

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**  
**2014-YL-007**

**MANYETİK NANO ATOM KÜMELERİNİN**  
**MOLEKÜLLERLE ve YÜZEYLE ETKİLEŞMESİNİN**  
**YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE**  
**İNCELENMESİ**

**Ayşe DEMİRKIRAN**

**Tez Danışmanı:**  
**Yrd. Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK**

**AYDIN**



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Fizik Anan Bilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ayşe DEMİRKIRAN tarafından hazırlanan “Manyetik Nano Atom Kümelerinin Moleküllerle ve Yüzeyle Etkileşmesinin Yoğunluk Fonksiyoneli Teori ile İncelenmesi” başlıklı tez, 27.01.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda yapılan aşağıdaki isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Cesur EKİZ	ADÜ	.....
Üye :Prof. Dr. Hamza POLAT	DEÜ	.....
Üye :Yrd. Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK	ADÜ	.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu yüksek lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun..... Sayılı kararıyla .....tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN  
Enstitü Müdürü



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

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

**27/01/2014**

**Ayşe DEMİRKIRAN**



## ÖZET

# MANYETİK NANO ATOM KÜMELERİNİN MOLEKÜLLERLE VE YÜZEYLE ETKİLEŞMESİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ İLE İNCELENMESİ

Ayşe DEMİRKIRAN

Yüksek Lisans Tezi, Fizik Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Yrd.Doç. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK  
2014, 65 sayfa

Platin atom kümelerinin elektronik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teori (YFT) kullanılarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ile gamma noktasında incelenmiştir. Platin kümeleri için, bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, bağ uzunlukları, en yüksek dolu moleküler orbital enerjisi (HOMO), en düşük boş moleküler orbital enerjisi (LUMO), HOMO-LUMO fark (HLG) değerleri boyuta bağlı olarak hesaplandı.  $Pt_n$  kümelerinin, atom sayısının artması ile birlikte 3 boyutlu yapıyı tercih ettiği gözlemlendi.  $Pt_n$  atom kümelerinin elektronik özelliklerini belirleyebilmek için durum yoğunluğu hesabı da yapıldı.

$H_2$  (Hidrojen) ve  $NH_3$  (Amonyak) molekülü tutunmuş platin atom kümeleri YFT kullanılarak genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı ile incelendi.  $H_2$  ve  $NH_3$  tutunmuş platin atom kümelerinin tutunma enerjisi, HOMO, LUMO, manyetizasyon ve bağ uzunlukları, kararlı tutunma durumları için artan atom sayısına göre incelendi. Platin ile azot atomları arasında güçlü bir etkileşme bulundu.  $NH_3$  tutunmuş  $Pt_{14}$  atom kümesindeki  $NH_3$  molekülünde ayrışma gözlemlendi.  $H_2$  tutunmuş platin atom kümelerinin  $Pt_3$  atom kümesi dışındakilerin tümünde  $H_2$  molekülünün ayrıştığı bulunmuştur. Her bir H atomunun, farklı platin atomlarıyla bağ yapmayı tercih ettiği görülmektedir.  $NH_3$  ve  $H_2$  tutunmuş platin atom kümelerinde Fermi seviyesi yakınında, platinin  $d$  orbitalinin baskın olduğunu gözlemlendi. Platin atom kümelerinin metalik ve iletkenlik özelliklerinin  $NH_3$  ve  $H_2$  molekülleri tutunmasıyla değişmiştir.  $NH_3$  tutunmuş  $Pt_2$  atom kümesi yarı metalik özellik gösterebilir.  $NH_3$  ve  $H_2$  tutunmuş Pt atom kümelerinin HLG değerleri hesaplandı.  $H_2$  ve  $NH_3$  molekülünün Pt atomuna tutunmasında elde edilen sonuçlar gösteriyorki, Pt atomundan H atomuna yük geçişi ve Pt ve N atomları arasında

kutuplanma meydana gelmiştir. Bu elde edilen sonuçların Löwdin analizi ile uyumlu olduğu görülmüştür. MoSe<sub>2</sub> tek tabakası ile Fe, Mn atomları arasındaki etkileşimler incelendi. Fe ve Mn atomları tek tabakada Mo üzerinden bağlanmayı tercih etti.

**Anahtar Kelimeler:** Yoğunluk Fonksiyonel Teori, elektronik yapı, Pt<sub>n</sub> atom kümeleri, NH<sub>3</sub> tutunması, H<sub>2</sub> tutunması, MoSe<sub>2</sub>



## ABSTRACT

### THE INTERACTIONS BETWEEN MAGNETIC NANO CLUSTERS AND SURFACE MOLECULES BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY ARE INVESTIGATED

Ayşe DEMİRKIRAN

M.Sc. Thesis, Department of Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Olcay ÜZENĞİ AKTÜRK

2014 , 65 pages

The electronic properties of platinum clusters are investigated at gamma point by using density functional theory (DFT) within generalized gradient approximation. The size dependence of binding energy, highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), magnetization, and bond length values are calculated for platinum clusters. It is observed that  $Pt_n$  clusters prefer to form 3D structures with increasing number of atoms., The electronic density of states is also calculated to explore the electronic properties of  $Pt_n$  clusters.

The  $NH_3$  and  $H_2$  molecules adsorbed  $Pt_n$  clusters are investigated by DFT calculations within generalized gradient approximation. The adsorption energy, highest occupied molecular orbital (HOMO), lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), HOMO-LUMO gap (HLG), magnetization, and bond length values of  $H_2$  ve  $NH_3$  adsorbed platinum clusters are investigated as a function of atom number for the stable adsorption site . A strong interaction is found between Pt and N atoms. It is surprisingly observed that  $NH_3$  dissociation occurs at  $Pt_{14}$  cluster. We found that  $H_2$  molecule dissociates at different adsorption sites for all clusters except  $Pt_3$  cluster. Each of H atom seems to prefer to bound different Pt atoms. We see that d orbital of Pt is dominant near the Fermi level in  $NH_3$  and  $H_2$  adsorbed  $Pt_n$  clusters. Metallic and conductivity properties of  $Pt_n$  clusters change with adsorption of  $NH_3$  and  $H_2$  molecules.

$NH_3$  adsorbed  $Pt_2$  cluster can show half metallic properties. HOMO-LUMO gap (HLG) values for  $NH_3$  and  $H_2$  adsorbed  $Pt_n$  clusters are evaluated. The results also

imply charge transfer from Pt to H atoms in  $H_2$  adsorbed  $Pt_n$  clusters and a polarization between Pt and N atoms in  $NH_3$  adsorbed clusters. These results also comply with Lowdin analysis. The interactions between  $MoSe_2$  monolayer and Fe, Mn atoms are investigated. Fe and Mn atoms prefer to bound to Mo atom in  $MoSe_2$ .

**Keywords:** Density functional theory, electronic structure,  $Pt_n$  cluster, Ammonia adsorption, Hydrogen adsorption,  $MoSe_2$

## ÖNSÖZ

Teknolojinin gün geçtikçe ilerlemesi ile birlikte, kuantum fiziğine dayalı nanoteknoloji ve nanobilim günlük hayatımızda yerini almaya başlamıştır. Nano yapıların veya malzemelerin yüksek katalitik aktivite, manyetik, elektriksel ve iletkenlik gibi kendilerine özgü özelliklerinin olması, pek çok gelişmiş ülkelerin bu konuda yatırımlar yapmasını sağlamıştır. Ancak bu tür teknoloji üreten malzemelerin teknolojik çıktısının artması için, atomik boyutlarda yapılarının anlaşılması ve yeni malzemelerin dizayn edilmesi gerekmektedir. Biz de bu tez çalışmasında, katalitik özellikleri yüksek olan Pt nanokümlerin  $H_2$ ,  $NH_3$  gibi moleküllerle etkileşmesini inceleyerek, atomik boyutlarda mekanizmayı anlamaya çalıştık. Bunu gerçekleştirmek için farklı atom sayısına sahip Pt kümelerle  $H_2$  ve  $NH_3$  moleküllerinin etkileşmesinin, bu sistemin elektriksel, yapısal ve manyetik özelliklerine etkisini detaylıca inceledik. Elde ettiğimiz sonuçlara göre etkileşme parçacık boyutuna ve Pt'nin  $d$  durum elektronlarına güçlü bir biçimde bağlılık göstermektedir. Bulduğumuz sonuçlar bu konuda yapılacak teorik ve deneysel çalışmalara yardımcı olmak üzere, SCI kapsamındaki Journal of Alloy and Compounds dergisine gönderilmiş ve bu dergide yayınlanmıştır.

Bu tez çalışmam boyunca bana her konuda yardım ve katkılarını esirgemeyen ve beni yönlendiren değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Olcay Üzengi AKTÜRK'e, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen ve Linux işletim sistemini, quantum-espresso 3.2 programını bilgisayarıma kurmamda yardımcı olan Araş. Gör. Yelda KADIOĞLU'na ve Araş. Gör. Fatih ERSAN'a sonsuz teşekkür ediyorum.

Tez çalışmamda yardım ve katkılarından dolayı Doç. Dr. Gökhan GÖKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım. Çalışmadaki sayısal hesaplamaları yapabilmemi sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ediyorum.

Değerli jüri üyeleri Prof. Dr. Cesur EKİZ, Prof.Dr. Hamza POLAT, Yrd. Doç.Dr. Nuray HORASAN'a tezime vermiş olduğu katkılardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince değerli aileme, bana gösterdikleri hoşgörü ve verdikleri destek için çok teşekkür ediyorum.



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	1
2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teori .....	1
2.2.1 Bohr-Oppenheimer Yaklaşımı .....	2
2.2.2 Hartree-Fock Yaklaşımı .....	3
2.2.3 Thomas-Fermi Yaklaşımı.....	4
2.2.4 Hohenberg-Kohn Yaklaşımı .....	5
2.2.5 Kohn-Sham Yaklaşımı .....	7
2.2.6 Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı .....	10
2.2.7 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı.....	10
2.2.8 Sanki Potansiyel Yaklaşımı.....	11
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	12
3.1 Nano Kümeler .....	12
3.2. Ptn atom Kümeleri .....	13
3.2.1 Hesap Detayları .....	14
3.3. Platin Atom Kümelerinin Üzerine NH <sub>3</sub> ve H <sub>2</sub> Tutunmasının İncelenmesi.....	15

3.3.1. Hesap Detayları .....	17
3.4. Fe-Mn Atom Kümelerinin Kararlı Yapıları.....	17
3.4.1. Hesap Detayları .....	18
3.5. MoSe <sub>2</sub> Yüzeyi.....	19
3.5.1. Hesap Detayları .....	20
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	22
4.1. Pt <sub>n</sub> Atom Kümeleri için Elde Edilen Veriler .....	22
4.2. Platin Atom Kümeleri Üzerine NH <sub>3</sub> Tutunmasının İncelenmesi .....	31
4.3. H <sub>2</sub> Molekülünün Platin Atom Kümelerine Tutunmasının İncelenmesi.....	40
4.4. Fe-Mn Atom Kümeleri için Elde Edilen Veriler .....	49
4.5. MoSe <sub>2</sub> ile FeMn Etkileşmesi Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar .....	51
5. SONUÇ.....	57
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

## SİMGELER DİZİNİ

YFT	Yoğunluk fonksiyonel teori
SCF	Öz uyumlu alan metodu
$n(r)$	elektron yoğunluğu
$V_{\text{dış}}(r)$	dış potansiyel
$\psi(r)$	dalga fonksiyonu
HK	Hohenberg- Kohn teoremleri
$E[n(r)]$	Enerji fonksiyoneli
GGY	Genelleştirilmiş Gradyent yaklaşımı
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
$E_{\text{kesme}}$	Kinetik enerji kesilme enerjisi
$V_{\text{H}}$	Hartree Potansiyeli
$V_{\text{xc}}$	Değiş-dokuş potansiyeli
$V_{\text{sanki}}$	Pseudo potansiyel
$E_{\text{XC}}$	Değiş-dokuş enerjisi
PWSCF	Düzlem dalga öz uyumlu alan
$\epsilon_{\text{XC}}^{\text{hom}}(n)$	Polarize olmamış gazın değiş-dokuş enerjisi
nm	nanometre
MoSe <sub>2</sub>	Molibden selenyum alaşımı





## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hohenberg-Kohn Teoreminin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2. Kohn-Sham denklemlerinin ana düşüncesi.....	8
Şekil 2.3. Toplam enerjiyi kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan programın akış şeması .....	9
Şekil 2.4. Sanki potansiyel ve sanki dalga fonksiyonunun şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.1 Pt, N, H atomlarının toplam enerjilerinin kesme enerjilerine göre değişim grafikleri.....	15
Şekil 3.2 Fe ve Mn atomlarının, toplam enerjini kesme enerjisine göre değişim grafikleri.....	19
Şekil 3.3. MoSe dimeri için toplam enerjinin kesme enerjisi, örgü değeri, k noktalarına göre değişim grafikleri.....	21
Şekil 4.1. Pt <sub>n</sub> (n=2-9) atom kümelerinin kararlı yapıları.....	23
Şekil 4.2. Pt <sub>n</sub> (n=10-15, 18, 22, 24) atom kümelerinin kararlı yapıları.....	24
Şekil 4.3 Saf Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin kararlı yapılarının bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, bağ uzunlukları, HOMO, LUMO, HLG grafikleri ..	27
Şekil 4.4. Kararlı Pt <sub>n</sub> (n=2-9) atom kümelerinin durum yoğunlukları.....	29
Şekil 4.5. Pt <sub>n</sub> (n=10-15, 18, 22, 24) atom kümelerinin durum yoğunlukları.....	30
Şekil 4.6. NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin kararlı yapıları.....	32
Şekil 4.7. NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin kararlı yapılarının HOMO, LUMO, HLG, bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, bağ uzunlukları grafikleri .....	35
Şekil 4.8. NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin yük farklılıkları .....	37
Şekil 4.9 NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> (n=2-5)atom kümelerinin kararlı yapılarının durum yoğunlukları.....	38
Şekil 4.10 NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> (n=6-13) atom kümelerinin kararlı yapılarının durum yoğunlukları.....	39
Şekil 4.11 NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> (n=14, 15, 18, 22, 24) atom kümelerinin kararlı yapılarının durum yoğunlukları.....	40

Şekil 4.12 H <sub>2</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin kararlı yapıları .....	41
Şekil 4.13 H <sub>2</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin kararlı yapılarının Bağlanma enerjileri, bağ uzunluğu, manyetizasyonu, HOMO, LUMO, HLG grafikleri.....	44
Şekil 4.14 H <sub>2</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> (n=2-9) atom kümelerinin kararlı yapılarının durum yoğunlukları .....	46
Şekil 4.15 H <sub>2</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> (n=10-15, 18, 22, 24) atom kümelerinin kararlı yapılarının durum yoğunlukları .....	47
Şekil 4.16 H <sub>2</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin yük farklılıkları .....	48
Şekil 4.17 Fe <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> (x=1-3, y=1-4) atom kümelerinin kararlı yapıları.....	49
Şekil 4.18 Kararlı Fe <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> (x=1-3, y=1-4) atom kümelerinin enerjilerinin Mn ve Fe atom sayısı artışına göre değişim grafiği .....	50
Şekil 4.19 Kararlı MoSe <sub>2</sub> yüzeyi.....	51
Şekil 4.20 Kararlı yapı üzerine atomların tutunma durumları T1: Se atomu tepe durumu, T2: Mo atomu tepe durumu, H1:Se atomları ortasındaki çukur, H2: Se ile Mo atomları ortasındaki çukur durumu.....	51
Şekil 4.21 Mn atomu tutunmuş MoSe <sub>2</sub> yüzeyi .....	53
Şekil 4.22 Fe atomu tutunmuş MoSe <sub>2</sub> yüzeyi .....	54
Şekil 4.23 FeMn kümesi tutunmuş MoSe <sub>2</sub> yüzeyi .....	55

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Kararlı Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin bağ uzunlukları, bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, HOMO, LUMO, HLG değerleri.....	25
Çizelge 4.2. NH <sub>3</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin bağ uzunlukları, bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, HOMO, LUMO, HLG değerleri.....	34
Çizelge 4.3. H <sub>2</sub> tutunmuş Pt <sub>n</sub> atom kümelerinin bağ uzunlukları, bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, HOMO, LUMO, HLG değerleri.....	43
Çizelge 4.4. İkili atomların bağ uzunlukları.....	52



## 1. GİRİŞ

### 2. KURAMSAL TEMELLER

Nano teknoloji küçük boyutta molekülleri veya küçük boyutta materyalleri inceler. Nano malzemeler nano teknolojinin gelişmesi ile birlikte oldukça artan öneme sahiptir. Mikrometre boyutundaki malzemeler neredeyse bulk boyutundaki formlarıyla benzer özellikleri gösterirler. Buna rağmen nano malzemeler bulkteki biçimleri ile karşılaştırıldığında eşsiz özelliklere sahiptir. Bu tür malzemeler bulkteki formlarından daha büyük yüzey alanı hacim oranına sahiptir. Bu özellikleri birçok durumda oldukça avantaj sağlar. Örneğin nano boyuttaki bir kristal düşük erime noktası gösterir. Nano boyutta kristal yapılar bulkteki formlarıyla karşılaştırıldığında düşük sıcaklıkta oldukça kararlıdır. Bu nedenden dolayı ferroelektrik ve ferromanyetik malzeme boyutları nano mertebesindeyse ferro elektrik ve ferromanyetik özelliklerini kaybedebilirler. Nano yapılar katalitik aktiviteleri oldukça iyidir. Örneğin altın bulk formunda olduğunda düşük sıcaklıkta katalitik özellik göstermezken, nano ölçekte düşük sıcaklıkta oldukça eşsiz bir aktiviteye sahiptir (Aktürk, 2010).

Bir sistemin atomik ölçekte fiziksel ve kimyasal özelliklerini bulmaya çalışan teorik yöntemlerden biri temel prensipler yöntemidir. Bu yöntem yardımıyla bir sistemin taban durum enerjisini ısısal, elektriksel ve manyetik özelliklerini hesaplamak olasıdır. Dolayısıyla tezin bu bölümünde, bu yöntem hakkında bilgiler verilmiştir.

#### 2.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teori

Fiziğin henüz tam olarak çözülmemiş temel problemlerinden birisi çok cisim problemidir. Çok elektronlu bir sistemin kuantum mekaniksel hareketlerini açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu çözmek zorunludur. Bu çözüm elektron sayısı arttıkça çözülmesi gereken denklem sayısının artmasından dolayı zorlaşır. Çok elektronlu bir sistemde, bütün etkileşimler göz önüne alındığında, sistemin serbestlik derecesi çok büyük olduğundan Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur.

Böyle bir sistemde, elektronik problemin ortaya konuluşu, dolayısıyla Hamiltonyenin yazılması gerekir (Aydoğan, 2009). Etkileşen çekirdek ve elektronlardan oluşan bir sistem için hamiltonyen şu şekilde yazılır (Aktürk, 2010):

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_\mu} \sum_{\mu=1}^N \nabla_\mu^2 - \frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - e^2 \sum_{\mu=1}^N \sum_{j=1}^n \frac{Z_\mu}{|R_\mu - r_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^N \frac{Z_\mu Z_\nu}{|R_\mu - R_\nu|} \quad (2.1)$$

Birinci terim, çekirdeğin kinetik enerjisi, ikinci terim elektronların kinetik enerji, üçüncü terim elektronlar ve çekirdekler arasındaki çekici etkileşme, dördüncü ve beşinci terim, elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek itici etkileşmesini ifade etmektedir (Çömez, 2007).

Çok elektronlu sistemin Schrödinger dalga denklemini çözmek için kullanılan yöntemlerden biri YFT'dir. Bu teori Hohenberg- Kohn ve Kohn Sham teorilerine dayanır. Metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durumundaki kuantum mekaniksel özelliklerini tanımlamak için YFT başarılı bir yaklaşımdır. YFT, proteinler, spin camları, karbon nano tüpler ve yüzey fiziği gibi kompleks yapıları açıklamada başarılı bir biçimde uygulanmaktadır. YFT çok parçacıklı sistemin kuantum mekaniksel özelliklerini, dalga fonksiyonunu tanımlayarak işlem yapmak yerine elektronların yük yoğunlukları yardımıyla tanımlayarak bulmaya çalışır (Aktürk, 2008).

Çok elektronlu sistemin Schrödinger denklemlerini daha basit bir forma getirip çözmek için geliştirilen metotlar vardır. Bunlar Born-Oppenheimer, Hartree ve Hartree-Fock yöntemleridir. Thomas-Fermi, Kohn-Sham ve Hohenberg-Kohn gibi yaklaşımlarında ise sistemin temel değişkeni sistemin elektron yoğunluğu olarak alınmıştır.

### 2.2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Katı içindeki elektronları kuantum mekaniksel olarak açıklamak için, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonunu hesaplamak gerekir (Aydoğan, 2009). Çok parçacıklı bu sistemin toplam dalga fonksiyonu, tüm elektronların koordinatları, çekirdeklerin koordinatları ve spin olmak üzere pek çok parametrenin bir fonksiyonudur (Aktürk, 2008).

Elektronların oluşturduğu çok parçalık sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için, çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç vardır. Born-Oppenheimer yaklaşımı da iki elektrondan daha karmaşık yapılara sahip sistemlerin Schrödinger denklemini çözmek için 1927 yılında önerilen bir yaklaşımdır (Erkişi, 2007).

Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdeğin kütlelerinin, elektronun külesinden çok daha büyük olduğundan elektronların hızları yani kinetik enerjileri çekirdeğe göre çok daha büyük olacağından çekirdek durgun kabul edilir. Bundan dolayı tüm elektronların denklemini çözmek yerine iyonların diziliminden ortaya çıkan potansiyelde hareket eden elektronlar için Schrödinger denklemini çözmek yeterli olur (Aktürk, 2008). Bu yaklaşımda  $N_e$  adet elektronun, hareketsiz kabul edilen  $N_c$  adet çekirdeğin alanında hareket ettiği düşünülür. Bir moleküler sistem için Hamiltonyen denklemi şu şekilde verilir (Aydoğan, 2009):

$$H = T^{elek}(r) + T^{çekirdek}(R) + V^{çekirdek-elek}(R, r) + V^{elek}(r) + V^{çekirdek}(R) \quad (2.2)$$

Burada ilk iki terim elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli, son terim çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir. Burada çekirdekler sabit parçacıklar olması nedeniyle, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir ve çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için Hamiltonyen şu şekilde verilir (Aydoğan, 2009):

$$H = T^{elek}(r) + V^{çekirdek-elek}(R, r) + V^{elek}(r) + V^{çekirdek}(R) \quad (2.3)$$

Born-Oppenheimer yaklaşımı çoğu katıdaki titreşimsel kipleri hesaplamak için kullanılır. Ayrıca birçok fiziksel sistemi çözmek için ilk prensip yöntemler ve kuantum mekaniksel moleküler dinamik hesaplamalarında kullanılır. Çok cisim problemini çözmek için yapılan bir diğer yaklaşım Hartree-Fock yaklaşımıdır (Erkişi, 2007).

### 2.2.2. Hartree Fock Yaklaşımı

Hartree yaklaşımı, çok cisim problemini çözüp atomların dalga fonksiyonlarını türetmek için Hartree tarafından 1928 yılında atılan ilk başarılı adımdır. Bu yaklaşımda  $N$  elektronu olan sistemin dalga fonksiyonu, her bir elektron dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde şu şekilde ifade edilir (Aydoğan, 2009):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (2.4)$$

Hartree yaklaşımında, çok elektronlu dalga fonksiyonları tek elektron dalga fonksiyonun bir seti olarak varsayılmıştır. Sistemi homojen olarak tanımlamıştır. Böyle bir sistem için dalga fonksiyonu, düzlem dalga formunda alındığını varsaymıştır. Toplam enerjiyi minimize eden parametreler sistemin taban durumuna bağlıdır (Aydoğan, 2009).

Elektronlar Hartree yaklaşımında ayırt edilebilir parçacıklar olarak düşünülür fakat gerçekte elektronlar ayırt edilemez ve Pauli dışarlama ilkesine uyar. Bundan dolayı Hartree yaklaşımı elektronların antisimetrik dalga fonksiyonu özelliği olduğunu içermez. Hartree yaklaşımı Pauli dışarlama ilkesinin hesaba katılmasıyla ile iyileştirilmiştir. Bu iyileştirme Slater determinantında anti simetrik çok elektronlu dalga fonksiyonunun önerilmesiyle yapılmıştır (Aktürk, 2010).

Hartree –Fock yaklaşımı, anti-simetri dalga fonksiyonlarını kullanarak, yani Pauli ilkesini de içererek tek elektron dalga fonksiyonlarından çok elektron dalga fonksiyonunu elde etmiştir. N elektronu olan sistemin dalga fonksiyonu şu şekilde ifade edilir (Yapıörner, 2007):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.5)$$

Öz uyum alan (SCF) metodu olarak da bilinen bu yaklaşım elektronlar arasındaki etkileşmeyi göz önünde bulundurmaz. Aynı zamanda değiş-tokuş terimi de mevcut değildir. Ayrıca bazı geometrilere başarıyla bağ oluşumu ve kırılması olaylarında başarısız bir yaklaşımdır (Aydoğan, 2009). Çözümdeki kolaylık ise yoğunluk fonksiyonel teori ile sağlanmıştır.

Bu yüzden yıllardan beri elektron sistemlerinin tanımlanması, dalga fonksiyonları yerine elektron yoğunluğu kullanılarak yapılır. Elektron yoğunluğu kullanılarak önerilen ilk yaklaşım Thomas-Fermi tarafından ileri sürülmüştür.

### 2.2.3. Thomas –Fermi Yaklaşımı

1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından önerilen bu yaklaşım yarı klasik bir teoridir. Thomas Fermi, kinetik enerji yoğunluğunu fonksiyonu olarak tanımlanır (etkileşmeyen sistem). Toplam enerji, kinetik enerji ve Hartree enerjisi içerir. Bu



teoride başlangıç noktası elektron yoğunluğudur. Temel değişken olarak dalga fonksiyonu değil elektron yoğunluğunu kullanmışlardır (Aydoğan, 2009).

Elektron yoğunluğu şu şekilde ifade edilmiştir (Aydoğan, 2009):

$$n(\mathbf{r}) = \Psi^* \Psi \quad (2.6)$$

Thomas ve Fermi, elektron sisteminin kinetik enerjisini, yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak aşağıdaki şekilde değerlendirmişlerdir (Yetim, 2010).

$$T[n] = \int t[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Burada  $t[n(\mathbf{r})]$ , kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli. Elektron yoğunluğu tanımlanırken, homojen ve etkileşmeyen elektronların olduğu bir sistem olduğu varsayılmıştır. Thomas ve Fermi elektronlar arasındaki korelasyon ve değiş-tokuşu ihmal etmişlerdir. Dış potansiyel altındaki elektronlar için enerji (Erkişi, 2007):

$$E^{TF}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\vec{r} d\vec{r}' + C_k \int n^{5/3}(\vec{r}) + \int n(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.8)$$

şeklinde verilir. Burada birinci terim elektron-elektron etkileşme terimi, ikinci terim homojen elektron gazının kinetik enerji yoğunluk fonksiyoneli, son terim ise elektron-çekirdek arasındaki çekim enerjisidir.

Thomas-Fermi metodunun Hartree metodundan farkı, kinetik enerji için elektron gazı ifadesi kullanmış olmasıdır. Bu teoride değiş-tokuş enerjisi dikkate alınmamıştır. Bu terim daha sonradan Dirac tarafından eklenmiştir. Fakat moleküllerin bağlanması ve atomların kabuk yapıları gibi bazı fiziksel ve kimyasal olaylarda başarılı sonuçlar vermeyebilir (Erkişi,2007).

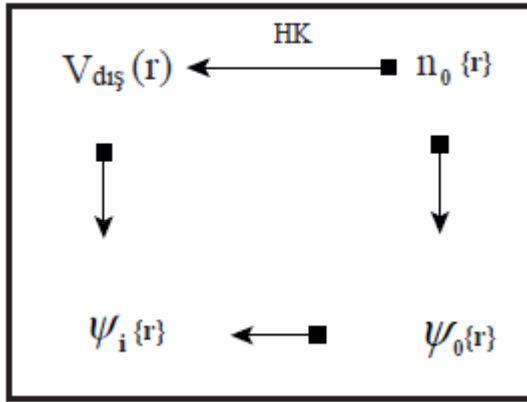
#### 2.2.4. Hohenberg- Kohn Teoremleri

1964 yılında Hohenberg ve Kohn, çok cisim sistemini çözmek için YFT'yi geliştirmişlerdir. Bu teoride, çok cisimcik problemi,  $V(\mathbf{r})_{\text{dış}}$  potansiyeli altında sabitlenmiş çekirdek alanında hareket eden elektronların etkileştiği bir sistem olarak tanımlanmıştır. Bu durumda sistemin hamiltonyeni (Mutlugeldi, 2008)

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum V_{dış}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} k \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.9)$$

şeklindedir. Burada, parçacıklar birbiriyle etkileşmeyen bir sistem olarak kabul edilir ve gerçekte var olan bu etkileşme terimleri, bir dış potansiyel yardımı ile tanımlanır.

Seçilen dış potansiyel sistemin elektronik özelliklerine bağlıdır. YFT, Hohenberg ve Kohn tarafından iki temel teorem üzerine oturtulur. Bu teoremler şematik olarak şu şekilde ifade edilebilir.



Şekil 2.1 Hohenberg ve Kohn teoreminin şematik gösterimi ( Erkişi,2007).

Şekil 2.1'de küçük olan oklar  $\psi_0\{r\}$  taban durumunu ve  $n_0\{r\}$  taban durum yoğunluğunu içeren  $\psi_i\{r\}$  sisteminin tüm durumlarını belirleyen  $V_{dış}$  potansiyelinin olduğu Schrödinger denkleminin genel çözümüdür. HK olarak isimlendirilen büyük ok döngüyü tamamlayan Hohenberg Kohn teoremlerini ifade etmektedir.

**1.Teorem:** Bir  $V_{dış}$  potansiyeli altında etkileşen parçacıkların sistemi için  $V_{dış}(r)$  potansiyeli, taban durum yoğunluğu  $n_0\{r\}$  tarafından tanımlanır.

1.*Sonuç* : Hamiltonyen tamamıyla belirlendiği için taban ve uyarılmış haldeki tüm durumlar için çok cisim dalga fonksiyonları belirlenir. Sistemin bütün özellikleri, taban durum yoğunluğu  $n_0\{r\}$  ile tamamen belirlenir.

2.*Teorem* : Herhangi bir  $V_{dış}$  potansiyeli için geçerli olan  $n_0\{r\}$  yoğunluğuna bağlı olan, enerji için evrensel bir fonksiyonel tanımlanabilir. Herhangi bir dış potansiyel için sistemin taban durumu enerjisi, bu fonksiyonelin minimum değeridir ve minimize eden  $n\{r\}$  değeri, sistemin taban durum parçacık yoğunluğudur.

2.*Sonuç*:: Enerji fonksiyoneli  $E[n(r)]$  taban durum enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir (Erkişi, 2007).

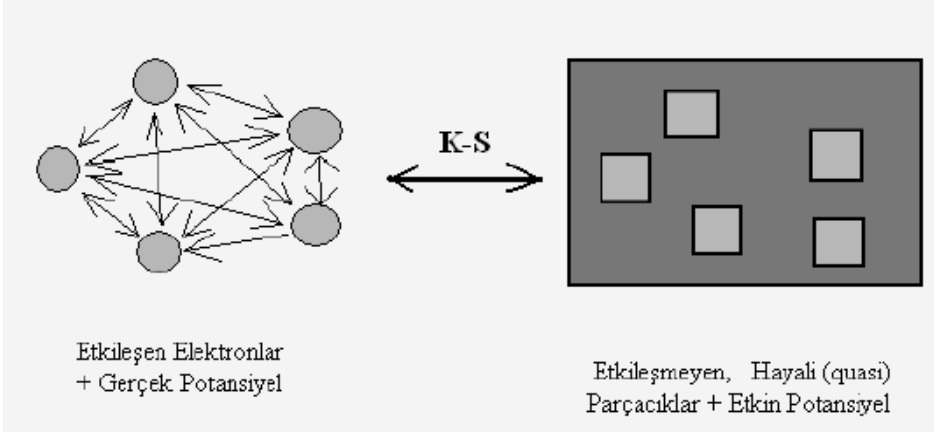
$E[n(r)]$  enerji fonksiyoneli uyarılmış elektron durumları dışındaki taban durum enerjisi ve yoğunluğunu belirlemek için yeterlidir.

### 2.2.5. Kohn-Sham Yaklaşımı

Kohn-Sham, toplam enerjiyi hesaplama problemini, toplam enerjiyi elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak çözmüştür. Kohn-Sham elektronları denilen etkileşmeyen hayali bir sistem kullanılarak etkileşen gerçek bir sistemin açıklanmasını sağlayan Kohn-Sham denklemlerini hesaba katar (Erkişi, 2007).

Kohn-Sham denklemi, zamandan bağımsız Schrödinger denklemine benzerdir. Schrödinger denkleminde farklı olarak elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli. Ayrıca elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir. Elektronlar arasındaki etkileşme potansiyeli, Hartree potansiyeli ve değiş-dokuş korelasyon potansiyeli gibi iki potansiyel türünden oluşur.

YFT 'de problemleri çözmeye sıkça kullanılan denklemlerdir. Bu denklemler dış potansiyelde hareket eden birbirinden bağımsız parçacıklar sistemini kolaylıkla açıklayabilmektedir. Denklemlerin çözülmesi ile sistem hakkında bilgi sahibi olunmaktadır (Aktürk, 2008). Çok elektronlu sistemin hamiltonyeni coloumb potansiyeli ve elektronların hareketiyle tanımlanan  $V_{dış}$  potansiyeli ile açıklanır.



Şekil 2.2: Kohn-Sham denklemlerinin ana düşüncesi ( Erkişi,2007).

Problemin temel amacı, aynı taban durum yoğunlukları ile etkileşmesiz bir sistem olarak çok parçacık problemini Kohn-Sham denklemleriyle ortaya çıkartmak olarak bilinmektedir (Erkişi,2007). Bu şekilde, Schrödinger denklemi yeniden yazılabilmekte ve Kohn-Sham denklemi diye bilinen tek parçacık denklemi elde edilmektedir.

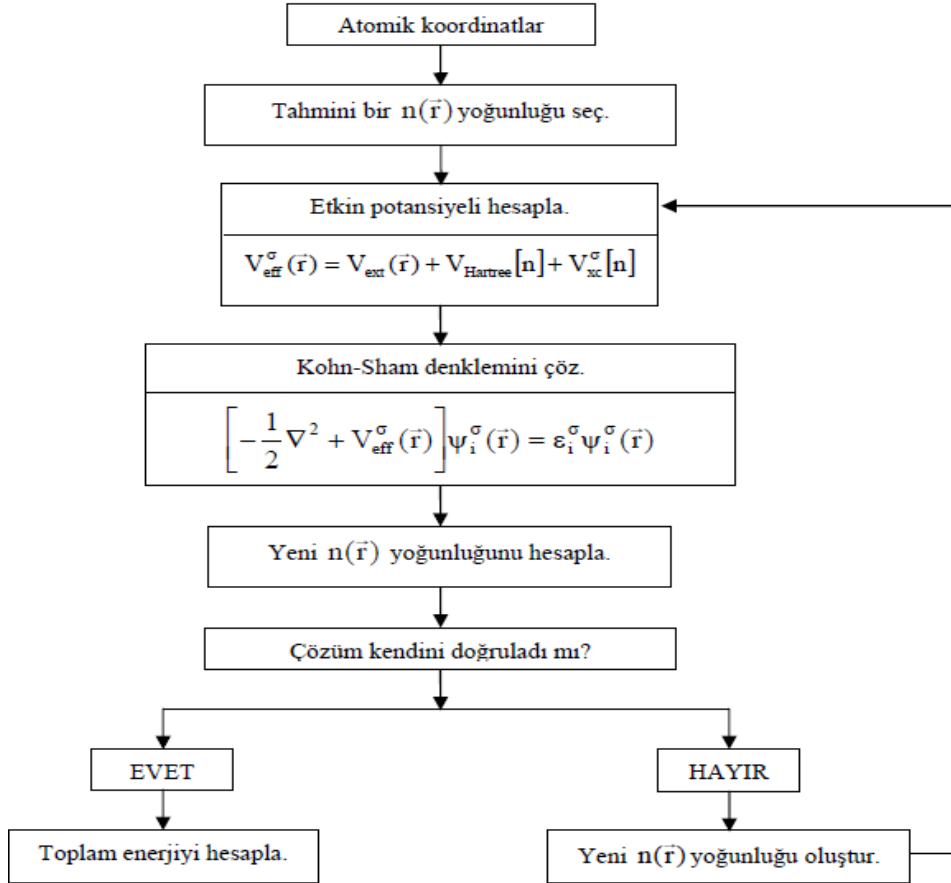
Elektron-elektron etkileşmesi bilindiğinden sistemin hamiltonyeni, elektronların hareketiyle tanımlanan  $V_{dış}$  potansiyeliyle belirlenir (Mutlugeldi, 2008).

$$H_{ks} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.10)$$

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla^2 + V_{du}(r) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}^{YYY}(r) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.11)$$

Kohn-Sham denklemleri etkileşmeyen parçacıkların sistemini ifade eder. Bu denklemlerin Schrödinger denkleminden farkı elektron yoğunluğuna bağlı yazılmıştır. Bu da çözüm için kolaylık sağlamıştır. Hamiltonyendeki değiş-tokuş korelasyon etkisi temel olarak iki yaklaşım yapılarak elde edilir. Bunlar genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGY) ve yerel yoğunluk yaklaşımıdır (YYY) (Yapıörer, 2007).

Sistemin taban durum enerjisinin bulunması için aşağıdaki gibi bir iterasyon yöntemi uygulanarak öz uyumlu olarak çözülebilir (Aktürk,2008).



Şekil 2.3: Toplam enerjisi kendini doğrulama metodunu kullanarak hesaplayan programın akış şeması (Aktürk, 2008).

Şekil 2.3'deki şemaya bakıldığında ilk önce sistemi oluşturan atomlar için  $V_{\text{sanki}}$  potansiyeli seçilir. Daha sonra  $E_{\text{kesme}}$  ve hesabın duyarlılığı belirlenir. Ardından başlangıç için deneme yük yoğunluğu seçilir ve bu yoğunluk kullanılarak  $V_H$  ve  $V_{XC}$  hesaplanır. Hamiltonyenin matrisi şekli oluşturulur ve sistem için Kohn-Sham denklemleri çözülür. Elde edilen yeni dalga fonksiyonu çözümünden yeni elektron yoğunluğu hesaplanır.  $n\{r\}_{\text{yeni}}$  ile  $n\{r\}_{\text{eski}}$  arasındaki farkın başlangıçta belirlenen duyarlılıktan daha büyük olmaması durumunda  $n\{r\}_{\text{yeni}}$  kullanılarak  $V_H$  ve  $V_{XC}$

yeniden hesaplanır. İşlem bu duyarlılık daha küçük olana kadar tekrarlanır. Daha küçük olduğunda hesap biter ve toplam enerji hesaplanmış olur (Aktürk, 2008).

### 2.2.6. Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı

Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında, elektron yoğunluğu homojen olarak alınmaz. Bundan dolayı elektron yoğunluğu her yerde aynı olamayacağından  $E_{XC}$  enerjisi, elektron yoğunluğu ve gradyenine bağlıdır. GGY'da  $E_{XC}$  korelasyon değiş-tokuş enerjisi aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Mutlugeldi, 2008):

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r n(r) \varepsilon_{XC}(n, |\nabla n|) = \int d^3r n(r) \varepsilon_{XC}^{hom}(n) F_{XC}(n, |\nabla n|) \dots \quad (2.12)$$

Burada  $F_{XC}$  niceliği boyutsuz,  $\varepsilon_{XC}^{hom}(n)$  polarize olmamış gazın değiş-tokuş enerjisidir.

### 2.2.7. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı

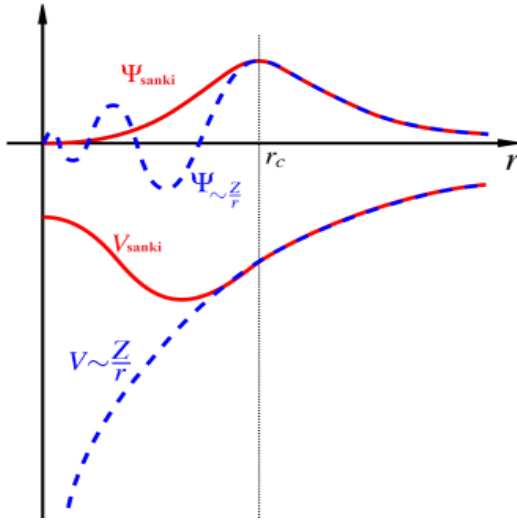
YYY yaklaşımı, değiş-tokuş korelasyon enerjisi sabit yoğunluklu elektron sisteminde çok-elektron etkileşmelerine ait olan sonuçları kullanır. YYY yaklaşımında, bir molekül veya katıdaki her bir noktanın belirli bir elektron yoğunluğuna sahip olduğu ve çevresindeki elektronlarla etkileşim içinde olduğu kabul edilir. Bütün hacim elemanları üzerinden alınacak katkıların integrali, tüm moleküllerin yada bir katı maddenin değişim ilgileşim enerjisini verir. YYY'de değiş-tokuş korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{YYY}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) e_{xc}^{unif}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $e_{xc}^{unif}(\vec{r})$ , uzaysal olarak bir  $n$  yoğunluğuna sahip elektron gazındaki parçacık başına düşen değiş-tokuş korelasyon enerjisidir. Bu enerjinin yavaşça değişen yoğunluklar için YYY iyi bir yaklaşık olması beklenir. Bu şart, hiçbir elektronik sitemle tamamen uyuşmaz, fakat YYY'nın pek çok sistemde kayda değer derecede doğru sonuçlar verdiği görülmüştür (Aydoğan, 2009).

### 2.2.8. Sanki Potansiyel Metod

Bloch teoremi, elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalgaların bir seti gibi yazılacağını ifade eder. Çekirdeğe yakın bölgedeki (kor) değerlik elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerinden dolayı çok fazla düzlem dalgaya ihtiyaç olur. Bu nedenle bu bölgedeki elektronların dalga fonksiyonlarını düzlem dalga bazlarının toplamı olarak yazmak iyi bir yaklaşım olmaz. Sanki potansiyel yaklaşımı daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının ifade eder (Aktürk, 2008).



Şekil 2.4: Sanki potansiyel ve sanki dalga fonksiyonunun şematik gösterimi (Aktürk, 2008).

Çoğu katının fiziksel özellikleri kor elektronlarına değil, değerlik elektronlarına bağlıdır. Sanki potansiyeli çekirdeğe yakın bölgedeki elektronları alır ve güçlü iyonik potansiyeli, gerçek değerlik dalga fonksiyonları üzerine etki eden zayıf bir pseudo potansiyel ile yer değiştirir. Bu potansiyel nedeniyle değerlik elektronları çekirdeğe yakın bölgede hızlı titreşirler. Pauli dışarlama ilkesi nedeniyle kor dalga fonksiyonları ile değerlik elektronlarının dalga fonksiyonu ortonormallik koşulunu sağlar. Kor bölgesinin dışında iki potansiyel özdeşdir.

### 3. MATERYAL YÖNTEMLER

#### 3.1. Nano Kümeler

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan nano yapılarıdır. Bir nano metre metrenin bir milyarda birine eşit bir uzunluk birimidir. İnsan saç telinin çapının yaklaşık 100000 nanometre olduğu göz önüne alarak bakıldığında ne kadar küçük bir ölçekten bahsedildiği daha rahat anlaşılmaktadır. Başka bir deyişle bir nanometreye 2-3 atom dizilebilir ve yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nano ölçeklerde bir nesneyi oluşturur.

Özellikleri nedeni ile nano yapılar, bulk yapıları malzemelerden, çok daha farklı ve üstün olarak kabul edilen özellikler göstermektedirler. Bu üstün özellikler sayesinde elektrik elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya sektörleri başta olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanıma sahiptirler.

Bulk durumundan nano boyuta doğru gidildikçe kuantum etkileri baskın hale gelmekte ve sistem çok daha farklı özellikler gösterebilmektedir (Aktürk,2010). Materyal bulk durumundayken herhangi bir kimyasal reaksiyona girmezken, nano boyutta olduğunda kimyasal reaksiyona girmektedir. Buna örnek olarak nano boyuttaki altın yapıları verebiliriz (Kadioğlu vd. , 2013).

Bu farklılıklar nano kümelerin elektronik, geometrik, manyetik özelliklerine son yıllarda çok dikkat çekmiştir. Bu kümelerin özelliklerini deneysel olarak belirlemek olarak zor olduğu için, teorik yaklaşım yöntemlerini kullanmak daha fazla avantajlıdır. Atomlar arasındaki etkileşmeden başlayarak atom kümelerinin yapısını anlamak önemlidir. Katalitik aktivitelerinden dolayı teknolojik öneme sahip olan atom kümeleri medikal fizikte büyük önem taşır. Gerek teorik olarak nano kümelerin yeni özelliklerinin ortaya çıkışı, gerekse olası uygulama olanaklarının geliştirilmesi, atom kümeleri fiziğinin anlaşılması için önemlidir (Celep, 2007).

Nano boyutlara gidildikçe maddenin, bulk yapıdaki özellikleri dışında farklı özellikleri ortaya çıkar. Örneğin, karbon nano tüpler makroskobik boyutlarda kırılğan iken, nano boyutta esnek ve sağlamdır. Uygulamalarda ise nano teknolojide platin/karbon katalizörleri ve platin ile karbon nano tüplerinden oluşan nano transistörler elde edilmektedir (Celep, 2007).



Nano boyutlarda iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil, kuantum olarak belirlenmektedir. Maddeyi nanometre boyutlarında inceleyip, ortaya çıkan yeni özelliklerini kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak olasıdır. Örneğin, tarama tünelleme ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren bilimsel ve teknolojik devrimi başlatmıştır. Atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar üretilmiştir. Bütün bu üretimler dünyada birçok grubun aktif çalışmaları ile geliştirilmektedir. Bu gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini ortak bir noktada buluşturmuştur (Celep, 2007). Normal sistemlere bakıldığında farklılıklar gösteren nanoteknoloji olarak adlandırılan bu alan dünya ülkelerinin bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir (Gürmen, 2010).

Nano boyutta, teorik ve deneysel yapılan araştırma sonuçlarının, malzeme bilimi, elektronik ve bilgisayar teknolojileri, sağlık sektörü, havacılık ve uzay araştırmaları, çevre ve enerji, biyoteknoloji başta olmak üzere birçok uygulama alanına sahip olduğu görülmüştür (Celep, 2007).

### **3.2. Pt<sub>n</sub> Atom Kümeleri**

Platin atom kümeleri, gelişen nano teknoloji ile birlikte oldukça önem taşımaya başlamıştır. 10-100 nm boyutundaki platin atom kümeleri kimyasal reaksiyonlarda çok önemli katalizörlerdir. Ayrıca geleceğin temiz enerji kaynağı olan hidrojen enerjisinin üretiminde ciddi rol oynamaktadırlar. Platin atom kümeleri katalizör, nanotransistör olarak kullanıldığı gibi manyetik veri depolama amaçlı da kullanılmaktadır. Bu yüzden çeşitli uygulama alanlarına sahip olması, platini son yıllarda üzerinde çok çalışılan bir konu haline getirmiştir (Kumar ve Kawazoe, 2008; Bhattacharya ve Majumder, 2007).

Özellikle bir geçiş metali olan platin atom kümeleri, çeşitli teknolojik nedenler için önemlidir. Bu Pt<sub>n</sub> atom kümelerinin, otomotiv sanayinde katalitik özelliğinden faydalanılır (Kumar ve Kawazoe, 2008). Platin, otomotiv sanayinde kirliliğe sebep olan CO<sub>2</sub> gibi gazların azaltılmasını sağlayan katalitik malzemelerden biridir.

Platinin bulk yapısına bakıldığında nonmanyetiktir, fakat 10-100 nm boyutundaki platin atom kümeleri, manyetik özellik gösterir (Kumar, 2008).

Kumar ve Kawazoe (2008), 24 atoma kadar kararlı yapı gösteren Pt atom kümeleri Ab initio yöntemi kullanarak incelemişler ve 9 atoma kadar olan platin kümelerinin düzlemsel kaldığını, 10 ile 20 atom arasında ise primidal yapıyı tercih ettiği gösterilmişlerdir. Ayrıca, aynı çalışma grubu n=6, 9, 10, 14, 18, 22, 27 sihirli sayılara karşılık gelen platin kümelerinin, manyetik ve diğerlerinden daha kararlı olduğunu gösterdiler.

Majumder ve Bhattacharya (2007) Pt<sub>n</sub> (n=2-13) atom kümelerinin bağlanma enerjilerini hesaplayıp geometrik yapısını inceledi. n=9 atoma kadar atom kümelerinin düzlemsel kalırken, n=10'da düzlemsel olmayan yapıya geçtiğini gösterildiler. Pt<sub>6</sub> ve Pt<sub>10</sub>, diğer atom kümelerine göre daha kararlı olduğunu gösterdiler.

Tian ve Wang (2009) Pt<sub>n</sub> (n = 15 - 24) atom kümelerini genetik algoritma kullanarak yoğunluk fonksiyonel teori ile incelediler. Bu kümelerin elektronik özellikleri ile geometrileri arasındaki ilişkiyi incelediler. Platinin 15, 18, 24 atom kümelerinin diğer kümelere göre daha kararlı olduğu ve sihirli sayılara karşılık geldiğini gösterdiler.

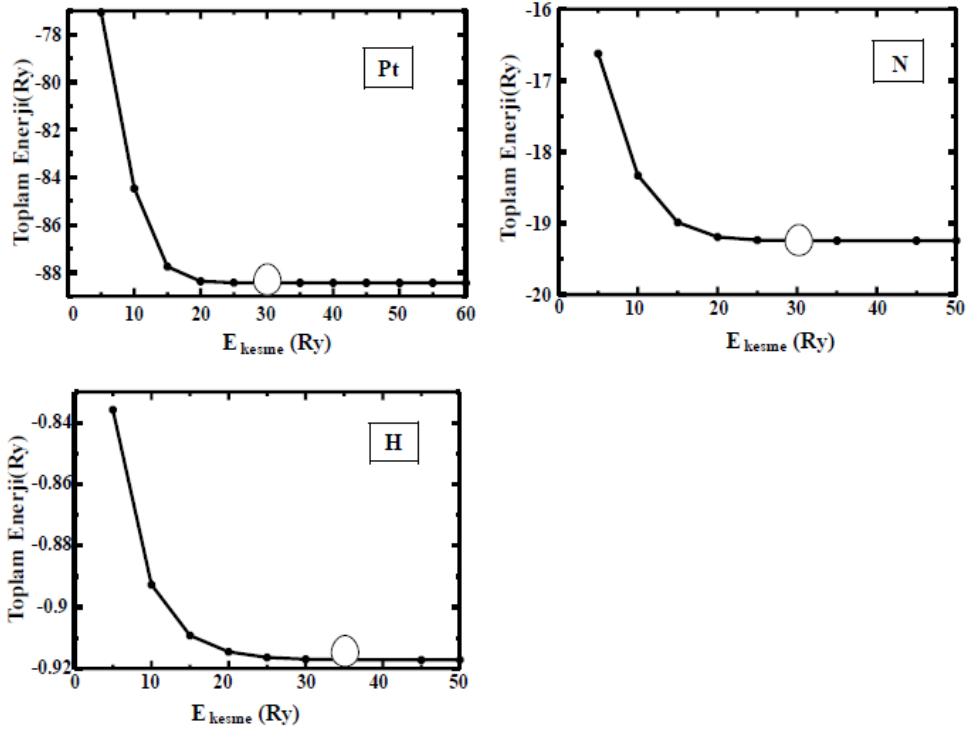
Bu çalışmada platinin 24 atoma kadar olan geometrik, manyetik ve elektronik özelliklerini incelendi.

### 3.2.1. Hesap Detayları

Çalışmalarımızı düzlem dalga öz uyumlu alan (PWSCF) paket programlarını kullanarak hesapladık. Kinetik enerji kesilme enerjisi 391eV olarak bulduk. Bütün geometriler Perdew- Burke- Ernzerhof (PBE) değiş dokuş fonksiyonelleri ve ultrasoft potansiyelleri kullanılarak gama noktasında belirlendi. 32 Å kübik hücre kullandık. Platin atom kümelerinin bağlanma enerjisi için aşağıdaki formül kullanıldı (Kadıoğlu vd. , 2013):

$$E_{\text{bağ}} = -(E_{\text{atomkumesi}} - nE_{\text{tekatom}})/n \quad (3.1)$$

$E_{\text{atomkumesi}}$  platin kümesinin enerjisi,  $E_{\text{tekatom}}$  tek bir platin atomun enerjisi ve n ise atom sayısıdır. Kinetik enerji kesilme enerjileri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Pt, N, H atomlarının toplam enerjilerinin kesme enerjilerine göre değişim grafikleri.

### 3.3. Platin Atom Kümeleri üzerine NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub> tutunmanın incelenmesi

Amonyum (NH<sub>3</sub>) kimyasal üretimlerde metal yüzeyler üzerindeki geçişlerde önemli bir anahtardır. Nano yapılar üzerine NH<sub>3</sub> tutunması gaz sensörlerinde katalitik dönüşümleri kontrol etmek için önemlidir (Kadioğlu vd., 2013).

Pt(111) ve Pt(100) yüzeyleri üzerinde NH<sub>3</sub> tutunması ile ilgili çalışma yapılmıştır (Ricart vd. , 2002). J. M. Ricart vd. çeşitli amonyum parçacıklarının titreşimsel spektrumunu hesapladılar. Pt(100) yüzeyi üzerine NH<sub>3</sub> ve NH<sub>2</sub> tutunmasının Pt(111) yüzeyine göre daha avantajlı olduğunu gösterdiler (Ricart vd., 2002).

Aktürk ve Tomak ( 2010) NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>S tutunmuş Au<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub> atom kümesinin yoğunluk fonksiyonel teori kullanarak özelliklerini incelediler. Platin ile azot ve platin ile sülfür arasında güçlü bir etkileşme olduğunu gösterdiler.

H<sub>2</sub> molekülünün tutunması doğada farklı birçok karmaşık problemin temelini anlamamızı sağlar. Son yıllarda geleceğin enerji kaynağı olmasından dolayı hidrojen üzerine yoğun çalışılmaktadır. Yüzey ve atom kümeleri üzerine tutunması da son zamanlarda geniş bir şekilde çalışılmaktadır (Bhattachatya ve Majumder, 2007; Tian ve Wang, 2009).

Sebetçi (2012) Pt<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (n =1-5, m = 0-2) atom kümelerinin minimum enerjilerini yoğunluk fonksiyonel teori kullanarak hesapladı ve saf platin kümeleri ile karşılaştırdı. Platin ile hidrojen atomları arasında güçlü etkileşme olduğunu buldu.

Zhou vd. (2007) küçük platin atom kümelerinde Pt<sub>n</sub> (n =2-5, 7-9) hidrojen molekülünün kimyasal tutunmasını anlamak için basit atom kümeleri sundular. Küçük metal kümeleri üzerine tutunan H atom sayısının, metal kümesinin boyutuyla lineer olarak arttığı bulunmuştur.

Platin atom kümelerine ve yüzeye H<sub>2</sub> tutunması üzerine yapılan teorik ve deneysel incelemeler yapılmıştır (Sebetçi, 2012; Zhou, 2007). Özellikle, H atomu ile birlikte Pt atom kümelerinin arasındaki etkileşmenin incelenmesi hidrojen depolama için kullanışlıdır (Sebetçi, 2012).

Nano yapılar üzerine NH<sub>3</sub> tutunması gaz sensörlerinde katalitik özelliklerini kontrol etmek için önemlidir. Geçiş metallerinin katalitik özellikleri üzerinde önemli rol oynamaktadırlar. Platin atom kümelerinin üzerine H<sub>2</sub> tutunmasının incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar hidrojen depolama için kullanışlı bir incelemedir. Bu nedenle platin atom kümeleri üzerine NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub> tutunması ilginç olacağından çalışmamızı bu konu üzerine yaptık.

### 3.3.1. Hesap Detayları

Çalışmalarımızı PWSCF paket programlarını kullanarak hesapladık. Pt atomu için kesme enerjisi 391 eV olarak bulduk. Bütün geometriler Perdew- Burke- Ernzerhof (PBE) değiş dokuş fonksiyonelleri ve ultrasoft potansiyelleri kullanılarak gama noktasında belirlendi. Bir kübik hücre için 32 Å kullandık. Tutunma enerjisini şu şekilde hesapladık (Kadioğlu vd., 2013):

$$E_{\text{tut}} = -(E_{\text{top}} - E_{\text{atomkümesi}} - E_{\text{molekül}}) \quad (3.2)$$

$E_{top}$ , atom kümesi ile molekül enerjisi,  $E_{atomkümesi}$ , molekülün enerjisi hariç sadece atom kümesinin enerjisi iken  $E_{molekül}$ , molekülün enerjisidir.

Olası bütün konfigürasyonları denedik ve sadece en yüksek enerjiye sahip üç tutunma durumunun enerjilerini verildi. Yük yoğunluğunu ise aşağıdaki formülde belirlendi (Kadioğlu vd., 2013):

$$\rho = \rho_{top} - \rho_{atomkümesi} - \rho_{molekül} \quad (3.3)$$

$\rho_{top}$ , atom kümesi ile molekülün yük yoğunluğu,  $\rho_{atomkümesi}$ , sadece atom kümesinin yük yoğunluğu iken  $\rho_{molekül}$ , molekülün yük yoğunluğudur.

$H_2$  tutunmuş platin atom kümelerinin ayrışma enerjisi (Kadioğlu vd., 2013):

$$E_{ayr} = E_{top} - E_{atomkümesi/molekül} - E_{molekül} \quad (3.4)$$

$E_{top}$ , atom kümesi ile molekülün enerjisi,  $E_{atomkümesi/molekül}$  enerjisi platin atom kümesinin enerjisi son terim ise molekülün enerjisidir.

### 3.4. Fe-Mn Atom Kümelerinin Kararlı Yapıları

Nano boyuttaki manyetik malzemelerin temelini anlamak için metal atom kümelerinin manyetizasyonu üzerinde çalışmalar son yıllarda artmıştır. Mn metal atom kümelerinin manyetik özellikleri  $3d^5 4s^2$  elektronik konfigürasyonundan dolayı nadirdir. Bu yüzden Mn atom kümeleri üzerinde teorik ve deneysel araştırma yapmak çok dikkat çekmiştir (Wang vd., 2008).

Mangan bulk malzeme olarak antiferromanyetik özellik gösterirken, düşük boyuttaki metal kümelerinde bir manyetik moment değerine sahiptir (Wang vd. , 2008).

Fe, Mn atom kümeleri üzerine çeşitli guruplar tarafından incelemeler yapılmıştır (Wang vd., 2008 ; Jiang ve Carter , 2004).

Wang vd. (2008)  $Fe_n Mn$  ( $n = 1-12$ ) metal atom kümelerinin manyetik momentini, manyetik düzeni üzerine Mn atomunun etkisini yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanarak incelemişlerdir. Fe-Mn atom kümelerinin en düşük enerjili olan yapılarını belirlemişler.  $n=7$  atomdan itibaren Fe-Mn atom kümelerinin ferromanyetik özellik gösterdiğini bulmuşlardır.

Jiang ve Carter (2004) Fe(100) yüzeyi üzerinde H<sub>2</sub>S ve HS tutunması, ayrışması, difüzyonunu yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanarak incelemişlerdir. Fe(100) yüzeyi üzerinde H<sub>2</sub>S, HS ve S 'nin hangi konfigürasyonları tercih ettiğini incelediler.

Maa vd. (2013) FePd<sub>n</sub> (n = 2–14) atom kümelerinin özelliklerini yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanarak incelediler. FePd<sub>n</sub> atom kümelerinin en düşük enerjiye sahip olanlarını belirlediler. Kararlı yapılar üzerine NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> moleküllerinin tutunmasını incelediler. FePd<sub>n</sub> atom kümelerinin molekül tutunmasından sonra manyetik momentlerinin azaldığını belirlediler.

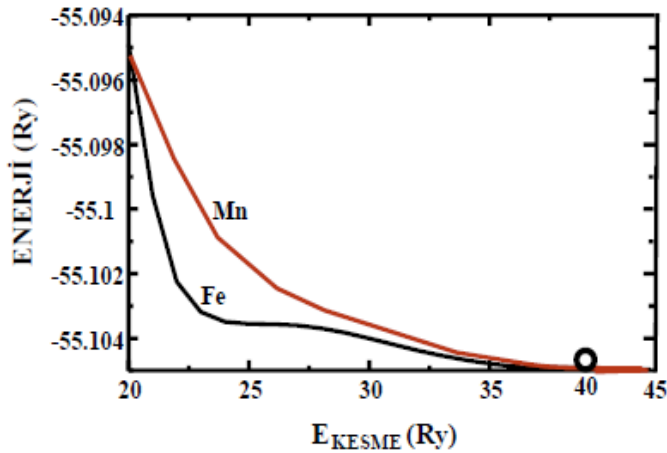
Geçiş metallerinin nano kümeleri katalizörlerde ve nanoelektronik alanlarındaki uygulamalarından dolayı önemlidir (Maa vd., 2013) ve bu kümeleri incelemek ilginç olacaktır. Bu yüzden Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> (x=1-3, y=1-4) atom kümelerinin olası konfigürasyonlarını deneyerek ve bu kümelerin geometrik özelliklerini inceledik. Minimum enerjiye göre kararlı yapıları belirledik. Artan Mn atom sayısına göre FeMn<sub>y</sub> (y=1-4), Fe<sub>2</sub>Mn<sub>y</sub> (y=1-4), Fe<sub>3</sub>Mn<sub>y</sub> (y=1-4) kararlı atom kümelerinin nasıl değiştiğini belirledik.

### 3.4.1. Hesap Detayları

Fe-Mn atom kümelerinin bağlanma enerjileri aşağıdaki formülle hesaplandı (Kadioğlu vd., 2013).

$$E_{\text{bağ}} = (E_{\text{atomkümesi}} - nE_{\text{tekatom}} - mE_{\text{tekatom}}) / (n+m) \quad (3.5)$$

$E_{\text{atomkümesi}}$ , Fe-Mn atom kümesinin enerjisi,  $E_{\text{tekatom}}$ , tek bir Fe atomun enerjisi, diğer,  $E_{\text{tekatom}}$ , Mn atomunun enerjisi ve m, n ise sırasıyla Mn ve Fe atom sayılarıdır. Fe ve Mn için kesme enerjisi 522eV olarak bulduk. Bütün geometriler Perde- Börke- Ernzerhof (PBE) değiş dokuş fonksiyonelleri ve ultrasoft potansiyelleri kullanılarak gama noktasında belirlendi. Bir kübik hücre için 32 Å kullandık.



Şekil 3.2: Fe ve Mn atomlarının, toplam enerjini kesme enerjisine göre değişim grafikleri (Kırmızı çizgi Mn atomu, Siyah çizgi Fe atomuna aittir).

### 3.5. MoSe<sub>2</sub> Tek Tabaka

Son on yıldır nano bilim ve nano teknolojide karbon atomu tabanlı bal peteği yapıları hakim olmuştur. Bunlara örnek olarak grafit, karbon nano tüpler ve şeritler örnek verilebilir. Son yıllardaki çalışmalar, MX<sub>2</sub> (M; geçiş metali, X; kalkojen atom) yapıları grafenden daha iyi özelliklerde olabileceğini göstermiştir.

Üç boyutlu MX<sub>2</sub> bileşenleri materyallerin en ilginç sınıflarından birini barındırır ve oldukça önemli özellikler gösterir. Bunların bulk yapıları oksit süperiletkenlik, yarı metalik manyetik, redoks reaksiyonlarında katalizi içerir (Ataca vd., 2012).

Şahin vd. (2009), IV grup elementleri ve III-V grup elementlerinin ikili bileşikleri tek tabaka petek yapısını temel prensipler ilkesini kullanarak incelediler.

Abou-Ras D. vd. (2004) farklı sıcaklıklarda ince tabaka MoSe<sub>2</sub> reaksiyon kinetiğini incelediler. Çalışma sonuçlarında 550 dereceden daha yüksek sıcaklıklar için dayanıklılığının artış gösterdiğini gösterdiler.

Yarı iletkenler transistör yapımında kullanılan yeni materyallerdir. Üzerine farklı çalışmalar yapmak yeni özellikler elde etmeye uygundur (Russo, 2012). Şu ana kadar çok az sayıda MX<sub>2</sub> yapısındaki bileşikler sentezlenmiştir (Ataca vd., 2012). Bu yüzden MoSe<sub>2</sub> tek tabakanın kararlı yapısını elde ederek bağlanma enerjisini,

bağ uzunluğunu belirledik. Fe-Mn atomlarının nano kümeleri katalizörlerde ve nanoelektronik alanlarındaki uygulamalarından dolayı önemli (Maa vd., 2013) olduğundan dolayı MoSe<sub>2</sub> tek tabakası ile Fe, Mn ve Fe-Mn arasındaki etkileşmeyi inceledik.

### 3.5.1. Hesap Detayları

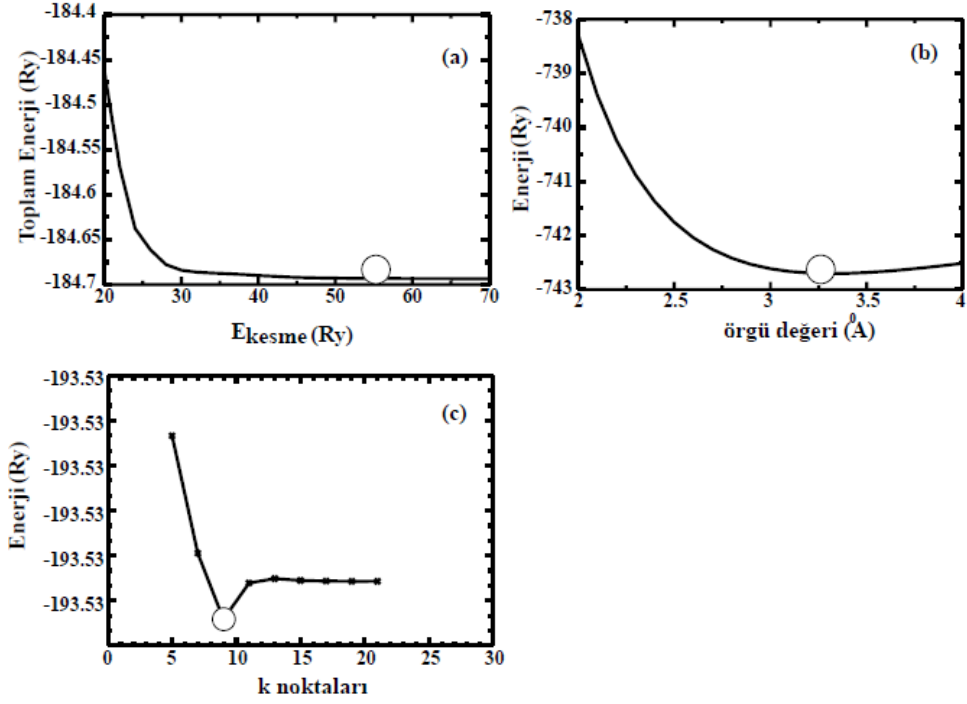
Çalışmalarımızı PWSCF paket programlarını kullanarak hesapladık. MoSe için kesme enerjisi 718 eV olarak bulduk. Bütün geometriler Perdew- Burke-Ernzerhof (PBE) değiş dokuş fonksiyonelleri ve ultrasoft potansiyelleri kullandık.

iki boyuttaki tek tabakası MoSe<sub>2</sub> ara tabakalardaki etkileşmeleri engellemek için, aradaki mesafeyi 20 Å'dur. Brillouin bölgesi 9×9×1 monocarspack grid ve methfessel ve paxton metodu kullanılarak tanımlandı. Tutunma enerjisini aşığıdaki formülü kullanarak hesapladık ( Aktürk ve Tomak , 2009):

$$E_{\text{tut}} = -(E_{\text{top}} - E_{\text{yüzey}} - E_{\text{atomkümesi}}) \quad (3.6)$$

$E_{\text{top}}$ , yüzey ile atom kümesinin enerjisi,  $E_{\text{yüzey}}$ , atom kümesinin enerjisi hariç yüzey enerjisi iken  $E_{\text{atomkümesi}}$ , atom kümesinin enerjisidir. Örgü değerini 1×1'de 3.28 Å, 4×4'de ise 13,92 Å olarak belirledik. MoSe<sub>2</sub> tek tabakasının kinetik enerji kesilme enerjisi, örgü değeri ve k noktalarının enerji ile değişimi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.





Şekil 3.3: MoSe dimeri için toplam enerjinin kesme enerjisi, örgü değeri, k noktalarına göre değişim grafikleri.

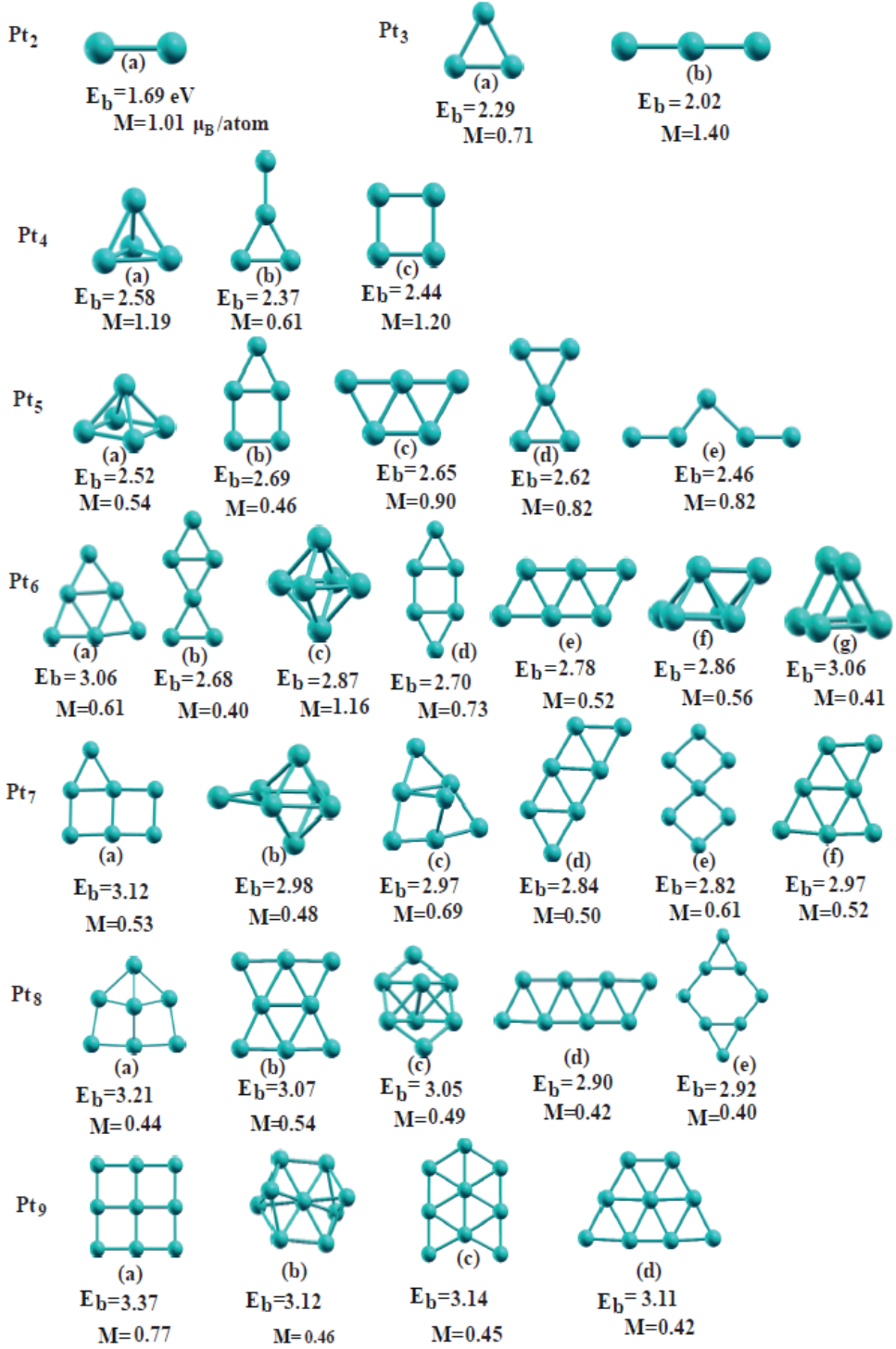
MoSe<sub>2</sub> tek tabakasının örgü değeri 3.28 (Å), Mo-Se arası uzaklık 2.54 (Å) olarak belirlendi bu değerler literatürle uyumludur ve literatürde sırasıyla 3.24

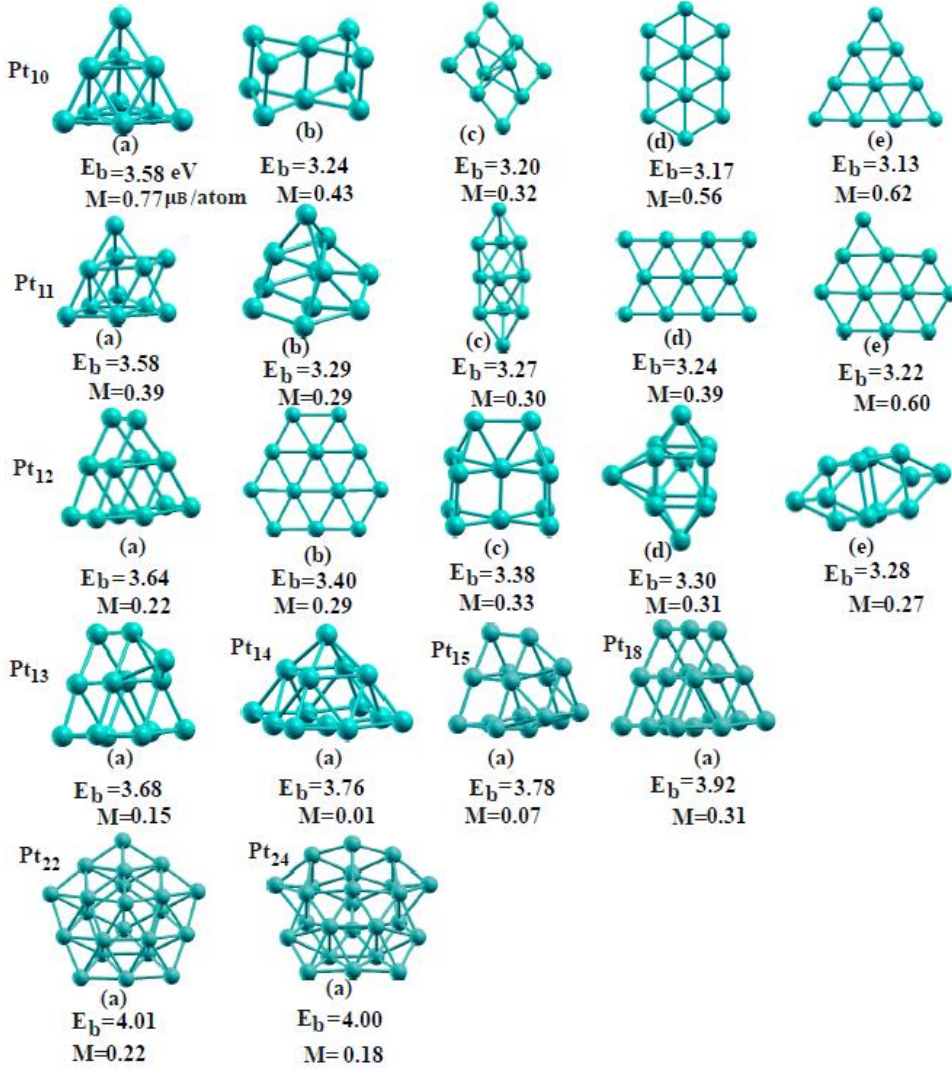
(Å) ve 2.50 (Å) olarak bulunmuştur (Ataca vd., 2012). Yaptığımız çalışmada kararlı yapısında atomlar arasındaki açı değeri (83.05<sup>0</sup>) literatürle uyumludur (82.18<sup>0</sup>) (Ataca vd., 2012).

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Pt Atom Kümeleri için Elde Edilen Veriler

Saf platin atom kümelerinin 24 atoma kadar kararlı geometrileri belirlendi. Literatürde benzer formlarda yapılar elde edildiği görüldü (Sebetçi, 2012; Apra ve Fortunelli, 2000; Fortunelli, 1999). Pt<sub>n</sub> kümesinin olası konfigürasyonları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>3</sub>, Pt<sub>6</sub>, Pt<sub>7</sub>, Pt<sub>9</sub> atom kümeleri iki boyutta form gösterirken diğerleri üç boyutta gösterdi Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi. İki atomun (Pt – Pt) bağ uzunlukları, bağlanma enerjileri, manyetizasyonları sırasıyla 2.36 Å, 1.61eV, 2 μ<sub>B</sub>/atom şeklindedir. Literatürde ise 2.33 Å, 1.63 eV, 2.00 μ<sub>B</sub>/atom ‘dir (Sebetçi, 2012 ; Apra ve Fortunelli , 2000).

Şekil 4.1:  $Pt_n$  ( $n=2-9$ ) atom kümeleri



Şekil 4.2: Pt<sub>n</sub> (10-15, 18, 22, 24) atom kümeleri.

Pt<sub>n</sub> Kararlı Yapılarının Bağ uzunluklarını, bağlanma enerjilerini, manyetizasyon değerlerini, HOMO, LUMO değerlerini mevcut olan literatürdeki değerlerini karşılaştırdık (Wang vd., 2008; Kumar ve Kawazoe, 2008), Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi.

Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>4</sub>, Pt<sub>6</sub>, Pt<sub>10</sub>, Pt<sub>14</sub>, Pt<sub>18</sub>, Pt<sub>22</sub>, Pt<sub>24</sub> atom kümelerinin bağ uzunlukları ve bağlanma enerjilerinin literatürdeki bağ uzunlukları ve bağlanma enerjileri ile

arasında az fark olduğunu belirledi (Wang, 2008; Kumar ve Kawazoe, 2008). Diğer atom kümelerinde, bağ uzunlukları ve bağlanma enerjileri literatürle karşılaştırıldığında uyumlu olmadığı görüldü, Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi. Bu farklılıklar çalışmalarda kullanılan potansiyellerin farklı olmasından kaynaklı olabilir.

Çizelge 4.1: Kararlı Pt atom kümelerinin bağ uzunlukları (Å), manyetizasyonları ( $\mu_B$ /atom), bağlanma enerjileri (eV), HLG (eV) değerleri

Atom kümesi	R (Å)	M ( $\mu_B$ /atom)	$E_{bağ}$ (eV)	HLG (eV) (yukarı)	HLG (eV) (aşağı)
Pt <sub>2</sub>	2.36	1.01	1.69	0.247	1.329
Ref.	2.34	1.00	1.63	-----	-----
Pt <sub>3</sub>	2.52	0.71	2.29	0.818	0.458
Ref.	2.33	0.66	2.33	-----	-----
Pt <sub>4</sub>	2.61	0.61	2.58	0.746	0.139
Ref.	2.61	0.50	2.61	-----	-----
Pt <sub>5</sub>	2.59	0.56	2.54	0.760	0.175
Ref.	2.73	0.40	2.89	-----	-----
Pt <sub>6</sub>	2.54	0.54	3.06	0.421	0.359
Ref.	2.52	1.00	3.08	-----	-----
Pt <sub>7</sub>	2.48	0.61	3.12	0.690	0.094
Ref.	2.42	0.57	3.02	-----	-----
Pt <sub>8</sub>	2.60	0.53	3.21	0.607	0.141
Ref.	1.48	0.25	3.18	-----	-----
Pt <sub>9</sub>	2.48	0.44	3.37	0.412	0.184
Ref.	2.56	0.44	3.41	-----	-----
Pt <sub>10</sub>	2.65	0.77	3.58	0.191	0.361
Ref.	2.58	0.60	3.64	-----	-----
Pt <sub>11</sub>	2.64	0.39	2.64	1.019	0.089
Ref.	2.55	0.36	2.63	-----	-----
Pt <sub>12</sub>	2.60	0.22	3.64	0.203	0.188
Ref.	2.58	0.18	3.60	-----	-----
Pt <sub>13</sub>	2.61	0.15	3.68	0.190	0.163
Ref.	2.47	0.15	3.64	-----	-----
Pt <sub>14</sub>	2.52	0.00	3.58	0.161	0.156
Ref.	2.50	0.00	3.55	-----	-----
Pt <sub>15</sub>	2.81	0.00	3.78	0.251	0.249
Ref.	2.78	0.00	3.73	-----	-----
Pt <sub>18</sub>	2.58	0.31	3.92	0.024	0.055
Ref.	2.56	0.29	3.90	-----	-----
Pt <sub>22</sub>	2.73	0.22	4.01	0.037	0.105
Ref.	2.70	0.20	4.00	-----	-----
Pt <sub>24</sub>	2.65	0.18	4.00	0.045	0.079
Ref.	2.63	0.15	3.93	-----	-----

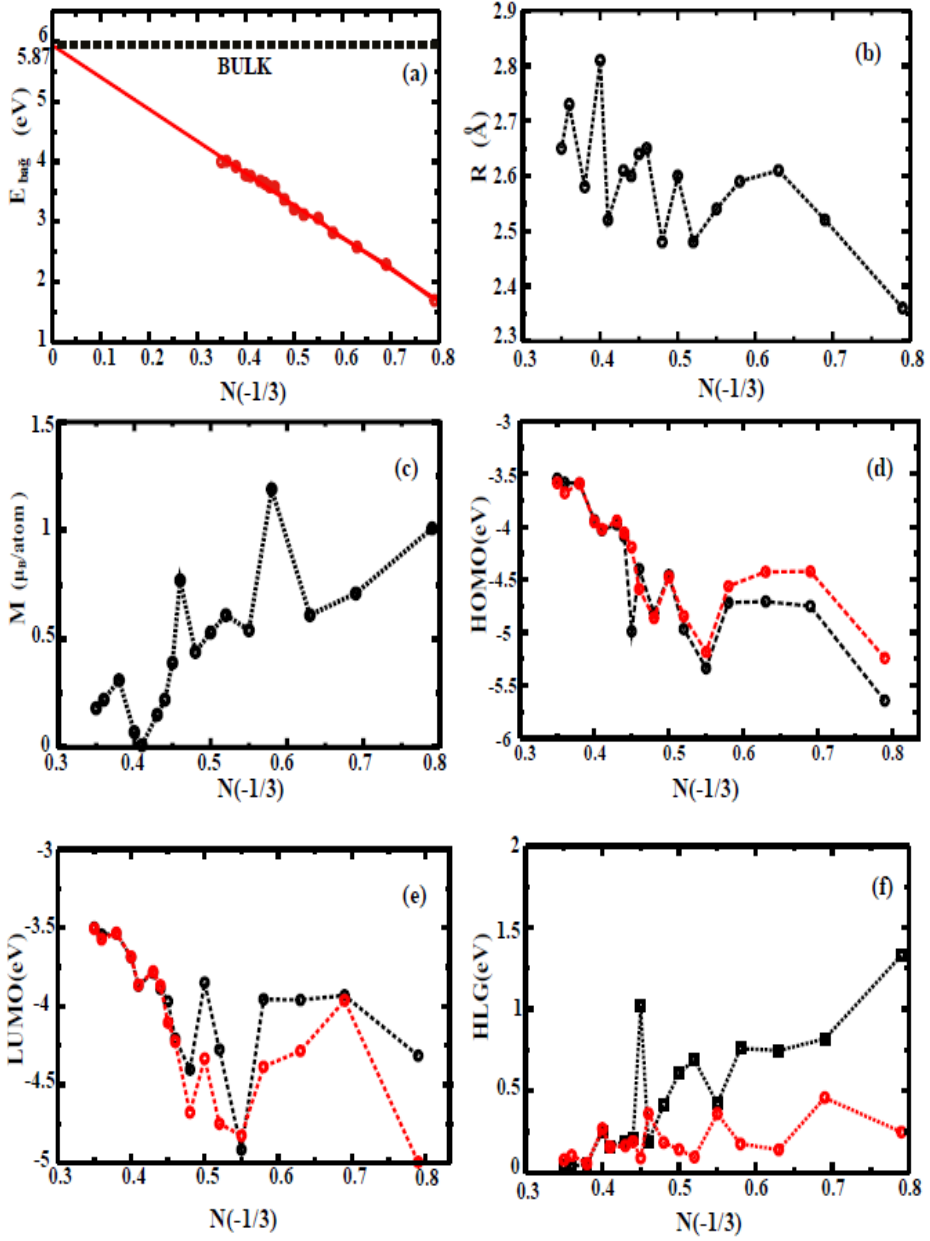
Manyetizasyon değerlerine bakıldığında ise en yüksek değer 1.19  $\mu_B$ /atom ile Pt<sub>5</sub> atom kümesidir.

Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>5</sub>, Pt<sub>10</sub> atom kümeleri en yüksek manyetizasyon değerlerine sahiptir ve değerler sırasıyla 1.01, 1.19, 0.77  $\mu_B$ /atom 'dur. Pt<sub>14</sub>, Pt<sub>15</sub> atom kümeleri ise 0.01, 0.07  $\mu_B$ /atom ile en düşük manyetizasyon değerlerine sahiptirler. Atom kümelerinin bağ uzunluklarına bakıldığında en yüksek değer Pt<sub>15</sub> atom kümesine ait ve değeri 2.87 Å 'dur, izelge 4.1'de de görüldüğü gibi.

Platin atom kümeleri içinde HLG değerlerine bakıldığında spin aşağı durumu için en yüksek HLG değeri Pt<sub>3</sub> atom kümesidir ve değeri 0.45 eV 'dir. HLG değeri en yüksek olan atom kümesi elektronik ve kimyasal kararlılığı en yüksek atom kümesidir.

Pt<sub>2</sub> atom kümesi spin yukarı durumu için 1.32 eV değeri ile en yüksek değere sahiptir. Bu nedenle Pt<sub>2</sub> ve Pt<sub>3</sub> atom kümeleri için elektriksel ve kimyasal kararlılıklarını diğer atom kümelerine göre daha yüksek diyebiliriz. En düşük HLG değerleri spin yukarı durumu için Pt<sub>22</sub>, spin aşağı durumunda ise Pt<sub>18</sub> atom kümesidir ve değerleri sırasıyla 0.03 eV, 0.05 eV 'dir.

şekil 4.3 'de bağlanma enerjisinin, manyetizasyonun, bağ uzunluğunun, HOMO, LUMO, HLG değerlerinin  $N^{-1/3}$  'e göre değişimine bakıldı.



Şekil 4.3: Saf platin atom kümelerinin bağ uzunluğu ( $\text{\AA}$ ), manyetizasyon ( $\mu_B/\text{atom}$ ), bağlanma enerjisi (eV), HOMO (eV), LUMO (eV), HLG (eV) değerlerinin kümelerin boyutuna göre değişimi.

Şekil 4.3 (a)'de görüldüğü gibi artan atom sayısı ile birlikte,  $\text{Pt}_{24}$  atom kümesinin bağlanma enerjisindeki artış en yakın atomdakilere göre düşüktür. En yüksek

değer ise  $Pt_{22}$  atom kümesidir ve değeri 4.01 eV'dir. Platin atom kümelerinin kohesiv enerjisini fit ederek 5.87 eV elde edildi ve literatürde, ise 5.92 eV'dir.

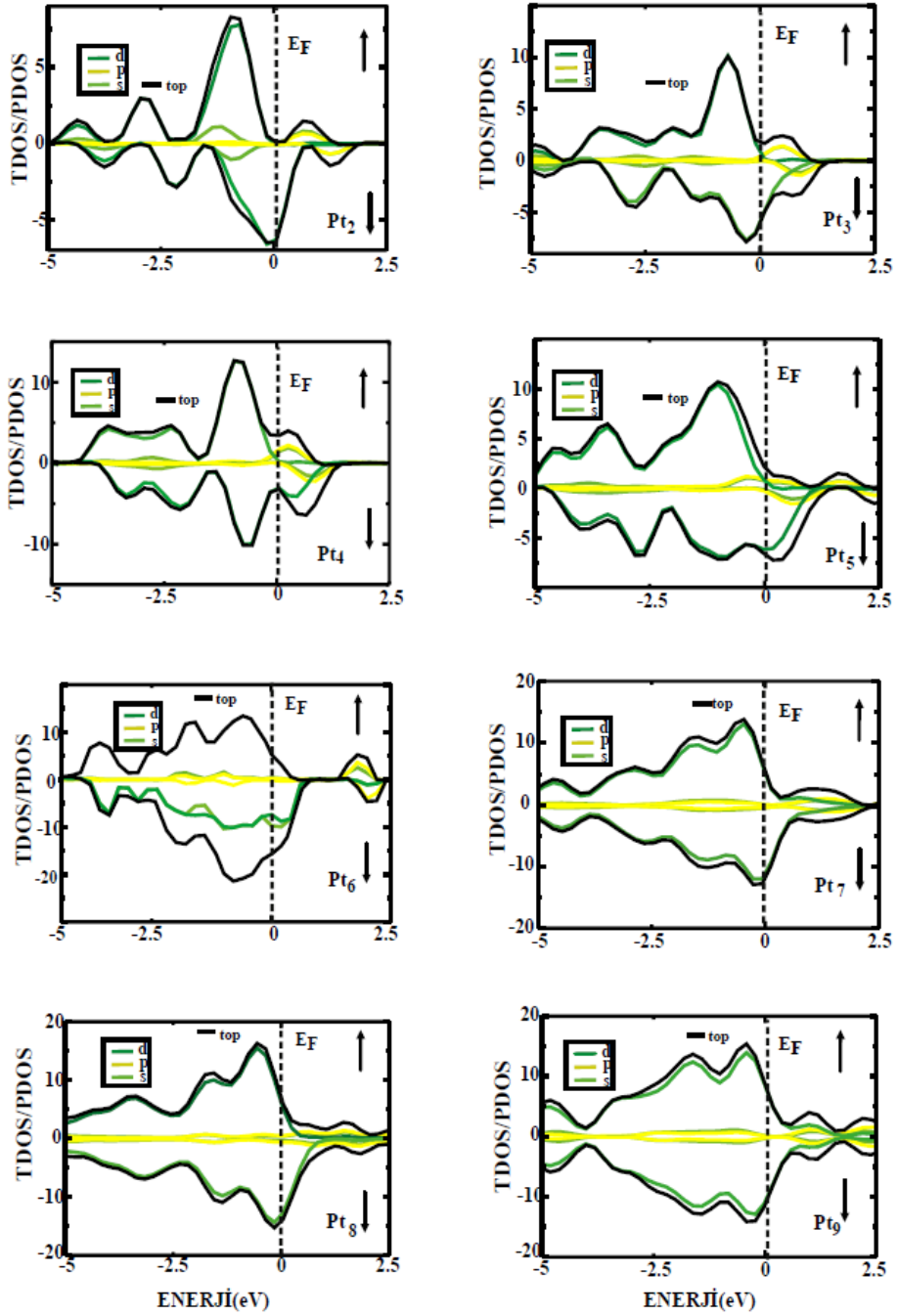
Platin atom kümelerinin en yüksek moleküler orbital enerjisi (HOMO), en düşük moleküler orbital enerjisi (LUMO), homo-lumo arasındaki fark enerjisi (HLG) değerleri hesaplandı ve Şekil 4.3'de gösterildi. HLG değeri atom kümelerinin elektronik kararlılıklarını belirlemede önemli bir parametredir (Kadıoğlu vd., 2013). HLG değeri düşük olan daha hızlı kimyasal reaksiyona girebilirler.  $Pt_{11}$  atom kümesinin spin yukarı durumu için pik gösterdiği görüldü.  $Pt_{11}$  atom kümesi dışında, HLG değerleri her iki spin durumu için atom sayısının artmasıyla birlikte dalgalanmalar yaparak artış gösterdi.  $Pt_{12}$  atom kümesinden  $Pt_{24}$  atom kümesine kadar spin yukarı ve aşağı durumları birbirine yakın değerler gösterdi, Şekil 4.3'(d) görüldüğü gibi.

HOMO değerlerinde  $Pt_{11}$  atom kümesi dışında diğer atom kümelerinde spin yukarı ve aşağı durumlarının değerleri birbirine yaklaşık yakın değerlerdir.  $Pt_6$  atom kümesine kadar her iki spin durumu için HOMO değerleri küçük dalgalanmalar göstererek azalmıştır, Şekil 4.3 '(e) görüldüğü gibi.

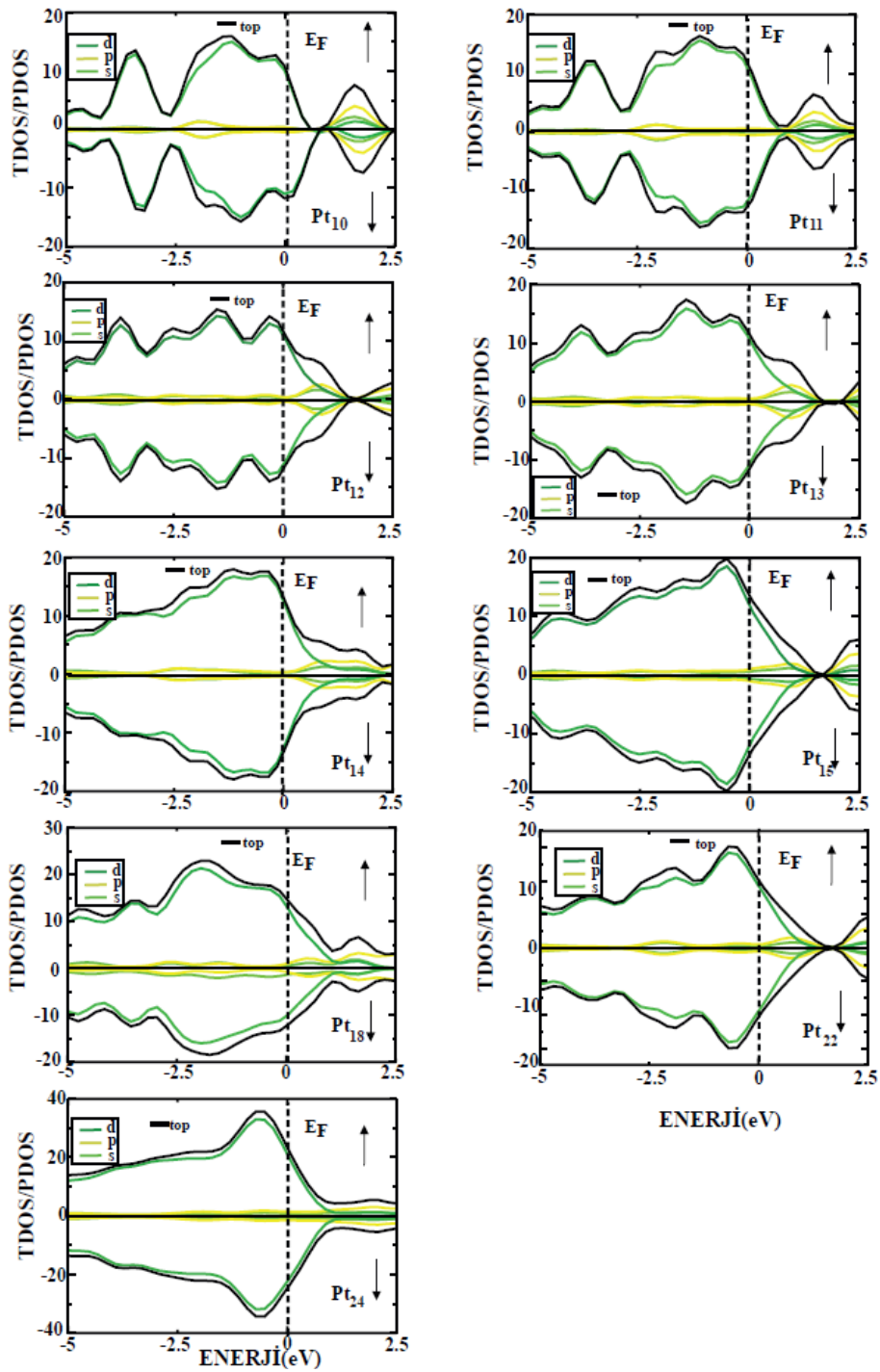
LUMO değerlerine bakıldığında ise  $Pt_8$  dışında  $Pt_6$  atom kümesine kadar LUMO değerleri kümelerin boyutuna bağlı olarak sürekli azalmıştır, Şekil 4.3 (f)'de görüldüğü gibi. En düşük LUMO değeri her iki spin durumu için de  $Pt_{24}$  kümesinin iken en yüksek LUMO değeri  $Pt_6$  kümesine aittir.

Platin atom kümelerinin durum yoğunluklarını (TDOS) ve kısmi durum yoğunluğu (PDOS) hesaplandı ve Şekilde gösterildi. Fermi seviyesi civarında iletkenliğe en yüksek katkıya bakıldığında en yüksek katkının platinin  $d$  orbitalinden geldiği görüldü. Platinin  $d$  orbitalinin spin yukarı durumundan gelen katkı down durumuna göre daha azdır ve atom sayısı arttıkça gelen katkı gittikçe artmıştır.





Şekil 4.4: Pt<sub>n</sub> (n=2-9) kararlı atom kümelerinin durum yoğunlukları



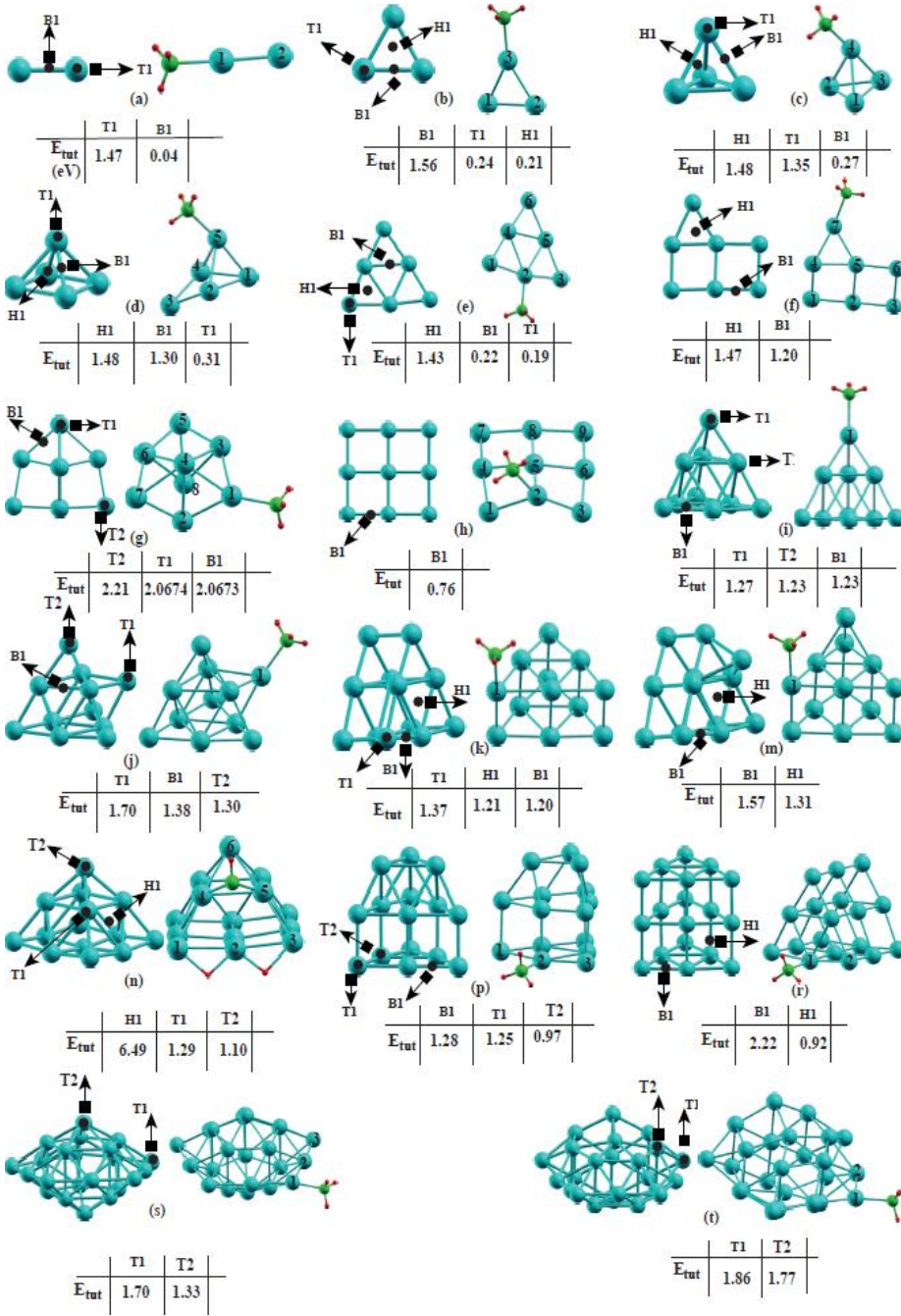
Şekil 4.5: Kararlı Pt<sub>n</sub> (n=10-15, 18, 22, 24) atom kümelerinin durum yoğunlukları

Pt<sub>2</sub> atom kümesinde sadece *d* orbitalinin down durumundan iletkenliğe gelen katkı olduğu gözlemlendi. Pt<sub>2</sub> atom kümesini yarı metalik özellik gösterdiği belirlendi. Pt<sub>3</sub> ve Pt<sub>4</sub> atom kümelerinde iletkenliğe Pt'nin *p* orbitalinden en yüksek katkının geldiğini söyleyebiliriz.

Platin saf atom kümelerini kararlı yapılarını oluşturduktan sonra NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub> tutunmuş platin atom kümelerinin olası konfigürasyonlarını değerlendirdik ve kararlı yapıları minimum enerjiye göre belirledik. Bu atom kümelerinin tutunma enerjisi, durum yoğunluğu, yük yoğunluklarını, en yüksek dolu orbitalin enerjisi ile en düşük orbitalin enerjisi değerlerini hesapladık. Artan hacme bağlı olarak atom kümelerinin manyetik ve elektronik özelliklerini belirledik.

#### **4.2. Platin Atom Kümeleri üzerine NH<sub>3</sub> Tutunmanın ile Elde Edilen Veriler**

Platinin NH<sub>3</sub> tutunmasında olası konfigürasyonlar incelendi. Çeşitli NH<sub>3</sub> tutunmuş platin atom kümelerinin olası konfigürasyonları verildi. HLG, HOMO, LUMO, tutunma enerjisi, manyetizasyon, bağ uzunluğunun atom (Pt-N) kümesinin boyutuna bağlı olarak nasıl değiştiği incelendi. Bütün konfigürasyonlarda platin atomları NH<sub>3</sub> molekülünün N atomu ile tepe noktasında bağlanmayı tercih ettiği görüldü ve Şekil 4.6'de gösterildi.



Şekil 4.6: NH<sub>3</sub> molekülü tutunmuş Pt atom kümelerini kararlı yapıları (Kadıoğlu vd., 2013).

$\text{NH}_3$  tutunmuş platin atom kümelerinin bağ uzunlukları, tutunma enerjileri, manyetizasyonları, HOMO, LUMO değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. En yüksek manyetizasyon değeri  $\text{Pt}_5$  atom kümesine ait ki değeri  $0.58 \mu_B/\text{atom}$ ’dur. En düşük değer ise  $\text{Pt}_{14}$  ve  $\text{Pt}_{15}$  atom kümelerine aittir. HLG değerlerine bakıldığında  $\text{Pt}_{14}$  atom kümesinin en düşük değere sahip olduğu görüldü.  $\text{Pt}_{14}$  kümesine yakın en düşük diğer küme de yine manyetizasyon değeri en düşük olan  $\text{Pt}_{15}$  atom kümesine aittir ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Pt ile N atomları arasındaki en küçük bağ uzunluğunun  $\text{Pt}_6$  atom kümesine ait ve değeri  $2.11 \text{ \AA}$  iken en yüksek bağ uzunluğu ise  $\text{Pt}_{10}$  atom kümesinin ve değeri  $2.20 \text{ \AA}$  olduğu bulundu.

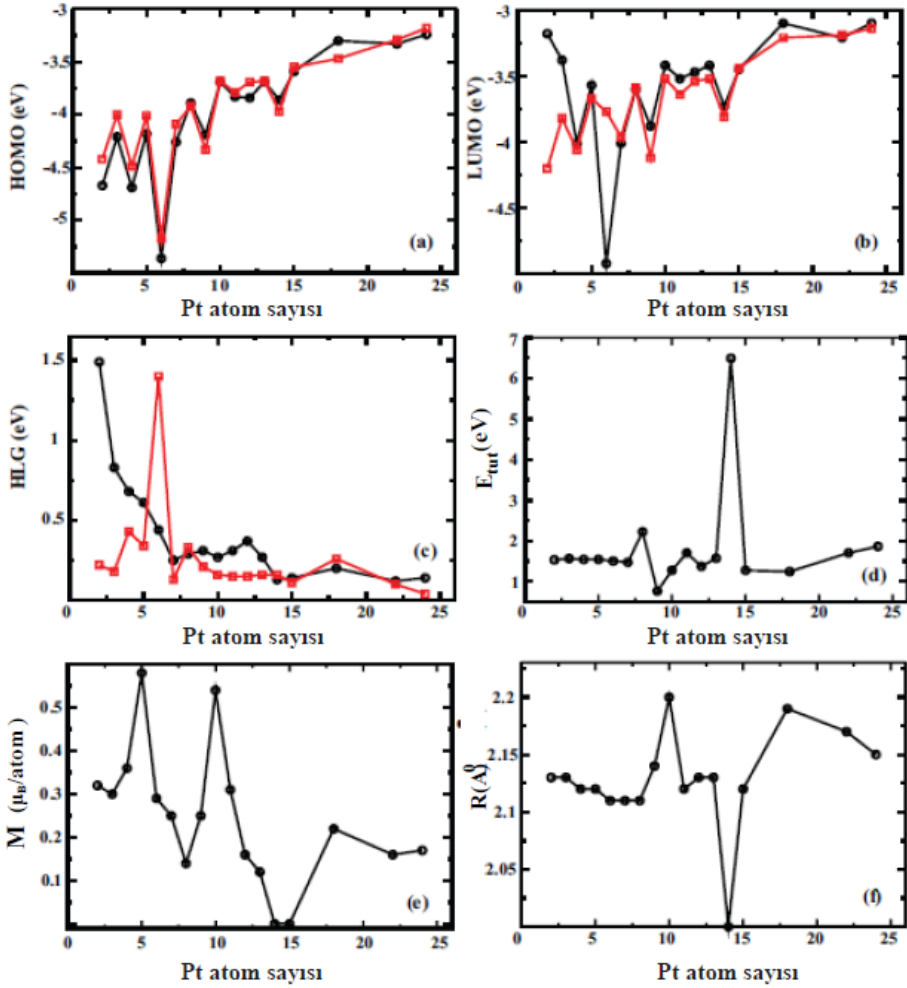
Tutunma enerjilerine bakıldığında ise en yüksek değer  $\text{Pt}_{14}$  kümesine aittir ve değeri  $6.40 \text{ eV}$  ‘dir. Bu kümede,  $\text{NH}_3$  molekülü ayrışma gösterdi. En düşük değer ise  $0.76 \text{ eV}$  ile  $\text{Pt}_9$  atom kümesine aittir ve Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

HLG değeri atom kümelerinin elektronik, kimyasal kararlılığının belirlenmesinde önemli bir parametredir. HLG değeri düşük olan kümeler daha hızlı kimyasal reaksiyona girebilir.  $\text{Pt}_2$  atom kümesinin HLG değeri spin yukarı durumu için  $1.49 \text{ eV}$  değeri ile  $\text{Pt}_6$  atom kümesi de spin aşağı durumu için  $1.40 \text{ eV}$  değeri ile en yüksek değerlere sahiptirler. Bu nedenle elektriksel ve kimyasal olarak diğer atom kümelerine göre daha kararludur diyebiliriz.  $\text{Pt}_{22}$  atom kümesi HLG değeri spin yukarı durumu için  $0.12 \text{ eV}$ , spin aşağı durumu için  $\text{Pt}_{24}$  atom kümesi de  $0.04 \text{ eV}$  değeri ile en düşük değerlere sahiptir.

Çizelge 4.2: NH<sub>3</sub> tutunmuş kararlı Pt atom kümelerinin bağ uzunlukları (Å), tutunma enerjileri (eV), HLG (eV) değerleri, manyetizasyonları ( $\mu_B$ /atom) (Kadioğlu vd., 2013).

Atom kümesi	R (Å)	E <sub>tut</sub> (eV)	M ( $\mu_B$ /atom)	HLG (yukarı) (eV)	HLG(aşağı) (eV)
Pt <sub>2</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.13	1.53	0.32	1.49	0.22
Pt <sub>3</sub>	Pt <sub>3</sub> -N:2.13	1.56	0.30	0.83	0.18
Pt <sub>4</sub>	Pt <sub>4</sub> -N:2.12	1.54	0.36	0.68	0.43
Pt <sub>5</sub>	Pt <sub>5</sub> -N:2.12	1.54	0.58	0.61	0.34
Pt <sub>6</sub>	Pt <sub>2</sub> -N:2.11	1.50	0.29	0.44	1.40
Pt <sub>7</sub>	Pt <sub>7</sub> -N:2.11	1.47	0.25	0.25	0.13
Pt <sub>8</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.11	2.22	0.14	0.29	0.33
Pt <sub>9</sub>	Pt <sub>2</sub> -N:2.12	0.76	0.25	0.31	0.21
Pt <sub>10</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.20	1.27	0.54	0.27	0.16
Pt <sub>11</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.12	1.70	0.31	0.31	0.15
Pt <sub>12</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.13	1.37	0.16	0.37	0.15
Pt <sub>13</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.13	1.57	0.12	0.27	0.16
	Pt <sub>1</sub> -H:1.81	6.49	0.00	0.13	0.16
	Pt <sub>2</sub> -H:1.70				
Pt <sub>14</sub>	Pt <sub>3</sub> -H:1.81				
	Pt <sub>4</sub> -N:2.00				
	Pt <sub>5</sub> -N:2.00				
Pt <sub>15</sub>	Pt <sub>2</sub> -N:2.12	1.27	0.00	0.14	0.11
Pt <sub>18</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.19	1.24	0.22	0.20	0.26
Pt <sub>22</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.17	1.70	0.16	0.12	0.10
Pt <sub>24</sub>	Pt <sub>1</sub> -N:2.15	1.86	0.17	0.14	0.04

Artan atom sayısına bağlı olarak HOMO, LUMO, HLG değerlerinin, tutunma enerjisinin, manyetizasyonun, bağ uzunluklarının nasıl değiştiği Şekil 4.7’de gösterildi.



Şekil 4.7: NH<sub>3</sub> tutunmuş Pt atom kümelerinin kararlı yapılarının artan Pt atom sayısına göre HOMO (eV), LUMO (eV), HLG (eV), tutunma enerjisi (eV), manyetizasyon (μ<sub>B</sub>/atom), bağ uzunluğu (Å) değişim grafikleri (Kadioğlu vd., 2013).

Platin atomunun sayısı arttıkça HOMO, LUMO, HLG değerleri spin yukarı ve spin aşağı durumları için incelendi ve Şekil 4.7’de verildi. Atom kümelerinin HOMO enerji seviyeleri Pt<sub>n</sub> (n ≤ 5) spin yukarı durumu için dalgalanmalar gösterdiği görüldü. Pt<sub>n</sub> (n ≤ 8) atom kümeleri HOMO enerji seviyeleri spin aşağı durumu için dalgalanmalar gösterdi. En düşük ve yüksek HOMO değerleri Pt<sub>6</sub> ve

Pt<sub>24</sub> atom kümelerine aittir. Pt<sub>6</sub> atom kümesinde yüksek pik görüldü, Şekil 4.7 (a)'da gösterildi.

LUMO değerlerine bakıldığında spin aşağı durumu için küçük dalgalanmalar göstermiştir. Spin yukarı durumunda Pt<sub>6</sub> kümesi en düşük, Pt<sub>16</sub> kümesi ise en yüksek değerlere sahiptir. Şekil 4.7 (b)'ye bakarak Pt<sub>10</sub>, Pt<sub>11</sub>, Pt<sub>12</sub>, Pt<sub>13</sub> atom kümelerinin LUMO değerleri spin yukarı durumunda birbirlerine yakın değerler gösterdiğini söyleyebiliriz.

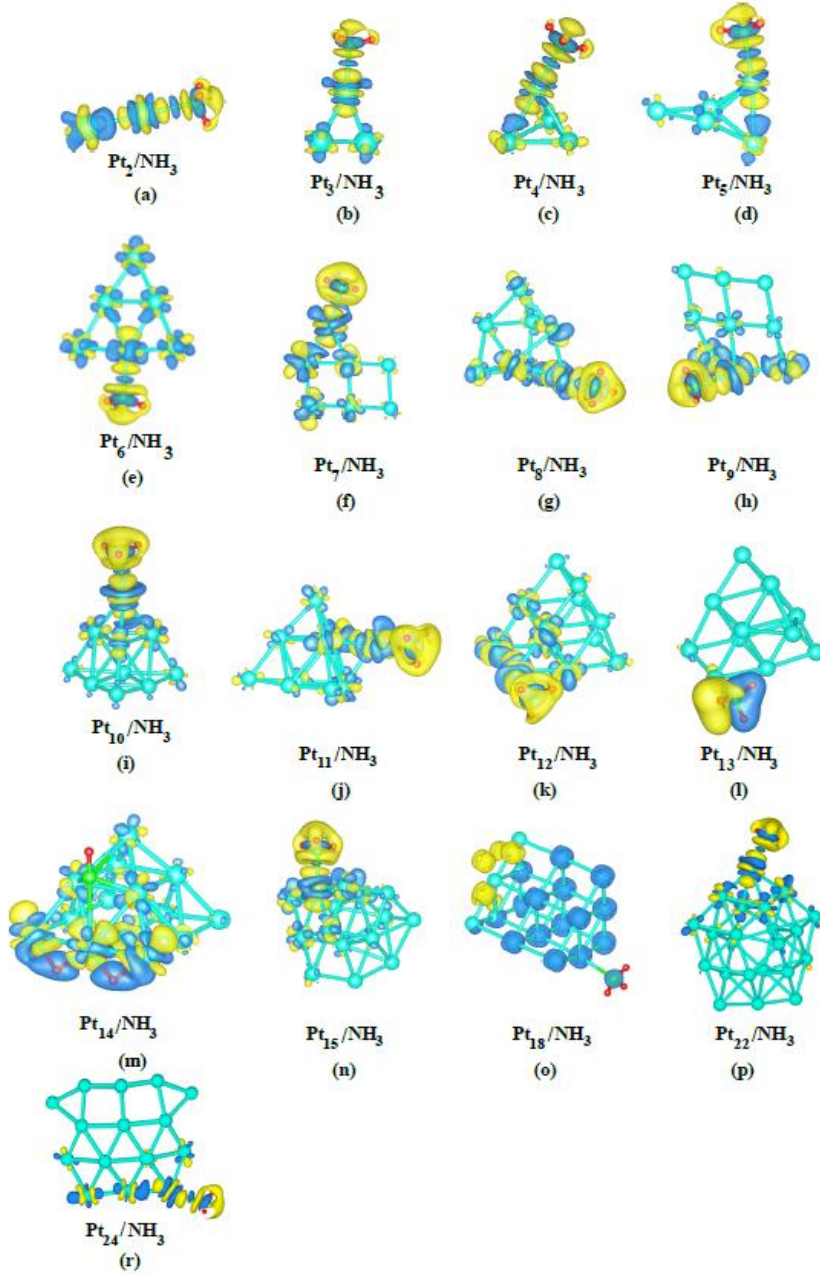
HLG değerleri artan atom sayısına bağlı olarak spin yukarı durumu için genel olarak azalış gösterirken spin aşağı durumu için Pt<sub>6</sub> atom kümesi dışında küçük dalgalanmalar göstererek azaldı Şekil 4.7 (c)'de gösterildi. Pt<sub>9</sub> atom kümesi en düşük tutunma enerjisine sahiptir. Pt<sub>14</sub> atom kümesinde NH<sub>3</sub> molekülünün ayrıştığı gözlemlendi ve en yüksek değere de Pt<sub>14</sub> atom kümesi sahiptir. Artan boyuta bağlı olarak enerji değerleri Pt<sub>7</sub> atoma kadar yakın değerler gösterdi. Pt<sub>14</sub> dışında Pt<sub>8</sub>'den itibaren küçük dalgalanmalar gösterdi ve Şekil 4.7 (d)'de görüldüğü gibi.

Platin tutunmuş NH<sub>3</sub> atom kümelerinin manyetizasyon ve bağlanma enerjileri hesaplandı. En düşük manyetizasyon değerleri Pt<sub>5</sub>, Pt<sub>14</sub>, Pt<sub>15</sub> atom kümelerine aittir. Manyetizasyon değerleri küçük dalgalanmalar gösterdi, Şekil 4.7 (e)'de görüldüğü gibi. Artan atom sayısına bağlı olarak manyetizasyon değerleri Pt<sub>15</sub>'e kadar arttı.

Bağ uzunluklarında ise Pt<sub>10</sub> atom kümesi yüksek pik gösterdi ve Şekil 4.7 (f)'de gösterildi. Pt<sub>14</sub> kümesi ise en düşük bağ uzunluğuna ve en yüksek tutunma enerjisine sahiptir. Buradan Pt<sub>14</sub> atom kümesi için diğer kümelere göre kararlılığı daha yüksek diyebiliriz. Artan atom sayısı bağlı olarak Pt<sub>6</sub> ve Pt<sub>14</sub> kümelerinde gösterdiği pikler dışında Pt<sub>13</sub> atom kümesine kadar küçük dalgalanmalar gösterdi.

Platin tutunmuş NH<sub>3</sub> atom kümelerinin yük farklılıklarına bakıldı. Pt<sub>2</sub> üzerine NH<sub>3</sub> tutunmuş atom kümesi için Pt ile N arasında negatif ve pozitif yükler görüldü. Bunun anlamı atomlar arasında yük geçişleri ve polarizasyon olduğudur. Genel olarak Pt atomu ile N atomu arasında bağ oluştuğu gözlemlendi. Bu sonuç Pt ile N atomları arasında kovalent bağ olduğunu gösterir. Ayrıca Pt ile N arasında güçlü bir etkileşme de vardır. NH<sub>3</sub> molekülüne bakıldığında H atomundan N atomuna yük geçişleri olduğu görüldü. H atomunun iyonizasyon enerjisi 13.59 eV, N atomunun ise 14.54 eV'dir. Bu da yük geçişlerinin H'den N atomuna olacağını doğrular.



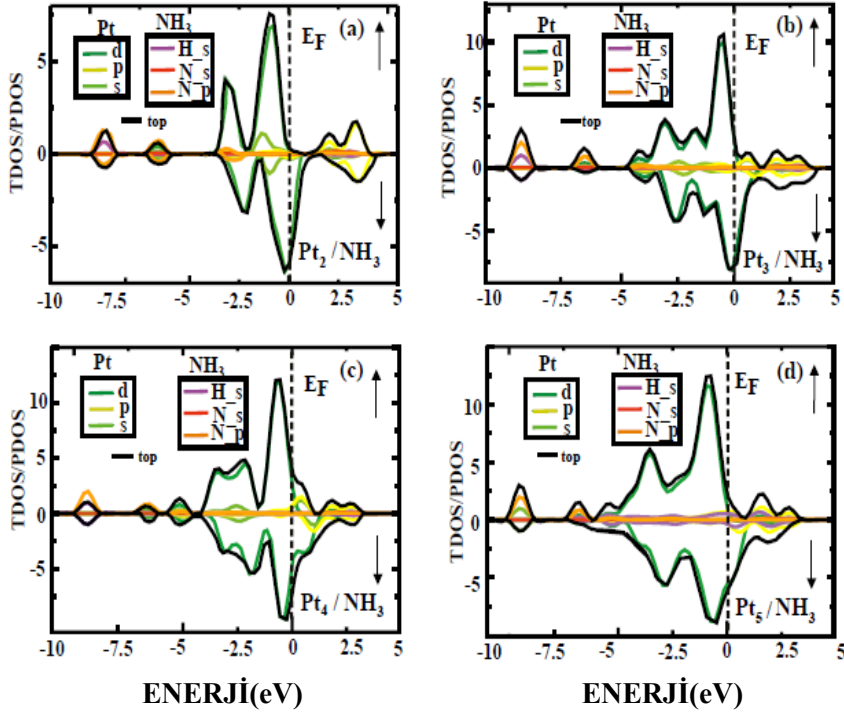


Şekil 4.8: NH<sub>3</sub> tutunmuş kararlı Pt atom kümelerinin yük farklılıkları (Kadioğlu vd. , 2013) (Sarı, yük yoğunluğundaki azalışı mavi, yük yoğunluğundaki artışı ifade eder).

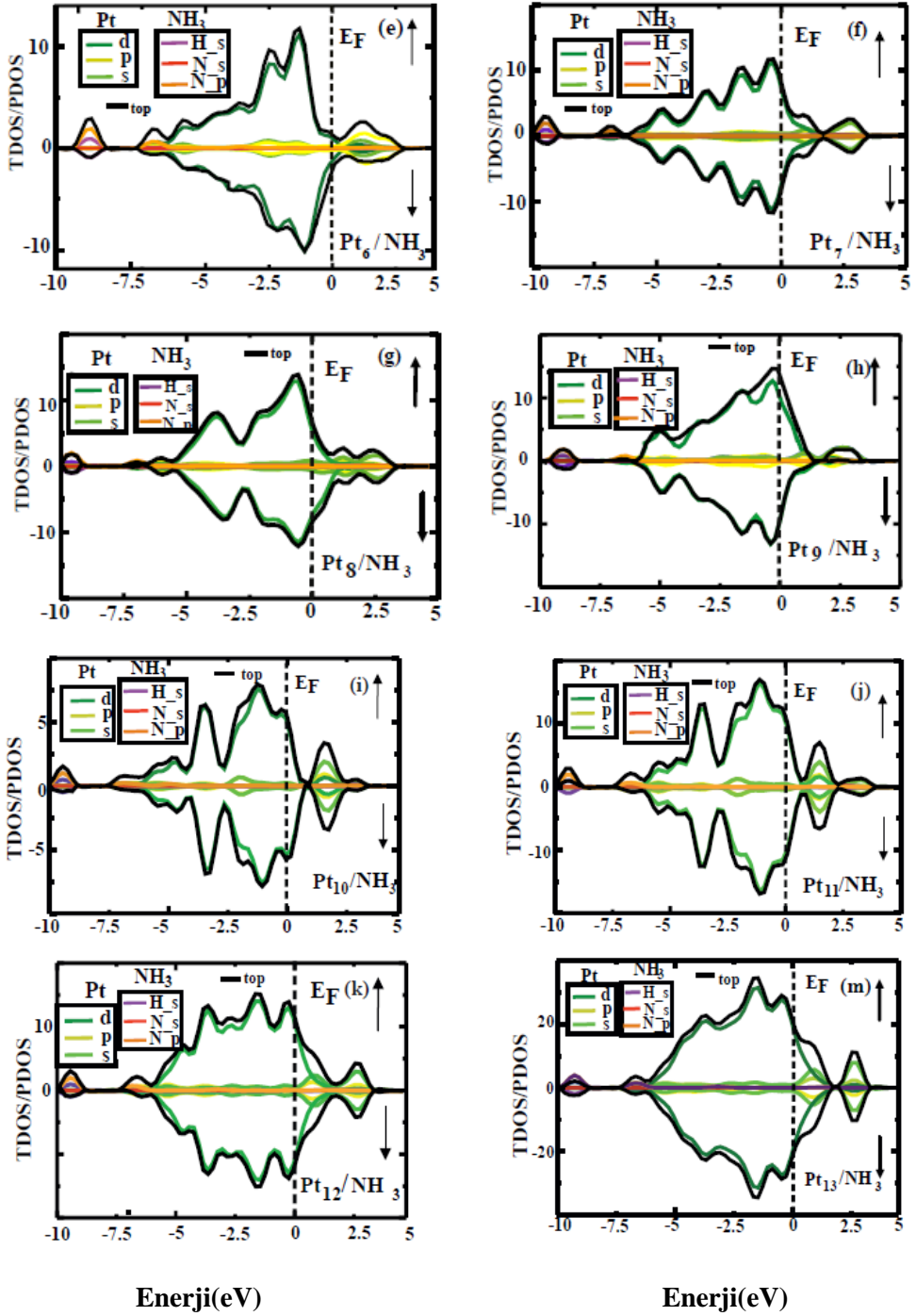
Löwdin analiz sonuçlarına göre Pt<sub>4</sub> ve Pt<sub>5</sub> atom kümeleri dışında Pt atomunun *s* ve *d'*deki elektronlar azalırken *p*'nin elektronları arttığı görüldü. Pt<sub>4</sub> ve Pt<sub>5</sub> atom

kümelerinde  $p$  ile  $d$  orbitallerindeki elektronların değerleri artarken  $s$ ' deki elektronlar azaldı. İki H atomun  $s$  elektronları artarken diğer H atomunun  $s$ 'deki elektronlar azaldı. N atomunun ise bütün atom kümelerinde  $s$  ve  $p$  orbitallerindeki elektronları azaldı. N atomundaki bu azalış yakın komşusu olan Pt atomunun  $p$  orbitaline geçiş yapmasından kaynaklıdır.

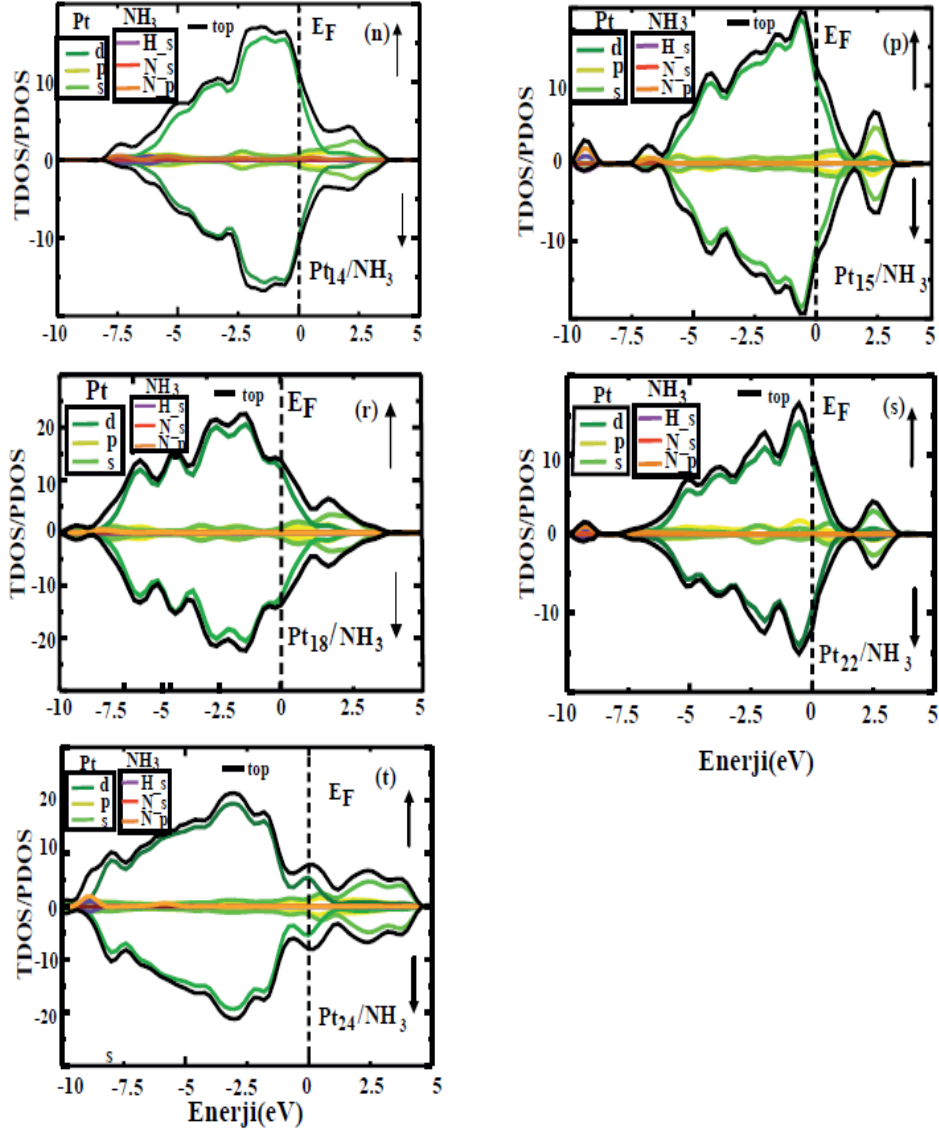
Elektronik özelliklerini anlamak için bu kümelerin durum yoğunluklarını da hesapladık. Fermi seviyesine yakın enerji değerlerinde iletkenliğe katkının en fazla bütün atom kümeleri için Pt atomunun  $d$  orbitalinden geldiği görüldü.  $Pt_2$  atom kümesinin yarı metalik özellik gösterdiği görüldü. Platin atom kümelerinin hepsinde Fermi seviyesi civarında  $p$  orbitalinden katkı geldiği görüldü. Bu sonuçlar Löwdin analizi ile doğrulandı. Platin atomun  $d$  orbitalinin en yüksek pikleri spin yukarı durumu için  $Pt_4$ ,  $Pt_7$ , ve  $Pt_8$  atom kümelerinde spin aşağı durumu için de  $Pt_6$  atom kümesi hariç bütün atom kümelerinde görüldü. Platin atomunun  $s$  ve  $d$  orbitalleri  $Pt_5$  atom kümesi hariç üst üste gelmiştir. H atomunun  $s$  orbitalinin etkileri sadece  $Pt_5$  atom kümesinde görüldü.



Şekil 4.9:  $NH_3$  tutunmuş kararlı  $Pt_n$  ( $n=2-5$ ) atom kümelerinin durum yoğunlukları (Kadioğlu vd., 2013).



Şekil 4.10:  $\text{NH}_3$  tutunmuş  $\text{Pt}_n$  ( $n=6-13$ ) atom kümelerinin durum yoğunlukları (Kadioğlu vd., 2013).

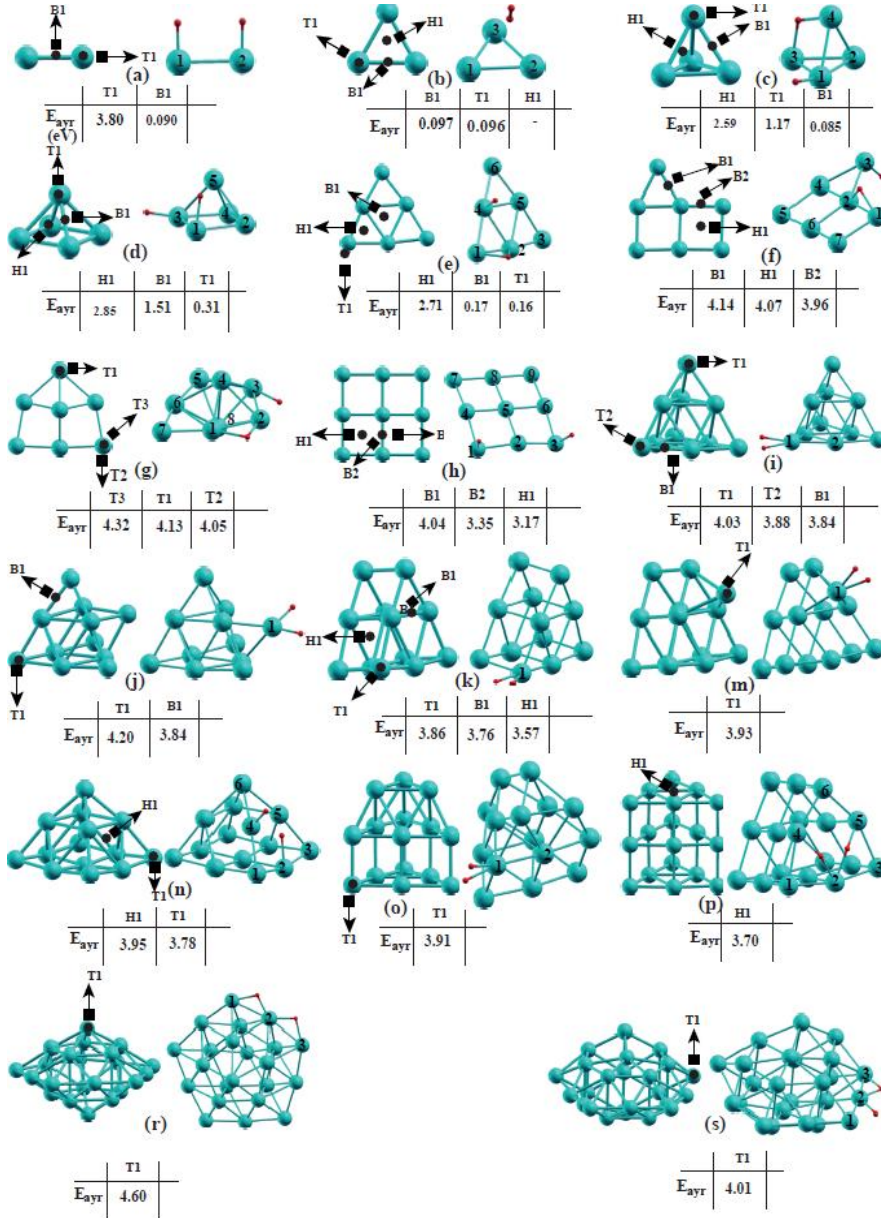


Şekil 4.11: NH<sub>3</sub> tutunmuş Pt<sub>n</sub> (14, 15, 18, 22, 24) atom kümelerinin durum yoğunlukları (Kadioğlu vd., 2013).

### 4.3. H<sub>2</sub> molekülünün Pt<sub>n</sub> Atom Kümelerine Tutunmasının İncelenmesi

H<sub>2</sub> molekülünün Pt<sub>n</sub> atom kümelerine tutunmasının bütün olası konfigürasyonları incelendi ve Şekil 4.12'de verildi. H atomlarının bütün yapılar Pt<sub>3</sub> dışında ayrıştığı gözlemlendi. Pt<sub>2</sub> atom kümesine H<sub>2</sub> molekülü paralel olarak verildi ve H atomu tepe noktasına bağlanmayı tercih etti. H<sub>2</sub> atomunun ayrışma enerjisi bütün

konfigurasyonlarda hesaplandı. Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>5</sub>, Pt<sub>9</sub>-Pt<sub>15</sub> atom kümelerinde her bir H atomu Pt atomlarıyla tepe noktasına bağlanmayı tercih etti. Pt<sub>4</sub>, Pt<sub>6</sub>, Pt<sub>7</sub>, Pt<sub>8</sub>, Pt<sub>18</sub>, Pt<sub>22</sub>ve Pt<sub>24</sub> atom kümelerinde H atomunun biri tepe diğeri köprü noktasına bağlandı. Pt<sub>3</sub> atom kümesi ise zayıf bağlanma gösterdi. Pt<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> atom kümesindeki Pt ile H arasında zayıf etkileşme görüldü (Kadıoğlu vd., 2013).



Şekil 4.12: H<sub>2</sub> tutmuş kararlı Pt atom kümeleri (Kadıoğlu vd., 2013).

Pt<sub>n</sub>/H<sub>2</sub> atom kümelerinin bağlanma enerjileri, manyetizasyonları, bağ uzunlukları, HOMO, LUMO, HLG değerleri hesaplandı. En düşük bağ uzunluğu Pt<sub>2</sub> atom kümesinin ve değeri 1.52 Å 'dur. Pt ile H arasında güçlü bir etkileşme vardır. En düşük ve en yüksek manyetizasyon değerleri sırasıyla 0.10 μ<sub>B</sub>/atom ile Pt<sub>15</sub> ve Pt<sub>18</sub> atom kümeleri, 0.57 μ<sub>B</sub>/atom Pt<sub>5</sub>, Pt<sub>11</sub> atom kümelerine aittir.

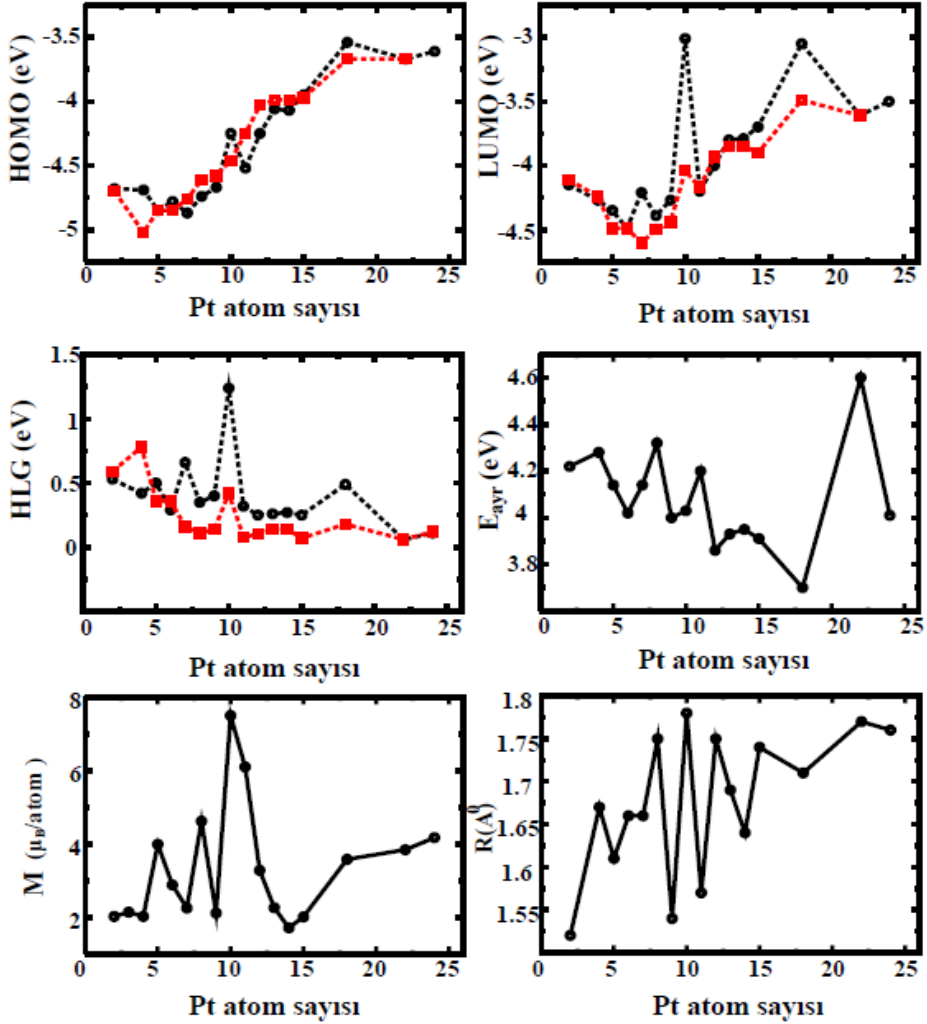
Pt<sub>n</sub>/H<sub>2</sub> atom kümelerinin ayrışma enerjileri hesaplandı. En yüksek ayrışma enerjisi Pt<sub>22</sub> atom kümesine (4.60 eV) aitken en yüksek değer ise Pt<sub>18</sub> atom kümesinindir (3.70 eV).

Pt<sub>n</sub>/H<sub>2</sub> atom kümelerinin HLG değerleri hesaplandı. En yüksek HLG değeri spin yukarı durumu için Pt<sub>10</sub> atom kümesinindir (1.24 eV). Pt<sub>4</sub> atom kümesi spin aşağı durumu için en yüksek HLG değerine sahiptir (0.77 eV). Bu sebepten dolayı Pt<sub>10</sub> ve Pt<sub>4</sub> atom kümeleri elektriksel ve kimyasal kararlılığı en yüksek olan atom kümeleridir. En düşük değer ise Pt<sub>22</sub> atom kümesine aittir ki bu kümenin tutunma enerjisi en yüksek olan kümedir ve değeri 4.60 eV'dir, Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi.

Çizelge 4.3: H<sub>2</sub> tutunmuş kararlı Pt atom kümelerinin bağ uzunlukları (Å), manyetizasyonları ( $\mu_B$ /atom), tutunma enerjileri (eV), HLG (eV) değerleri (Kadioğlu vd., 2013).

Atom kümesi	R (Å)	E <sub>ayr</sub> (eV)	M ( $\mu_B$ /atom)	HLG (yukarı) (eV)	HLG(aşağı) (eV)
Pt <sub>2</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.52 Pt <sub>2</sub> -H:1.52	4.22	0.51	0.53	0.59
Pt <sub>3</sub>		0.10	0.43	0.82	0.46
Pt <sub>4</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.71 Pt <sub>2</sub> -H:1.71 Pt <sub>3</sub> -H:1.80	4.28 1.50 1.47	0.35	0.42	0.78
Pt <sub>5</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.58 Pt <sub>2</sub> -H:1.64	4.14	0.57	0.50	0.36
Pt <sub>6</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:2.20 Pt <sub>2</sub> -H:2.12 Pt <sub>3</sub> -H:2.13	4.32	0.36	0.29	0.36
Pt <sub>7</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.69 Pt <sub>2</sub> -H:1.77 Pt <sub>3</sub> -H:1.54	4.14	0.32	0.66	0.16
Pt <sub>8</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.81 Pt <sub>2</sub> -H:1.72 Pt <sub>3</sub> -H:1.71	4.32	0.22	0.35	0.11
Pt <sub>9</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.54 Pt <sub>2</sub> -H:1.54	4.00	0.42	0.40	0.14
Pt <sub>10</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.79 Pt <sub>2</sub> -H:1.79	4.03	0.18	1.24	0.42
Pt <sub>11</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.57 Pt <sub>2</sub> -H:1.57	4.20	0.57	0.32	0.08
Pt <sub>12</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.74 Pt <sub>1</sub> -H:1.76	3.86	0.43	0.25	0.10
Pt <sub>13</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.69 Pt <sub>1</sub> -H:1.69	3.93	0.22	0.26	0.14
Pt <sub>14</sub>	Pt <sub>4</sub> -H:1.56 Pt <sub>2</sub> -H:1.73	3.95	0.14	0.27	0.14
Pt <sub>15</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.73 Pt <sub>1</sub> -H:1.72	4.32	0.36	0.29	0.36
Pt <sub>18</sub>	Pt <sub>2</sub> -H:1.80 Pt <sub>4</sub> -H:1.64 Pt <sub>5</sub> -H:1.65	3.70	0.10	0.49	0.18
Pt <sub>22</sub>	Pt <sub>1</sub> -H:1.74 Pt <sub>2</sub> -H:1.79 Pt <sub>3</sub> -H:1.74	4.60	0.15	0.06	0.06
Pt <sub>24</sub>	Pt <sub>2</sub> -H:1.75	4.01	0.16	0.11	0.12

H<sub>2</sub> tutunmuş Pt atom kümelerinin artan boyuta bağlı olarak HOMO, LUMO, HLG, ayrışma enerjisi, manyetizasyon ve bağ uzunluklarının nasıl değiştiğini Şekil 2.14'de gösterdik.



Şekil 4.13: H<sub>2</sub> tutunmuş Pt atom kümelerinin kararlı yapılarının artan Pt atom sayısına göre HOMO (eV), LUMO (eV), HLG (eV), tutunma enerjisi (eV), manyetizasyon (μ<sub>B</sub>/atom), bağ uzunluğu (Å) değişim grafikleri (Kadioğlu vd., 2013).



HOMO değerlerine bakıldığında Pt<sub>2</sub> atom kümesinden Pt<sub>24</sub> atom kümesine kadar spin yukarı ve aşağı durumları için artan atom sayısına bağlı olarak artış göstermiştir, Şekil 4.13 (a)'da görüldüğü gibi. Spin yukarı durumu için en düşük ve en yüksek HOMO değerlerinin olduğu kümeler sırasıyla Pt<sub>6</sub> ve Pt<sub>18</sub> atom kümeleridir. Spin aşağı durumu için ise en düşük değer Pt<sub>3</sub> iken en yüksek değer Pt<sub>24</sub> atom kümesindedir.

Pt atom kümelerinin LUMO enerji değerleri artan boyuta bağlı Pt<sub>5</sub> atom kümesine kadar her iki spin durumunda da azalmış ve Pt<sub>6</sub> atom kümesinden Pt<sub>24</sub> atom kümesine kadar genel olarak artmıştır, Şekil 4.13 (b)'de görüldüğü gibi. Pt<sub>9</sub> spin yukarı durumunda en yüksek değere sahipken Pt<sub>5</sub> en düşük değere sahip atom kümesidir.

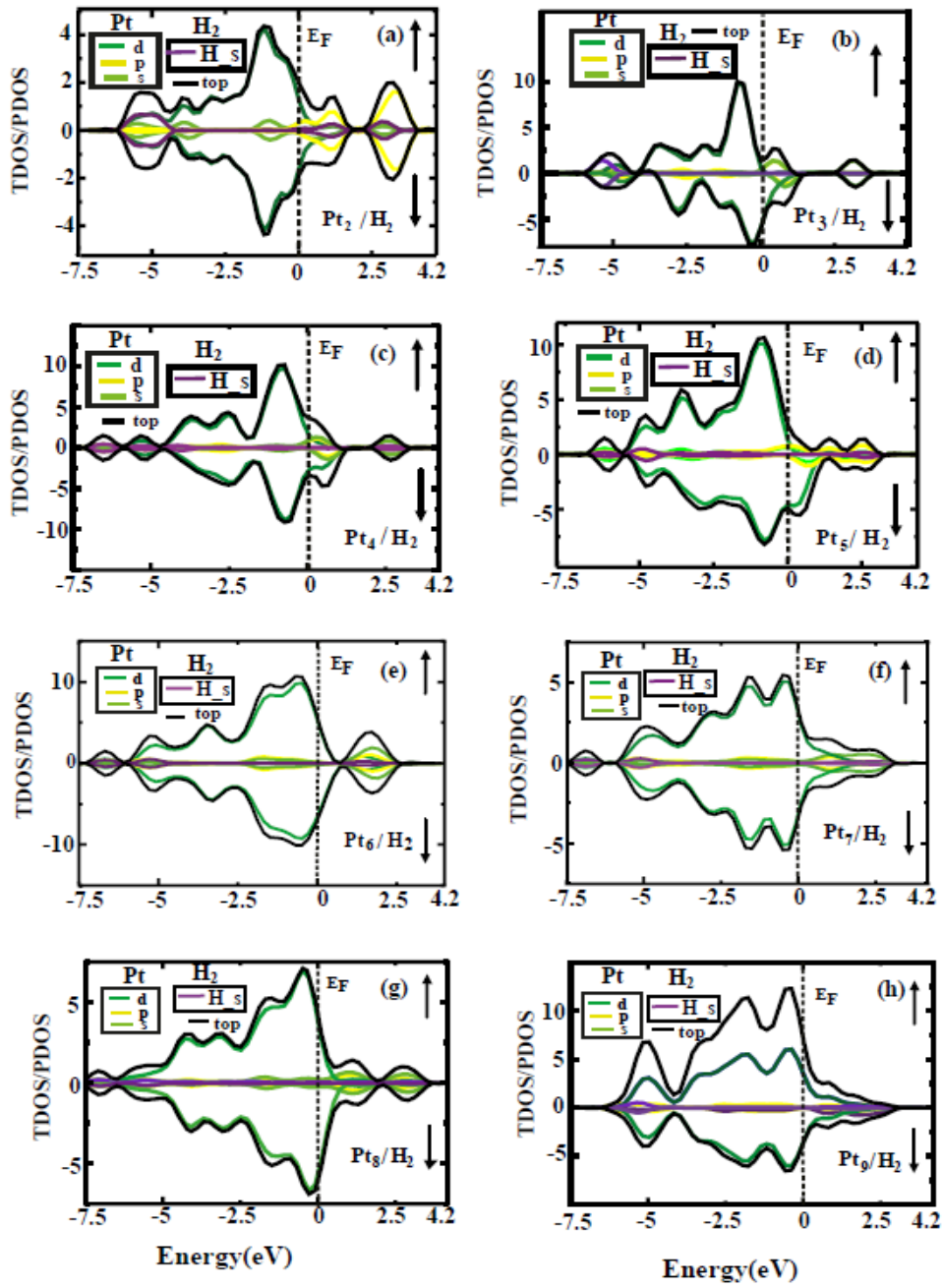
HLG değerlerinin artan atom sayısı ile birlikte küçük dalgalanmalar göstererek azaldığı Şekil 4.13 (c)'de gösterilmiştir. Pt<sub>10</sub> 'dan Pt<sub>14</sub> atom kümesine kadarki kümeler her iki spin durumu için de yakın değerlere sahiptir.

Artan atom sayısına bağlı ayrışma enerjilerinin nasıl değiştiğine bakıldığında Pt<sub>22</sub> yüksek pik değeri gösterdiği belirlendi ve Şekil 4.13 (d)'de gösterildi. Ayrışma enerjilerinin dalgalanmalar gösterdiği belirlendi.

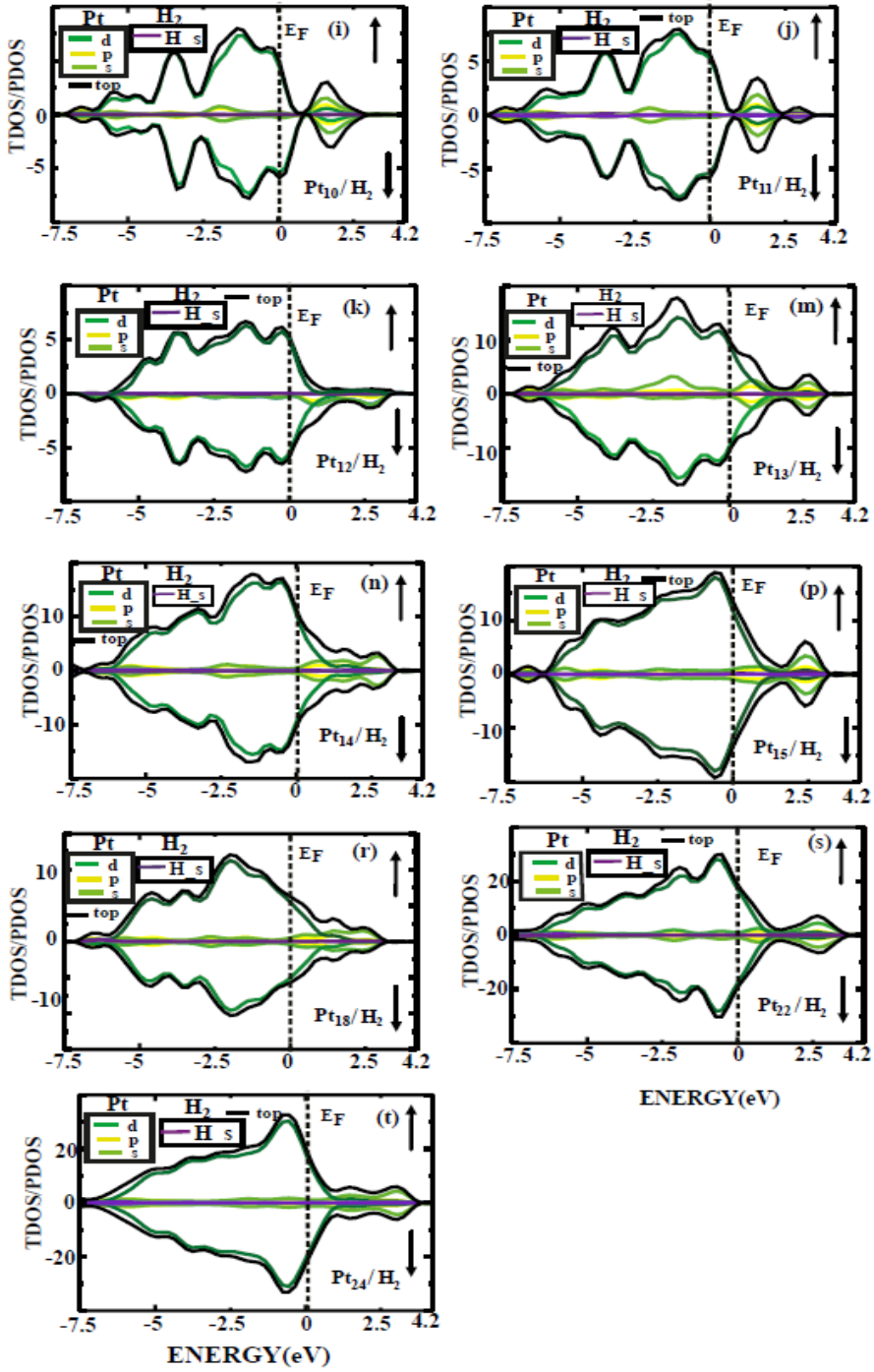
Manyetizasyon değerleri dalgalanmalar gösterdi, Şekil 4.13 (e)'de görüldüğü gibi. Saf platin atom kümeleri ile kıyaslandığı zaman değerlerin arttığı belirlendi. Pt<sub>11</sub>'den Pt<sub>15</sub> atom kümesine kadar sürekli düşüş gösterdiği ve Pt<sub>18</sub>, Pt<sub>22</sub>, Pt<sub>24</sub> atom kümelerinde ise yakın değerlere sahip olduğu belirlendi.

Pt – H bağ uzunlukları ise artan boyuta bağlı olarak küçük dalgalanmalar gösterdi, Şekil 4.13 (f)'de görüldüğü gibi. Pt<sub>7</sub>, Pt<sub>8</sub>, Pt<sub>9</sub>, Pt<sub>10</sub> ve Pt<sub>11</sub> atom kümelerinde ani yüksek çıkış ve inişler görüldü.

Pt<sub>n</sub>/H<sub>2</sub> atom kümelerinin elektriksel özelliklerini belirleyebilmek için durum yoğunluğunu da hesapladık. Bütün atom kümelerinde Pt atomunun *d* orbitalinde fermi enerjisi civarında en fazla katkıyı sağladığı gözlemlendi. H atomunun *s* orbitali ile Pt atomunun *p* orbitalinin bütün atom kümelerinde üst üste geldiği belirlendi. Buradan hibritleşme olduğu sonucuna varabiliriz. Pt<sub>6</sub> ve Pt<sub>8</sub> atom kümelerinde Pt atomlarının *s* ve *p* orbitalleri fermi enerjisi civarında hibritleşme görüldü. H atomunun *s* orbitalinin etkisi Pt<sub>2</sub> atom kümesinde diğer atom kümelerine göre daha fazladır.

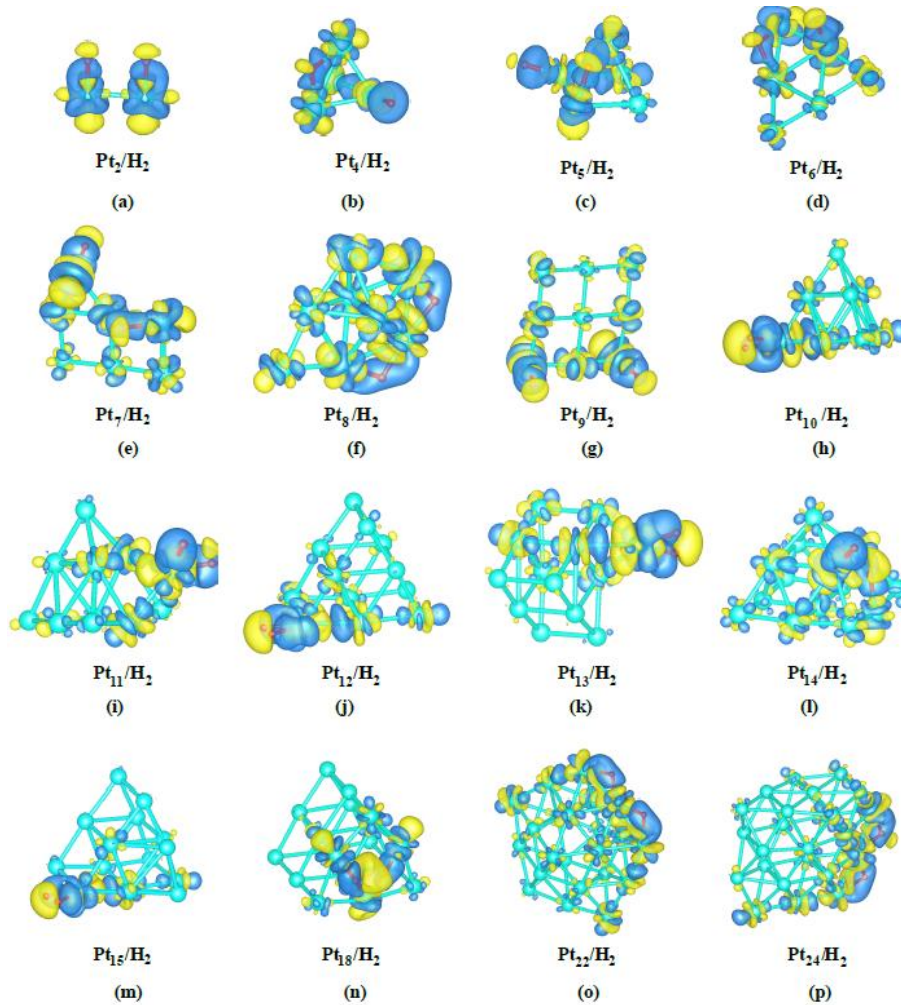


Şekil 4.14:  $H_2$  tutunmuş kararlı  $Pt_n$  ( $n=2-9$ ) atom kümelerinin durum yoğunlukları (Kadioğlu vd., 2013).



Şekil 4.15: H<sub>2</sub> tutmuş kararlı Pt<sub>n</sub> (n=10-24) atom kümelerinin durum yoğunlukları (Kadioğlu vd., 2013).

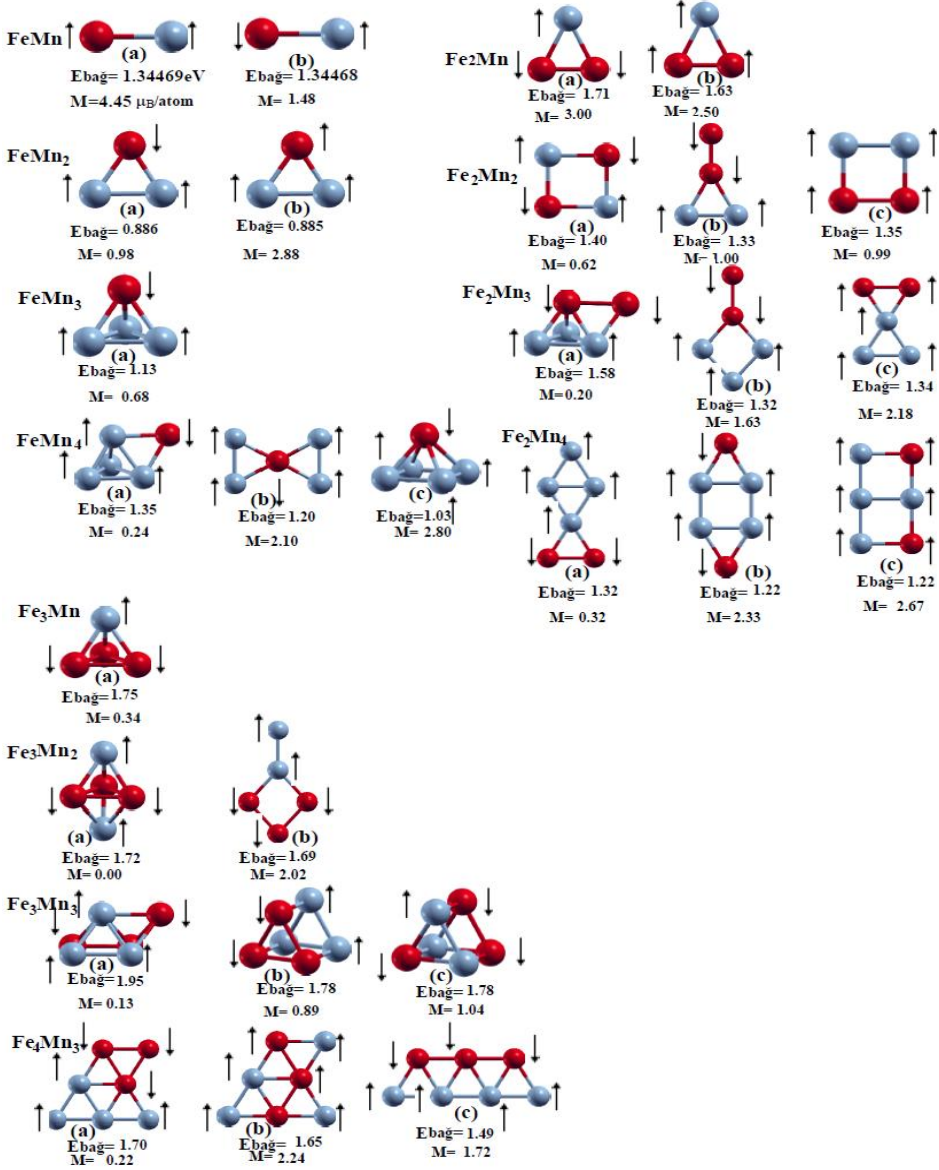
H<sub>2</sub> tutunmuş platin atom kümelerinin yük farklılıklarını hesaplandı ve Şekil 4.16'da verildi. Yüklerin H atomu ile H atomuna bağlı Pt atomu etrafında toplandığı gözlemlendi. Pt atomunun literatürde iyonizasyon enerjisi 8.96 eV, H atomunun 13.59 eV'dir. İyonizasyon enerjisi yüksek olan atomdan düşük olana yük geçişi olacaktır. H atomundan Pt atomuna ve Pt- Pt atomları arasında da yük transferi olduğu görüldü. Bu sonuçlar aynı zamanda Löwdin analizi ile doğrulandı.



Şekil 4.16: H<sub>2</sub> tutunmuş kararlı Pt atom kümelerinin yük farklılıkları (Kadıoğlu vd., 2013). (Sarı, yük yoğunluğundaki azalışı mavi, yük yoğunluğundaki artışı ifade eder.)

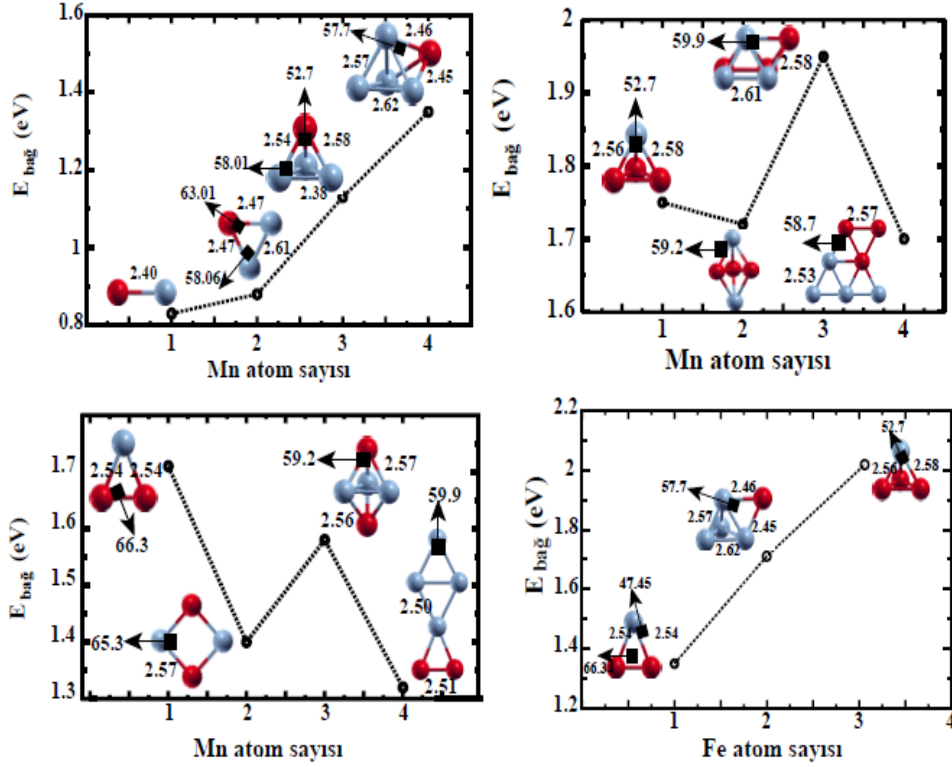
#### 4.4. FeMn Atom Kümeleri için Elde Edilen Veriler

Manyetik özelliğe sahip olan  $Fe_xMn_y$  ( $x=3, y=4$ ) atom kümelerinin farklı spin durumlarına göre olası konfigürasyonları yoğunluk fonksiyonel teori ile incelendi. En kararlı yapılar minimum enerjiye göre belirlendi ve Şekil 4.17' de verildi.



Şekil 4.17: Fe-Mn atom kümelerinin kararlı yapıları Atom kümelerinin içerisinde en yüksek bağlanma enerjisi  $Fe_3Mn$  atom kümesine ait ve değeri 1.75 eV'dir.

$Fe_xMn_y$  kararlı atom kümelerinin manyetizasyon değeri en yüksek olan küme  $Fe_2Mn_4$  atom kümesidir.  $Fe_3Mn_2$  atom kümesinin manyetizasyonu  $0.00 \mu_B/\text{atom}$  olarak bulunmuştur.  $Fe_3Mn_2$  atom kümesi antiferromanyetik özellik göstermiştir. En yüksek bağ uzunluğu  $FeMn_3$  atom kümesine aittir. Kararlı yapılar içerisinde  $FeMn$ ,  $FeMn_2$ ,  $Fe_3Mn_4$ ,  $Fe_2Mn$ ,  $Fe_2Mn_2$ ,  $Fe_2Mn_4$  atom kümeleri düzlemsel iken diğer atom kümeleri üç boyutlu yapılarıdır.



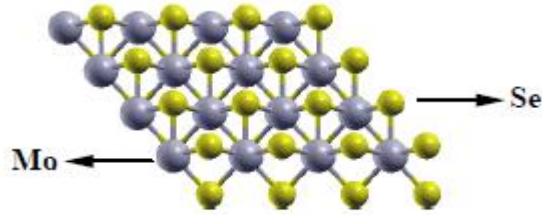
Şekil 4.18: Fe-Mn kararlı atom kümelerinin artan atom sayısına göre bağlanma enerjilerinin değişimi.

$Fe_xMn_y$  ( $x=1-3$ ,  $y=1-4$ ) atom kümelerinin olası konfigürasyonlarından minimum enerjiye sahip yapılar belirlendi.  $Fe_1Mn_y$  ( $y=1-4$ ) kararlı atom kümelerinin Mn atom sayısı arttıkça kararlı yapıların enerjileri artış gösterdi. 2 ve 3 atomlu kümelerin düzlemsel yapıları kararlı yapı gösterirken, 4 ve 5 atomlu kümelerde ise üç boyutlu yapılar kararlıdır.

$Fe_3Mn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin kararlı yapılarının Mn atom sayısının artışına bakıldığında en yüksek enerji değeri  $Fe_3Mn_3$  atom kümesine aittir.  $Fe_2Mn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin kararlı yapılarının Mn atom sayısına göre değişiminde ise en yüksek enerji  $Fe_2Mn$  kümesine aittir.  $Fe_xMn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin Fe atomunun 3 atoma kadar artışıyla en kararlı yapılarının enerjileri artış göstermiştir.

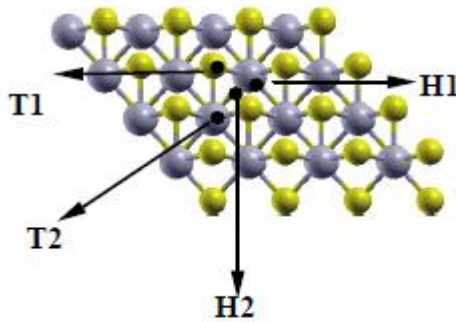
#### 4.5. MoSe<sub>2</sub> Tek Tabakanın FeMn ile Etkileşmesiyle Elde Edilen Veriler

MoSe<sub>2</sub> tek tabakanın kararlı yapısını belirlemek için öncelikle örgü değerini, kinetik enerji kesilme enerjisini, k değerlerini belirledik. Daha sonra MoSe<sub>2</sub> yüzeyinin kararlı yapısını belirledik Şekil 4.19'da görüldüğü gibi. Kararlı yapının literatürle (Russo, 2012) uyumlu olduğunu gördük.



Şekil 4.19. MoSe<sub>2</sub> yüzeyinin kararlı yapısı.

Belirlenen kararlı yapı üzerine Fe, Mn atomları ile FeMn kümesinin tutunmasının olası konfigürasyonları Şekil 4.20'de gösterildiği tepe ve çukur durumlarında verildi.



Şekil 4.20. Kararlı yapı üzerine atomların tutunma durumları T1: Se atomu tepe durumu, T2: Mo atomu tepe durumu, H1:Se atomları ortasındaki çukur, H2: Se ile Mo atomları ortasındaki çukur durumu.

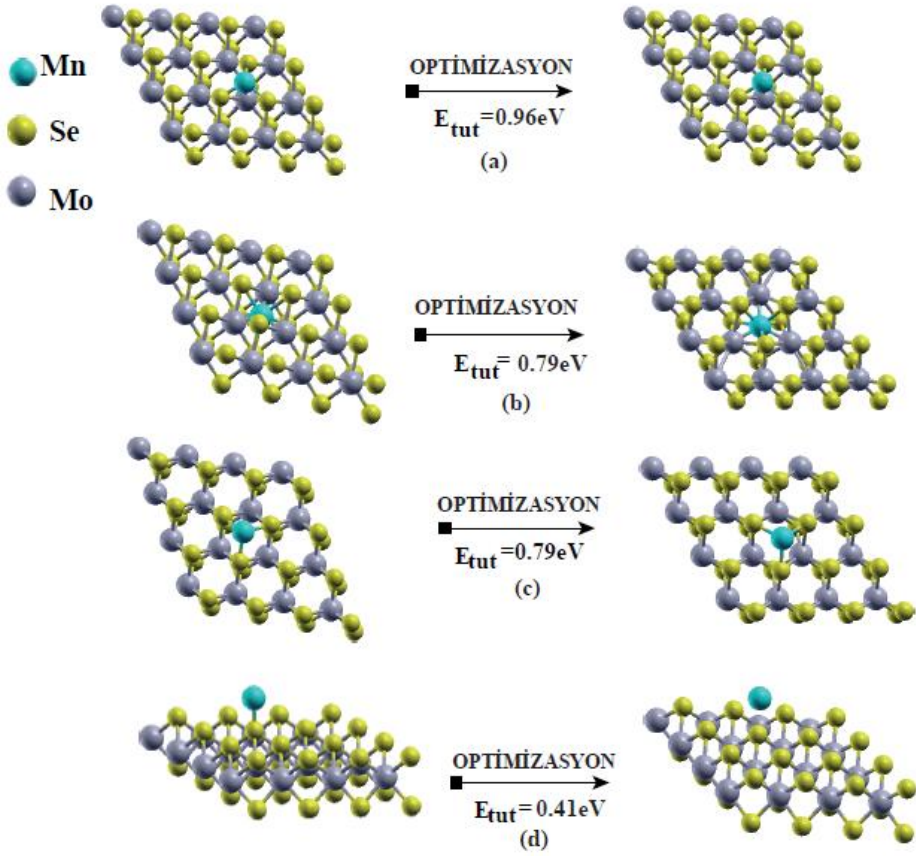
MoSe<sub>2</sub> tek tabaka yüzeyi için olası konfigürasyonlar atomlar arasındaki uzaklıklara bakılarak verildi. Bu uzaklıklar Çizelge 4.4'de gösterildiği gibi literatürle (Russo, 2012; Karaağaç, 2005) karşılaştırılmıştır. Çizelge gösterilen değerler arasındaki farklılıkların çalışmalarda kullanılan potansiyel farklılığından kaynaklı olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 4.4 İkili atomlar arasındaki bağ uzunlukları.

İkili Atomlar	Bağ uzunlukları (Å)
Fe-Se	2.09
Ref.	2.06
Fe-Mo	2.16
Ref.	2.17
Mn-Mo	2.37
Ref.	2.33
Mn-Se	2.19
Ref.	2.17

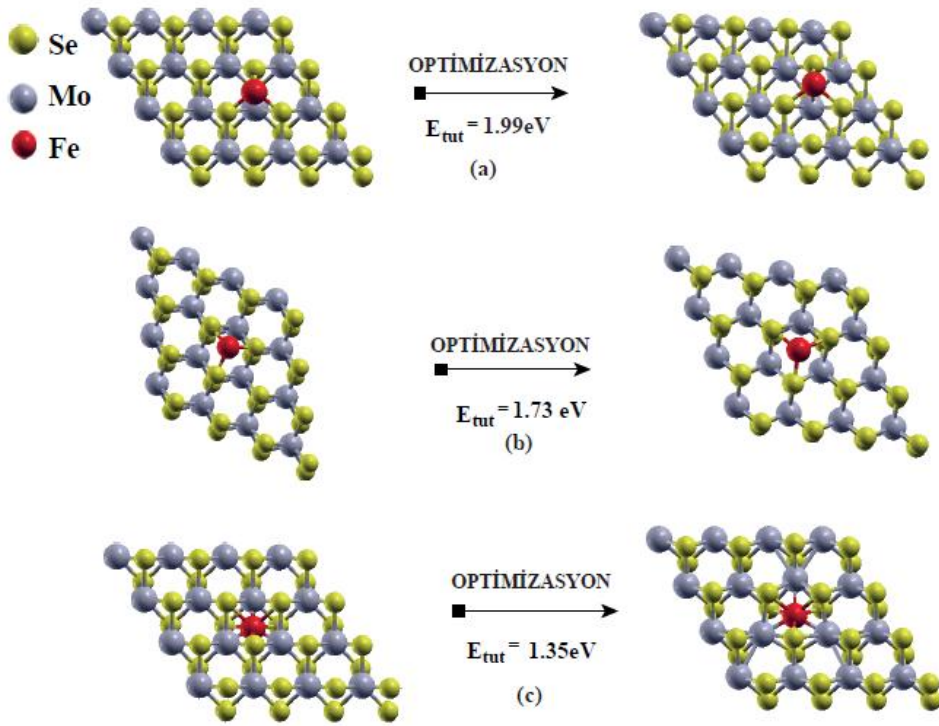
.





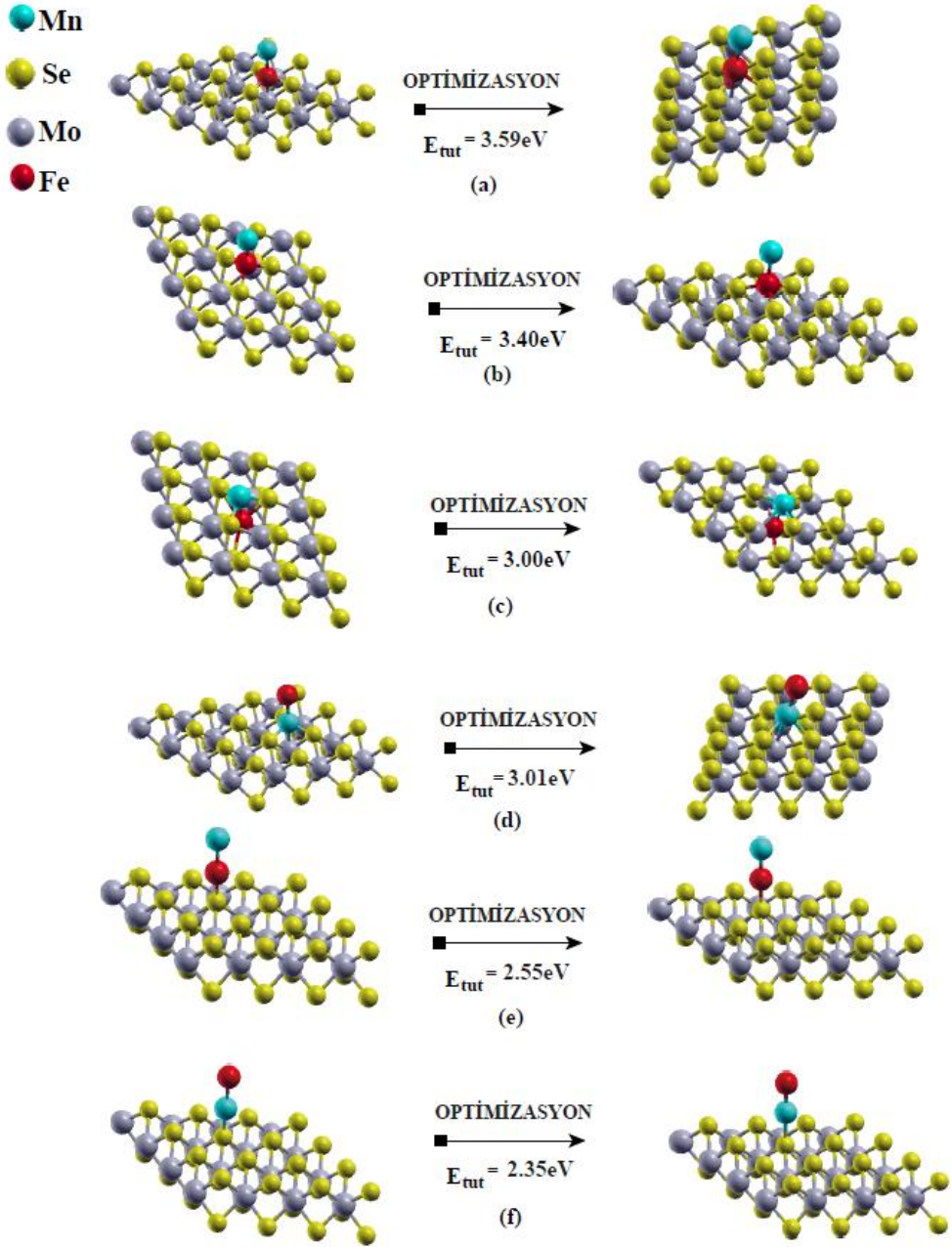
Şekil 4.21. Mn atomu tutunmuş MoSe<sub>2</sub> tek tabaka.

Mn atomu tutunmuş MoSe<sub>2</sub> tek tabaka için olası konfigürasyonları belirledik, Şekil 4.21’de görüldüğü gibi. Tutunma enerjilerine bakıldığında kararlı yapının 0.96 eV değerine sahip yapının olduğunu belirledik. Mo atomunun tepesine Mn atomu tutunacak şekilde verilen geometri kararlı yapıyı oluşturmaktadır Şekil 4.21 (a) ‘da görüldüğü gibi. Mn atomu Mo atomu ile tepe durumunda bağ yapacak şekilde kalmayı tercih etmiştir. Mn atomu Se atomlarıyla da bağ yapmıştır. Mn atomuyla Se atomları arası uzaklığı 2.32 Å, literatürde (Russo, 2012) ise bu değer 2.17 Å’dur Mn atomunun Mo atomu ile uzaklığı 2.69 Å dur, literatürde (Russo, 2012) 2.33 Å’dur. Manyetizasyon değeri ise 0.09  $\mu_B$ /atom dur.



Şekil 4.22: Fe atomu tutunmuş MoSe<sub>2</sub> tek tabaka.

Olası konfigürasyonlar içerisinde, Fe atomunun Mo atomu ile tepe durumunda bağ yapacak şekilde bulunduğu konumdur, Şekil 4.22 (c) görüldüğü gibi. Optimizasyon sonucunda da yine tepe durumunda kalmayı tercih etmiştir, Şekil 2.25’de görüldüğü gibi. Fe atomunun Mo atomunun tepesinde bulunduğu kararlı yapının tutunma enerjisi 1.99 eV’dir. Fe atomu Mo ile arasındaki uzaklığı 2.59 Å Çizelge 4.4 de görüldüğü gibi literatür değeri 2.17 Å’dur. Fe atomunun Se atomlarıyla arasındaki uzaklığı 2.32 Å ve Çizelge 4.4 ‘den bakıldığında literatür değeri 2.06 Å’dur. Manyetizasyon değeri 0.03  $\mu_B$ /atom’dur.



Şekil 4.23 : FeMn atom kümesi tutunmuş MoSe<sub>2</sub> yüzeyi

FeMn kümesi tutunmuş MoSe<sub>2</sub> yüzeyinin olası konfigürasyonları Şekil 4.23 'de verilmiştir. Tutunma enerjilerine bakıldığında, MoSe<sub>2</sub> tek tabakası Mo Fe atomu üzerinden bağlanmayı tercih etmiştir. Fe atomu Mo tepe noktasına verilmesine rağmen optimizasyon sonucunda köprü durumuna geçti. Kararlı yapının tutunma enerjisi 3.59 eV'dir, 0.13  $\mu_B$ /atom manyetizasyon değerine sahiptir. Kararlı yapıdaki Fe atomu ile Se atomları arasında 2.31 Å iken Çizelgeden bakıldığında değer 2.06 Å'dur, Mo atomu arasında uzaklık 2.88 Å iken literatür değeri 2.17 Å'dur.

## 5. SONUÇLAR

$Pt_n$  ( $n=2-24$ ) atom kümelerinin özellikleri yoğunluk fonksiyonel teoriyi kullanılarak incelendi. Bağlanma enerjileri, bağ uzunlukları, HOMO, LUMO, HLG, manyetizasyon değerleri hesaplandı. Artan boyutla Pt atom kümelerinin bağlanma enerjileri artış gösterdi ve belirlenen bulk değeri (5.87eV) literatürle karşılaştırıldığında uyumludur. Bu sonuç çalışmanın doğruluğunu göstermektedir. En yüksek değer  $Pt_{22}$  atom kümesine aittir.  $Pt_{22}$  atom kümesinin manyetizasyon değeri de en düşük atom kümelerinden birisidir ve aynı zamanda spin yukarı durumu için en düşük HLG değerine sahiptir. Sonuç olarak  $Pt_{22}$  atom kümesi diğer atom kümelerine göre daha hızlı kimyasal reaksiyona girebilir.

Platin atom kümelerinin manyetizasyon değerleri incelendi.  $Pt_{14}$  ve  $Pt_{15}$  atom kümelerinin  $0.00 \mu_B/\text{atom}$  manyetizasyon değeri ile Pt atomunun manyetik özelliğini bu kümelerde kaybettiği görüldü (Kadioğlu vd., 2013). En yüksek manyetizasyon değerleri ise  $Pt_2$  ve  $Pt_5$  atom kümelerine aittir. Manyetizasyon değerleri, artan atom sayısına bağlı olarak genel olarak azalış gösterdi.

Platin atom kümelerinin artan atom sayısı ile HOMO değerlerinin değişimine bakıldığında, 6 atoma kadar kümelerin genel olarak artış gösterdiği ve  $Pt_6$  atom kümesinde HOMO değerinin azaldığı belirlendi. Minimum HOMO değeri  $Pt_6$  atom kümesine aittir. HOMO değeri,  $Pt_7$  atom kümesinden itibaren  $Pt_{24}$  atom kümesine kadar tekrar artmıştır. En yüksek HOMO değeri spin yukarı ve aşağı durumları için  $Pt_2$  atom kümesindedir.

$Pt_n$  ( $n=2-24$ ) atom kümelerinin LUMO değerleri  $Pt_6$  atom kümesinden  $Pt_{24}$  atom kümesine kadar genel olarak artış göstermiş ve en yüksek değer  $Pt_2$  atom kümesine aittir.

Platin kümelerinin HGL değerleri artan boyutla azalış göstermiştir.  $Pt_{11}$  atom kümesi spin yukarı durumunda pik göstermiştir, Şekil 4.3'de görüldüğü gibi (Kadioğlu vd., 2013).

Platinin kararlı yapılarının durum yoğunluklarına bakıldığında, fermi enerjisi civarında en fazla iletkenliğe katkının, Pt atomunun  $d$  orbitalinden geldiğini belirlendi, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de görüldüğü gibi.  $Pt_2$  atom kümesinin  $d$  orbitalinin spin yukarı durumundan katkı gelmezken spin aşağı durumundan gelen

katkı olduğunu belirlendi. Bu yüzden Pt<sub>2</sub> atom kümesinin yarı metalik özellik gösterdiği belirlendi, Şekil 4.4’de görüldüğü gibi.

Platin atom kümeleri üzerine NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub> molekülleri tutunmuş atom kümelerinin özellikleri incelendi. Tutunma enerjileri, bağ uzunlukları, HOMO, LUMO, HLG, manyetizasyon değerleri hesaplandı.

Bütün konfigürasyonlarda platin atomları NH<sub>3</sub> molekülünün N atomu ile tepe noktasında bağlanmayı tercih ettiği görüldü. Pt<sub>14</sub> atom kümesinde NH<sub>3</sub> ayrıştığı gözlemlendi (Kadıoğlu vd., 2013). Aynı zamanda Pt<sub>14</sub> atom kümesi en düşük HLG değerine sahiptir. Bu atom kümesi daha hızlı kimyasal reaksiyona girebilir. Pt<sub>14</sub> atom kümesi saf durumdayken manyetik özelliğini kaybetmişti ancak NH<sub>3</sub> tutunmasından sonra da manyetik özelliğinin değişmediği gözlemlendi.

HLG değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer, spin yukarı durumu için Pt<sub>2</sub> 1.49 eV değeri ve spin aşağı durumu için Pt<sub>6</sub> atom kümesinde gözlenmiştir. Bu kümelerin elektronik ve kimyasal kararlılığı diğer atom kümelerine göre daha fazladır diyebiliriz. En düşük HLG değerleri ise, spin yukarı için Pt<sub>22</sub> atom kümesi 0.12 eV ve spin aşağı durumu için Pt<sub>24</sub> atom kümesi 0.04 aittir.

NH<sub>3</sub> tutunmuş platin atom kümelerinin durum yoğunlukları incelendiğinde fermi seviyesi civarında en fazla katkının platin atomunun *d* orbitalinden geldiği belirlendi. Pt<sub>2</sub>/ NH<sub>3</sub> atom kümesinin, spin aşağı durumundayken metalik özellik gösterdiği ve spin yukarı durumundayken de yarıiletken özellik gösterdiği belirlendi. Bu da bu kümenin yarı metalik özelliğe sahip olduğunu gösterir.

Yük yoğunluklarına baktığımızda ise H atomundan N atomlarına yük geçişi olduğunu belirledik. Bunu Löwdin analiz sonuçları ve her iki atomun iyonizasyon enerjileri ile karşılaştırarak H atomundan N atomuna geçmesi gerektiği çalışmalarla doğrulandı.

Pt<sub>n</sub> atom kümesine H<sub>2</sub> tutunması durumunda, Pt<sub>3</sub> durumu hariç tüm durumlarda ayrışma gözlemlendi. Pt atom kümesine paralel olarak verilen H<sub>2</sub> molekülünün her bir H atomu Pt atomunun tepe noktasına bağlanmayı tercih etti. Pt<sub>2</sub>, Pt<sub>5</sub>, Pt<sub>9</sub>-Pt<sub>15</sub> atom kümelerinde her bir H atomu Pt atomlarıyla tepe noktasına bağlanmayı tercih ederken, Pt<sub>4</sub>, Pt<sub>6</sub>, Pt<sub>7</sub>, Pt<sub>8</sub>, Pt<sub>18</sub>, Pt<sub>22</sub> ve Pt<sub>24</sub> atom kümelerinde H atomunun biri tepe diğeri köprü noktasına bağlandığı görüldü.

Pt<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> atom kümesindeki Pt ile H arasında zayıf etkileşme görüldü (Kadioğlu vd. , 2013). En düşük bağ uzunluğu Pt<sub>2</sub> atom kümesinin ait olup değeri 1.52 Å olarak belirlendi. Literatürde ise bu değer 1.53 Å' dur (Sebetçi, 2012). Pt ile H atomları arasında güçlü bir etkileşme olduğu belirlendi.

Pt<sub>n</sub>/H<sub>2</sub> atom kümelerinin HLG, HOMO, LUMO değerleri hesaplandı ve en yüksek HLG değeri spin yukarı durumu için Pt<sub>10</sub> atom kümesinindir (1.24 eV). Pt<sub>4</sub> atom kümesi spin aşağı durumu için en yüksek HLG değerine sahiptir (0.77 eV). Bu nedenle Pt<sub>10</sub> ve Pt<sub>4</sub> atom kümeleri elektriksel ve kimyasal kararlılığı en yüksek olan atom kümeleridir. Ayrıca daha hızlı kimyasal reaksiyona girebilir. HOMO değerlerine bakıldığında Pt<sub>2</sub> atom kümesinden Pt<sub>24</sub> atom kümesine kadar spin yukarı ve down durumları için genel olarak artış gösterdi.

H<sub>2</sub> tutunmuş Pt atom kümelerinin LUMO enerji değerleri, Pt<sub>5</sub> atom kümesine kadar her iki spin durumunda da azalmış ve Pt<sub>6</sub> atom kümesinden Pt<sub>24</sub> atom kümesine kadar genel olarak artmıştır.

Bütün atom kümelerinde Pt atomunun *d* orbitalinde fermi enerjisi civarında en fazla katkıyı sağladığı gözlemlendi. H atomunun *s* orbitali ile Pt atomunun *p* orbitalinin bütün atom kümelerinde üst üste geldiği belirlendi. Buradan hibritleşme olduğu sonucuna varıldı.

Yük farklılıklarına incelendi ve yüklerin H atomu ile H atomuna bağlı Pt atomu etrafında toplandığı gözlemlendi. İyonizasyon enerjisi yüksek olan atomdan düşük olana yük geçişi olacaktır. H atomundan Pt atomuna yük transferi olduğu görüldü. Bu sonuçlar aynı zamanda Löwdin analizi ile de doğrulandı.

Fe<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub> (x=3, y=4) atom kümelerinin kararlı yapıları belirlendi. En yüksek bağlanma enerjisi Fe<sub>3</sub>Mn atom kümesinindir. En yüksek manyetizasyon değeri ise Fe<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub> atom kümesine aittir ve Fe<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub> atom kümesinin manyetizasyon değeri ise 0.00 μ<sub>B</sub>/atom'dır. Bu sonuçtan Manyetik özelliği sahip olduğu bilinen Fe, Mn atom arının bu atom kümesinde manyetik özelliklerinin yitirerek nonmanyetik özellik kazandığı belirlendi.

Fe<sub>1</sub>Mn<sub>y</sub> (y=1-4) kararlı atom kümelerinin Mn atom sayısı arttıkça enerjileri artış gösterdi. Fe<sub>1</sub>Mn<sub>y</sub> (y=1-4) kümelerinin manyetizasyon değerleri Mn çift sayıda iken düşerken tek sayı değerindeyken artış gösterdi.

$Fe_3Mn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin kararlı yapılarının Mn atom sayısının artışına göre en yüksek enerji değeri  $Fe_3Mn_3$  atom kümesine aittir.  $Fe_3Mn_2$  atom kümesi manyetik özelliğini kaybetmiştir.  $Fe_3Mn_2$  atom kümesi dışında  $Fe_3Mn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin manyetizasyon değerleri artış gösterdi.

$Fe_2Mn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin kararlı yapılarının Mn atom sayısına göre değerinde ise en yüksek enerji  $Fe_2Mn$  kümesine aittir.  $Fe_2Mn_y$  ( $y=1-4$ ) atom kümelerinin manyetizasyon değerleri Mn çift sayıda iken düşerken tek sayı değerindeyken artış gösterdi.

$MoSe_2$  tek tabakasına tutunmuş Mn, Fe, FeMn yapılarını inceledik. Mn tutunmuş yapının Mo ile tepe durumunda bağ yapan geometrinin diğer geometrilere göre daha kararlı olduğu ve geometri optimizasyonu sonucunda yine tepe durumunda kaldığı belirlendi. Fe atomu tutunmuş  $MoSe_2$  tek tabakasında da Fe atomunun Mo atomu ile tepe durumunda bağ yapacak şekilde verilen geometrisi kararlı yapıyı oluşturduğu saptandı ve yine tepe durumunda kalmayı tercih etmiştir. FeMn ikili atomlarının tutunduğu  $MoSe_2$  tek tabakasında Fe atomunun Mo atomuna tutunacak şekilde bağ yaptığı konfigürasyon kararlı yapıyı oluşturmuştur. Optimizasyon sonucunda Mn atomu tepe durumundan köprü durumuna geçmiştir. Kararlı yapı tam tepe durumunda kalmamıştır.

YFT bu tür yapıları incelemek için oldukça etkin bir yöntemdir. Elde edilen sonuçlar deneysel verilerle uyumludur (Aktürk, 2010). Platin ve demir-mangan gibi metalik ve manyetik özellik gösteren malzemeler için GGY yöntemi oldukça başarılıdır (Yapıörer, 2007).

Biz de bu nedenle GGY yöntemini tercih ettik. YFT yönteminin dezavantajlarından biri, yük transferlerini tam olarak doğru şekilde hesaplayamamaktadır. YFT band aralığı sorunlu olmasına rağmen genelde doğru sonuçlar vermektedir.



## KAYNAKLAR

- Abou-Ras, D., Kistorz, G., Bremaud, D., Kurdesaub, F.V., Tiwarib, A.N., Dfbelic, M., Kalin, M. 2004. Formation and characterisation of MoSe<sub>2</sub> for Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells. **Thin Solid Films**, 480: 433–438.
- Akgeç, B. 2010. Elektronik Yapılarda Yoğunluk Fonksiyonel Teori Tabanlı Hesaplamalar ve Nano Düzeydeki Molekül Bağlantılarının İletim Katsayısı. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Aktürk, Ü.O. 2010. Density functional investigation of nano structures. Orta Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Aktürk, E. 2008. Analitik ve Similasyon Yöntemler Kullanılarak Protein Katlanması İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Aktürk, O.Ü., Tomak, M. 2010. NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S adsorption on Au<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub> cluster, studied by a first principles calculation. **Thin Solid Films**, 518: 3234.
- Aktürk, Ü.O., Tomak, M. 2009. Au<sub>n</sub>Pt<sub>n</sub> clusters adsorbed on graphene studied by first-principles calculations. **Physical Review B**, 80: 085417.
- Apra, E., Fortunelli, A. 2000. Density functional study of Pt<sub>13</sub> and Pt<sub>55</sub> cuboctahedral clusters. **Journal of Molecular Structure**, 501: 251-259.
- Ataca, C., Şahin, H., Ciraci, S. 2012. Stable, single-layer MX<sub>2</sub> transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. **The Journal of Physical Chemistry**, 116 : 8983–8999.
- Aydoğan, Z. 2009. Silisyum Yüzeyinde Toplanan Atom veya Molekülün Atomik ve Elektronik Özellikleri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Bai, Y., YingCheng, H., QianSun, H., Ning, X., MingDeng, K. 2011. Structures, stabilities and electronic properties of FePb<sub>n</sub> (n=1–14) clusters: density functional theory investigations. **Physica B**, 406: 3781–3787.

- Majumder, C., Bhattacharyya, K. 2007. Growth pattern and bonding trends in  $Pt_n$  ( $n = 2-13$ ) clusters: theoretical investigation based on first principle calculations. **Chemical Physics Letters**, 446: 374-379.
- Celep, Ş. 2007. Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi , Adana.
- Çömez, İ. 2007.  $ABO_3$  Tipi Perovskite Yapılan Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Erkişi, A. 2007. Bazı Bileşiklerin Elektronik ve Titreşim Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Ertaş, F.M. 2006. Yoğunluk Fonksiyonel Teori ve Uygulamaları. Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş.
- Fortunelli, A. 1999. Density functional calculations on small platinum clusters. **Journal of Molecular Structure**, 493: 233-240.
- Gürmen, S. 2010. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Jiang, D.E., Carter, A. 2004. Adsorption, diffusion, and dissociation of  $H_2S$  on Fe(100) from first principles. **Journal of Physical Chemistry B.**, 108: 19140-19145.
- Kadioğlu, Y., Demirkıran, A., Yaraneri, H., Aktürk, Ü.O. 2013. Investigation of  $NH_3$  and  $H_2$  adsorption on  $Pt_n$  ( $n= 2 - 15, 18, 22, 24$  ) clusters by using density functional theory. **Journal of Alloys Computational**, 591: 188-200.
- Karaağaç, H. 2005. Structural, Electrical and Optical Characterization of Ge-Implanted GaSe Single Crystal Grown by Bridgman Method. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Kumar, V., Kawazoe, Y. 2008. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: planar, layered, pyramidal, cage, cubic and octahedral growth. **Physical Review B**, 77: 205418.
- Ma, Q., Wang, B., Wang, J., Liu, Y. 2008. Structures and magnetic ordering of  $\text{Fe}_n\text{Mn}$  ( $n = 1-12$ ) clusters. **Solid State Communications**, 149: 210\_213.
- Maa, L., Wang, J., Hao, Y., Wang, G. 2013. Density functional theory study of  $\text{FePd}_n$  ( $n = 2-14$ ) clusters and interactions with small molecules. **Computational Materials Science**, 68: 166-173.
- Mutlugeldi, C. 2008. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Ricart, J.M., Clotet, A., Markovits, A., Illas, F, Minot, C., Valvarcel, A. 2002. Theoretical study of the structure of propene adsorbed on Pt(111) and Pt(100). **Surface Science**, 519 : 250-258.
- Russo, E.M. 2012. Monolayer molybdenum diselenide. **Solid State Communications**, 146: 351-356.
- Sebetçi, A. 2006. Density functional study of bare and hydrogenated platinum clusters. **Chemistry Physical**, 331: 9-18.
- Sebetçi, A. 2012. Density functional study of small cobalt-platinum nanoalloy clusters. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324: 588-594.
- Şahin, H., Cahangirov, S., Topsakal, M., Bekaroğlu, E., Aktürk, E., Senger, R.T., Ciraci, S. 2009. Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III-V binary compounds: first principles calculations. **Physical Review B**, 80: 155453.
- Tian, D., Wang, X. 2009. Structures and structural evolution of  $\text{Pt}_n$  ( $n = 15-24$ ) clusters with combined density functional and genetic algorithm methods. **Computational Materials Science**, 46: 239-244.

- Yapıörer, E. 2007. TeO<sub>2</sub> Kristalinin Lineer ve Lineer Olmayan Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Adana.
- Yetim, A. 2010. Karbon Nano Tüpler. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Zhou, C., Wu, J., Nie, A., Forrey A.C., Tachibana, A., Cheng, H. 2007. On the sequential hydrogen dissociative chemisorption on small platinum clusters: a density functional theory study. **The Journal Physical Chemistry C**, 34: 12773–12778.
- Wang, B., Wang, J., Ma, Q., Liu, Y. 2008. Structures and magnetic ordering of Mn<sub>n</sub>Fe (n = 1–12) clusters. **Solid State Communications**, 147: 53–56.
- Xiao, L., Wang, L. 2004. Structures of platinum clusters: planar or spherical. **Journal of Physical Chemistry A**, 108: 8605-8614.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe DEMİRKIRAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Köyceğiz 19/05/1987

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat

Fakültesi Fizik Bölümü, 2007-1011

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Edebiyat

Fakültesi Fizik Bölümü, 2011-2013

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### İLETİŞİM

E-posta Adresi : aysece19@gmail.com