

**ANALİTİK VE SİMÜLASYON YÖNTEMLER
KULLANILARAK PROTEİN KATLANMASININ
İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF PROTEIN FOLDING BY USING
ANALYTICAL AND SIMULATION METHODS**

ETHEM AKTÜRK

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

BAŞKAN :.....

Prof. Dr. Cemal YALABIK

ÜYE (DANIŞMAN) :.....

Prof. Dr. Tarık ÇELİK

ÜYE :.....

Prof. Dr. Süleyman Ali TUNCEL

ÜYE :.....

Prof. Dr. Mehmet TOMAK

ÜYE :.....

Doç. Dr. Mehmet DİLAVER

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Erdem YAZGAN
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Sevgili LŞim Olcay'a

ANALİTİK VE SİMÜLASYON YÖNTEMLER KULLANILARAK PROTEİN KATLANMASININ İNCELENMESİ

Ethem Aktürk

ÖZ

Proteinlerin katlandığında titreşim özelliklerinin nasıl değiştiği ve proteinlerin temel yapıtaşları olan amino asitlerin yarıiletken yüzeylerle etkileşmesinin incelenmesi güncel araştırma konuları arasındadır. Tezde öncelikle proteinlerin titreşim özellikleri Tsallis istatistik mekanik yöntemi kullanılarak analitik olarak incelenmiş ve titreşimleri deneysel verilerle kıyaslamaya yarayan genel bir ifade elde edilmiştir. Bunun yanısıra uzun zincirler için kullanılan örgü dışı modelin serbest enerji yüzeyi elde edilerek katlanma sırasında meydana gelen helis-kangal geçişleri incelenmiştir.

Diğer yandan, nanoteknolojideki son gelişmeler, yarıiletken yüzeyler üzerine biyolojik malzemelerin diziliminin kontrol edilebilmesinin mümkün olduğunu göstermiş ve ileri düzey elektronik ile uyumlu biyoteknolojinin yeni bir türünün oluşmasını sağlamıştır. Literatürde, bu konuyla ilgili detaylı teorik çalışma bulunmadığından, tezde ayrıntılı bir biçimde ele alınmıştır. Proteinleri oluşturan aminoasitlerin yarıiletken yüzeylerle etkileşerek kendilerinin ve yüzeyin elektriksel, yapısal gibi fiziksel özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada kuantum mekaniği temelleri üzerine kurulmuş Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT)' ne dayanan sanki potansiyel düzlem dalga yöntemi kullanarak aminoasitlerin silisyum yüzeyi ile etkileşmeleri ve bu etkileşmeler sonucunda yüzey ve molekülün fiziksel özellikleri incelenerek, deneylerle uyumlu olup olmadığına bakılmıştır. Bu incelemeler sonucunda yarıiletken yüzeyden moleküle veya molekülden yüzeye yük geçişi olduğu ve bunun sonucunda yüzeyin metalik özellik gösterdiği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Protein katlanması, serbest enerji, biyosensör, YFT.

Danışman: Prof.Dr. Tarık ÇELİK, Türkiye Bilimler Akademisi, Piyade Sok. No:27, Çankaya, Ankara

Eş Danışman: Doç. Dr. Oğuz GÜLSEREN, Bilkent Üniversitesi, Fizik Bölümü, Katıhal Fiziği Anabilim Dalı, Ankara

INVESTIGATION OF PROTEIN FOLDING BY USING ANALYTICAL AND SIMULATION METHODS

Ethem Aktürk

ABSTRACT

The vibrational properties of folding proteins and interactions of amino acids, which are the main building blocks of protein structure, with semiconductor surfaces are among recent research subjects. Firstly, vibrational properties of proteins were investigated analytically by using Tsallis formalism of statistical mechanics, and a general expression was obtained in order to compare the vibration modes with experimental data. Furthermore, the free energy surface of the off-lattice model, which is used for larger chains, was constructed and helix-coil transitions in folding process were investigated.

On the other side, the latest developments in nanotechnology have shown the possibility of the control of assembly of biological materials on semiconductor surfaces and have provided a new trend in biotechnology which is concordant with the high level electronics. This subject was taken into account in thesis due to absence of detailed theoretical studies in the literature. It is an open problem, how the amino acids change the electronic and structural properties of surfaces via interacting with them. In this study, the interactions of amino acids with silicon surfaces were investigated in the framework of plane-wave pseudopotential method of the Density Functional Theory (DFT) which is based on quantum mechanics. The physical properties of the surface and molecule were studied in view of the effects of interactions and also compared with the experimental findings. As a result of these investigations, the occurrence of the charge transport between the surface and the molecule was observed yielding a surface with metallic property.

Keywords: Protein folding, free energy, biosensor, DFT.

Advisor: Prof. Dr. Tarık ÇELİK, Turkish Academy of Sciences, Piyade Sok. No:27, Çankaya, Ankara, Turkey

CoAdvisor: Assoc. Prof. Dr. Oğuz GÜLSEREN, Bilkent University, Department of Physics, Bilkent, 06800 Ankara, Turkey

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmasının gerçekleőtirilmesindeki her türlü yardımları, anlayıőı ve emeği nedeniyle tez danıőmanım Prof. Dr. Tarık ÇELİK'e ve eş danıőmanım Doç.Dr. Oğuz Gülseren'e teşekkür ediyorum ve őükranlarımı sunuyorum.

Tez izleme komitesinde bulunan ve toplantılar sırasında öneri ve bilgilerini esirgemeyen Prof.Dr. Cemal YALABIK ile Prof. Dr. S. Ali TUNCEL'e ve birlikte çalıőmalar gerçekleőtirdięimiz ve bunun yanısıra her türlü desteklerini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Gökhan GöKOğLU ile Doç. Dr. Handan ARKIN'a teşekkür ederim. H. . Fizik Mühendisliği Bölümünün tüm ğretim ye ve elemanlarına teşekkür ederim.

Her türlü desteğini benden esirgemeyen ve hoőgörüsüyle beni motive eden eőim Olcay ZENGI AKTÜRK'e sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. ANALİTİK PROTEİN KATLANMA MEKANİZMALARI	3
2.1. Proteinler.....	3
2.1.1. Birincil yapı.....	4
2.1.2. İkincil Yapı.....	4
2.1.3. Üçüncül yapı	5
2.2. Protein Zincirinin Örgü Modeli	6
2.3. Kaba Tane Modeli	7
2.4. Boncuk-Yay Modeli	8
2.5. Gaussian Ağ Modeli (GAM)	9
2.6. İzotropik Olmayan Ağ Modeli (İOAM).....	16
2.7. Tsallis İstatistik Mekanik Formalizmiyle Protein Katlanmasının Titreşimsel Özelliklerinin İncelenmesi	18
2.8. Örgü Dışı Protein Modeli ve Serbest Enerji Yüzeyinin Yapısı	23
3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (YFT).....	34
3.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı	34
3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Hesaplama Tekniği	35
3.3. Kohn-Sham (K-S) Denklemleri	36
3.4. Değiş-tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyonunun Hesaplanması: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)...	40
3.5. Hellmann-Feynman Teoremi.....	41

3.6.	Lineer Tepki	43
3.7.	Düzlem Dalga Sanki Potansiyel Yöntemi	45
3.7.1.	Bloch teoremi	45
3.7.2.	Düzlem-dalga gösterimi ve Kohn-Sham denklemleri	46
3.8.	Sanki Potansiyel Yöntemi (Pseudo Potential Method)	48
3.9.	Taban Durum Enerjisinin Bulunması	50
4.	AMİNOASİTLERİN TİTREŞİM VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN YFT İLE İNCELENMESİ	52
4.1.	Bazı Aminoasitlerin Özelliklerinin İncelenmesi	52
5.	YARIİLETKEN YÜZEY İLE AMİNOASİTLERİN ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ.....	60
5.1.	Yüzeyin Oluşturulması ve Parametrelerin Belirlenmesi.....	61
5.1.1.	Bulk silisyum	62
5.1.2.	Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF)	62
5.1.2.	PWSCF ile silikonun bant yapısının bulunması.....	63
5.1.3.	Silisyum yüzeyi ve yapılandırma	67
5.2.	Alaninedipeptide İle Si(100)-2x1 Asimetrik Yüzeyinin Etkileşmesinin İncelenmesi	72
5.3.	Hesaplamalar ve Elde Edilen Sonuçlar	72
5.3.1.	Konformasyon 1.....	75
5.3.2.	Konformasyon 2.....	87
5.3.3.	Konformasyon 3.....	89
5.3.4.	Konformasyon 4.....	91
5.3.5.	Konformasyon 5.....	92
5.4.	Serin'in Silisyum Yüzeyine Adsorpsiyonunun İncelenmesi	95
5.4.1.	Konformasyon 1.....	99
5.4.2.	Konformasyon 2.....	106
5.4.3.	Konformasyon 3.....	114
5.4.4.	Konformasyon 4.....	119
5.4.5.	Konformasyon 5.....	121
5.4.6.	Konformasyon 6.....	126
5.4.7.	Konformasyon 7.....	129

6. SONUÇ VE TARTIŞMA	137
KAYNAKLAR DİZİNİ	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Genel bir aminoasit molekülünün yapısı ve ψ, ϕ dihedral açıları.....	3
Şekil 2.2. Birincil yapının şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.3. İkincil yapının şematik gösterimi.	5
Şekil 2.4. Üçüncül yapının şematik gösterimi.	6
Şekil 2.5. Protein'in örgü modelinde bağ ve birimlerin (segment) tanımlanması.	6
Şekil 2.6. Kaba tane modeli.....	7
Şekil 2.7. Boncuk yay modeli.....	8
Şekil 2.8. GAM'da protein yapısının elastik ağ modeliyle gösterimi.....	9
Şekil 2.9. i ve j. kısımlardaki rezidülerin konum vektörlerindeki ΔR_i ve ΔR_j dalgalanmalarının şematik gösterimi.	10
Şekil 2.10. 1Shg proteinin ribbon diyagramı.	13
Şekil 2.11. 1Shg proteinin sıcaklık faktörünün deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.	14
Şekil 2.12. 1Shg için GAM'dan elde edilen kiplerin i ve j rezidülerin karşılıklı korelasyonunun iki boyutlu grafiği.	15
Şekil 2.13. 1Shg için GAM'dan elde edilen kiplerin i. inci ve j. İnci rezidülerin üç boyutlu korelasyon grafiği.....	15
Şekil 2.14. 1 Shg proteinin sıcaklık faktörünün deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.	17
Şekil 2.15. T4 lysozyme proteinin sıcaklık faktörünün deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.	22
Şekil 2.16. T4 lysozyme için rezüdü çiftleri arasındaki korelasyon.	23
Şekil 2.17. AAAABBBAAAABAABAAABBA dizilimi için MUCA simülasyonu T=2.4 de elde edilen histogramı.	25
Şekil 2.18. MUCA'dan elde edilmiş Boltzmann ortalama enerjisinin sıcaklıkla değişimi.	25
Şekil 2.19. MUCA kullanılarak elde edilmiş sıcaklığa bağlı olarak ısı kapasitesinin değişimi.	26
Şekil 2.20. AAAABBBAAAABAABAAABBA dizilimi için serbest enerji yüzeyi.	28
Şekil 2.21. AAAABBBAAAABAABAAABBA dizisi için serbest enerjinin kontur grafiği.	28
Şekil 2.22. Polialanin vakum (a) ve çözücü (b) içerisindeki serbest enerji yüzeyi..	31

Şekil 2.23. Vakum ve çözücü içerisindeki polialanin zincirinde özısının sıcaklıkla değişimi.	32
Şekil 2.24. Serbest enerjinin, T=380, 460, 490 ve 520 K sıcaklıklarında, düzen parametresi q' ya göre değişimi.....	33
Şekil 3.1. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyon Teorisinin ana düşüncesi.	38
Şekil 3.2. Sanki potansiyelin şematik gösterimi.	49
Şekil 3.3. Toplam enerjiyi kendini doğrulama yöntemi kullanarak hesaplayan programın akış şeması.	50
Şekil 4.1. Aminoasitlerin YFPT'den elde edilmiş kararlı durumları; a) L-Leucine, b) L-serin ve c) cysteine.	53
Şekil 4.2. Cysteine için süper hücre yönteminin gösterimi.....	54
Şekil 4.3. L-Leucine için elde edilen IR spektrumu.	55
Şekil 4.4. L-serin için IR spektrum.	56
Şekil 4.5. Cysteine için IR spektrumun gösterimi.....	57
Şekil 4.6. Cysteine için elde edilen titreşim kiplerinin bazıları.	57
Şekil 4.7. L-leucine için elde edilen titreşim kiplerinden bazıları.	58
Şekil 4.8. L-serin için elde edilen bazı titreşim kiplerinin gösterimi.	58
Şekil 5.1. Biyosensörler için şematik gösterim.....	60
Şekil 5.2. Silisyum kristal yapısı ve dördü bağ düzeni.	62
Şekil 5.3. Enerji kesme parametresinin belirlenmesi.	64
Şekil 5.4. Örgü sabitinin YFT ile tayini.	65
Şekil 5.5. Yüzey merkezli kübik için birinci Brillouin bölgesi.	66
Şekil 5.6. Silisyumun bant yapısının gösterimi.	67
Şekil 5.7. Kübik bir kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri.....	68
Şekil 5.8. Bu çalışmada kullanılan yüzeyin ideal durumu ve p(2x1) asimetrik yapılandırılmalarının gösterimi.	68
Şekil 5.9. Silisyum (100)-(2x1) asimetrik yüzeyinin gösterimi.	69
Şekil 5.10. Örgü sabitlerinin belirlenmesi.....	70
Şekil 5.11. Öteleme sonucu elde edilen Si(100)-(2x4) asimetrik yüzeyi.	71
Şekil 5.12. Brillouin bölgesinin simetri noktaları.....	71
Şekil 5.13. YFT kullanılarak elde edilmiş alaninedipeptide'nin kararlı durumu.	72
Şekil 5.14. YFT kullanılarak elde edilmiş Si yüzeyinin kararlı durumunun üstten görünümü ve adsorpsiyon için önemli simetri noktalarının gösterimi..	73

Şekil 5.15. Yüzeyin yandan görünümü.	74
Şekil 5.16. Yüzey molekül sistemini içeren ortorombik süper hücrenin gösterimi. .	74
Şekil 5.17. Vadi durumunda yüzey aminoasit etkileşmesi.	75
Şekil 5.18. Tepe simetri noktasına ait yüzey molekül etkileşmesi.	76
Şekil 5.19. Köprü simetri noktasına ait yüzey molekül etkileşmesi.	77
Şekil 5.20. Vadi-köprü noktasında meydana gelen yüzey molekül etkileşmesi.	77
Şekil 5.21. Vadi 180 ⁰ de gerçekleşen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	78
Şekil 5.22. y-köprü noktasında yüzey molekül etkileşmesi.	78
Şekil 5.23. Vadi durumu için, etkileşmeden önce ve sonra elde edilen yük yoğunlukları arasındaki fark.	80
Şekil 5.24. Hesaplamalar sonucunda elde edilen TTM şekilleri a) HOMO b) LUMO durumları için gösterilmiştir.	81
Şekil 5.25. Vadi simetri noktasına ait simetrik ve antisimetrik π orbitalinin gösterimi.	81
Şekil 5.26. y-köprü simetri noktasına ait simetrik ve antisimetrik π orbitalinin gösterimi.	82
Şekil 5.27. Etkileşme sonucunda yüzey ve molekülün durum yoğunluklarının gösterimi.	83
Şekil 5.28. Etkileşmeden önce yüzey bant yapısının gösterimi.	84
Şekil 5.29. y-köprü noktasında, etkileşmeden sonra yüzey molekül sisteminin bant yapısının gösterimi.	85
Şekil 5.30. Vadi-180 ⁰ noktasında etkileşmeden sonra yüzey molekül sisteminin bant yapısının gösterimi.	86
Şekil 5.31. Vadi noktasında etkileşmeden sonra yüzey molekül sisteminin bant yapısının gösterimi.	87
Şekil 5.32. Köprü durumunda, etkileşme sonucu yüzey molekül sisteminin durumunun gösterimi.	88
Şekil 5.33. Tepe durumunda, yüzey molekül sisteminin etkileşmesinin gösterimi.	88
Şekil 5.34. Vadi simetri noktası için, fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.	89
Şekil 5.35. Etkileşmeden sonra vadi durumu için yüzey molekül sisteminin görünümü.	90
Şekil 5.36. Yüzey molekül etkileşmesinin a) tepe noktası ve b) köprü noktası için gösterimi.	90

Şekil 5.37. Yüzey-molekül etkileşmesinin bir sonucu olarak yeni bir yüzey yapılandırmasının oluşumu.	91
Şekil 5.38. Düzlem 2 için yüzey molekül etkileşmesinin gösterimi.....	92
Şekil 5.39. Etkileşmenin yüzey-molekül sistemine etkisi.	93
Şekil 5.40. Yüzey molekül etkileşmesinin gösterimi.	93
Şekil 5.41. L-serin'nin YFT ile elde edilmiş kararlı geometrisi.....	95
Şekil 5.42. Alt tabakası H atomlarıyla doyurulmuş Si(100)-2x2 asimetrik yüzeyinin gösterimi.....	96
Şekil 5.43. z ekseninde yapılan taramayla yüzey molekül arasındaki mesafenin belirlenmesi.	97
Şekil 5.44. z=2.25 Å yüzey mesafesi için x-ekseninde yapılan taramalardan birinin gösterimi.	98
Şekil 5.45. z=2.25 Å da y-dimer bölgesinde x-ekseni boyunca yapılan taramanın gösterimi.....	99
Şekil 5.46. Köprü noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi. 100	
Şekil 5.47. Etkişeme sonucu vadi durumunda meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	100
Şekil 5.48. Tepe durumunda yüzey molekül sisteminin nasıl değiştiğinin gösterimi.....	101
Şekil 5.49. Kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği -0.35 noktasındaki etkileşmenin gösterimi.....	102
Şekil 5.50. 0.40 noktasında gerçekleşen yüzey molekül etkileşmesinin gösterimi.....	102
Şekil 5.51. 1.15 noktasında meydana gelen yüzey-molekül etkileşmesinin gösterimi.....	103
Şekil 5.52. 1.90 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi....	103
Şekil 5.53. -3.10 noktasında meydana gelen Si-O bağının gösterimi.	104
Şekil 5.54. -3.60 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi... 104	
Şekil 5.55. y-köprü 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.....	105
Şekil 5.56. y-köprü -1.10 noktasında meydana gelen Si-O bağının gösterimi.	105
Şekil 5.57. Konformasyon 2 için tepe noktasındaki etkileşmenin gösterimi.	106
Şekil 5.58. Konformasyon 2 için köprü noktasındaki etkileşmenin gösterimi.	107

Şekil 5.59. Konformasyon 2’de vadi noktası için etkileşmeden sonra oluşan bağın gösterimi.....	107
Şekil 5.60. Konformasyon 2 de 0.40 noktasındaki etkileşmeden sonra yüzey ve molekül sisteminin durumunun gösterimi.	108
Şekil 5.61. Konformasyon 2’de -2.65 noktasında yüzey-molekül etkileşmesinin incelenmesi.....	108
Şekil 5.62. Konformasyon 2’de y-köprü 0.40 noktasında oluşan kimyasal bağlanmanın gösterimi.	109
Şekil 5.63. Konformasyon 2’de y-köprü -2.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	110
Şekil 5.64. Konformasyon 2’de y-köprü -3.5 noktasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.	110
Şekil 5.65. Konformasyon 2’de y-köprü -4.6 noktasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.....	111
Şekil 5.66. Etkileşmeden sonra ve önce elde edilen yük yoğunlukları arasındaki farkın gösterimi.	112
Şekil 5.67. Etkileşen yüzey molekül sisteminin DOS’unun gösterimi.....	113
Şekil 5.68. Konformasyon 2’de vadi için elde edilen teorik TTM şekillerinin gösterimi.....	114
Şekil 5.69. Konformasyon 3’te -2.60 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	115
Şekil 5.70. Konformasyon 3’te 1.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	115
Şekil 5.71. Konformasyon 3’te -0.1 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	116
Şekil 5.72. Konformasyon 3’te y-köprü 0.4 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	116
Şekil 5.73. Konformasyon 3’te N-H bağının gerçekleştiği -2.60 noktasında etkileşmeden sonraki DOS ların gösterimi.	117
Şekil 5.74. Konformasyon 3’te -2.60 noktasının etkileşmeden önce ve sonra elde edilen yük yoğunlukları arasındaki farkın gösterimi.	118
Şekil 5.75. Konformasyon 3’te -2.60 noktasında hesaplanan TTM şekillerinin gösterimi.....	119

Şekil 5.76. Konformasyon 4'te y-köprü -1.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	119
Şekil 5.77. Konformasyon 4'te y-köprü 2.40 noktasında meydana gelen zayıf kimyasal bağlanmanın gösterimi.	120
Şekil 5.78. Konformasyon 4'te 2.40 noktasındaki fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.....	120
Şekil 5.79. Konformasyon 4'te -0.10 noktasındaki fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.....	121
Şekil 5.80. Konformasyon 5'te y-köprü -1.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	122
Şekil 5.81. Konformasyon 5'te y-köprü 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	122
Şekil 5.82. Konformasyon 5'te y-köprü 2.40 noktasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.....	123
Şekil 5.83. Konformasyon 5'te -0.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	123
Şekil 5.84. Konformasyon 5'te -2.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	124
Şekil 5.85. Konformasyon 5'te 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	125
Şekil 5.86. Konformasyon 5'te 2.90 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	125
Şekil 5.87. Konformasyon 6'da -0.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	126
Şekil 5.88. Konformasyon 6'da 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	127
Şekil 5.89. Konformasyon 6'da -1.60 noktasındaki fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.....	127
Şekil 5.90. Konformasyon 6'da 1.40 noktasında oluşan fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.....	128
Şekil 5.91. Konformasyon 6'da y-köprü 0.90 noktasında oluşan fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.	128
Şekil 5.92. Konformasyon 6'da y-köprü -2.10 noktasında oluşan fiziksel bağlanmanın gösterimi.	129

Şekil 5.93. Konformasyon 7'de -3.60 noktasında oluşan çift Si-O bağının gösterimi.....	130
Şekil 5.94. Konformasyon 7'de 0.90 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.	130
Şekil 5.95. Konformasyon 7'de -0.60 noktasında oluşan kimyasal bağlanmanın gösterimi.	131
Şekil 5.96. Konformasyon 7'de y-köprü -0.10 noktasında oluşan fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.	131
Şekil 5.97. Konformasyon 7'de y-köprü -1.10 noktasında oluşan fiziksel bağlanmanın gösterimi.	132
Şekil 5.98. Konformasyon 7'de -3.60 noktasında elde edilen etkileşmeden önceki ve sonraki yük yoğunlukları arasındaki farkın gösterimi.	133
Şekil 5.99. Konformasyon 7'de -3.60 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanma durumundaki DOS'un gösterimi.	134
Şekil 5.100. Konformasyon 7'de -3.60 noktasında meydana gelen Si-O bağlarının STM şekillerinin gösterimi.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Aminoasitleri için YMPF'den elde edilen polarizibilite ve dielektrik sabitleri.....	59
Çizelge 5.1. Konformasyon 1' de incelenen adsorplanma noktalarına karşılık gelen adsorpsiyon enerjileri.....	79
Çizelge 5.2. Konformasyon 2'de elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	89
Çizelge 5.3. Konformasyon 3'te elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	91
Çizelge 5.4. Konformasyon 4 için elde edilen adsorpsiyon enerjileri.	92
Çizelge 5.5. Konformasyon 5 için elde edilen adsorpsiyon enerjileri.	93
Çizelge 5.6. Etkileşmeler sonucu meydana gelen Si-O bağ uzunluklarının verilmesi.	94
Çizelge 5.7. Serin-Si yüzeyi etkileşmesi sonucu Konformasyon 1'de elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	106
Çizelge 5.8. Konformasyon 2'de yüzey molekül etkileşmesi sonucu elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	111
Çizelge 5.9. Konformasyon 3'te meydana gelen kimyasal bağlanmaların adsorpsiyon enerjileri	117
Çizelge 5.10. Konformasyon 4'te adsorpsiyon noktalarında elde edilen enerji değerleri.	121
Çizelge 5.11. Konformasyon 5'te elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	126
Çizelge 5.12. Konformasyon 6'da elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	129
Çizelge 5.13. Konformasyon 7'de elde edilen adsorpsiyon enerjileri.....	132
Çizelge 5.14. Serin Si yüzeyi arasındaki etkileşmeler sonucu meydana gelen Si-N ve Si-O arasında oluşan çift bağın bağ uzunlukları.	135
Çizelge 5.15. Serin- yüzey etkileşmesi sonucu oluşan bağların bağ uzunlukları.	136

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
$P(\mathbf{R})$	Gaussian dağılım
Γ_{ij}	Kirchoff matrisi
B_i	Debye-Waller faktörü
S_q	Tsallis entropi
Z_q	Tsallis üleşim fonksiyonu
OP	Düzen parametresi
F	Serbest enerji
$\rho(\mathbf{r})$	Elektron yoğunluğu
$E_{xc}[\rho]$	Değiş-tokuş korelasyon enerjisi
V_{SCF}	Öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyeli
$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$	Elektronik dalga fonksiyonu
m	Elektronun kütlesi
E_F	Fermi enerjisi
$V_{eff}(\mathbf{r})$	Etkin yerel potansiyel
T_s	Bağımsız parçacık kinetik enerjisi
$E_{Hartree}[\rho]$	Hartree tarafından tanımlanan klasik Coulomb etkileşme enerjisi
E_{KS}	Kohn ve Sham tarafından tanımlanan sistemin toplam enerjisi
$V_{KS}(\mathbf{r})$	Kohn-Sham potansiyeli

1. GİRİŞ

Genetik biliminin gelişmesiyle birlikte proteinlerin ve polipeptitlerin incelenmesi çok önem kazanmıştır. Yaşam hücrelerimizdeki olayların çoğu proteinler tarafından gerçekleştirilir. Bu olayların temelini oluşturan ve çözülmesi gereken en önemli soru, proteinleri oluşturan aminoasit dizilimlerinin katlanarak doğal yapılarını nasıl oluşturduğudur. Eğer proteinler yanlış katlanırsa pek çok hastalık meydana gelmektedir. Bunlardan en çok bilinenleri Alzheimer ve Parkinson hastalıklarıdır. Dolayısıyla bu tür önemli sorunlara neden olan proteinlerin katlanması hem deneysel, hem simülasyon yöntemleri hem de analitik modellerle incelenmektedir. Son zamanlarda bilgisayarların gittikçe güçlenmesine rağmen kompleks sistemlerin bilgisayar simülasyonu ile incelenmesi bu sorulara yeteri kadar cevap verememektedir. Ancak deneysel incelemelerin artması ve buna paralel olarak yeni teorilerin geliştirilmesi sonucunda, proteinin doğal yapısının topolojisinin bunların katlanmasında çok önemli rol oynadığı bulunmuştur. Protein ve peptitlerin katlanma mekanizmasını inceleyen teorik ve simülasyon çalışmaları, büyük ölçüde bu moleküllerin vakum içerisindeki ve yalnızca iç fiziksel etkileşimleri göz önüne alınarak yapılmıştır.

Moleküler Dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) simülasyonları kısa zincirler için kullanılmakla birlikte uzun zincir durumunda hesaplar çok uzun sürmekte ve istenmeyen istatistiksel hatalara neden olmaktadır. Bu nedenle hesapların daha hızlı ve güvenilir olması için uygun teorik modellerin geliştirilmesi gerekmektedir. Uzun zincirlerin incelenmesinde kullanılan en yaygın, basit ve deneysel verilere uygun model Gaussian ağ modelidir (Erkip et.al, 2002). Gerek Gaussian ağ modelinde (GAM), gerekse izotropik olmayan ağ model (İOAM)'de, dalgalanmalar incelendiği halde entropik katkıların bu dalgalanmaları nasıl etkilediği belli değildir (Aktürk and Çelik, 2005). Örgü modelinde de entropi etkisinin katlanmayı nasıl etkilediği açık bir problem olarak durmaktadır. Ayrıca bu modeller ve daha pek çok teorik ve simülasyon çalışmalarında sistemin ortalama enerjisi ele alınarak incelenme yapılmıştır. Ancak entropik katkıları da hesaba katan serbest enerjiye dayalı simülasyonların daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir (Gökoğlu et al.,2005).

Diğer taraftan, son zamanlarda, proteinlerin ve polipeptitlerin yarıiletken yüzeyleriyle mümkün olan tüm etkileşmelerinin araştırılması ve temel fiziksel özelliklerinin incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu araştırmaların temelini oluşturan ve çözülmesi gereken en önemli soru, proteinleri oluşturan aminoasitlerin yarıiletken yüzeylerle etkileşerek kendilerinin ve yüzeyin elektriksel, yapısal gibi fiziksel özelliklerini nasıl değiştirdiğidir. Böylece tez, bu konuyu da ayrıntılı bir biçimde içerecek hale getirilmiştir.

Proteinlerin yarıiletken yüzeylere tutunmasının önemli nanoteknolojik uygulamaları ve özellikle sensör yapımında, proteinlerin yarıiletken yüzeylere tutunma özelliklerinin kullanılabileceğinin deneysel verilerle desteklenmesi, ayrıca bu konuda henüz detaylı bir teorik çalışmanın bulunmayışı, bu çalışmayı önemli kılmıştır. Bu çalışmada Yoğunluk Fonksiyonu Teorisi (YFT)'ye dayanan hesaplamalar kullanarak aminoasitlerin silisyum yüzeyi üzerine gönderip etkileşmeleri ve adsorpsiyon özellikleri incelenerek, deneylerle uyumlu olup olmadığına bakıldı.

Çalışmamızda yarıiletken yüzeyin elde edilmesinde ve kararlı durumu bulunan protein ve polipeptitlerin bu yüzeylerle etkileşmesinin incelenmesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılmıştır. Belirli bir vakum mesafesine yerleştirilmiş olan yüksek monomere sahip protein ve polipeptitler ile kararlı yapısı elde edilen yarıiletken yüzey atomlarının etkileşmelerine bakılarak etkileşmenin türü belirlenmiştir. Silisyum (100)-2x1 asimetric (Ramstad et.al, 1995) yüzeyi ile 24 atomdan oluşmuş alanine ve 14 atomdan oluşmuş serin aminoasitlerinin etkileşmelerinden yüzeyle aminoasit arasındaki etkileşmeler hakkında önemli bilgiler elde edilmiştir.

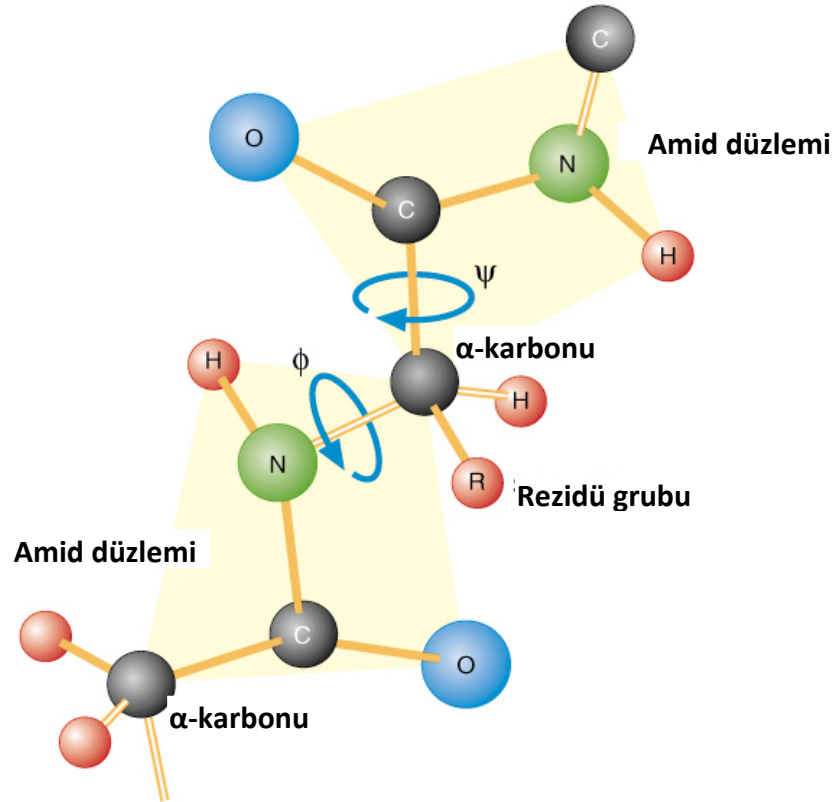
Tez çalışmasında önce istatistik mekanik yöntemler kullanılarak proteinlerin titreşim özelliklerinin yanısıra termodinamik özellikleri incelenmiştir. İkinci olarak, temel prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak, çeşitli aminoasitlerin titreşim özelliklerinin yanında dielektrik ve yük özellikleri incelenmiştir. Bu bölümde ayrıca teknolojik önemi olan, aminoasitlerin yüzeyle etkileşmesi ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

2. ANALİTİK PROTEİN KATLANMA MEKANİZMALARI

Bu bölümde ilk olarak proteinlerin yapısı hakkında kısa bir bilgi verildikten sonra proteinlerin bağlanmalarını ve titreşimsel özelliklerini açıklayan temel bir kaç analitik yöntem tanıtılacaktır.

2.1. Proteinler

Proteinler, biyolojik polimerler olduğundan polimer teorileri kullanılarak incelenebilir. Proteinler uzun zincirli moleküllerdir ve aminositlerden oluşurlar. Proteinlerin polimerlerden farkı bunların heteropolimerler olmasıdır, yani amino asit rezidüleri adı verilen 20 farklı monomerik birimden oluşurlar (Branden, 1999). Her bir protein için, monomerler birincil yapı olarak adlandırılan dizilişlerle tanımlanmış zincirler olarak bağlanırlar.



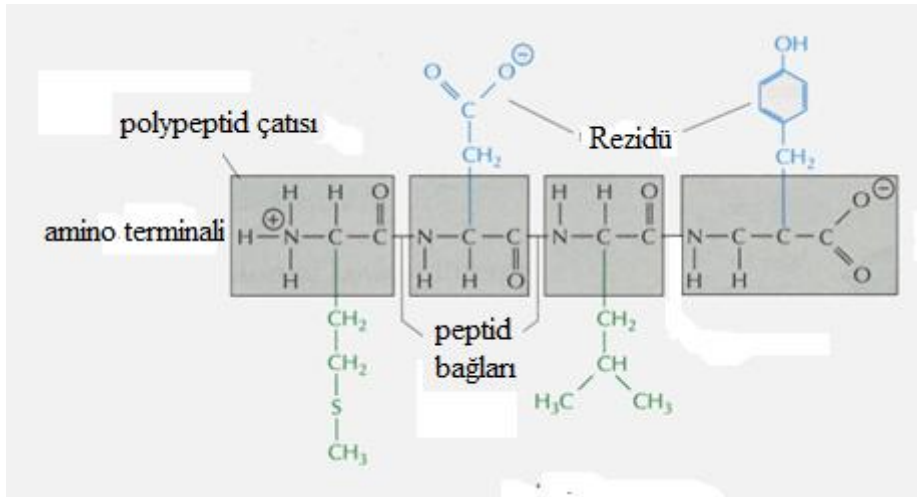
Şekil 2.1. Genel bir aminoasit molekülünün yapısı ve ψ, ϕ dihedral açıları.

Şekil 2.1'de bir aminoasit molekülünün genel yapısı görülmektedir. 20 farklı R (rezidü) grubu için 20 farklı aminoasit molekülü elde edilir. Merkezde bulunan karbon atomu C_{α} olarak adlandırılır. C_{α} atomu ile komşu karbon atomu arasındaki

bağ a ait burulma açısı ψ , C_{α} atomu ile azot atomu arasındaki bağ a ait burulma açısı ϕ olarak tanımlanır.

2.1.1. Birincil yapı

Bir proteinin birincil yapısı yalnızca aminoasit moleküllerinin yan yana gelip zincir oluşturmalarından ibarettir. Birincil yapının nasıl oluştuğu Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

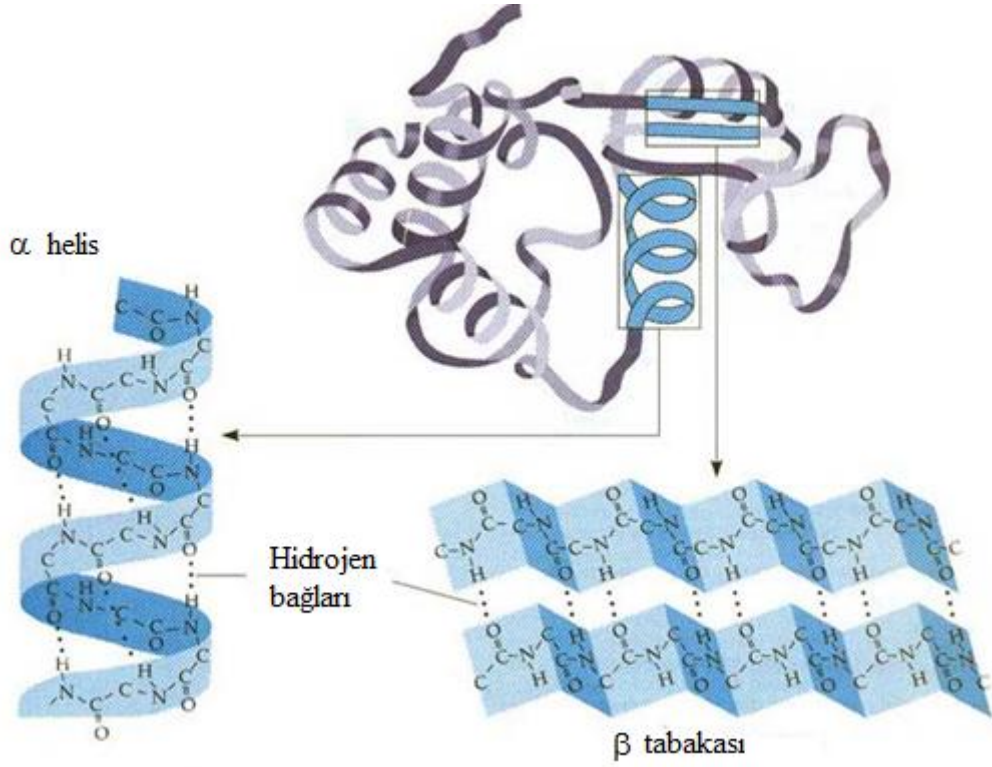


Şekil 2.2. Birincil yapının şematik gösterimi.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi polypeptit zinciri yalnızca amino asit moleküllerinin yan yana dizilmesinden oluşmaktadır. Yapıda gösterilen rezidü (R) grubu amino asitten, aminoasit'e değişmektedir. Mesela alanin aminoasitin de R grubu CH_3 yani metil grubudur. Fakat iyodotronin aminoasitin de metil grubunun yerini iyotlu bir bileşik alır.

2.1.2. İkincil Yapı

İkincil yapı, birincil yapıdan sonra gelen biraz daha kompleks bir yapıdır. Bu yapı örneğin DNA zinciri gibi helis dönüşleri yapar ki bu şekline alfa - helis adı verilir (Bkz. Şekil 2.3.) ve bu yapı hidrojen bağıyla gerçekleşir.

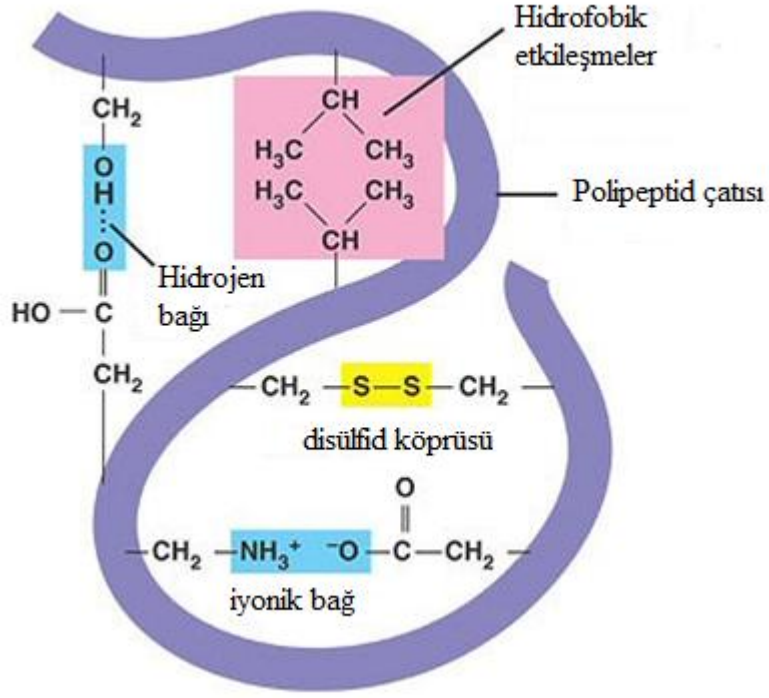


Şekil 2.3. İkincil yapının şematik gösterimi.

Şekil 2.3'de alfa-helis kıvrılmasının ilk aşaması görülmektedir. Bu aşamada zincir bükülmeye başlar ve COOH yani karbonil grubu ile NH yani amino grubu arasında H bağı oluşmaya başlar. Bu bağı fiziksel olarak kuvvetli bir bağı değildir ve dışarıdan verilen ısı veya fiziksel bir hareket ile koparılabilir. Kopmanın etkisiyle zincir yine eski düz halini almaya başlar. Şekil 2.3'de ayrıca beta düzlemsel tabaka gösterilmiştir. Beta düzlemsel tabaka, protein zincirlerinin birbiri üzerine tabakalar halinde hidrojen bağı ile bağlanması sonucu oluşan yapı olarak tanımlanır.

2.1.3. Üçüncül yapı

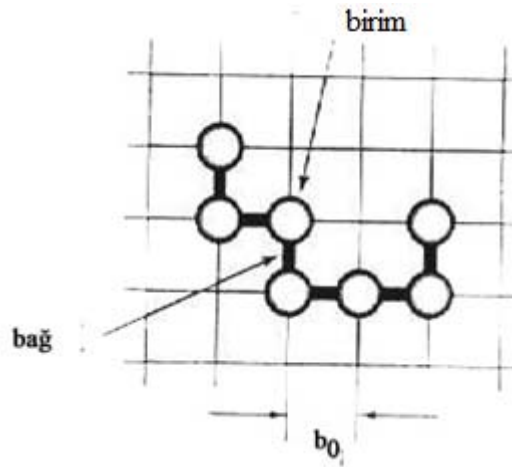
Polipeptidlerin kıvrılarak oluşturdukları katlanma biçimidir (Şekil 2.4.). Katlanmalar, aminoasit yan zincirleri arasında hidrojen bağlarından, iyonik bağlardan, hidrofobik etkileşimlerden, disülfid bağlarından ve van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanır .



Şekil 2.4. Üçüncül yapının şematik gösterimi.

2.2. Protein Zincirinin Örgü Modeli

İlk olarak uzaysal örgü yapısını ele alalım. Şekil 2.5' de görüldüğü gibi b_0 örgü sabitine sahip bir örgümüz olduğunu ve en yakın komşu sayısının z olduğunu varsayalım. İki boyutlu kare örgü için $z = 4$ ve üç boyutlu kübik örgü için $z = 6$ dır (Kawakatsu, 2004).



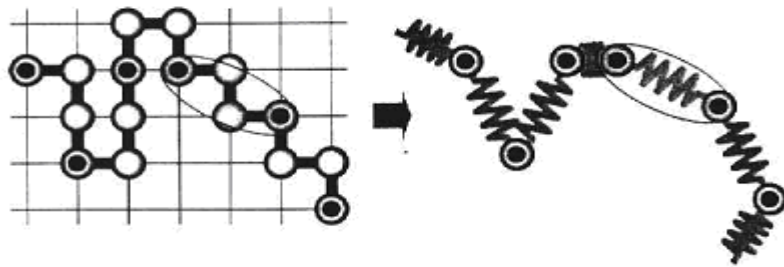
Şekil 2.5. Protein'in örgü modelinde bağ ve birimlerin (segment) tanımlanması.

Protein zincirinin örgü modeli, uzaysal örgü yapısı üzerinde dizilmiş bir parçacık kümesiyle tanımlanabilir. Örgüdeki protein zincirini oluşturan parçacıklara segment adı verilir.

Bir örgü modelinde, segmentleri birbirine bağlayan her bir bağın uzunluğunun örgü sabitine eşdeğer olduğu varsayılır. Bir proteinin örgü modeli, zincirin topolojisini ve zincir boyunca segment dizilimini yani konfigürasyonunu doğru bir biçimde tanımlar. Zincirin esnekliğinden dolayı belirli bir konfigürasyona sahip bir zincir çok sayıda olası üç boyutlu katlanma şekli gösterebilir (de Gennes, 1979). Bir proteinin istatistik mekaniksel olarak incelenmesinde en önemli problemlerden biri zincirin denge konformasyonunun istatistiksel olasılık dağılımını hesaplamaktır. Bu zincirin konformasyon entropsininin hesaplanmasına karşılık gelir.

2.3. Kaba Tane Modeli

Çok uzun ideal bir zincirin bir ucunu diğer ucuna birleştiren vektörünün dağılım fonksiyonu Gaussian dağılımdır (Doi and Edwards, 1987). Bir zincirin, büyük ölçeklerde fiziksel özelliklerini tanımlamak için mikroskopik özellikleri ihmal edilerek oluşturulan modele kaba tane (coarse grain) modeli denir. Şekil 2.6' da örgü üzerinde birkaç segment grubunun oluşturduğu bir kaba tane segmenti tanımlanmıştır.



Şekil 2.6. Kaba tane modeli.

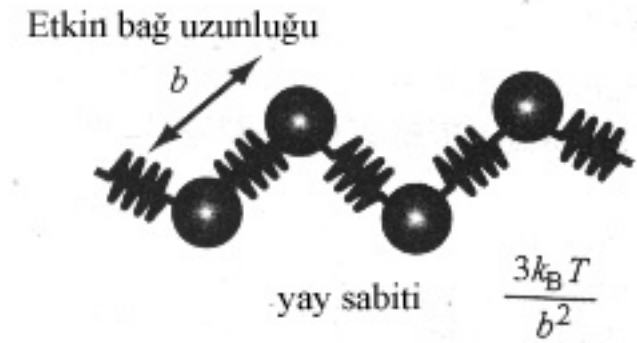
Eğer kaba taneli kısımlar çok sayıda segmentlerden oluşmuş ise bu kaba taneli segmentler arasındaki mesafe bir gaussian dağılımla verilir (Kawakatsu , 2004).

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi m b_0^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3|\mathbf{R}|}{2m b_0^2} \right) \quad (2.1)$$

Burada ardışık iki segment arasındaki uzaklık $\mathbf{R} = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ olarak tanımlanmıştır.

2.4. Boncuk-Yay Modeli

Bir protein zinciri, harmonik yaylarla birleştirilmiş kaba taneli segmentlerin bir dizilimi olarak modellenilebilir ve bu modele boncuk yay modeli adı verilir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Boncuk yay modeli.

Boncuk-yay modelinde potansiyel enerjinin yay potansiyeli olarak seçilmesinin nedeni konformasyon entropisindeki değişimlerdir (de Gennes, 1979). Boncuk yay modelinin Hamiltoniyenini tanımlamak mümkündür. N+1 tane birbirine harmonik yaylarla bağlı aynı tür segmentlerden oluşan lineer bir zincirin etrafını çevreleyen sıvıdan gelen kinetik enerji katkısı ihmal edilirse böyle bir zincirin genel olarak Hamiltoniyeni,

$$H = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{i=0}^N |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}|^2 + W(r_0, r_1, \dots) \equiv H_0 + W \quad (2.2)$$

olarak tanımlanabilir. Burada \mathbf{r}_i , i. inci segment konum vektörüdür. Örgü modeli ve boncuk-yay modelinin Hamiltoniyeni oldukça farklıdır. Boncuk yay modelinde, segmentlerin birbirine harmonik yaylar ile bağlandığı düşünülür (Rubinstein and Colby, 2003). Örgü modelinde ise segmentler birbirine harmonik yaylar ile

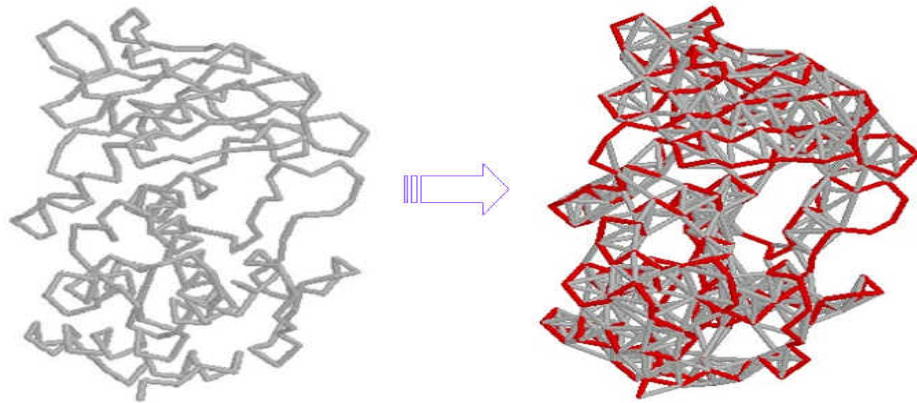
bağlanmaz. Ancak segmentlerin dizilişinde bir sınırlama vardır yani birbirine kimyasal bağlarla bağlı segment çiftleri en yakın örgü noktalarında bulunmak zorundadır (Kawakatsu, 2004). Bu nedenle, kimyasal bağlar boncuk-yay modelinde bir yay potansiyeli olarak alınırken, örgü modelinde segmentlerin dizilimindeki sınırlanmalarla ilişkili bir entropik katkı gibi düşünülür. Zincirin son denge durumu serbest enerjisi ile belirlenir.

2.5. Gaussian Ağ Modeli (GAM)

Gaussian ağ modelinde, protein zincirini oluşturan her bir aminoasit bir boncuk ile temsil edilir. Tüm bağlar kovalent olsun veya olmasın Hooke yasasına uyan bir harmonik salınıcı olarak düşünülür. Tüm etkileşmeler bu yaklaşım altında harmonik etkileşmeler olacağından, minimum enerji konformasyonu kolayca hesaplanabilir.

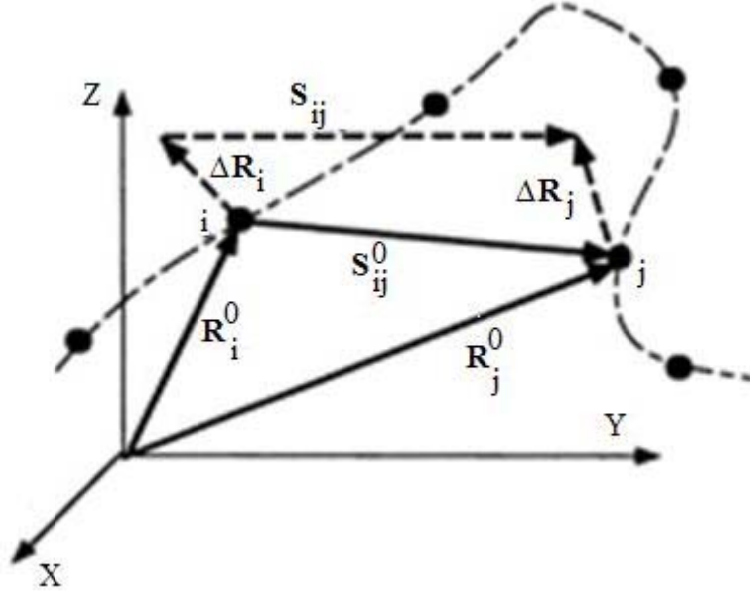
Bir protein molekülü N tane boncuktan oluşmuş lineer bir zincir olarak düşünülebilir. Protein konformasyonu zincirdeki i . inci aminoasitdeki C_α 'nın konumuyla belirlenir.

Eğer proteinlerdeki rezidü sayısı N ise, N tane C_α var demektir ve bunlar bir elastik ağ oluşturur (Flory, 1976). Bu yaklaşım, denge durumu yakınlarındaki atomlar arasındaki mesafenin bir Gaussian dağılım veya normal dağılım göstermesinin bir sonucudur (Erkip et.al, 2002). GAM'da protein yapısının elastik ağ modeliyle nasıl tanımlanabileceği Şekil 2.8' de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. GAM'da protein yapısının elastik ağ modeliyle gösterimi.

Bu modelde şu varsayımlar yapılır: i) farklı aminoasit türleri arasında herhangi bir ayırım olmadığından, tüm rezidü çiftleri arasındaki etkileşimler harmonik etkileşimler olarak alınabileceğinden genel bir kuvvet sabiti almak iyi bir yaklaşımdır. ii) Tüm dalgalanmalar izotropik varsayılır. Bu üç boyutlu tanımlamada $3N-6$ tane serbestlik derecesi yerine, birbirinden bağımsız $N-1$ tane kip almak demektir (Haliloğlu et al.,1997). Konum vektörlerinin nasıl değiştiği Şekil 2.9' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. i ve j. kısımlardaki rezidülerin konum vektörlerindeki ΔR_i ve ΔR_j dalgalanmalarının şematik gösterimi.

Yapının konformasyon potansiyeli,

$$V = \left(\frac{\gamma}{2}\right) \Delta R^T \Gamma \Delta R \quad (2.3)$$

olarak tanımlanır. Katlanmış proteinlerde dalgalanmaların normal dağılıma uyduğu varsayılır:

$$W(\Delta R_{ij}) = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1.5} \exp(-\gamma \Delta R_{ij}^2) \quad (2.4)$$

sistemin konfigürasyonel üleşim fonksiyonu,

$$Z_N = K \exp\{-\Delta R^T \Gamma \Delta R\} \quad (2.5)$$

ile verilir. Burada K normalizasyon sabiti ve Γ ise Kirchoff matrisi olarak bilinen simetrik matristir. GAM'a göre, i. inci ve j. inci iki α karbonun $\Delta \mathbf{R}_i$ ve $\Delta \mathbf{R}_j$ dalgalanmaları arasındaki denge korelasyonu,

$$\langle \Delta \mathbf{R}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_j \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \Delta R_i \Delta R_j \exp\{-V/k_B T\} d(\Delta R) \quad (2.6)$$

olarak yazılabilir. Bu ifadeyi düzenleyecek olursak,

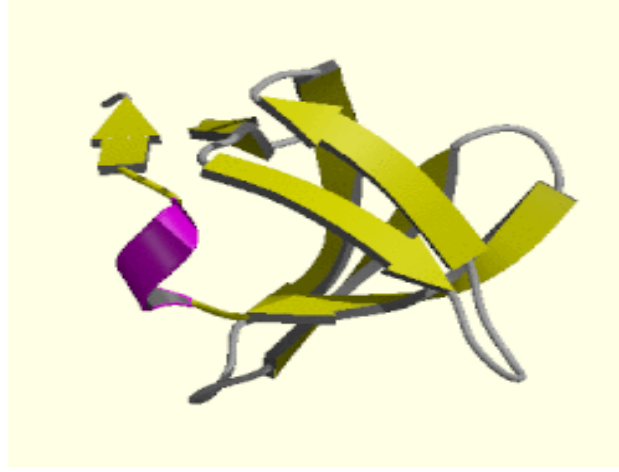
$$\langle \Delta \mathbf{R}_i \cdot \Delta \mathbf{R}_j \rangle = (k_B T / \gamma) [\Gamma^{-1}]_{ij} \quad (2.7)$$

elde edilir. Burada, \mathbf{R}_i i. inci karbon α konum vektörü, k_B Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık ve γ katlanmış yapıda rezidüler arasındaki etkileşmeleri tanımlayan ve Hooke yasasına uygun potansiyelin kuvvet sabitidir (Tirion,1996). Γ nin elemanları,

$$\Gamma_{ij} = \begin{cases} -1 & i \neq j \text{ ve } R_{ij} \leq r_c \\ 0 & i \neq j \text{ ve } R_{ij} > r_c \\ -\sum_{i,i \neq j} \Gamma_{ij} & i = j \end{cases} \quad (2.8)$$

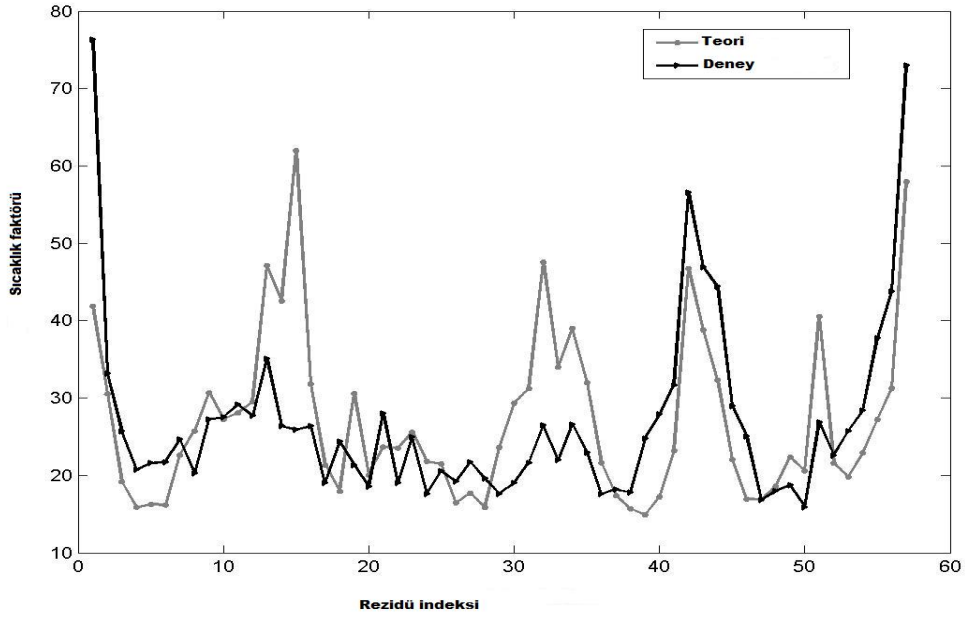
olarak tanımlanır. Burada r_c , bağlanmamış α karbonlar arasındaki etkileşme terimini tanımlayan kesme uzaklığıdır ve R_{ij} i. inci ve j. inci α karbonların konum vektörleri arasındaki mesafedir. Açık bir biçimde Kirchoff matrisi,

denklemlerle verilir. Bu modeli test etmek için tavuk beyininde bulunan α Spectin (Sh3 domain) isimli protein seçildi. Protein veri bankasında (<http://www.rcsb.org/pdb>), her bir proteine ait deneysel sıcaklık faktörleri ve bunlara ait geometrik yapılar .pdb uzantılı dosyalarda mevcuttur. Protein veri bankasında 1Shg.pdb koduyla verilen protein için çizmiş olduğumuz ribbon diyagramı Şekil 2.11' de gösterilmiştir.



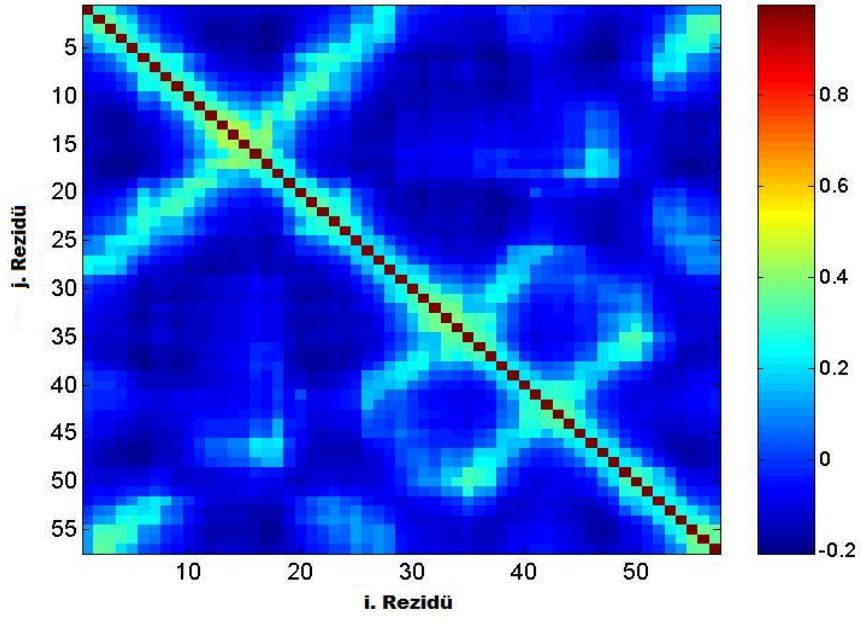
Şekil 2.10. 1Shg proteinin ribbon diyagramı.

Nümerik hesaplamalar için kesme uzaklığı 7.0 Å alınarak Eş. 2.13 yardımıyla elde edilen teorik sıcaklık faktörleri ve .pdb dosyasından alınan deneysel sıcaklık faktörlerinin birbirleriyle uyumlu olup olmadığına bakıldı (Bkz. Şekil 2.11.). Grafikler çizilirken keyfi birimler seçildi.

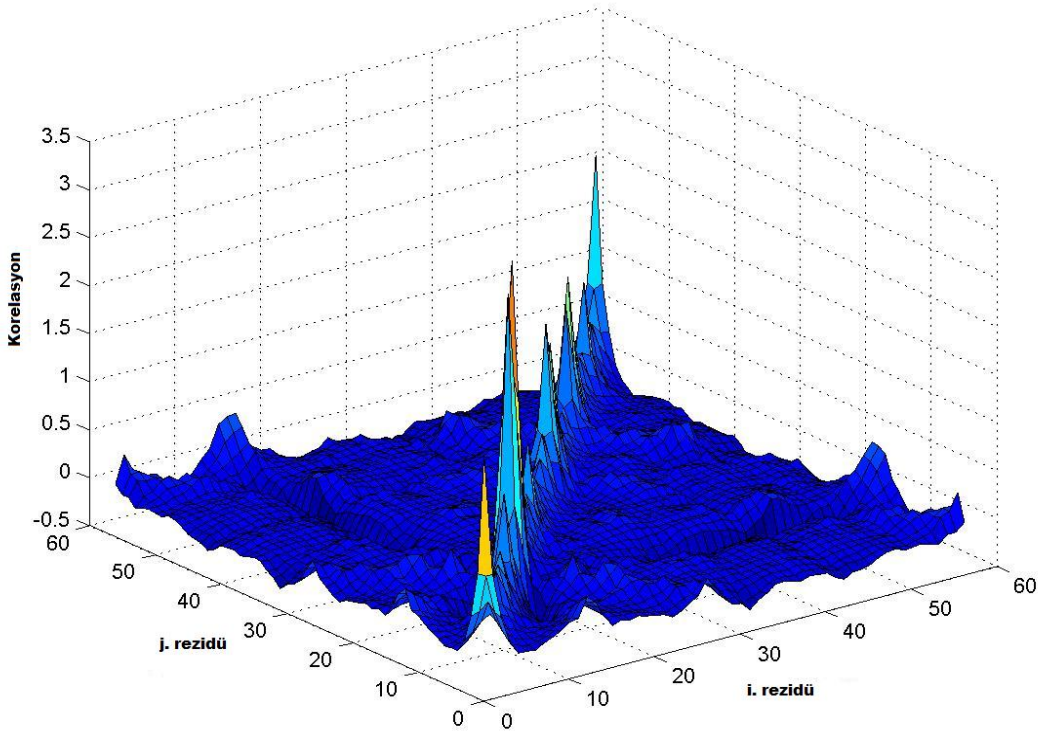


Şekil 2.11. 1Shg proteinin sıcaklık faktörünün deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 2.11'e bakıldığında deneysel ve teorik değerler arasında bir uyum parametresi kadar fark gözükmemektedir. İki eğriyi karşılaştırmak için yay sabitine uygun değerler verilir. Böylece iki verinin birbiriyle uyumu sağlanarak yay sabitinin değeri elde edilir. Bu yaklaşımla bulunan yay sabiti değeri gerçek değerinden farklı olacaktır çünkü deneysel veriler sıvı katkısı gibi ortamın etkilerini de içerirler. Sıcaklık faktörü Eş 2.13'den de açıkça görüldüğü gibi rezidüler arasındaki korelasyonlara bağlıdır. Sıcaklık faktörüne hangi rezidülerin katkısının daha büyük olduğunu görmek için yine α Spectin için aynı kesme uzaklığında yapılan nümerik hesaplamalar sonucu elde edilen rezidüler arasındaki korelasyonlar iki ve üç boyutta Şekil 2.12 ve Şekil 2.13' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. 1Shg için GAM'dan elde edilen kiplerin i ve j rezidülerin karşılıklı korelasyonunun iki boyutlu grafiği.



Şekil 2.13. 1Shg için GAM'dan elde edilen kiplerin i. inci ve j. İnci rezidülerin üç boyutlu korelasyon grafiği.

Şekil 2.12 ve Şekil 2.13'den görüldüğü gibi birbirine en yakın komşu rezidüler arasındaki korelasyonlar çok büyük olurken daha uzak rezidülerden gelen katkılar çok küçük olmaktadır. Böylece ısı faktörüne en büyük katkı en yakın rezidü çiftleri tarafından kazandırılır. Çevresel etkilerin en yakın komşu rezidülerin etkileşmesini değiştireceğinden rezidüler arasındaki korelasyonda buna bağlı olarak değişir.

2.6. İzotropik Olmayan Ağ Modeli (İOAM)

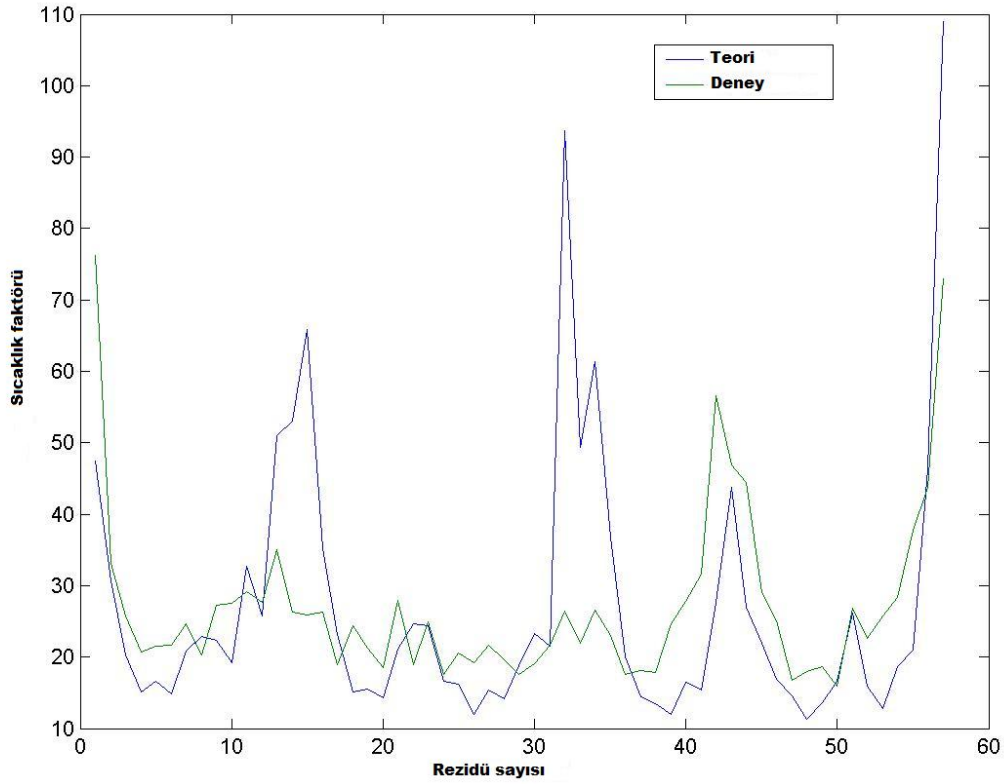
Bu modelde, bir önceki modelle benzer yapıya sahiptir. Ancak burada herbir rezidünün yerdeğişimesinin hangi doğrultuda olduğu bilgisi detaylı bir biçimde ele alınır. Çünkü dalgalanmalar veya yerdeğiştirmeler genelde izotropik değildir (Kuriyan et al.,1986) ve hareketin tümünün yönü biyolojik fonksiyonlar ve mekanizmalarla doğrudan ilişkili olduğundan bu düşünce çok önemlidir. Son zamanlarda yapılan GAM ve MD simülasyonları sonuçları karşılaştırıldığında, izotropik olmayan dalgalanmaların hesaba katılması gerektiği ortaya çıkmıştır (Doruker et al., 2000). Başlangıç olarak i. ve j. rezidüler arasındaki tek bir yay düşünülüğünde harmonik potansiyel izotropik olmayan durumda,

$$V = (1/2)\gamma(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 = (1/2)\gamma\left(\left[(X_j - X_i)^2 + (Y_j - Y_i)^2 + (Z_j - Z_i)^2\right]^{1/2} - r_{ij}^0\right)^2 \quad (2.14)$$

biçiminde yazılabilir. Genel durumda M tane yay ile bağlanmış N tane rezidü olduğundan sistemin potansiyelinin ikinci türevleri $3N \times 3N$ Hessian matris meydana getirirler. GAM daki Kirchoff matrisinin yerini İOAM de $\frac{1}{\gamma}H$ alır. Burada

H Hessian matristir. Hem GAM da hemde İOAM de tek parametre kuvvet sabitidir. Bu parametre GAM çalışmalarında deneysel sıcaklık faktörlerinin yardımıyla α karbonların dalgalanmalarının karesinin ortalaması ile teoriden elde edilen değerler kıyaslanarak bulunur. Büyük kesme uzaklıklarında etkileşen çiftlerin sayısında bir artış olacağından, dalgalanma genlikleri azalacaktır. Kesme uzaklığının küçük değerlerinde GAM daha doğru sonuçlar veririrken, kesme uzaklığı artınca İOAM sonuçları daha gerçekçi olmaktadır (Atılğan et al., 2001). Bu modeli test etmek içinde yine yukarıda kullandığımız proteini kullanarak, 10 Å kesme uzaklığı durumunda İOAM'den elde ettiğimiz nümerik sıcaklık faktörü ve .pdb

dosyasından aldığımız deneysel verilerin rezidü sayısına bağlı değişimleri Şekil 2.14' de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. 1 Shg proteininin sıcaklık faktörünün deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.

ANM'nin doğruluğu, deneysel beta faktör değerleriyle teorik değerlerin karşılaştırılmasıyla incelenebilir. Şekil 2.14' de görüldüğü gibi deney ve teori çok iyi bir uyum içinde değildir, uyumun tam olması için yay parametresi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak seçilir.

Sonuç olarak İOAM ve GAM her ikisi de elastik örgü modelli bir temele sahiptirler. GAM proteinlerin dinamiksel özelliklerini inceler. GAM yerdeğiştirmenin karesinin ortalamasının hesaplanması ve dalgalanmalar arasındaki karşılıklı korelasyonların hesaplanmasında tam doğru sonuçlar vermezken, İOAM doğrultusal tercihleride hesaba kattığından 3N-6 tane iç modu tanımlayabilmektedir. Ancak yukarıda bahsetmiş olduğumuz iki model de çevre etkileri ve bunun yanı sıra rezidülerin elektriksel özellikleri gibi önemli fiziksel özellikleri içermediğinden elde edilen değerler tam olarak doğru olmamaktadır.

2.7. Tsallis İstatistik Mekanik Formalizmiyle Protein Katlanmasının Titreşimsel Özelliklerinin İncelenmesi

Bir çok fiziksel sistemin, Boltzman-Gibbs entropisine dayalı istatistik mekaniksel yöntemler kullanılarak çözülemeyeceği deneysel veriler referans alınarak bulundu (Tsallis et al., 1998). 1988 yılında, ortaya çıkan bu problemleri çözmek için Tsallis istatistik mekanik formalizmi olarak adlandırılan yeni bir istatistik mekanik Tsallis tarafından oluşturuldu. Bu istatistik mekanikle, harmonik titreşicinin ısı sığası (Ito and Tsallis, 1989), tek boyutlu ising model (Andrade, 1994), Ehrenfest teoremi (Plastino and Plastino, 1993), paramanyetik sistemler (Büyükkılıç and Demirhan, 1995), Henon haritası (Tırnaklı, 2002), sınırlamaların kuantum mekaniksel düzeltmeleri (Bağcı, et al. 2006) gibi pek çok sistem yeniden incelenmiştir.

Bu çalışmada, proteinlerin titreşimsel ve termodinamik özellikleri Tsallis istatistiği kullanılarak elde edilmiştir. Tsallis istatistik mekaniğinde sistemin entropisi aşağıdaki gibi tanımlanır (Tsallis, 1988).

$$S_q = k \frac{1 - \text{Tr} \rho^q}{q-1} . \quad (2.15)$$

Sistemin üleşim fonksiyonu ise,

$$Z_q = \int \prod_{n=1}^N dp_n dx_n [1 - (1-q)\beta H]^{1-q} , \quad (2.16)$$

denklemleri ile verilir. Burada tanımlanan q parameterisi $q \in \mathbf{R}$ ve $\beta = \frac{1}{T}$ ($k_B = 1$)

olarak tanımlanır. Sistemin iç enerjisi, serbest enerji cinsinden,

$$U_q = F_q - T \frac{\partial F_q}{\partial T} , \quad (2.17)$$

olarak tanımlanır. Burada F_q sistemin serbest enerjisi,

$$F_q = \frac{(Z_q^{q-1} - 1)}{(1-q)\beta}, \quad (2.18)$$

olarak verilir. Herhangi bir fiziksel gözlenebilir A 'nın beklenen değeri,

$$A_q = \langle A \rangle_q = \int \prod_{n=1}^N dp_n dx_n \rho^q, \quad (2.19)$$

olarak verilir. Burada ρ^q Tsallis dağılım fonksiyonudur ve aşağıdaki denklemdeki gibi tanımlanır:

$$\rho^q = \frac{1}{Z^q} [1 - (1-q)\beta H]^{1/(1-q)}. \quad (2.20)$$

Tsallis istatistik mekanik formalizmi kullanılarak bir sistemin termodinamik ve titreşim özellikleri incelenebilir. GAM modeli yardımıyla protein sisteminin Hamiltoniyeni sıvı etkisi sonucu oluşan kinetik enerji terimini de içerecek biçimde yazılırsa,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{\gamma}{2} \Delta R_i^T \Gamma \Delta R_i, \quad (2.21)$$

formu elde edilir. Eş. 2.16 kullanılarak, sistemin üleşim fonksiyonu,

$$Z_q = \int \prod_{i=1}^N dp_i d\Delta R_i [1 - (1-q)\beta (\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{\gamma}{2} \Delta R_i^T L \Delta R_i)]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (2.22)$$

yazılabilir. $L = V^T \lambda V$, $x = V \Delta R$ değişken dönüşümleri yapılırsa, V özvektörüne ve λ özdeğerine sahip L için, $\Delta R^T L \Delta R = x^T \lambda x$ yazılabilir. Bu dönüşüm altında üleşim fonksiyonunun yeni formu,

$$Z_q = \int \prod_{i=1}^N dp_i d\Delta R_i \left[1 - (1-q)\beta \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{\gamma}{2} \lambda_i x_i^2 \right) \right]^{1-q}, \quad (2.23)$$

biçiminde olur. Bu denklemin çözümü için yeni bir değişken dönüşümü , $y_i = [(1-q)\gamma\lambda_i\beta/2]^{1/2} x_i$ ve $y_{i+N} = [(1-q)\beta/2m]^{1/2} p_i$ (Lenzi et al., 2001), kullanılırsa,

$$Z_q = \prod_{n=1}^N \left[\frac{2}{(1-q)\lambda_n\beta} \left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/2} \right] \int_0^1 \prod_{i=1}^{2N} dy_n \left(1 - \sum_{k=1}^{2N} y_k^2 \right)^{1-q} \quad (2.24)$$

elde edilir. Hyperküresel koordinatlar, yani $u = \left(\sum_{n=1}^{2N} y_n^2 \right)^{1/2}$ kullanılarak integral hesaplanırsa,

$$Z_q = \prod_{n=1}^N \left[\frac{2}{(1-q)\lambda_n\beta} \left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/2} \right] \frac{\Omega_{2N}}{2} \int_0^1 du u^{N-1} (1-u)^{1-q}, \quad (2.25)$$

elde edilir. N boyutlu katı açı ifadesi (Greiner et al., 1995), $\Omega_{2N} = \frac{2\pi^N}{\Gamma(N)}$, ve Euler beta fonksiyonu (Arfken and Weber, 2001) kullanılarak,

$$Z_q = \prod_{n=1}^N \left[\frac{2}{(1-q)\lambda_n\beta} \left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/2} \right] \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + N\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1-q} + 1 + N\right)} = \left[\left(\frac{2-q}{1-q} \right)_N \right]^{-1} \prod_{n=1}^N \left[\frac{2}{(1-q)\lambda_n\beta} \left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/2} \right] \quad (2.26)$$

genelleştirilmiş üleşim fonksiyonu elde edilmiş olur. Sistemin serbest enerjisi

$$F_q = -\frac{1}{\beta} \ln_q Z_q \quad (2.27)$$

ile tanımlanan formülde üleşim fonksiyonu yazılarak,

$$F_q = -\frac{1}{\beta} \ln_q \left[\left(\frac{2-q}{1-q} \right)_N \right]^{-1} \left[\frac{2\pi}{(1-q)\lambda_n\beta} \left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/2} \right]^N (\det(L^{-1}))^{1/2} \quad (2.28)$$

ifadesi elde edilir. Eş.2.17 kullanılarak, sistemin iç enerjisi,

$$U_q = \left(\frac{N}{\beta} \right)^2 Z_q^{1-q} \left\{ \left[\left(\frac{2-q}{1-q} \right)_N \right]^{-1} \left[\frac{2\pi}{(1-q)\lambda_n\beta} \left(\frac{m}{\gamma} \right)^{1/2} \right]^N (\det(L^{-1}))^{1/2} \right\}^{1-q} \quad (2.29)$$

olarak bulunur. Böylece, protein sistemleri için Tsallis istatistiği kullanarak genel termodinamik nicelikleri bulmuş olduk. Bu çalışmanın diğer amacı ise Gaussian ağ modelini kinetik enerji terimiyle modifiye ettiğimizde sıcaklık faktörünü nasıl değiştiğini Tsallis istatistik mekaniği yardımıyla bulmaktır. Bunun için ilk olarak C_α atomlarının doğal konumlarından olan değişimleri belirleyen ve x ışınları kristolografik deneylerle ölçülebilen sıcaklık faktörünün genel formu

$$B_{iq}(T) = \frac{8\pi^2}{3} \langle x_i x_j \rangle_q \quad (2.30)$$

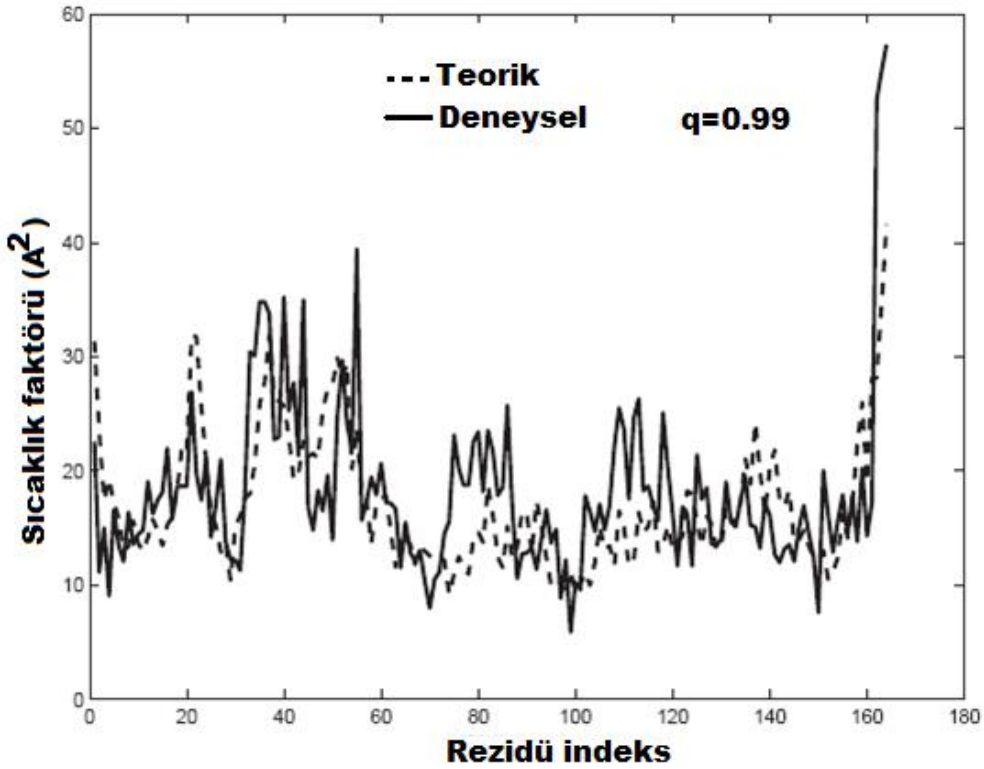
biçiminde tanımladık. Eş. 2.19 kullanılarak $\langle x_i x_j \rangle_q$ ifadesi, gaussian olmayan integralleri çözüme yöntemi kullanılarak ,

$$\langle x_i x_j \rangle_q = \frac{3k_B T}{\gamma} \left[\frac{L_{ij}^{-1}}{1+(1-q)(N+1)} \right] \quad (2.31)$$

elde edilebilir. Eş. 2.31 , Eş. 2.30' da yerleştirilirse,

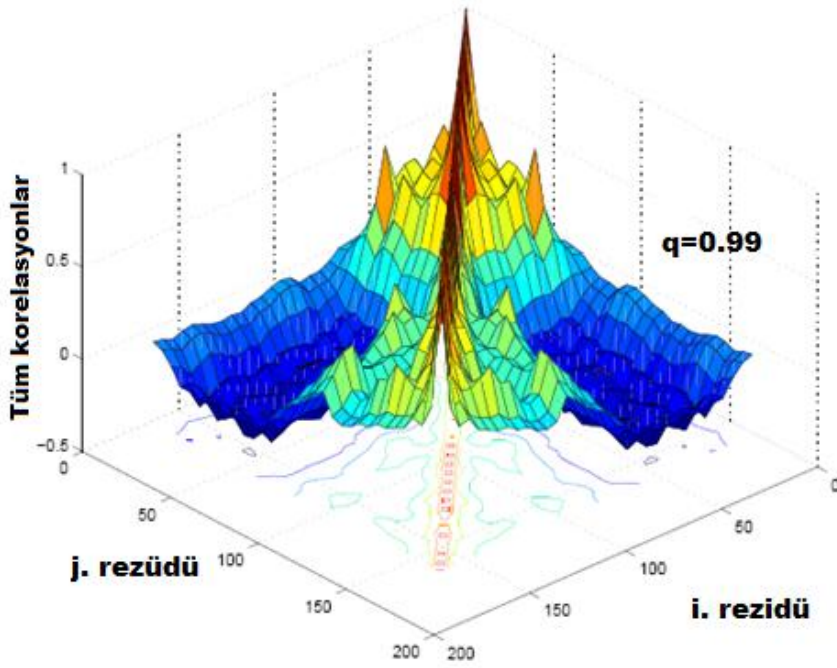
$$B_{iq}(T) = \frac{8\pi^2}{\gamma\beta} \left[\frac{\Gamma_{ij}^{-1}}{1+(1-q)(N+1)} \right] \quad (2.32)$$

sonucu elde edilir (Aktürk and Arkın Olğar, 2007). Bu sonuç $q \rightarrow 1$ limitinde Eş. 2.13 ile elde edilen forma indirgenir. Formun aynı olmasına rağmen kinetik enerji katkısıyla Kirchoff matrisi değişir. Elde edilen sıcaklık faktörünün doğruluğu protein data banktan seçilen bir protein için denendi. Nümerik sonuçlar için kesme uzaklığı 7.0 Å olarak seçildi. Şekil 2.15' de $q=0.99$ değerinde, elde ettiğimiz sıcaklık faktörü ifadesi kullanılarak rezidü indeksinin bir fonksiyonu olarak T4 lysozyme (or 3LZM pdb) için elde edilen nümerik sonuçlar ve protein data banktan alınan veriler arasındaki uyum gösterilmiştir. Kesikli çizgiler teorik değerleri ifade ederken kesiksiz çizgiler deneysel verileri göstermektedir.



Şekil 2.15. T4 lysozyme proteininin sıcaklık faktörünün deneysel ve teorik değerlerinin karşılaştırılması.

Şekil 2.15'den görüldüğü gibi deneysel verilerle nümerik değerler uyum içindedir. Kinetik enerji teriminin katılması sonucu nümerik değerler deneysel değerlere biraz daha yaklaşmıştır. Kinetik enerji katkısının komşu veya daha uzak rezidüler arasındaki korelasyonları ve bunun sonucu olarak sıcaklık faktörüne ne kadar katkı getirdiklerini görmek için Şekil 2.16' de $q=0.99$ değerinde i. inci ve j. inci rezidüler arasındaki korelasyon davranışı gösterilmiştir. .



Şekil 2.16. T4 lysozyme için rezidü çiftleri arasındaki korelasyon.

Şekil 2.16'dan görüldüğü gibi korelasyonlara en yakın komşu rezidülerin katkısının yanında ikinci veya üçüncü derece komşuktaki rezidülerinde katkı sağlamaktadır. Böylece kinetik enerji teriminin azda olsa korelasyonları etkilediği görülmüş oldu. Bu çalışmanın çözüm önerdiği diğer bir problem ise harmonik titreşici için q değerinin nasıl davrandığına deneyle uyumlu bir açıklama getirmesidir. Hesaplamalara göre sıcaklık faktörü q ya bağımlı bir niceliktir. Sıcaklık faktörü pozitif olacağından q değeri birden küçük ve bire eşit olabilir. Böylece, harmonik titreşici sistemleri için q değeri birden küçük olması gerektiği bulunmuş oldu.

2.8. Örgü Dışı Protein Modeli ve Serbest Enerji Yüzeyinin Yapısı

Proteinlerin serbestlik derecesinin çok fazla olması nedeniyle bunların katlanma mekanizmasını incelemek için kullanılan basit modellerden biri kaba taneli (coarse grain) hidrofobik-polar modeldir (HP). Bu modelde hidrofobik (suyu sevmeyen) ve polar olmak üzere iki tür monomer olduğu düşünülür. HP modelinin örgü dışı genelleştirilmiş diğer bir modeli AB modeldir. Bu modelde hidrofobik monomerler A ile polar monomerler ise B ile gösterilmiştir. Kontak etkileşmesi, kısa erimli hacim (excluded volume) itmesi ve uzun erimli etkileşmeleri içeren Lennard-Jones tipi bir

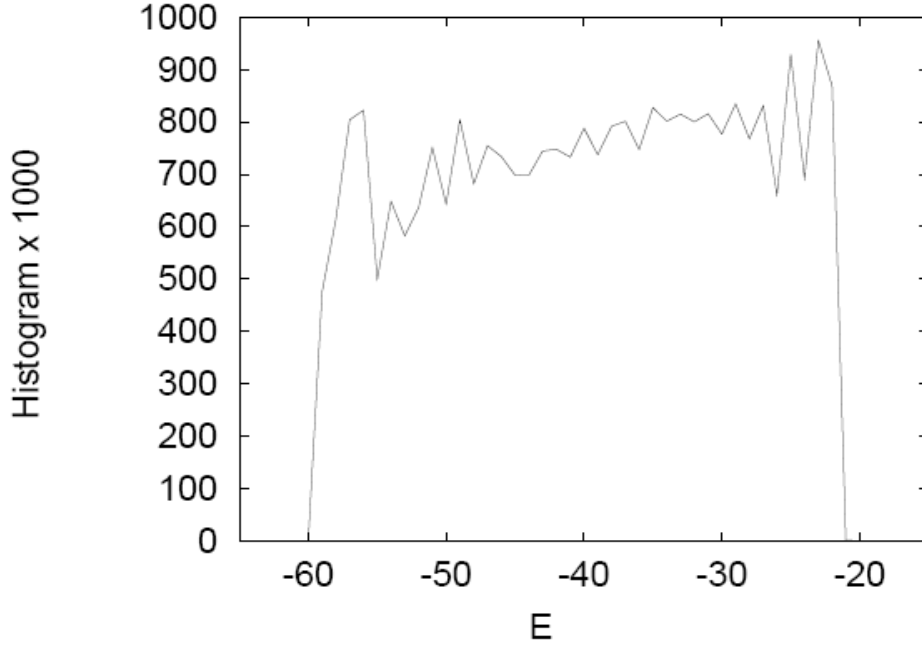
potansiyel, AA ve BB monomer çiftleri için çekici ve AB monomer çiftleri için itici etkileşim terimlerinden oluşur. Bunlara ek olarak meydana gelen bağ çiftlerinin bağlanma enerjisini hesaba katan bir etkileşim eklenir (Bachmann et al, 2005). Bu çalışmamızda, N=20 tane monomerden oluşan heteropolymer için AB modeli incelenmiştir. Bu modelde enerji fonksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Irbäck et al, 1995).

$$E = -\kappa_1 \sum_{k=1}^{N-2} \mathbf{b}_k \cdot \mathbf{b}_{k+1} - \kappa_2 \sum_{k=1}^{N-3} \mathbf{b}_k \cdot \mathbf{b}_{k+2} + 4 \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+2}^N C(\sigma_i, \sigma_j) \left(\frac{1}{r_{ij}^{12}} - \frac{1}{r_{ij}^6} \right) \quad (2.33)$$

burada \mathbf{b}_k , birim uzunluklu k ve $k+1$ monomerleri arasındaki bağ vektörüdür. Farklı (κ_1, κ_2) parametre seti için test edildi ve $(-1, 0.5)$ değer kümesinin uygun olduğu bulundu. $\mathbf{b}_k \cdot \mathbf{b}_{k+1} = \cos \theta_k$ olduğu için, bağlanmalar arasındaki çiftlenim tanımlamak için $\kappa_1 = -1$ alındı. Eş. 2.33' deki ikinci terim bükülmeden kaynaklanan enerji terimidir. Üçüncü terim ise Lennard-Jones potansiyelidir ve bu terimdeki monomerin türüne bağlı katsayı aşağıdaki gibi tanımlanmıştır,

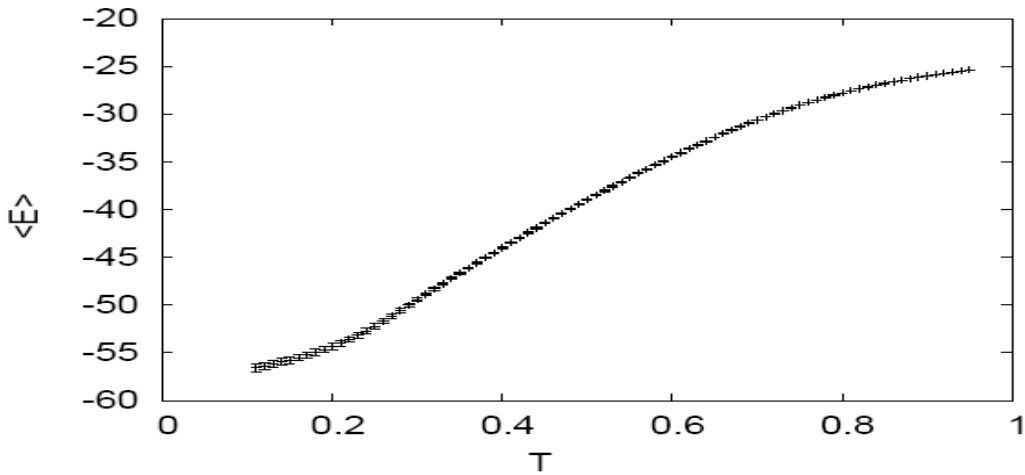
$$C(\sigma_i, \sigma_j) = \begin{cases} 1, & \sigma_i, \sigma_j = A, \\ \frac{1}{2}, & \sigma_i, \sigma_j = B \text{ or } \sigma_i \neq \sigma_j \end{cases} \quad (2.34)$$

Bu işlemler yapılırken eşit olasılıklı farklı enerjilere sahip olasılık fonksiyonuna dayalı multikanonik küme (MUCA) kullanılmıştır (Berg and Çelik, 1992). AAAABBBAAAABAABAAABBA dizilişine sahip 20 li monomer için ilk olarak sıcaklığın sabit olduğu kanonik küme kullanılarak Monte Carlo hesabı yapıldı, ardından MUCA için gerekli enerji bölgesi belirlendi. Bu işlem yapılırken T=0.3, 0.6 ve 2.4 gibi üç farklı sıcaklık değeri göz önüne alındı. Şekil 2.17 de, yukarıda açık olarak verilmiş olan dizilimin MUCA hesaplaması için histogramları gösterilmiştir



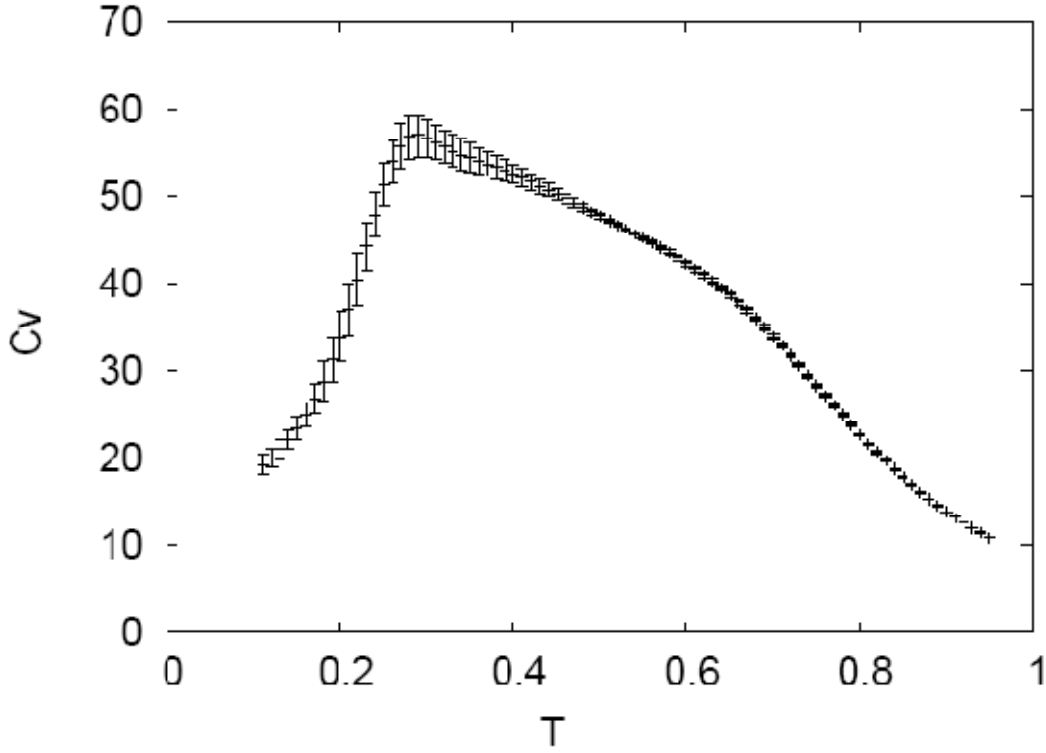
Şekil 2.17. AAAABBBAAAABAABAAABBA dizilimi için MUCA simülasyonu ile $T=2.4$ de elde edilen histogramı.

Şekil 2.17'den açıkça görüldüğü gibi, sistem iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Yapmış olduğumuz simülasyonun sonucu olarak en düşük enerjili konformasyon $E=-59.105$ değerinde bulunmuştur. Bu hesaplamalarda keyfi birim sistemi kullanıldığından birimler verilmemiş ve fiziksel niceliklerin boyutsuz hale getirecek parametrelerle işlem yapılmıştır. Şekil 2.18 ve Şekil 2.19' de ise aynı dizilim için ısı kapasitesi ve enerjinin sıcaklıkla nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 2.18. MUCA'dan elde edilmiş Boltzmann ortalama enerjisinin sıcaklıkla değişimi.

Isı kapasitesi incelendiğinde, $T=0.28$ gibi bir sıcaklık değerinde bir dönüm noktasına sahip olduğu gözükmemektedir. Bu dönüm noktası, sistemin rassal kanga bölgesinden daha karmaşık globular duruma faz geçişi gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 2.19. MUCA kullanılarak elde edilmiş sıcaklığa bağlı olarak ısı kapasitesinin değişimi.

Faz geçişini daha iyi görebilmenin diğer bir yolu düzen parametresi tanımlamaktır. Bu tür çalışmalarda düzen parametresi olarak çakışıklık kullanılır. Bu çalışmada kullanılan düzen parametresi aşağıda verilen denklem yardımıyla hesaplanmıştır.

$$OP = 1 - \frac{1}{90n_F} \sum_{i=1}^{n_F} |\alpha_i^{(t)} - \alpha_i^{(RS)}|, \quad (2.35)$$

burada n_F bağların sayısı, $\alpha_i^{(t)}$ ve $\alpha_i^{(RS)}$ ise sırasıyla global minimum referans alınarak incelenen sistemin bağ ve dönme açılarını tanımlamaktadır. $\alpha_i^{(t)} - \alpha_i^{(RS)}$ arasındaki fark genellikle $[-180^0, 180^0]$ aralığında seçilir. Böylece düzen parametresi (OP) $-1 \leq OP \leq 1$ aralığında değerler alır. Fiziksel sistemlerde enerji

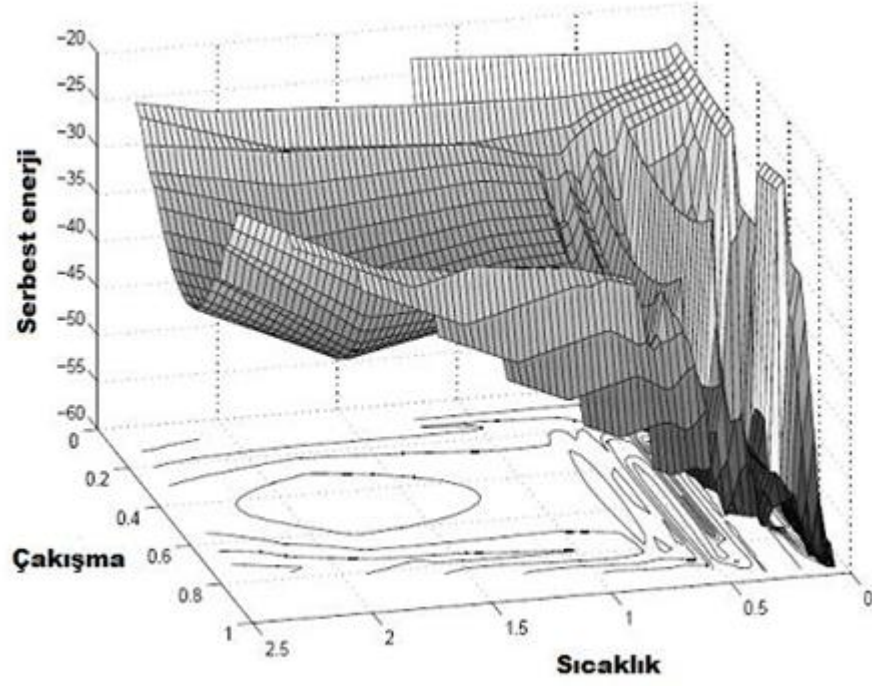
fonksiyonu yerine sistemin serbest enerji fonksiyonunu bilmek sistem hakkında daha fazla bilgi almamızı sağlar. Bu nedenle sistemin serbest enerjisini bulabilmek için aşağıdaki gibi bir tanımlama yapıldı (Aktürk et al., 2007):

$$F(T, OP) = E - TS(OP), \quad (2.36)$$

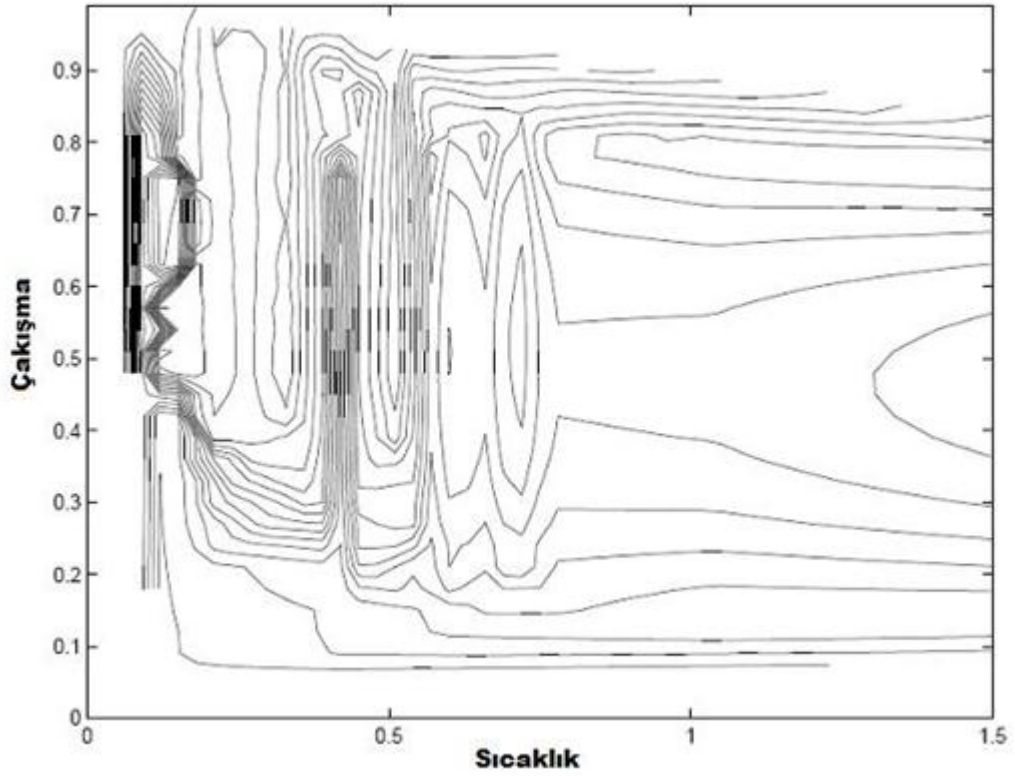
ve sistemin entropisi ise aşağıdaki bağıntı yardımıyla elde edildi.

$$S(OP) = \log H(OP), \quad (2.37)$$

Şekil 2.20' de, düzen parametresi ve sıcaklığa bağlı olarak sistemin serbest enerjisinin nasıl değiştiği gösterilmiştir. Serbest enerji yüzeyi girinti çıkıntılar içermekte ve global minimumda bir vadinin olduğunu açıkça gözükmemektedir. Bunların dışında bu topografik şekil sistemin sıcaklıkla nasıl değiştiğini bize gösterir. Şekil 2.21'de gösterilen kontur çiziminden çok daha düşük enerjili vadi bölgesine nasıl geçildiği görülmektedir (Aktürk et al., 2007). Yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara doğru sistem, çakışma-sıcaklık düzleminin bir köşesinden diğerine ilerlemekte ve düzensiz durumdan düzenli duruma doğru helis-kangal (helix-coil transition) geçişi göstermektedir. $q=1$ veya çakışmanın tam olduğu duruma karşılık gelen düzenli bölge minimum serbest enerjiye sahip kararlı konformasyondur.



Şekil 2.20. AAAABBAAAABAABAAABBA dizilimi için serbest enerji yüzeyi.



Şekil 2.21. AAAABBAAAABAABAAABBA dizisi için serbest enerjinin kontur grafiği.

2.9. ÇÖZÜCÜNÜN PROTEİN SERBEST ENERJİ YÜZEYİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Protein ve polipeptitlerde çözücünün, bu moleküllerin olası konfigürasyonları üzerindeki etkilerinin gözlenmesi, öncelikle tüm sıcaklık aralığını içeren serbest enerji yüzeylerinin ortaya çıkarılmasına bağlıdır. Çünkü yüzeyin topolojisi katlanma yolu aracılığıyla proteinin katlanma kinetiğini karakterize eder.

Enerji yüzeyi topolojisi, özellikle sistemin global minimumu civarında, öneme sahiptir. Çünkü potansiyel enerji yüzeyi sistemin davranışını belirler (Bryngelson and Wolynes, 1987). Bununla birlikte katlanma prosesinde entropik etkiler büyük rol oynar ve potansiyel enerji yerine entropik katkıları da içeren serbest enerjinin göz önünde bulundurulması kaçınılmaz olur. Çünkü sistemin kararlı durumu, minimum serbest enerjiye sahip olduğu konformasyondur. Sıcaklık ve konformasyonel parametrelere bağlı olarak elde edilen 3D serbest enerji yüzeyi, proteinlerin denge konformasyonları hakkında global bir bakış açısı sağlar ve katlanma yolu (folding pathway) hakkında net bilgiler verir.

Serbest enerji yüzeyindeki değişimlerin belirlenmesi de proteinlerdeki çözücü etkilerinin ortaya çıkarılmasında en iyi yoldur. Bu tür bir çalışmada seçilecek simülasyon tekniği konusunda fazla bir alternatif bulunmamaktadır. Çünkü örneklenen konfigürasyonlarda sıcaklık bilgisini de içeren genelleştirilmiş küme algoritmalarından birinin kullanılması zorunludur. Bu özellikleri taşıyan “paralel tempering” ve “multikanonik” teknikten ikincisi bu çalışmada kullanılmıştır. ECEPP kuvvet alanı temelinde hesaplamalar yapılmış ve çözücü modeli olarak da ASA'nın WE92 parametrizasyonu seçilmiştir (Wesson and Eisenberg, 1992). 3-boyutlu serbest enerji yüzeyi topolojisi belirlenirken, serbest enerjinin hangi parametrelere bağlı olarak hesaplanacağı önemlidir. Çünkü katlanma süreçlerinde en etkin olan değişkenlerin seçilmesi, katlanma süreci hakkında daha ayrıntılı ve doğru bilgi almayı sağlar. Çalışmamızda sıcaklık ve konformasyona bağlı olarak tanımlanan bir düzen parametresine bağlı olarak serbest enerji hesaplanmış ve çizdirilmiştir.

Bu sistem için seçilen düzen parametresi helisel rezidülerin normalize edilmiş sayısıdır:

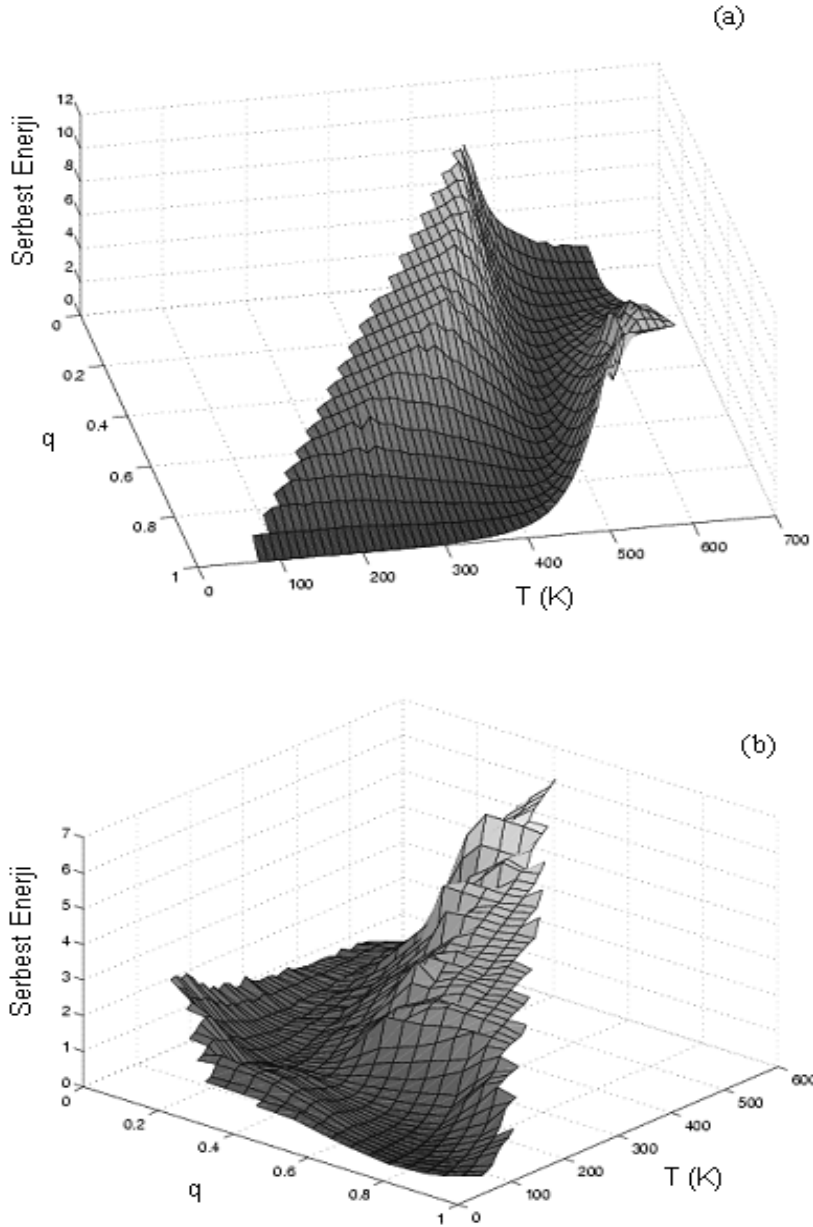
$$OP = \frac{n_H}{N - 2} \quad (2.38)$$

Bu eşitlikte n_H , zincirde α -helis durumundaki rezidü sayısı, N zincirdeki toplam rezidü sayısıdır. Fazla esnek olmaları nedeniyle ilk ve son rezidüler dikkate alınmaz, bu tanım altında düzen parametresi OP herhangi bir konfigürasyon için 0 ile 1 arasında bir sayıdır. Sistemin Helmholtz serbest enerjisi;

$$F(T, OP) = E - TS(OP) \quad (2.39)$$

eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan polialanin, küçük yan zincirlere sahip olması nedeniyle polipeptit zincirlerinde özellikle omurga davranışını incelemek için uygun bir sistemdir. Bu özellikleri nedeniyle birçok çalışmada kullanılmıştır.

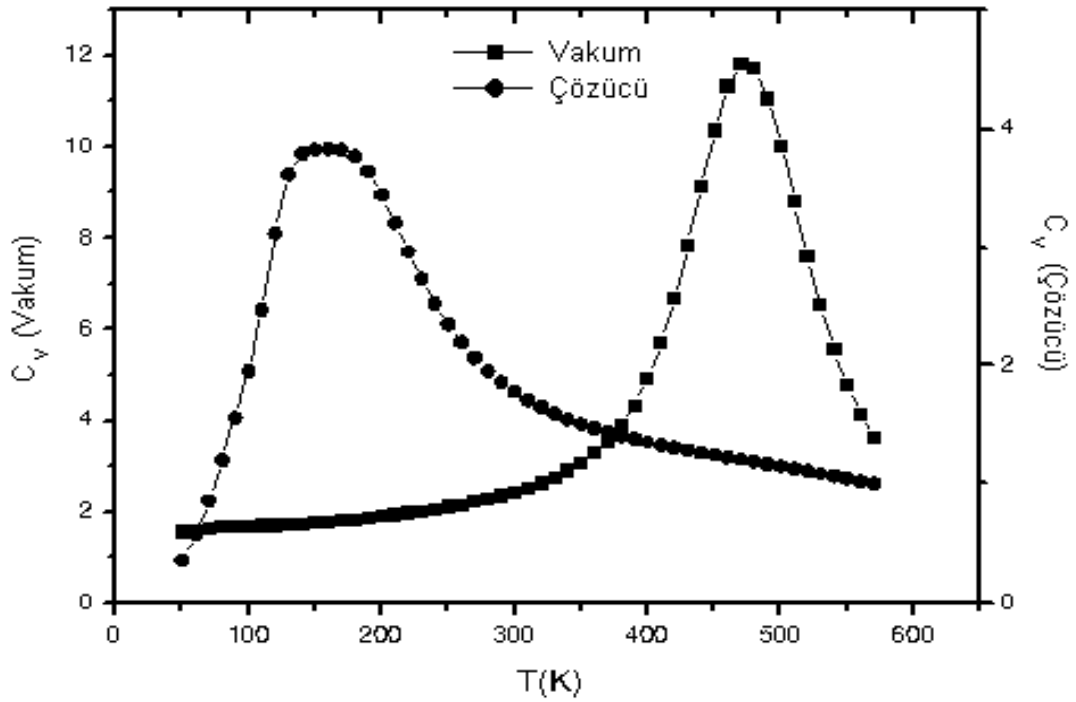
Multikanonik teknik kullanılarak oluşturulan vakum ve çözücü içerisindeki 10-rezidümlü polialanin zincirinin 3-boyutlu topografik grafiği Şekil 2.22'de verilmiştir. Görüldüğü gibi bazı OP (veya q) değerlerinde serbest enerji hesaplanamamış çünkü bu noktalarda konfigürasyon örneklenememiştir. Bu durum örneklenen konfigürasyon sayısının azlığından kaynaklanan bir problem değildir. Bu durumlar sistem için girilebilir olmayan (non-accessible states) durumlardır. Serbest enerji yüzeyinde, global minimuma uzanan net bir vadi yapısı gözlenmektedir. Yüzey bir vadi ile ayrılmış 2 kanattan oluşmakta ve vadi boyunca serbest enerji, diğer bölgelerden (kanatlardan) daha düşük seyretmektedir.



Şekil 2.22. Polialanin vakum (a) ve çözücü (b) içerisindeki serbest enerji yüzeyi.

Yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara doğru sistem, q - T düzleminin bir köşesinden diğerine ilerlemekte ve düzensiz durumdan düzenli duruma doğru helis-kangal (helix-coil transition) geçişi göstermektedir. $q=1$ durumuna karşılık gelen düzenli bölge minimum serbest enerjiye sahip kararlı konformasyondur. Global minimum enerjili konfigürasyonlar vakum ve çözücü sistemleri için sırasıyla, $E=-9.9722$ kcal/mol ve $E=-22.8079$ kcal/mol enerjiye sahip ve ikisi de α -helis yapısındadır. Bu bulgular, Scholtz et al. tarafından yapılan çalışmada belirlenen, polialanin zincirlerinin su içerisinde α -helis yapısı oluşturacağı bilgisi ile uyumludur (Scholtz et al., 1991). Vakum içerisindeki sistem, α -helisel konformasyonlara doğru

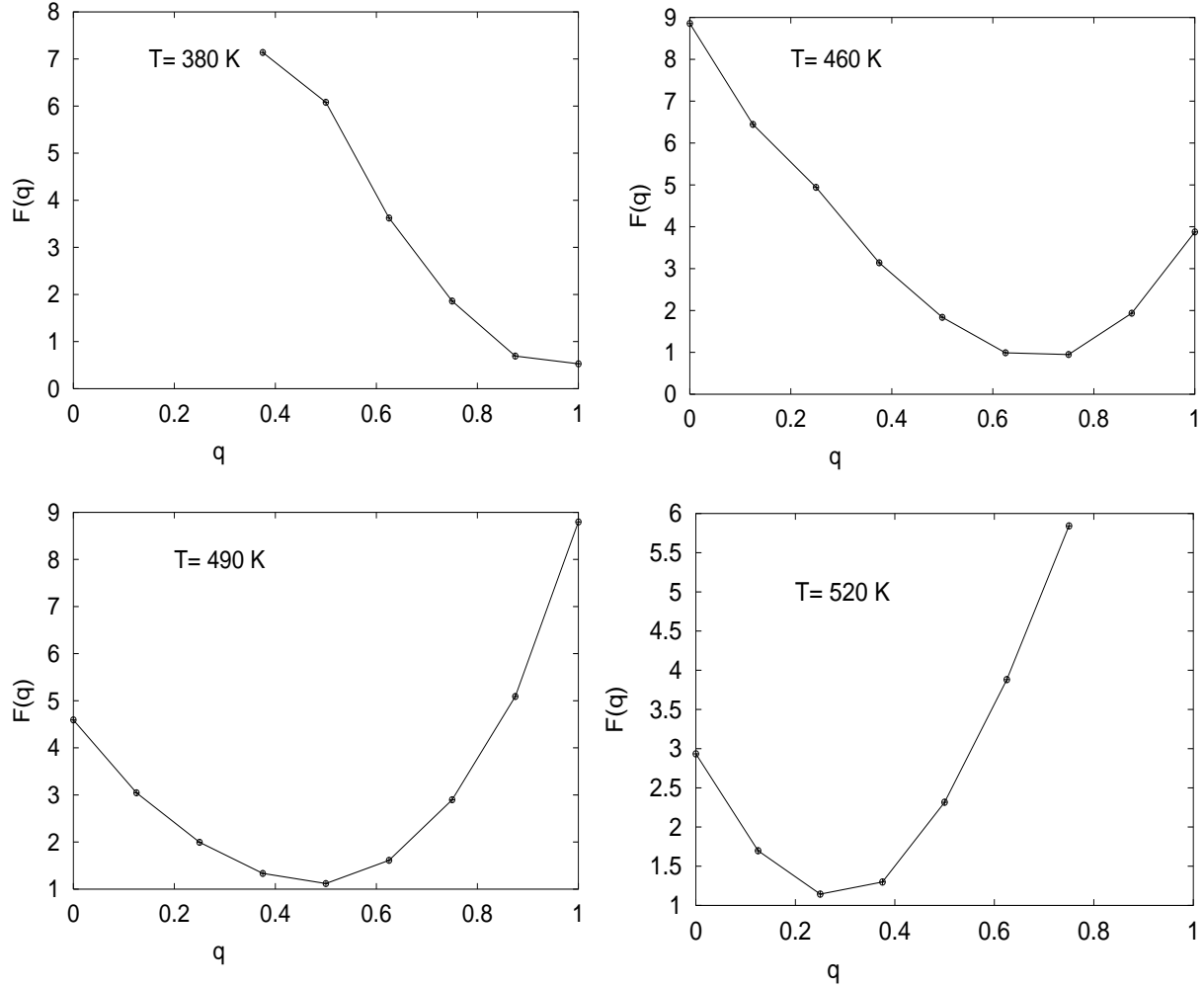
eğilime sahiptir ve 400 K sıcaklığa kadar bu durumunu korumaktadır. Vakum ve çözücü içerisindeki enerji yüzeyleri karşılaştırıldığında, vakumdaki vadinin deforme olduğu ve kanatlardan birinin neredeyse tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Her iki grafikte de düşük serbest enerjili durumlar daha olası olduğundan, çözücü içindeki sistemin 150 K sıcaklığa kadar yüksek oranda düzensiz yapıda olduğu gözlenmiştir. Çözücü sisteminde düşük q değerine sahip düzensiz konformasyonların 100 K sıcaklığında bile olası olduğu gözlenmektedir (Gökoğlu et al, 2005).



Şekil 2.23. Vakum ve çözücü içerisindeki polialanin zincirinde özısının sıcaklıkla değişimi.

Çözücü içerisinde, serbest enerji yüzeyinde meydana gelen büyük değişimler çözücü olarak suyun kullanılmasına bağlıdır, çünkü su özellikle alanin amino asidi için iyi çözücü olarak bilinmektedir. Çözücü içerisindeki entropik katkıların büyük olması yüzeydeki distorsiyonun diğer sebebidir. Çözücünün büyük etkisi ayrıca Şekil 2.23' de gösterilen özısı-sıcaklık grafiğinde de görülmektedir. Konformasyonel geçiş sıcaklığınının 490 K'den 170 K'e düştüğü gözlenmektedir. Çözücü içerisinde, geçiş sıcaklığında düşme polipeptitler için beklenen bir durumdur.

Şekil 2.24' te vakum sistemi için serbest enerji, belli sıcaklık değerleri için düzen parametresinin (q) fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Geçiş sıcaklığı olan $T_c=490$ K'de vadi daha derin ve pürüzsüz hale gelerek düzgün bir faz geçişi davranışı göstermektedir (Gökoğlu et al, 2005).



Şekil 2.24. Serbest enerjinin, $T=380$, 460 , 490 ve 520 K sıcaklıklarında, düzen parametresi q ' ya göre değişimi.

3. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (YFT)

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çok elektronlu sistemlerin Schrödinger Dalga denklemini çözmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem Hohenberg-Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964) ve Kohn-Sham (Kohn and Sham, 1965) teoremlerine dayanır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi metallerin, yarıiletkenlerin ve yalıtkanların taban durumdaki kuantum mekaniksel özelliklerini tanımlamak için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi, sadece kristal yapıları malzemelerde değil aynı zamanda proteinler, spin camları, karbon nano tüpler ve yüzey fiziği gibi kompleks yapılara da başarılı bir biçimde uygulanmaktadır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi çok parçacıklı sistemin dalga fonksiyonunu tanımlayarak işlem yapmak yerine elektronların yük yoğunlukları yardımıyla sistemi tanımlayarak sistemin kuantum mekaniksel özelliklerini bulmaya çalışır. Bu bölümde hesaplamalarımızda kullanacağımız ilk prensiplere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisinin temelleri ve bu yöntemle yapılacak hesaplarda nasıl bir yol izleneceği kısaca anlatılacaktır.

3.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı

Çok parçacıklı bir sistemin toplam dalga fonksiyonu, tüm elektronların koordinatları (\mathbf{r}_i), çekirdeklerin koordinatları (\mathbf{R}_j) ve spin (s) olmak üzere pek çok parametrenin fonksiyonu olan kompleks bir ifadedir.

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, s) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N, s) \quad (3.1)$$

Burada $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_i\}$ iyon koordinat kümesini gösterirken, $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}$ sistemdeki tüm elektronların koordinat kümesini göstermektedir. Bu denklemi tam olarak çözmek mümkün değildir ancak yaklaşım yaparak çözülebilir. İlk yapılan yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımıdır (Born and Oppenheimer, 1927).

Bohr-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdek kütlesi elektronların kütlesinden çok büyük olduğundan, elektronların hızları yani momentumları dolayısıyla kinetik enerjileri iyonlara göre çok büyük olacağından iyonlar durgun kabul edilir (Fiolhais

et al, 2003). Bunun sonucu olarak, çekirdeği klasik bir parçacık gibi düşünüp tüm parçacıkların Schrödinger denklemini çözmek yerine iyonların diziliminden ortaya çıkan potansiyelde hareket eden elektronlar için Schrödinger denklemini çözmek yeterli olur. Sistemin toplam dalga fonksiyonu iyonları tanımlayan bir dalga fonksiyonuyla iyonik pozisyonlara yalnızca parametrik olarak bağlı elektronlar için tanımlanan dalga fonksiyonun çarpımı biçiminde yazılabilir:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Bu yaklaşım altında iyonik dalga fonksiyonu için Schrödinger dalga denklemini,

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} + E(\mathbf{R}) \right) \chi(\mathbf{R}) = \varepsilon \chi(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

olarak yazılabilir (Baroni et al., 2001). Burada M_i i. inci iyonun kütlesi ve $E(\mathbf{R})$ ise iyonların sabit bir \mathbf{R} konfigürasyonunda, elektronik sistemin taban durum enerjisine karşılık gelen Born-Oppenheimer potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Born-Oppenheimer yaklaşımı çoğu katıdaki titreşimsel kipleri hesaplamak gibi pek çok fiziksel sistemi çözmek için ilk prensip yöntemleri ve kuantum mekaniksel MD hesaplamalarında kullanılır (Martin, 2004).

3.2. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisinin Hesaplama Tekniği

Çok cisimli kuantum mekaniksel sistemlerin davranışlarını açıklamak için sistemi tanımlayan dalga fonksiyonun bulunması yani Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Bu problemi çözmek için ilk hamle Hartree tarafından yapılmıştır. Hartree çok parçacıklı sisteme ait dalga fonksiyonunu, herbiri tek elektronun konumuna bağlı baz fonksiyonlarının $\phi(r_i)$ çarpımı şeklinde yazılabileceğini öne sürdü. Yani dalga fonksiyonu,

$$\psi = \phi_1(r_1)\phi_2(r_2)\cdots\phi_n(r_n) \quad (3.4)$$

olarak ifade edilebilir. Bu yaklaşımda, tek bir elektronun diğer elektronların ortalama alanında hareket ettiği varsayılabilir (Thijssen, 2007). Böylece, her bir elektron bağımsız parçacık olarak alınarak çözüm yapılabilir. Hartree yaklaşımı, kristal içindeki elektronlar için yaklaşık olarak tek parçacık dalga fonksiyonlarını hesaplamamıza olanak sağlar. Ancak bu yaklaşım elektron sistemi için tamamen doğru değildir. Kuantum mekaniğinin temellerinden bilindiği gibi, Pauli dışarlama etkisi gereği tüm kuantum mekaniksel özellikleri aynı olan iki elektron aynı enerji düzeyinde bulunamaz. Bu ilkenin bir sonucu olarak aynı kuantum özelliklerine sahip özdeş fermiyon çiftleri birbirini etkin bir biçimde iter. Matematiksel bakış açısına göre, Pauli dışarlama etkisi fermiyon çiftlerinin değiş-tokuşu sırasında simetrik olmayan dalga fonksiyonlarını tanımlamak için kullanılır. Fermiyonların değiş-tokuş etkileşmesi sonucu dalga fonksiyonlarının işareti değişir yani bu işlem altında tek fonksiyon gibi davranır. Hartree dalga denklemleri simetrik olmayan dalga fonksiyonları çözümleri yerine simetrik dalga fonksiyonları verecek biçimdedir. Bu durumda elektronlar arasındaki itmeyi açıklayan Pauli dışarlama etkisi gözardı edilmiş olur.

Hartree-Fock yaklaşımıyla dalga fonksiyonunun antisimetrik özelliğini içerecek biçimde Hartree denklemleri yeniden yazıldı. Bu yaklaşım çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu Hartree yaklaşımında çok daha iyi bulunmasını sağladı. Bu yaklaşımda çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonu, elektronların sağlaması gerekli Pauli ilkesini direkt olarak içeren Slater determinantı ile tanımlanmıştır. Bu yaklaşımda bir elektronla diğer elektronların oluşturmuş olduğu ortalama yük yoğunluğu arasındaki etkileşmeyi ifade eden Hartree potansiyeli vardır. Hartree-Fock yaklaşımında, sistemi oluşturan tüm elektronlar bir orbital kümesiyle tanımlanır. Homojen elektron dağılımına sahip diğer elektronların tek bir elektrona etkisinden yararlanarak potansiyel ifadesi elde edilir. Schrödinger denklemi bu potansiyel için çözümlenerek yeni orbital değerleri elde edilir. Bu işlem tüm elektronlar için tekrarlanır. Bu işlem değişimin çok küçük olduğu duruma kadar devam eder.

3.3. Kohn-Sham (K-S) Denklemleri

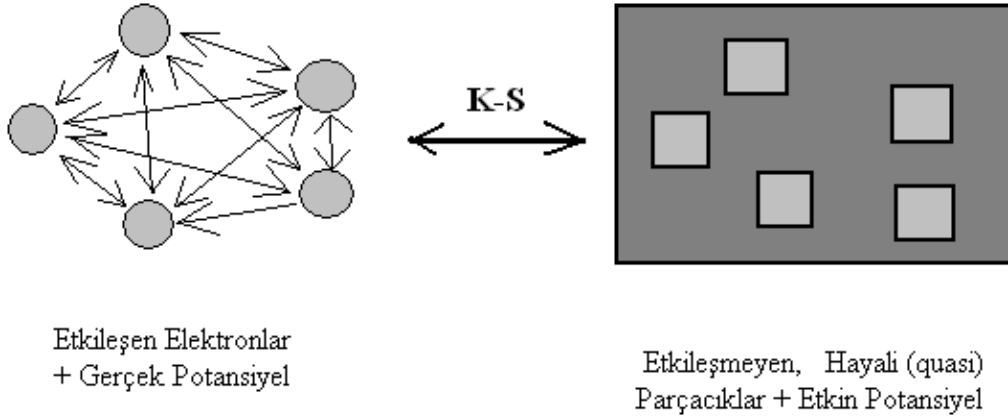
1964 yılında Hohenberg ve Kohn (Hohenberg and Kohn, 1964), çok-elektrondan oluşmuş bir sistemin dalga fonksiyonunu elde etme problemini çözmek için

elektron yoğunluğunu değişken olarak tanımlayarak değişim yöntemi (varyasyon yöntemi)'ni kullandılar. Bu durumda sistemin temel durumu, elektron yoğunluğu cinsinden yazılmış ve toplam enerjii minimize eden elektron yoğunluğu dağılımıyla tanımlanmış olur. Eğer sistemin temel durumuna ait elektron yoğunluğu bilinirse, sistemin tüm diğer temel durum özelliklerini (örgü sabiti, bağlanma enerjisi, bulk sabiti v.b) belirlemek mümkün olmaktadır.

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi Hohenberg ve Kohn tarafından iki temel teorem yardımıyla oluşturulmuştur. Bu teoremlerden ilkinine göre, sisteme etkiyecek dış bir potansiyel, bu potansiyel etkisi altında etkileşen parçacıkların taban durum elektron yoğunluğuyla tam olarak tanımlanabilir. İkinci teorem ise, herhangi bir dış potansiyel $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ için geçerli olan $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğuna bağlı, enerji için evrensel bir fonksiyonel $F[\rho]$ tanımlanabilir (Kohnoff, 2006). Herhangi bir $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ için sistemin tam taban durumu enerjisi bu fonksiyonelin global minimum değeridir ve fonksiyoneli minimize eden $\rho(\mathbf{r})$ sistemin taban durum parçacık yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ 'dir.

1965 yılında, Kohn ve Sham çok elektrondan oluşan sistemleri daha kolay çözebilecek genel bir yöntem önerdiler. Bu yöntemde, etkileşen sistemin taban durum yoğunluğunu, etkileşmeyen sistemin taban durum yoğunluğuna eşit olduğu ve etkileşmeyen sistemin hamiltoniyeni, sistemi tanımlayan elektronlara ait kinetik enerji operatörünü ve herhangi bir \mathbf{r} noktasındaki elektron üzerine etkiyen etkin bir yerel potansiyel $V_{\text{etkin}}(\mathbf{r})$ 'ye sahip olacağı kabul edilir. Kohn ve Sham değişim ilkesini kullanılarak özdeğer-özvektör denklemini elektron yoğunluğuna bağlı olarak yeniden yazdılar. Kohn-Sham denklemi denilen bu denklem zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin bir benzeridir. Schrödinger denkleminde farklı olarak bu yöntemde elektronların potansiyeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak verilir. Bunun yanısıra, elektron-iyon etkileşmesinden gelen katkı eklenir. Elektronlar arasındaki etkileşme potansiyeli, Hartree potansiyeli ve değiş-tokuş korelasyon potansiyeli gibi iki potansiyel türünden oluşur. Değiş-tokuş korelasyon potansiyelinin formu genellikle bilinmez.

Elektron ve iyon sayısı fazla olan sistemlerin dalga fonksiyonlarını hesaplamak oldukça zordur. Bu tür sistemleri çözmek için bir yol, enerjiyi oluşturan tüm nicelikleri elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak yazmaktır. Yoğunluk fonksiyoneli teorisinde sıkça kullanılan yöntemlerden biri Kohn-Sham denklemlerini çözmektir. Bu denklemler dış bir potansiyel içinde hareket eden birbirinden bağımsız parçacıklar sistemini kolaylıkla açıklayacak biçimdedirler. Böylece Kohn-Sham denklemlerinin çözülmesiyle sistemin taban durum özellikleri hakkında bilgiler elde edilir. Elektron-elektron etkileşmesi (Coulomb potansiyeli) bilinmesi nedeniyle çok-elektronlu kuantum mekaniksel sistemin Hamiltoniyen operatörü, elektronların hareketiyle tanımlanan $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ dış potansiyeliyle açıklanır. Bu durum aşağıda Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kohn-Sham denklemleri ile Yoğunluk Fonksiyon Teorisinin ana düşüncesi.

Temel durumda sistemin herhangi bir fiziksel özelliği, elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak

$$E[\rho] = \min \left(F[\rho] + \int V_{\text{dış}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \quad (3.5)$$

yazılabilir. Burada $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ toplam elektron sayısıdır ve değeri sabittir. $F[\rho]$, $V_{\text{dış}}(\mathbf{r})$ potansiyelinden bağımsız genel bir fonksiyondur. $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluklu

etkileşmeyen elektron sisteminin kinetik enerjisi olarak tanımlanan $T_0[\rho]$ terimi cinsinden, $F[\rho]$ ifade edilecek olursa;

$$F[\rho] = T_0[\rho] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.6)$$

yazılabilir. Burada $E_{xc}[\rho]$ ' ne değiş-tokuş bağlanma enerjisi denir. Tek parçacık öz-uyum denkleminin bir seti, $E[\rho]$ toplam temel durum enerjisinin değişikliğinden elde edilebilir :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Burada V_{SCF} , öz-uyum (SCF) yoğunluk fonksiyon potansiyelidir. İyonların dış potansiyel içinde hareket eden elektron sistemi için

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V_{iyon}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

şeklinde verilir. Eşitlikteki $\rho(\mathbf{r})$ ve $v_{xc}(\mathbf{r})$ 'nin açık ifadeleri

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \text{ ve } v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.9)$$

olarak verilir. Eş. 3.7, Eş. 3.8 ve Eş. 3.9 Kohn-Sham öz-uyum denklemleri olarak bilinir.

Genel olarak K-S denklemleri etkileşmeyen parçacıklar sistemini tanımlar. Bu yapı K-S denklemlerinin kolay çözümlü olmasını sağlar. Ancak K-S elektronlarının etkin bir potansiyelde hareket etmeleri nedeniyle, çok-cisim korelasyon etkileri K-S denkleminde tanımlanır. Dolayısıyla K-S denklemleri, çok-elektron sisteminin tam olarak açıklanmasına imkan verir.

3.4. Değiş-tokuş Korelasyon Enerji Fonksiyonunun Hesaplanması: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (YYY) ve Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GEY)

Yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak tanımlanan değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[\rho]$, Kohn-Sham yaklaşımı içerisinde çok önemli bir niceliktir. $E_{xc}[\rho]$ oldukça karmaşık olmasına rağmen, basit yaklaşımlar yapılarak bu enerjii terimi iyi bir şekilde belirlenebilmektedir. Burada yaklaşık fonksiyonellerden yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) (local density approximation (LDA)) ve genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GEY) (generalized gradient approximation (GGA)) kısaca tanıtılacaktır.

Katılar genellikle homojen elektron gazından oluşmuş belli bir hacme sahip sistemler olarak düşünülür. Aynı yoğunluğa sahip ve eşit hacimli homojen elektron gazı sisteminde her bir hacim elemanından gelen değiş-tokuş korelasyon enerjisi katkısı aynıdır. Bu yaklaşım kullanılarak Kohn-Sham denklemleri çözülebilir (Kohn and Sham, 1965). Bu yaklaşımda, değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyoneli ve potansiyel aşağıdaki gibi tanımlanır (Baroni et al., 2001).

$$E_{xc}^{YYY}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

$$v_{xc}^{YYY}[\rho(\mathbf{r})] = \left(\varepsilon_{xc}(\rho) + \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{d\rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (3.11)$$

Burada ε_{xc} , yoğunluğu ρ olan homojen elektron gazında, parçacık başına değiş-tokuş enerjisi olarak tanımlanır. Bu yaklaşım yerel yoğunluk yaklaşımı (YYY) (Local density approximation (LDA)) olarak bilinir. Bilindiği üzere elektron yoğunluğu her yerde aynı olmayabilir, ancak elektron yoğunluğu çok az değişiyorsa böyle bir sistem homojen elektron sistemi olarak düşünülebilir. Yarıiletkenler ve basit metaller gibi atomlar arasındaki korelasyon zayıf olan malzemeler için YYY yaklaşımı sistemin yapısal ve titreşimsel özelliklerini, iyi bir yaklaşımla tanımlayabilmektedir. Değiş-tokuş korelasyon enerji fonksiyonunu elde etmenin diğer bir yolu genelleştirilmiş eğim yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda, enerji

fonksiyonu yalnızca elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu değil aynı zamanda bunların yerel konumsal değişimlerine de bağlıdır. Bu bağlılık,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

denklemleriyle verilmektedir. Bu yaklaşımda potansiyel,

$$v_{xc}^{GGA} = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \left(\frac{\partial F_{xc}}{\partial\rho(\mathbf{r})} - \sum_{\beta=1}^3 \partial_{\beta} \left(\frac{\partial F_{xc}}{\partial(\partial\rho(\mathbf{r}))} \right) \right) \Bigg|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (3.13)$$

olarak verilir. Burada $F_{xc}(\rho, |\nabla\rho|) = \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, |\nabla\rho|) \rho$ olarak tanımlanmıştır (Kaxiras, 2003). F_{xc} fonksiyonelinin nasıl olacağı bir çok araştırmaya konu olmuştur. Literatürde en çok kullanılanlar ise Becke (Becke, 1988), Perdew (Perdew and Wang, 1992) ve Perdew-Burke ve Ernzerhof (Perdew and et.al, 1996) fonksiyonelleridir.

3.5. Hellmann-Feynman Teoremi

Genel olarak sistemi tanımlayan hamiltoniyen iyonların konumlarına bağlıdır (Baroni et al., 2001). Ancak bizim isteğimiz enerjinin iyon konumlarına nasıl bağımlı olduğunu bulmaktır. Toplam enerjinin iyonik pozisyonlara göre birinci türevi, seçilen pozisyonlardaki iyonlar üzerine etki eden kuvveti verir.

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial E_{top}(\{\mathbf{R}_j\})}{\partial \mathbf{R}_i} \quad \forall \mathbf{R}_i \quad (3.14)$$

Buradaki \mathbf{R}_i , keyfi olarak seçilmiş tek boyutlu konumu gösterir. Biz E toplam enerjisini

$$E_{top} = \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.15)$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Yukarıdaki eşitlikte görülen H_{KS} Kohn-Sham hamiltoniyenidir. Ψ ise, etkileşmeyen elektronların normalize olmuş dalga fonksiyonlarıdır. Böylece

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \Psi \rangle \quad (3.16)$$

veya

$$\mathbf{F}_i = -\left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_i} | \hat{H}_{KS} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial \mathbf{R}_i} | \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi | \hat{H}_{KS} | \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_i} \right\rangle \quad (3.17)$$

şeklinde yazılabilir. Bununla birlikte \hat{H}_{KS} bir hamiltoniyen operatörüdür ve elektronlar taban durumunda oldukları zaman, Ψ bu operatörün bir öz fonksiyonudur. $\hat{H}_{KS} \Psi = E \Psi$ eşitliğinden yararlanarak Eş. 3.17'yi basitleştirebiliriz.

$$\mathbf{F}_i = -\left[E \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_i} | \Psi \right\rangle + E \left\langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_i} \right\rangle + \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial \mathbf{R}_i} | \Psi \right\rangle \right] \quad (3.18)$$

Eşitliğin ilk iki terimi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$E \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.19)$$

Son eşitlikteki $\langle \Psi | \Psi \rangle$ ifadesi, dalga fonksiyonu normalize olduğu için sabit olacaktır. Bu nedenle türevinden sıfır gelecektir. Böylece enerjinin birinci türevi, hamiltoniyenin beklenen değerinin birinci türevi olur .

$$\mathbf{F}_i = -\left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}_{KS}}{\partial \mathbf{R}_i} | \Psi \right\rangle \quad (3.20)$$

Bu sonuç Hellmann-Feynman teoremi olarak bilinir (Hellmann, 1937 and Feynman, 1939). Sonuç olarak, öncelikle kuvvetlerin değerleri bulunarak temel hal Kohn-Sham dalga fonksiyonu Ψ belirlenir. Buradaki birinci türevleri elde etmek

için dalga fonksiyonunun türevini hesaplamaya gerek yoktur. Bununla beraber bu sonucun doğruluğu, Kohn-Sham hamiltoniyeninden belirlenen gerçek dalga fonksiyonlarına bağlıdır.

3.6. Lineer Tepki

Dış statik pertürbasyonun uygulaması sonucu olarak elektron yoğunluğunun lineer değişimi yani lineer tepkisi (linear response), yoğunluk fonksiyonel teoriyle elde edilebilir (Baroni et al., 2001). Bunun nasıl yapılacağı ayrıntılı olarak yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisiyle verilir. Elektronlar üzerine etkiyen kuvvet $\lambda \equiv \{\lambda_i\}$ parametresinin bir setine göre türevlenebilir bir fonksiyon olarak varsayılabilir. Hellmann-Feynman teoremine göre taban durum enerjisinin bu parametreye göre birinci ve ikinci türevi,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \rho_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \rho_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial \rho_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r}, \quad (3.22)$$

burada elektron yoğunluğunun tepkisi, $\frac{\partial \rho_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}$, dalga fonksiyonu, yoğunluk ve potansiyel değişimine göre Eş. 3.20, 3.21 ve 3.22 denklemleri lineerleştirilerek hesaplanır.

$$V_{SCF}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (3.23)$$

burada

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (3.24)$$

değiş tokuş korelasyon potansiyeli olarak tanımlanmıştır. Sistemin Schrödinger denklemi,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

eşitliğiyle verilir. Elektron yoğunluğu ise Eş. 3.26 ifadesiyle tanımlanır.

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\mathbf{r})|^2 \quad (3.26)$$

Eş. 3.26' nın lineerleştirilmesinden,

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = 4 \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.27)$$

İfadesi elde edilir. Burada sonlu fark operatörü Δ^λ ,

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i \quad (3.28)$$

olarak tanımlanmıştır. Dış potansiyel reel olduğu için her bir Kohn-Sham özdeğeri ve bunların kompleks eşleniği dejenere olacaktır. Sonuç olarak, Eş. 3.27' deki toplamda bulunan sanal kısım alınmaz, yalnızca reel kısmı üzerinden işlem yapılır. Kohn-Sham orbitallerinin değişimi, $\Delta \psi_n(\mathbf{r})$, standart birinci derece pertürbasyon teoriyle aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle = -(\Delta V_{SCF} - \Delta \varepsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle \quad (3.29)$$

burada,

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V_{SCF} \quad (3.30)$$

pertürbe olmayan Kohn-Sham hamiltoniyenidir. V_{SCF} ise,

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \Delta \rho(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

kendiliğinden uyumlu potansiyel için birinci mertebeye düzeltme terimidir ve $\Delta \varepsilon_n = \langle \psi_n | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle$ Kohn-Sham özdeğerinin birinci mertebeye değişimidir (varyasyonudur). Eş. 3.31 atomik fizikte, Sternheimer denklemi olarak bilinir ve atomik kutuplanmaların hesaplanmasında kullanılır.

3.7. Düzlem Dalga Sanki Potansiyel Yöntemi

3.7.1. Bloch teoremi

Bloch teoremi, periyodik bir yapıda olan bir katı içerisindeki her bir elektronik dalga fonksiyonunun, hücrenin periyodikliğini ve düzlem dalga kısmını içerecek şekilde iki ayrı fonksiyonun çarpımı olarak yazılabileceğini ifade eder. Bloch teoremi,

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f_i(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

biçiminde yazılır (Kittel, 1986). Dalga fonksiyonunun periyodik kısmı, kristalin ters örgü vektörleri düzlem dalgaların dalga vektörleri olacak biçimde yazılabilir,

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}], \quad (3.33)$$

burada \mathbf{G} ters örgü vektörleri olarak adlandırılır. Ters örgü vektörü, kristalin bir örgü vektörü olan tüm \mathbf{l} 'ler ve tamsayı olan m için $\mathbf{G}\cdot\mathbf{l} = 2\pi m$ şeklinde tanımlanır. Bu nedenle her bir elektronik dalga fonksiyonu düzlem dalgaların toplamı şeklinde yazılabilir,

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.34)$$

3.7.2. Düzlem-dalga gösterimi ve Kohn-Sham denklemleri

Elektronik dalga fonksiyonlarını yazmak için sonsuz sayıda düzlem-dalga baz setine gereksinim vardır. Bununla beraber, $\frac{\hbar^2}{2m}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ şeklinde kinetik enerjisi olan küçük kinetik enerjili düzlem-dalgaların $c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i$ katsayıları, büyük kinetik enerjili olanlardan çok daha önemli olabilir. Böylece düzlem-dalga baz seti, sadece belirli kesme enerjisinden daha az kinetik enerjiye sahip olan düzlem-dalgaları ihtiva etmek üzere kesilebilir. Her bir elektronik dalga fonksiyonunu ifade etmek için düzlem-dalga baz setlerinin bir sürekliliğine ihtiyaç duyulsaydı, baz seti kesme enerjisi ne kadar küçük olursa olsun sonsuz sayıda olması gerekirdi. Bloch teoreminin uygulanması sonucunda, elektronik dalga fonksiyonları düzlem-dalgalar cinsinden yazılabilir (Martin, 2005).

Sonlu bir kesme enerjisinde düzlem-dalga baz setinin kesilmesi, hesaplanan toplam enerjide bir hataya sebep olur. Bununla birlikte, kesme enerjisinin değerini arttırarak hata miktarını azaltmak mümkündür. Temelde, hesaplanan toplam enerji yakınsak oluncaya kadar kesme enerjisi arttırılmalıdır. Fakat düşük kesme enerjilerinde de toplam enerjinin hesaplanabildiği bilinmektedir.

Düzlem-dalga baz setleri ile çalışmanın zorluklarından biri, baz setlerinin bir miktarının kesme enerjisiyle aralıklı olarak değişmesidir. Genelde bu aralıklar, \mathbf{k} nokta seti içindeki farklı \mathbf{k} noktaları için farklı kesme enerjilerinde meydana gelir. Bu problem daha fazla \mathbf{k} nokta setleri kullanarak azaltılabilir, böylece herhangi bir belirli düzlem-dalga baz setinin ağırlığı azaltılır. \mathbf{k} nokta sayısı çok az ise sistemi tam olarak tanımlamakta problemler çıkmaktadır ancak bir düzeltme faktörü ile bu sorun aşılabilir. Bu düzeltme faktörü, sonsuz sayıda \mathbf{k} noktası içeren bir baz setinin durumlarının sayısı ile hesaplamada asıl olarak kullanılan baz setlerinin sayısı arasındaki farkın yerini tutar.

Düzlem dalga fonksiyonları, tek elektron için yazılan Kohn-Sham denklemi Eş. 3.7'de yerine yerleştirilirse,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{iyon}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.35)$$

elde edilir. Burada $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} = |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$ bazı formunda yazılırsa Eş. 3.35 ifadesi soldan $e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}' |$ ile çarpılırsa, Hamiltoniyen matris formunda yazılmış olur.

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} V_{iyon}(r) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} + \\ & \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} V_H(r) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} V_{xc}(r) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ & = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.36)$$

Bu denklem Dirac delta fonksiyonunun üç boyutlu formundan yararlanarak yeniden yazılırsa,

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (k+G)^2 \right] \underbrace{\int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}}_{\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}} + \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \underbrace{\int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} V_{iyon} d^3\mathbf{r}}_{V_{ion}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} \\ & + \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \underbrace{\int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} V_H d^3\mathbf{r}}_{V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} \\ & + \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \underbrace{\int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} V_{xc} d^3\mathbf{r}}_{V_{xc}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \underbrace{\int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}}_{\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}} \end{aligned} \quad (3.37)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade delta fonksiyonunun özelliği kullanılarak yeniden yazılırsa,

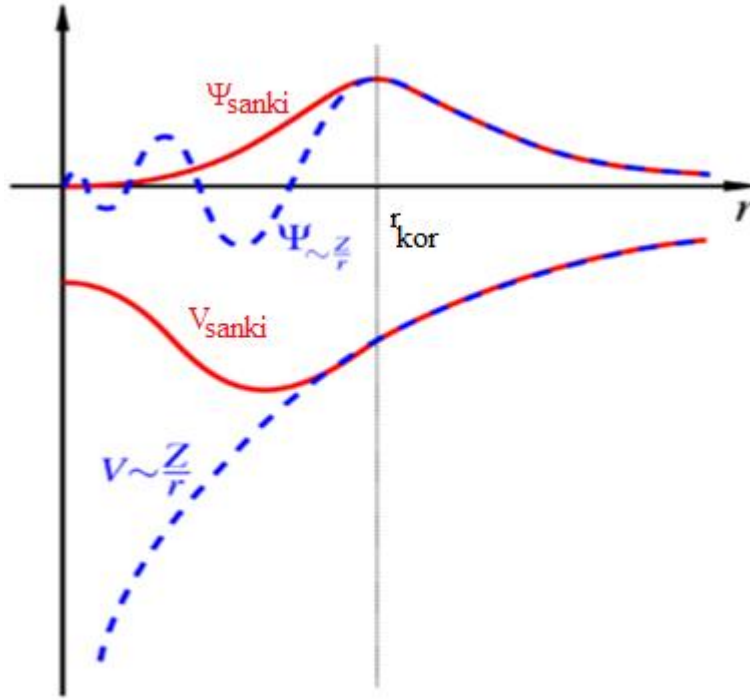
$$\sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k+G|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G}-\mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \right] c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i = \varepsilon_i \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^i \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (3.38)$$

matris denklemini elde edilir (Gross and Dreizler, 1995). Bu denklem artık kolayca çözülebilir çünkü bu özdeğer özvektör formuna indirgenmiş olur. Bu form içinde kinetik enerji dikleştirilmiştir ve Fourier dönüşümleri şeklinde değişik potansiyeller tanımlanır. Eş 3.38' in çözümü, yukarıdaki denklemde, parantez içindeki terimlerle verilen matris elemanları $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}}$ olan bir Hamiltoniyen matrisinin dikleştirilmesiyle çözümlenir. Matrisin büyüklüğü, kesme enerjisi $(\hbar^2 / 2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$ 'nin seçimi ile tanımlanır ve bu matris hem değerlik hem de kor elektronlarını içeren sistemler için etkileşim olasılığının oldukça yüksek olduğu bir matris olacaktır. Bu ciddi bir problemdir, fakat sanki potansiyel yaklaşımı kullanılarak üstesinden gelinebilir.

3.8. Sanki Potansiyel Yöntemi (Pseudo Potential Method)

Bloch teoremi elektronik dalga fonksiyonlarının, düzlem dalgaların bir seti kullanılarak yazılabileceğini ifade etmesine rağmen, sıkıca bağlı çekirdeğe yakın (kor) orbitalleri cinsinden yazmak ve kor bölgesindeki değerlik elektronlarının dalga fonksiyonlarının hızlı titreşimlerini takip etmek için çok fazla sayıda düzlem dalgaya ihtiyaç duyulur. Bu durumda kor elektronlarının dalga fonksiyonlarını düzlem dalga bazlarının toplamı şeklinde yazmak iyi bir yaklaşım olmaz. Tüm elektronların katkısını ele almak için, çok fazla düzlem dalga baz setine ihtiyaç duyulacaktır ve elektronik dalga fonksiyonlarını bilgisayarda hesaplamak için de çok zaman gerekecektir. Sanki potansiyel yaklaşımı çok daha az sayıda düzlem dalga baz seti kullanarak elektronik dalga fonksiyonlarının ifade edilmesine izin verir.

Katıların pek çok fiziksel özelliklerinin, kor elektronlarından daha ziyade değerlik elektronlarına bağlı olduğu bilinmektedir. Sanki potansiyel yaklaşımı kor elektronlarını alır ve güçlü iyonik potansiyeli, gerçek değerlik dalga fonksiyonlarından ziyade sanki dalga fonksiyonları üzerine etki eden daha zayıf bir sanki potansiyel ile yer değiştirir. Sanki potansiyel ve sanki dalga fonksiyonu Şekil 3.2' de şematik olarak gösterilmiştir.



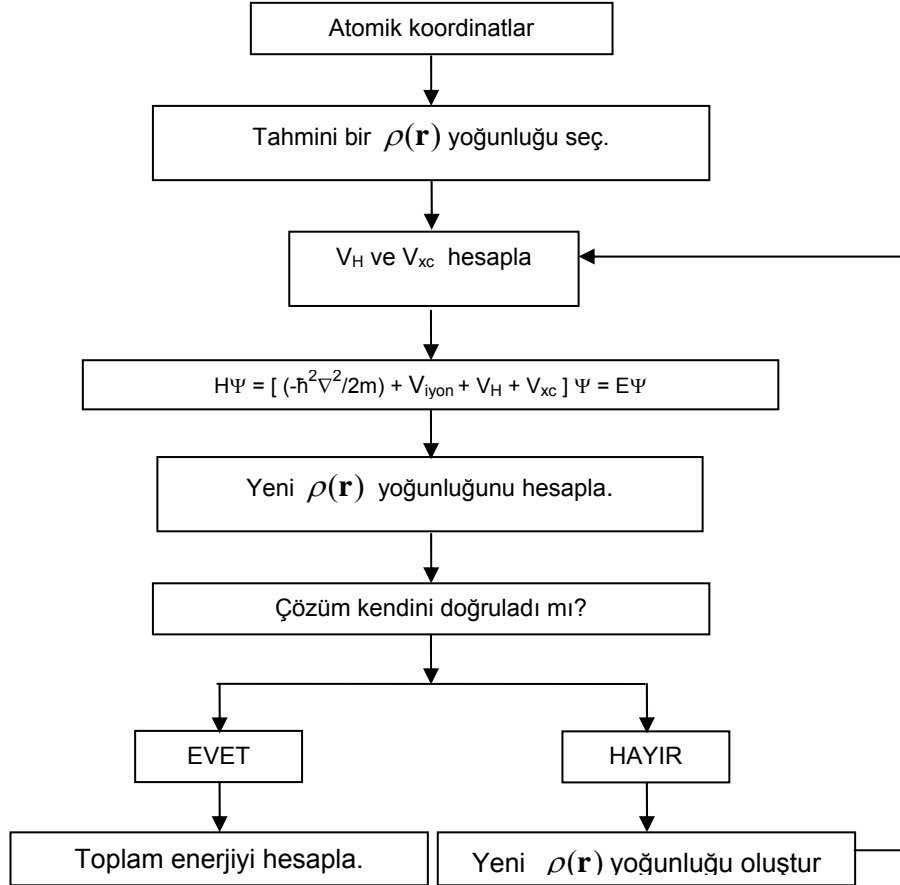
Şekil 3.2. Sanki potansiyelin şematik gösterimi.

Şekil 3.2' de r_{kor} kor yarıçapıdır. Değerlik dalga fonksiyonları, etkin iyonik potansiyel nedeniyle kor elektronları tarafından doldurulan bölgede hızlı titreşirler. Pauli dışarlama ilkesinin bir sonucu olarak kor dalga fonksiyonları ve değerlik dalga fonksiyonları arasında ortonormallik koşulu vardır. Kor bölgesinin dışında iki potansiyel özdeşdir ve iki potansiyelden saçılmayı ayırt etmek zordur.

Dalga fonksiyonunun tüm açısal momentum bileşenleri için aynı potansiyeli kullanan bir sanki potansiyel, yerel bir sanki potansiyel şeklinde adlandırılır. Bir yerel sanki potansiyel, sadece çekirdekten olan uzaklığın bir fonksiyonudur. Yerel potansiyeli olan her bir açısal momentum durumu için, keyfi ve önceden belirlenmiş faz kaymalarını üretmek mümkündür. Düzgün, zayıf bir sanki potansiyel olmadan, dalga fonksiyonlarını makul bir sayıda düzlem-dalga bazı kullanarak yazmak hesap olarak çok pahalıdır.

3.9. Taban Durum Enerjisinin Bulunması

V_{sanki} potansiyeli belirlendikten sonra sistemin taban enerjisini bulmak için Eş. 3.38 aşağıdaki gibi bir iterasyon yöntemi uygulanarak öz uyumlu (self consistent) olarak çözülebilir (Baroni et al, 2001).



Şekil 3.3. Toplam enerjiyi kendini doğrulama yöntemi kullanarak hesaplayan programın akış şeması.

Şekil 3.3' de gösterilen akış şemasına bakıldığında, ilk olarak sistemi oluşturan atomlar için en uygun V_{sanki} potansiyeli seçilir ve örgü tanımlanır. Hesabın duyarlılığı belirlenir. Sonra E_{kesme} değeri belirlenir. k değerleri ve bunların ağırlıkları hesaplanır. Bu işlemin ardından başlangıç için bir deneme yük yoğunluğu seçilir ve bu yoğunluk kullanılarak V_H ve V_{xc} hesaplanır. Hamiltoniyenin matris temsili oluşturulur ve bu matris dikleştirilerek tüm sistem için Kohn-Sham denklemi çözülür. Elde edilen dalga fonksiyonu çözümünden yeni elektron yoğunluğu hesaplanır. $\rho_{yeni}(\mathbf{r})$ ile $\rho_{eski}(\mathbf{r})$ arasındaki farkın başlangıçtaki belirlediğimiz

hesabın hassasiyetinden daha büyük olması durumunda $\rho_{yeni}(\mathbf{r})$ kullanılarak V_H ve V_{xc} yeniden hesaplanır ve işlem tekrarlanır $|\rho_{n+1}(\mathbf{r}) - \rho_n(\mathbf{r})|$ arasındaki fark hassasiyetten daha küçük ise hesap kesilerek aranan çözüm elde edilmiş olur ve öz uyumlu hesap tanımlanmış olur. Bu işlemler bittiğinde sistemin toplam enerjisi hesaplanmış olur.

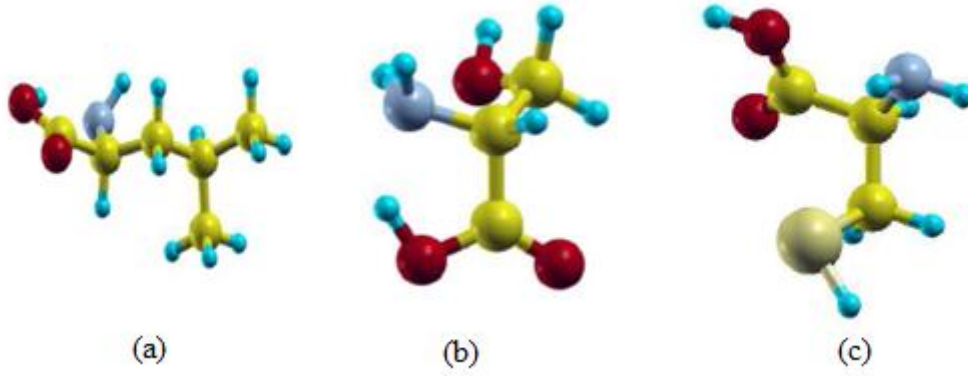
4. AMİNOASİTLERİN TİTREŞİM VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN YFT İLE İNCELENMESİ

Proteinlerin yapısının ve katlanma mekanizmasının bilinmesi çok önemlidir. Biyolojik moleküller hidrojen bağı ve suyu sevip sevmeme özelliği gibi pek çok önemli özelliğe sahiptir. Proteinler ve aminoasitler biyolojik polimerler olarak adlandırılırlar ve zincirdeki gruplarla ve çevresiyle güçlü etkileşimler gerçekleştirirler. Bu tür sistemlerin titreşim ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi mekanizmayı anlamak için önemlidir. Model peptitlerin bu tür özelliklerini incelemek için pek çok deneysel gözlemler yapılmıştır ancak dihedral açıları, yük dağılımları, dielektrik özellikleri tam olarak bilinmemektedir (Lee et al., 1989). Bu tür sonlu sistemlerin yapısal, titreşimsel ve elektriksel özelliklerinin temel prensiplere dayalı yöntemler kullanarak çözülmesi mümkün olabilmektedir. Kuantum mekaniksel olarak özelliklerin belirlenmesi analizlerin daha iyi yorumlanmasını sağlamaktadır. Literatürde, biyopolimerlerin özelliklerini belirlemek için çok sayıda model bulunmaktadır. Bunun yanı sıra son zamanlarda kullanılan bu tür modellerin teorik alt yapısını güçlendirecek kuantum mekaniği hesapları yapılmaya başlanmıştır. Bazı aminoasitlerin dielektrik ve titreşimsel özellikleri YFT kullanılarak hesaplanmıştır (Tulip and Clark, 2006). Glycine aminoasitinin üçlü ve dörtlü yapısının konformasyonel değişimleri bu teori kullanılarak incelenmiştir (Yakupovic et al, 2006). Aminoasitlerin YFT ile incelenmesinin önemli bir noktaya gelmesi nedeniyle bu konuda yapılmış analitik hesapların yanında YFT kullanılarak çeşitli doğal aminoasitlerin titreşim frekansları, kutuplanmaları ve dielektrik özellikleri de tez çalışmasında incelenmiştir.

4.1. Bazı Aminoasitlerin Özelliklerinin İncelenmesi

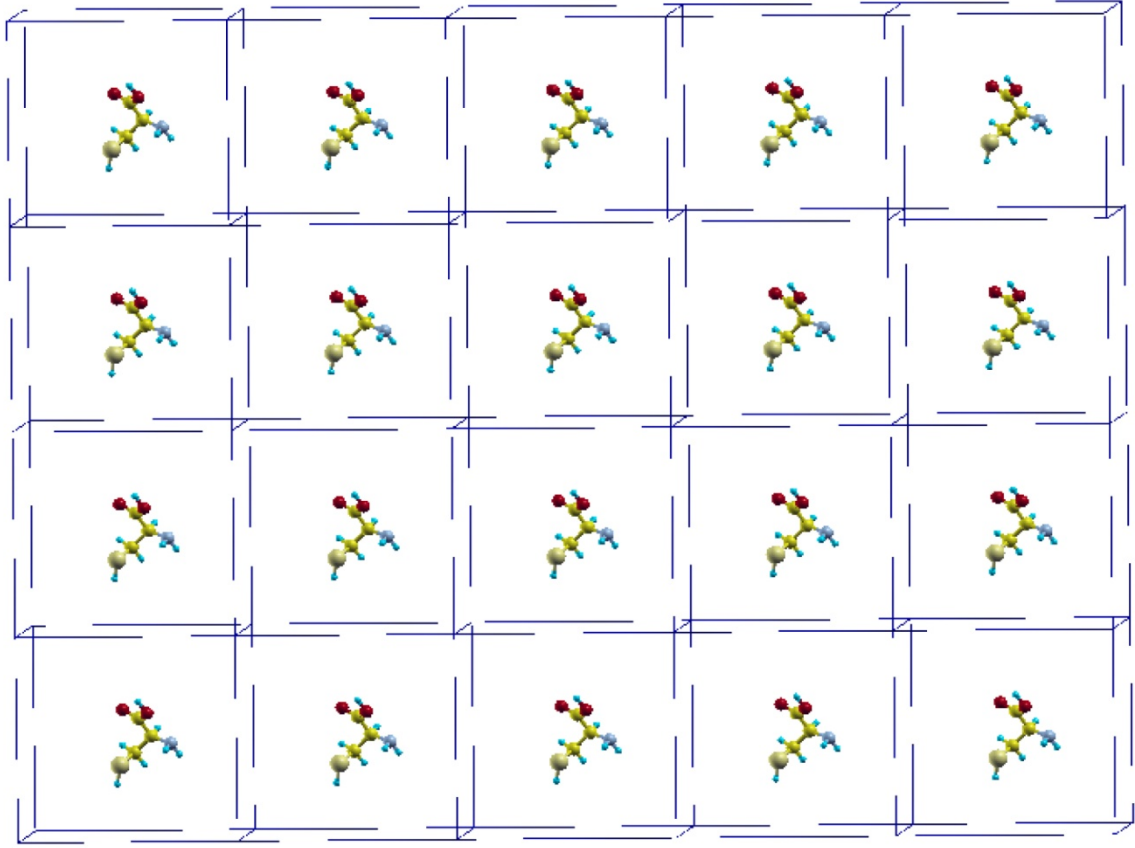
Bu kısımda yoğunluk fonksiyoneli pertürbasyon teorisi (YFPT) kullanılarak, L-Leucine, L-serin ve cysteine gibi bazı aminoasitlerin kızılötesi (IR) özellikleri, kutuplanma ve dielektrik özellikleri incelendi. Yapılacak hesaplamaların doğruluğundan emin olmak için ilk olarak literatürde titreşim özellikleri kesinlikle bilinen CO, NH₃, H₂SO₄ ve CH₄ gibi moleküller için hem YYY hemde GEY altında düzlem dalga yöntemi kullanılarak hesaplamalar yapıldı. En uygun verileri sağlayan koşullar kullanılarak sistemin elektronik dalga fonksiyonu enerji kesme

parametresi $E_{kesme} = 340 \text{ eV}$ olan bir düzlem dalga seti cinsinden yazılabileceği bulundu. Bu veriler temel alınarak aminoasitler için yapılan YFPT hesaplamaları sonucunda elde edilmiş kararlı halleri, Şekil 4.1 (a), (b) ve (c)' de sırasıyla gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Aminoasitlerin YFPT'den elde edilmiş kararlı durumları; a) L-Leucine, b) L-serin ve c) cysteine.

Hesaplamalarda k noktası olarak yalnızca $k=0$ yani Brillouin bölgesinin merkezi seçildi. Moleküller için bu seçim iyi bir yaklaşımdır çünkü sonlu sistemlerin düzlem dalga yöntemiyle incelenebilmesi için süper hücre yöntemi kullanılır. Bu yöntemde moleküller büyük bir hücre içinde bulunurlar. Bu hücre komşu hücrelerden kaynaklanacak etkileşmelerin ihmal edilebileceği büyüklükte olur (Broglia, 2004). Cysteine için süper hücre yöntemi Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Hesaplamalarda ayrıca moleküllerin görüntülerinden etkilenmemesi için hücre olarak 20 bohr kenar uzunluğuna sahip kübik süper hücre seçildi.



Şekil 4.2. Cysteine için süper hücre yönteminin gösterimi.

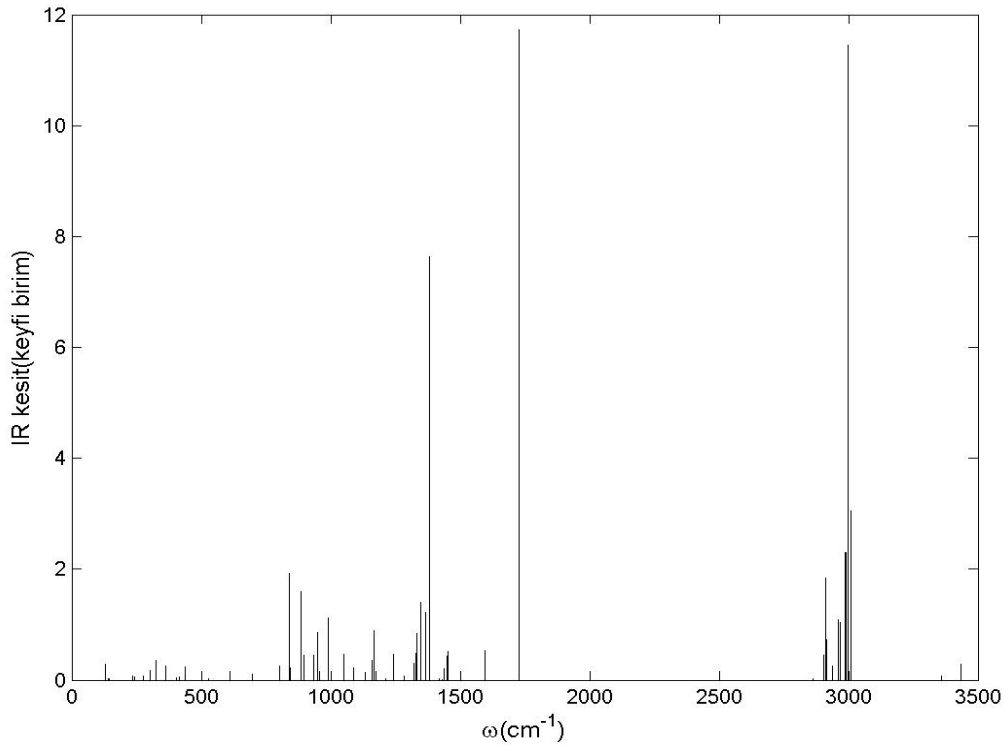
Aminoasitlerin titreşim ve dielektrik özellikleri lineer tepki teorisi kullanılarak hesaplanabilir. Brillouin bölgesinin merkezinde normal titreşim kiplerinin frekansları ve bunlara karşılık gelen özvektörler harmonik yaklaşımla hesaplandı. Böylece optiksel kipler, özvektörler ve frekanslardan elde edilmiş olur (Baroni et al, 1987). Diğer bir önemli nokta da Born etkin yük tensörüdür. $L_{i,j,\tau}^*$, τ cu atoma i doğrultusunda etkiyen homojen bir elektrik alanla j doğrultusunda etki eden kuvvet arasındaki lineer ilişki olarak tanımlanır. İlk prensiplere dayalı kuantum mekaniksel hesaplamalar, ışığın frekansının bir fonksiyonu olan katıların dielektrik tensörlerini belirlememizi sağlar. Diğer taraftan, düşük frekanslı dielektrik tensor $\varepsilon(\omega)$

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{ij}(\infty) + \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_m \frac{S_{m,ij}}{\omega_m^2 - (\omega + i\Gamma)^2}, \quad (4.1)$$

olarak tanımlanmıştır. Burada, $S_{m,ij}$ titreşim modu uzunluğunu, ϵ_{ij} elektronik statik dielektrik tensörünü, Ω_0 birim hücrenin hacmini ve ω_m ise enine optik kiplerin frekanslarını göstermektedir. Sabit Γ değeri ise rezonans frekansında $\epsilon(\omega)$ 'nin ıraksaması için koyulan sönüm katsayısıdır. Sistemin kip titreşiminin büyüklüğü (Giannozzi et al, 1991)

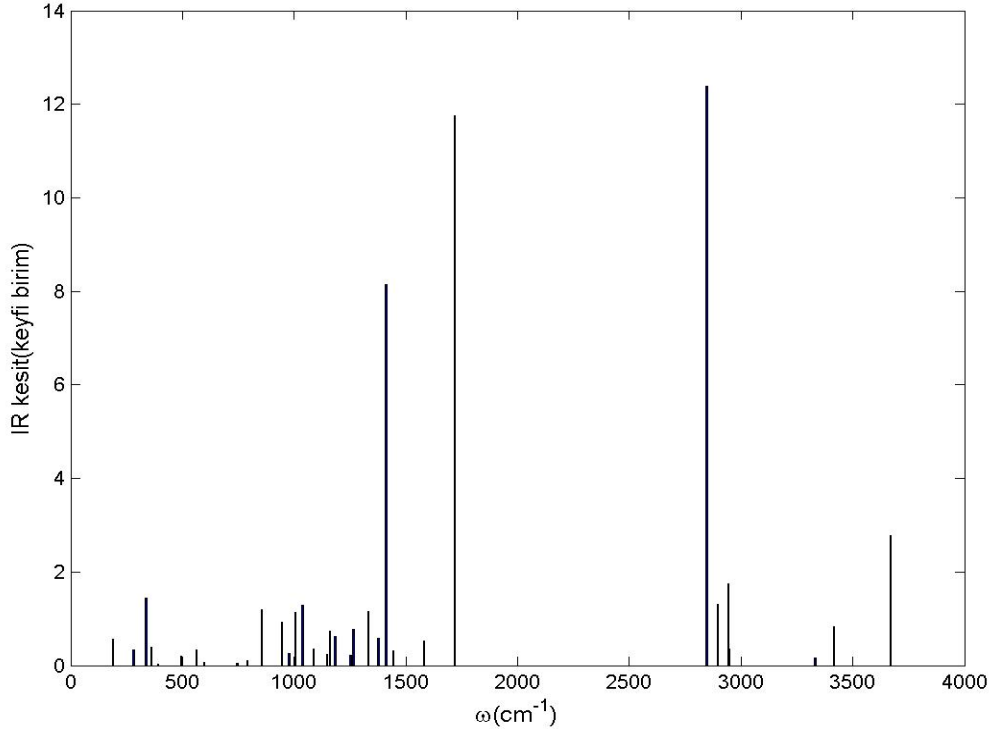
$$S_{m,ij} = \left[\sum_{\tau,i'} L_{ii',\tau}^* U_m(\tau,i') \right] \left[\sum_{\tau,j'} L_{jj',\tau} U_m(\tau,j') \right] \quad (4.2)$$

formunda verilir. Burada $L_{ij,\tau}^*$ Born etkin yükü ve $U_m(\tau,i)$ m. kip için i doğrultusundaki τ atomun yerdeğiştirmesi olarak tanımlanır. Bu yöntem kullanılarak, L-Leucine aminoasiti için elde edilen titreşim frekansları ve bu frekanslara karşılık gelen kızılötesi saçılma kesitleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

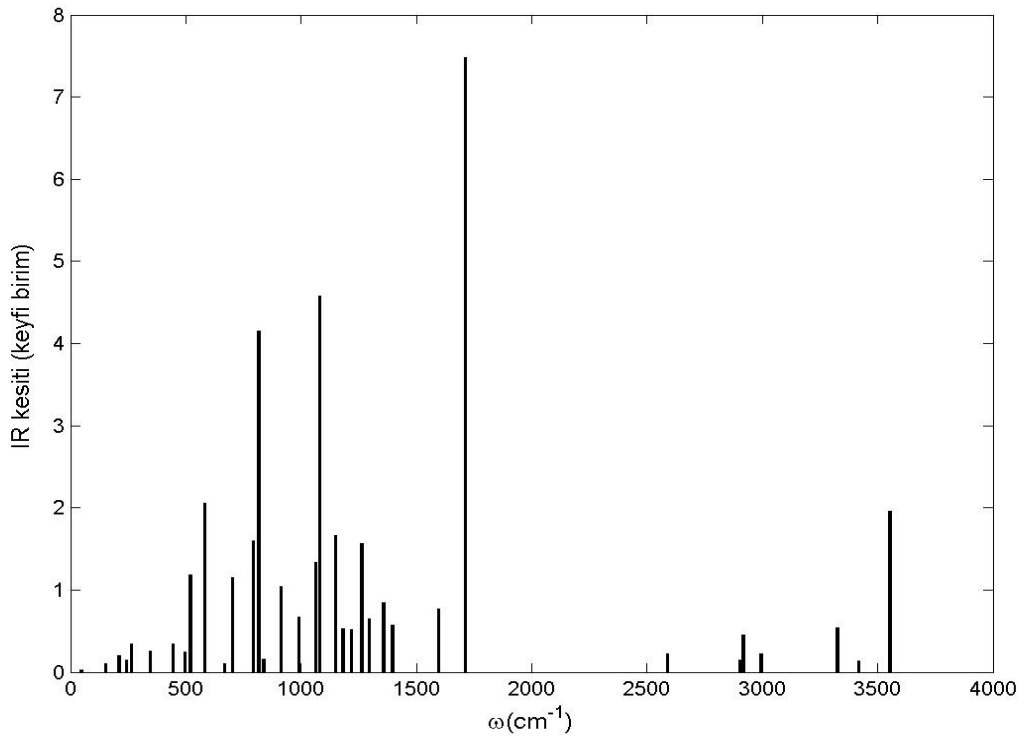


Şekil 4.3. L-Leucine için elde edilen IR spektrumu.

L-serin ve cysteine için elde edilen frekansa bağılı kızılötesi saçılmaları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5' de sırasıyla gösterilmiştir.

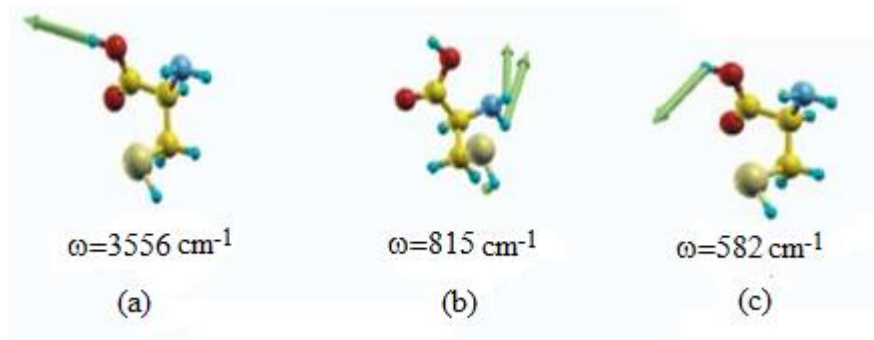


Şekil 4.4. L-serin için IR spektrum.



Şekil 4.5. Cysteine için IR spektrumun gösterimi.

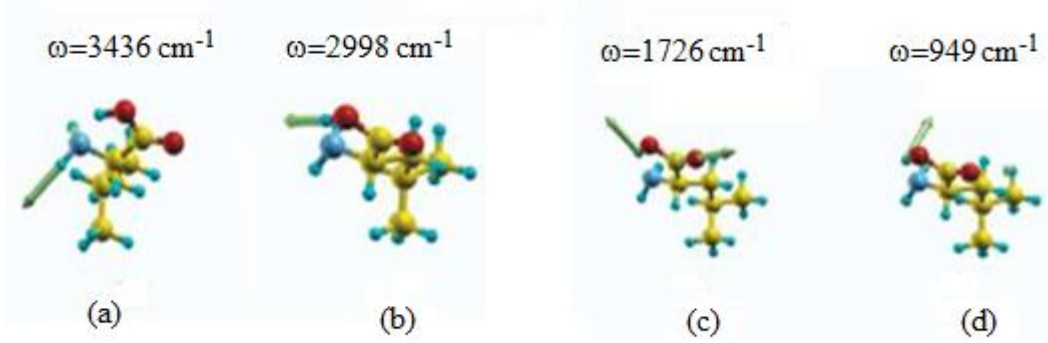
Frekansa bağlı kızıl ötesi kesitleri aminoasitten aminoasite değişmektedir. Bunun nedeni temel yapının dışında herbirinin rezidü kısmının farklı atomlardan oluşmasıdır. Bu farklılığı görmenin diğer bir yolu aminoasitleri hakkında en önemli bilgileri veren titreşim kipleri, O-H titreşimleri ve N-H titreşimlerin değerlerini incelemektir. Cysteine aminoasiti için elde edilen O-H ve N-H titreşim kiplerinin bazıları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Cysteine için elde edilen titreşim kiplerinin bazıları.

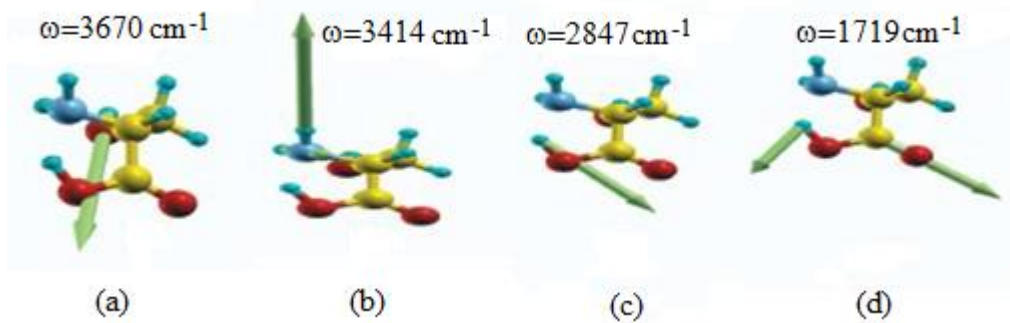
Şekil 4.6' dan görüldüğü gibi cysteine aminoasitinin 3356 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 815 cm^{-1} de N-H simetrik gerilmesi ve 582 cm^{-1} de ise O-H salınım titreşimi

göstermektedir. L-Leucine için incelendiğinde dört tane önemli kip elde edilmiştir (Bkz. Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. L-leucine için elde edilen titreşim kiplerinden bazıları.

3346 cm^{-1} 'de N-H asimetric bağ gerilmesi, 2998 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 1726 cm^{-1} de çift O-H gerilmesi ve 949 cm^{-1} de ise O-H salınım titreşim kipi gözükmektedir. L-serin molekülü incelendiğinde elde edilen bazı kipler Şekil.4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. L-serin için elde edilen bazı titreşim kiplerinin gösterimi.

Şekil 4.8'den görüldüğü gibi, 3670 cm^{-1} de O-H gerilmesi, 3414 cm^{-1} de N-H asimetric gerilmesi, 2847 cm^{-1} de O-H asimetric gerilmesi ve 1719 cm^{-1} de makaslama kipi gözükmektedir. Her üç aminoasit için yukarıda tanımlanan kipler birbirinden farklı frekans değerlerine sahiptir. Yapıdaki bağlanmaların farklılık göstermesi sonucu bu farklar doğmuştur. Bu farklılar sonucunda sistemin diğer özellikleri de değişmektedir. Bu üç aminoasite ait polarizebiliteler ve dielektrik sabitleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

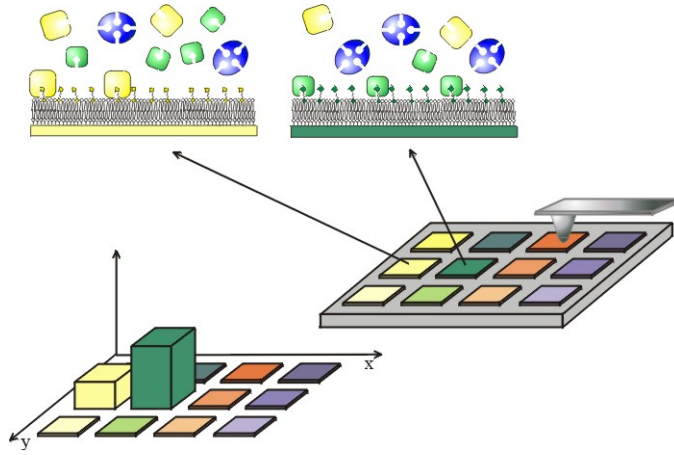
Çizelge 4.1. Aminoasitleri için YMPF'den elde edilen polarizibilite ve dielektrik sabitleri.

Aminoasit	$\alpha (A^3)$			$\alpha_{av} (A^3)$	ϵ			ϵ_{av}
L-Leucine	19.370	0.630	0.540	17.770	1.820	0.027	0.023	1.75
	0.630	16.150	0.330		0.030	1.680	0.014	
	0.540	0.330	17.790		0.022	0.014	1.750	
L-Serin	11.030	-1.070	-0.120	10.600	1.470	-0.046	-0.005	1.59
	-1.070	9.310	-0.002		-0.046	1.390	0.000	
	-0.120	-0.003	11.470		-0.005	0.000	1.490	
Cysteine	16.040	-1.110	-1.300	14.570	1.680	-0.047	-0.055	1.62
	-1.110	14.280	0.420		-0.047	1.610	0.018	
	-1.300	0.420	13.380		-0.055	0.018	1.570	

Yüksek frekanslı titreşim kipleri karboksili ve amino grupları arasındaki mevcut hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Bu titreşim kipleri N-H gerilmesi ve karbon-oksijen bağları arasında oluşan gerilmelerdir. Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi dielektrik ve polarizibilite tensörleri birbirlerinden farklıdır. Karboksili asitlerin IR spektrumlarında ortaya çıkan O-H gerilmesi (3050 cm^{-1}) ve C-O gerilmesi (1295 cm^{-1}) her üç aminoasitin teorik incelemesinde gözükmemektedir. Biyokimyasal öneme sahip amid I (1650 cm^{-1}) ve amid II (1540 cm^{-1}) olarak adlandırılan ve proteinlerin amid ana zincirini (backbone) temsil eden $1700\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki titreşim bandları teorik olarak bulunmuş oldu. Elde edilen tüm bu değerler, benzer bir yöntem kullanarak farklı aminoasitleri inceleyen Tulip and Clark'ın sonuçlarıyla uyumludur.

5. YARIİLETKEN YÜZEY İLE AMİNOASİTLERİN ETKİLEŞMESİNİN İNCELENMESİ

Nanoteknolojideki son gelişmeler biyomalzemelerin yarıiletken ve metalik yüzeyler üzerine yerleştirilmesinin kontrol edilebileceğini göstermektedir. Bunun sonucunda biyoteknoloji olarak adlandırılan yeni ileri düzey elektronik ortaya çıkmaktadır. Aminoasitlerin yüzeye olan etkileşmelerinin ayrıntılı bilinmesi, teknolojik uygulamalarının çok olabileceği düşünülürse, bu tür çalışmaların önemi zamanla artacaktır. Teknolojik uygulamalara verebileceğimiz en güzel örnek biyosensörlerdir (Bkz. Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Biyosensörler için şematik gösterim.

İyi bir biyosensör yapmak için sensörde kullanılacak molekül ile yüzey arasındaki etkileşmelerin detaylı olarak bilinmesi gerekir. Son zamanlarda yapılan deneysel incelemeler, yarıiletken yüzeyler üzerine küçük peptitlerin adsorpsiyonunun peptid yapısını ve yüzeye olan etkileşmeyi çok fazla etkileyeceğini göstermiştir (Whaley et al, 2000, Goede et al, 2004). Bu deneysel çalışmaların ışığında yüzey özelliklerinin etkisinin net olarak bilinmediği bazı teorik modeller geliştirildi (Bachmann and Yanke, 2006, Mesa, 2005, Moghaddam, 2002). Bu modellerde yüzeye moleküllerin etkileşmeleri neredeyse hiç katılmamıştır. Yüzey etkisini katmak için literatürde, küçük organik moleküllerin yarıiletken yüzeylerle etkileşmesi YFT yardımıyla incelenmektedir. Örneğin, benzenin Si(100)-(2x1) yüzeyiyle etkileşmesi (Hofer et al, 2001), organik moleküllerin silikon yüzeyine bağlanmasının incelenmesi (Johnston and Nieminen, 2007), cyclopentene'nin

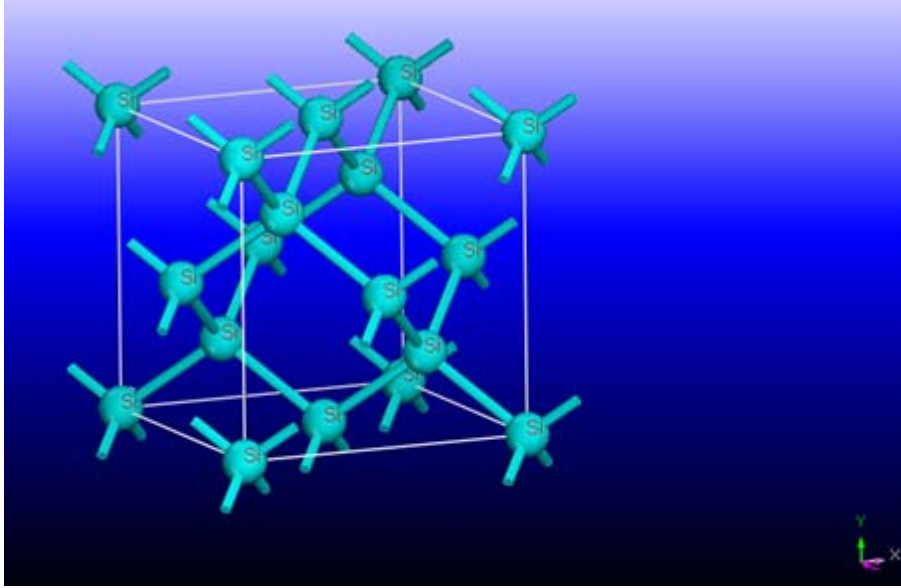
Si(001) yüzeyine adsorpsiyonunun incelenmesi (Cho and Kleinman, 2001) ve methanol'un Si(100)-(2x1) yüzeyine bağlanmasının incelenmesi (Carbone and Larsson, 2005) ve bunun gibi pek çok çalışma listenebilir. Organik moleküllerin yüzeyle etkileşmesi çok fazla incelenirken, yarıiletken yüzeyler ile aminoasitlerin etkileşmesinin YFT ile incelenmesi ile ilgili literatürde yalnızca birkaç, ayrıntısız hesap bulunmaktadır. Bunlar, cysteine'nin silikon yüzeyinin elektronik yapısını nasıl değiştirdiğinin incelenmesi (Cucinotta et al, 2005) ve glycine'nin Si(100)-2x1 yüzeyiyle gerçekleştirdiği yüzey reaksiyonlarının incelenmesidir (Qu et al, 2004). Bu çalışmalarda, aminoasitin sahip olduğu birden fazla konformasyonundan yalnızca bir tanesi için yüzeyle nasıl etkileştiği ve etkileşmeler sonucunda ne gibi değişimler olduğu incelenmiştir. Halbuki, etkileşmelerin türü, hangi atomlar arasında bağ oluşacağı ve elektronik yapının nasıl değişeceği gibi pek çok fiziksel bilgiye, olası tüm konformasyonların incelenmesi sonucu ulaşılabileceği varsayılır. Tezde bu varsayımdan yola çıkarak, yarıiletken yüzey ile amino asitler arasında gerçekleşecek olaylar hakkında detaylı bilgiler verecek iki örnek seçildi. Bu bölümde aynı yüzey üzerine alaninedipeptide ve serin molekülleri gönderilerek yüzeyle bu amino asitler arasında nasıl bir etkileşme gerçekleştiği detaylı bir biçimde incelendi. İlk olarak alaninedipeptide ile Si(100)-2x1 asimetric yüzeyi arasındaki etkileşme göz önüne alındı. Bu incelemeden elde edilen bilgiler ile serin molekülünün bu yüzeyle olan etkileşmeleri ayrıntılı bir biçimde incelendi.

5.1. Yüzeyin Oluşturulması ve Parametrelerin Belirlenmesi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisinin özetlendiği bölümden de hatırlanacağı gibi hesap yaparken başlangıç olarak kullanacağımız parametreleri belirlemek gerekmektedir. Hesaplamalarda kullanılacak parametrelerin nasıl seçildiğini anlaşılır bir şekilde vermek için karmaşık olan yüzey durumları yerine bulk silisyumu seçmek iyi bir örnek olacaktır. YFT için gerekli parametreleri belirlemeden önce silisyum kristalı hakkında kısa bir bilgi verildikten sonra hesaplarımızda kullanacağımız düzlem dalga öz uyum paket programı için bu kristal yapıya ait enerji kesme parametresi ve örgü sabitinin nasıl bulunduğu anlatılacaktır. Bu örnekten sonra, yüzeyin yapılandırılması (reconstruction) ve yüzeyin nasıl oluşturulduğu hakkında verilecek kısa bir bilgiden sonra hesaplamalara geçilecektir.

5.1.1. Bulk silisyum

Silisyum elmas yapısında kristalleşir ve uzay örgüsü yüzey merkezli kübiktir (fcc). Bu örgünün her noktasında bulunan ilkel bazda 000 ve $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ konumlarında özdeş iki silisyum atomu bulunur. Şekil 5.2' de elmas yapısının dördlü bağ özelliği gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Silisyum kristal yapısı ve dördlü bağ düzeni.

Her atomun en yakın komşu sayısı 4 ve ikinci en yakın komşu sayısı ise 12 dir.

5.1.2. Düzlem Dalga Öz-Uyum Alan Programı (PWSCF)

Baroni ve arkadaşları tarafından geliştirilen PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field) programı (Baroni et al, 1987), pek çok kristal yapıdaki metaller ve yalıtkanların, verilen Bravais örgüsü ve grup simetrisiyle YFT içerisinde düzlem-dalga baz setlerini, Vanderbilt ultrasoft sanki-potansiyelleri (Vanderbilt, 1990) klasik Hamann-Schlüter-Chiang sanki-potansiyellerini (Haman et al, 1979) kullanarak, elektronik bant yapısını, elektronik durum yoğunluğunu ve toplam enerjisini hesaplayan bir programdır. Bu program;

- Taban durum enerjisi ve tek-elektron (K-S) orbitallerinin hesaplanmasında,

- Atomik kuvvetlerin, zorlanmaların, yapısal kararlı durumların belirlenmesinde,
- Taban-durum Born-Oppenheimer yüzeyindeki moleküler dinamik çalışmalarında,
- Kararsız-hücre moleküler dinamik çalışmalarında,
- Fonon frekansları ve herhangi bir genel dalga vektöründeki özvektörlerin hesaplanmasında,
- Metallerde elektron-fonon katsayısı hesaplamalarında,
- Gerçek uzayda atomlar arası kuvvet sabitleri hesaplamalarında,
- Üçüncü derecede harmonik olmayan fonon ömrü hesaplamalarında,

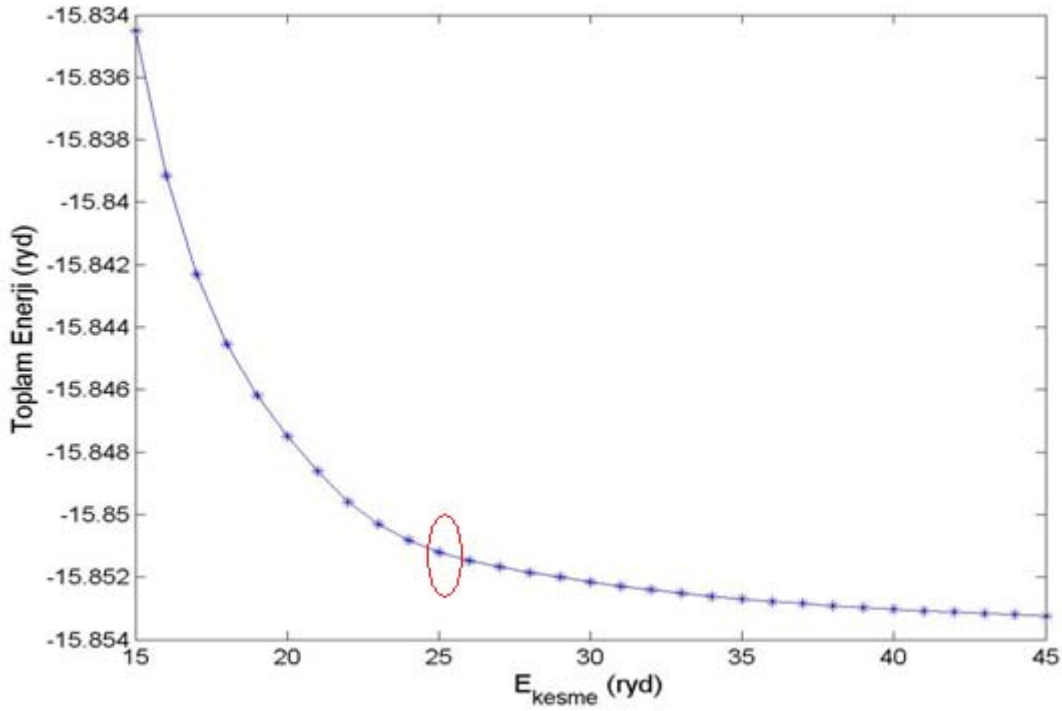
çok başarılı sonuçlar vermektedir. PWSCF programı, Şekil 3.3.'te şematik olarak verilen akış diyagramında olduğu gibi, periyodik örgü iyon merkezleri ve diğer valans elektronlarının oluşturduğu potansiyel içindeki bir valans elektronu için, öz-uyum yardımıyla K-S denklemlerini çözer. K-S denklemleri, orbitalleri sınırlı bir düzlem dalga baz setiyle genişletilir ve bu işlem iterasyon tekniğiyle çözülen özdeğer problemini kolaylaştırır.

Program, katının nokta grup simetrisini kullanarak, yük yoğunluğu ve toplam enerjiyi hesaplamak için gerekli olan işlem sayısını azaltır. Bu niceliklerin hesabı, yapısal (örgü sabitleri, hacim modülü ve elastik sabitleri) ve dinamiksel (fonon frekansları) özelliklerini, yapısal faz geçişlerini ve katı üzerindeki basınç etkilerini açıklamaya izin verir.

5.1.2. PWSCF ile silikonun bant yapısının bulunması

Bloch teoremi, Brillouin bölgesi içindeki \mathbf{k} -vektörleri ile elektronik durumların sınıflandırılmasına izin verir. Önceki bölümlerde anlatıldığı gibi dalga fonksiyonları sonlu bir düzlem dalga baz seti cinsinden yazılır. Kesme kinetik enerjisi ve kullanılan düzlem dalgalar arasındaki ilişki $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{kesme}$ şeklindedir. Burada , E_{kesme} dalga fonksiyonunun büyüklüğünü sınırlar. Hesaba başlamadan önce seçilen sanki potansiyel için enerji kesme parametresinin belirlenmesi gerekir. Bu

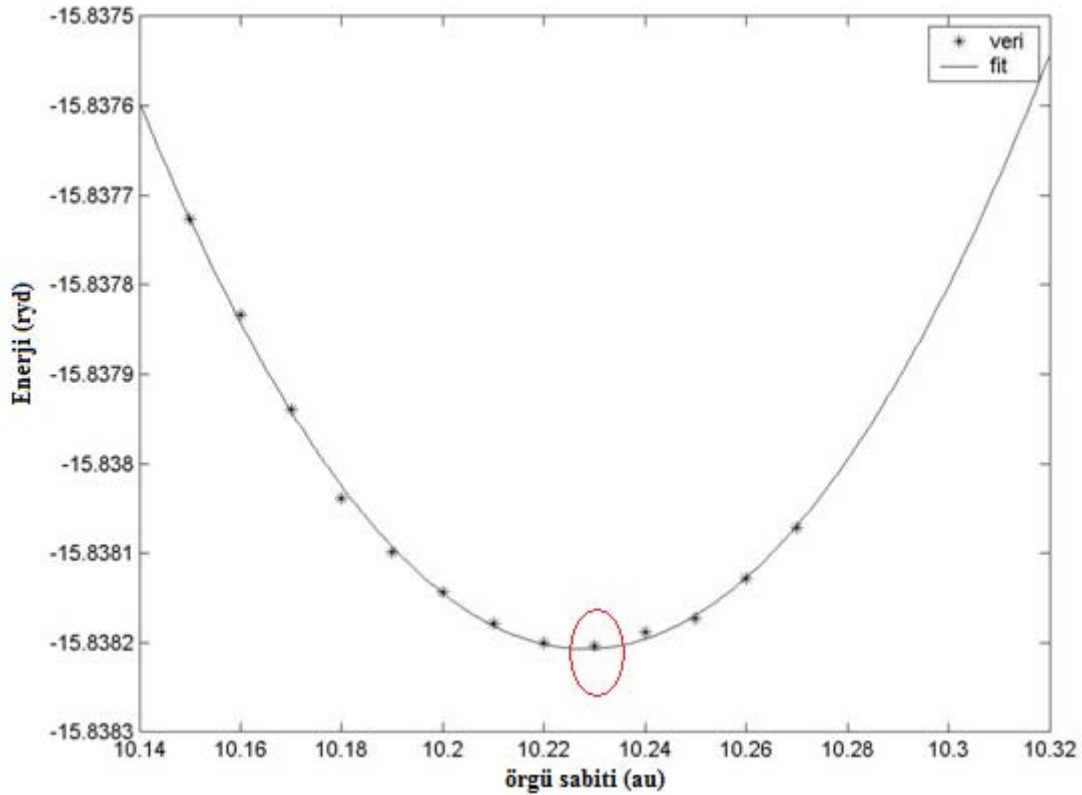
parametre belirlenirken farklı kesme enerjilerinde sistemin toplam enerji hesabı yapılarak ve yakınsama değeri görülerek karar verilir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. Enerji kesme parametresinin belirlenmesi.

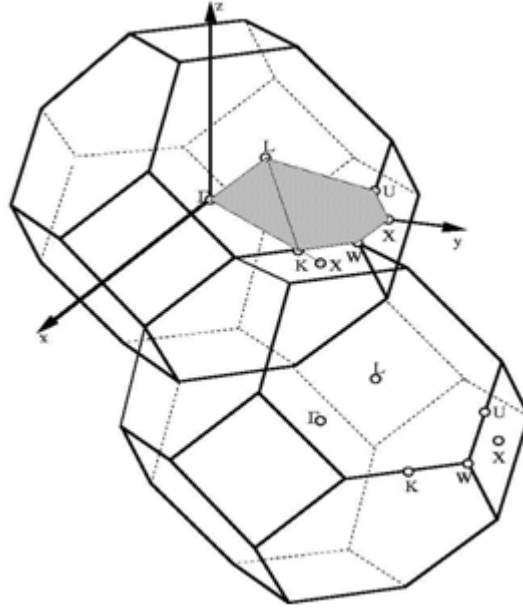
Şekil 5.3'den görüldüğü gibi kesme parametresinin 25 ryd değerinde enerji değişimi virgülden sonra üçüncü basamakta gerçekleştiğinden enerjiler arasındaki fark 1mryd değerinden küçük olacaktır. Bu nedenle, bu noktada sistemin enerjisi yakınsamaya başlamaktadır. Böylece $E_{kesme} = 25$ ryd olarak alınabilir. Enerji kesme değeri dolayısıyla G_{max} değeri belirlendikten sonra yapılması gerekli ikinci işlem Brillouin bölgesi içindeki k noktalarının belirlenmesidir. Sistemin toplam enerjisini hesaplamak için Brillouin bölgesinde ki tüm dolu durumlar üzerinden toplam alınmalıdır. İlk olarak düzgün bir ağ oluşturulur. Brillouin bölgesi N parçaya bölünür. Simetri işlemleri sonunda eş değer k noktalar kümesi belirlenir. Toplam N tane k noktası olduğunu düşünürsek bu k noktalarının n_i tanesinde birbirine eşit ise bunların oluşturduğu grubun ağırlığı n_i/N olacaktır. Bu yöntem Monkhorst-Pack yöntemi olarak bilinir (Monkhorst-Pack, 1976). Eş değer k noktaları oluşturulduktan sonra indirgenemez Brillouin bölgesinde bu noktalar yerleştirilerek her bir k nin ağırlık değeri hesaplanır. Silikonun örgü sabitini hesaplamak için Monkhorst-Pack yöntemi kullanılarak farklı ağırlığa sahip 10 tane k noktası

kullanıldı. Yüzey hesaplarında da kullanılacak olan Perdew-Zunger (LDA) exch-corr kodlu sanki potansiyeli için yukarıdaki k ve enerji kesme değerleri kullanılarak farklı örgü parametrelerine karşı toplam enerjinin değişimi hesaplandı. 25 ryd' lik kesme enerjisi değerinde kristalin minimum enerji değerine karşılık gelen örgü sabiti 10,23 (a.u.) olarak bulundu (Bkz. Şekil 5.4). 1 (a.u.)=0,529177249 Å olduğundan kristalin örgü sabiti 5.41 Å olarak bulunmaktadır. Bu değer deneysel değer olan 5.43 Å ile uyum içindedir.



Şekil 5.4. Örgü sabitinin YFT ile tayini.

Örgü sabiti ve enerji kesme parametresi belirlendikten sonra sistemin elektronik özelliklerini belirlemek için simetri noktalarına bağlı olarak enerjinin nasıl değiştiği bulunabilir. Bu tür bir hesap için yüzey merkezli kübik yapının simetri noktalarının bilinmesi gerekir. Yüzey merkezli örgü için birinci Brillouin bölgesi Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Buradaki taralı bölge birinci Brillouin bölgesinin 1/48'i olan indirgenmiş birinci Brillouin bölgesini gösterir (Srivastava,1990). Bu bölgenin sadece 1/48'i farklı noktalar içerir. Birinci Brillouin bölgesinin tamamı bu taralı bölge ile doldurulabilir. Bölge içinde yer alan diğer noktaların simetrik olarak eşdeğerleri bu 1/48'lik kısımda vardır.



Şekil 5.5. Yüzey merkezli kübik için birinci Brillouin bölgesi.

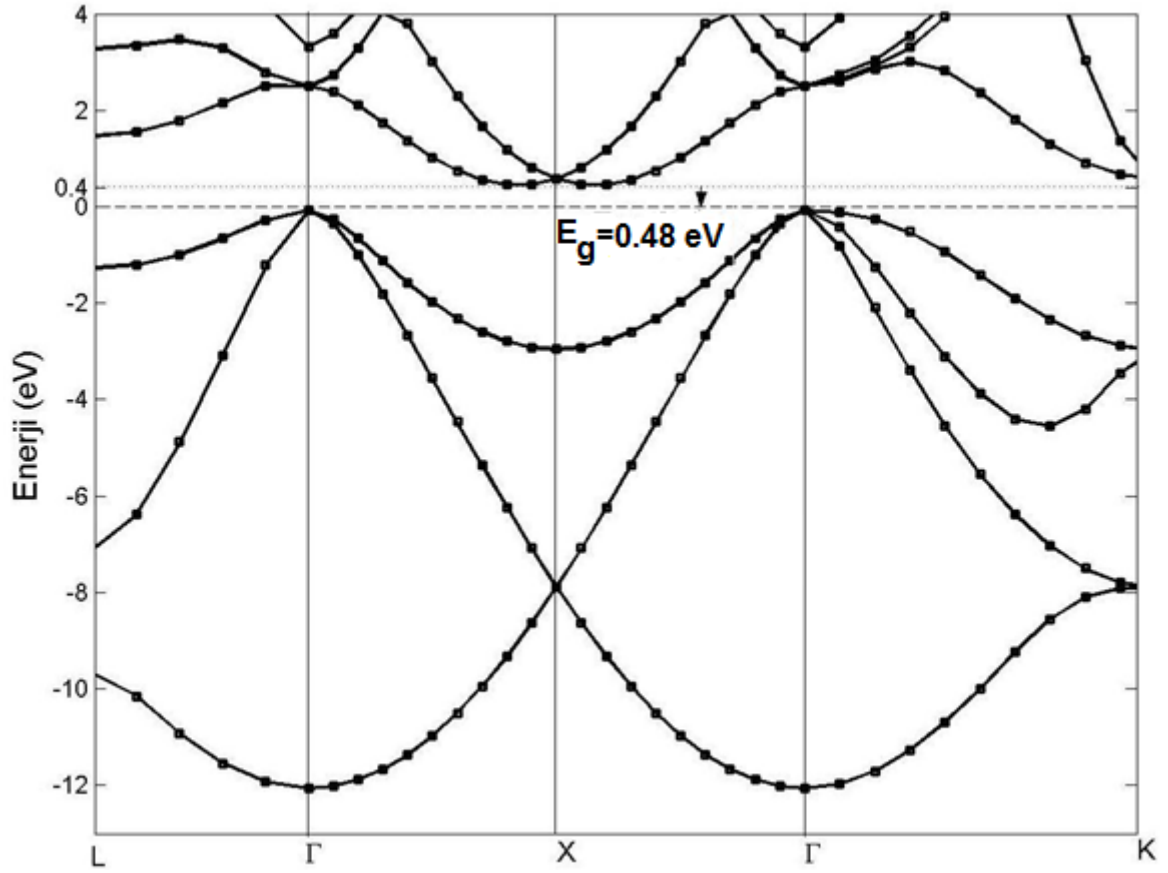
Şekil 5.5' deki Γ , L , K , X , W , U noktaları temel simetri noktaları olarak adlandırılır. Temel simetri yönlerinin gösterilişi:

$$\Delta = \Gamma(0,0,0) - X(0, \frac{2\pi}{a}, 0)$$

$$\Sigma = \Gamma(0,0,0) - K(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0) \quad (5.1)$$

$$\Lambda = \Gamma(0,0,0) - L(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

Bu simetri noktalarından yararlanarak silisyumun kristal yapısına ait bant yapısı elde edilebilir. 25 ryd'lik kesme enerjisinde ve kendi hesapladığımız örgü sabitleri kullanılarak elektronik bant yapısı hesaplandı. Hesaplanan değerler yüksek simetri yönleri boyunca çizilerek Şekil 5.6' da gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Silisyumun bant yapısının gösterimi.

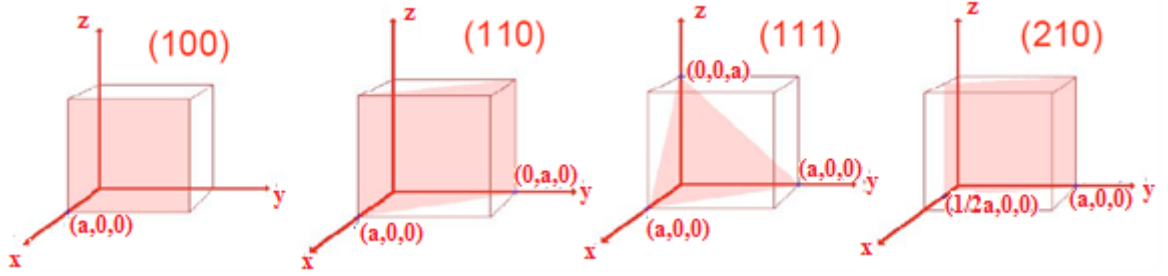
Şekil 5.6'dan açıkça görüldüğü gibi, YFT hesaplarında bant yapısı doğru tahmin edilmekle birlikte yasak enerji bant aralığı tam olarak bulunamamaktadır. Bu YFT nin eksiklerinden biridir.

5.1.3. Silisyum yüzeyi ve yapılandırma

Uzayda bir kristal düzlemi, farklı doğrular üzerinde bulunan üç nokta ile belirlenir. Her bir düzlem için indisler tanımlanarak yüzey rahatlıkla tanımlanmaktadır. Bu indisler şöyle tanımlanır (Kittel, 1986):

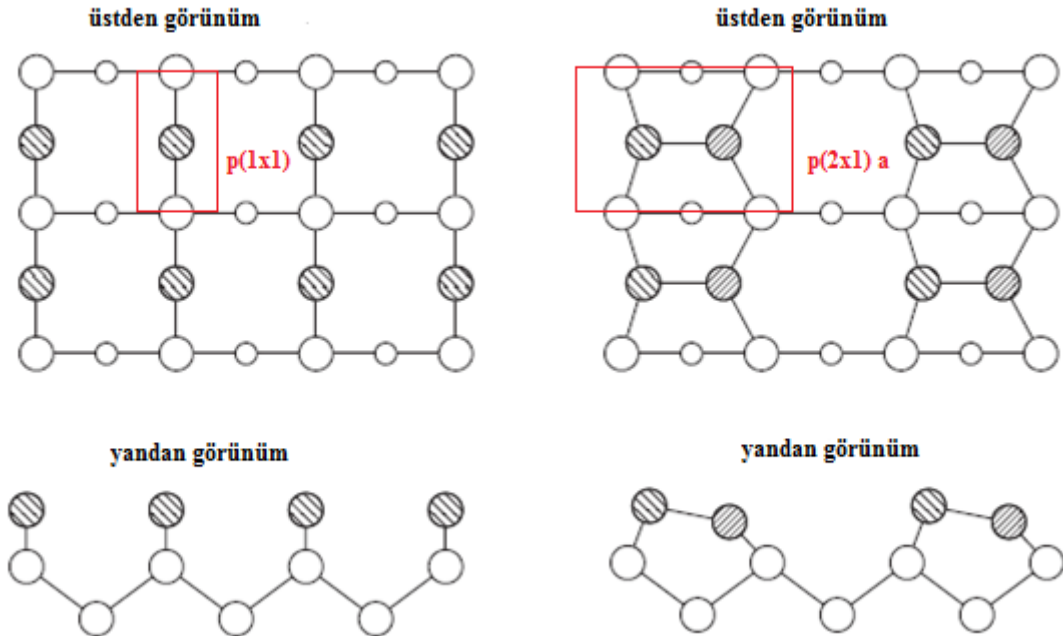
- Tanımlanmak istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri cinsinden ifade edilir. Bu eksenler ilkel hücrenin eksenleri olmak zorunda değildir.
- Elde edilen bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur. Bu indis kümesine Miller indisleri

adı verilir. Kübik kristalin en önemli düzlemlerinin indisleri Şekil 5.7’de gösterilmiştir.



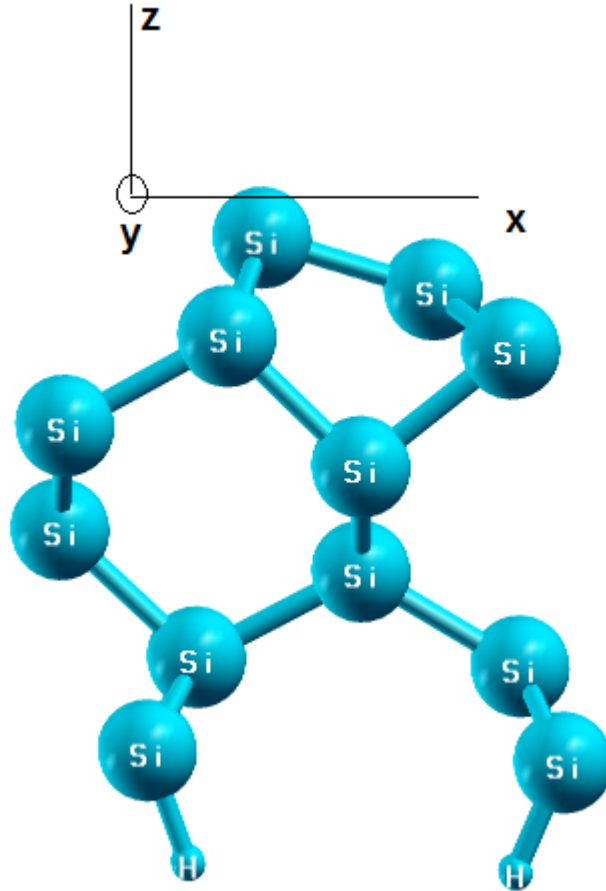
Şekil 5.7. Kübik bir kristalde bazı önemli düzlemlerin indisleri.

Kristal yüzeyleri hakkında verilen bu kısa bilgiden sonra hesaplamalarımızda kullanacağımız silikon yüzeyi hakkında bilgiler verebiliriz. Silikon yüzeyleri son 40 yılda deneysel teknikler kullanılarak detaylıca incelenmiştir. Silikon (100) yüzeyi, pek çok silikon tabanlı aletlerin yapımında çok fazla kullanıldığından son derece önemlidir. Bu kadar önemli olmasının nedeni kısmende olsa yüzeyde meydana gelen yapılandırmaların diğer yüzeylerden daha basit olmasıdır. Bu çalışmada bu nedenle 100 yüzeyi ele alınmıştır. Si(100) yüzeyinin farklı yapılandırmaları vardır. Bu yapılandırmalardan yalnızca ikisi Şekil 5.8’ de gösterilmiştir.



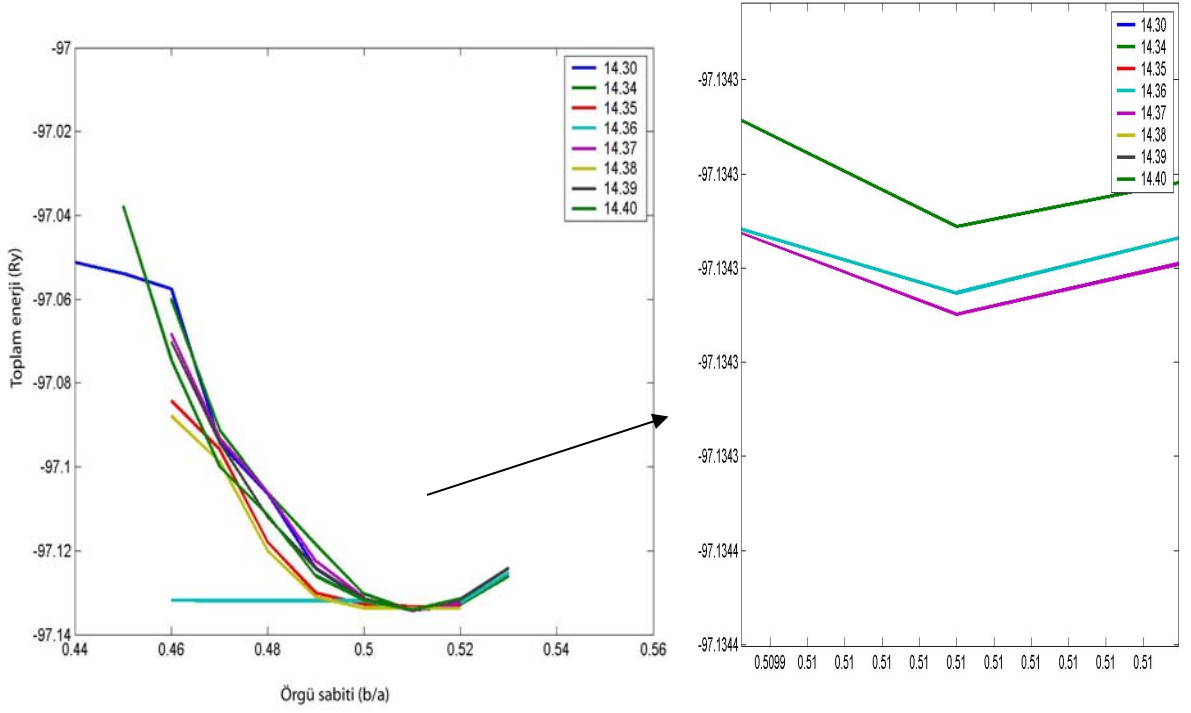
Şekil 5.8. Bu çalışmada kullanılan yüzeyin ideal durumu ve p(2x1) asimetrik yapılandırmalarının gösterimi.

Şekil 5.8'de koyu olarak verilen atomlar yüzey atomlarını gösterirken beyaz olanlar alt tabakalardaki atomları göstermektedir. Kristalin yüzeyde simetrisinin bozulması istenmeyen elastik durumların oluşmasına neden olur. Oluşan bu elastik durumlar yarı dolu doymamış bantların (dangling bond) oluşmasına neden olur. Bu durumda kovalent bağlar kopar ve bunun sonucunda yapı metalik davranış gösterir. Ancak pek çok yarıiletken olduğu gibi silisyum yüzeylerinde de, yüzey atomları yeni bir yapılandırma meydana getirerek doymamış bağların doymasına neden olurlar ve yüzey tekrar yarı iletken olur. Bu olay yeniden yapılandırma (reconstruction) olarak bilinir. Hesaplamalara başlamadan önce bulk silisyum yüzeyini (100) doğrultusunda keserek kullanacağımız geometriyi elde ettik. Elde ettiğimiz bu geometriyi Şekil 5.8'de gösterildiği gibi üst kısımda bulunan atomları p(2x1) asimetrik yüzey dizilimini oluşturacak biçime getirdik. Hesaplamaya başlamadan önce alt yüzeye ait yüzey silisyum atomlarını hidrojen atomlarıyla doyurarak kararlı hale gelmesini sağladık. Bu durum da elde edilen yedi tabakadan oluşmuş geometri Şekil 5.9' de gösterilmiştir.



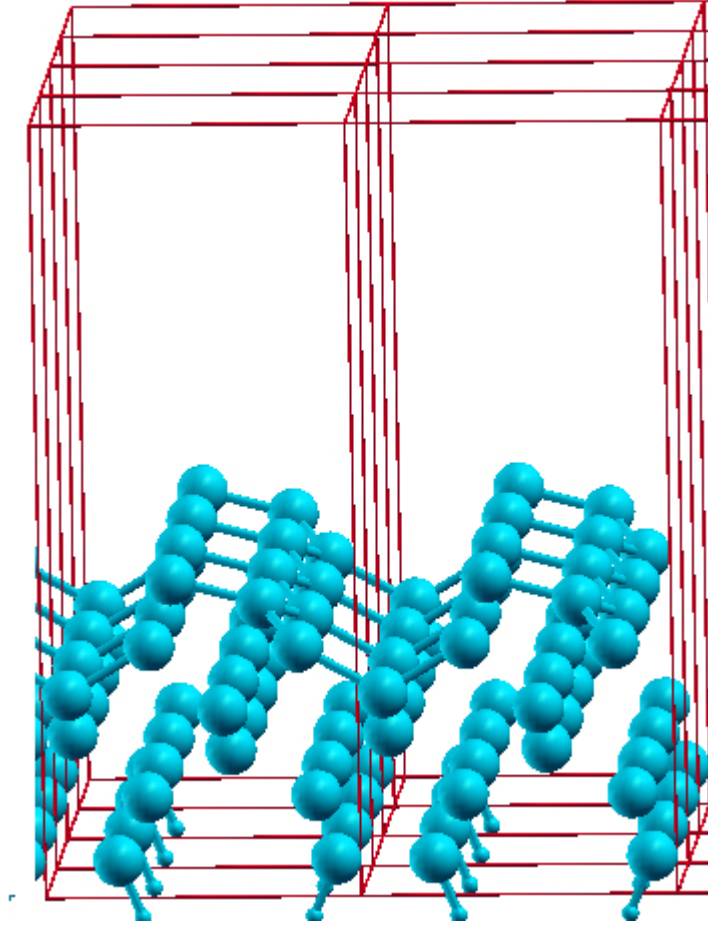
Şekil 5.9. Silisyum (100)-(2x1) asimetrik yüzeyinin gösterimi.

Elde edilen bu geometri hesaplamalarımız için yeterli uzunlukta yüzey geometrisi oluşturamamaktadır. Bu geometriyi oluştururken yüzey ve molekül etkileşmelerine uygun olması için hücre ortorombik hücre olarak seçildi. Elde ettiğimiz geometrinin örgü sabitleri değerlerini bulmak için silisyum kristalinde elde etmiş olduğumuz enerji kesme parametresi ve sanki potansiyeli kullanılarak örgü sabitleri elde edildi (Bkz. Şekil 5.10).



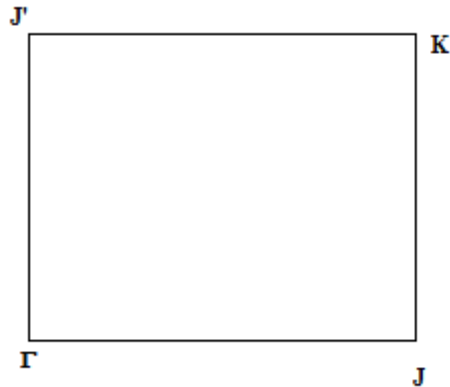
Şekil 5.10. Örgü sabitlerinin belirlenmesi

Elde edilen örgü parametreleri x yönünde $a=14.37$ au, y yönünde $b/a=0.51$ yani $b=7.33$ au ve z yönünde $c/a=2.78$ yani $c=40.0$ au olmak üzere programa uygun olarak isimlendirildi. Gerekli olan yüzeyi oluşturmak için örgü öteleme operasyonu uygulamak yeterli olur. Bu nedenle, x eksenı boyunca tüm atomlara x yönünde a kadar öteleme yaparak yeni atom koordinatları elde ettik. Aynı işemi y yönünde $4b$ kadar öteleme yaparak dört kat y-eksenı simetrisi oluşturuldu. Elde ettiğimiz yeni yüzey durumu Şekil 5.11'de gösterilmiştir.



Şekil 5.11. Öteleme sonucu elde edilen Si(100)-(2x4) asimetrik yüzeyi.

Silisyum kristal yapısından hatırlanacağı gibi bant hesaplamalarımızda kullanacağımız Brillouin bölgesinin simetri noktalarının bilinmesi gerekir. Yüzey Brillouin bölgesine ait simetri noktaları Şekil 5.12'de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. Brillouin bölgesinin simetri noktaları.

5.2. Alaninedipeptide İle Si(100)-2x1 Asimetrik Yüzeyinin Etkileşmesinin İncelenmesi

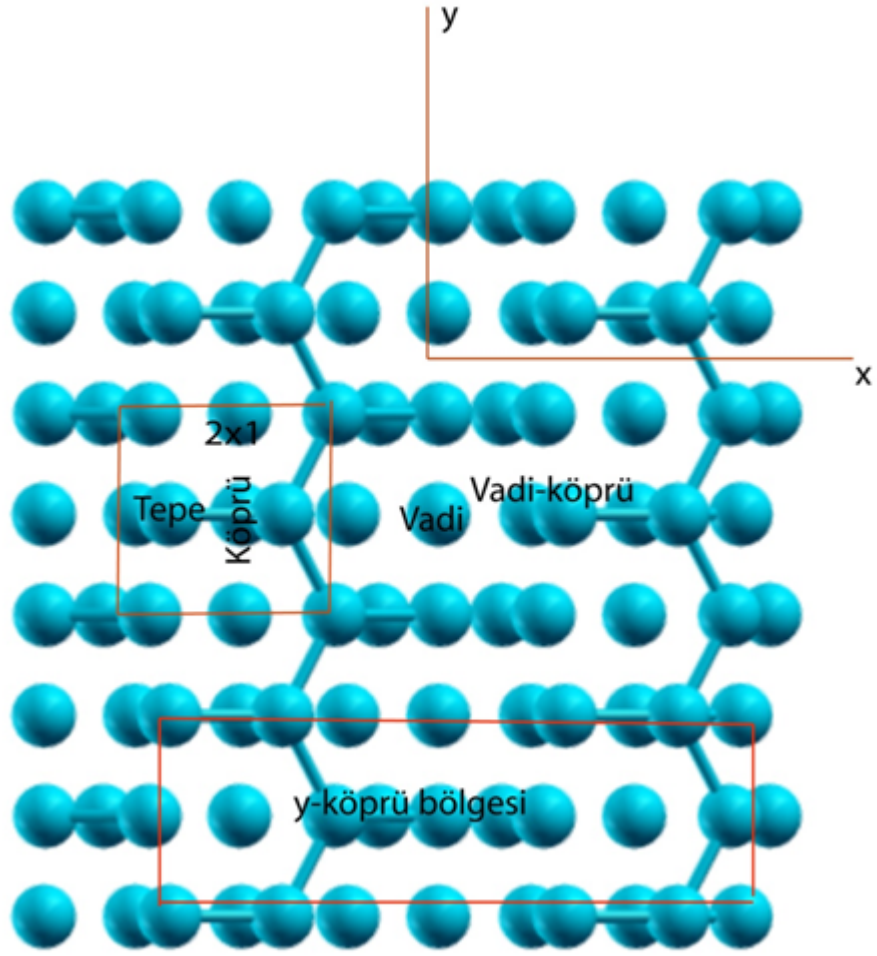
Bu kesimde alaninedipeptide ile yarıiletken yüzey arasında gerçekleşecek etkileşmeleri detaylı incelemek için tamamen ilk prensiplere dayalı kuantum mekaniksel hesap kullanan yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılacaktır. Düzlem dalgalar için kinetik enerji kesme değeri silisyum kristalinde olduğu gibi, yani $E_{kesme} = 25$ ryd olarak belirlendi. Değiş tokuş korelasyon enerjisini hesaplamak için ise YYY yaklaşımı kullanıldı. Ayrıca iyonik enerji katkısını belirlemek için silisyumda kullanılan sanki potansiyel kullanıldı. Sistem yalnızca $k=0$ noktasında yani gamma noktasında tanımlanarak hesap yapıldı bunun nedeni ise kullandığımız sistemin çok büyük olmasıdır.

5.3. Hesaplamalar ve Elde Edilen Sonuçlar

Hesaplamalar için gerekli olan parametreler yukarıdaki kısımda anlatıldığı gibi elde edildikten sonra bu parametreler kullanılarak alaninedipeptide ve yarıiletken yüzeyin kararlı durumları elde edildi. Alaninedipeptidenin ve yüzeyin en kararlı durumu Şekil 5.13 ve Şekil 5.14'de sırasıyla gösterilmiştir.

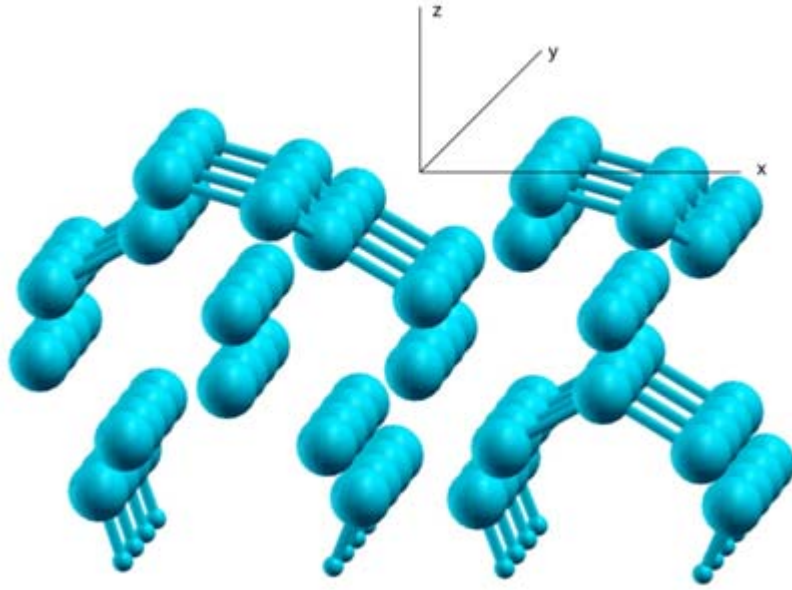


Şekil 5.13. YFT kullanılarak elde edilmiş alaninedipeptide'nin kararlı durumu.



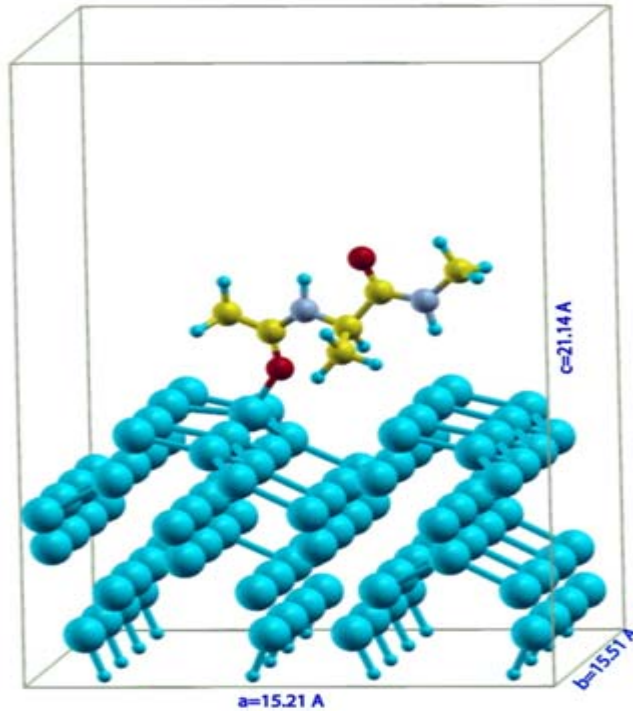
Şekil 5.14. YFT kullanılarak elde edilmiş Si yüzeyinin kararlı durumunun üstten görünümü ve adsorpsiyon için önemli simetri noktalarının gösterimi.

Bu yüzeyin yandan görünümü ise Şekil 5.15'de gösterilmiştir. Şekil 5.15'den de görüldüğü gibi yüzey 4x4 asimetrik yüzeydir.



Şekil 5.15. Yüzeyin yandan görünümü.

Yüzeyle molekül arasındaki etkileşmeyi incelemek kullanılan ortorombik süper hücrenin örgü parametreleri $a = 15.21$, $b = 15.51$ ve $c = 21.14$ Å olarak bulundu. Bu parametrelere sahip süper hücre aşağıdaki gibidir (Bkz. Şekil 5.16.).



Şekil 5.16. Yüzey molekül sistemini içeren ortorombik süper hücrenin gösterimi.

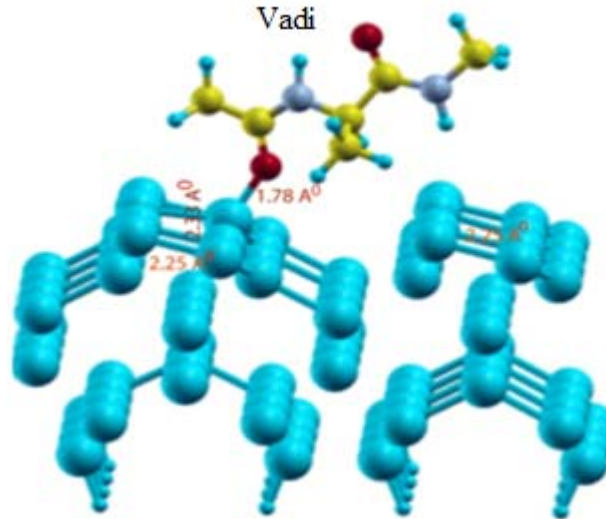
Bu parametrelere bağılı olarak aynı hücre içinde hem alanine hemde yüzeyin kendi enerjileri hesaplandığında sırasıyla toplam enerji $E_{ala} = -186.281$ ryd ve $E_{yüzey} = -777.073$ ryd olarak bulundu. Molekül yüzey etkileşmesini tam olarak belirleyebilmek için molekülün yüzeye göre alabileceği tüm olası konformasyonlar ele alınarak etkileşmenin güçlü olduğu bölgelerde hesap yapıldı. Yüzeye molekül arasındaki etkileşmenin türünü belirleyebilmek için gerekli adsorpsiyon enerjisi,

$$E_{ads} = E_{yüzey+ala} - E_{ala} - E_{yüzey} \quad (5.2)$$

denklemini kullanılarak hesaplandı. Molekülün konformasyonuna bağılı olarak elde edilen etkileşmeler alt başlıklar halinde takip eden kısımlarda incelenecektir..

5.3.1. Konformasyon 1

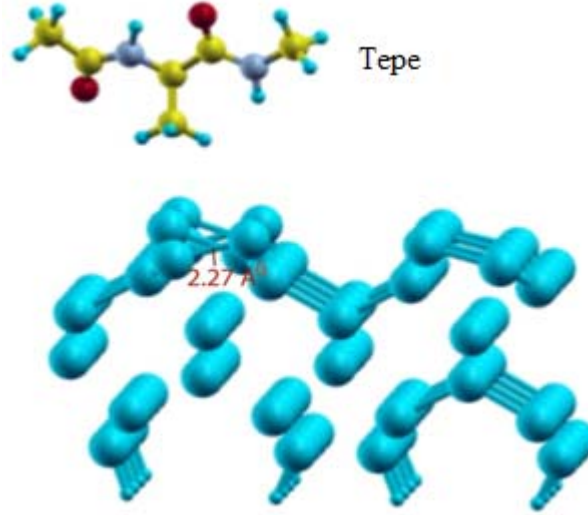
Bu konformasyonda aminoasitle yüzey arasındaki etkileşme incelenirken altı farklı durum ele alındı. Bunlardan ilki vadi yada oluk olarak adlandırdığımız bölgedir ve Şekil 5.17'de gösterilmiştir.



Şekil 5.17. Vadi durumunda yüzey aminoasit etkileşmesi.

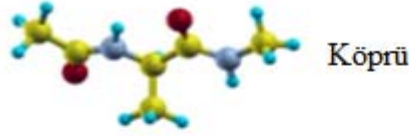
Şekil 5.17'de, yüzey molekül etkileşmesinin sonucunda kimyasal bir bağlanmanın yani kimyasal adsorpsiyon olayının gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bağlanma gerçekleşirken molekül büyük bir dönme kuvveti etkisi altında dönerken, bağlanmanın olduğu dimerin uzunluğu ve yöneliminde değişme meydana

gelmiştir. Bağlanma yada adsorplanma enerjisi yukarıdaki denklemlerle hesaplandığında bağlanma enerjisi 2.23 eV olarak bulunmuştur. Diğer bir durum ise tepe olarak adlandırılan simetri noktasıdır. Bu konformasyon incelendiğinde sistemin etkileşmeden sonraki durumu Şekil 5.18’de gösterilmiştir.



Şekil 5.18. Tepe simetri noktasına ait yüzey molekül etkileşmesi.

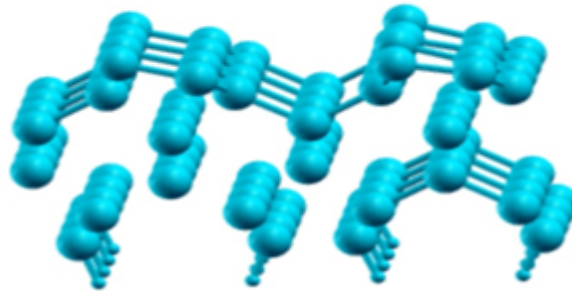
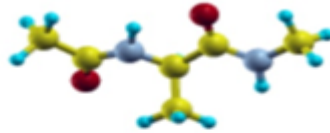
Şekil 5.18’ den, kimyasal bir bağlanmanın oluşmadığı görülmektedir. Etkileşme sonucunda yüzeyin dimer yapısı bozularak simetrik bir şekilde etkileşmenin gerçekleştiği bölgede dimerler birbirlerine göre hareket ederek yukarıdaki gibi yeni bir yüzey durumu oluştururlar. Bunun nedeni etkileşme sonucunda yüzeydeki doymamış bağların bu şekilde bir yönelim gerçekleştirerek daha kararlı hale geçmelerinden kaynaklanır. Burada van der Waals gibi zayıf bağlanmaların neden olduğu fiziksel adsorpsiyon olayı gözlemlenmiştir ve bu bağlanmanın enerjisi 0.428 eV olarak bulunmuştur. Diğer bir durum ise köprü olarak adlandırdığımız durumdur (Bkz. Şekil 5.19.).



Şekil 5.19. Köprü simetri noktasına ait yüzey molekül etkileşmesi.

Bu durumda ise, yüzey molekül etkileşmesi sonucunda, yüzeyde ve molekülde fazla bir değişim olmamıştır. Bu duruma ait bağlanma enerjisi hesaplandığında 0.178 eV olarak bulunmuştur. Vadi-köprü olarak adlandırılan durum köprü durumuna benzerlik göstermektedir ve Şekil 5.20' de gösterilmiştir. Bağlanma enerjisi 0.240 eV olarak bulunmuştur.

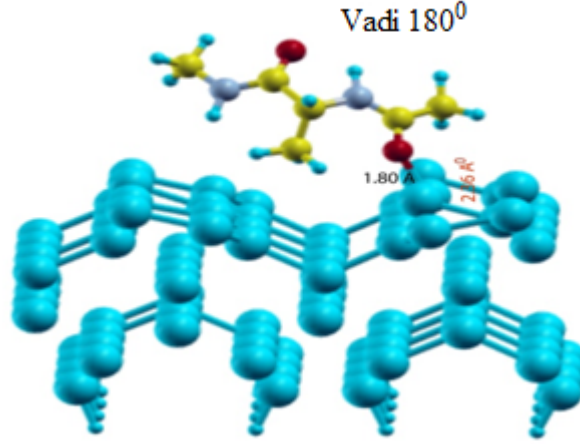
Vadi-köprü



Şekil 5.20. Vadi-köprü noktasında meydana gelen yüzey molekül etkileşmesi.

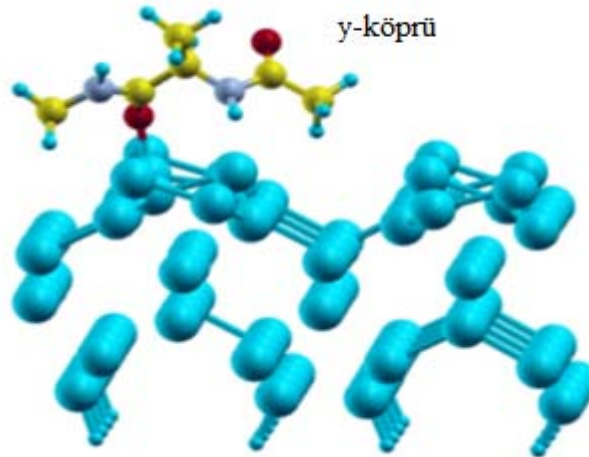
Molekülü yüzeye göre 180° döndürerek yeni bir durum elde edilebilir. Bu durum incelendiğinde vadi olarak adlandırılan durumdaki gibi bir kimyasal bağlanma gerçekleşti ve buna karşılık gelen enerji 2.037 eV olarak bulundu. Ancak bu iki durumu karşılaştırdığımızda bu durumda bağlanmanın gerçekleştiği bölgedeki Si dimerlerinin 4x2 yeni bir yüzey oluşumunu gerçekleştirecek şekilde yöneldiği

görülmektedir. Bunun dışında, molekülün açılarında ve bağlarındaki değişmelerin de etkisiyle buradaki bağlanma enerjisi daha az çıkmıştır (Bkz Şekil 5.21.).



Şekil 5.21. Vadi 180° de gerçekleşen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Konformasyon 1 için yaptığımız son inceleme, Şekil 5.15' de gösterilen y-köprü bölgesinde x-ekseni boyunca yapılan tarama sonucu elde edilen durumdur. Burada da bir kimyasal bağlanma gözlemlenmiştir. Buna ilaveten yüzeyde çok büyük bir deformasyon oluşarak her iki kısımda da dimerler 4x2 dimer dizilimini gerçekleştirecek biçimde yönelmişlerdir (Bkz. Şekil 5.22.). Enerji hesaplandığında, 1.930 eV lik bir bağlanma enerjisine sahip olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.22. y-köprü noktasında yüzey molekül etkileşimi.

Bu konformasyona ait tüm adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

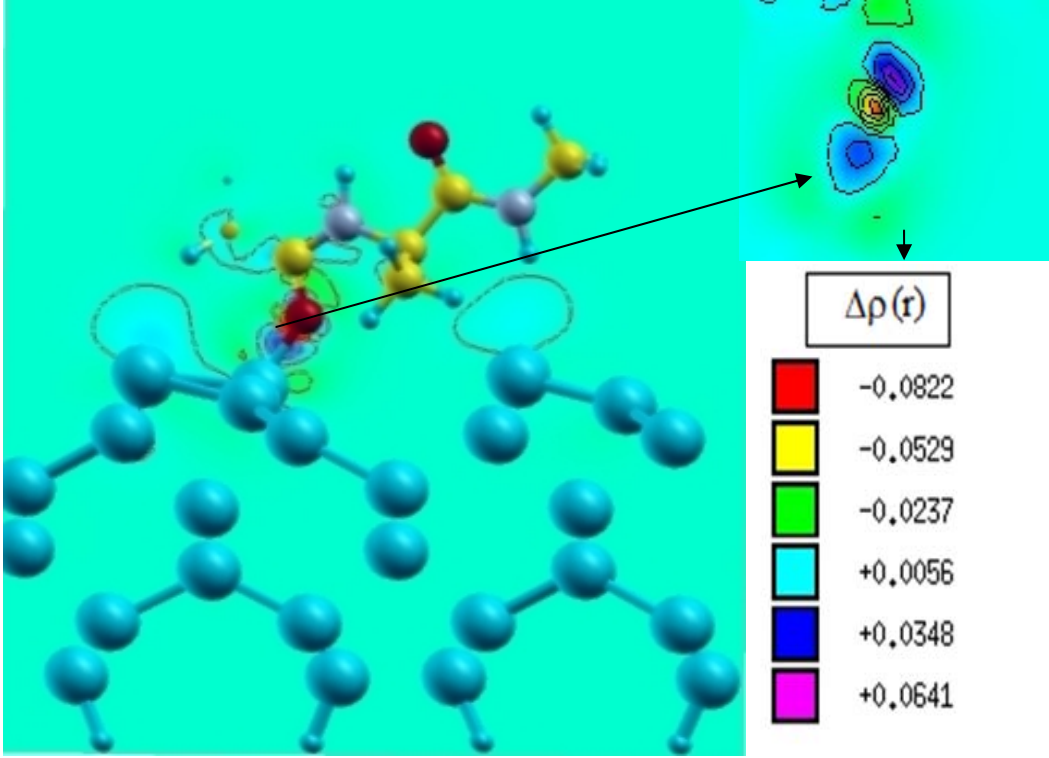
Çizelge 5.1. Konformasyon 1' de incelenen adsorplanma noktalarına karşılık gelen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (meV)
Tepe	-428
Köprü	-178
Vadi	-2230
Vadi-köprü	-240
Vadi 180 ⁰	-2037
y-köprü	-1930

Bu kısımda ayrıca en güçlü kimyasal bağlanmanın gözleendiği vadi, vadi 180⁰ ve yüzeyin etkileşme sonucu kazanmış olduğu yeni düzenlemeyi gösteren y-köprü olarak adlandırılan durumlar için etkileşmelerin yarıiletken yüzeyinde ve molekülde meydana getirdikleri değişimler incelendi. İlk olarak etkileşme sonucu yük dağılımındaki değişim,

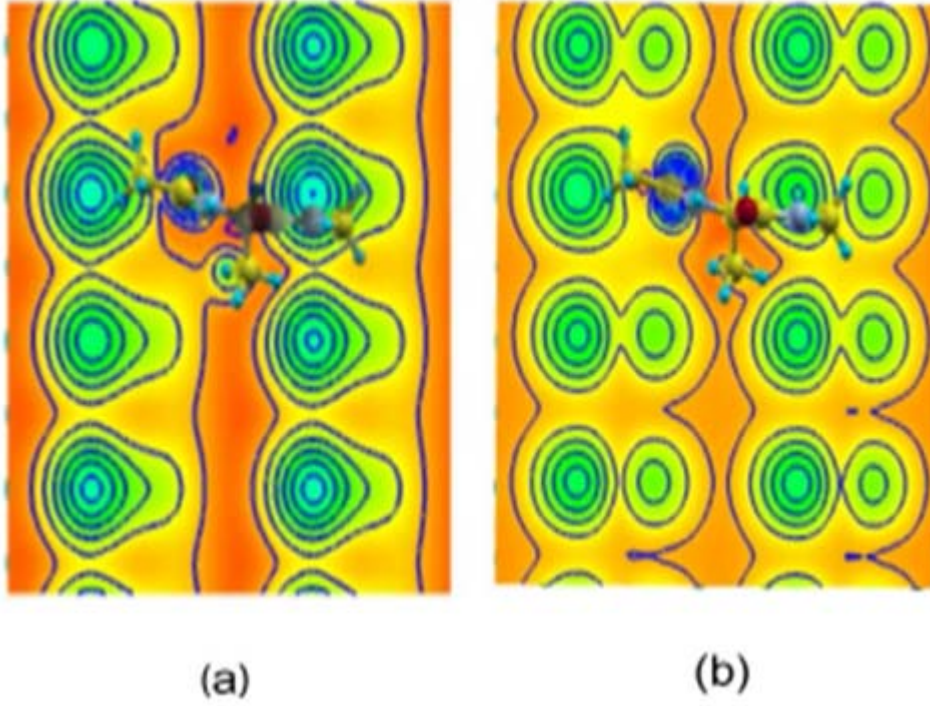
$$\Delta\rho = \rho_{\text{yüzey+ala}} - \rho_{\text{yüzey}} - \rho_{\text{ala}} \quad (5.3)$$

formülü yardımıyla bulundu. Bu işlem yapılırken ilk olarak ayrı aynı hücre içinde yüzey ve molekülün yük yoğunlukları ayrı ayrı hesaplandı. Etkileşmeden sonra elde edilen yük yoğunluğundan bu değerler çıkarılınca net yük dağılımı elde edildi. Vadi durumu için bulunan yük değişimi Şekil 5.23'de gösterilmiştir.



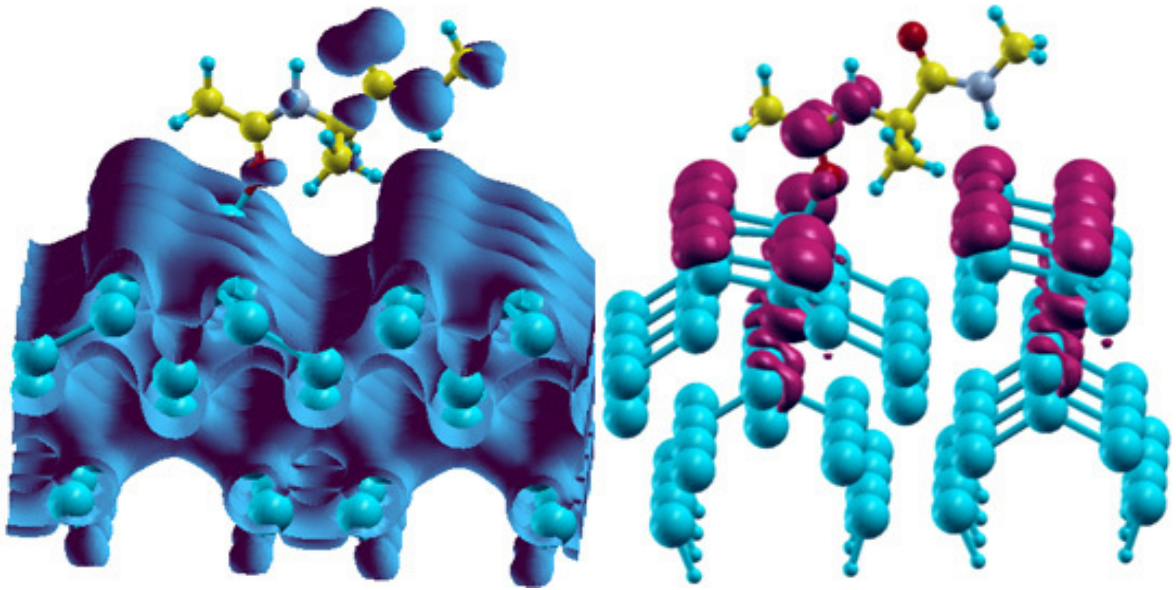
Şekil 5.23. Vadi durumu için, etkileşmeden önce ve sonra elde edilen yük yoğunlukları arasındaki fark.

Yük farkı şeklini dikkatlice incelediğimizde, yük yoğunluğu farklı olan bölgelerin olduğu gözükmemektedir. Burada yüzeyden moleküle az da olsa bir elektron geçişi söz konusudur. Etkileşmenin yüzeyi nasıl etkilediğini görmenin diğer bir yolu da sabit bir akım değerinde bir potansiyel altında teorik olarak elektron yoğunluğunu incelemek için kullanılan taramalı tünelleme mikroskopu (TTM) görüntüsüdür. Bu görüntü -2.5 eV lik ve 2.5 eV bir zorlama potansiyel etkisi altında elde edilen elektron yoğunluğuna karşılık gelen yüksek yerleşimli moleküler orbital (HOMO) ve düşük yerleşimsiz moleküler orbital (LUMO) durumları için kontur gösterimleri Şekil 5.24.(a) ve (b)'de verilmiştir. -2.5 eV zorlama potansiyeli elektron yoğunluğu taramasının DOS'dan da görüldüğü gibi negatif bölgedeki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Pozitif enerji kısmı ise iletkenlik bölgesindeki yük yoğunluklarını göstermektedir.



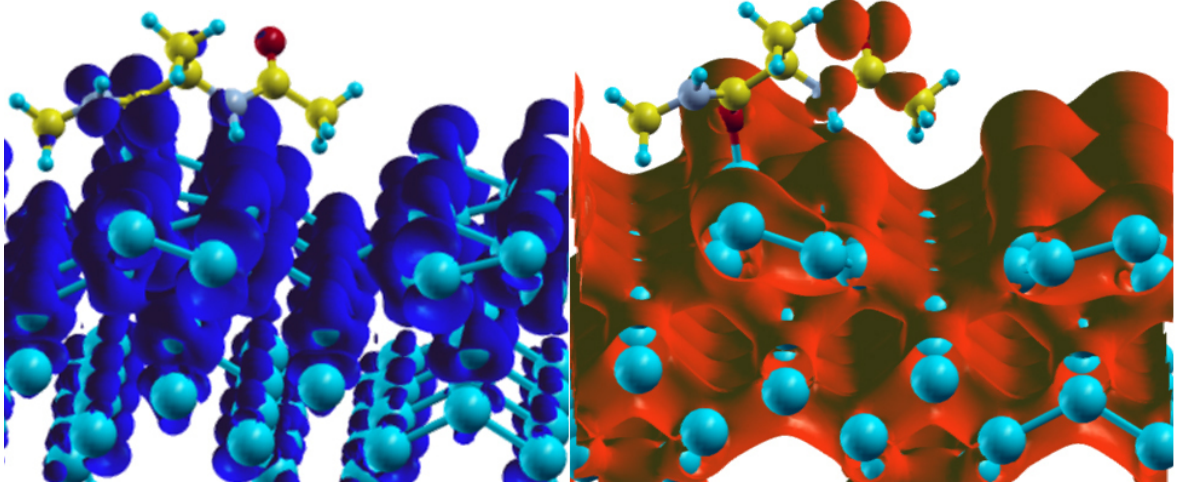
Şekil 5.24. Hesaplamalar sonucunda elde edilen TTM şekilleri a) HOMO b) LUMO durumları için gösterilmiştir.

TTM şekillerinde de görüldüğü gibi, yüzeye molekülün etkileşmesi yüzeyin yük dağılımını büyük ölçüde değiştirmiştir. Yüzeyde meydana gelen sp^3 hibritleşmeleri etkileşme bölgesinde değişmiştir. TTM durumunun diğer bir gösterimi ise yük yoğunluklarını aşağıdaki gibi vermektir (Şekil 5.25).



Şekil 5.25. Vadi simetri noktasına ait simetrik ve antisimetrik π orbitalinin gösterimi.

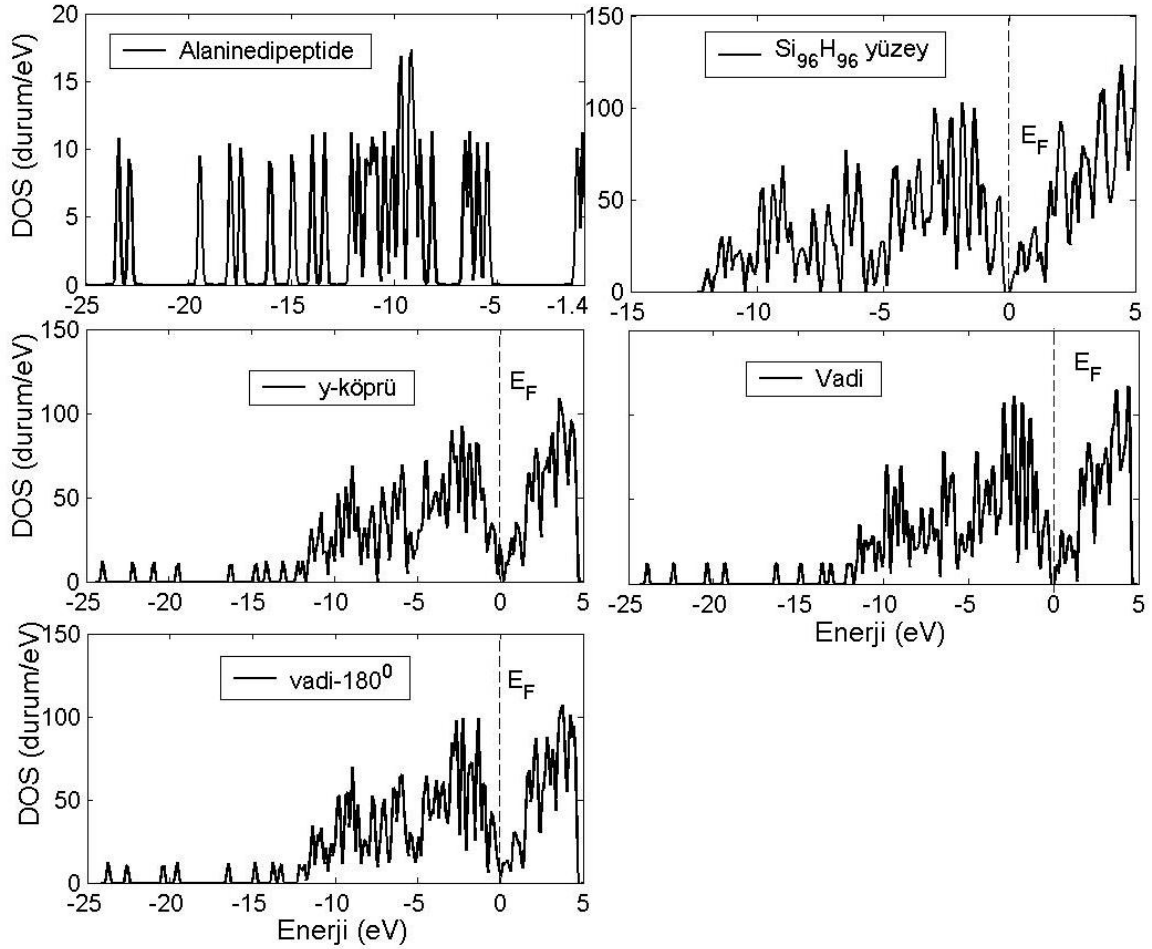
Şekil 5.25' den yüzeyin asimetric dimer yapısı rahatlıkla görülebilmektedir. Bağlanmanın gerçekleştiği atomun üzerindeki yük yoğunluğunun azalarak molekülün bağlanan atomu üzerinde elektron birikmesine neden olmuştur. Kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği diğer önemli adsorpsiyon noktası γ -köprünün elektron dağılımı incelendiğinde çok ilginç sonuçlarla karşılaşılmıştır. Bu duruma ait simetrik ve antisimetrik π orbitali Şekil 5.26' da gösterilmiştir.



Şekil 5.26. γ -köprü simetri noktasına ait simetrik ve antisimetrik π orbitalinin gösterimi.

Şekil 5.26' dan yüzey molekül etkileşmesi sonucunda yüzeyin geometrisinin değişerek yeni bir yüzey yapılandırması gerçekleştirdiği görülmektedir. Valans bant kıyısından bulka yakın bölgeye ait kısımda simetrik π orbital yapısı ve iletkenlik bant kıyısından 2.5 eV lik zorlama potansiyeli içine alan bölgeye kadar olan kısımda da antisimetrik π orbital yapısı net bir şekilde gözükmemektedir. Yüzeyde doymamış olan bağlar yeni yüzey oluşumuyla doymuş hale gelmiş ve aynı zamanda molekülden yüzeye elektron geçişi olarak yüzeyin iletkenlik özelliği değişmiştir. Aminoasitlerle ilgili yapılan bu tür çalışmalarda bu tür bir olay gözlemlenmemiştir. Yüzey elektron yoğunluğunu daha iyi yorumlayabilmek için bunlara ek olarak etkileşimde elektronik yapıyı görmenin diğer bir yolu olan durum yoğunluğu (DOS) ve bant yapısı incelendiğinde ilginç sonuçlar elde edildi. Şekil 5.27' de gösterilen DOS şekillerine baktığımızda, sol kısımda dirac delta fonksiyonu formunda olan kısımlar molekülün durum yoğunluğunu göstermektedir. Alaninedipeptide'nin DOS'una baktığımızda 3.8 eV kadar bir HOMO-LUMO aralığı gözükmemektedir. Yüzeyin DOS grafiğini incelediğimizde fermi seviyesi yasak bant

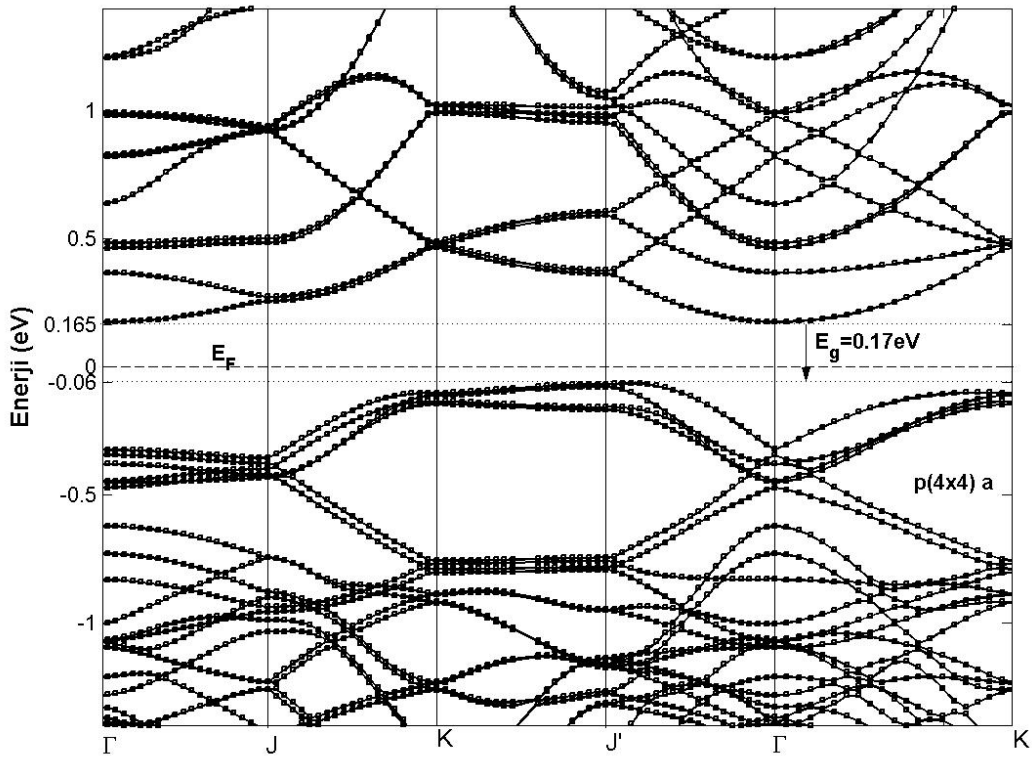
aralığının tam orta noktasına gelmektedir. Bu yüzeyin yarıiletken olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.27. Etkileşme sonucunda yüzey ve molekülün durum yoğunluklarının gösterimi.

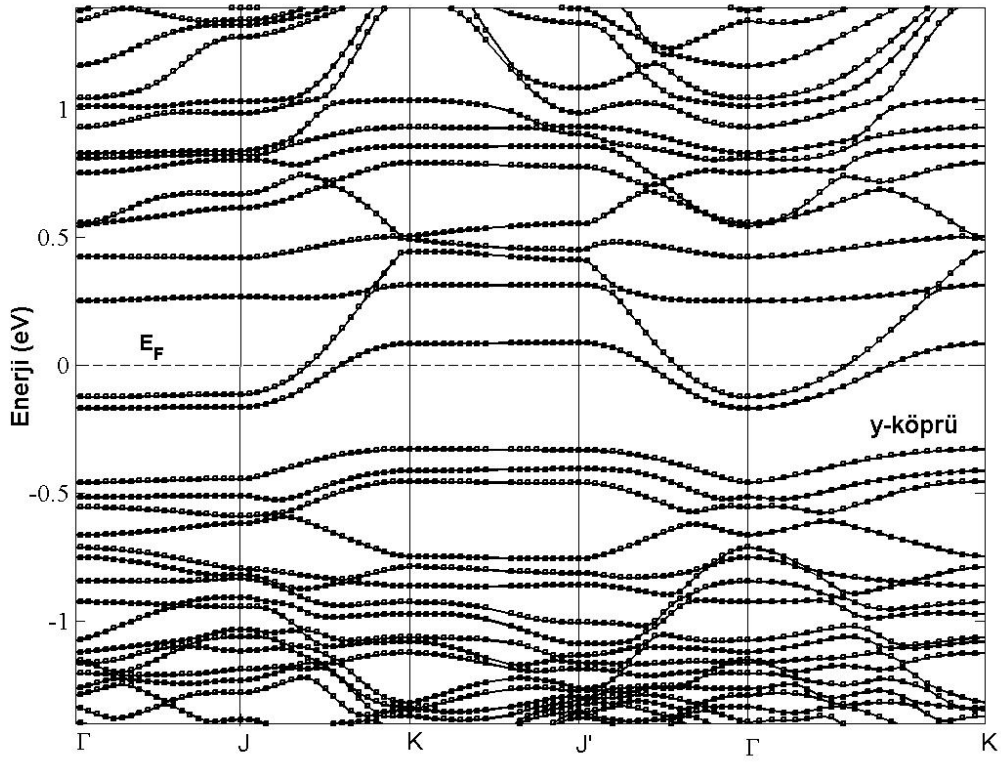
y-köprü noktasına ait durum yoğunluğu incelendiğinde iletkenlik ve valans bandı arasında herhangi bir yasak enerji aralığı gözükmemektedir. Fermi seviyesi sıfırdan farklı DOS durumunu gösteren eğriyi kesmektedir. Bu da bize etkileşme sonucu yüzey molekül sisteminin metalik özellik sergilediğini göstermektedir. Vadi durumu incelendiğinde, iletkenlik ve valans bandı arasında küçük te olsa bir yasak enerji aralığı yani bant aralığı olduğu gözükmemekte, ancak etkileşmeden önceki yüzey durum yoğunluğuyla kıyaslandığında fermi seviyesinin iletkenlik bandına yaklaştığı görülmektedir. Bu durum yüzeyden moleküle bir elektron geçişi olabileceğini göstermektedir. DOS grafiklerinden yüzey durumunu net olarak anlamak zordur. Bunun için yüzeyin simetri noktaları göz önüne alınarak bant yapısının incelenmesi yüzey molekül etkileşmesinin sistemin elektronik özelliğini

nasıl değiştirdiği hakkında daha fazla bilgi verecektir. Şekil 5.11'de gösterilen Brillouin bölgesinin simetri noktaları kullanılarak elde edilen Si(100)4x4 asimetrik yüzeyine ait enerji bant yapısı Şekil 5.28'de gösterilmiştir. Bant yapısı incelendiğinde yüzeyin yariletken özelliğini koruduğu görülmektedir. Yüzey durumlarına ait bantlar fermi seviyesine oldukça yakındır. Yüzey durumları bulk durumdaki yasak enerji aralığında yüzey oluşturulduktan sonra bulunan bantlar olarak tanımlanır. Alta kalan bantlar ise bulk durumundaki silisyum ve moleküle aittir.



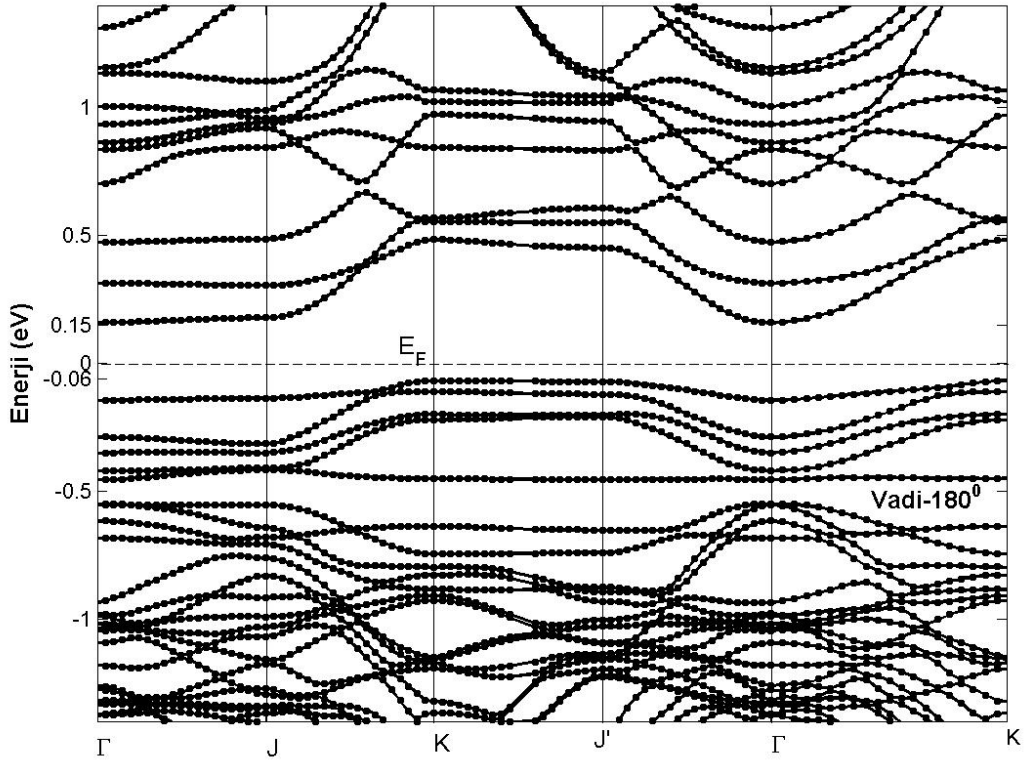
Şekil 5.28. Etkileşmeden önce yüzey bant yapısının gösterimi.

Şekil 5.28 incelendiğinde enerji bant aralığı bulk durumdakinden çok daha azdır. p(4x4) asimetrik yapılandırması için π ve π^* durumları arasında bir bant aralığı mevcuttur. y-köprü durumunda meydana gelen kimyasal bağlanma sonucu Şekil.5.28'de gösterilen yüzeye ait bant yapısı değişmektedir. Bant yapısı incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.29), iletkenlik bandıyla valans bandı çakışmış gzlmektedir. Bu da molekülden yüzeye bir yük geçişi olduğunu göstermektedir.



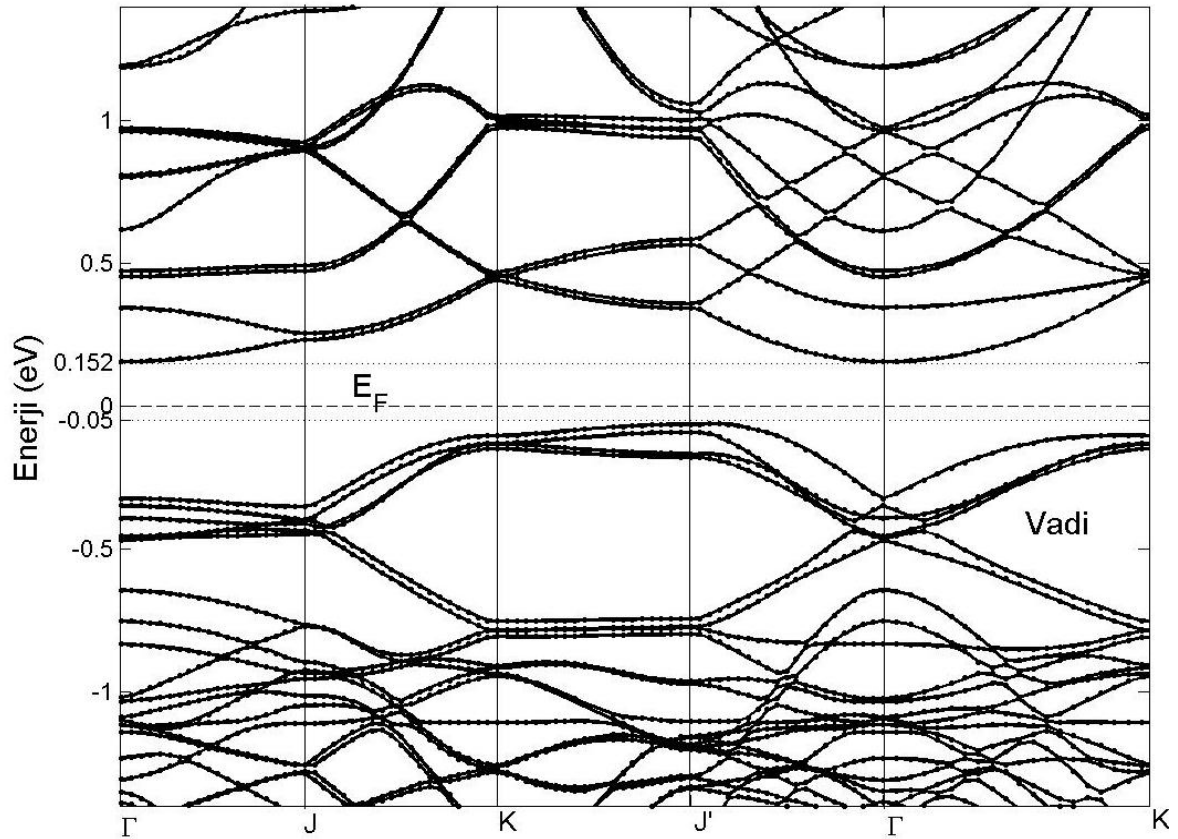
Şekil 5.29. y-köprü noktasında, etkileşmeden sonra yüzey molekül sisteminin bant yapısının gösterimi.

Diğer bir durum vadi 180° noktasında gerçekleşen kimyasal bağlanma durumudur. Şekil 5.30'da bu duruma ait bant yapısı gösterilmiştir. Bant yapısı incelendiğinde yüzey durumlarına ait bantlarda çok fazla değişim olmuştur. Valans bandı kıyısındaki yüzey bantları neredeyse düzleşmiştir. Bu da bize yüzeyde bir elektron birikiminin olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.30. Vadi-180° noktasında etkileşmeden sonra yüzey molekül sisteminin bant yapısının gösterimi.

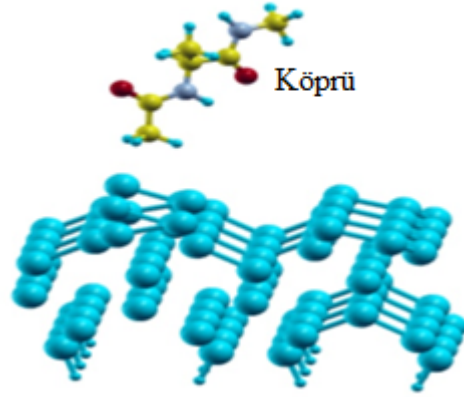
Diğer bir durum vadi noktasında gerçekleşen kimyasal bağlanma durumudur. Şekil 5.31'de bu duruma ait bant yapısı gösterilmiştir. Bant yapısı incelendiğinde yüzey durumlarına ait bantlarda ayrılmalar olmuştur.



Şekil 5.31. Vadi noktasında etkileşmeden sonra yüzey molekül sisteminin bant yapısının gösterimi.

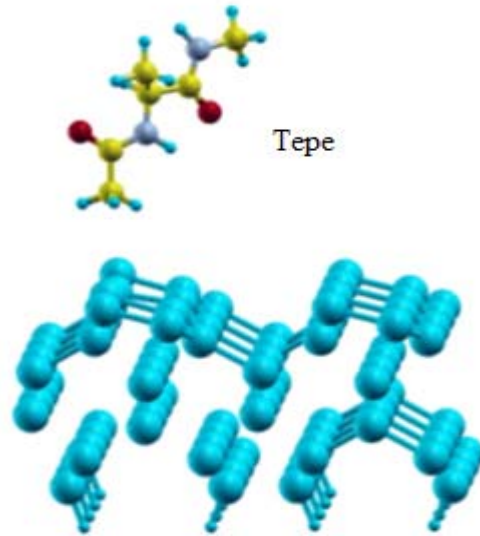
5.3.2. Konformasyon 2

Molekülün yüzeye göre yönelimi değiştirerek yukarıda ayrıntılı olarak yapılan işlemler tekrar edildi. Bu konformasyonda en güçlü etkileşmeler simetri noktaları olan tepe, köprü ve vadi durumlarında ortaya çıktı. Köprü durumu incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.32.), etkileşme nedeniyle dimerlerin konformasyon 1'de olduğu gibi birbirine zıt yönde hareket ettiği bulunmuştur.



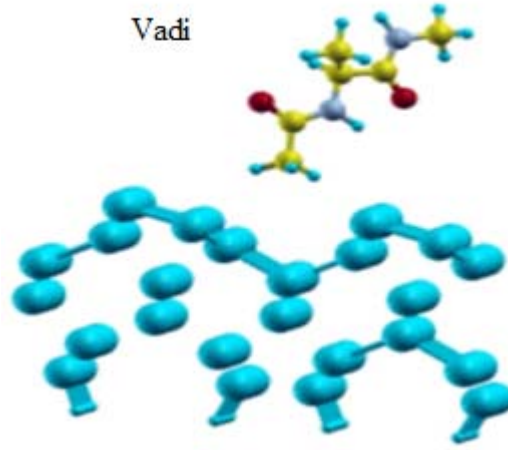
Şekil 5.32. Köprü durumunda, etkileşme sonucu yüzey molekül sisteminin durumunun gösterimi.

Tepe durumu incelendiğinde, molekülün yüzey üzerindeki etkisi çok küçüktür (Bkz. Şekil 5.33.)



Şekil 5.33. Tepe durumunda, yüzey molekül sisteminin etkileşmesinin gösterimi.

Bu konformasyandaki son durum olan vadi incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.34.), burada da molekülün ve yüzeyin etkileşmesinin çok zayıf olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.34. Vadi simetri noktası için, fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

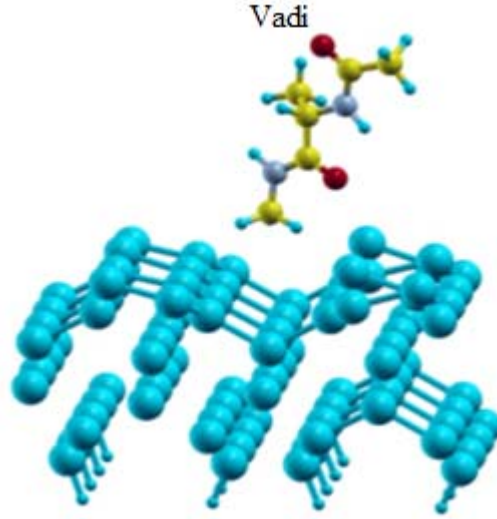
Fiziksel bağlanmanın en güçlü olduğu durum köprü durumudur ve hiçbirinde kimyasal bir bağlanma gerçekleşmediği, sadece fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiği gözükmektedir bunlara ait adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Konformasyon 2'de elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (meV)
Tepe	-171
Köprü	-355
Vadi	-265

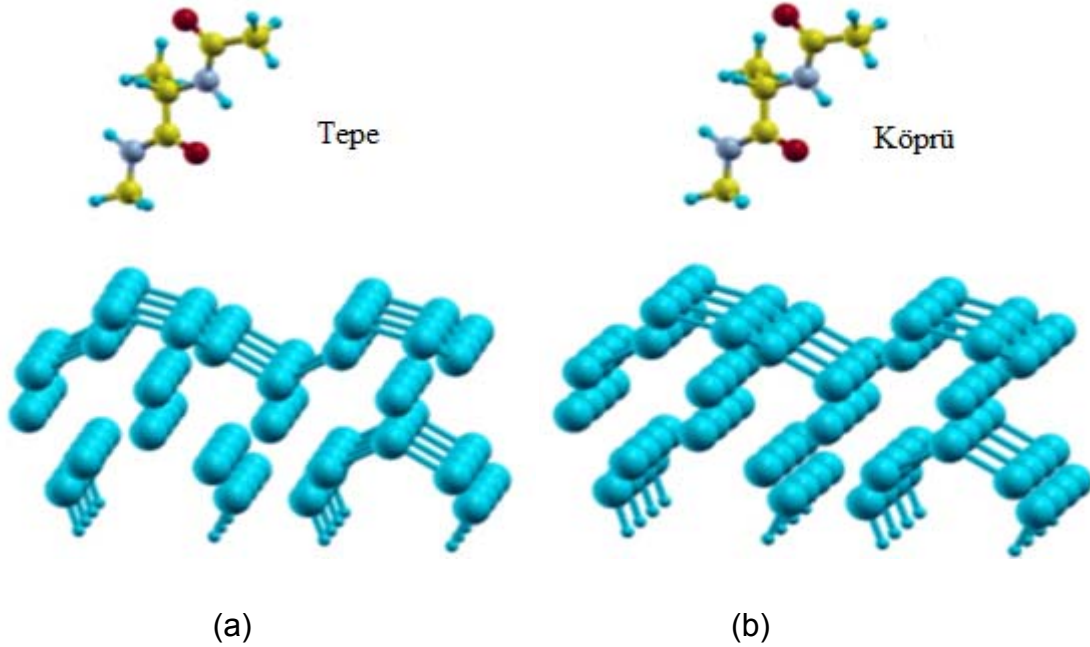
5.3.3. Konformasyon 3

Bu konformasyonda, vadi simetri noktasında fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşmiştir. Şekil 5.35' den görüldüğü gibi etkileşme sonucu yüzeydeki dimerler c(2x4) dimer oluşumunu gerçekleştirecek biçimde yönelmişlerdir.



Şekil 5.35. Etkileşmeden sonra vadi durumu için yüzey molekül sisteminin görünümü.

Köprü ve tepe durumlarında ise yüzey ve molekül arasındaki etkileşme çok zayıf olduğundan çok az değişimler gerçekleşmiştir. Bu durumlara ait şekiller, sırasıyla Şekil 5.36 (a) ve (b)'de verilmiştir.



Şekil 5.36. Yüzey molekül etkileşmesinin a) tepe noktası ve b) köprü noktası için gösterimi.

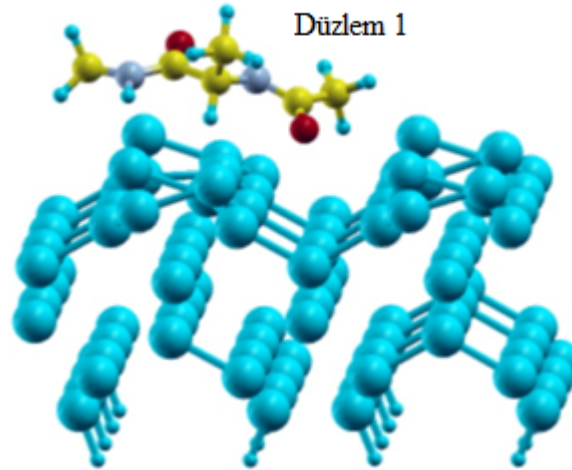
Fiziksel bağlanmalara karşılık gelen bağlanma enerjileri Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Konformasyon 3'te elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (meV)
Tepe	-230
Köprü	-229
Vadi	-513

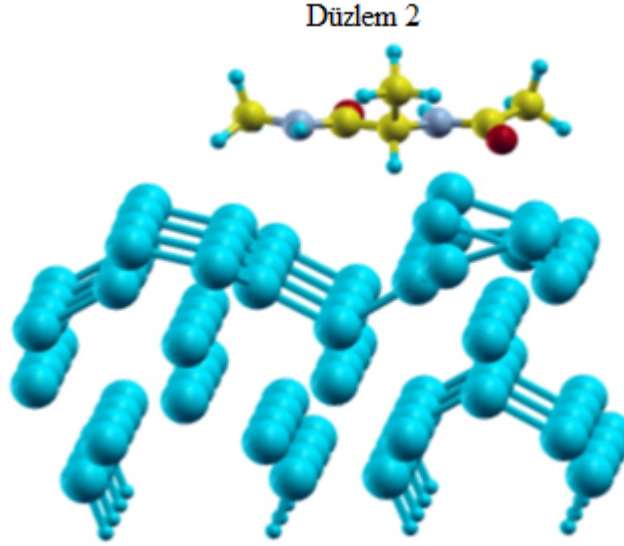
5.3.4. Konformasyon 4

Bu konformasyonda yapılan x eksenli taraması sonucunda iki durum bulunmuştur. Bu konformasyon oluşturulurken, molekül düzlemiyle yüzey düzlemi paralel olacak biçimde yerleştirildi ve elde edilen durumlar düzlem 1 ve düzlem 2 olarak adlandırıldı. Düzlem 1 incelendiğinde, zayıf da olsa bir kimyasal bağlanma gözlemlenmiştir. Güçlü bir kimyasal bağlanma gözlemlenmemesinin nedeni moleküldeki diğer atomlarında yüzeye çok yakın olmalarından kaynaklanmıştır. Şekil 5.37' den, yüzeye etkileşen atom sayısı arttığında yüzeyin tamamının c(4x2) yeni yüzey yapılandırılmasını oluşturacak biçimde dimerlerinin hareket ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.37. Yüzey-molekül etkileşmesinin bir sonucu olarak yeni bir yüzey yapılandırılmasının oluşumu.

Düzlem 2 de ise, güçlü bir fiziksel bağlanma gözükmemektedir. Şekil 5.38'den görüldüğü gibi, etkileşme sonucunda düzlem 1 deki gibi bir yüzey oluşumu meydana gelmemiştir.



Şekil 5.38. Düzlem 2 için yüzey molekül etkileşmesinin gösterimi.

Bu iki durumun bağlanma enerjileri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

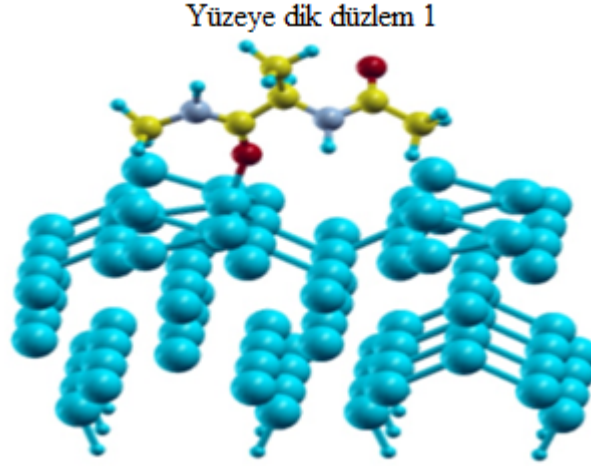
Çizelge 5.4. Konformasyon 4 için elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (meV)
Düzlem 1	-1326
Düzlem 2	-821

Çizelge incelendiğinde, düzlem 1'in bağlanma enerjisinin düzlem 2'den çok büyük olduğu gözükmemektedir. Enerjideki bu büyük farkın nedeni yüzeyi oluşturan dimerlerin yönelimleridir.

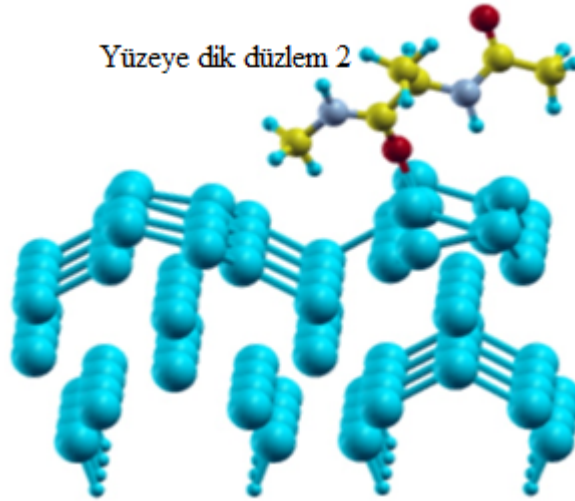
5.3.5. Konformasyon 5

Bu konformasyonda, molekül yüzeyi yarıiletken yüzeye dik gelecek biçimde yerleştirildi ve yapılan x-ekseni testlerinde en kuvvetli etkileşmenin gerçekleştiği iki durumun olabileceği bulundu ve bunları dik yüzey 1 ve dik yüzey 2 olarak adlandırıldı. Bunlardan ilkinin incelendiğimizde, kimyasal bağlanmanın gerçekleştiğini gördük. Şekil 5.39'da görüldüğü gibi, bağlanma sırasında yüzey dimerleri yine 4x2 yüzey formunu kazanırken molekülde de bağ açılarında ve uzunluklarında değişimler olmaktadır.



Şekil 5.39. Etkileşmenin yüzey-molekül sistemine etkisi.

İkinci durumda da kimyasal bağlanma gözlenmiştir. Şekil 5.40'dan görüleceği gibi, bağlanma sırasında yalnızca bağlanmanın gerçekleştiği bölgede bir yeniden oluşum söz konusudur. Burada, molekül ve yüzeydeki kısıtlamaların az olmasının bir sonucu olarak enerji biraz daha fazladır.



Şekil 5.40. Yüzeye molekül etkileşmesinin gösterimi.

Bağlanma enerjileri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Konformasyon 5 için elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi(meV)
Yüzeye dik düzlem 1	-1659
Yüzeye dik düzlem 2	-1669

Beş konformasyonu incelediğimizde, bazı konformasyonlarda Si-O arasında kimyasal bir bağlanmanın yani kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği gözlenmiştir. Elde edilen bağ uzunlukları Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Etkileşmeler sonucu meydana gelen Si-O bağ uzunluklarının verilmesi.

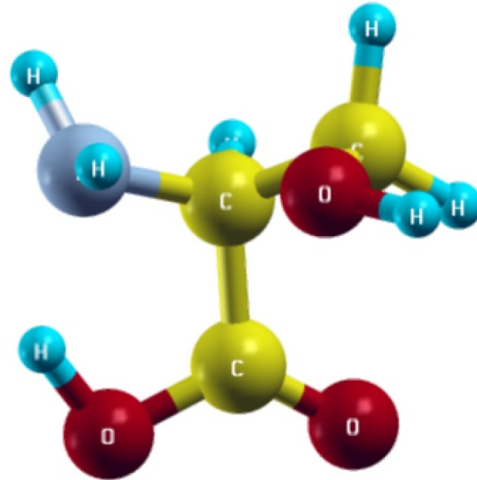
Si-O bağ uzunluğu		
Konformasyonlar	Hesaplanan (Å ⁰)	Deneysel (Kuartz) (Å ⁰)
Konformasyon 1 vadi	1.78	1.60-1.61
Konformasyon 1 vadi-180 ⁰ ve y-köprü	1.80	
Yüzeye dik düzlem 1	1.82	
Yüzeye dik düzlem 2	1.81	

Çizelge 5.6 incelediğinde, en güçlü bağlanmanın gerçekleştiği konformasyon 1 deki vadi durumun için Si-O bağının uzunluğu deneysel değere daha yakındır. Bunun bir sonucu olarak bağ diğerlerine göre daha güçlüdür. Etkileşme sonucu elde edilen Si-O bağ uzunlukları, deneysel olarak literatürde kuartz için verilmiş bağ uzunluklarından daha büyüktür. Meydana gelen bağların kristal kuartz yapısındaki bağlardan daha zayıf olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, alanin ile Si(100)-2x1 asimetrik yüzeyi arasındaki etkileşme incelendiğinde, yüzeyin etkileşme kısmıyla etkileşen molekülün konformasyonunun etkin bir rol oynadığı bulunmuştur. Adsorpsiyon enerjileri kıyaslandığında, vadi olarak adlandırılan konformasyona 1'e ait durumun enerjisi en büyüktür. Genel olarak, 180-820 meV aralığındaki bağlanma enerjileri fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Alanine'nin oksijenlerinden biri yüzeye yakın olduğunda, Si-O arasında kimyasal bir bağ gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Kimyasal bağlanmayla elde edilen adsorpsiyon enerjileri 1.3-2.2 eV aralığında değişmektedir. Güçlü bir şekilde etkileşmeye neden olan yüzey ve molekül atom sayıları arttıkça yüzeyin topolojisinin değişerek yeni bir dimer yapısına sahip olduğu hem elde edilen şekillerden hemde teorik STM şekillerinden açıkça görülmektedir. Büyük hücreye

sahip moleküller için $k=0$ noktasını seçmenin iyi bir yaklaşım olduğu bulunmuştur. DOS, bant yapısı ve etkileşme sonucunda ki yük değişimi incelendiğinde aminoasit ile etkileşen yüzeyin yarıiletken özelliğinin değişebileceği ve metalik özellik kazanacağı ilk kez bulunmuştur (Aktürk et al, 2007).

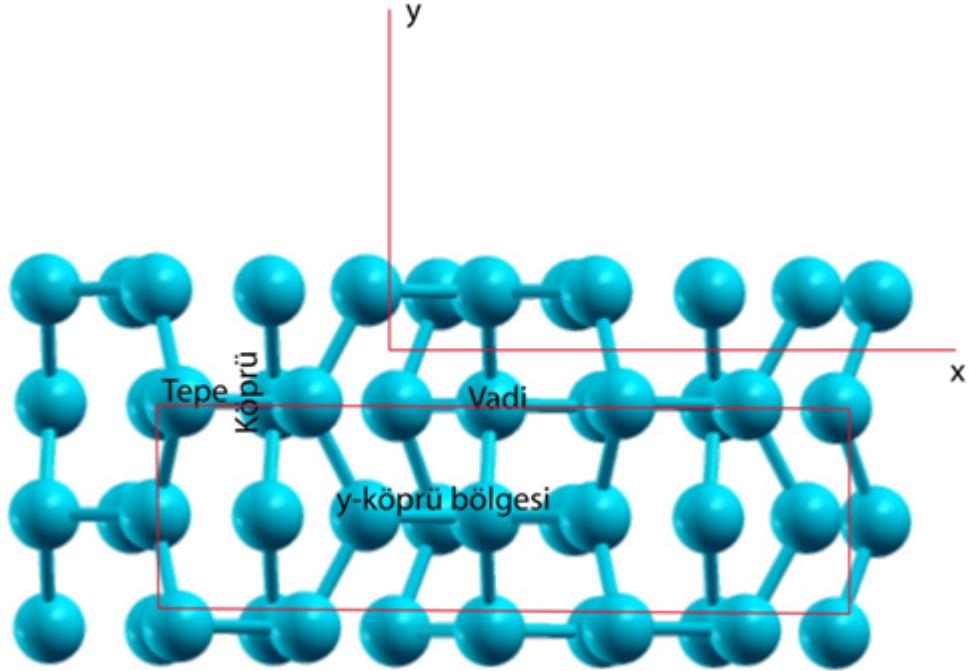
5.4. Serin'in Silisyum Yüzeyine Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Bu bölümde, alanine ile silisyum yüzeyi arasındaki hesaplamalarda olduğu gibi çeşitli konformasyonlar için L-serin ile yüzey arasındaki etkileşmeler detaylı bir biçimde incelendi. İlk olarak molekülün boyutları alaninedipeptide' e göre çok küçük olduğu için yüzeyin y yönündeki kısmı azaltıldı. Enerji kesme parametresi bir önceki hesapta olduğu gibi 340 eV olarak alındı ve k noktası olarak 4 tane k noktası seçildi elde edilen hesaplar $k=0$ noktasındaki hesapla karşılaştırıldığında aradaki farkın çok küçük olduğu gözlemlendi. Bu çalışmada da yerel yoğunluk yaklaşımı kullanıldı. Örgü sabitleri yeniden hesaplanarak örgünün ortorombik örgü parametrelerinin $a= 15.21$, $b=7.75$ ve $c=21.14$ Å olması gerektiği bulundu. Bu parametrelere uygun olarak L-serin aminoasitinin enerjisi hesaplandığında -158.343 ryd olarak bulundu ve kararlı hali Şekil 5.41'de gösterilmiştir.



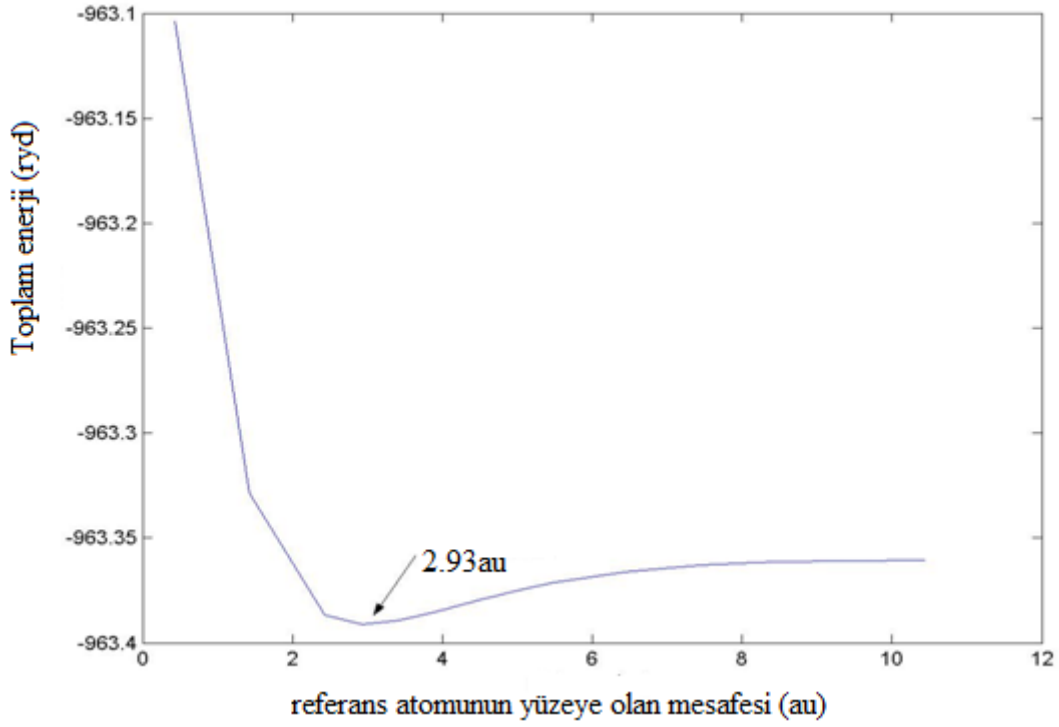
Şekil 5.41. L-serin'nin YFT ile elde edilmiş kararlı geometrisi.

Aynı hücre içinde yüzeyin kararlı yapısı incelendi ve enerjisi -388.004 ryd olarak bulundu. Yüzeyin geometri optimizasyonu sonucu bulunan geometrisi Şekil 5.42'de gösterilmiştir.



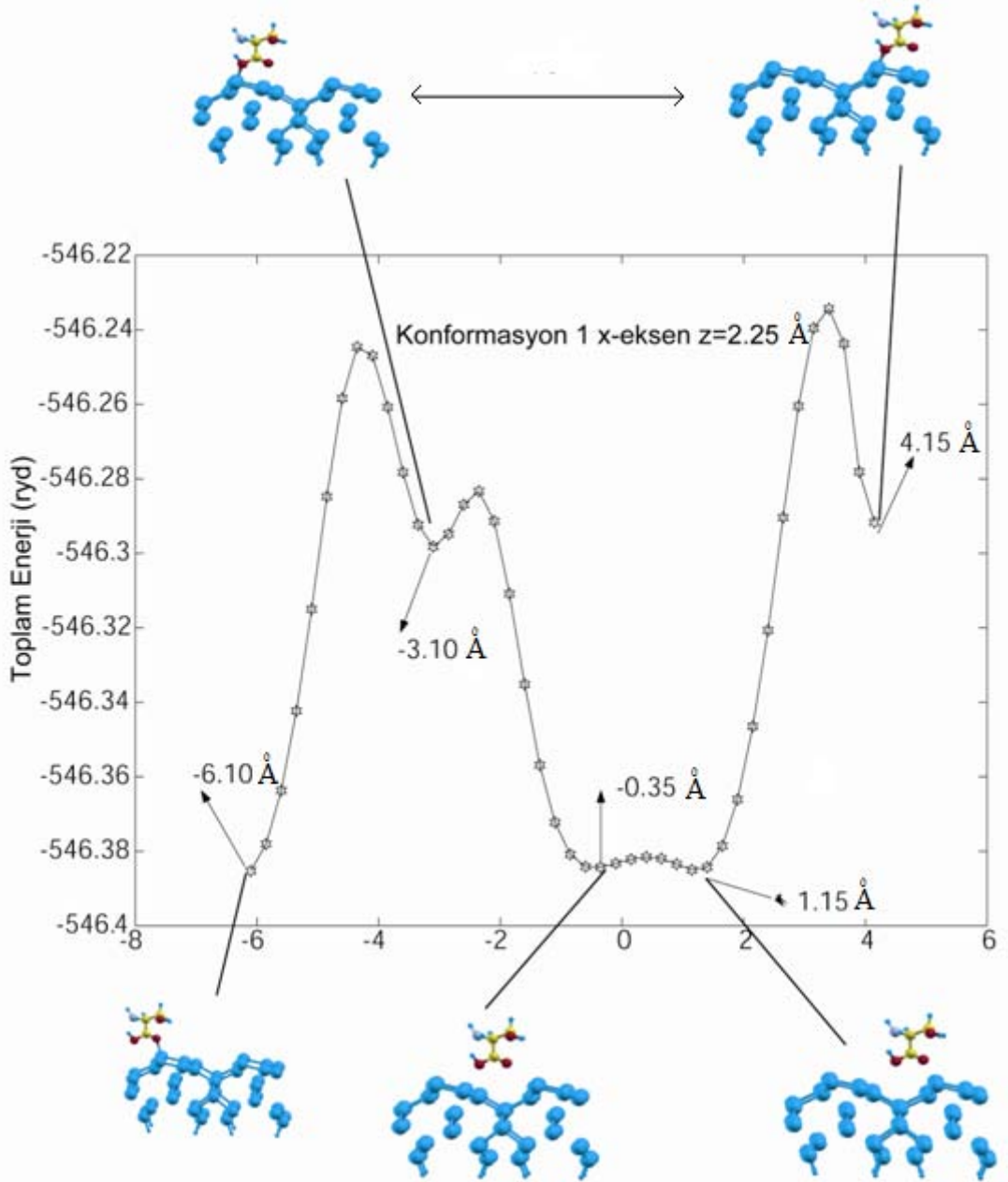
Şekil 5.42. Alt tabakası H atomlarıyla doyurulmuş Si(100)-2x2 asimetric yüzeyinin gösterimi.

Bu kısımda, yedi farklı molekül konformasyonuna bağlı olarak yüzey molekül etkileşmesi incelendi. Bu kısımda yapmış olduğumuz ayrıntılı x eksenine ve y eksenine taramalarından yüzeyin simetri noktaları olarak bilinen tepe, vadi ve köprü gibi kısımlarından başka kısımlarının da kuvvetli kimyasal bağlanmalara neden olduğu bulundu. Bu nedenle bu kısımda nasıl bir isimlendirme yaptığımızı açıklamak için birkaç örnek vereceğiz. İlk olarak z ekseninde tarama yapılarak molekülün yüzeye olan uzaklığı için uygun değerler belirlendi. Etkileşmenin çekici olduğu bölgedeki mesafe tarama noktası olarak alındı (Bkz. 5.42).



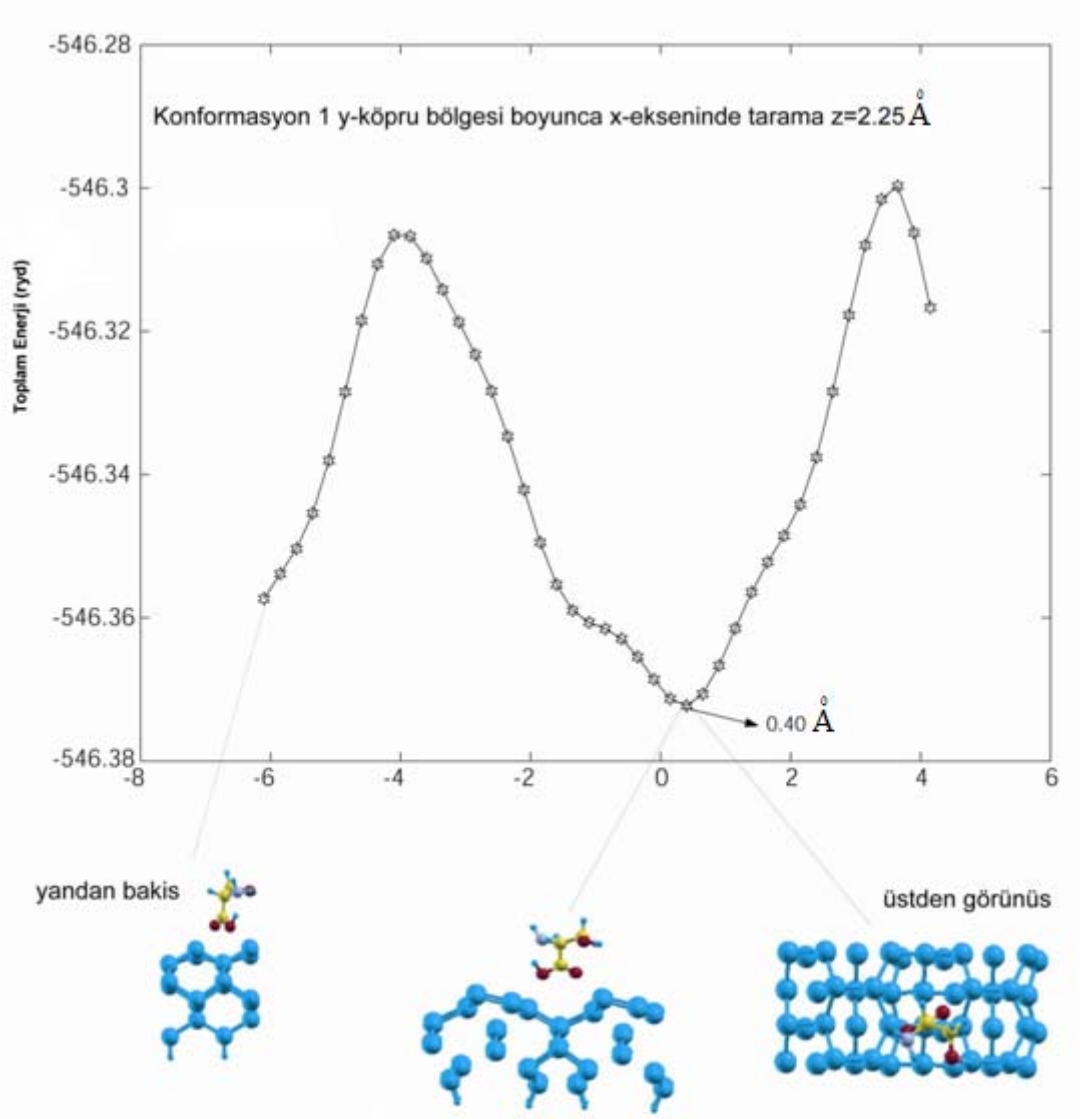
Şekil 5.43. z ekseninde yapılan taramayla yüzey molekül arasındaki mesafenin belirlenmesi.

İki farklı z eksenini için x ve y eksenini taramaları yapıldı. Bu taramalarda geometri optimizasyonu yapmadan etkileşmenin çekici olduğu bölgeler belirlenerek hesaplamaları yapıldı. Bunlara bir örnek x ekseninde yapmış olduğumuz yüzeye 2.25 Å lik mesafedeki taramadır. Bu tarama sonucu Şekil 5.44'te gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi burada önemli olan, simetri noktaları dışında da güçlü çekici etkileşmelerin bulunabileceği ve sistemi iyi bir şekilde anlamak için bunların da göz önüne alınması gerektiğidir.



Şekil 5.44. $z=2.25 \text{ \AA}$ yüzey mesafesi için x-ekseninde yapılan taramalardan birinin gösterimi.

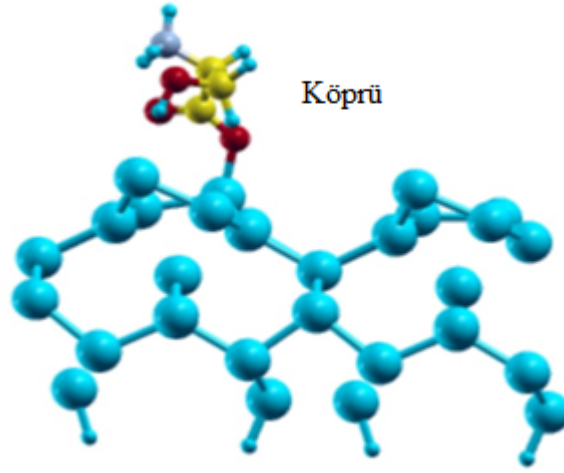
x-ekseninde yapılan taramanın yanında iki paralel dimer arasında kalan ve y-köprü bölgesi olarak adlandırılan bölgedeki taramalarda farklı noktalar bulunmuştur. Bu taramanın nasıl yapıldığı Şekil 5.45'de gösterilmiştir.



Şekil 5.45. $z=2.25 \text{ \AA}$ da y-dimer bölgesinde x-ekseni boyunca yapılan taramanın gösterimi.

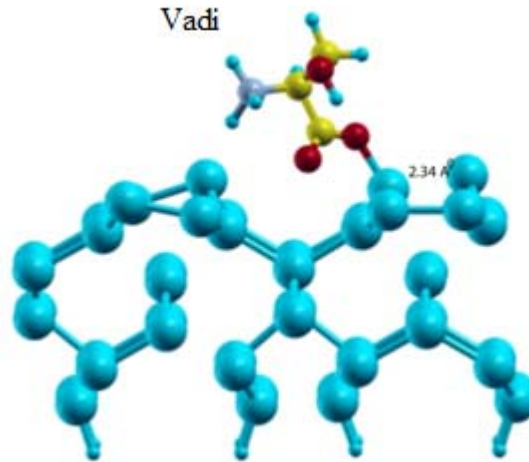
5.4.1. Konformasyon 1

Bu konformasyonda, 11 farklı etkileşme noktası bulundu. Amino asite ait karbona bağlı yani $-\text{COOH}$ kısmı yüzeyi dik göreceğ biçimde yerleştirildi. İlk olarak simetri noktaları incelendi. Köprü noktası incelendiğinde, kimyasal bağlanma gerçekleştiği görüldü (Bkz. Şekil 5.46.)



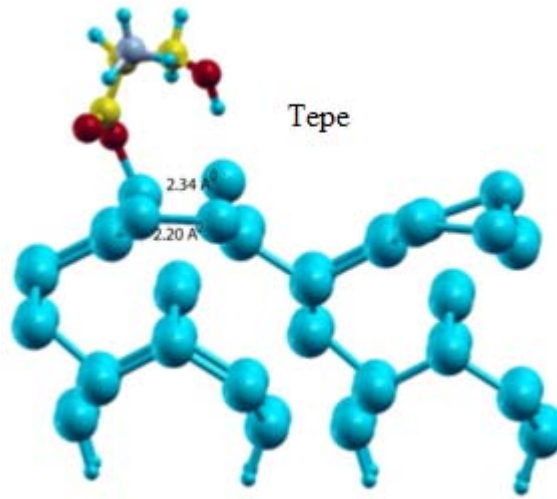
Şekil 5.46. Köprü noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Şekilden görüldüğü gibi, molekül yüzeye oksijenle bağlanırken komşu oksijene bağlı hidrojen atomu kendine bağlı olan hidrojen atomunu yakınındaki azota vererek azotun NH_3 halini almasını sağlamaktadır. Bunun dışında bağlanma sırasında molekül kararlı hale gelebilmek için büyük bir dönme enerjisiyle bağ etrafında dönmekte ve bağların uzunluğu değişmektedir. Molekülde oluşan bu deformasyonların yanında bağlanmayla birlikte yüzeyin her iki kısmında dimerler birbirine zıt bir yönelim göstererek yeni bir yüzey durumu meydana getirmektedir. Kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği bu durumda bağlanma enerjisi 1.919 eV dir. Diğer bir simetri noktası olan vadi incelendiğinde, yine kimyasal bağlanma gözlenmiştir. Bağlanma enerjisi daha önceki hesapta kullanılan formül kullanılarak 1.849 eV olarak bulunmuştur. Bu simetriye ait durum Şekil 5.47'deki gibidir.

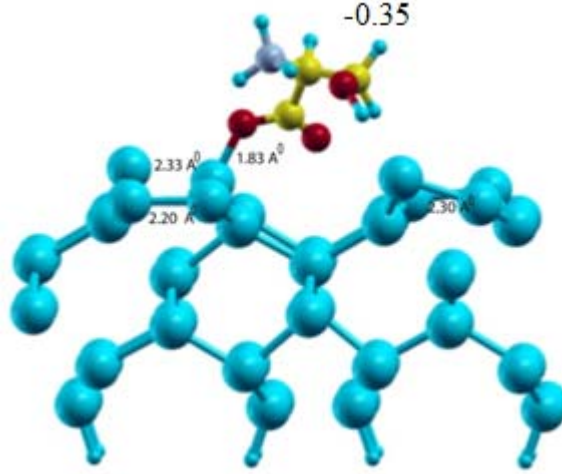


Şekil 5.47. Etkişeme sonucu vadi durumunda meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Şekil 5.47'den, bağlanma sırasında yüzeyde dimerlerin birbirlerine göre yer değiştirmelerinin yanında Si-O bağının gerçekleştiği dimerde Si-Si bağı kopmaktadır. Köprü konumunda olduğu gibi bağlanma sırasında O-H bağı koparak N-H bağı oluşmaktadır. Diğer bir simetri noktası tepe olarak adlandırılan kısımdır (Bkz Şekil 5.48). Bu kısımdaki etkileşme sonucunda vadi konumu için olduğu gibi O-H bağı koparak N-H bağı oluşmaktadır. Bunun yanısıra burada da Si-O bağlanması sonucu Si-Si dimer arasındaki bağı kopmuştur. Kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği bu kısımda bağlanma enerjisi 1.685 eV dir.

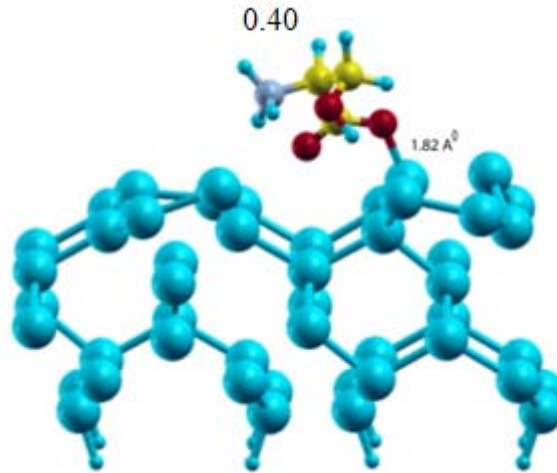


Şekil 5.48. Tepe durumunda yüzey molekül sisteminin nasıl değiştiğinin gösterimi. Simetri noktalarının incelenmesinden sonra, yukarıda kısaca özetlemiş olduğumuz nokta belirleme yöntemiyle yeni etkileşme noktaları bulundu. Bunlardan ilki -0.35 olarak adlandırdığımız noktadır ve Şekil 5.49'da gösterilmiştir. Bu nokta vadi bölgesine çok yakın olmakla birlikte yüzeye vadinin tersine diğer kısımdan bağlanmıştır. Bağlanma enerjisi vadi enerjisine çok yakındır ve 1.875 eV olarak bulundu. Burada ilginç olan yüzeye molekülün etkileşmesinin O-H bağını kopararak Si-O bağı oluşması ve kopan hidrojenlede N-H bağının oluşmasıdır. Bu noktada Si-Si dimer bağı kopmuştur.



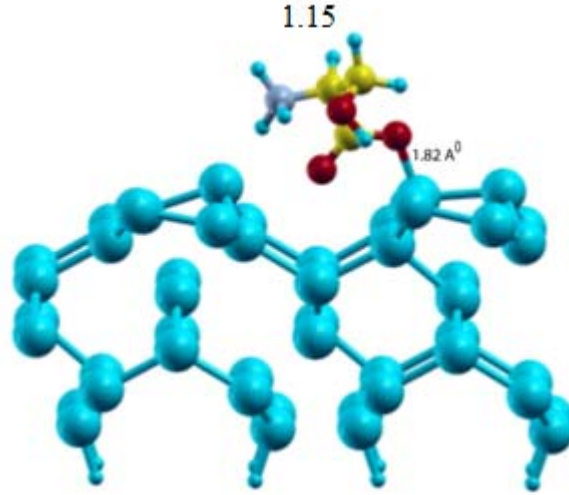
Şekil 5.49. Kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği -0.35 noktasındaki etkileşimin gösterimi.

0.40 olarak adlandırdığımız vadi noktasına yakın noktada yapmış olduğumuz hesapta da yüzey ve molekül benzer davranışlar göstermiştir. Meydana gelen kimyasal bağlanma sonucu 2.027 eV bağlanma enerjisi elde edilmiştir. Bu enerji bu kısımdaki en yüksek enerjidir ve buna karşılık gelen bağlanma Şekil 5.50’de gösterilmiştir.



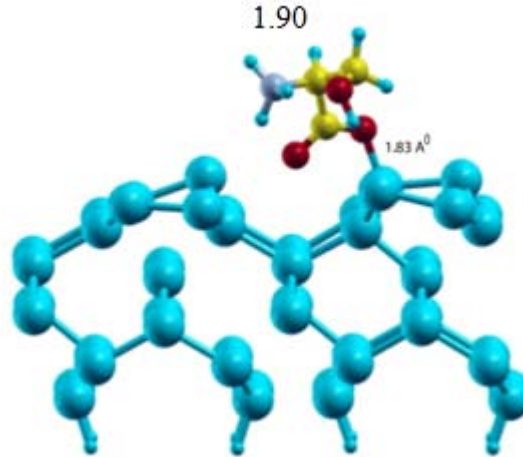
Şekil 5.50. 0.40 noktasında gerçekleşen yüzey molekül etkileşiminin gösterimi.

x-ekseninde biraz daha ilerlendiğinde yani 1.15 noktasına (Bkz Şekil 5.51.) gelindiğinde yeni bir çekici bölgeye girilmiş olur. Bu nokta incelendiğinde, enerjisi 0.40 göre biraz küçüktür ve bağlanma enerjisi 1.973 eV dir.



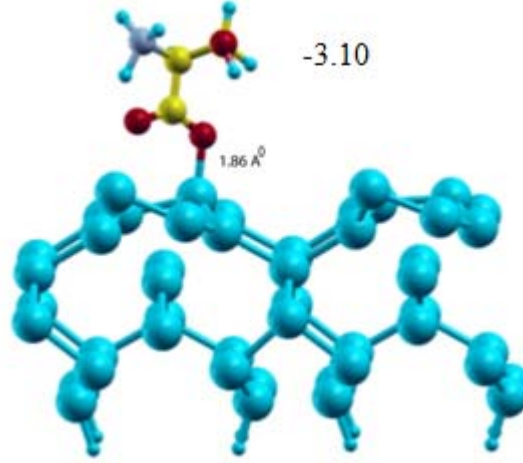
Şekil 5.51. 1.15 noktasında meydana gelen yüzey-molekül etkileşmesinin gösterimi.

Bu noktada, 0.40 noktasından farklı olarak Si-Si dimer bağı kopmamıştır. Diğer bir çekici nokta 1.90 noktasıdır. 0.40 dan itibaren x eksenindeki artma enerjide bir azalmaya neden olmaktadır. Şekil 5.52'den de görüldüğü gibi, bu noktada molekülü oluşturan atomlar arasındaki bağlar ve bağ açılarının değişimi enerjinin az da olsa değişmesine neden olmuştur. Bu durumda elde edilen bağlanma enerjisi 1.902 eV dir.



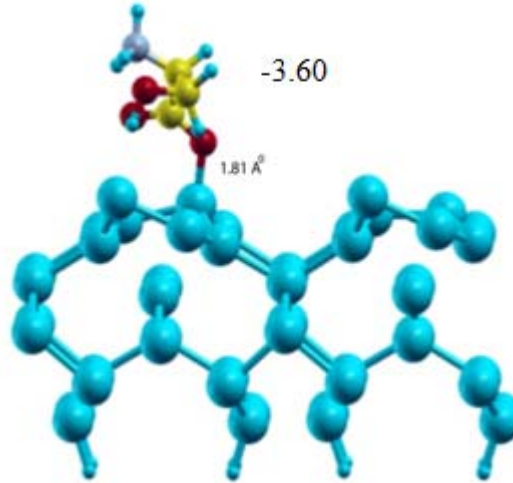
Şekil 5.52. 1.90 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

x-ekseninde, referans atomumuzun x koordinatı negatif olacak biçimde bir yol izlendiğinde -3.10 olarak adlandırdığımız köprü noktasına yakın bir çekici kısım elde edildi (Bkz. Şekil 5.53). Bu duruma ait adsorpsiyon enerjisi -1.229 eV olarak bulundu.



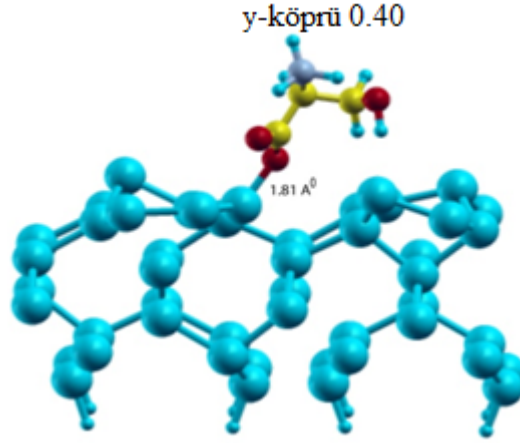
Şekil 5.53. -3.10 noktasında meydana gelen Si-O bağının gösterimi.

x-ekseninde negatifliği arttıracak biçimde yapılan taramada -3.60 noktası olarak adlandırılan ve tepe noktasına yakın başka bir nokta bulundu. Bu noktada gerçekleşen adsorpsiyon enerjisi -3.10 noktasına göre daha fazladır ve köprü noktasına benzer bir etkileşme gerçekleşir (Bkz. Şekil 5.54.). Bağlanma enerjisi 1.923 eV olarak bulundu.



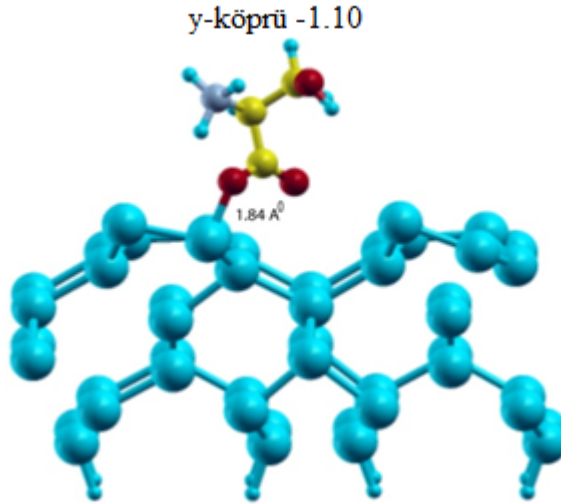
Şekil 5.54. -3.60 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

y-ekseninde yapılan taramalarda, y-köprü olarak adlandırılan y-köprü 0.40 noktası bulundu. Bu nokta incelendiğinde, Şekil 5.55'deki gibi bir kimyasal bağlanma biçiminde gerçekleşen bir etkileşme gözlemlendi. Bu bağlanmaya karşılık gelen enerji 1.658 eV olarak bulundu.



Şekil 5.55. y-köprü 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Bu ekseninde bulunan diğer bir nokta ise -1.10 y-köprü noktasıdır ve Şekil 5.56'da gösterilmiştir. 0.40 y-köprü ile kıyaslandığında enerjisi daha küçüktür.



Şekil 5.56. y-köprü -1.10 noktasında meydana gelen Si-O bağının gösterimi.

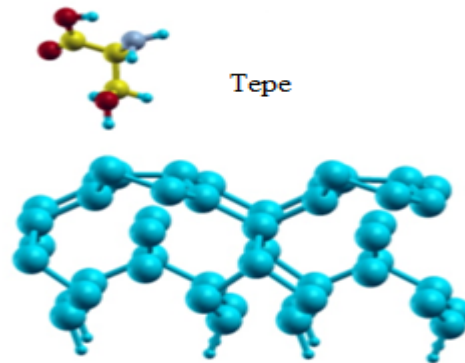
Bu konformasyona ait adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Serin-Si yüzeyi etkileşmesi sonucu Konformasyon 1’de elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (eV)
0.40	-2.027
1.15	-1.973
0.40	-1.761
-3.60	-1.923
Köprü	-1.919
1.90	-1.902
Vadi	-1.894
0.35	-1.875
Tepe	-1.685
y-köprü 0.40	-1.524
y-köprü -1.10	-1.288
-3.10	-1.229

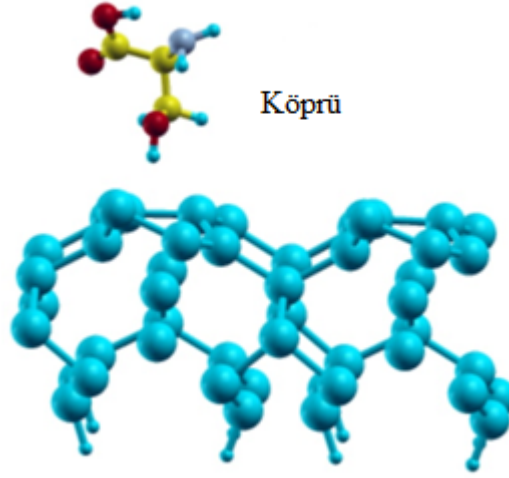
5.4.2. Konformasyon 2

Bu konformasyon 9 farklı adsorpsiyon noktasından oluşmaktadır. İlk olarak simetri noktalarından tepe kısmı incelendiğinde, Si-O molekül etkileşmesi O-H bağını koparacak güçte olmadığından fiziksel adsorpsiyon olayı gerçekleşmiştir. Fiziksel bağlanmanın enerjisi 0.356 eV olarak bulunmuştur. Bu bağlanma Şekil 5.57’de gösterilmiştir.



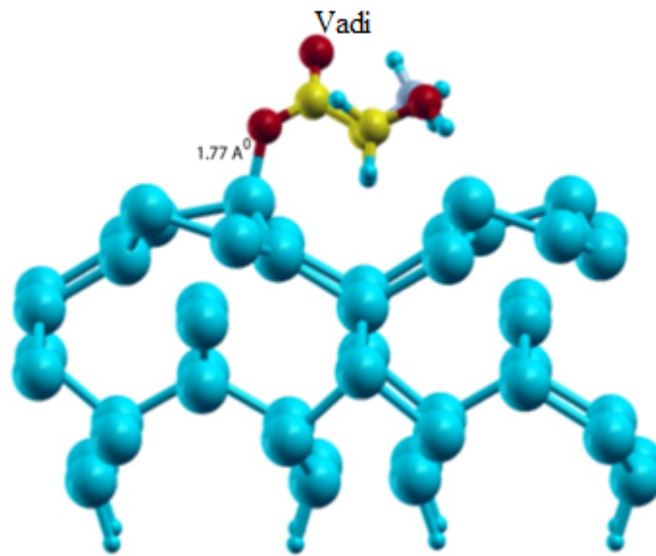
Şekil 5.57. Konformasyon 2 için tepe noktasındaki etkileşmenin gösterimi.

Köprü kısmına bakıldığında, burada da fiziksel bir bağlanmanın meydana geldiği görülmüştür. Bağlanma enerjisi 0.393 eV olarak bulundu. Şekil 5.58'de bu bağlanma gösterilmiştir.



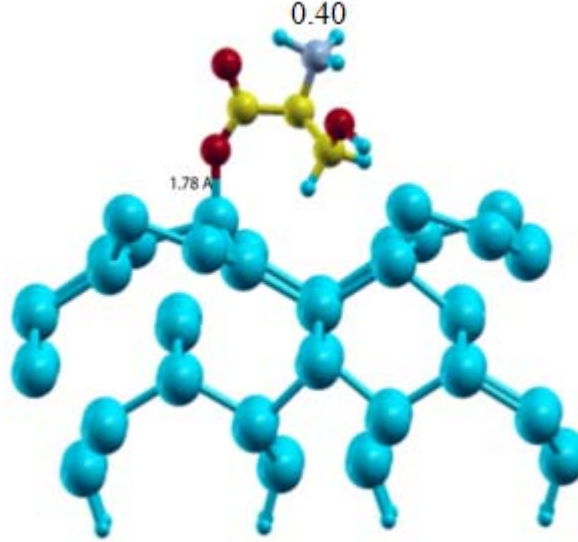
Şekil 5.58. Konformasyon 2 için köprü noktasındaki etkileşimin gösterimi.

Diğer bir simetri noktası vadi'dir (Bkz. Şek 5.59.). Bu kısım incelendiğinde en güçlü kimyasal bağlanmanın bu kısımda gerçekleştiği bulundu. Bağlanma enerjisi 2.314 eV olarak elde edildi. Bu kısımda hidrojene bağlı oksijen atomu silikon atomuna yakın olmasına rağmen OH bağı koparamadığı için kendinden çok daha uzak olan -COOH karboksil grubundaki hidrojen bağı olmayan oksijeni kendisine çekerek Si-O bağı gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Bu bize silikonun oksijenle bağ yapma isteğinin ne kadar güçlü olduğunu göstermektedir.



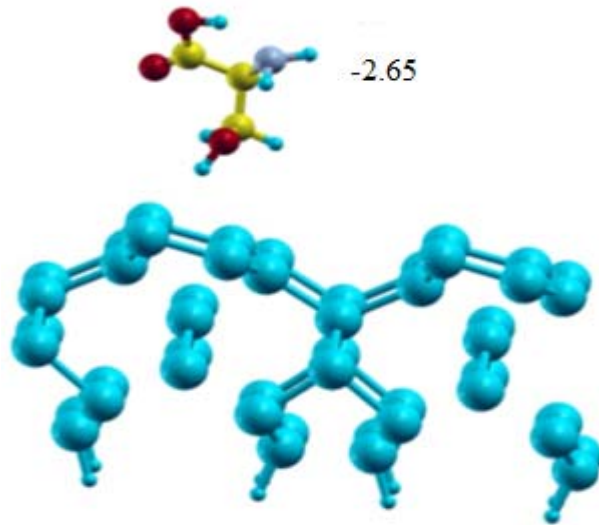
Şekil 5.59. Konformasyon 2'de vadi noktası için etkileşmeden sonra oluşan bağın gösterimi.

Vadi kısmının biraz uzağındaki 0.40 noktası (Bkz. Şekil 5.60) incelendiğinde, vadiye benzer bir olay gerçekleşmesine rağmen molekülün dönme ve bağ enerjisindeki değişimden dolayı enerjisi vadi durumundan çok küçük olmaktadır. Bu durumda meydana gelen kimyasal bağlanmaya karşılık gelen enerji 1.761 eV olarak bulundu.



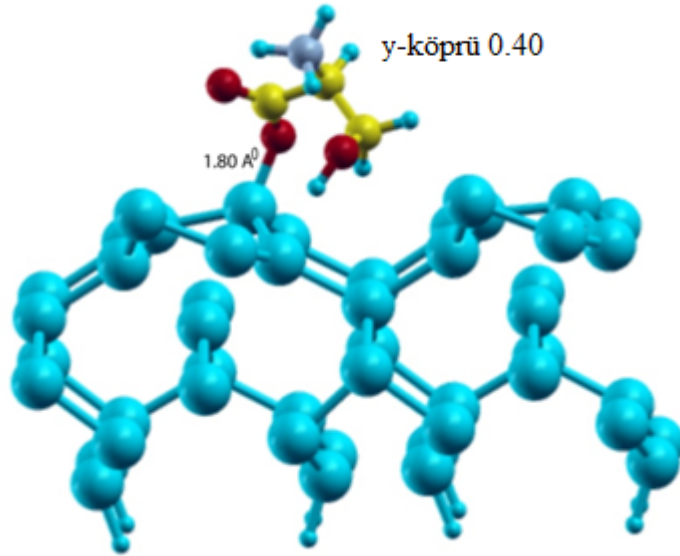
Şekil 5.60. Konformasyon 2 de 0.40 noktasındaki etkileşmeden sonra yüzey ve molekül sisteminin durumunun gösterimi.

x-eksenin boyunca negatif yönde yapılan tarama sonucu elde edilen -2.65 noktası incelendiğinde, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bulundu ve Şekil 5.61'de gösterildi. Bu duruma ait enerji 0.319 eV olarak bulundu.



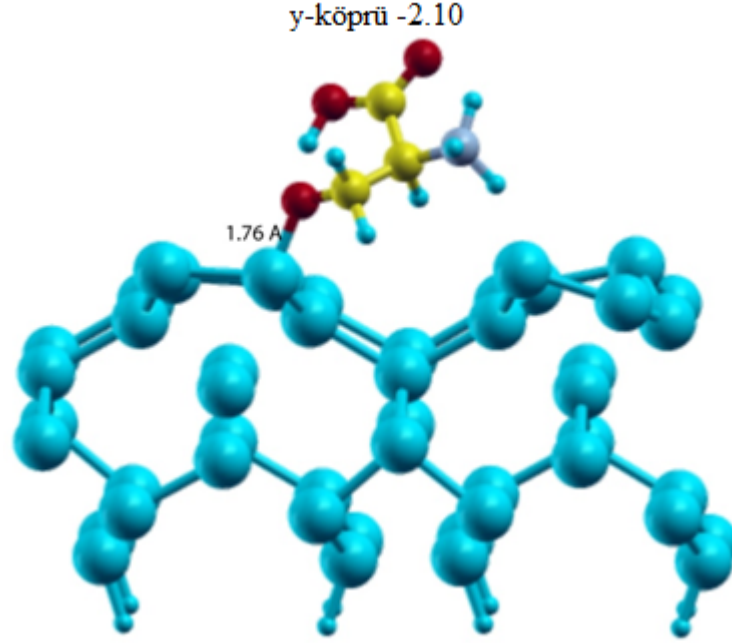
Şekil 5.61. Konformasyon 2'de -2.65 noktasında yüzey-molekül etkileşmesinin incelenmesi.

y-köprü bölgesi olarak adlandırılan bölgede yapılan taramalar sonucu dört farklı noktada etkileşmenin güçlü olduğu bulundu. Bunlardan birincisi y-köprü 0.40 noktasıdır. Bu noktada bir kimyasal bağlanma gerçekleşmiştir. 0.40 olarak adlandırılan diğer bölgedeki duruma benzer bir durum gerçekleşti. Bu durumun enerjisi, molekül içi ve yüzeyde gerçekleşen kısıtlamalar nedeniyle daha küçüktür ve bağlanma enerjisi 1.658 eV olarak bulunmuştur. Bağlanmanın yüzey ve moleküle etkisi Şekil 5.62’de gösterilmiştir.



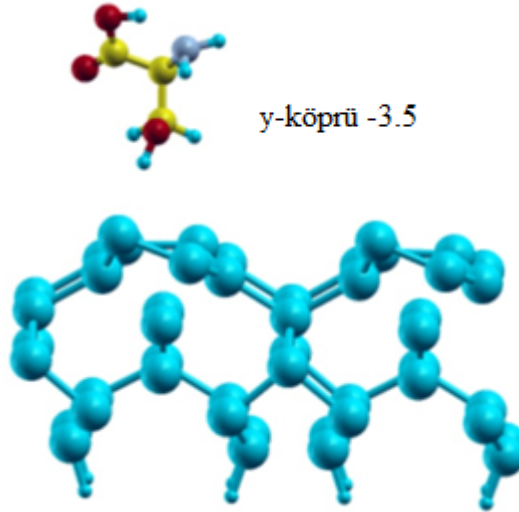
Şekil 5.62. Konformasyon 2’de y-köprü 0.40 noktasında oluşan kimyasal bağlanmanın gösterimi.

y-köprü ekseninde bulunan diğer bir nokta da -2.10 dır. Bu noktada güçlü bir bağlanma gözlenmiştir. Bu nokta şu ana kadar rastlanılmayan bir durum gözlenmiştir. Silikon oksijen etkileşmesi sonucu O-H bağı koparak Si-O bağı oluşması yanında -COOH grubuna bağlı hidrojen bağı olmayan O kopan bu hidrojeni yakalayarak bağ yapmış ve bu olay gerçekleşirken hidrojen bağı diğer oksijendeki bağ koparak N-H bağı oluşmasına neden olmuştur. Elde edilen bağlanma enerjisi oldukça büyüktür; bu da bağı çok güçlü olduğunu göstermektedir. Bağ enerjisi 2.220 eV olarak bulunmuştur. Etkileşme sonucunda yüzeyin ve molekülün durumu Şekil 5.63’de verilmiştir.



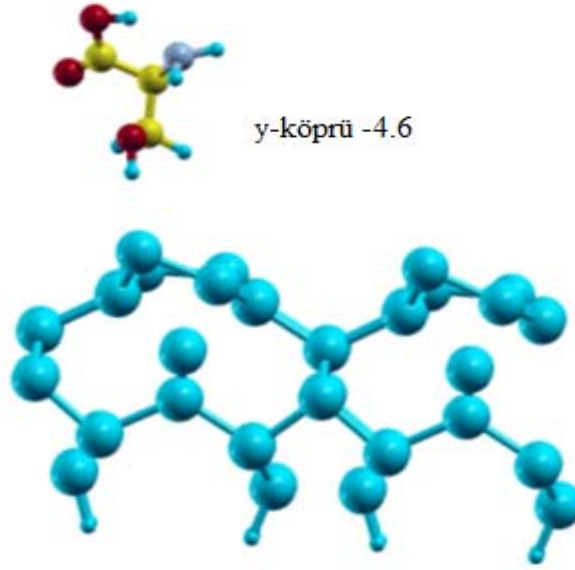
Şekil 5.63. Konformasyon 2’de y-köprü -2.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

y-köprü olarak adlandırılan bölgede ilerleyince bulunan diğer bir nokta -3.5 noktasıdır (Bkz Şekil 5.64.). Bu noktada fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılan zayıf bağlanma gerçekleşir. Bu durum için, enerji 0.370 eV olarak adlandırılmıştır.



Şekil 5.64. Konformasyon 2’de y-köprü -3.5 noktasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

Bu konformasyondaki son noktamız y-köprü -4.6 noktasıdır. Bu nokta tepe noktasına çok yakındır ve enerjisi yaklaşık olarak aynıdır ve Şekil 5.65’de gösterilmiştir.



Şekil 5.65. Konformasyon 2’de y-köprü -4.6 noktasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

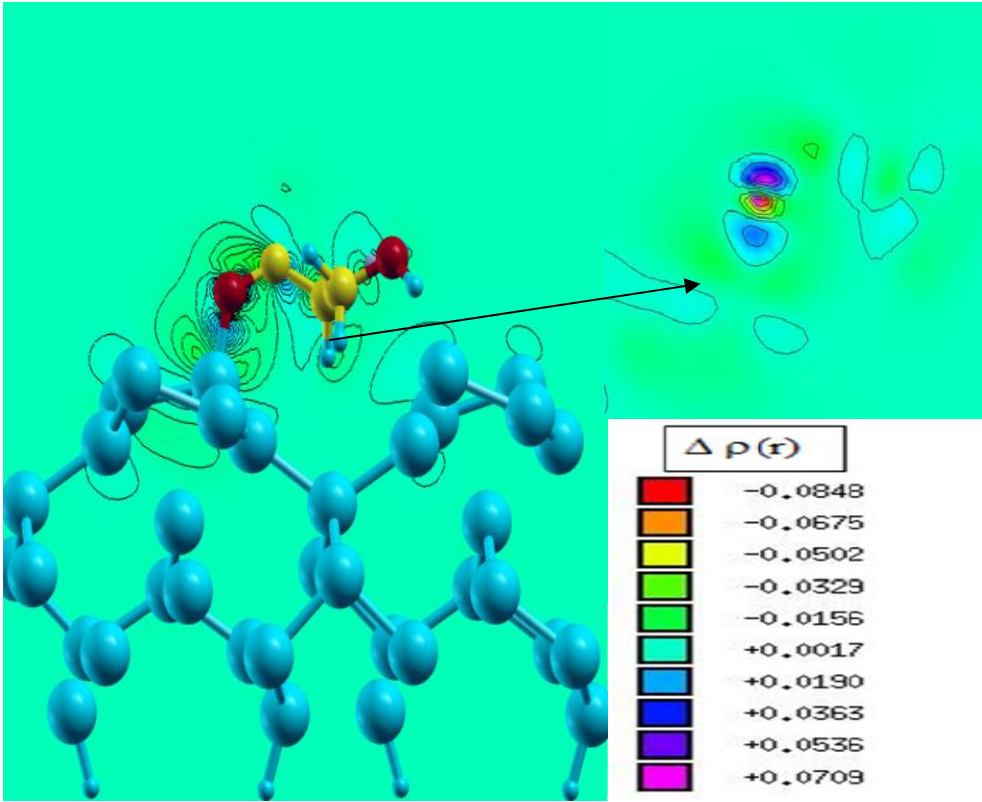
Bu konformasyonda elde edilen adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.8’de gösterilmiştir. Çizelgeyi incelediğimizde, en güçlü bağlanmanın vadi olarak adlandırılan simetri noktasında gerçekleştiği gözükmemektedir.

Çizelge 5.8. Konformasyon 2’de yüzey molekül etkileşmesi sonucu elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (eV)
Vadi	-2.314
y-köprü -2.10	-2.220
0.40	-1.761
y-köprü 0.40	-1.658
Köprü	-0.393
y-köprü -3.5	-0.370
y-köprü -4.6	-0.362
Tepe	-0.356
-2.65	-0.319

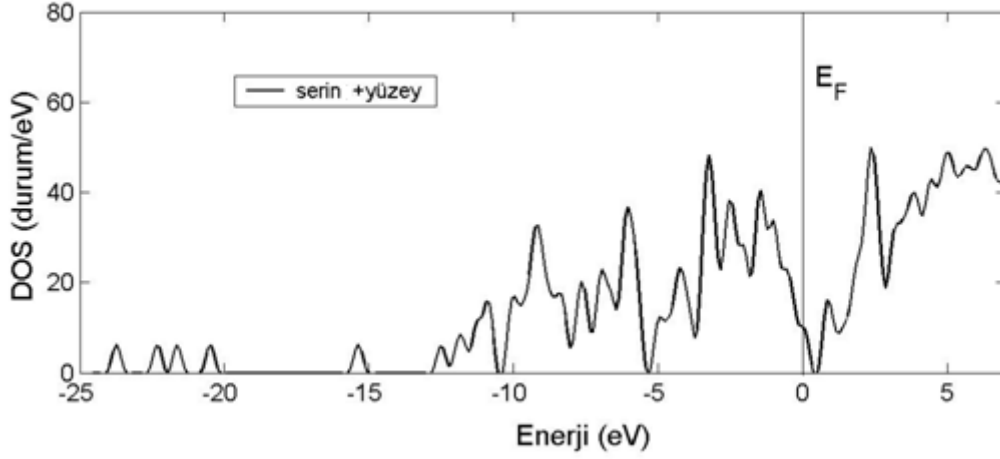
En güçlü bağlanmanın gerçekleştiği vadi noktasının elektriksel özelliklerini üç farklı yolla inceledik. Bunlardan ilki etkileşme sonucunda daha önce tanımlanmış olan

yük farkının bulunmasıdır. Şekil 5.66'da gösterildiği gibi, farklı yük yoğunluklu bölgeler oluşmaktadır. Oksijen bulunduğu bölgede merkezde negatif yük yoğunluğu bağlanmanın gerçekleştiği silisyum atomu civarında ise pozitif yük yoğunluğu bölgesi ve O-C bağının bulunduğu bölgede ise çok daha büyük bir pozitif yük yoğunluğu bulunmaktadır. Yük yoğunluğu farkından dolayı bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Bu da elektronların bir kısmının yüzeye geçtiğini göstermektedir. Böylece bağ iyonik bağ gibi davranmaktadır.



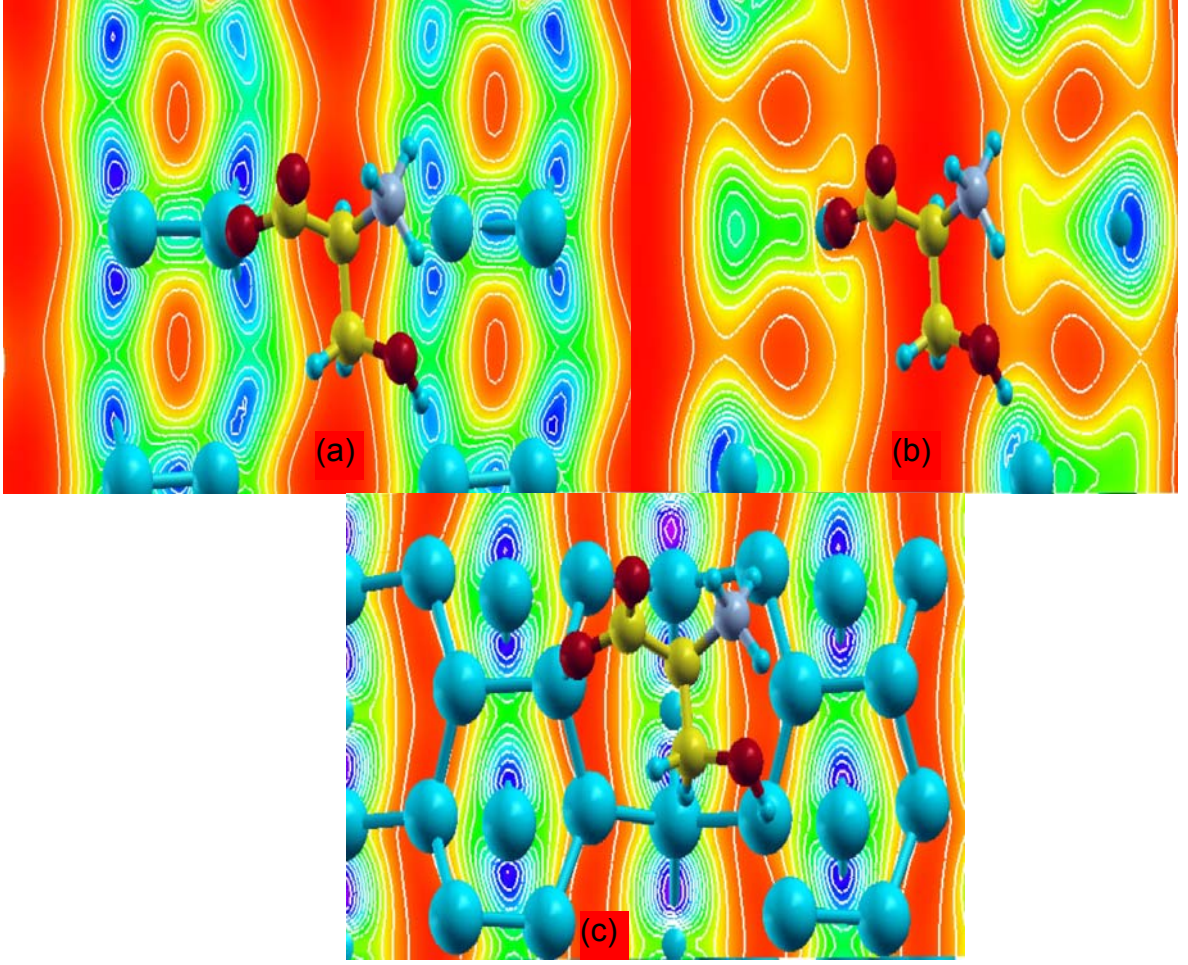
Şekil 5.66. Etkileşmeden sonra ve önce elde edilen yük yoğunlukları arasındaki farkın gösterimi.

Diğer bir fiziksel incelemede sistemin başlangıç ve son elektron dağılımına yanı durum yoğunluğuna bakmaktır. Durum yoğunluğu Şekil 5.67'de verilmiştir. Etkileşmeden sonra elde edilen yüzey ve molekül sistemi incelendiğinde, sistemin metal gibi davrandığı gözükmektedir. Bu da bize yüzeyin elektron yoğunluğunu, değiştiğini göstermektedir.



Şekil 5.67. Etkileşen yüzey molekül sisteminin DOS'unun gösterimi.

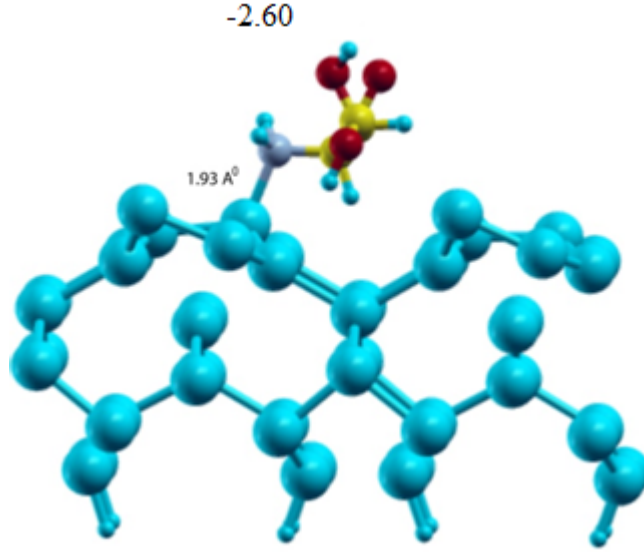
Diğer yandan TTM şekilleri incelendiğinde bulk durumundaki elektron yoğunluğuyla etkileşmeden sonraki elektron yoğunluğu önemli ölçüde değişmektedir. Şekil 5.68 (a)'da yüzeyin bir alt tabakasındaki yük dağılımı gösterilmiştir. Yük yüzey simetrisine uygun bir şekilde dağılmıştır ve Si-O bağının etkisi fazla değildir. Şekil 5.68 (b) incelendiğinde, bağın etkisi açıkça gözükmemektedir. Bağlanma sonucu elektron dağılımı bağ noktası civarında değişim göstermiş ve sp^2 hibritleşmesi bozulmuştur. Bu değişimin nedeni Si doymamış bağlarının molekül tarafından elektron geçişiyle doymuş hale gelmesidir. Şekil 5.68 (c)'de gösterilen bulk bölgesi incelendiğinde ise yüzey simetrisi ve sp^3 hibritleşmesi tam olarak gözükmemektedir .



Şekil 5.68. Konformasyon 2’de vadi için elde edilen teorik TTM şekillerinin gösterimi.

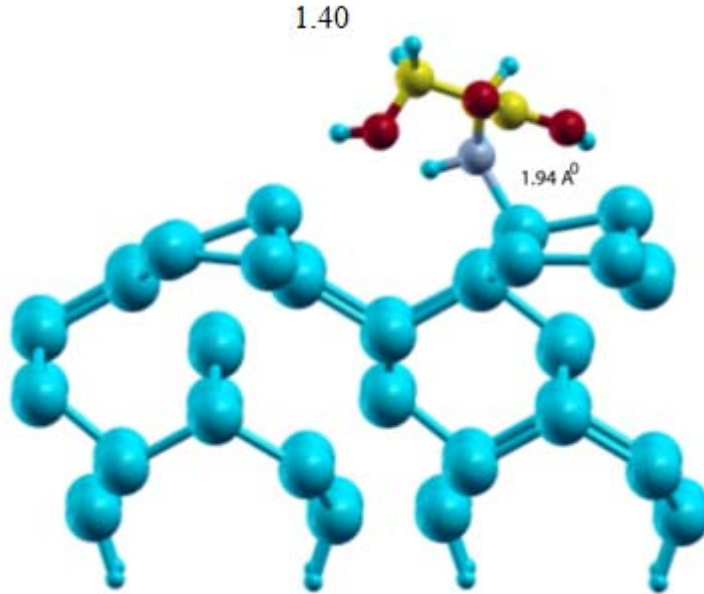
5.4.3. Konformasyon 3

Bu konformasyonda, tarama sonucu simetri noktaları dışında dört farklı nokta elde edildi. x-ekseninde negatif bölgeden pozitive giderken karşılaşılan ilk nokta -2.60 noktasıdır. Bu nokta incelendiğinde, literatürde bu tür incelemelerde hiç karşılmayan bir durumla karşılaşıldı. Bu konformasyondaki iki noktada, yüzey silikon atomuyla azot atomu bağ yapmıştır. Şekil 5.69’da bu noktada gerçekleşen bağ gösterilmiştir. Bağ enerjisi 1.612 eV olarak bulunmuştur. Bu da Si-N arasında oluşan bağın Si-O arasında oluşan bağdan daha zayıf olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.69. Konformasyon 3'te -2.60 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

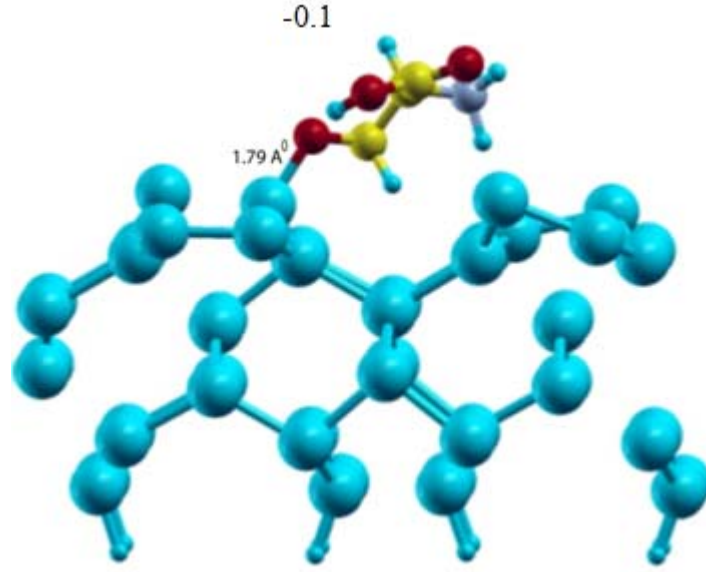
Si-N azot bağının gerçekleştiği diğer bir nokta ise 1.40 noktasıdır. Bu etkileşmenin bağ enerjisi 1.553 eV olarak bulunmuştur. Bağlanmanın yüzeyi ve molekülü nasıl etkilediği Şekil 5.70'de gösterilmiştir.



Şekil 5.70. Konformasyon 3'te 1.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

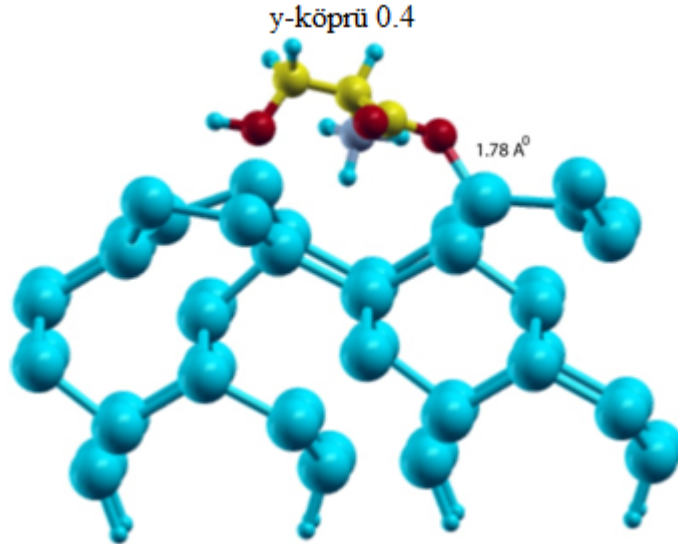
Bu konformasyondaki diğer iki noktada ise Si-O bağı gerçekleşmiştir. Bunlardan ilki -0.1 noktasıdır. Bu noktada, güçlü bir kimyasal adsorpsiyon olayı

gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon enerjisi 2.123 eV olarak bulunmuştur. Etkileşme Şekil 5.71'de gösterilmiştir.



Şekil 5.71. Konformasyon 3'te -0.1 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Diğer Si-O bağının gerçekleştiği nokta ise γ -köprü 0.4 noktasıdır. Bu noktada O-H bağı koparak Si-O bağı oluşmuştur. Bağ enerjisi 1.798 eV olarak bulunmuştur. Etkileşme Şekil 5.72'de gösterilmiştir.



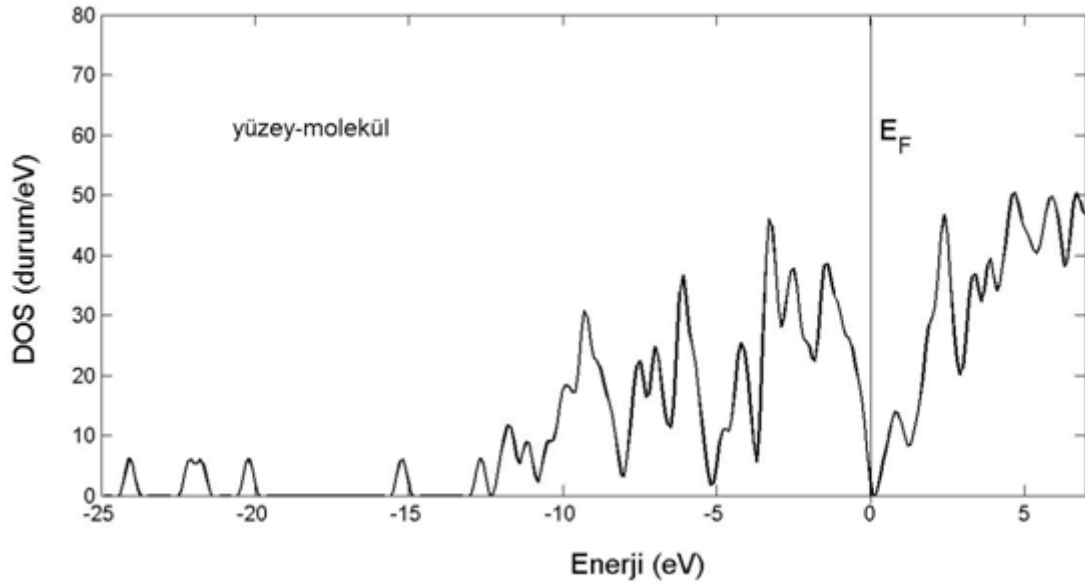
Şekil 5.72. Konformasyon 3'te γ -köprü 0.4 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Bu konformasyonda meydana gelen kimyasal bağlanmalara karşılık gelen adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Konformasyon 3'te meydana gelen kimyasal bağlanmaların adsorpsiyon enerjileri

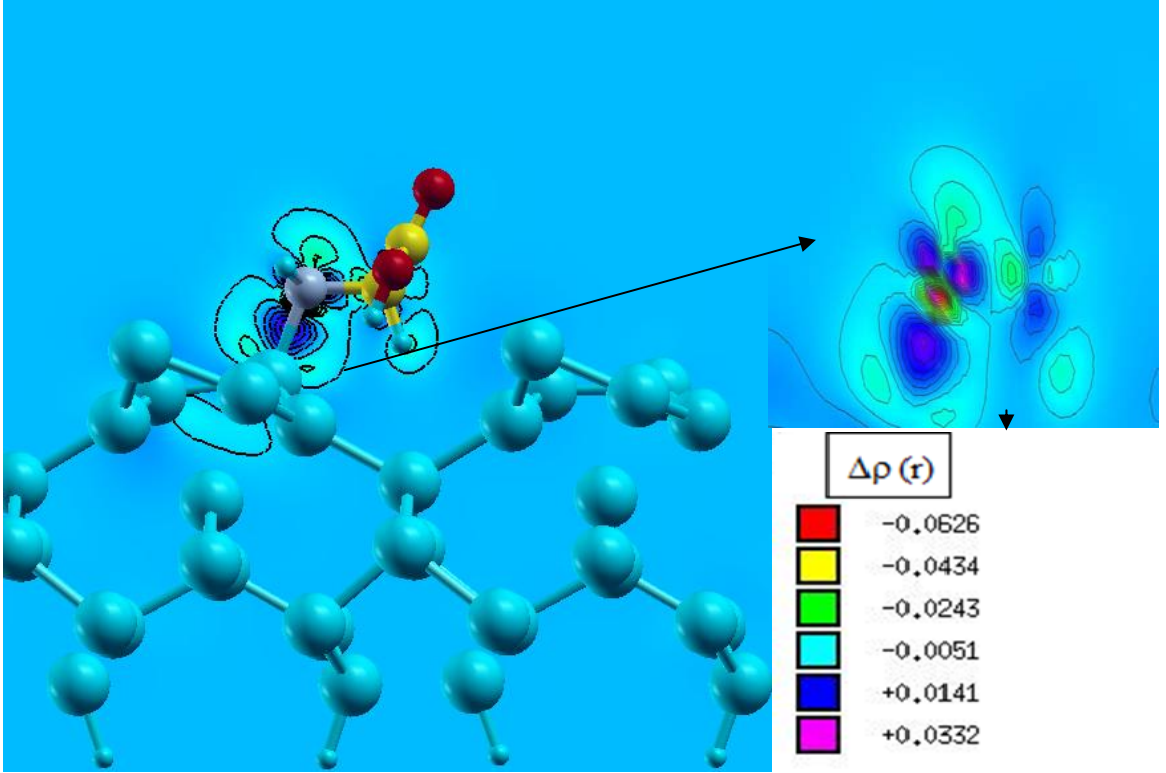
Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (eV)
y-köprü -0.1	-2.123
y-köprü 0.40	-1.798
-2.60	-1.612
1.40	-1.553

Bu konformasyonda farklı olarak bulduğumuz Si-N bağının elektronik yapıyı nasıl değiştirdiğini görmek için STM, DOS ve yük farkı incelenmiştir. Bu duruma ait DOS durumu Şekil 5.73'de gösterilmiştir.



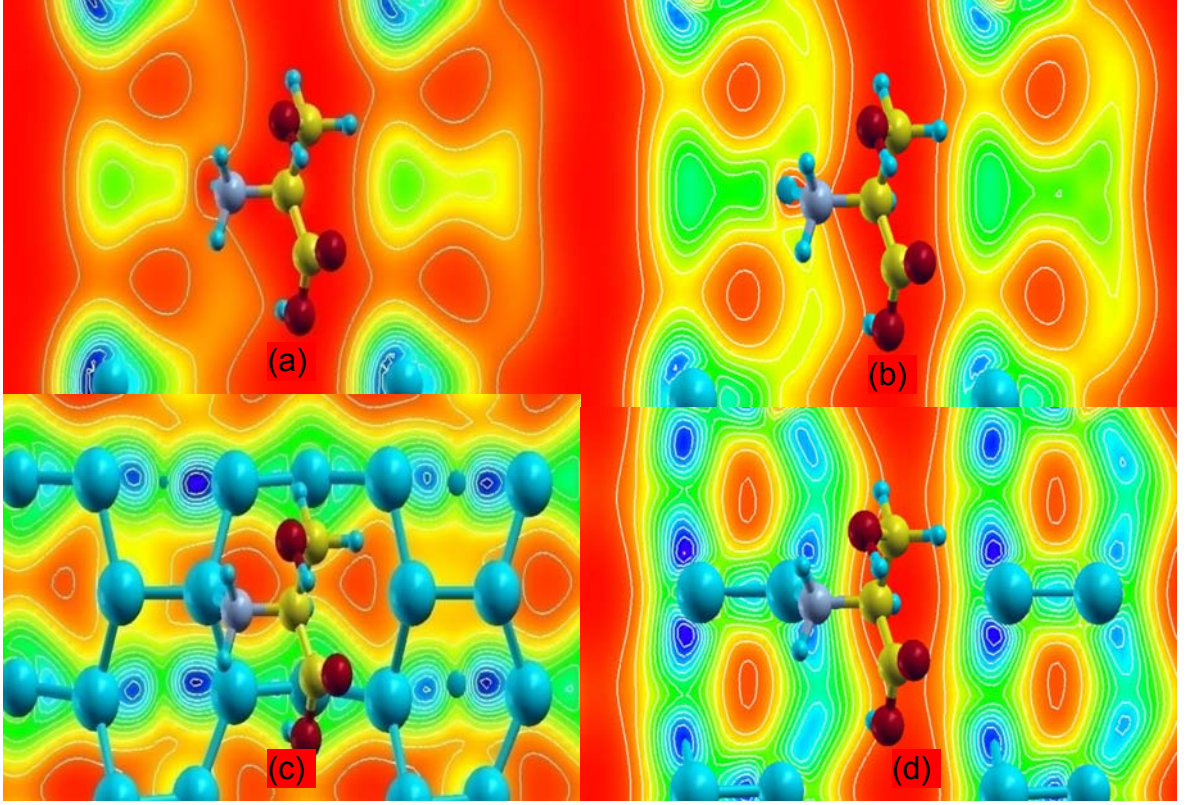
Şekil 5.73. Konformasyon 3'te N-H bağının gerçekleştiği -2.60 noktasında etkileşmeden sonraki DOS ların gösterimi.

Son durumda ki DOS lar incelendiğinde, yüzeyden moleküle bir yük geçişi olabileceği gözükmemektedir. Etkileşmeden sonra meydana gelen yük farkı Şekil 5.74'de gösterilmiştir.



Şekil 5.74. Konformasyon 3'te -2.60 noktasının etkileşmeden önce ve sonra elde edilen yük yoğunlukları arasındaki farkın gösterimi.

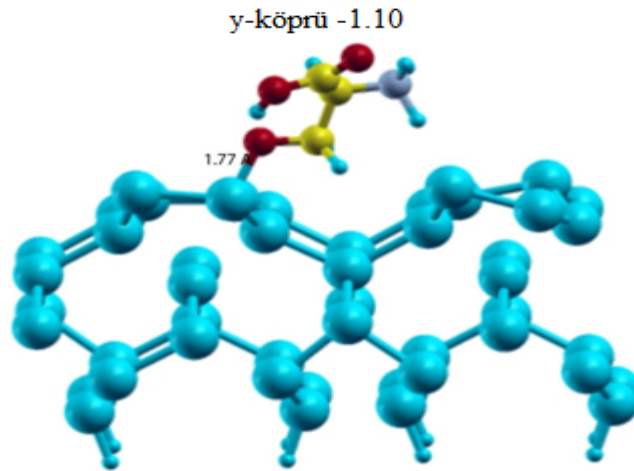
Şekilden görüldüğü gibi yüzeyi oluşturan Si atomu etrafında pozitif yük yoğunluklu bir bölge N civarında ise negatif yük yoğunluklu bir bölge bulunmaktadır. Buradan açıkça görüldüğü gibi, bu bağ da iyonik karakterlidir. Şekil 5.75'de TTM görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.75 (a) ve 5.75 (b)'de görüldüğü gibi, bağın gerçekleştiği yüzey tabakasında kovalent bağın yapısı değişmiş; bir tarafta pozitif yük bölgesi bir tarafta negatif yük bölgesi oluşmuş, böylece Si-Si dimer bağının kovalent özelliği değişmiştir. Kovalent bağ polar kovalent bağ haline gelmiştir. Si-N bağı ise iyonik bağ olarak gözükmektedir. Şekil (c) ve (d) incelendiğinde ise bulk durumuna yaklaştıkça elektron yoğunluğu simetrisini korumaktadır.



Şekil 5.75. Konformasyon 3'te -2.60 noktasında hesaplanan TTM şekillerinin gösterimi.

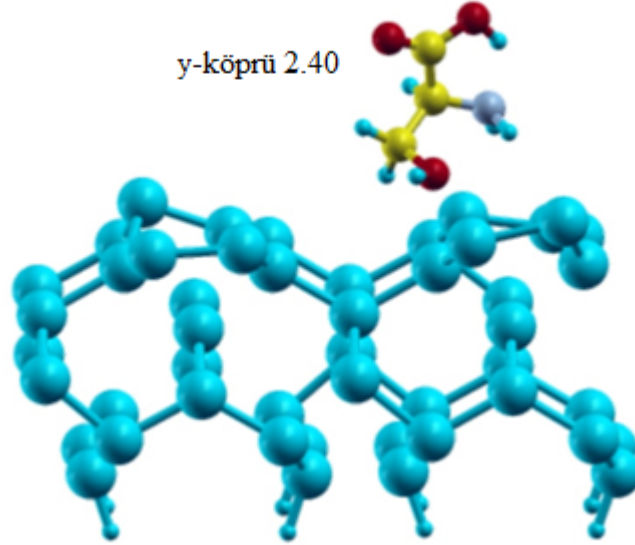
5.4.4. Konformasyon 4

Bu konformasyonda yalnızca bir noktada kimyasal bir bağlanma gözlemlenmiştir. Kimyasal bağlanmanın gözlemlendiği -1.10 y-köprü noktası Şekil 5.76'da gösterilmiştir.



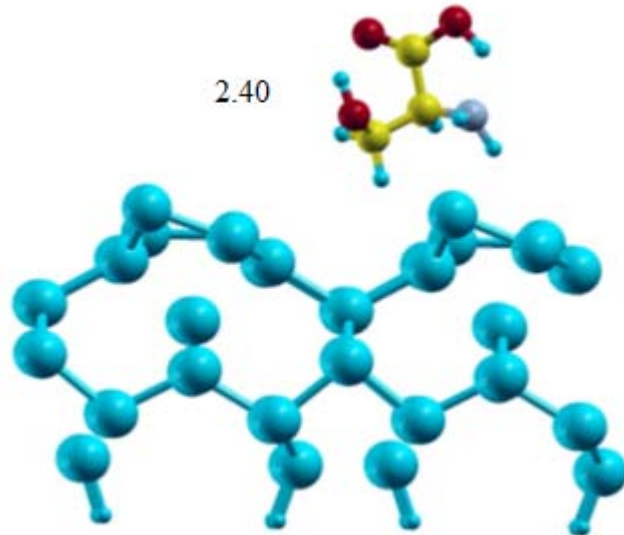
Şekil 5.76. Konformasyon 4'te y-köprü -1.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Şekilden de görüldüğü gibi, bağlanma enerjisi 2.266 eV olan güçlü bir bağlanma gözlenmiştir. y-köprü 2.40 olarak adlandırılan noktadaki etkileşme incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.77.), çok zayıf bir kimyasal bağlanma oluşmuştur.



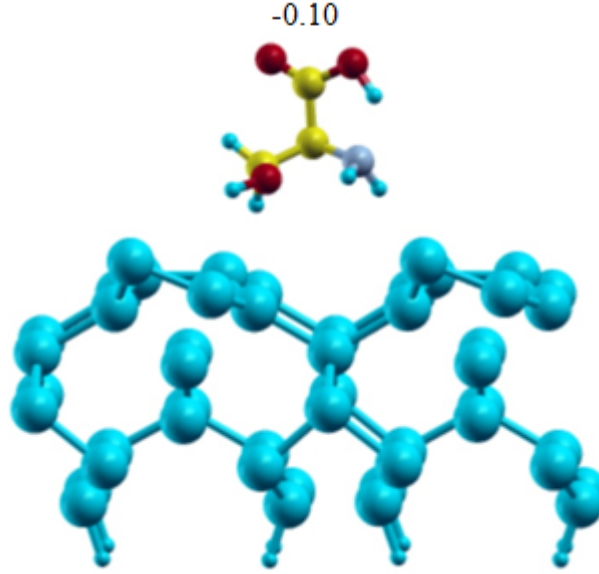
Şekil 5.77. Konformasyon 4'te y-köprü 2.40 noktasında meydana gelen zayıf kimyasal bağlanmanın gösterimi.

x-eksenindeki taramada elde edilen 2.40 noktasına ait etkileşme Şekil 5.78'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, etkileşme fiziksel adsorpsiyon karakterindedir.



Şekil 5.78. Konformasyon 4'te 2.40 noktasındaki fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

-0.10 olarak adlandırılan diğerk noktada fiziksel bir bağlanma gerçekleşmiştir. Bağ enerjisi 0.509 eV olarak bulunmuştur. Bu duruma ait etkileşme Şekil 5.79'da verilmiştir.



Şekil 5.79. Konformasyon 4'te -0.10 noktasındaki fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

Bu konformasyona ait adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.10'da toplu halde verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi, en yüksek enerjili durum da kimyasal bağlanma gerçekleşmiştir.

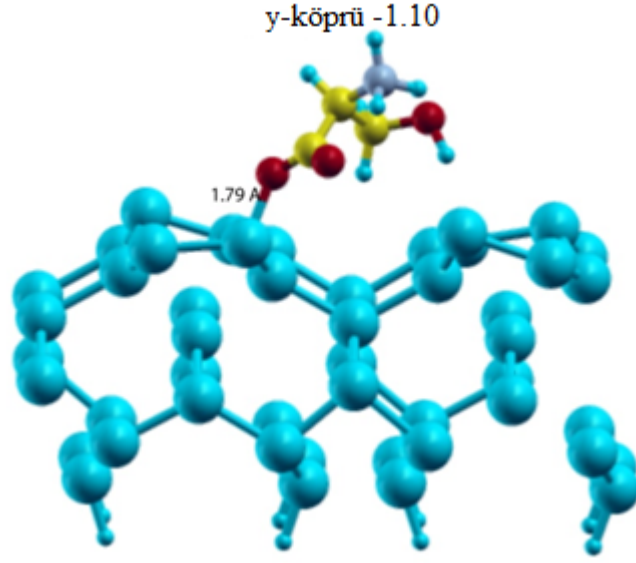
Çizelge 5.10. Konformasyon 4'te adsorpsiyon noktalarında elde edilen enerji değerleri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi(eV)
y-köprü -1.1	-2.266
y-köprü 2.40	-1.035
2.40	-0.553
y-köprü 0.4	-0.509

5.4.5. Konformasyon 5

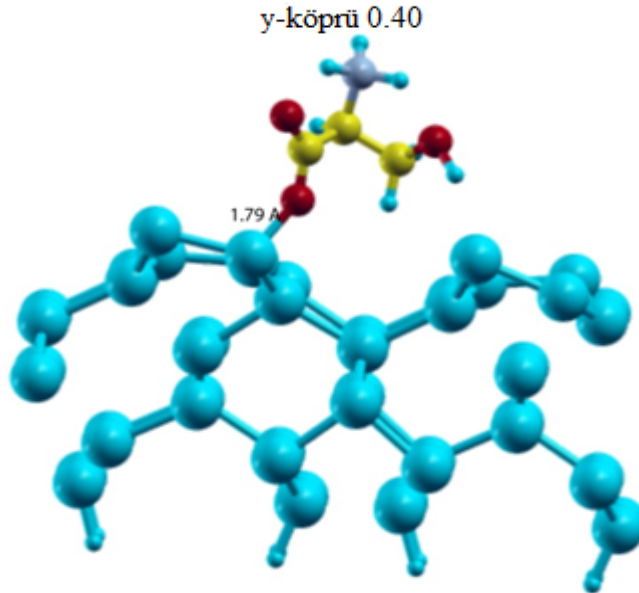
Bu konformasyonda yapılan incelemelerde yedi tane etkileşmenin diğerklerine göre çok daha çekici olduğu nokta bulundu. Bunlardan ilki, -1.10 y-köprü noktasıdır ve Şekil 5.80'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon enerjisi 1.914 eV olarak bulunmuştur.

Enerjiden anlaşıldığı ve şekilden de görüldüğü gibi bu bir kimyasal karakterli adsorpsiyon olayıdır.



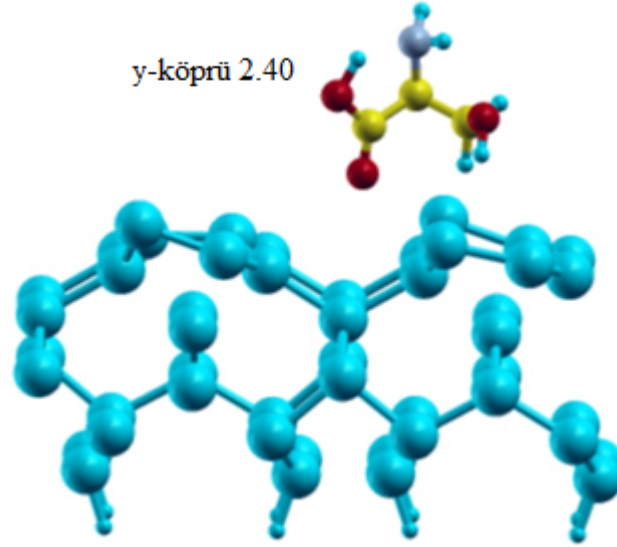
Şekil 5.80. Konformasyon 5'te y-köprü -1.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Tarama sonucu elde edilen diğer bir nokta 0.40 y-köprü noktasıdır. Bu noktada Si-O bağı -1.10 daki gibi aynı yüzey atomuyla gerçekleşmesine karşın molekül ve yüzey üzerinde oluşan değişimler enerjisinin daha küçük olmasına neden olmuştur (Bkz Şekil 5.81.). Adsorplanma enerjisi 1.754 eV olarak bulundu.



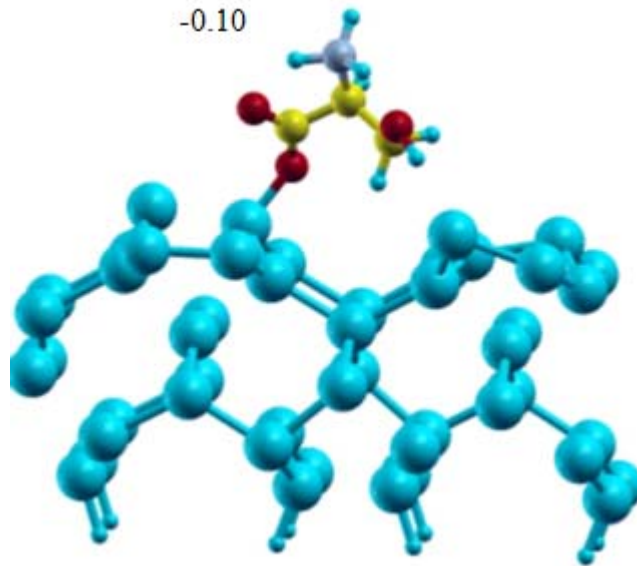
Şekil 5.81. Konformasyon 5'te y-köprü 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

y-köprü deki diğer bir nokta ise 2.40 noktasıdır. Bu noktada kuvvetli bir fiziksel bağlanma gözlenmektedir. Şekil 5.82'den de görüldüğü gibi, bağlanma yüzeyde çok az bir değişime neden olmaktadır.



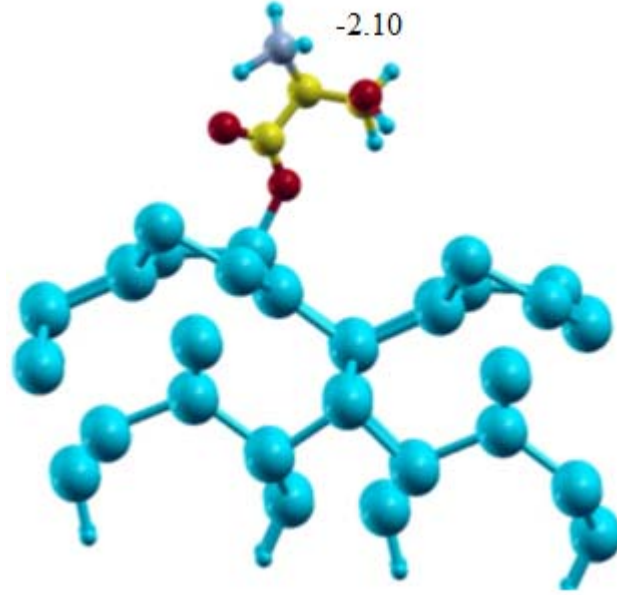
Şekil 5.82. Konformasyon 5'te y-köprü 2.40 noktasında meydana gelen fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

x-ekseninde yapılan taramada ilk olarak -0.10 noktası bulundu. Bu nokta Şekil 5.83'de gösterilmiştir. Bu noktada gerçekleşen Si-O bağı nedeniyle sistemin enerjisi büyüktür. Bağlanma gerçekleşirken Si-Si bağı kopmuştur. Sistemin bağlanma enerjisi 1.861 eV olarak bulunmuştur.



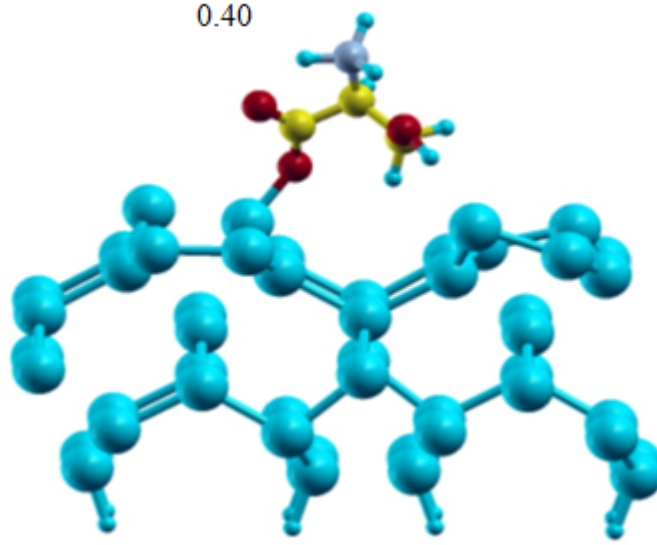
Şekil 5.83. Konformasyon 5'te -0.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

x-eksenin negatif bölgesindeki diğer bir nokta ise -2.10 noktasıdır. Bu noktada kimyasal bağlanma gerçekleşmiştir. Ancak bu bağlanma diğer Si-O bağları yanında çok zayıftır. Şekil 5.84'den görüldüğü gibi, yüzeyde dimerlerin biribine göre hareket etmesine neden olmuştur.



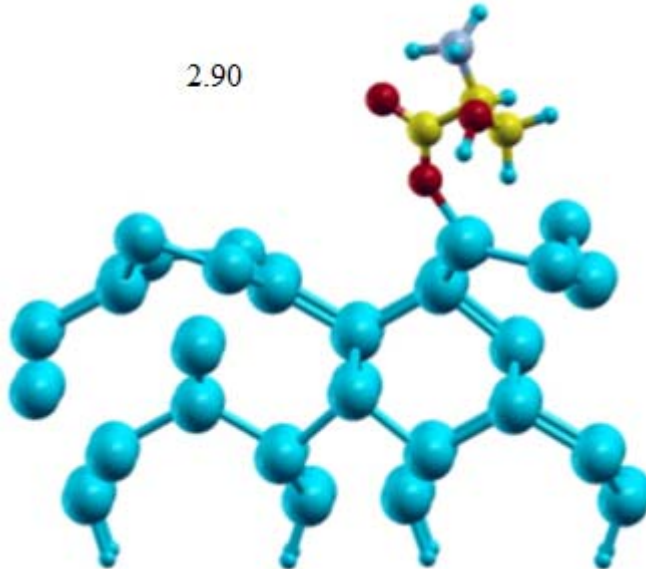
Şekil 5.84. Konformasyon 5'te -2.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

x-eksenin pozitif bölgesine gelindiğinde, vadi olarak adlandırılan noktaya yakın 0.40 noktası bulundu. Bu noktada da güçlü kimyasal bir bağ olduğu gözlemlendi ve bağlanma enerjisi 1.846 eV olarak bulundu. Şekil 5.85'de görüldüğü gibi bağlanma -2.10 daki gibi aynı yüzey atomundan gerçekleşti. Ancak, bu durumda yüzey Si-Si dimer bağı koptu.



Şekil 5.85. Konformasyon 5'te 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

x-ekseninde pozitif bölgedeki son nokta ise, 2.90 noktasıdır ve bu noktaya ait etkileşme sonucu Şekil 5.86'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Si-Si bağı koparak Si-O bağı oluşmuştur. Gerçekleşen bu kimyasal adsorpsiyona ait enerji 1.621 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.86. Konformasyon 5'te 2.90 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

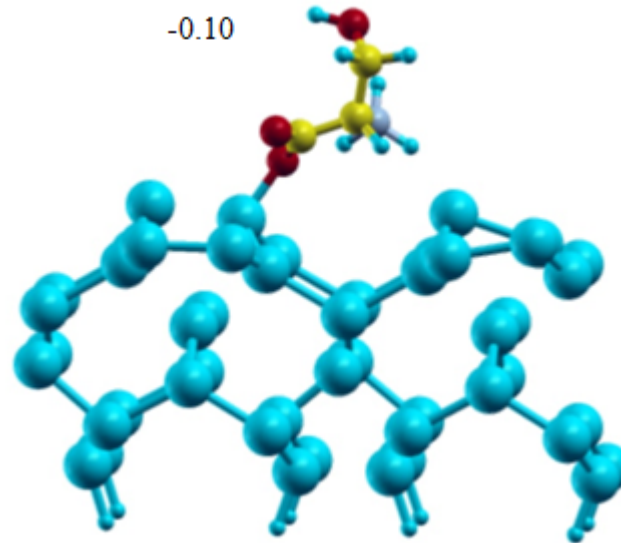
Bu konformasyona ait bağlanma enerjileri Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Konformasyon 5'te elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi(eV)
-1.1	-1.914
-0.1	-1.861
0.40	-1.846
y-köprü 0.4	-1.754
2.90	-1.621
-2.10	-1.281
y-köprü 2.40	-0.743

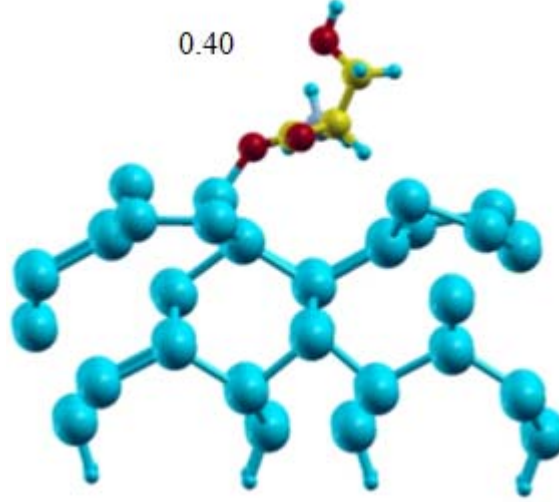
5.4.6. Konformasyon 6

Bu konformasyonda ise yalnızca iki tane kimyasal bağlanma gerçekleşmiştir. Diğer dört tane noktada ise zayıf van der Waals bağlanma gözlenmiştir. Kimyasal bağlanmanın gözlemlendiği noktalardan biri -0.10 olarak adlandırılan noktadır ve Şekil 5.87'de etkileşme sonucu gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi etkileşme sonucu Si-Si bağı koparak Si-O bağı oluşmuştur. Bu bağlanmaya karşılık gelen adsorpsiyon enerjisi 1.900 eV olarak bulunmuştur.



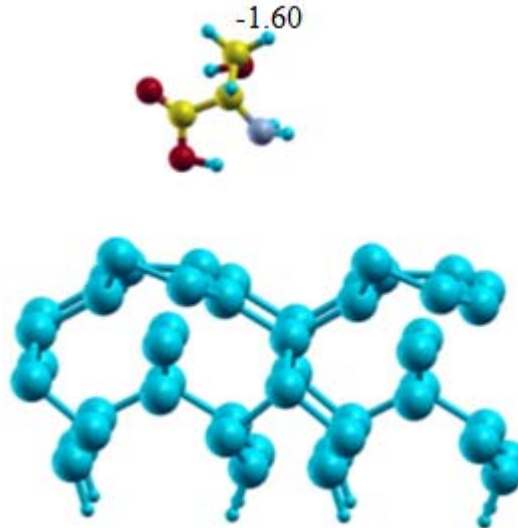
Şekil 5.87. Konformasyon 6'da -0.10 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Diğer nokta ise, 0.40 noktasıdır. Bu noktada gerçekleşen bağlanmaya karşılık gelen enerji ise 1.918 eV olarak bulunmuştur. Şekil 5.88'den görüldüğü gibi, -0.10 daki gibi aynı silikon atomuyla bir bağ gerçekleşmiştir. Ancak şekilden görüldüğü gibi molekülün açılarında ve bağlarında değişimler oluşmuştur.



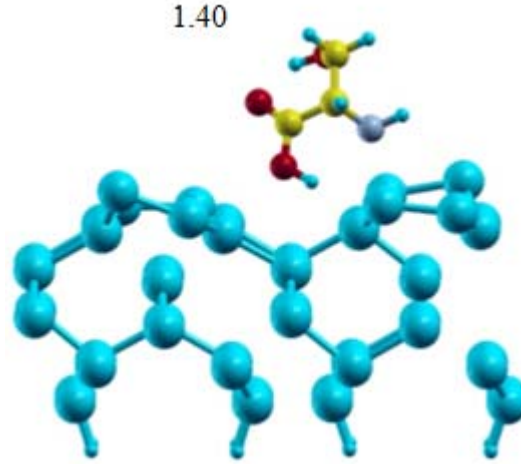
Şekil 5.88. Konformasyon 6'da 0.40 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

-1.60 noktası incelendiğinde (Bkz. Şekil 5.89.), çok zayıf fiziksel bir bağlanmanın gerçekleştiği bulunmuştur. Fiziksel bağlanmaya karşılık gelen enerji ise 0.282 eV dir.



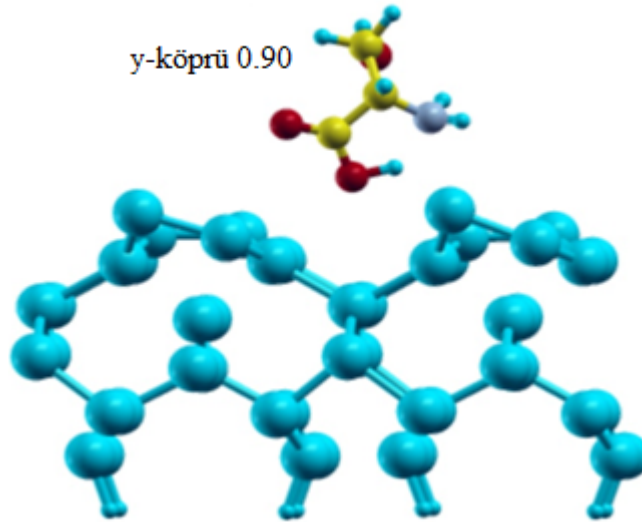
Şekil 5.89. Konformasyon 6'da -1.60 noktasındaki fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

x ekseninin pozitif bölgesinde bulunan 1.40 noktasında Şekil 5.90'dan görüldüğü gibi zayıf ta olsa bir kimyasal bağlanmanın olduğunu göstermektedir. Bağlanma enerjisi 1.246 eV olarak bulunmuştur.



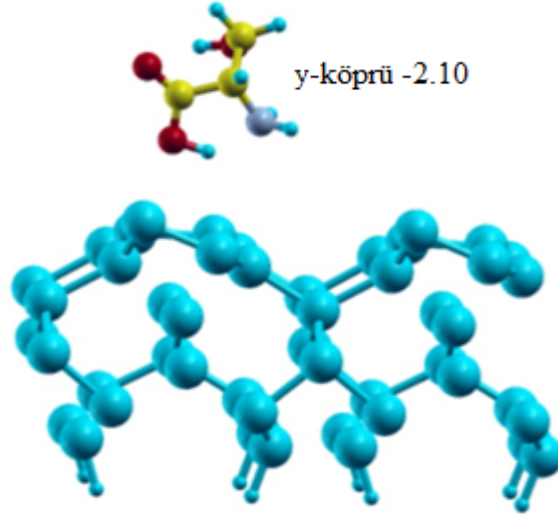
Şekil 5.90. Konformasyon 6'da 1.40 noktasında oluşan fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

y-köprü bölgesinde yapılan taramada 0.9 noktası ve -2.10 noktası elde edildi. Şekil 5.91'de gösterilen 0.90 noktasına bakıldığında, fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği ve buna karşılık gelen enerjinin ise 0.594 eV olduğu bulundu.



Şekil 5.91. Konformasyon 6'da y-köprü 0.90 noktasında oluşan fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

Diğer nokta olan -2.10 incelendiğinde, bu noktada zayıf fiziksel adsorpsiyon olayının gerçekleştiği ve enerjisinin de 0.375 eV olduğu bulundu (Bkz. Şekil 5.92).



Şekil 5.92. Konformasyon 6'da y-köprü -2.10 noktasında oluşan fiziksel bağlanmanın gösterimi.

Bu konformasyona ait enerjiler toplu olarak Çizelge 5.12'de verilmiştir.

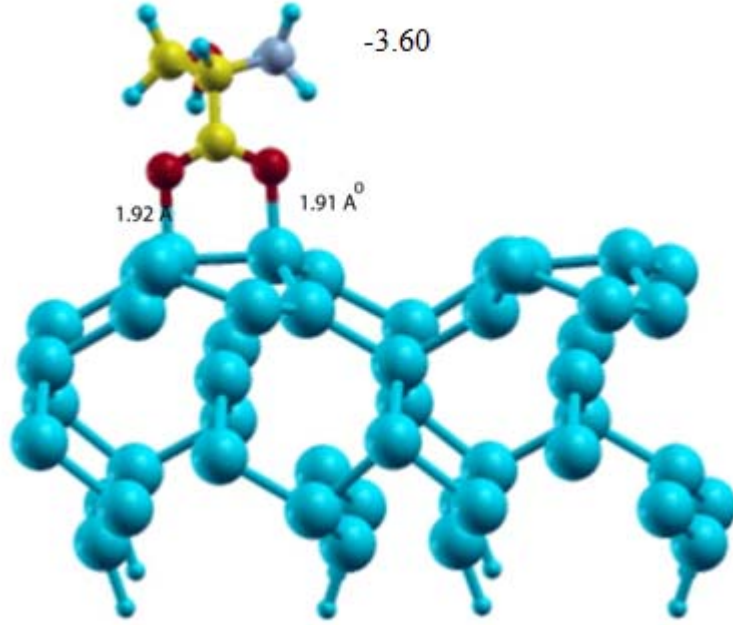
Çizelge 5.12. Konformasyon 6'da elde edilen adsorpsiyon enerjileri.

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi (eV)
0.40	-1.918
-0.10	-1.900
1.40	-1.246
y-köprü 0.90	-0.594
y-köprü -2.10	-0.375
-1.60	-0.282

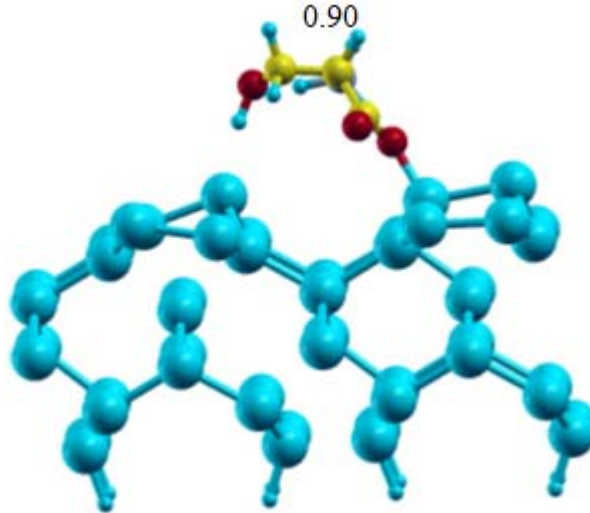
Çizelgeden görüldüğü gibi bağlanmanın en güçlü olduğu nokta 0.40 noktasıdır.

5.4.7. Konformasyon 7

Bu son konformasyon incelendiğinde, burada da daha önce karşılaşılmamış başka bir olayla karşılaşıldı. Bu olay -3.60 noktasında gerçekleşti. Dimeri oluşturan silikonlar arasındaki Si-Si bağı koparak Si-O ve O-H bağı koparak diğer Si-O bağı oluşmuştur. Bu bağlanma Şekil 5.93'de gösterilmiştir.

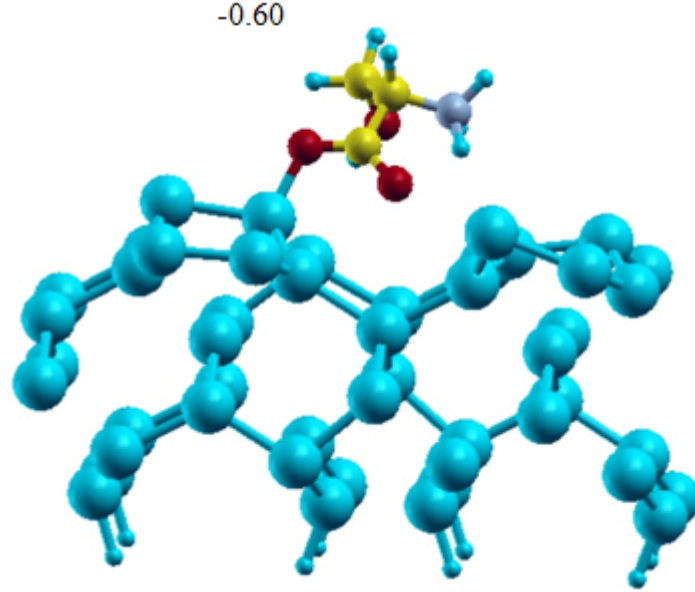


Şekil 5.93. Konformasyon 7’de -3.60 noktasında oluşan çift Si-O bağının gösterimi. Bağlanma enerjisi ise 1.830 eV olarak bulunmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi bağlar diğer Si-O bağları kadar güçlü değildir. Kimyasal bağlanmanın gerçekleştiği diğer bir nokta ise 0.90 noktasıdır ve Şekil 5.94’de etkileşmenin yüzeye ve moleküle etkisi gösterilmiştir. Bağlanma enerjisine bakıldığında, bağlanma enerjisi çift Si-O bağından çok daha büyüktür ve 1.930 eV olarak bulunmuştur.



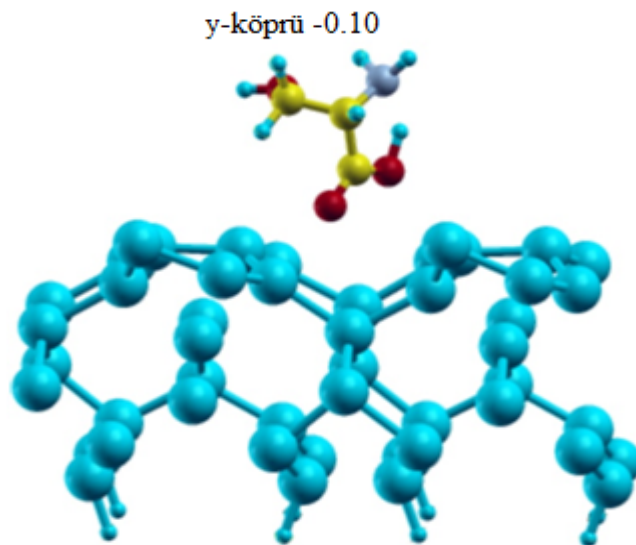
Şekil 5.94. Konformasyon 7’de 0.90 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanmanın gösterimi.

x-eksenindeki diğerk bir nokta ise -0.60 noktasıdır. Bu noktada da, enerjisi 2.021 eV olarak bulunan kimyasal bir bağlanma gerçekleşmiştir ve Şekil 5.95'de gösterilmiştir.



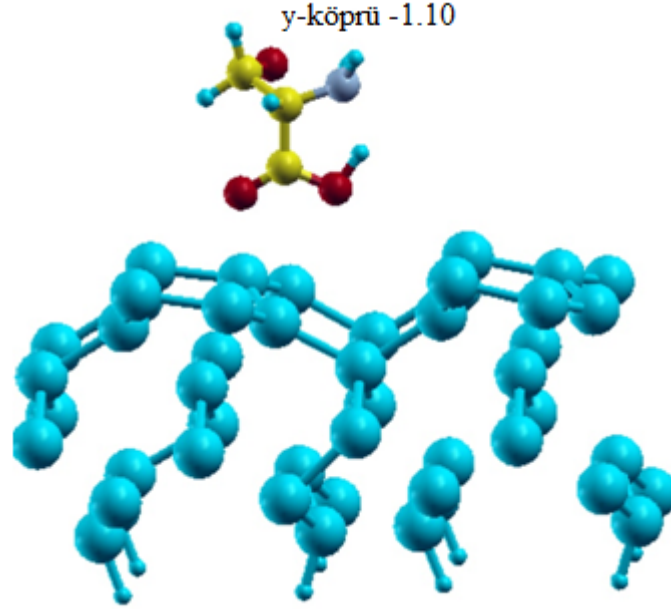
Şekil 5.95. Konformasyon 7'de -0.60 noktasında oluşan kimyasal bağlanmanın gösterimi.

Diğerk iki nokta ise y-köprü taramasından elde edildi. Bunlardan ilki -0.10 noktasıdır. Bu nokta incelendiğinde güçlü bir fiziksel bağlanmanın gerçekleştiğı ve enerjisinin 0.940 eV olduğu bulundu. Bu duruma ait etkileşme Şekil 5.96'da gösterilmiştir.



Şekil 5.96. Konformasyon 7'de y-köprü -0.10 noktasında oluşan fiziksel adsorpsiyonun gösterimi.

Bu konformasyona ait son nokta ise y-köprü -1.10 noktasıdır (Bkz. Şekil 5.97.). Bu noktada ise diğerlerine göre çok küçük bir fiziksel bağlanma oluşmuştur ve bağlanma enerjisi 0.343 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 5.97. Konformasyon 7'de y-köprü -1.10 noktasında oluşan fiziksel bağlanmanın gösterimi.

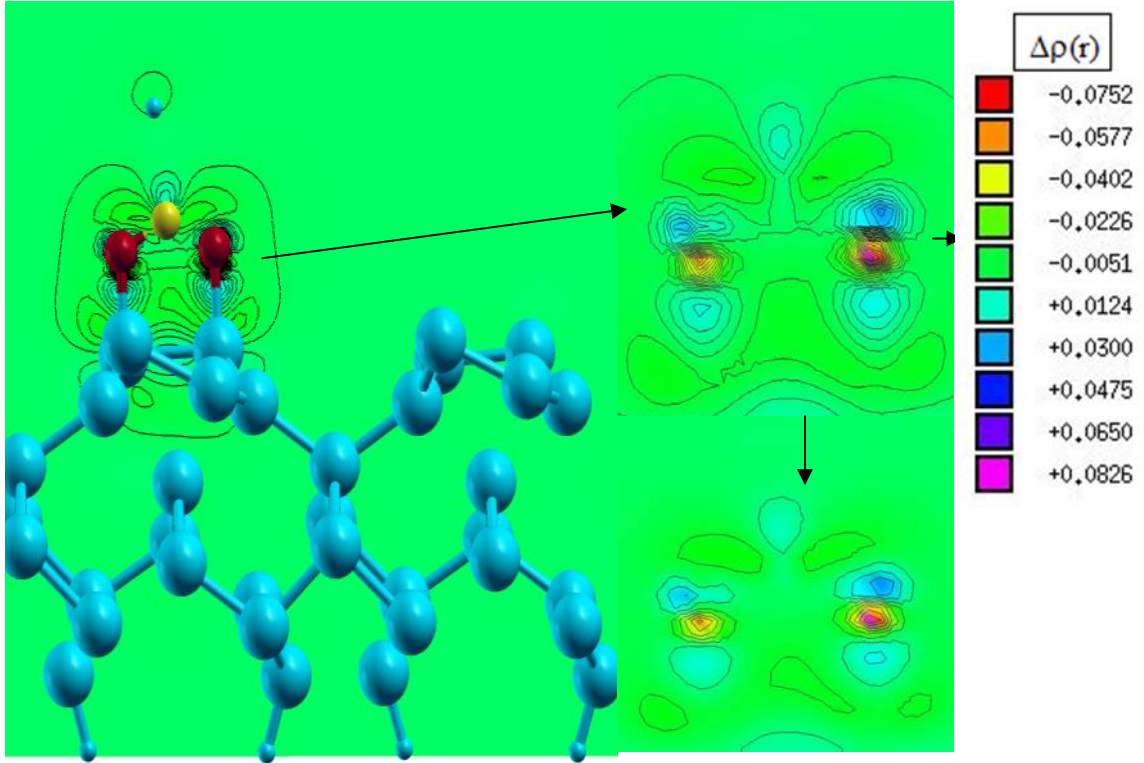
Bu konformasyona ait adsorpsiyon enerjileri Çizelge 5.13'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Konformasyon 7'de elde edilen adsorpsiyon enerjileri

Kısım	Adsorpsiyon enerjisi(eV)
-0.6	-2.021
0.9	-1.930
-3.60	-1.830
y-köprü -0.1	-0.940
y-köprü -1.1	-0.343

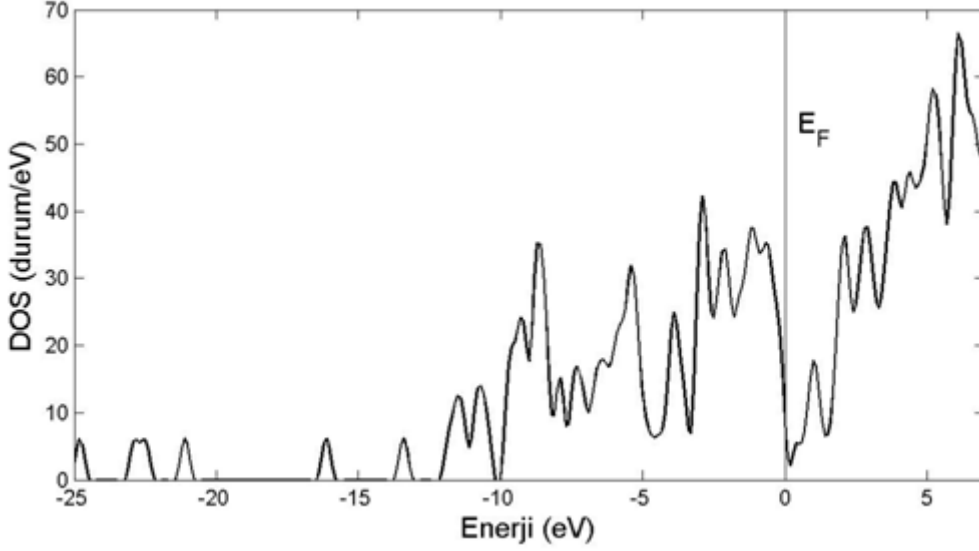
Yukarıda söylendiği gibi, -3.60 noktasında dimerler arasındaki bağ koparak dimer atomlarının her ikisinde birer Si-O bağı oluşturmuştur. Bu bağı elektriksel özelliklerini detaylı olarak incelemek faydalı olacaktır. Daha önceki

konformasyonlarda da yapıldığı gibi bu nokta için yük değişiminin nasıl gerçekleştiği bulundu ve bu değişim Şekil 5.98'de gösterildi.



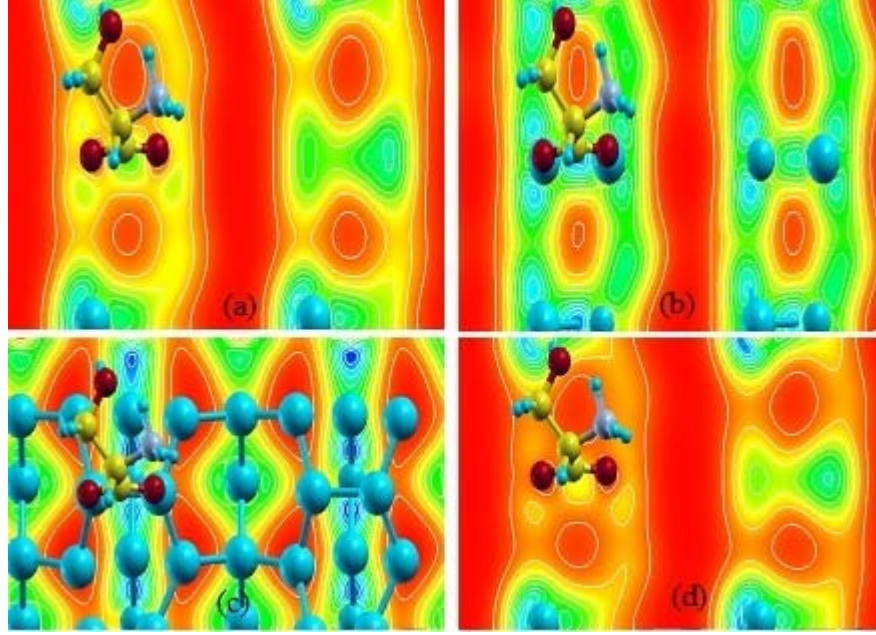
Şekil 5.98. Konformasyon 7'de -3.60 noktasında elde edilen etkileşmeden önceki ve sonraki yük yoğunlukları arasındaki farkın gösterimi.

Şekilden görüldüğü gibi Si-O arasındaki bağ oluşumunda sağdaki bağın yüzeye verdiği elektron soldakinden daha fazladır. Yük dağılımı ayrıntılı olarak incelendiğinde doymamış Si bağları Si-O bağı oluşturarak doymuş hale geçmişlerdir. Diğer bir inceleme ise, Şekil 5.99'da gösterilen DOS şekillerine bakmaktır.



Şekil 5.99. Konformasyon 7'de -3.60 noktasında meydana gelen kimyasal bağlanma durumundaki DOS'un gösterimi.

DOS şekline bakıldığında fermi seviyesinin değiştiği ve yüzeyle molekül arasında bir yük transferinin gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu etkileşmenin yüzey ve yüzeyin alt tabakalarını nasıl etkilediğini görmenin diğer bir yolu ise TTM şekilleridir. Şekil 5.100 (a)'da, elektron yoğunluğunun etkileşmeyle nasıl değiştiği ve bunun sonucu olarak doymamış dimerler arasındaki sp^3 hibritleşmesinin yok olduğu görülmektedir. Şekil 5.100 (b)'de ise bir alt tabakada etkileşmenin etkisinin var olduğu görülmektedir. Şekil 5.100 (c)'de bulk incelendiğinde bağın etkisinin kaybolduğu ve yüzey simetrisinin korunduğu gözükmektedir. Şekil 5.100 (d) ise, yüzey elektron dağılım topolojisinin nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 5.100. Konformasyon 7’de -3.60 noktasında meydana gelen Si-O bağlarının STM şekillerinin gösterimi.

L-serin ile Si(100) 2x1 simetrik olmayan yüzeyinin etkileşmesini tanımlamak için kullanılan yedi konformasyonda meydana gelen Si-N arasında gerçekleşen bağ uzunlukları ve Si-O ikili bağ uzunlukları Çizelge 5.14’de ve Si-O kimyasal bağlanmalarının bağ uzunlukları Çizelge 5.15’de verilmiştir (Aktürk et al, 2007). Si-N arasında gerçekleşen bağ uzunluğuyla ilgili literatürde deneysel herhangi bir veri olmadığı için deneyle kıyaslanamamıştır.

Çizelge 5.14. Serin Si yüzeyi arasındaki etkileşmeler sonucu meydana gelen Si-N ve Si-O arasında oluşan çift bağın bağ uzunlukları.

Si-N bağ uzunluğu	
Konformasyon 3	Hesaplanan (Å)
-2.60	1.93
1.40	1.94
Çift Si-O bağı	
Konformasyon 7 -3.60	1.92,1.91

Tablodan da görüldüğü gibi Si-O arasındaki bağ uzunluğu, Si-N arasındaki bağ uzunluğundan daha büyüktür.

Çizelge 5.15. Serin- yüzey etkileşmesi sonucu oluşan bağların bağ uzunlukları.

Si-O bağ uzunluğu		
Konformasyon	Hesaplanan (Å)	Deneysel (Kuartz) (Å)
Konformasyon 1 köprü, -3.60, y-köprü 0.4	1.81	1.60-1.61
Konformasyon 1 vadi,0.4,1.15	1.82	
Konformasyon 1 tepe, -0.35,1.90	1.83	
Konformasyon 1-1.10	1.85	
Konformasyon 1 -3.10	1.86	
Konformasyon 3 -0.1, Konformasyon 5 -1.1 and y-köprü 0.4, Konformasyon 6 0.4	1.79	
Konformasyon 3 0.4 y-köprü, Konformasyon 2 0.4	1.78	
Konformasyon 2 vadi, Konformasyon 4 -1.1, y-köprü	1.77	
Konformasyon 2 -2.6, y-köprü	1.76	
Konformasyon 2 0.4, y-köprü, Konformasyon 5 0.4, 2.9, Konformasyon 6 -0.1, Konformasyon 7 0.9	1.80	
Konformasyon 5 -0.1	1.81	
Konformasyon 5 -2.1	1.84	
Konformasyon 7 -0.6	1.82	

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Proteinlerin katlanmaları ve katlanma sonucunda oluşan fiziksel özellikleri hakkında bilgi almak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Proteinlerin katlanma sonucu meydana gelen kararlı yapılarının en önemli fiziksel özelliklerinden olan titreşim özelliklerinin bilinmesi yapının anlaşılması için çok önemlidir. Çok sayıda atomdan oluşan peptit ve proteinlerin titreşim özelliklerini en iyi tanımlayan model GNM modelidir. Bu modelde sistemi çevreleyen sıvı etkisiyle meydana gelen kinetik enerji terimi ihmal edilmiştir. Klasik istatistik fizikten bilindiği gibi sistemin üleşim fonksiyonuna bu terimin de katkısı vardır. Bu terimin katkısını incelemek için Boltzmann istatistik mekaniksel olarak adlandırılan klasik istatistik mekanik yerine son zamanlarda pek çok fiziksel sisteme başarılı bir şekilde uygulanan genelleştirilmiş Tsallis istatistik mekanik yöntemi kullanıldı. Bu yöntem q olarak adlandırılan reel bir parametreye bağımlıdır. Protein sistemleri için, genelleştirilmiş entropi, serbest enerji ve iç enerji elde edildi. Bu fiziksel özelliklerin hepsi q ye açıkça bağımlıdır. Tsallis istatistik mekaniğinde harmonik etkileşmelerin çözümü için q değerinin 1 den büyük mü yoksa küçük mü olacağı incelenen durumlardan biridir. Gaussian modelin en önemli başarısı deneysel verilerle kıyaslamaya yarayacak sıcaklık faktörünü iyi bir şekilde tahmin etmesinde yatar. Biz de bu temel yaklaşımdan yararlanarak kinetik enerji katkısına sahip genelleştirilmiş sıcaklık faktörü terimini elde ettik. Elde edilen bu fiziksel nicelik deneysel verilerle kıyaslandığında, q değerinin birden küçük olması gerektiğini bulduk. Elde edilen veriler $q < 1$ durumunda deneysel verilerle oldukça uyumludur. $q = 0.99$ değerinde yapılan hesaplamalarda bu uyumluluk açıkça gözükmemektedir. Tsallis istatistik mekaniğinin diğer önemli özelliği $q = 1$ durumunda klasik istatistik mekaniğe tamamen yakınsamasıdır. Bulduğumuz değerler $q = 1$ değerinde GAM değerlerine yakınsamıştır (Aktürk and Arkin Olğar, 2007).

Son zamanlarda çok sayıda aminoasit zincirinden oluşmuş sistemleri tanımlamak için AB modeli olarak adlandırılan model kullanılmaktadır. Bu modelde sistem suyu sevemeyen ve polar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılarak hesaplama yapılır. Bu tür modellerde sistemin genellikle iç enerjisi ele alınarak sistemin termodinamiksel özellikleri incelenmektedir. Temel istatistik mekanikten de bilindiği gibi sistemi en

iyi şekilde tanımlamanın yolu sistemin entropisini de içeren serbest enerji yüzeyini bulmaktır.

Proteinlerde serbest enerji yüzeyini tam olarak ortaya çıkarmak için çakışıklık parametresi ve sıcaklığı bağlı olarak serbest enerjinin nasıl değiştiği bilinmelidir. Çakışıklık parametresi bize protein ve peptid gibi sistemlerin en belirgin yapısal özelliği olan düşük sıcaklıklardaki sistemin dejenereliğini ve pek çok enerji vadisinin varlığını açıkça ortaya koymakta yararlı bir gösterge niteliği taşır. Bu modele ait serbest enerjinin sıcaklık ve çakışma parametresine bağlı olarak topolojisi ilk olarak tarafımızdan elde edilmiştir (Aktürk et al., 2007). Böylelikle sistemin serbest enerji yüzeyinin tüm özelliklerini görmemiz ve yapısını ortaya çıkarmamız sağlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda gaussian olarak görülen serbest enerji yüzeyleri düşük sıcaklıklara gidildiğinde kanallara ayrılmakta ve spin camı yapısı ortaya çıkmaktadır. Protein ve peptid gibi sistemlerin en belirgin, yapısal özelliği olan düşük sıcaklıklardaki sistemin dejenereliği ve pek çok enerji vadisinin varlığı serbest enerji yüzey üzerinde görülmektedir (Gökoğlu et al, 2005). Yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara doğru sistem, çakışma-sıcaklık düzleminin bir köşesinden diğerine ilerlemekte ve düzensiz durumdan düzenli duruma doğru helis-kangal (helix-coil transition) geçişi göstermektedir. Çakışıklığın tam olduğu duruma karşılık gelen düzenli bölge minimum serbest enerjiye sahip kararlı konformasyondur.

Son zamanlarda, klasik fiziği temel alan yöntemlerle yapılan incelemelerin yanısıra sistemlerin kararlı yapılarını ve fiziksel özelliklerini incelemek için kuantum mekaniksel yöntemlere dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılmaktadır. Tezde proteinlerin temel yapı taşları olan bazı aminoasitlerin kararlı durumları, titreşim ve dielektrik özellikleri yoğunluk fonksiyoneli yöntemle incelendi. Yoğunluk fonksiyoneli yönteminde en çok kullanılan YY ve GE yaklaşımları ve düzlem dalga yöntemi kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Sonlu sistemlerde düzlem dalga kullanmanın en iyi yöntemi sistemi büyük bir hücre içinde alıp görüntüsüyle etkileşmeyecek hale getirmektir. Yapılan hesaplamalar sonucunda aminoasitlerin temel yapıtaşları olan amid titreşimleri tam olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, Tulip ve Clark (Tulip and Clark, 2004) tarafından farklı aminoasitler için yapılan sonuçlarla uyumludur.

Protein ve polipeptitlerin 3D konformasyonlarının, onların işlevleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Bu nedenle çok sayıda teorik ve deneysel çalışma bu moleküllerin 3D yapılarının bulunmasını amaçlar. Yeni gelişmekte olan bir araştırma alanında, sentetik peptitler, kendi kendilerine düzenlenebilme (self-assembly) yetenekleri nedeniyle hibrid nano-cihazlar yapımında kullanılmaktadır (Whitesides and Gryzbowski, 2002; Kamien, 2003). Bu çalışmalarda, peptitlerin metal ve yarıiletken yüzeylere bağlanma özelliklerinin, amino asit türüne ve zincirdeki rezidülerin dizilimine bağlı olduğu bildirilmektedir (Brown, 1997; Whaley et al., 2000; Goede et al., 2004; Willet et al., 2005). Bu deneyler genel olarak, proteinlerin nasıl katlandığı ile ilgili ilginç ve önemli problemler ortaya çıkarmaktadır. Örneğin bağlanma işlemi sırasında peptitler, önemli bir yapısal değişim olmaksızın basitçe yüzeye yanaşırlar mı, yoksa bağlanmadan önce bazı konformasyonel geçişler mi gösterirler. Bununla bağlantılı bir diğer soru da peptitlerin ikincil yapılarının, altaşlara yapışma özelliklerini nasıl değiştirdiğidir. Helisel yapılarda, yan zincirler radyal doğrultuda yönelmiştir ve helisel simetriye göre dizideki bazı rezidüler lineer olarak düzenlenmiştir. Bu durum, atomların bir eksen boyunca düzenli olarak yerleştiği kristal yüzeylere molekülün daha kolay yapışması sonucunu doğurabilir. Böylece aynı rezidü içeriğine fakat farklı dizilimlere sahip olan peptitlerin yüzeye bağlanma özellikleri çok farklı olabilir. Bu davranış, yarıiletken altaşlara peptitlerin adsorpsiyonunu çalışan, yakın tarihteki bir deneysel çalışmada gözlenmiştir (Goede et al., 2004).

Büyük aminoasit zincirlerinden oluşan peptide sistemlerini kuantum mekaniksel yöntemler kullanan metodlarla çözmek günümüz teknolojiyle henüz mümkün değildir. Büyük sistemleri incelemekten de bunları oluşturan aminoasitler gibi temel yapıtaşlarının yüzeylerle etkileşmesine bakılarak genel bir bilgi elde etmek mümkün olur. Bu nedenle bu tür sorulara cevap verebilmek için tezde aynı yüzey üzerine temel aminoasitlerden serin ve daha büyük bir yapıya sahip dipeptide gönderilerek etkileşmeler incelenmiştir. İlk olarak alaninedipeptide'nin Si(100)-2x1 asimetric yüzeyiyle etkileşmesine bakıldı. Çok farklı yüzey dizilimleri olmasına rağmen yüzey olarak asimetric yüzeyin seçilmesinin nedeni, yüzey enerjisinin, atomik etkileşmeler sonucu azalarak yüzeyde yeniden dizilimler oluşmasına neden olması ve bunun sonucunda simetric durumdan asimetric duruma geçerken enerji artımı gerçekleşmesidir. Bu durumda yüzey bir önceki duruma göre daha

kararlı hale geçer. Etkileşmeler sonucu elde edilen veriler sonucunda yüzey-dipeptide etkileşmesinin molekülün geometrisine, yani konformasyonuna açık bir bağımlılık gösterdiği bulundu. Dipeptide'nin yüzeye göre farklı beş konformasyonu için yapılan incelemeler sonucunda oksijen atomunun yüzeye yakın olduğu konformasyonlarda bir kimyasal bağlanmanın meydana geldiği görüldü. Kimyasal bağlanmanın en güçlü olduğu durum vadi olarak adlandırdığımız simetri noktasında gerçekleşti. Bu durumun molekül ve yüzeyin geometrik yapısında ve elektronik yapısında ciddi değişikliklere neden olduğu bulundu. Bu oluşum hem DOS, TTM hemde bant yapısından açıkça gözükmemektedir. DOS ve TTM'e bakıldığında yüzeyin yarıiletken özelliği kısmen devam ederken yüzeyden moleküle bir yük geçişi gözlemlenmektedir. Ayrıca TTM'den etkileşme sonucunda bağlanma bölgesinde elektron yoğunluğu azalırken molekül üzerinde artmaktadır. Diğer önemli bir nokta ise molekülü karbon alfa civarında döndürülerek elde edilen vadi-180° durumudur. Bu durumdada benzer bir olay gerçekleşmiştir. Ancak bant yapısından da açıkça görüldüğü gibi yüzey bantlarından bazıları lineerleşmiştir. Bunun nedeni yüzey üzerinde belli bir bölgede yüklerin toplanmasından kaynaklanmıştır. Bu durum DOS ve TTM incelemelerinde açıkça gözükmemektedir. Ayrıntılı olarak incelediğimiz diğer bir yapı ise y-köprü noktasıdır. Bu kısımda etkileşme sonucu kullanmış olduğumuz yüzey dizilimi yok olarak yeni bir dizilimin oluşması gözlenmiştir. Literatürde bu yapı c(4x2) yapısı olarak bilinir (Ramstad, 1995). Bu dizilimde yüzey dimereleri birbirine çaprazlama dizilirler. Herhangi bir dış etki görmeyen c(4x2) yapısında π ve π^* bantları arasında çok küçük bir enerji farkı olduğundan, çok küçük te olsa bir yasak enerji aralığına sahiptir. Bu nedenle yarıiletken gibi davranır. Bu durumda her bir dimer bir sp^2 türü bir alt atoma ve sp^3 türü üst atoma sahiptir (Kim and Lee, 2007). Yüzey ile molekül etkileşmesi sonucu Si-O bağı oluşurken denge durumuna gelinceye kadar oluşan kuvvetler etkisiyle yüzeyde ve molekülde geometrik değişimler oluşur. Bunun sonucunda yüzeydeki etki kuvvetiyle yeni yüzey dizilimi oluşur. Böylece Si(100)-4x4 asimetrik yüzeyi Si(100)-c(4x4) yapılanmasına dönüşür. Bu durumun yüzey ve molekül üzerine etkisi incelendiğinde, literatürde yarıiletkenlerle aminoasitler arasındaki etkileşmeleri inceleyen makalelerin hiçbirinde bulunmayan ilginç bir sonuç elde edildi. Bu duruma ait bant yapısı, DOS ve TTM incelendiğinde yüzeyin yarıiletken özelliğinin kaybolup metalik özellik gösterdiği bulunmuştur.

Tezde bu konuda yapmış olduğumuz diğer bir çalışma ise serin molekülünün aynı yüzey ile olan etkileşmesini incelemektir. Yapılan incelemeler sonucunda, yüzeyin etkileşen kısmı ve serin aminoasiti'nin konformasyonunun adsorpsiyonda aktif rol oynadığı bulundu. Bağlanma enerjileri kıyaslandığında, konformasyon 2' de vadi olarak adlandırılan kısımda en güçlü kimyasal bağlanmanın olduğu bulundu. Genel olarak, 150-820 meV bağlanma enerjisi her iki sistem içinde fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir. Serin'nin oksijenlerinden herhangi biri yüzeye yakın olduğunda kimyasal adsorpsiyon oluştu. Kimyasal adsorpsiyon oluşmasıyla elde edilen adsorpsiyon enerjileri 1.3-2.2 eV aralığında değişmektedir. Yüzey ve molekülün güçlü etkileşmeler gerçekleştiren atom sayısı arttıkça yüzeyin şeklinin değiştiği hem STM şeklinden hem de geometri optimizasyonun da gözükmemektedir.

Bu kısımda daha önce yapılan çalışmaların hiç birinde karşılaşılmayan önemli sonuçlara ulaşıldı. Bunlardan ilki organik moleküllerin yarıiletken yüzeylerle etkileşirken yalnızca bir oksijenle bağlanır genel kanısının her zaman doğru olmadığı konformasyon 7 de -3.60 noktasında gerçekleşen iki Si-O bağlarıyla gösterildi. İkinci olarak Si-N bağının oluşabileceği görüldü. Bu durumda NH₂ başlangıç durumuna sahip konformasyonda Si-N bağı oluşmasıyla yüzeyden moleküle yük geçişi sağlanarak NH₂ doymamış elektronunu yüzey atomundan sağlamıştır.

Bu iki inceleme sonucunda genel olarak şunları söyleyebiliriz. Yarıiletken aminoasit etkileşmeleri incelenirken zincirin boyutları ve yapısındaki oksijen miktarı etkileşmenin türünü etkilemektedir. Bu duruma örnek verecek olursak, dipeptide durumunda Si-N bağı ve Si-O ikili bağı diğer moleküllerin kısıtlamaları sonucu gerçekleşmemiştir. Bunun yanısıra yüzey molekül etkileşmesi sonucu oluşan bağlar ideal kristal sistemlerde oluşan bağlardan daha büyüktür. Bunların yanında yüzey molekül etkileşmesi sonucunda yarıiletken özellik gösteren yüzeyin metalik karakter kazanabileceği ve bunun da teknolojik uygulamalara neden olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aktürk, E., Arkin Olğar, H., 2007, Nonextensive Statistical Mechanics Application to Vibrational Dynamics of Protein Folding, *Int J Theor Phys.*, 46, 2945–2949.
- Aktürk, E., Gülseren, O., Arkin, H., Çelik, T., 2007, First Principles Investigation of Aminoacid Adsorption on Si(100)-2x1 Asymmetric Surface, Quantative Computational Biophysics Workshop, The School of Computational Science Florida State University, Tallahassee, Florida, February 18-21.
- Aktürk, E., Arkin Olğar, H., T. Çelik, 2007, The Structure of the Free Energy Surface of Coarse-Grained Off-Lattice Protein Models, *Int. J. Mod. Phys.*, 18(1), 99-106.
- Aktürk, E., Çelik, T., 2005, Free Energy Calculations of Generalised Gaussian Network Model In Protein Folding, 12. İstatistik Fizik Günleri, 30 Haziran-02 Temmuz 2005, İstanbul, s.17.
- Aktürk, E., Gülseren, O., Arkin, H., Çelik, T., 2007, New Reconstruction of Si(100)-2x1 Asymmetric Surface upon Dipeptide Adsorption by First Principles, 5p, (preprint).
- Aktürk, E., Gülseren, O., Çelik, T., 2007, Which properties of Si surface can be changed by dipeptide adsorption?, NanoTR-III, 11-14 June 2007, Bilkent, Ankara, p.66.
- Aktürk, E., Gülseren, O., Çelik, T., 2007, L-Serine Adsorption on Si(100)-2x1 Asymmetric Surface: Density Functional Theory, TFD 24. Uluslararası Fizik Kongresi, Malatya, s. 161.
- Aktürk, E., Gülseren, O., Çelik, T., 2007, First Principle investigation of Infrared Spectrum of Some Aminoacids, 8p., (preprint).
- Andrade, R.F.S., 1994, Remarks on behavior of Ising chain in the generalized statistics, *Physica A*, 203, 486.
- Arfken, G.B. , Weber, H.J., 2001, *Mathematical Methods for Physicist*, Academic Press, p 1112.
- Atılğan, AR., Durell, SR, Jernigan, RL, Demirel, MC, Keskin, O, Bahar, I, 2001, Anisotropy of fluctuation dynamics of proteins with an elastic network model, *Biophys. J.* , 80, 505-515.
- Bachmann, M., Arkin, H., Janke, W., 2005, Multicanonical Study of Coarse-Grained Off-Lattice Model For Folding Heteropolymers, *Phys. Rev. E*, 71, 031906.
- Bachmann, M., Janke, W., 2006, Substrate Specificity of Peptide Adsorption: A Model Study, *Phys. Rev. E.*, 73, 020901(R).

- Bağcı, G.B., Arda, A., Sever R., 2006, Quantum Mechanical Treatment of the Problem of Constraints in Nonextensive Formalism Revisited, *Int. J. Mod. Phys. B*, 20, 2085.
- Baroni, S., de Gironcoli, S., Corso, A. Dal and Giannozzi, P., 2001, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory , *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515.
- Baroni, S., Giannozzi, P. and Testa, A., 1987, Green's-function approach to linear response in solids , *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1861-1864.
- Becke, A. D., 1988, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev.*, A38,3098-3100.
- Berg, B.A., Çelik, T., 1992, Multicanonical Spin Glass Simulations, *Int. J. Mod. Phys. C*, 3, 1251-1274.
- Berg, B.A., Çelik, T., 1992, New Approach To Spin Glass Simulations, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 2292-2295.
- Born, M., Oppenheimer, J.R., 1972, Zur Quantentheorie der Molekolen, *Ann. Physik*, 84, 457.
- Büyükkılıç F., Demirhan, D., 1995, A fractal approach to the distribution function of a paramagnetic system, *Z. Phys. B*, 99, 137.
- Broglia, R.A, Colo', G., Onida, G., Roman, H.E, 2004, *Solid State Physics of Finite Systems*, Springer, Berlin, 234p.
- Brown, S., 1997, Metal Recognition By Repeating Polypeptides, *Nature Biotech.*, 15, 269-272.
- Bryngelson, J.D., Wolynes, P.G., 1987, Spin Glasses And The Statistical Mechanics of Protein Folding, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 84, 7524-7528.
- Carbone M., Larsson, K., 2005, Methanol adsorption on the Si(100)-2 × 1 surface: a first-principles calculation, *J. Phys.: Condens. Matter* ,17, 1289-1300.
- Cho, J.H., Kleinman, L., 2001, Adsorption of cyclopentene on the Si(001) surface: A first-principles study, *Phys. Rev. B*, 64, 235420.
- Cucinotta, C.S., Ruini, A., Catellani, A., Caldas, M.J., 2005, Tailoring the electronic properties of silicon with cysteine: A first-principles study, *Phys. Rev. B*, 72, 245310.
- de Gennes, P-G, 1979, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornel University Press, 324p.
- Doi, M. and Edwards, S. F., 1987, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, 402p.

- Doruker, P, Atilgan, AR & Bahar, 2000, Dynamics of proteins predicted by molecular dynamics simulations and analytical approaches: application to alpha-amylase inhibitor. I. Proteins 40, 512-524.
- Erkip, A., Erman, B., Seok, C. and Dill, K., 2002, Parameter Optimization for Gaussian Model of Protein Folding, Polymer, 43, 495.
- Feynman, R.P., 1939, Forces in Molecules, Phys. Rev., 56:340-343 .
- Fiolhais, C., Nogueira, F., Marques, M.A.L., 2003, A Primer in Density Functional Theory (Lecture Notes in Physics), Springer, Berlin, 256p.
- Flory, P.J., 1976, Statistical thermodynamics of random networks, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 351, 351.
- Flory, P.J., 1969, Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York Wiley, 451p.
- Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., Baroni. S., 1991, *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors , Phys. Rev. B, 43, 7231.
- Goede, K., Busch, P., Grundmann, M., 2004, Binding Specificity Of A Peptide On Semiconductor Surfaces, Nano Lett., 4, 2115-2120.
- Gökoğlu, G., Arkin, H., Aktürk, E., Çelik, T., 2005, Solvation Effects on Free Energy Surface of Polyalanine, Int. J. Mod. Phys., 16(9), 1489-1496.
- Gökoğlu, G., Bachmann, M., Çelik, T., Janke, W., 2006, Structural Properties Of Small Semiconductor-Binding Synthetic Peptides, Phys. Rev. E, 74, 041802.
- Greiner, W. Neise, L., Stöker, H., 1995, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Springer-Verlag, Berlin, 480p.
- Gross, E.K, Dreizler, R.M, 1995, Density Functional Theory, Springer-Verlag, Berlin, 696p.
- Haliloglu, T., Bahar, I, Erman, B, 1997, Gaussian dynamics of folded proteins, Phys. Rev. Lett., 79, 3090-3093.
- Hansmann, U.H.E., 2004, Generalized Ensemble Simulations of The Human Parathyroid Hormone Fragment PTH(1-34), J. Chem. Phys., 120, 417-422.
- Haman, D.R., Schlüter, M., Chiang, C., 1979, Norm-Conserving Pseudopotentials, Phys. Rev. Lett., 43, 1494 (1979).
- Hellmann, H., 1937, Einführung in die Quantenchemie , Deticke, Leipzig, 78 .
- Hohenberg, P. and Kohn, W., 1964, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136, B864.

- Hofer, W. A., Fisher, A. J., Lopinski, G. P., Wolkow, R. A., 2001, Adsorption energies and STM image analysis by Adsorption of benzene on Si(100)-(2×1): *ab initio* methods, Phys. Rev. B, 63, 085314.
- Irback, A., Potthast, F., 1995, Studies Of An Off-Lattice Model For Protein Folding: Sequence Dependency And Improved Sampling At Nine Different Temperature, J. Chem. Phys., 103, 10298-10305.
- Ito N., Tsallis, C., 1989, Specific heat of the harmonic oscillator within generalized equilibrium statistics, Nuovo Cimento, 11, 907.
- Johnston, K., Nieminen, R.M., 2007, Polymer adhesion: First-principles calculations of the adsorption of organic molecules onto Si surfaces, Phys. Rev. B, 76, 085402.
- Kamien, R.D., 2003, Topology From The Bottom Up, Science, 299, 1671-1673.
- Kawakatsu, T., 2004, Statistical physics of Polymers, Springer, 216p.
- Kaxiras, E., 2003, Atomic and Electronic Structure of Solids, Cambridge University Press, 667p.
- Kim, Y-S., Lee, S. M., 2007, Symmetrizing evolution of dimer structures on tensile-strained Si (001) surfaces: First-principles density-functional calculations, Phys. Rev. B, 75, 165394.
- Kittel C., 1986, Introduction to Solid State Physics, John Wiley Sons, Inc., 646p.
- Kohannoff, J., 2006, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules, Cambridge University Press, 339p.
- Kohn, W., Sham, L. J., 1965, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140, A1133.
- Kuriyan, J., Petsko, G.A., Levy, R.M. and Karplus, M., 1986, Effect of Anisotropy and Harmonicity on Protein Crystallographic Refinement. An evaluation by Molecular dynamics, J. Mol. Biol., 190.
- Lee, O., Roberts, G. M., Diem, M., 1989, IR vibrational CD in alanyl tripeptide: indication of a stable solution conformer, Biopolymers, 28, 1759.
- Lenzi, E. K., Mendes, R. S., da Silva, L. R., Malacarne, L. C., 2001, Remarks on (1-q) expansion and factorization approximation in the Tsallis nonextensive statistical mechanics, Phys. Lett. A, 44, 289.
- Martin, R.M., 2004, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press, 648p.
- Mesa, C. L., 2005, Polymer-surfactant and protein-surfactant interactions, J. Colloid and Interface Science, 286, 148-157.

- Moghaddam, M. S., Whittington, S., 2002, A Monte Carlo study of polymer adsorption: random copolymers and random surfaces, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **35**, 33-42.
- Monkhorst, H. J., Pack, J. D., 1976, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188-5192.
- Perdew, J. P., Wang, Y., 1992, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244-13249.
- Perdew, J. P., Burke, K., Ernzenhof M., 1996, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868.
- Plastino, A.R, Plastino, A., 1993, Tsallis entropy, Ehrenfest theorem and information theory, *Phys. Lett. A*, **177**, 177.
- Qu, Y-G, Yong, W., Jing, L., Han, K-L, 2004, Quantum chemical study of surface reactions of glycine on the Si(100)-2x1 surface, *Surface Science*, **569**, p12-22.
- Ramstad, A., Brocks, G. and Kelly, P. J, 1995, Theoretical study of Si(100) surface reconstruction, *Phys. Rev. A*, **51**, 504-523.
- Rubinstein, M. and Colby, 2003, *Polymer Physics*, Oxford University Press, 512p.
- Scholtz, J.M., Qian, H., York, E.J., Stewart, J.M., Baldwin, R.L., 1991, Parameters Of Helix-Coil Transition Theory For Alanine-based Peptides Of Varying Chain Lengths In Water, *Biopolymers*, **31**, 1463-1470.
- Srivastava, G. P., 1990, *The physics of phonons*, Adam Hilger, Bristol, 421p.
- Szabo, A. and Ostlund, N. S., 1989, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, 480p.
- Thijssen, J.M., 2007, *Computational Physics*, Cambridge, 613p.
- Tirnakli, U., 2002, Two-dimensional maps at the edge of chaos: Numerical results for the Henon map, *Phys. Rev. E*, **66**, 066212.
- Tirion, M.M., 1996, Large amplitude elastic motions in proteins from a single-parameter, atomic analysis, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1905.
- Tsallis, C., Mendes, R. S., Plastino, A. R., 1998, The role of constraints within generalized nonextensive statistics, *Physica A* **261**, 534.
- Tsallis, C., 1988, Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics, *J. Stat. Phys.*, **52**, 479.
- Tulip, R.P, Clark, S.J, 2006, Lattice dynamical and dielectric properties of L-amino acids, *Phys. Rev. B*, **74**, 064301.

- Tulip, R.P, Clark, S.J, 2004, Dielectric and vibrational properties of amino acids, *Journal of Chemical Physics*, 121,11, 5201.
- Vanderbilt, D., 1990, Soft Self Consistent Pseudopotentials In A Generalized Eigenvalue Formalism, *Phys. Rev. B*, 41, 7892.
- Wesson, M., Eisenberg, D., 1992, Atomic Solvation Parameters Applied To Molecular Dynamics Of Proteins In Solution, *Protein Science*, 1, 227-235.
- Whaley, S.R., English, D.S., Hu, E.L., Barbara, P.F., Belcher, A.M., 2000, Selection Of Peptides With Semiconductor Binding Specificity For Directed Nanocrystal Assembly , *Nature*, 405, 665-668.
- Whitesides, G.M., Gryzbowski, B., 2002, Self-Assembly At All Scales, *Science*, 295, 2418-2421.
- Willett, R.L., Baldwin, K.W., West, K.W., Pfeiffer, L.N., 2005, Differential Adhesion of Amino Acids To Inorganic Surfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102, 7817-7822.
- Yakubovich, A.V. , Solov'yov, I.A., Solov'yov, A.V., Greiner, W., 2006, Conformational changes in glycine tri-and hexapeptide, *Eur. Phys. J. D*, 39, 2334.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ethem Aktürk

Doğum Yeri : Bayburt

Doğum Yılı : 1975

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise: 1989-1993 Bakırköy İzzet Ünver Lisesi

Lisans: 1994-1998 Ege Üniversitesi Teorik Fizik Programı

Yüksek Lisans: 1998-1999 Ege Üniversitesi Yabancı Dil Hazırlık Programı

Yüksek Lisans: 1999-2002 Anadolu Üniv. Fen Bil. Ens. Fizik Bölümü

Doktora: 2002-2003 Anadolu Üniv. Fen Bil. Ens. Fizik Bölümü (Ders dönemi)

Doktora: 2003-2008 Hacettepe Üniv. Fen Bil. Ens. Fizik Müh.

İş Tecrübesi: 1998-1999 Ege Üniversitesi Öğrenci Asistan, 1999-2003 Araştırma Görevlisi, Anadolu Üniversitesi Fizik Bölümü, 2003-2008 Araştırma Görevlisi Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü.

Tez Kaynaklı Yayınlar:

1. Gökoğlu, G., Arkin, H., Aktürk, E., Çelik, T., 2005, Solvation Effects of Free Energy Surface Of Polyalanine, Int. J. Mod. Phys. C16(9), 1489-1496.
2. Aktürk, E., Arkin Olğar, 2007, Nonextensive Statistical Mechanics Application to Vibrational Dynamics of Protein Folding, Int J Theor Phys., 46, 2945–2949.

3. Aktürk, E., Arkın Olğar, H. T. Çelik, 2007, The Structure of the Free Energy Surface of Coarse-Grained Off-Lattice Protein Models, *Int. J. Mod. Phys.*, 18(1), 99-106.

Konferans & Toplantılar:

1. Quantum Computation at the Atomic Scale, 2003, Summer School, Feza Gürsey Enst., 1-11 June, İstanbul, Turkey.
2. E. Aktürk , O. Üzençi Aktürk ve O. Orhun, 2003, To investigate that related to between quantum statistical mechanics and path integrals, 10. İstatistik Fizik Günleri, 3-4 Temmuz , İstanbul, Türkiye.
3. E. Aktürk and T.Çelik, 2005, Free Energy Calculations Of Generalised Gaussian Network Model In Protein Folding, 12. İstatistik Fizik Günleri, 30 Haziran-2 Temmuz, İstanbul, Türkiye.
4. Yoğun Madde Fiziğinde Sayısal ve Yarı-Sayısal Yöntemler Yaz Okulu, 2005, 8 Ağustos-4 Eylül, Muğla, Türkiye.
5. E. Aktürk, H. Arkın Olğar, O. Gülseren ve T. Çelik, 2006, First Principles Investigation of Amino Acid Adsorption on Si(100)-2x1 Asymmetric Surface, 13. İstatistik Fizik Günleri, 6-8 Temmuz, İstanbul, Türkiye.
6. E. Aktürk, O. Gülseren ve T. Çelik, 2006, First principle modelling of infrared spectrum of aminoacids, 13. Yoğun Madde Fiziği, Ankara, Türkiye.
7. School and Conference on Complex Systems and Nonextensive Statistical Mechanics, 2006, ICTP, 31 July- 8 August, Trieste, Italy.
8. T. Izgi, E. Aktürk, O. Gülseren and M. Senyel, 2007, 13th International Workshop on Computational Physics and Materials Science, 11-13 January, Trieste, ITALY.
9. E. Aktürk, O. Gülseren, H. Arkın and T. Çelik , 2007, First Principles Investigation of Aminoacid Adsorption on Si(100)-2x1 Asymmetric Surface, Quantative Computational Biophysics Workshop, The School of Computational Science Florida State University, February 18-21, Tallahassee, Florida, USA.

- 10.E. Aktürk, O. Gülseren ve T. Çelik, 2007, Which properties of Si surface can be changed by Dipeptide Adsorption?, Nanotr III, 11-14 June, Bilkent, Ankara, Türkiye.
- 11.E. Aktürk, O. Gülseren ve T. Çelik, 2007, L-Serine Adsorption on Si(100)-2x1 Asymmetric Surface: Density Functional Theory, Turkish Physical Society 24th International Physics Congress, 28-31 August, Malatya, Turkey.