

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELEKTRONİK YAPILARDA DFT TABANLI
HESAPLAMALAR VE NANO-DÜZEYDEKİ
MOLEKÜL BAĞINTILARININ İLETİM KATSAYISI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Berna AKGENÇ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Dr. Yusuf ATALAY

Haziran 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRONİK YAPILARDA DFT TABANLI
HESAPLAMALAR VE NANO-DÜZEYDEKİ
MOLEKÜL BAĞINTILARININ İLETİM KATSAYISI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

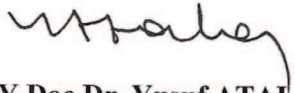
Berna AKGENÇ

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Enstitü Bilim Dalı : ATOM VE MOLEKÜL FİZİĞİ

Bu tez 14 / 06 /2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Doç.Dr. Leyla ÖZDEMİR
Jüri Başkanı


Y.Doç.Dr. Yusuf ATALAY
Üye


Doç.Dr. Mustafa YILMAZLAR
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca destek ve yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Yrd.Doç.Dr. Yusuf ATALAY'a (Sakarya Üniversitesi, Fizik Bölümü),

Yurt dışında geçirdiğim zaman diliminde beni motive eden Prof. Dr. Ulrich ECKERN, Dr. Cosima SCHUSTER, Dipl-Phys. Thomas WUNDERLICH'e ve Muhomed FADALALLAH'a (Universität Augsburg, Institut für Physik),

Yardımlarını bir an olsun esirgemeyen hocam ve arkadaşım Arş.Gör. Ufuk ABACI'ya (Kocaeli Üniversitesi, Fizik Bölümü),

Ve benimle beraber emek teri döken sevgili aileme yürekten teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ VE UYGULAMALARI	3
2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi(DFT).....	3
2.2. Elektronik Hamiltonyen.....	3
2.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri.....	8
2.4. Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonu.....	16
2.5. Kohn-Sham Durumlarının Hesabı.....	18
2.6. Band Yapısı Yöntemi.....	19
2.7. Siesta Kodu.....	21
BÖLÜM 3.	
KUANTUM ELEKTRON İLETİMİ.....	23
3.1. İletim Problemi.....	23
3.1.1. Landauer yaklaşımı.....	25
3.1.2. Denge-de-olmayan Green fonksiyonu yöntemi ve iletim problemi.....	28
3.2.SMEAGOL Kodu ve İletim Problemi.....	31
3.3.Bilgisayar Hesaplamaları için Detaylar.....	35

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR.....	36
4.1. Hidrojen Zincirleri Arasında İletim	36
4.2. Lityum Zincirleri Arasında İletim.....	43
4.3. Katkılanmış Bir Boyutlu Zincirler.....	50
4.3.1. Katkılanmış Lityum zincirleri.....	50
4.3.2. Lityum zincirlerinin 2 uyarılmış duruma bağımlılığı.....	52
KAYNAKLAR.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	69

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

\AA	: Angstrom
A	: İletkenin dik bölgesi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Density Functional Theory)
DOS	: Yoğunluk durumları (Density of States)
e	: Elektron Yüğü
E_F	: Fermi enerjisi
E_{xc}	: Değiş-tokuş enerjisi
F	: Evrensel fonksiyon
G_M	: Genişletilmiş molekül
H	: Hamiltonyen
HF	: Hartree-Fock fonksiyonu
I	: Akım
L	: Uzunluk
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)
M	: Kütle
N	: Avagadro sayısı
NEGF	: Dengede olmayan Green Fonksiyonu (Non-Equilibrium Green Functions)
R	: İyonların konumları
R_C	: Kontak direnci
TDDFT	: Zamana bağımlı Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (Time-Dependent Density Functional Theory)
V_H	: Hartree potansiyeli
V_{eff}	: Efektif potansiyeli
V_{ext}	: Dış potansiyel
V_{XC}	: Değiş-tokuş potansiyeli
Z	: Atom sayısı

ε	: Enerji
H	: Planck sabiti
k	: Nokta indisi
ρ	: Yoğunluk
G^R	: Green Fonksiyonu
Θ	: Headside step fonksiyonu
σ	: İletkenlik
$\rho_{\sigma\sigma'}$: Spine bağlı yoğunluk matrisi
∇	: Nabla operatörü
\mathcal{H}	: Hermitian matrisi
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
Ψ_a	: Elektronik hamiltonyenin öz durumları
μ_L	: Sol elektrodun kimyasal potansiyeli
μ_R	: Sağ elektrodun kimyasal potansiyeli

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1	Hesaplama için kullanılan sistemin genel yapısı.....	24
Şekil 3.2	İki elektrot arasında sıkıştırılmış molekül ile açık bir sistem.....	34
Şekil 4.1.	6 H atomu içeren merkezi bölge ile zincirler arasındaki mesafelerin çeşitliliği ve DOS.....	37
Şekil 4.2	H'den oluşan merkezi bölgede atom uzaklıklarının değişimi.....	38
Şekil 4.3.	5 H atomu içeren merkezi bölge ile elektrotlar arasındaki mesafelerin çeşitliliği.....	40
Şekil 4.4.	16 H içeren atomik elektrot sisteminin sistematik görüntüsü.....	42
Şekil 4.5.	LDA yardımı ile hesaplanan molekül-elektrot ayırımı $d=1.2 \text{ \AA}$ olan sistemin iletimi.....	42
Şekil 4.6.	Farklı değiş-tokuş potansiyeli ile 6 enerji fonksiyonu için molekül-zincir ayırımı 2.8 \AA sistem boyunca iletim.....	43
Şekil 4.7.	LDA yardımı ile hesaplanan molekül-elektrot ayırımı $d=2.8 \text{ \AA}$ olan sistemin iletimi.....	44
Şekil 4.8.	Farklı değiş-tokuş potansiyeli ile 6 enerji fonksiyonu için molekül-zincir ayırımı 4.0 \AA sistem boyunca iletim.....	45
Şekil 4.9.	LDA yardımı ile hesaplanan molekül-elektrot ayırımı $d=4.0 \text{ \AA}$ olan sistemin iletimi.....	45
Şekil 4.10.	Merkezi bölge ile zincirler arasındaki uzaklıkların çeşitliliği.....	46
Şekil 4.11.	Li elektrotları ve merkezi bölgeden oluşan sistem için birim hücrelerin çeşitliliği.....	47
Şekil 4.12.	Farklı $b= 4.0 \text{ \AA}$ ile $b=8.0 \text{ \AA}$ arasındaki uzaklık değerleri için iletim katsayısı grafiği.....	48
Şekil 4.13.	Farklı $b= 4.0 \text{ \AA}$ ile $b=8.0 \text{ \AA}$ arasındaki uzaklık değerleri için iletim katsayısı logaritmik grafiği.....	48
Şekil 4.14.	$a=4 \text{ \AA}$ uzunluğunda farklı $b=3.2 \text{ \AA}$, 3.4 \AA ve 3.6 \AA değerleri için iletim katsayısı grafiği.....	49
Şekil 4.15.	Eşit uzaklıktaki 2 Li bloğu arasındaki uzaklığın 3 \AA ile 6 \AA	

	arasındaki değişikliği.....	51
Şekil 4.16.	2 Li atomu ile katkılanmış eşit uzaklıktaki 2 Li bloğunun 3 Å - 6 Å arasında uzaklık değişimi.....	52
Şekil 4.17.	3 Li atomu ile katkılanmış 1 Li atomunun karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.18.	Li için farklı konfigürasyon çeşitleri.....	54
Şekil 4.19.	+x yönünde 4 Li atomu ile -y yönünde simetrik katkılanmış 1 Li atomunun 2.8 Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması.....	55
Şekil 4.20.	+x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde antisimetrik katkılanmış 1 Li atomunun 2.8 Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması...	57
Şekil 4.21.	+x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde ve +y yönünde simetrik katkılanmış 2 Li atomunun 2.8Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.22.	+x yönünde 4 Li atomu ile -y yönünde simetrik katkılanmış 1 Li atomunun 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.23.	+x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde antisimetrik katkılanmış 1 Li atomunun 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.24.	+x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde ve +y yönünde simetrik katkılanmış 2 Li atomunun 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.25.	Merkezi bölgesi 7 Li atomu ve 1 F atomu ile katkılanmış H elektrotlarındaki iletim ile merkezi bölgesi 7 Li atomu ile katkılanmış H elektrotlarındaki iletimin karşılaştırılması.....	62

ÖZET

Anahtar kelimeler: Yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT), İletim özellikleri, Metalik zincirler, Katkılar, Smeagol

Bu çalışmada, yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ve dengede olmayan Green fonksiyonları seviyesinde saçılma teorisini esas alan H ve Li zincirleri için elektronik yapı ve iletim hesaplamaları yapılmaktadır. Sonlu sayıda H ve Li zincirleri alınarak farklı katkı tipleri incelenmektedir. Özellikle kenar-atom ve katkılanmış (H ve Li) atomların farklı konfigürasyonları karşılaştırılmaktadır. Aynı zamanda, eklenmiş veya çıkarılmış atomlarla çeşitli bağ uzunluklarının etkisi çalışılmaktadır. Bu hesaplamalarda DFT için SIESTA kodlarına dayalı SMEAGOL paket program kullanıldı. Yoğunluk durumları üzerinde iletim katsayısının bağımlılığı tartışılıp, özellikle bozulmuş Li zincirleri boyunca iletim araştırılmaktadır. Ayrıca, eklenen, çıkarılan atomların ve bağ uzunluklarının çeşitlenmesinin etkisi çalışılmaktadır. İyonik kümelerin etkisi boş olan durumlarla karşılaştırılmaktadır.

İlk bölümde, bu konu ile ilgili olarak literatürden diğer çalışmalara ait bilgiler verilmektedir. Sırası ile ikinci ve üçüncü bölümde yoğunluk fonksiyonu teorisi ve uygulamaları ve kuantum elektron iletimi ile bilgi verilmektedir. Dördüncü bölümde, elde edilen sonuçlar sunulur ve tartışılmaktadır. H ve Li zincirleri boyunca iletim katsayıları belirlenmektedir. Gösterilebilir ki, bu sistemler eklenen veya çıkarılan atomlarda oldukça etkilidir. İletim katsayısı pikleri atomlarının konumları ile ilgilidir ve büyük uzunluklar için iletim pikleri daha keskin ve enerji bandları dardır. Ek olarak, saçılma bölgesinin geometrisi 1-boyutlu elektrotların davranışı için önemli bir rol oynamaktadır. Çalışmalarımızın doğruluğu diğer çalışmalar tarafından desteklenmektedir.

CALCULATIONS OF THE ELECTRONIC STRUCTURES BASED ON DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT) AND THE TRANSMISSION COEFFICIENT OF NANOSCALED MOLECULAR CONTACTS

SUMMARY

Key Words: Density functional theory (DFT), Transport properties, Metallic chains, Impurities, Smeagol

In this work, the results of electronic structure and transport for H and Li chains, based on density functional theory and scattering theory at the Green's functions level have been presented. The systematic study has been made different impurity including finite H and Li chains. In particular, different configurations of side-atoms and impurity atoms have been compared. For these calculations have been used the SMEAGOL program package relies on the SIESTA code for the DFT. The transmission through distorted Li chains has been especially investigated and the depend of the transmission coefficient on the density of states has been discussed. Also, the influence of the atoms vacancied and added and their various bond lengths has been studied. The effect of formation of an ionic cluster within the chains is compared to vacancy formation.

In the first chapter, it has been given the other works in literature related to this subject. The density functional theory and its applications, the quantum electron transmission have been briefly introduced in second and third chapter, respectively. In fourth chapter the results obtained have been presented and discussed and the transmission coefficients through H and Li chains have been determined. It has been seen that these systems are strongly affected by atoms added or vacancied. It is observed that transmission coefficient peaks have been related to position of atoms; and the energy bands are narrow and transmission peaks are sharper for larger distances. In addition, the geometry of scattering region is played important role for behavior of one-dimensional chains. In this the accuracy of our results are supported by other works.

BÖLÜM 1.GİRİŞ

Son birkaç on yıl içerisinde, yoğunluk fonksiyonu teorisi (Density Functional Theory, DFT) yoğun madde tanımlamak için önemli bir “ab initio” yaklaşımı olarak kullanılmaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımı ile de birleştirilen bu yöntem materyallerin taban durum özelliklerinin hesaplanmasının doğruluğunu sağlar.

Küçük boyutlu aletlerin giderek daha da küçülmesi ve elektronik bileşenlerin devamlı büyüyen işleyişleri için kuantum mekanik etkileri elde edilmiştir. 90’li yılların ortalarında, nano-kontak üretimi için ilk deneyler yapıldı. Nano-bileşenlerin işlevselliği, bileşenler arasındaki iletim özelliklerine bağlıdır ve “ab initio” hesaplamaları yapmak için oldukça avantajlı özelliklere sahiptir.

Bu çalışmada, çok parçacıklı sistemler için elektronik yapının hesaplanmasındaki problem ele alındı. Çok parçacıklı sistemlerin tanımı zor bir problemdir. Problemin çözümü, çeşitli teorik yaklaşımları ele alarak yapılır. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi sistematik düzeltmeleri yapmasından dolayı teorik fizikçiler arasında oldukça popüler bir yöntemdir [1-2]. Problemin analitik davranışı, yalnızca bu yaklaşım ile mümkün olabilir [3]. Çok parçacıklı pertürbasyon teorisi; atomlar, moleküller ve katılar için “ab initio” hesaplamalarında uygulamak için diğer yaklaşımlarla birarada kullanılabilir [4-6]. Fakat parçacıkların sayısı hesaplamaların yüksek sayısal değerinden dolayı nispeten küçük olarak ele alınabilir [7-9].

Elektronların yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak toplam enerji için bir değişim problemi olarak çok parçacıklı sistemler için farklı bir yaklaşım Hohenberg ve Kohn tarafından önerildi [10]. Bu enerji fonksiyonu mutlak temel durum yoğunluğunda minimuma sahiptir. Daha sonra Kohn ve Sham birbiri ile etkileşmeyen parçacıkların yoğunluk miktarı olarak elektronların yoğunluğunun yazılabileceğini ileri sürdüler [11]. Bu çok parçacık problemini oldukça basitleştirir. Yoğunluk fonksiyonu teorisi

elektronik yapı hesaplamaları oldukça yaygın kabul gören bir yöntemdir [12]. Enerji fonksiyonunun kesin bir şeklini veren DFT yönteminin bir eksikliği bilinmemektedir ve yaklaşımlar pratik olarak yapılır [13]. Yalnızca taban durumlar için kesin bir teori olarak tasarlanmasından dolayı, buradaki DFT için ayrıca temel sınırlamalar vardır. Zamana bağımlı yoğunluk fonksiyonu teorisi (TDDFT) bu sınırlamaların üstesinden gelir [14].

Bu tezin amacı, farklı materyal ve farklı zincirler için, iki elektrot arasındaki tek atomik zincirlerin iletim özelliklerinin incelenmesidir. Bunları çalışmak için SIESTA[64]ve SMEAGOL[9] programları kullanıldı. Hohenberg, Kohn ve Sham tarafından geliştirilen yoğunluk fonksiyonu teorisi temel alındı. H ve Li elektrotları ve simetriye karşı asimetrik bozulmaları ile ilgilenmekteyiz. H ve Li elektrotları basit model sistemlerinde çok iyi tanımlanan özelliklere sahip olması ve nano-kontaklar üzerindeki iletim katsayısındaki sistematik çalışmalardan, asimetrik konfigürasyonlar ile zayıf bağ mesafelerinin karşılaştırılmasından kaynaklanmaktadır.

Tezde genel olarak H ve Li zincirleri ile belirlenen, basit sistemler için iletim katsayısı ve elektronik yapı incelenmektedir. 2.bölümde yoğunluk fonksiyonu teorisinden kısaca bahsedilmekte, yapısal kurulum ve hesaplama yöntemleri hakkında bilgi verilmekte, 3. bölümde kuantum iletim problemi incelenmekte ve elektronik yapının nasıl hesaplandığı tartışılmaktadır. 4. bölümde en basit zincir modeli için sonuçlar ve modellerin önemli parametreleri ve Li zincirindeki katkılar araştırıldı.

BÖLÜM 2. YOĞUNLUK FONKSİYONU TEORİSİ ve UYGULAMALARI

2.1. Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (Density Functional Theory, DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisinin temeli, 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg-Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT’de esas olarak etkileşen çok elektronlar sistemlerinin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir. DFT, hesaplamalara dayalı yoğun madde fiziği ve malzeme biliminde oldukça yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir ve metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanların temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Ayrıca bu yöntemin başarısı, sadece yük hacimli malzemelerle sınırlı olmasından değil aynı zamanda protein ve karbon nano tüpler gibi karmaşık materyallere de uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır.

2.2. Elektronik Hamiltonyen

İyon ve değerlik elektronlarının bir kompozisyonundan oluşan bir katı ele alınsın. İyonlar, çekirdek ve sıkıca bağlı çekirdek elektronlarından oluşur. Her bir çekirdek $Z \cdot e$ yükü taşır (Z kimyasal elementin atom sayısı, e ise elektron yüküdür.) Daha sonrasında, çekirdek elektronlarının katının iletim özelliklerine katkıda bulunmadığı varsayılarak, sadece değerlik (mobil) elektronları, metalik iletkenlik gibi etkilerle ilgilenilir. Çekirdek ve değerlik elektronları arasındaki sıkı ayırım ideal bir durumdur. Fakat bu durum katıyı değerlik elektronları ve iyonların etkileşimi terimleriyle tanımlamaya olanak sağlar. Böylece üç elemanlı bir Hamiltonyen

$$\hat{H} = \hat{H}_{iyon} + \hat{H}_{elektron} + \hat{H}_{iyon-elektron} \quad (2.1)$$

ortaya çıkar.

İyonik alt sistem, iyonların kinetik enerjisini ve iyon-iyon Coulomb etkileşimine bağlı potansiyel enerjiyi içerir:

$$H_{iyon} = H_{iyon,kin} + H_{iyon-iyon} = \sum_{\mu} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_{val,\mu} Z_{val,\nu}}{|R_{\mu} - R_{\nu}|} \right) \quad (2.2)$$

Elektronik alt sistem de, elektronların kinetik enerjisini ve elektron-elektron Coloumb etkileşmesine bağlı potansiyel enerjiyi içerir:

$$H_{el} = H_{el,kin} + H_{el-el} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right) \quad (2.3)$$

Son olarak, elektronik ve iyonik alt sistemlerin bir araya getirilmesi iyon-elektron Coulomb etkileşmesinin potansiyel enerjisi ile verilir

$$H_{iyon-el} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu} \sum_i \frac{Z_{val,\mu}}{|R_{\mu} - r_i|} \quad (2.4)$$

Burada M_{μ} ve m , R_{μ} ve r_i gibi sırası ile iyonların kütlelerini ve konumlarını temsil eder. Ayrıca $Z_{val,\mu}$, R_{μ} konumunda iyon tarafından sağlanan değerlik elektronlarının sayısıdır.

Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü olan $|\Psi\rangle$

$$H|\Psi\rangle = \epsilon|\Psi\rangle \quad (2.5)$$

öz değer denkleminin elektronik ve iyonik koordinatların tüm setlerine $\{R_{\mu}\}$, $\{r_i\}$ bağlıdır. Problemin tamamının çözümü, iyonik ve elektronik serbestlik derecelerini

içerdiğinden, oldukça zordur. Fakat dikkate değer bir basitleştirme Born-Oppenheimer yaklaşımı ile sağlanır [21]. Bu yaklaşımın sonucunda elektronik problem ile iyonik problem ayrılır. Fiziksel açıdan, ayrıştırma iyonların elektronlara göre çok daha ağır olduğu gerçeğine dayanır. Bu nedenle, elektronlar konumlarını bir anda ayarlayabilirler, örneğin elektronlar iyonik hareketi adyabatik olarak takip ederler. Elektronik hareketin zaman ölçeği üzerine, çekirdekler tamamıyla hareket etmezler, sabitlenmiş konumlarda kalırlar.

Eğer iyonlar $\{R_\mu\}$ konumunda duruyorsa elektronik problem için Schrödinger denklemi

$$(H_{el} + H_{iyon-el})\psi_a(\{r_i, R_\mu\}) = E_a(\{R_\mu\})\psi_a(\{r_i, R_\mu\}) \quad (2.6)$$

şeklinde verilir. Burada ψ_a , $H_{el+} = H_{el} + H_{iyon-el}$ elektronik Hamiltonyen'in öz durumlarını göstermektedir. Öz durumlar, normalize edilemeyeceği düşünülen ortogonal fonksiyonlardır. İyonların konumları, H_{el+} elektronik Hamiltonyen, ψ_a dalga fonksiyonu ve E_a öz değerler parametre olarak rol oynarlar. Ψ_γ dalga fonksiyonu elektronik problemin tam çözümleri olan ψ_a cinsinden

$$\Psi_\gamma(\{r_i, R_\mu\}) = \sum_a \phi_{\gamma a}(\{R_\mu\})\psi_a(\{r_i, R_\mu\}) \quad (2.7)$$

olarak yazılır. (2.7) denkleminin karmaşıklığını ortadan kaldırmak için bazı yaklaşımlar ortaya atılmıştır. Bunlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşımıdır.

Bu teorem malzeme özelliklerini kuantum mekanik yasalarından yararlanarak keşfetmeyi amaçlar. N elektronlu atomun çekirdeği tarafından oluşturulan dış potansiyel alanında hareketinin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan eski geleneksel elektron yapı yöntemlerinde ise N sayısı küçük seçilse bile bileşke dalga fonksiyonları karışıktır ya da N sayısı arttıkça hem sistemin çözümü zorlaşır hem de hesaplama süresi uzar.

DFT'nin kullandığı $\rho(r)$ tek cisim yoğunluğu sadece üç uzaysal koordinatın fonksiyonu olduğundan büyük sistemlerde de hesaplama kolaylığı sağlar. Sistemdeki tüm elektronlarla ve çekirdekle etkileşen bireysel elektronların etkileşimini ele alan Hartree-Fock teoreminin aksine, bu teoremde bütün elektron sistemi ele alınır.

N adet elektrondan oluşan r noktasına yerleşmiş $V_{ext}(r)$ dış potansiyele sahip çok cisimli bir sistem ele alınırsa Schrödinger denklemi ile bu sistemin özellikleri hesaplanabilir. Böylece sistemin Hamiltonyeni,

$$H = \sum_i \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) + \sum_i V_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.8)$$

şeklinde tanımlanır. Hamiltonyeni (2.8) de verilen N elektronlu sistem için yazılan Schrödinger denklemi, N tek elektron Schrödinger denklemine indirgenildiğinde,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon \Psi_i(r) \quad (2.9)$$

elde edilir. Burada $\Psi_i(r)$ tek elektron dalga fonksiyonları ve $V(r)$ tek elektronun tüm etkileşimlerini kapsayan potansiyeldir. Potansiyel terimi

$$V(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. (2.10)'daki ilk terim iyonlarla olan etkileşim, ikinci terim diğer elektronlarla olan etkileşim ve üçüncü terim ise değiş-tokuş ve korelasyon (karşılıklı etkileşme) etkileşimini ifade eder.

Homojen olmayan elektron gazının taban durumunu bulmak için DFT yöntemi Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilmiştir. Böyle bir sistemin parçacık yoğunluğu,

$$\rho(r) = N \int |\Psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N \quad (2.11)$$

ile ifade edilir ve burada Ψ_0 sistemin taban durumu dalga fonksiyonudur. Sistemin taban durumu enerjisinin, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak tanımlanabileceğini ortaya atan Hohenberg-Kohn enerji fonksiyonelinin iyonlarla etkileşimi ifade eden $V_{ext}(r)$ ile belirlenen yoğunluk, sistemi betimlemek için dalga fonksiyonu yerine kullanılabilir.

Enerji fonksiyoneli minimum yapan yoğunluğun bulunabileceği Kohn-Sham, Hohenberg-Kohn teoremleri kullanılarak oluşturulan Kohn-Sham denklemleri

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int dr' dr \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Yoğunluk fonksiyonelinin

$$V_{etk} = \int dr \frac{\rho(r)}{|r-r'|} + V_{XC}[\rho(r)] + V_{ext}(r) \quad (2.13)$$

şeklinde tanımlanması ve

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.14)$$

ifadesinde verilen yoğunluğun minimize edilmesiyle,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{etk}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon \Psi(r) \quad (2.15)$$

denklemini elde edilir. Bu denklem öz uyumlu çözülmeli ve başlangıç yoğunluğundan V_{etk} hesaplanmalıdır.

Yoğunluk fonksiyonelinin verilen yoğunluğa göre minimize edilmesi ile elde edilen denkleme $V_{etk}(r)$ değeri yazılarak Ψ_i 'ler elde edilir. Elde edilen Ψ_i 'ler ile yoğunluk fonksiyonelinin yeni yoğunluk elde edilir. Son olarak elde edilen yoğunluk bir sistem için parçacık yoğunluğu denkleminde yazılarak sistemin taban durumu enerjisi bulunur. Kohn Sham denklemlerinde ifade edilen E_{XC} teriminin şekli bilinmediğinden, yoğunluk fonksiyoneli olarak yazmak zordur. Bunun için Yerel

Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation, LDA) veya (Generalized Gradient Approximation, GGA) yaklaşımı kullanılmaktadır.

DFT'nin bazı özellikleri;

- Bir taban durumu teorisidir,
- Uyarılmış durumlara ve zamana-bağlı potensiyellere uygulanabilmektedir,
- Açık kabuk sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir,
- Melez DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır,
- DFT, yerel ve yerel olmaya fonksiyonların her ikisini de kullanabilmektedir,

şeklinde sıralanabilir.

DFT'de toplam elektron yoğunluğu tek elektron yoğunluklarına ayrıştırılabilir. Bu özelliği ile tek elektron dalga fonksiyonları Hartree-Fock teorisindekilerle benzerlik gösterir. Elektronlar arasındaki çok cisim etkileşimleri atomlar arası mesafenin birkaç katı kadarsa o zaman Hartree-Fock yaklaşımı LDA yaklaşımından daha iyi sonuçlar verir.

Moleküler orbitaller çok cisim veya elektron korelasyon etkilerini tasvir etmek için Hartree-Fock tabanlı yaklaşımlar kullanılan matematiksel yapılardır. Bu orbitaller atomlar arası uzaklıkların birkaç katı kadar olabilmektedir. Bu durumda atomlar arası mesafelerden daha küçük olayların tasvirinde yaklaşma süreci çok yavaş olmaktadır. Denemeler sonucunda LDA yönteminin metaller, geçiş metallerinin bileşikleri ve hatta inorganik bileşiklerin özellikle yapısal özelliklerinin incelenmesinde çok uygun olduğu gözlenmiştir.

2.3. Hohenberg-Kohn Teoremleri

Çok parçacıklı problemin çözümü için kullanılan yoğunluk fonksiyonu teorisinin ardında Hohenberg-Kohn tarafından [37] formüle edilen teoremler yatmaktadır. Bu teoremler, yoğunluk fonksiyonu biçiminde oldukça önemli bir olay olarak ortaya çıkmaktadır.

Yoğunluk fonksiyonu teorisi yoğunluk ve değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin $E_{xc}[\rho(r)]$ evrensel enerji fonksiyonu ve $\rho(r)$ elektron yoğunluk dağılımının terimlerinde taban durum elektronik dalga fonksiyonun hesaplanma problemini yeniden biçimlendirilir. Çok elektronlu Schrödinger denkleminin çözümü, etkin tek elektron eşitliklerinin ve enerji fonksiyonunun doğru yaklaşımlarını bulma problemi ile yer değiştirir. Elektronik taban durumunu dikkate alarak, yoğunluk fonksiyon teorisi kurallara uygun olarak Thomas-Fermi teorisinin ötesinde elektronik yoğunluk yaklaşımının gelişmiş bir hali ve elektronik bağıntıları ihmal eden Hartree-Fock yöntemine alternatif olarak verilebilir. P.Hohenberg ve W.Kohn tarafından verilen iki teorem [22] aşağıda verilmektedir. Yazarlar, orjinal çalışmalarında spinden bağımsız potansiyel ile ilgilenirler ve taban durumu dejenere edilir. M. Levy [23] daha sonra kurallar bakımından önemli olan, dejenere olmayan taban durumu sınırlarını ortadan kaldırdı. Fakat nitelik açısından dejenere olmayan durum ele alınabilmektedir.

Teorem 1

$\rho_0(r)$ temel durum elektron yoğunluğu ile bağlantılı ve çok parçacıklı sistemlerin Hamiltonyeni, dışarıdan gelen potansiyeli V_{ext} arasında bir uyum vardır. Bu teorem işlemin tersinden gidilerek ispat edilebilir.

Diğer bir deyişle; taban durumu $\rho_0(r)$ elektron yoğunluğu $V_{ext}(r)$ dış potansiyeli belirler.

Teorem 2

$E[\rho(r)]$ Toplam enerji fonksiyonu $\rho_0(r)$ uygun temel elektron yoğunluğu için minimumdur.

$$E[\rho_0(r)] < E[\rho(r)] \quad (2.16)$$

Teoremi ispat etmek için, ilk olarak küçük bir sabit ile farklılık gösteren $V_{ext}(r)$ ve $V'_{ext}(r)$ dış potansiyellerinin iki farklı temel durumu $|\Psi_0\rangle$ ve $|\Psi'_0\rangle$ ortaya çıkardığını gösterilir.

Bu durum sonrasında, Schrödinger denklemi aşağıdaki gibi verilir:

$$[H_{el,kin} + H_{el-el} + H_{ext}]|\Psi_0\rangle = \varepsilon_0|\Psi_0\rangle, \quad [H_{el,kin} + H_{el-el} + H'_{ext}]|\Psi'_0\rangle = \varepsilon'_0|\Psi'_0\rangle \quad (2.17)$$

Burada ε_0 ve ε'_0 taban durum enerjileridir. $|\Psi_0\rangle = |\Psi'_0\rangle$ olduğu kabul edilirse

$$[H_{ext} - H'_{ext}]|\Psi_0\rangle = [\varepsilon_0 - \varepsilon'_0]|\Psi_0\rangle \quad (2.18)$$

denklemi elde edilir. Sonuç olarak, dış potansiyel bir sabit ile değişecektir ve bu kabullenime yakın düşmektedir. Bu nedenle, $V_{ext}(r) \neq V'_{ext}(r)$ ve $|\Psi_0\rangle \neq |\Psi'_0\rangle$ olduğu gösterilmelidir. Fakat birleşik taban durum elektron yoğunlukları $\rho_0(r)$ ve $\rho'_0(r)$ için $\rho_0(r) \neq \rho'_0(r)$ olduğu kanıtlanmalıdır

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 &= \langle \Psi_0 | H_{el,kin} + H_{el-el} + H_{ext} | \Psi_0 \rangle \\ &< \langle \Psi'_0 | H_{el,kin} + H_{el-el} + H_{ext} | \Psi'_0 \rangle = \varepsilon'_0 + \int d^3r [v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)] \rho'_0(r) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Benzer tartışmalar aşağıdaki denkleme götürür;

$$\varepsilon'_0 < \varepsilon_0 + \int d^3r [v'_{ext}(r) - v_{ext}(r)] \rho_0(r) \quad (2.20)$$

$\rho_0(r) = \rho'_0(r)$ olduğu kabul edilerek (2.19) ve (2.20) denklemlerinin birleşiminden $\varepsilon_0 + \varepsilon'_0 < \varepsilon'_0 + \varepsilon_0$ elde edilir. Bu zıt bir durumdur. Bu nedenle, dejenere olmayan taban durumlarının farklı taban durum yoğunluklarına neden olduğu ortaya çıkar.

Her bir yoğunluk sonuç olarak tek bir dış potansiyelden ortaya çıkar ve bu birinci teoremin kanıtıdır.

Dış potansiyel $V_{ext}(r)$ bir kez tanımlandığında, H_0 Hamiltonyen'i tamamı ile belirlenir. Öz durumlar ve taban durum yoğunlukları $\rho_0(r)$ elde edilir. Teorem 1' e bağlı olarak dış potansiyelden taban durum yoğunluğuna gitmek tersinirdir. Herhangi bir N-elektron sisteminin verilen taban durum yoğunluğunda sistemin Hamiltonyen'i ve öz durumları herhangi bir operatörün tahmini değeri kesin bir şekilde belirlenir. Özel olarak, ε_0 taban durum enerjisi sadece $\rho_0(r)$ 'nin fonksiyonudur. Toplam enerji fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | H_{el,kin} + H_{el-el} + V_{ext}(r) | \Psi \rangle \quad (2.21)$$

Burada $V_{ext}(r)$, ε_0 taban durum enerjisi ve $\rho_0(r)$ taban durum yoğunluğundaki sisteme özel dış potansiyeldir. Ayrıca, $|\Psi\rangle$ N-elektronlu sistemin $\rho(r)$ taban durum yoğunluğuna karşılık gelir. Taban durum enerjisi sadece $\rho_0(r)$ ile tanımlandığından $\rho(r) = \rho'(r)$ için titreşim temeli aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\varepsilon_0 = E[\rho_0(r)] < E[\rho(r)] \quad (2.22)$$

Bu nedenle taban durum enerjisi, toplam enerji fonksiyonunda yoğunluğu değiştirerek minimize edilebilir ve bu sonuçta iyi bir yaklaşımdır. Hamiltonyen elektronların kinetik enerjilerini ve elektron-elektron etkileşimini gösterdiği için dış potansiyeye bağlı değildir.

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | H_{el,kin} + H_{el-el} | \Psi \rangle \quad (2.23)$$

Bu denklem, $\rho(r)$ elektron yoğunluğunun evrensel fonksiyonudur ve

$$\langle \Psi | H_{ext} | \Psi \rangle = \int d^3r v_{ext}(r) \rho(r) \quad (2.24)$$

elde edilir. Böylece toplam enerji fonksiyonu

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int d^3 r v_{ext}(r)\rho(r) \quad (2.25)$$

(2.23) ile verilen $F[\rho(r)]$ evrensel fonksiyonu daha yakından bakmak istersek, kinetik enerji fonksiyonu tanımlamak faydalı olur:

$$T[\rho(r)] = \langle \Psi | H_{el,kin} | \Psi \rangle \quad (2.26)$$

Doğrudan terim (Hartree) ile elektron-elektron Coulomb etkileşmelerinin ayrılmasıyla,

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho_{\sigma}(r)\rho_{\sigma'}(r)}{|r-r'|} + \int d^3 r v_{ext}(r)\rho(r) + W_{xc}[\rho(r)] \quad (2.27)$$

elde edilir. Burada $W_{xc}[\rho(r)]$ fonksiyonu H_{el-el} Hamiltonyen'ine bağlı tüm enerjileri kapsar ve doğrudan terim içermez. Denklem Hartree-Fock teorisine [24] bağlı olarak

$$W_x[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{|\rho_{\sigma,\sigma'}(r,r')|^2}{|r-r'|} \quad (2.28)$$

şeklinde değişim terimi ve Hartree-Fock yaklaşımının ötesine gidildiğinde alınan $W_c[\rho(r)]$ ile ilgili katsayıları içerir. (2.28) denkleminde spine bağlı yoğunluk matrisi $\rho_{\sigma,\sigma'}(r,r')$ uygulandığında

$$\rho_{\sigma,\sigma'}(r,r') = \langle \Psi | \hat{\rho}_{\sigma,\sigma'}(r,r') | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{\psi}_{\sigma'}^+(r') \hat{\psi}_{\sigma}(r) | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

elde edilir. Teorem 1, elektron yoğunluk yaklaşımının doğruluğunu söylerken, Teorem 2, elektron yoğunluğundan taban durum yoğunluğu hesaplamalarını sağlayan pratik durumu oluşturur. Doğru taban durum yoğunluğundan, toplam enerji

fonksiyonunun minimumunun incelenmesi sonucunda W.Kohn ve L.J.Sham [25] titreşimin temellerini uygulayabildiler ve sonrasında etkili tek parçacık denklemlerini elde ettiler.

(2.27) denkleminde başlamak ve μ Lagrange çarpanı tanımlayarak (kimyasal potansiyel) parçacık konumu hesaba katılırsa varyasyon prensibi aşağıdaki gibi olur:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(r)} \left(E[\rho(r)] - \mu \int d^3r \rho(r) \right) = 0 \quad (2.30)$$

Buradan, Euler-Lagrange denkleminde ulaşılır:

$$\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + v_H(r) + v_{ext}(r) + \frac{\delta W_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \mu \quad (2.31)$$

Hartree potansiyeli ise

$$V_H(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.32)$$

şeklinde tanımlanır. Bu noktada W.Kohn ve L.J.Sham, gerçek bir sistemle aynı taban durum yoğunluğuna sahip olduğu düşünülen etkileşmeyen parçacıklardan oluşmuş bir sisteme uygulama hilesine başvurdular. Uydurulan sistemin $V_{eff}(r)$ etkin potansiyeline bağlanır, bunun şekli daha sonra tanımlanacaktır. Elektron-elektron etkileşimi olmaksızın sistemi ele alırken, tek parçacık durumları $\{|\chi_\alpha\rangle\}$ ve tek parçacık enerjileri ϵ_α ile ilgilenebilir ve Schrödinger denkleminde ilişkilendirilebilir

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \chi_{\alpha,\sigma}(r) = \epsilon_\alpha \chi_{\alpha,\sigma}(r) \quad (2.33)$$

Bu durumda etkileşimsiz sistemin toplam enerji fonksiyonu aşağıdaki şekle indirgenir:

$$\bar{E}[\rho(r)] = \bar{T}[\rho(r)] + \int d^3r V_{eff}(r) \rho(r) \quad (2.34)$$

ve tek-parçacık dalga fonksiyonunun tanımlanmasına bağlı olarak etkileşimsiz sistemin kinetik enerji fonksiyonu $\tilde{T}[\rho(r)]$ çözümlenebilir:

$$\tilde{T}[\rho(r)] = \sum_{\alpha,\sigma}^{occ} d^3r \chi_{\alpha,\sigma}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \chi_{\alpha,\sigma}(r) \quad (2.35)$$

Uygun tek parçacık durumlarını arttıran $V_{eff}(r)$ potansiyelinin bulunması gerektiğini söylemek önemlidir. Her nasılsa bu kabullenimden [26] daha fazla problem ortaya çıkmaz. (2.27) denkleminde, bilinmeyen değişim-ilişkilendirme fonksiyonu $E_{xc}[\rho(r)]$ gibi bir $\tilde{T}[\rho(r)]$ kullanılarak $T[\rho(r)]$ ve $W_{xc}[\rho(r)]$ bilinmeyen fonksiyonları yazılır:

$$T[\rho(r)] + W_{xc}[\rho(r)] = \tilde{T}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.36)$$

Bu durum, öz-uyumlu bir şekilde değiştirilmiş toplam enerji fonksiyonuna öncülük eder

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] = & \sum_{\sigma} \sum_{\alpha}^{occ} \int d^3r \chi_{\alpha,\sigma}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \chi_{\alpha,\sigma}(r) \\ & + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\sigma,\sigma'} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho_{\sigma}(r) \rho_{\sigma'}(r')}{|r-r'|} + \int d^3r v_{ext}(r) \rho(r) + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.37) \end{aligned}$$

$\rho(r)$ nin değiştirilmesiyle, toplam enerji fonksiyonu minimize etmek için, etkileşmeyen problemin yoğunluğunda yerine yazılır. Böylece gerçek ve hayali sistemlerin temel durum yoğunlukları tanım ile çelişir. Etkileşimsiz sistemin yoğunluğunu kullanmak, Slater determinantı ile verilen etkileşimli problemin dalga fonksiyonu olduğu anlamına gelmez. ϵ_{α} Lagrange çarpanı kullanan, tek parçacık korunumu elde edilir ve Euler-Lagrange denklemi

$$\frac{\delta}{\delta \chi_{\alpha,\sigma}^*(r)} \left(E[\rho(r)] - \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \int d^3r |\chi_{\alpha,\sigma}(r)|^2 \right) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) - \varepsilon_{\alpha} \right) \chi_{\alpha,\sigma}(r) = 0 \quad (2.38)$$

oluşur. Burada değiş-tokuş korelasyon (karşılıklı etkileşme) potansiyeli, değiş-tokuş korelasyon (karşılıklı etkileşme) fonksiyonundan elde edilir:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.39)$$

(2.33) ve (2.38) denklemlerinin karşılaştırılmasıyla etkileşimsiz sistemin etkin potansiyeli $V_{eff}(r)$ oluşturulur:

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \quad (2.40)$$

(2.38) Euler-Lagrange denkleminin Kohn-Sham denklemi denir. Şekil olarak, (2.38) ve (2.40) de verilen $V_{eff}(r)$ tek parçacık Schrödinger denklemi ile özdeştir. Bu nedenle, Kohn-Sham denklemlerinin çözümü verilen etkin potansiyel için basittir. Fakat potansiyel halen elektronik yük yoğunluğunu içerdiğinden, istikrarlı bir çözüm gereklidir. Kohn-Sham denklemlerinin çözümü tek parçacık dalga fonksiyonunu elde etmeyi sağlar ve bu nedenle etkin potansiyeli iyileştiren yeni bir yoğunluk dağılımı elde edilir.

Birbiri ile etkileşmeyen parçacıkların hayali bir sisteminin uygulaması gerçek tek parçacık problemi üzerindeki karmaşık çok-parçacıklı problemin planlanmasını sağlar. Fakat Kohn-Sham denkleminin gelen tek parçacık durumları herhangi bir fiziksel anlamdan yoksundur. Aynı şey, ε_{α} enerjileri içinde geçerlidir, ε_{α} 'lar Lagrange çarpanından başka bir şey değildir. Sadece en yüksek işgal edilmiş orbital bir istisnadır, çünkü tam olarak iyonizasyon potansiyeline eşittir [27-29]. Diğer tek parçacık enerjilerini, uyarılma enerjileri terimleri ile tanımlamak kurallar açısından doğru değildir. Fakat pratikte sıklıkla doğru olarak görülür.

Daha önce gösterilen Hohenberg-Kohn teoremleri spin polarize olmadığı tahmin edilen sistemlerin taban durumlarına uygulanır. Eğer, elektron yoğunluğu spin yukarı durumları için bir bileşen, spin aşağı durumları için bir bileşene ayrılırsa Hohenberg-Kohn teoremleri genişletilmelidir. Bu genelleştirme ilk olarak U.von Barth ve L. Hedin [30], rölativistlik sistemler için A. K. Rajagopal ve J. Callaway [31] tarafından analiz edilmiştir. Spin polarizasyonu, örneğin dış manyetik alan gibi dış potansiyele bağlı olarak simetri kırılmasının sonucu olabilir, ya da elektron-elektron etkileşmesinden ortaya çıkabilir. Bu nedenle, değişim düzeltme potansiyeline bakılmalıdır. Her bir durumda, gerçek iki bileşenle spinör dalga fonksiyonları ve buna bağlı olarak Hamiltonyen'de 2x2 matrislerle ilgilenilmelidir. Spin polarize olmayan Kohn-Sahm denklemlerinde olduğu gibi işlemlere devam edilirse sonuca varılır. Spin dejenere durumda olduğu gibi her iki spin doğrultusunda ayrıştırılmış denklemler yerine, tek parçacık dalga fonksiyonlarında spin yukarı ve spin aşağı için çiftlenmiş denklemler elde edilir

$$\sum_{\sigma'} \left(-\delta_{\sigma,\sigma'} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^{\sigma,\sigma'}(r) - \delta_{\sigma,\sigma'} \mathcal{E}_{\alpha,\sigma} \right) \chi_{\alpha,\sigma'}(r) = 0 \quad (2.41)$$

Burada genelleştirilmiş etkin potansiyel matrisi tanımlanır

$$V_{eff}^{\sigma,\sigma'}(r) = \delta_{\sigma,\sigma'} V_H(r) + V_{ext}^{\sigma,\sigma'}(r) + V_{xc}^{\sigma,\sigma'}(r) \quad (2.42)$$

Bu denklemden, spin polarizasyon etkisi, spinin dış potansiyel ve değişim düzeltme potansiyeline olası bağımlılığına bağlı olarak ortaya çıkabilir. (2.41) genişletilmiş Kohn-Shan denklemindeki $\mathcal{E}_{\alpha,\sigma}$ Lagrange çarpanı açıkça σ spin indisine bağlı olduğu belirtilmelidir.

2.4. Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonu

Herhangi bir elektronik yapı hesaplamalarının en zoru, elektron-elektron etkileşimlerinin sonuçlarını içine alan problemdir. Elektronlar birbirleri arasındaki sistemin Coloumb enerjisi uzaysal olarak tutulan elektronların ayrılmasını azaltabilir;

fakat elektronları ayırmak için bozucu elektronik dalga fonksiyonunun kinetik enerji değerine karşılık dengede tutmak zorundadır. Çok elektronlu sisteminin dalga fonksiyonu elektronların fermiyon olmasından dolayı herhangi iki elektronun değişimi altında antisimetrik olmalıdır. Dalga fonksiyonunun antisimetrik olması, aynı spine sahip elektronlar ve bundan dolayı sistemin Coloumb enerjisinin azalması arasında uzaysal dağılım üretir. Dalga fonksiyonunda antisimetriden dolayı enerjideki bu azalma değiş-tokuş enerjisi olarak isimlendirilir. Eğer uzaysal olarak ayrılan karşı spine sahip elektronlar ise, Coloumb enerjisi azaltılabilir. Korelasyon enerjisi olarak isimlendirilen elektronların kinetik enerjisinin artma değerinde Coloumb enerjisi azalır.

Homojen olarak bilinen elektron gazı hariç, değiş-tokuş ve korelasyon için kesin fonksiyonların bilinmemesi olarak modelleme, değiş-tokuş ve korelasyon etkileşmelerindeki KS DFT içerisinde zor olur. Ancak, gerçek sistemlerin hesaplanmasına izin veren yaklaşımlar bulunur. Bu nedenle, çok fazla kullanılan yerel yoğunluk yaklaşımı(LDA) [11-20] gibi bazı yaklaşımlar yapılır

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \rho(r) e_{xc}(\rho) \quad (2.43)$$

Tamamen aynı olan elektron [32] gazı için e_{xc} fonksiyonu sayısal olarak bilinir.

LDA üzerindeki gelişmeler için mantıklı bir sonraki basamak, yoğunluğun gradyenidir. Bu yaklaşım Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşıklığı (Generalized Gradient Approximation,GGA) [33] olarak isimlendirilir

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r F(\rho, \nabla\rho) \quad (2.44)$$

Mutlak değiş-tokuş korelasyon potensiyeli yerel olmazken, burada bahsedilen LDA ve GGA yerel yaklaşımlardır.

2.5. Kohn-Sham Durumlarının Hesabı

Kohn-Sham eşitliğini çözmek için iki farklı yöntem vardır. Bunlardan ilki Kohn-Sham Hamiltonyen'i ve dalga fonksiyonu bir gerçek-uzay yaklaşıklığıdır. [12-20], [32-34] de bir sayısal örgü üzerinde temsil edildi.

İkinci yöntem tamamlanmış bir temel set üzerinde Kohn-Sham orbitallerinin genişlemesine dayanır. Bu yöntem SMEAGOL paket programında kullanılır. Burada Kohn-Sham (KS) eşitliğinin çözümü için çeşitli tasarımlar vardır. KS orbitalleri aşağıdaki şekilde genişletilebilir:

$$\psi_i(r) = \sum_l c_l^i \phi_l(r) \quad (2.45)$$

Burada $\phi_l(r)$ fonksiyonların bir temel setidir. İki büyük grupta [35-38] temel setler bölünebilir: Düzlem dalgaları (Plane Waves, PW) ve yerleşmiş atomlar. Ayrıca bu ikisinin karışımın yeni bir yapısı da mümkündür. Düzlem dalgaları yerleşmiş durumları tanımlamak için temel fonksiyonların büyük bir sayısını gerektirir. Ancak, bir yerleşmiş temel setin kullanımında avantajın bir sayısı vardır. Bunlardan biri etkileşim aralığı sonludur ve bunun sonucunda Hamiltonyen matris elemanları uzakta olmayan orbitaller için sıfıra gider. Bundan dolayı, Hamiltonyen ve üst üste gelme matrisi $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ görel olarak bilgisayar zamanı ve kaydolun hafıza için daha seyrek olur. Bu temel set, her biri atomik çekirdeklerinde merkezlenmiş atomik orbitallerin sonlu bir sayısından (LCAO) oluşur. İlk olarak, bu atomik orbitaller çekirdeklerin uzaklıkları ile gitgide hızlanarak azalan Slater orbitalleri idi. Daha sonrasında anlaşıldı ki Slater tipindeki orbitaller Gaussian orbitaller yerine lineer kombinasyonu olabileceği yaklaşımı yapıldı. Gaussian temel fonksiyonu ile diğer integraller ve üst üste gelme hesaplamaları daha kolay olduğundan dolayı, büyük sayısal hafıza sağlarlar. Bu setlerin en küçüğü minimum temel set (single-zeta, SZ) olarak isimlendirilir ve her bir elektron için temel fonksiyondan oluşur. En büyük olanı tam anlamıyla her bir atom üzerinde temel fonksiyonun yüzlercesini içerebilir. Bu bağlantıda prensip olarak büyük bir parçasını alan değerlik elektronlarıdır. Bu etkinin tanımlanmasından dolayı, bir temel setten daha fazlası tarafından değerlik

orbitallerini yeniden gösterebilmek oldukça geneldir. Her bir değerlik atom ile bağıntılı birçok temel fonksiyon bu temel setlerin içinde vardır. Her bir valans atomik orbital ile bağlantılı birçok temel fonksiyon içeren temel setler vardır. Bunlar, çift valans (valance double, DZ), üç katlı valans (valance triple, TZ) olarak isimlendirilir.

2.6. Bant Yapısı Yöntemi

Orbitaller bir atomun kesikli enerji seviyelerini oluşturur. Orbitalleri dolduran ise durgun bir serbest atomun elektronlarıdır. Moleküler orbitaller birçok atomun atomik orbitallerinin yarılarak atom sayısı ile orantılı bir şekilde bir araya gelmesi ile oluşurlar ve bu şekilde üst üste örtüşen dalga fonksiyonu meydana gelir. 10^{20} mertebesinde veya üstünde atom bir araya geldiğinde orbitallerin enerjileri arasındaki fark, sayıları çok çok büyük değerlere ulaştığı için çok küçülür. Fakat bazı enerji seviyeleri, bazı enerji aralıklarının orbital içermemesinden dolayı ayırt edilemeyecek kadar çok küçük olur. Bir katının enerji seviyeleri arasındaki fark uzun zaman aralığında Heisenberg'in enerji belirsizliği ile kıyaslanabilir ve fononların enerjileri seviyesinde olan elektronların enerjileri mertebesinde dir. Bir katının elektronik bant yapısı, bir atomun çok sayıda bantlara sahip olmasından dolayı 'yasak' ve 'izinli' bantlar içerir.

Yalıtkanlarda E_g yasak enerji aralığı ile ayrılmış iki banttandır biri elektronlar tarafından tamamıyla doldurulmuş üstteki bant ise tamamen boştur. Fermi enerjisi de (E_F) bu aralıkta bulunur. Dolayısıyla bu aralıkta izinli bir enerji düzeyi olmadığından yalıtkanlarda elektrik iletkenliği gözlenmez. Metallerde ise pek çok izinli enerji düzeyi bulunduğu için elektrik iletkenliği gözlenir. Fermi enerjisi de izinli bant içindedir. Yarıiletkenlerin ve yalıtkanların bant yapısı birbirlerine çok benzer. Fakat yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı, yalıtkanların yasak enerji aralığından daha küçük olmasından dolayı valans bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilir. Elektron, yarıiletkende pek çok izinli enerji seviyesinde bulunduğu için elektrikçe iletken dir.

İkinci Hohenberg-Kohn teoremi birbiri ile etkileşimli elektron sistemlerinin temel durumunun belirlenmesi için değişik prensiplerini ortaya koyar. Sonuç olarak, Kohn-Sham (2.41) eşitliklerinin tek parçacıklı dalga fonksiyonları uygun bir set temel fonksiyonuna genişletilir ve enerji bu genişleme katsayısına uygun olarak minimize edilir. Basit olması için, k-nokta indisi, özel bir k-noktasındaki farklı durumların sınıflandırılmasından oluşur (örneğin, bant indisi). $c_i(k)$ genişleme katsayıları ve $\phi_{k,i}(r)$ temel fonksiyonlarını kullanarak aşağıdaki denklemi yazılabilir:

$$\chi_k(r) = \sum_i c_i(k) \phi_{k,i}(r) \quad (2.46)$$

Sonuç olarak, yukarıdaki genişleme katsayısına bağlı olarak toplam enerji fonksiyonu için değişken eşitliği:

$$\sum_{k,i} \left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta c_i^*(k)} + \varepsilon_k \frac{\delta(N - \int d^3r \rho(r))}{\delta c_i^*(k)} \right) \delta c_i^*(k) = 0 \quad (2.47)$$

şekline sahiptir. Etkileşim olmayan durum için elektron yoğunluğu ve kinetik enerji

$$\rho(r) = \sum_k |\chi_k(r)|^2 \Theta(E_F - \varepsilon_k) \quad (2.48)$$

ve

$$T[\rho(r)] = \sum_k \left\langle \chi_k(r) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \chi_k(r) \Theta(E_F - \varepsilon_k) \right\rangle \quad (2.49)$$

ile verilir. Burada $\Theta(E_F - \varepsilon_k)$ Heaviside step fonksiyonu işgal edilmiş durumların görünen toplamını sınırlar. (2.46) eşitliğindeki katsayıların birbirinden bağımsız olması ile, (2.50) denklemindeki braket eşitliğinde bu ifade, her bir i değeri için kaybolur. Elektron yoğunluğu ve kinetik enerji için (2.48) ve (2.49) eşitliklerini kullanarak öz değer eşitliği (secular equation) elde edilir[39]

$$\sum_j \left(\left\langle \phi_{k,i}(r) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right| \phi_{k,j}(r) \right\rangle - \varepsilon_k \left\langle \phi_{k,i}(r) \left| \phi_{k,j}(r) \right\rangle \right) c_j(k) = 0 \quad (2.50)$$

Bu lineer denklem sisteminin çözümünün sıfıra eşit olmamasından dolayı sürekli matrisin belirlenmesi kaybolmalı ve tek parçacıklı enerji ε_k belirlenmelidir. Yoğunluk durumları ile ilgili ε_k bant yapılarının kurulmasından sonra bu bağıntı (bu değer tüm bantlardan ve birinci Brillion bölgesinin k-noktalarını içerir) tarafından hesaplanabilir:

$$DOS(E) = \frac{1}{N} \sum_k \delta(E - \varepsilon_k) \quad (2.51)$$

2.7. Siesta Kodu

Bilgisayar gücündeki artma ve yöntemlerin ilerlemesi, N atomların sayısının artışı ile büyük sistemlerin ve hızlı bir şekilde artan daha karışık yapıların “ab initio” hesaplamalarına izin vermektedir. (Peryodik sistemler için N ilkel birim hücrede atomların sayısıdır.) HF LCAO ve DFT PW yöntemlerinde bilgisayar zamanı ve hafızası N , N^2 ya da N^3 ile ölçeklendirilir [34]. Yalnızca son zamanlarda periyodik sistemler için N DFT LCAO yöntemlerini ölçeklendirmek için iki lineer sistem büyüklüğü, uygulanabilir DFT bilgisayar kodları için sonuçlanan genel amaçlar geliştirildi [40].

SIESTA(Binlerce atom ile elektronik similasyon için İspanyolların ilk adımı, Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms), katı ve moleküllerde “ab-initio” yöntemlerde molekül dinamik similasyonları ve elektronik yapı hesaplarını uygulamak için bir yöntem ve bu yöntemin uygulamalarıdır. Kristal katılar için SIESTA yoğunluk fonksiyonu sayısal atomik orbital (AO) temel setini kullanır. Ayrıca, küresel sonsuz-potansiyel duvarı ile sınırlandırılmış sayısal yalancı-atomik orbitaller ve yerleşmiş Wannier-benzeri fonksiyonların belirgin bir şekilde kullanımı ile lineer ölçeklendirmeyi sağlar. Bu yöntemin zorluğu, bütün elektron hesaplamalarının zorluğu ve yalnızca LDA/GGA değiş-tokuş korelasyon fonksiyonunun kullanılmasıdır. Böylece tamamı ile yerel olmayan şekillerinde standartını koruyan yalancı-potansiyeli kullanır.

Siesta yöntemi ile hesaplamalarda ilk basamak yalancı-potensiyelinin seçilmesidir. Siesta yöntemi tam anlamıyla sınırlanmış temel orbitallerin kullanımına dayanmaktadır (örneğin belirli bir yarıçapın ötesinde olan orbitaller). Bu enerjiyi tamamı ile varyasyona sebep olacak şekilde tutar, böylece hapsedilen yarıçap ile ilgili yakınsamanın testini kolaylaştırır.

BÖLÜM 3. KUANTUM ELEKTRON İLETİMİ

3.1. İletim Problemi

Mezoskopik sistemler, makroskopik ve mikroskopik ölçekleri arasında bulunan sistemlerdir. İletkenlik kuantumlanması ve kuantum Hall etkisi gibi bazı önemli buluşlar, mezoskopik sistemler üzerine elektron iletim yoğun çalışmalarının sonuçlarıdır [41,42].

Bir materyal üzerinde elektron hareket ettiği zaman örgü kusurları, fononlar ve kirlilikten dolayı saçılırlar. Genellikle, diğer elektronlardan olan saçılma şekli daha az önemlidir [43]. Saçılma, elektriksel dirence sebep olur. Normal büyüklükteki elektronik bileşiklerin iletim katsayısı Ohm kanunu ile verilir:

$$G = \sigma A / L \quad (3.1)$$

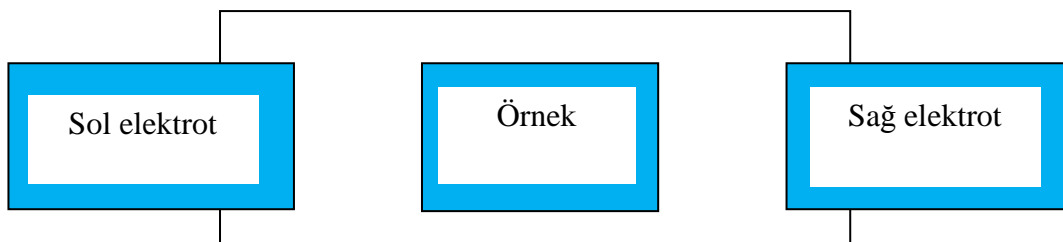
Burada σ iletkenlik, A iletkenin kesit alanı ve L uzunluktur. Saçılanlar düzenli olarak materyal içinde dağıldığından dolayı, Ohm kanunu anlaşılabilir. Daha büyük aletler toplu elektron kaymalarının hareketlerini bozmak için daha fazla saçılmalara sahiptir. Bu kanuna göre, iletkenin giderek küçülmesi ve $A \rightarrow 0$ giderken ve de çok kısa iletkenler için $L \rightarrow \infty$ olurken, iletkenlik yok olmalıdır. Bu davranış bir “iletkenlik, iletkenin büyüklüğüne ya da boyutuna bağlıdır.” şeklinde bir varsayıma dayanır. Çünkü iletkenin üzerinde homojen varsayılan miktara ya da niceliğe makroskopik olarak tanımlanmasıdır. Eğer iletkenin büyüklüğü atomik ölçeklere ulaşırsa iletkenliğin homojenliği bozulur ve Ohm kanunu da bozulmak zorunda kalır. Ohm kanunun başarısızlığı, yazılış sırasına göre tellerin uzalan [45] ve daralan nokta bileşimleri [46] boyunca gözlemlenen iletkenin birbirine bağlandığı yer olan atomik-boyutlu tellerde ve kuantum nokta bileşiklerindeki deneylerde

gözlemlenir. Burada bir önemli konu ise makroskopik tanımlama uygulanabilir olmadığında, iletkenin karakteristik büyüklüğünün tanımlanmasıdır.

Bu büyüklüğe karar verilmesinde üç önemli uzunluk ölçeği oldukça önemlidir [41]:

- de Broglie dalga boyu, Fermi enerjisindeki elektron dalga boyu, yani elektronların kinetik enerjisi ile ilgilidir.
- Kirliliklerle saçılma gibi olaylarla ortaya çıkan, elektronların momentumunu değiştirmeden kat ettiği ortalama yol anlamına gelen “serbest yol”
- Elektronun fazını değiştirmeden kat ettiği ortalama yol anlamına gelen “faz reaksiyon uzunluğu”. Faz kaybı, elektron-elektron ve elektron-fonon etkileşiminden kaynaklanan elastik olmayan saçılmadan ortaya çıkar.

Bu uzunluk ölçeklerinin herhangi birinden daha yüksek boyuta sahip bir iletken genellikle Ohm kanuna uyan davranış sergiler. Karakteristik uzunluklar, ilgilenilen malzemeye bağlıdır ve uzunluklar sıcaklık ve mikroskopik boyutların ortasında olduğu zaman 10 ya da 100 nanometre boyutlarına sahip ‘mezoskopik’ bir iletken olarak adlandırılır. Mikroskopik iletkenler nanometre boyutlarındadırlar ve genellikle atomik boyutlu iletkenler olarak adlandırılırlar. Mezoskopik ve atomik ölçekli iletkenlerde faz-genişleme boyu, yapının boyutlarından daha büyük olduğundan, elektronik iletim eş zamanlı olarak ele alınabilir. Diğer bir deyişle; bu gibi iletkenlerde elektron yayılımının yeterli bir tanımlaması için, tümüyle kuantum mekaniksel olarak ele almak gerekir. Bu tezde, mezoskopik ve nano-boyutlu iletkenler için elektronik eş zamanlı iletim probleminin çözümünde kullanılacak bir hesaplama tekniği geliştirildi. Küçük iletkenler boyunca, elektronik iletimin kuantum mekaniksel formülü Landauer tarafından üretilmiştir. Landauer [41-45], bir boyutlu (1-D) iletkenlerde elektronik iletkenliğin ve elektronun iletim olasılığı arasında bir bağıntıya dayanan basit bir formül önermiştir.



Şekil 3.1. Hesaplama için kullanılan sistemin genel yapısı

Landauer'in fikri, Fisher ve Lee [47] tarafından, lineer cevap formülasyonu kullanılarak çok kanal üç-boyutlu iletkenler için genelleştirildi. Büttiker çoklu ölçüm cihazları için, çok kanallı Landauer formülü önerdi. Landauer-Büttiker [48-49] formülasyonunun kısa bir özeti elektronik iletim problemi ile verilir.

Nano-boyutlu iletim probleminde tez boyunca hesabı yapılan Şekil 3.1'deki gibi bir sistem ile ilgilenilir. En basit tanımı ile iki elektrot arasına yerleştirilen örneğin çeşitlendirilmesi incelenir. Bu çeşitlendirme, atomlar arasında mesafelerin çeşitliliği, zayıf-bağ uzunluklarının değişimi, katkı dediğimiz farklı veya aynı türde atom ekleyerek ya da boşluk oluşturularak olmaktadır. Şekil 3.1 için periyodik olmayan açık bir sistem düşünülür. Bu sistem iki zincir(elektrot) ve bir saçılma bölgesinde oluşur. Merkezi bölge olarak adlandırılan kısım ise dağılma bölgesinin tamamı ve elektrotların bir kısmından oluşmaktadır.

3.1.1. Landauer Yaklaşımı

Landauer yaklaşımının kavramsal olarak basitliği, öngörü açısından güçlülüğü ve temel alınan mezo/nano ölçekli iletimin anlaşılmasında en önemli kavramlara bakıldığında, bu alanda bir dönüm noktasıdır. Landauer yaklaşımında, küçük bir bölgenin (molekül yada herhangi bir nanoskopik yapı) iki makroskopik bölgeye (elektrotlar) bağlı olduğu düşünülür. Landauer yaklaşımında, ideal olarak sistem birkaç bölgeye ayrılır: (i) molekülün mevcudiyeti ile etkilenen (geometrik ve yük düzenlenmesi) elektrotların bir kısmı ve molekülü içeren merkezi bölge(C); (ii) moleküle bağlı olan sağ(R) ve sol(L) elektrotlar; (iii) elektrotlara bağlı iki elektron deposu (bazı elektrokimyasal potansiyeller $\mu_{L,R}$ dengededir.) Zincirler (genellikle elektrot olarak adlandırılır) balistik iletken olarak kabul edilir yani saçılma olmayan iletkenlerdir ve bu nedenle iletim olasılığı bire eşittir. Genellikle de, depo ve elektrotlar arasında ayırım yapılmaz: zincirler makroskopik bölgelerdir ve sabit elektrokimyasal potansiyelde elektron deposu olarak ele alınabilir. Landauer'e göre, belirli bir geometrideki iletim saçılma problemi olarak ele alınmalıdır: zincirlerin birinden gelen taşıyıcı akı C bölgesi tarafından saçılır ve diğer elektrota iletilir. Bu durumda akım, iletim katsayısı ile orantılıdır. (örneğin, elektrodun bir ucundan

diğerine iletim olması için bir elektronun olasılığı). Bu yaklaşımın kökeni, içinde hiçbir elastik olmayan saçılma mekanizması olmayan elektron sistemine uygulanır: iletimin eş evreli (yapışık) olduğu kabul edilir. Landauer formülünün kesin bir anlam taşımadan fakat bu yaklaşımda temel varsayımların ne olduğunu gösteren derinlikleri gösterilir. Landauer formülünün lineer bir karşılıkta kesin bir kökü [41]'de bulunabilir. 2-boyutlu bir sistemin basitleştirilmesi için, iletken x-doğrultusunda aynı ve y-doğrultusunda enine bir $V(y)$ hapsedme potansiyeline sahiptir (örneğin harmonik potansiyel). Bu durumda iletkenin Schrödinger denklemi

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(x, y) \right] \psi(x, y) = E\psi(x, y) \quad (3.2)$$

şekindedir. Bu denklemin çözümü

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L}} E\psi(x, y) \quad (3.3)$$

dir. Burada, L dalga fonksiyonunun normalize edildiği iletkenin uzunluğudur. $V(y)$ potansiyeli kesikli seviyeleri artırır ve n indisi ile isimlendirilebilir. Bu seviyelere alt bantlar ya da enine modlar olarak isimlendirilir. Elektromagnetik dalgalarındaki benzer şekilde $E_n(k)$ dispersiyon bağıntısı her bir alt band için ikinci derecedendir ve farklı bantlar sabit miktar ile ayrılır. Sabitlenmiş E enerjisinde, enerjinin geçişi alt bantların sonsuz bir sayısı olur, niceliği sağlamak için $M(E)$ sembolü kullanılır.

V potansiyelinin elektrotlara uygulanmasıyla, kaynakların elektrokimyasal potansiyeli $\mu_L - \mu_R = eV$ ile kayar. Landauer yaklaşımında bir diğer kabullenim kontakların yansıtıcı olmamasıdır, bu iletken içindeki elektronun elektroda herhangi bir yansıma tarafından etkilenmeden girebildiği anlamına gelir. Burada kaynaklar klasik kara cisim olarak ele alınır. Gelen taşıyıcıları yansıma olmadan soğururlar ve taşıyıcıları sabit termal denge dağılımında yayarlar. Bunu takiben, x-doğrultusundaki (+k) pozitif momentumlu sol elektrot, $f_L(E)$ denge dağılımı ile işgal edilmiştir ve negatif momentumlu olan (-k) sağ elektrot $f_R(E)$ ile işgal edilmiştir. Bu kabullenimlerle akım hesaplanabilir. İlk olarak, C merkez bölgesinde olası tüm saçılma süreçlerini ihmal edilir, yani bu bölgede olası iletimin balistik olduğu kabul

edilir. Birim uzunlukta n elektron olan V hızı ile hareket eden düzenli bir elektron gazı env' ye eşit olan akım akıtır. L uzunluklu bir iletkenin tek bir $+k$ durumunun verilen elektron yoğunluğu $\frac{1}{L}$ dir, $+k$ durumunun akımı

$$I^+ = \frac{e}{L} \sum_k V_k f_L(E_k) = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f_L(E_k) \quad (3.4)$$

şeklindedir. Tüm alt bantların katkısını içeren ve bu integralin toplamına gidilirse

$$I^+ = \frac{2e}{L} \int_{-\infty}^{\infty} f_L(E) M(E) dE \quad (3.5)$$

elde edilir. Aynı şekilde, negatif momentumlu durumlarda gelen akımın katkısı

$$I^- = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} f_R(E) M(E) dE \quad (3.6)$$

olarak bulunur. Toplam akımı elde etmek için, sadece iki katsayı toplanır. Eğer, $\mu_R < E < \mu_L$ enerji aralığında modların sayısının sabit olduğu kabul edilirse, sıfır sıcaklığında

$$I(V) = \frac{2e^2}{h} M \frac{\mu_R - \mu_L}{e} = \frac{2e^2}{h} MV \quad (3.7)$$

ve

$$G_C = \frac{2e^2}{h} M \quad (3.8)$$

elde edilir.

Bir tek enine mod için kontak direnci ($R_c = G_c^{-1} = \frac{h}{2e^2} = 12.9k\Omega$), elde edilir ve tek balistik iletken, iki yansıma metalik kontaklarla bağlandığı zaman ölçülebilir. Şaşırtıcı bir şekilde, bu direnç, iletken içinde daha az, enine mod ile tanımlanması ile taşınan akımın elektrotları ile sonludur. Bu tahminler kapı (gate) geriliminin iletkene uygulanması ile mezoskopik yarıiletken sistemlerinde deneylerin [50] önemli bir sayısı ile onaylanır. Bu davranış iletkenin kuantumlanması olarak adlandırılır ve $G_0 = 2e^2/h$ 'iletkenliğin kuantumu' olarak isimlendirilir. Eğer iletkenin T iletim

olasılığına sahip olduğu düşünülürse (bu durumda enerjiye bağımsız olduğu düşünülmektedir),

$$G = \frac{2e^2}{h} MT \quad (3.9)$$

sonucuna varılır. Bu sonuç, T ve M için enerji bağımlı olacak şekilde genişletilebilir ve akım

$$I = \frac{2e}{L} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{T}(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad (3.10)$$

olarak elde edilir. Burada, $\bar{T}(E) = T(E)M(E)$ dir. Düşük sıcaklık ve lineer karşılığında

$$G = \frac{2e^2}{h} \bar{T}(E_F) \quad (3.11)$$

olur. Burada E_F sistemin Fermi enerjisidir. Landauer yaklaşımında, hesaplanması gereken bileşen C iletkeninin enerjiden bağımsız iletim fonksiyonudur. Denklem (3.10)'da uygulanan V geriliminde iletim elde edilir. İletim fonksiyonu, elektrotlarla bağlantılı olduğu durumda C bölgesinin Green fonksiyondan tipik olarak hesaplanabilir. Bu yöntemlerinin kullanılmasıyla, pek çok yazar iki altın yüzey arasındaki mono-atomik altının tek kuantum iletkenliğine ve akıma katkıda bulunan tek enine moda sahip olduğu gösterildi. Bu sistem, Landauer bakış açısından kusursuz balistik sistem gibi davranır. Bu sonuçlar, deneysel sonuçlarla uyumludur.

3.1.2. Dengede Olmayan Green Fonksiyonu Yöntemi ve İletim Problemi

Moleküler cihazların iletim özellikleri kadar, atomik ve elektronik yapıları üzerindeki temel teorik çalışmalar, deneylere rehberlik etmesi ve desteklemesi açısından oldukça önemli ve faydalıdır. Kontak iletkenliğini hesaplamak için dengede olmayan Green fonksiyonu (NEGF) formülasyonu, kesin ve güçlü bir

yöntemdir [51,52]. İletim problemi dengede olmayan Green fonksiyonu yöntemi ile verilir [53]. NEGF fonksiyonunun gerçek gücü, tek parçacık fotoğrafını elektron-elektron etkileşimi ve elastik olmayan (elektron-fonon) saçılmasını içerecek şekilde genişletme olasılığında yatar. Bu etkilerin NEGF tarafından içerilmesi formal olarak basit iken, pratik hesaplamalar için zordur ve ancak son yıllarda bulunabilmiştir [54,55]. Etkileşmeyen elektronlar ve elastik olmayan saçılmanın ihmal edildiği durumlar için NEGF ve Landauer formülasyonu eşittir [51]. NEGF formalizmini pratik hesaplamalarda uygulamak için, elektrot-molekül-elektrot sistemlerinin Hamiltonyenine, tek parçacık Green fonksiyonu hesaplamak için ihtiyaç duyulur. Moleküler cihazlarda, merkez bölgedeki elektronların saçılması, belirli birkaç atomun potansiyeli ve diğer elektronların potansiyelleri tarafından belirlenir. Bu nedenle, ilk prensiplerden özellikle merkezi bölgeden moleküler aletlerin elektronik yapısını araştırmak gerekir.

NEGF yönteminde, sistem Landauer yöntemiyle aynı yolla bölünür. Farklı bölgelerin elektronik yapıları, NEGF yönteminin farklı uygulamalarının farklı yollara bağlı olarak hesaplanır. Bu grup geometrisi kabul edildiğinde, merkezi bölge (C) sonludur ve elektrotlar hacimsel olarak ele alınır [56]. Elektronik yapının diğer uygulanmalarının bir bölümü, periyodik sınır koşulları ile hesaplanır. Bu durumda, hesaplama katılan elektrotlar, molekülden uzak elektrotların hacim özelliğinde olması ve molekülün periyodik çiftleri arasındaki yapay etkileşimlerin önlemesi için büyük olmalıdırlar. Taban durum problemi çözüldükten sonra, C bölgesinin Green fonksiyonu hesaplanır. Elektrotların molekül üzerindeki etkisi, elektrotların kendi enerjileri boyunca hesaba katılır [57,58]. Bu durum, ilgilenilen öngörünün tüm enerjileri için uç yüzeyleri Green fonksiyonunun hesaplanmasını içerir ve bu tipik olarak hesaplamaların en zor kısmıdır. Bu bir defa yapıldığında, C bölgesindeki yeni yük yoğunluğu ve potansiyel hesaplanır. Genelde temel durum DFT kullanılır ve bu hesaplamalara uyum sağlanana kadar devam edilir. Akımı hesaplamak için, Green fonksiyonu ve öz-enerjilerden hesaplanan iletim fonksiyonunun bulunduğu, Landauer formülü kullanılır. Elastik olmayan saçılma ya da elektron-elektron etkileşimlerinin molekülü Green fonksiyonuna uygun öz enerjilerin hesaba katılması ile eklenmesi mümkündür [41]. Moleküler iletim olayında, bu doğrulandı ve birkaç

girişim yapılmıştır [54,55], diğer taraftan mezoskopik sistemler için daha çok çalışma bulunmaktadır [59].

Yalıtılmış moleküllerin ve periyodik katıların elektronik yapıları doğru ve verimli bir şekilde Kohn-Sham bileşenleri altında yoğunluk fonksiyon teorisi ile hesaplanabilir [18,60]. Geleneksel DFT yöntemleri moleküler elektronik cihazları sonsuz, periyodik olmayan ve dengede olmayan açık sistemleri kesin bir şekilde ele alamaz, çünkü DFT teorisi sistemlerin temel durumları ya da termodinamik denge durumları üzerine kurulmuştur. Dengede olmayan sistemlerin, elektronik süreçlerinin temel bir uygulaması henüz var olmadığından şu an için DFT tek ve en iyi çözümdür [10,61]. Bu nedenle, sonlu bir set yerel orbital kullanarak DFT ve NEGF formülasyonundan oluşan ve NEGF+DFT olarak adlandırılan yaklaşım, tam olarak kesin bir teoriden ziyade pratik bir yöntem olarak alınmalıdır. NEGF+DFT teorisini uygun bir şekilde kullanmak ve daha ileriki çalışmalar için alınan farklı yaklaşımları belirlemek gerekir. Meir ve Wingreen dengede olmayan Keldysh formülasyonunu kullanarak, elektronların etkileşmediği iki çok kanallı elektrotta çiftlenen elektronların bölgesi boyunca akan akım için bir formül oluşturdu [51]. Sistem üç parçaya ayrıldı (iki elektrot ve merkezi bölge) ve tek parçacık Hilbert uzayının temeli her bir bölgeye ait olacak ortonormal fonksiyonların bir seti şeklinde alındı. Son yıllarda, Thygesen non-ortogonal (ortogonal olmayan) temelli setler için akım formülünü genelleştirdi [52], bu formül (genel olarak NEGF+DFT yaklaşımı için kullanılan) içinde sıklıkla yerel baz fonksiyonlarının kullanıldığı sağlam temeller oluşturur. Fakat basitlik için, akım formülünün türevi Meir ve Wingreen tarafından verilir.

Molekülün iletim karakteristiği için elektrotların neden önemli olduğunu tartışalım. Vakum içindeki bir molekülün elektronik orbitallerini iyi tanımlanmış enerjileriyle düşünebiliriz. Molekülü elektrotlara eklersek bu yapı değişecektir. Bir elektron, molekülden elektroda ya da elektrottan moleküle sıçrayabilir ve bu nedenle molekülde sonlu bir ömrü vardır. Melezleşme detayları, orbital enerjilerinin kayması ve genişlemesini belirleyecektir ve bu nedenle çok derin olarak molekül boyunca iletimin anlaşılması için önemlidir. Makroskopik boyutları nedeniyle, dolu elektrotlar DFT yönteminde bile hesaba katılmaz. Elektrotlar, molekül sistemi ile çevreleyen ortamın çiftlenmesini tanımlayan öz-enerjilerinin iletim hesabına katılmasıyla ele

alınır. Elektrotları öz enerjiye eklersek, molekül hesaplanmasını ilk bakışta basit yapar, fakat öz-enerji moleküler orbitallerle elektrotlar arasındaki etkileşim hakkındaki tüm bilgileri içerdiğinden öz-enerji çok karmaşık bir operatördür. Gerçek sistemler için kesin bir öz enerji kolaylıkla oluşturulmaz ve yaklaşımlar, sıklıkla iletim fonksiyonunda hatalara yol açar. Bu nedenle bu yöntem gerçek moleküllerin iletim hesaplamaları için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

Öz-uyumlu (self-consistent SC) elektrotların ihmal edilmesi yerine, DFT hesaplamalarında sonlu miktarda elektrot atomunun etkilenmesiyle melezleşme yapılması, 'genişletilmiş molekül'ün belirlenmesi ve elektrotlarla genişletilmiş molekülü öz-enerji ile çiftlemek ile ilgilenilir. Vakum içindeki molekülle kıyaslandığında, genişletilmiş molekülün avantajı, melezleşmesinin açıkça DFT hesabında alınmış olmasıdır.

İletim özelliklerini hesaplamak için, elektrotları da içeren, tüm sistemlerin Green fonksiyonuna ihtiyaç duyulur. Yapılan çalışmalar için, DFT ve dengede olmayan Green fonksiyonları metodunun bir kombinasyonu olan SMEAGOL programı seçilir. SMEAGOL [62,63] , yerel atomik orbitallerin ihtiyaç duyulan temel bir setini sağlayan SIESTA[64] paket programı DFT üzerine dayanır [64]. Yüzey Green fonksiyonları, tekrarlanan metotlarla uyumlu bir şekilde büyük bir ilerlemelerle sonuçlanan, yarı-analitik tanımlamalar kullanılarak hesaplanır.

3.2. SMEAGOL Kodu ve İletim Problemi

SMEAGOL (Spin and Molecular Electronics Algorithm on a Generalized atomic Orbital Landscape) [9,10] tek parçacık Hamiltonyeni için dengede olmayan Green fonksiyonu formülasyonuna dayanır. Şimdiki şekliyle, SIESTA kodunda [64] bulunan nümerik uygulamalarda, yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) kullanılır. Makroskopik boyutlu iki akım-gerilim elektrotunun sıkıştırıldığı, nanometre-boyutlu bir cihazın (molekül, atomik nokta kaynağı, tünel bariyeri) iki elektrota ait iletkenlik

deneysini tanımlamak için tasarlanmıştır. İki adet yarı-sonsuz akım-gerilim temas noktasının, kusursuz kristalin metaller olduğunu belirtmek gerekir.

Temas noktaları Şekil 3.2’de olduğu gibi düzenli periyodik yapıya sahiptir ve birim hücresi boyunca iletimin doğrultusu tanımlanabilir. Esas katman için PL şeklinde tanımlama faydalıdır. Esas katman sadece en yakın komşu PL ile etkileşerek iletimi meydana getiren, periyodik olarak tekrarlanan en küçük birimdir. Bu durum atomlar arası matris elemanlarında, komşu olmayan PL’lerin yok olması (sıfır) anlamına gelir.

İncelenilen sistem \mathcal{H} sonsuz Hermitian matrisi ile tanımlanır:

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & H_{-1} & H_0 & H_{LM} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & 0 & H_{ML} & H_M & H_{MR} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & H_{RM} & H_0 & H_1 & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & H_{-1} & H_0 & H_1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

Bu matris

$$\begin{bmatrix} \mathcal{H}_L & \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \mathcal{H}_{ML} & H_M & \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \mathcal{H}_{RM} & \mathcal{H}_R \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

şeklinde yazılabilir. H_0 , bir PL’deki tüm etkileşimleri tanımlayan $N \times N$ boyutlu matris olarak tanımlanır ve N , PL’deki serbestlik dereceleri sayısının toplamıdır (temel fonksiyonlar). (Dikkat edilirse \mathcal{H} sembollerinin sonsuz boyutlu matrisler, büyük harf sembollerinin H ise sonlu matrisler için kullanıldığı belirtmelidir) Benzer şekilde, H_1 , iki PL arasındaki etkileşimi tanımlayan $N \times N$ matrisidir. Son olarak, H_M matrisi, genişletilmiş molekülü tanımlayan $M \times M$ matris ve H_{LM} (H_{RM}) genişletilmiş molekül ile sol taraftaki(sağ taraftaki) son PL arasındaki etkileşimi içeren $N \times M$ matrisidir. (bakınız Şekil 3.2) Verilen sistem boyunca düzlem dalgaların saçılmasını tanımlayan problem çözmekte kullanılan \mathcal{G}^R Green fonksiyonu

$$(\mathcal{E}^+ S - \mathcal{H}) \mathcal{G}^R = \mathcal{J} \quad (3.14)$$

şeklinde dir. Burada, $\mathcal{E}^+ = [\lim_{\delta \rightarrow 0} E + i\delta]$, \mathcal{J} sonsuz boyutlu özdeş matristir. Bu durumda

$$\begin{bmatrix} \mathcal{E}^+ S_L - \mathcal{H}_L & \mathcal{E}^+ S_{LM} - \mathcal{H}_{LM} & 0 \\ \mathcal{E}^+ S_{ML} - \mathcal{H}_{ML} & \mathcal{E}^+ S_M - H_M & \mathcal{E}^+ S_{MR} - \mathcal{H}_{MR} \\ 0 & \mathcal{E}^+ S_{RM} - \mathcal{H}_{RM} & \mathcal{E}^+ S_R - \mathcal{H}_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{G}_L & \mathcal{G}_{LM} & \mathcal{G}_{LR} \\ \mathcal{G}_{ML} & \mathcal{G}_M & \mathcal{G}_{MR} \\ \mathcal{G}_{RL} & \mathcal{G}_{RM} & \mathcal{G}_R \end{bmatrix} = \mathcal{J} \quad (3.15)$$

şeklinde yazılabilir. \mathcal{G} Green fonksiyonu, genişletilmiş molekül G_M olarak tanımlayan, sonlu blok ve elektrotlar arasındaki direkt saçılmalar \mathcal{G}_{LR} ile genişletilmiş molekül ile elektrotlar arasındaki etkileşim; \mathcal{G}_{LM} , \mathcal{G}_{RM} 'i tanımlayan, \mathcal{G}_L ve \mathcal{G}_R sağ ve sol elektrotların sonsuz bu bloğu olmak üzere kısımlara ayrılmaktadır. Böylece G_M

$$G_M = [\mathcal{E}^+ S_M - H_M - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1} \quad (3.16)$$

dir. Burada, sağ ve sol elektrotlar için öz enerjiler tanımlanır:

$$\Sigma_{L(R)} = (\mathcal{E}^+ S_{ML(R)} - H_{ML(R)}) G_{ML(R)}^S (\mathcal{E}^+ S_{L(R)M} - H_{L(R)M}), \quad (3.17)$$

Burada, $G_{ML(R)}^S$ elektrotların yavaşlatılmış yüzey Green fonksiyonudur. Yavaşlatılmış elektrot Green fonksiyonu PL'nin genişletilmiş molekül komşuluğunda çözümlenir. Yarı-sonsuz bir sistemin yüzey Green fonksiyonlarının hesaplanması için birkaç yöntem vardır. Bu yöntemler, tekrarlanabilir yöntemlerden [70], yarı-analitik yöntemlere [63] kadar değişebilir. SMEAGOL[9], non-ortogonal temel setlerin şemasının genelleştirilmesini kullanılır. Bu yöntem, gecikmiş yüzey Green fonksiyonun kesin bir hesaplamayı öngörmeyi sağlar.

Ana fikir olarak reel ve imajiner dalga vektörleriyle Bloch durumlarının toplamıyla sonsuz bir sistem için Green fonksiyonu oluşturma ve daha sonra yarı-sonsuz elektrotların Green fonksiyonunu elde etmek için uygun sınır koşulları uygulanmaktadır. Gecikmiş Green fonksiyonları G_M , elektrotlara bağlı genişletilmiş

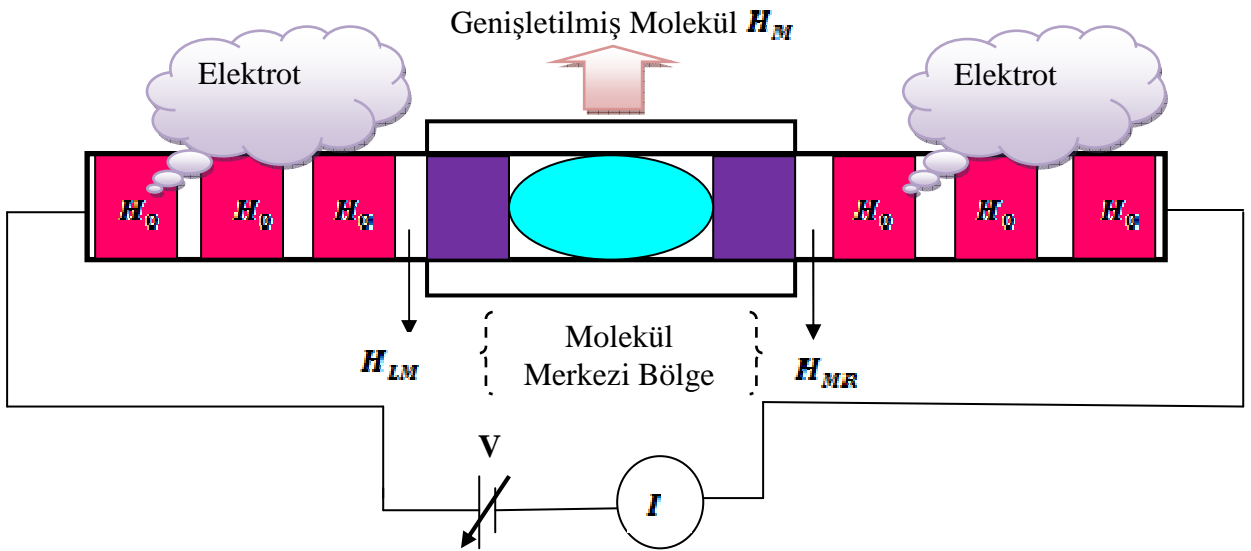
molekülün elektronik yapısı hakkında tüm bilgileri içerir. Ayrıca elektrotlarla genişletilmiş molekülün dengedeki elektronik yapıları hakkında tüm bilgileri içermesi dolayısıyla, sistemin gerilimi sıfır olduğunda iletkenliğinin belirlenmesi için doğrudan kullanılabilir. Gerçekten de, Fisher-Lee bağıntısı [47] kolaylıkla uygulanır

$$G = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[r_L G_M^\dagger r_R G_M] \quad (3.18)$$

Burada,

$$r_{L/R} = \sum_{L/R}(E) - \sum_{L/R}^\dagger(E) \quad (3.19)$$

dir. Denklemden tüm nicelikler E_F Fermi enerjisinde çözümlenir. $[r_L G_M^\dagger r_R G_M]$ niceliği, standart saçılma teorisinin enerjiye bağımlı toplam iletim katsayısıdır $T(E)$ [48].



Şekil 3.2. İki elektrot arasında sıkıştırılmış molekül ile açık bir sistem

Dış gerilim V uygulandığında, net yük ve elektriksel polarizasyon gerilimden etkileneneğinden, genişletilmiş molekülün yük dağılımı dengedeki durumuna göre değişiklik gösterecektir. Bu durum, farklı saçılma özellikleriyle yeni bir elektrostatik

potansiyel profili meydana getirecektir. Dış gerilimin, akım gerilim elektrotları üzerine tek etkisi o bölgedeki enerjilerde sert kaymadır.

3.3. Bilgisayar Hesaplamaları için Detaylar

Yoğunluk fonksiyonu teorisi ve dağılma fonksiyonunun kombinasyonunun nano teller üzerindeki kullanımı boyunca iletim hesaplanır. SMEAGOL[9] paket programı DFT için SIEASTA[64] kodlarına dayanır. Metalik zincirler (elektrotlar), saçılmada yer alan merkezi bölge ile bağlantılıdır.

Landauer-Büttiker formülünde, ilk önce sağ ve sol elektrotların öz-enerjileri hesaplanır. Metalik elektrotların kullanımı olarak, elektrotlar ile olan araştırma, birkaç nano-metre ile kontak ve yüzey bölgesinin bozulmasından dolayı bu bozulmalar sağlanır. Daha sonra, elektrotlar (molekül, nano-kontak ve yüzey) ile ilgili merkezi bölge ile birleştirilir. Böylece, merkezi bölgenin etkili bir tanımı, elektrotların özelliklerini içermesi ile ortaya çıkar. Dengede, iletim katsayısı, $\Sigma_{L/R}$ elektrot kendi enerjileri ve merkezi bölgenin Green fonksiyonunun G_c geciktirmesi ile ortaya çıkar. $\Gamma_{L/R} = i[\Sigma_{L/R}(E) - \Sigma_{L/R}^\dagger(E)]$ ile,

$$T(E, V = 0) = Tr[\Gamma_L G_C^\dagger \Gamma_R G_C] \quad (3.20)$$

bulunur. Bundan sonra, iletkenlik $G = \frac{2e^2}{h} T(E_F)$ ile verilir. SIESTA[64], tamamı ile yerleşmemiş standart-koruma yalancı-potansiyelini kullanır. Ayrıca, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyeli tek elektrik yükü bulunmayan büyük kütleli temel parçacık seti ve LDA kullanılır.

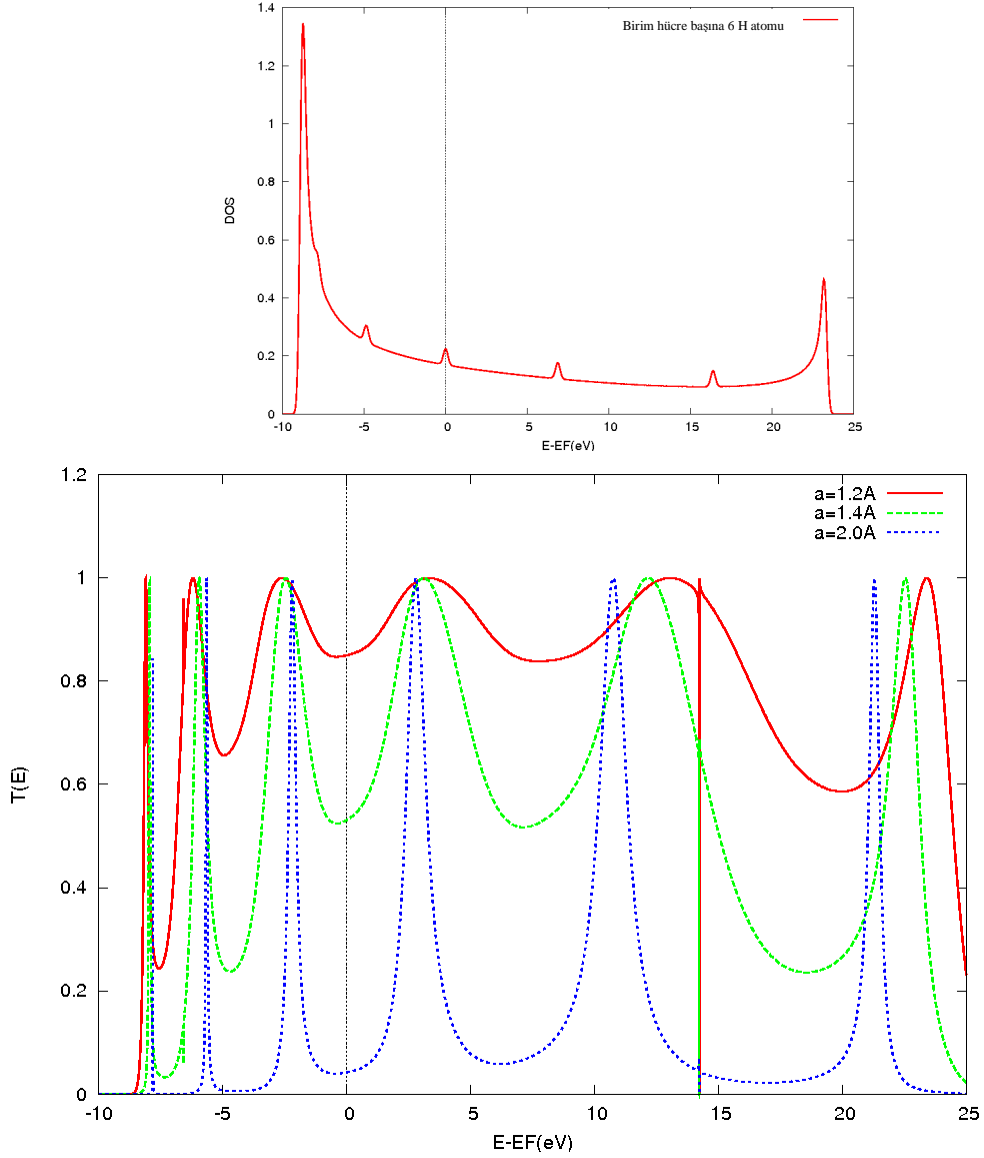
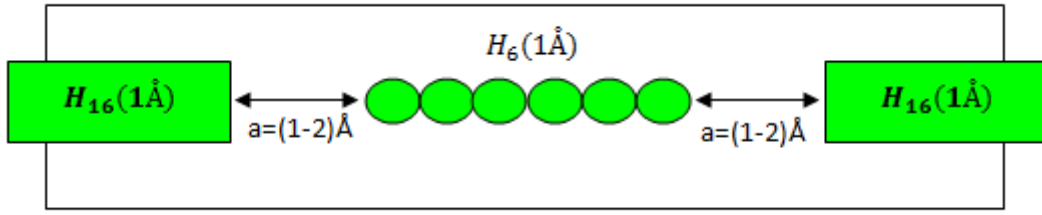
BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Hidrojen Zincirleri Arasında İletim

Kuantum mekaniği ile tek molekül boyunca elektron iletiminin hesaplanması, temel fizik ve elektron molekülündeki uygulamalar için araştırılması şu günlerde hızlandırılmaya başlamıştır. Hesaplama, belirli moleküllerin özellikleri iletim modeli ile bağlantılı olmak zorundadır. Elektronik yapı hesaplamalarında sıklıkla kullanılan bir teorik yaklaşım, yoğunluk fonksiyonu teorisi ile beraber alınan, tek parçacıklı Green fonksiyonudur. Bu yaklaşım, elektrot-molekül-elektrot atomik yapısını kapsar. Büyük sistemler için yüksek verimliliği ve avantajları olmasına rağmen, bu yaklaşımın dezavantajları da vardır. Elektron-elektron değişiminin geliştirilmiş bir tanımını verilir ve Kohn-Sham DFT ile ilgili bağıntı, tahmin edilen iletimde hızlı bir etkileyici bir şekilde değiştiği gösterilir.

Bu kısımda bir boyutlu (1-D) H zincirleri incelendi. LDA yardımı ile SMEAGOL programında iletim katsayısı grafiği çizilir. Burada minimum temel set (Single-Zeta) kullanılır. Çünkü bu temel set bilinen diğer setlerden çok daha iyidir. İletim için, Şekil 4.1'de olduğu gibi 1 Å'luk uzaklıklarla tekrar eden 4 tane H atomlarından oluşan bir birim hücre ele alınır. Elektrotlar 16 H atomu içeren 4 birim hücre ile devam eder. Merkezi bölgede ise yine 1 Å'luk aralıklarla dizilmiş 6 tane H atomu bulunur. Elektrotlar ve merkezi bölge arasındaki mesafe 1 Å - 2 Å arasında değişir.

İletimi daha da kolaylaştırmak için 16 tane H atomu içeren zincirlerle çalışmalar sürdürülür. İletim katsayısı grafiğinde, dağılım bağıntısından da beklenildiği gibi şekli bozulmuş kosinüs dalgası tanımlandı. Burada merkezi bölge içerisinde olan 6 atomun yansıması görülmektedir.

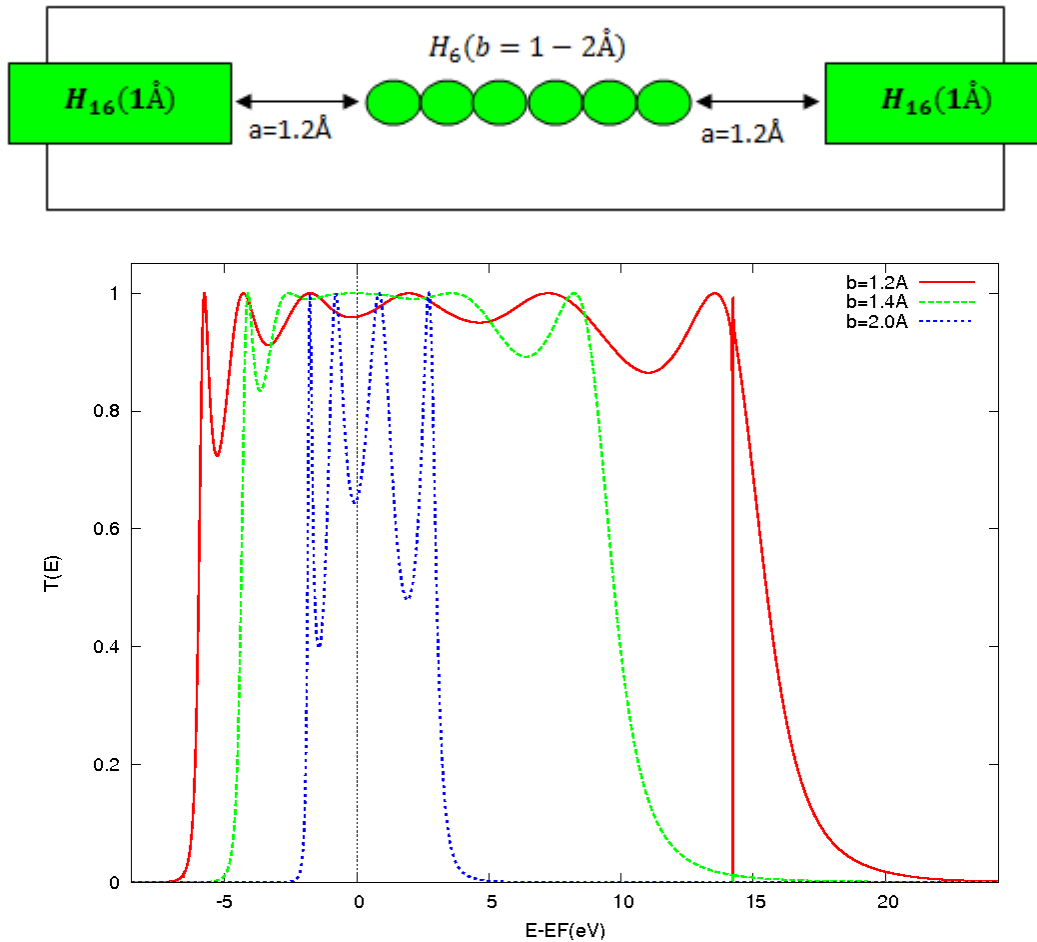


Şekil 4.1. 6 H atomu içeren merkezi bölge ile zincirler arasındaki mesafelerin çeşitliliği ve DOS

Yine şekil 4.1’de iletim katsayısı birkaç değişik a uzaklığı elde edildi. Burada dikkat edilirse, enerji için iletim pikleri, uzunluklarının büyümesine bağlı olarak daha da keskin olur. Diğer bir deyişle a uzunluğunun artması ile pikler keskinleşir. Zayıf etkileşim yüzünden iletim spektrumu Fermi enerjisine kaydırılır. Dolu olan ($E < E_F$)

enerji aralığında bu pikler Fermi enerjisine doğru hafif bir şekilde kayarken daha yüksek enerji değerleri için ($E > E_F$) enerji aralığında ise bu pikler Fermi Enerjisine doğru hızlı bir şekilde kayar. Sıkı-bağ modeline göre Fermi Enerjisi çevresinde simetrik bir iletim beklenir, ayrıca durum yoğunluğu (Density of States, DOS) da simetriktir. Piklerin 3 tanesi Fermi enerjisinin sağında, diğer 3 tanesi ise Fermi enerjisinin solundadır. Bu bozulma, dağılım bağıntısından kaynaklanır.

Daha sonrasında ise Şekil 4.2'de H atomları içindeki uzaklığın iletim katsayısı üzerindeki etkisi araştırıldı. Merkezi bölge ile zincirler arasındaki mesafeler $a=1.2 \text{ \AA}$ olarak sabitlendi ve merkezi bölgede bulunan H atomlarının uzunlukları $1 \text{ \AA}-2 \text{ \AA}$ arasında çeşitlendirildi.



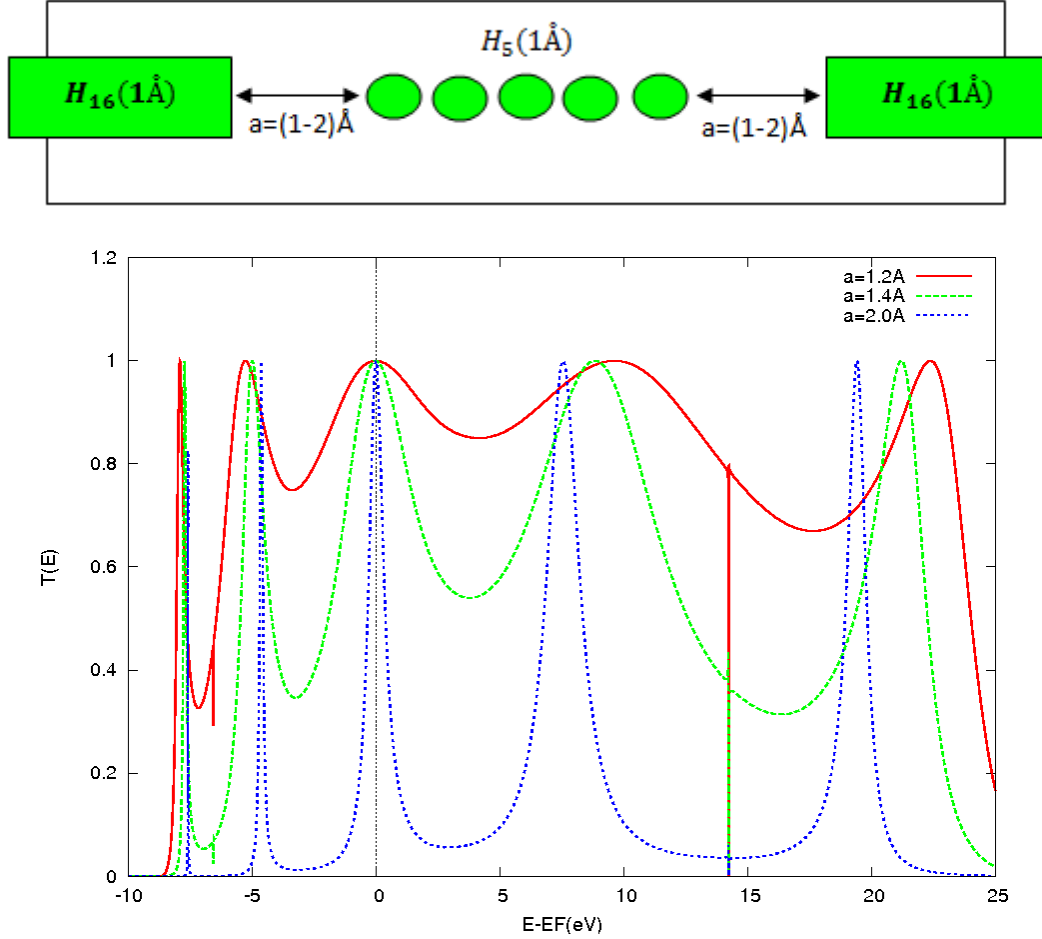
Şekil 4.2. H' den oluşan merkezi bölgede atom uzaklıklarının değişimi

Şekil 4.2'de farklı b mesafeleri için iletim katsayısı yakından incelenirse, beklenildiği gibi, bu mesafelerin artması ile aralıklar birbirine daha çok yaklaşacak

ve sistem hızlı bir şekilde simetrik olmaya başlayacaktır. Sistem için ilerleyen durumlarda, farklı uzaklıklarda tanımlanan b uzaklıkları içinde iletim katsayısı olmalıdır. $b=1.2 \text{ \AA}$ uzunluğu için Fermi enerjisi 0'i göstermek üzere; 3 iletim pikinin sağda tarafta diğer 3 iletim pikinin ise solda tarafta olabileceği beklenir. Burada Fermi enerjisinde bir minimum değer vardır. Atomlar ayrılırsa, iletim spektrumunu zayıf bağlantı yüzünden hepsi bir yerde gibi görünür. Bu iletimi gerçekleştirebilmek için ne alçak ne de yüksek enerji aralığı bulunmamaktadır. $E > E_F$ ile verilen enerji pikleri $E < E_F$ enerji piklerinden daha hızlı Fermi enerjisine iletilir. b uzaklıklarının değişikliği ile iletim spektrumu değerlendirildiğinde, merkezi bölgedeki H atomları arasındaki uzaklık arttıkça merkezi bölgedeki atomların yansıması olan 6 tane pikin $b=1.4 \text{ \AA}$ ve $b=2.0 \text{ \AA}$ için değiştiği görülmektedir. $b=1.4 \text{ \AA}$ uzaklığı oldukça ilginç bir uzaklıktır. Burada Fermi enerjisi etrafında yayılmış bir alan görünür ve burada Fermi enerjisi yaklaşık olarak birdir. Kayma Fermi enerjisi tarafındandır, fakat Fermi enerjisi hiçbir iletim minimumunda yerleşmez. İletim, uzaklığın büyümesine ya da küçülmesine bağlıdır. Elektrotlar ve merkezi bölgedeki atomlar aynı materyalden olduğundan dolayı merkezi bölgedeki sağ ve sol uçtaki en son H atomları elektrotlar ile aynı olarak değerlendirilmiştir. Bu Şekil 4.2'de görülmektedir ve zayıflatılmış çiftlerden dolayı iletim profili 4 pik ile oldukça simetrik.

Bozulmuş elektrotların özelliklerini tartışmadan önce, H zincirleri için sonuçlara göz atalım. H zincirleri 1-D moleküller için en basit modellerdir. Kendi etkileşim hatalarına göre, değiş-tokuş ve korelasyon potansiyelinin etkisi üzerine odaklanması iletim hesaplamaları için bir basit test olarak sonlu H zincirleri (6H) ve sonsuz bir H elektrotları kullanıldı. Sistemin kurulumu Şekil 4.1'de gösterilmektedir. İletim katsayısının niteleyici davranışının üretilmesinden beri, LDA kullanılır. Sonlu H zincirlerinden H elektrotlarının bağıntısında, iletim katsayısı elektrotlar için molekülün bağlanma uzunluğunda ve moleküler seviyelerine bağlıdır. Molekül ile atomların sayısı sonsuz H elektrotları iletim katsayısında rezonans seviyelerinin aynı sayısına bağlıdır. Şekil 4.3'deki 5 tane yerleşmiş zincir metaliktir halbuki Şekil 4.1'deki 6 tane yerleşmiş zincir yalıtıcıdır. Bu ilginç etki Fermi seviyelerinde iletim katsayısının maksimumdan minimuma gösterilir. Rezonans moleküler seviyelerindeki iletim pikleri bağlantının azalması ile kesinleşir ve enerji kayar. Sonlu zincirler ile bağ uzunluklarının çeşitliliği, bağ genişliklerinde bir azalma

bulunur. 1 Å'lık zincirlerin bağ uzunlukları parabolik enerji dağılımı için, dolmamış seviyeler dolanlardan daha büyük kayma gösterir. Yaklaşık olarak 3 Å için sıkı-bağ modeli bant dağılımı için uygulanabilir.



Şekil 4.3. 5 H atomu içeren merkezi bölge ile elektrotlar arasındaki mesafelerin çeşitliliği

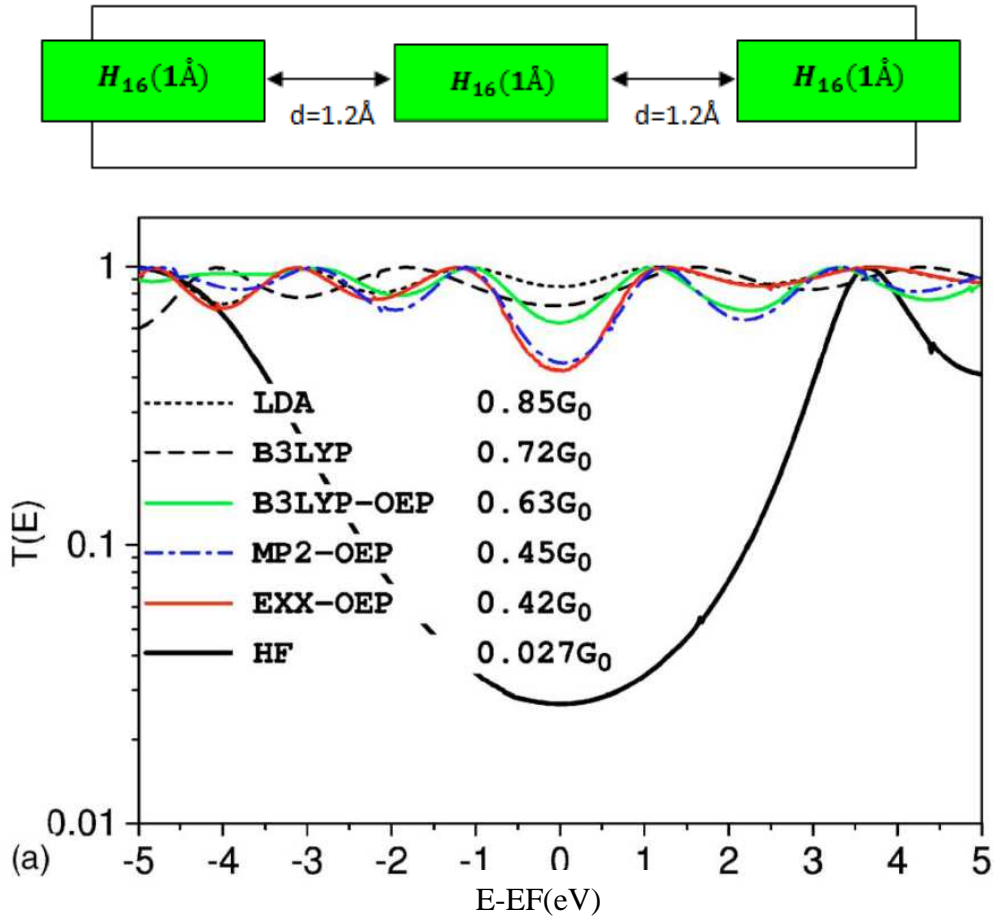
İletim katsayısındaki 6 rezonans piki zincirdeki 6 H atomu ile ilgilidir. Tek/çift sayı etkisi, zincirler elektrotları üzerinde elektronların tek sayısı metalik özelliği gösterirken, çift sayısı özelliği yalıtkan özelliği gösterir. Kaynakların uzunluğunun azalması daha keskin rezonanslarının olmasını sağlar. Doldurulmamış durumların iletim spektrumu hafif bir şekilde Fermi enerjisine doğru kayar.

“Ab-initio” elektron iletim hesaplamalarında değiş-tokuş potansiyelinin rolü incelendiğinde, “ab-initio” elektron iletim hesaplamalarındaki değiş tokuş potansiyelinin etkisi OEP’inde (optimize edilmiş etki potansiyeli) farklı enerji

fonksiyonları veya ikinci pertürbasyon teorisinden türetilmiş elektron yoğunluğu kullanılarak araştırılmaktadır [70]. Burada biri yük transferi yapan, diğeri yapmayan iki atomik zincir sistemi boyunca elektron iletimini hesaplandı. Olağanüstü etkiler, enerji boşluklarındaki değişiklikler ve yarı etkileşimli hatalar tarafından kaynaklanmaktadır. Yapı tarafından kaynaklanan iletim hataları büyüklüklerin düzenlenmesinden yaklaşık biridir ki birkaç zaman sonrasındaki aralıklar bağlaşım gücüne ve yük transferine bağlıdır. Doğru kuantum iletim hesaplamaları için olan uygulamalar incelendi.

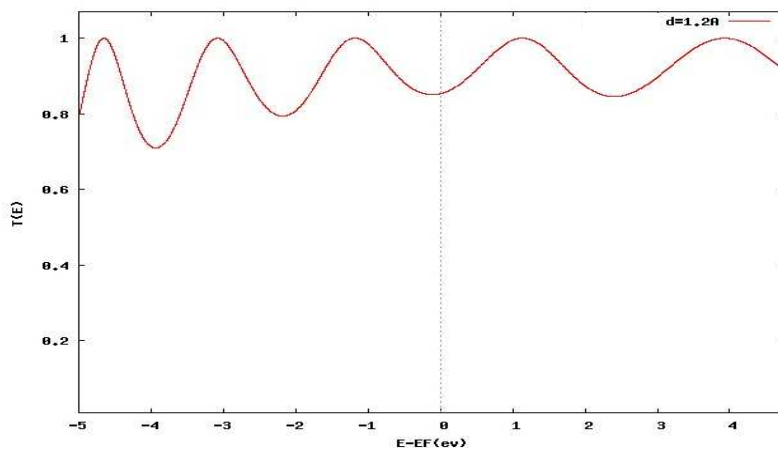
Standart GF+DFT yaklaşımında, iletim hesapları tek parçacıklı iken, DFT hesaplamaları boyunca birbiri ile etkileşen bütün elektronlar alındı. [11,13] değiş tokuş potansiyeli bağıntısının akım olan ifadesi ihmal edildi. Bu düzeltmelerin düşünülmesinden önce, SIE etkileşimler arası hata GF+DFT modelinde oldukça büyük bir problem olarak görülmektedir ve genişletilmiş yük dağılımını ve bununla beraber zayıf bir şekilde olan çiftli sistemlerin molekül-elektrot yük transferinde önde gelir. SIE, moleküler HOMO-LUMO boşluklarında kimyasal potansiyelin konumlarında hem de muhtemelen iletimde büyük hatalara yol açacak genişletilmiş HOMO ve LUMO orbitallerinden doğrudan etkilenecektir. SIE etkilerini yok etmek için değiş-tokuş potansiyelinin gelişimi kritiktir. DFT ile ilgili olarak en çok bilinen diğeri bir problem ise tahmin edilen boşlukların oldukça küçük olmasıdır ve iletimin önemli tahminin sıklıkla önde gitmesidir. Bu problemin çözümü yerel olmayan değiş-tokuş potansiyeli ile SIE-serbest fonksiyonunun yapısına ya da enerjinin kuantumlanmasına dayanır.

Şekil 4.4 boyunca iletim, tipik olarak molekül-elektrot ayrımı 1.2 Å'dur. Molekül-zincir yük dağılımı olmamasından dolayı, Fermi enerjisi boşlukların ortalarına doğrudur. Molekül-zincir ayrımının her iki değeri için, sonuçlar iki sınıfa ayrılır: HF sonuçları ve diğeri. Çok küçük bir HF iletimi boşlukların büyümesi ile yakından ilgilidir.



Şekil 4.4. 16 H içeren atomik elektrot sisteminin sistematik görüntüsü [70]

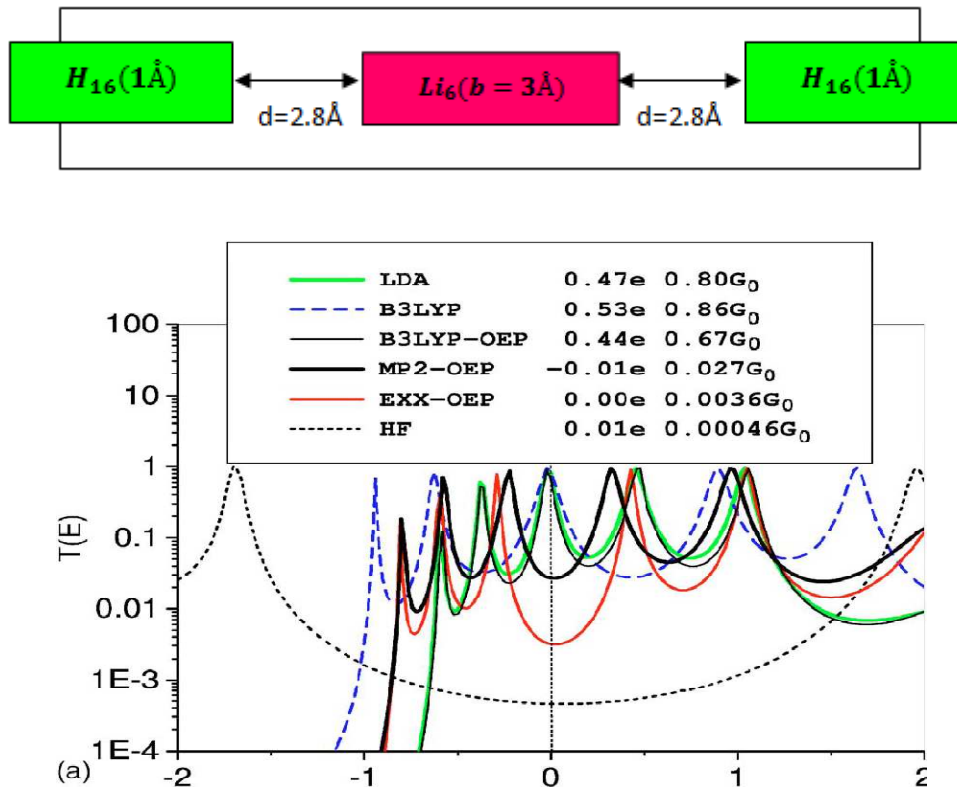
Şekil 4.5 LDA yardımı ile SMEAGOL programında çizilip ve [70] ile aynı sonuçlar elde edilmiştir. Hartree-Fock sonuçlarının diğerlerinden çok farklı olması sebebi ile y koordinat aralıkları farklı seçilmiştir.



Şekil 4.5. LDA yardımı ile hesaplanan molekül-elektrot ayırımı $d=1.2\text{\AA}$ olan sistemin iletimi

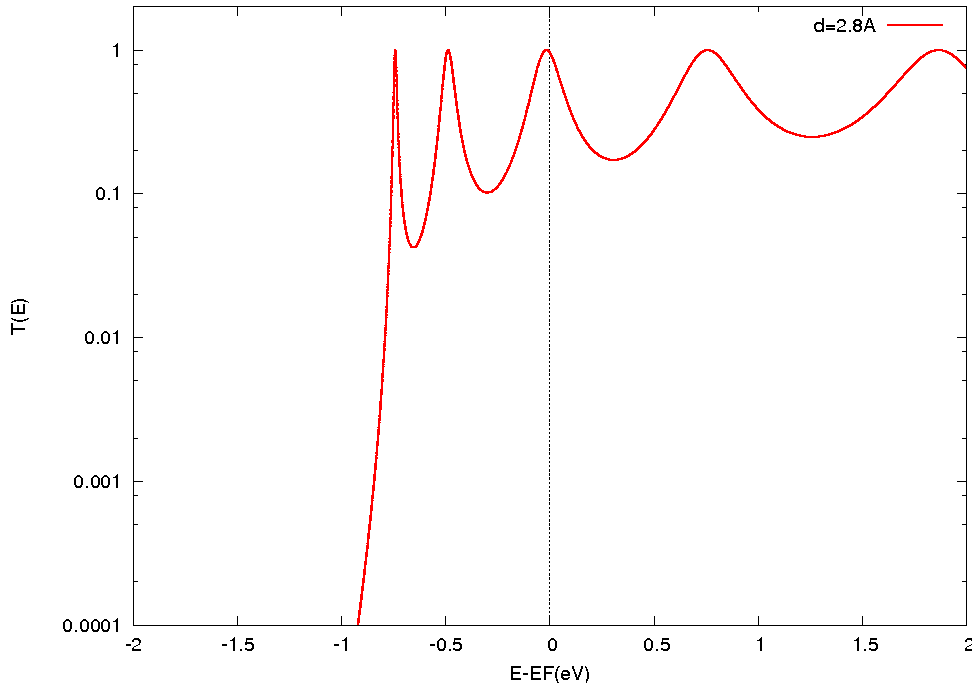
4.2. Lityum Zincirleri Arasında İletim

Bu kısımda ise altı atomlu Li zincirleri aracılığı ile iletimi incelenmektedir. Elektrotlar bir önceki kısım 4.1’de de olduğu gibi H atomlarından oluşur. Hesaplama için LDA yaklaşıklığı kullanılmaktadır. DZ(çift zeta) temel setinin yüksek doğruluğu yüzünden bu temel set kullanıldı. Şekil 4.6’da zincirler ve merkezi bölge arasındaki uzaklıklar $a=2.8 \text{ \AA}$ ile $a=4.0 \text{ \AA}$ arasında değişiklik göstermektedir. Li atomları arasındaki uzaklık ise $b=3 \text{ \AA}$ ’da tutulmaktadır. Band aralığı -1 den 4 eV ’a kadar devam etmektedir. Bu, atom uzaklığı 2 \AA olan H atomlarının yaklaşık band aralığı ile ilgili bağıntılardan buradaki kosinüs bağıntıları daha keskin bir şekilde ayrıldığı gözlemlendi. Bu, Li’un değerlik elektronlarının büyük çekirdek aralıklarının tıpkı H atomlarının değerlik elektronları gibi olduğu gösterilir. Li zincirinde, H atomlarında da olduğu gibi, Li atomunun değerlik elektronlarının H atomlarının değerlik elektronları ile aynı olması; daha büyük çekirdek uzaklıklarında değerlik dalga fonksiyonlarının etkileşiminden gelir. Durum yoğunluğu bir boyutlu zincirlerin genel şekline sahiptir.



Şekil 4.6. Farklı değiş-tokuş potansiyeli ile 6 enerji fonksiyonu için molekül-zincir ayırımı 2.8 \AA sistem boyunca iletim [70]

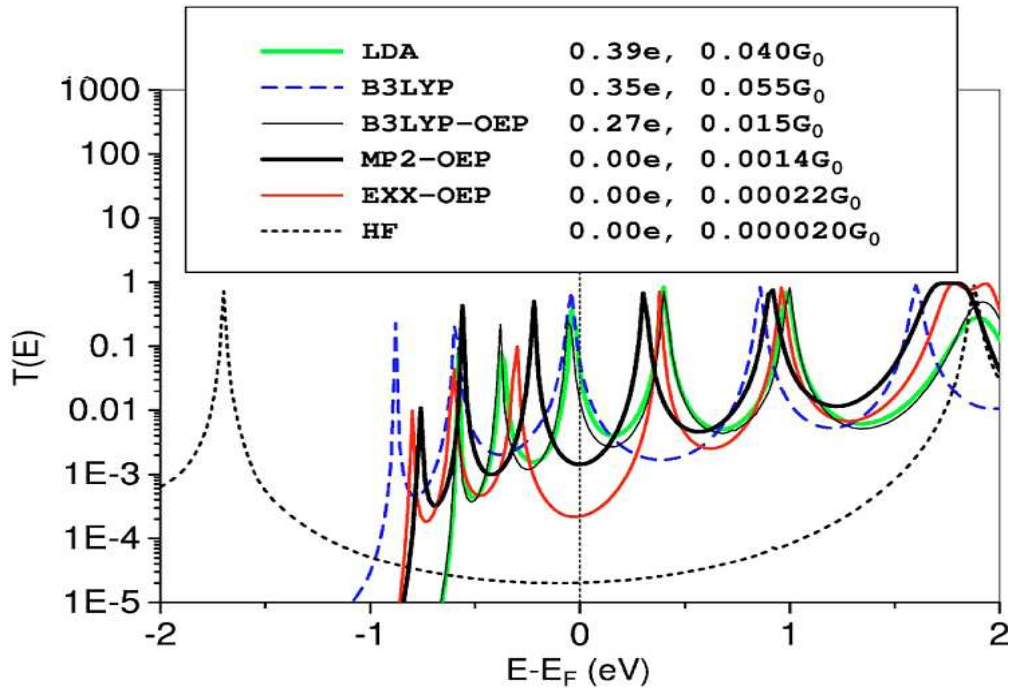
Şekil 4.6’da Li zincirlerinin iletim katsayısı pikleri, H zincirlerinde de olduğu gibi merkezi bölge ile zincirler arasındaki büyüyen uzunluklar için keskinleşir. H zincirlerinin tersine, iletim için Fermi enerjisi sadece yerel minimumda değil aynı zamanda minimum ile maksimum arasında vardır. Merkezi bölge ile zincirlerin çeşitli meteryallardan oluşması, bu konunun gerçekliğini gösteriyor. Bunun yanında iletim pikleri $E < E_F$ durumlarında $E > E_F$ durumlarına göre daha güçlü olarak Fermi enerjisine doğru kayarlar. Bu sonuçlar LDA hesaplamaları ile örtüşür. Bir boyutlu zincirlerdeki iletim özelliği, zincirin uzunluğuna bağlı olduğu söylenebilir.



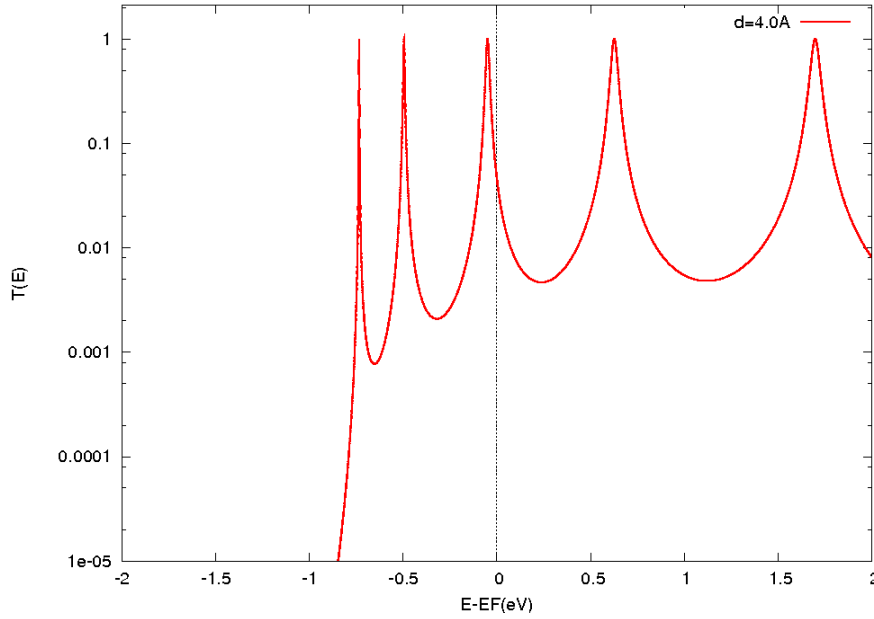
Şekil 4.7. LDA yardımı ile hesaplanan molekül-elektrot ayırımı $d=2.8\text{Å}$ olan sistemin iletim

Şekil 4.7 LDA yardımı ile SMEAGOL programında çizilip ve [70] ile aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Oldukça doyurucu bir yük transferi olan Şekil 4.8 boyunca iletim, 2 farklı değere sahip molekül-zincir ayırımı için gösterilmektedir. Molekül-zincir yük transferi molekül boşluklarında ki kimyasal potansiyel durumlarında belirlenir. Yük transferi ve iletim resimde listelenmiştir

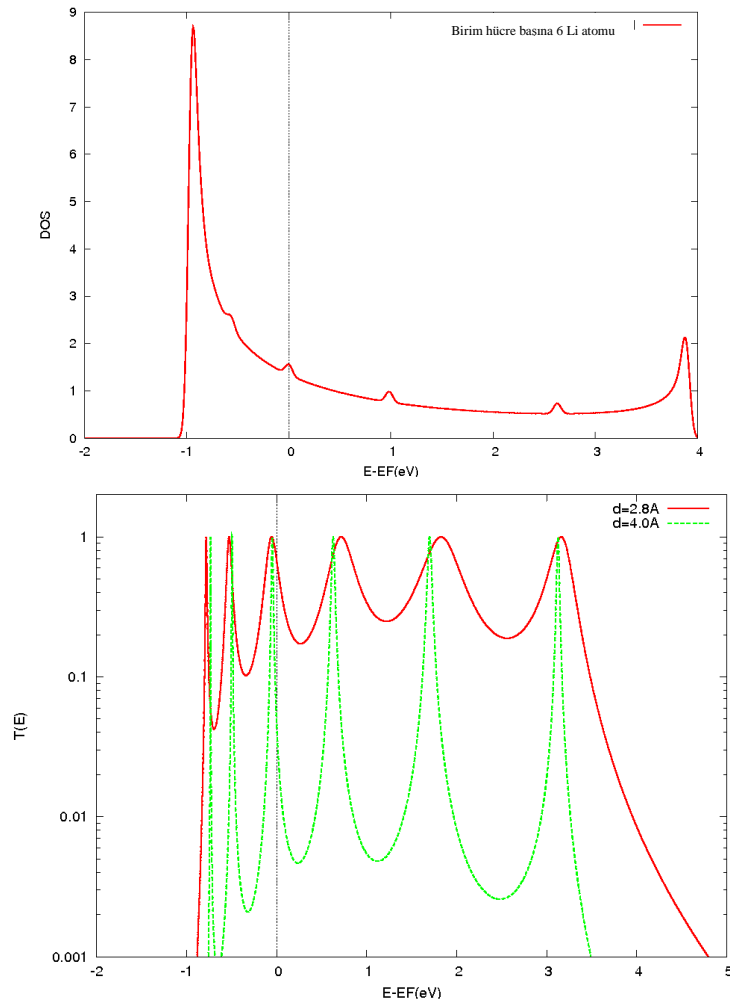


Şekil 4.8. Farklı değiş-tokuş potensiyeli ile 6 enerji fonksiyonu için molekül-zincir ayırımı 4.0 Å olan sistem boyunca iletim [70]



Şekil 4.9. LDA yardımı ile hesaplanan molekül-elektrot ayırımı $d=4.0$ Å olan sistemin iletimi

Şekil 4.9 LDA yardımı ile SMEAGOL programında çizilip ve [70] ile aynı sonuçlar elde edilmiştir.

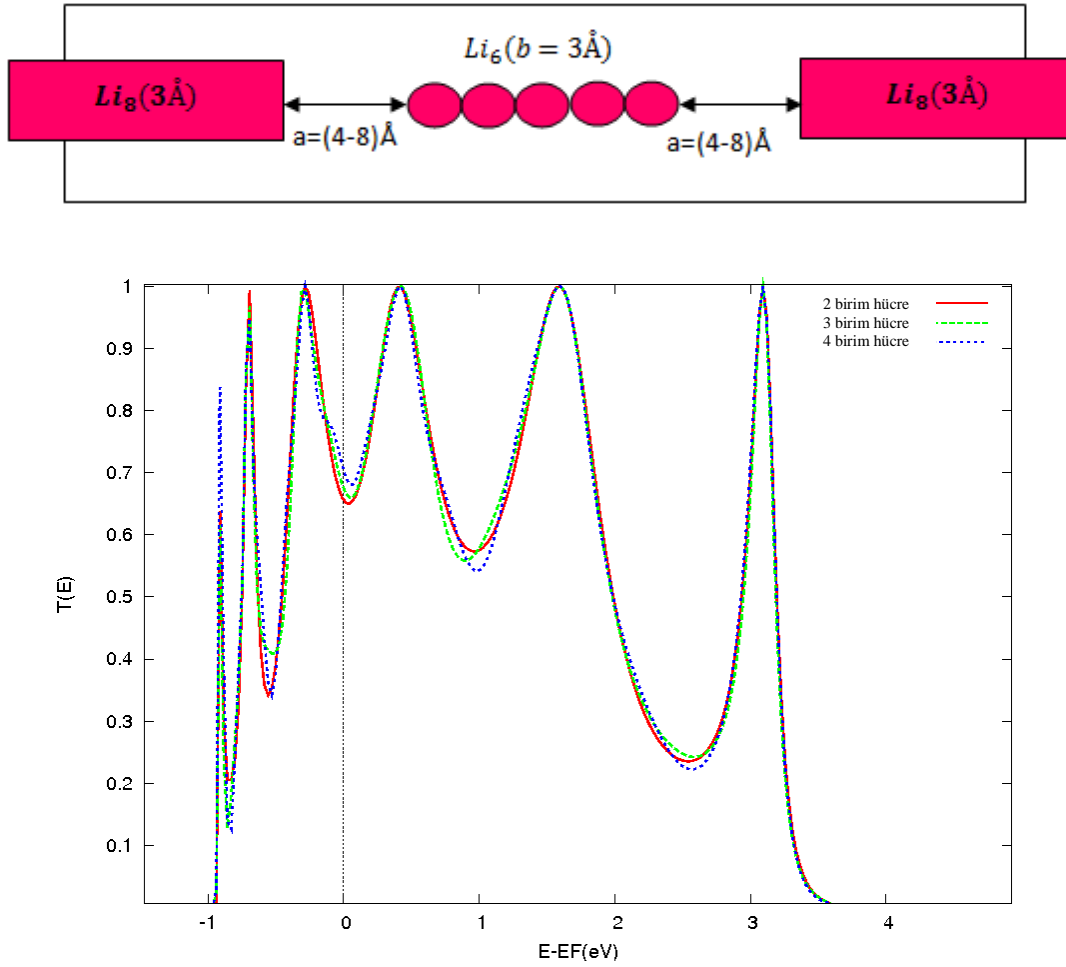


Şekil 4.10. Merkezi bölge ile zincirler arasındaki uzaklıkların çeşitliliği

Şekil 4.10'da her birim hücresi 6 Li atomundan oluşan system için yoğunluk durumu grafiği çizilmiştir. Bu grafik içerisinde yükselen pikler tıpkı iletim katsayını grafiğindeki piklerin temsilini göstermektedir. Farklı d uzaklıklarına karşılık gelen zayıf bağ uzunlukları için çizilen grafikte ise bu uzunluğun büyümesine bağlı olarak piklerin keskinleşmesi şeklinde genel bir yorum yapılabilir.

Şekil 4.11'de gösterildiği gibi elektrotların kaç birim hücreden oluşması gerektiğinin seçiminden bahsetmek gerekirse, ideal olarak SMEAGOL programı tek birim hücre ile yetinmelidir. Fakat SMEAGOL programının eksikliğinden kaynaklanan bir durum olarak bazı durumlarda bir birim hücre ile yetmeyip, daha fazla birim hücre eklendiğinde bilgisayar hesaplamalı programlarda olduğu gibi sorun çıkarmaktadır. Şekil 4.5 sistemi için elektrotlar ve merkezi bölge seçimi için Li atomlarını kullanıldığında ve birim hücre için hesaplamalar yapıldığında 2 birim hücrenin böyle bir sistemin hesaplanması için ideal olduğunu görülür. Üç birim hücre, dört birim

hücre hesaplanmış fakat en ideal olanın iki birim hücre olduğu görülmüş ve birim hücrenin artırılmasında bazı teknik bozulmalar olduğu gözlenmektedir.

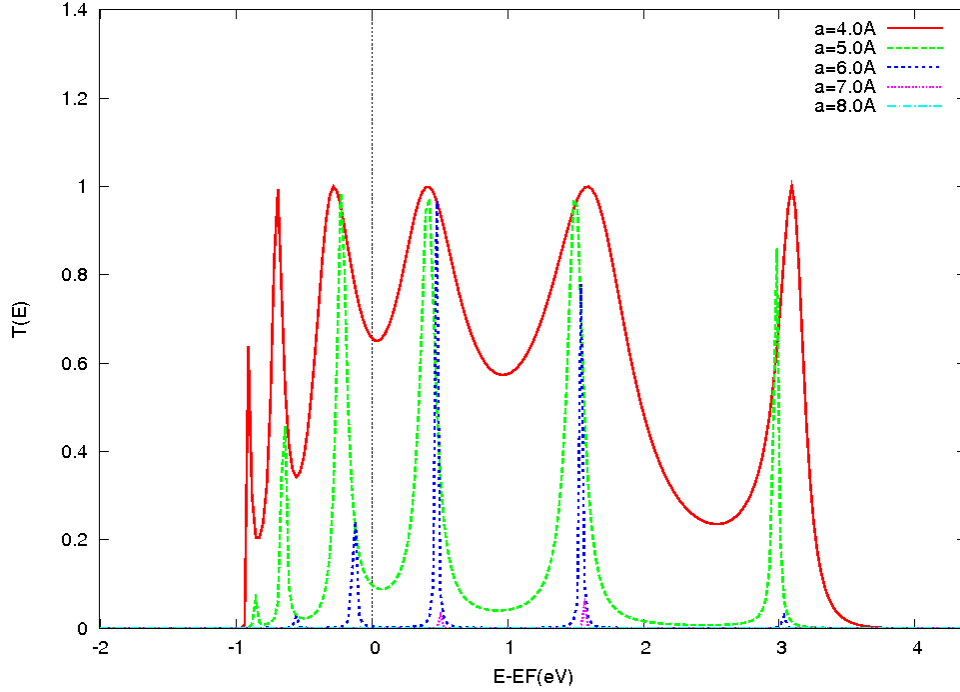


Şekil 4.11. Li elektrot ve merkezi bölgeden oluşan sistem için birim hücrelerin çeşitliliği

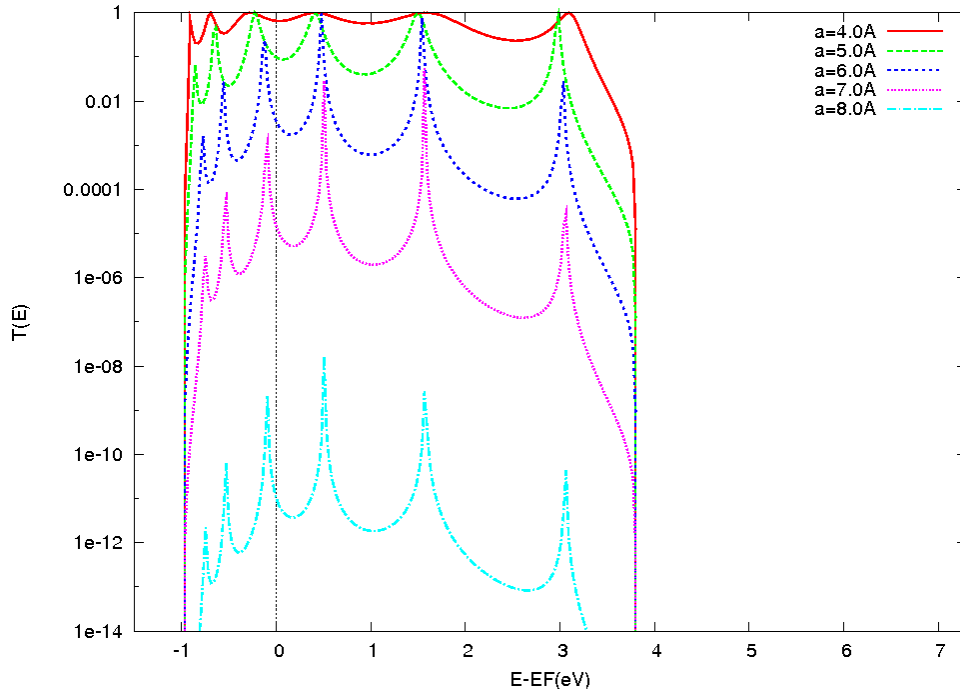
Bu hesaplamalar için molekül ile elektrot arasındaki mesafenin iyi ayarlanması gerekmektedir. Bölüm 4.1’de de bahsedildiği gibi Şekil 4.2 hatırlanırsa, bu mesafelerin artması ile merkezi bölgedeki son atomların elektrot gibi davranması muhtemeldir. Şekil 4.12’deki sistem yapısı için molekül ile elektrot arasındaki mesafenin çeşitlendirilmesinde, geniş uzaklıklarda iletimin olmadığı görülmektedir.

Fakat aynı grafiği logaritmik boyutlandırılmış Şekil 4.13’deki gibi çizilirse 8\AA için gösterilmeyen iletimin aslında var olduğunu görülür. Akla kısım 4.1’de bahsedilen Şekil 4.2 örneği gelebilir. Fakat burada durum o sistemden oldukça farklıdır. Orada merkezi bölge içindeki H atomlarının uzaklığı 2\AA olarak artırılmış fakat molekül ile elektrot arasındaki mesafe 1.2\AA ’da sabit tutulmuştur. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13

örneklerinde merkezi bölgedeki atom uzaklıkları sabit tutulup yalnızca zayıf-bağ mesafesi dediğimiz elektrot ve molekül arasındaki uzaklık artırılmıştır. Uzaklık büyüdükçe iletimin zorlanıyor olması muhtemeldir fakat iletim yoktur denilemez.

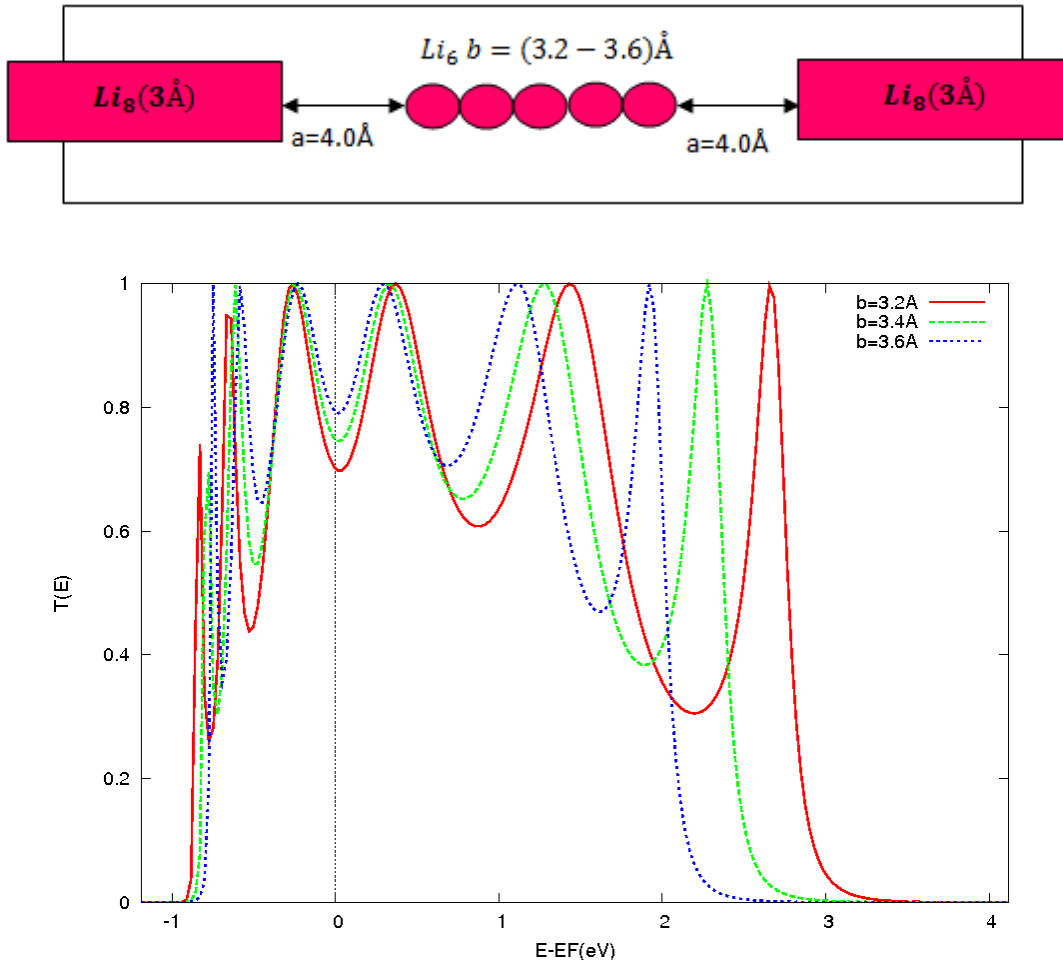


Şekil 4.12. Farklı $b=4.0 \text{ \AA}$ ile $b=8.0 \text{ \AA}$ arasındaki uzaklık değerleri için iletim katsayısı grafiği



Şekil 4.13. Farklı $b=4.0 \text{ \AA}$ ile $b=8.0 \text{ \AA}$ arasındaki uzaklık değerleri için iletim katsayısı logaritmik grafiği

Şekil 4.14'de ise yine aynı sistem için merkezi bölgedeki Li atomları arasındaki uzaklıkların çeşitlendirilmesi incelenmektedir. Burada sistemin yapısı değişmediğinden dolayı Fermi enerjisinin aynı kalması muhtemel görülmektedir. Merkezi bölgedeki Li atomları arasındaki uzaklık çeşitlendirilsede, sistemin Fermi enerjisi değişmediğinden Fermi enerjisi hep aynı değeri gösterecektir. İletim için çizilen grafiklerde 0 Fermi enerjisini gösterdiğinden burada aynı grafik beklenir. Yalnızca merkezi bölgedeki Li atomlarının uzaklığına bağlı olarak yalnızca iletim spektrumunda kaymalar görülmektedir.



Şekil 4.14. $a = 4 \text{ \AA}$ uzunluğunda farklı $b = 3.2 \text{ \AA}$, 3.4 \AA ve 3.6 \AA değerleri için iletim katsayısı grafiği

4.3. Katkılanmış Bir Boyutlu Zincirler

Bu kısımda bir boyutlu katkılanmış zincirlerin iletim özellikleri göz önüne alınmaktadır. Sıkı bağ modeli örneğinde analitik hesaplamalarda Fano-Andekson modeli incelenmektedir. Bunlar 4.3.1 alt kısmında LDA yardımı ile yeniden üretilir ve genişletilir.

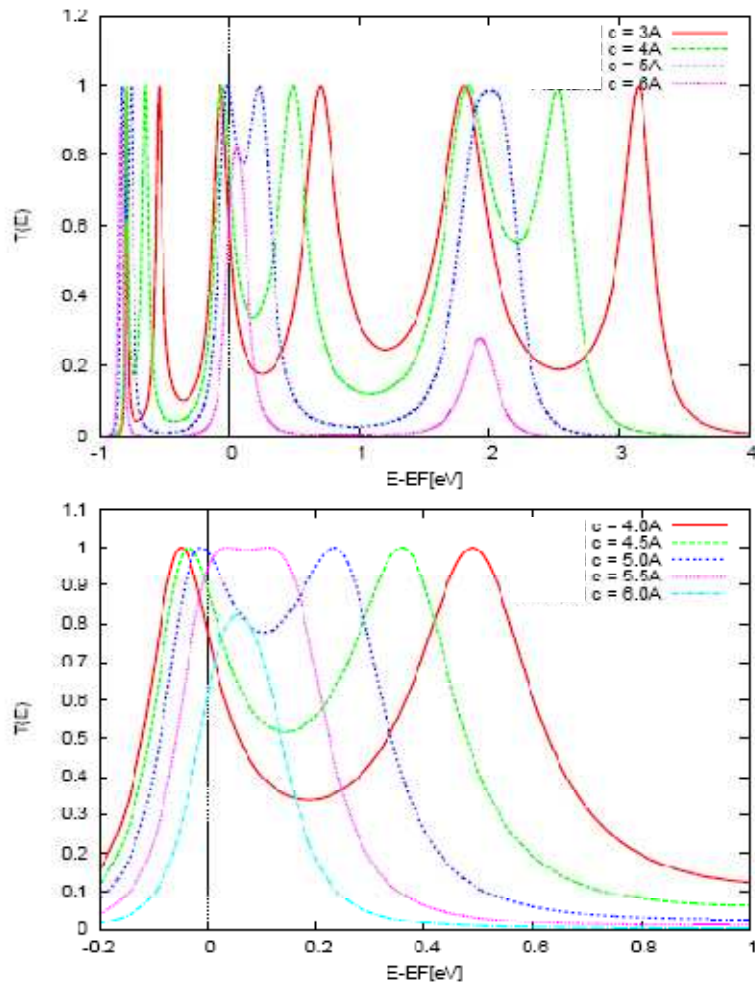
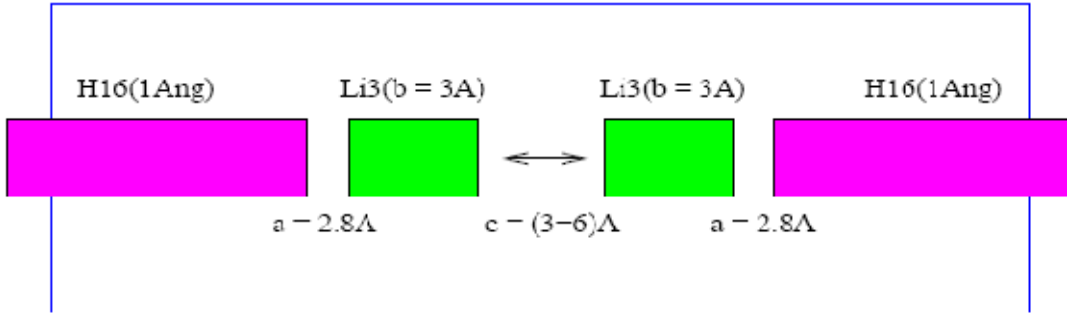
Green fonksiyonu seviyelerindeki dağılma teorisi ve yoğunluk fonksiyonu teorisi tabanlı H ve Li zincirleri için iletim hesaplamaları ve elektronik yapı sonuçları gösterilmektedir. Sonsuz H ve Li zincirleri farklı katkılı türlerin sistematik çalışması için basit model sistemleri çalışılır. Özellikle, katkılanmış atomlar ve farklı konfigürasyona sahip eklenmiş ya da çıkartılmış atomlar karşılaştırıldı. Analitik sonuçlar, molekül zincirleri ile etkileşime geçtiği zaman iletim katsayısının sayısal hesaplamalarımızın desteklediği moleküllerin elektronik yapısının modeli elde edildi. Zincirler ile birlikte iyonik kümelerin şeklinin etkisi boş olanı ile karşılaştırıldı.

4.3.1. Katkılanmış Lityum zincirleri

Şekil 4.15'de 6 atomdan oluşan Li zinciri ortadan ikiye ayırarak ve farklı uzaklıklarla çeşitlendirildi. Sistem yapısı Şekil 4.7'deki ile aynıdır. Zincirler 1 Å'luk uzaklıklarla 16 tane H atomundan ve DZ (çift zeta) temel seti kullanılarak oluşturulur. Merkezi bölge ile zincirler arasındaki uzaklık yaklaşık olarak 1.2 Å iken Li atomları arası uzaklık 3 Å'da tutulur. 3 Li atomuna sahip olan her 2 zincir bloğu arasındaki uzaklık ise 3 Å ile 6 Å arasında çeşitlendirilir.

Farklı c uzaklıkları için iletim katsayısı Şekil 4.15'de gösterilmektedir. 3 Å için olan uzaklıkta, beklenildiği gibi 6 iletim piki olan tipik resim karşımıza çıkar. c=4 Å için iletim pikleri çift olarak beraber görünür. Bu iki pikten her biri yaklaşık olarak aynı pozisyonda görünür. Diğer bir uzaklık olan c=5 Å için ise iletim pikleri başka bir çift olarak görülür ve birleştirilir. Fermi seviyesi kenarındaki bölgede daha büyük uzaklık değeri için tıpkı 2-3 eV aralığında olduğu gibi birinci süreç değiştirilir. Bir uzaklıktan 5.5 Å ya giderken 3 iletim piki dikkat çeker. Üç atomlu Li zincirlerinin

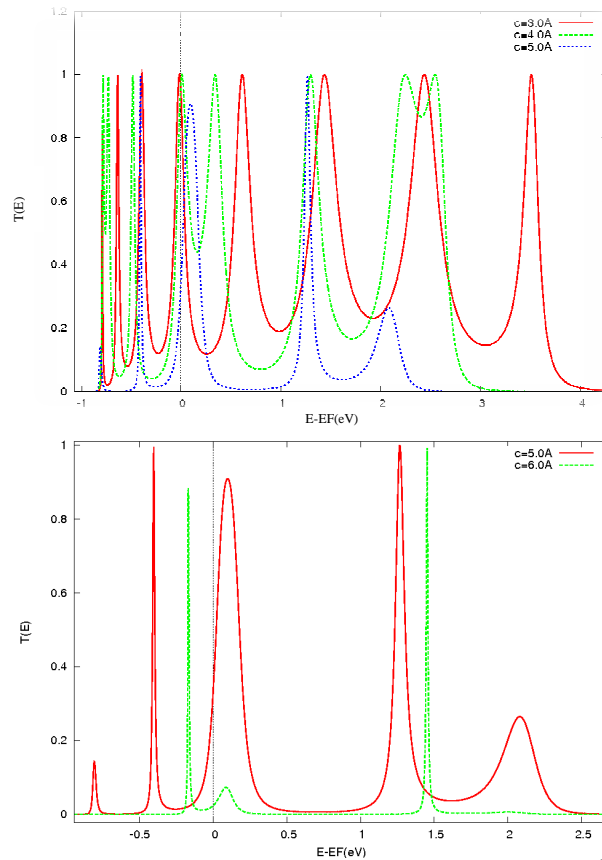
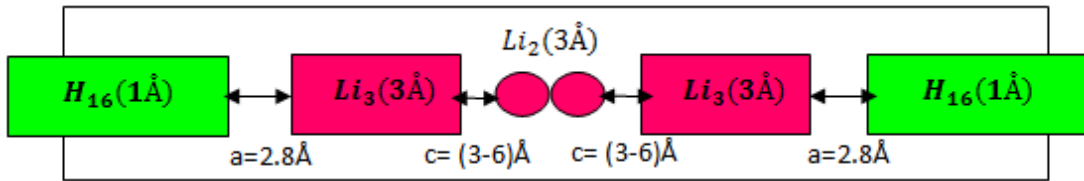
her ikisinin arasındaki değişim etkileşimi hemen hemen kaybolduğu muhtemeldir. Görünebilir ki; son olarak tek bir 3 atomlu zincirin profili görülmektedir. Bundan dolayı iletim azalan tünel olasılığını düşürür. Bunun dışında Fermi enerjisi; iletim piklerinin vuruş kayması yüzünden orta piklerin sol tarafında yer alır. Uzaklıkların artışı ile son olarak denenen uzaklık $d=6 \text{ \AA}$ de azalan tünel olasılığının ile iletim daha da geriye gider. Bu uzaklık zincir içinde Li atomunun eksiliği ile ilgilidir.



Şekil 4.15. Eşit uzaklıktaki 2 Li bloğu arasındaki uzaklığın 3\AA ile 6\AA arasındaki değişikliği[71]

4.3.2. Lityum zincirlerinin 2 uyarılmış duruma bağımlılığı

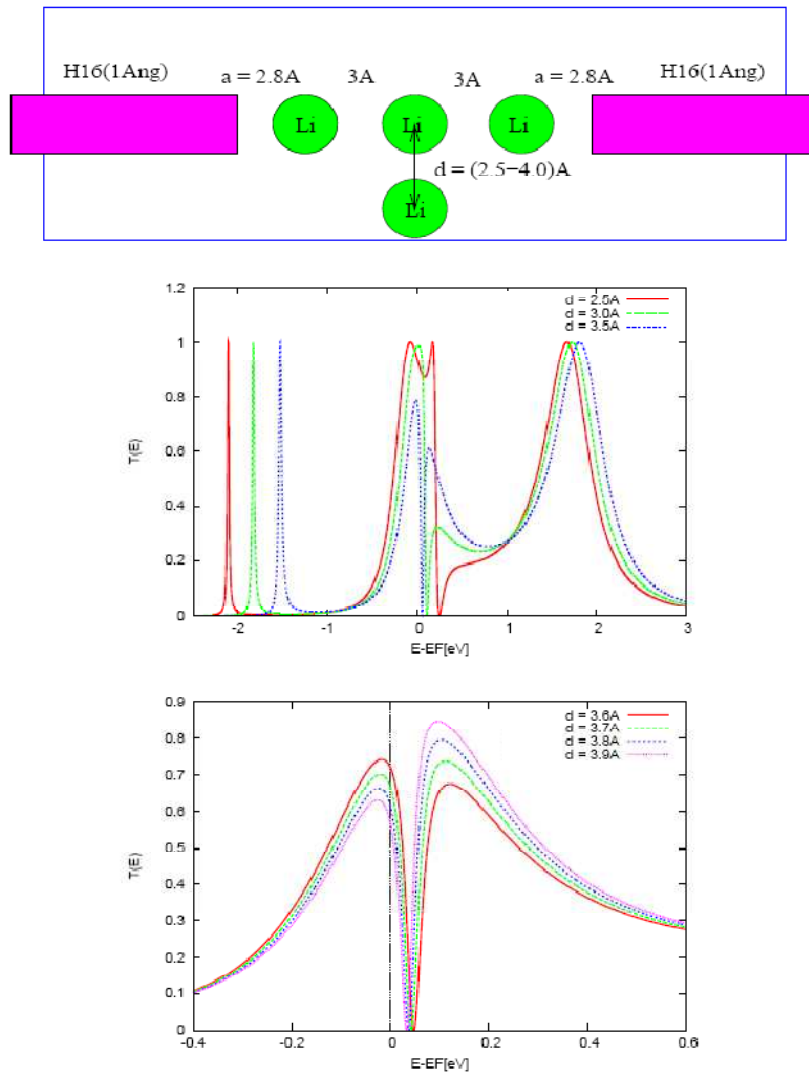
Şekil 4.16'da 8 atom içeren Li zincirlerin davranışı daha da yakından incelendiğinde sistemin yapısı Şekil 4.15'deki ile aynıdır. Fakat buradaki zincirde 8 tane Li atomu bulunur ve diğer sistemden farklı olarak eklenen 7. ve 8. Li atomu 3. ve 6. Li atomu arasına konulur. Merkezi bölgedeki Li atomları $c=3 \text{ \AA}$ uzaklığında tutulur ve sekiz iletim pikine sahip üzerinde çok tartışılan iletim modeli incelenir. Fermi enerjisi yerel minimum ile dördüncü pikte bulunur. 2 Li bloğu arasında bulunan 2 Li atomu uzaklığın artması ile iletim pikleri kaybolur. Daha da yakından bakıldığında ise Fermi enerjisinin hemen hemen hiç yer değiştirmedini ya da çok az yer değiştirdiğini görülür.



Şekil 4.16. 2 Li atomu ile katkılanmış eşit uzaklıktaki 2 Li bloğunun $3 \text{ \AA} - 6 \text{ \AA}$ arasında uzaklık değişimi

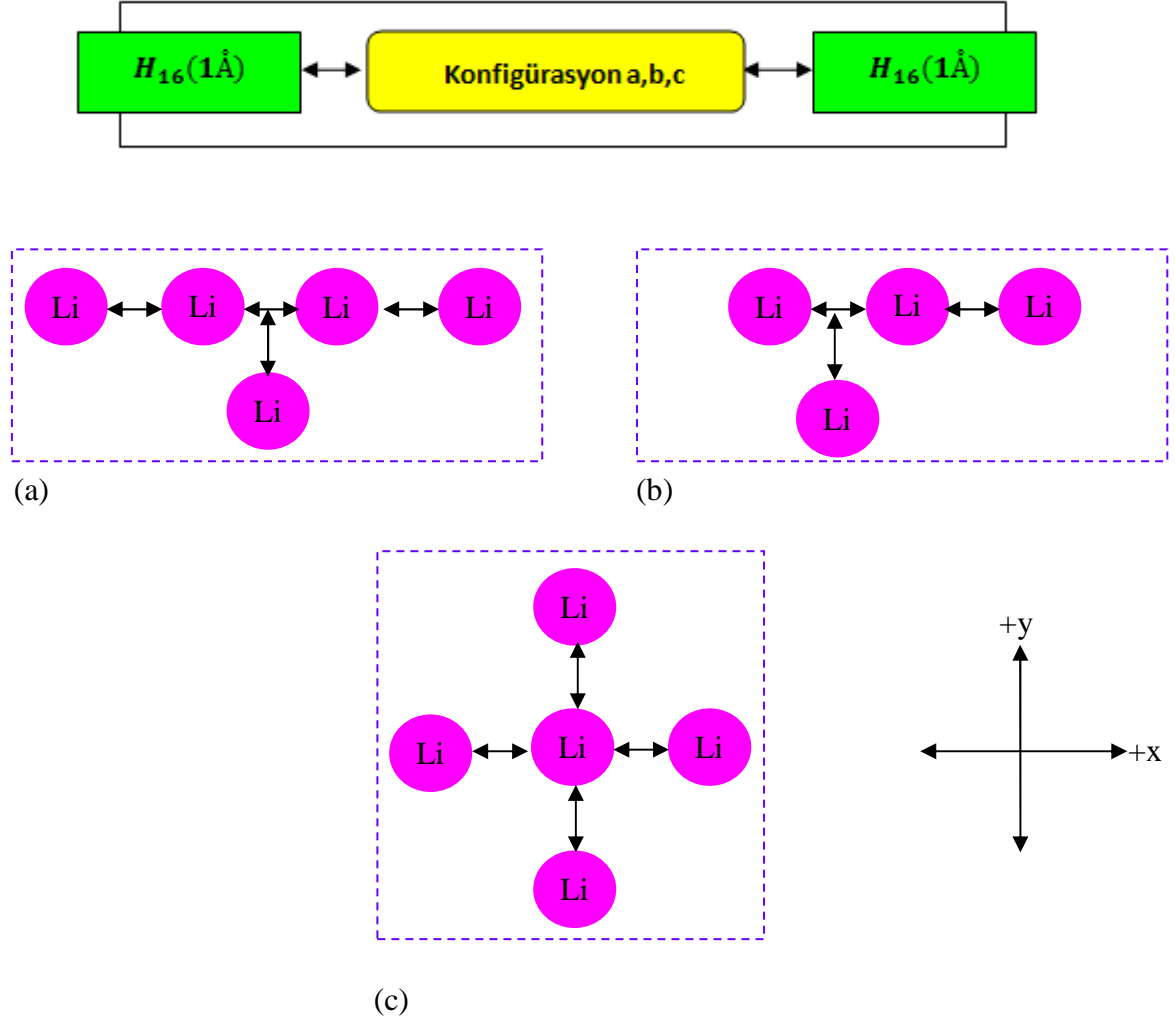
Yine Şekil 4.16'da $c=4 \text{ \AA}$ uzaklığı için her iki pikte 2.5 eV 'da birleşir. $c=5 \text{ \AA}$ değeri için bu iletim piklerinin iletim olasılığı 2.5 eV ve -0.8 eV de ve $T(E)=0.2$ ile $T(E)=1$ arasında bir değer kaybeder ve bu 5 pik Fermi enerjisi civarında hızlı bir şekilde birleşir. Daha da büyütülmüş bir uzaklık için yani $c=6 \text{ \AA}$ değerinde Fermi enerjisi civarında yalnızca 2 pik görülür.

Şekil 4.17'de 3 atomlu Li bloklarının her ikisi de katkılanmış olarak görülmez fakat ortalarında iki Li atomu vardır. Katkılanmış Li zincirleri için, iletim pikleri bir çift gibi beraber kayarlar ve büyük uzaklıklar için piklerin azaldığı söylenebilir.



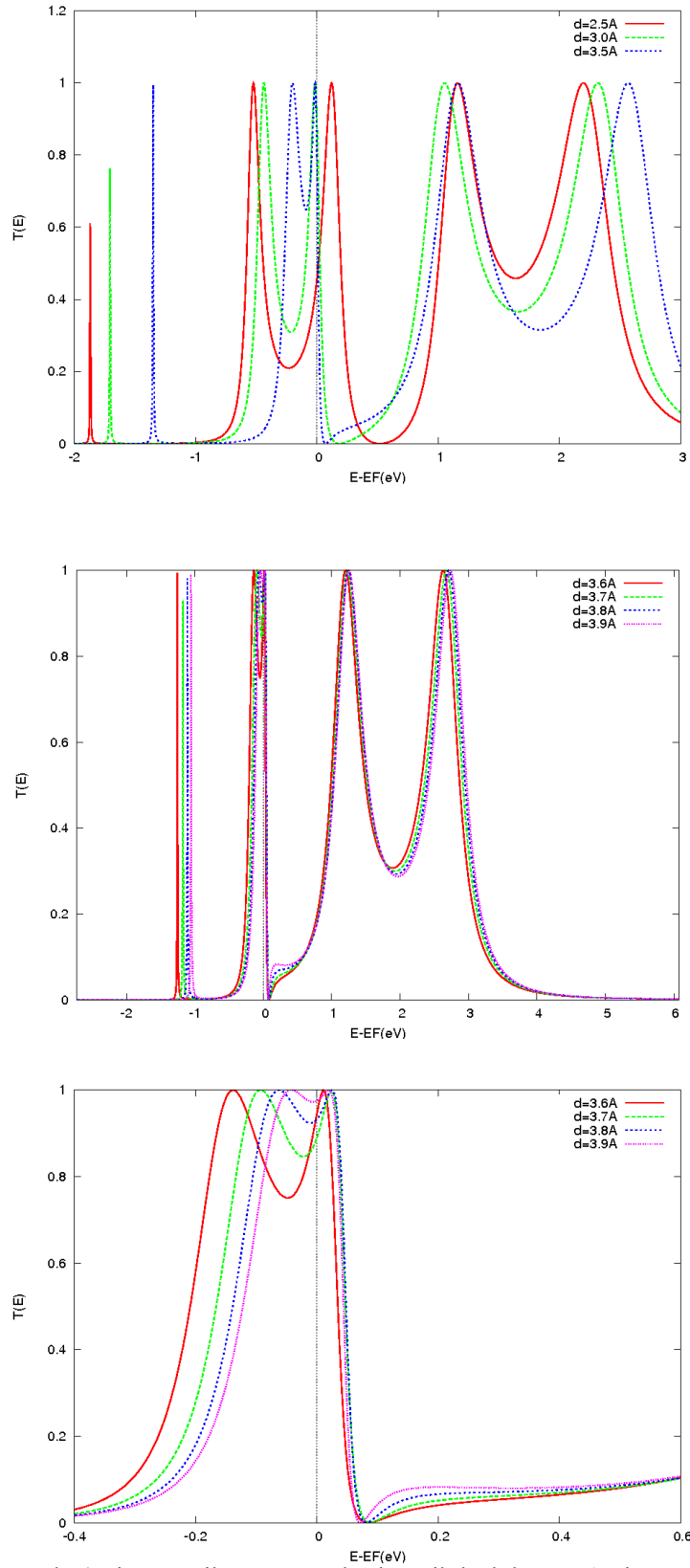
Şekil 4.17. 3 Li atomu ile katkılanmış 1 Li atomunun karşılaştırılması [71]

Şekil 4.18’de olduğu gibi aynı sistem için farklı konfigürasyonlara sahip, merkezi bölgenin şekillenimi ile iletim spektrumundaki grafikler elde edilip birbirleri arasındaki fark açıklanmaya çalışılmaktadır.



Şekil 4.18. Li için farklı konfigürasyon çeşitleri

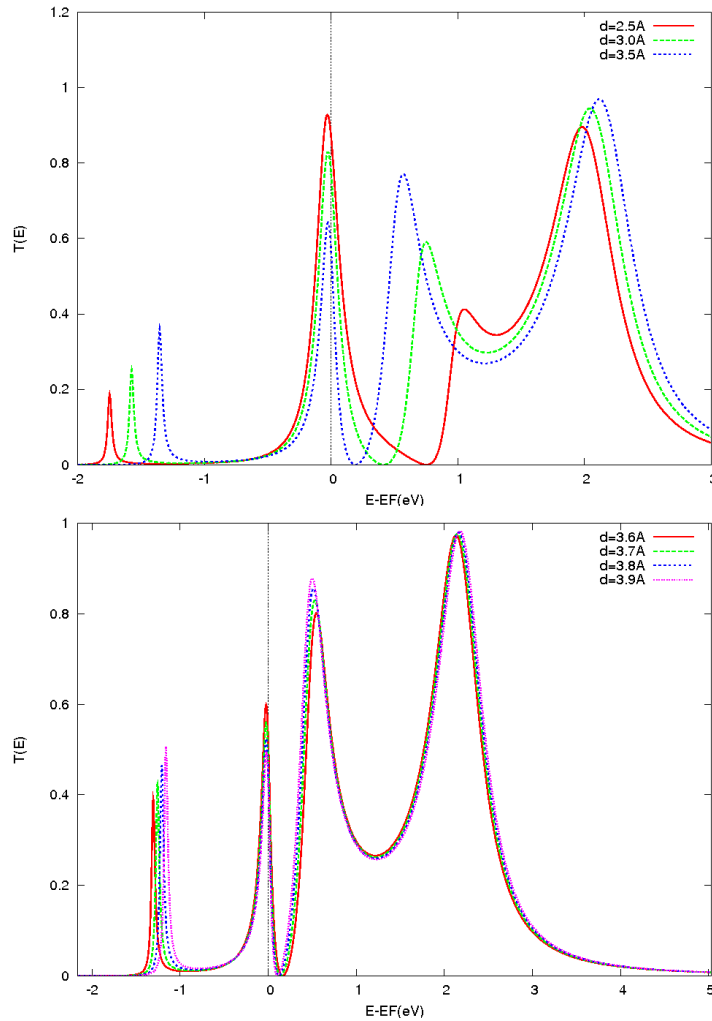
Bir yönde simetrikleştirilmiş konfigürasyon a yapısını incelendiğinde;

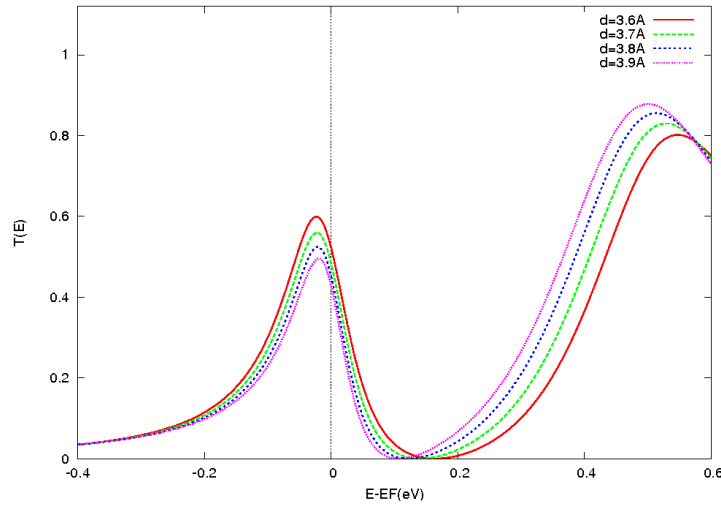


Şekil 4.19. +x yönünde 4 Li atomu ile -y yönünde simetrik katkılanmış 1 Li atomunun 2.8 Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması

Şekil 4.19'da -2 eV ve -1 eV arasındaki bölgede $T(E)$ Şekil 4.18'de olduğu gibi aynı piklere sahiptir. Femi enerjisi çevresinde değişiklik yoktur. Merkezi bölgedeki 5 atomun yansıması olan 5 pikte görülmektedir. Bu sistemde simetrik band yapısını görmekteyiz. Burada 3.5 Å ile 4.0 Å arasında daha önce gözlenmemiş bir şekil elde edilmiştir. 2 pikin üst üste gelmesinden sonra, piklerin düştüğü yerler aynıdır. Mesafe arttıkça pikin düştüğü yerden daha büyük bir eğim devam eder. Burada 5. atom simetrik olarak yerleştirildi. Sağ taraftaki 2 Li atomu sağ tarafta, sol taraftaki 2 Li atomu sol tarafta görülmektedir. Fakat 5. atom bu ikilinin aşağısındadır ve 2. atomun ardından altta olan atomun $T(E) - E - E_F$ (eV) grafiğinde yansıması bu şekilde gözlenmektedir ve 2. pikten sonra ani bir düşüş gözlenmektedir. Simetrik bantta ikinci pik aşağıda ve yamaçlı bir şekilde görülmekte, simetrik atomda ise ikinci pik yukarıdadır.

Şimdi ise asimetrik katkılanmış b konfigürasyona sahip yapıyı incelendiğinde;





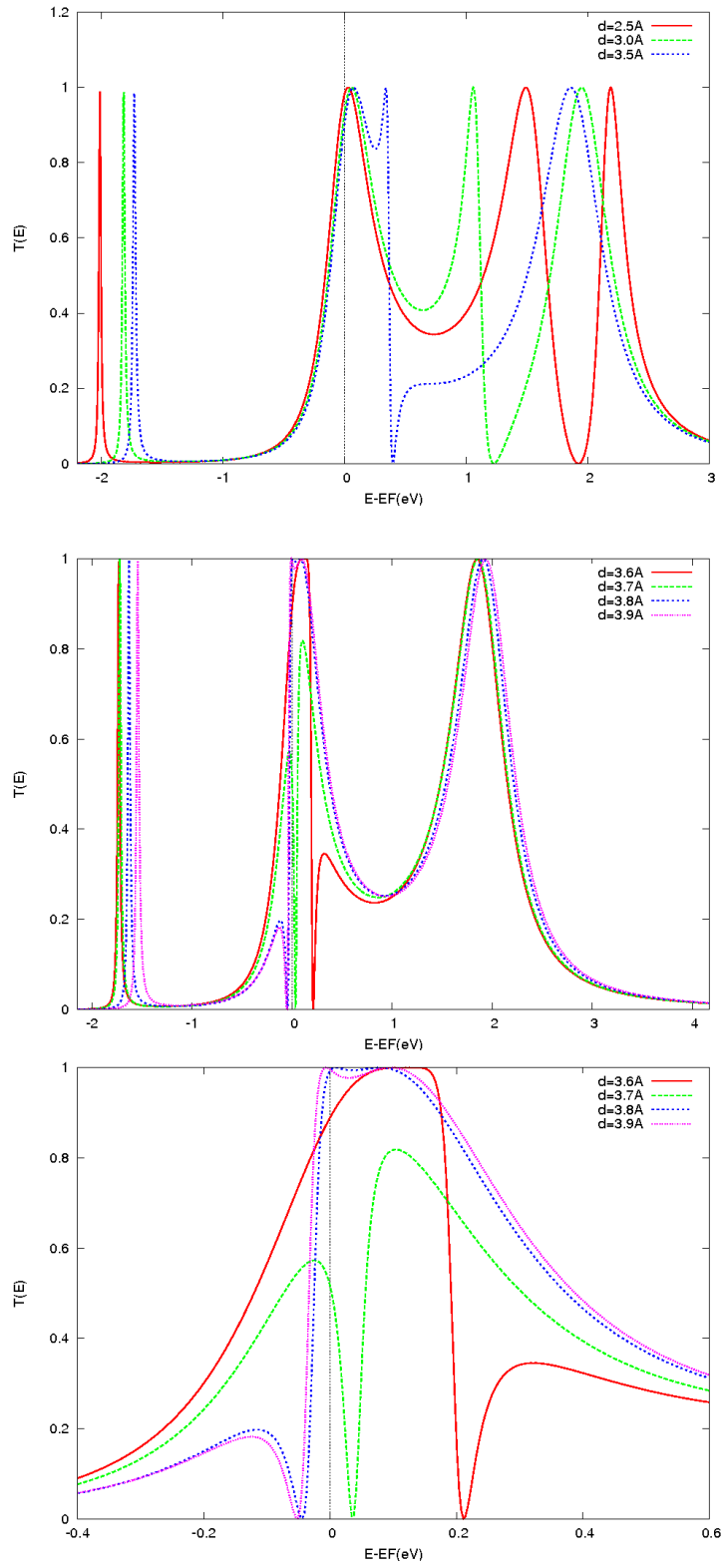
Şekil 4.20. +x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde antisimetrik katkılanmış 1 Li atomunun 2.8 Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması

Şekil 4.20’de gösterildiği gibi antisimetrik yapıya sahip bu sistemin iletim piklerinin de antisimetrik olması muhtemeldir. Simetrik atom yerleşimi, simetrik bir band yapısını meydana getirecektir.

-2 eV ve -1 eV arasındaki bölgede $T(E)$ Şekil 4.17’de olduğundan daha küçük piklere sahiptir. 2 eV için $T(E)$ değerinde herhangi bir değişiklik olmazken, 0 eV’da iyice fark edilebilecek 2 farklı bir yapı bulunmaktadır. Şekil 4.17’de Fermi enerjisi civarında pikler üst üste gelirken burada bir pik E_F (Fermi Enerjisi)’de sabitlenmektedir.

Bulunan sonuçlar antisimetrik band modeli içindir. Bu piklerin konumlarının değişmesi ve eklenen atomun konumundan sol taraftaki atomu daha yakın, sağ taraftaki atomlar ise birbirinden daha uzaktır. O nedenle Fermi enerjisi çevresindeki pikler arasında daha fazla boşluk vardır.

Şimdi de simetrik katkılanmış konfigürasyon c yapısını incelendiğinde;

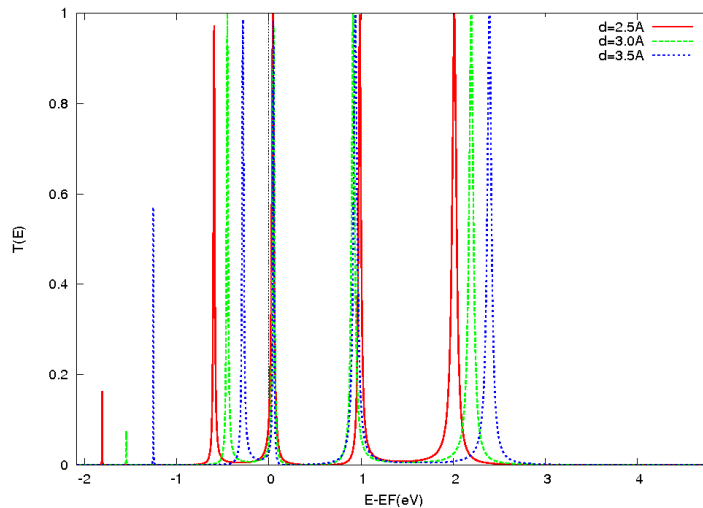


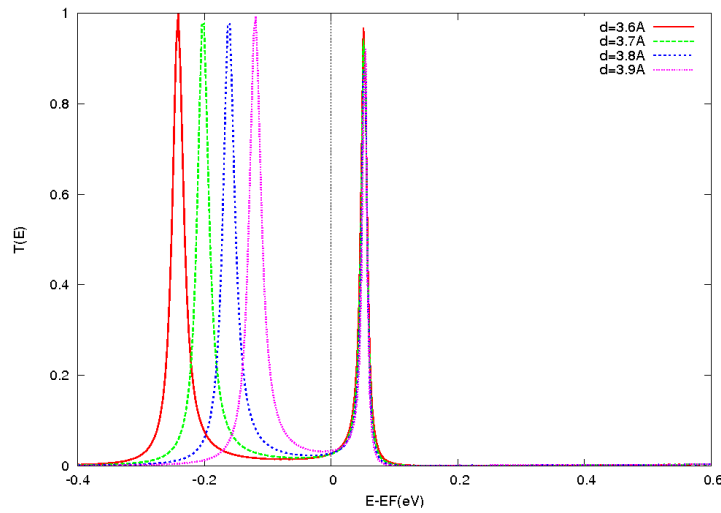
Şekil 4.21. +x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde ve +y yönünde simetrik katkılanmış 2 Li atomunun 2.8Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması

Şekil 4.21’de merkezi bölgede 5 Li atomu olması ile 5 iletim piki gözlenilmesi düşünülmüştür. Fakat yalnızca 4 iletim piki görülmektedir. Simetrik olan bu sistemden dolayı 3 atomun aynı yerde olduğu noktada 2 simetrik atom bir pik olarak yansımaktadır. Bu sistem için iletim piklerinin analizini 2 ayrı gruba ayırarak yapılabilir. Daha küçük uzaklıklar için (2.5 \AA) E_F ’de simetriktir. Fakat daha büyük uzaklıklar için (4.0 \AA) için simetrik değildir. Yani, 3.6 \AA ’dan daha düşük uzunluklarda piklerin üst üste gelip sanki bir pik gibi görünür ama uzunluklar arttıkça 3.7 \AA uzaklığında Şekil 4.17 ile aynı iletim spektrumu görülmektedir. Daha da büyüyen uzaklıklar için orta bölgede alt ve üst tarafta ve ortada olan atomları temsil eden pikler görülür. Fermi enerjisindeki bölgeyi yakınlştırarak tekrar incelediğimizde merkezi bölgede görünmeyen pikler görünmektedir.

Zayıf-bağ mesafelerinin 4.0 \AA olarak düşünüldüğü durumları Şekil 4.18’deki a,b,c konfigürasyonları için iletim spektrumu incelenir: zayıf-bağ mesafesinin büyümesine genel bir bakış açısı olarak pikler devamlı daha da keskinleşir ve piklerin daha keskin bir hal almasının ardından Fermi enerjisinin sağındaki pikler sola yani Fermi enerjisine, Fermi enerjisinin solundaki pikler sağa, gene Fermi enerjisine doğru kayarlar. Zayıf-bağ mesafesi arttıkça pikler keskinleşir ve Fermi enerjisine doğru kayar. Tüm konfigürasyonlar için 2.8 \AA weakline mesafesi ile karşılaştırıldığında çok daha keskin piklerin olduğu görülür.

Şimdi de simetrik katkılanmış konfigürasyon a yapısını 4.0 \AA zayıf-bağ mesafesi incelendiğinde;

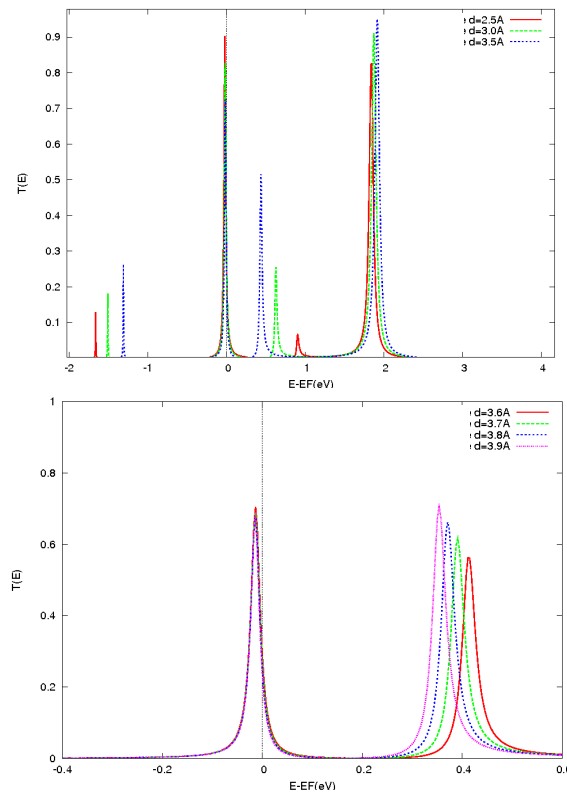




Şekil 4.22. +x yönünde 4 Li atomu ile -y yönünde simetrik katkılanmış 1 Li atomunun 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması

Şekil 4.22’de 5. atomun yarattığı o ani yamaç gözükmemektedir. Çünkü zayıf-bağ mesafesi bunu kapatır ve yine Fermi enerjisine doğru bir kayma vardır. Dikkatle bakıldığında burada da merkezi bölgedeki 5 atomun yansıması görülmektedir.

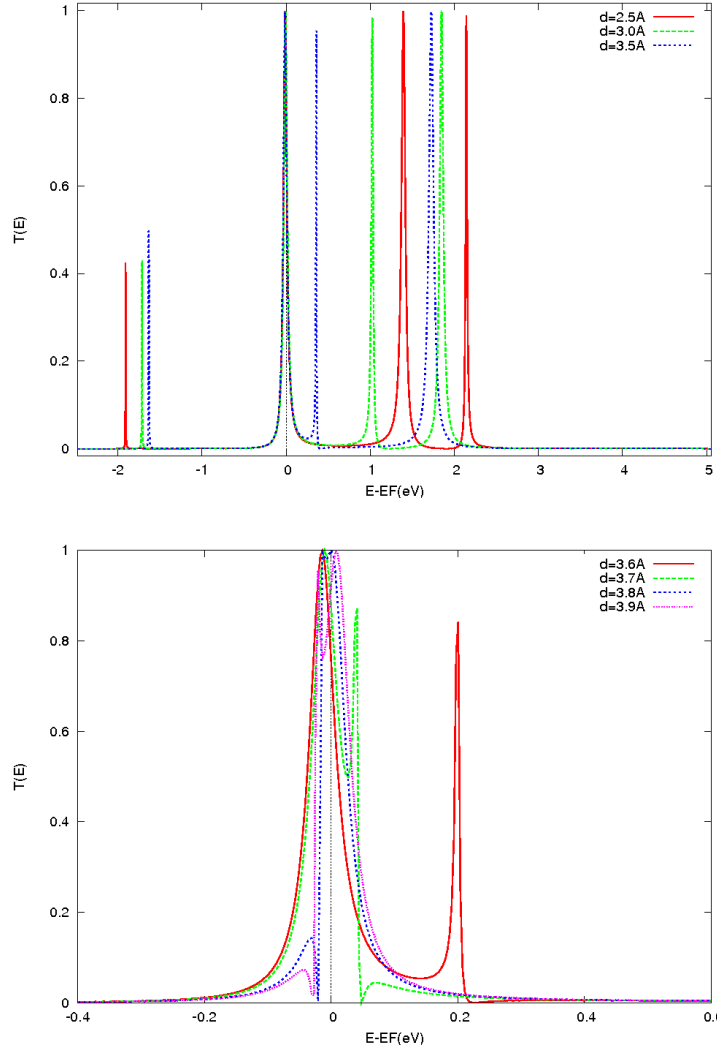
Antisimetrik katkılanmış konfigürasyon b yapısını 4.0 Å zayıf-bağ mesafesi için incelendiğinde;



Şekil 4.23. +x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde antisimetrik katkılanmış 1 Li atomunun 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması

Şekil 4.23’de özel olarak, piklerde keskinleşme dışında başka herhangi bir değişiklik olmadığı görülür. Tüm durumlarda Fermi enerjisine kayma eğilimi vardır.

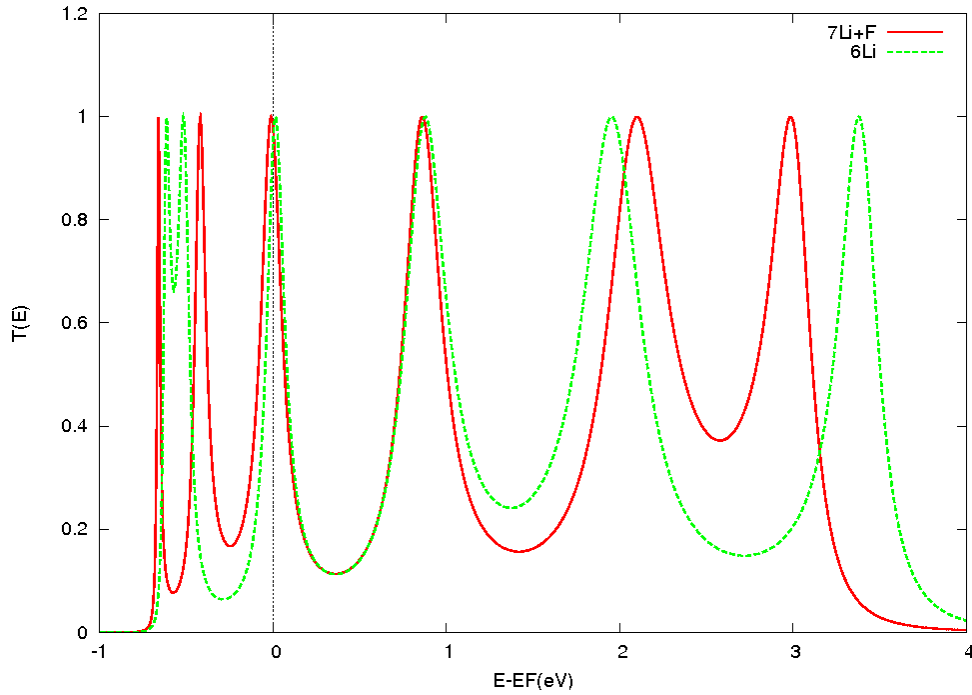
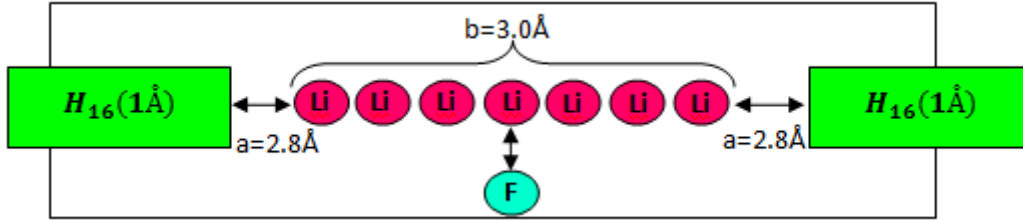
Simetrik katkılanmış konfigürasyon c yapısını 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için dikkate alındığında;



Şekil 4.24. +x yönünde 3 Li atomu ile -y yönünde ve +y yönünde simetrik katkılanmış 2 Li atomunun 4.0Å zayıf-bağ mesafesi için karşılaştırılması

Şekil 4.24 ile ilgili olarak sağ ve sol taraftaki pikler ilk bakışta bir pik olarak görünür. Fakat Fermi enerjisi çevresinde odaklandığımızda bu piklerin üst üste geldiği görülmektedir.

Şekil 4.25’de görülen zayıf boş/bağıntılı zincir ile, iyonik cluster (küme) Li-F ile, bir konfigürasyon karşılaştırılacaktır. Zayıf boş/bağıntılı örgünün veya örgünün veya elektronik yapının şeklini bozar. Ayrıca, F atomu yanında iyonik cluster(küme) ile zincirdeki Li atomunun formda bunu yapar, böylece yalnızca elektronik yapı bozulur. Bilindiği gibi Flor atomu $1s^2 2s^2 2p^5$, Li atomu $1s^2 2s^1$ elektronik konfigürasyonlara sahiptir.



Şekil 4.25. Merkezi bölgesi 7 Li atomu ve 1 F atomu ile katkılanmış H elektrotlarındaki iletim ile merkezi bölgesi 7 Li atomu ile katkılanmış H elektrotlarındaki iletimin karşılaştırılması

Elektro-negatif atom F gibi, bir atomun eklenmesi ile Li zincirlerinde elektronun yalnızca yer değiştirmesi, 7 yerleşmiş Li zinciri elektronik olarak 6 yerleşmiş zincire dönüşür. Şekil 4.25’de 6 rezonans seviyesi görülür. Li-F cluster’i içeren zincirlerin sonuçları metaliktir.

Tez çalışması tamamı ile teorik çalışmalarla sonuçlandırılmıştır. Teorik çalışmalar deneysel çalışmaların paralelinde yapılabileceği gibi, deneysel çalışmanın öncesinde ya da sonrasında da yapılabilir. Teorik çalışmanın önceden yapılması, deneysel çalışmalarda harcanacak olan zaman ve masrafların önlenmesi, deneysel çalışmada ortaya çıkabilecek hataların öngörülmesi ve giderilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır. Bu nedenle, yapılan bu teorik çalışma nano-kontakların daha sonra yapılabilecek olan iletim katsayılarını belirleme deneyleri için yol gösterici olabilir.

Bu çalışmada, elektrot olarak yalnızca H ve Li kullanılmıştır. İleri çalışmalarda ise daha büyük ve karmaşık elektrot sistemleri için iletim katsayıları teorik olarak hesaplanması düşünülebilir. Bununla beraber elektrotlar arasındaki merkezi bölge atomları çeşitlendirilebilir ve iletim katsayısı hesaplamaları yapılmalıdır. Özellikle, elektro-negatifliği daha yüksek olan atomlar için benzer hesaplamalar yapmak gelecek çalışmalar için düşünülebilir. Ayrıca, pik yarı genişliği artıp azalması üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ABRIKOSOV, A.A., GORKOV, L. P. ve DZYALOSHINSKI, I. E., Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics, Dover, New York, 1963.
- [2] FETTER, A.L. ve WALECKA, J. D., Quantum Theory of Many Particle Systems, McGraw-Hill, Boston, 1971.
- [3] HEDIN, L., Phys. Rev, 139, A796, 1965.
- [4] GELDEREN, P. Van., BOBBERT, P. A., KELLY, P. J.,ve BROCKS, G.,Phys. Rev. Lett, 85, 2989, 2000.
- [5] ONIDA, G.L., REINING ve RUBIO, A.,Rev. Mod. Phys. 74, 601, 2002.
- [6] DAHLEN, N.E., LEEUWEN, R. Van., ve BARTH, U. Von., Phys. Rev. A, 73, 012511, 2006.
- [7] SENATORE, G., ve MARCH, N. H., Rev. Mod. Phys. 66, 445, 1994.
- [8] FERABCHUK, I.D., KOMAROV, L.I., NICHIPOR I.V., ve ULYANENKOV, A. P., Ann. Phys. 238, 370, 1995.
- [9] FOULKES, W. M. C., MITAS, L., NEEDS, R. J., ve RAJAGOPAL, G., Rev. Mod. Phys. 73, 33, 2001.
- [10] HOHENBERG, P. ve KOHN, W., Phys. Rev. 136, B864, 1964.
- [11] KOHN, W., ve SHAM, L. J., Phys. Rev. 140, A1133, 1965.
- [12] JONES, R. O. ve GUNNARSSON, O. Rev. Mod. Phys. 61, 689, 1989.
- [13] PERDEW, J. ve ZUNGER, A., Phys. Rev. B. 23, 5048, 1981.
- [14] BURKE, K., WERSCHNIK, J. ve GROSS, E. K. U., J. Chem. Phys. 123,062206, 2005.
- [15] KITTEL, C., WILEY John ve SONS, Quantum Theory of Solids, New York,1963.
- [16] MARCH, N. H. Electron Density Theory of Atoms and Molecules, Academic Press, London, 1992.

- [17] ESCHRIG, H., The Fundamentals of Density Functional Theory, Teubner, Leipzig, 1996.
- [18] PARR, R. G. ve YANG, W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [19] PERDEW, J. P. ve KURTH, S., Lecture Notes in Phys, 620, 1, 2003.
- [20] KOHN, W., Rev. Mod. Phys. 71, 1253, 1998.
- [21] BORN, M. ve OPPENHEIMER, R., Zur Quanttheorie der Molekeln, Annalen der Physical 84,457, 1927.
- [22] HOHENBERG, P. ve KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review 136, B864, 1964.
- [23] LEVY, M., Electron densities in search of Hamiltonians, Physical Review A 26, 1200, 1982.
- [24] NOLTING W., Grundkurs Theoretische Physik, Volume 5/2 Springer, Berlin, 2002.
- [25] KOHN, W. ve SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review 140, A1133, 1965.
- [26] SPRINGBORG, M., Methods of Electronic-Structure Calculations-From Molecules to Solids, Wiley, Chichester, 2000.
- [27] JANAK, J.F., Proof that $\delta E / \delta n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory, Physical Review B 18, 7165, 1978.
- [28] ALMBLADH, C.-O., ve BARTH, U.von., Exact results for the charge and spin densities, exchange- correlation potentials, and density- functional eigenvalues, Physical Review B 31, 3231, 1995.
- [29] BARTH, U. von ve HEDIN, L., A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I, Journal of Physics C: Solid State Physics 7, 1629, 1972.
- [30] RAJAGOPAL, A. K., ve CALLAWAY, J., Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review B 7, 1912, 1973.
- [31] PERDEW, J., ve WANG, Y., Phys. Rev. B. 45, 13244, 1992.
- [32] PERDEW, J. P., BURKE, K. ve ERNZERHOF, M. Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [33] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A. ve

- JOANNOPOULOS, J. D. *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045, 1992.
- [34] IHM, J., ZUNGER, A. ve COHEN, M. L., *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, 12,4409, 1979.
- [35] SINGH, D., *Plane waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic, 1994.
- [36] ORDEJÓN, P., ARTACHO, E. ve SOLER, J. M., *Phys. Rev. B.* 53,R10441, 1996.
- [37] ANDERSEN, O. K. ve JEPSEN, O., *Phys. Rev. Lett.* 53,2571, 1984.
- [38] EYERT, V., *Basic Notions and Applications of the Augmented Spherical Wave Method*, *International Journal of Quantum Chemistry* 77,1007, 2000.
- [39] SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCÍA, A., JUNQUERA, J., ORDEJÓN, P. ve SANCHEZ-PORTAL, D., *J. Phys. Condens. Matter*, 14,2745, 2002.
- [40] DATTA, S., *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995.
- [41] FERRY, D. K., ve GOODNICK, S. M., *Transport in Nanostructures*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1997.
- [42] ASHCROFT, N. W., ve MERMÍN, N. D., *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, USA, 1976.
- [43] WEES, B. J. Van, HOUTEN, H. Van, BEENAKKER, C. W. J., WILLIAMSON, J. G., KOUWENHOVEN, L. P., MAREL, D. van der ve FOXON, C. T., *Phys. Rev. Lett.* 60, 848, 1988.
- [44] AGRAIT, N., YEYATI, A. L. ve RUITENBEEK, J. M. Van, *Phys. Rep.* 377, 81, 2003.
- [45] LANDAUER, R., *Phil. Mag.* 21, 863, 1970.
- [46] FISHER, D. ve LEE, P., *Phys. Rev. B.* 23, 6851, 1981.
- [47] BÜTTIKER, M., IMRY, Y., LANDAUER, R. ve PINHAS, S. *Phys. Rev. B.* 31, 6207, 1985.
- [48] BÜTTIKER, M., *Phys. Rev. Lett.* 57,1761, 1986.
- [49] MEIR, Y., ve WINGREEN, N. S., *Phys. Rev. Lett.* 68,2512, 1992.
- [50] THYGESEN, K. S., *Phys. Rev. B.* 73, 035309, 2006.

- [51] MEIR, Y. ve WINGREEN, N. S., Phys. Rev. Lett. 68,2512, 1992.
- [52] FREDERÍKSEN, T., BRANDBYGE, M., LORENTE, N. ve JAUHO, A.-P., Phys. Rev. Lett. 93,256601, 2004.
- [53] GALPERÍN, M., RATNER, M. A., NITZAN, A., J. Chem. Phys. 121, 11965, 2004.
- [54] XUE, Y., DATTA, S. ve RATNER, M. A., Chem. Phys. 281, 151, 2001.
- [55] BRANDBYGE, M., TAYLOR, J., STOKBRO, K., MOZOS, J.-L., ORDEJÓN, P., Phys. Rev. B. 65, 165401, 2002.
- [56] KE, S.-H., BARANGER, H. U. ve YANG, W., Phys. Rev. B. 70, 085410, 2004.
- [57] LAKE, R., KLÍMECK, G. ve DATTA, S., Phys. Rev. B. 47, 6427, 1993.
- [58] MARTÍN, R. M., Electronic Structure: Basis Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 2004.
- [59] MERMÍN, N. D., Phys. Rev. A. 137, 1441, 1965.
- [60] ROCHA, A. R., GARCÍA-SUÁREZ, V. M., BAILEY, S. W., LAMBERT, C. J., FERRER, J. ve SANVÍTO, S., Nature Materials, 4,335, 2005.
- [61] ROCHA, A. R., GARCÍA-SUÁREZ, V. M., BAILEY, S. W., LAMBERT, C. J., FERRER, J. ve SANVÍTO, S., Phys. Rev. B, 73, 085414, 2006.
- [62] SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J. D., GARCIA, A., JUNQUERA, J., ORDEJÓN, P. ve SANCHEZ-PORTAL, D., J. Phys. Condens. Matter, 14, 2745, 2002.
- [63] TAYLOR, J., GUO, H. ve WANG, J., Phys. Rev. B, 63, 245407, 2001.
- [64] BRANDT, A., Math. Comput. 31, 333, 1977.
- [65] PALACIOS, J. J., PÉREZ-JIMÉNEZ, A. J., LOUIS, E., FABIÁN, E. San ve VERGÉS, J. A., Phys. Rev. B, 66, 035322, 2002.
- [66] LOUIS, E., VERGÉS, J. A., PALACIOS, J. J., PÉREZ-JIMÉNEZ, A. J. ve FABIÁN, E. San, Phys. Rev. B, 67, 155321, 2003.
- [67] JOANNOPOULS, J. ve YNDURAIN, F., Phys. Rev. B. 10,5164, 1974.
- [68] NARDELLI, M., Phys. Rev. B, 60,7828, 1999.

- [69] HAUG, H., JAUHO, A.-P., Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors, Springer, Berlin, 1996.
- [70] KE, S.H., BARANGER, H.U. ve YANG, W., The Journal of Chem. Phy, 126, 201102, 2007.
- [71] WUNDERLICH, T., Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2009.
- [72] SCHWINGENSCHLÖGL, U., The Interplay of structural and electronic properties in transition metal oxides, Augsburger Schriften zur mathematik, physik und informatik, Logos Verlag Berlin 2004.
- [73] FADALALLAH, M., PhD thesis, to be published, Universität Augsburg, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Berna Akgenç, Bakırköy/İstanbul'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise yıllarını İstanbul ve Artvin'de tamamladı. 2001 yılında Atatürk İlköğretim okulundan (Borçka/Artvin) ve 2004 yılında Bahçelievler Lisesi'nden (Bahçelievler/İstanbul) mezun oldu. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünü kazandı. Dört yıllık başarılı bir öğretimin ardından 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik bölümünde yüksek lisans öğretimine başladı. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde lisans yılları boyunca yaz dönemlerinde staj yaptı. 2008-2009 yılları arasında Suadiye Barboros İ.Ö.O Sınıf öğretmenliği yaptı. Ayrıca bazı dershanelerde Fizik Öğretmeni olarak ve Halkla İlişkiler Bölümünde 2007-2008 yılları arasında çalıştı. Erasmus programı ile Almanya'nın Augsburg semtinde Augsburg Üniversitesi'nde Yüksek Lisans Tez çalışması için bulundu.