T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
2019-YL-163

BAZI *MXene* YAPILARININ ORGANİK MOLEKÜLLERLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

İlkay ÖZDEMİR

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Ethem AKTÜRK

AYDIN

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi İlkay ÖZDEMİR tarafından hazırlanan "Bazı *MXene* Yapılarının Organik Moleküllerle Etkileşmesinin İncelenmesi" başlıklı tez, 05.12.2019 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

		Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan	:	Doç. Dr. Ümit AKINCI	Dokuz Eylül Üniversitesi	
Üye	:	Prof. Dr. Ethem AKTÜRK	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye	:	Doç. Dr. Haldun SEVİNÇLİ	İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun ..... sayılı kararıyla ..... tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN
Enstitü Müdürü

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

05.12.2019

İlkay ÖZDEMİR

ÖZET

BAZI *MXene* YAPILARININ ORGANİK MOLEKÜLLERLE ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

İlkay ÖZDEMİR

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ethem AKTÜRK
2019, 77 sayfa

MXene materyalleri olarak bilinen geçiş metali karbür, nitrür veya karbonitrürler iki boyutlu malzeme ailesinde, son yıllarda, özellikle uygulamalarının geniş bir yelpazeye dağılması sebebiyle ilgi odağı olmuştur. 2011 yılında sentezlendikten bu yana, bu yapıların özellikleri lityum iyon pilleri, süper kapasitörler, katalizörler, fotokatalizler, alan etkili transistörler ve biyomedikal gibi çeşitli uygulama alanları açısından araştırılmaktadır. Ancak, biyomedikal alanındaki uygulamalarda bu tür malzemelerin kullanılması için detaylı teorik ve deneysel çalışmalara gereksinim vardır. Bu nedenle, grafen benzeri yeni nesil malzeme olarak kabul edilen ve biyomedikal uygulamalar için önemli olan hidrofilik özelliğe sahip MXene malzemeler ile nörotransmitter bazı küçük biyolojik moleküllerin etkileşmelerinin fiziksel ve kimyasal detaylarının araştırılması, bu alandaki uygulamaların gelişmesi için anahtar görevi üstlenecek nitelikte olacaktır.

Bu tez kapsamında, yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, iki boyutlu MXene'lerin (Ti_3C_2 ve Ti_2C), nörotransmitter moleküller (dopamin, glisin, serin ve glutamat) ile atomik boyutta etkileşmeleri ilk prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) hesaplamaları ile incelenmiştir. Bu incelemelerin sonucunda elektronik, manyetik ve optik özellikleri belirlenerek biyomedikal uygulamalar için önemli bilgilerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Yapılan hesaplamalar neticesinde ilk olarak, seçilen MXene yapılarının kararlılığı fonon eğrileri ve sıcaklığa bağlı moleküler dinamik hesapları ile test edilmiş ve 300 K ve 500 K sıcaklıkta yapıların bozulmadan kararlı hallerini koruduğu bulunmuştur. Elektronik özelliklerine dair yapılan hesaplar sonucunda her iki yapının da manyetik metal olarak davrandığı bulunmuştur. Seçilen MXene yüzeyleri ile moleküllerin etkileşimi incelenmiş ve dopamin molekülünün Ti_3C_2 yüzeyine 6.05 eV'lik bağlanma enerjisi ile tutunduğu; ancak dopamin, glutamat, glisin ve serin moleküllerinin Ti_2CF_2 yüzeyi ile arasındaki etkileşimin 0.504 ile 0.743 eV arasında fiziksel etkileşme olduğu, kimyasal bağlanma gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: MXene, biyolojik moleküller, yoğunluk fonksiyonel teorisi

ABSTRACT

Investigation of Interaction of Some MXene Structures with Organic Molecules

İlkay ÖZDEMİR

M.Sc. Thesis, Department of Physics
Supervisor: Prof. Dr. Ethem AKTÜRK
2019, 77 pages

Transition metal carbides, nitrides or carbonitrides, known as MXene materials, have been the focus of attention in recent years due to the wide range of applications in the two dimensional materials family. Since its synthesis in 2011, the properties of these structures have been investigated in terms of various applications such as lithium ion batteries, super capacitors, catalysts, photocatalysis, field effect transistors and biomedical. However, there is a potential for research in the biomedical field that needs to be clarified. Therefore, investigations of the physical and chemical details of small biological molecules interacting with MXenes, known as graphene-like new generation materials, will be the key to the development of applications in this field.

In this thesis, we mainly focused on investigating the interaction between the selected two dimensional MXene materials, Ti_3C_2 and Ti_2C, and the selected small organic molecules, dopamine, glycine, serine and glutamate in the atomic level by means of the first principles based density functional theory (DFT) calculations. In all structures the geometric optimizations were done and the electronic, magnetic and optical properties were discussed. As a result, we first verified the stability of structures by phonon dispersion curves and temperature dependent molecular dynamics calculations, and found that Ti_3C_2 and Ti_2C can maintain their monolayer form at 300 K and 500 K temperatures for 2 ps. We observed the electronic structures and showed that Ti_3C_2 and Ti_2C act as magnetic metals. In further step, we investigated the interaction of MXenes and selected organic molecules and found the orientations and points in which the binding energies have the maximum value. As a result, we found that dopamine bound to the Ti_3C_2 surface with the binding energy of 6.05 eV; while there is no chemical bonding but physical interaction between Ti_2CF_2 surface and dopamine, glutamate, glycine and serine molecules in the energy range of 0.504 and 0.743 eV.

Key Words: MXene, biologic molecules, density functional theory

ÖNSÖZ

Tüm yüksek lisans dönemim boyunca bana destek olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Ethem AKTÜRK'e, çalışmalarıma vermiş olduğu destek ve karşılaştığım zorlukları çözmemdeki yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Kendisinden çok şey öğrendim. Aynı zamanda, yüksek lisansım boyunca hem projeleriyle destek sağlayan hem de tecrübeleriyle yol gösteren Prof. Dr. Handan ARKIN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, sadece çalışmalarıma olan katkılarından dolayı değil, aynı zamanda her daim yanımda olan ve bana moral, çalışma azmi aşılayan, tecrübeleriyle yol gösteren, neşesiyle hayatıma renk katan sevgili Araş. Gör. Dr. Yelda KADIOĞLU'na, yine moral ve çalışma azmi açısından tam destek aldığım Araş. Gör. Dr. Sare İlknur YAVAŞOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ve tabii ki hayatımın her anında koşulsuzca yanımda olan, bana her zaman inanan canım aileme çok teşekkür ediyorum.

Bu tez çalışmasında yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

İlkay ÖZDEMİR

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI . . . iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI . . . v
ÖZET . . . vii
ABSTRACT . . . ix
ÖNSÖZ . . . xi
ŞEKİLLER DİZİNİ . . . xv
ÇİZELGELER DİZİNİ . . . xix

1. GİRİŞ . . . 1

2. TEORİK BİLGİ . . . 12
2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Temelleri . . . 14
2.1.1. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı . . . 15
2.1.2. Thomas-Fermi Teorisi . . . 19
2.1.3. Hohenberg-Kohn Teoremi . . . 20
2.1.4. Kohn-Sham Denklemleri . . . 23
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonelleri . . . 26
2.2.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı . . . 27
2.2.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı . . . 27
2.2.3. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Fonksiyoneli . . . 28
2.3. van der Waals Etkileşimi . . . 29
2.4. Pseudopotansiyel Yaklaşımı . . . 30
2.5. Hellmann-Feynman Kuvvetleri . . . 31
2.6. Fononlar ve Elastik Dalgaların Kuantumlanması . . . 32
2.7. Moleküler Dinamik . . . 33
2.8. Elektron Gazının Dielektrik Fonksiyonu ve Optik Özellikler . . . 36

3. HESAPLAMA METODU . . . 38

4. BULGULAR . . . 40
4.1. İki Boyutlu Ti_3C_2 ve Ti_2C (MXene) Yapıları . . . 40
4.1.1. Yapısal Özellikler . . . 40
4.1.2. Elektronik ve Manyetik Özellikleri . . . 45
4.2. MXene Yapıları ve Yüzey Sonlandırma Grupları . . . 47
4.3. MXene - Molekül Etkileşimi . . . 51
4.3.1. Ti_3C_2 - Dopamin (DA) Etkileşimi . . . 51
4.3.2. Ti_2CF_2 ile Organik Moleküllerin Etkileşimi . . . 56

5. TARTIŞMA ve SONUÇ 60

KAYNAKLAR 63

ÖZGEÇMİŞ 77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Seçilen organik moleküllerin atomik yapıları 5

Şekil 1.2 Şimdiye kadar raporlanan MAX ve MXene yapıları [66]. Bugüne kadar 12 geçiş metalinin (kırmızı), 12 grup A elementinin (mavi) ve 2 X elementinin (siyah) kombinasyonuyla M_2AX, M_3AX_2 veya M_4AX_3 yapılarına sahip 100'e yakın MAX fazının olduğu raporlanmıştır. A katmanının MAX fazlarından seçici olarak aşındırılmasıyla, 30'a yakın MXene deneysel olarak sentezlendi (yeşil renkle işaretlenen yapılar) ve çok daha fazlası teorik olarak tahmin edildi. 8

Şekil 1.3 Biyomedikal alanda MXene'lerin uygulama alanlarının gösterimi [69]...9

Şekil 2.1 Öz uyumlu alan çözüm adımları algoritması 18

Şekil 4.1 a) Optimize olmuş Ti_3C_2 yapısının atomik konfigürasyonunun üstten ve yandan görünümleri. Düzgün altıgen birim hücre taralı alan ile gösterilmiş ve Δ kalınlık parametresi ayrıca belirtilmiştir. b) Yük yoğunluğu farkı. Sarı ve kırmızı renkler, pozitif ve negatif değerleri simgelemektedir ve eş yüzey alanı 0.01 e/$Å^3$ olarak seçilmiştir. c) Ti_3C_2 sistemine dair, Brillouin bölgesi ana simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon eğrileri. Brillouin bölgesi, ek olarak küçük resim şeklinde verilmiştir…….41

Şekil 4.2 a) Optimize olmuş Ti_2C yapısının atomik konfigürasyonunun üstten ve yandan görünümleri. Düzgün altıgen birim hücre taralı alan ile gösterilmiş ve Δ kalınlık parametresi ayrıca belirtilmiştir. b) Yük yoğunluğu farkı. Sarı ve kırmızı renkler, pozitif ve negatif değerleri simgelemektedir ve eş yüzey alanı 0.006 e/$Å^3$ olarak seçilmiştir. c) Ti_2C sistemine dair, Brillouin bölgesi ana simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon eğrileri…….42

Şekil 4.3 Ti_3C_2 sistemi için 2 ps boyunca 300 K ve 500 K sıcaklıkta yapılan sıcaklığa bağlı moleküler dinamik testleri sonucunda oluşan yapılar……44

Şekil 4.4 Ti_2C sistemi için 2 ps boyunca 300 K ve 500 K sıcaklıkta yapılan sıcaklığa bağlı moleküler dinamik testleri sonucunda oluşan yapılar……44

Şekil 4.5 Ti_3C_2 için, Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$ ve karşılık gelen atomik ve orbital parçalı

durum yoğunluğu. Fermi enerji seviyesi 0 olarak ayarlanmış ve kesikli çizgilerle belirtilmiştir……45

Şekil 4.6 Ti_2C için, Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$ ve karşılık gelen atomik ve orbital parçalı durum yoğunluğu. Fermi enerji seviyesi 0 olarak ayarlanmış ve kesikli çizgilerle belirtilmiştir……45

Şekil 4.7 Ti_3C_2 yapısına dair yüzey sonlandırma durumları için düşünülen olası durumlar, $Ti_3C_2T_2$ (T: OH, F)…….…….49

Şekil 4.8 $_{Ti2C}$ yapısına dair yüzey sonlandırma durumları için düs¸ünülen olası durumlar, Ti_2CT_2 (T: OH, F)……..49

Şekil 4.9 $Ti_3C_2F_2$ yapısının a) optimize olmuş halinin üstten ve yandan görünümleri, b) Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$. c ve d) $Ti_3C_2(OH)_2$ yapısı için benzer durumlar……50

Şekil 4.10 Ti_2CF_2 yapısının a) optimize olmuş halinin üstten ve yandan görünümleri, b) Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$. c ve d) $Ti_2C(OH)_2$ yapısı için benzer durumlar…….….50

Şekil 4.11 Ti_3C_2+DA etkileşimi için düşünülen tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünümleri……52

Şekil 4.12 a) Ti_3C_2+DA etkileşimi sonucu optimize olmuş konfigürasyon ve b) yük yoğunluğu farkı için üstten ve yandan görünümler……...…….54

Şekil 4.13 Ti_3C_2+DA toplam sisteminin, Brillouin bölgesinde ana simetri noktaları boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$ ve karşılık gelen parçalı durum yoğunluğu……54

Şekil 4.14 Ti_3C_2 ve Ti_3C_2+DA sistemlerinin optik özellikleri. a) Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı, b) soğurma spektrumu……...55

Şekil 4.15 Optimize olmuş a)Ti_2CF_2+DA, b)Ti_2CF_2+Glu, c)Ti_2CF_2+Gly, d)Ti_2CF_2+Ser yapılarının üstten ve yandan görünümleri……57

Şekil 4.16 Optimize olmuş a)Ti_2CF_2+DA, b)Ti_2CF_2+Glu, c)Ti_2CF_2+Gly, d)Ti_2CF_2+Ser yapılarının Brillouin bölgesinde ana simetri noktaları boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapıları, $E_n(\mathbf{k})$……...59

Şekil 4.17 a)Ti_2CF_2+DA için hesaplanan elektronik enerji band yapısı, b) DA molekülünün elektronik enerji band diyagramı……..59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Ti_3C_2 ve Ti_2C'in kararlı yapıları için hesaplanan yapısal parametreler: Örgü parametreleri, (xy) düzleminde $|\vec{a}|=|\vec{b}|$=a; z-ekseni boyunca $|\vec{c}|$=c; *Ti - C* arası bağ uzunlukları, Ti_3C_2 için $d_1 \rightarrow$ Ti(1) - C(1), $d_2 \rightarrow$ Ti(3) - C(1), Ti_2C için $d_1 \rightarrow$ Ti(1) - C; atom başına kohesif enerji, $E_{kohesif}$; *Ti* atomundan *C* atomuna elektronik yük transferi, Δρ. 42

Çizelge 4.2 Ti_3C_2 ve Ti_2C'in yüzey sonlandırma durumları için hesaplanan yapısal parametreler: Örgü parametreleri, (xy) düzleminde $|\vec{a}|=|\vec{b}|$=a; z-ekseni boyunca $|\vec{c}|$ =c; *Ti - C* arası bağ uzunlukları; kalınlık parametresi, Δ; yüzey sonlandırma grubu ile MXene yüzeyi arası mesafe, d_t……..……48

Çizelge 4.3 Ti_3C_2+DA sonuçları. Başlangıç yüksekliği, h; bağlanma enerjisi, E_B.53

Çizelge 4.4 Optimize olmuş Ti_2CF_2+M (M:DA, Glu, Gly, Ser) yapıları için hesaplanan bağlanma enerjileri (E_B) ve moleküllerin üstündeki Bader yükleri (Δρ). Pozitif işaret transferin molekülden yüzeye doğru olduğunu belirtmektedir……..57

1. GİRİŞ

Grafen, 2004 yılında keşfinin ardından [1], olağanüstü fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle bilim ve teknoloji dünyasının yıldızı haline gelmiştir. Grafenin çelikten 100 kat daha güçlü oluşu ve buna karşılık sadece 0.42 nm kalınlığında olması, ayrıca kütlesiz Dirac fermiyonları [2], anormal kuantum hall etkisi [3], Klein paradoksu [4] gibi kuantumsal olguların grafende deneysel olarak gözlenmesi oldukça dikkat çekmiş ve bilim camiasında çığır açmıştır. Manchester Üniversitesi'ndeki grafen araştırmacılarından *Aravind Vijayaraghavan*'a göre; "Grafen, bükülebilir, esnetilebilir, şeffaf ve son derece hafif. Isı ve elektriği iletebilen en iyi nesne. Grafeni inanılmaz kılan da bu nitelikleri." Tabii ki bunun bilim ve teknoloji dünyasına çok büyük getirileri olmuştur. Havacılıktan elektroniğe, savunma sanayiine kadar birçok alanda teknolojik cihazların üretimi kolaylaşmış ve mümkün olmuştur. Yapı malzemelerinden otomobillerin iç donanımına hatta uçaklara, antimikrobiyal ürünlerden kanser tedavisine, batarya ve akülerden dokunmatik ekranlara kadar neredeyse her alanda kullanımı mümkün. Örneğin, dünyanın en iyi tenisçileri arasında gösterilen Novak Djokovic ve Andy Murray'in grafen bazlı raket kullandıkları bilinmektedir. Grafenin bu başarısının doğal bir sonucu olarak bu gelişmeler, zaman içinde periyodik tablonun tüm elemanları ile yeni ve işlevsel "akıllı malzemelerin" keşfine yol açmış ve ardı ardına yeni malzemelerin var olabileceği gösterilmiştir. Bununla beraber iki boyutlu tek tabakalı malzemeler sadece bir ya da birkaç atom kalınlığında oldukları için uygun ortam sağlandığında yapılacak küçük kimyasal ve fiziksel etkiler ile istenilen sonuçların elde edilmesi sağlanabilmektedir. Halen, her yıl, bu iki boyutlu tek tabakalı malzemeler ailesine yeni üyeler katılmaktadır. Pek çok farklı elementten veya bileşikten tek tabakalı yapıların elde edilebileceği teorik olarak öngörülmüş ve bunların sentezlenebileceği gösterilmiştir. Örneğin, grafenden sonra silisen [5–10], germanen [10, 11], h-boron nitrat (h-BN) [12, 13], molibden disülfür (MoS_2)

[13,14], çinko oksit (ZnO) [15] ve diğer grup IV veya V elementlerinin [15], IV-IV, III-V ve II-VI grup bileşiklerinin [16, 17], geçiş metali dikalkojenlerin [13, 18] tek tabakalı yapıya sahip olabileceği bulunmuş ve yapısal, elektronik, manyetik, optik ve iletkenlik özellikleri incelenerek teknolojinin gereksinim duyduğu farklı ihtiyaçları karşılamak üzere literatüre kazandırılmıştır. Bu çalışmaları, son yılların en büyük keşfi olan siyah fosforen [19, 20] ve takiben grup VA elementlerinin oluşturduğu yapılar izlemiştir [21–25].

Öte yandan karbon nanotüpler, grafen ve grafen oksit gibi karbon tabanlı malzemeler de diğer alanlarda olduğu gibi biyomedikal ve biyomalzeme alanında hızla yükselen bir kullanım alanına sahip olmuştur [26]. Karbon tabanlı farklı nanoyapılar, özellikle önemli biyosensör uygulamalarında, ilaç taşınımı ve dağıtımında, medikal diyagnostik uygulamalarda ön plana çıkmaktadır [27]. Örneğin, en önemli nörotransmitter biyomoleküllerden biri olan dopamin molekülünün grafen oksit yüzeyine tutunma kabiliyeti *Ren ve diğerleri* [28] tarafından gösterilmiştir. Grafen tabanlı malzemelerde gözlenen tutunma kabiliyeti dolayısıyla dopaminin algılanması için grafen tabanlı malzemeler önemli sensör uygulamalarında ön plana çıkmaktadır. Ancak küçük moleküllerle yapılan çalışmalar, grafenin kendisinin bu moleküllerle etkileşmesinin fiziksel bağlanma (adsorpsiyon) mertebesinde olduğunu, kimyasal adsorpsiyonun gerçekleşmediğini ve dolayısıyla da grafenin daha ziyade depolama ortamı görevi gördüğünü, algılama için modifiye edilmesi ve/veya başka grafen benzeri yüzeylere ihtiyaç olduğunu göstermektedir [29]. *Ersan ve diğerleri* tarafından rapor edilmiş çalışmada, grafen üzerinde kusur yaratılarak glisin amino asitinin kimyasal tutunma gösterdiği ve grafen yüzeyinde aminoasitlerin nasıl sabitlenebileceği, yüzeyde bu moleküllerin nasıl kümeleneceği detaylıca araştırılmış ve incelemeler sonucunda grafenin optik özelliklerinin değiştirilerek fotovoltaik uygulamalar için uygun hale getirilebileceği belirtilmiştir [30]. Grafenin potansiyel

uygulamalarının, moleküllerin ve/veya nanoparçacıkların adsorpsiyonu gibi çeşitli fonksiyonelleştirme metodları ile bu bağlamda genişletilebileceği görülmektedir.

Grafen yerine biyomedikal uygulamalar için uygun özelliklere sahip yeni malzemeler bulunabilir mi?

Grafenin saf halde biyolojik moleküller ile etkileşmesinin fiziksel adsorpsiyon göstermesi, kimyasal adsorpsiyonun ise ancak noktasal kusurlar gibi yapıda oluşturulacak kusurlar ile sağlanabilecek olması biyolojik sistemlerin özelliklerini belirleyecek yeni malzemelerin araştırılması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Mevcut literatür bilgisi grafenin bu tür moleküller ile kuvvetli etkileşmesinin sağlanmasının mümkün olabileceğini göstermesine rağmen [29, 30], elde edilen yeni malzemelerin bu amaç için daha etkin bir şekilde kullanılıp kullanılamayacağı sorusu ortaya çıkmıştır. Bu soruya cevap bulmak için, bu tez çalışmamızda niçin organik molekül ve MXene yapılarını seçtiğimizi aşağıda literatür bilgisi kapsamında açıklayacağız.

i) Seçilen organik moleküller (Dopamin, Glisin, Glutamat, Serin) :

Dopamin (DA) (kimyasal formülü, $C_6H_3(OH)_2$-CH_2-CH_2-NH_2 ya da $C_8H_{11}NO_2$)(kimyasal adlandırılması 4-(2-aminoetil)benzen-1,2-diol), beyindeki nörotransmiterlerden katekolamin ailesinin bir üyesidir ve epinefrin (adrenalin) ve norepinefrin (noradrenalin) için bir öncüdür. Vücutta doğal olarak üretilebilen bir kimyasaldır. Beynin ekstrapiramidal sisteminde ana transmiterdir ve hareketi düzenlemede önemlidir. Hem hormon hem de nörotransmiter olarak işlev görür, beyinde ve vücutta birçok önemli rol oynar [31–34]. Beyinde, dopamin reseptörlerini aktive ederek nörotransmiter olarak görev yapar. Kan damarlarında, norepinefrin salınımını inhibe eder ve bir vazodilatör olarak görev yapar (normal konsantrasyonlarda); böbreklerde, sodyum atılımını ve idrar çıkışını artırır; pankreasta insülin üretimini azaltır; sindirim sisteminde, gastrointestinal motiliteyi (hareketlilik) azaltır ve intestinal (bağırsağa ilişkin) mukozayı korur; ve bağışıklık

sisteminde, lenfositlerin aktivitesini azaltır. Titreme ve motor bozukluğuna neden olan dejeneratif bir durum olarak bilinen Parkinson hastalığına, beynin orta kısmında siyah madde olarak adlandırılan bölgede dopamin salgılayan nöronların kaybı neden olmaktadır. Şizofrenide değişik seviyelerde dopamin aktivitesi bulunduğuna dair kanıtlar vardır ve bunun tedavisinde kullanılan çoğu antipsikotik ilaç, dopamin aktivitesini azaltan dopamin antagonistleridir [35]. Dikkat eksikliği hiperaktivite bozukluğu, bipolar bozukluk ve bağımlılık da dopamin üretimi veya metabolizmadaki kusurlarla karakterize edilir [36]. Tüm bu bulgular gösteriyor ki, dopaminin detekte edilmesi ve detekte edilmesi için yeni sensörlerin geliştirilmesi hayati öneme sahiptir.

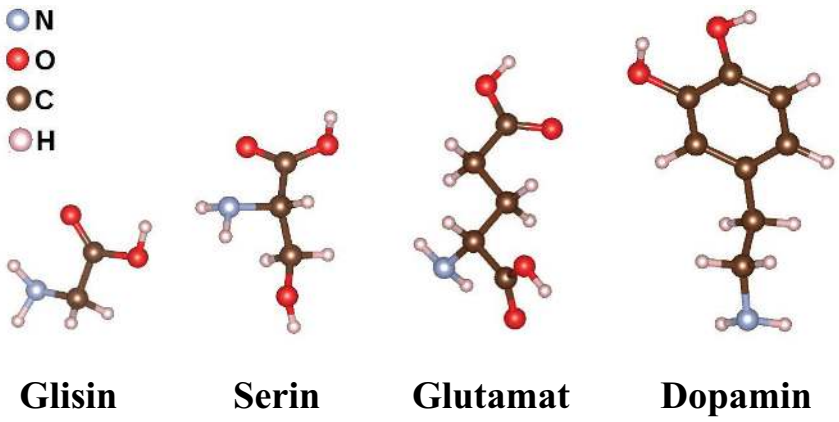
Ayrıca dopamin, biyomalzeme alanındaki üstün biyo-uyumluluk özellikleri ile birlikte mükemmel tutunma kabiliyeti ile de dikkat çekmektedir [37]. Dolayısıyla dopamin molekülü, birçok ara yüzey malzeme tasarımında tutunma kabiliyetini artırma, biyo-uyumluluk sağlama ve diğer özellikleri ile kullanımı hızla artan bir moleküldür.

Glisin (Gly), proteinlerde bulunan yirmi aminoasit arasında, en basit ve en küçük yapıya sahip apolar bir aminoasittir. Genel kimyasal formülü NH_2CH_2COOH (yada $C_2H_5NO_2$) şeklinde verilir. Gly, gaz fazında nötr bir formda [38] veya sulu çözelti içerisinde zwitteriyonik (çift kutuplu) bir formda [39] bulunabilir. Glisin, özellikle omurilik, beyin kökü ve retinada olmak üzere, merkezi sinir sisteminde inhibitör nörotransmiter olarak görev yapar [40]. Diğer uzun zincirli, karmaşık amino asit yapılarını oluşturmak için önemli bir rol oynayan Gly, bununla beraber safra tuzu sentezi, pürin sentezi, kreatin sentezi, glutatyon sentezi gibi birçok metabolik faaliyette yer alır. Yapısal parametreleri, kohesif enerjisi, titreşim frekansı, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi ve elektronik enerji diaygramı gibi birçok fiziksel özelliği, *Ersan ve diğerleri* tarafından ortaya konan çalışmada bulunabilir [30].

Glutamat (Glu, $C_5H_8NO_4$), beyin ve merkezi sinir sisteminde en yaygın bulunan nörotransmiterdir. Omurgalı beynindeki her önemli uyarıcı fonksiyon tarafından kullanılır ki bu insan beynindeki sinaptik bağlantıların %90'ından fazlasını oluşturur [41]. Aynı zamanda beyincik granül hücreleri gibi bazı lokalize beyin bölgeleri için birincil nörotransmiter olarak da işlev görür. Glu, sinaptik plastisitedeki rolü dolayısı ile öğrenme ve bellek gibi beyindeki bilişsel fonksiyonlarda görev alır [42]. Glutamat ayrıca beyin gelişimi sırasında büyüme konileri ve sinaptogenez düzenlenmesinde de önemli rol oynar. Bu nedenle detekte edilmesi oldukça önemlidir.

Serin (Ser, $C_3H_7NO_3$), proteinlerin biyosentezinde kullanılan bir aminoasittir. Purinlerin ve pirimidinlerin biyosentezine katılmasından dolayı metabolizmada önemlidir. Ayrıca birçok enzimin katalitik fonksiyonunda da önemli bir rol oynar. Serin aminoasiti, özellikle D-Serine, sinir hücrelerinin iletişiminde kullanılan bir moleküldür [43].

Yukarıda bahsedilen moleküllerin yapıları Şekil 1.1'de verilmiştir. Sonuçta, seçilen moleküllerin MXene yüzeyleri ile etkileşmesinin detaylıca incelenmesinin literatüre önemli katkılarda bulunabileceği, biyomedikal uygulamalar için gerekli temel bilgilere ulaşılmasında bir köprü oluşturabileceği düşünülmüştür.



Şekil 1.1. Seçilen organik moleküllerin atomik yapıları

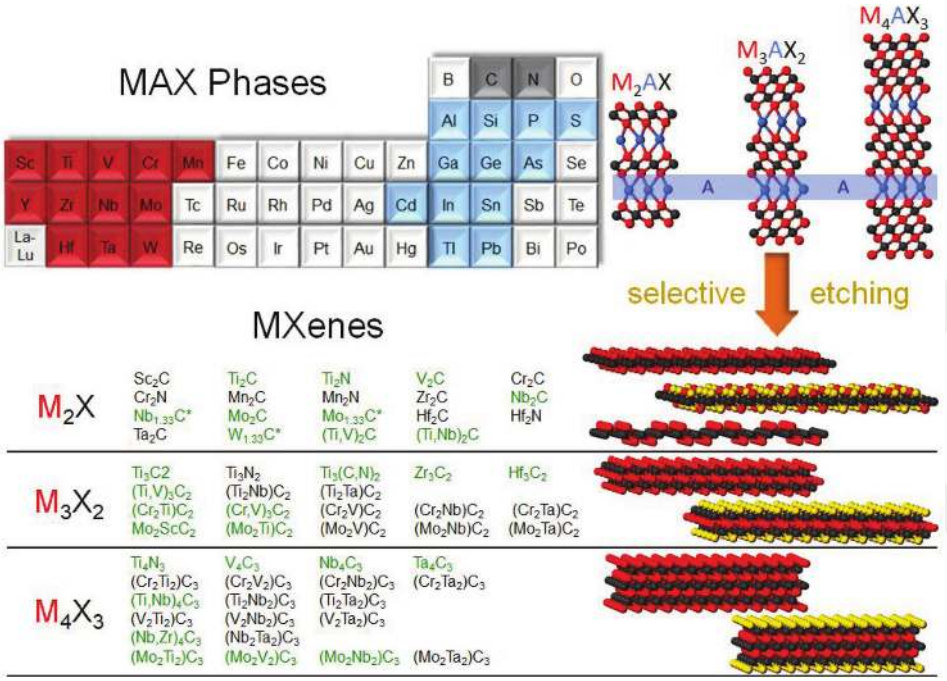
ii) Niçin MXene yapıları seçildi ?

MXene malzemeleri olarak bilinen geçiş metali karbür, nitrür veya karbonitrürler iki boyutlu malzemeler ailesinde son yıllarda özellikle uygulamalarının geniş bir yelpazeye dağılması sebebiyle ilgi odağı olmuştur [44, 45]. İlk defa 2011 yılında *Naguib ve çalışma arkadaşları* tarafından *Advanced Materials* dergisinde yayımlanan çalışmada [46] tanımlanan ve MAX fazlarının seçici olarak aşındırılması ile sentezlenen bu geçiş metali karbür, nitrür veya karbonitrür yapıları, $M_{n+1}X_n$ (n=1-3) genel kimyasal formülüne sahiptirler. Burada M bir geçiş metalidir (örneğin; Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta). X ise karbon (C) veya azot (N) atomlarını temsil etmektedir. Bu çalışmada [46] *Naguib ve çalışma arkadaşları*, geçiş metali karbür (MXene) yapısı olarak Ti_3C_2'yi, oda sıcaklığında sulu hidroflorik asit kullanımı ile, $P6_3/mmc$ uzay grubunda bulunan katmanlı altıgen üçlü karbür, Ti_3AlC_2'den Al atomlarının seçici olarak aşındırılması ile sentezlemişlerdir. Nispeten az sayıda atomik tabaka göz önüne alındığında, tek bir MXene yığınının kalınlığı genellikle 1 nm'den azdır, buna karşılık MXene'lerin yanal boyutu, ilgili malzemelerin hazırlanmasına bağlı olarak nanometrelerden mikrometrelere kadar değişmektedir. Ek olarak, MXene'ler genellikle -O (oksijen), -OH (hidroksil) veya -F (flor) gibi bol yüzey fonksiyonel gruplarını içerir. Hem komple metal atomik tabakaların hem de çok yüzeyli fonksiyonel grupların mevcudiyetinde MXene yapılar, geçiş metali karbürlerin/nitrürlerin metalik iletkenliği ile hidroksil/oksijen/flor sonlu yüzeylerin hidrofilik yapısını benzersiz bir şekilde birleştirir. Özünde, "iletken kil" gibi davranırlar. Termine grupları ile birlikte bu yapılar $M_{n+1}X_nT_x$ olarak formüle edilirler, burada T sonlandırılmış yüzey fonksiyonel gruplara yani -O (oksijen), -OH (hidroksil) ve -F (flor)'a karşılık gelir. Böylece bu malzemeler, geçiş metallerinin elektriksel iletkenlik gibi üstün özelliklerini karbon, nitrür ve karbonitrürler gibi büyük gruplara taşırken fonksiyonel sonlandırma grupları ile de hidrofilik özelliğin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. 2011 yılında ilk olarak keşfedilen titanyum karbür

(Ti_3C_2)'den sonra hızla fizik, nanotıp, çevre bilimi ve enerji alanlarında ilgi odağı haline gelen MXene'lerin potansiyel uygulama alanlarına hidrojen depolama [47, 48], katalizör [49–52], lityum iyon bataryaları [53–57], süperkapasitörler [58–63], alan etkili transistörler [64] gibi alanlar örnek olarak verilebilir. Bu yeni iki boyutlu geçiş metali karbür/nitrür (MXene) malzemeler ailesinin artan sayıda üyesi başarılı bir şekilde sentezlenmiş [65] ve sentezlenmeye devam etmektedir. Bu zamana kadar yüze yakın MAX yapısı elde edilmiş ve buna bağlı olarak otuza yakın farklı MXene yapısı deneysel olarak sentezlenmiştir [66]. (Bk. Şekil 1.2) Bununla beraber bir çok MXene yapısının varlığı teroik olarak öngörülmüş ve bunlar üzerine çalışmalar devam etmektedir. Yapılar hem teorik hem de deneysel fizikçiler ve kimyagerler tarafından büyük ilgi görmektedir.

Benzersiz yapıları nedeniyle MXene'ler genellikle yüksek kimyasal kararlılık, yüksek elektrik iletkenliği ve çevre dostu özellikler gibi mükemmel özellikler sergilemektedir [67]. Geniş özgül yüzey alanı, hidrofilik yapısı ve bol miktarda aktif yüzey alanı nedeniyle MXene'lerin ağır metal iyonları, organik boyalar, radyonüklidler ve gaz molekülleri dahil çeşitli çevresel kirleticileri adsorbe ettiği gösterilmiştir ve bu nedenle çevre kirleticilerin algılanmasında ve uzaklaştırılmasında kullanılması ile dikkat çekmiştir [67]. Özellikle yüzeylerindeki hidrofilik yapıları ve bol miktarda aktif fonksiyonel yüzeyleri, çok sayıda moleküler veya iyonik tür için etkili adsorbanlar oluşturmaktadır. Bu da çevresel kirletici arıtımında veya algılamada teknolojik olarak kullanılabilirlik göstermektedir [68].

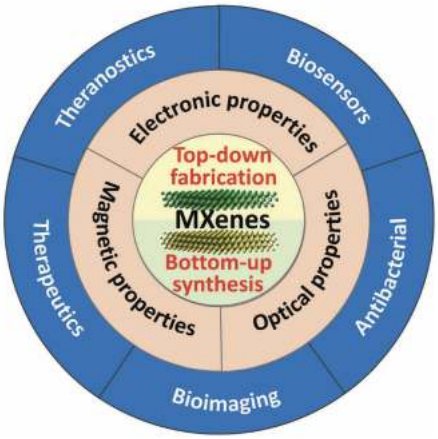
Bunlara ek olarak, MXene'ler, çeşitli yeni biyomedikal uygulamalar için de cazip ve ayarlanabilir elektronik, optik ve manyetik özelliklere sahiptirler [69]. Tercih edilen hazırlama yaklaşımlarının seçimi ile, istenen özelliklere sahip olan MXene yapılar, özel biyomedikal uygulamalar için elde edilebilmekte ve uygulanabilmektedirler. Gelecekteki biyomedikal uygulamalar için yeni



Şekil 1.2. Şimdiye kadar raporlanan MAX ve MXene yapıları [66]. Bugüne kadar 12 geçiş metalinin (kırmızı), 12 grup A elementinin (mavi) ve 2 X elementinin (siyah) kombinasyonuyla M_2AX, M_3AX_2 veya M_4AX_3 yapılarına sahip 100'e yakın MAX fazının olduğu raporlanmıştır. A katmanının MAX fazlarından seçici olarak aşındırılmasıyla, 30'a yakın MXene deneysel olarak sentezlendi (yeşil renkle işaretlenen yapılar) ve çok daha fazlası teorik olarak tahmin edildi.

MXene'lerin tasarlanması ve geliştirilmesi için daha fazla çaba sarfedilmektedir. MXene'lerin istisnai işlevleri biyosensörler, antibakteriyel materyaller, biyo-görüntüleme probları, teranöstikler ve terapötikler dahil biyomedikal uygulamalarda gösterilmiştir [69]. (Bk. Şekil 1.3) Nano ölçekli büyüklükleri sadece biyolojik sistemlerde daha uzun bir dolaşım süresine sahip olmalarını mümkün kılmamakta, aynı zamanda onları çevreleyen moleküller ile daha yakın etkileşimler ve boyut etkisine bağlı olarak yeni özellikler kazandırmaktadır.

MXene'lerin, biyomedikal uygulamalar için uygun hale getiren çekici özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz [69]. Bu özellikler bizim bu çalışmada grafen benzeri malzemeler arasından özellikle MXene'leri seçmemizde etkili olmuştur:



Şekil 1.3. Biyomedikal alanda MXene'lerin uygulama alanlarının gösterimi [69]

- MXene'ler, yüzeyleri üzerinde fonksiyonel gruplar (örn., Hidroksil, oksijen veya flor) mevcudiyetinde hidrofiliktir ve bu biyomedikal uygulamalar için büyük bir vaat anlamına gelir. Tersine, hidrofobik nanopartiküller (örneğin kuantum noktaları (QD'ler)), biyomedikal uygulama öncesinde karmaşık yüzey modifikasyonu gerektirir. Bu sebeple hidrofilik yüzey grupları büyük avantajdır.

- Çeşitli MXene yapıların canlı organizmalar için biyouyumlu ve toksik olmadığı bulunmuştur. Bilindiği gibi, ana elementler (karbon ve nitrit) biyolojik organizmaların yapısında temel elementlerdir. Bu arada, Ti, Nb ve Ta gibi geçiş metallerinin bazıları, biyolojik organizmalara nispeten durağandır. Son zamanlarda, küçük hayvanlar üzerinde yapılan deneyler, MXene'lerin farelerin vücudundan ayrılabildiğini ve temizlendiğini doğrulamıştır.

- MXene'ler, ilk veya ikinci biyolojik pencerede hem foto akustik görüntüleme (PAI) hem de fototermal tedavi (PTT) için fırsatlar sunan yakın kızıl ötesi (NIR) bölgede güçlü bir emilim sergilemektedir. Buna ek olarak, farklı yüzey modifikasyonları ile MXeneler, yeni biyomedikal uygulamaların yolunu açarak esnek şekilde fonksiyonel hale getirilebilirler.

MXene'lerin bu büyüleyici fizikokimyasal özellikleri biyomedikal uygulamalar için ümit vericidir ve seçim yapmamızda önemli rol oynamıştır. Şimdiye kadar, biyomedikal alandaki özel uygulamaları biyosensörler, antibakteriyel aktivite, biyo-görüntüleme, teranöstikler ve terapötikler gibi beş yöne ayrılmıştır [69]. Tüm uygulama alanlarında önemli yol katedilmesine karşın halen mekanizmanın tam olarak anlaşılmasına yarayacak pek çok problemin çözülmesi gerekmektedir.

MXene'ler yüzey sonlandırmalarının özelliklerini önemli ölçüde etkileyen değişikliklerle çeşitli gazları algılamak için yaygın olarak sensör teknolojisinde de uygulanmıştır [70]. Halen, MXene bazlı gaz sensörleri, esas olarak, gaz molekülü bağlanması sırasında yük aktarma işlemine ve MXene'lerin sonuçtaki iletkenlik değişikliklerine bağlıdır. Örneğin, *Yu ve diğerleri* YFT hesapları ile gaz algılamada MXene'lerin potansiyelini teorik olarak tahmin etmişlerdir [71]. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) hesaplamasına dayanarak, oksijen ile termine edilmiş tek tabakalı Ti_2C yapısının H_2, CH_4, CO, CO_2, N_2, NO_2 ve O_2 gibi diğer gaz moleküllerinin aksine NH_3'e çok seçici davrandığı gösterilmiştir. Ayrıca MXene'ler pH sensörleri olarak umut verici materyallerdir. Çok yakın zamanlarda, *Song ve arkadaşları* Ti_3C_2 MXene noktalarının lümenisansının pH duyarlı olduğunu göstermiştir [72–74]. Biyosensör ve antibakteriyel aktivitenin yanı sıra, MXeneler ayrıca biyo-görüntüleme için görüntüleme kontrast ajanları olarak da kullanılabilir [75–78]. Tüm bu bilgiler ışığında, MXene ailesinin biyomedikal uygulamalar için ümit verici adaylar olduğu ve etkileşmelerini incelemek istediğimiz biyolojik moleküller için uygun oldukları öngörüsü oluşmuştur. Yukarıda da belirtildiği üzere MXeneler biyouyumlu, hayvan deneyleri ile gösterildiği üzere toksitite yaratmayan ve termine edilmek sureti ile de biyolojik etkileşmeler için hidrofilik yapıda tüm üstün özellikleri taşımaktadır. Biz de bu sebeple grafen benzeri bu malzeme ailesini, çalışmamızda seçmiş bulunmaktayız. Diğer taraftan onca MXene yapısı varken neden Ti_3C_2 yapısının seçildiği sorusu akla gelebilir. Bu soruyu sorduğumuzda *Huang ve arkadaşları* tarafından yazılan

ve Chem. Rev. Soc. [69] dergisinde basılan review makalesi, bu yapıların farklı özelliklere sahip biyosensörlerin dizayn edilmesinde etkin bir şekilde kullanıldığı cevabını vermiştir. Bu cevap seçimimizde önemli bir etken olmuştur.

Son söz olarak, geleceğin teknolojisi, nanoboyutlarda malzemelerin özelliklerinin ve yapılarının kontrol edilmesi, amaca uygun yüzeylerin tasarlanması, işlenmesi ve böylelikle de "akıllı yüzeylerin" yaratılması üzerine kurulmuştur. Bu sebeple akıllı malzemelerin deneysel olarak elde edilmelerinden önce kararlılıkları, yapısal, elektronik, manyetik, optik, iletim özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir. Bir yüzeyin ya da moleküler sistemin yapısı ve özellikleri hakkında teorik hesaplama yöntemleri oldukça geniş bilgiler vermektedir. Bilgisayar teknolojilerinin hızlı bir şekilde gelişmesi, kompleks sistemlerin teorik olarak incelenmesine olanak sağlamıştır. Teorik bir model ortaya konulması, kimyasal sentezlerin öncesinde yüzey yapıları hakkında çeşitli bilgiler vermektedir. Bu durum ise zaman ve para kaybını önlemektedir. Bu doğrultuda yürütülen bu tez çalışmasında, iki boyutlu MXene malzemeler ailesinden Ti_3C_2 ve Ti_2C yapıları ile nörotransmitter küçük moleküllerden dopamin, glisin, serin ve glutamatın atomik boyutta etkileşmesi ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla, TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA Kaynaklarında), *"Vienna Ab initio Simulation Package"* (VASP) [79, 80] paket programı kullanılarak incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

Bilindiği üzere kuantum mekaniği maddenin mikroskobik seviyedeki davranışını makroskobik gözlemlere bağlayan teoriler topluluğudur. Dolayısıyla, birbirleri ile etkileşen elektronlar ve iyonlardan oluşan bir sistemi tanımlayan teori de kuantum mekaniksel olacaktır. Tek elektron içeren bir sistemin çözümü Schrödinger dalga denklemi ile yapılabilir. Ancak sistemde artan elektron sayısı ile birlikte analitik çözüm giderek karmaşık bir hal almaya başlar, ve hatta imkansız hale gelir. Bu durum kuantum çok parçacık problemi olarak bilinmektedir. Bu probleme çözüm olarak kuantum mekaniğine dayalı çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir.

Çok parçacıklı (N elektron içeren atom ya da molekül sistemi) Schrödinger denklemi

$$\hat{\mathscr{H}}\Psi(\{\mathbf{R}_I;\mathbf{r}_i\}) = \hat{E}\Psi(\{\mathbf{R}_I;\mathbf{r}_i\}) \tag{2.0.1}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hat{\mathscr{H}}$ sistemin hamiltoniyen operatörüdür ve kinetik enerji ile iyon ve elektronların birbiriyle etkileşimlerinden kaynaklanan potansiyel enerji terimlerini içerir. Ayrıca $\hat{E}$ operatörü sistemin elektronik enerjisini temsil etmekte ve $\Psi = \Psi(\{\mathbf{R}_I;\mathbf{r}_i\}$ ise çok parçacık dalga fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır [82]. Hamiltoniyen ifadesindeki kinetik enerji operatörleri Eşitlik 2.0.2 ile gösterilir:

$$-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla^2_{\mathbf{R}_I} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} \tag{2.0.2}$$

Eşitlik 2.0.2'de: $\hbar$, Planck sabitinin (h=6.62607004$\times 10^{34}$ m^{2}kg/s) 2π ile bölünmüş halini; M_I I. iyonunun kütlesini; m_e elektronun kütlesini; E sistemin enerjisini; $\Psi(\{\mathbf{R}_I;\mathbf{r}_i\})$ sistemin durumunu belirleyen çok-parçacık dalga fonksiyonunu; $\{\mathbf{R}_I\}$ iyonların pozisyonlarını ve $\{\mathbf{r}_i\}$ elektronların pozisyonlarını temsil etmektedir.

$\mathbf{r}_i$ ve $\mathbf{r}_j$ konumlarında bulunan iki elektron birbirini iter ve etkileşim sonucu aralarında

$$\frac{e^2}{\mid \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \mid} \tag{2.0.3}$$

potansiyel enerjisi oluşur, burada e elektronik yüktür. $\mathbf{r}$ konumundaki bir elektron ile $\mathbf{R}_I$ konumunda bulunan pozitif yüklü iyonlar arasında ise

$$-\frac{Z_I e^2}{\mid \mathbf{R}_I - \mathbf{r} \mid} \tag{2.0.4}$$

potansiyel enerjisinin doğmasına sebep olan bir çekim kuvveti oluşur. Eşitlik 2.0.4'te Z_I, iyonun valans yüküdür (çekirdek ve çekirdek elektronları). Bu durumda sistemdeki iyonların varlığından dolayı elektronun hissettiği toplam dış potansiyel

$$V_{iyon}(\mathbf{r}) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{\mid \mathbf{R}_I - \mathbf{r} \mid} \tag{2.0.5}$$

ile verilir. Ayrıca $\mathbf{R}_I$ ve $\mathbf{R}_J$ konumlarında bulunan iki iyon

$$\frac{Z_I Z_J e^2}{\mid \mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J \mid} \tag{2.0.6}$$

Eşitlik 2.0.6 potansiyel enerjisine sebep olacak şekilde birbirini iter. Eşitlik 2.0.2, Eşitlik 2.0.3, Eşitlik 2.0.5, Eşitlik 2.0.6 ile verilen enerji terimlerinin toplamı, sistemin hamiltoniyenidir [82].

Sistemin bu hamiltoniyenini çözmek için yapılan ilk yaklaşım olan Born-Oppenheimer yaklaşımı [83], iyonların uzayda elektronlara oranla daha yavaş hareket ettiği ve elektronların herhangi bir iyonik harekete anında tepki vereceği, böylece Ψ'nin yalnızca elektronik serbestlik derecesine açık şekilde bağlı olduğu şeklinde bilinir. Bu yaklaşım iyonlar ile elektronlar arasındaki

büyük kütle farkına dayanır. Daha açık bir ifadeyle, tek bir proton kütlesinin tek bir elektron kütlesine göre $\sim$1836 kat daha büyük olmasının sonucu olarak çekirdeğin elektrona göre çok daha yavaş hareket etmesi beklenir. Bu sebepten ötürü Eşitlik 2.0.2 denkleminde, iyonların kinetik enerjilerinden gelen katkı ihmal edilebilir [82–84]. Ayrıca kristaller, iyonların ve valans elektronların yükleri göz önünde bulundurulduğunda nötrdür, dolayısı ile ortalama yük ve ortalama elektrostatik potansiyelleri sıfırdır. Bundan dolayı Eşitlik 2.0.6 ile verilen enerji terimi de sıfır kabul edilebilir. Böylece hamiltoniyen;

$$\mathscr{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2_{\mathbf{r}_i} + \sum_i V_{iyon}(\mathbf{r}_i) + \frac{e^2}{2}\sum_{ij(j\neq i)} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{2.0.7}$$

haline gelir.

Hamiltoniyen çözümünü basitleştirmek adına yapılan tüm bu çabalara rağmen, $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ dalga fonksiyonunun çözümü, elektronun doğası gereği hala çok zordur. Eğer aynı spinli iki elektron yer değiştirirse, Ψ işaret değiştirmek zorundadır. *Değiş-tokuş* özelliği olarak bilinen bu durum Pauli dışlama ilkesinin bir tezahürüdür. Ayrıca her elektron, sistemdeki diğer elektronların hareketlerinden etkilenmektedir, bu ise *korelasyon* özelliği olarak bilinir.

2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ve Temelleri

Kuantum kimyası alanında, Hartree-Fock yöntemiyle başlayan elektronik hareket durumları teorileri, elektron korelasyonunu daha verimli bir şekilde kullanmayı amaçlamıştır. Bununla birlikte, gereken uzun hesaplama süreleri nedeniyle, kuantum kimyası hesaplamaları, teorisyenlerin 1980'lere kadar deneme uygulamalarıyla sınırlı kalmıştı. 1990'larda, bu durumu çözmek için kuantum kimyasında yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) ortaya çıktı. Bundan sonra, YFT yaygınlaştı, öyle ki son yıllarda kuantum kimyası araştırmalarının yaklaşık %80'inde kullanılan ana teori bu oldu [85].

YFT'nin temel konsepti, potansiyeli orbitaller için değil, elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil ederek, çok elektronlu sistemlerin yüksek hızlı hesaplamalarını gerçekleştirmeyi mümkün kılmaktır. Bu kapsamda yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT), karmaşık N elektron dalga fonksiyonu $\Psi(r_i)$ ve Schrödinger denklemi yerine daha sade olan elektron yoğunluğunu ($\rho(r)$) kullanır. Yoğunluk için tek bir denklem kullanmak, N elektron için 3N tane serbestlik derecesi içeren çok parçacık Scrhrödinger denklemine göre daha kullanışlıdır. Bu nedenle YFT gittikçe artan bir ilgiye sahiptir. Ayrıca YFT, atom ve moleküllerden karmaşık kristallere kadar çok geniş sınıflardaki maddelerin yapısal ve elektronik özelliklerini başarıyla açıklayabilmektedir [86].

2.1.1. Hartree ve Hartree-Fock Yaklaşımı

Eşitlik 2.0.7 ile verilen ve çözümü hayli zor olan hamiltoniyenin çözümüne dair ilk yaklaşım Douglas Rayner Hartree'den geldi. D. R. Hartree, 1927'de atomların ve iyonların yaklaşık dalga fonksiyonlarını ve enerjilerini hesaplamak için kendiliğinden tutarlı alan yöntemi *(self-consistent field method (SCF))* olarak adlandırdığı bir prosedür tanıttı [87]. En basit haliyle bu prosedür, elektronları birbirleriyle etkileşmeyen parçacıklar olarak kabul eden ve toplam dalga fonksiyonunun, $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ tek bir elektronun dalga fonksiyonu olmak üzere,

$$\Psi^H(\mathbf{r}_i) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{r}_N) \tag{2.1.8}$$

eşitliği ile, elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde ifade edildiği bir yaklaşımdır. Eşitlik 2.1.8, Hartree yaklaşımı yada Hartree çarpımı olarak bilinir. Burada H üst indisi Hartree'nin kısaltmasıdır. i indisi ise işlemin tüm elektronlar üzerinden yapıldığını gösterir. Hartree yaklaşımı ile sistemin toplam enerjisi,

$$\begin{aligned} E^H &= \langle \Psi^H | \mathscr{H} | \Psi^H \rangle \\ &= \sum_i \langle \phi_i | \frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{iyon}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{ij(j\neq i)} \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_i \phi_j \rangle \end{aligned} \tag{2.1.9}$$

haline gelir. Burada varyasyon hesabı uyguladığımızda aşağıdaki tek parçacık Hartree denklemini elde ederiz:

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e} + V_{iyon}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j\neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \tag{2.1.10}$$

Eşitlik 2.1.9 ile verilen enerji teriminde bulunan her bir elektron, sistemdeki diğer tüm elektronların varlığından dolayı, $V_i^H(\mathbf{r})$ kadar bir potansiyele maruz kalır. Bu potansiyel ise,

$$V_i^H(\mathbf{r}) = +e^2 \sum_{j\neq i} \langle \phi_j | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | \phi_j \rangle \tag{2.1.11}$$

ile tanımlanır ve Hartree potansiyeli olarak adlandırılır. Hartree potansiyeli yalnızca elektronlar arası Coulomb etkileşimini (elektronlar arası itme kuvveti) içerir. Bu potansiyel her bir parçacık için farklıdır. Sonuçta Hartree yaklaşımı, sadece elektronik yükü hesaba katan, elektron-elektron etkileşimi için bir ortalama-alan yaklaşımıdır, ki bu da ciddi bir sadeleştirmedir.

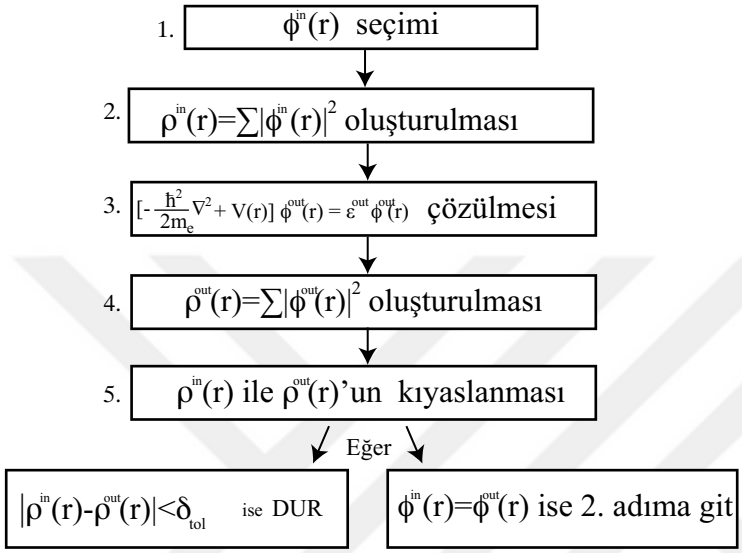
Bilindiği üzere, elektronlar 1/2 spin durumuna ve fermiyonik doğaya sahip parçacıklardır. Ve bu doğaları gereği elektronlar ayırt edilemezler. Oysa Hartree yaklaşımında elektronlar ayırt edilebilir parçacıklar olarak kabul edilmiştir. Bununla beraber, Pauli dışlama ilkesi gereğince iki fermiyon aynı anda aynı spin durumunda bulunamaz. Bunun bir sonucu olarak da iki elektron yer değiştirdiğinde dalga fonksiyonu işaret değiştirmelidir. Yani çoklu fermiyon dalga fonksiyonu antisimetrik olmak zorundadır. Hartree yaklaşımı bu antisimetri

özelliğini barındırmadığı için eksiktir. Bu eksikliğe 1930 yılında, ayrı ayrı çalışmalarında, *John Clarke Slater* [88] ve *Vladimir Aleksandrovich Fock* [89] işaret etmişlerdir. Bu durumu, çok-parçacık dalga fonksiyonuna $(\psi(\mathbf{r}_i))$ antisimetri özelliğini *Slater determinantı* [90] aracılığı ile ekleyerek düzeltmişlerdir.

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = SD\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N) \tag{2.1.12}$$

Eşitlik 2.1.10'da her bir $\Phi_{\mathbf{r}_i}$ orbitali, eğer tüm diğer $\Phi_{\mathbf{r}_j}$'ler biliniyorsa ve $j \neq i$ ise ilgili tek parçacık Schrödinger denklemi çözülerek elde edilebilir [86]. Bir Φ_i için çözülen denklemin tüm diğer $\Phi_{\mathbf{r}_j}$'lere bağlı olması bir öz uyum problemidir ve tekrarlama ilkesi ile çözülür. Tek parçacık hamiltoniyenini kurmak için Φ_i seti kullanılır, her bir yeni Φ_i için denklem çözülür, sonuçtaki Φ_i'ler orjinal olan Φ_i'ler ile kıyaslanır, orjinal Φ_i'ler değiştirilerek yeni Φ_i'ye benzetilir. Bu döngü girdi (in) ve çıktılardaki (out) Φ_i'lerin farkı tolerans δ_{tol} kadar oluncaya kadar devam eder. Şekil 2.1'de gösterilen bu öz uyumluluk çözüm adımlarında girdi ve çıktılardaki dalga fonksiyonlarının kıyaslanması *yoğunluk* vasıtasıyla yapılır. Bu sırada Ψ, N tane ortonormal ψ_i orbitalinin antisimetrik çarpımı olarak düşünülebilir ve bu Slater determinantı olarak bilinir. Her bir ψ_i uzay orbitali $\phi_k(r)$ ve spin fonksiyonunun $\sigma(s) = \alpha(s)$ ya da $\sigma(s) = \beta(s)$ çarpımıdır [82].

Eşitlik 2.1.12, Hartree-Fock yaklaşımı olarak bilinir. Burada N, toplam elektron sayısını temsil etmektedir. Eşitlik 2.1.12 arzulanan özelliğe sahiptir, çünkü iki elektronun pozisyonunun değiştirilmesi, Slater determinantındaki karşılık gelen kolonların değiştirilmesine eşdeğerdir, bu da determinantın işaretini değiştirir. Son olarak, Hartree-Fock dalga fonksiyonu ile sistemin toplam enerjisi



Şekil 2.1. Öz uyumlu alan çözüm adımları algoritması.

$$E^{HF}=\langle\Psi^{HF}|\mathscr{H}|\Psi^{HF}\rangle=\sum_i\langle\phi_i|-\frac{\hbar^2\nabla_r^2}{2m_e}+V_{iyon}(\mathbf{r})|\phi_i\rangle + \frac{e^2}{2}\sum_{ij(j\neq i)}\langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\phi_i\phi_j\rangle - \frac{e^2}{2}\sum_{ij(j\neq i)}\langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\phi_j\phi_i\rangle \quad (2.1.13)$$

şeklinde yazılır, burada *HF* üst indisi Hartree-Fock'un kısaltmasıdır. Varyasyonel yaklaşım sonucu elde edilen tek parçacık Hartree-Fock denklemi ise

$$\left[\frac{-\hbar^2\nabla_{\mathbf{r}}^2}{2m_e}+V_{iyon}(\mathbf{r})+V_i^H(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r})-e^2\sum_{j\neq i}\langle\phi_j|\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}|\phi_i\rangle\phi_j(\mathbf{r})=\varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1.14)$$

olarak elde edilir. Bu eşitliğin sol tarafındaki son terim, değiş-tokuş terimidir ve elektronların yer değiştirmelerinin, sistemin toplam enerjisine olan katkısını ifade eder.

Hartree-Fock yaklaşımının sınırlılığı, tek bir Slater determinantının çok parçacık dalga fonksiyonunu temsil etmek için yeterli olmamasındandır [91]. Bu şekilde yazılamayan birçok olası antisimetrik dalga fonksiyonu vardır. Tanımlamanın kalitesi çeşitli yollarla geliştirilebilir: (i) birkaç Slater determinantının kombinasyonu kullanılabilir, (ii) korelasyonlu dalga fonksiyonları kullanılabilir, (iii) korelasyon pertürbasyon uygulanabilir [84].

2.1.2. Thomas-Fermi Teorisi

Llewellyn Hilleth Thomas ve Enrico Fermi, Hartree ile aynı zamanlarda çok parçacık problemi ile uğraşıyorlardı. Schrödinger denkleminin [92] geliştirilmesinden bir yıl sonra (1927) Thomas, homojen bir elektron gazının elektronik durumunun, tek elektron orbitali yerine elektron youğunluğu ile çözüm yapma fikrini ilk kez ortaya attı [93]. Buna göre elektron yoğunluğunun ($\rho(r)$) kinetik enerji fonksiyoneli

$$T^{TF} = C_F \int d^3 r \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \tag{2.1.15}$$

olarak formüle edilir. Burada $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ olarak verilir. Bu kinetik enerji fonksiyoneli yerel yoğunluk yaklaşımının (YYY) ilk gösterimidir. Bir sonraki yıl içinde (1928) Fermi, mutlak sıfır noktasında Fermi istatistiğine dayanan çalışmasında, Thomas ile aynı kinetik enerji fonksiyonelini buldu [94]. Böylece Thomas-Fermi metodu olarak bilinen teoriyi tamamladı.

Thomas-Fermi yöntemi, Hamiltoniyen operatörünü sadece elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak temsil eden ilginç bir teori olmasına rağmen, gerçek elektronik durum hesaplamalarında pek kullanılmadı [85]. Dirac (1930), bu sorunun değiş-tokuş etkileşimi enerjisinin eksikliğine bağlı olabileceğini düşündü ve elektron yoğunluğunun ilk değiş-tokuş fonksiyonelini önerdi [95]:

$$E_X^{YYY} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \tag{2.1.16}$$

Ayrıca, von Weizsäcker, Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyonu için elektron yoğunluğu gradyanını kullanarak bir düzeltme terimi önerdi [96]:

$$T^W = \frac{1}{8}\int d^3r \frac{|\,\Delta\rho(\mathbf{r})\,|^2}{\rho(\mathbf{r})} \tag{2.1.17}$$

Daha sonra (1994), buradaki 1/8 değerinin Thomas-Fermi kinetik enerji fonksiyoneli için tam düzeltme terimi olduğu kanıtlandı [97]. Bu düzeltme terimi, $\Delta\rho$ elektron yoğunluğunun gradyanını içerdiğinden, ilk genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) olarak kabul edilir.

Thomas-Fermi yöntemini değiştirmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuş olmasına rağmen, bu girişimlerin tümü yöntemi tam olarak güvenilir hale getirememiştir. Çünkü, kabaca yapılan yaklaşımlar nedeniyle atomların kabuk modelleri ya da moleküllerin bağlanması gibi fiziğin ve kimyanın temeli olan noktaları açıklamakta yetersiz kalmıştır.

2.1.3. Hohenberg-Kohn Teoremi

1964 yılında Thomas-Fermi metodu kavramı Hohenberg-Kohn teoremi denilen bir teorem tarafından yeniden canlandı [98]. Bu teorem, dejenere olmayan temel elektronik durumlar için iki yardımcı teoremden oluşur: (i) *Dış potansiyeller*; elektromanyetik alan yokluğunda nükleer-elektron etkileşim potansiyellerine karşılık gelen elektron yoğunluğu ile belirlenir. (ii) *Herhangi bir elektron yoğunluğu için enerji varyasyonel prensibi her zaman belirlenir.*

Teorem 1 ispatı: İlk olarak, dış potansiyelin yoğunluk tarafından benzersiz bir şekilde belirlenmediği varsayılmaktadır. Bu durumda, temel durum yoğunlukları ρ aynı olacak şekilde V ve V$'$ gibi iki potansiyel bulunması beklenir. Ψ ve $E_0 =$

$\langle\Psi|\mathscr{H}|\Psi\rangle$, $\mathscr{H} = T + V_{ext} + U_{ee}$ hamiltoniyenin temel durum dalga fonksiyonu ve temel durum enerjisi olsun. Ayrıca, Ψ' ve $E_0' = \langle\Psi'|\mathscr{H}'|\Psi'\rangle$, $\mathscr{H}' = T + V_{ext}' + U_{ee}$ hamiltoniyenin temel durum dalga fonksiyonu ve temel durum enerjisi olsun. Rayleigh-Ritz varyasyon ilkesine göre:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle\Psi'|\mathscr{H}'|\Psi\rangle &= \langle\Psi'|\mathscr{H}'|\Psi'\rangle + \langle\Psi'|\mathscr{H} - \mathscr{H}'|\Psi'\rangle \\ &= E_0' + \int \rho(r)[V_{ext}(r) - V_{ext}'(r)]dr \end{aligned} \tag{2.1.18}$$

Burada farklı hamiltoniyenlerin zorunlu olarak farklı temel durumlara karşılık gelmesi $\Psi \neq \Psi'$ gerçeği kullanıldığında;

$$\begin{aligned} E_0' < \langle\Psi|\mathscr{H}'|\Psi\rangle &= \langle\Psi|\mathscr{H}'|\Psi\rangle + \langle\Psi|\mathscr{H}' - \mathscr{H}|\Psi\rangle \\ &= E_0 - \int \rho(r)[V_{ext}(r) - V_{ext}'(r)]dr \end{aligned} \tag{2.1.19}$$

Bu iki eşitsizliği eklemek, $E_0 + E_0' < E_0' + E$ sonucunu verir, ki bu mümkün değildir. Bu nedenle, temel durumu için aynı elektronik yoğunluğa karşılık gelen iki farklı potansiyel elde etmek mümkün değildir [84, 99]. Dış potansiyeller ve sonuç olarak temel elektronik durumların hamiltoniyen operatörü yalnızca elektron yoğunluğu ile belirlenebilir.

Teorem 2 ispatı: Bu teorem, elektron yoğunluğu ile temsil edilen hamiltoniyen operatörünün kesinlikle (yerel) bir minimum enerji çözümüne sahip olduğu varyasyonel prensibini kanıtlar. E[ρ] enerjisi için evrensel bir fonksiyonel, herhangi bir dış potansiyel için geçerli olan $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğu cinsinden yazılabilir. Herhangi bir belirli $V_{ext}(\mathbf{r})$ için, sistemin tam temel durum enerjisi bu fonksiyonelin global minimum değeri olarak tanımlanır ve tam temel durumu yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$, fonksiyoneli minimize eden bir yoğunluk $\rho(\mathbf{r})$ olarak tanımlanır. Temel durum enerjisi ve yoğunluğu E[ρ] fonksiyoneli ile belirlenir.

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{II} \\ &= F_{HK}[\rho] + \int d^3 r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{II} \end{aligned} \tag{2.1.20}$$

Burada E_{II} çekirdeğin enerjisidir. $F_{HK}[\rho]$ ise

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] \tag{2.1.21}$$

olarak verilir. Eğer $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ dış potansiyel $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$'e karşılık gelen temel durum yoğunluğu olarak verilmişse, Hohenberg-Kohn fonksiyoneli, $\Psi^{(1)}$ dalga fonksiyonuna sahip olan hamiltoniyenin beklenen değeri ile aynı olur.

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \mathscr{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \tag{2.1.22}$$

Farklı bir dalga fonksiyonuna $\Psi^{(2)}$ karşılık gelen yoğunluk $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ farklı ise, bu durumda $E^{(2)}$ enerjisi $E^{(1)}$'den büyüktür, çünkü

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \mathscr{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \mathscr{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \tag{2.1.23}$$

Yani, Eşitlik 2.1.22'de temel durum yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ için Hohenberg-Kohn fonksiyoneli tarafından tanımlanan enerji değeri, herhangi bir $\rho(\mathbf{r})$ için tanımlanan değerden daha küçüktür.

Eğer $F_{HK}[\rho]$ tanımlandıysa, o zaman sistemin toplam enerjisini en aza indirerek (Eşitlik 2.1.20), $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluk fonksiyonundaki değişikliklerle ilgili olarak, temel durum yoğunluğu ve enerjisinin bulunması hariç tutulur [99]. Bunun bazı sınırlamaları vardır. Bu teoremde elektronik yoğunluğun dış potansiyeli belirlediği belirtiliyor. Ancak, yoğunluk bazı temel hal antisimetrik dalga fonksiyonlarına

karşılık gelmelidir. Bu koşul, $\rho(\mathbf{r})$ gerçek yoğunluğu için gerekli olsa da, diğer deneme yoğunlukları için uygun olmayabilir [84].

2.1.4. Kohn-Sham Denklemleri

Hohenberg-Kohn teoremi, elektron yoğunluğuna dayanan kuantum kimyasının temel teoremi olarak kurulmasına rağmen, gerçek elektronik hareket durumlarını hesaplamakta kendi başına yeterli değildir [85]. Takip eden yıl (1965) Kohn ve Sham, bu teoremden türetilen ve Kohn-Sham yöntemi olarak adlandırılan elektronik durum hesaplama yöntemi geliştirdi [100]. Kohn-Sham yöntemi, en düşük enerjiyi, karşılık gelen moleküler orbitalleri ve orbital enerjilerini vermek için yoğunluk fonksiyonelinin elektron-elektron etkileşim potansiyelini kullanan varyasyonel bir yaklaşımdır. Bu yaklaşımda etkileşen elektronlar sistemi, aynı elektron yoğunluğuna sahip etkileşmeyen elektronlar sistemi olarak düşünülmüş ve bu sistemin taban durum yük yoğunluğu, tek elektron orbitalleri üzerinden bir toplam olarak temsil edilmiştir (bu orbitallere Kohn Sham orbitalleri de denir):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{i} \mid \Psi_i(\mathbf{r}) \mid^2 \tag{2.1.24}$$

Burada her bir orbitalin iki elektron ile işgal edildiğini kabul ettiğimiz için eşitliğin sağ tarafında 2 çarpanı bulunur ve i=1...$\frac{N}{2}$ olur [86, 101]. Dahası, Kohn Sham orbitalleri Schrödinger denkleminin zamandan bağımsız biçimi olan,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right)\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.1.25}$$

Eşitlik 2.1.25'in çözümünden elde edilirler. Burada m elektron kütlesidir. $\Psi(\mathbf{r})$ ise aşağıda Eşitlik 2.1.26 ile verilen ortogonallik koşuluna uymalıdır.

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r})\Psi_j(\mathbf{r})dr = \delta_{ij} \tag{2.1.26}$$

Eşitlik 2.1.25 ile verilen problemi çözmek için, verilen bir $\rho(\mathbf{r})$ değerine karşılık $V_{KS}(\mathbf{r})$ potansiyelini bulmamız gerekir. Bunu, enerjinin varyasyonelini kullanarak çözebiliriz. Bu çözüm için koşul, $\Psi_i(\mathbf{r})$'nin keyfi bir varyasyonu için ortogonallik şartına da uymak suretiyle E'nin varyasyonunun sıfır olmasıdır. Bu durumda fonksiyonel, Ψ_i'ye göre fonksiyonel türevi durumuna döner [102].

$$E' = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} \left(\int \Psi_i'^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) dr - \delta_{ij} \right) \tag{2.1.27}$$

burada λ_{ij} Lagrange çarpanlarıdır ve :

$$\frac{\delta E'}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta E'}{\delta \Psi_i(\mathbf{r})} = 0 \tag{2.1.28}$$

Artık enerji fonksiyonelini aşağıdaki gibi parçalara ayrılmış şekilde yeniden yazabiliriz [102] :

$$E = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) dr \tag{2.1.29}$$

Burada eşitliğin sağ tarafındaki birinci terim etkileşmeyen elektronların kinetik enerjisidir (s alt indisi Slater determinantını belirtir) ve,

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum_i \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) dr \tag{2.1.30}$$

ile verilir. İkinci terim yük bulutları arasındaki elektrostatik etkileşmeleri içerir ve Hartree enerjisi olarak bilinir:

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} dr dr' \tag{2.1.31}$$

Üçüncü terim ise ihmal edilen bütün etkileşimleri içerir ve değiş-tokuş enerjisi olarak adlandırılır. Toplam enerjinin $\Psi_i^*(\mathbf{r})$'ye göre fonksiyonel türevi alınırsa, minimum Kohn Sham enerji fonksiyoneli olarak

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + V(\mathbf{r}) \right)\Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \tag{2.1.32}$$

eşitiliği elde edilir. Burada Ψ_i, i. elektronik durumun dalga fonksiyonuna ve ε_i de uyumlu özdeğere karşılık gelmektedir. $V_H(\mathbf{r})$ Hartree potansiyeli ve V_{XC} değiş-tokuş potansiyeli aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{\mid \mathbf{r} - \mathbf{r}' \mid} dr \tag{2.1.33}$$

$$V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \tag{2.1.34}$$

Sistemin optimizasyon hesaplarına başlamadan önce kinetik enerji kesme parametresini belirlemek önemlidir. Periyodik bir potansiyeldeki dalga fonksiyonu, düzlem dalga bazında ayarlanmış olarak genişletilebilir. Düzlem dalga genişlemesinde izin verilen **G** vektörleri, ters örgü vektörleri olarak tanımlanır. Dalga fonksiyonlarını yüksek doğrulukla tanımlamak için sonsuz sayıda bu tür vektörlere ihtiyaç vardır. Öte yandan, dalga fonksiyonlarının Fourier katsayıları $C_k(\mathbf{G})$, artan $\mid \mathbf{k} + \mathbf{G} \mid$ ile azalır, böylece düzlem dalga genişlemesi sınırlı sayıda terime indirgenebilir; yani, kinetik enerji kesme değerinden (E_{cut}) daha düşük kinetik enerjiye sahip dalgalarla sınırlandırılabilir [84] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \mid \mathbf{k}^2 + \mathbf{G}^2 \mid < E_{cut} \tag{2.1.35}$$

2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisinde Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonelleri

Bir önceki bölümde de gördük ki, Kohn-Sham yöntemi yalnızca elektron yoğunluğuna değil, aynı zamanda değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerine de dayanan bir kuantum teorisidir. Bu nedenle, Kohn-Sham yönteminin ve bu yöntemden türetilen teorilerin güvenilirliğini, kullanılan değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerini düşünmeden değerlendirmek zordur. Bu bağlamda, şimdiye kadar, farklı fiziksel modellere dayanarak çeşitli değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri geliştirilmiştir. Bunlardan en temel olanları şu şekilde sıralayabiliriz [85]:

- *Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) fonksiyonelleri* : Sadece elektron yoğunluğunun (ρ) fonksiyonelleri
- *Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY) fonksiyonelleri* : Yoğunluk gradyanı ile YYY fonksiyonellerini düzelten fonksiyoneller
- *Meta-GGY fonksiyonelleri* : Kinetik enerji yoğunluğu (τ) ile GGY fonksiyonlarını düzelten fonksiyoneller
- *Hibrit fonksiyonelleri* : Hartree-Fock değiş-tokuş integralini (E_X^{HF}) sabit bir oranda karıştıran fonksiyoneller
- *Yarı-ampirik fonksiyoneller* : Birçok yarı-ampirik parametreyle doğru özellikleri üretmek için geliştirilen fonksiyoneller.

Genel olarak, bu yaklaşımlar arasından, yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) ve genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) yaygın olarak kullanılır.

2.2.1. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY), uzayda bulunan her noktadaki elektronik yoğunluğun değerine bağlı olarak, yoğunluk fonksiyonel teorisinde (YFT) fonksiyonel olan değiş-tokuş ve korelasyon enerjisine bir yaklaşım sınıfıdır. İlk olarak Kohn ve Sham (1965) tarafından önerilse de temeli Thomas-Fermi-Dirac tarafından atılmıştır. Yerel yoğunluk yaklaşımının temelinde yatan fikir, homojen olmayan elektron sistemini yerel homojen gibi kabul edip, homojen elektron gazına ait elektron yoğunluğunu homojen olmayan sistemin her bir **r** konumunda kullanmaktır [101].

Genel olarak, spin-polarize olmayan bir sistem için, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için yerel yoğunluk yaklaşımı şöyle yazılır:

$$E_{XC}^{YYY}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}(n)d\mathbf{r} \tag{2.2.36}$$

Burada, ρ elektronik yoğunluğa, ε_{XC} ise yük yoğunluğu ρ olan homojen bir elektron gazının parçacık başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisine karşılık gelmektedir. YYY'de elektronların spinleri de göz önünde bulundurulabilir. Bu durumda yaklaşım Y(S)YY olarak adlandırılır ve hesaplarda ρ yoğunluğu yerine, spin yukarı ($\rho(n^{\uparrow})$) ve spin aşağı ($\rho(n^{\downarrow})$) şeklinde iki ayrı katkı kullanılır [86].

2.2.2. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı

YYY'ndaki kabulden farklı olarak sistemler çekirdek ile perdeleme etkilerinden kaynaklanan değişen elektrik alan nedeniyle homojen değillerdir. Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımında (GGY), elektronik yoğunluktaki bu homojensizlik sorununu çözmek için, gradyan ve daha yüksek dereceli türevler açısından yoğunluğun

açılımı gerçekleştirilir. Genel olarak, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi aşağıdaki biçimde tanımlanabilir:

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGY}[\rho] &= \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r}]dr \\ &= \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]F_{XC}[\rho(\mathbf{r}),\nabla\rho(\mathbf{r}),\nabla^2\rho(\mathbf{r}),...]dr \end{aligned} \quad (2.2.37)$$

Burada F_{XC} fonksiyonu, YYY ifadesini değiştiren bir geliştirme faktörüdür. GGY için Becke 1988 (B88) fonksiyoneli [103], Perdew-Wang 1991 (PW91) fonksiyoneli [104, 105], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneli [106] gibi birçok çözüm önerilmiştir.

GGY yarıiletkenlerin davranışını YYY'na göre daha iyi tahmin etmektedir. Bununla beraber bağlanma enerjilerini, atomik enerjileri, bağ uzunluklarını ve atomlar arası açı değerlerini daha hassas belirleyebilmektedir [86].

2.2.3. Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Fonksiyoneli

1996 yılında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), pek çok özelliği sağlayan bir değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli önerdi [106]. Buna göre, tüm parametrelerin (YSYY'ndakiler haricinde) temel sabitler olduğu basit bir GGY'nın basit bir fonksiyonelini sundular. Yalnızca Perdew-Wang 1991 (PW91) GGY'nın temelindeki ayrıntılı yapının genel özellikleri ile başladıkları hesaplarında, homojen elektron gazının doğrusal tepkisinin kesin bir tanımını, düzgün ölçeklendirme altında doğru davranışı ve daha yumuşak bir potansiyeli içeren geliştirmeleri tanımladılar.

Eşitlik 2.2.37 ile verilen yerel değiş-tokuş parametresi üzerindeki geliştirme faktörü $F_{XC}(n,\zeta,s)$, yerel yoğunluğa ρ, mıknatıslanma yoğunluğuna ζ (spine bağlı durumlarda) ve boyutsuz yoğunluk gradyanına $s = \mid \nabla\rho(\mathbf{r}) \mid /(2k_F n)$ bağlıdır. Bu durumda seçilen ifade;

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \tag{2.2.38}$$

Burada $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$ ve $\beta = 0.066725$ olarak verilir. PBE izin verilen en yüksek değerini ise $\kappa = 0.804$ iken alır. Korelasyon enerjisi, daha önce Perdew ve Wang'ın [105] önerisine benzeyen bir biçimde tarif edilmiştir:

$$E_{XC}^{GGY} = \int \rho(\mathbf{r})[\varepsilon_{XC}^{YYY}(n,\zeta) + H[n,\zeta,t]]dr] \tag{2.2.39}$$

$$H[n,\zeta,t] = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln\left\{1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+At^2}{1+At_2+A_2t^4}\right]\right\} \tag{2.2.40}$$

Burada, $t = \mid \nabla\rho(\mathbf{r}) \mid /(2\phi k_s n)$ boyutsuz yoğunluk gradyanı, k_s Thomas-Fermi görüntüleme dalga numarası, ve $\phi(\zeta) = [(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}]/2$ spin ölçekleme faktörüdür. γ ise $\gamma = (1 - ln2)/\pi^2 = 0.031091$ olarak tanımlanmaktadır. Son olarak A fonksiyonunun tanımı ise

$$A = \frac{\beta}{\gamma}[exp(-\varepsilon_{XC}^{YYY} n/(\gamma\phi^3 e^2/a_0) - 1]^{-1} \tag{2.2.41}$$

olarak verilir.

2.3. van der Waals Etkileşimi

Birbirlerine atomik çaplarına nazaran çok daha büyük uzaklıklarda bulunan moleküllerin ya da tabakalı malzemelerdeki tabakaların aralarındaki etkileşimi tanımlamakta kullanılan van der Waals etkileşimi ya da van der Waals kuvveti (vdW), kovalent ya da iyonik bağlara göre epey zayıf bir bağlanma türüdür [101]. Bu etkileşime sebep olan temel faktör, birbirlerinden uzakta bulunan yüklerin birbirlerini etkilemek suretiyle elektriksel dipol momentler meydana getirmeleridir. Bu sebeple bu etkileşimlere dipol-dipol etkileşimi ya da London etkileşimi

de denilmektedir. Bu dipoller, sistem üzerindeki toplam enerjiyi, aralarındaki mesafenin altıncı kuvveti ile ters oratılı olarak azaltacak şekilde etki oluşturur. (C/R^6)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinin popüler yerel ve yarı-yerel yoğunluk fonksiyonları, değişken yük dağılımları arasındaki dinamik korelasyonlardan kaynaklanan van der Waals etkileşimlerini tam olarak doğru bir şekilde belirleyemez [101]. Bu zorluğu aşmak için, vdW etkisini Kohn-Sham enerji ifadesinde ek bir düzeltme terimi olarak ekleme fikri büyük kolaylık sağlar [82, 84, 107].

$$E_{YFT-vdW} = E_{KS-YFT} + E_{vdW} \tag{2.3.42}$$

Eşitlik 2.3.42'de görülen, enerji için ek düzeltme terimi üzerine bir çok yaklaşım yapılmıştır. Bu yaklaşımlarda dağınım parametrelerinin katkısı değiştirilerek deneysel verilere en yakın etkileşim enerjisi elde edilmeye çalışılmaktadır [101, 108].

2.4. Pseudopotansiyel Yaklaşımı

İletim elektronlarının dalga fonksiyonları iyon merkezleri arasındaki bölgelerdede genellikle yavaş değişir, fakat iyon merkezlerine yakın bölgelerde daha karmaşık bir düğümsel yapıya sahiptir. İyonlardan uzakta iletim elektronu üzerine etki eden potansiyel enerji göreli olarak zayıftır: potansiyel enerji sadece tek-yüklü pozitif iyonların Coulomb potansiyelidir ve diğer iletim elektronlarının elektrostatik perdelemesi ile önemli ölçüde azaltılmıştır. Bu dış bölgede iletim elektronu dalga fonksiyonları düzlem dalgalar gibi yavaş değişir. Bu nedenle enerji, dalga vektörüne, yaklaşık olarak serbest elektronlar için olduğu gibi, $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ şeklinde bağlı olmalıdır. Bu sonuç, iyonların yakınındaki gerçek potansiyel enerjiyi (ve dolu kabukları) iyonların uzağında gerçek iyonların verdiği dalga fonksiyonlarını

veren bir etkin potansiyel enerji ile değiştirebileceğimiz fikrini doğurur. Bu koşulu sağlayan potansiyel yaklaşımı ise, pseudopotansiyel yaklaşımıdır [109]. Bir problem için pseudopotansiyel tek veya tam doğru olmayabilir, fakat iyi bir seçim yapılabilir.

2.5. Hellmann-Feynman Kuvvetleri

Bir yapının temel durumunu bulmak için yapılan yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) bazlı optimizasyon hesaplarında, Hellmann-Feynman teoreminden faydalanılır [86]. Sistemlerin optimum atomik konfigürasyonları için atomlar üzerindeki Hellmann-Feynman kuvvetlerinin yeterince küçük olması gerekir [110].

Hellmann-Feynman kuvvetleri, toplam enerjinin $\mathbf{R}_i$ atomik pozisyonlara göre türevidir.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_i} = -\frac{d}{d\mathbf{R}_i}\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\Psi_0\rangle \tag{2.5.43}$$

$$\mathbf{F}_i = -\left[\left\langle\frac{d\Psi_0}{d\mathbf{R}_i}|\mathscr{H}|\Psi_0\right\rangle + \langle\Psi_0|\frac{d\mathscr{H}}{d\mathbf{R}_i}|\Psi_0\rangle + \left\langle\Psi_0|\mathscr{H}|\frac{d\Psi_0}{d\mathbf{R}_i}\right\rangle\right] \tag{2.5.44}$$

Burada $\mathscr{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle$ ve $\langle\Psi_0|\mathscr{H} = \langle\Psi_0|E_0$ eşitlikleri kullanıldığında;

$$\mathbf{F}_i = -\left[E_0\left\langle\frac{d\Psi_0}{d\mathbf{R}_i}|\Psi_0\right\rangle + \langle\Psi_0|\frac{d\mathscr{H}}{d\mathbf{R}_i}|\Psi_0\rangle + E_0\left\langle\Psi_0\middle|\frac{d\Psi_0}{d\mathbf{R}_i}\right\rangle\right] \tag{2.5.45}$$

$$\mathbf{F}_i = -\left[E_0\frac{d}{d\mathbf{R}_i}\langle\Psi_0|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_0\left|\frac{d\mathscr{H}}{d\mathbf{R}_i}\right|\Psi_0\rangle\right] \tag{2.5.46}$$

Eşitlik 2.5.46'daki ilk terim normalizasyon şartından dolayı sıfır olur, bu şekilde aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\mathbf{F}_i = -\int\rho(\mathbf{r})\frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{R}_i}d\mathbf{r} - \frac{\partial E_{II}}{\partial\mathbf{R}_i} \tag{2.5.47}$$

Burada E_{II} iyon-iyon etkileşme enerjisidir. [84, 99, 110]

2.6. Fononlar ve Elastik Dalgaların Kuantumlanması

Bir kristal örgü içerisinde atomlar titreşim halindedir ve bu titreşimin enerjisi kuantumlanmıştır. Enerji kuantumuna, elektromanyetik dalganın fotonuna benzetilerek **fonon** denir. ω açısal frekansına sahip bir elastik kip, kuantum sayısı n'e uyarıldığında, yani açısal frekansı ω olan elastik bir kip için n tane fonon var ise bu kip;

$$\varepsilon = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega \tag{2.6.48}$$

enerjisine sahiptir. Burada $\frac{1}{2}\hbar\omega$, kipin sıfır-nokta enerjisidir.

Fonon genliği karelerinin ortalamasını kuantumlayabiliriz, bunun için genliği $u = u_0 cosKx cos\omega t$ olan durağan dalga kipini ele alalım. Buradaki u, bir hacim elemanının kristal içinde denge konumuna olan uzaklığıdır. Harmonik salınıcıya benzer olarak, kipteki enerjinin zaman üzerinden ortalaması alındığında, bu niceliğin yarısı kinetik yarısı da potansiyel enerjidir. Kinetik enerji yoğunluğu $\frac{1}{2}\rho V\omega^2 u_0^2 sin^2\omega t$'dir. $sin^2\omega t$'nin zaman ortalaması yani $< sin^2\omega t >= \frac{1}{2}$ olduğu için, kinetik enerjinin zaman ortalaması;

$$\frac{1}{8}\rho V\omega^2 u_0^2 = \frac{1}{2}(n+\frac{1}{2})\hbar\omega \tag{2.6.49}$$

olur. Kipin genliğinin karesi ise şöyledir:

$$u_0^2 = 4(n+\frac{1}{2})\hbar/\rho V\omega \tag{2.6.50}$$

Bu, verilen bir kipteki yer değiştirme ile kipte bulunan fonon sayısı n arasındaki bağıntıyı verir.

Kristale dair elastik davranışı incelerken kristalin vereceği yanıtın, uygulanan kuvvetlerin doğrusal bir fonksiyonu olduğu varsayımı yapılır. Bu varsayım neticesinde atomlara uygulanan kuvvetleri bulmak için Hooke yasasından yararlanılır. Buna göre, elde edilen hareket denklemleri ile ω ve K arasındaki dispersiyon bağıntısı;

$$\omega^2 = (2C/M)(1 - cosKa) \tag{2.6.51}$$

olarak elde edilir. Birinci Brillouin bölgesinin sınırı $K = \mp\pi/a$'dadır. Eşitlik 2.6.51 çözülürse, bölge sınırlarında K'ye karşı ω eğrisinin sıfır olduğu sonucuna varılır. Bunun özel anlamı ise, bölge sınırlarında dalganın hareketli değil, durağan dalgayı temsil etmesidir.

Eğer ω^2 pozitif ise ω + veya - işaretleri alabilir. Ancak fononun enerjisinin pozitif olması gerektiğinden ω'yı pozitif almak uygundur. Eğer ω^2 negatif ise, ω sanal olacaktır ve bu durum kristal yapısının kararsız olduğuna işaret eder. Bu durumda kristal maksimum potansiyele sahiptir ve sonuçta kendiliğinden daha kararlı bir kipe geçiş yapar [101, 109].

2.7. Moleküler Dinamik

Bir sistemin değişen sıcaklık altında kararlı kalıp kalmadığını anlamak için, sistem sistematik olarak moleküler dinamik testlerine tabi tutulur. Temel olarak bu testler, sistemdeki parçacıklar üzerinden Newton hareket denkleminin integralini alma üzerine kurulmuştur. N parçacıktan oluşan bir sistemi ele aldığımızda, Born-Oppenheimer yaklaşımını arkamıza alarak, bu sistemdeki iyonları klasik parçacıklar olarak kabul edebiliriz. Bu durumda, sistemdeki parçacıkların davranışını Newton'un klasik mekanik hareket denklemleri ile belirleyebiliriz:

$$\vec{F}_i = m_i\vec{a}_i = m_i\frac{d\vec{v}_i}{dt}, \qquad \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i, \qquad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{a}_i \tag{2.7.52}$$

Bu denklemlerin önemli özelliklerinden biri, enerjinin korunumudur; yani $E = K+U$ zamanla değişmez. Burada $K = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2$ kinetik enerji, $U = U(r_1,...,r_{3N})$ potansiyel enerjidir. m_i, i'inci atomun kütlesidir. İstatistik mekaniğe göre bu denklemlere uyan sistemin davranışı, sabit hacimde sabit enerji ile tanımlanan *mikrokanonik kümenin* bir örneğidir [111]. Dahası, Nóse termostatı kullanılarak sabit sıcaklık (kanonik küme) ya da hacim elemanı üzerine uygun parametreler ekleyerek sabit basınç altında da hesap yapılabilir.

Sistemimizin özelliklerini fiziksel bir durumla ilişkilendiriyorsak, sistemin sıcaklığını, T'yi karakterize edebilmemiz gerekir. T sıcaklığında dengede olan bir makroskopik atom topluluğunda, atomların hızları Maxwell-Boltzmann dağılımına göre dağılmıştır. Bu dağılımın kilit özelliklerinden biri, her serbestlik derecesinin ortalama kinetik enerjisi:

$$\frac{1}{2}m(\overline{v^2}) = \frac{k_B T}{2} \tag{2.7.53}$$

Moleküler dinamikte, bu ilişki sıcaklığı tanımlamak için şöyle çevrilir:

$$\frac{k_B T_{MD}}{2} \equiv \frac{1}{6N}\sum_{i=1}^{3N} m_i v_i^2 \tag{2.7.54}$$

Kinetik enerji (K) yukarıdaki hareket denklemleriyle korunmadığından, bir mikrokanonik topluluk MD simülasyonunda gözlenen sıcaklığın zamanla dalgalanması gerekir.

Temel olarak, fiziksel olarak ilginç olan tüm sistemlerde, yukarıdaki hareket denklemlerini kapalı formda çözmek çok karmaşıktır. Bu nedenle atomların dinamiğini irdelemek için bu denklemlerin nümerik olarak integralini alabilmek önemlidir. Bunu yapmanın basit bir yolu Taylor açılımını kullanmaktır:

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + \frac{dr_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{d^2r_i(t)}{dt^2}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.7.55)$$

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{d^3r_i(t)}{dt^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (2.7.56)$$

Eşitlik 2.7.56'da pozitif ve negatif bir zaman adımı kullanarak ve iki ifadenin farkını alarak;

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\Delta t) + \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.7.57)$$

elde edilir. Bu, Verlet algoritması olarak bilinir. Zaman adımının (Δt) yeterince küçük olması şartıyla, bu algoritma Eşitlik 2.7.52 ile tanımlanan gerçek yörüngeye doğru bir yaklaşım verir. Ancak hız değerleri açık şekilde çözülemez, birinci derece merkezi farktan :

$$v(t) = \frac{\mathbf{r}(t+\Delta t) - \mathbf{r}(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.7.58)$$

olarak elde edilir.

Sıcaklık ile arasındaki ilişki ise aşağıdaki gibi çıkarılabilir [112] :

$$< E_k >= \left\langle \frac{1}{20}\sum_i^N = \overrightarrow{p_i}^2 \right\rangle = \frac{3}{2}Nk_bT \quad (2.7.59)$$

$$\left\langle \sum_i^N (m_i \overrightarrow{v}_i)^2 \right\rangle = 3mNk_bT \quad (2.7.60)$$

$$m\left\langle \sum_i^N \overrightarrow{v}_i)^2 \right\rangle = 3Nk_bT \quad (2.7.61)$$

$$T = \frac{m}{3Nk_b}\left\langle \sum_i^N \overrightarrow{v}_i \cdot \overrightarrow{v}_i \right\rangle \tag{2.7.62}$$

2.8. Elektron Gazının Dielektrik Fonksiyonu ve Optik Özellikler

Elektron gazının dielektrik fonksiyonu, frekans ve dalga vektörüne güçlü bağımlılığı ile katıların fiziksel özellikleri için önemli sonuçlara sahiptir. Bir limitte, $\varepsilon(\omega,0)$, Fermi denizinin kolektif uyarımlarını – hacim ve yüzey plazmonlarını tanımlar. Diğer limit ise $\varepsilon(0,\mathbf{K})$, kristallerde elektron-elektron, elektron-örgü ve elektron-safsızlık etkileşimlerini tarif eder. Dielektrik fonksiyon bir kristalin elektronik bant yapısına hassas bir şekilde bağlıdır, dahası dielektrik fonksiyonun optik spektroskopi ile incelenmesi, bir kristalin genel bant yapısının belirlenmesinde çok faydalıdır. Çünkü dielektrik fonksiyon $\varepsilon(0,\mathbf{K})$ aslında bir kristalin elektromanyetik alana tepkisinin bir ölçüsü olarak tanımlanır [109].

Katı bir kristal içindeki bir elektron, bir foton tarafından uyarılırsa üst enerji seviyelerine geçer. Bu geçişi Ferminin altın kuralı ile tanımlayabiliriz [82]. Böylece dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı (ε_2) elde edilir:

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega}\lim_{q\to 0}\frac{1}{q^2}\sum_{c,v,\mathbf{k}} 2\omega_{\mathbf{k}}\delta(\varepsilon_{c\mathbf{k}} - \varepsilon_{v\mathbf{k}} - \omega) \times \langle u_{c\mathbf{k}+e_\alpha\mathbf{q}}|u_{v\mathbf{k}}\rangle\langle u_{c\mathbf{k}+e_\beta\mathbf{q}}|u_{v\mathbf{k}}\rangle^* \tag{2.8.63}$$

Burada c ve v iletkenlik ve valans bantlarını, $u_{c\mathbf{k}}$ ise k-noktasındaki dalga fonksiyonunun hücre periyodikliğini temsil etmektedir. Dielektrik tensörünün reel kısmını (ε_1) Kramers-Kronig dönüşümü ile [113];

$$\varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^\infty \frac{\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta}d\omega' \tag{2.8.64}$$

olarak elde ederiz.

Toplam dielektrik yanıt fonksiyonunu ise bu iki terimin toplamı şeklinde,
$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ olarak yazarız [109]. Optik spektroskopi yöntemleri ile elde edilen malzemenin yansıma katsayısı $R(\omega)$, soğurma katsayısı $A(\omega)$, enerji-kayıp spektrumu $L(\omega)$ ve kırılma indisi $n(\omega)$ ile malzemenin dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ arasındaki ilişkileri, aşağıdaki bağıntılar ile tanımlayabiliriz [101]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \tag{2.8.65}$$

$$A(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \tag{2.8.66}$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \tag{2.8.67}$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \tag{2.8.68}$$

3. HESAPLAMA METODU

Bu tez çalışmasında, iki boyutlu MXene malzemeler ailesinden Ti_3C_2 ve Ti_2C yapıları ile nörotransmiter küçük moleküllerden dopamin, glisin, serin ve glutamatın atomik boyutta etkileşmesi ilk prensiplere dayalı hesaplamalarla, TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA Kaynaklarında), *"Vienna Ab initio Simulation Package"* (VASP) [79, 80] paket programı kullanılarak incelenmiştir. Hesaplamalar spin-polarize düzlem dalga baz setleri kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi ile gerçekleştirilmiştir. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGY) altında Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [106] formunda sistemin toplam hamiltoniyenine dahil edilmiştir. Tabakalar arasındaki van der Waals etkileşimini göz önünde bulundurmak adına Grimme [107] tarafından geliştirilen ve

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_{at}}\sum_{j=1}^{N_{at}}\sum_{L}\frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^{6}} f_{d,6}(r_{ij,L}) \tag{3.0.1}$$

formundaki, DFT-D2 metodu olarak bilinen düzeltme terimi kullanılmıştır. Kinetik enerji kesme değeri olarak $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} = 520$ eV kullanıldı. Brillouin bölgesi, birim hücre hesaplamalarında Monkhorst-Pack metodu [114] kullanılarak, **k**-uzayında (21×21×1) özel kafes noktaları ile örneklenmiştir. Bu metoda göre integral **k**-vektörlerinin eşit uzaklıklı örgüsü ile değerlendirilmiştir.

$$\mathbf{k}_{m_1,m_2,m_3} = \sum_{i=1}^{3}\frac{2m_i - q_i - 1}{2q_i} b_i \tag{3.0.2}$$

(m_i =1,2...q_i) Burada q_i, ters örgü verktörü b_i doğrultusundaki kesiklilik sayısıdır. Bu nedenle **k**-noktalarının toplam sayısı $q_1 \times q_2 \times q_3$ olarak verilir ve bu sayı hesabı etkin bir şekilde hızlandıracak kadar azaltılabilir. Seçilecek **k**-noktası sayısı ise sistemin büyüklüğü ve yapısı gibi özelliklere bağlı olarak değişiklik gösterebilir.

Optimizasyon hesapları, CG (Conjugate Gradient) algoritması [115, 116] kullanılarak, atomlar üzerinde bulunan Hellmann-Feynman kuvvetleri 0.02 eV/Å 'dan ve hücre üzerindeki basınç 0.5 kbar'dan küçük olana kadar yapılmış olup iki iterasyon arası enerji farkı 10^{-6} eV olacak şekilde ayarlanmıştır. Optimize olan sistemlerin yük transfer analizi için, atomlar üzerindeki efektif yük Bader yöntemiyle [117] hesaplandı. Sistemin yapısal kararlılığını enerji cinsinden ifade etmek için kohesif enerji;

$$E_{kohesif} = mE_{Ti} + nE_C - E_{Ti-C}/(m+n) \tag{3.0.3}$$

formülü ile, eV/atom biriminde hesaplandı. Burada E_{Ti} ve E_C, birim hücrede bulunan atom çeşitlerinin izole haldeki taban durum enerjilerine, E_{Ti-C} ise toplam Ti-C sisteminin taban durum enerjisine karşılık gelmektedir. Sisteme molekül katkılandığı durumda bağlanma (adsorpsiyon) enerjileri :

$$E_B = E_{\text{katkısız}} + E_{\text{katkı}} - E_{\text{Toplam}} \tag{3.0.4}$$

formülüne göre bulunmuştur. Burada $E_{\text{katkısız}}$ katkılama yapılmamış sistemin süper hücre başına toplam enerjisi, $E_{\text{katkı}}$ katkılanan molekülün toplam (izole) enerjisi ve E_{Toplam} ise katkılanma sonrası sistemin toplam enerjisidir.

Dinamik kararlılık testleri için fonon dağınım eğrileri, PHONOPY [118] programı araclığı ile hesaplandı. Burada dinamik matris, VASP koduyla hesaplanan ve yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi (YFPT) [119, 120] kullanılarak elde edilen kuvvet sabitlerinden oluşturulmuştur. Ayrıca, değişen sıcaklığa karışı kararlığı görmek için sistem temel prensiplere dayalı moleküler dinamik testlerine tabi tutulmuştur. Bu testlerde Nóse termostatı kullanıldı. Optimize olan atomik konfigürasyonlar VESTA [121] programı ile görselleştirildi.

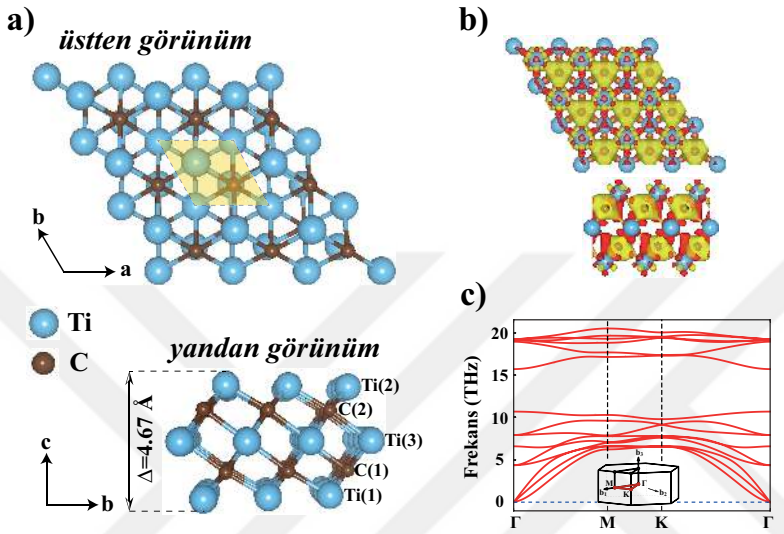
4. BULGULAR

4.1. İki Boyutlu Ti_3C_2 ve Ti_2C (MXene) Yapıları

4.1.1. Yapısal Özellikler

MXene'ler, $M_{n+1}AX_n$ (n=1,2,3) genel formülüne sahip üç boyutlu üçlü karbür, nitrür veya karbonitrür yapıların, yani MAX fazlarının seçici olarak aşındırılması ile elde edilen iki boyutlu malzemelerdir. Bu tez çalışması kapsamında biz, hesaplamalarımızda kullandığımız iki boyutlu Ti_3C_2 yapısını üç boyutlu MAX karşılığı olan Ti_3AlC_2 yapısından, Ti_2C yapısını ise yine üç boyutlu MAX karşılığı olan Ti_2AlC yapısından Al katmanını sildikten sonra (001) yüzeyini keserek elde ettik. Tabakalar arası etkileşime engel olmak adına vakum mesafesini z-yönünde 20 Å olarak ayarladık.

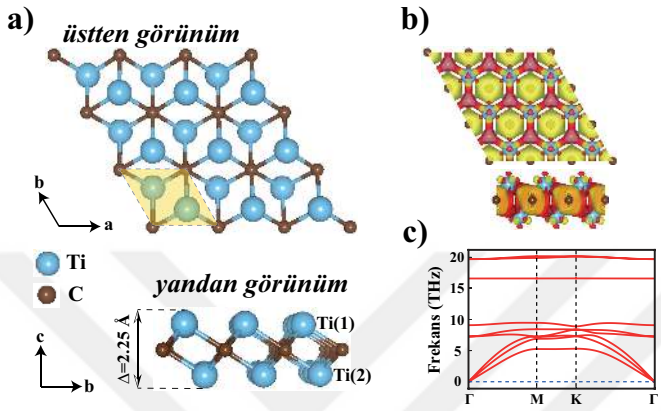
Şekil 4.1.a'da şematik olarak gösterdiğimiz üzere, Ti_3C_2 atomik yapısı Ti(1)-C(1)-Ti(3)-C(2)-Ti(2) sekansında istiflenmiş beş katmanlı bir tabakadan oluşan düzgün altıgen yapıya sahiptir. Bu yapıda her bir C atomik katmanı iki Ti atomik katmanı arasında sıkıştırılmış vaziyette bulunmaktadır. Bununla beraber yüzeydeki her bir Ti atomu kendisine en yakın üç C atomu ile bağ kurarken ara katmandaki Ti atomları ise kendilerine en yakın altı C atomu ile bağ yapmaktadır. Ayrıca, her bir C atomu altı Ti atomu ile bağ kurmaktadır. Bu altı Ti atomunun üçü C atomunun bir alt katmanında, diğer üçü ise bir üst katmanında yer alır. Yapı optimize edildikten sonra titanyum ve karbon atomları arası en küçük bağ uzunluğu (d_1) (Ti(1)-C(1) ve Ti(2)-C(2)), MAX karşılığı Ti_3AlC_2 yapısındaki 2.078 Å 'den biraz daha kısa bir değerde, 2.064 Å olarak hesaplandı. Yapıdaki diğer $Ti-C$ bağı, (d_2)(Ti(3)-C(1) ve Ti(3)-C(2)) ise 2.214 Å olarak elde edildi. Dahası, Ti_3C_2 yapısı için örgü parametreleri $\mid \vec{a} \mid = \mid \vec{b} \mid$ = 3.098 Å olarak, kalınlık parametresi (Δ) 4.67 Å olarak hesaplandı. Elde ettiğimiz bu değerler, MXene yapılarını ilk sentezleyen



Şekil 4.1. a) Optimize olmuş Ti_3C_2 yapısının atomik konfigürasyonunun üstten ve yandan görünümleri. Düzgün altıgen birim hücre taralı alan ile gösterilmiş ve Δ kalınlık parametresi ayrıca belirtilmiştir. b) Yük yoğunluğu farkı. Sarı ve kırmızı renkler, pozitif ve negatif değerleri simgelemektedir ve eş yüzey alanı 0.01 e/Å^3 olarak seçilmiştir. c) Ti_3C_2 sistemine dair, Brillouin bölgesi ana simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon eğrileri. Brillouin bölgesi, ek olarak küçük resim şeklinde verilmiştir.

Naguib ve çalışma arkadaşları ve daha sonraları yapılan deneysel çalışmalar ile son derece uyumludur [46, 122].

Şekil 4.2.a'da şematik olarak gösterdiğimiz üzere, Ti_2C yapısı Ti(1)-C-Ti(2) sekansında istiflenmiş üç katmanlı tek tabakadan oluşmaktadır ve Ti_3C_2 yapısına benzer şekilde düzgün altıgen yapıya sahiptir. Ti_2C yapısında C atomik katmanı iki Ti atomik katmanı arasında sıkıştırılmış durumdadır. Yapı içerisindeki her bir C atomu kendisine en yakın altı Ti atomu ile bağ kurmaktadır. Bu bağlardan üçünü alt katmanındaki Ti atomları ile diğer üçünü ise üst katmanındaki Ti atomları ile kurmaktadır. Ti atomları ise üç C atomu ile bağ yapmaktadır. Optimize olmuş sistemde örgü parametreleri, MAX karşılığı Ti_2AlC yapısı için hesaplanan [124] 3.069 Å değerinden biraz daha büyük bir değerde, $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 3.081$ Å olarak hesaplandı. Bununla beraber Ti(1)-C ve Ti(2)-C bağ uzunlukları ise, MAX karşılığı



Şekil 4.2. a) Optimize olmuş Ti_2C yapısının atomik konfigürasyonunun üstten ve yandan görünümleri. Düzgün altıgen birim hücre taralı alan ile gösterilmiş ve Δ kalınlık parametresi ayrıca belirtilmiştir. b) Yük yoğunluğu farkı. Sarı ve kırmızı renkler, pozitif ve negatif değerleri simgelemektedir ve eş yüzey alanı 0.006 e/Å^3 olarak seçilmiştir. c) Ti_2C sistemine dair, Brillouin bölgesi ana simetri yönleri boyunca hesaplanan fonon eğrileri.

Ti_2AlC yapısı için hesaplanan [124] 2.117 Å 'den biraz daha kısa, 2.106 Å olarak hesaplandı. Yapı kalınlığı (Δ) 2.25 Å olarak elde edildi. İki boyutlu Ti_2C MXene yapısı için elde ettiğimiz bu yapısal veriler literatür bilgileri ile uyumludur [123].

Çizelge 4.1. Ti_3C_2 ve Ti_2C'in kararlı yapıları için hesaplanan yapısal parametreler: Örgü parametreleri, (xy) düzleminde $\mid \vec{a} \mid = \mid \vec{b} \mid$=a; z-ekseni boyunca $\mid \vec{c} \mid$=c; Ti - C arası bağ uzunlukları, Ti_3C_2 için $d_1 \rightarrow$ Ti(1) - C(1), $d_2 \rightarrow$ Ti(3) - C(1), Ti_2C için $d_1 \rightarrow$ Ti(1) - C; atom başına kohesif enerji, $E_{kohesif}$; Ti atomundan C atomuna elektronik yük transferi, $\Delta\rho$.

	örgü parametreleri		bağ uzunlukları		kohesif enerji	yük transferi
Yapı	a (Å)	c (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	$E_{kohesif}$ (eV/atom)	$\Delta\rho$ (e^-)
Ti_3C_2	3.098	20	2.064	2.214	6.97	1.17
Ti_2C	3.081	20	2.106	–	6.50	0.97

Prensip olarak, atomik bağlanmanın niteliği, yük dağılımının analizi ile hesaplanan elektronik yapıdan çıkarılabilir. İyonik sistemlerde, iyonların değer yükleri yük transfer işlemlerini yansıtır ve doğrudan yüzey iyonlarının kimyasal aktiviteleri ile

ilgilidir. Bader yaklaşımı [117], yük dağılımını belirlemek için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Ti_3C_2 yapısına dair hesaplanan ortalama Bader yükleri: q_{Ti}=+1.17 e^- ve q_C=-1.75 e^-. Bu değerler (Ti atomu için pozitif, C atomu için negatif) yük geçişinin Ti atomundan C atomuna doğru olduğunu belirtmektedir. Ti_2C yapısı için hesaplanan ortalama Bader yükleri ise, q_{Ti}=+0.97 e^- ve q_C=-1.94 e^- şeklindedir. Yük yoğunluğu farkı, Ti_3C_2 (Ti_2C) yapısının toplam yükünden Ti ve C atomlarının yüklerinin çıkarılması ile hesaplandı ve Şekil 4.1.b'de (4.2.b) gösterildi.

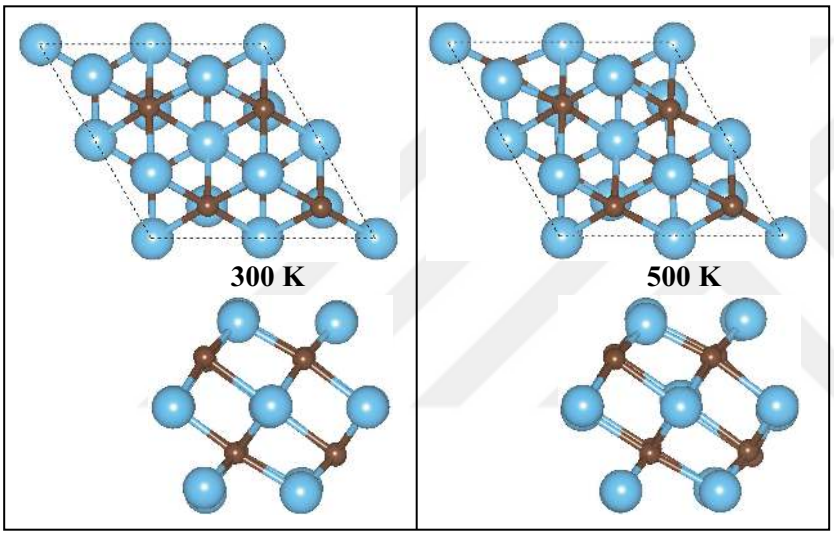
Optimize olan yapıların kararlılığına dair analizlerimize atom başına kohesif enerjiyi hesaplayarak başladık. Bunun için kullanılan formül:

$$E_{kohesif} = \frac{mE_{Ti} + nE_C - E_{Ti_mC_n}}{(m+n)} \tag{4.1.1}$$

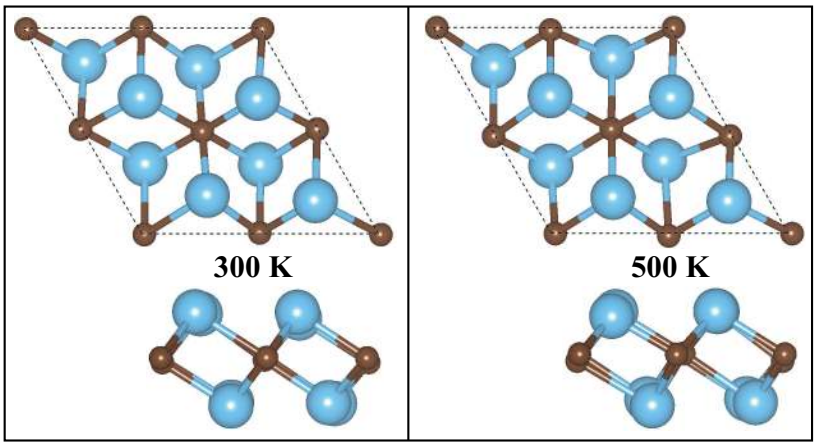
Burada E_{Ti} ve E_C, birim hücrede bulunan atom çeşitlerinin izole haldeki enerjilerine, $E_{Ti_mC_n}$ ise toplam Ti-C sisteminin taban durum enerjisine karşılık gelmektedir. m ve n ise birim hücredeki atom sayılarını belirtmektedir. Neticede kohesif enerji değerini Ti_3C_2 için 6.97 eV/atom, Ti_2C için ise 6.50 eV/atom olarak elde ettik. Bu değerler ($E_{kohesif} > 0$) yapıların enerjik olarak kararlı, oluşum için uygun ve güçlü bir şekilde bağlı sistemler olduğunu göstermektedir.

Dinamik kararlılığı kontrol etmek için Brillouin bölgesinde ana simetri yönleri boyunca yapıların fonon frekansları hesaplandı. Sonuçta elde edilen fonon band diyagramları Şekil 4.1.c ve 4.2.c'de gösterilmiştir. Diyagramlardan da görüldüğü üzere hesaplanan titreşim frekanslarının tamamı pozitiftir, ki bu durum da yapıların dinamik olarak kararlı olduğuna işaret etmektedir. Ti_3C_2 ve Ti_2C sistemlerinin termal uyarımlara karşı kararlılığı, yapılar, temel prensiplere dayalı sıcaklığa bağlı moleküler dinamik testlerine tabi tutularak ölçülmüştür. Bu testlerde Nosé termostatı kullanılmış ve (2×2)'lik süper hücre örnekleri 300 K ve 500 K sıcaklıkta 2 ps boyunca tutulmuştur. Bu moleküler dinamik hesaplarındaki iki adım arasındaki zaman aralığı 2 fs olarak seçilmiş ve hesaplar bin adım boyunca devam ettirilmiştir. Kinetik enerji her 50 adımda bir normalize edilmiştir. Sonuçta,

yapılarda, küçük termal dalgalanmalar dışında deformasyon görülmemiş ve elde edilen yapılar Şekil 4.3 ve 4.4'te gösterilmiştir. Yapılar üzerinde bir deformasyon oluşmaması yapıların termal olarak kararlı olduğu anlamına gelmekte ve 300 K ve 500 K sıcaklıkta iki boyutlu formlarını koruduğunu göstermektedir.

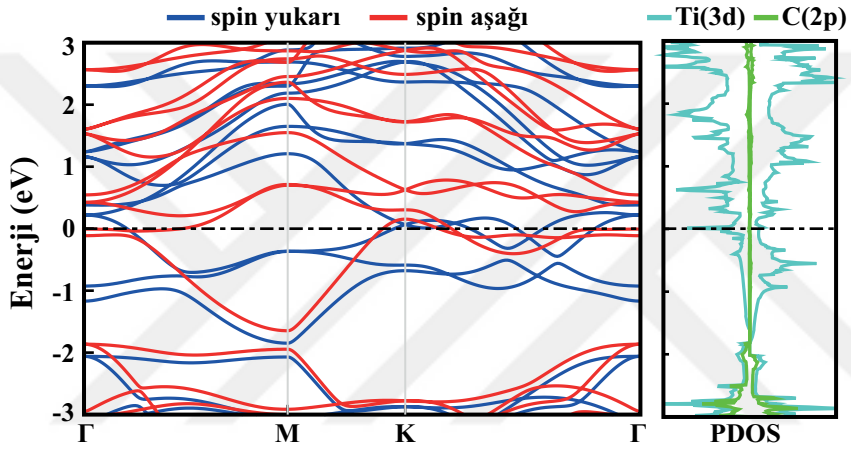


Şekil 4.3. Ti_3C_2 sistemi için 2 ps boyunca 300 K ve 500 K sıcaklıkta yapılan sıcaklığa bağlı moleküler dinamik testleri sonucunda oluşan yapılar.

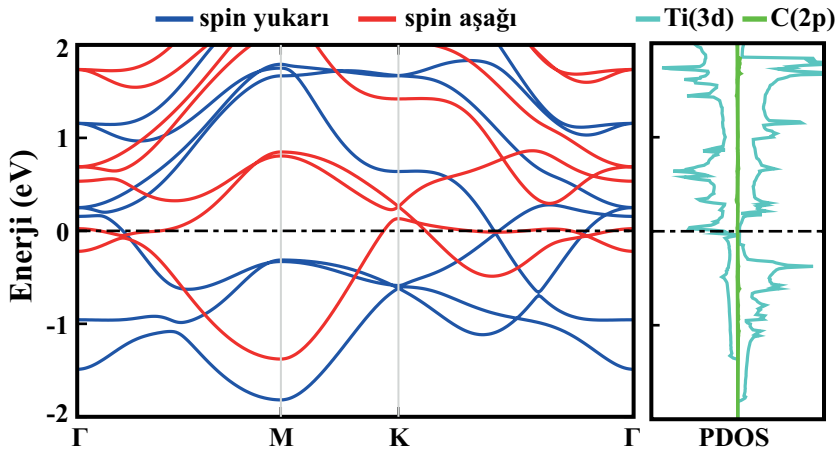


Şekil 4.4. Ti_2C sistemi için 2 ps boyunca 300 K ve 500 K sıcaklıkta yapılan sıcaklığa bağlı moleküler dinamik testleri sonucunda oluşan yapılar.

4.1.2. Elektronik ve Manyetik Özellikleri



Şekil 4.5. Ti_3C_2 için, Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$ ve karşılık gelen atomik ve orbital parçalı durum yoğunluğu. Fermi enerji seviyesi 0 olarak ayarlanmış ve kesikli çizgilerle belirtilmiştir.



Şekil 4.6. Ti_2C için, Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$ ve karşılık gelen atomik ve orbital parçalı durum yoğunluğu. Fermi enerji seviyesi 0 olarak ayarlanmış ve kesikli çizgilerle belirtilmiştir.

Ti_3C_2 ve Ti_2C yapılarının elektronik özelliklerini incelemek adına, sistemlerin elektronik band yapıları ve karşılık gelen atomik ve orbital parçalı durum yoğunlukları hesaplandı (bk. Şekil 4.5 ve 4.6). Elde edilen enerji band diyagramlarını incelediğimizde, Fermi enerji seviyesinde (E_F) çakışan birçok bandın varlığını görmekteyiz, buna dayanarak her iki sistem için de enerji band aralığının sıfır olduğunu, dolayısı ile yapıların metalik özellik gösterdiğini söyleyebiliriz. Ayrıca, sistemler manyetik oldukları için spin-aşağı ve spin-yukarı kanallarına ait band diyagramları ayrı ayrı belirtilmiş ve her iki kanalın da metalik özellik gösterdiği gözlenmiştir. Atomik ve orbital parçalı durum yoğunluğu grafiklerine baktığımızda (Şekil 4.5 ve 4.6), Fermi enerji seviyesinin altında, Ti_3C_2 için -2 eV ile -3 eV arasında ve Ti_2C için ise -1 eV ile -2 eV arasında Ti ve C atomlarının elektron durumlarının üst üste bindiğini görmekteyiz. Bu durum temel olarak Ti atomunun 3d orbitallerinden ve C atomunun 2p orbitallerinden kaynaklanmakta ve sistemdeki hibridizasyona işaret etmektedir. Bu hibridizasyon, Ti ile C atomları arasındaki güçlü bağları oluşturan etkileşimi yansıtmaktadır. Ti_3C_2 sistemi için -2 eV üzerindeki elektron durum yoğunluklarına baktığımızda, ağırlıklı olarak Ti atomundan kaynaklandığını ve C atomundan küçük katkıların geldiğini görmekteyiz. Benzer durum Ti_2C sistemi için -1 eV ve üzerindeki enerji aralığında geçerlidir.

Ti_3C_2 sisteminde, birim hücrede toplam 1.78 μ_B manyetik moment hesaplandı. Bu sonuç bize sistemin taban durumunun manyetik özellik gösterdiğini söylemektedir. Bu manyetik moment temel olarak yüzeydeki Ti atomlarının 3d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Öyle ki, yüzeydeki Ti atomları üzerinde 0.62 μ_B manyetik moment bulunmaktayken orta katmandaki Ti atomları çok daha küçük bir değer olan 0.03 μ_B manyetik moment değerine sahiptir. Bu sonuca bakarak, orta katmandaki Ti atomlarının manyetik olmadığını söyleyebiliriz. Basitçe bunu, yüzeydeki Ti atomlarının doygun halde olmaması ve boşta kalan orbitallerinin spin momentine neden oldukları şeklinde açıklayabiliriz. Benzer şekilde C atomları da

yine görece küçük ve negatif, -0.03 μ_B manyetik moment değerine sahiptir. Yani Ti_3C_2 sisteminde C atomları da mıknatıslanmazdır.

Ti_2C sistemi için manyetik durumu incelediğimizde yapının manyetik taban duruma sahip olduğunu görmekteyiz. Birim hürede toplam 1.90 μ_B manyetik moment hesapladık. Yapı içindeki atomların üzerindeki manyetik momentler ise, Ti ve C için 0.67 μ_B ve -0.04 μ_B olarak hesaplandı. Yani, Ti_2C sisteminde manyetiklik Ti atomlarından kaynaklanmaktadır. Bu sistemde C atomları ise mıknatıslanmazdır.

Elde ettiğimiz tüm bu elektronik ve manyetik özellikler literatürde bulunan ve daha önce hesaplanan veriler ile uyum içindedir [46, 123, 125]. Dahası, yine literatürde Ti_3C_2 ve Ti_2C sistemlerine dair elastik özellikler, titreşim özellikleri, optik özellikler gibi bir çok sonuç bulunabilir [126–130].

4.2. MXene Yapıları ve Yüzey Sonlandırma Grupları

İki boyutlu MXene yapıları genellikle sulu hidroflorik asit (HF) içinde üç boyutlu MAX yapılarından A katmanının seçici olarak aşındırılması ile elde edildiğinden, çoğu zaman yüzeyleri hidroksil (-OH), flor (-F), oksijen (-O) gibi gruplarla sonlanır. Bu tez çalışması kapsamında Ti_3C_2 ve Ti_2C yapılarının yalın hallerinin yanı sıra -OH ve -F yüzey sonlandırma durumlarını da ($Ti_3C_2T_2$ ve Ti_2CT_2, T: -OH, -F) ele aldık. Bunun için ilk adım olarak -OH yada -F grupları için düşünülen olası konfigürasyonlar kuruldu. (Bk. Şekil 4.7 ve 4.8) Kurulan konfigürasyonlar optimize edildikten sonra minimum enerjiye sahip olan durum tespit edildi ve elektronik özellikleri incelendi. (Bk. Şekil 4.9 ve 4.10)

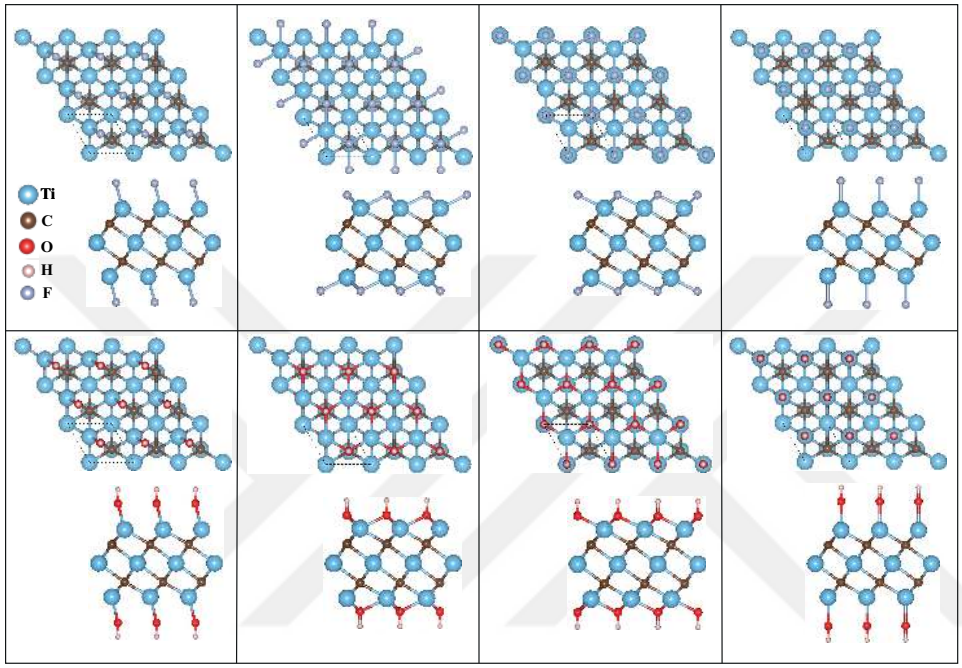
Şekil 4.9.a ve c'de görüldüğü gibi, Ti_3C_2 sisteminde yüzey sonlandırma grupları ortadaki Ti atomlarının (Ti(3)) üzerine bağlanmayı tercih etti. Bu durumda, yalın halde 3.098 Å olan örgü parametresi $Ti_3C_2(OH)_2$ sisteminde 3.080 Å , $Ti_3C_2F_2$ sisteminde ise 3.072 Å olarak hesaplandı. Ayrıca yalın halde 2.064 Å olarak

ölçülen d_1 uzunluğu $Ti_3C_2(OH)_2$ yapısında 2.182 Å , $Ti_3C_2F_2$ yapısında ise 2.078 Å olarak ölçüldü. Benzer şekilde yalın halde 2.214 Å olarak hesaplanan d_2 uzunluğu $Ti_3C_2(OH)_2$ sisteminde 2.189 Å , $Ti_3C_2F_2$ sisteminde ise 2.188 Å olarak hesaplandı. Dahası, $Ti_3C_2(OH)_2$ yapısında Ti-O arası uzunluk 2.183 Å , $Ti_3C_2F_2$ sisteminde Ti-F arası uzunluk ise 2.165 Å olarak hesaplandı. Manyetik metalik özellik gösteren Ti_3C_2 yapısı yüzey sonlandırma gruplarının etkisi altında manyetiklik özelliğini kaybederken metalik özelliğini korudu. (Bk. Şekil 4.9.b ve d)

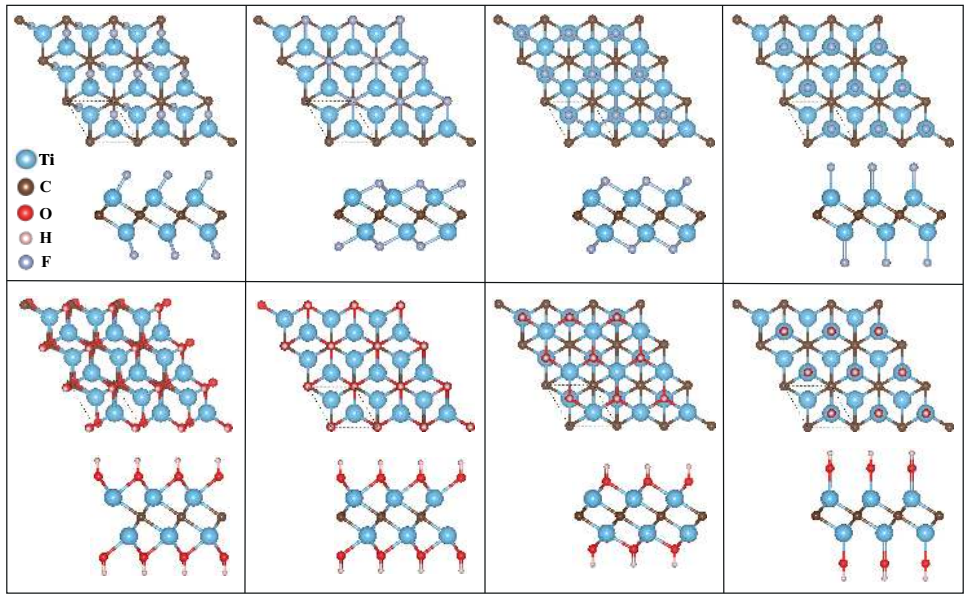
Şekil 4.10.a ve c'ye baktığımızda, Ti_2CT_2 sisteminde yüzey sonlandırma gruplarının alt Ti tabakası üzerine bağlanmayı tercih ettiğini söyleyebiliriz. $Ti_2C(OH)_2$ yapısında, yalın halde 3.081 Å olan örgü parametresi 3.064 Å , Ti_2CF_2 yapısında ise 3.055 Å olarak hesaplandı. Bununla beraber, yalın halde 2.106 Å olan Ti-C bağ uzunluğu $Ti_2C(OH)_2$ yapısında 2.113 Å , Ti_2CF_2 yapısında ise 2.104 Å olarak elde edildi. Yüzey sonlandırma grupları ile MXene yüzeyleri arası mesafeye bakacak olursak, $Ti_2C(OH)_2$ için Ti-O arası uzunluk 2.172 Å , Ti_2CF_2 için ise Ti-F arası uzunluk 2.157 Å olarak ölçüldü. Ti_3C_2 sistemine benzer şekilde, yalın halde manyetik metal olarak davranan Ti_2C yapısı, her iki yüzey sonlandırma durumunda da ($Ti_2C(OH)_2$ ve Ti_2CF_2) manyetiklik özelliğini kaybetti. Metalik özelliğini ise korudu. (Bk. Şekil 4.10.b ve d)

Çizelge 4.2. Ti_3C_2 ve Ti_2C'in yüzey sonlandırma durumları için hesaplanan yapısal parametreler: Örgü parametreleri, (xy) düzleminde $|\vec{a}|=|\vec{b}|$=a; z-ekseni boyunca $|\vec{c}|$=c; Ti - C arası bağ uzunlukları; kalınlık parametresi, Δ; yüzey sonlandırma grubu ile MXene yüzeyi arası mesafe, d_t.

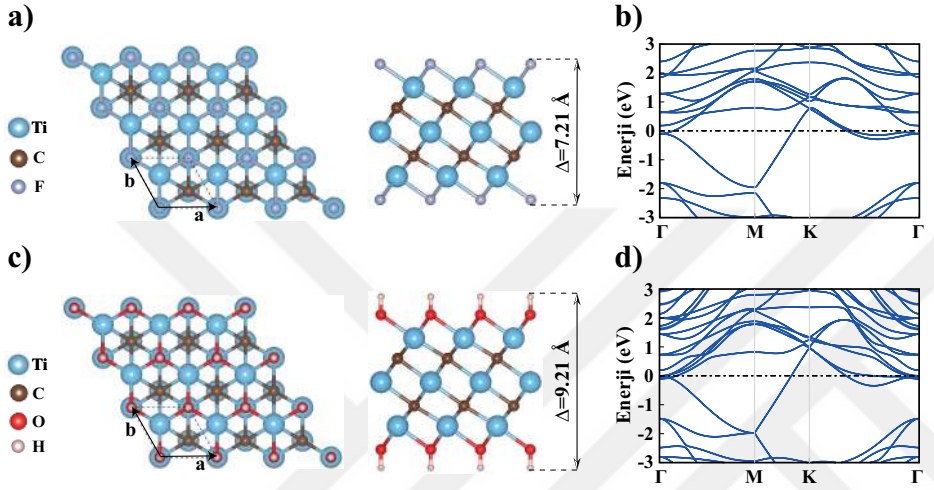
	örgü parametreleri		bağ uzunlukları		kalınlık parametresi	bağ uzunluğu
Yapı	a (Å)	c (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	Δ (Å)	d_t (Å)
$Ti_3C_2(OH)_2$	3.080	27	2.182	2.189	9.21	2.183
$Ti_3C_2F_2$	3.072	27	2.078	2.188	7.21	2.165
$Ti_2C(OH)_2$	3.064	25	2.113	–	6.77	2.172
Ti_2CF_2	3.055	25	2.104	–	4.77	2.157



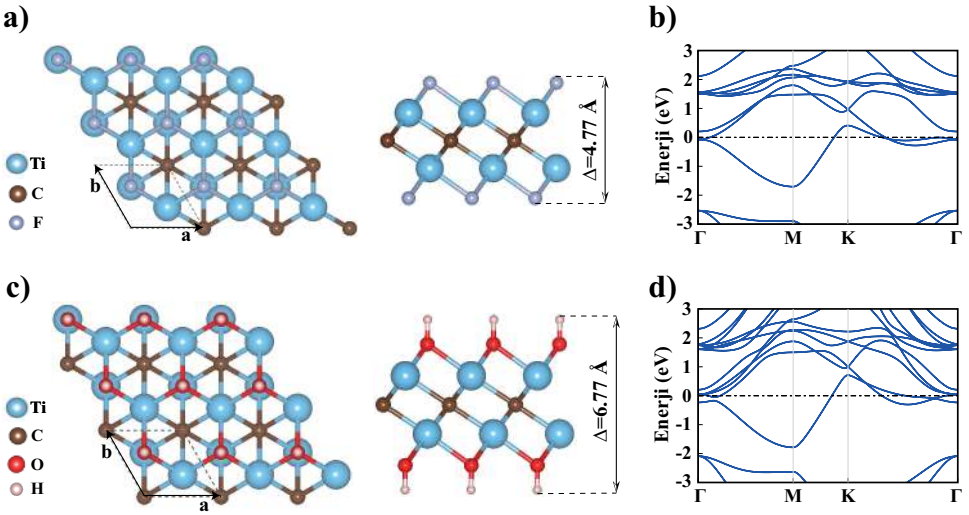
Şekil 4.7. Ti_3C_2 yapısına dair yüzey sonlandırma durumları için düşünülen olası durumlar, $Ti_3C_2T_2$ (T: OH, F).



Şekil 4.8. Ti_2C yapısına dair yüzey sonlandırma durumları için düşünülen olası durumlar, Ti_2CT_2 (T: OH, F).



Şekil 4.9. $Ti_3C_2F_2$ yapısının a) optimize olmuş halinin üstten ve yandan görünümleri, b) Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$. c ve d) $Ti_3C_2(OH)_2$ yapısı için benzer durumlar.



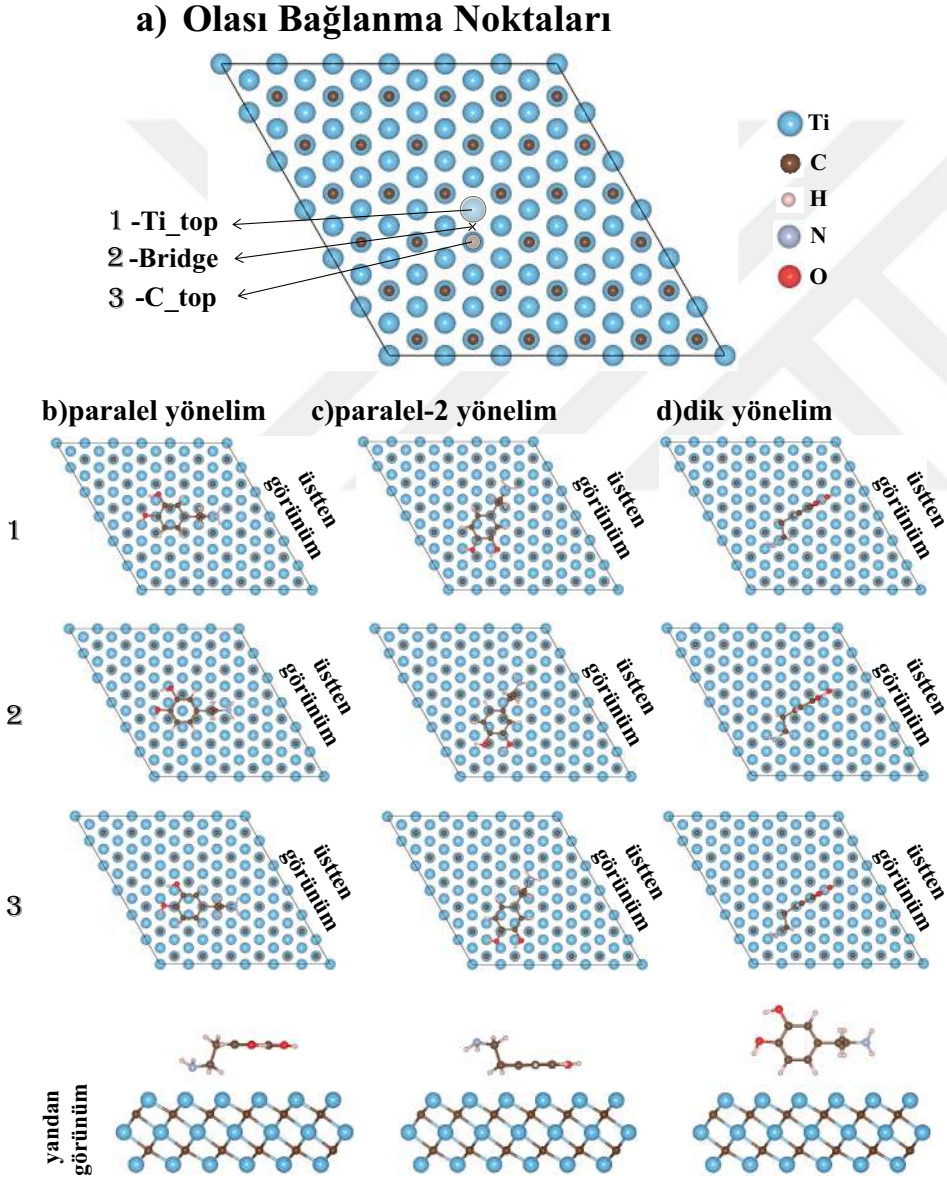
Şekil 4.10. Ti_2CF_2 yapısının a) optimize olmuş halinin üstten ve yandan görünümleri, b) Brillouin bölgesinde ana simetri boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$. c ve d) $Ti_2C(OH)_2$ yapısı için benzer durumlar.

4.3. MXene - Molekül Etkileşimi

Bu bölümde, seçilen MXene yüzeyleri ile organik moleküller arası etkileşimi inceleyeceğiz. Yürütülen bu tez çalışması kapsamında MXene yüzeyi olarak Ti_3C_2 yapısının yalın hali ile Ti_2C yapısının -F ile sonlandırılmış yapısı (Ti_2CF_2) ele alınmıştır. Organik molekül olarak ise; Ti_3C_2 üzerine dopamin, Ti_2CF_2 üzerine ise dopamin (DA), glisin (Gly), glutamat (Glu) ve serin (Ser) molekülleri gönderilmiştir.

4.3.1. Ti_3C_2 - Dopamin (DA) Etkileşimi

Ti_3C_2 (MXene) yapısı ile dopamin molekülünün (DA) etkileşimini incelemek için ilk adım olarak, komşu DA'ler arası etkileşime engel olmak adına, her biri arasında x ve y yönlerinde minimum 10 Å mesafe olacak şekilde, Ti_3C_2 kararlı yapısından (6×6)'lık süper hücre oluşturuldu ve DA bu süper hücre üzerindeki farklı ve belirli noktalara, farklı yönelimlerle ve farklı yüksekliklerden bırakıldı. Olası tutunma noktaları olarak; Ti atomunun direkt üstü "Ti-top" noktası, C atomunun direkt üstü "C-top" noktası ve $Ti-C$ atomlarının oluşturduğu bağın orta noktası üzeri "köprü" (bridge) noktası olarak seçildi ve DA yapısında bulunan 6-numaralı karbon atomu bu noktalar üzerinde olacak şekilde, paralel, paralel-2 ve dik olarak adlandırdığımız yönelimlerle yerleştirilerek optimizasyon hesapları yapıldı. Düşünülen tüm konfigürasyonlar Şekil 4.11'de görselleştirilmiştir. Her bir durum için başlangıç yüksekliği ve sonuçta Eşitlik 3.0.4 ile verilen denklem kullanılarak elde edilen bağlanma enerjileri Çizelge 4.3'te toparlanmıştır. Tabloda bağlanma enerjilerine baktığımızda, minimum enerjili konfigürasyonun, DA'in Ti atomu üzerinden paralel-2 yönelimi ile bırakıldığında elde edildiği sonucuna varabiliriz. Minimum enerjili bu konfigürasyonda DA'in Ti_3C_2 yüzeyine bağlanma enerjisi 6.05 eV olarak hesaplandı. Sistemin bu durumdaki optimize olmuş atomik



Şekil 4.11. Ti_3C_2+DA etkileşimi için düşünülen tüm konfigürasyonların üstten ve yandan görünümleri.

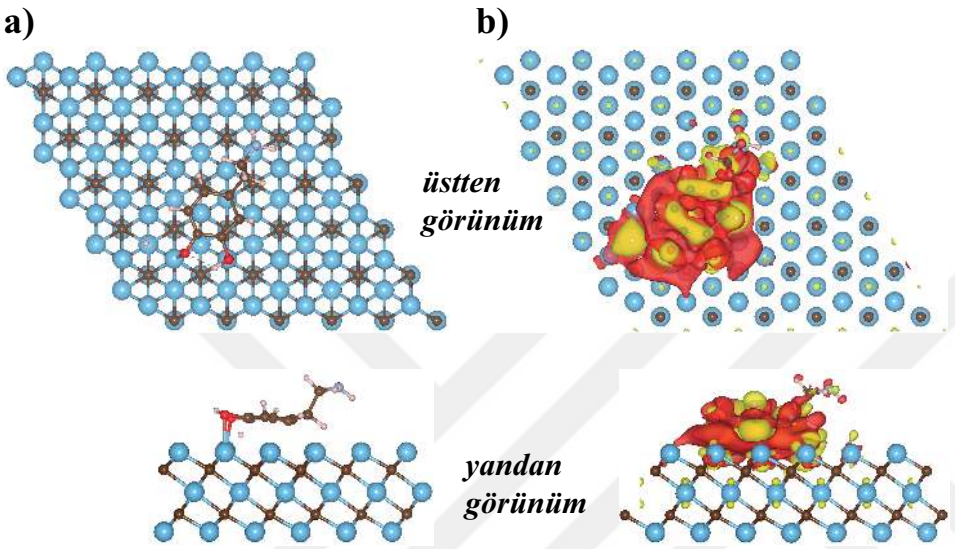
konfigürasyonu ve Ti_3C_2 yüzeyi ile DA arasındaki yük alışverişi, üstten ve yandan görünümlerle Şekil 4.12'de verilmiştir. Bader yük analizi sonuçlarına göre DA üzerinde 2.67 e^- fazlalık yük hesaplanmıştır. Yük alışverişinin ve bağlanma enerjisinin böyle yüksek değerlere sahip olması DA'in Ti_3C_2 yüzeyine sıkıca bağlandığını gösterir. Dahası, Şekil 4.12.a'ya baktığımızda DA molekülünde yapısal anlamda bozulmalar göze çarpmaktadır. Örneğin N atomuna bağlı H atomlarından birinin koptuğunu, yüzey üzerinde serbest halde kaldığını görüyoruz. Yine DA molekülünde bulunan N atomlarının her ikisinin de Ti_3C_2 yüzeyindeki Ti atomları ile bağ kurduğunu görmekteyiz. Tüm bunlar, DA ile Ti_3C_2 arasında ciddi bir etkileşme olduğunun göstergesidir.

Çizelge 4.3. Ti_3C_2+DA sonuçları. Başlangıç yüksekliği, h; bağlanma enerjisi, E_B.

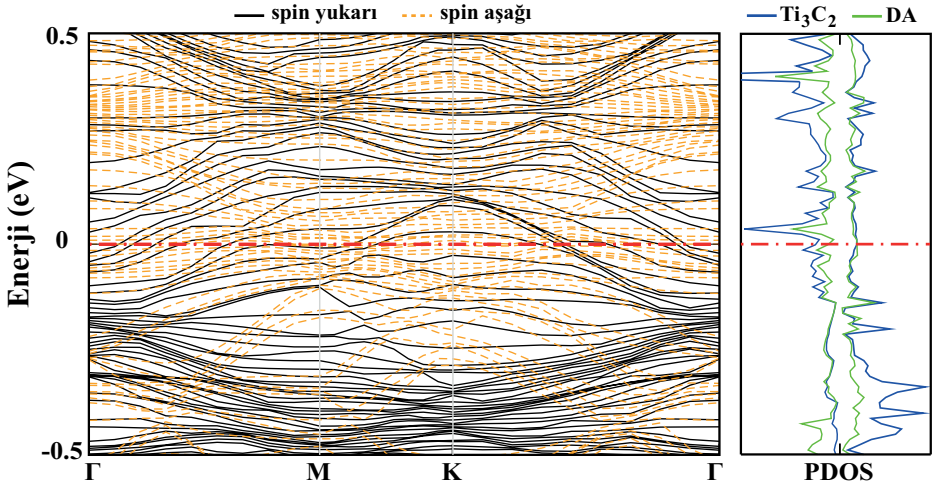
bağlanma noktası	yönelim	h (Å)	E_B (eV)
Ti-top	paralel	1.90 Å	-6.00
Ti-top	paralel-2	1.70 Å	-6.05
Ti-top	dik	2.00 Å	-3.23
Bridge	paralel	1.90 Å	-5.81
Bridge	paralel-2	1.70 Å	-3.72
Bridge	dik	2.25 Å	-2.82
C-top	paralel	1.90 Å	-5.84
C-top	paralel-2	1.80 Å	-3.96
C-top	dik	2.25 Å	-3.56

Şekil 4.13'te toplam sistemin elektronik durumu sunulmuştur. Şekle baktığımızda, yalın Ti_3C_2 ile benzer şekilde, toplam sistemin manyetik metal karakteristiğini koruduğunu görüyoruz. Ayrıca elektronik durum yoğunluklarına baktığımızda, tüm enerji skalası boyunca Ti_3C_2 ile DA durumlarının üst üste bindiğini görmekteyiz, ki bu da yine aralarındaki hibridizasyona ve dolayısıyla güçlü bağlanmaya işaret etmektedir.

Son olarak gözlemlerimizi sistemin optik özellikleri üzerine çevirdik. Son zamanlarda molekül ya da aminoasit ile adsorbe edilmiş ya da yüzeyi kaplanmış

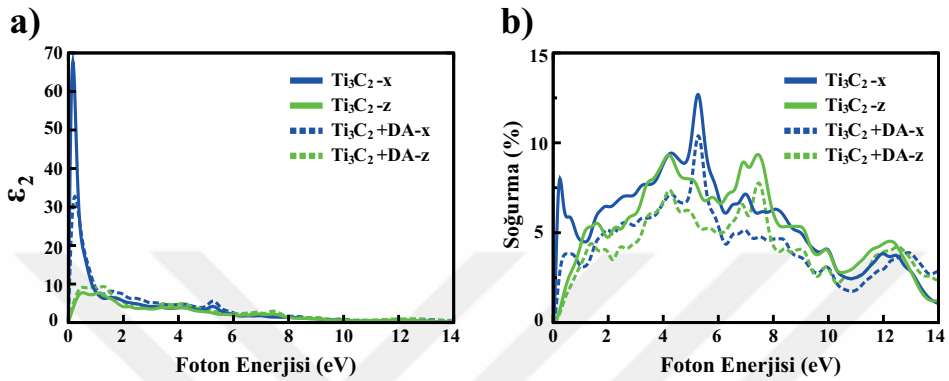


Şekil 4.12. a) Ti_3C_2+DA etkileşimi sonucu optimize olmuş konfigürasyon ve b) yük yoğunluğu farkı için üstten ve yandan görünümler.



Şekil 4.13. Ti_3C_2+DA toplam sisteminin, Brillouin bölgesinde ana simetri noktaları boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapısı, $E_n(\mathbf{k})$ ve karşılık gelen parçalı durum yoğunluğu.

sistemlerin optik özellikleri ilgi çeken konulardan olmuştur [131, 132]. Biz de bu çalışmamızda Ti_3C_2+DA sisteminin elektromanyetik dalga ile etkileşimini foton enerjisinin ($\hbar\omega$) bir fonksiyonu olarak, dielektrik yanıt fonksiyonunun sanal kısmı (ε_2) [113] ve soğurma (A) [133] açısından inceledik. Sistemin ε_2 ve A



Şekil 4.14. Ti_3C_2 ve Ti_3C_2+DA sistemlerinin optik özellikleri. a) Dielektrik fonksiyonunun sanal kısmı, b) soğurma spektrumu.

parametrelerini düzlemde – x yönünde ($\mathbf{E}\|\, x$) ve y yönünde ($\mathbf{E}\,\|\, y$) – ve düzlemden dışarı – z yönünde ($\mathbf{E}\|\, z$) – yönlerde hesapladık. Ancak yapı sahip olduğu düzgün altıgen bal peteği simetrisinden dolayı x ve y yönlerinde izotropiktir, bundan dolayı bu yönlerde optik özellikleri aynıdır. ($\varepsilon_2^x = \varepsilon_2^y$) Bu sebeple Şekil 4.14'te optik özellikler x ve z yönlerinde belirtilmiştir. Dielektrik yanıt fonksiyonu ve onun bileşenlerinin bulunması ile ilgili gerekli teorik bilgi, teorik bilgiler başlığı altında verilmiştir. Optik soğurma parametresi $A(w) = \frac{w}{c}\varepsilon_2(w)\Delta z$ [133] formülü ile hesaplanmıştır. Burada ω fotonun frekansı, c ışık hızı ve t ise toplam sistemin kalınlığıdır.

Dielektrik fonksiyonun sanal kısmı enerjinin malzeme içinde yayılmasıyla, yani yapılarda foton soğurulmasıyla ilgilidir. Bununla beraber kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmında ortaya çıkan farklı pik noktalar, malzemelerin band yapılarındaki farklı elektronik band seviyeleri ile ilgilidir. İlk pikin, spektrumun bu denli başlarında olması sistemin metalik özellik göstermesi ve dolayısıyla band aralığının bulunmaması ile ilişkilendirilebilir. Şekil 4.14'te görülebileceği gibi, dielektrik fonksiyonun sanal kısmının kenarları, karşılık gelen soğurma spektrumunun kenarlarıyla uyumludur. Ti_3C_2+DA optik özelliklerinin daha fazla incelenmesi için, yapının gelen fotonlar için dik (z-yönü) ve yüzeye paralel

(x-yönü) optik soğurma spektrumu (absorpsiyonu) hesaplandı ve çizildi (Bk. Şekil 4.14.b). Görünür bölgede (1.65-3.10 eV) sistemin optik soğurma parametresi $\sim$ %6 civarında ölçüldü. İlk ciddi soğurma pikinin, dielektrik fonksiyonun sanal kısmına benzer şekilde $\sim$0.15 eV foton enerjisine karşılık geldiğini görmekteyiz. Ayrıca, sistemin ana soğurma spektrumunun, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) aralığında göründüğü de açıktır. DA'in sistemin optik özelliklerine etkisine baktığımızda ise genel olarak trendin bozulmadığı ancak soğurma parametrelerini azaltıcı yönde etki oluşturduğunu gözlemledik. (Bk. Şekil 4.14)

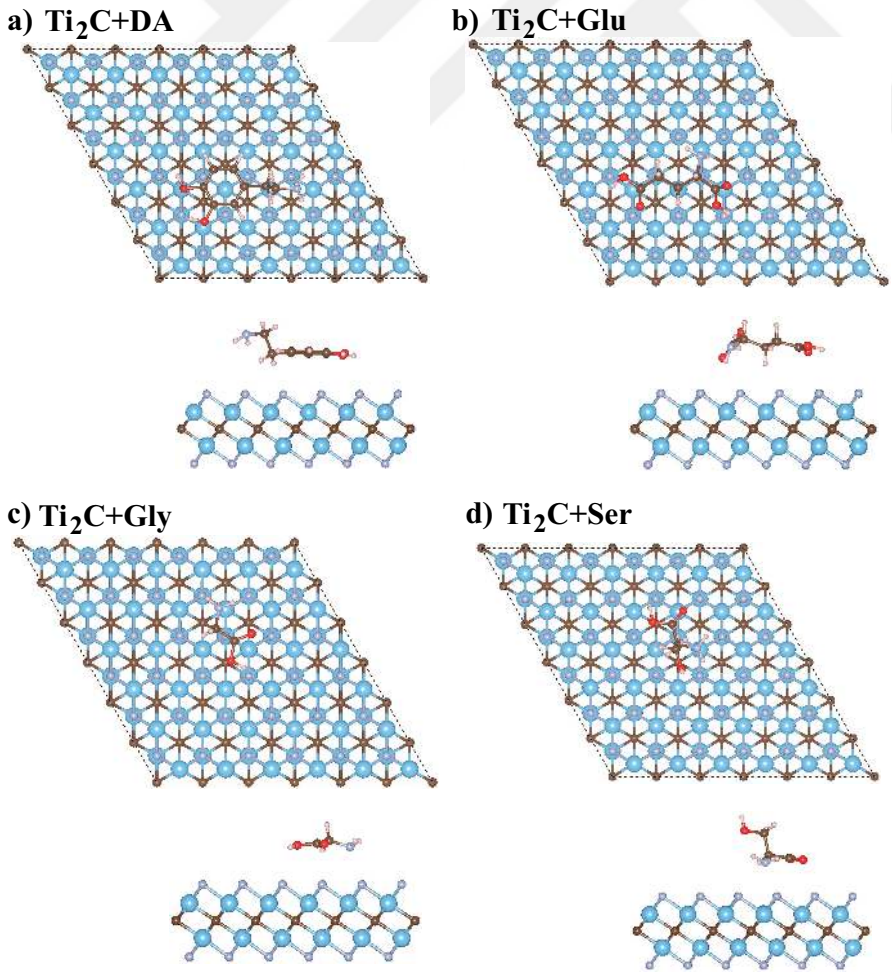
4.3.2. Ti_2CF_2 ile Organik Moleküllerin Etkileşimi

Tıpkı Ti_3C_2 sisteminde olduğu gibi ilk adım olarak Ti_2CF_2 için de, ardışık moleküller arası etkileşmeden kaçınmak adına (6$\times$6)'lık süper hücre kuruldu ve optimize edildi. Böylece ardışık moleküller arası mesafe x ve y yönlerinde 10 Å ve üzerine çekilmiş oldu. İkinci adım olarak, seçilen moleküller (dopamin, glutamat, glisin ve serin) yüzeyin belirli farklı noktaları üzerinden 2.00 Å yükseklikten farklı yönelimler verilerek bırakıldı. Bu şekilde kurulan her bir konfigürasyon optimize edildi ve minimum enerjiye sahip yapılar belirlendi. Belirlenen minimum enerjili yapılar Şekil 4.15'te görselleştirilmiştir. Ayrıca Eşitlik 3.0.4 kullanılarak hesaplanan bağlanma enerjileri ve moleküller üzerindeki Bader yükleri gibi yapısal parametreler aşağıda Çizelge 4.4'te toparlanmıştır.

Çizelge 4.4'te yapıların bağlanma enerjilerine baktığımızda, değerlerin çok düşük olduğunu görmekteyiz. Bağlanma enerjilerinin böyle düşük değerlerde olması Ti_2CF_2 yüzeyi ile belirlenen moleküller arası etkileşimin kimyasal bağlanma mertbesinde olmadığını, fiziksel etkileşim olduğunu belirtmektedir. Yüzey ile moleküller arasındaki yük alışverişinin de yine düşük seviyelerde olması bu durumdan kaynaklanmaktadır. Ti_3C_2+DA sisteminin aksine Ti_2CF_2 yüzeyi üzerine molekül koyduğumuzda, molekül yada yüzeyde yapısal anlamda herhangi bir

Çizelge 4.4. Optimize olmuş Ti_2CF_2+M (M:DA, Glu, Gly, Ser) yapıları için hesaplanan bağlanma enerjileri (E_B) ve moleküllerin üstündeki Bader yükleri ($\Delta\rho$). Pozitif işaret transferin molekülden yüzeye doğru olduğunu belirtmektedir.

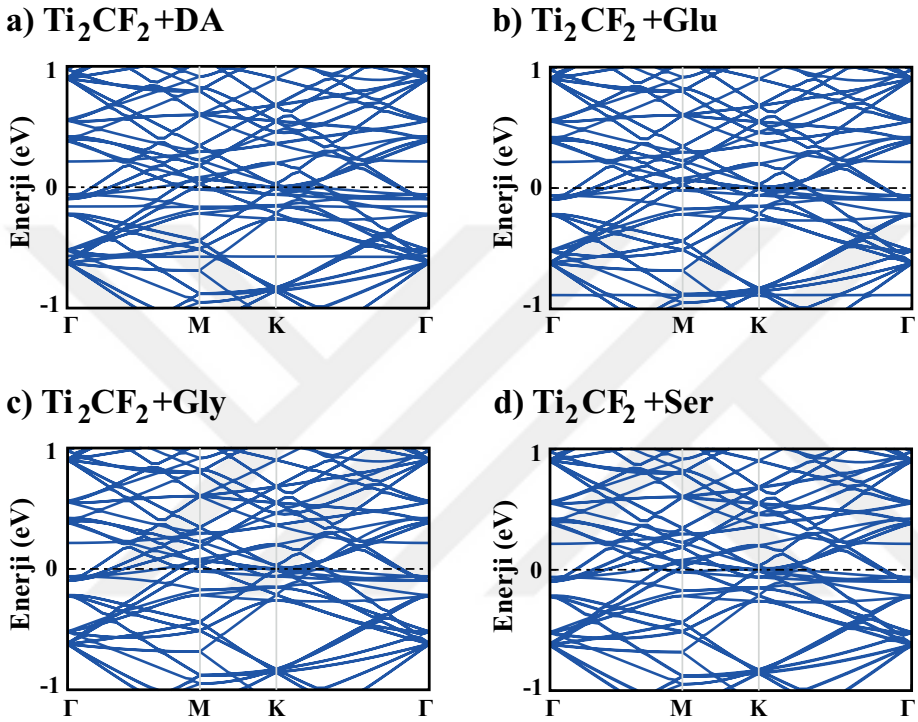
	Bader Yükleri	Bağlanma Enerjileri
Yapı	$\Delta\rho$ (e^-)	E_B (eV)
$Ti_2CF_2 + DA$	+0.06	-0.743
$Ti_2CF_2 + Glu$	+0.02	-0.589
$Ti_2CF_2 + Gly$	+0.03	-0.504
$Ti_2CF_2 + Ser$	+0.04	-0.591



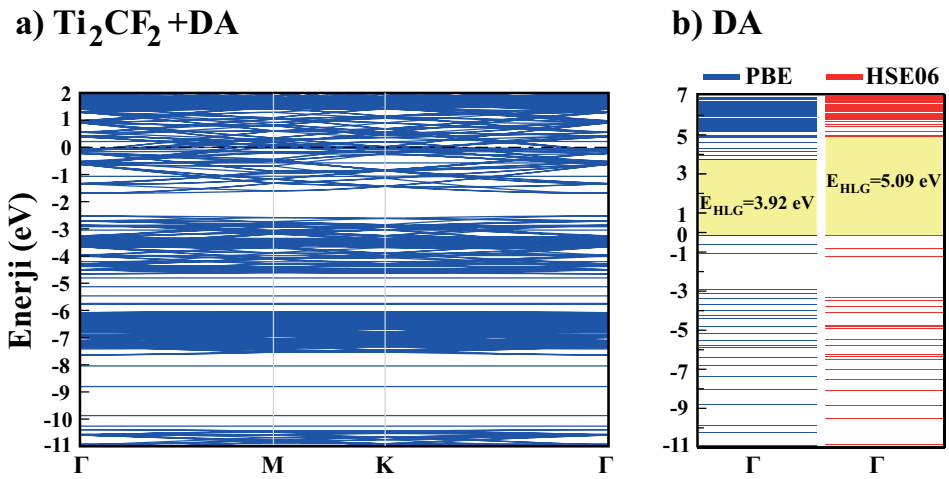
Şekil 4.15. Optimize olmuş a)Ti_2CF_2+DA, b)Ti_2CF_2+Glu, c)Ti_2CF_2+Gly, d)Ti_2CF_2+Ser yapılarının üstten ve yandan görünümleri.

deformasyon gözlenmedi. Bu durum da yine yüzey ile molekül arasında kimyasal etkileşme olmaması ile ilişkilendirilebilir.

Şekil 4.16'da, Ti_2CF_2+M (M:DA, Glu, Gly, Ser) sistemlerinin elektronik band grafikleri verilmiştir. Şekle baktığımızda her bir grafiğin neredeyse birbirinin aynısı olduğunu görmekteyiz. Bu durumun, Ti_2CF_2 yapısı ile moleküller arasında kimyasal etkileşim olmamasından ve dolayısıyla elektron alışverişinin yok denecek kadar az olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Yani Ti_2CF_2 yüzeyi üzerine bırakılan moleküller elektronik yapıda da deformasyona sebep olmuyor, her bir sistem kendi elektronik özelliğini göstermeye devam ediyor. Bunu daha net görebilmek adına, Şekil 4.17'de, Ti_2CF_2+DA sisteminin (a) band grafiği ve DA molekülünün (b) elektronik band diyagramı daha detaylı olarak verilmiştir. Şekle baktığımızda, **b**'deki DA molekülünün enerji seviyelerinin **a**'daki toplam sistemin band grafiğinde de aynen görüldüğü açıktır.



Şekil 4.16. Optimize olmuş a)Ti_2CF_2+DA, b)Ti_2CF_2+Glu, c)Ti_2CF_2+Gly, d)Ti_2CF_2+Ser yapılarının Brillouin bölgesinde ana simetri noktaları boyunca hesaplanan elektronik enerji band yapıları, $E_n(\mathbf{k})$.



Şekil 4.17. a)Ti_2CF_2+DA için hesaplanan elektronik enerji band yapısı, b) DA molekülünün elektronik enerji band diyagramı.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, iki boyutlu MXene yapılarından Ti_3C_2 ve Ti_2C tek tabakalı yapıları ile nörotransmiter moleküllerden dopamin, glutamat, glisin ve serinin atomik boyutta etkileşmeleri ve bu etkileşimler sonucu ortaya çıkan yapıların geometrik, elektronik, manyetik ve optik özelliklerindeki değişiklikler, ilk prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) hesaplamaları ile incelenmiştir.

Ti_3C_2 ve Ti_2C yapıları düzgün altıgen örgüye sahip kararlı yapılardır. Yapıların kararlılıkları hesaplanan fonon dağılım spektrumuna göre dinamik olarak ve gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı moleküler dinamik simülasyonları ile termal olarak test edilmiştir. Hesaplamalarımız neticesinde yapıların fonon eğrilerinde negatif mod görülmemiştir. Ayrıca, 300 K ve 500 K sıcaklıklarda 2 ps boyuca gerçekleştirilen moleküler dinamik testleri sonucunda yapıların iki boyutlu formlarını korudukları gözlenmiştir. Elde ettiğimiz bu sonuçlar, yapıların dinamik olarak ve termal uyarımlara karşı kararlı olduklarını göstermektedir. Yapılan hesaplamalar neticesinde, kararlı yapıları elde edilen ve tam olarak optimizasyonu sağlanan Ti_3C_2 ve Ti_2C tek tabakalı yapılarının manyetik metal olarak davrandığı görülmüştür. Ti_3C_2 yapısında, birim hücrede 1.78 μ_B manyetik moment elde edilmiştir. Ti_2C yapısının birim hücresinde ise 1.90 μ_B manyetik moment değeri hesaplanmıştır. Yapılardaki manyetik momentler temel olarak Ti atomlarının (Ti_3C_2 için yüzeydeki Ti atomları) 3d orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Yalın hallerinin yanı sıra her iki sistemin, yüzeyi hidroksil (-OH) ve flor (-F) grupları ile sonlandırılan halleri de ayrıca incelenmiştir. Yüzey sonlandırma etkisi ile her iki sistemin de manyetiklik özelliğini kaybettiği, bununla beraber metalik olarak davranmaya devam ettiği gözlenmiştir. Ayrıca, Ti_3C_2 sisteminin optik özelliklerini, foton enerjisinin ($\hbar\omega$) bir fonksiyonu olarak, dielektrik yanıt fonksiyonunun sanal

kısmı (ε_2) ve soğurma (A) açısından, yüzeye dik (z-yönü) ve paralel (x-yönü) olarak inceledik. Dopamin moleükülünün Ti_3C_2 yapısının optik özelliklerine etkisine baktığımız zaman, genel olarak trendi bozmamakla beraber soğurma parametrelerini azaltıcı yönde etki ettiğini gördük. Dahası, görünür bölgede (1.65-3.10 eV) optik soğurma parametresini $\sim$ %6 civarında elde ettik. Elde edilen tüm bu bulgular neticesinde, Ti_3C_2 ve Ti_2C yapılarının çeşitli elektronik ve optoelektronik alanlarda kullanım alanlarının olabileceği tahmin edilmektedir.

$Ti_3C_2 - DA$ etkileşimine baktığımız zaman, DA molekülünün Ti_3C_2 yüzeyine 6.05 eV'lik bağlanma enerjisi ile güçlü bir şekilde tutunduğu görülmüştür. Bu durumda yüzeyden moleküle doğru 2.67 e^-'luk yük geçişi hesaplanmıştır. Bununla beraber, DA molekülünün varlığında Ti_3C_2 sisteminin manyetik metal karakteristiğini koruduğu gözlenmiştir. $Ti_2CF_2 + M$ (M: DA, Glu, Gly, Ser) sisteminde ise bağlanma enerjilerinin 0.504-0.743 eV aralığında değiştiği görülmüştür. Bağlanma enerjilerinin bu denli düşük olmasının yanı sıra yük geçişinin 0.02-0.06 e^- aralığında seyretmesi, yüzey ile moleküller arasındaki etkileşimin kimyasal bağlanma mertebesinde olmadığını, fiziksel etkileşim olduğunu göstermektedir. Arada fiziksel etkileşim olması ve dolayısı ile elektron alışverişinin az olmasının bir sonucu olarak, seçilen moleküllerin Ti_2CF_2 yapısının elektronik yapısını ciddi anlamda değiştirmediği ve böylece toplam sistemlerin elektronik band grafiklerinin birbirinin neredeyse aynısı olduğu gözlenmiştir. Dahası, $Ti_2CF_2 + DA$ sisteminin band grafiği ile DA molekülünün enerji diyagramı yanyana konduğunda, DA'in enerji seviyelerinin toplam sistemin band grafiğinde birebir görüldüğü gözlenmiştir.

Sonuç olarak, literatür bilgilerimiz ve yaptığımız hesaplamalar kapsamında MXene ailesinin, biyosensörler, antibakteriyel materyaller, biyo-görüntüleme probları, teranöstikler ve terapötikler gibi birçok biyomedikal uygulamalar için ümit verici adaylar olduğu ve etkileşimlerini incelediğimiz organik moleküller

için uygun ortam oldukları öngörümüz güçlenmiştir. Bununla beraber, bu tez çalışması, $Ti_3C_2 + DA$ sisteminin, geleceğin teknolojisi olarak lanse edilen nano-malzemelerin özelliklerinin ve yapılarının kontrol edilmesi ve işlenip "akıllı yüzeylerin" tasarlanması alanında kullanılabilir olduğuna inancımızı artırmıştır. Ancak, yüzey sonlandırma gruplarının varlığında moleküllerin yüzeye kimyasal bağlanma ile tutunmadığı görülmüştür; dolayısı ile bu durum, incelediğimiz termine edilmiş MXene yapılarının seçilen organik molekülleri detekte etmek için uygun ortam olamayacaklarına ancak depolama olarak kullanılabileceklerine işaret etmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. ve Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306: 666-669.

[2] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. 2005. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, 438: 197-200.

[3] Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., Kim, P. 2005. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, 438: 201-204.

[4] Young, A. F., Kim, P. 2009. Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. **Nature Physics**, 5: 222.

[5] Guzmán-Verri, G. G., Lew Yan Voon, L. C. 2007. Electronic structure of silicon-based nanostructures. **Phys. Rev. B**, 76: 075131.

[6] Aufray, B., Kara, A., Vizzini, S., Oughaddou, H., Leandri, C., Ealet, B., Lay G. L. 2010. Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): A possible formation of silicene. **Appl. Phys. Lett.**, 96: 183102.

[7] Lalmi, B., Oughaddou, H., Enriquez, H., Kara, A., Vizzini, S., Ealet, B., Aufray, B. 2010. Epitaxial growth of a silicene sheet. **Appl. Phys. Lett.**, 97: 223109.

[8] Vogt, P., De Padova, P., Quaresima, C., Avila, J., Frantzeskakis, E., Asensio, M. C., Resta, A., Ealet, B., Le Lay, G. 2012. Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. **Phys. Rev. Lett.**, 108: 155501.

[9] Fleurence, A., Friedlein, R., Ozaki, T., Kawai, H., Wang, Y., Yamada-Takamura, Y. 2012. Experimental Evidence for Epitaxial Silicene on Diboride Thin Films. **Phys. Rev. Lett.**, 108: 245501.

[10] Cahangirov, S., Topsakal, M., Akturk, E., Sahin, H., Ciraci, S. 2009. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. **Phys. Rev. Lett.**, 102: 236804.

[11] Davila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Lay, G. L. 2014. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. **New J. Phys.**, 16: 095002.

[12] Pacile, D., Meyer, J. C., Girit, Ç. Ö., Zettl, A. 2008. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. **Applied Physics Letters**, 92: 133107.

[13] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, S. V., Geim, A. K. 2005. Two Dimensional Atomic Crystals. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, 102: 14051-10453.

[14] Joensen, P., Frindt, R. F., Morrison, S. R. 1986. Single-layer MoS_2. **Materials Research Bulletin**, 21: 457-461.

[15] Topsakal, M., Cahangirov, S., Bekaroglu, E., Ciraci, S. 2009. First-principles study of zinc oxide honeycomb structures. **Phys. Rev. B**, 80: 265119.

[16] Durgun, E., Tongay, S., Ciraci, S. 2005. Silicon and III-V compound nanotubes: Structural and electronic properties. **Phys. Rev. B**, 72: 075420.

[17] Sahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroglu, E., Akturk, E., Senger, R. T., Ciraci, S. 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: First-principles calculations. **Phys. Rev. B**, 80:155453.

[18] Ataca, C., Sahin, H., Ciraci, S. 2012. Stable, Single-Layer MX_2 Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. **J. Phys. Chem. C**, 116: 8983.

[19] Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tomanek D., Ye, P. D. 2014. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. **ACS Nano**, 8: 4033-4041.

[20] Carvalho, A., Wang, M., Zhu, X., Rodin, A. S., Su, H., Neto, A. H. C. 2016. Phosphorene: from theory to applications. **Nature Reviews Materials**, 1: 16061.

[21] Özçelik, V. O., Üzengi Aktürk, O., Durgun, E., Ciraci, S. 2015. Prediction of a two-dimensional crystalline structure of nitrogen atoms. **Physical Review B**, 92: 125420.

[22] Kamal, C., Ezawa, M. 2015. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems. **Physical Review B**, 91: 085423.

[23] Üzengi Aktürk, O., Özçelik, V. O., Ciraci, S. 2015. Single-layer crystalline phases of antimony: Antimonenes. **Physical Review B**, 91: 235446.

[24] Nagao, T., Sadowski, J. T., Saito, M., Yaginuma, S., Fujikawa, Y., Kogure, T., Ohno, T., Hasegawa, Y., Hasegawa, S., Sakurai, T. 2004. Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si(111)-7×7. **Physical Review Letters**, 93(10): 105501.

[25] Kadioglu, Y., Şevket, B. K., Demirci, S., Üzengi Aktürk, O., Aktürk, E., Ciraci, S. 2017. Modification of electronic structure, magnetic structure, and topological phase of bismuthene by point defects. **Physical Review B**, 96: 245424.

[26] Suvarnaphaet, P., Pechprasarn, S. 2017. Graphene-Based Materials for Biosensors: A Review. **Sensors**, 17: 2161.

[27] Zhao, H., Ding, R., Zhao, X., Li, Y., Qu, L., Pei, H., Yildirimer, L., Wu, Z., Zhang, W. 2017. Graphene-based nanomaterials for drug and/or gene delivery, bioimaging, and tissue engineering. **Drug Discovery Today**, 22: 1302-1317.

[28] Ren, H., Kulkarni, D. D., Kodiyath, R., Xu, W., Choi, I., Tsukruk, V. V. 2014. Competitive Adsorption of Dopamine and Rhodamine 6G on the Surface of Graphene Oxide. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6: 2459-2470.

[29] Hegde, V. I., Shirodkar, S. N., Tit, N., Waghmare, U. V., Yamani, Z. H. 2014. First principles analysis of graphene and its ability to maintain long-ranged interaction with H2S. **Surf. Sci.**, 621: 168174.

[30] Ersan, F., Üzengi Aktürk, O., Aktürk, E., Ciraci, S. 2018. Metal-Insulator Transition and Heterostructure Formation by Glycines Self-Assembled on defect-patterned Graphene. **J. Phys. Chem. C**, 122: 14598-14605.

[31] Berridge, K. C., Robinson, T. E., Aldridge, J. W. 2009. Dissecting components of reward: liking, wanting, and learning. **Current Opinion in Pharmacology**, 9: 65-73.

[32] Baliki, M. N., Mansour, A., Baria, A. T., Huang, L., Berger, S. E., Fields, H. L., Apkarian, A. V. 2013. Parceling human accumbens into putative core and shell dissociates encoding of values for reward and pain. **The Journal of neuroscience: the official journal of the Society for Neuroscience**, 33: 16383-16393.

[33] Wenzel, J. M., Rauscher, N. A., Cheer, J. F., Oleson, E. B. 2015. A Role for Phasic Dopamine Release within the Nucleus Accumbens in Encoding Aversion: A Review of the Neurochemical Literature. **ACS Chemical Neuroscience**, 6: 16-26.

[34] Puglisi-Allegra, S., Ventura, R. 2012. Prefrontal/accumbal catecholamine system processes high motivational salience. **Frontiers in behavioral neuroscience**, 6: 31.

[35] Moncrieff, J. 2008. The myth of the chemical cure. A critique of psychiatric drug treatment. **Ethical Human Psychology and Psychiatry**, 11: 142-143.

[36] Volkow, N. D., Wang, G. J., Kollins, S. H., Wigal, T. L., Newcorn, J. H., Telang, F., Fowler, J. S., Zhu, W., Logan, J., Ma, Y., Pradhan, K., Wong, C., Swanson, J. M. 2009. Evaluating dopamine reward pathway in ADHD: clinical implications. **JAMA**, 302: 1084-1091.

[37] Zhang, H. P., Lin, X. Y., Lu, X., Wang, Z., Fang, L., Tang, Y. 2017. Understanding the interfacial interactions between dopamine and different graphenes for biomedical materials. **Materials Chemistry Frontiers**, 1: 1156-1164.

[38] Barone, V., Adamo, C., Lelj, F. 1995. Conformational behavior of gaseous glycine by a density functional approach. **The Journal of Chemical Physics**, 102: 364-370.

[39] Jensen, J. H., Gordon, M. S. 1995. On the Number of Water Molecules Necessary To Stabilize the Glycine Zwitterion. **J. Am. Chem. Soc.**, 117: 8159-8170.

[40] Davies, N. P., Wilson, M., Natarajan, K., Sun, Y., MacPherson, L., Brundler, M. A., Arvantis, T. N., Grundy, R. G., Peet, A. C. 2010. Non-invasive detection of glycine as a biomarker of malignancy in childhood brain tumours using in-vivo1H MRS at 1.5 Tesla confirmed by ex-vivo high-resolution magic-angle spinning NMR. **NMR Biomed**, 23: 80-87.

[41] Meldrum, B. S. 2000. Glutamate as a Neurotransmitter in the Brain: Review of Physiology and Pathology. **The Journal of Nutrition**, 130: 1007S-1015S.

[42] McEntee, W. J., Crook, T. H. 1993. Glutamate: its role in learning, memory, and the aging brain. **Psychopharmacology**, 111: 391-401.

[43] Ghasemi, M., Rezania, F., Lewin, J., Moore, K. P., Mani, A. R. 2010. D-Serine modulates neurogenic relaxation in rat corpus cavernosum. **Biochemical Pharmacology**, 79: 1791-1796.

[44] Ding, L., Wei, Y., Li, L., Zhang, T., Wang, H., Xue, J., Ding, L. X., Wang, S., Caro, J., Gogotsi, Y. 2018. MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation. **Nature Communications**, 9: 155.

[45] Khazaei, M., Ranjbar, A., Arai, M., Sasaki, T., Yunoki, S. 2017. Electronic properties and applications of MXenes: a theoretical review. **J. Mater. Chem. C.**, 5: 2488.

[46] Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. 2011. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2. **Advanced Materials**, 23: 4248-4253.

[47] Qianku, H., Dandan, S., Qinghua, W., Haiyan, W., Libo, W., Baozhong, L., Aiguo, Z., Julong, H. 2013. MXene: a new family of promising hydrogen storage medium. **The Journal of Physical Chemistry A**, 117: 14253-14260.

[48] Qianku, H., Haiyan, W., Qinghua, W., Xiaotao, Y., Aiguo, Z., Dandan, S., Libo, W., Baozhong, L., Julong, H. 2014. Two-dimensional Sc_2C: A reversible and high-capacity hydrogen storage material predicted by first-principles calculations. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39: 10606–10612.

[49] Zhang, X., Lei, J., Wu, D., Zhao, X., Jing, Y., Zhou, Z. 2016. A Ti-anchored Ti_2CO_2 monolayer (MXene) as a single-atom catalyst for CO oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, 4: 4871-4876.

[50] Wang, H., Peng, R., Hood, Z. D. Naguib, M., Adhikari, S. P. Wu, Z. 2016. Titania Composites with 2D Transition Metal Carbides as Photocatalysts for Hydrogen Production under Visible-Light Irradiation. **ChemSusChem**, 9: 1490-1497.

[51] Seh, Z. W., Fredrickson, K. D., Anasori, B., Kibsgaard, J., Strickler, A. L., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y., Jaramillo, T. F., Vojvodic, A. 2016. Two-dimensional molybdenum carbide (MXene) as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. **ACS Energy Letters**, 1: 589-594.

[52] Fan, G., Li, X., Ma, Y., Zhang, Y., Wu, J., Xu, B., Sun, T., Gao, D., Bi, J. 2017. Magnetic, recyclable $Pt_yCo_{1-y}/Ti_3C_2X_2$ (X = O, F) catalyst: a facile synthesis and enhanced catalytic activity for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. **New J. Chem.**, 41: 2793-2799.

[53] Sun, D., Wang, M., Li, Z., Fan, G., Fan, L. Z., Zhou, A. 2014. Two-dimensional Ti_3C_2 as anode material for Li-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, 47: 80-83.

[54] Tang, Q., Zhou, Z., Shen, P. 2012. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ (X= F, OH) monolayer. **Journal of the American Chemical Society**, 134: 16909-16916.

[55] Ahmed, B., Anjum, D. H., Hedhili, M. N., Gogotsi, Y., Alshareef, H. N. 2016. H_2O_2 assisted room temperature oxidation of Ti_2C MXene for Li-ion battery anodes. **Nanoscale**, 8: 7580-7587.

[56] Naguib, M., Halim, J., Lu, J., Cook, K. M., Hultman, L., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. 2013. New Two-Dimensional Niobium and Vanadium Carbides as Promising Materials for Li-Ion Batteries. **Journal of the American Chemical Society**, 135: 15966-15969.

[57] Xie, Y., DallAgnese, Y., Naguib, M., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W., Zhuang, H. L., Kent, P. R. C. 2014. Prediction and Characterization of MXene Nanosheet Anodes for Non-Lithium-Ion Batteries. **ACS Nano**, 8: 9606-9615.

[58] Ling, Z., Ren, C. E., Zhao, M. Q., Yang, J., Giammarco, J. M., Qiu, J., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y. 2014. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 111: 16676-16681.

[59] Kurra, N., Ahmed, B., Gogotsi, Y., Alshareef, H. N. 2016. MXene-on-Paper Coplanar Microsupercapacitors. **Advanced Energy Materials**, 6: 1601372.

[60] DallAgnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., Gogotsi, Y., Simon, P. 2016. Capacitance of two-dimensional titanium carbide (MXene) and MXene/carbon nanotube composites in organic electrolytes. **Journal of Power Sources**, 306: 510-515.

[61] Lukatskaya, M. R., Mashtalir, O., Ren, C. E., DallAgnese, Y., Rozier, P., Taberna, P. L., Naguib, M., Simon, P., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y. 2013. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide. **Science**, 341: 1502-1505.

[62] Ghidiu, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. 2014. Conductive two-dimensional titanium carbide 'clay' with high volumetric capacitance. **Nature**, 516: 78.

[63] Rakhi, R. B., Ahmed, B., Hedhili, M. N., Anjum, D. H., Alshareef, H. N. 2015. Effect of Postetch Annealing Gas Composition on the Structural and Electrochemical Properties of Ti_2CT_x MXene Electrodes for Supercapacitor Applications. **Chemistry of Materials**, 27: 5314-5323.

[64] Lai, S., Jeon, J., Jang, S. K., Xu, J., Choi, Y. J., Park, J. H., Hwang, E., Lee S. 2015. Surface group modification and carrier transport properties of layered transition metal carbides (Ti_2CT_x, T: OH, F and O). **Nanoscale**, 7: 19390-19396.

[65] Ng, V. M. H., Huang, H., Zhou, K., Lee, P. S., Que, W., Xu, J. Z., Kong, L. B. 2017. Recent progress in layered transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their composites: synthesis and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, 5: 3039-3068.

[66] Hantanasirisakul, K., Gogotsi, Y. 2018. Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). **Advanced Materials**, 30: 1804779.

[67] Naguib, M., Mochalin, V. N., Barsoum, M. W., Gogotsi, Y. 2014. 25th anniversary article: MXenes: a new family of two-dimensional materials. **Advanced Materials**, 26: 992-1005.

[68] Zhang, Y., Wang, L., Zhang, N., Zhou, Z. 2018. Adsorptive environmental applications of MXene nanomaterials: a review. **RSC Advances**, 8: 19895-19905.

[69] Huang, K., Li, Z., Lin, J., Han, G., Huang, P. 2018. Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, 47: 5109-5124.

[70] Junkaew, A., Arroyave, R. 2018. Enhancement of the selectivity of MXenes (M_2C, M= Ti, V, Nb, Mo) via oxygen-functionalization: promising materials for gas-sensing and separation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20: 6073-6082.

[71] Yu, X. F., Li, Y. C., Cheng, J. B., Liu, Z. B., Li, Q. Z., Li, W. Z., Xiao, B. 2015. Monolayer Ti_2CO_2: a promising candidate for NH_3 sensor or capturer with high sensitivity and selectivity. **ACS Applied Materials and İnterfaces**, 7: 13707-13713.

[72] Chen, X., Sun, X., Xu, W., Pan, G., Zhou, D., Zhu, J., Wang, H., Bai, X., Dong, B., Song, H. 2018. Ratiometric photoluminescence sensing based on Ti_3C_2 MXene quantum dots as an intracellular pH sensor. **Nanoscale**, 10: 1111-1118.

[73] Satheeshkumar, E., Makaryan, T., Melikyan, A., Minassian, H., Gogotsi, Y., Yoshimura, M. 2016. One-step solution processing of Ag, Au and Pd@MXene hybrids for SERS. **Scientific Reports**, 6: 32049.

[74] Soundiraraju, B., George, B. K. 2017. Two-Dimensional Titanium Nitride (Ti_2N) MXene: Synthesis, Characterization, and Potential Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate. **ACS Nano**, 11: 8892-8900.

[75] Lin, H., Wang, Y., Gao, S., Chen, Y., Shi, J. 2018. Theranostic 2D tantalum carbide (MXene). **Advanced Materials**, 30, 1703284.

[76] Xu, B., Zhu, M., Zhang, W., Zhen, X., Pei, Z., Xue, Q., Zhi, C., Shi, P. 2016. Ultrathin MXene-Micropattern-Based Field-Effect Transistor for Probing Neural Activity. **Advanced Materials**, 28: 3333-3339.

[77] Han, X., Huang, J., Lin, H., Wang, Z., Li, P., Chen, Y. 2018. 2D Ultrathin MXene-Based Drug-Delivery Nanoplatform for Synergistic Photothermal Ablation and Chemotherapy of Cancer. **Advanced Healthcare Materials**, 7: 1701394.

[78] Anasori, B., Lukatskaya, M. R., Gogotsi, Y. 2017. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. **Nature Reviews Materials**, 2: 16098.

[79] Kresse, G., Furthmüller, J. 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, 6: 15-50.

[80] Kresse, G., Furthmüller, J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, 54: 11169-11186.

[81] Soler, J. M., Artacho, E., Gale, J. D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. 2002. The SIESTA method for ab-initio order-N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14: 2745-2779.

[82] Kaxiras, E. 2003. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge University Press, Cambridge, İngiltere.

[83] Born, M., Oppenheimer, R. 1927. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, 389: 457-484.

[84] Kohanoff, J. 2006. Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Theory and Computational Methods. Cambridge University Press, Cambridge, İngiltere.

[85] Tsuneda, T. 2014. Density functional theory in quantum chemistry. Springer,Tokyo, Japonya.

[86] Kadioglu, Y. 2019. Temel Prensipler Yöntemi Kullanarak İki Boyutlu Yüzeyler Üzerinde Nanokümelerin Büyütülmesi. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Aydın.

[87] Hartree, D. R. 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, 24: 89-110.

[88] Slater, J. C. 1930. Note on Hartree's method. **Physical Review**, 35: 210.

[89] Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, 61: 126-148.

[90] Slater, J. C. 1929. The theory of complex spectra. **Physical Review**, 34: 1293.

[91] Üzengi Aktürk, O. 2010. Density Functional Investigation of Nano-Structures. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.

[92] Schrödinger, E. 1926. Quantisierung als eigenwertproblem. **Annalen der Physik**, 385: 437-490.

[93] Thomas, L. H. 1927. The calculation of atomic fields. **Proc. Cambridge Philos. Soc.**, 23: 542-548.

[94] Fermi, E. 1928. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, 48: 73-79.

[95] Dirac, P. A. M. 1930. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. **Camb. Phil. Soc.**, 26: 376-385.

[96] Weizsäcker, C. F. v. 1935. Zur theorie der kernmassen. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, 96: 431-458.

[97] Parr, R. G., Yang, W. 1994. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York, ABD.

[98] Hohenberg, P., Kohn, Walter. 1964. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, 136: B864.

[99] Martin, R.M. 2004. Electronic Strucuture Basic Theory and Practical Methods. Cambridge Universty press, Cambridge, İngiltere.

[100] Kohn, W., Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev. A**, 140: 1133-1138.

[101] Ersan, F. 2017. Metal kalkojenlerin kızılötesi dedektörlerde ve lityum-iyon bataryalarında kullanabilirliğinin araştırılması. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Aydın.

[102] Giannozzi, P. Density Functional Theory for electronic structure calculations. http://www.fisica.uniud.it/ giannozz/Didattica/MQ/mq.html

[103] Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical review A**, 38: 3098-3100.

[104] Perdew, J. P. 1991. In Electronic Structure of Solids' 91. **Akademie Verlag: Berlin**.

[105] Perdew, J. P., Wang, Y. 1992. **Phys. Rev. B**, 45: 13244-13249.

[106] Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.** 77: 3865-3868.

[107] Grimme, S. 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, 27: 1787-1799.

[108] Berland, K., Cooper, V. R., Lee, K., Schröder, E., Thonhauser, T., Hyldgaard, P., Lundqvist, B. I. 2015. van der Waals forces in density fucntional theory: a review of the vdW-DF method. **Rep. Prog. Phys.**, 78: 066501.

[109] Kittel, C. 2004. Introduction to solid state physics. 8th edition. John Wiley & Sons, Inc, New York, ABD.

[110] Feynman. R. P. 1939. Forces in Molecules. **Phys. Rev.**, 56: 340.

[111] Sholl, D., Steckel, J. A. 2011. Density functional theory: a practical introduction. John Wiley & Sons, New York, ABD.

[112] Leach, A. R. 2001. Molecular Modeling: Principles and Applications. Prentice Hall, İngiltere.

[113] Gajdoś, M., Hummer, K., Kresse, G., Futhmüller, J., Bechstedt, F. 2006. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. **Phys. Rev. B**, 73: 045112.

[114] Monkhorst, H. J. ve Pack, J. D. 1976. On special points for brillouin zone integrations. **Phys. Rev. B**, 13: 5188.

[115] Broyden, C. G. 1970. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. **IMA Journal of Applied Mathematics**, 6: 76-90.

[116] Broyden, C. G. 1970. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. The new algorithm. **IMA Journal of Applied Mathematics**, 6: 222-231.

[117] Henkelman, G., Arnaldsson, A., Jónsson, H. 2006. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. **Computational Materials Science** 36: 354-360.

[118] Togo, A. ve Tanaka, I. 2015. First principles phonon calculations in materials science. **Scr. Mater.**, 108: 1-5.

[119] Giagnozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni, S. 1991. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. **Phys. Rev. B**, 43: 7231-7242.

[120] Gonze, X., Lee, C. 1997. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. **Phys. Rev. B**, 55: 10355-10368.

[121] Momma, K., Izumi, F. 2011. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, 44: 1272-1276.

[122] Mashtalir, O., Naguib, M., Mochalin, V. N., Dall'Agnese, Y., Heon, M., Barsoum, M. W. Gogotsi, Y. 2013. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. **Nature Communications**, 4: 1716.

[123] Sternik, M., Wdowik, U. D. 2018. Probing the impact of magnetic interactions on the lattice dynamics of two-dimensional Ti_2X (X=C,N) MXenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20: 7754-7763.

[124] Manoun B., Zhang, F. X., Saxena, S. K., El-Raghy, T., Barsoum, M. W. 2006. X-ray high-pressure study of Ti_2AlN and Ti_2AlC. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 67: 2091-2094.

[125] Naguib, M., Mashtalir, O., Carle, J., Presser, V., Lu, J., Hultman, L., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. 2012. Two-dimensional transition metal carbides. **ACS Nano**, 6: 1322-1331.

[126] Zhang, N., Hong, Y., Yazdanparast, S., Zaeem, M. A. 2018. Superior structural, elastic and electronic properties of 2D titanium nitride MXenes over carbide MXenes: a comprehensive first principles study. **2D Materials**, 5: 045004.

[127] Kurtoglu, M., Naguib, M., Gogotsi, Y., Barsoum, M. W. 2012. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides. **Mrs Communications**, 2: 133-137.

[128] Hu, T., Wang, J., Zhang, H., Li, Z., Hu, M., Wang, X. 2015. Vibrational properties of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2T_2$ (T= O, F, OH) monosheets by first-principles calculations: a comparative study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17: 9997-10003.

[129] Wang, S., Li, J. X., Du, Y. L., Cui, C. 2014. First-principles study on structural, electronic and elastic properties of graphene-like hexagonal Ti_2C monolayer. **Computational Materials Science**, 83: 290-293.

[130] Bai, Y., Zhou, K., Srikanth, N., Pang, J. H. L., He, X., Wang, R. 2016. Dependence of elastic and optical properties on surface terminated groups in two-dimensional MXene monolayers: a first-principles study. **RSC Adv.**, 6: 35731-35739.

[131] Ersan, F., Üzengi Aktürk, O., Aktuürk, E., Ciraci, S. 2018. Metal-Insulator Transition and Heterostructure Formation by Glycines Self-Assembled on Defect-Patterned Graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, 122: 14598-14605.

[132] Ersan, F., Aktürk, E., Ciraci, S. 2019. Glycine self-assembled on graphene enhances the solar absorbance performance. **Carbon**, 143: 329-334.

[133] Tan, T. L., Ng, M.-F., Eda, G. 2016. Stable Monolayer Transition Metal Dichalcogenide Ordered Alloys with Tunable Electronic Properties. **J. Phys. Chem. C**, 120: 2501-2508.

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:	İlkay ÖZDEMİR
Doğum Yeri ve Tarihi	:	Aydın, 05.11.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi	:	Gediz Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi	:	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
Bildiği Yabancı Diller	:	İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI :

Ozdemir, I., Ozaydin, H. D., Arkin, H., Aktürk, E. 2019. Functionalization of monolayer AsP phases by adatoms: a first-principles study. **Materials Research Express** 6: 065032.

Ozdemir, I., Arkin, H., Aktürk, E. 2019. Effect of point defects on electronic and magnetic properties of single-layer SiO. **Philosophical Magazine** 99: 2340-2353.

Gorkan, T., Ozdemir, I., Bakir, M. Y., Ersan, F., Gökoğlu, G., Aktürk, E., Ciraci, S. 2019. Novel Metallic Clathrates of Group-IV Elements and Their Compounds in a Dense Hexagonal Lattice. **J. Phys. Chem. C** 123: 15330-15338.

Ozdemir, I., Kadioglu Y., Aktürk, O. Ü., Yuksel, Y., Akıncı, Ü., Aktürk, E. 2019. A new single-layer structure of MBene family: Ti_2B. **Journal of Physics: Condensed Matter** 31: 505401.

Ozdemir, I., Arkin, H., Aktürk, E. 2019. Adsorption of small molecules on a *Pmma* CO monolayer. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** *DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109300*.

b) Bildiriler

-Ulusal :

İki Boyutlu AsP Yapılarının Elektronik ve Manyetik Özelliklerine Tek Atom Katkısının Etkisinin İncelenmesi, 24. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı, 2018.

c) Katıldığı Projeler

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Hesabı ile Siyah ve Mavi Arsenik Fosforen Tek Katmanlı Yapıların Farklı Atomlarla Adsorpsiyonunun, Katkılanmasının ve Boşluk Kusurlarının Yapısal ve Elektronik Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Tübitak 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, Proje No: 116F103, Bursiyer, 2018-2019.

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Ve Monte Carlo Yöntemi ile İki Boyutlu Bazı Mbene Yapıların Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi, Tübitak 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, Proje No: 118F354, Bursiyer, 2019-...

İki Boyutlu MX_3 (M=Fe, Ru, Rh, X=Cl, Br, I) tabakaların manyetik özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi ve Monte Carlo Yöntemleri kullanarak Belirlenmesi, Tübitak 1001 - Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, Proje No: 117F133, Araştırmacı, 2019.

Bazı Grafen Benzeri İki Boyutlu MXene Malzemelerin Neurotransmitter Moleküller ve Aminoasitler ile Etkileşmelerinin İncelenmesi, Tübitak 1003 - Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı, Proje No: 118F508, Araştırmacı, 2019.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : C&N Mühendislik
(2015 - 2016)
: HABAŞ Sınai ve Tıbbi Gazlar
İstihsal Endüstrisi A. Ş.
(2013)
: Aydem Elektrik Perakende Satış A. Ş.
(2012)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : ilkayozdemirr@gmail.com