

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NÖROTRANSMİTTER MOLEKÜLLERİN ALGILANMASI İÇİN BOR
KARBÜR TEK KATMANLI HEKZAGONAL YÜZEYİN FONKSİYONEL
HALE GETİRİLMESİ

Nijat SHUKUROV

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2022

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NÖROTRANSMİTTER MOLEKÜLLERİN ALGILANMASI İÇİN BOR KARBÜR TEK KATMANLI HEKZAGONAL YÜZEYİN FONKSİYONEL HALE GETİRİLMESİ

Nijat SHUKUROV

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan OLĞAR

Grafen olarak da bilinen tek katmanlı karbon yapısının keşfinden bu yana, yeni tek katmanlı yapılar geliştirmeye yönelik güncel çalışmalar sürdürülmektedir. İki boyutlu (2D) yapıları nedeniyle, grafen ve grafen benzeri tek tabakalar geniş etkileşim yüzey alanlarına sahiptir ve bu nedenle çevredeki diğer kimyasallarla etkileşime karşı çok hassastır. Bu özellik, biyoalgılama teknolojileri ve ilaç salınımı çalışmalarının neredeyse tamamında büyük ilgi görmektedir.

Bu tezin yazıldığı tarih itibarıyla, Bor-Karbür (BC) yüzeyi henüz deneysel olarak sentezlenmemiştir, ancak bu 2D malzemenin gelecekteki potansiyel uygulamalarına ilişkin bazı kritik fikirler elde etmek için deneysel çalışmalar ve teorik tahminler devam etmektedir. Bu çalışmada ilk olarak, BC yüzeyi için grafen benzeri düzlemsel bir model ele alınmış ve bu modelin yapısal kararlılık hesaplamaları Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yaklaşımı kullanılarak teorik olarak yapılmıştır. Sonuç olarak, BC yapısının termal ve dinamik olarak kararlı olduğu bulunmuştur.

2D yapılar sentezlenirken bazı yüzey kusurlarının oluşması kaçınılmazdır. Bu amaçla çalışmanın ikinci aşamasında, BC tek tabakasının kusurlu (boşluk ve atom yerdeğiştirmeli katkılama kusurları) versiyonları da modellenerek bu kusurların yüzeyin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir.

Son bölümde ise, kusursuz ve kusurlu BC yüzeyleri üzerinde dopamin adsorpsiyonunun geometrik optimizasyon süreci başarıyla tamamlanmıştır. BC yüzeyinin biyoalgılama özelliklerini ortaya koymak için dopamin adsorbe edilmiş sistemlerin yapısal ve elektronik özellikleri analiz edilerek sonuçlar temiz yüzeylerinkilerle karşılaştırılmıştır. Tüm bu çalışmaların neticesinde kusursuz ve boşluk kusurlu BC yüzeylerinin dopamin etkileşimi için iyi adaylar olduğu bulunmuştur.

Şubat 2022, 86 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyosensör, dopamin, yoğunluk fonksiyonel teorisi, ilaç taşıyıcısı, 2B nanomalzemele

ABSTRACT

Master Thesis

FUNCTIONALIZATION OF HEXAGONAL BORON CARBIDE SINGLE LAYER FOR NEUROTRANSMITTER MOLECULE DETECTION

Nijat SHUKUROV

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Advisor: Prof. Dr. Handan OLĞAR

Since the discovery of the single-layer carbon structure which is known as graphene, new studies have been recently oriented to develop novel monolayers. Due to their two-dimensional (2D) structure, graphene and graphene-like monolayers have large interaction surface areas and therefore they are very sensitive to interaction with other chemicals in the environment. This feature attracted great attention in almost all spectrums of biosensing technologies and drug delivery studies. In this thesis, we have focused on determining the adsorption process of dopamine on both the intrinsic Boron-Carbon (BC) monolayer and its defective surfaces using computational methods.

As of the writing date of this thesis, the Boron-Carbon surface has not yet been experimentally synthesized, but experimental studies and theoretical predictions are ongoing to gain some critical insights into potential future applications of this 2D material. In this study, firstly, a graphene-like planar model for the BC surface have been considered and the structural stability calculations of this model have been theoretically performed by using Density Functional Theory (DFT) approach. As a result, we have found that BC structure is thermally and dynamically stable.

Some surface defects are inevitable when synthesizing 2D structures. For this purpose, in the second stage of the study, defected versions of BC single layer (vacancy and foreign atom substitution defects) have also been modeled to determine the effect of these defects on the physical and chemical properties of the surface.

In the last part, the geometric optimization process of dopamine adsorption on the perfect and defected BC surfaces have been completed successfully. Structural and electronic properties of the dopamine-adsorbed systems have been analyzed and compared with bare surfaces in order to present the biosensing properties of the BC surface. As a result of all these studies, perfect and vacancy-defected BC surfaces have been found to be good candidates for dopamine interaction.

January 2022, 86 pages

Key Words: biosensor, dopamine, density functional theory, drug carrier, 2D nanomaterial

TEŞEKKÜR

Beni bilgi ve deneyimleriyle bu noktaya getiren, desteğini hiçbir konuda benden esirgemeyen ve her konuda fikirlerimi özgürce tartışmama ve uygulamama olanak sağlayan danışmanım Prof. Dr. Handan OLĞAR’a çok şey borçluyum. Saygıdeğer hocama çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteklerini sunan ve yüksek lisans dönemim boyunca hem araştırmalarımnda hem bilimsel hesaplamalarımnda her şeyi danışabildiğim, bilimsel çalışmaların her aşamasında destek olan, her zaman güleryüz ve hoşgörüsüyle karşılayan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Çağıl KADEROĞLU’na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasındaki hesapları yüksek hesaplama gridinde yürütmem için bana olanak sağlayan TÜBİTAK ULAKBİM’e teşekkür ederim.

Tez yazım sürecinde karşılaştığım zorlukları aşmamda dinlediğim tarih konuşmalarıyla bana yardımcı olan Prof. Dr. İlber ORTAYLI ve Prof. Dr. Celal ŞENGÖR’e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu alana yönelmemde çalışmalarından esinlendiğim dünyaca ünlü matematikçiler Prof. Dr. John von Neumann ve Prof. Dr. John Horton Conway’a teşekkür ederim.

Bugüne kadar hiçbir desteğini esirgemeyen en büyük destekçim sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nijat SHUKUROV
Ankara, Şubat 2022

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	5
2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	5
2.1.1 Çok cisim teorisi	6
2.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı.....	7
2.1.3 Thomas-Fermi teorisi	9
2.1.4 Hartree yaklaşımı.....	11
2.1.5 Slater determinantı	13
2.1.6 Hartree-Fock yaklaşımı	15
2.1.7 Hohenberg-Kohn teoremleri.....	17
2.1.8 Kohn-Sham benzetimi	21
2.1.9 Değiş-Tokuş korelasyon fonksiyonelleri	23
2.1.9.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYA).....	24
2.1.9.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY)	24
2.1.10 Hellmann-Feynman teoremi	25
2.1.11 Pseudopotansiyel	25
2.1.12 Projektör Artırılmış Dalga metodu	26
2.1.13 Van der Waals etkileşimi.....	27
2.1.14 Fononlar	28
2.2 Moleküler Dinamik	30
3. HESAPLAMA METODU	32
4. BULGULAR VE ANALİZ.....	34
4.1 Birim Hücre	34
4.2 Yapısal Kararlılık Hesapları.....	37
4.3 Dopamin Molekülü (DA)	39
4.4 Alttaş Olarak Kullanılacak Kusursuz ve Kusurlu Yüzeyler	40
4.5 BC Üzerinde Dopamin Adsorpsiyonu	44
4.5.1 BC+DA	44
4.5.2 BC:svB+DA.....	53
4.5.3 BC:svC+DA	58
4.5.4 BC:dv+DA.....	60
4.5.5 BC:sbN+DA	66

4.5.6 BC +5Fu	71
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	76
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	86



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

E_{Fermi}	Fermi enerji seviyesi
K	Sıcaklık birimi Kelvin
$C_8H_{11}NO_2$	Dopamin molekülü (DA)
BC	Bor-Karbür nanoyüzeyi
B	Bor atomu
C	Karbon atomu
N	Azot atomu
NH_2	Dopamin molekülünün NH_2 grubu
OH	Dopamin molekülünün OH grubu
BC_3	Bor-Karbür nanoyüzeyi
G	Grafen nanoyüzeyi
$C_4H_3FN_2O_2$	5-Fluorouracil molekülü (5Fu)
H	Hidrojen atomu
O	Oksijen atomu
F	Flor atomu
σ	Kimyasal sigma bağı
2D	İki boyutlu
ϵ_0	Vakum geçirgenliği
e	Elektron yükü
$\hat{H}_e$	Elektrona bağlı Hamiltonyen operatörü
$\hat{T}_e$	Elektronların kinetik enerjisi
∇	Del operatörü
$\hat{V}_{nn}$	Çekirdek Çekirdek potansiel enerji operatörü
$\hat{V}_{ne}$	Çekirdek elektron potansiel enerji operatörü
$\hat{V}_{ee}$	Elektron elektron potansiel enerji operatörü
$\hat{H}$	Hamiltonyen operatörü

$\hbar$	Boltzman sabiti
E_{Ads}	Adsorpsiyon enerjisi
$E_{yüzey+molekül}$	Molekül ve yüzeyin toplam enerjisi
$E_{yüzey}$	Alttaşın enerjisi
$E_{molekül}$	Molekülün enerjisi
$\text{\AA}$	Angstrom
eV	Elektron volt
$n_0(\vec{r})$	Taban durum yoğunluğu
$\vec{r}_i$	Elektronların uzaydaki konum vektörü
$\vec{R}_I$	Çekirdeklerin uzaydaki konum vektörü
T_{TF}	Thomas-Fermi kinetik enejisi
C_F	Thomas-Fermi sabiti
V_{ext}	Dış potansiyel
$n(\vec{r})$	Elektron yoğunluğu
$P(\vec{r})$	Elektronun uzayda bulunma olasılığı
$E_{Hartree}$	Hartree enerjisi
E_{KS}	Kohn-Sham enerjisi
E_{xc}	Değiş-Tokuş fonksiyoneli
E_{xc}^{LDA}	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı'nın değiş-tokuş fonksiyoneli
N_e	Toplam elektron sayısı
ϵ_i	Kohn-Sham denkleminin enerji özdeğeri
Ψ_{asim}	Anti-simetrik dalga fonksiyonu
Ψ_{sim}	Simetrik dalga fonksiyonu
$\Psi(\vec{r})$	Dalga fonksiyonu
fs	Femtosaniye (femtosecond) zaman birimi
$\hat{H}_{HF}$	Hartree-Fock Hamiltonyen operatörü
$\hat{T}_{KE}$	Kinetik enerji operatörü

U_{Harm} Harmonik potansiyel

Kısaltmalar

BNNT	Boron Nitride Nano Tube
YFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
HIV1	Human Immunodeficiency Virus 1
TMD	Transition Metal Dichalcogenide
TMO	Transition Metal Oxide
h-BN	Hexagonal Boron Nitride
DFT	Density Functional Theory
YYY	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
LDA	Local Density Approximation
GGY	Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof fonksiyoneli
CG	Conjugate Gradient
GGA	Generalized Gradient Approximation
DFPT	Density Functional Perturbation Theory
MD	Moleküler Dinamik
QM	Quantum Mechanics
VASP	Vienna Ab initio Simulation Package
QE	Quantum Espresso
DOS	Density of States (Durumların yoğunluğu)
PDOS	Partial Density of States (Orbital parçalı durum yoğunluğu)
DA	Dopamin molekülü
BC:svB	B atom kusurlu BC alttaş
BC:svC	C atom kusurlu BC alttaş

BC:dv	Çift kusurlu BC alttaş
BC:snN	N atom katkılmalı BC alttaş
BC+DA	Kusursuz BC alttaş üzerinde dopamin molekülü
BC:svB+DA	B atom kusurlu BC alttaş üzerinde dopamin molekülü
BC:svC+DA	C atom kusurlu BC alttaş üzerinde dopamin molekülü
BC:dv+DA	Çift kusurlu BC alttaş üzerinde dopamin molekülü
BC:snN+DA	N atom katkılmalı BC alttaş üzerinde dopamin molekülü
5Fu	5-Fluorouracil molekülü ($C_4H_3FN_2O_2$)
BC+5Fu	Kusursuz BC alttaş üzerinde 5Fu molekülü
Paralel	Molekül alttaşa paralel yapı
NH2_B	Dopaminin NH ₂ grubu alttaşın B atomuna dikey yapı
NH2_C	Dopaminin NH ₂ grubu alttaşın C atomuna dikey yapı
OH_B	Dopaminin OH grubu alttaşın B atomuna dikey yapı
OH_C	Dopaminin OH grubu alttaşın C atomuna dikey yapı
OH_bağ	Dopaminin OH grubu alttaşın B-C bağına dikey yapı
OH_boşluk	Dopaminin OH grubu alttaşın kusuruna dikey yapı
NH2_N	Dopaminin NH ₂ grubu alttaşın N atomuna dikey yapı
OH_N	Dopaminin OH grubu alttaşın N atomuna dikey yapı
NH2_boşluk	Dopaminin NH ₂ grubu alttaşın kusuruna dikey yapı
DA-H	Dopaminin hidrojen atomu
DA-O	Dopaminin oksijen atomu
DA-N	Dopaminin azot atomu
DA-C	Dopaminin karbon atomu
BC-C	Alttaşın C atomu
BC-B	Alttaşın B atomu
Dikey_N_B	5Fu molekülü N atomu yüzeyin B atomuna dikey yapı

ŞEKİLLERİN DİZİNİ

Şekil 1.1 a. Dopamin molekülü ($C_8H_{11}NO_2$). b. saf BC yüzeyinin üstten ve yandan görünüşü.....	3
Şekil 2.1 Hartree-Fock yaklaşımının öz-uyumluluk algoritması	18
Sekil 2.2 Lennard-Jones potansiyeli	28
Sekil 4.1 a. BC birim hücresinin latis parametreleri. b. BAND ve DOS yapıları.....	35
Sekil 4.2 BC birim hücresinin toplam DOS grafiği	35
Şekil 4.3 BC birim hücresinin PDOS grafikleri.....	36
Sekil 4.4 BC yapısının fonon Band ve DOS grafikleri	37
Şekil 4.5 350Kde yapılmış MD simülasyonunun sıcaklık ve enerji grafikleri	38
Şekil 4.6 300Kde yapılmış MD simülasyonunun sıcaklık ve enerji grafikleri	38
Şekil 4.7 Geometrik optimize edilmiş dopamin molekülü	39
Şekil 4.8 Dopamin molekülünün DOS grafiği.....	40
Şekil 4.9 a. 7x7 Temiz yüzeyin geometrisi. b. Yüzeyin DOS grafiği.....	41
Şekil 4.10 a. C atom kusurlu yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği	41
Şekil 4.11 a. B atom kusurlu yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği	42
Şekil 4.12 a. Çift atom kusurlu yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği.....	43
Şekil 4.13 N atomlu yerdeğişmeli katkılamalı yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği	43
Şekil 4.14 BC+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar.....	45
Şekil 4.15 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC+DA yapıları	46
Şekil 4.16 BC+DA yapılarının toplam DOS grafikleri.....	50
Şekil 4.17 BC+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel1 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	51
Şekil 4.18 BC+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel2 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan örünümleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	51
Şekil 4.19 BC+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış NH2_B yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	52

Şekil 4.20 BC+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış NH2_C yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	52
Şekil 4.21 BC:svB+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar. .	53
Şekil 4.22 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:svB +DA yapıları	55
Şekil 4.23 BC:svB +DA yapılarının toplam DOS grafikleri	56
Şekil 4.24 BC:svB +DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel1 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	56
Şekil 4.25 BC:svB +DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel2 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	57
Şekil 4.26 BC:svB +DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış NH2_boşluk yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	57
Şekil 4.27 BC: svC+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar .	58
Şekil 4.28 BC:svC +DA yapılarının toplam DOS grafikleri	59
Şekil 4.29 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:svC +DA yapıları	60
Şekil 4.30 BC: svC+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış NH2_boşluk yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	61
Şekil 4.31 BC: dv+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar	62
Şekil 4.32 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:dv +DA yapıları	63
Şekil 4.33 BC:dv +DA yapılarının toplam DOS grafikleri.....	64
Şekil 4.34 BC: dv+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel1 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	65
Şekil 4.35 BC: dv+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel3 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünümüleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	65
Şekil 4.36 BC: sbN+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar .	66
Şekil 4.37 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:sbN +DA yapıları	68
Şekil 4.38 BC:sbN +DA yapılarının toplam DOS grafikleri	69

Şekil 4.39 BC:sbN+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış Paralel2 yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüm (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	69
Şekil 4.40 5Fu molekülünün geometrik optimizasyonu yapılmış şekli	71
Şekil 4.41 BC+5Fu olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar	72
Şekil 4.42 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC+5Fu yapıları.....	73
Şekil 4.43 BC+5Fu yapılarının yük yoğunluk farkı (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)	74
Şekil 4.44 BC+5Fu yapılarının toplam DOS grafikleri	75



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Kusursuz ve kusurlu yüzeylerin hesaplanan toplam enerjileri..	44
Çizelge 4.2 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC+DA konfigürasyonlarının enerjileri ve adsorpsiyon enerjileri.....	47
Çizelge 4.3 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:svB+DA konfigürasyonlarının toplam enerjileri ve adsorpsiyon enerjileri.....	54
Çizelge 4.4 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:svC+DA konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri	59
Çizelge 4.5 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:dv+DA konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri.....	61
Çizelge 4.6 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC:sbN+DA konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri.....	67
Çizelge 4.7 Tez çalışmasındaki geometrilerle literatürdeki çeşitli kaynaklardaki benzer geometrilerin adsorpsiyon enerjilerinin karşılaştırılması.....	70
Çizelge 4.8 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış BC+5Fu konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri.....	73

1. GİRİŞ

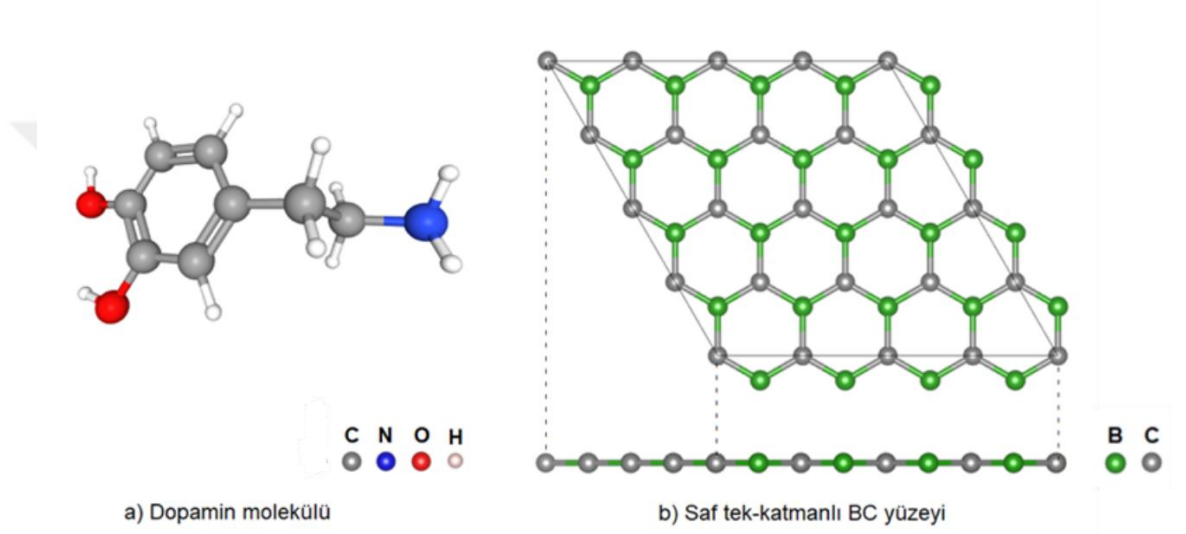
Nanoteknolojinin temelini oluşturan nanomalzemelerin kendine özgü optik, manyetik ve elektronik özellikleri vardır. Bu malzemeler özelliklerine ve boyutlarına bağlı olarak çeşitli gruplara ayrılmaktadır (Hu vd. 2017). Fakat bu malzemelerin özel bir uygulama için üretilmesinden ve kullanılmasından önce bilgisayar koşullarında simülasyonlarını tasarlayarak sahip olduğu özelliklerin detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu simülasyonların matematiksel altyapılarının ve bilgisayar kodlarının geliştirilmesi başlı başına büyük bir problemdir ve bu hesaplamalar hesaplamalı fizik dalının çalışma alanına girmektedir. Bu alan kendi içinde bilgisayar bilimlerini, fizik ve uygulamalı matematik konularını barındırmaktadır. Kompleks problemlere bilimsel yaklaşımlar sunmak ve çözümler üretmek için bahsedilen bilim dalları ortaklaşa çalışmalar yürütmektedir. Hesaplamalı fizik biliminin çalışma alanları moleküler modelleme, devre tasarımı, malzeme bilimi, hava ve uzay mühendisliği gibi sıralanabilir. Sonuç olarak hesaplamalı fizik, fizik alanında çalışanlar için istenilen fiziksel olayların ve problemlerin simülasyon ile incelemesini mümkün kılan bir alandır. Örnek olarak Dünyanın en kapsamlı moleküler dinamik simülasyonlarından birisi olan HIV1 kapsidinin bilgisayar ortamındaki simülasyonu, 64 milyon atomdan oluşmaktadır (Klaus ve Perilla 2017). Klaus Schulten bu çalışmasında virüsün kapsidinin ortamla etkileşimi incelemiştir. Bu sonuçlar, ilaç tasarımı çalışmalarında yenilikçi yaklaşımlar geliştirme adına önemli bir rol oynamıştır.

Bu tez çalışmasında ele alınan malzemenin taban durumu özelliklerinin belirlenmesi için hesaplamalı fiziğin çalışma yöntemlerinden olan çeşitli matematiksel yaklaşımlar, nümerik metotlar ve algoritmalar yardımıyla *Schrödinger* dalga denklemi çözülmüştür. Bilgisayarların işlem gücünün günden güne artması, bu hesapların yapılmasını mümkün kılmış olup, üzerinde incelemeler yapmamızı kolaylaştırmıştır. Hâlâ günümüzde bu tarz problemlerin daha kesin ve hızlı yöntemler ile çözülebilmesi için yaklaşımlar ve kompleks algoritmalar geliştirilmeye çalışılmaktadır (Rodríguez vd. 2009, Tapilin 2017, Carleo ve Troyer 2017, Cai ve Liu 2018). Bu tez çalışmasında tasarladığımız iki boyutlu nanomalzemenin simülasyon ortamında özelliklerini incelemek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory) (Sholl vd. 2011) ve Moleküler Dinamik (Molecular Dynamics) (Alder vd. 1959) metotları kullanılmıştır.

Nanomalzeme bilimi alanında yapılan en yeni çalışmalar, yeni iki boyutlu malzemeler keşfetmeyi ve bunların farklı koşullar altında özelliklerini incelemeyi amaçlamaktadır. Grafenin sahip olduğu yüksek mekanik mukavemet, kimyasal kararlılık ve olağanüstü iletkenlik gibi eşi bulunmaz özellikler sebebiyle, bu hekzagonal yapı elektronikten biyoteknolojiye birçok alanda ilgi odağı haline gelmiştir (Novoselov vd. 2004 ve Geim vd. 2007). Sp^2 hibritleşme gösteren iki boyutlu bir malzeme olan grafenin bu popülaritesi beraberinde başka grafen benzeri iki boyutlu malzemelerin (TMD (Pasti vd. 2013), h-BN (Shauibu vd. 2019), TMO (Leong vd. 2016) ve s.) keşfine yol açmıştır ve bu tek katmanlı malzemelerin sayısı her geçen gün artmaktadır. Bu iki boyutlu malzemelerin aktif yüzeyinin geniş olması, bu malzemeleri biyosensör olarak kullanmaya da olanak sağlamaktadır. (Saifullah vd. 2015, Jennissen vd. 2004). Ayrıca bu iki boyutlu malzemelerin geniş spektrumda optik özellikleri de bulunmaktadır. Yüzeyinin geometrik yapısından dolayı organik moleküllerin rahatça tutunması, sağlık sektöründeki kontrollü ilaç salınımı çalışmalarına ciddi katkılarda bulunmuştur (Correa vd. 2016, Bolotsky vd. 2019). Ancak, bu iki boyutlu malzemelerin biyomedikal alandaki uygulamalarında henüz aydınlatılmamış bölümler olup üzerine araştırma yapılması gerekmektedir (Nguyen vd. 2020). Bu nedenle bazı tek katmanlı malzemelerle küçük biyolojik moleküllerin etkileşmelerinin fiziksel ve kimyasal detaylarının çalışılması, bu alandaki uygulamaların gelişmesi için anahtar görevi görecektir. Yukarıda bahsettiğimiz nanomalzemelerin sahip olduğu ayarlanabilir elektronik özellikleri sebebiyle, biyosensör geliştirilmesinde potansiyeli yüksektir (Kalantar-zadeh vd. 2016, Gan vd. 2017, Lee vd. 2014 ve Chiu vd. 2017). Bunlara ek olarak, malzemedeki kusurlara bağlı çalışmalar yürüten “defect engineering” yöntemlerinin (Lin vd. 2016, Liu vd. 2016 ve Kwon vd. 2017) kullanılmasıyla temiz yüzeylerin kendi özelliklerini de değiştirebilmekteyiz.

Farklı sitokiyometriye sahip tek katmanlı Bor-Karbon (BC_5 , BC_2 , BC, B_2C , B_3C ve B_5C) bileşikleri henüz çok yeni çalışılmakta olan iki boyutlu malzemeler sınıfındandır (Caretta vd. 2008, Chang vd. 2019, Das vd. 2017, Oshima vd. 2012, Luo vd. 2011, Tian vd. 2019 Yanagisawa vd. 2004, Zhou vd. 2019 ve Zhang vd. 2018). Bu malzemelerin saf hallerinin yanı sıra, çeşitli safsızlık atomları ile katkılanmış halleri de teknolojik uygulamalar için önemlidir (Hassanpour vd. 2021, Wang vd. 2021, Naqvi vd. 2017).

Ancak yukarıda belirtilen bu malzemeler arasından özellikle tek katmanlı bor karbür (BC) yapısının (Şekil 1.b) özellikleri hakkındaki çalışmalar (Yeganeh vd. 2020, Mishra vd. 2020 ve Kaderoğlu vd. 2021) yok denilecek kadar azdır. Üstelik, yaptığımız literatür araştırmasında bu malzemenin, bahsi geçen biyomedikal uygulamalar için çeşitli biyolojik moleküller ile etkileşimine dair bir bilgiye de rastlanılmamıştır. Bu noktada bu tezin temel motivasyonu, bu yeni ve hakkında çok az bilgiye sahip olduğumuz 2D malzemenin önemli bazı biyomedikal uygulamalar için kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır.



Şekil 1.1 a. Dopamin molekülü (C₈H₁₁NO₂). b. Tek katmanlı saf BC yüzeyinin üstten ve yandan görünüşü

Biyolojik moleküllerden olan nöronlar arası iletim ayarlayıcı (nörotransmitter, NT/NTs) sinaptik iletim sürecinde haberci olarak hareket ederek nöron hücreleri arasındaki sinyallerin iletilmesinden sorumlu ana kimyasallardır. Dopamin (Şekil 1.1.a) ise bu NRT moleküllerinin en önemlilerinden biridir ve eksikliği durumunda parkinson, şizofreni, hiperaktif bozukluk ya da alzheimer gibi zihinsel hastalıklara neden olabilir. Bu biyolojik moleküllerin vücutta kolay tespit edilebilirliği, düzenli takibi ve taşınabilirliği teşhis ve tedavi bakımından en önemli aşamalardan biridir. Bu nedenle, vücuttaki çeşitli nörotransmitterleri bulma, algılama ve düzenli takip etme, bu tür zihinsel hastalıkları incelemek ve teşhis etmek için büyük öneme sahiptir (Zhang vd. 2017).—Nörotransmitterlerin tespiti için kullanılacak biyosensörlerde yeni nesil 2D malzeme kullanımı ise son zamanların en çok araştırılan konularından biri haline

gelmiştir. Bu çalışmalar tespit işlemlerinin hızlı, pratik ve düşük maliyetli bir biçimde yapılabilmesini amaçlamaktadır. Bu amaçla iki boyutlu yapılar biyosensör ve taşıyıcı olarak kullanılabilecek nano araçlar olma yolunda öne çıkan adaylardır (Yang vd. 2015 ve Su vd. 2019). Dolayısıyla, yeni tek katmanlı malzemeler keşfetmek ve bunların farklı koşullar altında özelliklerini ortaya çıkarmak nanoteknolojinin en önemli amaçlarından birisidir. Günümüzde, pek çok tek katmanlı malzemenin biyolojik moleküller ile etkileşimi halen inceleme altındadır (Liu vd. 2020, Yang vd. 2019, Srimathi vd. 2019, Mervinetsky vd. 2017, Sadeghi ve Jahanshahi 2019).

Bu tezin amacı, tek katmanlı Bor-Karbon (BC) yüzeyin küçük biyolojik molekülleri tutma mekanizmasının anlaşılması bu yüzeylerin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin belirlenmesidir. Bu amaca yönelik olarak, BC yüzeyi ile nörotransmitter biyolojik bir molekül olan dopaminin atomik boyutta etkileşimleri temel prensiplere dayalı hesaplamalarla irdelenmiştir. Bu etkileşmelerin detaylarının ortaya çıkarılması ile biyomedikal alanda biyosensör olarak görev yapabilecek “akıllı yüzeyler” in elde edilmesine yarayacak temel bilgilerin literatüre kazandırılması ve biyolojik sistemlerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılabilecek yeni sensörlerin tasarlanmasına katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Ayrıca bu çalışmada alttaş yüzeydeki boşluk kusurlarının ve farklı atomlarla yer değiştirmeli katkılamının dopamin molekülünün yüzeylere tutunma kabiliyetine etkisi incelenmiştir.

Tez kapsamında, yüzeye farklı şekillerde bağ yapmış dopamin molekülü konfigürasyonların geometrik optimizasyonları yapılmış ve bu yapısal değişimlerin elektronik özelliklere etkileri incelenmiştir. Hesaplar ve modellemeler, kuantum mekaniğine dayalı Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) kullanılarak yapılmıştır. Yazılım olarak dünya çapında yaygınca kullanılan Quantum Espresso (Giannozzi vd. 2009 ve Giannozzi vd. 2017) ve VASP (Kresse vd. 1993 ve Kresse vd. 1996) programları kullanılmıştır. Elde edilen verilerin grafikleştirilmesinde Xmgrace (Turner ve Stambulchik 2012) ve Python (Rossum 1995) yazılım dilinin Matplotlib.pyplot (Hunter 2007) ve Numpy (Harris vd. 2020) bilimsel paketleri kullanılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Schrödinger denkleminin analitik çözümü çok az sayıda kuantum mekaniksel sistem için bulunmaktadır (Harmonik salıncı, Hidrojen atomu, hapis durumdaki parçacık). Çok parçacıklı sistemler için elektron-elektron etkileşmelerinin formülasyonunun tam olarak yapılamamasının sonucu olarak analitik ve doğrudan nümerik çözümlere ulaşamamaktayız. Fakat sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri bu etkileşmelere direkt bağlıdır. Bundan dolayı çok cisim kuantum mekaniksel etkileşmelerin modellenmesi ve çözülmesi için ciddi matematiksel yaklaşımlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu yaklaşımlardan birisi Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (YFT) olup 1970'lerde yaygın kullanılmasına rağmen, temelleri 1927 ve 1928 yıllarında L.Thomas ve E.Fermi tarafından Thomas-Fermi modeli (Lieb 1977) olarak atılmıştır. Bu teoriye göre çok elektronlu sistemin özellikleri elektronların $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğu kullanılarak hesaplanabilir. Burada elektronların kinetik enerjisi, etkileşmeyen parçacıklar yöntemi kullanarak oluşturulmuş elektron taban durum yoğunluğunun fonksiyoneliidir. Elektronlar bireysel olarak diğer elektronların ve çekirdeklerin oluşturduğu ortalama bir dış potansiyelde (ortalama alan yaklaşımı) (Archer 2017) bulunmaktadır. Born ve Oppenheimer (Born 1927) elektronların atomlardan daha hafif olduğu ve daha hızlı hareket ettiği bilgisinden yola çıkarak sistemin toplam dalga fonksiyonunu elektronların dalga fonksiyonu cinsinden yazılabilir olduğunu öngörmüştür. Dirac 1930 yılında değiş-tokuş (Dirac 1926) ve Wigner 1934 yılında korelasyon (Wigner 1934) etkilerini teoriye eklemiştir. Fakat, teorinin modern matematik formülasyonu 1964 yılında Hohenberg ve Kohn tarafından geliştirilmiştir. Hartree ve Fock 1957 yılında (Hohenberg 1964) çok elektronlu sistemlerin toplam enerjisinin, Schrödinger denkleminin çok elektron dalga fonksiyonunu kullanarak yaklaşık çözümüyle bulunmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Ardından, 1964 yılında Hohenberg ve Kohn sistemin çok elektron dalga fonksiyonunu kullanmak yerine, elektron yoğunluğunu kullanarak hesap yapma yöntemini geliştirmişlerdir. Bunun üzerine Kohn ve Sham 1965 yılında bu teoremleri üzerine, değiş-tokuş ve korelasyon yaklaşımları hesaba katarak yeni metod geliştirmişlerdir.

2.1.1 Çok cisim teorisi

Kuantum mekanikte parçacığın özelliklerini incelemek için, bu parçacığın dalga fonksiyonunun $\Psi(\vec{r})$, bulunduğu uzayda veya ilgili alandaki her $\vec{r}$ noktası için çözülmesi gerekmektedir (Schrödinger 1926).

$$\vec{r} = x\hat{u}_x + y\hat{u}_y + z\hat{u}_z \quad (2.1)$$

Burada, $\hat{u}_x$, $\hat{u}_y$ ve $\hat{u}_z$ Kartezyen koordinat sisteminin birim eksenleridir. Durağan elektronik durumlar için zamandan bağımsız *Schrödinger* denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

Bu denklem, kinetik enerji $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2$ ve potansiyel enerji $V(\vec{r})$ terimlerinden oluşmaktadır. Burada E ve $\Psi(\vec{r})$ sırasıyla durağan elektronik durumların enerji özdeğeri ve öz fonksiyonudur. Elektronun uzaydaki herhangi bir $\vec{r}$ noktasındaki bulunma olasılığı $P(\vec{r})$, Born kuramına göre hesaplanmaktadır (Denklem 2.3). Dalga fonksiyonunun karesinin mutlak değeri bu elektronun $\vec{r}$ noktasındaki bulunma olasılığını göstermektedir.

$$P(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2 \quad (2.3)$$

Atomik sistemler için, gerçekçi bir teori vermek üzere bu sistemleri elektron ve çekirdeklerle betimleyelim. Birbiriyle etkileşimde olan elektron ve çekirdeklerden oluşan sistemleri incelemek için, N_n sayıda çekirdek ve N_e sayıda elektronun koordinatlarından oluşan çok cisimli dalga fonksiyonu tanımlayalım.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n}) \quad (2.4)$$

Kuantum mekaniksel sistem hakkında gerekli bilgileri bulmak için, bu sistemin *Schrödinger* denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Bir diğer deyişle, bu sistemin Hamiltoniyeni sistemle ilgili tüm bilgileri içinde barındıran dalga fonksiyonuna (Denklem 2.4) uygulanmalıdır. Çekirdekler ve elektronlardan oluşan sistemin Hamiltoniyeni Denklem 2.5'te gösterilmektedir.

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.5)$$

Bu Hamiltoniyeni daha açık şekilde yazarsak:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 - \frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq I} \frac{Z_I Z_J}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i \sum_I \frac{e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \end{aligned} \quad (2.6)$$

olduğu görülür. Bu denklemde, elektronlar küçük harf olarak, yükü Z_I ve kütlesi M_I olan çekirdekler büyük harf indeksli olarak gösterilmektedir. Bu operatörde $\hat{T}_n$ atomların ve $\hat{T}_e$ elektronların kinetik enerjisidir. Çekirdekler arası potansiyel enerji $\hat{V}_{nn}$, elektronlar arasındaki potansiyel enerji ise $\hat{V}_{ee}$ operatörleriyle yazılmaktadır. Elektron ve çekirdekler için etkileşim operatörü sonuncu terim olan $\hat{V}_{ne}$ ' dir. Bu sistemin Hamiltoniyenin dalg fonksiyonuna uygulanması aşağıdaki gibidir:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^{i=N_e}, \{\vec{R}_I\}_{I=1}^{I=N_n}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^{i=N_e}, \{\vec{R}_I\}_{I=1}^{I=N_n}) \quad (2.7)$$

Denklemini basitleştirmek için, Hamiltoniyeni atomik birim ($m_e = \hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$) cinsinden yazmak gerekmektedir.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{j \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \end{aligned} \quad (2.8)$$

2.1.2 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Çok cisimli sistemlerin Hamiltoniyenlerini nümerik olarak çözmek için tanımlanmış ilk yaklaşım 1927 yılında Born ve Oppenheimer tarafından önerilmiştir (Born ve Oppenheimer 1927). Başka bir ismi de adyabatik yaklaşım olan Born-Oppenheimer yaklaşımı, elektronlarla çekirdekler arasındaki büyük kütle farkından ve uzayda

elektronların çekirdeklere göre daha hızlı hareket etmesinden dolayı elektronları, sabitlenmiş çekirdeklerin elektrik alanında hareket eden parçacıklar olarak varsayarak dalga fonksiyonunu yalnızca elektronların pozisyonlarına bağlı hale getirir. Matematiksel olarak, Hamiltoniyendeki çekirdeklerin kinetik enerji terimine indirgeme yaparsak, operatör

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.9)$$

haline gelir.

Sadece elektronların dalga fonksiyonuna bağlı olan ve çekirdek kinetik enerjisinin terimi ihmal edilmiş Hamiltoniyeni daha detaylı şekilde yazalım:

$$\begin{aligned} \hat{H}_e = & -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Çekirdek-çekirdek etkileşmelerini gösteren $\hat{V}_{nn}$ terimi Hamiltoniyene eklenen sabittir ve bu terim Hamiltoniyenin özfonksiyonlarını değil, özdeğerlerini değiştirmektedir.

Burada, spin değişkenlerini ihmal edersek, çok parçacık dalga fonksiyonu denklem 2.11'deki gibi yazılabilir:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}_{i=1}^{i=N_e}) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) \quad (2.11)$$

Bu bölümde bahsettiğimiz dalga fonksiyonu $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}$ elektron koordinatlarına göre anti-simetriktir.

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1, N_e} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.12)$$

Denklem 2.12'de gösterilmiş yoğunluk operatörünün toplama işlemi tüm elektronların birleşik dalga fonksiyonları üzerinden yapılmaktadır. Burada Dirac delta fonksiyonu olan $\delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$, dalga fonksiyonu $\psi_i(\vec{r})$ olan bir elektronun keyfi bir $\vec{r}$ noktasındaki bulunma olasılığıdır. Yük yoğunluğunun beklenen değeri denklem 2.13 ve 2.14'de verilmiştir:

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_{i=1, N_e} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e} \\ &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_{N_e} \\ &+ \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_{N_e} + \dots \\ &+ \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e-1}, \vec{r})|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{N_e-1} \\ &= N_e \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_e})|^2 d\vec{r}_2, d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_{N_e} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Dalga fonksiyonunun normalize olmuş yoğunluk fonksiyonunun tüm uzay üzerinden integralini alınırsa sistemdeki tüm elektronların sayısını (N_e) denklem 2.15'deki gibi bulunur:

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \quad (2.15)$$

2.1.3 Thomas-Fermi modeli

Elektronların etkileşim enerjisini olasılık yük yoğunluğu kullanarak ifade etme fikri Thomas ve Fermi tarafından ilk defa 1920 (Thomas, 1927; Fermi 1927) senesinde teklif edilmiştir. Bu teoriye göre, elektron-çekirdek ve elektron-elektron etkileşimleri klasik etkileşimler olarak varsayıp elektronların kinetik enerjisi yük yoğunluğuna bağlı fonksiyonel olarak hesaplanmıştır. Bu yaklaşımda elektronların kinetik enerjisini hesaplamak için onların bağımsız olduğu kabul edilmektedir. Yük yoğunluğuna bağlı olan kinetik enerji fonksiyoneli aşağıdaki verilmiştir:

$$T_{TF}[n(\vec{r})] = C_F \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

Sistemin toplam enerjisi $E[n(\vec{r})]$, kinetik enerji fonksiyoneli $T_{TF}[n(\vec{r})]$, çekirdek-elektron fonksiyoneli $V_{ext}[n(\vec{r})]$ ve Hartree enerjisi olan elektron-elektron $E_{Hartree}[n(\vec{r})]$ enerji fonksiyonelinin toplamından oluşmaktadır.

$$E[n(\vec{r})] = T_{TF}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] + E_{Hartree}[n(\vec{r})] \quad (2.17)$$

Buradaki *Hartree* enerjisi yük yoğunluklarının elektrostatik etkileşimidir. Bu konu hakkında Hartree yaklaşımı bölümünde daha detaylı bahsedilecektir.

$$E_{Hartree}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.18)$$

Hartree potansiyelinin eşitliğini Poisson denklemi formunda yazalım:

$$V(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \quad (2.20)$$

Çekirdek-elektron etkileşim fonksiyoneli, dış potansiyel fonksiyonuna ve yük yoğunluğuna bağlıdır.

$$V_{ext}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) \quad (2.21)$$

Toplam enerji fonksiyoneli denklemini daha geniş şekilde yazalım:

$$E[n(\vec{r})] = C_F \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.22)$$

Bu sistemin, yük yoğunluğunun elde edilmesi için enerji fonksiyonelin *Lagrange çarpımı* metodu kullanarak minimize edilmesi gerekmektedir. Sistemi $E[n(\vec{r})]$ minimize etmemiz için sınırlama koşullarının kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple sistemdeki elektronların sayısı (N_e) sabit tutulmuştur. İfade şu şekilde düzenlenebilir:

$$F[n(\vec{r})] = E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N_e \right] \quad (2.23)$$

Yukarıdaki fonksiyonelin, yük yoğunluğuna göre fonksiyonel türevi alınır ve sıfıra eşitlenirse $\partial F / \partial n = 0$, Thomas-Fermi denkleminin integral formunu ulaşıyoruz (Denklem 2.24):

$$C_F n^{2/3}(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \mu \quad (2.24)$$

Bu eşitlik kullanılarak yük yoğunluğu aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$n(\vec{r}) = C_F^{-2/3} \left[\mu - v_{ext}(\vec{r}) - \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right]^{3/2} \quad (2.25)$$

Buradaki yük yoğunluğu eşitlik 2.20'deki Poisson denkleminin sağ tarafına uygulayıldığında,

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi C_F^{-2/3} [\mu - v_{ext}(\vec{r}) - V(\vec{r})]^{3/2} \quad (2.26)$$

elde edilir. Burada elde edilen eşitlik ikinci derece bir diferansiyel denklem olup, çözüm integral formuna göre daha kolaydır ve işlemin sonucu olan $V(\vec{r})$ terimi toplam enerji fonksiyonelinin tamamlamaktadır.

2.1.4 Hartree yaklaşımı

YFT'deki en basit yaklaşımlardan birisi *Hartree* yaklaşımıdır. Burada Pauli dışarlama ilkesi hesaba katılmadan ve elektronların özgürce merkezi potansiyel alanda hareket ettiği varsayılmaktadır. İki ve daha fazla özdeş fermiyonun aynı kuantum durumunda bulunması imkansızdır.

$$V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \quad (2.27)$$

Bu ilke kuantum fiziğinde Pauli dışarlama ilkesi (Pauli exclusion principle) olarak bilinmektedir (Wolfgang Pauli 1925). Çekirdek-elektron etkileşimlerinin merkezi alana katkısı 2.27 numaralı denklemde verilmiştir.

Elektronların yük yoğunluğunun potansiyel enerjiye katkısı *Hartree potansiyeli* olarak bilinmektedir.

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \left[n(\vec{r}') - n_i(\vec{r}') \right] \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.28)$$

Burada $n(\vec{r})$ tüm elektronik sistemin dalga fonksiyonundan düzenlenmiş ve $n_i(\vec{r})$ tek elektronun dalga fonksiyonuna göre düzenlenmiş yük yoğunluğudur. İntegralin içindeki $[n(\vec{r}') - n_i(\vec{r}')]$ terimi aynı elektronların yük yoğunluğu etkileşimlerinin yok sayılabilmesi için eklenmiştir. Bu terimi, işlemleri kolaylaştırmak için $n_{i \neq j}(\vec{r}')$ şeklinde yazalım.

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} n_i(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.29)$$

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = \prod_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})\rangle \quad (2.30)$$

Çok elektronlu sistemin taban durum enerjisinde bulunan dalga fonksiyonunu sayısal olarak yapılandırmak için, varyasyon prensibi ve Lagrange çarpımı metodu kullanılarak Hamiltoniye'nin beklenen değerinin $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ koşuluyla minimize edilmesi gerekmektedir. Burada beklenen değeri minimize edilen Hamiltoniye'ni Denklem 2.31'de gösterilmiştir.

$$\langle \hat{H}_e \rangle_\Psi = \left\langle \prod_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})\rangle \left| \hat{H}_e \right| \prod_{i=1}^{N_e} |\psi_i(\vec{r})\rangle \right\rangle \quad (2.31)$$

Bu çok atomlu sistemin Hamiltoniye'ninin beklenen değerini *Hartree potansiyeli* cinsinden yazalım.

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \left[-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] | \Psi \rangle \\ + \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{n_{i \neq j}(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

Yukarıdaki Hamiltoniyeenin beklenen değerini minimize eden dalga fonksiyonu, elektronların taban durumu dalga fonksiyonudur. Sistemi minimize etmek amacıyla öncelikle sınır koşullarını uygulayalım. $F[\Psi]$ fonksiyoneli geliştirelim:

$$F[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle - \sum_i \epsilon_i \left[\int d\vec{r} |\psi_i(\vec{r})|^2 - 1 \right] \quad (2.33)$$

Yukarıdaki denklem $\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = 0$ işlemi altında

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \left[n(\vec{r}') - n_i(\vec{r}') \right] \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}) \\ = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.34)$$

sonucunu vermektedir. Bu denklem *Hartree* denklemi olarak bilinmektedir.

2.1.5 Slater determinanı

Bu bölümde simetrik ve anti-simetrik dalga fonksiyonlarından bahsedeceğiz. En basit hali ile, her biri farklı kuantum durumunda olan iki elektrondan oluşmuş sistemi örnek verelim ve formülasyonu elektronların dalga fonksiyonları üzerinden yapalım. Burada uzaysal koordinatları $\vec{r}_1$ ve $\vec{r}_2$ olan elektronlar için ψ_a ve ψ_b olarak farklı kuantum durumlar vardır. Bu elektronlar için tüm elektron dalga fonksiyonunu yazalım;

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \quad (2.35)$$

Fakat, elektronlar özdeş parçacıklar olduğu için hangi elektronun hangi kuantum durumda olduğunu net olarak gözlemlememiz mümkün olmadığından yukarıdaki tüm elektron dalga fonksiyonu Denklem 2.36'daki gibi yazılabilir.

$$\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1) \quad (2.36)$$

Bu iki tüm elektron dalga fonksiyonlarının probabilistik yoğunlukları aynıdır.

$$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 = |\Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)|^2 \quad (2.37)$$

2.37'deki denklemin sonucu olarak 2.38'deki ifadeyi yazabiliriz.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (2.38)$$

Denklem 2.38'deki ifadeyi simetrik ve anti-simetrik olmak üzere iki çeşitte yazabiliriz.

$$\text{simetrik durum } \Psi_{sim} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \quad (2.39)$$

$$\text{anti - simetrik durum } \Psi_{asim} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] \quad (2.40)$$

Simetrik durum, bozonlar için geçerli iken anti-simetrik durum ise leptonlar (elektron) için geçerlidir. Yukarıda bahsettiğimiz iki elektronlu kuantum sistemindeki elektronların dalga fonksiyonu anti-simetriktir. Fakat, bu noktada elektronlar için özel durumları incelemeliyiz. İki farklı elektronun aynı durumda olduğunu varsayacak olursak bu durumun anti-simetrik dalga fonksiyonunu sıfır buluruz. Fakat var olan parçacık için sıfır değeri dönen dalga fonksiyonu olmamalıdır. Bu sebeple elektronlar için bir koşul söz konusudur.

İlerleyen bölümlerde çok elektronlu sistemler için YFT'den bahsedilecektir. Burada kullandığımız tüm elektronlar için dalga fonksiyonunun da anti-simetri özelliğini

taşıması için Slater determinantı (John Slater 1929) kullanılmaktadır. İki atomlu sistem için anti-simetrik dalga fonksiyonunu matris determinantı şeklinde yazalım.

$$\Psi_{asim} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \begin{pmatrix} \psi_a(\vec{r}_1) & \psi_b(\vec{r}_1) \\ \psi_a(\vec{r}_2) & \psi_b(\vec{r}_2) \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

Aynı analogiyi kullanarak N_e sayıda elektron dalga fonksiyonunu da **Slater determinantı** şeklinde yazalım.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Burada $1/\sqrt{N_e!}$ çarpanı dalga fonksiyonları için normalizasyon terimidir.

2.1.6 Hartree-Fock yaklaşımı

Molekül ve kristal yapılar için kullanılan Hartree-Fock metodu (Hartree 1928, Fock 1930, Slater 1930) Hartree tarafından sunulmuş Fock tarafından geliştirilmiştir. Hartree yaklaşımında olduğu gibi Hartree-Fock yaklaşımında da serbest elektron modeli kullanılmaktadır. Hartree yaklaşımı elektronların anti-simetrik özelliğini içinde barındırmadığı için, Hartree-Fock yaklaşımında dalga fonksiyonu anti-simetriktir ve burada Slater determinantı kullanılmaktadır.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1) & \psi_{N_e}(\vec{r}_2) & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Burada $\psi_i(\vec{r})$, tek elektron dalga fonksiyonudur. Hartree yaklaşımında bulunan aynı metodolojiyi kullanarak Hartree-Fock yaklaşımında da çok cisimli sistemi anti-simetrik

dalga fonksiyonu ile $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ koşulunu kullanarak varyasyon prensibi üzerinden minimize etmemiz gerekmektedir. Buradaki koşulu integral formda yazalım:

$$\int_V |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1 \quad (2.44)$$

Hartree-Fock Hamiltonyeninin genel yapısını inceleyelim:

$$\hat{H}_{\text{HF}} = \hat{T}_{KE} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{Hartree} + \hat{V}_X \quad (2.45)$$

Elektronların yük yoğunluğunun özetkileşimleri, bu yaklaşımda ele alınmamaktadır. Sonuncu terim olan değiş-tokuş terimi aynı yönelim etkileşimi içermektedir.

$$\hat{V}_X[\psi_i(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \int_V \frac{\langle \sigma_i | \sigma_j \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \quad (2.46)$$

Hartree yaklaşımındaki minimizasyon için kullanılan metodolojiyi Hartree-Fock yaklaşımı için de uyguladıktan sonra elde edilen fonksiyonel türevinin sonucunu yazalım:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \left[n(\vec{r}') - n_i(\vec{r}') \right] \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_i(\vec{r}) - \left[\frac{1}{2} \int_V \frac{\langle \sigma_i | \sigma_j \rangle}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.47)$$

Eşitlik 2.47'de, tek bir $\psi_i(\vec{r})$ orbitalini bulmak için, diğer orbitallerin bilinmesi ve bu orbitalle ilgili denklemin çözülmesi gerekiyor ki, bu da öz uyum metoduyla çözülecek bir problemdir. Burada her bir parçacığın hamiltonyenini kurmak için $\psi_i(\vec{r})$ seti

öngörülür. Tek parçacık hamiltonyenleri çözüldükten sonra sonuçlanmış orbitaller orijinal olanlarla karşılaştırılır. Elde edilen sonuca göre eski ve yeni $\psi_i(\vec{r})$ 'ler değiştirilerek yeni tek parçacık hamiltonyenleri kurulur. Eşitlik 2.47'yi Şekil 2.1'deki öz uyumluluk çözümü algoritmasına uygulayarak sistemin enerjisini bulmak mümkündür.

2.1.7 Hohenberg-Kohn teoremleri

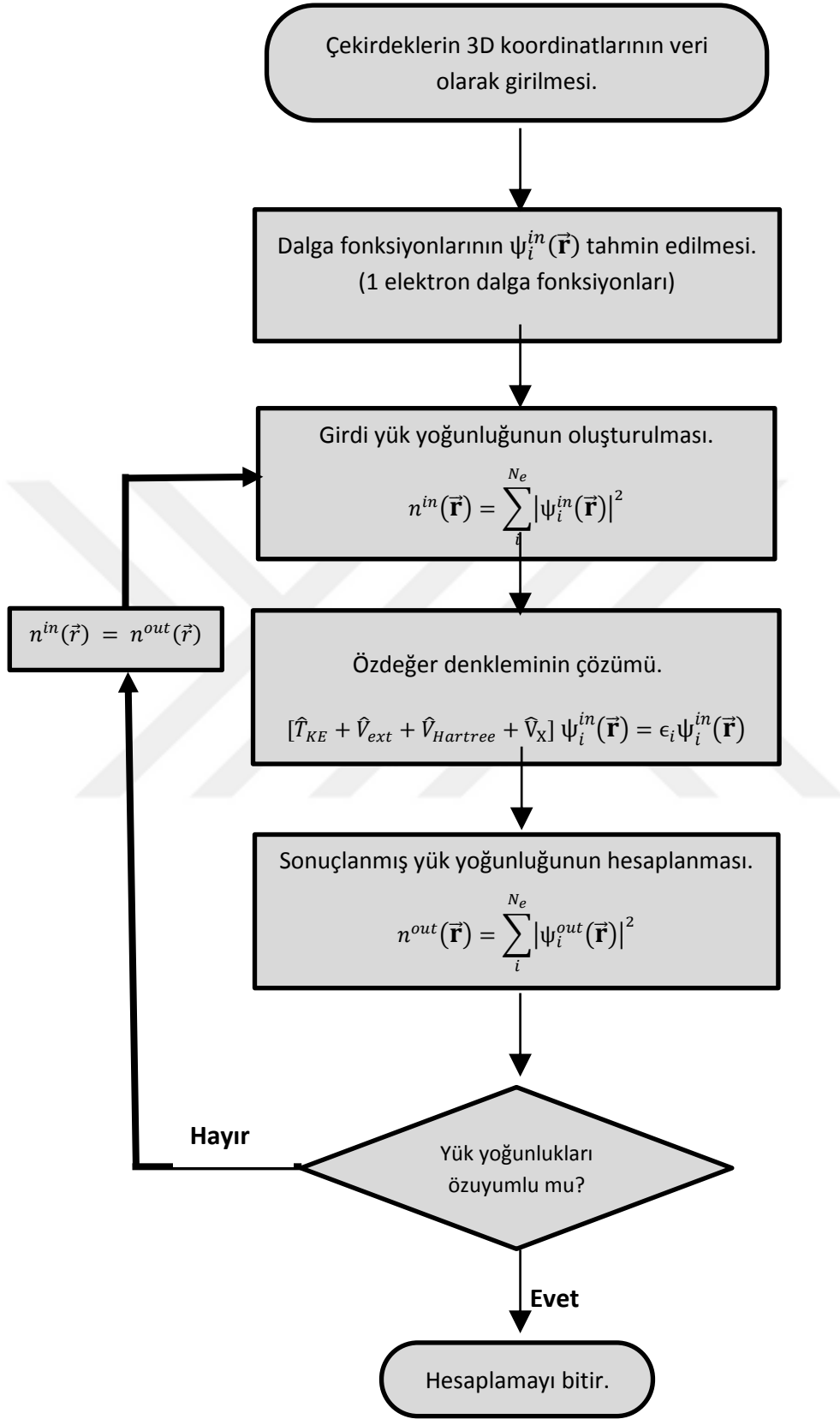
Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, 1964 yılında Hohenberg and Kohn tarafından Thomas Fermi modelini araştırırken önerilen iki önemli teorem üzerine inşa edilmiş ve matematiksel formülasyonu Hohenberg ve Kohn tarafından yapılandırılmıştır (Hohenberg ve Kohn 1964). Bu teoriye göre elektronlar sabitlenmiş çekirdekler tarafından oluşturulmuş bir dış V_{ext} potansiyelde bulunmakta olup daima birbirleriyle de etkileşim içindedirler.

Varsayson prensibi

Sistemin taban durum enerjisini bulmak için Hamiltonyen operatörünün $\hat{H}$, normalize edilmiş taban durumun dalga fonksiyonuna $\Psi_0(\vec{r})$ uygulanması gerekmektedir. Bu özdeğer probleminin sonucu olan E_0 özdeğeri sistemin enerjisidir.

$$\hat{H}\Psi_0(\vec{r}) = E_0\Psi_0(\vec{r}) \quad (2.48)$$

Zamandan bağımsız Hamiltonyenin herhangi bir özvektörü olan dalga fonksiyonları Ψ_i sistemin enerjisini çözüyorsa bu enerji her zaman taban durumu E_0 enerjisinden büyüktür. Matematiksel olarak ifade edersek:



Şekil 2.1 Hartree-Fock yaklaşımının öz-uyumluluk algoritması.

$$E_0 < \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle \quad (2.49)$$

Bu yaklaşım, nümerik olarak taban durumu dalga fonksiyonlarını bulmak için kullanılan en basit metotlardan birisidir. Taban durum enerjisini bulmak için, ilk adımda mantıklıca öngörölmüş dalga fonksiyonlarını kullanarak, en düşük enerjiyi bulana kadar iterasyonlar yapılmaktadır.

Teorem I

Bir V_{ext} dış potansiyel içinde bulunan etkileşim içinde olan elektronların bulundukları bu V_{ext} dış potansiyeli yalnızca $n_0(\vec{r})$ taban durum yoğunluğu kullanılarak belirlenir. Başka bir deyişle dış potansiyel, yük yoğunluğunun benzersiz fonksiyoneliidir. Bu teoremi ispatlamak için keyfi iki dış potansiyel durumunu inceleyelim. Farz edelim ki, Hamiltonyenleri $\hat{H}_{dış}^{\alpha}$ ve $\hat{H}_{dış}^{\beta}$ olan ve taban durum dalga fonksiyonları $\Psi^{\alpha}(\vec{r})$ ve $\Psi^{\beta}(\vec{r})$ olan sistemlerin $V_{ext}^{\alpha}(\vec{r})$ ve $V_{ext}^{\beta}(\vec{r})$ dış potansiyellerinin aynı taban durum yük yoğunlukları olsun. Varyasyon prensibine göre taban durum dalga fonksiyonu olmayan herhangi bir dalga fonksiyonuna Hamiltoniyen uygulandığında, elde edilen enerji değeri her zaman taban durum enerjisinden yüksektir.

$$E^{\alpha} = \langle \Psi^{\alpha}(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^{\alpha} | \Psi^{\alpha}(\vec{r}) \rangle < \langle \Psi^{\beta}(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^{\alpha} | \Psi^{\beta}(\vec{r}) \rangle \quad (2.50)$$

$$E^{\beta} = \langle \Psi^{\beta}(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^{\beta} | \Psi^{\beta}(\vec{r}) \rangle < \langle \Psi^{\alpha}(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^{\beta} | \Psi^{\alpha}(\vec{r}) \rangle \quad (2.51)$$

İki sistemin aynı taban durum yük yoğunluğuna sahip olduğu kabul edilerek $\langle \Psi^{\beta}(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^{\alpha} | \Psi^{\beta}(\vec{r}) \rangle$ ifadesi basit matematiksel dönüşüm ile aşağıdaki forma kavuşur.

$$\begin{aligned}
\langle \Psi^\beta(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\alpha | \Psi^\beta(\vec{r}) \rangle &= \langle \Psi^\beta(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\alpha + \hat{H}_{ext}^\beta - \hat{H}_{ext}^\beta | \Psi^\beta(\vec{r}) \rangle \\
&= \langle \Psi^\beta(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\beta | \Psi^\beta(\vec{r}) \rangle + \int d\vec{r} [V_{ext}^\alpha(\vec{r}) \\
&\quad - V_{ext}^\beta(\vec{r})] n_0(\vec{r})
\end{aligned} \tag{2.52}$$

Aynı uygulama $\langle \Psi^\alpha(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\beta | \Psi^\alpha(\vec{r}) \rangle$ ifadesine de yapılabilir:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi^\alpha(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\beta | \Psi^\alpha(\vec{r}) \rangle &= \langle \Psi^\alpha(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\beta + \hat{H}_{ext}^\alpha - \hat{H}_{ext}^\alpha | \Psi^\alpha(\vec{r}) \rangle \\
&= \langle \Psi^\alpha(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\alpha | \Psi^\alpha(\vec{r}) \rangle + \int d\vec{r} [V_{ext}^\beta(\vec{r}) \\
&\quad - V_{ext}^\alpha(\vec{r})] n_0(\vec{r})
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Bu ifadeleri birleştirdiğimizde,

$$\begin{aligned}
&\langle \Psi^\beta(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\alpha | \Psi^\beta(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi^\alpha(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\beta | \Psi^\alpha(\vec{r}) \rangle \\
&= \langle \Psi^\beta(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\beta | \Psi^\beta(\vec{r}) \rangle + \langle \Psi^\alpha(\vec{r}) | \hat{H}_{ext}^\alpha | \Psi^\alpha(\vec{r}) \rangle
\end{aligned} \tag{2.54}$$

eşitliği elde edilir. Yukarıdaki eşitliği enerji cinsinden yazarsak $E^\alpha + E^\beta < E^\beta + E^\alpha$ sonucunu verir, ki bu sonuç matematiksel olarak mümkün değildir ve teorem *reductio ad absurdum* metoduyla (Kryachko, E. S. 2005) ispatlanmıştır. Sonuç olarak, tek bir taban durum yük yoğunluğuna karşılık gelen sadece tek bir potansiyel elde etmek mümkündür.

Teorem II

Sistemin taban durum enerjisi, toplam enerji fonksiyonelinin varyasyon prensibini kullanarak yük yoğunluğuna göre minimize edilerek bulunur. Evrensel $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli herhangi bir V_{ext} dış potansiyeli için $n(\vec{r})$ yük yoğunluğu cinsinden tanımlanabilir ve fonksiyoneli minimize eden $n(\vec{r})$ yoğunluğu bu sistemin $n_0(\vec{r})$ taban

durum yoğunluğudur. Enerji $E[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli, sistemin taban durum enerjisi ve taban durum yoğunluğunu belirlemek için yeterli bilgidir. Bir enerji fonksiyoneli varyasyonel prensip çerçevesinde iteratif $n(\vec{r})$ yoğunlukları kullanılarak minimize edilmektedir. Hohenberg-Kohn toplam enerji fonksiyoneli aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$E_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{cc} \quad (2.55)$$

$$E_{HK}[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{cc} \quad (2.56)$$

Burada, E_{cc} çekirdek-çekirdek etkileşme enerjisi ve $F_{HK}[n(\vec{r})]$ fonksiyoneli etkileşimde olan elektronların potansiyel ve kinetik enerjilerinden oluşan olduğu tüm enerjilerini içerir;

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_{ee}[n(\vec{r})] \quad (2.57)$$

Elektron-elektron etkileşim terimi aşağıdaki şekilde yazılmaktadır:

$$E_{ee}[n(\vec{r})] = E_{Hartree}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.58)$$

2.1.8 Kohn-Sham benzetimi

Kohn ve Sham çok elektronlu sistemleri çözmek için, etkileşimlerin olduğu gerçek olan bir sistemin yerine bağımsız elektronlardan oluşan hayali sistem kullanarak bir yaklaşım geliştirmişlerdir (Kohn ve Sham 1965). Fakat etkileşimde olmayan elektronlardan oluşan yeni sistemin taban durum yoğunluğunun, etkileşimde olan elektronların olduğu gerçek sistemin taban durum yoğunluğuna eşit olması gerekmektedir. Bu eşitliği sağlamak için sistemin Hamiltonyenine değiş-tokuş ve korelasyon terimleri eklediler. Burada etkileşmeyen elektronlardan oluşan sistemin elektron yoğunluğu her bir Kohn-Sham orbitalinin karelerinin toplamı şeklinde tanımlanır.

(2.59)

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} |\psi_i(\vec{r})|^2$$

Bağımsız parçacıkların kinetik enerjisi şu şekildedir:

(2.60)

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r})$$

Hartree enerji fonksiyoneli aşağıda tanımlanmıştır:

(2.61)

$$E_{Hartree}[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

Bahsettiğimiz çok parçacık problemine Kohn ve Sham'ın yaklaşımı, Hohenberg ve Kohn'un önerdiği enerji fonksiyonel şeklinde matematiksel olarak anlatılmaktadır:

$$E_{KS}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (2.62)$$

Sistemin taban durum enerjisini bulmak için Denklem (2.72) ile verilen fonksiyonelin varyasyon prensiplerine dayanarak yoğunluğa göre minimize edilmesi gerekmektedir. Bu çözümle Kohn-Sham denklemleri elde edilmektedir.

(2.63)

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \right] = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

Burada ϵ_i özdeğerdir. V_{eff} ise çekirdek-elektron etkileşmelerinden oluşan dış potansiyel terimi v_{ext} , değiş-tokuş ve korelasyon etkileri olan V_{xc} ve elektron-elektron etkileşmelerinden oluşan $V_{Hartree}$ terimlerinden oluşmaktadır:

$$V_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}[n(\vec{r})] + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.64)$$

2.1.9 Değiş-Tokuş korelasyon fonksiyonelleri

Değiş-tokuş korelasyon kavramından önce, etkileşimde olan gerçek çekirdek ve elektronlardan oluşan sistemin etkileşimde olmayan hayali sisteme matematiksel yaklaşımının çözümünden bahsettik (Hartree, Hartree-Fock). Bu tarz yaklaşımlarda değiş-tokuş veya korelasyon fonksiyonellerinin hesaba katılmaması, hesapları güvenilirlik açısından yetersiz kılmaktadır. Fakat Kohn-Sham yöntemi kendi Hamiltonyeninde bu önemli fonksiyonelleri barındığı için yöntemin güvenilirliği, direk olarak kullanılan değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleriyle ilişkilidir. Bu hayali fonksiyoneller yük yoğunluğuna bağlıdır ve genel yapısı aşağıdaki şekildedir:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_c[n(\vec{r})] + E_x[n(\vec{r})] \quad (2.65)$$

Burada $E_c[n(\vec{r})]$ elektronların kinetik enerjisine katkıda bulunan korelasyon terimi ve $E_x[n(\vec{r})]$ elektronların etkileşiminin değiş-tokuş terimidir. Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerini fiziksel olarak hesaplamak mümkün değildir. Bu nedenle fonksiyonellerin gerçek formu tanımlanmamıştır ve bilindik fonksiyoneller cinsinden ifade etmek mümkündür:

$$E_c[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] \quad (2.66)$$

$$E_x[n(\vec{r})] = E_{ee}[n(\vec{r})] - E_{Hartree}[n(\vec{r})] \quad (2.67)$$

Denklem (numara)'de $T[n(\vec{r})]$ elektronlardan oluşan sistemin kinetik enerjisi ve $T_s[n(\vec{r})]$ ise etkileşimde olmayan hayali elektronların dalga fonksiyonları üzerinden hesaplanan kinetik enerjisidir. Aynı şekilde Denklem 2.77'de $E_{ee}[n(\vec{r})]$ terimi etkileşimde olan elektronların potansiyel enerjisidir ve $E_{Hartree}[n(\vec{r})]$ ise *Hartree* terimidir.

Değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri için güncel olarak iki yaklaşım geniş ölçüde kullanılmaktadır; bunlar Yerel Yoğunluk Yaklaşımı ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı'dır.

2.1.9.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY)

En eski ve en çok kullanılan fonksiyonel Yerel Yoğunluk Fonksiyoneli nümerik olarak kolay hesaplanmasına rağmen yeterince kesin sonuçlar vermektedir. Bu fonksiyonel kendi içinde klasik ve kuantum mekaniksel elektron-elektron itme enerjilerini barındırmaktadır. Buna ek olarak, hayali etkileşimde olmayan sistemin, gerçek elektronik sistem arasındaki kinetik enerji farkı da bu fonksiyonelin içinde hesaplanmaktadır. Yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) fonksiyonelinin yük yoğunluğu olan $n(\vec{r})$ terimi üzerindeki bağımlılığı aşağıdaki integral formülünde gösterilmektedir,

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) e_{xc}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.68)$$

YYY'de homojen olmayan elektron sisteminin, yerel uzayda homojen olduğu varsayılmaktadır. Fonksiyonel integralindeki $e_{xc}[n(\vec{r})]$ terimi, homojen elektron gazının değiş-tokuş ve korelasyon katkılarını içinde barındırmaktadır:

$$e_{xc}[n(\vec{r})] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}(\vec{r}) \quad (2.69)$$

Kuantum Monte Carlo hesabı yaparak Ceperly and Alder (1980), farklı yoğunluklarda etkileşimde olan homojen elektron gazı için toplam enerji hesabi yapmayı başarmışlardır. Bunun üzerine bulunan enerjiden analitik değiş-tokuş enerji farkını çıkararak korelasyon enerjilerini hesaplayabilmişlerdir.

2.1.9.2 Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGY)

YYY yaklaşımına göre sistemin homojen olması gerekmektedir, ancak gerçek sistemlerde çekirdeklerden ve elektronlardan dolayı uzaysal olarak değişen elektrik alanları mevcuttur. Bu nedenle yük yoğunluğunun uzaya göre türevlerini de hesaba

katmak gerekmektedir. Yük yoğunluklarının gradyenlerinin $|\nabla n(\vec{r})|$, $|\nabla n(\vec{r})|^2$, $\nabla^2 n(\vec{r})$ 'ye bağlı olduğu Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı'nın (GGY) integral formu Denklem 2.70'de ifade edilmiştir.

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad (2.70)$$

İntegraldeki f fonksiyonelinin farklı şekillerde geliştirilmesi GGY'nin farklılaşmasına yol açar.

2.1.10 Hellmann-Feynman teoremi

Daha önceki bölümlerde YFT kullanılarak atomik sistemlerin taban durum enerjisinin ve elektronik yük yoğunluklarının nasıl hesaplandığına dair bilgiler verildi. Bu etaplardan sonra çekirdekler üzerindeki elektrostatik kuvvetlerin hesaplanması ve geometrik optimizasyonların yapılması gerekmektedir. Genel olarak kuvvet aşağıdaki ifade ile verilebilir:

$$\vec{F} = -\nabla_{\vec{R}} E(\vec{R}) = \frac{\partial E}{\partial \vec{R}} \quad (2.71)$$

Kuantum mekaniksel sistemin enerjisi Hamiltoniyeinin beklenen değerine eşittir. Atomların koordinatları enerji fonksiyonunun parametreleri olduğu için, kuvvetlerin hesaplanmasında Hellman-Feynman teoremi [1] kullanılmaktadır.

$$\frac{\partial E}{\partial \vec{R}} = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.72)$$

Bu ifadeye göre, elektrostatik kuvvete, elektronların yük yoğunluğu ve çekirdeklerin pozisyonun katkısı bulunmaktadır.

2.1.11 Pseudopotansiyel

Atomik sistemlerdeki elektronların enerji bantları iletken ve valans bandı olarak ikiye ayrılmaktadır. İletken bandın kor elektronları, atomun çekirdeğine yakın koordinatlara

yerleşmektedir. Valans bant elektronları ise atomlar arası yük taşıma ve bağ yapma özelliklerini belirlemektedir. Dolayısıyla malzemenin özelliklerinin tanımlanmasında valans elektronları etkindir. Bu nedenle, kor elektronların etkisini göz önüne almadan sadece valans elektronlarının hesaba katılması hem hesaplama sonuçlarını değiştirecek derecede etkilememekte hem de nümerik hesaplamaların maliyetini ciddi boyutlarda düşürmektedir. Şöyle ki; çekirdeğe çok yakın elektronlar üzerindeki Coulomb potansiyeli çok büyük olduğu için, o elektronların dalga fonksiyonlarının kinetik enerjisinin de bu potansiyel enerjiyi karşılamak için büyük olması gerekmektedir. Bu tarz dalga fonksiyonlarında çok fazla titreşim bulunmaktadır ve çok sayıda Fourier birleşenleri vardır, ki bu da fazladan CPU zaman harcanmasına neden olmaktadır. Basitleştirilmiş potansiyellerin ilk defa kullanılması 1930'lara (Fermi, Kleimenn) dayanmaktadır.

2.1.12 Projektör Artırılmış Dalga metodu

Blöchl tarafından önerilen Projektör Artırılmış Dalga metodu (Projected Augmented Wave, PAW) metodu (Blöchl 1994) kristallerin elektronik özelliklerini daha kesin sonuçlarla hesaplamamızı sağlayan metotlardan birisidir. Yukarıdaki bölümde, DFT dalga fonksiyonlarının çekirdeğe yakın uzaylarda çok uç özellikleri olduğundan bahsettik. Çekirdek bölgesine yakın dalga fonksiyonlarının kinetik enerjiden kaynaklanan titreşimleri vardır ve bu da çok fazla Fourier bileşenlerden kaynaklanan hesaplama sürecinin artışına neden olmaktadır. Şunu da hatırlamak gerekiyor ki atomlar arası etkileşimlerde veya kimyasal bağlarda valans elektronların rolü önemlidir. PAW metodu çekirdek bölgesine yakın elektronları ihmal etmemizi ve onların çok titreşimli dalga fonksiyonunu daha pürüzsüz fonksiyon halinde yazmamızı sağlıyor. Pürüzsüz dalga fonksiyonunu toplam elektron dalga fonksiyonuna dönüştüren bir $\hat{T}$ dönüşüm operatörü yazalım.

$$|\psi_i\rangle = \hat{T}|\tilde{\psi}_i\rangle \quad (2.73)$$

Bu operator çekirdek merkezli bir operator olup sadece augmented küresinin içinde etkisi vardır. Her iki dalga fonksiyonunu temel fonksiyonlardan oluşan set halinde yazalım.

$$|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_{\alpha} |\tilde{\phi}_i^{\alpha}\rangle \quad (2.74)$$

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\alpha} |\phi_i^{\alpha}\rangle \quad (2.75)$$

Bu kürenin dışındaki alanda sıfıra eşit olan, lineer izdüşüm fonksiyonu seti $\langle \tilde{p}_i^{\alpha} |$ yazalım.

$$\sum_{\alpha} |\tilde{\phi}_i^{\alpha}\rangle \langle \tilde{p}_i^{\alpha} | = 1 \quad (2.76)$$

Yukarıdaki ifadeleri kullanarak, dönüşüm operatörü tanımlayabiliriz.

$$\hat{T} = 1 + \sum_{\alpha} (|\phi_i^{\alpha}\rangle - |\tilde{\phi}_i^{\alpha}\rangle) \langle \tilde{p}_i^{\alpha} | \quad (2.77)$$

PAW metoduna göre Schrödinger denklemi eşitlik 2.78'deki şekle dönüşüyor.

$$\hat{H}|\tilde{\psi}_i\rangle = \epsilon_i \hat{S}|\tilde{\psi}_i\rangle \quad (2.78)$$

Burada Hamiltonyene dönüşüm operatörü uygulanmıştır $\hat{H} = \hat{T}\hat{H}\hat{T}$.

2.1.13 Van der Waals etkileşimi

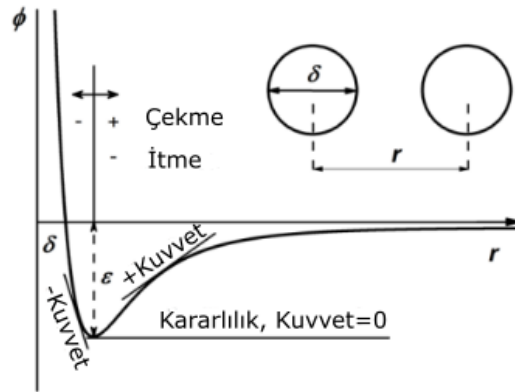
Van der Waals etkileşimi, moleküller arası zayıf etkileşimler olup, yük transferi yapmış molekül veya atomlar arasında oluşmaktadır. Birbirine yakın mesafede olan iki parçacığın kutuplaşmasının kararsızlığında oluşan kuvvetler van der Waals etkileşimlerine örnektirler. Bu etkileşimler, moleküller arasındaki en zayıf bağlanma türüdür ve uzaklığın büyük olduğu koşullarda sistemi etkilemeyecek kadar küçük değerler almaktadır. Van der Waals etkileşiminin basit bir örneğini verecek olursak, çekirdeğin etrafındaki yük yoğunluğu geçici bir değişime uğradığında bu değişimden kaynaklanan anlık dipoller oluşmaktadır ve böylece çekirdek, yakınındaki herhangi bir atoma elektrostatik çekme veya itme kuvveti uygular. Bu etkileşimler, mesafeye bağlı olduğu için yaklaşık olarak 0.6 nm'den büyük uzaklıklarda van der Waals etkileşimleri ihmal edilebilir. YFT hesaplamalarında van der Waals enerjileri, Kohn-Sham enerjisine bir düzeltme terimi olarak eklenmektedir.

2.1.14 Fononlar

Fononlar, kristal yapıların çekirdeklerinin denge pozisyonlarında titreşimlerinin matematiksel sonucudur. Kristal yapının stabilitesini stres durumunda veya denge durumunda bulmak için, Brillouin bölgesinde fonon bant dağılımının incelenmesi gerekmektedir. Düşük sıcaklıklarda veya mutlak sıcaklığa yakın sıcaklıklarda kristal yapıların çekirdekleri, en düşük enerji durumunda olduğu için neredeyse tamamen hareketsiz durumda bulunmaktadır. Doğal koşullarda kristal yapıların, her zaman termal enerjileri vardır ve bu enerjiler çekirdeklerin titreşim hareketiyle açıklanmaktadır. Atomlar arasındaki kimyasal bağlardan dolayı bu çekirdeklerin titreşimleri, bu sistemin sanki bir yay gibi davranmasını sağlamaktadır. İki kütleli yay gibi davranma durumu *Hooke* yasası olarak bilinmektedir (Denklem 2.83).

$$\vec{F}_{ij} = -k|\vec{r}_{ji}|\hat{r}_{ji} \quad (2.83)$$

İki atom arasındaki potansiyel enerji (ϕ) ve mesafe etkileşimi ($\vec{r}$) Lennard-Jones matematiksel modeliyle ifade edilmektedir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Lennard-Jones potansiyeli

Bu grafikte enerjinin en düşük olduğu değerler o mesafede bulunan atomların dengede olduğunu göstermektedir. Fonon enerjileri düşük enerji değerlerine sahip olduğu için Lennard-Jones potansiyelindeki denge aralığını harmonik bir fonksiyon olarak varsayıp bu yaklaşım üzerinden fonon titreşimlerini incelemek mümkündür. Bu tezde fonon hesapları için küçük yer değiştirme metodu kullanılmıştır. Birim hücre yapısı yeterli ölçülere kadar büyütülmekte ve kuvvet matrisi bu geometri üzerinden

oluşturulmaktadır. Kristal yapının çekirdek pozisyonlarına küçük yer değiştirme vektörleri eklenirse

$$\vec{R}_I(t) = \vec{R}_I^0 + \vec{u}_I(t) \quad (2.84)$$

Her çekirdeğin hareket denklemi aşağıdaki formülde gösterilmektedir:

$$M_I \frac{d^2 \vec{u}_I}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \vec{u}_I} \quad (2.85)$$

Atomlardaki küçük yer değiştirmelerin potansiyel yüzeyi nasıl etkilediğini görmek için toplam potansiyelin Taylor serisini açalım:

$$U_{Harm} = U_0 + \sum_{I\alpha} \frac{\partial U}{\partial \vec{R}_{I\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha, J\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_{I\alpha} \partial \vec{R}_{J\beta}} \vec{u}_{I\alpha} \vec{u}_{J\beta} + O(u^3) \quad (2.86)$$

Taylor serisindeki ikinci terim (sistemin toplam kuvveti) sıfıra eşittir ve sonuç olarak yukarıdaki ifade Denklem 2.87'ye basitleşmektedir:

$$U_{Harm} = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{I\alpha, J\beta} \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_{I\alpha} \partial \vec{R}_{J\beta}} \vec{u}_{I\alpha} \vec{u}_{J\beta} \quad (2.87)$$

Bu ifadedeki Sigma notasyonun içindeki toplama faktörleri olan kuvvet sabiti matrisini daha basit şekilde ifade edecek olursak:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_{I\alpha} \partial \vec{R}_{J\beta}} = K_{I\alpha, J\beta} \quad (2.88)$$

Yapının hareket denklemi 2.89'da ifade edilmiştir.

$$M_I \frac{d^2 \vec{u}_{I\alpha}}{dt^2} = - \sum_{J\beta} K_{I\alpha, J\beta} \vec{u}_{J\beta} \quad (2.89)$$

Bu diferansiyel denklemin çözümünün $\vec{u}_{I\alpha}(t) = \vec{u}_{I\alpha}^0 e^{i\omega t}$ olduğunu varsayarsak, yukarıdaki ifade Denklem 2.90'a dönüşmektedir:

$$\sum_{J\beta} K_{I\alpha, J\beta} \vec{u}_{J\beta}^0 = M_I \omega^2 \vec{u}_{I\alpha}^0 \quad (2.90)$$

Kütle faktörlerinden kurtulalım:

$$\sum_{J\beta} \frac{K_{I\alpha, J\beta}}{\sqrt{M_I M_J}} \sqrt{M_I} \vec{u}_{J\beta}^0 = \omega^2 \sqrt{M_I} \vec{u}_{I\alpha}^0 \quad (2.91)$$

Yukarıdaki denklemin sadeleşmiş formu:

$$\sum_{J\beta} D_{I\alpha,J\beta} e_{J\beta} = \omega^2 e_{I\alpha} \quad (2.92)$$

Burada, $D_{I\alpha,J\beta} = \frac{K_{I\alpha,J\beta}}{\sqrt{M_I M_J}}$ dinamik matrisi, $e_{J\beta} = \sqrt{M_I} u_{J\beta}^0$ ve $e_{I\alpha} = \sqrt{M_I} u_{I\alpha}^0$ kütle ölçekli titreşim modlarıdır.

$$D_{I\alpha,J\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 U}{\partial \vec{R}_{I\alpha} \partial \vec{R}_{J\beta}} \quad (2.93)$$

Dinamik matrisinden yararlanarak denklem 2.93'ün çözülmesiyle, kristal yapının ω^2 titreşimlerinin karesi elde edilir. Sonucun pozitif çıkması, yapının kararlı olduğu anlamına gelir çünkü fononların pozitif enerjileri vardır. Fakat titreşim karesi negatif sonuçlar veriyorsa, ω kompleks uzayda olduğundan, yapıların kararsız olduğunu varsayabiliriz.

2.2 Moleküler Dinamik

Önceki bölümlerde elektron yoğunluğu ve çekirdeklerin pozisyonları üzerinden sistemlerin elektronik yapılarını incelemek için YFT'nin öneminden bahsettik. Fakat, biyomoleküler sistemlerin, iki boyutlu yüzeylerin, sıvıların veya hacimsel yapıların atomlarının hareketlerini ve başka moleküler yapılarla elektrostatik etkileşimlerini incelemek de farklı bilim dalları açısından önemlidir (malzeme bilimleri, sağlık sektörü, ilaç tasarımı). Bu tarz çalışmalar, Moleküler Dinamik (Molecular Dynamics, MD) simülasyonlarının genel yapısını oluşturan basit hesaplamalar ile yapılmaktadır. Bu hesaplamalarda her atomun uzaysal konumu, Newton'un ikinci kuramını kullanarak elde edilen zamana bağlı bir fonksiyon olarak öngörülmektedir. Kabaca, her atoma uygulanmış elektrostatik kuvvetler hesaplanarak zaman dilimleri üzerinden hız ve konum güncellenmektedir. Sonuç olarak, moleküler dinamik simülasyonu, kısa bir zaman diliminde atomik yapının nasıl davrandığını betimleyebilmektedir. Moleküler yapıların atomlarının y ve elektrostatik etkileşimlerini moleküler boyutta deneysel olarak gözlemlemek mümkün olmadığı için, MD simülasyonları bu etkileşimleri atomik ölçekte ve küçük zaman dilimlerinde incelememize olanak sağlamaktadır. Atomlar

zerindeki kuvvetler moleküler mekanik kuvvet alanı yaklaşımla hesaplanmaktadır. Bu metot kuantum mekaniksel hesaplamaların ve deneysel ölçüm verilerinin uyarlanmış sonucudur. Bu metotlar, sürekli güncellemesine rağmen hala tamamlanmamış durumdadırlar. Bu yüzden farklı sistemlere, özel olarak tasarlanmış kuvvet alanları (Miguel 2011) kullanılmaktadır. MD simülasyonlarının atomik bağlar arasındaki etkileşimleri ve kimyasal bağları içermediğini söylemiştik. Fakat bu tarz etkileşimleri moleküler dinamik bazında Kuantum Mekanik/Moleküler Mekanik [QM/MM] (Warshel ve Levitt 1976) metotlarını kullanarak incelemek mümkündür. Kovalent bağdaki değişimleri spesifik olarak incelenmesi için sistemin simülasyonu kuantum mekanik ve moleküler dinamik kavramları üzerinden modellenmektedir (Senn vd. 2009). Simülasyon teknikleri, algoritmalar ve bilgisayar donanımlarının gelişmesi sonucu olarak MD hesapları, daha uzun zaman aralığında ve daha düşük maliyetli yapılmaktadır.

3. HESAPLAMA METODU

Bu çalışmada YFT hesaplamaları için Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) ve Quantum Espresso (QE) yazılımları kullanılmıştır. Elektron-çekirdek etkileşimleri için PAW metodu kullanılmış ve kinetik enerji kesme değeri 500 eV olarak seçilmiştir. Elektronların değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerini hesaplamak için, GGY'nin Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (Perdew vd. 1996) fonksiyonelleri uygulanmıştır. Moleküler yapılardaki anlık dipol etkileşimlerimden kaynaklanan van der Waals enerjilerini hesaba katmak için DFT-D3 (denklem) metodu kullanılmıştır (Grimme vd. 2010 ve Grimme vd. 2011). DFT-D3 DFT-D2'ye (Grimme 2006) göre daha maliyetlidir fakat daha kesin sonuçlar vermektedir.

$$E_{dagilim} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_{at}} \sum_L \left(f_{d,6}(r_{ij,L}) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{ij,L}) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \right) \quad (3.1)$$

Hesaplamalar için seçilen BC nanoyüzeyi 7x7 birim hücreden oluşmuş olup, 49 tane C ve 49 tane B atomu içermektedir. Tabakaların öz etkileşimlerini engellemek için z eksenindeki ardışık iki tabaka arasında 34.5 Å vakum boşluğu bırakılmıştır.

Brillouin bölgesi birim hücre hesabi için Monkhorst-Pack (Monkhorst vd. 1976) **k** noktaları uzayında 7x7x1 grid oluşturulmuştur. Geometrik optimizasyon için Konjuge Gradyan (Conjugate Gradient, CG) nümerik algoritması kullanılmıştır (Broyden vd. 1970). Özuyumlu alan hesaplarındaki enerji yakınsama eşiği 10⁻⁶ eV olarak alınmıştır. İyonik iterasyonların tamamlanması için atomlar üzerindeki etkileşim kuvveti olan Hellmann-Feynman kuvvetlerinin kesilim eşiği 0.01 eV/Å olarak seçilmiştir.

BC yüzeyin kararlılık durumunu incelemek için fonon ve moleküler dinamik hesapları yapılmıştır. Bu amaçla, 4x4 genişliğinde bir BC yüzeyi oluşturularak Quantum Espresso'ya entegre edilmiş DFPT (Density Functional Perturbation Theory) metodu uygulanmıştır. Moleküler dinamik hesapları için VASP'in NVT istatistiksel topluluğunu ve Nosé termostatını (Nosé 1984) kullanarak 300 K ve 350 K olmak üzere iki farklı sıcaklıkta hesaplama yapılmıştır.

Optimize olmuş geometrik yapılarda yük farkı incelenmiş ve yük transferi verileri Vesta programı kullanılarak 3 boyutlu (3D) biçimde görselleştirilmiştir. Yapıların-adsorpsiyon enerjilerini bulmak için

$$E_{Ads} = E_{yuzey+molekul} - (E_{yuzey} + E_{molekul}) \quad (3.2)$$

formülü kullanılmıştır. Bu tez çalışmasındaki VASP ve Quantum Espresso hesaplamaları TÜBİTAK ULAKBİM’de yapılmıştır.

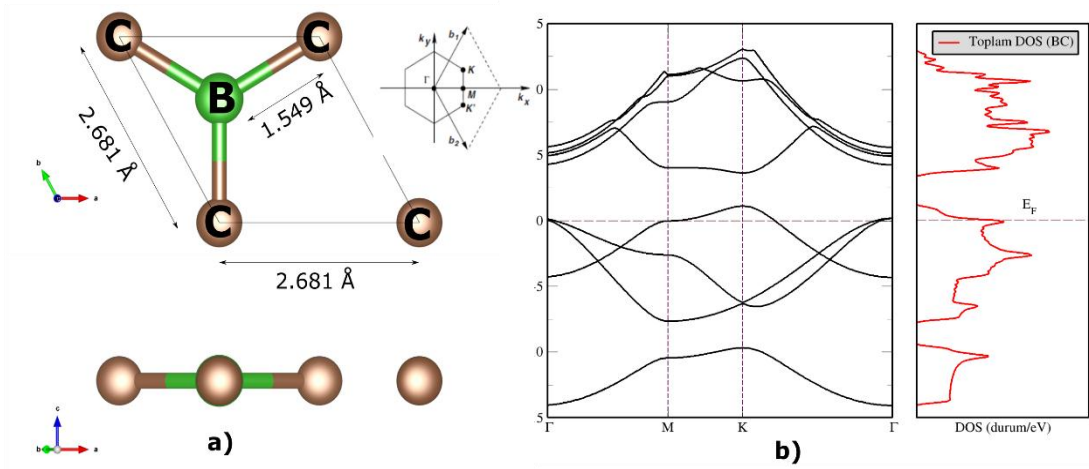


4. BULGULAR VE ANALİZ

Bu çalışmada tek katmanlı bor karbür (**BC**) yüzeyinin nörotransmitter bir molekül olan dopaminle (**DA**) ilk prensiplere dayalı hesaplamaları incelenmiştir. Burada cevaplamaya çalıştığımız iki önemli araştırma sorusu vardır. Birincisi, literatürde hakkında çok az bilgi bulunan tek katmanlı teorik **BC** yüzeyinin **DA** molekülü için potansiyel bir biyosensör veya biyo-taşıyıcı olup olmadığının belirlenmesi, ikincisi ise **BC** üzerindeki yüzey kusurlarının veya yer değiştirmeli katkılamaların sonuçları nasıl etkileyeceğidir. İlk soruya yanıt vermek için, kusursuz temiz **BC** yüzeyinin yapısal ve elektronik özellikleri incelenmiş ve sonrasında olası **BC+DA** konfigürasyonlarının geometrik optimizasyonları yapılmıştır. Böylece, **DA** ile **BC** arasındaki en kararlı etkileşim geometrisi belirlenmiş ve bu durumlar için yapıların elektronik benzerlikleri/farklılıkları tespit edilip yük transferleri incelenmiştir. Aynı çalışmalar, tek B atom kusurlu (**BC:svB**), tek C atom kusurlu (**BC:svC**), çift kusurlu (**BC:dv**) ve N atomlu yer değiştirmeli katkılamalı (**BC:sbN**) yüzeyler için de gerçekleştirilmiştir. **BC** yüzeyinin diğer biyolojik moleküllerle etkileşimine dair daha geniş spektrumda bilgi üretebilmek için, tez çalışmasının son kısmına kanser tedavisinde kullanılan 5-fluorouracil (**5-Fu**) molekülünün **BC** ile etkileşimi de dahil edilmiştir.

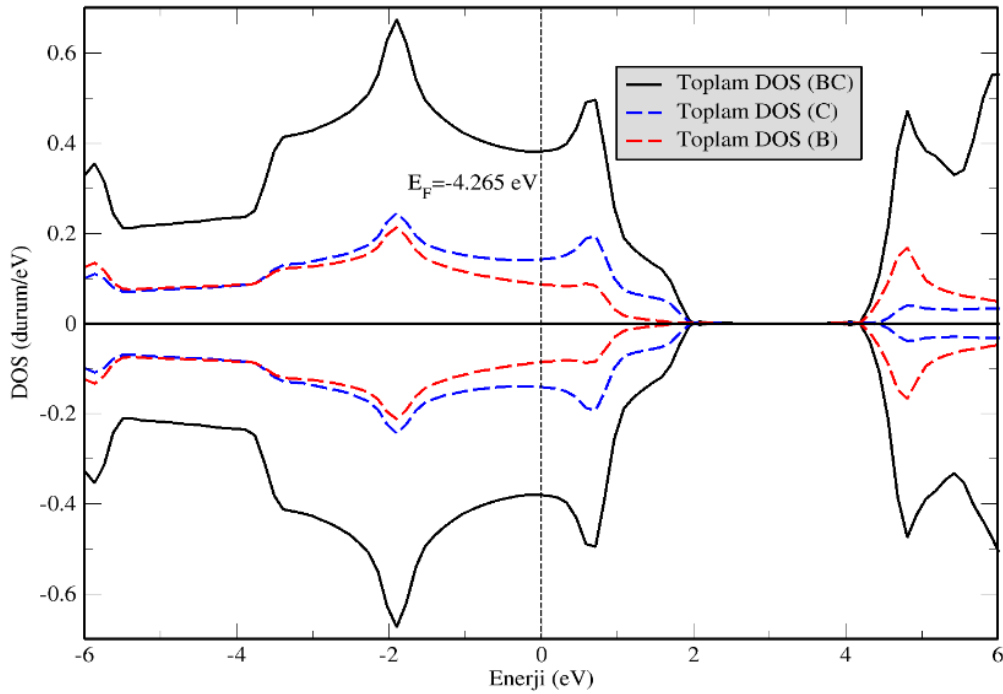
4.1 Birim Hücre

Geometrik olarak optimize edilmiş **BC** birim hücresinin örgü parametreleri Şekil 4.1a'da gösterilmiştir. Burada, a ve b örgü parametreleri eşit olup, büyüklüğü 2.681 Å ve aralarındaki açı ise 120°'dir. B ve C atomları arasındaki bağ uzunluğu ise 1.549 Å olarak hesaplanmıştır. Mishra vd. (2020)'nin çalışmasında, örgü parametresi ve B–C bağ uzunluğu 2.68 Å ve 1.55 Å olarak verilmiştir. BC üzerinde yapılmış başka bir çalışmada ise (Yeganeh vd. 2020), örgü parametresi 2.775 Å, B–C bağ uzunluğu ise 1.602 Å olarak bulunmuştur. Kaderoglu vd. 2021'de ise bu iki değer 2.683 Å ve 1.549 Å olarak verilmiştir. Bu tez çalışmasında BC birim hücresi için hesaplanan değerler ile yukarıdaki literatürde gözlenen değerler arasında maksimum ~%3.4'lük bir fark görülmektedir ki bu durum kullanılan *ab-initio* yazılımlarının ve optimizasyon parametrelerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1 a. BC birim hücresinin örgü parametreleri. b. Band ve DOS yapıları

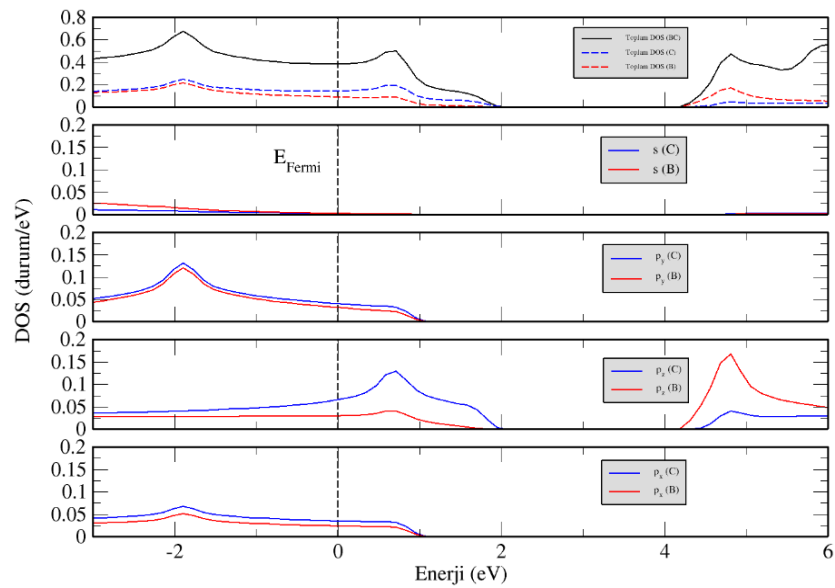
Şekil 4.1.b’de BC yüzeyinin toplam durumlar yoğunluğu (DOS) ve enerji band yapısı görülmektedir. Burada, Fermi seviyesi -4.265 eV olarak hesaplanmış olup, bu değer şekil üzerinde sıfıra çekilmiştir. Valans bandın Fermi seviyesinin üzerinde olduğu için yapının metalik karakterde olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.2 BC birim hücresinin toplam DOS grafiği

Ayrıca, Şekil 4.2’de görüldüğü üzere polarize olmuş spin durumları simetriktir. Bu nedenle bu yapının belirgin manyetik özellikler göstermeyeceği sonucuna varılmıştır. C ve B atomlarının atomik ve orbital parçalı durum yoğunlukları (PDOS) karşılaştırıldığında, C atomunun Fermi seviyesi yakınlığında toplam duruma olan katkısının B atomuna göre daha fazla olduğu görülmektedir. Fermi seviyesinin altında ise, PDOS’ların birbirine yakın olduğu bulunmuştur ki bu hibritleşme C ve B atomları arasındaki σ bağından kaynaklanmaktadır.

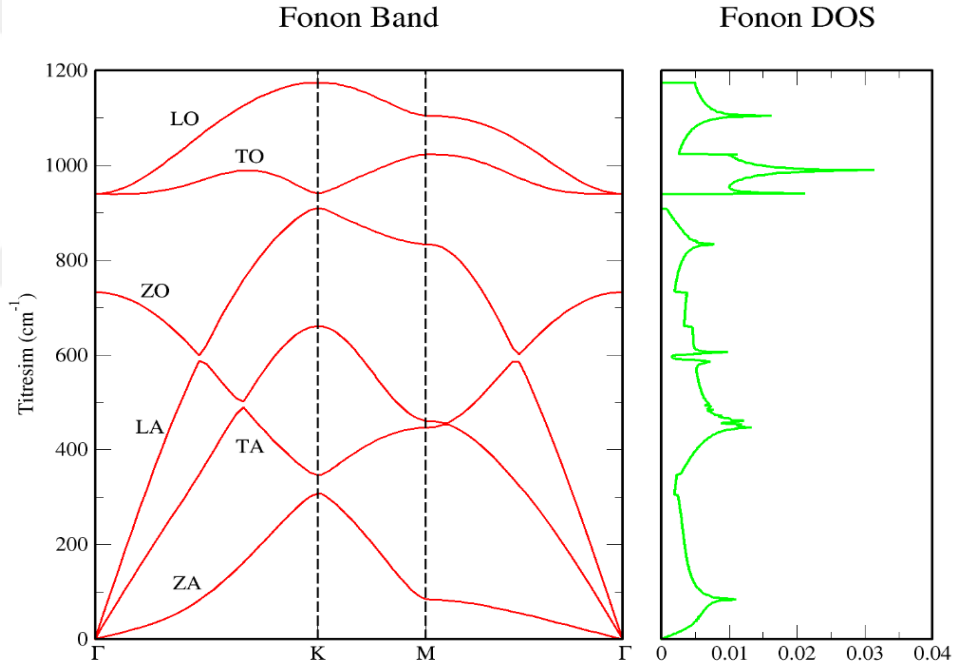
Şekil 4.3’de ise B ve C atomlarının s , p_x , p_y ve p_z orbitalleri karşılaştırılmıştır. Fermi seviyesi altında, -3 ve 0 eV enerji aralığında s orbitallerinden gelen katkı çok küçüktür, bu orbitaller çok daha düşük enerji seviyelerinde daha kuvvetli katkı yaparlar. Aynı enerji aralığında, p_x ve p_y durum yoğunlukları daha belirgin olup, p_y , p_x ’e göre daha kuvvetlidir. Fermi seviyesinin üzerinde 0–2 eV enerji aralığında p_z durum yoğunluklarının toplam durum yoğunluğuna katkıları, p_x ve p_y ’e göre çok daha kuvvetlidir. Daha yüksek enerjilerde ise (>4 eV) sadece p_z durum yoğunlukları gözlenmektedir. Sonuç olarak, Fermi değeri civarındaki durumlar çoğunlukla B ve C atomlarının p orbitallerinden kaynaklanmaktadır. Fermi civarında C atomunun katkısı daha baskın halde iken, daha yüksek enerji seviyelerinde (>4 eV) B atomundan gelen katkının daha büyük olduğu



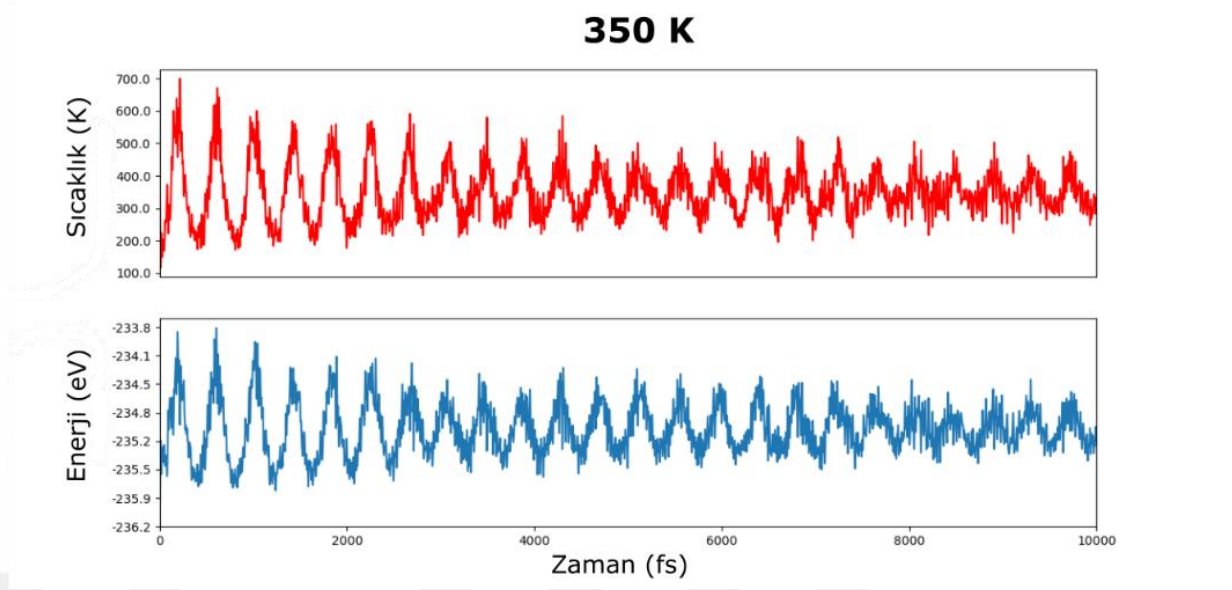
Şekil 4.3 BC birim hücresinin PDOS grafikleri

4.2 Yapısal Kararlılık Hesapları

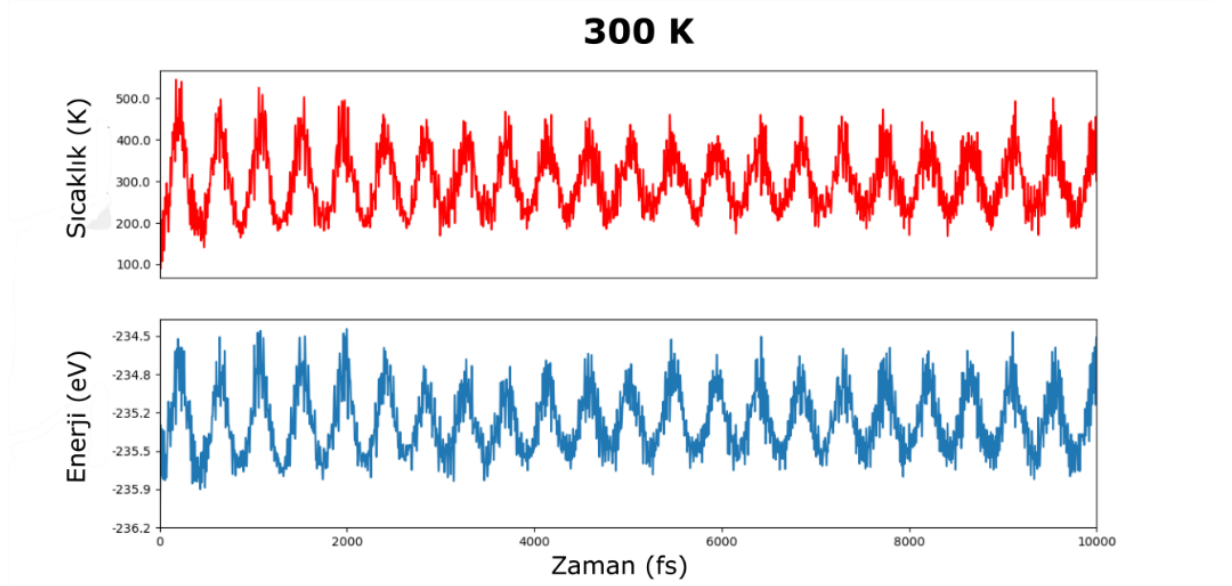
Bir önceki bölümde birim hücre hesaplarından bahsettik, fakat büyütülmüş süper hücrenin dinamik olarak kararlı bir yapı olup olmadığının belirlenmesi ilerleyen çalışmaların sürdürülmesi için önemli bir basamaktır. Kararlılık testleri için fonon ve moleküler dinamik olmak üzere iki farklı hesap yapıldı. Şekil 4.4’de BC yapısının QE yazılımı kullanılarak bulunan fonon band ve DOS diagramları çizilmiştir. Birim hücre optimizasyonun VASP yazılımıyla yapıldığını daha önce belirtmiştik, fakat VASP ve QE sonuçlarının farkını karşılaştırmak adına aynı optimizasyon hesapları QE’de de yapıldı. VASP ve QE’den elde edilen yapısal parametrelerde anlamlı sayılabilecek bir fark bulunamadı. Kararlılık testlerinde, 4x4 boyutta büyütülmüş BC yüzeyi kullanıldı.



BC birim hücresi iki farklı atomdan oluştuğu için fonon band yapısında altı farklı titreşim gözlenmiştir. İlk üç mod (ZA, TA ve LA) düşük enerjili akustik titreşim modları,-son üç mod ise (ZO,TO ve LO) yüksek enerjili optik titreşim modlarıdır. Şekil 4.4’deki fonon DOS grafiğinde negatif değerlerde titreşimler görülmediğinden, BC süper hücresinin yapısal olarak kararlı olduğu söylenebilir.



Şekil 4.5 350 K sıcaklığında yapılmış MD simülasyonunun sıcaklık ve enerji grafikleri.



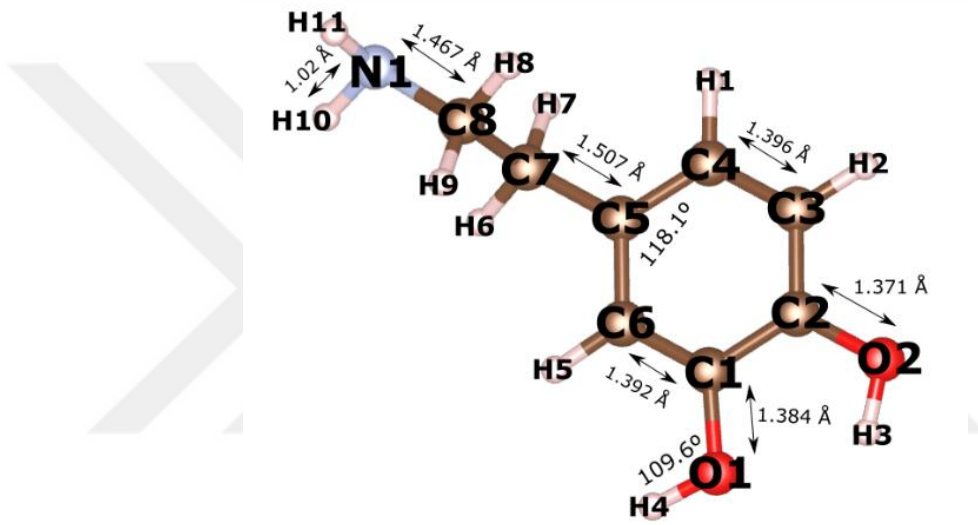
Şekil 4.6 300 K sıcaklığında yapılmış MD simülasyonunun sıcaklık ve enerji grafikleri

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da 4x4 BC yüzeyinin toplam 10 ps zaman diliminde 1 fs adım aralıklarıyla yürütülmüş MD hesaplarının enerji-zaman grafikleri görülmektedir. Burada, yapıya uygulanmış sıcaklık etkeninden kaynaklanan harmonik dalgalanmalar gözlenmektedir. 350 K ve 300 K olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yapılmış olan simülasyonda ortalama enerji değerleri -234.7 eV ve -234.9 eV olarak bulunmuştur. Her iki sıcaklık için de toplam enerji değerlerindeki dalgalanmalar çok küçüktür ve BC yapısında bozulma gözlenmemiştir. Bu nedenle BC yüzeyinin 300 K ve 350 K sıcaklıklarda kararlı olduğu söylenebilir.

Özetle, fonon ve MD hesaplarının sonuçlarına bakarak, BC yapısının oda sıcaklığı civarında kararlı bir yüzey olduğu görülmektedir.

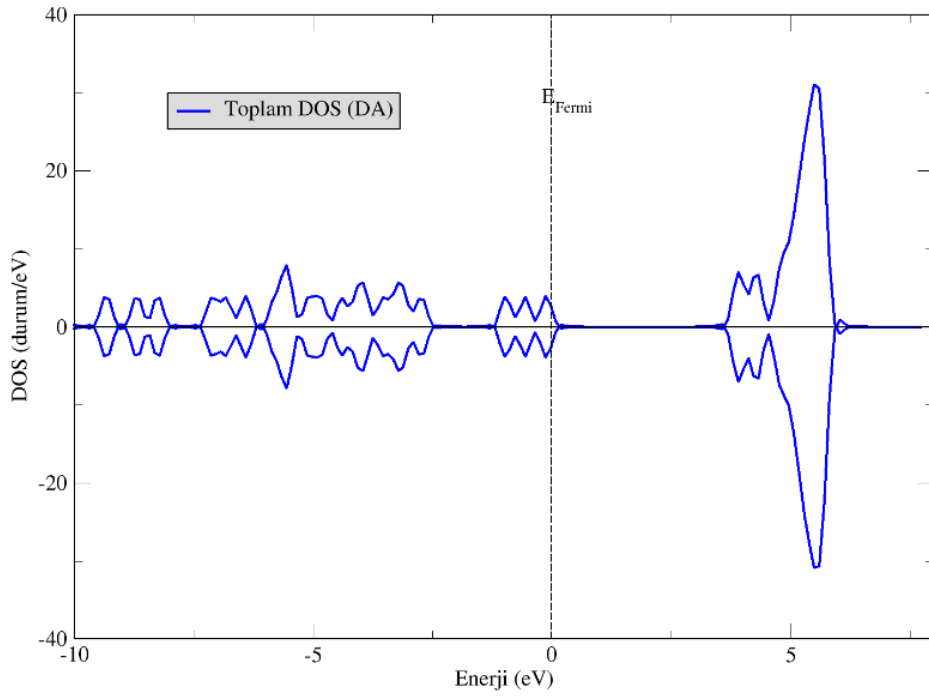
4.3 Dopamin Molekülü (DA)

Çalışmamızda yüzeye tutunması incelenecek olan molekül dopamindir (DA). Kimyasal formülasyonu $C_6H_3(OH)_2-CH_2-CH_2-NH_2$ olan serbest DA'nın geometrisi Şekil 4.7'de görülmektedir. Bu molekül önemli bir uyarıcı nörotransmitter olup, şiddetli eksiklikleri



Şekil 4.7 Geometrik optimizasyonunu tamamlamış dopamin molekülü

Alzheimer hastalığı (Pan vd. 2019) ve Parkinson hastalığıyla ilişkilendirilmektedir. (Merims ve Giladi 2008). Bu molekülün hesaplanan açı değerleri ve bağ uzunlukları şekil üzerinde verilmiştir ve bu değerler literatür ile uyumludur (Soltani 2019). Buradaki değerleri karşılaştırsak, Soltani'nin çalışmasında C6-C5-C4 açı değeri 188.1° ve H4-O1-C1 açı değeri 109.6° olarak hesaplanmıştır.



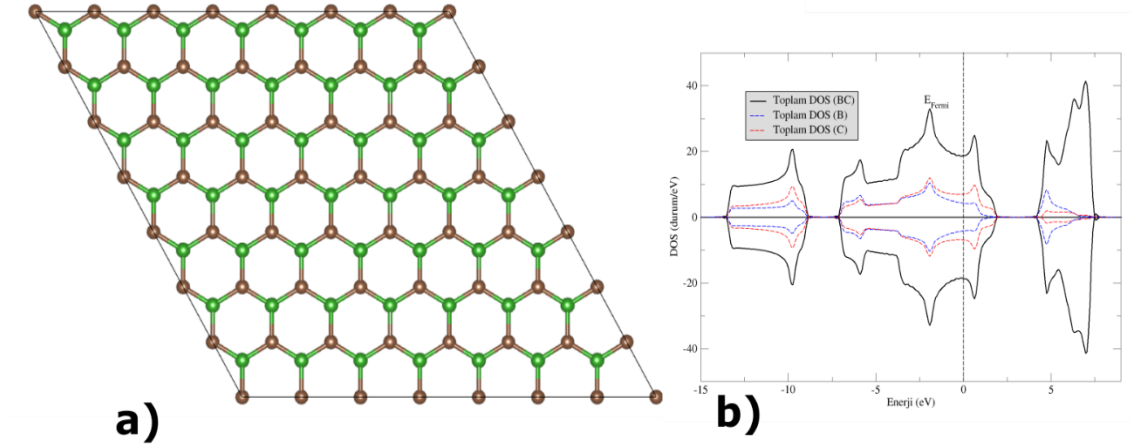
Şekil 4.8 Dopamin molekülünün DOS grafiği

Şekil 4.7'deki dopaminin benzen halkasındaki C1-C6 ve C4-C3 bağ mesafesi 1.390 Å ve 1.397 Å olarak bulunmuştur. Oksijen ve karbon bağları olan O1-C1 ve O2-C2 mesafeleri Soltani'nin makalesinde 1.40 Å ve 1.365 Å olarak verilmiştir. Şekil 4.8'de ise molekülün toplam DOS yapısı gösterilmektedir.

4.4 Alttaş Olarak Kullanılacak Kusursuz ve Kusurlu Yüzeyler

Kusursuz yüzey:

Yüzeye tutunan komşu **DA** molekülleri arası etkileşmeyi engellemek için geniş bir alttaş kullanmak hesapların güvenilirliği açısından gereklidir. Bu yüzden DA adsorpsiyonu için BC birim hücresi 7x7 boyutuna kadar büyütülerek optimize edilmiş, süper hücrenin örgü parametreleri 18.78 Å olarak bulunmuştur (Şekil 4.9.a). Süper hücre modellemesi sonucu z-ekseni boyunca dizilen ardışık yüzeylerin birbiriyle etkileşimlerini engellemek için ise c parametresi 34.5 Å olarak alınmıştır.

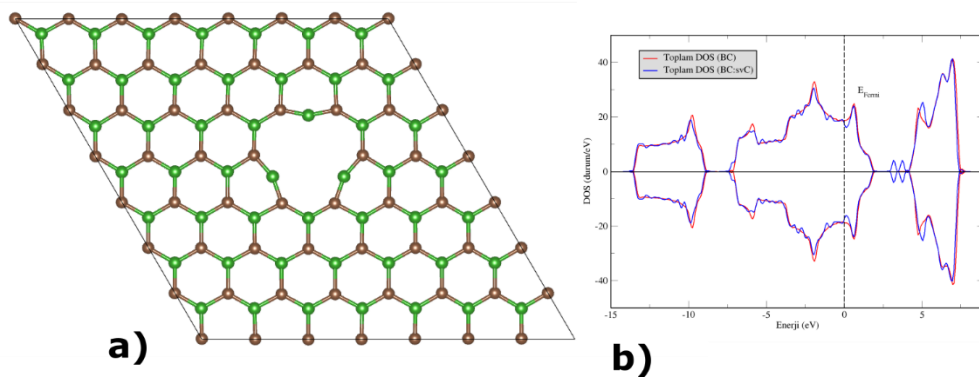


Şekil 4.9 a. 7x7 Temiz yüzeyin geometrisi. b. Yüzeyin DOS grafiği

Şekil 4.9.b'deki kusursuz BC yüzeyin DOS grafiğini incelediğimizde yüzeyin metalik olup manyetik özellikliğinin olmadığını söyleyebiliriz. İdeal yüzeylerin yapay olarak kusurlu hale getirilmesi sonucunda farklı elektronik ve manyetik özellikleri olan malzemeler tasarlanmaktadır. İlaveten, fiziksel üretim sürecinde, yüzey kusurlarının oluşması deneysel olarak oldukça sık rastlanan bir durumdur. Bu nedenle çalışmanın bu aşamasında hem farklı elektronik özellikler kaydetmek hem de olası yüzey kusurlarının DA adsorpsiyonuna etkilerini belirlemek amacıyla BC yüzeyinde çeşitli kusurlar oluşturulmuştur. Bu kusurlar şu şekildedir;

- Tek C atom kusurlu yüzey (**BC:svC**)
- Tek B atom kusurlu yüzey (**BC:svB**)
- Çift atom kusurlu yüzey (**BC:dv**)
- N atomlu yer değiştirmeli katkılamalı yüzey (**BC:sbN**)

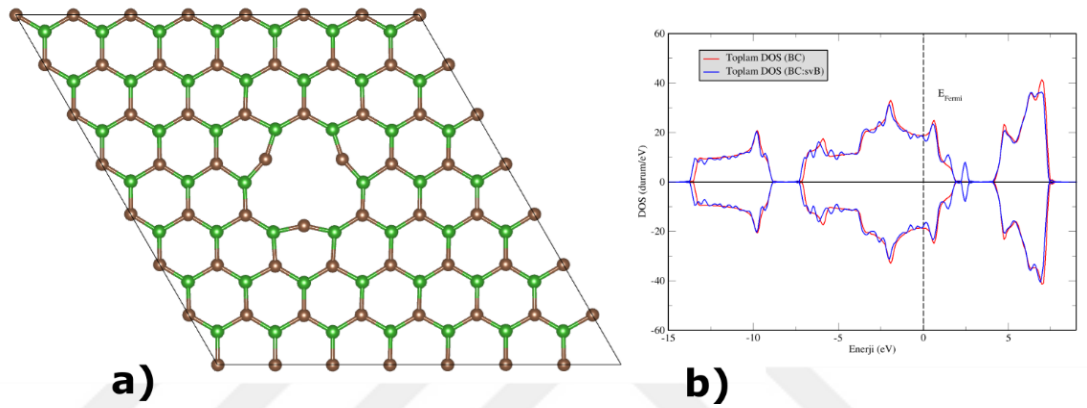
Tek C atom kusurlu yüzey:



Şekil 4.10 a. C atom kusurlu yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği

Tek C atom kusurlu yüzey elde etmek için kusursuz BC nanoyüzeyinden merkeze yakın koordinatlardaki bir C atomu çıkarılmıştır. Geometrik optimizasyon sonucunda kusur bölgesindeki B–C bağ uzunlukları 1.43 Å'a kadar küçülmüştür (Şekil 4.10.a). Şekil 4.10.b'de **BC** ve **BC:svC** yüzeylerinin toplam DOS'ları karşılaştırıldığında **BC:svC** yüzeyinin, **BC**'den farklı olarak, 2–4 eV enerji aralığında iki yeni duruma sahip olduğu görülmektedir.

Tek B atom kusurlu yüzey:

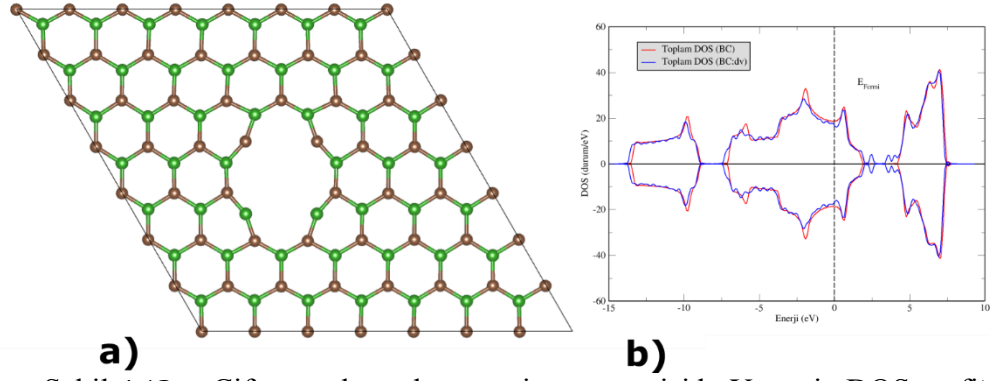


Şekil 4.11 a. B atom kusurlu yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği

İkinci olarak, kusursuz yüzeyin merkez bölgesinden bir B atomu çıkarılarak geometrik optimizasyon hesapları yapılmıştır. Kusur sınırlarındaki B–C bağı 1.45 Å'a kadar küçülmüştür. **BC:svB**'nin toplam DOS grafiğine bakıldığında (Şekil 4.11.b) 2–2.8 eV aralığında yeni bir durum oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.10 b ve Şekil 4.11 b'de gözlenen yeni durumların pozisyon farklılığı, B ve C atomlarının elektronegatifliği arasındaki farktan kaynaklanmaktadır.

Çift kusurlu yüzey oluşturmak için BC'nin merkezinden ardışık pozisyonundaki bir B ve bir C atomu çıkarılarak geometrik optimizasyon yapılmıştır (Şekil 4.12.a). Kusur kenarlarındaki B–C bağ uzunluğu 1.44 Å'a kadar küçülmüştür. Şekil 4.12.b'deki DOS grafiklerini incelendiğinde 2.5–4 eV aralığında yeni durumların oluştuğu görülmektedir.

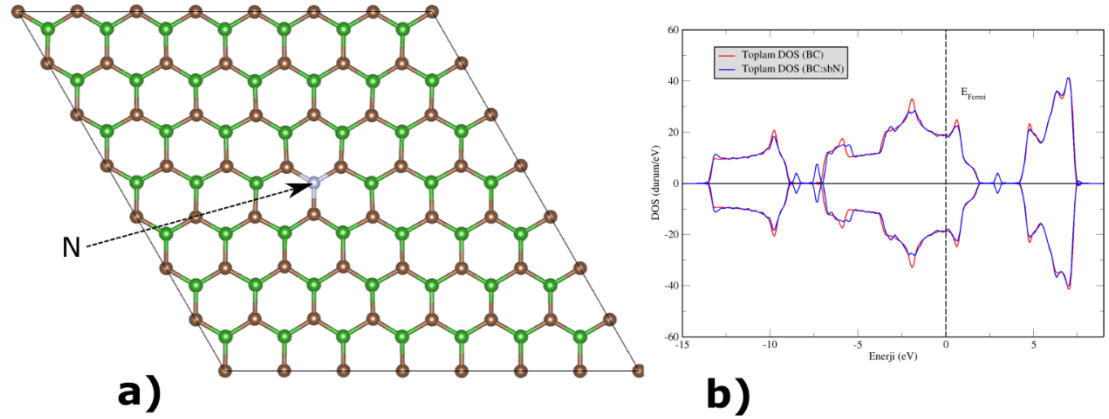
Çift atom kusurlu yüzey:



Şekil 4.12 a. Çift atom kusurlu yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği

N atomlu yerdeğişmeli katkılamalı yüzey:

Bu kusur modelinde, BC yüzeyinin merkezindeki B atomu çıkarılarak yerine N atomu katılmıştır. Burada N ve C atomları arasındaki bağ uzunlukları 1.42 Å olarak bulunmuştur. Bu katkılamanın hem 3 eV civarından hem de -7 eV ile -9 eV aralığında yeni durumlar yarattığı Şekil 4.13.b’de görülmektedir.



Şekil 4.13 a. N atomlu yerdeğişmeli katkılamalı yüzeyin geometrisi b. Yüzeyin DOS grafiği

Bu dört farklı kusur durumunun, elektronik yapıda bazı değişiklikler yaratmış olmalarına rağmen, BC’nin metalik karakterini değiştirmedeği ortadadır. İlaveten, bu dört durumun da spin polarize DOS’ları simetriktir, dolayısıyla bu kusurların manyetik özelliğe bir etkisi olmamıştır. Çizelge 4.1’de ise kusursuz ve kusurlu yüzeylerin hesaplanan toplam enerji değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.1 Kusursuz ve kusurlu yüzeylerin hesaplanan toplam enerjileri

BC (eV)	BC:svB (eV)	BC:svC (eV)	BC:dv (eV)	BC:sbN (eV)
-725.424	-715.500	-717.341	-708.491	-728.899

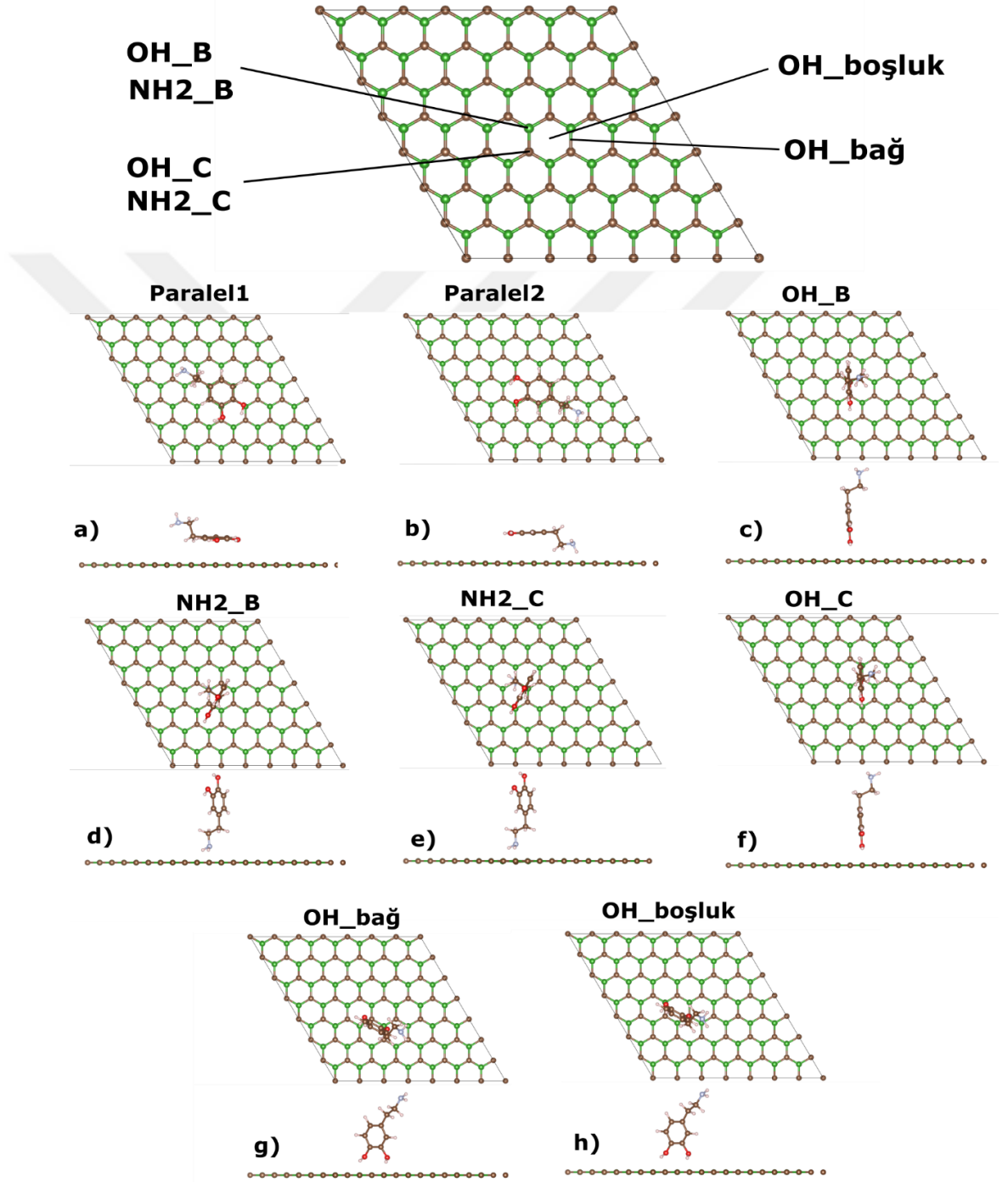
4.5 BC Üzerine Dopamin Adsorpsiyonu

Önceki kısımda kusursuz ve kusurlu yüzeylerden bahsedildi ve bu yüzeylerin DOS grafikleri karşılaştırıldı. Bu kusurların yüzeyin metalik karakterini değiştirmedeği gözlemlendi. BC birim hücrenin hesaplarında yapısının manyetik özelliğinin olmadığını söylemiştik. Kusurlu yapılarda da bu özelliğın değişmediğini kaydettik. Çalışmanın bu aşamasında ise **DA** molekülünün yukarıda modellenen kusursuz ve kusurlu yüzeylerle etkileşimi çalışılmıştır. Bu amaçla BC+DA, BC:svC+DA, BC:svB+DA, BC:dv+DA ve BC:sbN+DA konfigürasyonları oluşturularak yapısal ve elektronik özellikleri belirlenmiştir.

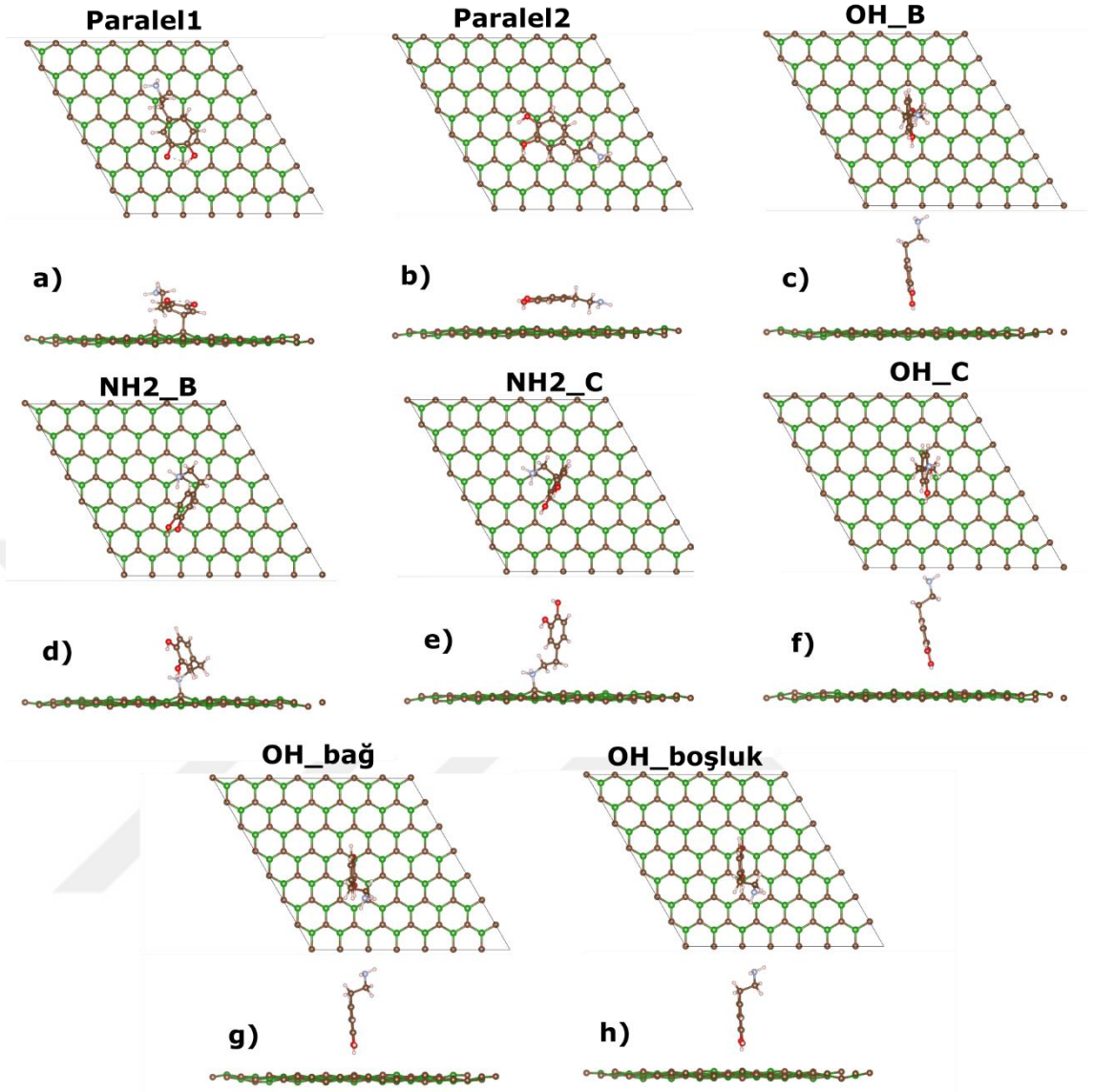
4.5.1 BC+DA

İlk olarak, kusursuz **BC** üzerinde **DA** molekülünün adsorpsiyonu incelenmiştir. Molekülün yüzeye tutunma biçimlerinin belirlenebilmesi için, DA'nın yüzeye paralel ve dik olduğu sekiz farklı konfigürasyon öngörülmüştür. Bunlardan iki tanesinde molekül yüzeye paralel biçimde tutulmaktadır. Şekil 4.14.a'da **DA** molekülünün benzenediol grubunun yüzeye paralel olan yapısı **BC**'den ortalama 2 Å uzaklıktadır (**Paralel1**). Şekil 4.14.b'deki konfigürasyonda ise DA molekülünün NH₂ grubu yüzeyden 2.1 Å, benzenediol grubu ise yüzeyden 3.4 Å uzaklıktadır (**Paralel2**). Molekülün yüzeye dik yaklaştırıldığı konfigürasyon sayısı altıdır. Bunlardan ikisinde NH₂ grubu alttaşın B (**NH₂_B**) ve C (**NH₂_C**) atomlarına yaklaşmaktadır. Diğer iki durumda, OH grubu yüzeyin B (**OH_B**) ve C (**OH_C**) atomlarının üzerindedir. Son iki durumda ise OH grubu B–C bağı üzerine (**OH_bağ**) ve hücre boşluğuna (**OH_boşluk**) yaklaşmaktadır. Şekil 4.14'de bu olası durumların tamamının geometrik yapıları gösterilmiştir. Burada, **NH₂_B** ve **NH₂_C** olası durumlarında molekülle yüzey arasındaki mesafe ortalama olarak 1.85 Å'dur. OH grubunun yüzeye yaklaştırılması durumunda oluşan **OH_B** ve **OH_C** geometrik yapıları için ise **DA**'nın O atomuyla yüzey arasındaki mesafe 2.65

Å'dur. Aynı grubun BC bağı ve hekzagonal boşluğa yaklaştırılması durumunda **DA** ve **BC** arasındaki mesafe ortalama olarak 2 Å alınmıştır. Bu şekilde önerilen geometrik yapılar optimize edilmiş ve simülasyonlar sonucunda elde edilen konfigürasyonlar Şekil 4.15'te görselleştirilmiştir.



Şekil 4.14 BC+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar



Şekil 4.15 Geometrik optimizasyon sonucu elde edilen **BC+DA** yapıları

Şekil 4.15’deki konfigürasyonlar için Denklem 3.2 kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon enerjileri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu çizelgedeki formül 3.2’yi kullanarak hesaplanmış tüm adsorpsiyon enerjileri negatiftir, dolayısıyla bu reaksiyonların ekzotermik olduğu söylenebilir. Ayrıca, **NH₂_B** yapısının -863.529 eV toplam enerji ve -3.553 eV adsorpsiyon enerjisi ile en kararlı durum olduğu görülmektedir. **Paralel1** ve **NH₂_C** yapıları **NH₂_B** yapısına nazaran daha az kararlıdır, bunların toplam enerjileri sırasıyla -863.141 eV, -863.068 eV; adsorpsiyon enerjileri ise -3.165 eV, -3.092 eV olarak hesaplanmıştır. **Paralel2** konfigürasyonun toplam enerjisi -863.163 eV ve adsorpsiyon enerjisi -2.187 eV olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.15’deki **OH_B**, **OH_C**,

OH_bağ, **OH_boşluk** yapılarında DA ve alttaş arasındaki ortalama mesafe 3.0-3.5 Å olarak kaydedilmiştir ve Çizelge 4.2’de en düşük enerji değerlerine sahiptir. Ding vd. 2020 çalışmasında, BC₃ kusursuz alttaşı üzerinde DA’nın OH grubu dikey etkileşimi incelenmiş ve adsorpsiyon enerjisi oldukça düşük (0.21 eV) olarak bulunmuştur, fakat burada B(BC₃)-O(DA) mesafesi 1.82 Å’dur (Ding vd. 2020). BC₃’le ilgili başka bir çalışmada (Dang vd. 2020) OH grubu dikey geometrisi 0.23 eV adsorpsiyon enerjisiyle sonuçlanmıştır, burada O(DA) ve B(BC₃) 2.86 Å olarak bulunmuştur. Literatürde (Zhang vd. 2017) kusursuz grafen (**G**) alttaşının C atomu üzerine yaklaştırılmış **DA**’nın OH grubu geometrisi düşük adsorpsiyon enerjisiyle (-0.89 eV) sonuçlandığı rapor edilmiştir. Burada **DA**’dan grafen yüzeye doğru yük transferi gözlemlenmiştir. Fakat Zhang’ın makalesinde grafen oksit (**GO**) alttaşının DA’la OH grubu dikey geometrisinde kararlı yapı (-4.94 eV) oluşturduğu bulunmaktadır. Şekil 4.16 e, f, g ve h grafiklerinde bu etkileşimlerin toplam durum yoğunluklarına katkısı gözükmemektedir. Valans bandın Fermi çizgisinin üstünde olan durum yoğunluklarının uçlarının yukarı enerji değerlerine düşük bir kayması kaydedilmiştir.

Çizelge 4.2 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC+DA** konfigürasyonlarının enerjileri ve adsorpsiyon enerjileri

BC+DA konfigürasyonları	Toplam Enerji (eV)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)
Paralel1	-863.141	-3.165
Paralel2	-862.163	-2.187
NH₂_B	-863.529	-3.553
NH₂_C	-863.068	-3.092
OH_B	-861.352	-1.396
OH_C	-861.328	-1.352
OH_bağ	-861.420	-1.444
OH_boşluk	-861.416	-1.440

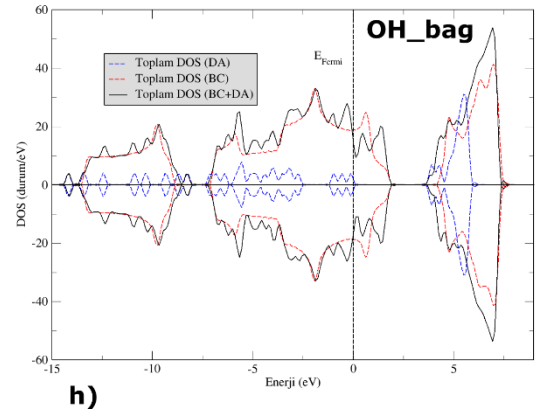
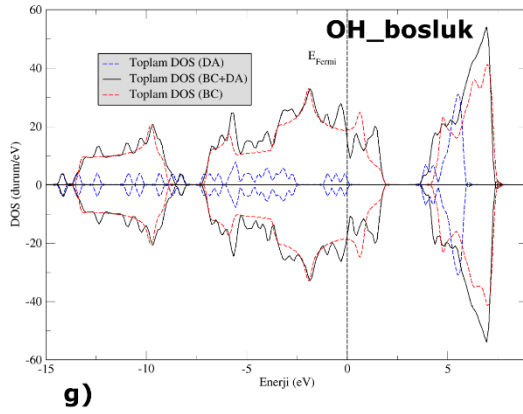
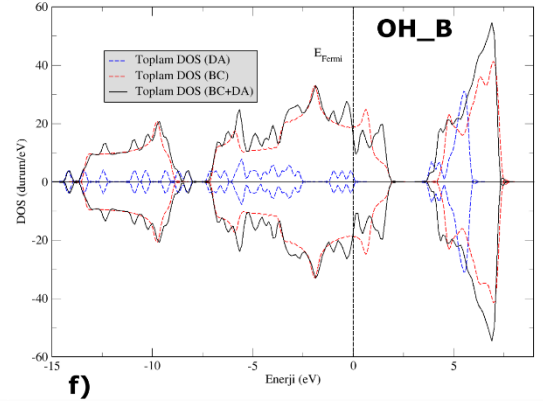
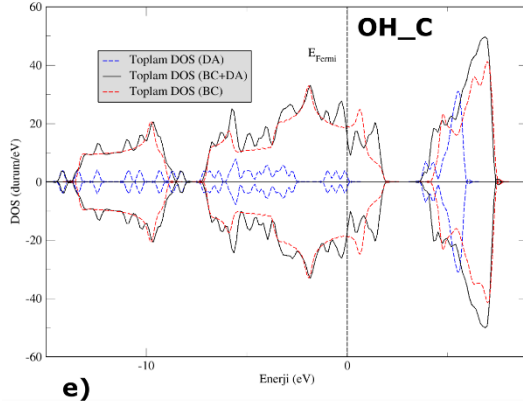
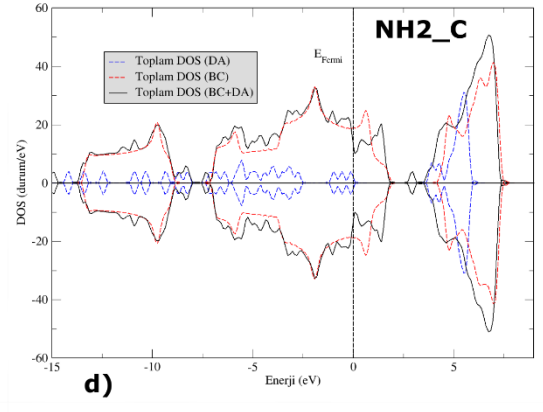
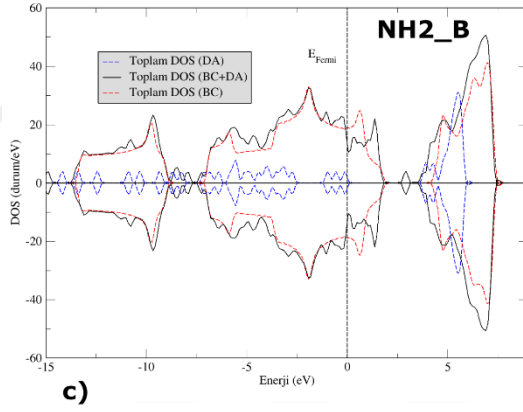
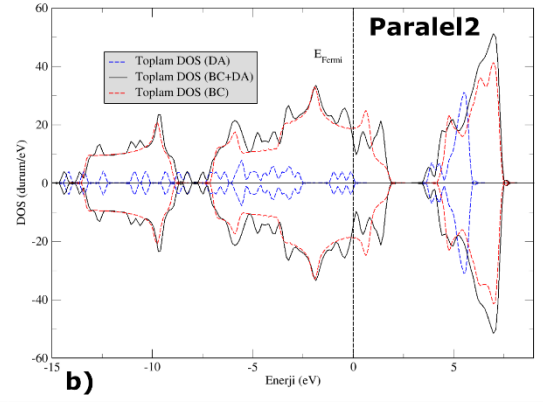
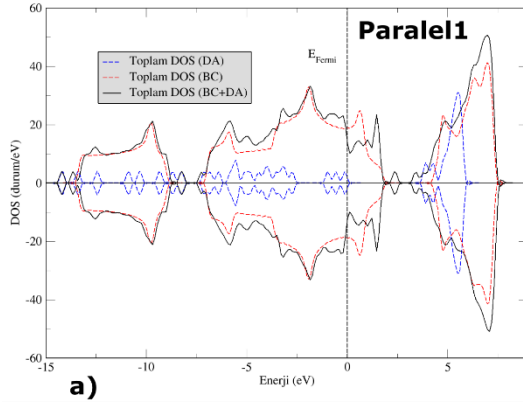
Öncelikle en kararlı yapılar olan **Paralel1**, **NH₂_B** ve **NH₂_C**’nin yapısal özelliklerini inceleyelim. **Paralel1** durumunda **DA** yüzeyle C-C bağı yapmıştır fakat burada yüzey **DA** molekülündeki bir hidrojen atomunu koparmaktadır. Bu durum **DA**’nın moleküler

yapısının bozulmasına sebep olacağı için onun ilaç olarak taşınması sürecini olumsuz etkileyebilme potansiyelini doğurmaktadır. Burada molekül ve yüzey arasındaki C–C bağ uzunluğu 1.631 Å olarak bulunmuştur (Şekil 4.15.a ve Şekil 4.17). Bu etkileşimin sonucu olarak DA molekülünün Şekil 4.7’de gösterilen C4-C3 bağ mesafesi 1.493 Å’a kadar uzamıştır. Şekil 4.17’yi incelersek DA-C(C3) atomu yüzeye bağ yapmış ve yüzeye doğru yük transferi oluşmuştur.

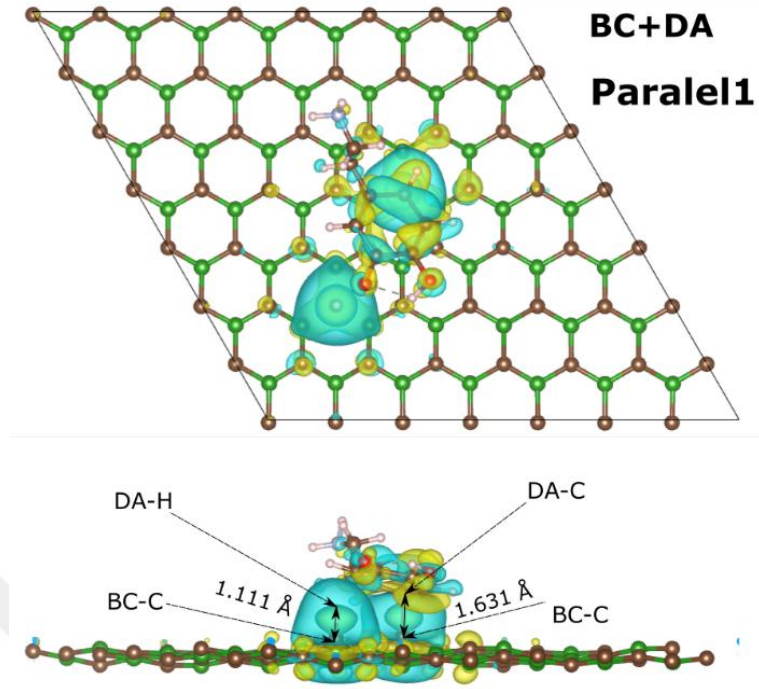
NH₂_C geometrisinde **DA**’nın N atomu yüzeyin C atomuyla 1.527 Å uzunluğunda bir bağ yapmaktadır (Şekil 4.15.e ve Şekil 4.19). Burada yüzeye doğru yoğun bir yük transferi olduğu için atomlar arasındaki bağ kimyasal mertebededir (-3.092 eV). **NH₂_B** yapısında ise DA’nın NH₂ grubu B atomuna yaklaştırılmasına rağmen, N atomu yüzeyin C atomuyla -3.553 eV değerinde bağ yapmaktadır (Şekil 4.15.d ve Şekil 4.20). Bu etkileşim sonucu yüzeye doğru yük transferi gözlemlenmektedir, bunun sonucu olarak bu iki yapı için Şekil 4.7’de gösterilen DA molekülünün N1-C8 atomları arasındaki mesafe 1.467 Å’dan 1.515 Å’a uzamıştır. Yukarıda bahsettiğimiz yapılarda kimyasal bağ olduğu için burada bir kemisorpsiyon söz konusudur. Kusursuz grafen alttaşı üzerinde NH₂ grubu dikey olan bir geometri için literatürde (Zhang vd. 2017) adsorpsiyon enerjisi -0.9 eV olarak bulunmuştur. Başka bir çalışmada (Ding vd. 2020) kusursuz BC₃ nano-yüzeyiyle DA molekülünün bahsettiğimiz geometride (NH₂ dikey) etkileşimi diğer dikey geometriye (OH dikey, -0.23 eV) göre daha kararlı bulunmuştur, burada da molekülden alttaşa yük transferi kaydedilmiş ve adsorpsiyon enerjisi -0.32 eV olarak elde edilmiştir. Bu tez çalışmasındaki **NH₂_C** ve **NH₂_B** geometrileri için bağ yapan atomları N(DA) ve C(BC) olarak belirtmiştik (1.526 Å ve 1.157 Å), fakat Ding’in çalışmasında NH₂ grubu dikey geometrisinde **DA**’nın N atomu kusursuz alttaşı olan BC₃’ün B atomuyla 1.49 Å uzaklığında bağ yapmaktadır. Dang’ın makalesinde kusursuz BC₃ üzerinde NH₂ grubu dikey DA geometrisi için B(BC₃)-N(DA) bağ uzunluğu 2.64 Å ve adsorpsiyon enerjisi -0.32 eV olarak bulunmuştur (Dang vd. 2020).

Şekil 4.16’da verilen kararlı yapıların DOS grafiklerini inceleyelim. Burada tüm geometriler için DA adsorpsiyonu polarize olmuş spin durumlarının simetrisini ve yüzeyin metalik karakterini değiştirmemektedir. **Paralel1**, **NH₂_B** ve **NH₂_C** konfigürasyonları yüzeye bağ yaptığı için DOS grafiklerinde 2–4 eV aralığında yeni

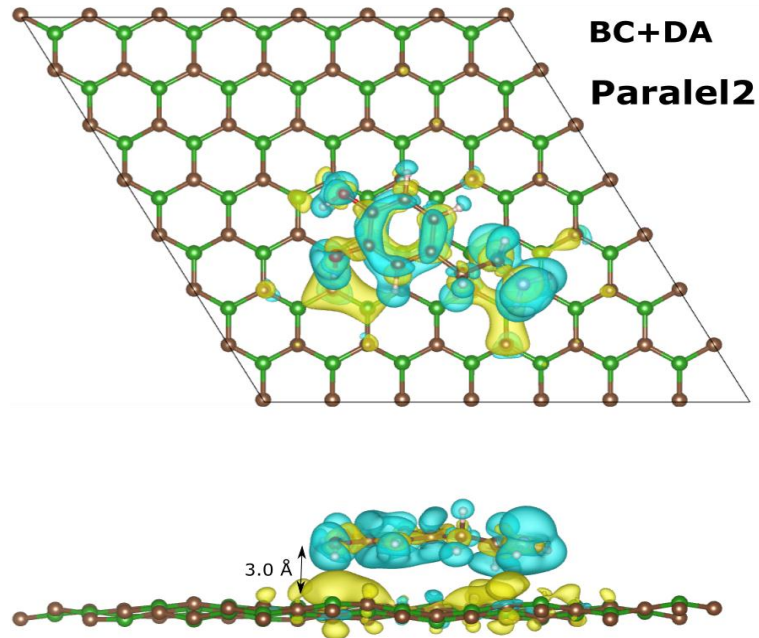
durumların oluştuğunu görmekteyiz. Burada **NH₂_B** ve **NH₂_C** konfigürasyonlarında düşük enerji değerlerinde de yeni durumlar oluşmuştur. Fakat **Paralel2** yapısında etkileşimlerde fizisorpsiyon etkileşimi yoğun yük transferinden kaynaklandığı için iletkenlik bandını Fermi değerine doğru hafifçe kaydıracak şekilde yeni durumların oluştuğunu gözlemledik. Şekil 4.18 de **Paralel2** yapısında DA molekülünün doğal şekli bozulmuş ve sanki atomlar yüzeye 3.0 Å mesafeden uzaklıkta olan paralel bir düzlem üzerinde konumlanmış şekilde durmaktadır. Benzer bir geometri olan, kusursuz grafen alttaşı üzerine DA'nın paralel geometrisinde ise bu uzaklık 3.4 Å olarak rapor edilmiştir (Zhang vd. 2017). Zhang'ın çalışmasındaki sonuçlara göre, grafen yüzey ve DA arasında $\pi - \pi$ etkileşimlerinden kaynaklanan kovalent olmayan bağ vardır (-1.5 eV). Aynı çalışmanın bu paralel yapı için yük yük yoğunluğu farkı grafikleri benzer sonuçlar göstermektedir, burada molekülden yüzeye doğru yük transferi kaydedilmiştir. Şekil 4.20'de molekülden yüzeye bir yük transferi olduğunu görmekteyiz, burada sarı renkle gösterilmiş yüzeydeki yük birikiminin bağ yapmış yapılara kıyasla yoğunluğu daha azdır. Zhang'ın makalesinde de bu tez çalışmasında bulduğumuz gibi paralel geometrilerde DA'nın daha çok NH₂ ve OH gruplarından yüzeye yük transferinin yoğun olduğu kaydedilmiştir (Şekil 4.18). Literatürde DA molekülü çalışmalarında sadece yüzey üzerinde değil, nanoboru ve nanokafes yapıları üzerinde de incelenmiştir. Boron Nitride (6,0), (8,0) ve (5,5) nanokafes yapılarının (BNNT) DA'la bağlanma enerjileri, 1.68 Å, 1.71 Å, 2.88 Å, mesafelerinde, -0.77 eV, -0.51 eV ve -0.12 eV olarak bulunmuştur (Soltani ve Baei 2019). DA'nın NH₂ grubunun, B₁₂N₁₂ ve B₁₆N₁₆ nanokafesinin B atomuna denk gelecek şekilde yaklaştırılmış konfigürasyonu, nanokafes ve DA mesafesi 1.63 Å ve 1.64 Å ve kemisorpsiyon enerjileri -1.41 eV ve -1.27 eV olarak sonuçlanmıştır (Soltani ve Baei 2019). Dopaminin grafen nanoborusuna adsorpsiyon enerjisi ise 0.69 eV olarak bulunmuştur (Kim and Kim 2020).



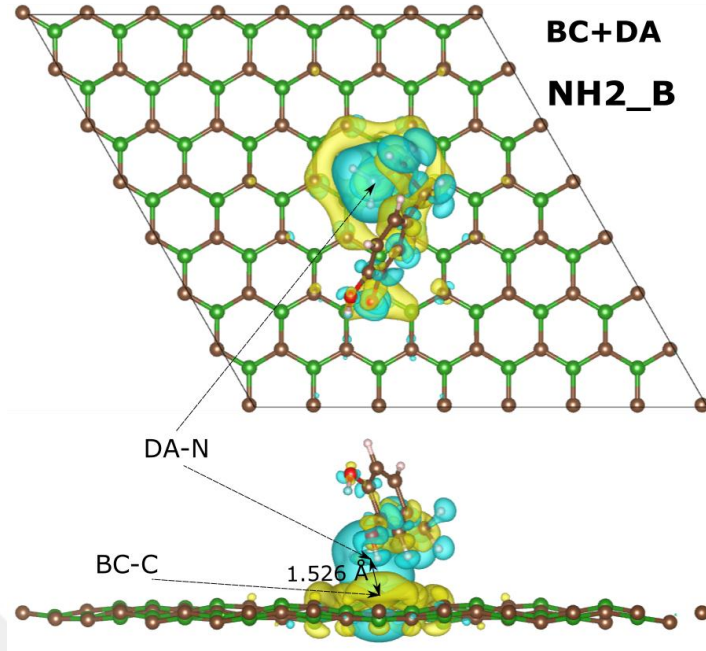
Şekil 4.16 BC+DA yapılarının toplam DOS grafikleri



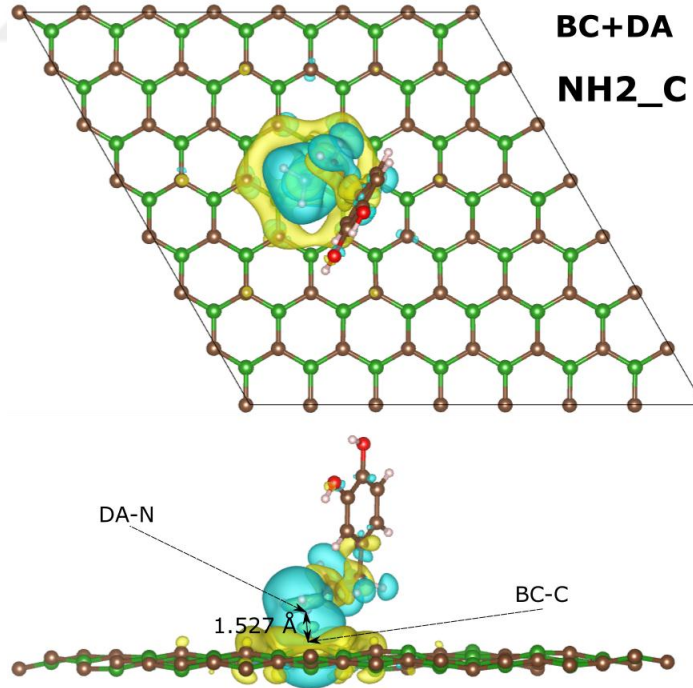
Şekil 4.17 **BC+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel1** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)



Şekil 4.18 **BC+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel2** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)



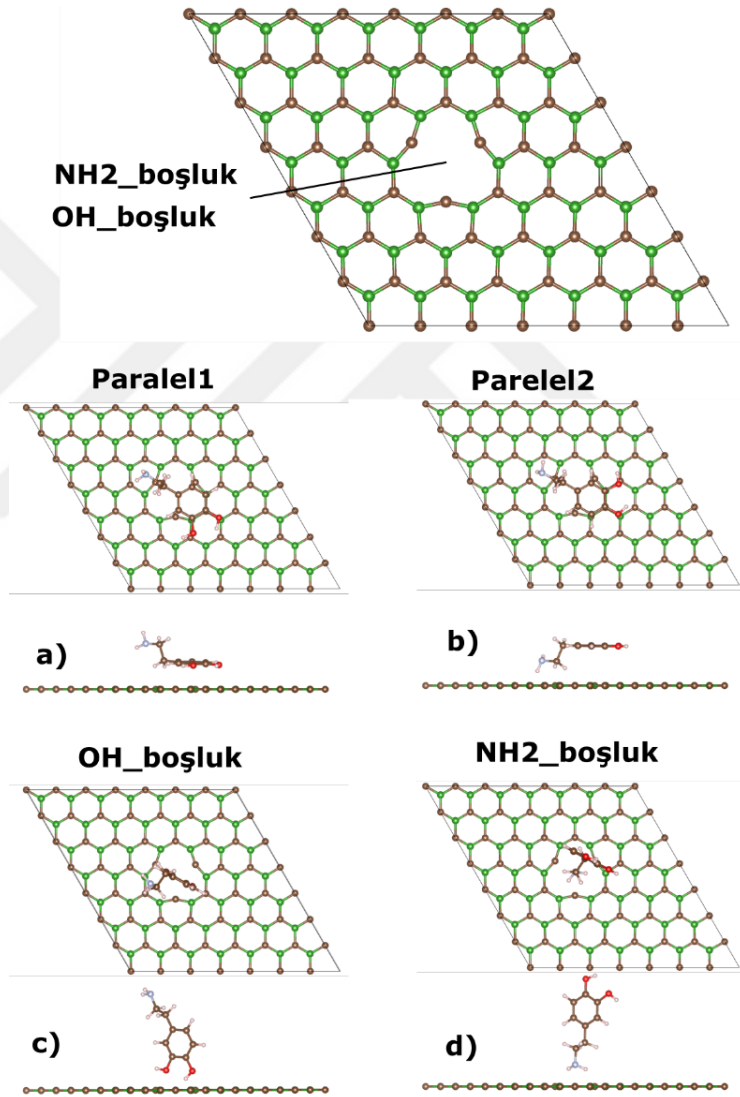
Şekil 4.19 **BC+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **NH2_B** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)



Şekil 4.20 **BC+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **NH2_C** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri. (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)

4.5.2 BC:svB+DA

Bir önceki kısımda kusursuz yüzeyle dopamin molekülünün etkileşimini inceledik. Bu bölümde ise tek B atom kusurlu $7 \times 7 \times 1$ yüzeyin molekülle etkileşiminden bahsedeceğiz. BC+DA bölümünde yaptığımız gibi, geometrik optimizasyon için dört **BC:svB+DA** konfigürasyonu önerildi. Şekil 4.21’de bu konfigürasyonlar görülmektedir.



Şekil 4.21 **BC:svB+DA** olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar.

Bu öngörülen konfigürasyonlardan **Paralel1** modelinde benzendiol grubu yüzeyden $2.28 \text{ \AA}$ uzaklıkta, **Paralel2** modelinde ise NH_2 grubu yüzeyden $2.25 \text{ \AA}$ uzaklıktadır. Bu

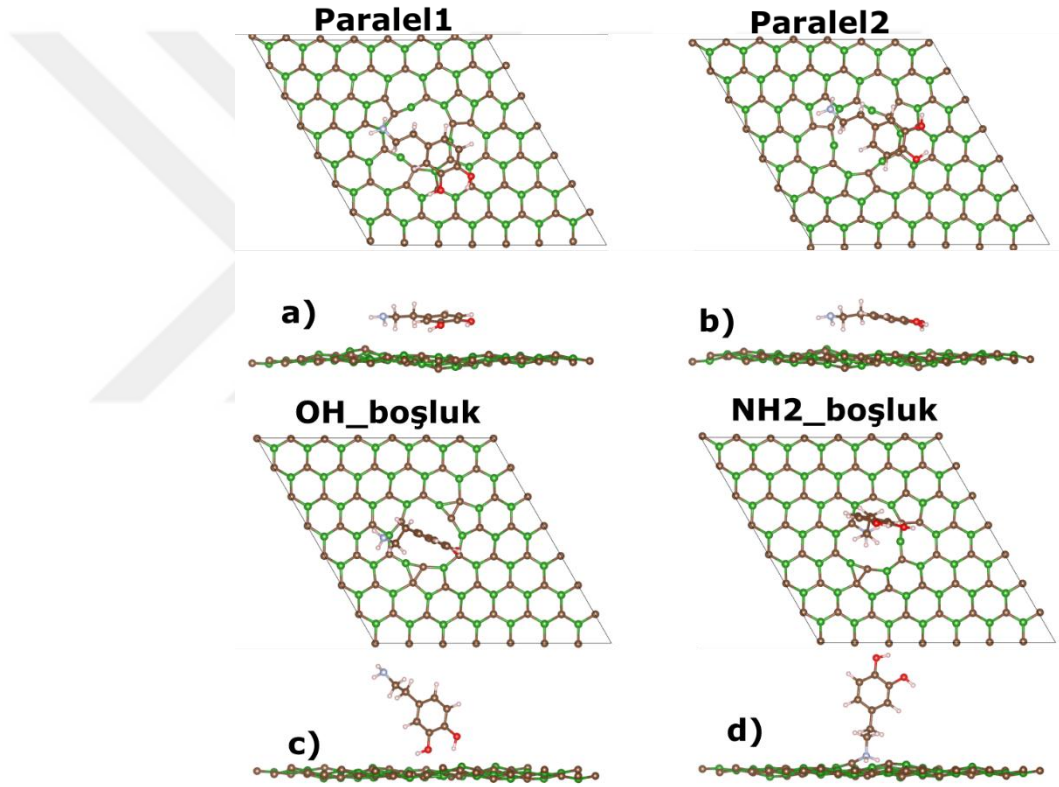
modellerin ikisinde de DA'nın benzen halkası boşluk kenarındaki yarım hegzagonun $\vec{z}$ eksenine eşleştirildi. BC yüzeyindeki kusurun molekül tutunmasını nasıl etkileyeceğini incelemek adına spesifik olarak bu konfigürasyonlar seçilmiştir. Dikey geometriler için olası bağlanma bölgeleri kusur boşluğunun merkezi olarak seçildi. DA'nın yüzeye en yakın atomu ve boşluk düzlemi arasındaki mesafe ortalama 1.8 Å olarak öngörüldü.

Çizelge 4.3 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:svB+DA** konfigürasyonlarının toplam enerjileri ve adsorpsiyon enerjileri

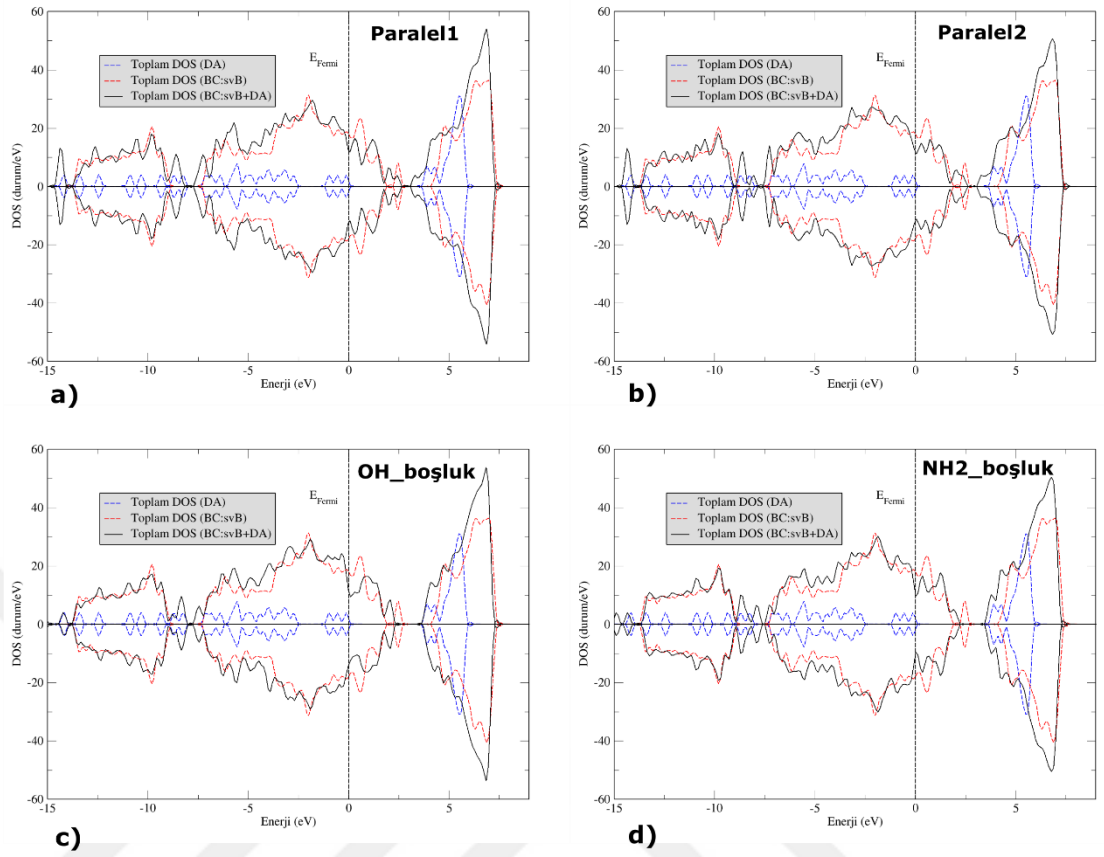
BC:svB+DA konfigürasyonları	Toplam Enerji (eV)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)
Paralel1	-855.286	-5.224
Paralel2	-855.334	-5.272
OH_boşluk	-852.610	-2.548
NH2_boşluk	-855.302	-5.240

Geometrik optimizasyonu tamamlanmış olası yapıların toplam ve adsorpsiyon enerjileri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Burada **OH_boşluk** yapısı dışında tüm yapıların adsorpsiyon enerjileri -5.2 eV civarında görülmektedir. Paralel yapılarda yüzey ve molekül arasındaki ortalama mesafe 3.1 Å olarak bulunmuştur, bu değer **BC+DA** için öngörülen durumlardan olan **Paralel2** geometrisinde bulunan uzaklıkla eşdeğerdir ve Zhang'ın paralel geometri için olan çalışmasındaki **DA** ve kusursuz Grafen alttaş mesafesine (3.4 Å) yakındır (Zhang vd. 2017). **Paralel1** ve **Paralel2** yapılarında **DA** molekülünün konfigürasyonu değişmiştir yani NH₂ grubunda yana doğru eğilmeler gözlemlenmiştir (Şekil 4.22 a ve b). Bu şekil değişimi dopaminin N atomunun yüzeye bağ yapmaya çalışmasından kaynaklanmaktadır ve NH₂ ve OH gruplarından yüzeye yük transferi vardır (Şekil 4.24 ve Şekil 4.25). **BC+DA**'nın **Paralel2** geometrisi için de bu gruplardan yük transferleri olduğunu söylemiştik. OH grupları etrafındaki yük yoğunluklarını daha detaylı incelersek, özellikle H atomunun yüzeye doğru eğildiği gruplarda yük transferi gözükmemektedir. Bu da yüzeyin OH grubundan H atomunu koparmaya çalışmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.25). Yük transferinin yoğun olduğu kusur kenarlarında B–C bağ mesafesinin 1.6 Å'a kadar uzadığı bulunmuştur. Bu etkileşimlerin sonucu olarak Şekil 4.23'deki DOS grafiklerinin düşük enerji bölgelerinde yeni durumların ortaya

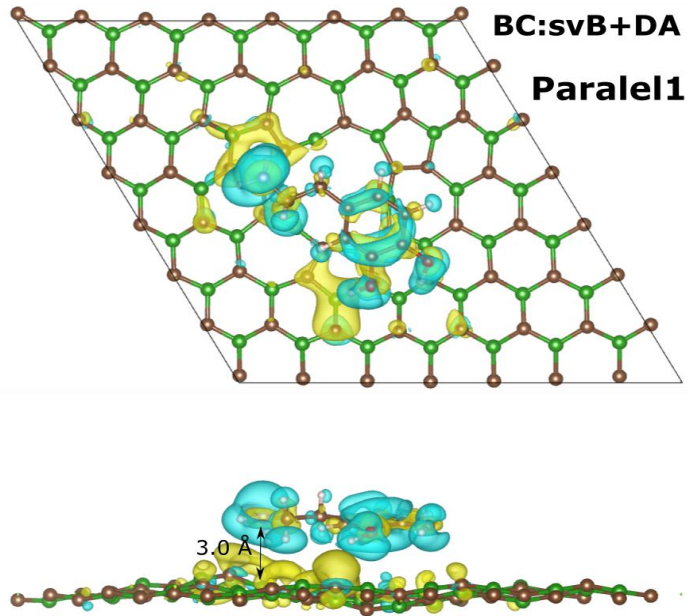
çıkıldığı, kusurlu yüzeyin 2–5 eV aralığındaki durumlarının ise bir miktar aşağı kaydığı görülmektedir. **NH2_boşluk** geometrisinde DA'nın N atomu ve yüzeyin C atomu arasında 1.47 Å uzunluğunda bir bağ vardır (Şekil 4.22.d ve Şekil 4.26). Bu geometride molekülün NH₂ grubu boşluğun ortasında durmaktadır. Bu yüzden bağ bölgesinde DA'dan yüzeye, özellikle kusur kenarlarına yük transferi gözlenmiştir. Şekil 4.23'de Fermi seviyesi dolu durumların içinde gömülü olduğu için yüzeylerin metalik özelliği etkilenmemektedir. **BC:svB+DA** etkileşiminin **Paralel1**, **Paralel2** ve **NH2_boşluk** konfigürasyonları, **BC:svB** alttaşı üzerinde **DA** molekülü etkileşimi için en kararlı konfigürasyonlar olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



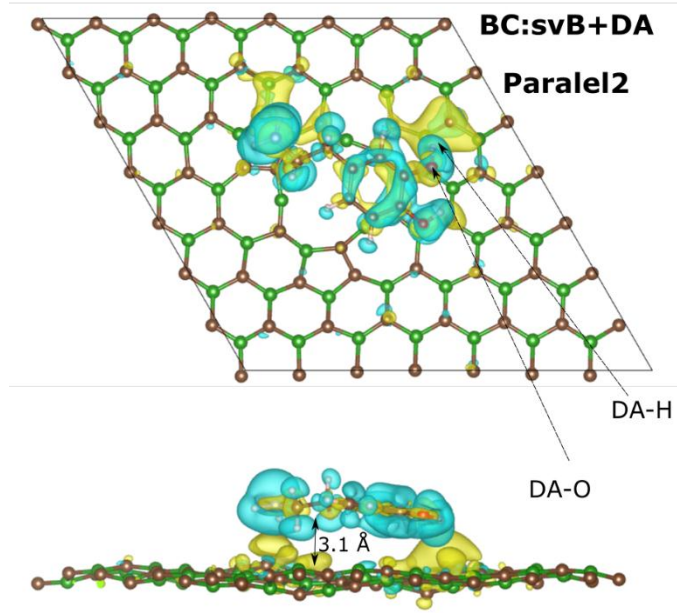
Şekil 4.22 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:svB +DA** yapıları



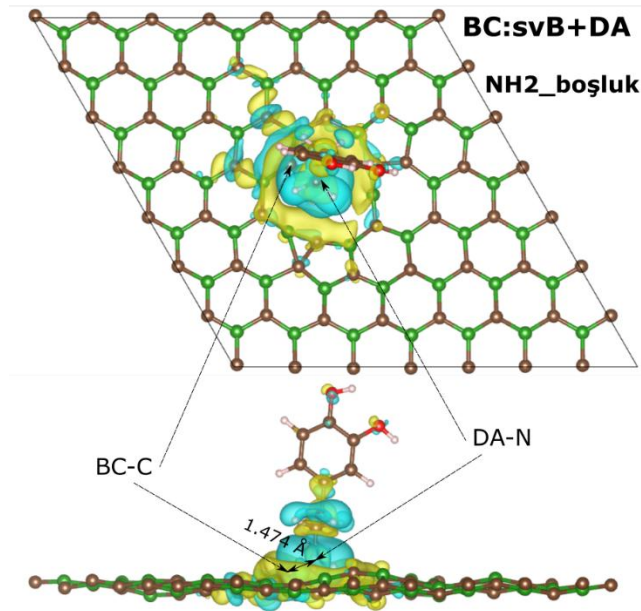
Şekil 4.23 BC:svB +DA yapılarının toplam DOS grafikleri



Şekil 4.24 BC:svB+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel1** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)



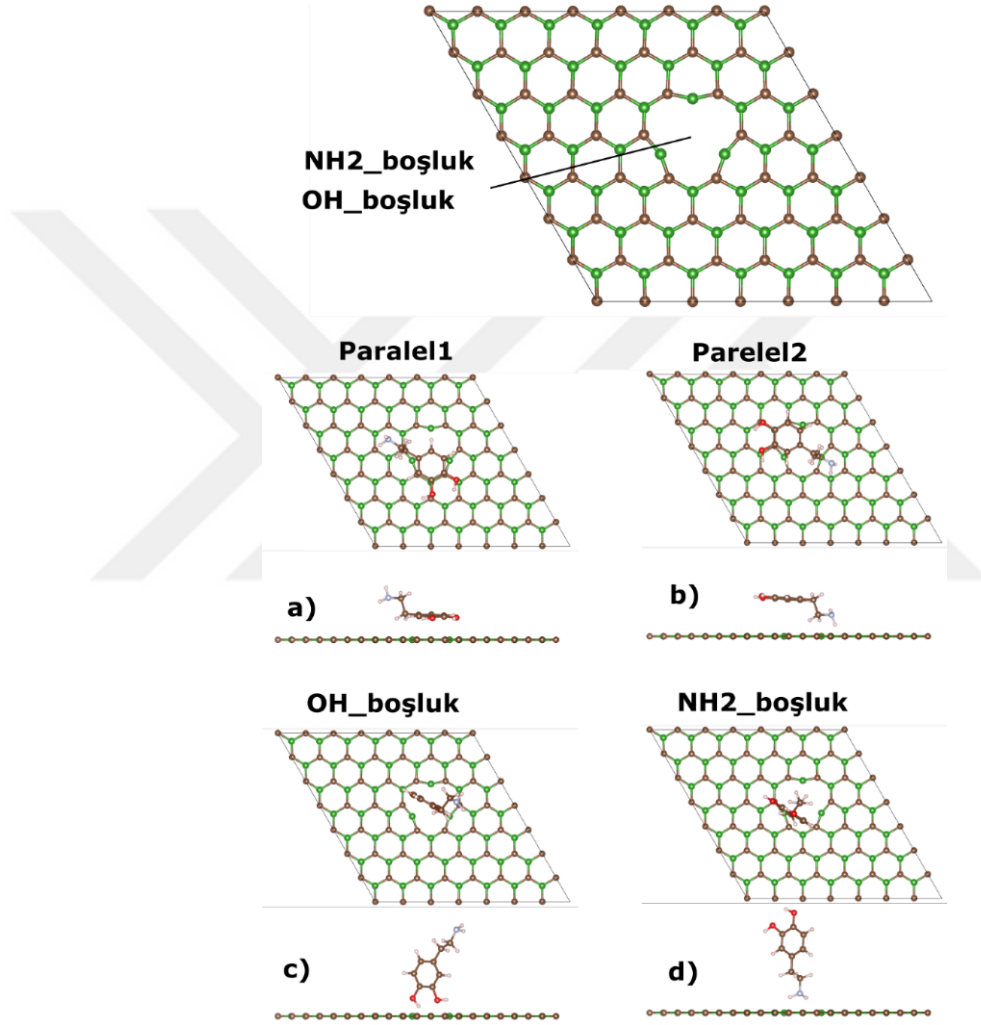
Şekil 4.25 **BC:svB+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel2** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)



Şekil 4.26 **BC:svB+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **NH2_boşluk** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)

4.5.3 BC:svC+DA

İkinci olarak, DA ve tek C atom kusurlu BC yüzeyin etkileşimleri incelenmiştir. Öngörülen olası geometriler, **BC:svB+DA** bölümündeki analogiyi ile oluşturulmuştur. Şekil 4.27’de iki paralel yapı ve iki dikey yapının geometrileri bulunmaktadır. Burada da olası bağlanma bölgeleri boşluk ve boşluk kenarları olarak seçilmiştir.



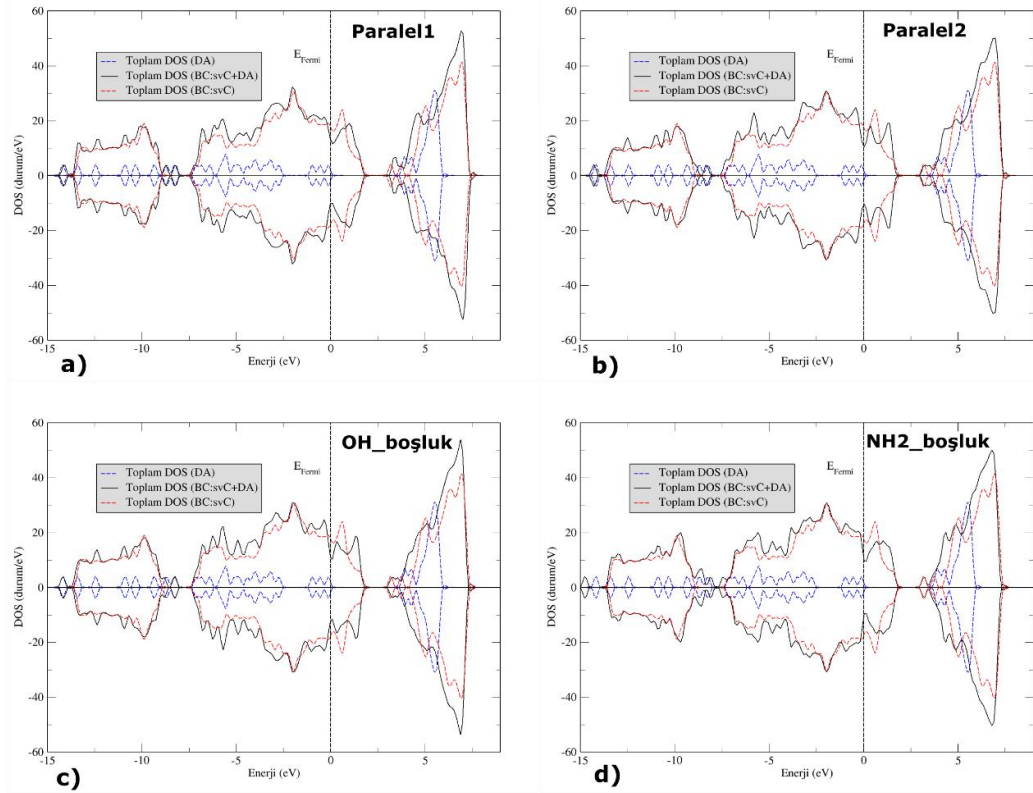
Şekil 4.27 **BC: svC+DA** olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar

Paralel1 durumunda, DA’nın benzendiol grubu yüzeyden 2.28 Å, **Paralel2** olası durumunda ise NH₂ grubunun N atomu yüzeyden 2.25 Å uzaklıktadır. Dikey yapılar için molekül ve boşluk düzlemi arasındaki mesafe 1.8 Å olarak öngörülmüştür.

Çizelge 4.4 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:svC+DA** konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri

BC:svC+DA konfigürasyonları	Toplam Enerji (eV)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)
Paralel1	-853.893	-1.990
Paralel2	-854.139	-2.236
OH_boşluk	-853.814	-1.911
NH2_boşluk	-855.310	-3.407

Çizelge 4.4’de **BC:svC+DA** yapılarının toplam enerjileri ve adsorpsiyon enerjileri bulunmaktadır. Bu çizelgeye göre **NH2_boşluk** yapısının en kararlı konfigürasyon olduğu tespit edilmiştir. Çünkü, burada DA’nın N(DA) ve yüzeyin B(BC) atomu arasında 1.57 Å uzunluğunda kimyasal bağ bulunmaktadır (Şekil 4.29.d ve Şekil 4.30).

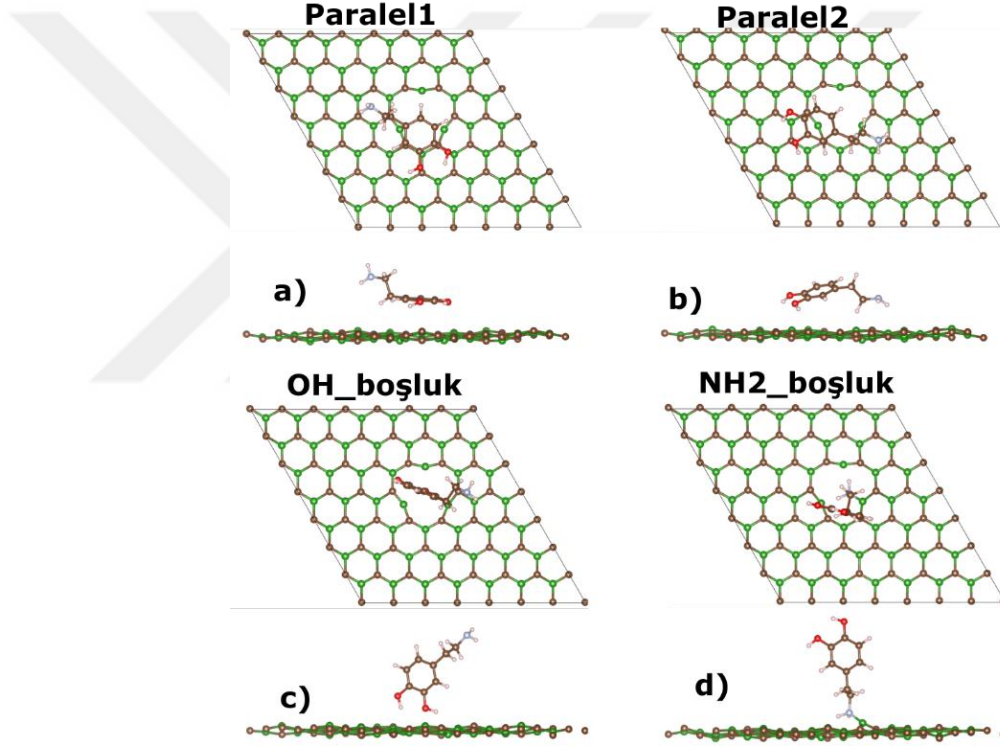


Şekil 4.28 **BC:svC +DA** yapılarının toplam DOS grafikleri

Bu yapının adsorpsiyon enerjisini ve N-B bağ mesafesini karşılaştırma amaçlı, benzer bir konfigürasyon olup fakat alttaşı çift kusurlu olan BC_3 yüzeyiyle NH_2 grubu dikey

DA molekülü etkileşimini inceleyelim (Dang vd. 2020). Burada 1.80 Å bağ mesafesiyle (N-B) sonuçlanmıştır ve adsorpsiyon enerjisi -1.25 eV olarak bulunmuştur.

Aynı zamanda bağ bölgesi kenarlarında molekülden yüzeye doğru yük transferi tespit edilmiştir. Bu etkileşim sonucu olarak DA molekülünün Şekil 4.7’de gösterilen N1-C8 bağ uzunluğunda 0.5 Å uzama gözlenmiştir. Şekil 4.28’de verilen DOS grafiklerine göre yüzeylerin polarize olmuş spin durumları simetrik ve yüzeyler metalik özelliklerini korumaktadır. **BC:svC+DA** yüzeyi sadece **NH2_boşluk** konfigürasyonunda molekül tutunma etkileşimi görülmüştür. Şekil 4.28.d’deki **NH2_boşluk** geometrisinin DOS grafiğinde 2-4 eV aralığında yukarı enerjilere doğru belirgin bir kayma vardır.

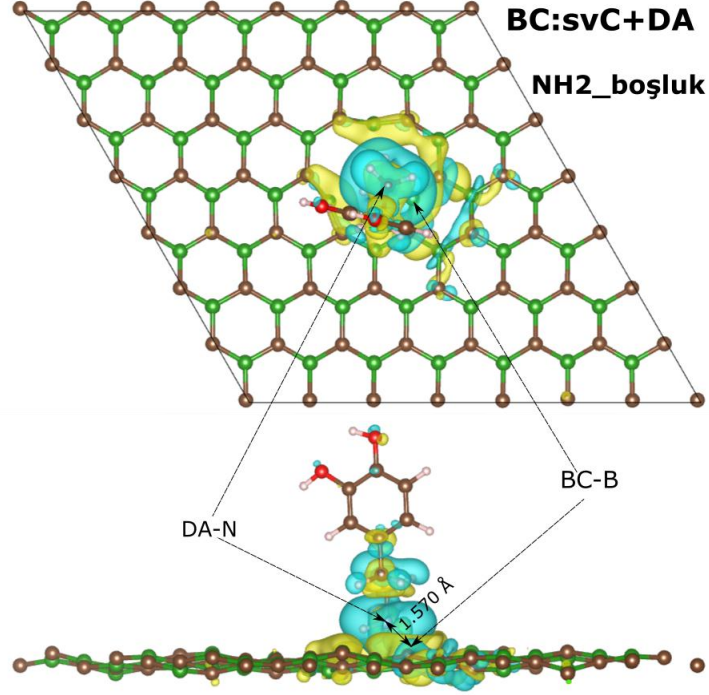


Şekil 4.29 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:svC +DA** yapıları

4.5.4 BC:dv+DA

Bu çalışmada çift (B ve C) atom kusurlu $7 \times 7 \times 1$ yüzeyin **DA** molekülüyle etkileşimi, üç paralel olası durum üzerinden incelenmiştir. Kusur alanının **DA** molekülü kadar geniş olması paralel konfigürasyonlarda etkileşimlerim daha verimli olmasını sağlamaktadır. Şekil 4.31’de verilen **Paralel1** ve **Paralel2** durumlarında **DA**’nın benzendiol grubunun boşluğun kenarlarına denk gelecek şekilde 2.1 Å uzaklığında

tutunması öngörülmüştür. **Paralel3** yapısında **DA** boşluğun ortasına yaklaştırılmıştır. Burada ilk iki yapıdan farklı olarak **DA**'nın benzen halkası tamamen kusurun ortasında durmaktadır.

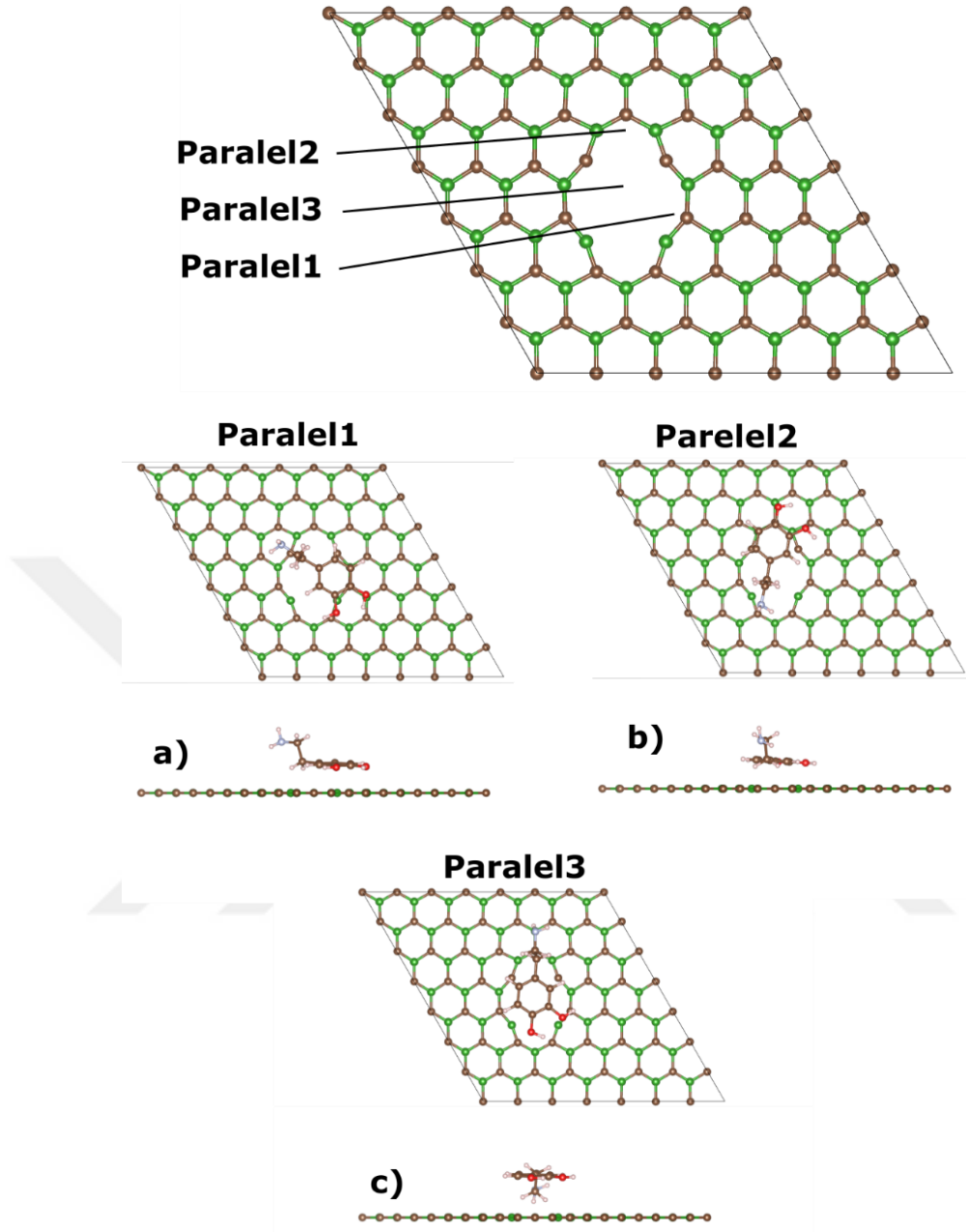


Şekil 4.30 **BC:svC+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **NH₂_boşluk** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir.)

Çizelge 4.5’de **BC:dv+DA** konfigürasyonlarının optimize edildikten sonra elde edilen enerji değerleri verilmiştir. Burada, **Paralel1** geometrisinin tutunma enerjisi -3.807 eV olarak bulunmuştur. **DA** molekülünün NH₂ grubu OH gruplarından farklı olarak yüzeye yaklaşmaktadır. Daha önceki geometrilerde de NH₂ grubunun yüzeye bağ yapmaya daha eğilimli olduğunu söylemiştik.

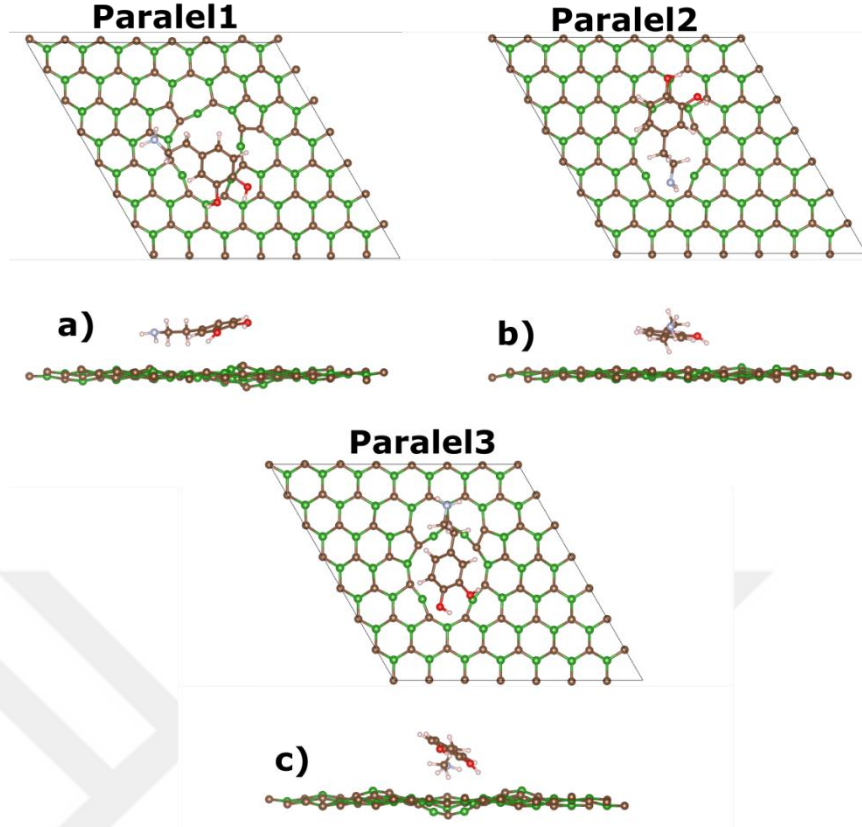
Çizelge 4.5 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:dv+DA** konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri

BC:dv+DA konfigürasyonları	Toplam Enerji (eV)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)
Paralel1	-846.860	-3.807
Paralel2	-845.110	-2.057
Paralel3	-846.304	-3.251



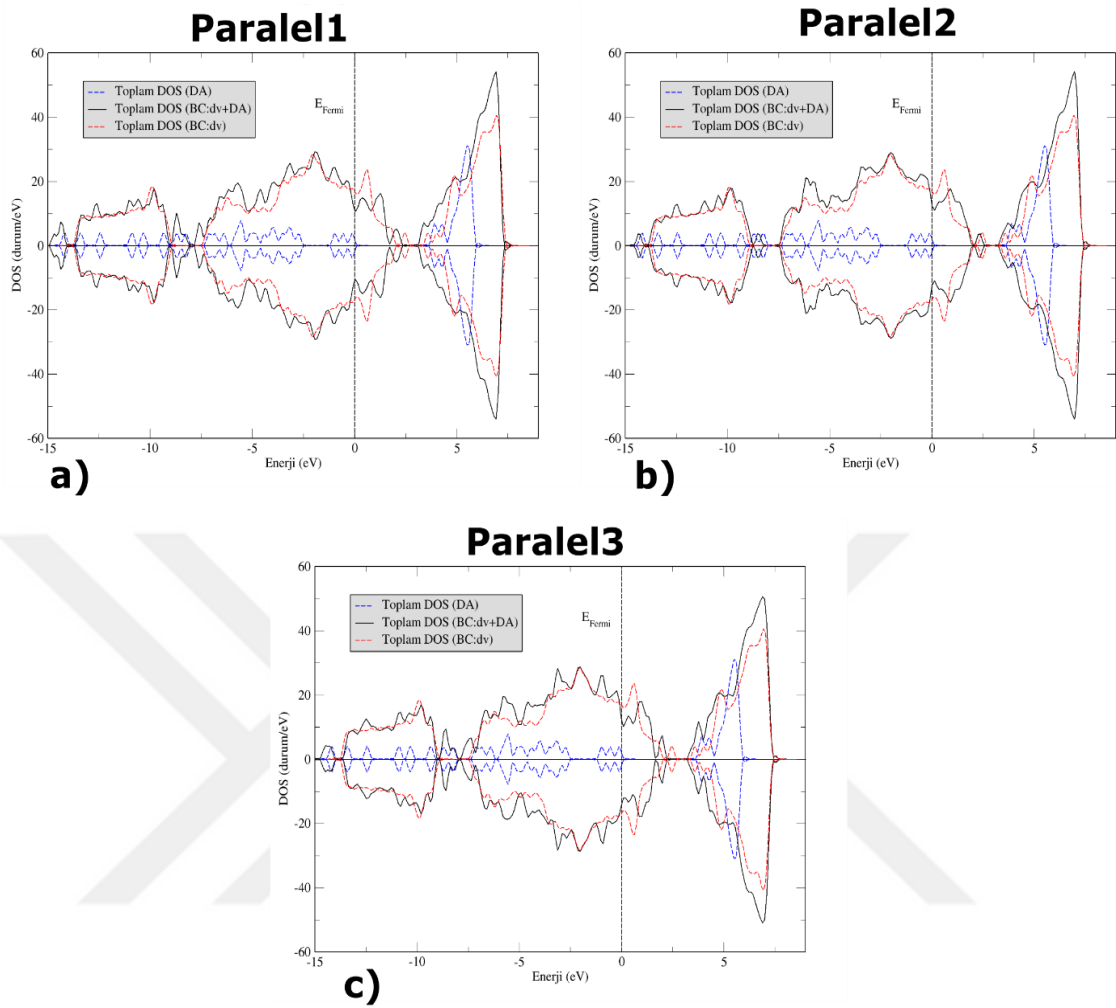
Şekil 4.31 BC: dv+DA olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar

BC:dv+DA konfigürasyonlarının enerji çizelgesini incelersek Şekil 4.33'deki DOS grafikleri arasında korelasyon fark edilecektir. **Paralel1** ve **Paralel3** yapılarının bağlanma durumları daha kararlı olduğu için DOS grafiklerinde bant boşluğundaki durumlar **Paralel2** DOS'un bant boşluğundaki durumlarına göre daha yoğundur ve bu iki durumda da düşük enerjili bölgeye kayma dikkati çekmektedir.



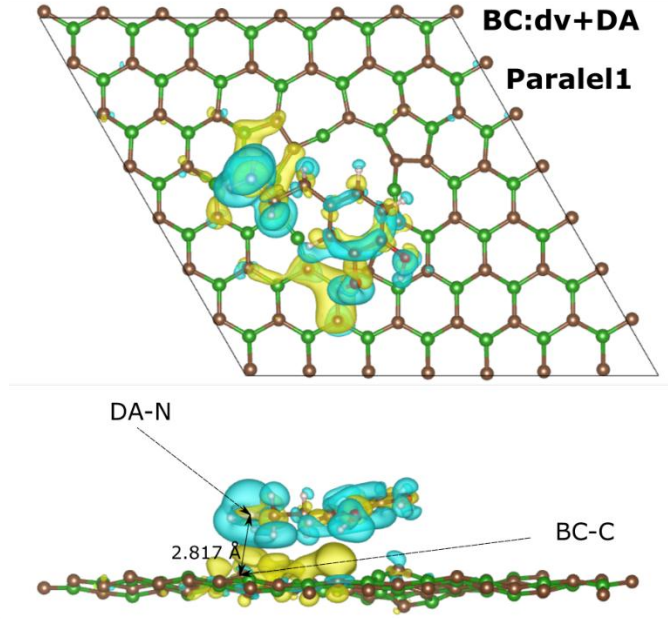
Şekil 4.32 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:dv +DA** yapıları

Şekil 4.34’de **Paralel1** geometrisini yük transferi çizimini incelersek NH_2 grubundan kusur kenarlarında doğru yük transferi bulunmaktadır. Bu şekilde de, Şekil 4.18 deki gibi **BC+DA**’nın **Paralel2** geometrisindeki gibi DA molekülünün doğal şekli bozulmuştur. Burada N(DA) atomu ile moleküle en yakın C(BC:dv) atomu arasında ölçülen mesafe 2.817 Å’dır, **BC+DA**’nın **Paralel2** geometrisindeki bu mesafe 3.0 Å olarak bulunmuştur. **BC:svB+DA**’nın **Paralel1** ve **Paralel2** geometrilerinde de molekülün doğal şekli bozulmuş ve ortalama mesafe 3.1 Å olarak bulunmuştur. Kusursuz yüzeyle DA’nın paralel etkileşimleri kusurlu (**BC:svB**, **BC:dv**) yüzeylere göre daha kararlıdır. Fakat Zhang’ın çalışmasındaki Stone-Wales kusurlu Grafen yüzeyle DA’nın paralel etkileşimi (-1.97 eV) kusursuz Grafenle DA’nın paralel etkileşimine göre (-1.51 eV) daha kuvvetlidir (Zhang vd. 2020). **BC:dv+DA** yapılarının **Paralel1** ve **Paralel2** geometrilerinde sadece NH_2 değil aynı zamanda OH gruplarından da yüzeye yük transferi kaydedilmiştir.

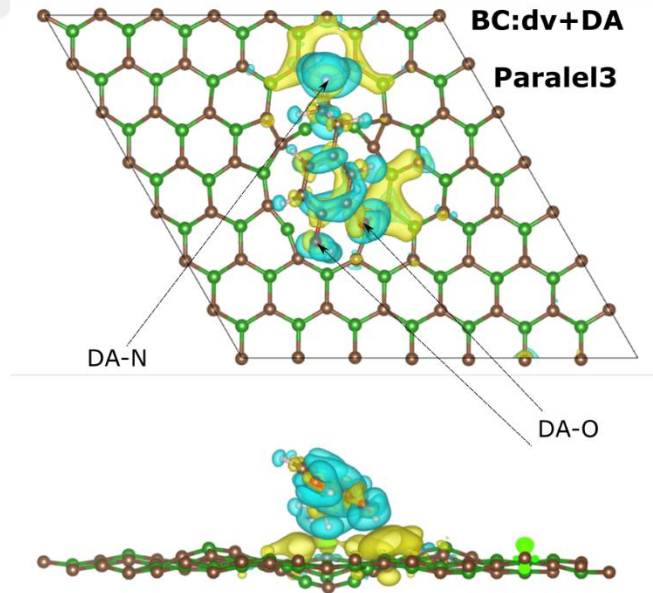


Şekil 4.33 BC:dv +DA yapılarının toplam DOS grafikleri

Burada O-H bağ mesafesi uzamış ve H atomu yüzeye doğru yaklaşmıştır. Şekil 4.33.b'de **Paralel2** etkileşiminin bant boşluğundaki durumlar daha az yoğun olmasına rağmen **Paralel1** ve **Paralel3** yapılarıyla aynı enerji aralığındadır. Fakat **Paralel1**, **Paralel3** DOS'larında (Şekil 4.33.a ve b) düşük enerji değerlerindeki durumlar **Paralel2** DOS grafiğinde (Şekil 4.33.c) bulunmamaktadır. Yüzeyin polarize olmuş spin durumları simetrik olup, alttaşın metalik yapısı değişmemektedir. BC:dv+DA yüzeyi tüm paralel konfigürasyonlarda molekül tutunma etkileşimleri görülmüştür.



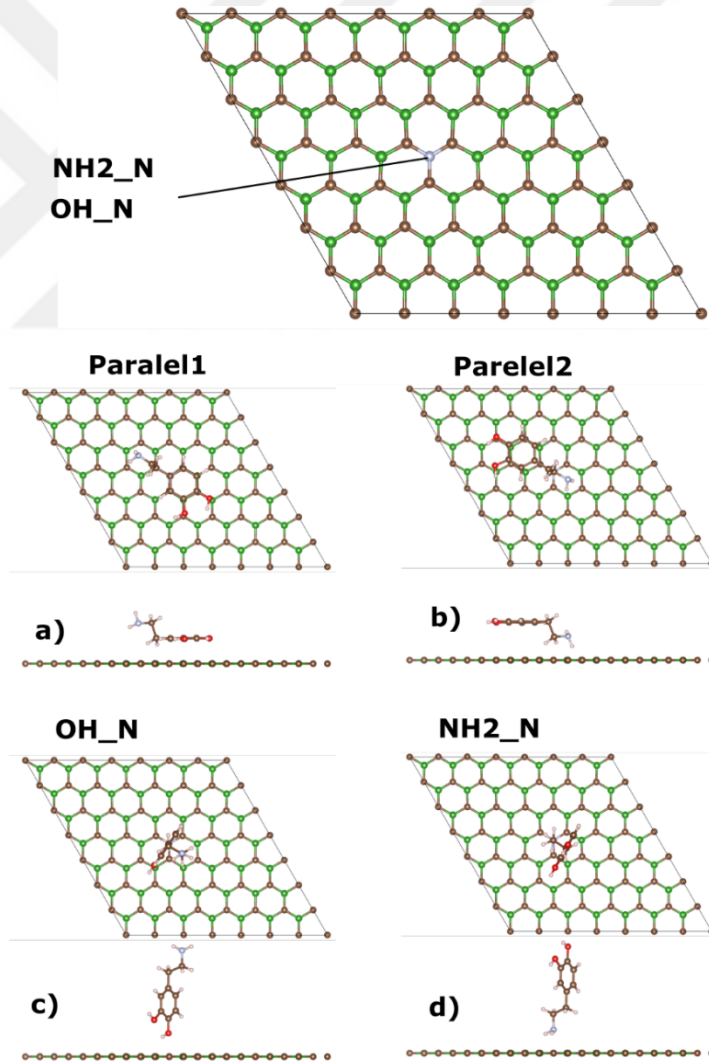
Şekil 4.34 **BC:dv+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel1** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)



Şekil 4.35 **BC:dv+DA** etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel3** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüşleri (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)

4.5.5 BC:sbN+DV

Çalışmanın bu aşamasında, **BC** yüzeyinin merkezindeki B atomu çıkarılıp bu boşluğa N atomu ile yerdeğişmeli katkılama yapılmıştır. **DA** adsorpsiyonu için **BC:svB** ve **BC:svC** konfigürasyonlarına benzer şekilde iki paralel ve iki dikey olası durumlar oluşturulmuştur (Şekil 4.36). Fakat burada, N atomu katkılama atomu olduğundan paralel yapılar için molekül yaklaşırma noktaları olarak öngörülmüştür. Şekil 4.7'deki **DA** molekülünün C1 atomu, **Paralel1** ve **Paralel2** geometrilerinde yüzeyin N atomundan 2.35 Å uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 4.36.a ve b). Dikey geometriler ise DA'nın OH ve NH₂ grubunun yüzeyin N atomundan 2.1 Å uzak olacağı şekilde yerleştirilmiştir (Şekil 4.36.c ve d).



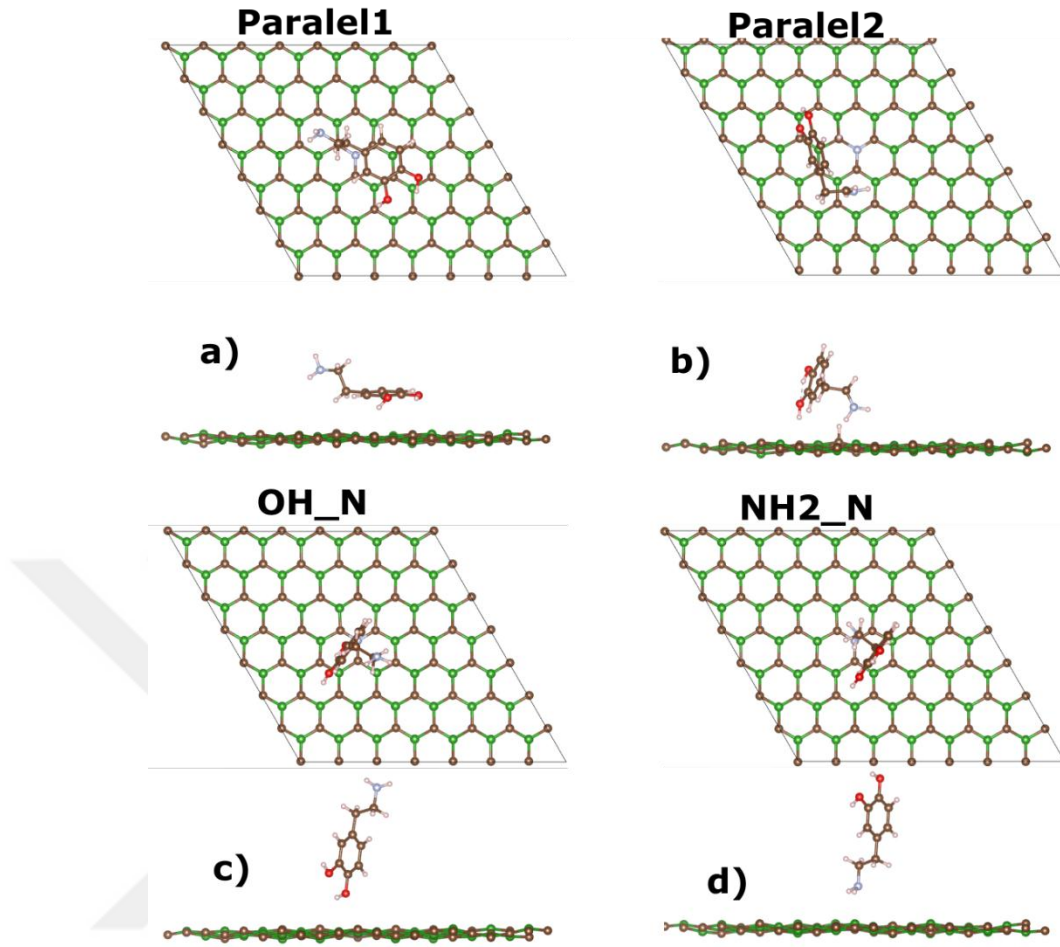
Şekil 4.36 **BC: sbN+DA** olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar

Çizelge 4.6’da verilen adsorpsiyon enerjilerinin boşluk kusurlu yapılara göre daha küçük olduğu görülmektedir ki; bu da N atomunun katkılanmasından kaynaklanmaktadır. Bu yapıların içinde **Paralel2** geometrisinin adsorpsiyon enerjisi diğer geometrilere göre daha büyüktür. Bu durum **BC:sbN** yüzeyinin **DA** molekülünden C atomuna bağlı H atomu koparmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.37 a). Burada **BC+DA**’nın **Paralel1** geometrisine benzer bir durum söz konusudur, DA’dan H atomu kopardığı için molekülün yapısını bozulmuştur.

Çizelge 4.6 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:sbN+DA** konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri

BC:sbN+DA konfigürasyonları	Toplam Enerji (eV)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)
Paralel1	-865.050	-1.589
Paralel2	-865.883	-2.422
OH_N	-864.530	-1.069
NH2_N	-864.520	-1.059

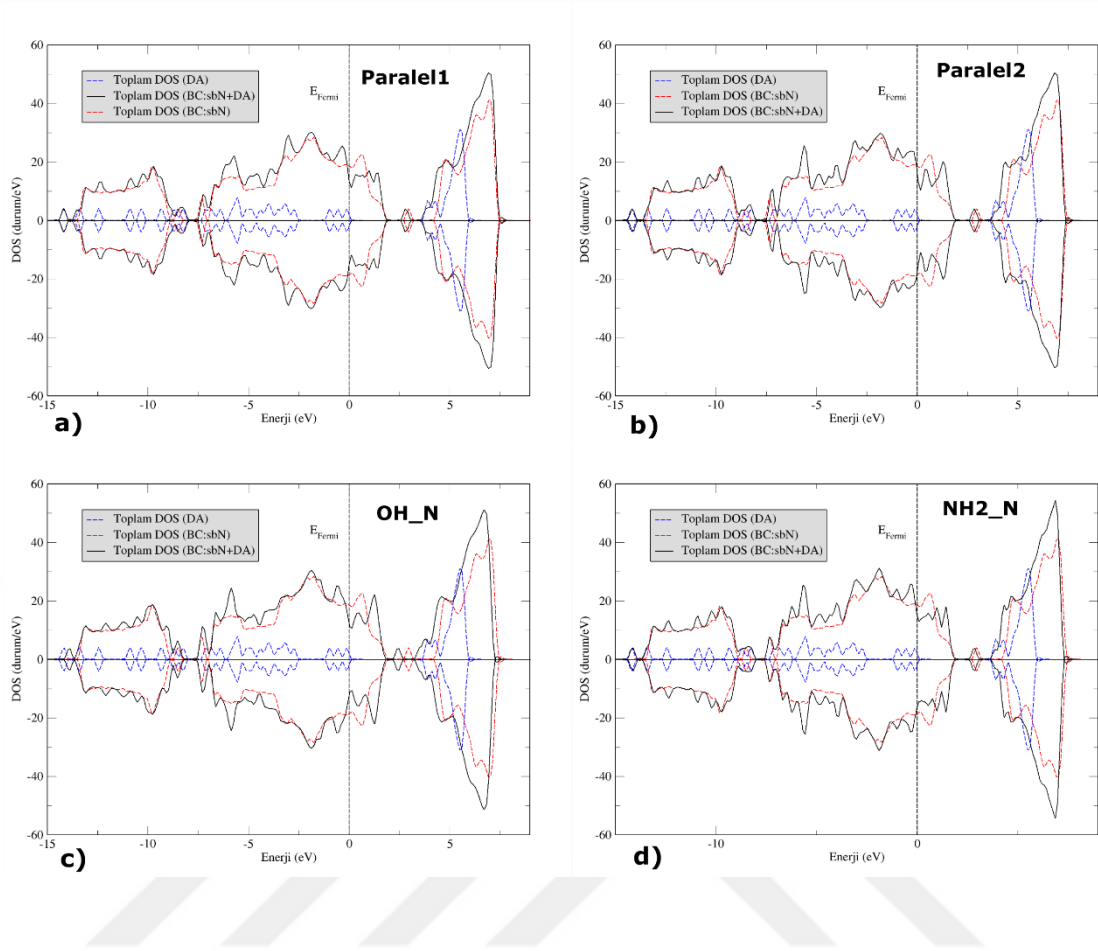
Şekil 4.39’da **Paralel2** geometrisinde düşük yoğunluklarda yük transferi kaydedilmiştir. Burada H ve C bağının mesafesi 1.11 Å olarak bulunmuştur. **Paralel1**’e benzer bir geometri olan N atom katkılanmış grafen yüzeyle (GN) **DA** molekülünün paralel etkileşimi için adsorbsiyon enerjisi -0.73 eV olarak hesaplanmıştır (Fernández vd. 2020). Bizim çalışmamızda adsorpsiyon enerjileri bu değere göre çok daha yüksektir.



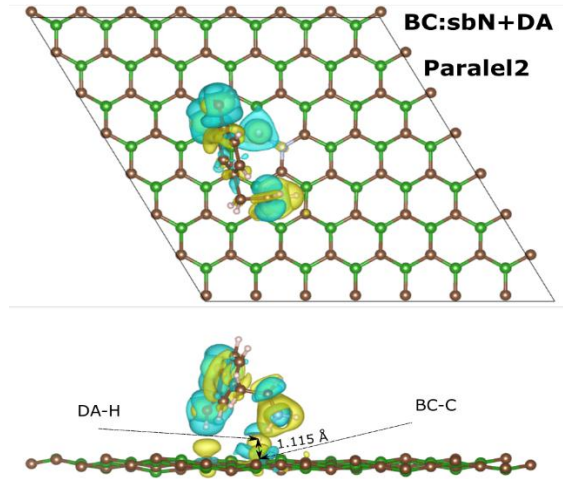
Şekil 4.37 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC:sbN +DA** yapıları

Bu yapılara ait DOS'lar incelendiğinde adsorpsiyon sonucu durum yoğunlularında değişimler gözlemlenmesine rağmen, sistemlerin spin durumlarında değişiklik olmamış ve alttaş metalik yapısını korumuştur.

Bu bölümde son olarak Çizelge 4.7'de tez çalışmasında hesaplanan adsorpsiyon enerji değerleri, literatürde çalışılan sistemlerde elde edilen adsorpsiyon enerjileri karşılaştırılmıştır. BC yüzeyinin Grafen ve BC_3 ile kıyasla DA molekülü için tutunma kabiliyeti açısından önemli bir alttaş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.38 BC:sbN +DA yapılarının toplam DOS grafikleri



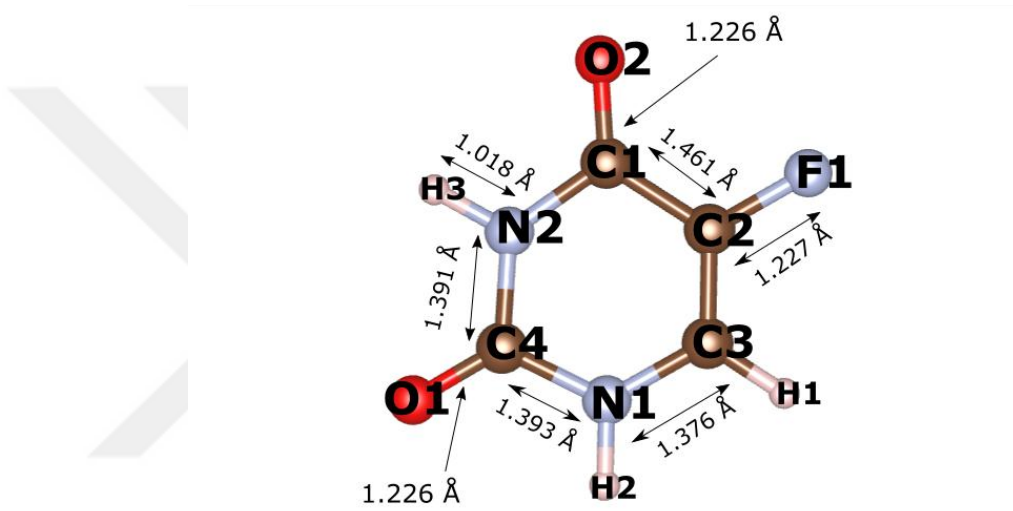
Şekil 4.39 BC:sbN+DA etkileşiminin geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **Paralel2** yapısının yük yoğunluğu farkının yukarıdan ve aşağıdan görünüm (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımı) göstermektedir

Çizelge 4.7 Tez çalışmasındaki geometrilerle literatürdeki çeşitli kaynaklardaki benzer geometrilerin adsorpsiyon enerjilerinin karşılaştırılması

Tez çalışmasındaki konfigürasyonlar	Tez çalışmasındaki Adsorpsiyon Enerjileri (eV)	Litetürdeki Adsorpsiyon Enerjileri (eV)	Litetürdeki Konfigürasyonlar
BC+DA Paralel1	-3.165	-1.5	Kusursuz grafen üzerinde paralel DA yapısı. (Zhang vd. 2017)
BC+DA Paralel2	-2.187		
BC+DA NH2_B	-3.553	-0.32	Kusursuz BC ₃ üzerinde NH ₂ grubu dikey DA yapısı. (Ding vd. 2020)
BC+DA NH2_C	-3.092	-0.32	Kusursuz BC ₃ üzerinde NH ₂ grubu dikey DA yapısı. (Dang vd. 2020)
		-0.9	Kusursuz grafen üzerinde NH ₂ grubu dikey DA yapısı. (Zhang vd. 2017)
BC+DA OH_B	-1.396	-0.21	Kusursuz BC ₃ üzerinde OH grubu dikey DA yapısı. (Ding vd. 2020)
BC+DA OH_C	-1.352		
BC+DA OH_bağ	-1.444	-0.23	Kusursuz BC ₃ üzerinde OH grubu dikey DA yapısı. (Dang vd. 2020)
BC+DA OH_boşluk	-1.440	-0.89	Kusursuz grafen üzerinde OH grubu dikey DA yapısı. (Zhang vd. 2017)
BC:svB+DA NH2_boşluk	-5.240	-1.25	Çift boşluklu (C, C) BC ₃ yüzeyiyle NH ₂ grubu dikey DA yapısı. (Dang vd. 2020)
BC:svC+DA NH2_boşluk	-3.407		
BC:sbN+DA Paralel1	-1.589	-0.73	N yerdeğiştirmeli katkılmalı grafen yüzeye Paralel DA yapısı. (Fernández vd. 2020).

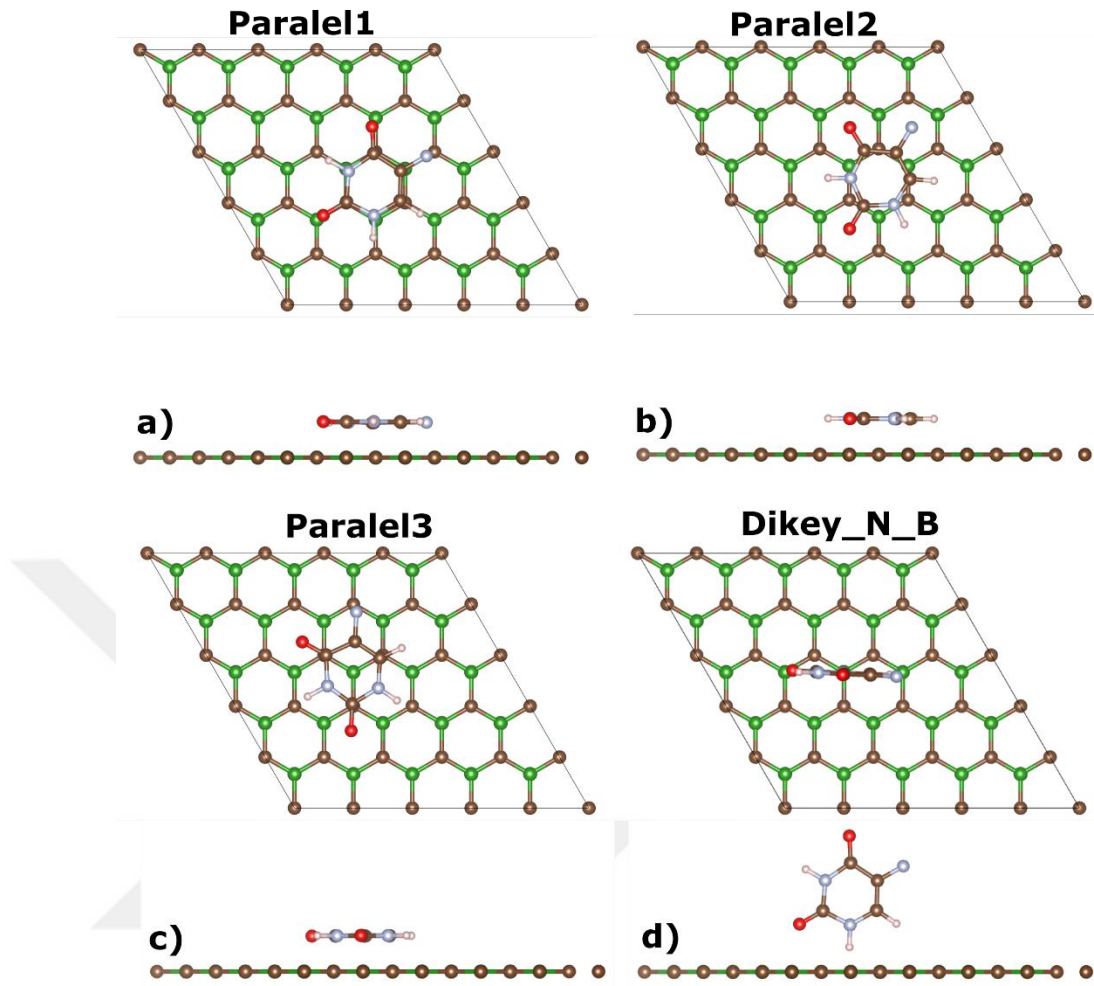
4. BC+5Fu

Yukarıdaki kısımda kusursuz ve kusurlu **BC** yüzeylerinin **DA** molekülü ile etkileşimlerinden bahsettik. Bu teze ek bir çalışma olarak, **BC** yüzeyi ile Şekil 4.40'da verilen diğer bir biyolojik molekül olan 5-Fluouracil (**5Fu**-C₄H₃FN₂O₂) anti-kanser ilacıyla etkileşimi de DFT metotlarıyla incelendi. **5Fu** molekülü, dopamine göre daha küçük bir yüzey alanı kapladığından bu hesaplamalar için 5 × 5 kusursuz BC süper hücresi kullanılmıştır.



Sekil 4.40 5Fu molekülünün geometrik optimizasyonu yapılmış şekli

5Fu günümüzde kanser hastalarını tedavi etmek için en çok kullanılan ilaçlardan birisidir ve başka ilaçlarla birlikte kombinasyonu kolon, mide, göğüs ve diğer başka kanser hastalıklarının tedavisi için geniş kapsamda kullanılmaktadır (Wu vd. 2007, Ardalan vd. 1998 ve Miura vd. 2010). Bu tarz ilaçların istenmeyen yan etkileri azaltmak için tedavide spesifik olarak kanser hücreleri hedef olarak alınmaktadır. Şekil 4.40'da optimize olmuş **5Fu** molekülünün bağ uzunlukları gösterilmektedir. Buradaki sonuçlar, (Masoud vd. 2016) çalışmasındaki değerlerle uyushmaktadır. Molekülün toplam enerjisi -81.485 eV olarak hesaplanmıştır. 5Fu molekülüyle BC yüzeyinin etkileşimini incelemek için molekülün yüzeye paralel yaklaştığı üç ve bir dikey olası geometri oluşturuldu.

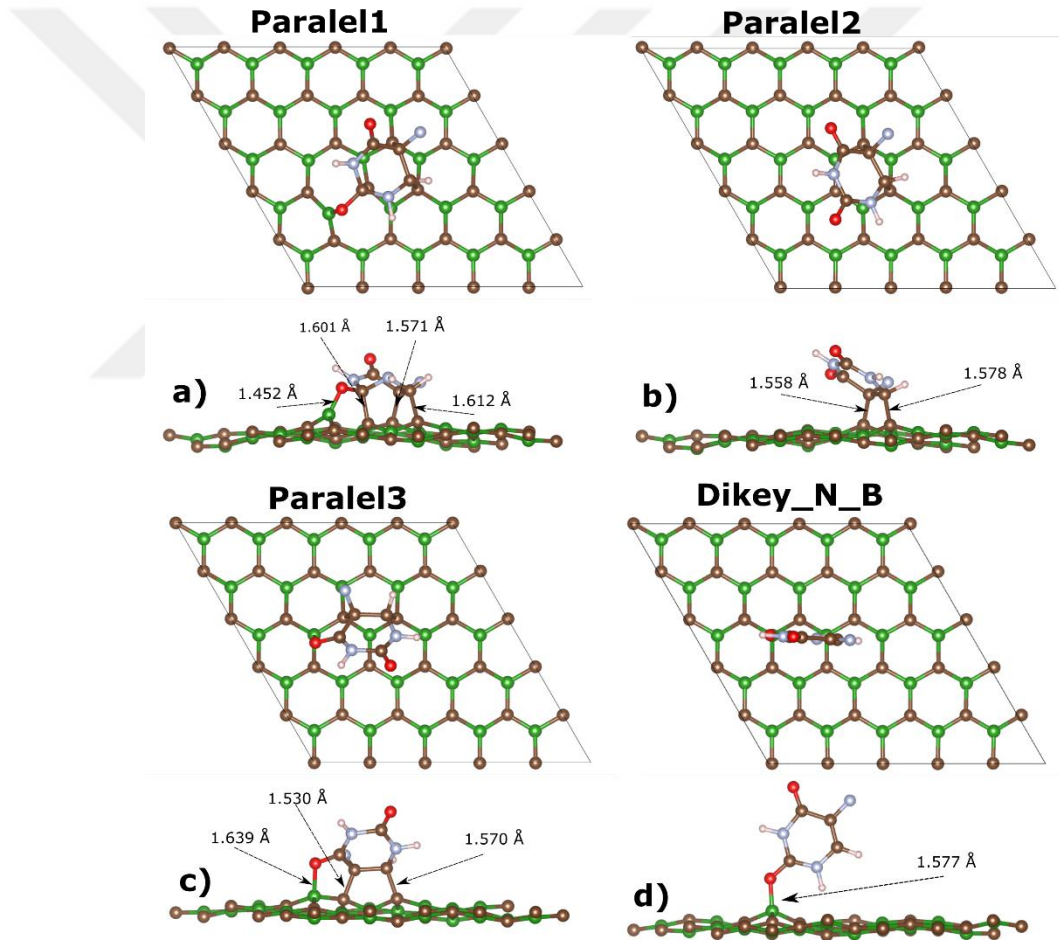


Şekil 4.41 **BC+5Fu** olası durumlarının optimize edilmesi için öngörülen yapılar

Şekil 4.41’de verilen **BC+5Fu** paralel geometrilerinde yüzey ve molekül arasındaki ortalama mesafe $1.6 \text{ \AA}$ olarak alınmıştır. **Paralel1** konfigürasyonunda, 5Fu’nun C atomları alttaştaki halkanın C atomlarının üzerine denk gelmektedir. **Paralel2** öngörülen geometrisinde molekülün C atomları B–C bağlarının üzerinde durmaktadır. Şekil 4.41.c’deki **Paralel3** konfigürasyonda ise 5Fu halkasının merkezi yüzeyin B atomunun üzerine denk getirilmiştir, böylece molekül ile alttaştın C atomları üst üste durmaktadır. Son olarak Şekil 4.41.d’deki **Dikey_N_B** konfigürasyonu, 5Fu molekülünün Şekil 4.40’da ifade edilmiş N1 atomunu alttaştın B atomunun üzerinde yaklaştırarak dikey olacak şekilde oluşturulmuştur. Çizelge 4.7’de **BC+5Fu** geometrilerinin enerji değerleri gösterilmektedir. Burada adsorpsiyon enerjileri -2.6 eV ile -1.3 eV arasında kaydedilmiştir.

Çizelge 4.8 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC+5Fu** konfigürasyonlarının toplam ve adsorpsiyon enerjileri

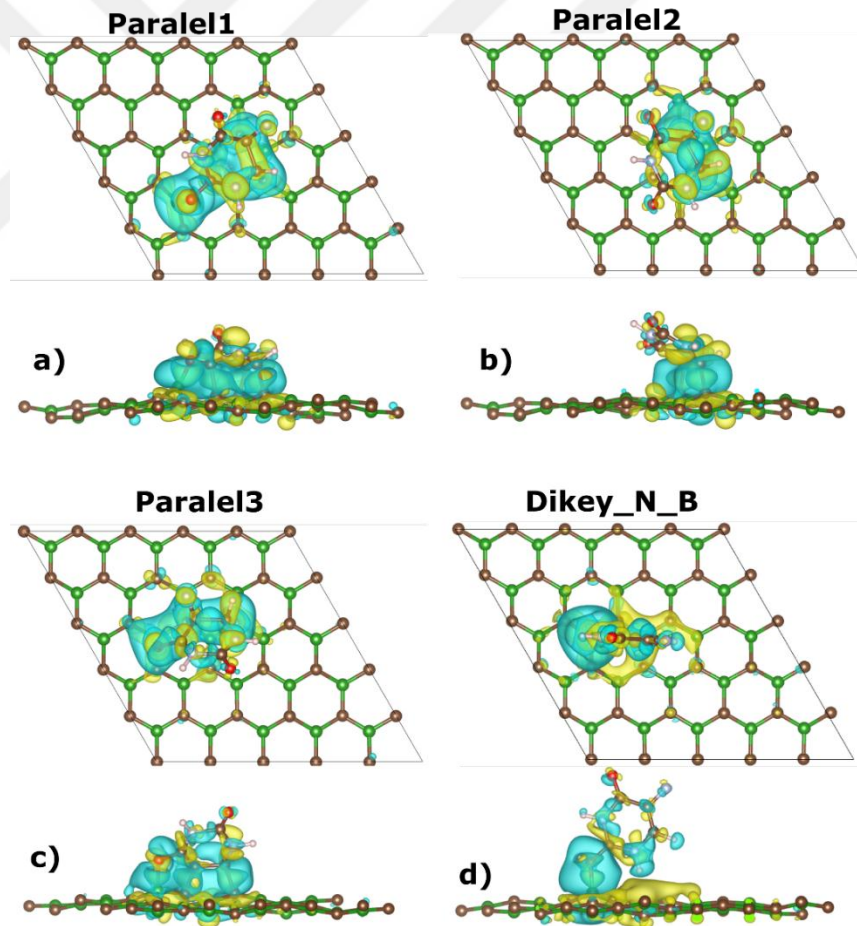
BC+5Fu konfigürasyonları	Toplam Enerji (eV)	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)
Paralel1	-455.393	-1.908
Paralel2	-455.966	-2.481
Paralel3	-456.142	-2.657
Dikey_N_B	-454.796	-1.311



Şekil 4.42 Geometrik optimizasyon hesaplarını tamamlamış **BC+5Fu** yapıları

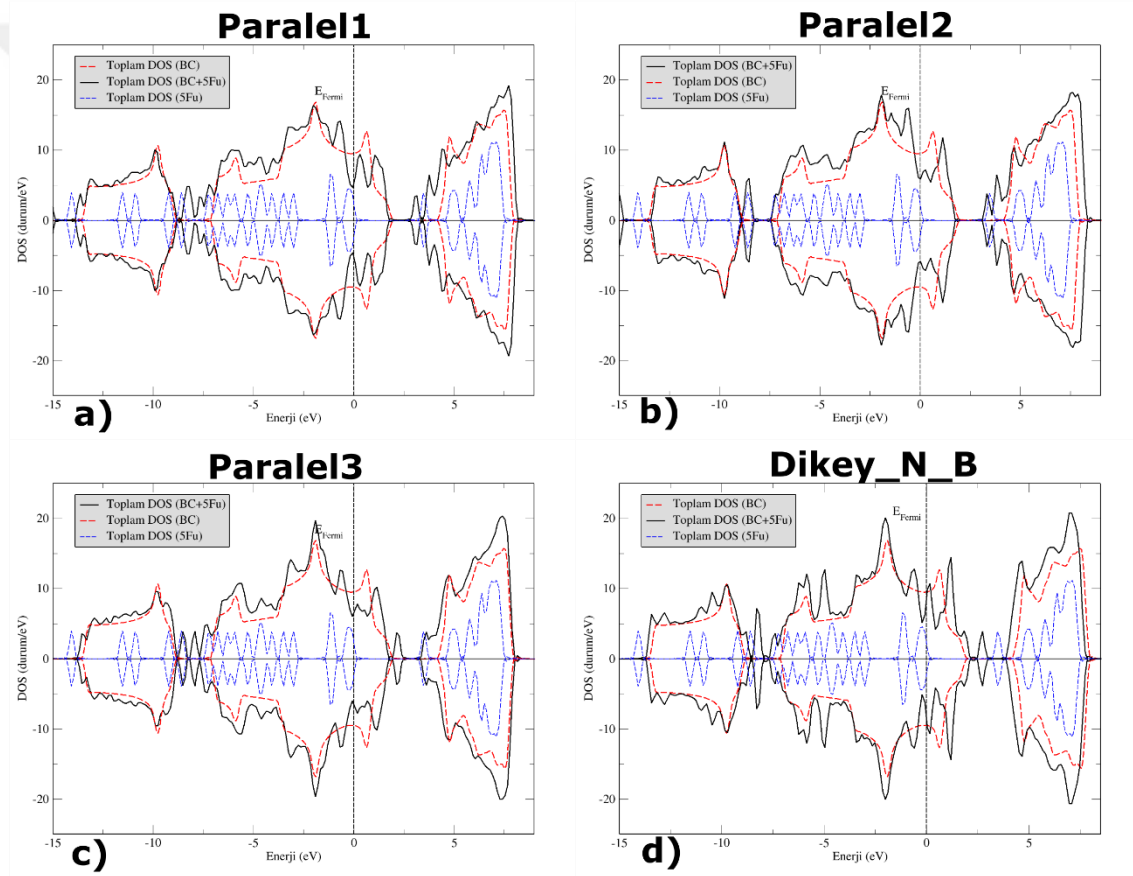
Şekil 4.41’de önerilen modellerin geometrik optimizasyonlarının sonuçlanmış hali Şekil 4.42’de görülmektedir. Şekil 4.42.a’da molekülle yüzey arasında dört bağ

görülmektedir; bunlardan üç C-C bağı 1.57 Å, 1.6 Å olarak, N-C bağı ise 1.45 Å olarak ölçülmüştür. **Paralel2** konfigürasyonunda molekül ile yüzey arasında 1.56 Å ile 1.58 Å olarak iki C-C bağı bulunmuştur. **Paralel3** yapısı yüzey ile üç bağ yapmaktadır. Bunlardan N-O bağı 1.64 Å, C-C bağları ise 1.53 Å ve 1.57 Å uzunluğa sahiptir. Dikey geometri olan **Dikey_N_B** yapısında O(5Fu) ve B(BC) bağı mesafesi 1.577 Å olarak bulunmuştur. Şekil 4.43'de geometrilerin yük yoğunluğu farkı grafikleri gösterilmiştir. Burada tüm konfigürasyonlarda molekülden altaşa doğru yük transferi gözükmemektedir ve bağ yapmış atomlar arasında sarı renkle ifade edilen yük birimi tespit edilmiştir. Şekil 4.43.d'deki **Dikey_N_B** geometrisinin yük yoğunluk farkı grafiğini daha detaylı incelersek, bağ yapmış bölge dışında, molekülün yüzeye yakın olan mesafelerinde de altaş üzerinde yük birikimi bulunmaktadır ve **5Fu**'nun yüzeye yakın olan atomlarında yük azalımı tespit edilmiştir.



Şekil 4.43 **BC+5Fu** yapılarının yük yoğunluk farkı (Sarı renk yük birikimi, mavi renk yük azalımını göstermektedir)

Şekil 4.44’de gösterilen DOS grafiklerinde optimizasyon sonrasında konfigürasyonların durum yoğunluklarında değişimler gözlemlenmiştir fakat, alttaş metalik yapısını korumuş ve sistemlerin spin durumlarında değişiklik görülmemiştir. Şekil 4.44.a, b ve c’deki **Paralel1**, **Paralel2** ve **Paralel3** DOS’larında iletkenlik bandında Fermi seviyesine doğru belirgin kayma görülmektedir ki, bu da band boşluğunda iletkenlik bandına yakın olan enerji aralıklarındaki (3.2-4.2 eV) oluşan yeni durumlardan kaynaklanıyor. **Paralel3** konfigürasyonunda valans banda yakın bölgede 1.2-2.6 eV aralığında yeni durumlar oluşmuştur. Şekil 4.44.c’de **Dikey_N_B** geometrisinde, diğer geometrilere kıyasla iletkenlik bandındaki kayma daha az belirgindir, fakat bant boşluğunda valans banda yakın bölgede yeni durumlar oluşmuştur.



Şekil 4.44 BC+5Fu yapılarının toplam DOS grafikleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında, tek katmanlı ve kusurlu bor karbür (BC) yüzeyle nörotransmitter molekülü olan dopaminin (DA) etkileşimleri ilk prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanarak hesaplanmıştır. Sonuçlar, geometrik, elektronik ve yük dağılımı kapsamında incelenmiştir. Bu çalışmalar VASP ve QE paket programını kullanarak yürütülmüştür.

Öncelikle, B ve C atomlarından oluşan birim hücrenin geometrik optimizasyon hesapları VASP ve QE paket programlarıyla yapıldı ve geometrinin DOS grafiği incelendi. Tek katmanlı Bor-Karbon (B_2C , B_3C , B_5C , BC_5 , BC_3 ve BC_2) bileşiklerinin yeni çalışılmakta olan (Caretto vd. 2008, Chang vd. 2019, Das vd. 2017, Oshima vd. 2012, Luo vd 2011, Tian vd. 2019 Yanagisawa vd 2004, Zhou vd. 2019 ve Zhang vd. 2018) malzemeler sınıfından olduğunu ve özellikle BC nanomalzemesi hakkında literatürde çok az çalışma bulunduğunu (Yeganeh vd. 2020, Mishra vd. 2020 ve Kaderoğlu vd. 2021) belirtmiştik. Fakat şunu da belirtmek gerekiyor ki, bu tez orijinal bir çalışma olduğundan tezin temellerinin atılma tarihi literatürdeki BC sitokiyometriye sahip ultra-ince nanomalzeme hakkındaki makalelerin çıkış tarihinden önceki zamanlara denk geliyor. Geometrik bulgular (Mishra vd, 2020 ve Kaderoğlu vd. 2021) çalışmasındaki değerlerle tamamen uyumludur. Fermi değeri ($-4,265$ eV) iletken bant durum yoğunluğunun altında olduğundan bu yapı metaliktir. Polarize olmuş spin durumları eşit olduğu için BC yapısının manyetik özellikleri olmamaktadır. Yapının dinamik kararlılığı için fonon hesaplarıyla ve sıcaklığa bağlı MD simülasyonlarıyla test edilmiştir. Kaderoğlu'nun raporlarıyla uyumlu olarak burada da fonon bant yapısında negatif frekanslar gözlemlenmemiştir (Kaderoğlu vd. 2021). 350 K ve 300 K sıcaklıklarındaki 10 ps zaman dilimi boyu gerçekleştirilen MD simülasyonları sonuçları olarak enerji ve sıcaklık grafiğinde yapıda bozulmalar görülmemiştir. Bu sonuçlarla yapının termal ve dinamik açıdan kararlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sonraki aşamada, birim hücreyi $7 \times 7 \times 1$ boyutuna kadar büyütürken temiz yüzey (**BC**) oluşturulmuş ve geometrik optimizasyon hesapları yapılmıştır. Bunun üzerine, B atom kusurlu (**BC:svB**), C atom kusurlu (**BC:svC**), çift kusurlu (**BC:dv**) ve N atomlu

yerdeğiştirmeli katkılamalı (**BC:sbN**) geometrik yapıların optimizasyonu yapıldı. Bu geometrilerin hepsinde yapı metalik özelliklerini bozmamaktadır ve polarize olmuş spin durumları değışmemektedir. Bu yapıların DOS grafikleri BC'nin DOS yapısıyla karşılaştırıldı. Kusurlu yapıların hepsinde bant boşluğunda yeni durumlar oluşmuştur.

Temiz yüzey üzerinde DA etkileşimlerini incelemek için öngörülen olası 8 farklı geometrik konfigürasyon oluşturuldu. Bu etkileşimlerden 4 durum kararlı yapılar olarak sonuçlandı (**Paralel1, Paralel2, NH₂_B, NH₂_C**). **BC+DA** etkileşimleri sonucu olarak paralel ve NH₂ yüzeye dikey yapılar kararlı durumlar oluşturmaktadır. Fakat, **Paralel1** geometride molekülün yüzeyden H atomu koparması tespit edilmiştir. Literatürde kusursuz grafen ve BC₃ yüzeyleri için benzeri bir duruma rastlanmamıştır. **Paralel2** geometrilerinin adsorpsiyon enerjisi -2.187 eV olarak bulunmuştur. Benzer geometriye sahip kusursuz grafen üzerinde paralel **DA** konfigürasyonunun adsorpsiyon enerjisi -1.5 eV değerine sahiptir (Zhang vd. 2017). Burada adsorpsiyon enerjilerini kıyaslarsak kusursuz BC yüzeyi paralel geometrilerde DA etkileşimi için kararlı durumlar oluşturmaktadır. Bizim çalışmamızdaki NH₂ grubu kusursuz BC altaşa dikey geometrimize benzer bir geometride Zhang vd. 2017'de kusursuz grafenle DA'nın etkileşiminin adsorpsiyon enerjisini -0.9 eV olarak bulmuştur. Aynı geometri için, BC₃ altaşı kullanılarak yapılan iki çalışmada bu enerji -0.32 eV olarak bulunmuştur (Ding vd. 2020 ve Dang vd. 2020). Bu tez çalışmasında kusursuz BC yüzey üzerinde dikey **DA** olan geometriler (**NH₂_B** ve **NH₂_C**) için adsorpsiyon enerjileri -3.553 eV ve -3.092 eV olarak bulunmuştur ki, bu yapılar literatürdeki geometrilere göre daha kararlıdır.

OH dikey durumları ise düşük adsorpsiyon enerjileriyle sonuçlanmıştır. **BC+DA** etkileşimlerinde, **OH_B, OH_C, OH_bağ** ve **OH_boşluk** geometrilerinin -1.396 eV, -1.352 eV, -1.444 eV ve -1.440 eV adsorpsiyon enerjilerini literatürdeki kusursuz BC₃ üzerinde OH grubu dikey DA ve kusursuz grafen üzerinde OH grubu dikey DA adsorpsiyon enerjileriyle karşılaştırdık (Çizelge 4.7). DA'nın OH grubu kusursuz BC₃ altaşına dikey geometri için Ding vd. 2020'de adsorpsiyon enerjisini -0.21 eV olarak bulmuştur. Aynı geometri için Dang vd. yakın değer olarak -0.23 eV raporlamıştır. Kusursuz grafenle DA molekülünü benzeri geometrisi için bu değer -0.89 eV olarak

bilinmektedir (Zhang vd. 2017). Literatürde BC₃ yüzey üzerinde bu etkileşimlerin tümü fiziksel adsorpsiyon göstermektedir, BC üzerinde ise değerler daha kararlı yapılara işaret etmektedir. Yük yoğunluk farkı çizimlerimizde DA molekülünden yüzeye yük transferi görülmektedir. Literatürde karşılaştırdığımız yapılarda da DA'dan kusursuz yüzeye yük transferi gözlemlenmiştir. Tez çalışmasındaki kusursuz BC yüzeyi ve DA'nın OH grubu dikey geometrileri, literatürdeki kusursuz BC₃ ve kusursuz grafen alttaşılarına göre daha kararlı durumlar oluşturmaktadır.

B atom kusurlu (**BC:svB+DA**) ve C atom kusurlu (**BC:svC+DA**) yüzeylerin DA molekülüyle etkileşimi aynı şekilde incelendi. Bu yapılarda da paralel ve NH₂ yüzeye dikey geometriler kararlı olup (-5.240 eV, -3.407 eV), bu geometrilerde molekülünden yüzeye yük transferi görülmüştür. Çift boşluklu (C,C) grafen yüzeyle DA'nın NH₂ grubu dikey olan geometrisinin adsorpsiyon enerjisi -1.25 eV olarak bulunmuştur (Dang vd. 2020). Aynı bağdaki B ve C atomları çıkarılmış çift kusurlu yüzey (**BC:dv+DA**) için üç paralel olası etkileşim durumlarının geometrik optimizasyon hesapları yapıldı. Burada tüm durumların enerji değerleri önceki durumlara göre daha karardır. Molekülünden yüzeye doğru yoğun yük transferi bulunmaktadır. Son yüzey olarak, N atomlu yerdeğıştirmeli katkılamalı yüzeyle DA'nın etkileşimini incelemek için 4 olası geometri oluşturulmuştur. Optimizasyon sonuçları olarak sadece bir yapının daha kararlı olduğı tespit edilmiştir ve bu yapıda da yine yüzey dopamin molekülünden H atomu koparılmaktadır. **Paralel1** geometrisinin adsorpsiyon enerjisini -1.589 eV olarak bulunmuştur. N yerdeğıştirmeli katkılamalı grafen alttaşı DA'nın paralel etkileşimi literatürde -0.73 eV adsorpsiyon enerjisine sahiptir (Fernández vd. 2020). Tez çalışmasına ek olarak 5 × 5'e kadar büyütölmüş temiz yüzeyin ve 5-Fluouracil kanser ilacının 3 paralel ve 1 dikey geometride etkileşimleri incelendi. Molekül yüzeye farklı sayılarda bağ yapmaktadır ve yük transferi mevcuttur. Adsorpsiyon enerji değerleri bu geometrilerin kararlı olduğına işaret etmektedir.

Sonuç olarak, temiz ve kusurlu tek katmanlı bor-karbür yüzeyleriyle dopamin molekülü etkileşimleri fizisorpsiyon ve kemisorpsiyonla sonuçlandığı için bu yapılar uygun ortam olarak öngörölmüştür. 5Fu etkileşimi sonucu ise bu nanomalzemenin organik moleküllerle etkileşiminde umut verici aday olduğınu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

- Alder, B. J., & Wainwright, T. E. (1959). Studies in molecular dynamics. I. General method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2), 459-466.
- Ardalan, B., Luis, R., Jaime, M., & Franceschi, D. (1998). Biomodulation of fluorouracil in colorectal cancer. *Cancer investigation*, 16(4), 237-251.
- Archer, A. J., Chacko, B., & Evans, R. (2017). The standard mean-field treatment of inter-particle attraction in classical DFT is better than one might expect. *The Journal of chemical physics*, 147(3), 034501.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Born, M., & Oppenheimer, R. (1927). Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484.
- Bolotsky, A., Butler, D., Dong, C., Gerace, K., Glavin, N. R., Muratore, C., ... & Ebrahimi, A. (2019). Two-dimensional materials in biosensing and healthcare: from in vitro diagnostics to optogenetics and beyond. *ACS nano*, 13(9), 9781-9810.
- Broyden, C. G. (1970). The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(1), 76-90.
- Carleo, G., & Troyer, M. (2017). Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks. *Science*, 355(6325), 602-606.
- Caretti, I., Gago, R., Albella, J. M., & Jimenez, I. (2008). Boron carbides formed by coevaporation of B and C atoms: Vapor reactivity, B x C 1– x composition, and bonding structure. *Physical Review B*, 77(17), 174109.
- Cai, Z., & Liu, J. (2018). Approximating quantum many-body wave functions using artificial neural networks. *Physical Review B*, 97(3), 035116.
- Chang, H., Tu, K., Zhang, X., Zhao, J., Zhou, X., & Zhang, H. (2019). B₄C₃ monolayer with impressive electronic, optical, and mechanical properties: a potential metal-free photocatalyst for CO₂ reduction under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(41), 25091-25101.
- Chiu, N. F., Fan, S. Y., Yang, C. D., & Huang, T. Y. (2017). Carboxyl-functionalized graphene oxide composites as SPR biosensors with enhanced sensitivity for immunoaffinity detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 89, 370-376.

- Correa, S., Dreaden, E. C., Gu, L., & Hammond, P. T. (2016). Engineering nanolayered particles for modular drug delivery. *Journal of Controlled Release*, 240, 364-386.
- Dang, C., Peng, M. Y. P., Huo, Z., & Wu, L. (2020). Defective boron carbide monolayer as a chemical sensor for dopamine drug. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1188, 112948.
- Das, D., Hardikar, R. P., Han, S. S., Lee, K. R., & Singh, A. K. (2017). Monolayer BC 2: an ultrahigh capacity anode material for Li ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(35), 24230-24239.
- Ding, W., Zhang, X., Wu, Y. L., & Wu, L. (2020). Graphene-like boron carbide monolayer as an electronic and work function-type sensor for dopamine drug. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 99, 107644.
- Dirac, P. A. M. (1926-10-01). "On the Theory of Quantum Mechanics". Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society.
- Fernández, A. C. R., & Castellani, N. J. (2020). Dipole moment effects in dopamine/N-doped-graphene systems. *Surface Science*, 693, 121546.
- Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148.
- Gan, X., Zhao, H., & Qian, X. (2017). Two-dimensional MoS₂: A promising building block for biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 89, 56-71.
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2010). The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals* (pp. 11-19).
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502.
- Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., ... & Baroni, S. (2017). Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics: Condensed matter*, 29(46), 465901.
- Grimme, S. 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27: 1787-1799.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 154104.

- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 32(7), 1456-1465.
- Hartree D.R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. part I. Theory and methods. *Proc. Camb. Philos. Soc.* 24, 89–110
- Harris, C. R., Millman, K. J., van der Walt, S. J., Gommers, R., Virtanen, P., Cournapeau, D., ... & Berg, S. (2020). Smith 474 NJ. *Kern R, Picus M, Hoyer S, van Kerkwijk MH, Brett M, Haldane A, del R'io JF, Wiebe M, Peterson P, G'erard-475 Marchant P, et al. Array programming with NumPy. Nature*, 585(7825), 357-362.
- Hassanpour, A., Ebrahimiasl, S., Youseftabar-Miri, L., Ebadi, A., Ahmadi, S., & Eslami, M. (2021). A DFT study on the electronic detection of mercaptopurine drug by boron carbide nanosheets. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1198, 113166.
- Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Hohenberg P. and Kohn W. (1964), Inhomogeneous gas, *Phys. Rev.*, 136, pp. B864-B871.
- Hunter, J. D. (2007). Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing in science & engineering*, 9(03), 90-95.
- Hu, T., Mei, X., Wang, Y., Weng, X., Liang, R., & Wei, M. (2019). Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field. *Science Bulletin*, 64(22), 1707-1727.
- Jennissen, H. P., & Zumbrink, T. (2004). A novel nanolayer biosensor principle. *Biosensors and Bioelectronics*, 19(9), 987-997.
- Kaderoglu, C, Akturk, E., & Arkin, H. (2021). High uptake and fixation ability of BC monolayer for CO and NO toxic gases: a computational analysis. *J Mater Sci* 56:18566–18580
- Kalantar-zadeh, K., & Ou, J. Z. (2016). Biosensors based on two-dimensional MoS2. *Acs Sensors*, 1(1), 5-16.
- Kaplan, T. A., & Kleiner, W. H. (1967). Hartree-Fock theory: Slater determinants of minimum energy. *Physical Review*, 156(1), 1.
- Kim, H., & Kim, G. (2020). Adsorption properties of dopamine derivatives using carbon nanotubes: A first-principles study. *Applied Surface Science*, 501, 144249.

- Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Kresse, G., & Hafner, J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50.
- Kryachko, E. S. (2005). On the original proof by reductio ad absurdum of the Hohenberg–Kohn theorem for many- electron Coulomb systems. *International journal of quantum chemistry*, 103(6), 818-823.
- Kwon, S. S., Shin, J. H., Choi, J., Nam, S., & Park, W. I. (2017). Defect-mediated molecular interaction and charge transfer in graphene mesh–glucose Sensors. *ACS applied materials & interfaces*, 9(16), 14216-14221.
- Lee, J., Dak, P., Lee, Y., Park, H., Choi, W., Alam, M. A., & Kim, S. (2014). Two-dimensional layered MoS₂ biosensors enable highly sensitive detection of biomolecules. *Scientific reports*, 4(1), 1-7.
- Leong, C. C., Pan, H., & Ho, S. K. (2016). Two-dimensional transition-metal oxide monolayers as cathode materials for Li and Na ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(10), 7527-7534.
- Lieb, E. H., & Simon, B. (1977). The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids. *Advances in mathematics*, 23(1), 22-116.
- Lin, Z., Carvalho, B. R., Kahn, E., Lv, R., Rao, R., Terrones, H., ... & Terrones, M. (2016). Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, 3(2), 022002.
- Liu, Y., Xiao, C., Li, Z., & Xie, Y. (2016). Vacancy engineering for tuning electron and phonon structures of two- dimensional materials. *Advanced Energy Materials*, 6(23), 1600436.
- Liu, T., Cui, Z., Li, X., Cui, H., & Liu, Y. (2020). Al-Doped MoSe₂ Monolayer as a Promising Biosensor for Exhaled Breath Analysis: A DFT Study. *ACS omega*, 6(1), 988-995.
- Luo, X., Yang, J., Liu, H., Wu, X., Wang, Y., Ma, Y., ... & Xiang, H. (2011). Predicting two-dimensional boron–carbon compounds by the global optimization method. *Journal of the American Chemical Society*, 133(40), 16285-16290.
- Mervinetsky, E., Alshanski, I., Hamo, Y., Sandonas, L. M., Dianat, A., Buchwald, J., ... & Yitzchaik, S. (2017). Copper induced conformational changes of tripeptide monolayer based impedimetric biosensor. *Scientific reports*, 7(1), 1-7.

- Merims, D., & Giladi, N. (2008). Dopamine dysregulation syndrome, addiction and behavioral changes in Parkinson's disease. *Parkinsonism & related disorders*, 14(4), 273-280.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Miguel Angel Gonzalez (2011) Force fields and molecular dynamics simulations. École thématique de la Société Française de la Neutronique
- Mishra, P., Singh, D., Sonvane, Y., & Ahuja, R. (2020). Excitonic effects in the optoelectronic properties of graphene-like BC monolayer. *Optical Materials*, 110, 110476.
- Miura K, Kinouchi M, Ishida K, Fujibuchi W, Naitoh T, Ogawa H, Ando T, Yazaki N, Watanabe K, Haneda S, Shibata C, Sasaki I. 5-FU Metabolism in Cancer and Orally-Administrable 5-FU Drugs. *Cancers*. 2010;
- Naqvi, S. R., Hussain, T., Panigrahi, P., Luo, W., & Ahuja, R. (2017). Manipulating energy storage characteristics of ultrathin boron carbide monolayer under varied scandium doping. *RSC advances*, 7(14), 8598-8605.
- Nguyen, E. P., Silva, C. D. C. C., & Merkoçi, A. (2020). Recent advancement in biomedical applications on the surface of two-dimensional materials: from biosensing to tissue engineering. *Nanoscale*, 12(37), 19043-19067.
- Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1), 511-519.
- Oshima, C. (2012). BCx layers with honeycomb lattices on an NbB₂ (0001) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(31), 314206.
- Pan, X., Kaminga, A. C., Wen, S. W., Wu, X., Acheampong, K., & Liu, A. (2019). Dopamine and dopamine receptors in Alzheimer's disease: a systematic review and network meta-analysis. *Frontiers in aging neuroscience*, 11, 175.
- Pašti, I. A., Gavrilov, N. M., & Mentus, S. V. (2013). Fluorine adsorption on transition metal surfaces: A DFT study. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 78(11), 1763-1773.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 77: 3865-3868.
- Perilla, J. R., & Schulten, K. (2017). Physical properties of the HIV-1 capsid from all-atom molecular dynamics simulations. *Nature communications*, 8(1), 1-10.

- Rodríguez, J. I., Ayers, P. W., Götz, A. W., & Castillo-Alvarado, F. D. L. (2009). Virial theorem in the Kohn–Sham density-functional theory formalism: Accurate calculation of the atomic quantum theory of atoms in molecules energies. *The Journal of chemical physics*, 131(2), 021101.
- Roondhe, B., Patel, K., & Jha, P. K. (2019). Two-dimensional metal carbide comrade for tracing CO and CO₂. *Applied Surface Science*, 496, 143685.
- Rossum, G. V. (1995). Python Software Foundation. Python Language Reference, Version 2.7.
- Sadeghi, M., & Jahanshahi, M. (2019). Design of Biosensors Based Transition-Metal Dichalcogenide for DNA-base Detection: A First-Principles Density Functional Theory Study. *Nanochemistry Research*, 4(1), 27-34.
- Saifullah, B., & Hussein, M. Z. B. (2015). Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications. *International journal of nanomedicine*, 10, 5609.
- Senn, H. M., & Thiel, W. (2009). QM/MM methods for biomolecular systems. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(7), 1198-1229.
- Soltani, A. R., & Baei, M. T. (2019). A DFT study on structure and electronic properties of BN nanostructures adsorbed with dopamine. *Computation*, 7(4), 61.
- Sholl, D., & Steckel, J. A. (2011). *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons.
- Shuaibu, A., Adeyemi, O. J., Ushiekpan, U. R., Olowomofe, O. G., Akinade, B. J., & Kafayat, O. A. (2019). First Principle Study of Structural, Elastic and Electronic Properties of Hexagonal Boron Nitride (hex-BN) Single Layer. *American Journal of Condensed Matter Physics*, 9(1), 1-5.
- Slater, J. C. (1930). Note on Hartree's method. *Physical Review*, 35(2), 210.
- Srimathi, U., Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. (2019). Germanane nanosheet as a novel biosensor for liver cirrhosis based on adsorption of biomarker volatiles—a DFT study. *Applied Surface Science*, 475, 990-998.
- Su, S., Sun, Q., Gu, X., Xu, Y., Shen, J., Zhu, D., ... & Wang, L. (2019). Two-dimensional nanomaterials for biosensing applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 119, 115610.
- Tapilin, V. M. (2017). A new method of solving the many-body Schrödinger equation. *Journal of Structural Chemistry*, 58(1), 1-8.
- Tian, X., Xuan, X., Yu, M., Mu, Y., Lu, H. G., Zhang, Z., & Li, S. D. (2019). Predicting two-dimensional semiconducting boron carbides. *Nanoscale*, 11(23), 11099-11106.

- Turner, P., Stambulchik, E., & Unix-like, A. (2012). Grace (plotting tool).
- Yanagisawa, H., Tanaka, T., Ishida, Y., Matsue, M., Rokuta, E., Otani, S., & Oshima, C. (2004). Phonon dispersion curves of a B C 3 honeycomb epitaxial sheet. *Physical review letters*, 93(17), 177003.
- Yang, H., Liu, Y., Gao, C., Meng, L., Liu, Y., Tang, X., & Ye, H. (2019). Adsorption Behavior of Nucleobases on Doped MoS₂ Monolayer: A DFT Study.
- Yang, G., Zhu, C., Du, D., Zhu, J., & Lin, Y. (2015). Graphene-like two-dimensional layered nanomaterials: applications in biosensors and nanomedicine. *Nanoscale*, 7(34), 14217-14231.
- Yeganeh, M., Saraf, H. H., Kafi, F., & Boochani, A. (2020). First principles investigation of vibrational, electronic and optical properties of graphene-like boron carbide. *Solid State Communications*, 305, 113750.
- Wang, M., & Tang, C. (2021). Silicon Doped Boron Carbide (BC3) Nanosheet as a Promising Sensitive Material for Detection of Acetaminophen Drug Based on the DFT Approach. *Silicon*, 1-8.
- Warshel, A., & Levitt, M. (1976). Theoretical studies of enzymic reactions: dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. *Journal of molecular biology*, 103(2), 227-249.
- Wigner, E. (December 1, 1934). "On the Interaction of Electrons in Metals". *Physical Review*.
- Wu, C. H., Wu, C. C., & Ho, Y. S. (2007). Antitumor activity of combination treatment of *Lentinus edodes* mycelium extracts with 5-fluorouracil against human colon cancer cells xenografted in nude mice. *J Cancer Mol*, 3(1), 15-22.
- Zhang, H. P., Lin, X. Y., Lu, X., Wang, Z., Fang, L., & Tang, Y. (2017). Understanding the interfacial interactions between dopamine and different graphenes for biomedical materials. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(6), 1156-1164.
- Zhang, H., Liao, Y., Yang, G., & Zhou, X. (2018). Theoretical studies on the electronic and optical properties of honeycomb BC3 monolayer: a promising candidate for metal-free photocatalysts. *ACS omega*, 3(9), 10517-10525.
- Zhou, L., Gao, J., Liu, Y., Liang, J., Javid, M., Shah, A., ... & Quan, X. (2019). Template synthesis of novel monolayer B4C ultrathin film. *Ceramics International*, 45(3), 2909-2916.