgulamak yeterli olacaktır. Bu dalga mekaniğinin yeniden formülasyonunda sadece ve sadece elektron yoğunluğu anahtar rol oynamaktadır ve basit açıklayıcı sonuçlar doğrultusunda yardımcı bir şekilde işaret edici olmaktadır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinden elde edilen türetmelere çeşitli matematiksel sorular getirilebilir; teori çok iyi bir şekilde bunlara göğüs gerecektir. Bir sonraki bölümde biraz ayrıntılı olarak bu sorulara gireceğiz. Daha sonraki bölümlerde tüm teoriyi ve değişken N'ye ve sonlu sıcaklığa olan uzantılarını, sıfırdan, daha şeffaf yöntemlerle ve daha sonraki gelişimler için daha yararlı olacak şekilde geliştireceğiz.

3.7. Elektron yoğunluğunun *v*- ve *N*-temsil edilebilirliği

Bir önceki bölümde belirtildiği gibi, taban durumu elektron yoğunluğunun taban durumu ve özellikle taban durumu enerjisinin özelliklerini eşit olmayan bir şekilde tanımlaması sıra dışı bir haldir. Şimdi biz bu ilişkinin ince yönlerinden söz edeceğiz.

Yoğunluğun *bir miktarv*(**r**) dış potansiyele (Coulomb potansiyeli olmasına gerek yoktur) sahip olan denklem (1.1.2) şeklindeki Hamiltoniyenin anti-simetrik taban durumu dalga fonksiyonu ile bağlı olması halinde Hohenberg-Kohn teoremlerinde elektron yoğunluğunun taban durumu ile yakından bağlı olduğunu dikkate alarak, bu yoğunluğu ***v-temsil edilebilir*** olarak tanımlarız. Bu yoğunluk *v*-temsil edilebilir olabilir de olmayabilir de. Bu durumda birinci Hohenberg-Kohn teoremini taban durumu dalga fonksiyonları ve *v*-temsil edilebilir elektron yoğunluklar arasındaki bire bir uyumun olgusu olarak yeniden ifade edebiliriz. Bu eşsiz uyum vasıtasıyla *v*-temsil edilebilir yoğunluk, kendisiyle ilişkili olan taban durumunun özelliklerini belirler. Bu nedenle taban durumunun tüm özelliklerinin elektron yoğunluğun fonksiyonelleri olduğunun varsayılması halinde, bu fonksiyonellerin sadece *v*-temsil edilebilir yoğunluk için belirlendiğini anlamamız gerekmektedir. (3.2.4) denklemindeki $F_{HK}[\rho]$ fonksiyoneli ayrı bir önem taşımaktadır.

$$F_{HK}[p] = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \qquad (3.112)$$

Burada Ψ, *v*-temsil edilebilir olması gereken ρ ile ilişkili olan taban durumu dalga fonksiyonudur.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi, tüm *v*-temsil edilebilir yoğunluklar için olduğunu belirtir. Burada $E_v[\rho_0]$Hamiltoniyen taban durumu enerjisi, *v*(**r**) dış potansiyel, $[\rho_0]$ ise taban durumu yoğunluğudur.

Hem F[ρ] fonksiyonelinin hem (3.2.2)'deki değişken (varyasyonel) prensibin deneme yoğunlukların *v*-temsil edilebilirliğine dayanmakta olduğu açıkça görülmektedir. Deneme yoğunluğunun *v*-temsil edilebilir olmaması halinde neler

olur? Bu ciddi bir problem oluşturmaktadır, çünkü birçok "uygun" yoğunlukların *v*-temsil edilebilir olmadığı belirtilmiştir (Levy 1982, Lieb 1982). Buna bir örnek verelim; q dejenere taban durumu dalga fonksiyonlarına $\{\Psi_i,\ i=1,\ ...,\ q\}$ sahip Hamiltoniyen verilmiştir. $\rho(\mathbf{r})=\Sigma_{i=1} C_i\rho_i$ yoğunluğu genel olarak $q>2$ olması halinde *v*-temsil edilebilir değildir. Burada $0\leq C_i\leq 1$, $\Sigma^{q}_{i=1} C_i=1$ ve $\rho_i(\mathbf{r})$ Ψ_i'nun yoğunluğudur. Englisch ve Englisch (1983), tek parçacıklı sistem için bile herhangi bir $v(\mathbf{r})$'ın taban durumu dalga fonksiyonundan elde edilmeyen yoğunlukların olduğunu göstermiştir.

Deney yoğunluklarının *v*-temsil edilebilir olmaması halinde, değişken prensip (3.3.2) pratik hesaplamalarda uygulanamaz hale gelmektedir ki bunun bir önceki irdelemeden tamamen olası olabileceği görülmektedir. Yoğunluğun *v*-temsil edilebilir olması için sağlanması gereken koşullar henüz bilinmemektedir. Çalışmanın 2 numaralı dipnotunda belirtildiği üzere, Hohenberg ve Kohn (1964), *v*-temsil edilebilirliği yoğunluğun neredeyse üniform olduğu durumlar için kanıtlamış olup, daha sonra Kohn (1983), dejenere olmayan (non-jenere) taban durumu yoğunluğuna yakın olan tüm yoğunluklar için Schrödinger denkleminin çapraz (kafes) versiyonundaki *v*-temsil edilebilirliği tanımlamıştır. Kafes sistemdeki *v*-temsil edilebilirlikle ilgili daha ayrıntılı tartışma için Chayes, Chayes ve Ruskai'ya (1985) bakınız.

Bir sonraki bölümde belirteceğimiz gibi, neyse ki yoğunluk fonksiyonel teorisi, daha az öneme sahip bir koşul olan *N*-temsil edilebilirlik koşulunun yerine getirilmesi için hem fonksiyonel hem de değişken prensipte sadece yoğunluğun olmasını gerektiren bir formül şeklinde ifade edilebilir. Yoğunluk, anti-simetrik dalga fonksiyonundan elde edilebilmesi halinde ***N-temsil edilebilir yoğunluk*** olacaktır (§2.6 ile karşılaştırınız).*N*-temsil edilebilirlik koşulu, *v*-temsil edilebilirlik koşuluna göre daha az önem arz etmekte olup, bunun nedeni *N*-temsil edilebilirliğin *v*-temsil edilebilirlik için lazım olan bir gereksinim olmasıdır.

N-temsil edilebilirlik koşulu, herhangi bir uygun yoğunluk için karşılanması gerekmektedir.

Daha matematiksel bir şekilde ifade edildiğinde

$$p(r) \geq 0, \quad \int p(r)\, dr = N, \quad and \quad \int |\nabla p\left(r^{\frac{3}{2}}\right)|^2 \, dr < \infty \qquad (3.113)$$

olması halinde, ρ(**r**) yoğunluk *N*-temsil edilebilir olacaktır.

İlk defa bu durum, bu tür ρ'yu uzam bölüşümünü temel alarak *N* ortonormal orbitaller açısından ifade etme (ve dolayısıyla ρ'nun tek determinantlı dalga fonksiyonundan elde etme) yöntemini ortaya koyan Gilbert (1975) tarafından açıklanmıştır. Ayrıca Lieb'in kanıtına (1982) bakınız.

Harriman (1980) [Macke'den sonra (1955 a,b)] sayesinde net bir yapıda (3.3.3) denklemini karşılayan herhangi bir yoğunluk için *N* adet düzgün, devamlı ve ortonormal orbital kullanılmaktadır. Basit olarak, $x_1 \leq x \leq x_2$ olduğu tek boyutlu bir durumu alalım. Gereken orbitaller aşağıda belirtildiği gibi olacaktır:

ve $k = 0, \pm1, \pm2, \ldots$ veya $k = \pm1/2, \pm3/2, \pm5/2, \ldots$ şekilde olacaktır (Ghosh ve Parr 1985). Tüm orbitaller aynı orbital yoğunluğa sahiptir,

Böylece bu tür orbitaller herhangi bir miktarda oluşturulabilir ve herhangi bir toplam yoğunluk aşağıda belirtilen formülle ifade edilebilir;

Burada $0 \leq \lambda_k \leq 1$ ve herhangi birM ≥N tamsayı için $\Sigma^{M}{}_{k}\, \lambda_k = N$.M = N olması halinde, N x N determinantına bağlı ρ(x) yoğunluk elde edilir. Böylece bu strüktürün (3.3.3)'deki koşulların *N*-temsil edilebilirlik için yeterli olduğunu kanıtlayabilen bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Üç boyutlu durum için Zumback ve Maschke (1983)'e ve özellikle Cioslowski'ye (1988a) bakınız.

Birkaç ek terminoloji ileride faydalı olacaktır (Levy 1982). ρ'nun ***bir miktarv***(**r**) denklem (1.1.2) şeklindeki Hamiltoniyenin taban durumu dalga fonksiyonundan elde edilen yoğunluk olması halinde ρ, ***saf durum v-temsil edilebilir*** yoğunluk denilir (şu ana kadar basitçe *v*-temsil edilebilir yoğunluk olarak anılmış olup, bundan böyle de anlam belirsizliği bulunmadığı sürece *v*-temsil edilebilir yoğunluk olarak anılacaktır). ρ'yu veren Hamiltoniyenin elektronlar arasındaki etkileşimi içermemesi, yani Hamiltoniyenin aşağıda belirtilen şekilde olması halinde;

$$H = T + \sum_{i=1}^{N} v(i) \tag{3.114}$$

ρ, *etkileşmeyensaf durum v-temsil edilebilir* yoğunluk olarak adlandırılır. Buna bağlı olarak, ρ'nun tamamen dejenere taban durumu dalga fonksiyonlarından oluşan topluluk (ensemble) yoğunluk matrisinden elde edilmesi halinde, etkileşen veya etkileşmeyen Hamiltoniyen için ρ, *v-temsil edilebilirtopluluk yoğunluk* veya *etkileşmeyenv-temsil edilebilir topluluk yoğunluk* olarak adlandırılır. Daha önce verilen örnekte *v*-temsil edilebilir olarak anılan yoğunluk, aslında etkileşen veya etkileşmeyen v-temsil edilebilir topluluk yoğunluğudur.

4. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

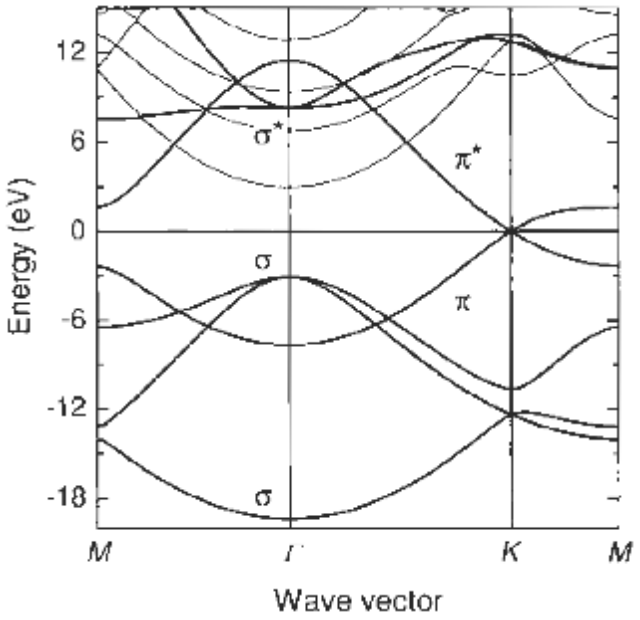
4.1. Karbon nanotüplerin Elektronik yapıları

Karbon nano tüplerin iki bağ çeşidi vardır. En saf haliyle grafit'te bulunan silindir duvar boyunca σ bağları hegzagonal ağı oluşturur. Π bağları nano tüplerin yüzeyine diktir. Farklı tüpler arasındaki van-der-Waals etkileşimini zayıflatmaktan sorumludurlar. Safça, birisi karbon nano tüplerin (ya da hatta grafit), elektronik özellikleri için en önemlilerinin düz σ bağları olduğunu bekleyebilir. Ne olursa olsun bu söz konusu değildir. Örn.,-görülebilir enerji aralında elektronik taşıma ya da optik emiliminde rol almak için Fermi seviyesinden çok uzaktırlar. Bağ ve bağönler π grubu, Fermi seviyesindeki kontağın tam tersidir. Bunlar grafen ya da karbon nano tüpleri metaliği üçte biri ya da yarı metaliği yaparlar.

Bu bölüm daha çok karbon nano tüplerin π oluşumlu elektronik durumlarına odaklanır. Kısaca grafenin elektronik özelliklerini tartıştıktan sonra, π valansı için sıkı bağlayıcı ifadeyi ve sistemdeki iletim bandını elde ettik. Grafenin bilinen özelliklerinden doğrudan elde edilebilen tek duvarlı karbon nano borucukların özellikleri olan bölge katlamasının konseptini ortaya koyuyoruz. Bölge katlaması sıkı bağlama ile birleştirildiğinde daha büyük çağlarda nano tüpler için ve Fermi seviyesinden çok uzak olmayan elektronik enerjiler için doğru sonuçlarla karbon nano tüplerin bant yapısının hesaplanmasına izin verir. Daha sonra tek duvarlı karbon nano borucuklarındaki durum yoğunluklarının (DOS) van-Hove tekilliliğinin bir serisi ile karakterize edildiğini ve bu tahmini onaylayan mevcut ölçümleri gösterdik. Şimdiye kadar, nano baloncuk duvarının eğriliği tamamen ihmal edilmiş. Biz bu yüzden karbon nano tüplerin π ve σ durumlarının arasındaki belirli melezleşmedeki eğimle uyarılmış etkilere bakarız. Son bölüm, büyütme işlemi boyunca oluşan nano borucuk demetlerinin elektronik özelliklerini tartışır.

4.1.1. Grafen

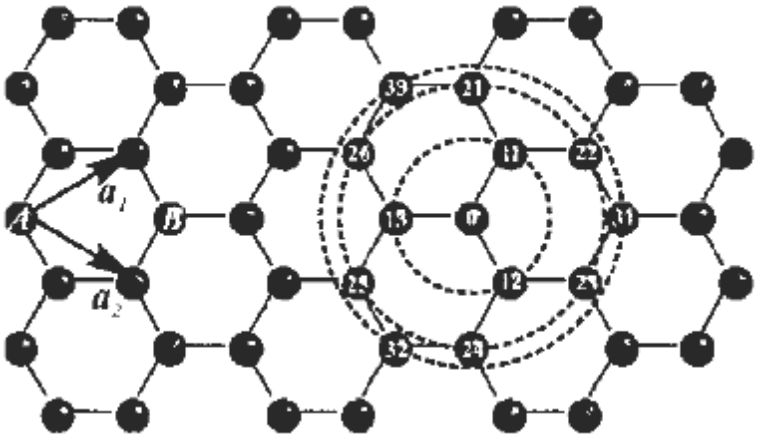
Tek duvarlı karbon nano tüplerin elektronik özelliklerini iyi anlamak için, bölge katlama yaklaşımı uygundur. Bu, daha ayrıntılı tekniklerin yapamadığı, herhangi bir kiralitedeki ve çaptaki tüplerin bant yapısını hesaplamanın basit bir yoludur. Bölüm katlamasını uygulamak için ilk önce grafenin elektronik yapısını bilmemiz gereklidir. Yüksek simetri Γ –K –M ve Γ- M yönleri boyunca grafenin elektronik bantları Şekil 4.1.'de gösterilmiştir Brillouin bölgesinin K noktasındaki π valansı ve π* iletme bandı kontağı. Grafen yarı metaldir, fakat Fermi yüzey sadece altı ayrık noktayı içerir. Bu olağandışı Fermi yüzeyi örneğin karbon nano tüplerin bazen metalik ve bazen de yarı iletken karakterleriden fakat aynı zamanda metalik baloncuklardaki fonon yumuşatması gibi etkilerden sorumludur. Fermi seviyesi civarında π bantları iyi bir yaklaşıma doğrusaldır.



Şekil 4.1 Grafenin Elektronik yapısı

Bağ ve bağönler σ bantlarının arasındaki en küçük aralık 11 eV noktasıdır. Bunlar çok fazla fiziksel etkiye neden olmaz ve bu yüzden sürekli deneysel bant yapı hesaplamalarında ihmal edilir. Grafit, grafen ile karşılaştırıldığında elektronik

durumların sayısını ikiye katlayan bir şekilde birim hücrede dört atoma sahiptir. Γnoktasından farklı olarak ikiye katlama yüzünden elektronik bantlar ayrıktır.



Şekil 4.2 Grafenin Altıgen yapısı; a_1 ve a_2 örgü vektörleri.

Bir maddenin elektronik enerji bantlarını hesaplamak için iki temel yaklaşım vardır. Serbest elektron yaklaşımı görüşüne göre kristaldeki elektronlar aslında serbest partiküller olarak dolaşırlar. Atomlar ve diğer elektronlarla etkileşimlerinden ortaya çıkan periyodik potansiyeli hissederler. Bu yaklaşım elektronları düzlem dalgası olarak tanımlar ve serbest bir partikülün parabolik dağılımından başlatır. Diğer uçta sıkı bağlama yaklaşımı vardır. Burada elektronlar katıyı oluşturan atomların bir parçası olarak görülürler. Atomik uzaklıklar çok küçük olduğundan, farklı atomlardaki valans elektronları etkileşirler. Bu etkileşim yüzünden elektronik özdurumlar genişler ve bir katının sürekli bandına dönüşür. Sıkı bağlama modeli, grafenin iletim bandı ve valansının deneysel hesaplanması için son derece iyi çalışır. Şekil 4.1'deki iki π bandını güzelce tekrarlayan ayarlanabilir parametrelerin küçük bir miktarı ile analitik bir çözüm bulabiliriz.

4.1.2. Bölge Katlama yaklaşımı

Grafenin bant yapısını bu kadar detaylı olarak tartışmamızın amacı karbon nano- tüplerin elektronik özelliklerini bulmak için kullanacak olmamızdır.

Bölüm 2.1 de nano-tüp-çevresinde izin verilen dalga vektörlerinin belirli bir derecede enerji içerdiğini gördük.

Bunun aksine nanotüp ekseni boyunca, dalga vektörleri süreklidir.KZ-yönü boyunca elektronik durumları üç boyutlu kristaller gibi Bloch fonksiyonlarıdır.

Grafen Brillouin bölgesi üzerine bir nano tüpün izin verilen dalga vektörünü belirleyerek bir dizi paralel çizgi buluruz.

Bu çizgilerin uzunluğu, sayısı ve oryantasyonu tüpün kiral endeksine (n1, n2) bağlıdır. Bölge-katlama veya sınırlama yaklaşımının temel fikri nano tüplerinin elektronik bant yapısının izin verilen k çizgisi boyunca grafen elektronik enerjiler tarafından verildiği hususudur.

Bölge katlamasının gücünü görmek için tek duvarlı karbon nano tüplerin metalik ve yarıiletken karakterleri iyi bir örnektir. Çoğu karbon nano tüpleri yarı iletkenler iken, bir kısmı (1/ 3) metalik veya yarı metaliktir. Bu hususi özellik- biri genellikle bir malzemenin ya metal ya da yarı iletken olmasını bekler - grafenin Fermi yüzeyi ile açıklanır. Son bölümde grafen valans ve iletim bandının Brillouin bölgesinin K noktasında kesiştiğini gördük.

Grafen K noktası bir karbon nano tüplerinin izin verilen durumları arasında ise o metaliktir. Aksi taktirde bu nano tüp yarı iletken ortalama bir bant aralığıdır.

İlk kez Hamada ve arkadaşları ve Saito ve arkadaşları tarafından türetilen ünlü sonuç, n1-n2' nin üçün katları olması halinde tüpün metal olduğunu belirtir. Aynı şekilde nano tüp ekseni boyunca K noktasını projelendirebiliriz. Bu şekilde valans bandının nano tüp Brillouin bölgesinde iletim bandını kestiği kz dalga vektörünü elde ederiz.

$$K.a = \frac{1}{3}(k_1 - k_2) \,.\, 2\pi k_z$$

Ters örgü vektörlerini çıkartarak aşağıdaki formülü elde ederiz:

R=I olan metalik nano tüplerde, (n1,0) zig zag tüpler gibi, valans ve iletim bantları Γ noktasında kesişir. R = 3 tüplerinde kz örgü yöneyinin 1/3 ünde ya da 2π/ 3 a da keser.

Koltuk tüpleri daima bu metalik tüp grubuna aittir. d ≈ nm civarındaki çaplar için gerçekte çoğu metalik tüpler d R= 3, bakınız bölüm 2.

Bölge katlama ve sıkı bağlanma dağılımı konsepti ile, biz artık karbon nano tüplerinin tam bant yapısını hesaplamaya hazırız.

İlk tüp olarak koltuk tüpü ele alalım, yani iyi bilinen (10,10) nano tüpünü. Belirli dereceye kadar enerji içeren çember ile ilgili genel ifade ve sürekli eksensel k vektörü ifadelerini denklemde sırasıyla verildiği üzere hatırlayalım. (10,10) nano tüpünün Γ noktasındaki Elektronik durumlar belirli dereceye kadar enerji içeren dalga vektörleri ile verilir.

$$k_1(m) = m(\frac{1}{20}k_1 + \frac{1}{20}k_2)$$

Burada m ilgili tüp altında –10 dan 9 a kadar giden bir tamsayıdır; açısal momentin z- bileşenini yansıtır. Tek boyutlu nano tüp Brillouin bölgesini de grafen ters örgü vektörü birimleri olarak verelim. Bunlar kΓ (m) den kΓ+ kz/2 den aşağıdaki formülle geçen çizgilerdir.

$$k_z = -\frac{1}{2}k_1 + \frac{1}{2}k_2$$

kΓ ve kz dalga vektörlerini üçüncü yada birinci en yakın komşu sıkı bağlama grafen elektronik bant yapısı ifadesi yerine konur, enerjiler hesaplanır, ve kz nin bir fonksiyonu olarak düzenlenir. Bu bize bölge katlama yaklaşımındaki nano tüp bant yapısını verir. (10,10) nano tüp için sonuçlar şekil 3.7 de elektronik durumlarının birinci prensip hesaplamaları ile birlikte verilir. (a) daki bölge katlaması ile (c) deki tam kuantum mekanik hesaplama arasındaki uyum mükemmeldir. Elektronik bantların şekilleri ile durumların enerjileri bölge katlama yaklaşımlarında mükemmel

bir şekilde açıklanmıştır. En yakın komşu sıkı bağlama yaklaşımının çok daha zayıf olan performansı grafen bant yapısı için bulduğumuz türeve kadar takip edilebilir.

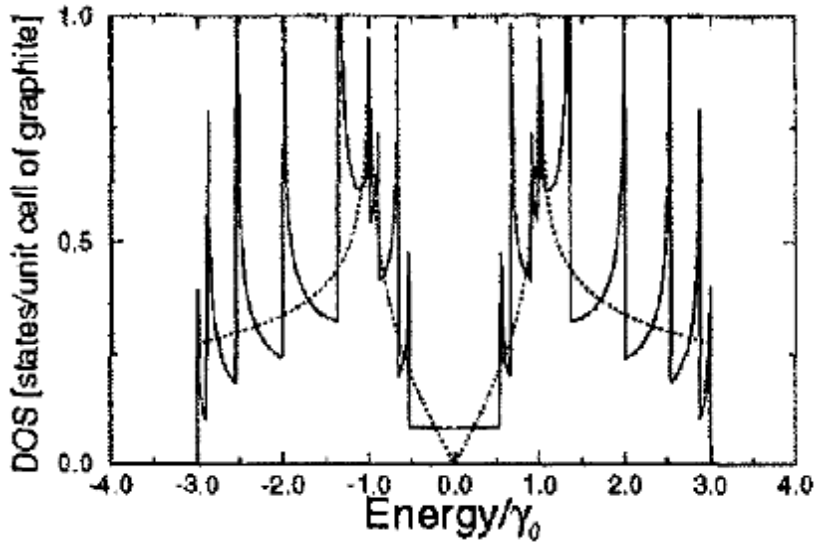
(10,10) nano tüplerinin bant yapısındaki en kayda değer özelliği kz ≈ 2π/3a ve π / a arasındaki ufuk eğiminin noktalarıdır. Bunlar da bir kez daha altında yatan grafen bant yapısı ile bölge katlama resmi sayesinde açıklanabilir.

Şekil 3.8 de grafen iletim bantlarını gri ölçekli bir taslağa yerleştirelim. EN düşük enerji (siyah) K noktasında yer almaktadır. X- ekseni k1 kısıtlama yönüne paraleldir; y kz boyuncadır. Beyaz çizgiler 15dercelik kiral açısı olan metalik nano tüpünün seçilen üç tane izin verilen çizgisidir. Ortadaki çizdi k noktasından geçer. Diğer iki çizgi çizginin teğet olarak grafenin enerji konturlarına dokunduğu noktalar belirlenebilir.

Bölge katlanması genel olarak Fermi seviyesinden çok uzakta olmayan durumlar için ve d ~ 1.5nm ile yeterli büyüklükteki nano tüpler için güvenilir elektronik enerjisi verir. Bu kavram nano tüp duvarının eğriliğini tamamen ihmal eder, tamamen çevresel yön boyunca elektronik durumların kısıtlamasına dayanır.Küçük çaplı nano tüpler için eğrilik önem kazanır Daha sonra ab-initio hesaplamalar bir tüpün bant yapısını tahmin edebilir. Bununla birlikte, bölge katlama yaklaşımları sadece doğru enerjileri tahmin etmez, aynı zamanda diğer yöntemler üzerinde de iki önemli avantajı vardır: (i) Çok hızlıdır ve saniyeler içinde istenilen nano tüp özelliklerini hesaplayabilir. (ii) Bölgesi katlaması sık sık tüm nano tüp gruplarının fiziksel hali ile ilgili fikir sağlar. Biz bunu yukarıda yarıiletken tüplere karşı metalik tüpler için gösterdik. Başka bir örnek olarak ayrıca bir bölge katlama hesaplanmasında sınırlı elektronik durumunun m kuantum sayısı da bilinir. Şekil 3,7 de m = ± 9 olan banrlar gösterili Nano tüp ekseninde polarize ışık için optik geçişler sadece Δm = 0 için izin verilir,.Hız ve fiziksel anlayış içinde bölge katlama yaklaşımını yenen bir kavram vardır. Bu, karbon nano tüplerin çizgi grubu simetrisine dayanmaktadır. Bu yaklaşım kavramsal olarak oldukça ilgili olduğu için, bu kitapta ayrıntılara girilmemiştir.Biz optik seçim kuralları ve karbon nano tüplerin titreşim özellikleri ile bağlantılı olarak bu fikrin bazı yönlerini tartışacağız.

4.1.3. Durum yoğunluğu

Bu bölümde karbon nano tüplerini grafen benzeri malzeme artı kuantum sınırlama olarak ele aldık. bu bölümde de böyle yapacağız. Yakın analoji çizerken grafen ve tüpler arasında farklılıklar olup olmayacağı sorusu ortaya çıkabilir. Karbon nano tüplerin elektronik özellikleri ile ilgili olarak, en heyecan verici farklılıklar aslında yalnız düşük boyuttaki etkidir.



Şekil 4.3. (9,0) Karbon nano tüp için Durum Yoğunluğu.

Deneysel çalışmaya kritik bir şekilde giren miktar ve elektronik özelliklerin uygulaması elektronik durum yoğunluğudur, yani belirli bir enerji aralığı için mevcut elektron sayısıdır. Durum yoğunluğunun önemli derecede bir sistem boyutuna bağımlı olduğu bilinmektedir. Çoğu yarıiletkende bulunan Parabolik bantlar için üç boyutlu durumda bant aralığı üzerinde enerji kare kökü olarak yükselir, iki boyutlu katılarda bir adım gibi işlev gösterir, tek - boyutlu sistemlerde kare kökün tersi olarak ayrılır ve, nihayet, sıfır boyutlu bir δ-fonksiyondur. Karbon nano tüpler tek boyutludur ve minimum ve maksimumu etrafında bir bant daima parabolik olarak ele alınabilir. Bu nedenle yoğunluk hali için bir $1/\sqrt{E}$ davranışı beklenir.

Bazı erken sıkı bağlama ve ab-initio hesaplamaları bunu koltuk nano tüpleri için onaylar. Ancak yine de durum elektronik yoğunluğunun akiral ve kiral tüpler için çok farklı olduğu beklenirdi

Bu fikir 1998 yılında Charlier and Lambin kiral tüpler için ilk hesaplamaları yaptığında ve Mintmire ile White' ın karbon nano tüplerinin durum yoğunluğunu türettiği zaman değişmiştir.

Mintmirc ve White yaklaşımı içerisinde nano tüplerin elektronik bant yapıları sadece çapına bağlıdır. Farklı elektronik bantların Kaybolan eğimlerin enerji noktaları şu şekilde verilir:

$$E_m = i a_0 \gamma_0 / \sqrt{3} d$$

burada i = 1,3,6 metalik ve i = 1,2,4,5,7,... yarıiletken nano tüpleri ifade eder. Bu basit ifade K noktasına yakın grafen bantları için değerlendirdiğimiz lineer k bağımlılığından gelmektedir Üçgen şekil Mintmire ve White enerjilerinin 10 - 100 mcV sırasına göre düzelme arar.

Ancak üçgen şekil bile doğru bir şekilde göz önüne alınırsa, E' hala en yakın komşu sıkı bağlama yaklaşımında verilmiştir.

Mintmire ve White' ın modeli ile hesaplanan durum elektronik yoğunluğunu (dolu çizgiler) üç yarıiletken nano tüpün ab-initio hesaplamaları ile karşılaştırır (bakınız resim altı şekiller). Durum yoğunluğu içerisindeki ilk van-Hove eşsizlik için uyum mükemmeldir. İkinci ve üçüncü eşsizlikteki enerjilerde şeklin büyük enerji ölçeğine bile sapmalar görülür. Yine de bu eşsizliklerin enerjik konumu gerçekte farklı olabilir ancak işlevsel şekli her zaman karekök benzeri ayrılmaya yakından benzer. Eşsizlikler de durum yoğunluğu çok yüksek olduğundan, karbon nano tüplerinin birçok fiziksel özelliğine baskındırlar. Örneğin optik emilim olasılığı, gelen ışığın enerjisinin valans ve iletim bandı arasındaki geçişe uyması halinde güçlü olur. Karbon nano tüplerinin bant yapıları ile ilgili olan deneysel bilgilerimizin büyük çoğunluğu elektronik enerjilerle ve kısmen de van- Hove eşsizliklerinin şekli ile ilişkilidir.

Yaptığımığz araştırmada, Siesta paketini kullandık.

4.2. Siesta

SIESTA yöntemi kapsamındaki gelişmeler ilgili malzeme için temel prensipler açısından değerlendirilmiş ve incelenmiştir. Çalışma 4 başlık altında tamamlanmıştır ; (i) büyük ve geniş kapsamlı sistemlerde yöntemin uygulanabilirliği (ii) verimin yoğunluk fonksiyonuna dayandırılarak standartlarının belirlenmesi (iii) yeni uygulamalar (iv)temel halin dışındaki haller için yapılan çeşitli hesaplamalar

4.2.1. Giriş ve Genel Bakış

Geçtiğimiz iki asır içerisinde malzeme sistemlerine ilişkin temel prensipler, fizik ve kimyadan yer bilimi,nano teknoloji ve malzeme bilimine dek uzanan geniş yelpazedeki bilim dalları yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır. Bu araştırmalar hem istikrarla ilerleyen programlama teknolojileri hem de yoğunluk fonksiyonu teorisine dayandırılmıştır. Ancak derinleşen araştırmalar neticesinde artan atom sayısı nedeniyle bilgisayar programları oldukça hızlı bir gelişim grafiği izlemiştir. Her ne kadar küp-ölçekli algoritmalar için günümüzde halen yoğunluk temelli hesaplamalar yapılsa da (zira kapasitesi en yüksek bilgisayarlarda 1000 atoma kadar hesaplama yapılması mümkündür) uzun vadede doğrusal ölçekli algoritma kullanımının avantajlı olacağı gözlemlenmiştir.

90'ların başında Hamiltonian doğrusal ölçekli hesaplamalarının algoritmalarla çözülmesinde hatırı sayılır bir artış gözlemlenmiştir. Farklı yöntemlerin bu hesaplamalar için denenmesinin ardından yeni bir problem ortaya çıkmıştır. DFT hesaplamalarının tamamı için yapılacak ölçeklendirme çalışmaları nasıl mümkün kılınabilir? Zira o sıralar Kohn-Stam Hamiltonian hesaplamaları için bile henüz ölçeklendirme çalışmaları istenen sonuçları vermemiştir. SIESTA yöntemi 1995 yılında, Sankey'in atomik orbitalleri 3B gridleme yöntemiyle gözlemlemesi ve hesaplamalarını yoğunluk ve temel hal fonksiyonlarına dayandırmasıyla kullanılmaya başlanmıştır. Gridleme sayesinde geniş aralıklar için geçerli olan elektrostatik kuvvetlerle doğal yoldan başa çıkılmıştır. Böylelikle lokalizasyon iyileştirilmiştir. (zira lokalizasyon, doğrusal ölçeklendirmenin temel gereksinimidir)

Bu yöntem pek çok doğrusal ölçeklendirme çözümlemesi için geçerli olup, 1996 yılında yazılan SIESTA programı sayesinde DFT lineer ölçeklendirmesi mümkün kılınmıştır.

Diğer doğrusal ölçeklendirme yöntemleri kuantum kimyası (QC) ve malzeme fiziği üzerinde yoğunlaşmıştır. Lineer ölçeklendirmeye genel olarak bakacak olursak, Kohn-Sham hesaplamalarının DFT'ye dayandırıldığını ve böylelikle yörüngesiz DFT enerjisine dayandırılarak yapılan hesaplamalara ters düşüldüğü görülmüştür. Böylelikle toplam enerjiye elektron yoğunluğuna bağlı olan kinetik enerji, değişim ve korelasyon fonksiyonları yardımıyla ulaşılmıştır. Bu yöntem lineer ölçeklendirmeyle uygulanmamıştır. Ancak etkili ve metaller için uygulanabilirdir. Yine de Kohn-Stam hesaplamaları için gereken lineer ölçeklendirme nedeniyle başarısız olunmuştur. Yörüngesiz DFT'nin en önemli eksiği kinetik enerji fonksiyonlarının tamamen homojen, idealize edilmiş ortamlarda, örn. Elektron akışının hiç olmadığı ortamlarda mümkün olmasıdır. (daha çok bileşik yapmamış metallerde)

Kohn-Stam yöntemlerinin yanı sıra, QC için çeşitli gruplar elde edilmiş ve lineer ölçeklendirme uygulamalarındaki Hamiltonian hesaplamalarında kullanılmıştır. Bu hesaplamalar sırasında ayrıca geleneksel Gauss temel yöntemleri lineer ölçeklendirme sırasında kullanılmıştır. Head-Gordon ve meslektaşları QC ile uygulamalara başlamış ve QChem programında ilerleyen hesaplamaları yapmışlardır. Challacombe'nin yaklaşımları MondoSCF paketine uygulanmıştır ve Scuseria ve arkadaşları GAUSSIAN programında tüm yöntemleri birleştirmişlerdir. QC yöntemlerinin karakteristiği lineer ölçeklendirme yardımıyla yapılan temel lokalizasyondur.Örneğin eşikleme matriks elemanlarını belirlenen eşik değer için yok varsayarak diğer fonksiyonlar yardımıyla lokalizasyon bölgeleri olan veri setleri elde edilmektedir. Fizikte kullanılan diğer önemli farklılıksa, yerel olmayan belirgin rutin değişikliklerdir. Bu değişimler Hartree kavramlarıyla belirlenmiş olan atomik yörüngelerle ya da Gaussian fonksiyonlarının çok sayıdaki bielektronik integralleriyle belirlenebilir. Hartfree-Fock ve Hamiltonians hibrit-fonksiyonları sayesinde geniş ölçekte ön faktörlerin değişken temeldeki boyutları saptanabilir. (niceliksel karşılaştırma bu çalışmanın kapsamının ötesindedir.)

Fizikçilere göre sonsuz elemanlar için ortaya konan ilk hesaplama teknikleri (çarpma fonksiyonları da denmektedir, atomlar etrafındaki Kartezyen dağılımlardır) gridleme integralleri yardımıyla ifade edilir ve CONQUEST koduna da uygulanmaktadır. Bu programın ölçeklendirme özelliği paralel programlama adına oldukça verimlidir. Homojen boşlukta oluşan ufak darbeler sayesinde sistematik ilerleyen veri setleri elde etmek mümkün olmaktadır. Aynı avantaj ONETEP düzenlemelerine ait olan yakın zamandaki gelişmelere aittir. Gerçek boşluk ayrıklaştırma sistemlerinde çalışmaktadır ancak kinetik enerji ve diğer matriks elemanlarının farklı "kutulardaki" Fourier dönüşümlerini de kapsamaktadır. Örn. Yeterli boşluktaki bölgeler matriks elemanlarının kolaylıkla değerlendirilmesini sağlamaktadır. DFT'nin lineer ölçeklendirmesi Fattebert ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup, sonlu eleman yöntemlerinde benzer gelişimler devam etmektedir. Veri setinin tarafsız çakıştırılması sayesinde en azından tek ve yeterli bir yöntem belirli bir bedele elde edilmiştir. Bunun nedeni de yine ön lineer ölçeklendirmede kullanılan programların yüksek bedelleridir. Ön faktörler her atom başına düşen temel fonksiyon sayısına dayanmaktadır. Temel fonksiyonlar gereken yöntem ve uygulama için gereken gücü içermektedir. Wavelets sayesinde lokalizasyonda gerçek ve sanal boşluk yaratılmış ve ilgili veri setleri bu içerik sayesinde elde edilmiştir.

Son olarak, fizik ve kimyanın kombine edilerek kullanıldığı teknolojiler bulunmaktadır. Atomik yörünge temeli veri setleri ve birleştirme gridleri ya da düzlem dalgaları veri setleri. Bu CP2K programıyla mümkündür. (eski adı QUICKSTEP olan program) Bahsi geçen program kimyacıların kullandığı Gauss veri setlerini kullanır ve düzlem dalgalarını kullanarak QC'nin bazı integrallerini saptar. SIESTA yine bu aile içinde yer almaktadır. Nümerik atom yörüngesi değerlerini Gauss değerlerinden önce sınırlandırılmış veri setleriyle hesaplar. Böylelikle birtakım farklılıklar ortaya çıkar. Gauss veri setleri QC çalışmaları sayesinde yıllar boyu gelişme göstermiş ve tablo haline getirilmiştir. Nümerik yörüngelerin sonsuz desteği olmaktan başka anlamlara gelmektedir. Diğer taraftan, nümerik yörüngeler sayesinde temel fonksiyonlar için bedel yoktur. Gauss dairesel şekilleri daha fazla Gauss öncülü eklenmesini gerektirmektedir. Bu nedenden ötürü

bilgisayar işleri bedelleri yükselmiş ve Hamiltonian matriks elemanlarına ihtiyaç duyulmuştur. Diğer bir temel farklılıksa sonsuz desteğin destek bölgeleriyle çakışmaması sonucunda matriks elemanları değerlerinin sıfır olmasıdır. Gauss kuyrukları her ne kadar tam olarak çakışmasa da matriks elemanları tam olarak yok sayılamaz ve yukarıda belirtilen eşikleme için kullanılmaması söz konusu olamaz. Bu değişiklik zor lokalizasyonlar için önemlidir: her iki durum için de geçerlidir ancak sonlu-destekleme durumunda hesaplamalar aynen Hilbert boşluğunda olduğu gibi olacaktır. Ancak diğer durumda operatör ilgili değerden sapabilir. Zira pek çok nümerik kararsızlık olasıdır.

SIESTA yöntemi ilk kullanımından bu yana yaygınlaşmıştır ve pek çok alandaki çeşitli problemleri çözebilmektedir. Burada SIESTA yöntemini ve uygulamasını değerlendirdiğimizi unutmayalım : önceki yayında algoritma veri setleri ve olası fikirler yayınlanmıştır. (detaylı bilgileri inceleyiniz) ve böylelikle ilgili hesaplamalar saptanmıştır. Ayrıca SIESTA programının SIESTA takımına ait başka pek çok alanda uygulanabilirliği söz konusudur. Bu yayında ilgili yöntemin şu anki durumu, ara yüzlerindeki gelişmeler ve uygulanabilirliği tartışılmıştır.

4.2.2.Çok gridli elektrostatik çözümleyici

SIESTA yöntemi önceden de belirtildiği gibi periyodik bağlanma koşullarını üç boyutlu uzayda içermektedir. 0 B ‘de moleküller, noktasal bozulmalar; 1 B’de zincirler, tüpler ve doğrusal bozulmalar, 2B’de yüzeyler, ara yüzler ve düzlemsel bozulmalar ve 3 B’de süper hücreler bulunmaktadır. Bu çözümlemeyi yapan tek algoritma bağlanma koşullarını içeren Hartree takımı tarafından kullanılan Fourier dönüşümüdür ve ölçeklendirme N’ e karşılık log N şeklindedir. FFT yerine çoklu çözümleyici olan Poisson eşitliği kullanılabilir. Böylelikle SIESTA yöntemi daha kolay lineer ölçeklendirilebilir ve bağlılık koşulları 0D,1D,2D ve 3D hesaplamaları için daha kolay bir hal almaktadır. Dirichlet bağlanma koşulları tekli gruplar ya da moleküller için kullanılmaktadır. Burada gruplar tekrarlanmamıştır. Ancak elektrostatik potansiyel kutu bağlantılarının yük yoğunluklarının düşük momentlerine

göre hesaplanır.Çoklu gridleme yöntemi sayesinde 3D PBC ve hibrit BC beraber kullanılabilir. Böylelikle tekrarlamayan tüp ve tabakalar elde edilir.

Bir molekül ya da grup için benzer çekimlerin yokluğu durumunda kutu büyüklüğünde hızlı genişleme oluşacaktır ve böylelikle programlama bedelleri düşecektir. Buna ek olarak yüklü gruplar ya da moleküller değiştirilmeden bariz bir şekilde düzeltilebilir. Var olan çoklu grid uygulamaları PBC için FFT'den beş kat daha yavaş olup aradaki fark kaybolmaya ve büyüklükle beraber yön değiştirmeye başlayacaktır. Daha küçük boyutlardaki uygulamalar için çoklu gridler pek çok durum için farklılık gösterecektir. Ancak harcanan çaba tüm çabanın yanında bir dakika gibi kalacaktır. (Zira %1'idir.)

4.2.3. 3 B grid için Fourier Filtreleme

Grid yöntemleri boşluktaki dalgalanmalardan etkilenmektedir diye bilinmektedir : boşluğun homojenliği ayrıklaştırma nedeniyle kaybolmakta ve kutuplaştırıcı kuvvetler görülmektedir. Bu atomun simülasyon kutucuğundaki hareketi neticesinde boşlukta oluşan dalgalanmayla açıklanmaktadır. Problem daha ince grid için daha da belirginleşmektedir ancak kabul edilebilir düzeylere ulaşması oldukça yavaştır. Belirgin ilerleme grid hücre örneklemesinden elde edilebilir. Bu sayede değişen noktaların konumları grid noktaları yardımıyla saptanabilir.

Yakınlaştırılmış grid (sonluluk farkı) yönteminde oldukça etkili bir çözüm psödopotansiyel değerlerinin düzlem dalgaları üzerindeki sınır değerlerindeki Fourier filtrelemesiyle mümkün olmuştur. Her ne kadar SIESTA diğer sonlu değişim yöntemleri gibi dalgalanmalar içeriyor ve bazı temel matriks eleman hesaplamaları grid tarafından kullanılmıyorsa bile; nötr atomun filtrelenmesi, parçacık çekirdek yoğunluğu ve temel fonksiyonlar önerilmiştir. Böylelikle gerçek boşlukta belirgin bir sınırlandırma yapılmıştır.(wavelet yöntemiyle ortak bir amaçtır) Şekil 2'de farklı atomlar için verilen sınır değerleri büyüklük karşısındaki eggbox değerleri için filtreleme varken ve yokken gösterilmiştir. Etki gerçekten de şaşırtıcıdır. Her ne kadar filtreleme etkisinde olan temel fonksiyonlar belirgin bir şekilde asıllarından ayrılsa da, molekül dinamiği açısından ab doğrultusunda daha yüksek enerjiler elde

edilmiş (AIMD), daha etkili enerji yüzeyleri ve daha düzgün enerji yüzeyleri yardımıyla sonluluk türevleri kolaylıkla elde edilmiştir.

4.2.4. Paralel hale getirmek

SIESTA kodlamaları yardımıyla; (i) lineer ölçeklendirme çözümleri, (ii) 3B grid uygulamaları ve (iii) köşegenleştirme uygulanmıştır (lineer ölçeklendirmenin mümkün olmadığı ya da spektral çalışmalarda kullanılmıştır).İlk iki bölümde iki paralel gerçek boşluk kullanılarak veri çözümlemesi yapılmıştır ve böylelikle doğru bir ölçeklendirmeye ulaşılmıştır. Lineer ölçeklendirme çözümlemeleri Si kristalleri için en az 524 288 atom ve 256 düğüm noktasının bulunduğu baz alınarak yapılmıştır. Veriler 2001 yılında SGI Altix içerisine kaydedilmiştir ve kullanılmaktadır.

Köşegenleştirmedeki ölçeklendirme aynı ölçüde başarılı olmamıştır. ScalPACK kullanılarak blok döngü dağılımının yörünge başına düşen düğüm sayısıyla çakışması hedeflenmiştir. Bu yöntemin etkili kullanımındaki en önemli adım İngiliz HPCx şirketinde Hein tarafından elde edilen başarıdır. Burada 1B dağılım yerine 2B dağılım yapılmıştır. 2B uygulamada ScalPACK uygulaması normalde gerekenden daha az yönlendirmeye ihtiyaç duyar. Pilin proteini için yapılan gerçekçi bir hesaplamaya bakacak olursak 944 atom, iki taraflı polar dağılım, 2'ye kadar ulaşan hız faktörü,devam edildikçe 1.82,1.67 ve 1.53 gibi hız faktörü değerlerine, 8 den 16'ya, 16'dan 32'ye, 32'den 64'e ve 64'ten 128'e ulaşan işlemci sayısına ulaşıldığı görülmüştür. Cambridge HPCF süper bilgisayarlarında averaj zaman aralığında (10 SCF adımında) 25 dakika süre harcandığı ve 32 işlemci kullanıldığı gözlemlenmiştir. Yüksek kalitede irtibat sağlanamadığı durumlarda işlemci sayısı 8-16 arasında kısıtlanacaktır. Paralel hale getirme stratejilerinden biri de etki alanı dahilindeki çözümlemelerin optimizasyonuna ek olarak, evrensel irtibatın en aza indirilmesidir. Bu durum grafik-teorisi analizinden de görülmektedir.

4.2.5. Fonon, polarizasyon, etkili yükler ve kızılötesi spektrumlar

Vibrasyonun normal durumu sonlu kuvvet türevlerinin dinamik matrislerinden elde edilir. VIBRA sayesinde bu mümkündür. BZ'deki herhangi bir noktada uygun süper hücreler kullanılarak programlama yapılabilir. Böylelikle yoğunluk fonksiyonları düzensizlik teorisi sayesinde fononlar kolaylıkla hesaplanmaktadır. İkinci durumda daha özgün bir yöntem kullanılarak her fonon diğerinden bağımsız olarak değerlendirilmiştir. Sonlu farklılık yöntemi sayesinde fonon lineer ölçeklendirme yardımıyla elektronik programlama kullanılarak daha uygun bir sistem büyüklüğüne ulaşılmıştır. DFT lineer uygulaması fonon hesaplamaları sırasında SIESTA tarafından yapılmıştır. İki yöntemde de belirgin bir farklılık bulunmamakla beraber, sonlu fark türevlerinde DFT teorisi baz alınarak ikinci türevler yardımıyla yaklaşık hesaplamalara ulaşılmıştır: eggbox mümkün olduğunca küçültülmelidir ve yapı için gerekli minimum enerji referans alınarak yapısal çalışmada daha yüksek toleransa ulaşılmalıdır.

Kendiliğinden oluşan yüklenmeler nedeniyle kızıl ötesi aktivite hesaplamaları yapılabilmektedir. (BEC; atom yer değiştirmelerine bağlı olarak oluşan dielektrik kutuplar)Bu değerler ayrıca dinamik matris için kullanılan her kuvvetin polarizasyon değerlerinin hesaplanmasıyla da mümkün olmaktadır. BEC sayesinde LO ve TO fonon bantları birbirlerinden ayrılmıştır. Polarizasyon hesaplamaları Berry fazı oluşumları yardımıyla yapılmıştır ve bu hesaplama şekli büyük sistemler için idealdir. Diğer bir alternatifse Ordejon ve arkadaşlarının kullanmış olduğu lineer ölçeklendirme çözümleyicisidir, burada Wannier benzeri fonksiyonlar kullanılmıştır.

4.2.6. Balistik Taşıma

Keldysh'in yöntemi balistik akımların kararsız Green fonksiyonları yardımıyla SIESTA yöntemiyle hesaplanmasıdır. Böylelikle yer değiştirme temelde uygun kılınmıştır. Sonsuz akımlar ara yüz ve bağlantı noktalarında, lineer rejimin ötesinde voltaj ve akım sayesinde istikrarlıdır. Bu yöntemin 4 ayrı uygulaması mevcuttur : TRANSIESTA, TRANSIESTAC,SMEAGOL ve TRANSAMPA. Yakın

zamandaki gelişmeler sayesinde elektron fononlarının elastik olmayan dağılım olasılığı değerlendirilmiştir ve elektromigrasyon etkileri de hesaplanabilmiştir. Ancak Kohn-Stam spektrum kısıtlamalarının elektron taşıma özellikleriyle oluşturulduğu gözlemlenmiştir. Zira böylelikle yer değiştirmeyle ilgili hesaplamalar yapılabilmiştir.

Gelişmiş elektronik spektrum SIESTA içeriğiyle zamana bağlı DFT ve frekans aralığında belirlenmiştir. Zamana bağlı DFT ayrıca zaman aralığında uygulanmış ve doğrusal olmayan optik C60 değerleri için saptanmıştır. Ayrıca yakın zamanda adiyabatik olmayan iletkenler için yüksek hızda hareket eden yükler için ab doğrultusunda elektron durdurucu kuvvet değerleri saptanmıştır. Zamanla gelişmekte olan bu sistem sayesinde periyodik sistemlerde farklı elektrik alanları dielektrik ortam tepkileri sayesinde zamana bağlı olarak elektriksel alanlar için ölçülebilecektir.

4.2.7. Temel veri setleri

SIESTA yöntemi atomik temelli fonksiyonları gerektirmektedir : örn. Küresel harmoniden oluşan fonksiyonlar ve r_c yarıçapı etrafında sıfıra eşit olan dairesel fonksiyon değerleridir. Kullanıcının herhangi birini seçme hakkı bulunmaktadır: nereye konumlandırılacağı (atomik çekirdeğe ya da başka bir konuma), verilen merkezdeki açısal moment kanallarının sayısı, r_c ve dairesel fonksiyonun her yörünge için kullanılabilirliği. Akıllıca belirlenmiş olan temel boyut ve şekiller verim-doğruluk ikili ayrımı sayesinde optimize edilir. QC konusunda oldukça geniş bilgi ağı bulunmaktadır ancak sonlu-destek sınırlamaları ve dairesel şekildeki nümerik esneklik sayesinde SIESTA QC stratejileri için kendi temellerini oluşturmaktadır. SIESTA kodları sayesinde temel fonksiyonlar belirlenmiş olup, algoritma setleri ve mantıklı temel setlerin otomatik olarak ayarlanması böylelikle mümkün olmuştur.

Daha belirgin sonlu destek temelleri değişkenlerle belirlenebilir. Her ne kadar birtakım sistematik yaklaşımlar bulunmasa da, tecrübeyle sabit olan bazı kurallar mevcuttur : r_c değerleri ilk ζ yörüngeleri için 5 bohr değerinden kısa olamaz ve 7 bohr değerini de geçemez. Enerji kayma kriterleri anyonlar değerler ve iç yörüngeler

için oldukça düşük değerler vermektedir. Ancak alkaliler için oldukça yüksek değerlik vermektedir. 6.5 bohr değeri genellikle idealdir. (ii) Düzgünlük katı sınırlandırmalar için oldukça önemlidir ve %80 ve 90 r_c değerleri ve V_0 değerleri 50 ve 100 Ryd arasında değişmektedir. Değişkenleri kritik olmayıp her serbest atom için yakın olup bağlı değillerdir. (iii) Kalite oldukça duyarlı olup r_m yarıçap değeri ikinci sırada gelmekte ve ζ_s değerinden yüksektir. Şekil 3 'te r_m optimal değerleri SIESTA tarafından periyodik tablonun üçüncü periyodunda hesaplanmaktadır. Sağ taraftaki değerler standart prosedürler yardımıyla saptanmıştır ve genellikle düşük değerlerdir. Ancak sol taraftaki r_m değerleri 5 bohr değerlerindedir.

Önceki çizgiler değişken parametrelere bağlı olup doğrusal olmayan değişken yörünge şekillerine sahiptir. Ozaki lineer yöntemi kullanmıştır. Böylelikle temel yörüngeleri elde ederek lineer kombinasyonları kolaylıkla çözülebilen atomik problemlere dönüştürmüştür. Diğer bir alternatifse arzu edilen yörüngelerin özgün durumdaki filtreleme yardımıyla genişletilmesidir. Bu herhangi bir yerde mümkündür.

4.2.8. Uygulanabilirlik

SIESTA dünya çapında binlerce grup için kullanılmıştır ve geniş yelpazede kullanılabilir. Burada yalnızca bazı belirgin örnekler verilmiştir. SIESTA nanotenolojide başlangıcından itibaren kullanılmaktadır ve böylelikle düşük etkileşim değerlerinde tüp,bağlantı ve tabaka hesaplamalarında SIESTA verimi artmaktadır. Yakın zamandaki bir çalışmada Si kablolarının 4044 atomla ve 4 işlemciyle bağlanabilmesi mümkün olmuştur.

Her ne kadar belirginliğe ek olarak büyüklük ve karmaşık yapıya olan talep yüksek olsa da, biyomoleküller yöntemin kullanılmaya başlamasından itibaren günümüze kadar olan süreçte kullanılmışlardır. Hidrojen bağları yeniden oluşturulmuş ve suyun dinamiği yönteme uygun şekilde saptanmıştır. Yerel olmayan fonksiyonlar için SIESTA uygulanmış olup, çekirdek integrasyon faktörleri ve FFT değerleri yöntemde grid yapısına uyarlanmıştır. Uygulamanın detayları ve performansları her yerde bulunabilir. Şu anda kısa vadeli AIDM uygulama ve yöntemleri proteinlerin

birkaç bin atomu için uygulanmaktadır. Pilin değerleri çözümlerde hesaplanmıştır. 4545 atom için 5 saatlik süre zarfında 128 işlemci kullanılmıştır. Alternatif olarak QM/MM(kuantum mekaniği/moleküler mekanik) kombinasyonları ayrıca SIESTA tarafından uygulanmaktadır. Daha küçük kuantum aktif değerleri için daha klasik bir ortam oluşturulmuştur.

Kompleks oksitler genellikle malzeme ve yer bilimine konu olmuştur. Geçiş metallerinin ve yerkürede az bulunan yüksek korelasyona sahip eltronlardan oluşmaktadır. Her ne kadar sistem/özellik GGA tarafından programlama değerleri için güvenli bir şekilde hesaplanabilse de diğer malzemeler için belirgin bir artış söz konusu olacaktır. (mangan tabakası 224 atomdan daha ağır olabilmektedir) Pek çok yüksek korelasyona sahip malzeme GGA tarafından tanımlanmamıştır. Diğer fonksiyonlar ve düzeltmeler LDA+U şeklinde ve etkileşim psödo formuyla tanımlanmıştır. Hartree-Fock ve kombinasyon fonksiyonları test edilmiştir. Ancak programlama için harcanan emek daha fazladır.

Pek çok çalışmada sonuçların kimyasal analizi aranmaktadır. Kristal yörünge çakışmaları ve Hamiltonian popülasyonlarına yakın zamanda uygulama yapılmıştır. Voronoi deformasyon yoğunluk yükleri ve Mulliken ve Hirshfeld popülasyonları buna örnek teşkil etmektedir. Son olarak, herhangi bir yöntem için artan talep pek çok kodun beraber çalıştırılması gereğini getirmiştir. SIESTA pek çok durum için kullanılır. Bunun başında veri standartlaştırma gelmektedir. CML'ye ek olarak (kimyasal biçimlendirme dili) giriş/çıkışı kullanılmıştır. Ayrıca SIESTA ve AbINIT sayesinde psödopotansiyel format biçimlendirilmiştir.

4.2.9. Sonuçlar ve Geleceğe Yönelik Beklentiler

SIESTA yönteminin nasıl gelişme göstermiş olduğu ve farklı yeni teknolojilerin kullanımı bu yayında gösterilmiştir. Ancak, tam lineer ölçeklendirme yapılarak yapılan hesaplamalar on yıllık geçmişte toplamda küçük bir fraksiyonu oluşturmaktadır.N^3 bariyerine dayanan temel neden : nükleer serbestleşme derecelerinin gösterimsel karmaşıklığı. Sistemleri tamamen lineer ölçeklendirme açısından kısıtlamıştır. Nükleer karmaşıklığın önceden tahmin edilen düzeyi göz

önünde bulundurulduğunda kompleks sistemler için daha etkili DFT yöntemleri kullanılması gerektiği fark edilmiştir. Ayrıca lineer ölçeklendirme ön faktörünü doğruluk ve dayanıklılık açısından ayarlamak da gerekmektedir. Buna karşın yeni fikirlerin ortaya çıkma olasılığı nedeniyle önemli gelişmeler halihazırda yaşanacaktır. Böylelikle farklı değişkenler ve sinerjiler ortaya çıkmış olacaktır.

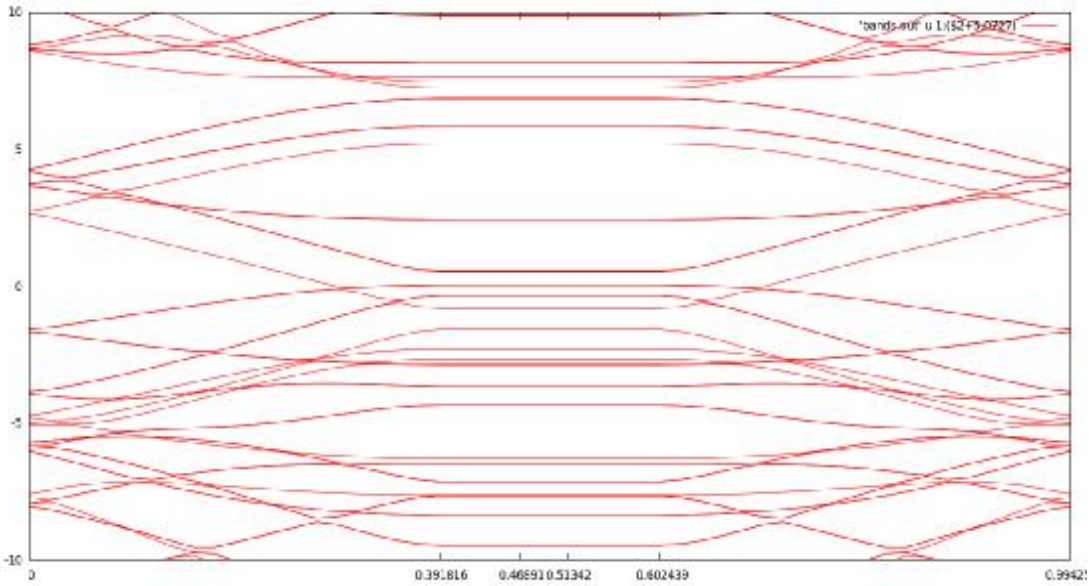
4.3. Zigzag(5,0) için Deney Sonuçları

(5,0) KNT birim hücresinde 20 karbon atomu barındırmaktadır. Siestanın giriş dosyasında kullandığımız parametreler:

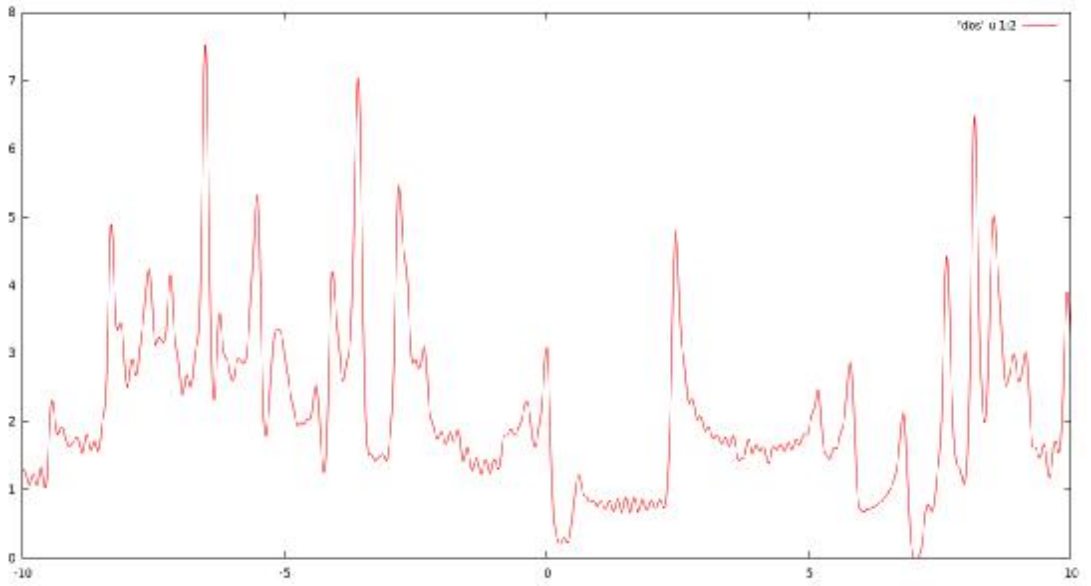
- Karbon atomlarının atomik konumları.
- Örgü vektörleri.
- Kesilim enerjisi
- Troullier – Martins Psedoupotansiyeli
- Hesaplama Metodu: Diagon
- Exchange –correlation fonksiyonu olaral LDA Yönteini kullandık
- Baz set olarak DZP kullandık.

İlk olarak kesilim enerjisini optimize ettik ve MeshCutoff parametrisini 300 Ry olarak elde ettik. Örgü sabitini stress tensörleri 0,04 ev/Ang**3 ’ün altına düşene kadar optimizasyon işlemi yaptık. Elde ettiğimiz optimize değerlerden Zigzag(5,0) KNT ün Elektronik bant yapısını ve durum yoğunluğu grafiklerini çizdik. Bant yapısında yüksek simetri noktaları olarak A – Γ – M – K - Γ - A kullandık.

(5,0) KNT’ün Elektronik bant yapısı Grafiğe göre band aralığı sıfır olduğu için (5,0) KNT’ Metalik özellik göstermedir.



Şekil 4.4. A=0 Γ=0,391816 M=0,468910 K=0,513420 Γ =0,602439 A=0,994255



Şekil 4.5. (5,0) KNT' in Durum yoğunluğu; Metalik özelliği göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

(5,0) KNT'in yarı iletken göstermesini bekleniyordu ancak bu kuralın istisnai durumları vardır. Küçük çaplı KNT lerde eğrilik etkilerden KNT ler güçlü biçimde etkilenebilir. Bundan dolayı (5,0) KNT hesaplamalara göre Metalik özellik göstermektedir. TDKNT Elektronik yapıları nanotüpün çapına görede değişim göstermektedir.

KAYNAKLAR

A. KANİYOOR, R. I. JAFRİ, T. AROCKİADOSS, AND S. RAMAPRABHU, "Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor," Nanoscale, vol. 1, no. 3, pp. 382–386, 2009.

B. T. HANG, H. HAYASHİ, S.-H. YOON, S. OKADA, AND J.-I. YAMAKİ, "Fe2O3-filled carbon nanotubes as a negative electrode for an Fe-air battery," Journal of Power Sources, vol. 178, no. 1, pp. 393–401, 2008.

C. GAO, C. D. VO, Y. Z. JİN, W. Lİ, AND S. P. ARMES, "Multihydroxy polymer-functionalized carbon nanotubes: synthesis, derivatization, and metal loading," Macromolecules, vol. 38, no. 21, pp. 8634–8648, 2005.

C. GAO, H. HE, L. ZHOU, X. ZHENG, AND Y. ZHANG, "Scalable functional group engineering of carbon nanotubes by improved one-step nitrene chemistry," Chemistry of Materials, vol. 21, no. 2, pp. 360–370, 2009.

C. GAO, W. Lİ, H. MORİMOTO, Y. NAGAOKA, AND T. MAEKAWA, "Magnetic carbon nanotubes: synthesis by electrostatic self-assembly approach and application in biomanipulations," Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, no. 14, pp. 7213–7220, 2006.

C. GAO, W. Lİ, Y. Z. JİN, AND H. KONG, "Facile and large-scale synthesis and characterization of carbon nanotube/silver nanocrystal nanohybrids," Nanotechnology, vol. 17, no. 12, article 010, pp. 2882–2890, 2006.

C. RİCHARD, B.-T. DOAN, J.-C. BELOEİL, M. BESSODES, É. TÓTH, AND D. SCHERMAN, "Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with amphiphilic Cd3+ chelates: toward powerful T1 and T2 MRI contrast agents," Nano Letters, vol. 8, no. 1, pp. 232–236, 2008.

D. EDER, "Carbon nanotube-inorganic hybrids," Chemical Reviews, vol. 110, no. 3, pp. 1348–1385, 2010.

D. GOZZİ, A. LATİNİ, G. CAPANNELLİ, F. CANEPA, M. NAPOLETANO, M. R. CİMBERLE, AND M. TROPEANO, “Synthesis and magnetic characterization of Ni nanoparticles and Ni nanoparticles in multiwalled carbon nanotubes,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 419, no. 1-2, pp. 32–39, 2006.

F. CAO, K. ZHONG, A. GAO, C. CHEN, Q. Lİ, AND Q. CHEN, “Reducing reaction of Fe3O4 in nanoscopic reactors of a-CNTs,” Journal of Physical Chemistry B, vol. 111, no. 7, pp. 1724–1728, 2007.

G. G. WİLDGOOSE, C. E. BANKS, AND R. G. COMPTON, “Metal nanoparticles and related materials supported on Carbon nanotubes: methods and applications,” Small, vol. 2, no. 2, pp. 182–193, 2006.

G. KORNEVA, H. YE, Y. GOGOTSİ, D. HALVERSON, G. FRİEDMAN, J.-C. BRADLEY, AND K. G. KORNEV, “Carbon nanotubes loaded with magnetic particles,” Nano Letters, vol. 5, no. 5, pp. 879–884, 2005.

H. C. CHOİ, M. SHİM, S. BANGSARUNTİP, AND H. DAİ, “Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes,” Journal of the American Chemical Society, vol. 124, no. 31, pp. 9058–9059, 2002.

H. DAİ, “Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties,” Accounts of Chemical Research, vol. 35, no. 12, pp. 1035–1044, 2002.

H. HE AND C. GAO, “A general strategy for the preparation of carbon nanotubes and graphene oxide decorated with PdO nanoparticles in water,” Molecules, vol. 15, no. 7, pp. 4679–4694, 2010.

H. HE, Y. ZHANG, C. GAO, AND J. WU, “‘Clicked’ magnetic nanohybrids with a soft polymer interlayer,” Chemical Communications, no. 13, pp. 1655–1657, 2009.

H. ZHANG, N. DU, P. WU, B. CHEN, AND D. YANG, “Functionalization of carbon nanotubes with magnetic nanoparticles: general nonaqueous synthesis and magnetic properties,” Nanotechnology, vol. 19, no. 31, Article ID 315604, 2008.

I. BRİGGER, C. DUBERNET, AND P. COUVREUR, “Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis,” Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 54, no. 5, pp. 631–651, 2002.

I. PASTORİZA-SANTOS, J. PÉREZ-JUSTE, S. CARREGAL-ROMERO, P. HERVÉS, AND L. M. LİZ-MARZÁN, “Metallodielectric hollow shells: optical and catalytic properties,” Chemistry, vol. 1, no. 5, pp. 730–736, 2006.

J. GE, Y. HU, M. BİASİNİ, C. DONG, J. GUO, W. P. BEYERMANN, AND Y. YİN, “One-step synthesis of highly water-soluble magnetite colloidal nanocrystals,” Chemistry, vol. 13, no. 25, pp. 7153–7161, 2007.

J. GE, Y. HU, M. BİASİNİ, W. P. BEYERMANN, AND Y. YİN, “Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters,” Angewandte Chemie International Edition, vol. 46, no. 23, pp. 4342–4345, 2007.

J. JANG AND H. YOON, “Fabrication of magnetic carbon nanotubes using a metal-impregnated polymer precursor,” Advanced Materials, vol. 15, no. 24, pp. 2088–2091, 2003.

J. JANG, K. J. LEE, AND Y. KİM, “Fabrication of polyimide nanotubes and carbon nanotubes containing magnetic iron oxide in confinement,” Chemical Communications, no. 30, pp. 3847–3849, 2005.

J. QİU, Q. Lİ, Z. WANG, Y. SUN, AND H. ZHANG, “CVD synthesis of coal-gas-derived carbon nanotubes and nanocapsules containing magnetic iron carbide and oxide,” Carbon, vol. 44, no. 12, pp. 2565–2568, 2006.

J. WAN, W. CAİ, J. FENG, X. MENG, AND E. LİU, “In situ decoration of carbon nanotubes with nearly monodisperse magnetite nanoparticles in liquid polyols,” Journal of Materials Chemistry, vol. 17, no. 12, pp. 1188–1192, 2007.

J. WU, H. HE, AND C. GAO, “β-Cyclodextrin-capped polyrotaxanes: one-pot facile synthesis via click chemistry and use as templates for platinum nanowires,” Macromolecules, vol. 43, no. 5, pp. 2252–2260, 2010.

K. ESUMİ, K. MİYAMOTO, AND T. YOSHİMURA, “Comparison of PAMAM-Au and PPI-Au nanocomposites and their catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol,” Journal of Colloid and Interface Science, vol. 254, no. 2, pp. 402–405, 2002.

K. ESUMİ, R. ISONO, AND T. YOSHİMURA, “Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Slver, Platinum, and Palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol,” Langmuir, vol. 20, no. 1, pp. 237–243, 2004.

L. DAİ AND A. W. H. MAU, “Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials,” Advanced Materials, vol. 13, no. 12-13, pp. 899–913, 2001.

L. ZHOU, C. GAO, AND W. XU, “Robust Fe3O4/SiO2-Pt/Au/Pd magnetic nanocatalysts with multifunctional hyperbranched polyglycerol amplifiers,” Langmuir, vol. 26, no. 13, pp. 11217–11225, 2010.

M. A. CORREA-DUARTE, M. GRZELCZAK, AND M. GRZELCZAK, “Alignment of carbon nanotubes under low magnetic fields through attachment of magnetic nanoparticles,” Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, no. 41, pp. 19060–19063, 2005.

R. H. BAUGHMAN, A. A. ZAKHİDOV, AND W. A. DE HEER, “Carbon nanotubes—the route toward applications,” Science, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002.

R. KOZHUHAROVA, M. RİTSCHEL, AND M. RİTSCHEL, “Well-aligned Co-filled carbon nanotubes: preparation and magnetic properties,” Applied Surface Science, vol. 238, no. 1–4, pp. 355–359, 2004.

S. F. CHİN, K. S. IYER, AND C. L. RASTON, “Fabrication of carbon nano-tubes decorated with ultra fine superparamagnetic nano-particles under continuous flow conditions,” Lab on a Chip, vol. 8, no. 3, pp. 439–442, 2008.

S. IİJİMA, “Helical microtubules of graphitic carbon,” Nature, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.

S. NİYOGİ, M. A. HAMON, AND M. A. HAMON, “Chemistry of single-walled carbon nanotubes,” Accounts of Chemical Research, vol. 35, no. 12, pp. 1105–1113, 2002.

S. QU, F. HUANG, G. CHEN, S. YU, AND J. KONG, “Magnetic assembled electrochemical platform using Fe2O3 filled carbon nanotubes and enzyme,” Electrochemistry Communications, vol. 9, no. 12, pp. 2812–2816, 2007.

V. GEORGAKİLAS, D. GOURNİS, V. TZİTZİOS, L. PASQUATO, D. M. GULDİ, AND M. PRATO, “Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles,” Journal of Materials Chemistry, vol. 17, no. 26, pp. 2679–2694, 2007.

W. CHEN, X. PAN, AND X. BAO, “Tuning of redox properties of iron and iron oxides via encapsulation within carbon nanotubes,” Journal of the American Chemical Society, vol. 129, no. 23, pp. 7421–7426, 2007.

W. CHEN, X. PAN, M.-G. WİLLİNGER, D. S. SU, AND X. BAO, “Facile autoreduction of iron oxide/carbon nanotube encapsulates,” Journal of the American Chemical Society, vol. 128, no. 10, pp. 3136–3137, 2006.

W. Lİ, C. GAO, H. QİAN, J. REN, AND D. YAN, “Multiamino-functionalized carbon nanotubes and their applications in loading quantum dots and magnetic nanoparticles,” Journal of Materials Chemistry, vol. 16, no. 19, pp. 1852–1859, 2006.

Y. Lİ, T. KANEKO, T. OGAWA, M. TAKAHASHİ, AND R. HATAKEYAMA, “Magnetic characterization of Fe-nanoparticles encapsulated single-walled carbon nanotubes,” Chemical Communications, no. 3, pp. 254–256, 2007.

Y. S. CHUN, J. Y. SHİN, C. E. SONG, AND S.-G. LEE, “Palladium nanoparticles supported onto ionic carbon nanotubes as robust recyclable catalysts in an ionic liquid,” Chemical Communications, no. 8, pp. 942–944, 2008.

Y. ZHANG, H. HE, C. GAO, AND J. WU, “Covalent layer-by-layer functionalization of multiwalled carbon nanotubes by click chemistry,” Langmuir, vol. 25, no. 10, pp. 5814–5824, 2009.

Y. ZHANG, H. K. HE , AND G. CHAO, “Clickable macroinitiator strategy to build amphiphilic polymer brushes on carbon nanotubes,” Macromolecules, vol. 41, no. 24, pp. 9581–9594, 2008.

Z. LİU, S. TABAKMAN, K. WELSHER, AND H. DAİ, “Carbon nanotubes in biology and medicine: in vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery,” Nano Research, vol. 2, no. 2, pp. 85–120, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

01/01/1972 yılında Antakya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İskenderun'da tamamladı. 1991 yılında başladığı Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü'nden 1997 yılında mezun oldu ve aynı yıl öğretmenliğe başladı. 2008 yılında Çukurova Üniversitesi, Fizik Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Evli ve üç çocuk babasıdır.