

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



**ALTIN, GRAFEN VE ALKANTİYOL HETERO KATMANLI SÜPER
ÖRGÜLERİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ**

MERVE YORTANLI

DOKTORA TEZİ

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ersen METE (Tez Danışmanı)
Prof. Dr. Sibel GÖKDEN
Doç. Dr. Mehmet Fatih DANIŞMAN
Prof. Dr. Halil BABACAN
Prof. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Altın, Grafen ve Alkantiyol Hetero Katmanlı Süper Örgülerin Yapısal ve Elektronik Özellikleri**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,

beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Merve YORTANLI
(imza)

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 1001 116F174 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ve Balıkesir Üniversitesi tarafından BAP 2018/039 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**ALTIN, GRAFEN VE ALKANTİYOL HETERO KATMANLI SÜPER
ÖRGÜLERİN YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ
DOKTORA TEZİ
MERVE YORTANLI
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ERSEN METE)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2023

Bu çalışmada grafenin Au(111) yüzeyinde dönme açısına bağlı olarak oluşan ortak süper örgüleri standart ve dispersif düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları kullanılarak ilk defa belirlendi. Bu Au(111)/Grafen ortak hücrelerinin morfolojik ve elektronik özellikleri uzun menzilli zayıf etileşimler dahilinde incelendi. Bu yapılarda, grafenin karbon atomları ile altın yüzeyindeki altın atomlarının karşılıklı konumlarının elektronik özellikler üzerindeki etkisi tartışıldı. Altın yüzey ile grafen tabakası arasındaki zayıf elektronik etkileşimlerle grafenin Dirac koniklerinin esasen bozulmadığı ve enerji bant yapısının Dirac noktasının yakın komşuluğunda doğrusal davranışını koruduğu teorik hesaplamalarla belirlendi. Ayrıca, altın destekli grafenin Fermi enerjisinin Dirac noktasına göre aşağı kaydığı ve p-tipi katkılандığı gösterildi. On karbonlu zincire kadar alkantiyol molekülleri izole, çizgili fazlı ve dik fazlı kendiliğinden düzenlenen tabaka (KDT) formasyonları ile fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon rejimlerinde Au(111)/Grafen/Alkantiyol ve Au(111)/Alkantiyol/Grafen hetero katmanlı ortak süper hücre kompozisyonlarında ele alındı. Bu üç bileşenli yapıların, molekül yoğunluğuna bağlı morfolojik ve elektronik özellikleri van der Waals etkileri dahilinde DFT hesaplamaları ile ortaya çıkarıldı. Elde edilen sonuçlar Au(111)/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol iki katmanlı sistemleri ile kıyaslamalı olarak tartışıldı. KDT yapılarında molekül-molekül etkileşimlerinin alkantiyol filmlerinin yüzeyler üzerindeki bağlanma kararlılığına etkisi araştırıldı. Altın ve grafen ortak süper hücrelerinin farklı olası varyasyonları ve bu sistemlerdeki alkantiyollerin düşük ve yoğun fazlı formasyonlarının özellikleri sistematik olarak sunuldu.

ANAHTAR KELİMELE: Au(111), altın yüzey, grafen, alkantiyol, hetero katmanlı süper örgüler, dispersif düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorisi

ABSTRACT

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF HETEROLAYERED GOLD, GRAPHENE AND ALKANETHIOL SUPERLATTICES

PH.D THESIS

MERVE YORTANLI

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. ERSEN METE)

BALIKESİR, JUNE - 2023

In this study, common superlattices formed by rotational angle of graphene on Au(111) surface were determined for the first time using standard and dispersive corrected density functional theory (DFT) calculations. The morphological and electronic properties of these Au(111)/Graphene common supercells were studied with the inclusion of long-ranged weak interactions. In these structures, the effect of the positions of the carbon atoms of graphene with respect to the surface gold atoms, on the electronic properties is discussed. It has been determined by theoretical calculations that the Dirac cones of graphene are essentially not disturbed by weak electronic interactions between the gold surface and the graphene layer, and that the energy band structure keeps its linear behavior in the vicinity of the Dirac point. In addition, it was shown that the Fermi energy of gold-supported graphene shifted down relative to the Dirac point and was p-type doped. Alkanethiol molecules up to ten carbon chains were taken into consideration with isolated, striped phase and standing up phase self-assembled monolayer (SAM) formations, with physisorption and chemisorption modes, in Au(111)/Graphene/Alkanethiol and Au(111)/Alkanethiol/Graphene heterolayered common supercell compositions. Morphological and electronic properties of these three-component structures depending on the molecular density were revealed by DFT calculations including the van der Waals interactions. The results were discussed in comparison with Au(111)/Alkanethiol and Graphene/Alkanethiol bilayer systems. The effect of molecule-molecule interactions in SAM structures on the bonding stability of alkanethiol films on surfaces was investigated. Different possible variations of gold and graphene common supercells and properties of low and dense phase formations of alkanethiols in these systems were presented systematically.

KEYWORDS: Au(111), gold surface, graphene, alkanethiol, heterolayered superlattices, dispersive corrected density functional theory

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xiv
ÖNSÖZ	xv
1. GİRİŞ	1
2. DİSPERSİF DÜZELTİLMİŞ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ	5
3. ALTIN/GRAFEN ORTAK SÜPER HÜCRE YAPILARI	16
3.1 Hesaplama Detayları.....	16
3.2 Tartışmalar ve Bulgular	20
3.2.1 Morfolojik Özellikler.....	20
3.2.2 Elektronik Özellikler	24
4. ALTIN, GRAFEN VE İZOLE ALKANTİYOL HETERO KATMAN KONFORMASYONLARI	28
4.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri.....	30
4.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri.....	37
4.3 Altın ve Grafen Süper Hücreli Yapılarda İzole Alkantiyollerin Elektronik Özellikleri.....	44
5. ALTIN DESTEKLİ GRAFEN VE ÇİZGİLİ FAZLI ALKANTİYOL HETERO KATMAN KONFORMASYONLARI	46
5.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri.....	47
5.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri.....	53
5.3 Altın ve Grafen Süper Hücreli Yapılarda Çizgili Faz Durumundaki Alkantiyollerin Elektronik Özellikleri.....	57
6. ALTIN/GRAFEN VE YOĞUN FAZLI ALKANTİYOL HETERO KATMAN KONFORMASYONLARI	61
6.1 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Altın/Grafen Ortak Süper Hücresinde Alkantiyoller	62
6.1.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri...	62
6.1.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri.....	68
6.1.3 Altın, Grafen ve Alkantiyol Hetero Katmanlı Yapıların Elektronik Özellikleri	74
6.2. ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° Altın/Grafen Ortak Süper Hücrelerinde Alkantiyoller	77
6.2.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri...	77
6.2.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri.....	85
6.2.3 Altın, Grafen ve Alkantiyol Hetero Katmanlı Yapıların Yük Transferi Özellikleri...	91
7. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	94
8. KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ	116

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Gaz fazında alkantiyol (C_n) moleküllerinin SCAN+rVV10 ile optimize edilmiş geometrileri	4
Şekil 2.1: Kohn-Sham (KS) denklemi için kendisi ile tutarlı (SC) çözüm döngüsü.....	8
Şekil 2.2: Projektörce zenginleştirilmiş dalga (PAW) yönteminin şematik gösterimi [127]	13
Şekil 3.1: (2 x 2)-Au(111) yüzey tabakası üzerinde grafenin şematik gösterimi. Noktalı (siyah) ve kesikli (kırmızı) çizgiler, sırasıyla grafen ve Au(111) birim hücrelerini göstermektedir.....	17
Şekil 3.2: SCAN+rVV10 ile optimize edilmiş Au(111) ve grafen ortak yüzey yapıları. Periyodik süper hücre geometrileri kırmızı çizgilerle gösterilmektedir. Ortak yapıların isimlendirilmesinde, solda Au(111) yüzey süper hücresi ve sağda grafen (G) tabakasının alttaş öteleme vektörlerine göre döndürülme (R: rotasyon) açısı kullanılmaktadır.....	21
Şekil 3.3: Farklı değiş-tokuş ve korelasyon (XC) fonksiyonelleri ile hesaplanmış, Au(111) yüzeyinde tutunan grafen tabakasındaki karbon atomu sayısı başına ortalama adsorpsiyon enerjisinin Au(111)/G ara yüzey mesafesine göre değişim profilleri.....	22
Şekil 3.4: Belirlenen ortak süper örgülerde, Au(111) üzerinde tutunan grafen tabakasının elektronik bant yapıları. İki boyutlu BZ ve yüksek-simetri noktaları ilgili diyagramlarda gösterilmektedir. Grafende karbon p_z orbitallerinin katkıları mavi renkle (kalın koyu bantlar) vurgulanmıştır. Enerji eksen değeri, her bir adsorpsiyon sistemi için Fermi enerjisine (kesikli çizgiler) referanslı verilmiştir	25
Şekil 4.1: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/ C_n konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde izole olarak kemisorbe alkantiyollerin (tiyol grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri. Dekantiyol (C_{10}) panelinde moleküler yatma açısı (Θ) ve Au(111)/G ara yüzey mesafesi (h) şematik olarak gösterilmektedir.....	31
Şekil 4.2: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/ C_n konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde izole olarak fizisorbe alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilen geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri	32
Şekil 4.3: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde izole olarak kemisorbe alkantiyol yapısının (G/ C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	35
Şekil 4.4: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde izole olarak fizisorbe alkantiyol yapısının (G/ C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	35
Şekil 4.5: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/ C_n ve G/ C_n konformasyonlarındaki alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p : fizisorpsiyon, E_c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyon eğim değeri (eV/n)	36

- Şekil 4.6:** (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/C_n/G konformasyonu ile arayüzde izole olarak altın yüzeye kemisorbe alkantiyollerin (tiyol grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri38
- Şekil 4.7:** (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/C_n/G konformasyonu ile arayüzde izole olarak fizisorbe alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilmiş geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri39
- Şekil 4.8:** Au(111)- (7 x 7) üzerinde izole alkantiyol kemisorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri42
- Şekil 4.9:** Au(111)- (7 x 7) üzerinde fizisorbe alkantiyol yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri.....42
- Şekil 4.10:** (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n konformasyonlarında, alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p: fizisorpsiyon, E_c: kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi. Au(111)/C_n sisteminde verilerin doğrusal regresyon eğim değerleri (eV/n)43
- Şekil 5.1:** Au(111) destekli grafen üzerinde a) (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° ve b) (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak yüzey hücreleriyle dekantiyol kemisorpsiyon çizgili faz yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin üstten görüntüleri. Altın yüzey tabakası altın renk, grafen tabakası turkuaz renk, alkan zinciri siyah renk ve kükürt atomu kırmızı renk ile gösterilmektedir. Sağ üst iç çerçevede gaz fazı dekantiyol (C₁₀) molekülü şematik olarak verilmiştir. Optimize edilmiş (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n hetero katmanlı yapılarda kemisorbe dekantiyoller arası dimerleşme sonucunda disülfid bağ oluşumu görülmektedir. Ayrıca, üç bileşenli hetero katmanlı yapıların ortak periyodiklikleri a) ve b) panellerindeki kesikli mavi çizgiler ile belirtilmiştir46
- Şekil 5.2:** Au(111)/G/C_n konformasyonunda a) (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) okantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, b) (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, c) (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa baş) yapıları gösterilmektedir. Faz yapılarının karşılaştırılması için, a) ve b) panellerinde (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır48
- Şekil 5.3:** Serbest grafen üzerinde alkantiyol (G/C_n) çizgili fazlı adsorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrileri. (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° hücresinde (altın alttaş silinmiş olarak) grafen üzerindeki kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) a) okantiyol ve b) dekantiyol çizgili faz yapıları, c) (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° hücresinde (altın alttaş silinmiş olarak) grafen üzerindeki kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz yapıları. Faz yapılarının karşılaştırılması için, a) ve b) panellerinde (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır51
- Şekil 5.4:** Au(111)/C_n/G konformasyonunda a) (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde arayüzde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) okantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, b) (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde arayüzde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, c) (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde arayüzde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa baş) yapıları

gösterilmektedir. Faz yapılarının karşılaştırılması için, a) ve b) panellerinde ($6 \times \sqrt{3}$)-GR30° periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır	54
Şekil 5.5: Au(111)-($6 \times \sqrt{3}$) yüzey hücresinde a) oktantiyol, b) dekantiyol ve Au(111)-($12 \times \sqrt{3}$) yüzey hücresinde c) dekantiyol adsorpsiyon yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılan DFT hesaplamaları ile optimize edilmiş geometrileri. Her panelde alkantiyollerin kemisorpsiyon halleri solda ve fizisorpsiyon halleri sağda gösterilmektedir. Faz yapılarının karşılaştırılması için, a) ve b) panellerinde ($6 \times \sqrt{3}$) periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır	55
Şekil 5.6: ($6 \times \sqrt{3}$)-GR30° ve ($12 \times \sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli a) Au(111)/C _n /G ve b) Au(111)/G/C _n hetero katmanlı konformasyonlarında kemisorbe dekantiyol çizgili faz yapılarına ait kısmi durum yoğunlukları. Panellerdeki sarı, siyah ve camgöbeği renkleri, sırasıyla altın, alkantiyol ve grafen katmanlarına ait kısmi durum yoğunluğu katkılarını belirtmek için kullanılmıştır. Fermi enerjisi, enerji ekseninin sıfır değerine denk gelecek şekilde kesikli çizgi ile belirtilmiştir	59
Şekil 5.7: ($6 \times \sqrt{3}$)-GR30° ve ($12 \times \sqrt{3}$)-GR30° ortak süper hücreli dekantiyol çizgili faz kompozisyonlarında planar ortalama elektrostatik potansiyel enerji profilleri.....	59
Şekil 6.1: a) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30°, b) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, c) (3×3)-GR30° ve d) (4×4)-GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C _n konformasyonunda kimyasal tutunma gerçekleştiren dekantiyol yoğun faz yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin üstten görüntüsü. Panellerindeki süper hücre periyodikliği kesikli mavi çizgiler ile belirtilmiştir. Sarı, camgöbeği, siyah, kırmızı ve beyaz renkleri sırasıyla altın, grafendeki karbon, alkantiyoldeki karbon, kükürt ve hidrojen atomlarını temsil etmektedir	61
Şekil 6.2: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde Au(111)/G/C _n konformasyonlu grafen tabakası üzerinde dik fazlı kemisorbe alkantiyollerin (tiyol grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunun gösterimi için hücre yanal doğrultuda üç kez tekrarlanmıştır	63
Şekil 6.3: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak hücresinde Au(111)/G/C _n konformasyonlu grafen tabakası üzerinde dik fazlı fizisorpsiyon halinde alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunun gösterimi için hücre yanal doğrultuda üç kez tekrarlanmıştır	63
Şekil 6.4: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde dik fazlı kemisorbe alkantiyol yapısının (G/C _n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	66
Şekil 6.5: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde dik fazlı fizisorbe alkantiyol yapısının (G/C _n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	66
Şekil 6.6: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/G/C _n ve G/C _n yapılarında dik fazlı alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E _p : fizisorpsiyon, E _c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyon eğimleri (eV/n)	67
Şekil 6.7: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/C _n /G konformasyonu ile arayüzdeki dik fazlı kemisorbe alkantiyollerin (tiyol	

grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal doğrultuda üç kez tekrarlanmıştır	69
Şekil 6.8: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/C _n /G konformasyonu ile arayüzdeki dik fazlı fizisorbe alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal doğrultuda üç kez tekrarlanmıştır	69
Şekil 6.9: Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ üzerinde dik fazlı alkantiyol kemisorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	72
Şekil 6.10: Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ üzerinde dik fazlı alkantiyol fizisorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	72
Şekil 6.11: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/C _n /G ve Au(111)/C _n yapılarında, alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E _p : fizisorpsiyon, E _c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi. Eğimler doğrusal regresyon ile elde edilmiştir	74
Şekil 6.12: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C _n ve Au(111)/C _n /G konformasyonlarında dik fazlı dekantiyol yapılarının planar ortalama elektrostatik potansiyel enerji profilleri. (z eksenini [111] ile çakıştırır.)	76
Şekil 6.13: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/C _n (n = 1, 5 ve 10) konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.....	78
Şekil 6.14: (3 x 3)-GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/C _n (n = 1, 5 ve 10) konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.....	78
Şekil 6.15: (4 x 4)-GR10° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/C _n (n = 1, 5 ve 10) konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.....	79
Şekil 6.16: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12° hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen üzerinde kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyol yapılarının (G/C _n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	81
Şekil 6.17: (3 x 3)-GR30° hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen üzerinde kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyol yapılarının (G/C _n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	82
Şekil 6.18: (4 x 4)-GR10° hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen üzerinde kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyol yapılarının (G/C _n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	82
Şekil 6.19: a) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, b) (3 x 3)-GR30° ve c) (4 x 4)-GR10° hücreli Au(111)/G/C _n ve G/C _n konformasyonlarındaki yoğun fazlı alkantiyollerin	

adsorpsiyon enerjilerinin (E_p : fizisorpsiyon, E_c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyonla belirlenen eğimleri (eV/n)	84
Şekil 6.20: ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12° hücresinde Au(111)/C _n /G konformasyonu ile arayüzdeki yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır	85
Şekil 6.21: (3 x 3)-GR30° hücresinde Au(111)/C _n /G konformasyonu ile arayüzdeki yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yan yönde iki kez tekrarlanmıştır	86
Şekil 6.22: (4 x 4)-GR30° hücresinde Au(111)/C _n /G konformasyonu ile arayüzdeki yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır	86
Şekil 6.23: Au(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12° üzerinde yoğun fazlı alkantiyol kemisorpsiyon (üst panel) ve fizisorpsiyon (alt panel) yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	88
Şekil 6.24: Au(111)-(3 x 3) üzerinde yoğun fazlı alkantiyol kemisorpsiyon (üst panel) ve fizisorpsiyon (alt panel) yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	89
Şekil 6.25: Au(111)-(4 x 4) üzerinde yoğun fazlı alkantiyol kemisorpsiyon (üst panel) ve fizisorpsiyon (alt panel) yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri	89
Şekil 6.26: a) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, b) (3 x 3)-GR30° ve c) (4 x 4)-GR10° ortak süper hücreli Au(111)/C _n /G ve Au(111)/C _n konformasyonlarında alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p : fizisorpsiyon, E_c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyonla belirlenen eğimleri (eV/n). .91	

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Yığın altın örgü parametresinin deneysel [151] ve farklı XC fonksiyonelleri ile hesaplanmış değerleri.....	18
Tablo 3.2: Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının standart (GGA-PBE) ve dispersif düzeltilmiş (SCAN+rVV10) hesaplamalarla elde edilen morfolojik sonuçları: Au(111) ve grafen tabakası arasındaki denge mesafesi h ve adsorbe grafenin gerilme (strain) oranları. Negatif gerilim grafenin metal yüzey üzerinde büzüldüğünü ifade etmektedir	21
Tablo 3.3: PBE ve SCAN+rVV10 fonksiyonelleri ile yapılan hesaplamalarda elde edilen karbon atomu sayısı başına ortalama adsorpsiyon enerjisi ve Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının iş fonksiyonu değerleri. ΔE_F grafenin Dirac noktasının Au(111)/G sisteminin Fermi enerjisi seviyesine göre kayma miktarıdır. Pozitif yöndeki kayma p-tipi katkılama davranışını temsil etmektedir. ΔQ , grafenden altın alttaşa transfer edilen karbon atomu sayısı başına yüküdür	23
Tablo 4.1: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C _n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C _n), altın alttaşı destekli grafen üzerinde izole bir alkantiyolün kemisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G/C _n), alkantiyol bağlanmış grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h , alkantiyol bağlı grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; d_{S-C} , kükürt ve grafen tabaka arasındaki bağ uzunluğu; Θ , bir alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	33
Tablo 4.2: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C _n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C _n), altın alttaşı destekli grafen üzerinde izole bir alkantiyolün fizisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G/C _n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h , alkantiyol tutunan grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; Θ , bir alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır	34
Tablo 4.3: (7 x 7)-GR19.12° yüzey periyodikliğinde Au(111) desteksiz grafen tabakası üzerinde izole olan alkantiyollerin G/C _n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreleri: E_{ads} (C _n), serbest grafen üzerinde izole alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; d_{S-C} , kükürt ve grafen tabaka arasındaki bağ uzunluğu; Θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	36
Tablo 4.4: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C _n /G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C _n), izole bir alkantiyolün altın yüzeye bağlanma ve grafene tutunma dahil toplam kemisorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C _n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h , grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au} , kükürt ve altın yüzey arasındaki S-Au bağ uzunlukları; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır	40
Tablo 4.5: (7 x 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C _n /G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C _n), izole bir	

	alkantiyolün, altın yüzey ve grafene toplam fizisorpsiyon enerjisi; $E_{ads}(G)$, grafen tabakasının $Au(111)/C_n$ sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h , grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au} , kükürt ve altındaki altın atomu arasındaki uzaklık; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	41
Tablo 4.6:	$Au(111)-(7 \times 7)$ üzerinde izole durumdaki kemisorbe ve fizisorbe alkantiyol yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimizasyon sonuçları: $E_{ads}(C_n)$, izole bir alkantiyolün, altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi; d_{S-Au} , kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	43
Tablo 4.7:	(7×7) -GR19.12° $Au(111)/G$ ortak süper örgüsüyle alkantiyollerin kemisorpsiyon halinde bulunduğu $Au(111)/G/C_n$, G/C_n ve $Au(111)/C_n/G$ yapılarında grafen tabakasında meydana gelen yük değişimleri (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).....	45
Tablo 4.8:	(7×7) -GR19.12° $Au(111)/G$ ortak süper hücreli altın, grafen ve izole alkantiyollerin üçlü ve ikili hetero katmanlı yapılarında tiyol terminalinden kemisorbe alkantiyol moleküllerinin kükürt atomu üzerindeki yük değişimleri (ΔQ_S)	45
Tablo 5.1:	$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° $Au(111)/G$ ortak süper hücreli $Au(111)/G/C_n$ konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: $E_{ads}(C_n)$, altın alttaş destekli grafen üzerinde çizgili fazlı alkantiyolün (C_n , $n = 8$ ve 10) adsorpsiyon enerjileri; $E_{ads}(G/C_n)$, oktantiyol ve dekantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-C} , kükürt ile grafendeki en yakın karbon arasındaki uzaklık; Θ , moleküllerin $Au(111)$ yüzey normaline göre yatma açısı olarak tanımlanmaktadır	49
Tablo 5.2:	$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° $Au(111)/G$ ortak süper hücreli $Au(111)/G/C_n$ konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: $E_{ads}(C_n)$, altın alttaş destekli grafen üzerinde çizgili fazlı dekantiyolün (C_{10}) adsorpsiyon enerjileri; $E_{ads}(G/C_n)$, dekantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-C} , kükürt ile grafendeki en yakın karbon arasındaki uzaklık; Θ , moleküllerin $Au(111)$ yüzey normaline göre yatma açısı olarak tanımlanmaktadır	50
Tablo 5.3:	$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücrelerinde serbest grafen üzerinde alkantiyol (G/C_n) çizgili fazlı adsorpsiyon yapılarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: $E_{ads}(C_n)$, serbest grafen üzerinde çizgili fazlı alkantiyolün (C_n , $n = 8$ ve 10) kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; d_{S-C} , kükürt ile grafendeki en yakın karbon arasındaki uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün düzlemsel yüzey normaline göre yatma açısıdır	52
Tablo 5.4:	$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° $Au(111)/G$ ortak süper hücreli $Au(111)/C_n/G$ konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: $E_{ads}(C_n)$, altın ve grafen arayüzünde çizgili fazlı alkantiyolün (C_n , $n = 8$ ve 10) altın yüzeyine ve grafen üst katmanına toplam adsorpsiyon enerjileri; $E_{ads}(G)$, grafenin $Au(111)/C_n$ sistemi üzerindeki adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-Au} , kükürt ve en yakın altın atomları arasındaki S-Au uzaklıkları; Θ , moleküllerin $Au(111)$ yüzey normaline göre yatma açısıdır	54
Tablo 5.5:	$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° $Au(111)/G$ ortak süper hücreli $Au(111)/C_n/G$ konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: $E_{ads}(C_n)$, altın ve grafen arayüzünde çizgili fazlı dekantiyolün (C_{10}) altın yüzeyine ve grafen üst	

katmanına toplam adsorpsiyon enerjileri; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/ C_n sistemi üzerindeki adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-Au} , kükürt ve en yakın altın atomları arasındaki S-Au uzaklıkları; Θ , moleküllerin Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır	55
Tablo 5.6: Au(111)-(6 x $\sqrt{3}$) ve Au(111)-(12 x $\sqrt{3}$) yüzey hücreleri üzerinde tiyol çizgili faz yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile elde edilen enerjetik ve yapısal parametreleri: E_{ads} (C_n), alkantiyollerin altın yüzeyindeki adsorpsiyon enerjisi; d_{S-Au} , kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır	56
Tablo 5.7: (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° ve (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° hücrelerinde çizgili fazlı kemisorbe alkantiyollerin Au(111)/G/ C_n , G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G kompozisyonlarında grafendeki yük değişimi (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).	58
Tablo 5.8: (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° ve (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° hücrelerinde Au(111)/G/ C_n , G/ C_n , Au(111)/ C_n /G ve Au(111)/ C_n kompozisyonlarında kemisorbe alkantiyollerin kükürt atomları üzerindeki yük değişimi (ΔQ_S)	58
Tablo 5.9: (6 x $\sqrt{3}$)-GR30° ve (12 x $\sqrt{3}$)-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/ C_n , G/ C_n , Au(111)/ C_n /G ve Au(111)/ C_n konformasyonlarındaki kemisorbe alkantiyol (C_8 ve C_{10}) çizgili faz yapılarının iş fonksiyonları	60
Tablo 6.1: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/ C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde dik fazlı alkantiyolün kemisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülü arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G/ C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol kaplı grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; d_{S-C} , kükürt atomu ile grafende en yakın karbon atomu arasındaki uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	64
Tablo 6.2: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/ C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde dik fazlı alkantiyolün fizisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülü arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G/ C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutundurulmuş grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; Θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır	65
Tablo 6.3: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın alttaş desteksiz grafen tabakası ile dik fazlı alkantiyollerin G/ C_n yapısına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), serbest grafen üzerinde dik fazlı alkantiyolün kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; d_{S-C} , kükürt atomu ile grafendeki en yakın karbon atomu arasındaki uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır	67
Tablo 6.4: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/ C_n /G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), dik fazlı alkantiyolün altın yüzeye bağlanma ve grafene tutunma dahil toplam kemisorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülü arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/ C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au} , kükürt ve altın yüzey arasındaki S-Au bağ	

uzunlukları; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır	70
Tablo 6.5: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/C _n /G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E _{ads} (C _n), dik fazlı alkantiyolün altın yüzey ve grafene toplam fizisorpsiyon enerjisi; E _{int} (C _n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E _{ads} (G), grafenin Au(111)/C _n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d _{S-Au} , kükürt ve altın yüzey arasındaki en küçük S-Au uzaklığı; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	71
Tablo 6.6: Au(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ üzerinde dik fazlı kemisorbe ve fizisorbe alkantiyol yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimizasyon sonuçları: E _{ads} (C _n), dik fazlı bir alkantiyolün, altın yüzeyinde kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjisi; d _{S-Au} , kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır	73
Tablo 6.7: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper örgüsüyle dik fazlı alkantiyollerin kemisorpsiyon halinde bulunduğu Au(111)/G/C _n , G/C _n ve Au(111)/C _n /G yapılarında grafen tabakasında meydana gelen yük değişimleri (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).....	75
Tablo 6.8: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli altın, grafen ve dik fazlı alkantiyollerin üçlü ve ikili kompozisyonlarında kemisorbe alkantiyol moleküllerinin tiyol terminalinden kükürt atomu üzerindeki yük değişimleri (ΔQ_S)	75
Tablo 6.9: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/G/C _n , G/C _n , Au(111)/C _n /G ve Au(111)/C _n konformasyonlarında kemisorbe metantiyol (C ₁), pentantiyol (C ₅) ve dekantiyol (C ₁₀) dik faz yapılarının iş fonksiyonları	76
Tablo 6.10: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C _n konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E _{ads} (C _n), altın altaş destekli grafen üzerinde yoğun fazlı alkantiyolün (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) kemisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E _{int} (C _n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E _{ads} (G/C _n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutunan grafenin altın yüzeyinden ortalama yüksekliği; d _{S-C} , kükürt ve grafen tabaka arasındaki bağ uzunluğu; Θ , molekülün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır	80
Tablo 6.11: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C _n konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E _{ads} (C _n), altın altaş destekli grafen üzerinde yoğun fazlı alkantiyolün (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) fizisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E _{int} (C _n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E _{ads} (G/C _n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutunan grafenin altın yüzeyinden ortalama yüksekliği; Θ , molekülün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır	81
Tablo 6.12: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° ortak hücrelerinde altın altaş desteksiz grafen tabakasında yoğun fazlı alkantiyollerin (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) enerjetik ve morfolojik parametreleri: E _{ads} (C _n), serbest grafen üzerinde yoğun fazlı alkantiyolün kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; d _{S-C} , kükürt atomu ile grafende	

en yakın karbon atomu arası uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün altın yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	83
Tablo 6.13: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° hücreli Au(111)/C _n /G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E _{ads} (C _n), yoğun fazlı alkantiyolün (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) altın yüzeye bağlanma ve grafene tutunma dahil toplam kemisorpsiyon enerjisi; E _{int} (C _n), komşu alkantiyol molekülüleri arasındaki etkileşim enerjisi; E _{ads} (G), grafenin Au(111)/C _n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d _{S-Au} , kükürt ve altın yüzey arasındaki S-Au bağ uzunlukları; Θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	87
Tablo 6.14: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° hücreli Au(111)/C _n /G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler : E _{ads} (C _n), yoğun fazlı alkantiyolün (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) altın yüzeye ve grafene toplam fizisorpsiyon enerjisi; E _{int} (C _n), komşu alkantiyol molekülüleri arasındaki etkileşim enerjisi; E _{ads} (G), grafenin Au(111)/C _n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d _{S-Au} , kükürt atomu ile en yakın altın atomu arasındaki uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	88
Tablo 6.15: Au(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$, Au(111)- (3 x 3) ve Au(111)- (4 x 4) üzerinde kemisorbe ve fizisorbe alkantiyol (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimizasyonu sonuçları: E _{ads} (C _n), alkantiyolün altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi; d _{S-Au} , kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; Θ , alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.....	90
Tablo 6.16: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° Au(111)/G ortak süper örgülerinde alkantiyollerin (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) kemisorpsiyon halinde bulunduğu Au(111)/G/C _n , G/C _n ve Au(111)/C _n /G yapılarında grafen tabakasında meydana gelen yük değişimleri (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).....	92
Tablo 6.17: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3 x 3)-GR30° ve (4 x 4)-GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli altın, grafen ve alkantiyol (C ₁ , C ₅ ve C ₁₀) üçlü ve ikili hetero katmanlı yapılarında tiyol terminalinden kemisorbe alkantiyol molekülünün kükürt atomu üzerindeki yük değişimleri (ΔQ_S).....	92

KISALTMA LİSTESİ

AE	: Tüm elektronlar
BLYP	: Becke-Lee-Yang-Parr fonksiyoneli
BZ	: Brillouin bölgesi
C_n	: Alkantiyol (zincir uzunluğu: n)
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
dDsC	: Yoğunluğa bağlı enerji düzeltmesi
DFT	: Yoğunluk fonksiyoneli teorisi
DFT-D3	: van der Waals DFT-D3 fonksiyoneli
GGA	: Genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı
HK	: Hohenberg ve Kohn
IEC	: Uluslararası Elektroteknik Komisyonu
KDT	: Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar
KS	: Kohn ve Sham
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LEED	: Düşük enerjili elektron kırınımı
LSDA	: Yerel spin yoğunluğu yaklaşımı
Meta-GGA	: Meta genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı
PAW	: Projektörce zenginleştirilmiş dalga
PBE	: Perdew, Burke ve Ernzerhof fonksiyoneli
PBEsol	: Katılar için revize edilmiş PBE fonksiyoneli
PS	: Psüdo
PSP	: Psüdotansiyel
PW	: Perdew-Wang fonksiyoneli
PW91	: Perdew-Wang 91 fonksiyoneli
PZ	: Perdew-Zunger fonksiyoneli
QMC	: Kuantum Monte Carlo simülasyonu
revTPSS	: Revize edilmiş Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria fonksiyoneli
RPA	: Rastgele faz yaklaşımı
RPS	: Román-Pérez ve Soler
rVV10	: Revize edilmiş Vydrov-van Voorhis fonksiyoneli
SC	: Kendisi ile tutarlı
SCAN	: Oldukça kısıtlanmış ve uygunca normlanmış
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
STS	: Taramalı tünelleme spektroskopisi
TF	: Thomas ve Fermi
TGA	: Termogravimetrik analiz
TPSS	: Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria fonksiyoneli
VASP	: Vienna ab-initio simulation package
XC	: Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi
vdW-DF	: van der Waals DF fonksiyoneli
vdW-DF2	: van der Waals DF2 fonksiyoneli
VV10	: Vydrov-van Voorhis fonksiyoneli
VWN	: Vosko-Wilk-Nusair fonksiyoneli
WC	: Wu-Cohen fonksiyoneli

ÖNSÖZ

Doktora sürecindeki çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübesiyle her daim yol gösteren, sabırlı ve anlayışlı yaklaşımı ile desteğini asla geri çekmeyen, hem mesleki hem de ahlaki bakımdan kendisini daima örnek aldığım değerli danışman hocam Prof. Dr. Ersen METE'ye çok teşekkür ederim.

Tez izleme komitelerinde önerileri ile tezin şekillenmesine önemli katkılarda bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Sibel GÖKDEN ve Doç. Dr. Mehmet Fatih DANIŞMAN'a çok teşekkür ederim.

Bu süreçte her daim yanımda olan maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen canım aileme çok teşekkür ederim.

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

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 1001 116F174 nolu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ve Balıkesir Üniversitesi tarafından BAP 2018/039 nolu proje ile desteklenmiştir.

Balıkesir, 2023

Merve YORTANLI

1. GİRİŞ

Grafen, karbon atomlarının hekzagonal örüntüde düzenlendiği iki boyutlu bir malzemedir. Grafen, 2004 yılında Novoselov ve diğerleri [1, 2] tarafından keşfedilmesinin ardından süregelen çalışmalarla ortaya konan olağandışı özellikleri (örn. üstün mekanik mukavemet ve esneklik, yüksek termal iletkenlik, ultra yüksek yük taşıyıcı mobilitesi ve benzersiz optik tepkisi) [3–5] sayesinde, son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir.

Kuramsal olarak, grafen iki boyutlu serbest (free-standing) bir tabaka şeklinde modellenenilmektedir. Bu yapıda, grafenin üstün elektriksel iletkenlik davranışı, Fermi seviyesinden ± 1 eV'a kadar doğrusal enerji dağılımı gösteren hekzagonal Brillouin bölgesinin (BZ) köşelerindeki konik tekillikleriyle ilintilidir. Dirac konisi olarak da adlandırılan bu yapılarda üst ve alt konikler iletkenlik ve değerlik bantlarından birbirine Dirac noktasında temas etmektedir. Bu durum grafene, kuantum spin Hall olayı gibi özgün topolojik özellikler kazandıran bant aralıksız bir elektronik yapı ve kütesiz yük taşıyıcıları vermektedir [6, 7].

Serbest grafenin metal yüzeyler üzerinde büyütülmesi ve transferi, kontrol tabanlı elektronik cihaz tasarımlarında, ölçeklenebilir üretim, istenen kalite ve pratiklik ile ilgili de bazı sorunlar getirmektedir. Grafene dayalı cihaz tasarımlarına özgü fonksiyonellikler, farklı dopantlar (örneğin, boron nitrür (BN) molekülleri veya H, Al, Si, P ve S gibi atomlar) katkılanması, grafen tabakasının metalik yüzeylere adsorbe edilmesi veya grafenin nano şeritler haline getirilmesi yolları ile başarılabilmektedir [8–15].

Son yıllarda, görüntü teknolojileri gibi çeşitli elektronik uygulamalara olan artan talep doğrultusunda, araştırmacılar metalik alttaş destekli şeffaf iletken katmanlar geliştirmeye yönelmişlerdir. Uzun menzilli düzene sahip olan grafen tabakaları metal yüzeylerde, örneğin kimyasal buhar biriktirme (CVD) yoluyla, sentezlenebilmektedir [16–19]. Metalik yüzeyler üzerine grafen kaplama elektronik, güneş pilleri, optoelektronik, sensör teknolojisi ve biyo-aygıtlar gibi çok çeşitli alanlara uyarlanabilir avantajlı bir yöntemdir [20–27].

Grafen tek tabakalarının Cu gibi metal folyolar üzerinde büyütülmesi, kristalografik oryantasyonlarına bağlı olarak domenli polikristal film oluşumlarına yol açmaktadır. Grafen tabaka ve metal alttaş örgüleri arasındaki periyodik eşleşme ve rotasyonel açığa

bağlı olarak epitaksiyel grafende Moiré süper hücre yapıları gözlenmektedir [13, 28–30]. Wofford ve diğerleri, grafeni $R30^\circ$ hizalanmasıyla Au(111) yüzeyi üzerinde sentezlediler ve düşük enerjili elektron kırınımı yöntemi (LEED) kullanarak gözlemlediler [31]. Başka bir çalışmalarında ise Au(111) yüzeyinde grafenin 1.5° , 11° ve 14° 'lik rotasyonel oryantasyonundaki ortak örgülere ait Moiré desenlerini taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) yöntemi ile görüntülediler [32]. Bu çalışmada, grafenin altın (111) üzerinde farklı rotasyonel açılarda hizalandığı küçük boyutlu ortak yüzey hücre yapıları incelendi. Düşük C çözünübilirliği, oksitlenmeye karşı dirençli yüzeyleri, bakıra kıyasla daha düşük buhar basınçları ve tekrar kullanılabilirliği gibi avantajlar sunmasından dolayı alttaş malzeme olarak altın seçildi.

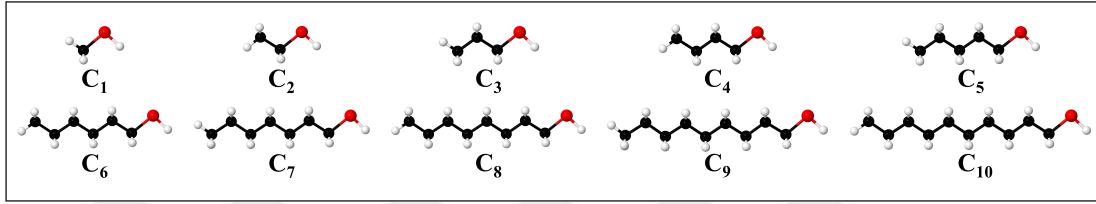
Yüksek verimli grafen tabanlı cihaz tasarımları için, metal/grafen yüzey yapılarının adsorpsiyon ve elektronik özelliklerinin iyi anlaşılması önemlidir. Bu bağlamda, metal yüzeylerde grafen adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak için birçok deneysel çalışma yapılmıştır [33–46]. Grafen ve metal yüzeyler arasında iki farklı bağlanma enerjisi rejimi görülmektedir. Örneğin, grafen ve Ti(0001), Ni, Pd ve Co(111) yüzeyleri arasındaki etkileşimlerin, Au, Ag, Pt, Al ve Ru yüzeylerindeki zayıf etkileşime (fizisorpsiyon) göre daha güçlü (kemisorpsiyon) olduğu bilinmektedir. Bu iki adsorpsiyon karakteristiğine yol açan etkenler ve bunların metal/grafen sistemlerinin kimyasal ve elektronik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak için birçok hesaplamalı çalışma gerçekleştirilmiştir [47–64]. Grafen ve metal ara yüzeyindeki etkileşimler zayıf rejimde olduğunda Dirac konik yapısı bu etkileşmeden daha az etkilenmektedir. Bununla birlikte, zayıf etkileşim durumunda, grafen ve metal yüzeyin iş fonksiyonlarındaki farka bağlı olarak sistemin Fermi enerjisi Dirac noktasına göre yukarı veya aşağı kaymaktadır. Ag, Al ve Cu yüzey üzerine tutunan grafen sisteminde Fermi enerji seviyesi Dirac noktasından yukarıya doğru (n-tipi katkılama) kayarken, Au ve Pt yüzeylerinde tutunan grafen sisteminde Fermi enerjisi Dirac noktasına göre aşağıya doğru (p-tipi katkılama) kaymaktadır. Fermi seviyesinin yukarı veya aşağı kaymasının, grafen ve adsorbe olduğu geçiş metali yüzeyi iş fonksiyonları ile ilişkili olduğu savunulmuştur [53, 65]. Ayrıca, grafenin metal yüzey üzerindeki denge tutunma mesafesi, Fermi enerji seviyesinin kaymasında belirleyici bir faktördür [48]. Öte yandan, kemisorpsiyon hali, Ni, Pd ve Co yüzeylerine bağlanan grafendeki karbon atomlarının p_z orbitalleri ile metal yüzeyin d orbitalleri arasındaki güçlü etkileşimler sonucu oluşmaktadır.

Bu durumda, grafenin bant yapısı değişerek metal alttaşın band yapısı ile karışmaktadır [47,53].

Genel olarak, hesaplamalı çalışmalarda (2×2)'lik grafen süper hücresi metal/G (G: grafen) sistemleri için ortak en küçük yapı olarak kabul edilmiştir. Farklı uygulama alanları düşünöldüğünde, farklı periyodikliklere sahip olası ortak süper hücrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında metalik yüzey olarak Au(111) seçilmiştir. Grafenin tutunması için altının alttaş olarak seçilmesindeki avantajlarının yanında, Au(111), kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (KDT) gibi birçok uygulamada karşılaşılan ve özellikleri oldukça iyi bilinen bir yüzeydir [66–73]. Son yıllarda, altın yüzey tabanlı KDT'ler üzerinde grafen kaplama uygulamasına ilişkin birkaç çalışma bulunmaktadır [74–76]. Örneğın, Xie ve diğerkleri temiz altının, n-oktadesil merkaptan ($C_{18}H_{37}SH$) KDT'li altının ve grafen adsorbe edilmiş KDT/Au sisteminin elektrokimyasal özelliklerini karşılaştırmalı olarak analiz ettiler [74]. Grafen kaplamasız KDT ile rutenyum hekzamin ($Ru(NH_3)_6^{3+}$) redoks probu arasında elektron transferi olmadığını ve dolayısıyla bu yapının yalıtkan özellik sergilediğini rapor ettiler. Ancak, grafen kaplı KDT ile redoks probu arasında bir elektron transferi gözlemlidiler. Başka bir yeni çalışmada, Yan ve diğerkleri stabilizatör/koruyucu tabaka olarak grafen ile kaplanmış Au/nanoelmas (dimondoid) KDT'lerin fotoemisyon özelliklerini incelediler [76]. Grafen kaplamanın, nanoelmas KDT'ler üzerinde iyi bir bariyer oluşturarak nanoelmas moleküllerin altın yüzeyinden ayrılışını önlediğini bildirdiler. Yakın tarihli bir teorik çalışmada, Au/h-BN/G çok katmanlı yapısı, enerji depolama için bir dielektrik kondansatör olarak ele alınmıştır [77]. Bu tür uygulamalar, altın ve grafen içeren hetero katmanlı yapıların ortak yüzey süper hücrelerinin belirlenmesi ihtiyacını ortaya koymaktadır. Altın ve grafenin kombinasyonu, farklı yeni tasarım olasılıklarıyla büyük bir potansiyele sahiptir.

Metal yüzeyler üzerinde alkantiyol [$CH_3(CH_2)_{n-1}SH$] kendiliğinden düzenlenen tabakalar (KDT) hem teknolojik uygulamalar için önemli yapılar olmaları hem de düşük maliyetli üretilmeleri sebebiyle deneysel ve teorik temelli çalışan araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Alkantiyol KDT'lerin morfolojileri, stabiliteleri, elektronik özellikleri gibi ilginç yönlerini irdeleyen ve aydınlatıcı bulgulara ulaşan bir çok çalışma yapılmıştır [78–91]. Son yıllarda, iki grafen tabakasının birbirine göre döndürölmüş özel açılarda sıradışı özellikler sergilemesi sebebiyle [92, 93] grafen benzeri iki boyutlu malzemelerin çok katmanlı oluşumları ilgi

uyandırmaktadır. Bu motivasyon ile, bu tez çalışmasında, Au(111)/Alkantiyol KDT yapılarında bir üçüncü bileşen olarak grafenin varlığının kombine sistemin özelliklerine etkisi araştırıldı. Au(111)/Alkantiyol KDT yapısının bir üst tabaka olarak grafen ile örtülmesi hem KDT kararlılığına hem fonksiyonelliğine etki edecek bir faktördür. Ayrıca, grafen esasen metal yüzeyler üzerinde sentezlendiği için Au(111)/G yapısında alkantiyol KDT oluşturulması yeni üç katmanlı morfolojilere yol açması sebebiyle ele alındı. Ayrıca, grafen tek tabaka üzerinde alkantiyol KDT'ler ve bunların altın altaş varlığındaki halleri de incelendi.



Şekil 1.1: Gaz fazında alkantiyol (C_n) moleküllerinin SCAN+rVV10 ile optimize edilmiş geometrileri.

Tez kapsamı içerisinde yer alan konular bölümler halinde sunulmaktadır. Hesaplamalarda baz alınan dispersif düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorisi (kısaca vdW-DFT) çıkış noktası ve içerisinde barındırdığı çeşitli yaklaşım metotları bir sonraki bölümde yer almaktadır. Altın, grafen (G) ve alkantiyol (kısaca C_n , $n = 1 - 10$) (Şekil 1.1) hetero katman yapılarının eldesi ve bu süper örgülerin yapısal ve elektronik özelliklerine yönelik hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için öncelikli olarak Au(111)/G ortak süper örgülerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu bağlamda 3. bölüm, konu ilerleyişine bağlı kalınarak, farklı periyodikliklere sahip Au(111)/G ortak süper örgülerinin yapısal ve elektronik özelliklerini [94] içermektedir. Au(111)/G ortak süper hücrelerine ait elde edilen sonuçlar, standart yoğunluk fonksiyoneli teorisi (Kohn-Sham DFT ya da kısaca KS-DFT) ve vdW-DFT dahilindeki hesaplama yöntemleri kullanılarak karşılaştırmalı şekilde verilmiştir. 4. ve sonraki bölümlerde, Au(111)/G ortak süper örgüleri ve alkantiyol bileşenli Au(111)/G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G olarak adlandırılan iki alternatif hetero katman konformasyonu ile iki bileşenli G/ C_n ve Au(111)/ C_n yapılarına ait enerjetik, morfolojik ve elektronik özellikler vdW-DFT metodu kapsamında sistematik şekilde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, hetero katman yapılarındaki alkantiyollerin farklı faz yoğunluklarına bağlı olarak ilgili bölüm başlıkları altında sunulmuştur.

2. DISPERSİF DÜZELTİLMİŞ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), çok parçacıklı bir sistemin temel durum özelliklerini elektron yoğunluğuna bağlı hesaplamayı sağlayan varyasyonel bir yöntemdir. Dalga fonksiyonu tabanlı metotların aksine DFT, çok parçacıklı bir sistemin toplam temel durum enerjisini sadece 3 uzaysal koordinata bağlı olan ve deneysel olarak erişilebilen $n(\vec{r})$ elektron yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazmaya imkan vererek alternatif bir çözüm yolu sunmaktadır. Elektron ve çekirdeklerden oluşan fiziksel sistemlerin toplam temel durum enerjisinin $n(\vec{r})$ üzerinden yaklaşık olarak belirlenmesi, hesaplama yükünü oldukça azaltmasının yanı sıra, farklı birçok malzemenin yapısal, elektronik ve optik özelliklerinin hesaplamalı olarak incelenmesine olanak sağlamaktadır.

DFT metodolojisi L. Thomas ve E. Fermi'nin birbirlerinden bağımsız olarak yürüttükleri benzer çalışmalarla başlamaktadır [95, 96]. Thomas-Fermi (TF) modelinde, homojen bir elektron gazı için sistemin toplam elektronik enerjisi elektron yoğunluğu cinsinden yarı-klasik bir yaklaşımla ifade edilmektedir. TF yaklaşımında kinetik enerji terimi homojen elektron gazı yaklaşımı kullanılarak istatistiksel metotlarla elde edilirken, elektron-elektron ve elektron-iyon etkileşim potansiyelleri klasik olarak ele alınmaktadır. Kinetik enerjinin doğru bir yaklaşımla türetilmemesi, değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin ihmalı, TF yaklaşımının en önemli sorunlarıdır. Bu sorunların üstesinden gelebilmek için 1930 yılında P. Dirac tarafından elektronların yerel değiş-tokuş enerjisi TF formalizmine dahil edilmiştir [97]. 1935 yılında ise C. F. v. Weizsäcker tarafından TF kinetik enerji fonksiyoneli için elektron yoğunluğu gradyanti kullanılarak düzeltme terimi önerilmiştir [98]. TF modeli farklı yaklaşımlar altında geliştirilse de hidrojen atomunun temel durumu gibi basit fiziksel sistemler dışında gerçekçi bir elektron yoğunluğu türetememektedir. Burada en büyük sorun kinetik enerji teriminin yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak yazılmaya çalışılmasından kaynaklanmaktadır.

DFT'nin başlangıç noktası, TF modelini baz alan, P. Hohenberg ve W. Kohn'un 1964 tarihli iki teoremine dayanmaktadır [99]. Bunlardan ilkinde çok parçacıklı ve etkileşimli bir sisteme ait temel durum elektron yoğunluğunun, bir sabit dahilinde, sisteme etkiyen harici potansiyeli benzersiz şekilde belirlediği gösterilmiştir. İkinci teoremden ise, elektron gazının toplam enerjisinin yük yoğunluğunun fonksiyoneli olarak yazılabileceği ve bu toplam

enerji fonksiyonelinin yük yoğunluğuna bağlı varyasyonel minimizasyonu ile sistemin temel durum enerjisinin tahmin edilebileceği gösterilmiştir. HK teoremlerinde, harici potansiyelden bağımsız şekilde, temel durumdaki tüm elektronik sistemlerde aynı yapıya sahip HK fonksiyoneli (evrensel fonksiyonel) ifadesi yer almaktadır. HK teoremleri, temel durum yük yoğunluğunun benzersizliğini ve elektronik enerjiyi minimize eden yoğunluğun temel durum yük yoğunluğu olduğunu açıklamaktadır. Öte yandan temel durum elektron yoğunluğu ve HK fonksiyonelinin elde edilmesine yönelik herhangi bir bilgi sunmamaktadır. 1965 yılında ise W. Kohn ve L. J. Sham çok parçacıklı ve etkileşimli bir sistem ile eşdeğer olan ve gerçek sistemle aynı temel durum elektron yoğunluğuna sahip etkileşimsiz bir yardımcı sistem tanımlayarak DFT için pratik bir çözüm yolu sağlamışlardır [100]. KS prosedürü kapsamında, yardımcı sistem için kurulan KS denklem seti çözümü ile çok parçacıklı ve etkileşimli gerçek sisteme ait temel durum özellikleri yüksek doğrulukta saptanabilmektedir.

Coulomb etkileşimli N parçacıktan oluşan bir sistemin V_{ext} harici potansiyeli etkisinde toplam enerji fonksiyoneli

$$E_e[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \int d\vec{r} \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ne} + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.1)$$

olarak tanımlanmaktadır. Eşitlik 2.1'de ϕ_i (i parçacık numarası olmak üzere) tek parçacık dalga fonksiyonlarını belirtmek üzere, ilk terim tek parçacık kinetik enerjilerinin toplamı, ikinci terim harici potansiyel ile yük yoğunlukları arasındaki elektronik etkileşim terimi, üçüncü terim elektron yoğunlukları arasındaki Coulomb etkileşimlerini ifade eden Hartree enerjisidir. Burada sistemin toplam kinetik enerjisi, tek parçacık kinetik enerjilerinin toplamından fazladır. Bu fark ΔT ile gösterilmektedir. Özdeş fermiyonik parçacıkların oluşturduğu sistemlerde elektron yoğunluklarının doğrudan Columb etkileşimi dışındaki değiş-tokuş etkileri ise ΔE_{ee} ile gösterilmektedir. Bu terim analitik olarak yazılamamaktadır. Toplam değiş-tokuş ve korelasyon etkileri ΔE_{ee} ve ΔT toplamı olarak yazılabilir:

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.2)$$

Toplam enerjinin ϕ_i tek parçacık orbitallerine göre minimizasyonu ile KS denklemleri elde

edilmektedir:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] = \epsilon \phi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

2.3 denklemindeki efektif potansiyelin açık hali,

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} \quad (2.4)$$

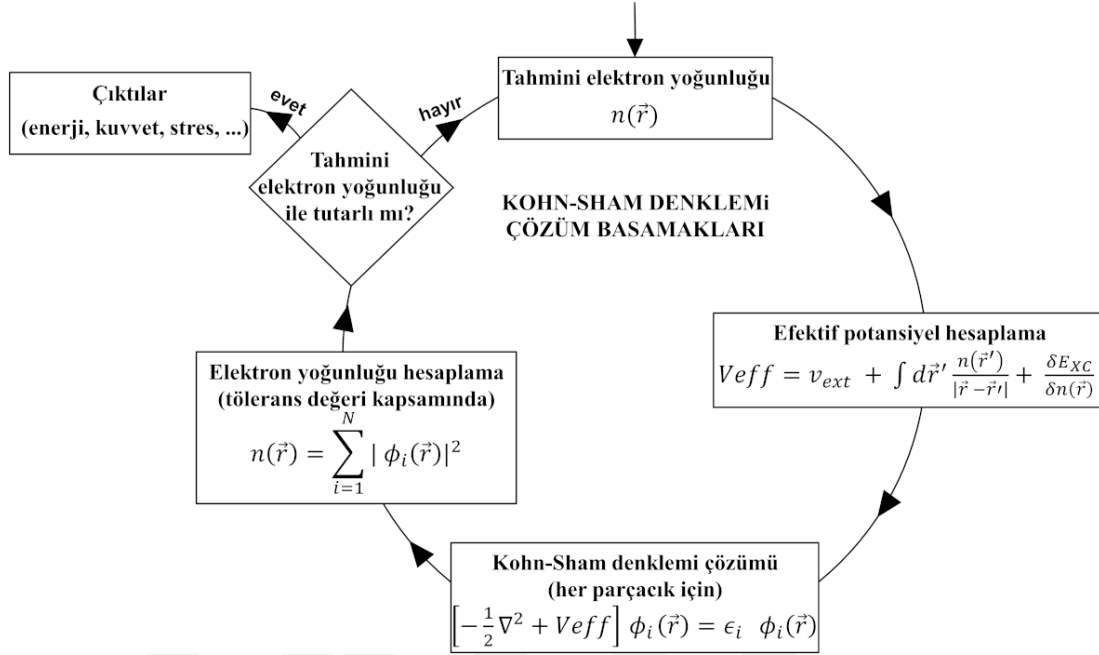
ve yük yoğunluğu $n(\vec{r})$ ifadesi,

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N | \phi_i(\vec{r}) |^2 \quad (2.5)$$

şeklinde yazılmaktadır. Denklem 2.3’de ϕ_i tek parçacık KS orbitalleri V_{eff} efektif potansiyeline, Denklem 2.4’de V_{eff} efektif potansiyeli $n(\vec{r})$ yük yoğunluğuna ve Denklem 2.5’de $n(\vec{r})$ yük yoğunluğu da tekrar ϕ_i KS tek parçacık orbitallerine bağlıdır. Dolayısıyla KS denklemlerinin çözümleri kendisiyle tutarlı (self consistent, kısaca SC) şekilde elde edilebilir (Şekil 2.1). Başlangıçta atomik orbitallerden tahmini elektron yoğunluğu yazılarak elektron-çekirdek etkileşimlerini tarif eden efektif potansiyelin ilk hali elde edilir. Hesaplanan efektif potansiyel ile birlikte her bir parçacığa ait Kohn-Sham denklemi çözümü gerçekleştirilir. Çözüm sonunda elde edilen tek parçacık orbitalleri üzerinden tekrardan elektron yoğunluğu hesaplanır. Son adımda elde edilen elektron yoğunluğunun başlangıç elektron yoğunluğundan farkı, seçilen bir tolerans değerinden fazla ise son bulunan elektron yoğunluğu başlangıç elektron yoğunluğuna önceden belirlenen bir oranda karıştırılarak atanır ve bu döngü tolerans değerine ulaşıncaya kadar devam eder. SC adımları yük yoğunluğuna bağlı toplam enerjinin yakınsamasına göre de sonlandırılabilir.

Efektif potansiyel ifadesinde yer alan değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin tam bir tanımı yoktur. Çalışılacak malzeme grubunun doğru modellenmesi ve DFT hesaplamalarının gerçekleştirilebilmesi, XC fonksiyonelinin uygun bir yaklaşım metoduyla ele alınmasıyla ilintilidir. E_{xc} fonksiyoneli, kesin olarak tanımlanamadığından, ampirik, yarı-ampirik veya istatistiksel yöntemlerle geliştirilen ve farklı yaklaşıklık düzeylerinde tarif edilebilmektedir. Yerel yoğunluk yaklaşımı (local density approximation, kısaca LDA) ve genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (generalized gradient approximation, kısaca GGA) standart DFT

çerçevesinde (KS-DFT) yaygın olarak kullanılan yaklaşım metodlarıdır.



Şekil 2.1: Kohn-Sham (KS) denklemi için kendisi ile tutarlı (SC) çözüm döngüsü.

Yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) bir elektronik sistemin XC enerjisi, aynı elektron yoğunluğuna sahip homojen bir elektron gazının XC enerjisine göre hesaplanmaktadır. LDA çerçevesinde değiş-tokuş kısmı, homojen elektron gazı tanımı kullanılarak

$$\epsilon_x^{hom}[n(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d\vec{r} n(\vec{r})^{4/3} \quad (2.6)$$

analitik olarak yazılmaktadır. Korelasyon kısmı ise Ceperley ve Alder (1980) [101] tarafından Kuantum Monte Carlo simülasyonu (QMC) ile hesaplanmıştır. Daha sonra, QMC sonuçlarının iyileştirilmesi adına VWN (Vosko-Wilk-Nusair) [102], PZ (Perdew-Zunger) [103] ve PW (Perdew-Wang) [104] gibi çeşitli parametrizasyonları gerçekleştirilmiştir. Spin-polarize sistemlerde LDA yerine yerel spin yoğunluğu yaklaşımı (local spin density approximation, kısaca LSDA) kullanılmaktadır. LSDA, elektron başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi her bir spin üzerinden

$$E_{xc}^{LSDA}[n(\vec{r})^\uparrow, n(\vec{r})^\downarrow] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})^\uparrow, n(\vec{r})^\downarrow] \quad (2.7)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

LDA, ancak, elektron yoğunluğunun lokalize davranış sergilediği veya çok az değiştiği

durumlarda başarılı sonuçlar vermektedir. LDA'nin yetersiz kaldığı sistemler için değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin tarifinde yoğunluğun gradyenleri de dahil edilerek geliştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) formülize edilmiştir. GGA metodunda XC enerjisi, kapalı formda

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] \quad (2.8)$$

olarak ifade edilmektedir. Kronolojik olarak DFT hesaplamaları ilk defa küçük moleküller için gerçekleştirildiği için GGA XC fonksiyonelleri moleküler sistemlerin özelliklerini türetecek şekilde parametrize edilmiştir. Farklı moleküler yapıdaki sistemler için geliştirilen çeşitli GGA fonksiyonelleri BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) [105, 106], PW91 (Perdew-Wang 91) [107], PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [108], PBEsol [109] ve WC (Wu-Cohen) [110] şeklindedir. GGA fonksiyoneli kapsamındaki hesaplamalar, moleküler bağlanma özelliklerini belirlemede LDA'ya kıyasla daha başarılı sonuçlar vermektedir. Örneğin, LDA/LSDA XC fonksiyoneli ile küçük moleküler yapılarda deneysel değerlere göre oldukça yüksek atomizasyon enerjisi hesaplanırken, GGA XC fonksiyonelinin farklı parametrizasyonları (PBE, PBEsol, PW91 ve WC) aynı moleküler sistemlerde daha makul bir atomizasyon enerjisine işaret etmektedir [107–109, 111, 112].

Genel olarak, GGA fonksiyonelinin farklı parametrizasyonları (PBE, PBEsol, PW91 ve WC) ile bazı alkali metaller, yarıiletkenler, iyonik katılar ve geçiş metalleri gibi farklı birçok katı yapının örgü parametresi deneysel sonuçların üzerinde hesaplanmaktadır. [109, 112–115] Yine aynı sınıflandırmalar kapsamında PBEsol parametrizasyonu ile hesaplanan örgü parametresi değerlerinin deneysel sonuçlara göre sapması, PBE hesaplama sonuçlarına göre daha düşüktür. [109, 115] Bu durum PBEsol parametrizasyonunun özellikle katı yapıların yığın (bulk) ve yüzeylerinin denge özelliklerini iyileştirmek için PBE parametrizasyonun yeniden düzenlenerek türetilmesiyle ilintilidir. Ayrıca yukarıda bahsedilen yapılar kapsamında PBE parametrizasyonu ile hesaplanan bulk modülü değerleri toplamda –9.2 GPa ortalama hata (mean error) verirken, LDA hesaplamalarında elde edilen sonuçlar toplamda 11.8 GPa ortalama hata değeri sunmaktadır. [113] Hesaplanan bulk modülü ortalama hata verilerinin her iki yaklaşımda farklı eğilimler göstermesi, bu yapıların LDA ve GGA fonksiyonelleri ile hesaplanan örgü parametrelerinin azalış/artış yöneliminden kaynaklanmaktadır.

Standart DFT yaklaşımları fiziksel sistemlerin temel durum enerjisini tahmin etmenin ötesinde tasarlanmadığı için yerel ve yarı yerel değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerine (LDA ve GGA) de bağlı olarak yarıiletkenlerin ve yalıtkanların yasak enerji bant aralıklarını oldukça düşük belirlemektedir.

Yarı yerel diğer bir yaklaşım metodu olan meta genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (meta-GGA), yük yoğunluğun kendisi, gradyenti ve tek parçacık dolu KS orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğunun dahil edilmesiyle türetilmektedir. Meta-GGA metodunda XC enerjisi, kapalı formda

$$E_{xc}^{meta-GGA} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}), \tau(\vec{r})] \quad (2.9)$$

şeklinde yazılmaktadır. Denklem 2.9'daki $\tau(\vec{r})$ tek parçacık dolu KS orbitallerinin kinetik enerji yoğunluğudur ve

$$\tau(\vec{r}) = \sum_i^{dolu} |\nabla \phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.10)$$

şeklinde formülize edilmektedir. En yaygın olarak kullanılan meta-GGA fonksiyonelleri TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria) [116], revTPSS (revize edilmiş TPSS) [117] ve SCAN (strongly constrained and appropriately normed, oldukça kısıtlanmış ve uygunca normlanmış) [118] şeklindedir.

2015 yılında Sun, Ruzsinszky ve Perdew tarafından raporlanan meta-GGA SCAN fonksiyoneli [118], hem değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri için ayrı olarak hem de değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin toplamı üzerinden 17 tam kısıtlamayı karşılayan ve getirdiği uygun normlamalara dayalı bir formülasyona sahiptir.

SCAN fonksiyoneli kapsamında değiş-tokuş ve korelasyon enerjisindeki kinetik enerji yoğunluğu $\tau(\vec{r})$, boyutsuz bir değişken aracılığı ile

$$\alpha = \frac{\tau - \tau^W}{\tau^{hom}} \quad (2.11)$$

formunda yazılmaktadır. Denklem 2.11'deki $\tau^W = |\nabla n|^2/n$ ve $\tau^{hom} = 3/10 (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3}$

ifadeleri, sırasıyla v. Weizsäcker ve homojen elektron gazı kinetik enerji yoğunlukları olarak tanımlanmaktadır. α değişkeni, farklı bağ türleri için karakterize edilmiş değerlere (tekli kovalent bağ yapılarında $\alpha = 0$, metalik bağlarda $\alpha \sim 1$ ve zayıf bağlarda $\alpha \gg 1$) sahiptir.

Meta-GGA SCAN fonksiyoneli, diğer yerel ve yarı yerel yaklaşım metotları (LDA ve GGA) ile karşılaştırıldığında, çeşitli bağ türlerine sahip moleküler yapılar ve zayıf etkileşimli dimerler [118], katı yapılar [118], metalik yüzeyler [119], ferroelektrik malzemeler [120–122] gibi birçok farklı sisteme ait yapısal özellikleri belirlemede daha doğru bir tahmin getirmektedir.

Kimyasal bağ oluşumunda esas rolü atomların valans elektronları oynamaktadır. Buna dayanarak ve DFT hesaplamalarının hassaslığı kaybetmeden hesap yükünü hafifletmek amacıyla psüdotansiyel (PSP) yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda hesaplamalara sadece valans elektronları dahil edilmekte, iç (core) elektronlar hariç tutulmaktadır. DFT hesaplamalarına atomik bölgelerdeki iç (core) bölgedeki elektronların hesaplamalara tamamen dahil edilmesi (tüm elektron DFT) hesap yükünü ve süresini oldukça arttırmaktadır. Bunun nedeni, valans durum dalga fonksiyonlarının ait oldukları atomların iç bölgelerindeki sert salınımlarını tarif edecek çok fazla sayıda düzlem dalga (plane-wave) gerektirmesidir. Projektörce zenginleştirilmiş dalga (PAW) yöntemi bu sorunu aşmak için kullanılan en güncel yöntemdir [123, 124]. PAW metodu, hem ayrılabilir psüdotansiyel (Kleinman-Bylander PSP) [125] hem de ultra yumuşak psüdotansiyel (Vanderbilt PSP) [126] yaklaşımlarını içermektedir. Bu yöntemde iç durumlar hesaptan çıkartılarak, valans durum dalga fonksiyonları projektörler yardımıyla daha yumuşak salınımlı dalga fonksiyonlarına dönüştürülmektedir. Bu dönüşüm sayesinde hesaplamalar tüm elektronlar üzerinden gerçekleşmiş hesaplamalar hassasiyetinde sonuçlar vermektedir.

PAW yönteminde her atomun çevresinde, r_c yarıçaplı zenginleştirilmiş küresel bir iç bölge ve dış bölge bulunmaktadır. PAW metodu çerçevesinde tüm elektronlu gerçek sistem ve psödö sistem arasındaki dönüşüm

$$| \psi_{AE} \rangle = T | \psi_{PS} \rangle \quad (2.12)$$

şeklinde bir matematiksel ifade ile tanımlanmaktadır. Denklem 2.12'deki AE ve PS alt indisleri, sırasıyla tüm elektronlu gerçek sistem ve psüdo sistemi tanımlamaktadır. Dönüşüm operatörü T ise

$$T = 1 + T_0 \quad (2.13)$$

formundadır ve bu tanımlama çerçevesinde, T_0 transformasyon operatörü sadece zenginleştirilmiş küresel bölge dahilinde etkili olmaktadır. Zenginleştirilmiş küresel bölge dışında ise Denklem 2.13'deki T transformasyon operatörü etkisiz kalmaktadır. Tüm elektronlu sistem ve psüdo durumu küresel harmonikler bazında açıldığında, sırasıyla

$$|\psi_{AE}\rangle = \sum_m c_m |\phi_m\rangle \quad (2.14)$$

ve

$$|\psi_{PS}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\phi}_m\rangle \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilmektedir. T operatörünün lineer olma şartı durumunda c_m katsayıları her bir küresel bölgedeki izdüşümü ile tanımlanmaktadır. c_m katsayısı, psüdo dalga fonksiyonunun projeksiyon fonksiyonu ile iç çarpımından bulunmaktadır:

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \psi_{PS} \rangle \quad (2.16)$$

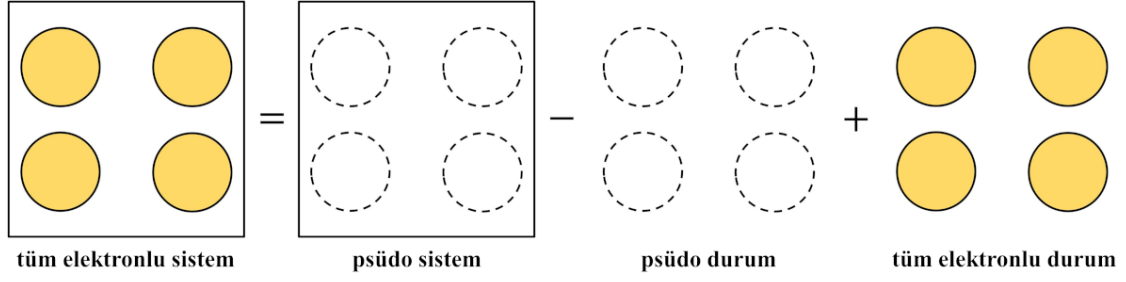
$\tilde{p}_m$ projektörü ile psüdo dalga fonksiyonunun ortogonalite şartından, c_m katsayıları

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_{m'} \rangle = \delta_{mm'} \quad (2.17)$$

ifadesiyle bulunmaktadır. Sonuç olarak yüksek salınımlı tüm elektron dalga fonksiyonu, daha yumuşak salınımlı psüdo dalga fonksiyonu cinsinden

$$|\psi_{AE}\rangle = |\psi_{PS}\rangle + \sum_m |\phi_m\rangle \langle \tilde{p}_m | \psi_{PS} \rangle - \sum_m |\tilde{\phi}_m\rangle \langle \tilde{p}_m | \psi_{PS} \rangle \quad (2.18)$$

olarak ifade edilmektedir. Denklem 2.18'de verilen ifadedeki terimlerin şematik gösterimi Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2: Projektörce zenginleştirilmiş dalga (PAW) yönteminin şematik gösterimi [127].

Standart DFT yaklaşımları (KS-DFT) yerel ve yarı yerel etkileri kapsadığından, uzun menzilli ve zayıf etkileşimli sistemlerin özelliklerini belirlemede yetersiz kalmaktadır. Organik-organik ve metal-organik gibi çok katmanlı van der Waals sistemlerinde, yerel olmayan (non-local) bu etkileşimleri hesaplamalara dahil etmek, deneysel kıyaslanabilirlik ve konunun içyüzünü aydınlatmak açısından oldukça önemlidir. Genel bir ifade olarak toplam korelasyon enerjisi lokal olmayan etkileşimleri de kapsayarak

$$E_c[n(\vec{r})] = E_c^{KS-DFT}[n(\vec{r})] + E_c^{nl}[n(\vec{r})] \quad (2.19)$$

ve

$$E_c^{nl} = \frac{\hbar}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' n(\vec{r}) \phi(\vec{r}, \vec{r}') n(\vec{r}') \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Toplam korelasyon enerjisi hem standart DFT korelasyon yaklaşımlarını hem de yerel olmayan korelatif etkileri içermektedir. Yukarıda bahsedilen zayıf etkileşimli sistemler için dispersif (van der Waals) düzeltmelerin hesaplamalara dahil edilmesinin, elde edilen sonuçları belirgin oranda iyileştirdiği birçok çalışmada duyurulmuştur [86, 128–133]. Dispersif etkilerin DFT hesaplamalarına dahil edilebileceği çok sayıda ve farklı vdW formülasyonu bulunmaktadır [134–143].

Son yıllarda geliştirilen ve modern bir yöntem olarak SCAN+rVV10 [133], SCAN [118] yarı yerel meta-GGA fonksiyoneliyle birlikte, rVV10 [143] (revize edilmiş Vydrov-van Voorhis) yerel olmayan korelasyon fonksiyoneli birleşiminden oluşmaktadır. Yerel olmayan korelasyon fonksiyoneli rVV10, VV10 (Vydrov-van Voorhis) [142] fonksiyonelinin yeniden düzenlenmesi ile elde edilmiştir. VV10 yerel olmayan korelasyon enerjisi, genel bir ifade ile kapalı formda

$$\begin{aligned}
E_c^{VV10} &= E_c^{nl} + \beta N \\
&= \int d\vec{r} n(\vec{r}) \left[\beta + \frac{\hbar}{2} \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \phi(\vec{r}, \vec{r}') \right]
\end{aligned} \tag{2.21}$$

tanımlanmaktadır. Denklem 2.21'deki $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$ yoğunluk-yoğunluk etkileşimlerini tarif eden kernel fonksiyonudur. Denklem 2.21'deki β ise elektron yoğunluğundan bağımsız bir sabittir:

$$\beta = \frac{e^2}{32a_0} \left[\frac{3}{b^2} \right]^{3/4} \tag{2.22}$$

Denklem 2.22'de verilen β ifadesindeki a_0 Bohr yarıçapıdır ($a_0 = \hbar^2/me^2$). VV10 değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, rPW86 [144] değiş-tokuş enerjisi ve PBE ve VV10 korelasyon enerjilerinin kombinasyonu ile

$$E_{xc}^{VV10} = E_x^{rPW86} + E_c^{PBE} + E_c^{VV10} \tag{2.23}$$

şeklinde ifade edilmektedir. VV10 metodolojisi içerisinde yer alan iki ayarlanabilir parametre bulunmaktadır. Bu parametrelerden ilki olan b , R^{-6} asimptotunun kısa menzilli sönümlemesinin kontrol edilmesini sağlamaktadır. b parametresi, zayıf etkileşimli dimerlerin etkileşim enerjilerinden [145] türetilerek elde edilmiştir ($b = 5.9$). VV10 fonksiyoneli kapsamındaki diğer bir parametre olan C ise uzun menzil $C6$ katsayılarının asimptotik davranışını doğru şekilde tanımlanmasını sağlamaktadır ve $C6$ katsayılarını içeren bir veri kümesi [146] baz alınarak, bu parametrenin uygun bir değeri saptanmıştır ($C = 0.0093$). VV10 metodu kapsamındaki kernel fonksiyonu $\phi(\vec{r}, \vec{r}')$, $\vec{r}$ ve $\vec{r}'$ deki elektron yoğunluklarına ve onların gradyenlerine bağlı bir formülasyona sahiptir. Dolayısıyla teknik anlamda 4 boyutlu interpolasyon gerçekleştirebilmek için VV10 kernel fonksiyonu, Román-Pérez ve Soler (RPS) [147] tarafından sunulan interpolasyon prosedürünün uygulanmasına elverişli bir yapıda değildir. VV10 formülasyonunun revize edilmiş versiyonu olan rVV10, Sabatini ve ekibi tarafından rapor edilmiştir [143]. Bu düzenleme sonucunda VV10 kernel fonksiyonu yeniden ele alınarak, RPS prosedürü için uygun hale getirilmiştir. Ayrıca yeni düzenleme ile birlikte C parametresinin değeri korunurken, b parametresi 6.3 değerine ayarlanmıştır.

rVV10 dispersif düzeltmesinin meta-GGA SCAN fonksiyoneli ile birlikte ele alınması, sonlu

(molekül, nanoparçacık vb.), yığın (katı, kristal, vb.) ve katmanlı gibi farklı birçok yapı grubu için oldukça başarılı sonuçlar vermektedir [133]. Örneğin, metalik yüzeyler üzerine tutunan benzen tipi moleküllerin geometrik ve enerjetik özelliklerinin belirlenmesinde SCAN+rVV10 sonuçları deneysel verilerle oldukça tutarlılık göstermektedir [133]. Ayrıca grafen tabakasının farklı metalik yüzeyler üzerine bağlanmasını, yerel olmayan korelatif etkileri barındıran diğer XC fonksiyonellerine göre daha iyi tasvir etmektedir [133]. Son yıllarda 16 farklı XC fonksiyoneli ile gerçekleştirilen bir çalışmada, yeni malzemelerin temel durum morfolojilerinin tahminlerine yönelik ilk hesaplama yöntemi olarak kullanabilirliği sistematik olarak karşılaştırılmıştır [148]. Sonuçlar dört polimorf grubuna ait birçok yapının örgü tahminlerinde, çalışma dahilindeki hesaplamalarda kullanılan SCAN+rVV10 fonksiyonelinin de uygun bir yaklaşım metodu olduğunu göstermektedir.

3. ALTIN/GRAFEN ORTAK SÜPER HÜCRE YAPILARI

Bu bölümde Au(111)/G ortak süper hücrelerinin yapısal ve elektronik özellikleri dispersif düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorisi (vdW-DFT) metodu ile sistematik olarak incelenmiştir [94]. Farklı periyodikliklerde Au(111)/G ortak süper hücrelerinin çeşitliliği, sonraki bölümlerde bu yapılarda farklı faz yoğunluklarındaki (izole ve tam tek tabaka) alkantiyol bazlı hetero katman süper hücrelerinin çalışılması için temel bir oluşturacaktır.

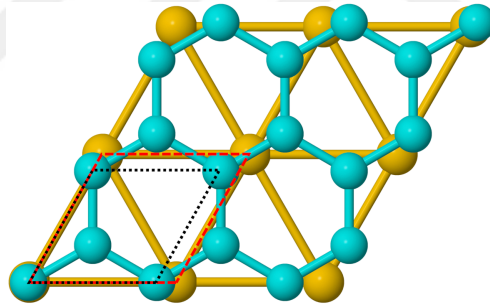
3.1 Hesaplama Detayları

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları, projektörce zenginleştirilmiş dalga metodu (PAW) [123, 124] çerçevesinde VASP (The Vienna Ab-initio Simulation Package) [149, 150] kullanılarak gerçekleştirildi. Tek parçacık Kohn-Sham orbitalleri düzlem dalga bazında 400 eV kinetik enerji kesme değerine kadar açıldı. Değiş-tokuş ve korelasyon (XC) etkileri, ampirik olmayan ve modern SCAN [118] yarı yerel meta-GGA yoğunluk fonksiyoneli ile hesaplamalara katıldı.

Zayıf etkileşimli tabakalı yapılar için vdW (van der Waals) kuvvetlerini hesaplamalara dahil etmek gereklidir. Daha önceki çalışmalarda, altın yüzey ve grafen arasındaki etkileşimlerin zayıf fiziksel tutunma etkileşimleri olduğu ortaya konulmuştur [32, 47]. Bu sebeple, dispersif düzeltmeleri içeren rVV10 [143] yerel olmayan korelasyon fonksiyonelinin dahil edildiği SCAN+rVV10 [133] değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli kullandık. Bu seçimi destekler mahiyette, son zamanlarda yapılan çalışmalar, SCAN+rVV10 vdW yoğunluk fonksiyonelinin, katmanlı malzemelerin katmanlar arası bağlanma enerjileri ve grafenin geçiş metali yüzeyleri üzerindeki adsorpsiyon enerjileri için mükemmel sonuçlar ürettiğini göstermiştir [133]. Bu vdW-DFT yaklaşımının zayıf etkileşimli altın/grafen sisteminin hesaplamalı olarak tahmin edilen değerleri üzerindeki etkisini daha belirgin ifade etmek için, standart genelleştirilmiş gradyan yaklaşımına (GGA) dayanan PBE fonksiyoneli kullanılarak elde edilen sonuçlar da sunulmaktadır.

Ayrıca, altın metalik bir sistem olmasına rağmen farklı vdW fonksiyonellerinin kullanımı hesaplanan örgü parametrelerini de etkilemektedir. Bu durumdan dolayı, farklı XC fonksiyonellerinin etkileri, yığın (bulk) altın örgü parametresi değerleri üzerinden karşılaştırıldı (Tablo 3.1). SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan yığın altın örgü parametresi (4.073 Å), literatürdeki deneysel değerine (4.078 Å) [151] oldukça

yakındır. İlaveten, elde edilen bu değer, literatürde SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile hesaplanan yığın altın örgü parametresi değerleri ile de oldukça uyumludur [133, 152]. Tablo 3.1’de yer alan diğer standart ve dispersif düzeltilmiş yöntemlere kıyasla SCAN fonksiyoneli, tek başına kullanıldığında bile yığın altın örgü parametresi için iyi bir sonuç vermektedir. Literatürde dispersif düzeltme parametrelerinin hesaplamalara dahil edilmesinin, metalik sistemlerin yapısal özellikleri (örgü parametresi, bulk modülü, kohezif enerji ve yüzey enerjisi) ve elektronik özellikleri (iş fonksiyonu) üzerindeki etkilerini saptamak için gerçekleştirilen bir takım hesaplamalı çalışmalar bulunmaktadır [115, 119, 153–155]. Standart DFT ve farklı vdW formülasyonlu DFT fonksiyonelleri ile kıyaslandığında, SCAN ve SCAN+rVV10 fonksiyonelleri Al, Cu, Pd, Ag, Pt ve Au gibi metalik sistemlerde örgü parametrelerini deneysel değerlerle oldukça uyumlu vermelerinin yanı sıra metalik yüzey özelliklerini de daha başarılı tasvir etmektedir [119]. Grafen konusunda ise, PBE ve SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak elde edilen tabaka içi örgü parametreleri, önceki raporlarda bildirilen değerlerle uyumlu olarak [53, 156–158], sırasıyla 2.445 Å ve 2.442 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1: (2 × 2)-Au(111) yüzey tabakası üzerinde grafenin şematik gösterimi. Nuktalı (siyah) ve kesikli (kırmızı) çizgiler, sırasıyla grafen ve Au(111) birim hücrelerini göstermektedir.

Altının (111) yüzeyini temsil etmek için dört katmanlı bir levha (slab) modeli kurgulandı. Grafen, altın yüzeye, örgü öteleme vektörleri Şekil 3.1’de gösterildiği gibi birbirleri ile çakışacak biçimde yerleştirildi. Grafen tabakası ve Au(111) birim hücre örgü öteleme vektör uzunlukları SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak sırasıyla 2.442 Å ve 2.744 Å olarak hesaplanmıştır. Her iki yapının (1 × 1) birim hücre vektör uyumsuzluğu incelendiğinde, bu değer %11 olarak elde edilmiştir. Au(111) yüzeyi üzerinde grafen tabakasını döndürerek eşleşen ortak süper hücreleri araştırdık. Şekil 3.1’de SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimize edilmiş konfigürasyon, Au(111) ve grafen birim hücreleri ile birlikte gösterilmektedir. Bu konfigürasyon ortak hücre yapılarının ortaya çıkarılması için bir başlangıç noktası

oluşturmaktadır. Au(111) ve grafen tabakasının birim hücre örgü öteleme vektörlerini üst üste çakıştırarak ve belirli açılarda grafen tabakasını döndürerek, grafen üzerinde yaklaşık olarak %2'lik bir gerilmeyi (strain) aşmayacak hassaslıkta grafen ve Au(111) için ortak süper hücre yapıları elde edildi. Bu yapıların isimlendirilmeleri Au(111) yüzeyi ve yüzey üzerindeki grafenin dönme açısına göre uyarlanmıştır (Şekil 3.2).

Grafen tabakasının Au(111) yüzeyi üzerindeki gerilme oranı (strain ratio)

$$\frac{d_{C-C}^{serbest} - d_{C-C}^{adsorbe}}{d_{C-C}^{serbest}} \times 100 \quad (3.1)$$

kullanılarak hesaplanmıştır. $d_{C-C}^{serbest}$ ve $d_{C-C}^{adsorbe}$, sırasıyla serbest ve Au(111) destekli grafende iki karbon atomu arasındaki bağ uzunluğudur. PBE ve SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak serbest grafenin geometrik optimizasyonu sonucunda karbon-karbon arası bağ uzunlukları, sırasıyla 1.42 Å ve 1.40 Å olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3.1: Yığın altın örgü parametresinin deneysel [151] ve farklı XC fonksiyonelleri ile hesaplanmış değerleri.

Au örgü sabiti	a (Å)
Deneysel	4.078
LDA	4.052
PBE	4.156
PBE-DF2	4.330
PBE+dDsC	4.110
SCAN	4.095
SCAN+rVV10	4.073

Hesaplama süper hücreleri, 4 tabakalı altın levhası ve üzerine tutunmuş aynı periyodikliğe uyan grafen tabakası ile birlikte yaklaşık 12 Å yüksekliğinde bir vakum bölgesi içermektedir. Geometri optimizasyonları, Methfessel-Paxton bulaşma (smearing) şeması kullanılarak, her bir atom üzerinde üç kartezyen yönün herbiri için Helmann-Feynman kuvvetleri, 10^{-2} eV/Å değerinden küçük olma koşulu ile kendi ile tutarlı (SCF) şekilde gerçekleştirildi. Hesaplamalarda, yüzey Brillouin bölgesi (BZ) integralleri, ilgili hücrenin öteleme simetrisi ile uyumlu olarak k-noktası örneklemeleri ile gerçekleştirildi. Örneğin, hekzagonal simetricali (4×4) yüzey hücresi için Γ merkezli $6 \times 6 \times 1$ k-noktası ızgarası kullanılırken (3×3) ve $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ Au(111)/G ortak süper hücreleri için $8 \times 8 \times 1$ k-noktası örneklemesi

kullanıldı. Benzer örnekleme biçimiyle, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yüzey hücresi için $10 \times 10 \times 1$ k-noktası örnekleme seçilirken, (7×7) yüzey hücresi modelinde $4 \times 4 \times 1$ k-noktası kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirildi.

Grafenin olası farklı periyodikliklerle Au(111) üzerinde tutunmasını kıyaslamalı olarak tarif edebilmek için karbon atomu sayısı başına ortalama adsorpsiyon enerjisi

$$E_{ads} = \frac{E_{Au(111)/G} - E_{Au(111)} - E_G}{n} \quad (3.2)$$

ifadesi ile hesaplandı. $E_{Au(111)/G}$, Au(111)/G ortak süper hücresinin toplam enerjisi, $E_{Au(111)}$ ve E_G sırasıyla temiz Au(111) levhanın ve temiz grafen tabakasının toplam enerjisidir. Payda kısmındaki n ise hesaplama hücresindeki Au(111) üzerinde adsorbe grafen tabakasındaki karbon atomu sayısını ifade etmektedir.

Belirlenen ortak süper hücrelerde altın ve grafen arasındaki yük transfer miktarı ve yönelimi ızgara bazlı Bader yük analizi metodu [159] ile hesaplandı. Yük transferi miktarı ΔQ , genel bir ifade ile

$$\Delta Q = \sum Q_{ilk} - \sum Q_{son} \quad (3.3)$$

eşitliği kullanılarak elde edilebilir. Denklem 3.3'deki birinci toplam, hesaplama süper hücresindeki grafen veya altın alttaşın bir araya getirilmeden taşıdığı toplam yük (elektronun yükü: $-e$) iken ikinci toplam optimize edilmiş Au(111)/G yapısında grafen veya altın alttaşın toplam yüküdür. Hesaplamalarda elde edilen negatif ΔQ değeri, o yapıya yük transferi gerçekleştiğini ifade etmektedir.

Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının iş fonksiyonları, vakum seviyesi ve sistemin Fermi enerji seviyesi arasındaki farktan ($\Phi = E_V - E_F$) hesaplandı. Vakum seviyesi, yüzey normali (kartezyen z yönü [111] ile karşılaştırılarak) boyunca hesaplanan düzlemsel ortalama elektrostatik potansiyel profilinden elde edilmiştir:

$$V(z) = \frac{1}{A} \int \int_{hücre} V(x, y, z) dx dy \quad (3.4)$$

Denklem 3.4'deki $V(x, y, z)$ gerçek uzay elektrostatik potansiyeli ve A ise z eksenine dik

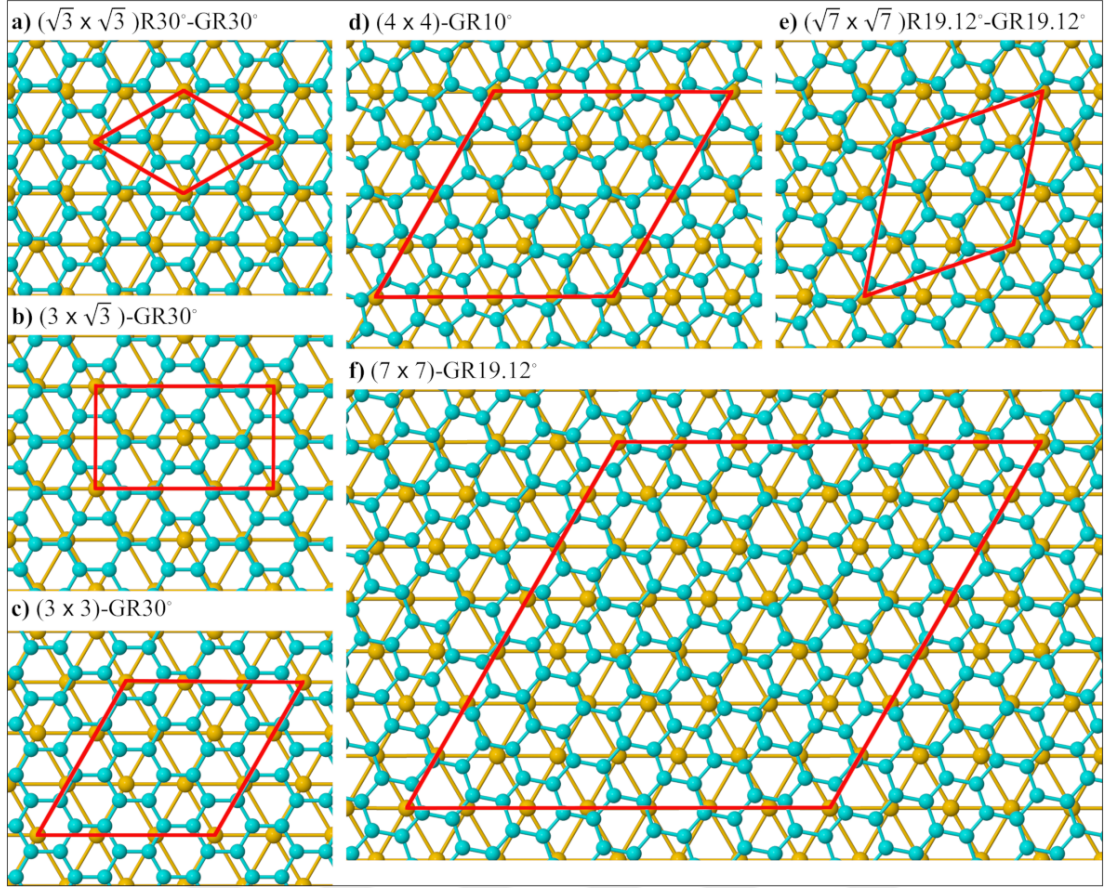
arakesitlerin alanıdır.

Sonraki bölümlerde, Au(111)/G/C_n ve Au(111)/C_n/G hetero katmanlı konformasyonların yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde yukarıda yer alan hesaplama yöntemi kullanıldı.

3.2 Tartışmalar ve Bulgular

3.2.1 Morfolojik Özellikler

Grafen ve Au(111) ortak hücreleri, Şekil 3.1’de gösterilen altın yüzeyi ve grafen örgü öteleme vektörlerinin eşleştiği süper örgülerin belirlenmesi ile elde edildi. İlk olarak, grafen birim hücresinin altın yüzeyinin birim hücresine göre sıfır rotasyonel açı yaptığı Şekil 3.1’deki konfigürasyonda eşleşen en küçük süper örgü, grafene göre (9×9) ve Au(111)’e göre (8×8) olan süper hücredir. Bu geometri görece büyük boyutları sebebiyle hesaplamalara dahil edilmedi. Grafen tabakası Şekil 3.1’deki Au(111) üzerindeki pozisyonundan saat yönünde veya tersi yönünde 30° döndürüldüğünde, (3×3) altın yüzey hücresi ile uyumlu hale gelmektedir (Şekil 3.2–c). Bu geometri (3×3) -GR 30° olarak isimlendirildi. Etiketlemedeki GR 30° ifadesi grafenin 30° döndürüldüğü anlamına gelmektedir. (3×3) -GR 30° süper örgü yapısı, LEED (düşük enerjili elektron kırınımı) deneyleri ile doğrulanmış bir yapıdır [31]. Bu dönme açısında ayrıca $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30° -GR 30° (Şekil 3.2–a) ve $(3 \times \sqrt{3})$ -GR 30° (Şekil 3.2–b) olarak tanımlanan ve aralarındaki uyumsuzluk değerleri çok az farklı olan iki süper hücre elde edildi. Burada, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R 30° -GR 30° (Şekil 3.2–a) ortak yüzey hücresi, grafenin (2×2) süper hücresi ile eşleşmektedir. Bu üç geometri için gerilme oranları Denklem 3.1 ile PBE fonksiyoneli kullanılarak yaklaşık $\% -0.4$ ve SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak yaklaşık $\% -2$ hesaplandı. Negatif gerilme oranı grafen tabakasının Au(111) yüzeyi üzerinde büzüldüğü anlamına gelmektedir. Düzlemde altın yüzeyinin hekzagonal örgü öteleme vektörleri arasındaki açı 60° olduğundan, grafen tabakasının Au(111) üzerinde 10° veya 50° açıyla döndürülmesi aynı geometriye karşılık gelmektedir. Bu açıda elde edilen ortak hücre (4×4) -GR 10° veya (4×4) -GR 50° olarak adlandırılabilir (Şekil 3.2–d). Ayrıca Şekil 3.2–f’de gösterilen ve öncekilere kıyasla daha büyük olan (7×7) -GR 19.12° süper hücresi elde edildi. Bu dönme açısında $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R 19.12° -GR 19.12° olarak adlandırılan bir yapı da belirlendi (Şekil 3.2–e). Sonuç olarak, düşük uyumsuzluk ile toplam altı farklı olası ortak süper hücre



Şekil 3.2: SCAN+rVV10 ile optimize edilmiş Au(111) ve grafen ortak yüzey yapıları. Periyodik süper hücre geometrileri kırmızı çizgilerle gösterilmektedir. Ortak yapıların isimlendirilmesinde, solda Au(111) yüzey süper hücresi ve sağda grafen (G) tabakasının alttaş öteleme vektörlerine göre döndürülme (R: rotasyon) açısı kullanılmaktadır.

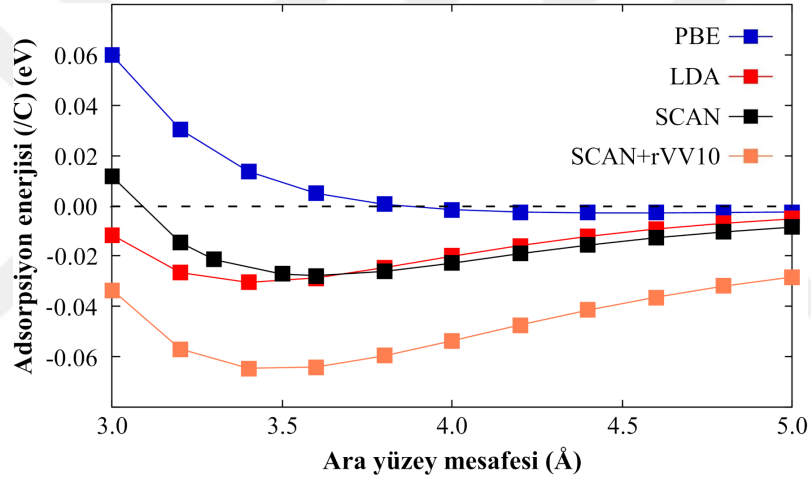
Moiré desenleri oluşturacak şekilde belirlendi.

Tablo 3.2: Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının standart (GGA-PBE) ve dispersif düzeltilmiş (SCAN+rVV10) hesaplamalarla elde edilen morfolojik sonuçları: Au(111) ve grafen tabakası arasındaki denge mesafesi h ve adsorbe grafenin gerilme (strain) oranları. Negatif gerilim grafenin metal yüzey üzerinde büzüldüğünü ifade etmektedir.

Yapı	PBE		SCAN+rVV10	
	h (Å)	gerilme (%)	h (Å)	gerilme (%)
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$	4.260	-0.411	3.476	-2.019
$(3 \times \sqrt{3})\text{-GR}30^\circ$	4.266	-0.472	3.480	-2.024
$(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$	4.258	-0.404	3.480	-1.989
$(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$	4.238	0.377	3.459	-1.244
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$	4.223	1.409	3.448	-0.228
$(7 \times 7)\text{-GR}19.12^\circ$	4.218	1.116	3.443	-0.190

PBE ve SCAN+rVV10 fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan Au(111)/G ara yüzey

mesafesi ve grafenin yüzey üzerindeki gerilme oranları Tablo 3.2’de verilmektedir. Tabloda verilen grafenin h yüksekliği, karbon atomlarının altının en üst tabakasından yüksekliklerinin ortalamasıdır. Standart GGA-PBE fonksiyoneli ile gerçekleştirilen hesaplamalarda Au(111)/G ara yüzey mesafesi 4.266 Å – 4.218 Å arasında değişmektedir. SCAN+rVV10 fonksiyoneli ise vdW düzeltmelerinin yanı sıra çok parçacık değiş-tokuş ve korelasyon etkilerinin tasvirini de iyileştirmektedir. Bu nedenle, ara yüzey mesafeleri, SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanıldığında belirgin bir azalma göstererek 3.480 Å ve 3.443 Å aralığında değişmektedir. Bu dispersif düzeltmeler dahilinde hesaplanan Au(111)/G ara yüzey mesafeleri, deneysel olarak rapor edilen 3.2 Å [160] değeri ile karşılaştırıldığında oldukça uyumludur. Ayrıca literatürde yer alan önceki vdW-DFT çalışmaları da elde ettiğimiz sonuçlarla yakın değerler bildirmiştir [47, 51, 53, 65, 158, 161, 162].



Şekil 3.3: Farklı değiş-tokuş ve korelasyon (XC) fonksiyonelleri ile hesaplanmış, Au(111) yüzeyinde tutunan grafen tabakasındaki karbon atomu sayısı başına ortalama adsorpsiyon enerjisinin Au(111)/G ara yüzey mesafesine göre değişim profilleri.

Grafen tabakasının altın yüzeyine fizisorpsiyonla tutunduğu bilinmektedir [13, 161]. Uzun menzilli vdW etkilerinin hesaplanan değerler üzerindeki rolünü göstermek için, farklı XC fonksiyonelleri için grafenin karbon atomu sayısı başına adsorpsiyon enerjisi, Au(111)/G ara yüzey mesafesinin bir fonksiyonu olarak elde edildi (Şekil 3.3). Bu hesaplamalarda, grafen tabakasının altın yüzeyine olan mesafesi kademeli olarak değiştirildi ve gevşeme (relaxation) gerçekleştirilmedi. PBE fonksiyoneli, adsorpsiyon enerjisini deneylere kıyasla olması gerektiğinden çok daha düşük vermektedir. Ayrıca, standart GGA fonksiyonelleri metal yüzeyler üzerinde kemisorpsiyon enerjilerini hesaplamak için de uygun görünmemektedir. Örneğin, grafen ve Ni(111) arasında kemisorpsiyon olmasına rağmen PBE sonuçları fizisorpsiyona işaret etmektedir [59]. SCAN ve LDA fonksiyonelleri, grafen ve altın yüzeyi

arasında nispeten daha iyi fakat yeterince güçlü olmayan bir etkileşim vermektedir. SCAN fonksiyoneli, rVV10 vdW düzeltmeleri ile desteklendiğinde, hem adsorpsiyon enerjisi hem de ara yüzey mesafesi üzerinde önemli bir iyileştirme sunmaktadır. Ek olarak, PBE fonksiyoneli ile elde edilen adsorpsiyon enerji profilinin, 4.2 Å'dan sonra ara yüzey mesafesine neredeyse duyarsız hale geldiği görülmektedir. Bu nedenle, PBE kullanılarak tahmin edilen ara yüzey mesafeleri, grafenin altın yüzeyi üzerindeki gerilme oranlarıyla bir korelasyon göstermez. Diğer yandan, vdW-DFT sonuçları, Tablo 3.2'de görüldüğü gibi ara yüzey mesafesi ve gerilme oranları arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Yukarıda belirtilen faktörler, Au(111)/G gibi zayıf etkileşimli tabakalı materyalleri içeren teorik hesaplamalara dispersif kuvvetlerin dahil edilmesinin gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.3: PBE ve SCAN+rVV10 fonksiyonelleri ile yapılan hesaplamalarda elde edilen karbon atomu sayısı başına ortalama adsorpsiyon enerjisi ve Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının iş fonksiyonu değerleri. ΔE_F grafenin Dirac noktasının Au(111)/G sisteminin Fermi enerji seviyesine göre kayma miktarıdır. Pozitif yöndeki kayma p-tipi katkılama davranışını temsil etmektedir. ΔQ , grafenden altın alttaşa transfer edilen karbon atomu sayısı başına yüküdür.

Yapı	PBE		SCAN+rVV10			
	E_{ads} (meV/C)	Φ (eV)	E_{ads} (meV/C)	ΔE_F (eV)	Φ (eV)	ΔQ (e/C)
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30°	-1.64	4.85	-62.66	+0.18	5.17	0.00604
$(3 \times \sqrt{3})$ -GR30°	-2.51	4.84	-64.74	+0.17	5.16	0.00660
(3×3) -GR30°	-2.47	4.86	-64.63	+0.16	5.15	0.00623
(4×4) -GR10°	-2.54	4.85	-65.00	+0.26	5.16	0.00522
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°	-6.02	4.86	-70.13	+0.34	5.12	0.00710
(7×7) -GR19.12°	-6.08	4.86	-72.18	+0.38	5.12	0.00759
Grafen	–	4.48	–	–	4.58	–
Au(111)	–	5.12	–	–	5.45	–

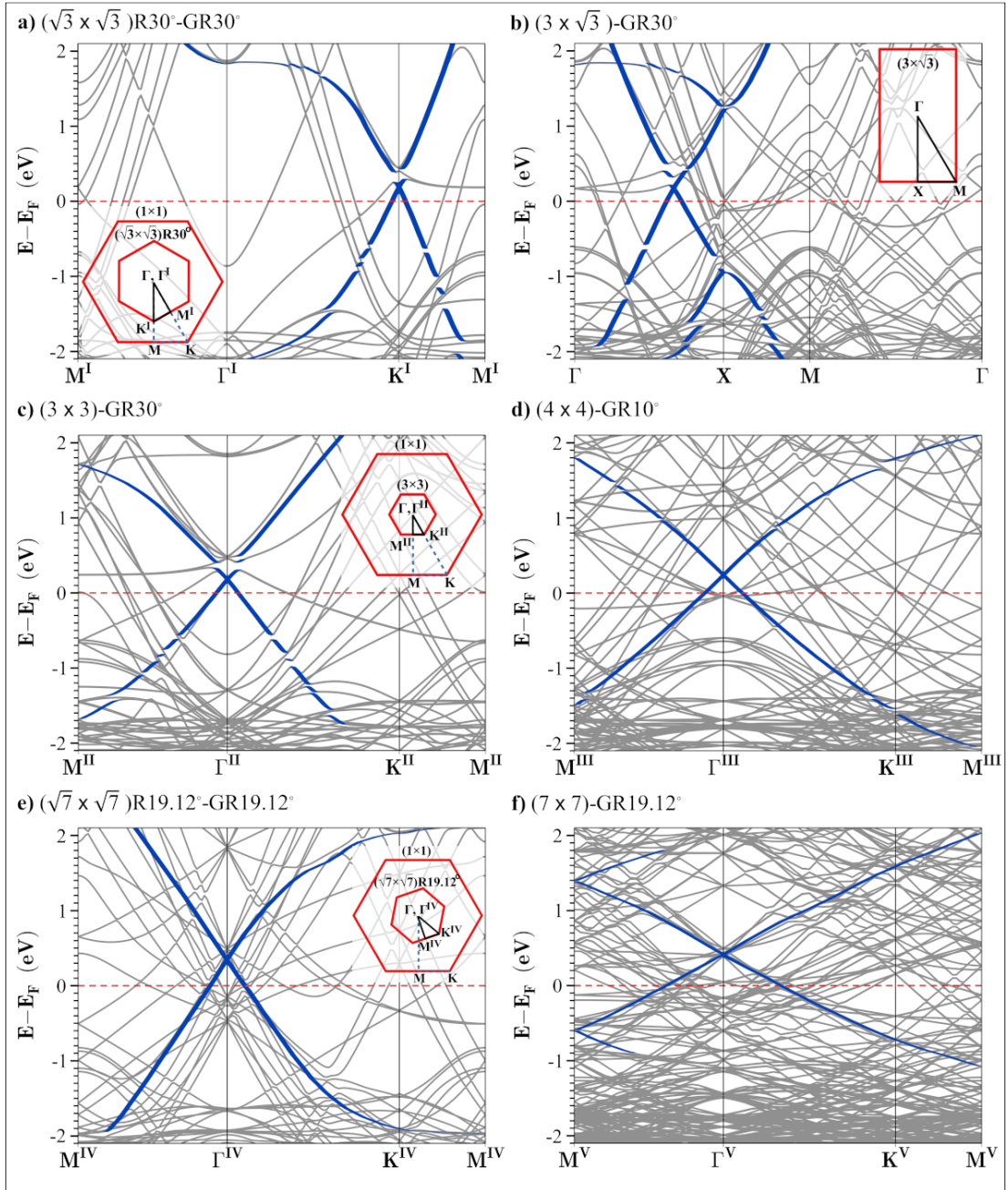
Au(111) yüzeyi üzerindeki grafen tabakasının, tabakadaki karbon atomu sayısı başına hesaplanan adsorpsiyon enerjileri Tablo 3.3'de verilmektedir. PBE fonksiyoneli, uzun menzilli dispersif etkileşimleri içermemesinden dolayı bağlanma enerjisini, beklendiği gibi, olması gerekenden birkaç meV'le daha düşük üretmektedir. Zheng ve diğerleri tarafından PBE fonksiyoneli kullanılarak elde edilmiş grafen tabakasının Au(111) yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon enerjileri [65], Tablo 3.3'deki sonuçlarımızla mükemmel bir uyum

göstermektedir. Öte yandan, vdW düzeltmeleri grafenin yüzey üzerindeki adsorpsiyon enerjileri ile ilgili tahminlerde önemli bir iyileştirme sağlamıştır. Grafenin metal ile etkileşimi, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° için $E_{\text{ads}} = -62.66$ meV/C ile nispeten zayıftır ve (7×7) -GR19.12° için, artan süper hücre boyutuna bağlı şekilde, $E_{\text{ads}} = -72.18$ meV/C olarak elde edilmiştir. Bu son adsorpsiyon enerjisi, DFT-D3 metodu kullanılarak elde edilmiş literatür verisi ile uyumludur [161]. Seçilen vdW fonksiyoneli formülasyonuna bağlı olarak, hesaplanan tahmini değerlerler bir miktar değişiklik gösterebilir. Burada SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon enerjileri, önceki teorik çalışmaların tahmini değerlerle uyum içindedir [51, 64, 65, 163]. Örneğin, Hamada ve diğerleri C09 değiş-tokuş fonksiyoneli ile vdW-DF2 korelasyon fonksiyoneli kullanarak, grafenin bağlanma enerjisini, tabakadaki karbon atomu sayısı başına 59 meV olarak bildirmişlerdir [51]. Andersen ve diğerleri ise M06-L fonksiyoneli kullanarak grafen tabakasındaki karbon atomu sayısı başına hesaplanan bağlanma enerjisini 54 meV olarak duyururken [64], Olsen ve diğerleri rastgele faz yaklaşımı (random phase approximation, kısaca RPA) kullanarak bu değeri 95 meV olarak elde etmişlerdir [163]. Hesaplamalı çalışmalarda, Au(111)/G sistemi için hesaplanan adsorpsiyon enerjilerindeki farklar, farklı süper hücre yapılarının kullanımına ve vdW yöntemine bağlanabilir. Diğer bir önemli faktör, önceki çalışmalarda Au(111) yüzeyi üzerindeki grafenin açısız (rotasyonel) oryantasyonunun dikkate alınmamış olmasıdır.

Sonuç olarak, metal/G ara yüzey mesafesi, metal yüzeydeki grafen tabakasının dönme açısına ve karbon atomlarının Au(111) yüzeyindeki altın atomları ile hizalanmasına duyarlıdır. Ek olarak adsorpsiyon enerjileri, SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile hesaplanan ara yüzey mesafeleri ile neredeyse doğrusal bir korelasyon göstermektedir.

3.2.2 Elektronik Özellikler

Belirlenen Au(111)/G ortak sistemlerinin SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan elektronik bant yapıları, Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Brillouin bölgesi (BZ) sınırları, yüksek simetri özel k-noktaları ve izleri, şekiller üzerinde bulunmaktadır. Her bir sistem için, BZ'nin büyüklüğü ve açısız yönelimi, altın yüzeyinin (1×1) birim hücresinin altıgen BZ'sine göre çizildi. Görüldüğü gibi, ortaya konulan yeni ortak yapıların BZ'lerinde grafenin Dirac koniklerinin yeri grafen birim hücresinin K noktası ile aynı etikete sahip olmayabilir. Altıgen yapıdaki (3×3) , (4×4) ve (7×7) süper hücrelerinin örgü



Şekil 3.4: Belirlenen ortak süper örgülerde, Au(111) üzerinde tutunan grafen tabakasının elektronik bant yapıları. İki boyutlu BZ ve yüksek-simetri noktaları ilgili diyagramlarda gösterilmektedir. Grafende karbon p_z orbitallerinin katkıları mavi renkle (kalın koyu bantlar) vurgulanmıştır. Enerji eksenı değerleri, her bir adsorpsiyon sistemi için Fermi enerjisine (kesikli çizgiler) referanslı verilmiştir.

öteleme vektörleri Au(111) birim örgü vektörlerinden daha büyük olmalarına rağmen aynı yöndedirler. Bu sebeple, BZ şekilleri benzer ve daha küçüktür.

Zayıf ara yüzey etkileşimlerinin hesaplamalara vdW düzeltmeleri ile dahil edilmesi sonucunda, Dirac koniklerinin esas olarak bozulmadığı görüldü. Dirac konik noktalarının etrafındaki ± 1 eV civarındaki grafen bantlarının doğrusal dağılımı, belirlenen tüm grafen

adsorpsiyon oryantasyonlarında gözlenebilmektedir. Üstelik, grafen ve metalik yüzeyler arasındaki etkileşimler, grafen tabakası için bir bant boşluğuna açılmaya neden olmayacak şekilde zayıftır. Bununla birlikte, Dirac konikleri, Dirac noktalarına göre Fermi enerji seviyesinde farklılık göstermektedir. Serbest grafende Fermi enerjisi Dirac noktasındadır. Grafen tabakası altın yüzeyine yaklaştığında, Fermi seviyesinde Dirac noktasına göre bir kayma gözlenmektedir. Fermi enerjisinin Dirac noktasına göre aşağı doğru kayması, grafenin p-tipi katkılama davranışı sergilediğini ifade etmektedir.

Fermi enerjisinin kayması (Dirac noktasına göre), SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ süper örgüsünde +0.18 eV olarak hesaplandı. Bu sonuç, önceki çalışmalarla kıyaslandığında +0.19 eV değerinde iyi bir uyum göstermektedir [53]. Vanin ve diğerleri vdW-DF yöntemini kullanarak +0.21 eV kayma tahmin ettiler [62]. Tesch ve diğerleri Au(111) yüzeyinde grafen nano parçacıkları sentezlemiş ve 0.24 ± 0.07 eV’lik bir Fermi enerjisi kayması ile p-tipi bir katkılama rapor etmişlerdir [161]. Benzer şekilde, Zheng ve diğerlerinin çift tabakalı (bilayer) grafen için rapor ettiği 0.230 eV Fermi enerjisi kayması bizim hesaplamalı sonuçlarımıza kabul edilebilir ölçüde yakındır. Gupta ve diğerlerinin DFT-D3 metodu ile gerçekleştirdikleri yeni bir çalışmada ise Fermi enerjisindeki kayma miktarının +0.17 eV olduğu ve grafen tabakasının p-tipi katkılama davranışı gösterdiği duyurulmuştur [158].

Sławińska ve diğerleri [49] taramalı tünelleme spektroskopisi (STS) kullanarak Au(111) yüzeyi üzerinde grafenin farklı p-tipi katkılama bölgelerine sahip olduğunu ve Fermi enerji seviye kaymasının 0.25 eV ve 0.55 eV arasında değiştiğini göstermiştir. Bizim sonuçlarımız, Dirac noktasına göre Fermi enerjisi kaymasının, grafenin altın üzerinde dönme açısına bağlı olduğunu ilk defa ortaya koymaktadır. En büyük kayma miktarı, grafen yüzey üzerinde 19.12° döndürüldüğünde hesaplanmıştır. Au(111)/G süper hücre yapılarının ara yüzey mesafeleri, grafenden Au(111) yüzeyine doğru bir yük transferi için büyüktür. Bu konuyu incelemek için Au(111) yüzeyi ve grafen tabakasının adsorpsiyon öncesi ve sonrası Bader yüklerini hesapladık (Tablo 3.3). Grafen tabakasından Au(111) yüzeyine hesaplanan yük transferi oldukça azdır. Ortak süper hücreler arasında yük transferinin $R19.12^\circ$ yapılarında diğerlerine kıyasla biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sebeple, yük transferi modelinin, Fermi enerjisi kayması mekanizmasını tam olarak açıklayamayacağı ifade edilebilir. Sonuçlarımız, daha ziyade, metal grafen ara yüzey etkileşimleri tarafından

indüklenen bir yük yeniden dağılımına işaret etmektedir.

Fermi seviyesindeki farklı kayma miktarları grafen tabakasının yüzey üzerindeki dönme açısına bağlanabilir. Ancak, farklı açılar, karbon atomları ve altın atomları arasında farklı atomik çakışmalara neden olmaktadır. Bu aynı zamanda, ortak süper hücrede bulunan karbon atomu sayısının, Au atomu sayısına ($n_{C/Au}$) oranının değişmesine yol açmaktadır. Bu oran, 30° , 10° ve 19.12° açıları için sırasıyla $n_{C/Au} = 2.67$, 2.63 ve 2.57 olarak elde edilmiştir.

Fermi enerjisi kaymasını etkileyen bir diğer faktör, Au(111)/G ortak süper hücrelerinin iş fonksiyonu olarak düşünülebilir. Önceki bazı hesaplamalı çalışmalar, kaymayı metal yüzeyin iş fonksiyonu ile grafen tabakasının iş fonksiyonu arasındaki farka bağlamaktadır. Bu sebeple, belirlenen ortak süper hücrelerde altın alttaş destekli grafen yapılarının iş fonksiyonları hesaplandı. Bu sonuçlar Tablo 3.3'de yer almaktadır. Deneysel olarak grafen ve temiz Au(111) iş fonksiyonu değerleri sırasıyla 4.62 eV ve 5.31 eV olarak rapor edilmiştir [164, 165]. SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanarak temiz Au(111) yüzeyi için elde ettiğimiz iş fonksiyonu değeri 5.45 eV'dir. Bu sonuç diğer hesaplamalı çalışmaların verdiği değerlerle uyumludur [119]. PBE fonksiyoneli ile gerçekleştirilen hesaplamalar, temiz Au(111) yüzeyi iş fonksiyonunu 5.12 eV olarak vermektedir. Serbest grafen tabakasının iş fonksiyonu, sırasıyla vdW düzeltmeleri dahil/hariç olarak 4.58 eV/4.48 eV değerlerinde hesaplandı. Grafen kaplı Au(111)'in hesaplanan iş fonksiyonu, temiz Au(111)'e kıyasla önemli bir düşüş göstermektedir. İş fonksiyonu sonuçları, Fermi enerji kayması ile ilişkilendirilecek düzeyde tutarlı bir eğilim vermemektedir. Diğer taraftan, farklı Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının tümünde iş fonksiyonları benzer özellikler sergilemektedir. Dolayısıyla, Au(111)/G sistemlerinin iş fonksiyonları, Au(111) üzerindeki grafen tabakasının oryantasyonundan bağımsız görünmektedir. Kısa bir süre önce, Song ve diğerleri, Au(111) ile etkileşen grafenin iş fonksiyonunun ara bir değer aldığını ve baskın bir şekilde serbest grafen tabakasının özelliklerini gösterdiğini bildirmiştir [164]. Bu deneysel sonuçlarla uyumlu olarak, belirlediğimiz Au(111)/G ortak süper hücre yapılarının hesaplanan iş fonksiyonları, bir ara değer almakta ve metalik yüzeyin iş fonksiyonuna sabitlenmemektedir.

4. ALTIN, GRAFEN VE İZOLE ALKANTİYOL HETERO KATMAN KONFORMASYONLARI

Au(111)/G/C_n ve Au(111)/C_n/G hetero katmanlı yapılarda on karbonlu zincirlere kadar izole alkantiyollerin geometrik ve elektronik özelliklerini incelemek için en uygun hesaplama hücresi (7 × 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper örgüsüdür. Bu konformasyonlardaki alkanların yüzeye tutunan tiyol terminalinin periyodik görüntüleri arasındaki mesafe 19.21 Å olmaktadır. Bu değer, metalik yüzeyler üzerinde izole durumdaki tiyol bazlı moleküler yapılarla ilgili gerçekleştirilen hesaplamalı çalışmalarda duyurulan moleküller arası mesafeleri karşılamaktadır [86, 166, 167].

Au(111)/G/C_n ve Au(111)/C_n/G hetero katman konformasyonlarında, grafen tabakası ve alkantiyol moleküllerinin adsorpsiyon enerjilerinin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlikler kullanıldı. Hesaplama hücresinde bir alkantiyol molekülü bulunan farklı boyutlardaki altın ve grafen ortak hücrelerinde de bu formülasyonlar geçerlidir.

Üç farklı katmandan oluşan ve Au(111)/G/C_n ve Au(111)/C_n/G sıralamaları ile ele alınan yapılarda alkantiyol molekülü iki farklı adsorpsiyon profili sergileyebilir. Bunlardan ilkinde alkantiyol molekülü altın destekli grafen üzerine tutunmaktadır. Dolayısıyla, adsorpsiyon enerjisi

$$E_{ads}(C_n) = E_{Au(111)/G/C_n} - E_{Au(111)/G} - E_{C_n} \quad (4.1)$$

ifadesi ile tanımlanabilir. Burada $E_{Au(111)/G/C_n}$ kompozit sistemin hesaplama hücresi enerjisi, $E_{Au(111)/G}$ sistemden alkantiyol silindikten sonra kalan altın destekli grafenin enerjisi, E_{C_n} ise alkantiyol molekülünün her yönde en az 12 Å vakumla periyodik görüntülerinden ayrılmış bir dikdörtgensel hesaplama hücresindeki enerjisidir. Bu yapıların enerjileri belirlenirken toplam sistemin geometrisi DFT metodu ile optimize edildi. Bununla birlikte, çeşitli adsorpsiyon enerjilerinin (Denklem 4.1'den Denklem 4.6'ya kadar) belirlenmesinde, üç bileşenden oluşan hetero katmanlı konformasyonlardan altın, alkantiyol veya grafen katmanlarından birinin silinmesiyle elde edilen iki bileşenli alt sistemler gevşetilmeden enerjileri hesaplandı. Au(111)/C_n/G yapısında, alkantiyol molekülü altın yüzey ve grafen ara yüzeyinde her iki tabaka ile etkileşimlidir. Buna göre, adsorpsiyon enerjisi

$$E_{ads}(C_n) = E_{Au(111)/C_n/G} - E_{Au(111)/G} - E_{C_n} \quad (4.2)$$

ifadesi ile belirlenebilir. Burada, $E_{Au(111)/C_n/G}$, optimize edilmiş üç katmanlı yapının hesaplama hücresi enerjisi, $E_{Au(111)/G}$, ara katmanda yer alan alkantiyol silindiğinde kalan sistemin enerjisi ve E_{C_n} , Denklem 4.1 yer aldığı gibi tek bir alkantiyol molekülünün gaz fazı enerjisidir.

$Au(111)/G/C_n$ konformasyonunda, üzerinde alkantiyol tutundurulan grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (tabakadaki karbon atomu sayısı başına)

$$E_{ads}(G/C_n) = \frac{E_{Au(111)/G/C_n} - E_{Au(111)} - E_{G/C_n}}{n} \quad (4.3)$$

ifadesi ile elde edilebilir. Burada, $E_{Au(111)/G/C_n}$ daha önce Denklem 4.1’de tarif edildiği gibi toplam hesaplama hücresi enerjisidir. $E_{Au(111)}$, hesaplama hücresinde grafen ve alkantiyol katmanı silindiğinde kalan altın levhanın enerjisi ve E_{G/C_n} ise hesaplama hücresinde altın alttaş silindiğinde kalan alkantiyol tutunmuş grafenin enerjisidir. Paydada yer alan n grafen tabakasındaki karbon atomu sayısıdır. Benzer şekilde, $Au(111)/C_n/G$ konformasyonunda, grafenin, alkantiyol kaplı altın sistemine adsorpsiyon enerjisi

$$E_{ads}(G) = \frac{E_{Au(111)/C_n/G} - E_{Au(111)/C_n} - E_G}{n} \quad (4.4)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Burada, $E_{Au(111)/C_n/G}$ daha önce Denklem 4.2’de tarif edilen toplam hesaplama hücresi enerjisidir. $E_{Au(111)/C_n}$, üç bileşenli hetero katmanlı sistemden grafen silindiğinde geriye kalan alkantiyol kaplı altın yapısının enerjisi ve E_G ise bu yüzey hücresinde grafenin tek başına enerjisidir.

Alkantiyol moleküllerinin grafen ve altın yüzeyine adsorpsiyon enerjileri

$$E_{ads}(C_n) = E_{G/C_n} - E_G - E_{C_n} \quad (4.5)$$

ve

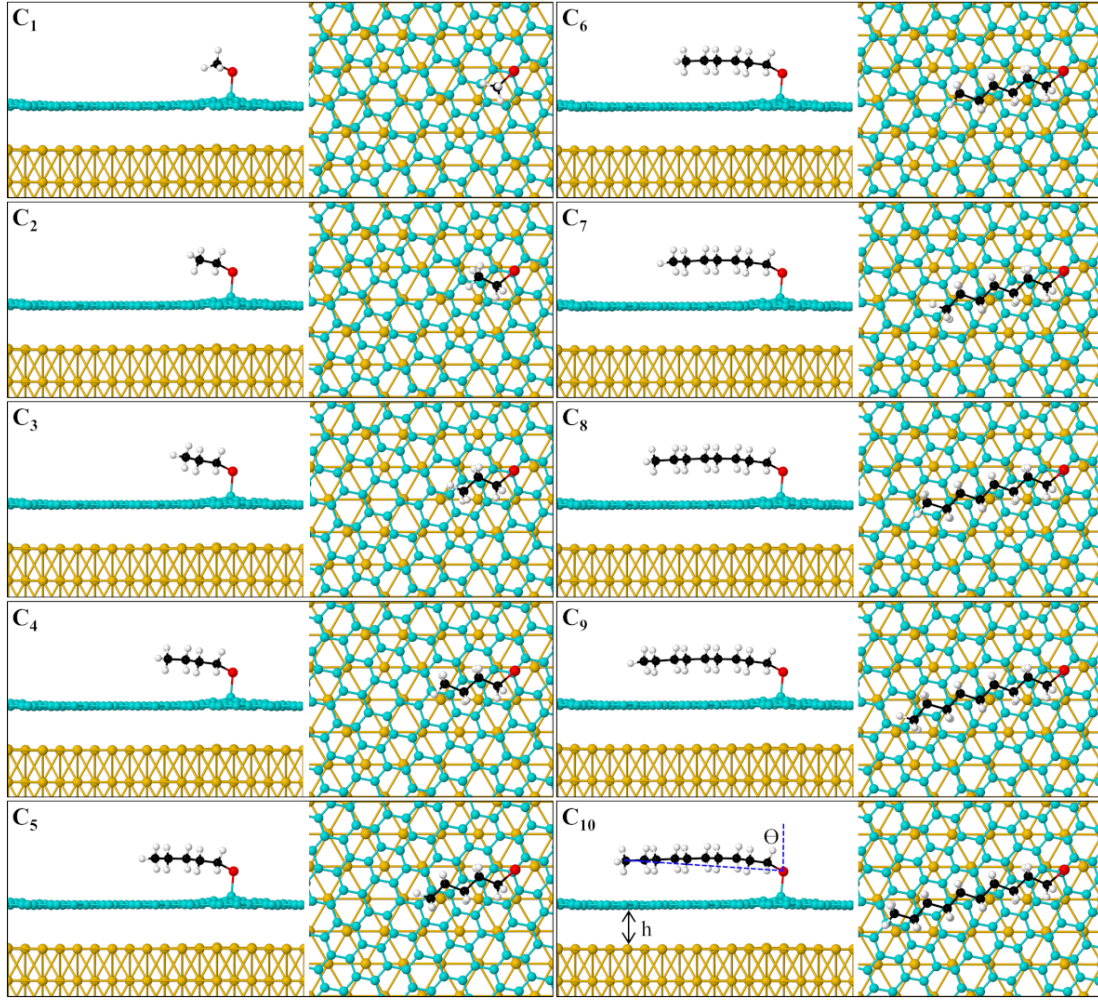
$$E_{ads}(C_n) = E_{Au(111)/C_n} - E_{Au(111)} - E_{C_n} \quad (4.6)$$

eşitlikleri ile tanımlanabilir. Burada, E_{G/C_n} ve $E_{Au(111)/C_n}$ sırasıyla alkantiyol tutunmuş grafen ve altın yüzey enerjileridir. E_G ve $E_{Au(111)}$ ise sırasıyla, ilgili hetero katman konformasyonları ile eşleşen periyoditedeki temiz grafen ve altın yüzeyinin enerjileridir. E_{C_n} , daha önce belirtildiği gibi alkantiyolün gaz fazı enerjisidir. Alkantiyol adsorpsiyon enerjileri, fizisorpsiyon (fiziksel tutunma) ve kemisorpsiyon (kimyasal bağlanma) halleri için elde edildi. Kemisorpsiyon için tiyol terminalinden hidrojen koparıldı ve kükürtün yaklaştığı yüzeyle doğrudan bağ kurması sağlandı. Fizisorpsiyon için tiyol ucunun yaklaştığı yüzeyle görece zayıf etkileşimi hidrojen varlığında ele alındı.

4.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

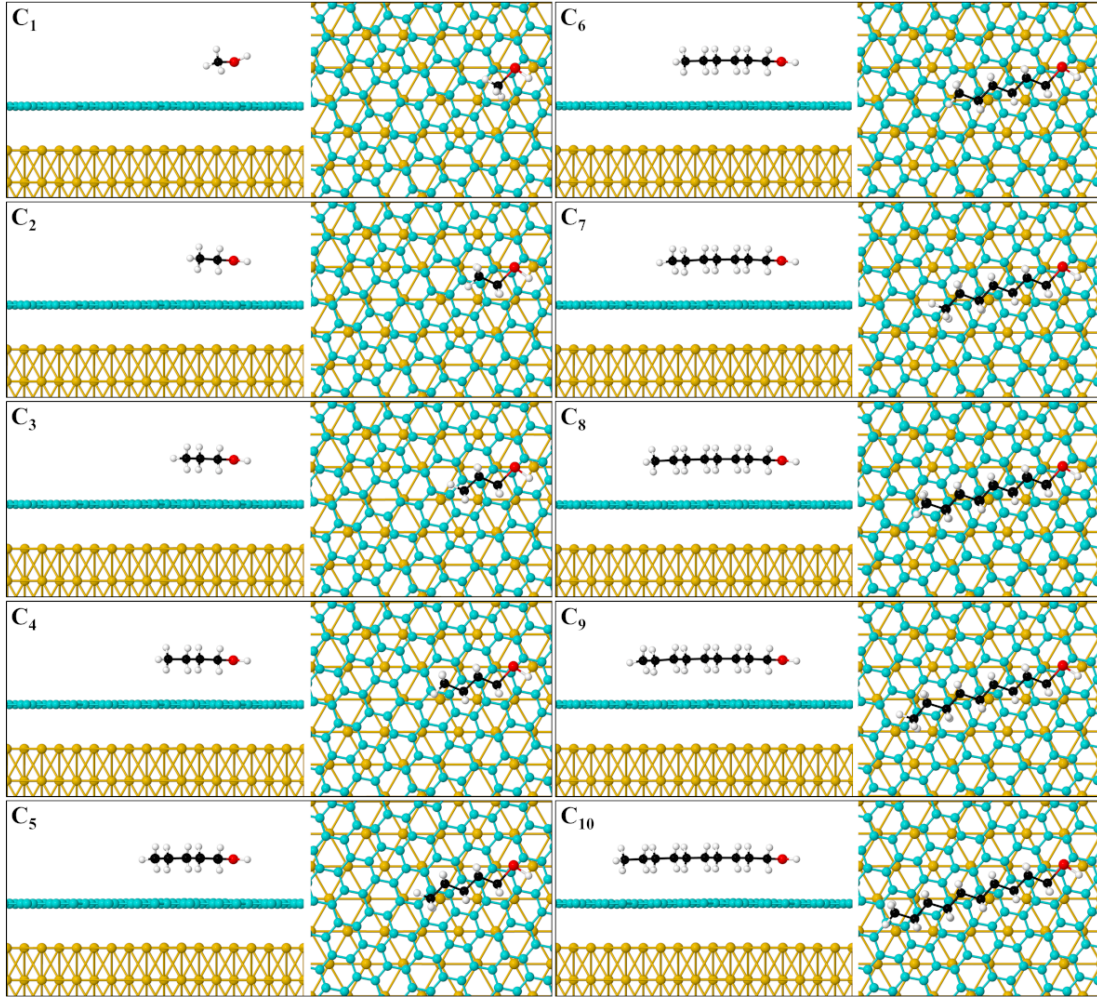
(7 × 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonunda optimize edilmiş alkantiyol fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon geometrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de yer almaktadır. Metantiyolden dekantiyole kadar molekülerin bu üç bileşenli hetero katmanlı konformasyonlarda kimyasal bağlanma ve fiziksel tutunma davranışları, hesaplanan enerjiler ve morfolojik parametreler (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2) üzerinde önemli farklılıklar oluşturmaktadır. Altın alttaş destekli grafene kimyasal bağlanan alkantiyoller, kükürtün bağ kurduğu karbonu yüzeyden ortalama 0.6 Å yukarı kaldırmaktadır (Şekil 4.1). Alkantiyollerin fiziksel tutunma hallerinde ise grafen tabakasının daha düzlemsel kalması (Şekil 4.2), alkantiyol ve grafen arasında daha zayıf bir etkileşim olduğunu desteklemektedir. Kimyasal bağlanmada yüzeyle bir bağın kurulmuş olması fiziksel tutunmaya kıyasla adsorpsiyon enerjilerinde belirgin bir fark meydana getirmektedir. Hesaplanan kimyasal ve fiziksel tutunma enerjileri, alkantiyollerin zincir uzunluğunun artışıyla doğrusal bir korelasyon göstermektedir. Alkantiyoller ve grafen arasındaki bağ uzunlukları, moleküllerin kimyasal ve fiziksel tutunma (kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon) davranışları ile uyumludur. Kemisorbe alkantiyoller ve grafen arasındaki bağ uzunluğu ortalama olarak 1.96 Å olarak hesaplanmıştır. Bu değer tipik S-C bağının özelliklerini yansıtmaktadır. Fizisorbe alkantiyoller grafen tabakasından yaklaşık olarak 3.51 Å kadar yüksekte, zincir uzunluğu ile artan oranda yatık pozisyonda dengelenmektedir. Bu durumda, kemisorpsiyondaki gibi bir bağ oluşmadığından adsorpsiyon enerjilerine yansıyan fiziksel tutunmanın zayıflığı alkantiyollerin grafen üzerinde yüzer olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, alkantiyollerin zincir uzunluğuna ve grafen üzerinde karbon atomları ile hizalanmalarına bağlı ana eksenlerinin zayıfça büküldüğü görülmektedir. Bu

bükülme S-C bağı dolayısıyla kemisorpsiyon halinde özellikle $C_5 - C_{10}$ için bir miktar belirginleşmektedir.



Şekil 4.1: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/ C_n konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde izole olarak kemisorbe alkantiyollerin (tiyol grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri. Dekantiyol (C_{10}) panelinde moleküler yatma açısı (θ) ve Au(111)/G ara yüzey mesafesi (h) şematik olarak gösterilmektedir.

Daha önce, (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde temiz grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi karbon atomu sayısı başına ortalama -72.18 meV olarak belirlenmişti (Tablo 3.3). Şimdi, aynı süper hücre temelinde oluşturulan Au(111)/G/ C_n konformasyonunda, alkantiyol kaplı grafenin altın yüzeye görece daha kuvvetli tutunduğu görülmektedir (Tablo 4.1 ve Tablo 4.2). Kemisorbe alkantiyol hidrojen atomunu kaybettiği kükürt ucundan grafen tabakası ile bir bağ kurarak, fizisorpsiyon haline kıyasla daha kuvvetli etkileşmektedir. Bu S-C bağında karbondan kükürte transfer olan yük sebebiyle, grafen tabakası altın yüzeye fizisorpsiyon haline kıyasla daha yakın bir yükseklikte



Şekil 4.2: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/C_n konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde izole olarak fizisorbe alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilen geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri.

dengelenmektedir. Elde ettiğimiz vdW-DFT sonuçlarına göre, tiyol ucunda hidrojenin varlığı, alkantiyolün bütün olarak grafen tabakası ile etkileştiği fizisorpsiyon hali lehine grafenin altın yüzeyine adsorpsiyon enerjilerinde ölçülebilir bir fark meydana getirmektedir.

Alkantiyolün grafen tabakası üzerindeki adsorpsiyon özellikleri altın altaşın varlığından etkilenmektedir. Bu etkileri ortaya çıkarmak için (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde, altın altaş silinerek G/C_n sistemi optimize edildi. Grafen tabakasının alkantiyoller ile etkileşimi sonucunda morfolojik yapısı altın desteği varlığına veya yokluğuna bağlı olarak farklılaşmaktadır. Alkantiyol ile modifiye edilen grafen tabakası, düzgün Au(111) desteği varlığında daha düzlemsel (flat) iken altın altaş yokluğunda dalgalı (corrugated) bir morfoloji sergilemektedir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.4). Grafen yüzeyinin moleküler adsorpsiyon sonrası dalgalanması deneysel olarak gözlenmektedir

[168]. Farivar ve diğerleri temiz grafen tabakası üzerinde tiyol-en klik (thiol-ene click) reaksiyonu ile grafen tabakasını tiyol terminalli L-sistein etil ester (L-cysteine ethyl ester) molekülü ile fonksiyonlandırıdılar. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, grafen tabakasındaki 113 karbon atomu başına 1 L-sistein etil ester molekülünün tabaka üzerinde tutunduğunu göstermektedir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde ettikleri sonuçlar ise fonksiyonlandırma sonrasında, grafen tabakasında kabarık kümelenme oluşumlarına işaret etmektedir. Bu sonuçlar moleküler ana zincir grubu farklı olsa da Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de optimizasyon geometrileri verilen altın alttaş desteksiz grafen tabakası üzerindeki alkantiyollerin, hem moleküler yoğunluk (126 karbon atomu başına 1 alkantiyol molekülü) yönünden hem de bu yapılarda grafen tabakasının morfolojik olarak benzer değişimi göstermesi açısından oldukça uyumludur. Grafen tabakasının düzlüğünün ve bu sayede elektronik uygulamalara uygunluğunun belirlenmesi için Uluslararası Elektroteknik Komisyonu (IEC) tarafından Raman spektroskopisi ile iki boyutlu gerilmelerin üniformluğunun analizine dayalı bir standart (IEC TS 62607-6-6:2021) getirilmiştir.

Tablo 4.1: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde izole bir alkantiyolün kemisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G/C_n), alkantiyol bağlanmış grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol bağlı grafenin Au(111)’den ortalama yüksekliği; d_{S-C}, kükürt ve grafen tabaka arasındaki bağ uzunluğu; θ, bir alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

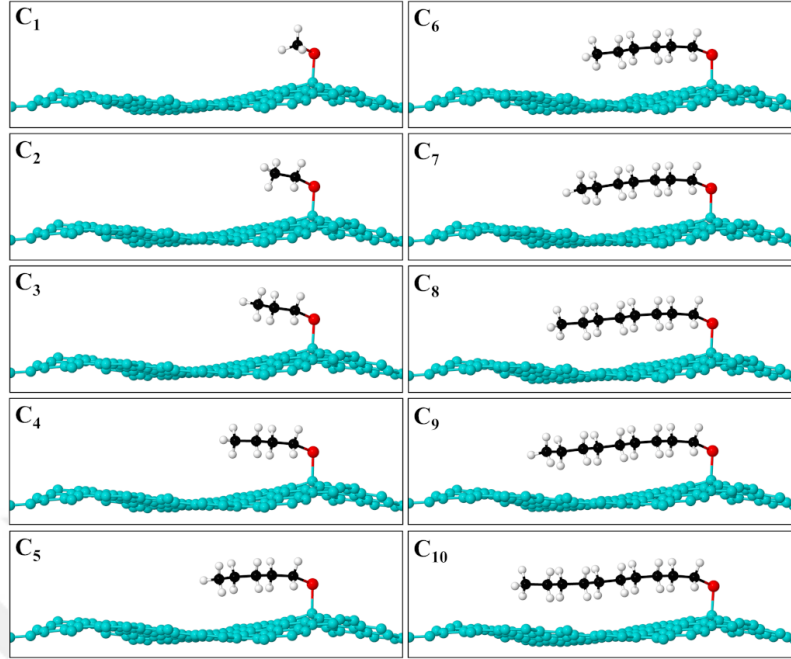
(7 × 7)-GR19.12° süper örgülü Au(111)/G/C _n yapısında alkantiyol kemisorpsiyonu					
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	h (Å)	d _{S-C} (Å)	θ (°)
C ₁	−1.36	−72.39	3.414	1.94	70.1
C ₂	−1.36	−72.25	3.404	1.96	70.4
C ₃	−1.42	−72.42	3.402	1.96	74.5
C ₄	−1.50	−72.58	3.407	1.96	78.6
C ₅	−1.59	−72.74	3.406	1.96	81.2
C ₆	−1.68	−72.84	3.406	1.96	82.9
C ₇	−1.77	−72.96	3.403	1.96	84.4
C ₈	−1.86	−72.91	3.400	1.96	85.3
C ₉	−1.95	−73.18	3.401	1.96	86.3
C ₁₀	−2.03	−73.31	3.393	1.96	87.3

Tablo 4.2: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde izole bir alkantiyolün fizisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G/C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutunan grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; θ , bir alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

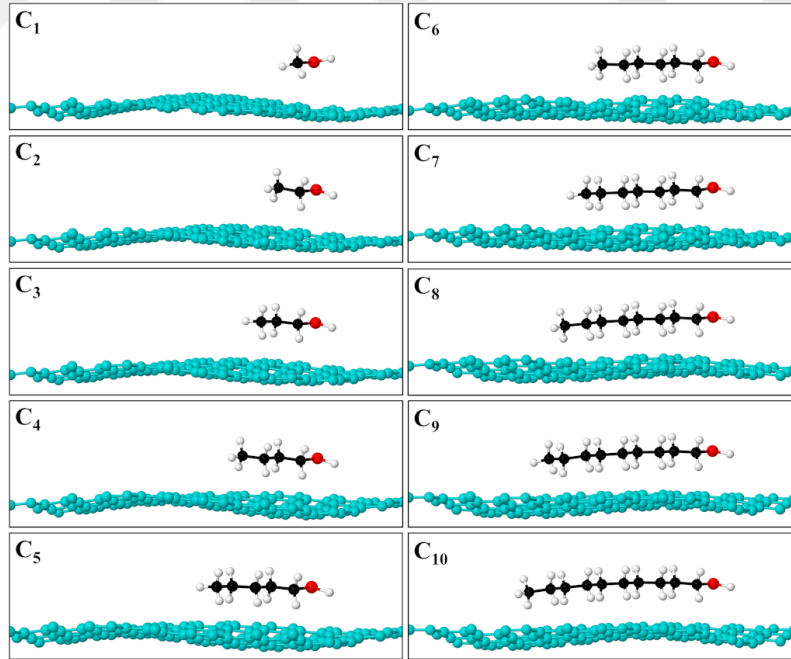
(7 × 7)-GR19.12° süper örgülü Au(111)/G/C _n yapısında alkantiyol fizisorpsiyonu				
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	h (Å)	θ (°)
C ₁	-0.67	-72.60	3.469	90.1
C ₂	-0.76	-72.57	3.472	86.7
C ₃	-0.85	-72.69	3.472	88.5
C ₄	-0.95	-73.06	3.467	89.1
C ₅	-1.04	-73.11	3.473	89.6
C ₆	-1.13	-73.12	3.472	89.8
C ₇	-1.22	-73.22	3.474	90.1
C ₈	-1.31	-73.36	3.461	90.3
C ₉	-1.41	-73.49	3.460	90.3
C ₁₀	-1.49	-73.88	3.448	90.2

Düz altın desteğinin kaldırılması, grafenin morfolojisinde farklılıklara neden olmasının yanı sıra, tabaka üzerindeki alkantiyollerin tutunma özelliklerini de etkilemektedir. Hem kemisorpsiyon ve hem de fizisorpsiyon için Tablo 4.3'de verilen adsorpsiyon enerjilerinin Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de karşılık gelen değerlerden mutlak değerce ölçülebilir oranda artış gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, alkantiyoller serbest grafene, altın destekli grafenden daha güçlü tutunmaktadır. Kemisorbe alkantiyoller ve serbest grafen tabakası arasındaki S-C bağ uzunlukları, altın alttaşın varlığında elde edilen sonuçlara oldukça yakındır. Fizisorbe alkantiyoller grafen üzerinde kemisorpsiyon haline kıyasla daha yüksekte dengelenmesine (ortalama 3.62 Å) rağmen hesaplanan fizisorpsiyon enerjileri mutlak değerce daha fazladır. Bunun sebebi, fizisorpsiyon halinde serbest grafen tabakasının esneyerek alkantiyollerin ana zinciri ile etkileşiminin artmasıdır. Örneğin, serbest grafen üzerinde fizisorbe dekantiyol molekülünün kuyruk grubundaki karbon atomunun grafen tabakasından yüksekliği 3.34 Å iken, altın destek varlığında bu yükseklik 3.50 Å olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, fizisorpsiyon halinde tiyol ucunda hidrojen bulunmaktadır. Bu sebeple, serbest grafende moleküler yatma açıları, özellikle C₆'dan itibaren 90° açığı aşmaktadır. Bu sonuçlar, altın alttaş desteğinin grafen tabakası üzerindeki alkantiyollerin

adsorpsiyon özellikleri üzerinde belirgin şekilde etkili olduğunu göstermektedir.



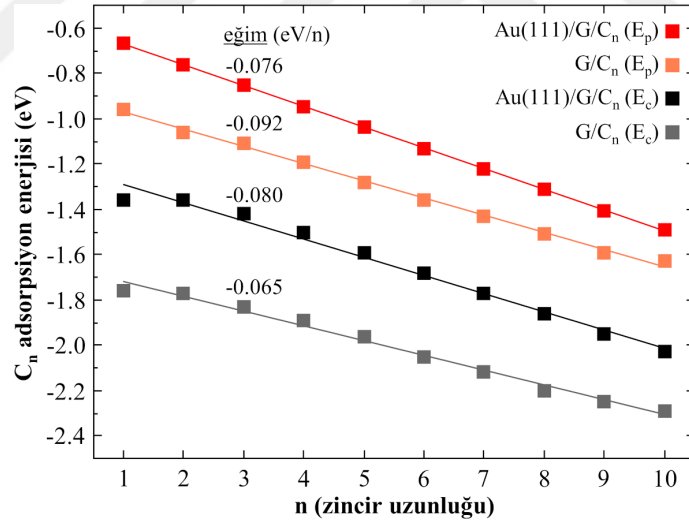
Şekil 4.3: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde izole olarak kemisorbe alkantiyol yapısının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.



Şekil 4.4: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde izole olarak fizisorbe alkantiyol yapısının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

Tablo 4.3: (7×7) -GR19.12° yüzey periyodikliğinde Au(111) desteksiz grafen tabakası üzerinde izole olan alkantiyollerin G/C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreleri: $E_{\text{ads}} (C_n)$, serbest grafen üzerinde izole alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; $d_{\text{S-C}}$, kükürt ve grafen tabaka arasındaki bağ uzunluğu; θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon	
	$E_{\text{ads}} (C_n) \text{ (eV)}$	$d_{\text{S-C}} \text{ (Å)}$	$\theta \text{ (°)}$	$E_{\text{ads}} (C_n) \text{ (eV)}$	$\theta \text{ (°)}$
C_1	-1.76	1.93	71.5	-0.96	91.7
C_2	-1.77	1.94	71.9	-1.06	86.9
C_3	-1.83	1.95	76.2	-1.11	88.9
C_4	-1.89	1.95	82.0	-1.19	88.2
C_5	-1.96	1.95	87.1	-1.28	89.8
C_6	-2.05	1.95	89.6	-1.36	91.2
C_7	-2.12	1.95	90.2	-1.43	93.3
C_8	-2.20	1.95	90.3	-1.51	93.3
C_9	-2.25	1.95	90.0	-1.59	92.6
C_{10}	-2.29	1.95	89.4	-1.63	92.5



Şekil 4.5: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/ C_n ve G/C_n konformasyonlarındaki alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p : fizisorpsiyon, E_c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyon eğim değerleri (eV/n).

Au(111) destekli/desteksiz grafen tabakası üzerindeki alkantiyol moleküllerinin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerinin alkan zincir uzunluğuna göre değişimi Şekil 4.5'de verilmiştir. Veriler incelendiğinde, Au(111)/G/ C_n ve G/C_n kompozisyonlarının tümünde adsorpsiyon enerjilerinin alkantiyollerin zincir uzunluğuna bağlı olarak negatif eğimle hemen hemen doğrusal bir karakteristik sergilediği görülmektedir. Eğimin mutlak

olarak en yüksek olduğu değer serbest grafene fizisorpsiyon ile tutunan alkantiyol halinde ortaya çıkmaktadır. Bu durum grafen morfolojisinin alkan zincirine göre en fazla değişime uğradığı kompozisyonudur.

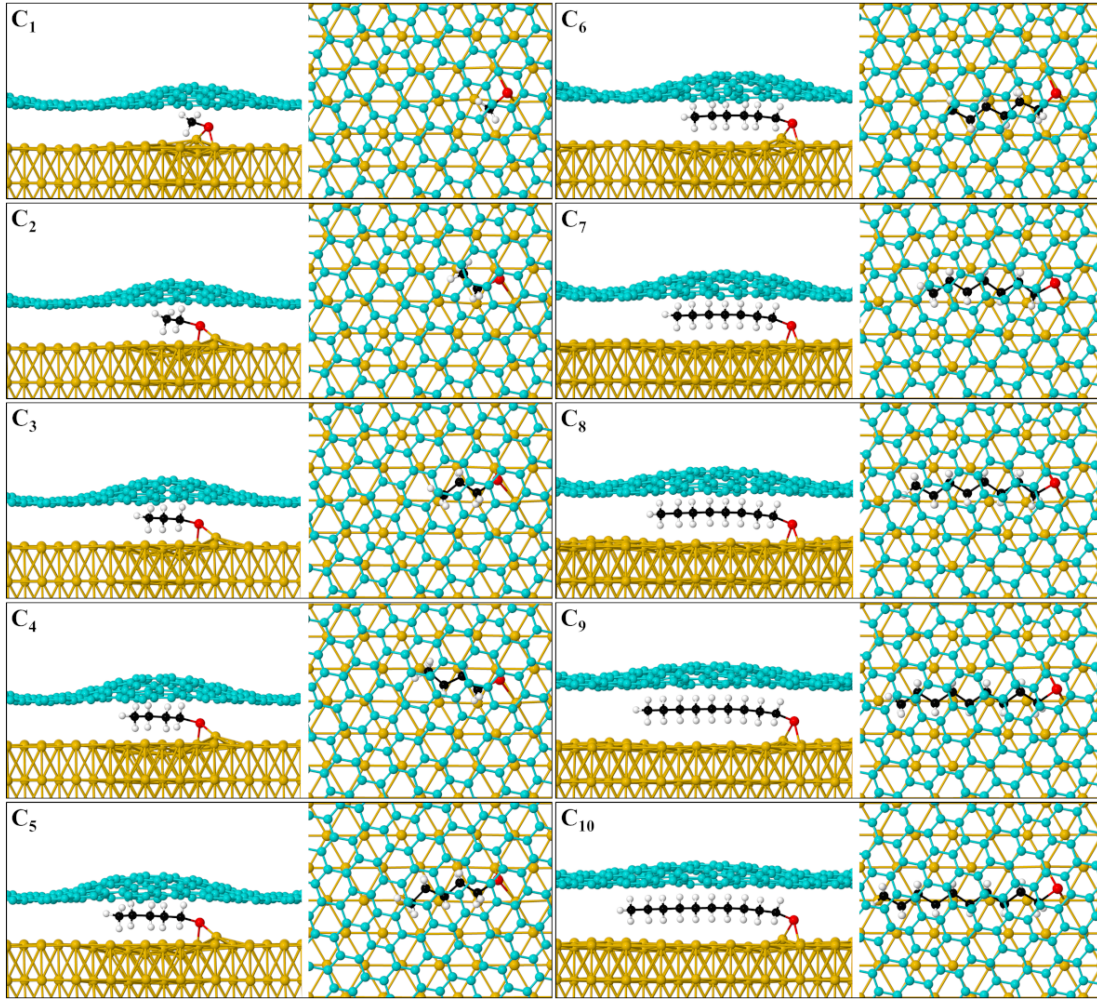
4.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

Altının (111) yüzeyinde bağlı izole alkantiyol bulunan sistemlerin grafenle kaplanması sonucunda oluşan morfolojiler incelendi. (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonunda vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş alkantiyol fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon geometrileri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Bu üçlü hetero katmanlı kompozisyonda grafen tabakası, altın alttaş üzerinde kimyasal ve fiziksel olarak tutunan alkantiyolleri yorgan gibi saracak şekilde kaplamaktadır. Molekül bulunmayan ara yüzey boşluklarında grafen tabakası, düzgün altın yüzeyine olabildiğince yaklaşma eğilimindedir. Grafen tabakası tarafından örtülen alkantiyoller, ana zincirleri boyunca, altın alttaşın üst yüzeyi üzerindeki altın atomlarını yüzeyden içeri doğru bastırmaktadır. Dolayısıyla, molekülün altında kalan bölgede en üstteki atomik metal tabakası, alkan zinciri uzunluğuna bağlı olarak, içbükey bir yerel deformasyona uğramaktadır. Ara yüzeyde altın alttaş kemisorbe alkantiyoller köprü konumunda çapalanmakta ve koordine oldukları iki altın atomunu yüzeyden kaldırarak bağ yapmaktadır. Fizisorpsiyon halinde ise izole alkantiyol molekülleri altın yüzeyi üzerinde bir altın atomu üzerinde bir noktaya yerleşmektedir.

Metal alttaş ve grafen arasında altın yüzeye adsorplanan alkantiyoller, her iki tarafla etkileşimde olduğundan, Au(111)/G/C_n yapısına kıyasla mutlak değerce daha yüksek adsorpsiyon enerjilerine sahiptir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Beklendiği gibi kemisorpsiyon daha önce olduğu gibi bu konformasyonda da fizisorpsiyon haline kıyasla daha kuvvetli bağlanma vermektedir. Alkantiyollerin sandviçlendiği bu yapılarda adsorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna göre değişimi doğrusal davranıştan bir miktar sapmaktadır. Bunun nedeni, elektronik etkileşimlerden kaynaklı hem altın hem de grafen tarafında oluşan morfolojik deformasyonların her iki yüzeyde dağılımlarının getirdiği katkılardır.

Altın yüzeyinde tutunan alkantiyolleri saran grafen tabakasının yerel olarak tümsekleşmesi ve altın yüzeyinden yüksekliği, alkantiyollerin zincir uzunluğu, yatma açısı ve S-Au bağ uzunluğu gibi parametrelere bağlıdır. Grafen tabakası moleküler iskeleti kuşatarak

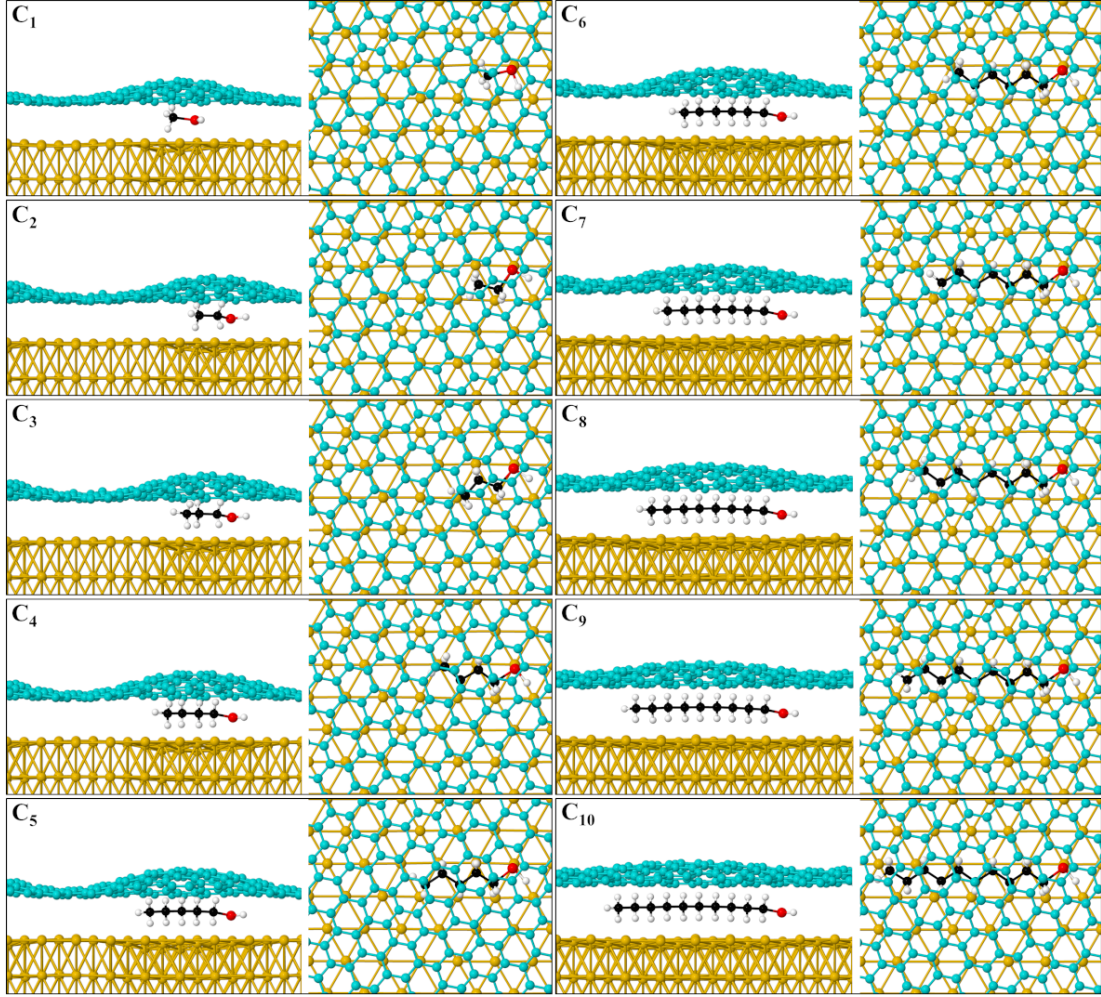
bombelendiği için, özellikle uzun zincirli alkantiyollerde grafenin altın yüzeyinden yüksekliği ciddi oranda artmaktadır. Zincir uzunluğuna bağlı olarak artan grafen-altın mesafesi ile ters orantılı olarak grafenin Au(111)/C_n yapısına tutunması zayıflamaktadır. Metantiyolün kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde grafenin karbon atomu sayısı başına adsorpsiyon enerjileri sırasıyla -57.94 meV/C ve -55.78 meV/C iken dekantiyol için bu değerler sırasıyla -26.70 meV/C ve -28.25 meV/C olarak hesaplandı (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5).



Şekil 4.6: (7 × 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/C_n/G konformasyonu ile arayüzde izole olarak altın yüzeye kemisorbe alkantiyollerin (tiyol grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri.

Grafen tabakasının varlığı izole alkantiyol moleküllerinin altın yüzeyinde kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon konumları (sırasıyla köprü ve üst) üzerinde etkili görünmemektedir. SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak elde edilen bu sonuçlar, literatürde düşük ve yoğun fazlı alkantiyol KDT yapılarının düz Au(111) yüzeyi üzerinde aynı pozisyonlarda

(kemisorpsiyon için köprü ve fizisorpsiyon için üst) tutunduğuna işaret eden farklı XC fonksiyonelleri ile gerçekleştirilmiş çalışmalarla uyumludur [85, 166, 169–176]. Grafenin getirdiği farklılıkları daha iyi anlayabilmek için Au(111) üzerinde izole C_n fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon profilleri (geometrik ve enerjetik özellikleri) elde edildi (Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Tablo 4.6).



Şekil 4.7: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/ C_n /G konformasyonu ile arayüzde izole olarak fizisorbe alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilmiş geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri.

Au(111)/ C_n /G ve Au(111)/ C_n yapıları için elde edilen sonuçlar, grafen tabakasının, alkantiyollerin altın yüzeye uzaklıkları ve yatma açıları üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Au(111)/ C_n sistemi grafen ile kaplandığında, özellikle fizisorpsiyon halinde kükürt ve en yakın altın atomu arasındaki mesafelerin ölçülebilir oranda kısaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, grafenden bağımsız olarak fizisorpsiyon hallerinde bir S-Au bağı kurulmadığı için alkantiyoller altın yüzeyinden görece daha yüksekte dengelenmektedir.

Tablo 4.4: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), izole bir alkantiyolün altın yüzeye bağlanma ve grafene tutunma dahil toplam kemisorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au}, kükürt ve altın yüzey arasındaki S-Au bağ uzunlukları; θ, bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

(7 × 7)-GR19.12° süper örgülü Au(111)/C _n /G yapısında alkantiyol kemisorpsiyonu					
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	h (Å)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
C ₁	-3.68	-57.94	3.250	2.33, 2.35	77.2
C ₂	-3.75	-54.89	3.328	2.32, 2.36	78.6
C ₃	-3.57	-52.43	3.352	2.34, 2.37	83.3
C ₄	-3.70	-49.79	3.404	2.34, 2.38	84.4
C ₅	-3.70	-47.08	3.455	2.35, 2.38	85.6
C ₆	-3.81	-43.83	3.607	2.36, 2.39	86.1
C ₇	-3.75	-40.35	3.872	2.42, 2.44	85.0
C ₈	-4.19	-35.24	3.935	2.44, 2.44	85.5
C ₉	-5.06	-26.52	4.669	2.39, 2.44	85.8
C ₁₀	-5.15	-26.70	4.479	2.39, 2.44	86.4

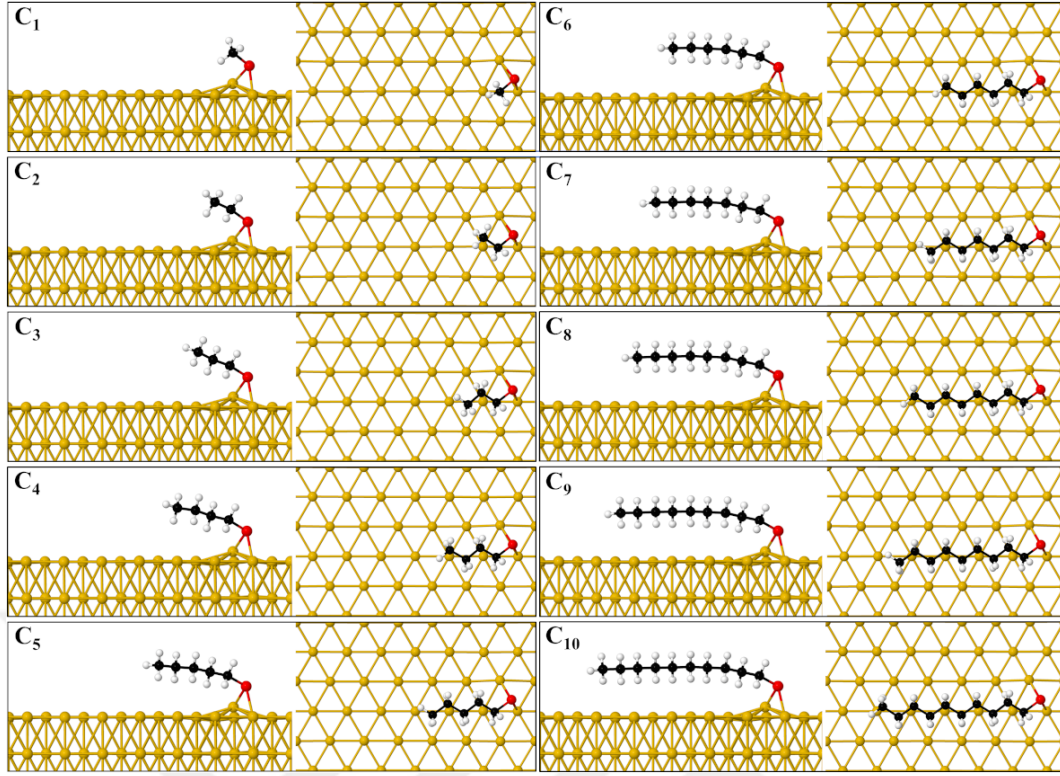
Grafen tabakası ara yüzeyde adsorplanan alkantiyol moleküllerini altın alttaşa yaklaştırarak, alttaşın üst yüzeyinin molekül boyunca içbükey deforme olmasına sebep olmaktadır. Bu yapıdan grafen tabakası kaldırılarak tekrar optimizasyon gerçekleştirildiğinde altın yüzey düzleşmekte ve yine Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da gösterilen morfolojiler elde edilmektedir. Grafen tabakasının kaldırılması, altın yüzeyde kemisorbe ve fizisorbe alkantiyollerin yüzey üzerindeki tutunma yükseklikleri ve yatma açıları üzerinde etkili görünmektedir. Metale tutunan moleküllerin (özellikle C₁ – C₅ için) yatma açıları, grafen ile kaplandıklarında ciddi oranda artmaktadır. Kemisorpsiyon halleri tiyol ucunun metale çapalanması ile gerçekleştiği için grafen varlığı S-Au bağını fizisorpsiyon haline kıyasla daha az etkilemektedir. Grafen tabakasının varlığı, fizisorpsiyon halindeki moleküllerin S-Au uzaklığını özellikle C₁ – C₆ için belirgin şekilde azaltmaktadır. Au(111)/C_n sisteminde fiziksel tutunma halinde alkantiyoller ortalama 2.61 Å S-Au uzaklığında metal üzerinde yüzer pozisyonda dengelenmektedir.

Grafen tabakasının izole moleküllerin üzerinden sökülmesi ile artık sadece altın ile etkileşen moleküllerin adsorpsiyon (kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon) enerjilerinde belirgin

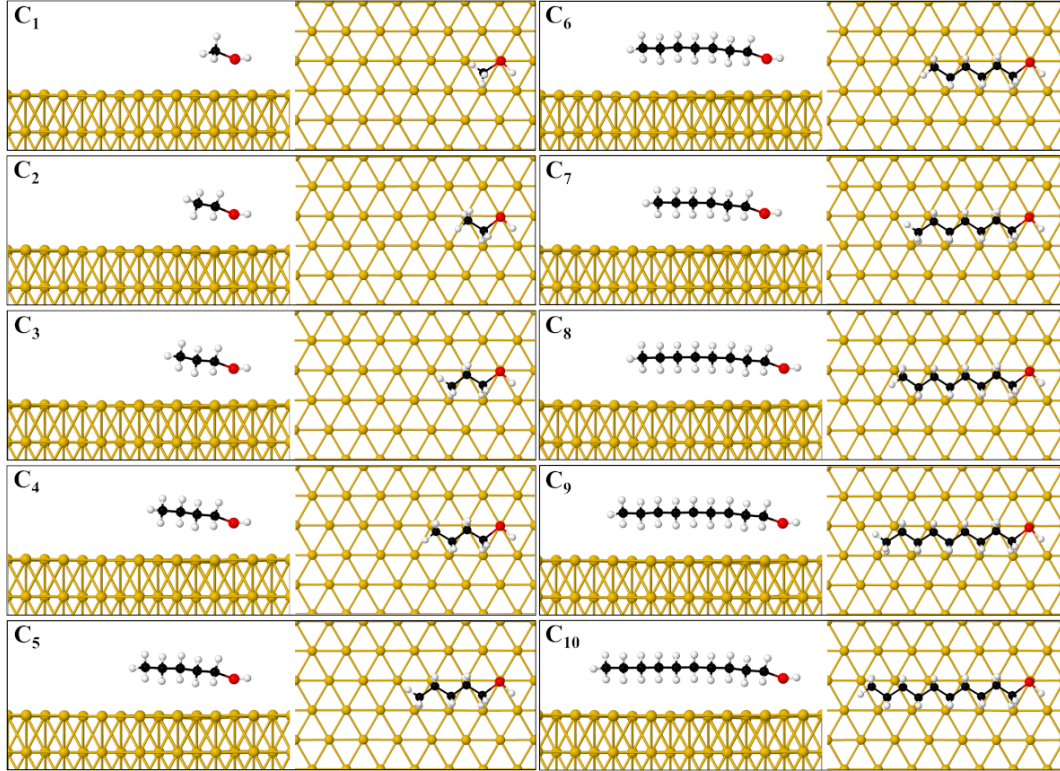
Tablo 4.5: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), izole bir alkantiyolün, altın yüzey ve grafene toplam fizisorpsiyon enerjisi; E_{ads} (G), grafen tabakasının Au(111)/C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au}, kükürt ve altındaki altın atomu arasındaki uzaklık; θ, bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

(7 × 7)-GR19.12° süper örgülü Au(111)/C _n /G yapısında alkantiyol fizisorpsiyonu					
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	h (Å)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
C ₁	-1.33	-55.78	3.307	2.39	83.0
C ₂	-1.35	-53.14	3.389	2.41	84.4
C ₃	-1.39	-50.87	3.341	2.42	85.9
C ₄	-1.47	-48.03	3.447	2.45	86.4
C ₅	-1.62	-45.32	3.514	2.45	87.5
C ₆	-1.85	-42.51	3.533	2.45	87.5
C ₇	-2.34	-36.70	3.771	2.50	87.8
C ₈	-2.64	-34.15	3.897	2.52	88.0
C ₉	-2.97	-29.73	4.231	2.58	88.1
C ₁₀	-3.15	-28.25	4.298	2.60	88.4

şekilde azalış olmaktadır. Grafen tabakası varlığında alkantiyollerin artan adsorpsiyon enerjisi, deneysel olarak rapor edilen metal alttaş üzerindeki KDT üst katmanında yer alan grafen tabakasının moleküler desorpsiyonu önleyici davranışı ile uyumlu görünmektedir [76]. Grafen tabakası varlığında alkantiyollerin zincir uzunluğuna göre kemisorpsiyon enerjilerinin değişimi doğrusallıktan sapmakta iken, grafen kaldırıldığında zincir uzunluğuyla doğrusal bir şekilde mutlak değerce artmaktadır (Tablo 4.6 ve Şekil 4.10). Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n konformasyonlarında alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerinin alkan zincir uzunluğuna göre değişimi toplu olarak Şekil 4.10'da çizilmiştir. Alkantiyollerin altın yüzeyde adsorpsiyon enerjileri, alkan zincirinde artan karbon atomu sayısı ile mutlak değerce doğrusal olarak artmaktadır. (7×7) temiz altın (111) üzerindeki alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin doğrusal regresyonu ile hesaplanan eğimler, kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon halleri için sırasıyla -0.085 eV/n ve -0.100 eV/n olarak elde edildi. Burada SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak elde edilen eğimler ile daha önce PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılarak elde edilen eğimler (aynı sıralama ile, -0.10 eV/n ve -0.12 eV/n) uyumludur [86]. Au(111)/C_n sistemleri grafen ile kaplandığında, C_n adsorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna bağlı doğrusal davranışı



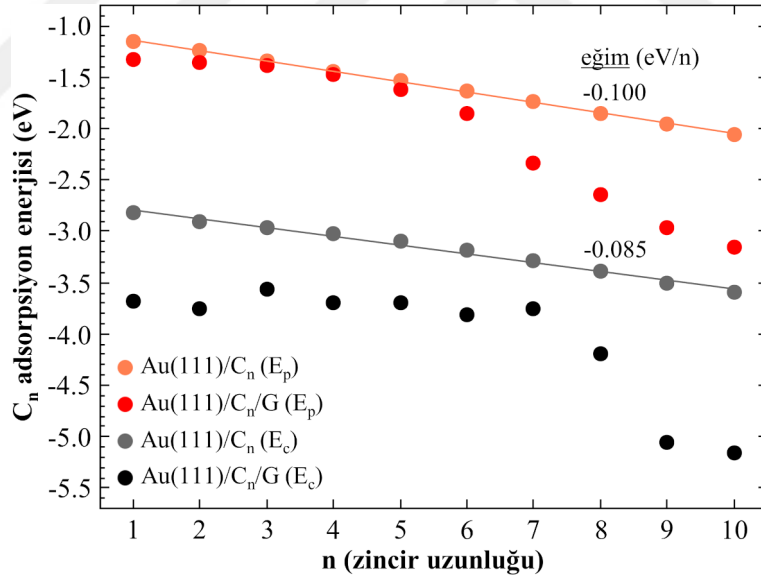
Şekil 4.8: Au(111)-(7 × 7) üzerinde izole alkantiyol kemisorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri.



Şekil 4.9: Au(111)-(7 × 7) üzerinde fizisorbe alkantiyol yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan ve üstten görüntüleri.

Tablo 4.6: Au(111)-(7 × 7) üzerinde izole durumdaki kemisorbe ve fizisorbe alkantiyol yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimizasyon sonuçları: $E_{\text{ads}} (C_n)$, izole bir alkantiyolün, altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi; $d_{\text{S-Au}}$, kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	$E_{\text{ads}} (C_n) (\text{eV})$	$d_{\text{S-Au}} (\text{\AA})$	$\theta (^\circ)$	$E_{\text{ads}} (C_n) (\text{eV})$	$d_{\text{S-Au}} (\text{\AA})$	$\theta (^\circ)$
C_1	-2.82	2.34, 2.40	58.5	-1.15	2.57	71.5
C_2	-2.91	2.35, 2.41	59.2	-1.24	2.60	73.2
C_3	-2.96	2.36, 2.42	64.4	-1.34	2.61	77.8
C_4	-3.03	2.37, 2.43	71.7	-1.44	2.60	80.2
C_5	-3.09	2.36, 2.44	76.9	-1.53	2.61	82.7
C_6	-3.19	2.36, 2.44	79.8	-1.64	2.61	84.1
C_7	-3.29	2.37, 2.44	81.4	-1.74	2.61	85.1
C_8	-3.39	2.36, 2.44	82.7	-1.85	2.61	85.7
C_9	-3.50	2.36, 2.44	83.6	-1.95	2.62	86.3
C_{10}	-3.59	2.37, 2.44	84.5	-2.05	2.62	86.6



Şekil 4.10: (7 × 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/ C_n /G ve Au(111)/ C_n konformasyonlarında, alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p : fizisorpsiyon, E_c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi. Au(111)/ C_n sisteminde verilerin doğrusal regresyon eğim değerleri (eV/n).

değişmektedir. Fizisorpsiyon halinde $C_1 - C_6$ arasına ait veriler grafensiz Au(111)/ C_n kompozisyonunun -0.100 eV/n eğimine yakın bir doğrusallık verebilir. Kemisorpsiyon halinde ise $C_1 - C_8$ arasına ait verilerde karşılık gelen grafensiz Au(111)/ C_n sisteminin -0.085 eV/n eğimine yakın bir doğrusallık düşünülebilir. Her iki halde de doğrusallık 10

karbonlu zincir uzunluğuna yaklaştıkça bozulmaktadır. Bunun sebebi, grafen örtüsünün altın yüzeyine tutunan alkantiyollerin zincir uzunluğu arttıkça daha fazla deforme olması ve esnemenin tabakaya doğrusal olmayan bir biçimde dağılımı olarak açıklanabilir.

4.3 Altın ve Grafen Süper Hücreli Yapılarda İzole Alkantiyollerin Elektronik Özellikleri

İzole alkantiyollerin kemisorpsiyon halinde altın yüzeyi ile veya grafenle bağ kurduğu Au(111)/G/C_n, G/C_n, Au(111)/C_n/G, ve Au(111)/C_n yapılarında tiyole veya grafen tabakasına aktarılan yükü belirlemek için Bader yük analizi yaptık (Tablo 4.7 ve Tablo 4.8). (7 × 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın destekli temiz grafen tabakasındaki karbon atomu sayısı başına (/C) hesaplanan Bader yük değişimi 0.00759 e/C olup, grafen tabakasından altın alttaşa yük transferine işaret etmektedir (Tablo 3.3). Au(111)/G/C_n yapısında grafen üzerinde alkantiyol kemisorpsiyonu sonucunda grafen tabakasından altın ve alkantiyole (C₁ – C₁₀) aktarılan karbon atomu sayısı başına ortalama yük –0.01394 e/C olmaktadır. Dolayısıyla altın alttaş varlığı grafenden diğer bileşenlere transfer edilen yükü ortalama %184 arttırmaktadır. Ayrıca, Tablo 4.7’de görüldüğü gibi grafenden sisteme aktarılan yük alkan zincirine göre anlamlı oranda değişmemektedir. Dolayısıyla, alkantiyole aktarılan yük metantiyolden dekantiyole kadar tüm moleküllerde S-C bağının kurulması ile ilgilidir. Öte yandan, Au(111)/C_n/G konformasyonunda, altın yüzeye kimyasal bağlı alkantiyol molekülünü sararak esneyen grafen tabakasından diğer bileşenlere transfer edilen yük alkan zinciri uzunluğu ile artış göstermektedir.

(7 × 7)-GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n, G/C_n, Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n yapılarda alkantiyollerin tiyol terminalinden kemisorpsiyon ile bağlandığı yüzeylerle arasındaki etkileşim sonucunda kükürt atomundaki yük değişimi ΔQ_S Bader yük analizi yöntemi ile hesaplandı (Tablo 4.8). Negatif ΔQ_S değerleri, kükürtün kimyasal bağ kurarken elektron almasıyla tutarlıdır. Au(111)/G/C_n yapısında altın alttaş kaldırıldığında, grafenden kükürte transfer edilen yükte anlamlı bir değişim olmamaktadır. Sonuçlar tipik S-C bağına işaret etmektedir. Benzer şekilde Au(111)/C_n/G yapısında da grafen örtü kaldırıldığında altın yüzeyden kükürte transfer edilen yükte ciddi oranda bir değişim görülmemektedir. Elde edilen değerler esas olarak tiyol ile altın yüzey arasında kurulan iki S-Au bağının özelliklerini yansıtmaktadır. S-Au bağlarında yük transferi S-C bağındaki yük transferine kıyasla bir miktar daha fazladır. Bu sonuç, üçüncü bileşen olsun ya da olmasın

Tablo 4.7: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper örgüsüyle alkantiyollerin kemisorpsiyon halinde bulunduğu Au(111)/G/C_n , G/C_n ve Au(111)/C_n/G yapılarında grafen tabakasında meydana gelen yük değişimleri (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).

Grafende yük değişimi, ΔQ_G (e/C)			
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G
C ₁	0.013805	0.000177	0.006555
C ₂	0.014445	0.000238	0.006743
C ₃	0.013844	0.000153	0.006757
C ₄	0.013811	0.000124	0.006715
C ₅	0.013899	0.000127	0.006729
C ₆	0.013830	0.000339	0.006803
C ₇	0.013860	0.000111	0.006856
C ₈	0.013813	0.000215	0.007187
C ₉	0.014133	0.000190	0.007436
C ₁₀	0.013967	0.000204	0.007554

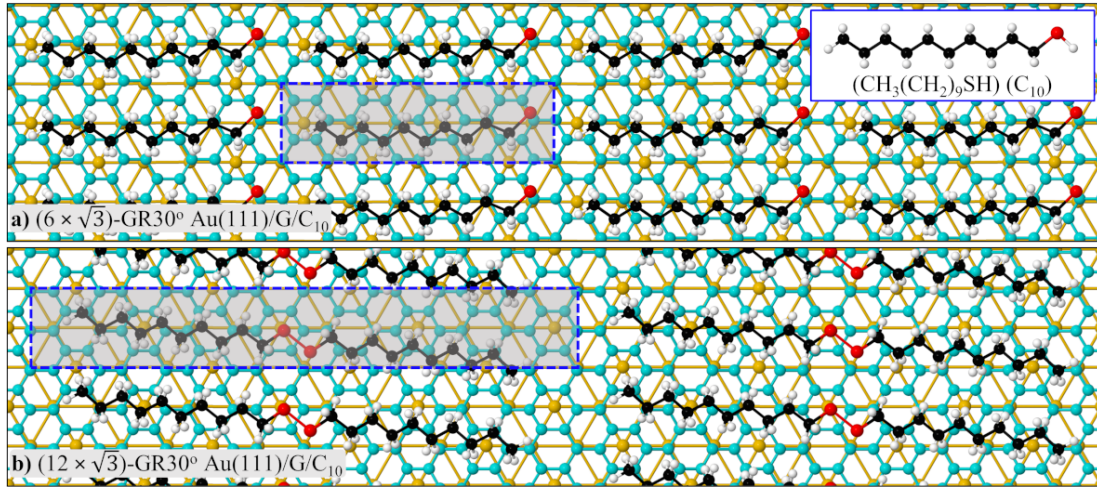
Tablo 4.8: (7×7) -GR19.12° Au(111)/G ortak süper hücreli altın, grafen ve izole alkantiyollerin üçlü ve ikili hetero katmanlı yapılarında tiyol terminalinden kemisorbe alkantiyol moleküllerinin kükürt atomu üzerindeki yük değişimleri (ΔQ_S).

Kükürtte yük değişimi, ΔQ_S (e)				
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G	Au(111)/C _n
C ₁	-0.028813	-0.044971	-0.080127	-0.065550
C ₂	-0.058679	-0.070862	-0.086349	-0.097731
C ₃	-0.068665	-0.056974	-0.101053	-0.090567
C ₄	-0.050614	-0.055045	-0.093195	-0.095430
C ₅	-0.051193	-0.056100	-0.110918	-0.096993
C ₆	-0.050207	-0.085097	-0.114508	-0.097834
C ₇	-0.049240	-0.057102	-0.116460	-0.094729
C ₈	-0.050082	-0.068285	-0.118789	-0.095935
C ₉	-0.044812	-0.067153	-0.115408	-0.095404
C ₁₀	-0.063590	-0.076658	-0.125686	-0.094090

alkantiyollerin altın yüzeye grafene kıyasla daha güçlü tutunduğunu göstermektedir.

5. ALTIN DESTEKLİ GRAFEN VE ÇİZGİLİ FAZLI ALKANTİYOL HETERO KATMAN KONFORMASYONLARI

Alkantiyol çizgili faz yapıları (pin-striped phases), moleküllerin yüzey üzerine yatık pozisyonda tiyol ucundan tutunduğu ve paralel şeritler halinde bir düzen oluşturduğu düşük yoğunluklu KDT formasyonlarıdır. Deneysel olarak, Au(111) yüzeyinde alkantiyoller çizgili fazda, $(p \times \sqrt{3})$ dikdörtgen birim hücre periyodikliğine sahiptir [177–180]. Bu hücrede p periyodikliği yüzey altın atomları sırasını takip etmektedir ve alkan zincir uzunluğu ile alkantiyol kaplama yoğunluğuna bağlıdır. Deneysel olarak, Lee ve diğerleri tarafından Au(111) yüzeyinde taramalı tünelleme mikroskopisi (STM) ile belirlenmiş $(5 \times \sqrt{3})$ hücreli oktantiyol çizgili faz yapısı raporlanmıştır [181]. Dekantiyol molekülünün tiyol terminallerinin birbirlerine bakacak şekilde altın yüzeyinde alterne olması, $(11 \times \sqrt{3})$ birim hücre periyodikliğindeki en düşük yoğunluklu tek tabakalara (β fazı) karşılık gelmektedir [177, 179, 180]. β fazının, farklı deney grupları tarafından $(11.5 \times \sqrt{3})$ birim hücreli olarak tanımlandığı da duyurulmuştur. Deneysel veriler sonucunda beta fazının periyoditesindeki sapmanın altın yüzeyinin yeniden yapılandırılmış (reconstructed) ya da yapılandırılmamış (unreconstructed) olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.1: Au(111) destekli grafen üzerinde a) $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve b) $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30°

Au(111)/G ortak yüzey hücreleriyle dekantiyol kemisorpsiyon çizgili faz yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin üstten görüntüleri. Altın yüzey tabakası altın renk, grafen tabakası turkuaz renk, alkan zinciri siyah renk ve kükürt atomu kırmızı renk ile gösterilmektedir. Sağ üst iç çerçevede gaz fazı dekantiyol (C₁₀) molekülü şematik olarak verilmiştir. Optimize edilmiş $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n hetero katmanlı yapılarda kemisorbe dekantiyoller arası dimerleşme sonucunda disülfid bağ oluşumu görülmektedir. Ayrıca, üç bileşenli hetero katmanlı yapıların ortak periyodiklikleri a) ve b) panellerindeki kesikli mavi çizgiler ile belirtilmiştir.

Burada yer alan süper örgülerin çekirdeğini daha önce Şekil 3.2—b’de yer alan $(3 \times$

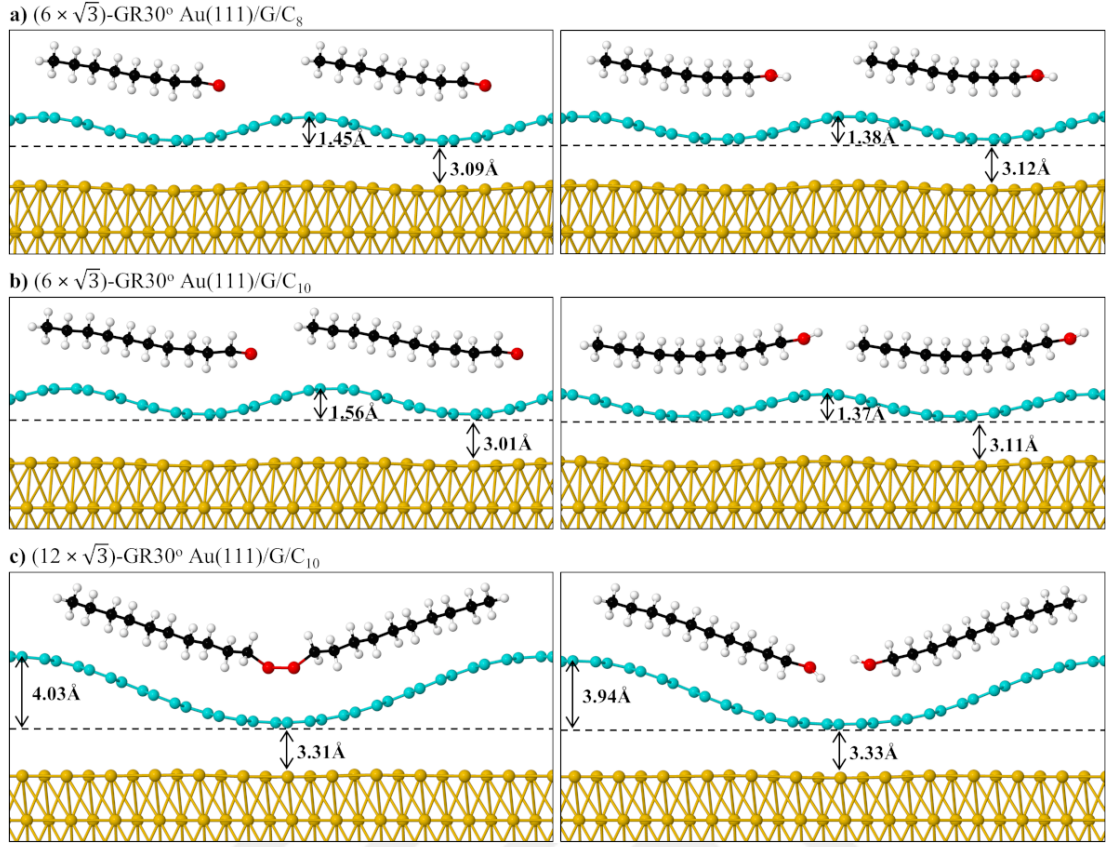
$\sqrt{3}$ -GR30° Au(111)/G ortak hücresi oluşturmaktadır. Dolayısıyla $(3 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinin birinci öteleme vektörünün tam sayı katlarında farklı periyodiklikte alkantiyol çizgili faz yapılarının eldesi mümkün görünmektedir. Bu bölümde dekantiyol molekülünün $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücrelerinde iki olası çizgili faz adsorpsiyon konfigürasyonu düşünüldü. $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° periyodikliği ile bir dekantiyol molekülü yatay pozisyonda Au(111)/G/C₁₀ yapısında grafene, Au(111)/C₁₀/G yapısında ise altın yüzeye tiyol terminallerinden bağlanacak şekilde yerleşebilir. Bu düzende her bir molekülün tiyol başı bir sonraki molekülün kuyruğunu görmektedir (başa kuyruk) (Şekil 5.1–a). $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde ise iki dekantiyol molekülünün tiyol terminalleri birbirlerine dönük şekilde (başa baş) konumlandırıldı (Şekil 5.1–b). Ayrıca, $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde oktantiyol çizgili fazlı adsorpsiyon halleri de ele alındı.

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücrelerinin SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimize edilmiş geometrilerinde örgü öteleme vektörleri, sırasıyla 16.46 Å ve 32.92 Å boylarında hesaplanmıştır. Bu değerler, altın, grafen ve alkan katmanlardan oluşan üç bileşenli yapıların dekantiyol çizgili faz hallerinde elde edilebilecek en küçük ortak hücre boyutlarını yansıtmaktadır. Grafen tabaka yok iken, altın üzerinde çizgili fazlı alkantiyoller için oktantiyollerin başa kuyruk düzende $(5 \times \sqrt{3})$ hücresi ve dekantiyollerin başa baş düzende $(11 \pm 0.5 \times \sqrt{3})$ hücresi deneysel olarak gözlemlenebilen yapılardır [178,180–182].

5.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonlarında, moleküllerin grafen üzerindeki tutunma geometrileri (Şekil 5.2), izole durum morfolojilerine (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) göre oldukça değişmektedir. Çizgili faz hallerinde komşu alkantiyoller arası mesafenin her iki hücrede $\sqrt{3}$ doğrultusunda daralması (4.75 Å) ile etkinleşen moleküller arası zincir-zincir etkileşimleri neticesinde, moleküllerin tiyol terminallerini izole hale kıyasla grafen tabakasından uzaklaştırarak yüzer pozisyonda adsorpsiyona yönlendirmektedir.

DFT yöntemiyle vdW dahilinde optimize edilen $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli çizgili faz alkantiyol adsorpsiyon hallerinin tümünde tiyol terminalindeki kükürt atomu



Şekil 5.2: Au(111)/G/C_n konformasyonunda **a)** $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücrelerinde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) oktantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, **b)** $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücrelerinde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, **c)** $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücrelerinde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa baş) yapıları gösterilmektedir. Faz yapılarının karşılaştırılması için, **a)** ve **b)** panellerinde $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır.

grafen tabakasında en yakın karbon atomu üzerinde konumlanmaktadır. Yüzey hücrelerinin $\sqrt{3}$ ile temsil edilen doğrultuda nispeten dar oluşu molekül-molekül etkileşimlerinin alkil zinciri boyunca etkinliğini artırmaktadır. Moleküller arası etkileşime ek olarak moleküllerin iki ucunun grafene tutunmasının farklılığı grafen tabakasında moleküllerin zincir doğrultusu boyunca bir dalgalanmayı da beraberinde getirmektedir. Çizgili faz kemisorpsiyon hallerinde oktantiyol ve dekantiyol molekülleri ile grafen arasındaki bağ mesafeleri, izole durumlarında elde edilen kimyasal bağdan (1.96 Å) oldukça fazladır. Bağ uzunluklarındaki artış, moleküllerin grafen üzerindeki adsorpsiyon enerjilerindeki mutlak değerce azalmayla uyumludur (Tablo 5.1). Fizisorpsiyon durumunda ise, moleküllerin grafenle kurdukları bağ, izole hallerindeki bağ (~ 3.5 Å) ile hemen hemen aynıdır. Bu bulgu, izole ve çizgili fazlı alkantiyollerin grafen tabakası üzerindeki fizisorpsiyon enerjilerinin yakın değerlerde elde edilmesiyle örtüşmektedir (Tablo 4.2 ve Tablo 5.1). Tiyol

grubundan hidrojeni koparılmış alkantiyoller çizgili faz yoğunluğunda grafene güçlü bir bağ kuramamalarına rağmen, moleküllerin fizisorpsiyon enerjileri ile karşılaştırıldığında, kemisorpsiyon enerjilerinin mutlak değerce daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 5.1 ve Tablo 5.2). Ayrıca moleküler zincir uzunluğunun artışına bağlı olarak, dekantiyollerin grafen tabakası üzerindeki adsorpsiyon enerjileri mutlak değerce daha fazladır. $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli çizgili faz yapılarında alkantiyol moleküllerinin yatma açıları, kükürt atomunun grafenle bağ kuramaması ile bağlantılı olarak, fizisorbe alkantiyollerde nispeten daha fazladır. Bu sonuca yol açan önemli bir faktör ise grafende meydana gelen dalgalanma ve moleküllerin dalga tepesine göre adsorpsiyon konumlarıdır. Özellikle, dekantiyolün fizisorpsiyonunda yatma açısı diğerlerine kıyasla en fazladır. Genellikle moleküllerin kuyruk kısımları grafenin dalgalı yapısının tepe noktalarına denk gelmektedir. Tiyol çapa grubunun grafen ile etkileşimlerine bağlı olarak alkantiyollerin kemisorpsiyon hallerinde grafende meydana gelen dalga yüksekliğinin fizisorpsiyonal hallerine kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 5.1: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde çizgili fazlı alkantiyolün (C_n, n = 8 ve 10) adsorpsiyon enerjileri; E_{ads} (G/C_n), oktantiyol ve dekantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-C}, kükürt ile grafendeki en yakın karbon arasındaki uzaklık; θ, moleküllerin Au(111) yüzey normaline göre yatma açısı olarak tanımlanmaktadır.

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak örgülü Au(111)/G/C _n yapısı				
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	d _{S-C} (Å)	θ (°)
Kemisorpsiyon				
C ₈	-1.45	-54.15	3.06	81.6
C ₁₀	-1.65	-51.55	3.25	82.6
Fizisorpsiyon				
C ₈	-1.30	-55.21	3.53	85.0
C ₁₀	-1.51	-56.09	3.50	91.7

$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak çizgili faz hücresinde, dekantiyollerin grafen üzerindeki başa baş düzenli adsorpsiyon geometrileri, $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° periyodikliğindeki başa kuyruk düzenine kıyasla oldukça farklıdır. Moleküllerin başa baş konfigürasyonda yerleştirilmesi sonrasında gerçekleştirilen vdW-DFT optimizasyon hesaplamaları sonucunda tiyol gruplarından hidrojeni sökülmiş dekantiyollerin karşılıklı duran kükürt atomları arasında disülfid bağının

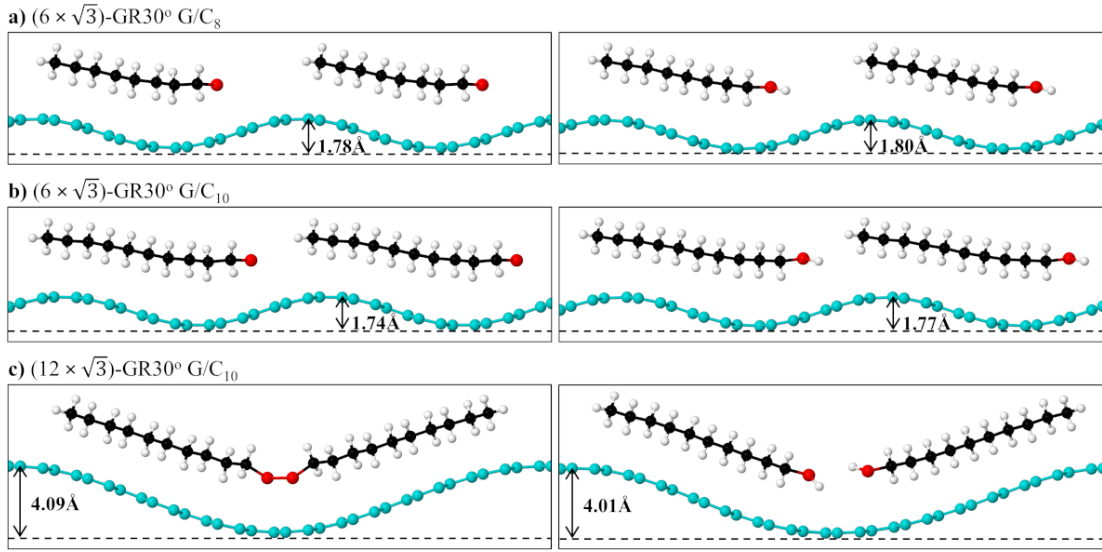
Tablo 5.2: $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın altta destekli grafen üzerinde çizgili fazlı dekantiyolün (C₁₀) adsorpsiyon enerjileri; E_{ads} (G/C_n), dekantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-C}, kükürt ile grafendeki en yakın karbon arasındaki uzaklık; θ, moleküllerin Au(111) yüzey normaline göre yatma açısı olarak tanımlanmaktadır.

(12 × √3)-GR30° ortak örgülü Au(111)/G/C _n yapısı				
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	d _{S-C} (Å)	θ (°)
Kemisorpsiyon				
C ₁₀	-2.51	-33.99	3.35/3.34	71.9/71.7
Fizisorpsiyon				
C ₁₀	-1.45	-35.89	3.46/3.63	71.7/72.8

oluştugu gösterildi (Şekil 5.1–b ve Şekil 5.2–c). Disülfid bağı, protein yapısındaki sistein (cysteine) birimlerindeki tiyol terminallerinin oksidasyonları sonucu kurulan, biyolojik ve kimyasal süreçlerde yer alan önemli bir kovalent bağıdır. Literatürde bu kapsamda organik/inorganik moleküler yapılar arasında simetrik/antisimetrik disülfid bağ oluşum mekanizmalarına yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda, farklı birçok tepkime basamağı raporlanmıştır [183–189]. Molekül iskeletlerine bağlı olmakla birlikte, moleküler disülfid (R–S–S–R) bağ uzunluğunun yaklaşık olarak 2.0 Å ve moleküller arası disülfid bağ kırılma enerjisinin (bond dissociative energy) 40 – 70 kcal/mol civarında değiştiği birçok hesaplamalı [190–194] çalışmada duyurulmuştur. $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak süper hücreli dekantiyol adsorpsiyon konformasyonunda, dimerleşen dekantiyoller arasında kurulan disülfid bağı 2.03 Å ve moleküller arası bağ kırılma enerjisi 1.91 eV (44.04 kcal/mol) olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu hesaplama sonuçlarının önceki çalışmalara ait verilerle iyi bir uyum sergilediği görülmektedir. Dolayısıyla, dekantiyollerin başa baş konformasyonda altın destekli grafene kemisorpsiyonunun R–S–S–R disülfid bağı $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° çizgili fazı ile sonuçlanacağı ifade edilebilir. Disülfid bağı, dekantiyol kükürt atomlarının grafenin bal peteği boşluklarına (hollow) konumlanmasına sebep olmaktadır (Şekil 5.1–b). Fizisorpsiyon halinde ise dekantiyollerin kükürt atomları başa kuyruk düzeninde olduğu gibi grafendeki en yakın karbon atomu üzerinde konumlanmaktadır.

$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° periyodikliğinde dekantiyollerin fizisorpsiyon enerjisi $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak hücreli çizgili faz yapılarında elde edilen sonuçlara göre azalırken, kemisorpsiyon enerjilerinde önemli bir artış görülmektedir. Buna göre, fizisorpsiyon halleri arasında

başa kuyruk dizilimi adsorpsiyon enerjileri açısından daha tercih edilir görünürken alkantiyollerin disülfid bağı kurduğu başa baş kemisorpsiyon konfigürasyonları mevcut tüm olasılıklar arasında altın destekli grafene en kuvvetli bağlanmayı sağlayan yapı olarak ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte grafenin altın yüzeyine tutunması $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° yapılarında daha güçlüdür. Dolayısıyla, molekülerin aynı yönelimli olduğu bu fazlarda grafenin altın yüzeyine en yakın yerinden ölçülen yüksekliği temiz grafenin Au(111) üzerinde raporlanmış 3.2 Å [160] deneysel değerinden küçüktür.



Şekil 5.3: Serbest grafen üzerinde alkantiyol (G/C_n) çizgili fazlı adsorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrileri. $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde (altın alttaş silinmiş olarak) grafen üzerindeki kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) **a)** oktantiyol ve **b)** dekantiyol çizgili faz yapıları, **c)** $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde (altın alttaş silinmiş olarak) grafen üzerindeki kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz yapıları. Faz yapılarının karşılaştırılması için, **a)** ve **b)** panellerinde $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır.

Alkantiyollerin çizgili fazlı Au(111)/ G/C_n yapılarında grafende meydana gelen morfolojik dalgalanma moleküllerin yüzey üzerinde dizilime bağlıdır. Dekantiyollerin $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde başa baş dizilimi $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde başa kuyruk dizilimine kıyasla grafende daha yüksek genlikli ve uzun dalga boylu yapısal ondülasyona sebep olmaktadır. Şekil 5.2’de gösterilen optimize geometrilerde, $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde karşılıklı duran tiyol gruplarının grafen tabakasını içbükey yönlendirmesine bağlı olarak elde edilen genlikler 4 Å’a kadar yükselmektedir. Au(111)/G yapısında düzlemsel formda altına tutunan temiz grafenin, hem $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° hem de $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hesaplama hücresindeki karbon atomu sayısı başına adsorpsiyon enerjileri yaklaşık -64 meV/C olarak belirlendi. Au(111)/ G/C_n çizgili faz formasyonlarında ise

Tablo 5.3: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücrelerinde serbest grafen üzerinde alkantiyol (G/C_n) çizgili fazlı adsorpsiyon yapılarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), serbest grafen üzerinde çizgili fazlı alkantiyolün (C_n , $n = 8$ ve 10) kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; d_{S-C} , kükürt ile grafendeki en yakın karbon arasındaki uzaklık; θ , alkantiyol molekülünün düzlemsel yüzey normaline göre yatma açısıdır.

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü G/C_n yapısında alkantiyoller						
C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	E_{ads} (C_n) (eV)	d_{S-C} (Å)	θ (°)	E_{ads} (C_n) (eV)	d_{S-C} (Å)	θ (°)
C_8	-1.05	3.35	82.2	-0.86	3.63	81.1
C_{10}	-1.21	3.34	83.7	-1.02	3.64	83.8
$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü G/C_n yapısında alkantiyoller						
C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	E_{ads} (C_n) (eV)	d_{S-C} (Å)	θ (°)	E_{ads} (C_n) (eV)	d_{S-C} (Å)	θ (°)
C_{10}	-1.87	3.35/3.37	71.9/71.8	-1.07	3.44/3.69	71.9/73.7

molekül-grafen etkileşimi sebebiyle hem grafen morfolojik olarak dalgalı bir şekil almakta hem de grafenin altın yüzeye tutunması dalga genliğine bağlı olarak zayıflamaktadır (Tablo 5.1 ve Tablo 5.2).

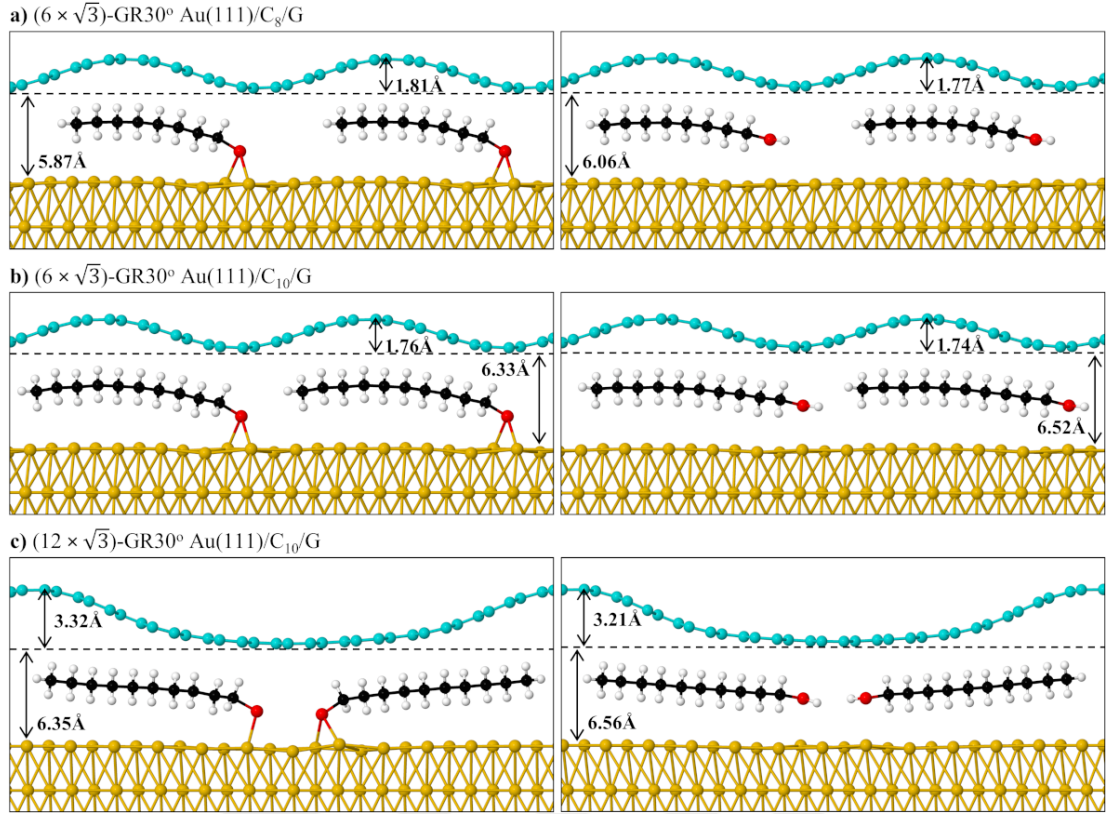
Altın alttaşın grafen-alkantiyol etkileşmesi üzerindeki etkisini ortaya çıkarabilmek için aynı periyodikliklerde serbest grafen üzerinde alkantiyol adsorpsiyonu ele alındı (Şekil 5.3). $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G hesaplama hücrelerinde Au(111) katmanı kaldırıldığında, geriye kalan grafen üzerinde alkantiyol (G/C_n) adsorpsiyon sisteminin enerjetik ve morfolojik özelliklerinde önemli farklılıklar meydana gelmektedir (Tablo 5.3). İlk olarak, altın alttaşın kaldırılması, serbest grafen tabakasındaki dalgalanma genliğini tüm haller için arttırmaktadır. İkinci olarak, altın desteği grafene alkantiyol adsorpsiyon enerjilerini mutlak değerce ciddi oranda pozitif yönde etkilemektedir. Dolayısıyla, serbest grafene kıyasla altın destekli grafen üzerinde alkantiyoller daha kararlı çizgili fazlı KDT yapıları oluşturabilir. Bu sonuçlarla bağlantılı olarak, altın desteği yokluğunda alkantiyoller grafene ortalamada ölçülebilir miktarda uzaklaşmaktadır. $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak örgüsünde başa kuyruk diziliminde Au(111)/ G/C_n yapısından altın destek kaldırıldığında, serbest grafen üzerinde kemisorpsiyon halindeki alkantiyollerin yatma açılarında artış, fizisorpsiyon halindeki alkantiyollerin yatma açılarında ise azalma görülmektedir. $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde başa baş dizilimde altın alttaş desteksiz serbest grafen üzerinde tüm alkantiyol adsorpsiyonu hallerinde yatma açılarında önemli bir farklılık bulunmamaktadır. Ayrıca, $(12$

$\times \sqrt{3}$)-GR30° G/C_n yapısında başa baş halde kemisorpsiyon halindeki dekantiyoller arası kurulan disülfid bağı varlığını korumaktadır (Şekil 5.3–c).

5.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonlarında, altın ve grafen ara yüzeyinde altına tutunan alkantiyollerin çizgili faz yapıları vdW-DFT hesaplamaları kullanılarak optimize edildi (Şekil 5.4). Au(111) üzerine tutunan alkantiyoller aynı zamanda üstte grafen tabakasıyla da etkileştiğinden dolayı hesaplanan adsorpsiyon enerjileri Au(111)/G/C_n formasyonlarına kıyasla mutlak değerce oldukça yüksektir (Tablo 5.4 ve Tablo 5.5). Moleküler zincir uzunluğu ile alkantiyollerin arayüzde adsorpsiyon enerjileri arasındaki pozitif bir korelasyon bulunmaktadır. İzole adsorpsiyon geometrilerine benzer şekilde, çizgili fazlı $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak hücreli konformasyonlarda alkantiyoller altın yüzeyi üzerinde kemisorpsiyon halinde köprü ve fizisorpsiyon halinde üst konumlarına yerleşmektedir. $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücreli kemisorpsiyon hallerinde ise altın yüzeyine kimyasal bağlanan dekantiyollerden birinin tiyol ucu tek bir altın atomu üzerine yönelirken, diğer dekantiyol molekülünün tiyol ucu yüzey üzerinde iki altın atomu ile bağ yapmaktadır. Aynı hücrede fizisorpsiyon halinde dekantiyollerin karşılıklı duran kükürt atomları altın yüzeyinde üst konumda adsorbe olmaktadır. Au(111)/C_n/G yapısında en kuvvetli bağlanmayı veren sistem dekantiyollerin aynı yöne bakacak şekilde başa kuyruk dizilimi ile $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak hücresinde kemisorpsiyon halleridir. Bununla kıyaslandığında, $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde tiyol uçlarının karşılıklı baktığı başa baş düzeninde bir dekantiyolün grafen ve altın yüzeye toplam adsorpsiyon enerjisi mutlak değerce 0.24 eV daha düşüktür. Kemisorpsiyon hallerinde moleküller tiyol ucu ile altın yüzeyine çapalı iken alkan zinciri altın yüzeyi ile etkileşerek moleküllerin ana ekseninin bükülmesine sebep olmaktadır. Bu bükülmeye rağmen kemisorpsiyon hallerinde moleküllerin altın yüzeye net yatma açıları fizisorpsiyon hallerine kıyasla daha düşük olmaktadır. Ayrıca fizisorpsiyon kemisorpsiyona kıyasla daha zayıf tutunma verdiği için fizisorpsiyon halinde doğal olarak kükürt atomu ile en yakın altın atomu arasındaki uzaklık kovalent bağ uzunluğundan büyük olmaktadır.

Au(111)/C_n/G yapısında en üstte yer alan grafen örtüsü alttaki alkantiyol çizgili faz adsorpsiyon sisteminin geometrisini takip ederek ve tiyol gruplarının üstünde dip yapacak şekilde dalgalanmaktadır. Bu dalgalanmalar, $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° geometrisinde $(12 \times$



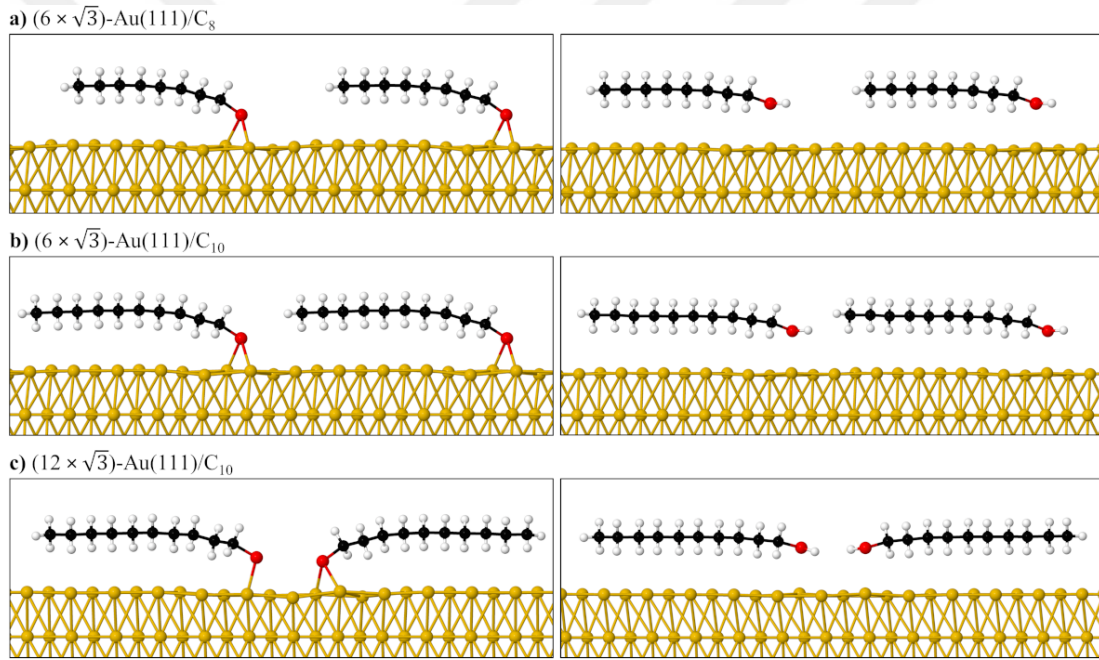
Şekil 5.4: Au(111)/C_n/G konformasyonunda **a)** $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücrelerinde arayüzde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) oktantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, **b)** $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücrelerinde arayüzde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa kuyruk) yapıları, **c)** $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak hücrelerinde arayüzde kemisorbe (solda) ve fizisorbe (sağda) dekantiyol çizgili faz (başa baş) yapıları gösterilmektedir. Faz yapılarının karşılaştırılması için, **a)** ve **b)** panellerinde $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır.

Tablo 5.4: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: $E_{\text{ads}}(C_n)$, altın ve grafen arayüzünde çizgili fazlı alkantiyolün (C_n, n = 8 ve 10) altın yüzeyine ve grafen üst katmanına toplam adsorpsiyon enerjileri; $E_{\text{ads}}(G)$, grafenin Au(111)/C_n sistemi üzerindeki adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); $d_{\text{S-Au}}$, kükürt ve en yakın altın atomları arasındaki S-Au uzaklıkları; θ , moleküllerin Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak örgülü Au(111)/C _n /G yapısı				
C _n	$E_{\text{ads}}(C_n)$ (eV)	$E_{\text{ads}}(G)$ (meV/C)	$d_{\text{S-Au}}$ (Å)	θ (°)
Kemisorpsiyon				
C ₈	-3.89	-32.02	2.45, 2.48	80.3
C ₁₀	-4.07	-31.30	2.44, 2.48	83.0
Fizisorpsiyon				
C ₈	-2.05	-29.87	2.79	85.0
C ₁₀	-2.38	-31.05	2.77	85.3

Tablo 5.5: $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın ve grafen arayüzünde çizgili fazlı dekantiyolün (C₁₀) altın yüzeyine ve grafen üst katmanına toplam adsorpsiyon enerjileri; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C_n sistemi üzerindeki adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); d_{S-Au}, kükürt ve en yakın altın atomları arasındaki S-Au uzaklıkları; θ, moleküllerin Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak örgülü Au(111)/C _n /G yapısı				
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
Kemisorpsiyon				
C ₁₀	-3.83	-25.36	2.35/2.45, 2.46	80.6/81.5
Fizisorpsiyon				
C ₁₀	-2.18	-27.22	2.93/2.92	84.9/84.7



Şekil 5.5: Au(111)- $(6 \times \sqrt{3})$ yüzey hücresinde **a)** oktantiyol, **b)** dekantiyol ve Au(111)- $(12 \times \sqrt{3})$ yüzey hücresinde **c)** dekantiyol adsorpsiyon yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılan DFT hesaplamaları ile optimize edilmiş geometrileri. Her panelde alkantiyollerin kemisorpsiyon halleri solda ve fizisorpsiyon halleri sağda gösterilmektedir. Faz yapılarının karşılaştırılması için, **a)** ve **b)** panellerinde $(6 \times \sqrt{3})$ periyodikliği iki kez tekrarlanmıştır.

$\sqrt{3}$ -GR30° geometrisine kıyasla daha düşük genlikli olarak gerçekleşmektedir. Ayrıca, kemisorpsiyon hallerinde fizisorpsiyona kıyasla hem ana moleküler eksenlerde bükümenin fazlalığı hem de yatma açılarının düşüklüğü sebebiyle grafendeki dalga genlikleri daha yüksek olmaktadır. $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücresinde grafen tabakasının ara yüzeyde alttaşa kemisorbe ve fizisorbe dekantiyol moleküllerinin tiyol terminalleri ile etkileşerek yaklaştığı bölgede nispeten düzleşmesi, $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° geometrisine kıyasla grafendeki dalgalanma

boyunu iki katına uzatmaktadır. Grafenin Au(111) yüzeyinden yüksekliği ve alkantiyollere ortalama uzaklığı arttıkça, grafenin Au(111)/C_n sistemine ortalama adsorpsiyon enerjisini (karbon atomu sayısı başına) mutlak değerce azaltmaktadır. Grafen tabakasının en kuvvetli tutunduğu sistemler alkantiyollerin aynı yönlü başa kuyruk düzeninde dizildiği ($6 \times \sqrt{3}$)-GR30° çizgili faz morfolojileridir.

Tablo 5.6: Au(111)-($6 \times \sqrt{3}$) ve Au(111)-($12 \times \sqrt{3}$) yüzey hücreleri üzerinde tiyol çizgili faz yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile elde edilen enerjetik ve yapısal parametreleri: E_{ads} (C_n), alkantiyollerin altın yüzeyindeki adsorpsiyon enerjisi; d_{S-Au}, kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; θ, alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

Au(111)-($6 \times \sqrt{3}$) yüzey hücresinde alkantiyoller						
C _n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	E _{ads} (C _n) (eV)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)	E _{ads} (C _n) (eV)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
C ₈	-2.84	2.44, 2.45	79.9	-1.39	2.79	85.2
C ₁₀	-3.20	2.45, 2.47	82.9	-1.67	2.72	85.4
Au(111)-($12 \times \sqrt{3}$) yüzey hücresinde alkantiyoller						
C _n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	E _{ads} (C _n) (eV)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)	E _{ads} (C _n) (eV)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
C ₁₀	-3.19	2.34/2.44, 2.45	83.6/82.5	-1.61	2.92/2.89	86.9/86.4

Grafen tabakasının alkantiyollerin altın yüzeyi üzerinde adsorpsiyon karakteristiklerini nasıl etkilediğini ortaya çıkarabilmek için aynı periyodikliklerde serbest altın (111) üzerinde alkantiyol adsorpsiyonu ele alındı (Şekil 5.5). Grafen örtüsünün Au(111)/C_n/G çizgili faz yapıları üzerinden silinmesi alkantiyollerin Au(111) üstünde hem kemisorpsiyon hem fizisorpsiyon denge konumlarında bir fark meydana getirmemektedir. Grafenin kaldırılması alkantiyollerin altın yüzeyle kurdukları bağların çok küçük bir miktar kışalmasına ve yatma açılarının (en fazla 2 dereceye kadar) azalmasına sebep olmaktadır (Tablo 5.6). Grafen tabakasının yokluğunda, alkantiyollerin artık sadece altın ile etkileşmesi sebebiyle hesaplanan adsorpsiyon enerjilerinin tipik alkantiyol-altın adsorpsiyon enerjilerine dönüşmesine yol açmaktadır. Au(111)/C_n çizgili fazları için SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan alkantiyol adsorpsiyon enerjileri literatür ile uyumludur [86].

5.3 Altın ve Grafen Süper Hücreli Yapılarda Çizgili Faz Durumundaki Alkantiyollerin Elektronik Özellikleri

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücrelerinde alkantiyollerin çizgili fazlı kemisorpsiyon halinde bulunduğu Au(111)/G/C_n, G/C_n ve Au(111)/C_n/G, morfolojilerinde grafen tabakasına aktarılan yükü Bader yük analizi metodu ile belirledik (Tablo 5.7). Daha önceki bölümlerde farklı altın-grafen ortak süper hücrelerinde olduğu gibi temiz grafenden altın yüzeyine doğru gerçekleşen yük transferi (grafenin p tipi katkılanması) $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak hücrelerinde de grafen tabakasındaki karbon atomu sayısı başına sırasıyla, ΔQ : 0.006670 e/C ve ΔQ : 0.006796 e/C değerleri ile hesaplandı. Aradaki küçük fark kullanılan vdW-DFT ve Bader analizi yöntemlerinin hata payı sınırları içindedir. Altın alttaş destekli hetero katmanlı yapılarda grafen tabakasının adsorpsiyon geometrisinin, grafenden diğer bileşenlere aktarılan yük miktarı üzerinde etkili olduğu görünmektedir (Tablo 5.7). Au(111)/G/C_n konformasyonlarında grafenin altın yüzeyi ile doğrudan etkileşimi, G/C_n ve Au(111)/C_n/G konfigürasyonlarına kıyasla, tabakadan diğer bileşenlere aktarılan yük miktarının daha fazla olmasına sebep olmaktadır. Buna göre, altın desteği üzerindeki grafene alkantiyol adsorpsiyonu halinde grafenin p-tipi katkılanmasının güçleneceği ve dolayısıyla Dirac noktasına göre Fermi enerjisindeki kaymanın artacağı ortaya çıkmaktadır. Altın destek kaldırıldığında, $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücreli G/C_n kompozisyonunda alkantiyoller arasında disülfid bağı oluşumunda elde edilen hesaplama sonuçları, grafene çok küçük bir miktar yük transferi gerçekleşmesi olarak yorumlanabilir.

Alkantiyollerin kemisorpsiyonla grafene veya altın yüzeyine bağlanması esas itibarıyla tiyol ucunda elektronik yükün dağılımındaki değişime bağlıdır. Bu nedenle, $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücreli Au(111)/G/C_n, G/C_n, Au(111)/C_n/G, ve Au(111)/C_n kompozisyonlarında alkantiyol kemisorpsiyonun kükürt atomu etrafındaki yükü ne kadar değiştirdiğini belirlemek için Bader yük analizi gerçekleştirdik (Tablo 5.8). Tiyol grupları hidroksil gruplarına benzer şekilde etkileştikleri yüzeylerin oksidasyonuna sebep olmaktadır. Alkantiyollerin hidrojeni ayrılmış tiyol ucundan altın ya da grafenle kimyasal etkileşimleri sonucunda hesaplanan negatif değerler, incelenen tüm yapılarda kükürt atomlarına doğru elektron transferi gerçekleşmesiyle uyumludur. Moleküllerin izole durumlarıyla karşılaştırıldığında, çizgili faz konformasyonlarında moleküller arası

Tablo 5.7: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücrelerinde çizgili fazlı kemisorbe alkantiyollerin Au(111)/G/C_n, G/C_n ve Au(111)/C_n/G kompozisyonlarında grafendeki yük değişimi (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).

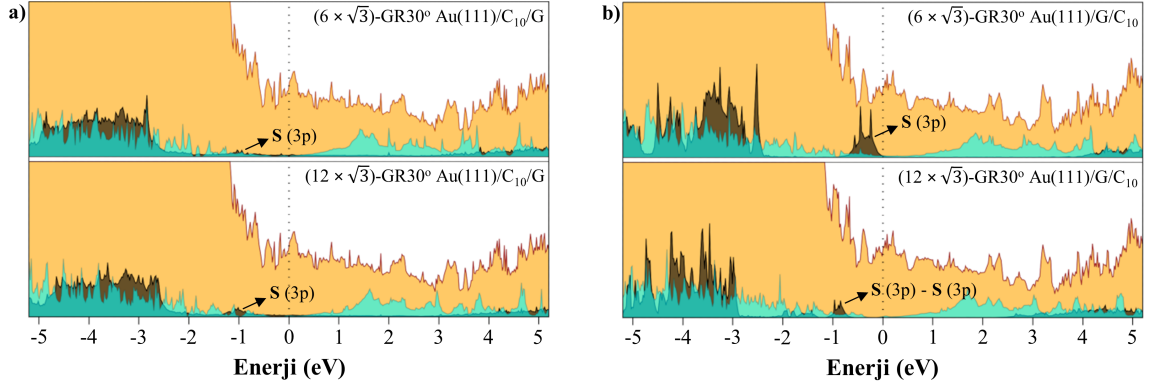
Grafene gerçekleşen yük transferi, ΔQ_G (e/C)			
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G
$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü yapılar			
C ₈	0.010831	0.005212	0.004058
C ₁₀	0.010132	0.005297	0.004065
$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü yapılar			
C ₁₀	0.004833	-0.000093	0.002804

Tablo 5.8: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° hücrelerinde Au(111)/G/C_n, G/C_n ve Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n kompozisyonlarında kemisorbe alkantiyollerin kükürt atomları üzerindeki yük değişimi (ΔQ_S).

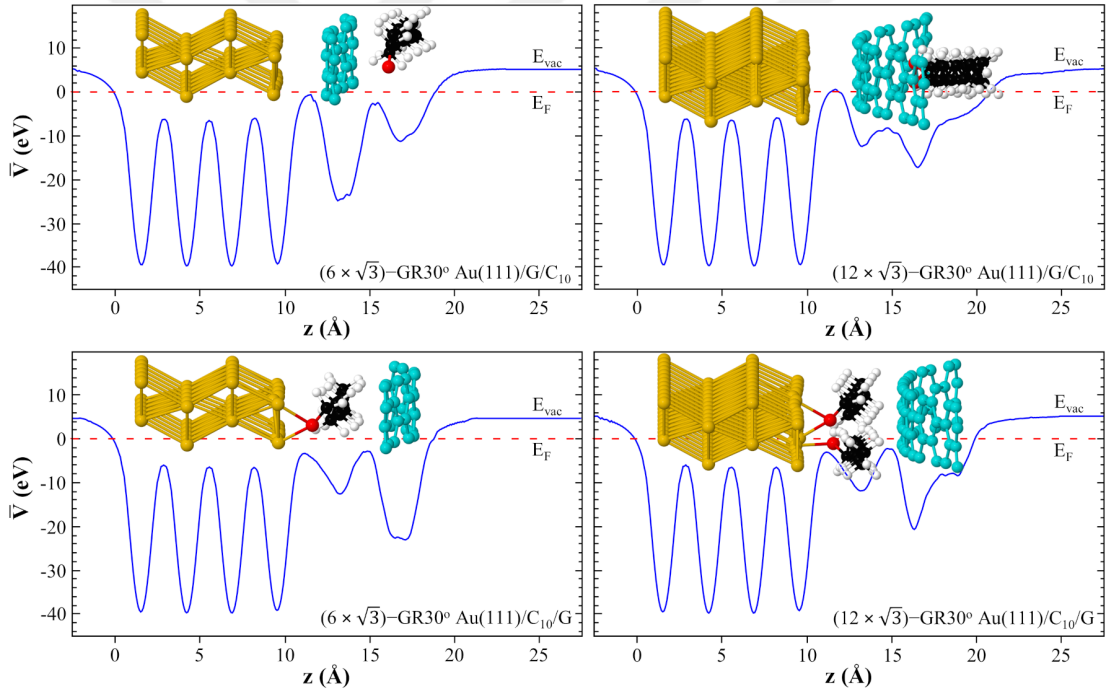
Kükürte gerçekleşen yük transferi, ΔQ_S (e)				
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G	Au(111)/C _n
$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü yapılar				
C ₈	-0.190689	-0.187921	-0.118934	-0.106989
C ₁₀	-0.192058	-0.186457	-0.111257	-0.101903
$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü yapılar				
C ₁₀	-0.093246	-0.091580	-0.131076	-0.116488

zincir-zincir etkileşimleri sebebiyle alkantiyollerin kükürt atomuna yük transferi artmaktadır. Grafenden kükürte yük transferi altından kükürte yük transferinden fazla olmaktadır. Altın desteği varlığında grafenden kükürte gerçekleşen yük transferi artmaktadır. Au(111)/C_n yapısı grafenle kaplandığında altından kükürte yük transferi artmaktadır. Dikkat çeken diğer bir nokta ise $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° geometrisinde kükürt atomu etrafında hesaplanan yük değişimleri $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° geometrisindekine kıyasla oldukça fazladır. Bunun sebebi başa baş dizilimde tiyol gruplarının karşılıklı olarak etkileşmesi ve kemisorpsiyon halinde moleküler arasında disülfid bağının kurulmasıdır.

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücrelerinde kemisorbe dekantiyollerin çizgili faz durumlarına ait kısmi elektronik durum yoğunlukları Şekil 5.6'da verilmektedir. Genel olarak, kısmi elektronik durum yoğunluklarına bakıldığında her üç bileşen (altın, alkan, grafen) kendine ait temel karakteristikleri yansıtmaktadır. Au(111)/C₁₀/G yapılarında grafen alt sistemle daha zayıf etkileştiği için grafenin kısmi



Şekil 5.6: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli **a)** Au(111)/C_n/G ve **b)** Au(111)/G/C_n hetero katmanlı konformasyonlarında kemisorbe dekantiyol çizgili faz yapılarına ait kısmi durum yoğunlukları. Panellerdeki sarı, siyah ve camgöbeği renkleri, sırasıyla altın, alkantiyol ve grafen katmanlarına ait kısmi durum yoğunluğu katkılarını belirtmek için kullanılmıştır. Fermi enerjisi, enerji ekseninin sıfır değerine denk gelecek şekilde kesikli çizgi ile belirtilmiştir.



Şekil 5.7: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak süper hücreli dekantiyol çizgili faz kompozisyonlarında planar ortalama elektrostatik potansiyel enerji profilleri.

durum yoğunlukları, serbest grafene benzer şekilde, -1 eV ve $+1$ eV aralığında doğrusala yakın bir davranış göstermektedir. Au(111)/G/C₁₀ yapılarında ise kükürt-grafen etkileşimleri sebebiyle grafenin Fermi enerjisinin hemen altındaki katkısı doğrusallıktan uzaklaşmaktadır. Kükürt 3p orbitallerinin kısmi durum yoğunlukları kükürt-altın ve kükürt-grafen etkileşimleri sebebiyle Şekil 5.6'da gösterildiği gibi Fermi enerjisinin hemen altında -1 eV civarında yer almaktadır. Dekantiyollerin $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak

hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonunda oluşan disülfid bağı bu sonuçlarla uyumludur.

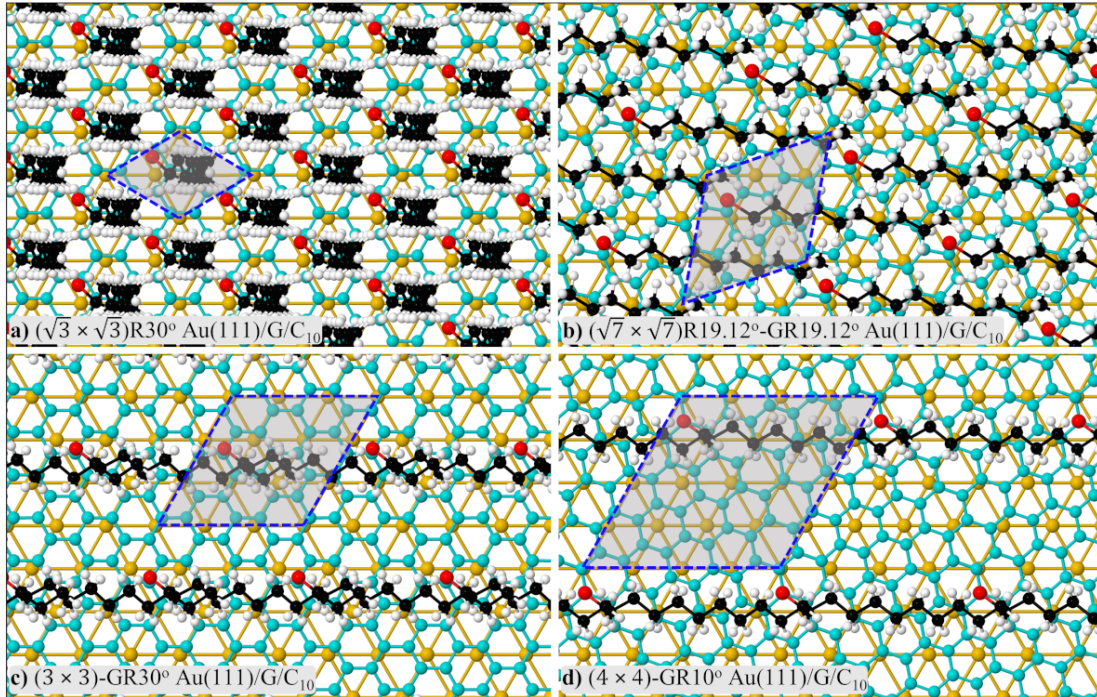
Tablo 5.9: $(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n, G/C_n ve Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n konformasyonlarındaki kemisorbe alkantiyol (C₈ ve C₁₀) çizgili faz yapılarının iş fonksiyonları.

İş Fonksiyonları, Φ (eV)				
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G	Au(111)/C _n
$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü yapılar				
C ₈	5.43	5.23	4.87	4.94
C ₁₀	5.31	5.24	4.78	4.87
$(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° süper örgülü yapılar				
C ₁₀	5.37	4.56	5.10	5.10

$(6 \times \sqrt{3})$ -GR30° ve $(12 \times \sqrt{3})$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli hetero katman yapılarında dekantiyol çizgili faz konfigürasyonları için Denklem 3.4 kullanılarak elde edilen planar ortalama potansiyel profilleri Şekil 5.7’de gösterilmektedir. Temiz altın yüzey ve temiz grafen tabakasının iş fonksiyonlarına (sırasıyla, $\Phi_{Au} = 5.45$ eV ve $\Phi_G = 4.58$ eV) göre, katmanlar arası etkileşimlere bağlı olarak hetero katman yapılarının iş fonksiyonları (vakum enerjisi ve Fermi enerjisi farkı olarak) sistematik olarak değişmektedir (Tablo 5.9). Au(111)/G/C_n konformasyonlarından altın alttaş desteğinin silinmesi, G/C_n yapılarında iş fonksiyonlarını azaltıcı yönde etkilemektedir. Au(111)/C_n/G konformasyonlarından grafen tabakasının silinmesi ise Au(111)/C_n yapılarında hesaplanan iş fonksiyonu değerlerini arttırmaktadır. Grafenin en üstte bir örtücü tabaka olarak yer aldığı yapılarda iş fonksiyonu serbest grafenin iş fonksiyonuna doğru yaklaşmaktadır.

6. ALTIN/GRAFEN VE YOĞUN FAZLI ALKANTİYOL HETERO KATMAN KONFORMASYONLARI

Au(111)/G ortak süper örgülerinde alkantiyollerin yoğun faz yapısındaki hetero katmanlı konformasyonları, daha önce Şekil 3.2’de sunulan ve yüzey hücresi göreceli olarak daha küçük olan $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30°, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° kompozisyonları ile elde edilebilmektedir. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G (Şekil 3.2—a) ortak süper örgüsünde $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ olarak adlandırılan altın yüzey hücresi, alkantiyollerin KDT yapılarında deneysel çalışmalarda rapor edilen [195–197], moleküllerin yüzey üzerinde en yoğun şekilde tutunduğu ve moleküller arası etkileşimlerin en fazla olduğu faz (dik faz ya da φ fazı, $\theta = \sim 30^\circ$) yapısıyla eşleşmektedir. Ayrıca deneysel olarak, Au(111) yüzeyi üzerindeki $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ birim hücre periyodikliğindeki alkantiyol KDT yapılarında aynı moleküler yoğunluğa sahip, $c(4 \times 2)$ ya da farklı bir geometrik notasyonla $p(3 \times 2\sqrt{3})$ gibi üst hücre yapıları da saptanabilmektedir [78, 198–200]. Öte yandan, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° altın yüzey hücre periyodikleri ile uyumlu alkantiyol KDT’ler



Şekil 6.1: a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30°, b) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, c) (3×3) -GR30° ve d) (4×4) -GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonunda

kimyasal tutunma gerçekleştiren dekantiyol yoğun faz yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin üstten görüntüsü. Panellerindeki süper hücre periyodikliği kesikli mavi çizgiler ile belirtilmiştir. Sarı, camgöbeği, siyah, kırmızı ve beyaz renkler sırasıyla altın, grafendeki karbon, alkantiyoldeki karbon, kükürt ve hidrojen atomlarını temsil etmektedir.

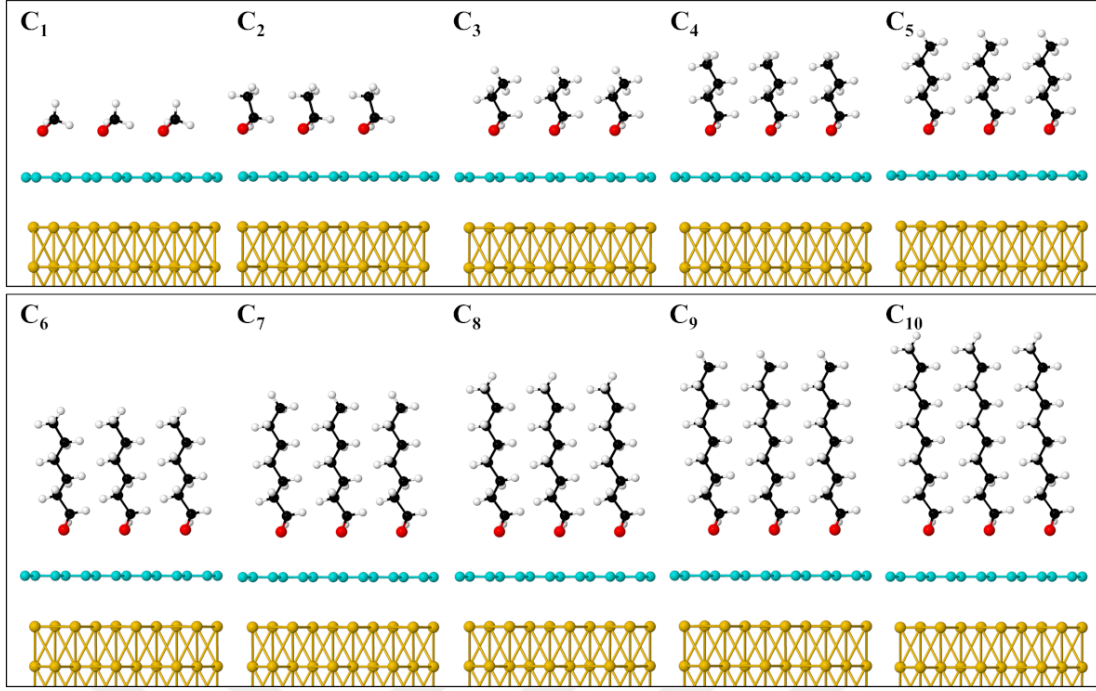
deneysel olarak tanımlanmış hücre yapıları değildir. Bu yapıların grafenle ortak kompozisyonlarının hesaplamalı yöntemler aracılığıyla belirlenmesi, bu çalışma kapsamında alkantiyollerin farklı faz yoğunluklarındaki hetero katman yapılarına ait enerjetik, morfolojik ve elektronik özellikler üzerindeki etkisinin anlaşılabilmesi bakımından oldukça önemlidir.

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30°, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° ortak süper hücrelerindeki alkantiyollerin faz yoğunlukları, Au(111)/G/C₁₀ konformasyonu baz alınarak Şekil 6.1’de verilmektedir. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde en yoğun faz yapısındaki alkantiyol moleküllerindeki tiyol terminal gruplarının periyodik görüntüleri arasındaki mesafe 4.75 Å olarak hesaplandı. Bu değer, deneysel olarak $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -altın hücre periyodikliğindeki alkantiyol dik faz yapılarında ölçümlenen moleküller arası mesafeyle (~ 5 Å) oldukça uyumludur [78, 195, 196]. $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° ortak süper hücrelerinde ise alkantiyol moleküllerinin tiyol terminallerinin periyodik görüntüleri arasındaki mesafeler, sırasıyla 7.26 Å, 8.23 Å ve 10.97 Å olmaktadır.

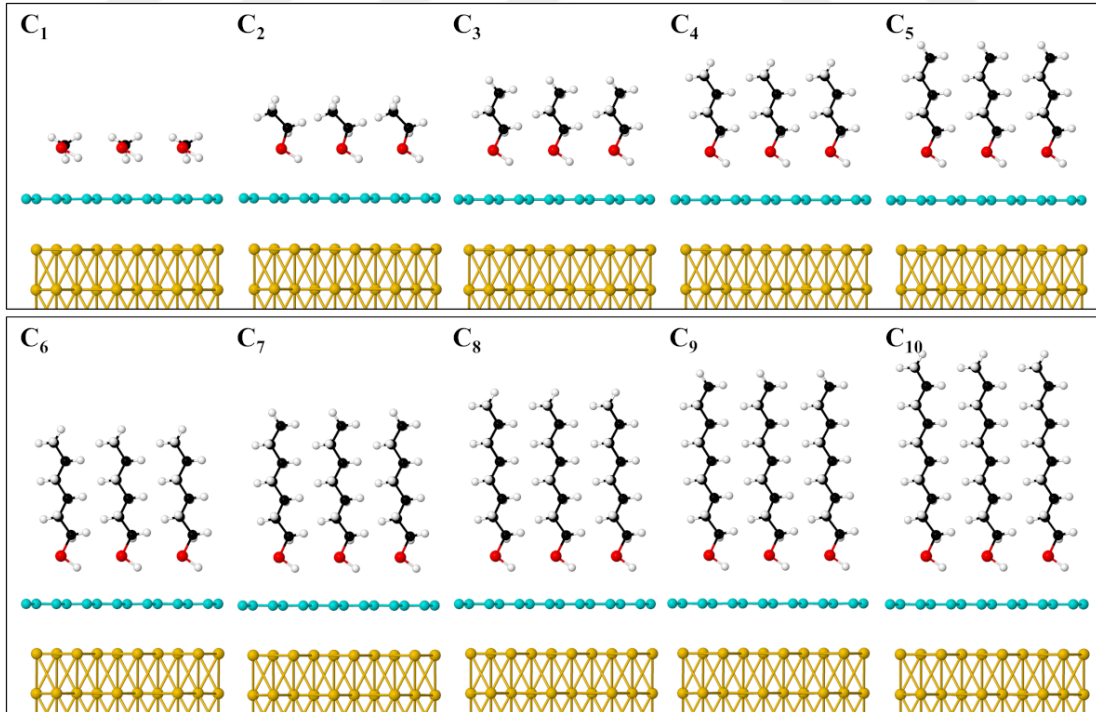
6.1 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Altın/Grafen Ortak Süper Hücresinde Alkantiyoller

6.1.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

Önceki bölümlerde izole ve çizgili faz yoğunluğundaki alkantiyollerin tutunma morfolojilerinden farklı olarak, yüzey hücresinin küçülmesiyle artan moleküller arası etkileşimler neticesinde, altın alttaş destekli grafen tabaka üzerindeki alkantiyol yapısının enerjetik ve morfolojik özellikleri oldukça değişmektedir (Tablo 6.1 ve Tablo 6.2). Alkantiyollerin yüzey düzlemine dik doğrultudaki tutunma geometrileri (Şekil 6.2 ve Şekil 6.3), moleküllerin zincir grubunun grafenden uzaklaşmasına ve sadece tiyol terminallerinin tabakayla etkileşimine müsaade etmektedir. Moleküller arası zincir-zincir etkileşimlerinin tam tek tabaka kaplama formasyonlarında önemli ölçüde artışı, alkantiyoller ve grafen arasındaki S-C bağ mesafesinin açılmasına ve tabaka üzerindeki tutunma enerjilerinin (kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon) belirgin şekilde azalmasına neden olmaktadır. Önceki bölümlerde yer alan düşük yoğunluklu fazlarda da gözlemlendiği gibi, alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri, alkan zinciri uzunluğu artışına göre lineer bir korelasyon göstermektedir. Ayrıca izole ve çizgili faz durumundaki alkantiyollerin



Şekil 6.2: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücresinde Au(111)/G/C_n konformasyonlu grafen tabakası üzerinde dik fazlı kemisorbe alkantiyollerin (tiyol grubundan hidrojen atomu ayrılmış halde) optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunun gösterimi için hücre yanal doğrultuda üç kez tekrarlanmıştır.



Şekil 6.3: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücresinde Au(111)/G/C_n konformasyonlu grafen tabakası üzerinde dik fazlı fisisorpsiyon halinde alkantiyollerin (fiziksel etkileşimle tutunan) optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunun gösterimi için hücre yanal doğrultuda üç kez tekrarlanmıştır.

Au(111)/G/C_n konformasyonlarındaki tutunma konumlarıyla uyumlu olarak, dik fazlı moleküllerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde, tiyol terminal grubu grafen üzerinde bir karbon atomu civarına yönelmektedir. Alkantiyollerin fizisorpsiyon halinde grafenle arasındaki ortalama S-C uzaklığı (3.32 Å), tiyol grubundan hidrojeni ayrılmış alkantiyollerin grafen üzerindeki ortalama tutunma mesafesine (3.15 Å) göre nispeten daha fazladır. Şekil 6.2 ve Şekil 6.3 farklı zincir uzunluklarındaki sistemleri aynı perspektiften göstermektedir. Moleküllerin yüzeye yatma açıları ise farklı yönlerde olabilmektedir. Uzun zincirli alkantiyol moleküllerinde artan moleküller arası etkileşimlerin (Tablo 6.1 ve Tablo 6.2), moleküllerin yüzeye yatma açıları üzerinde de etkin bir rol oynadığı görünmektedir. Özellikle kemisorbe bütantiyol (C₄) molekülünden daha uzun zincir yapısına sahip alkantiyollerde yatma açıları zincir uzunluğuna bağlı olarak azalmaktadır. En uzun zincirli kemisorbe dekantiyol molekülünün dik faz durumunda grafen tabaka üzerindeki yatma açısı 14.1° olarak elde edilmiştir. Fizisorbe moleküllerde ise C₁ dışında moleküler yatma açıları kemisorpsiyon hallerine kıyasla oldukça düşüktür.

Tablo 6.1: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde dik fazlı alkantiyolün kemisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G/C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol kaplı grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; d_{S-C}, kükürt atomu ile grafende en yakın karbon atomu arasındaki uzaklık; θ, alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

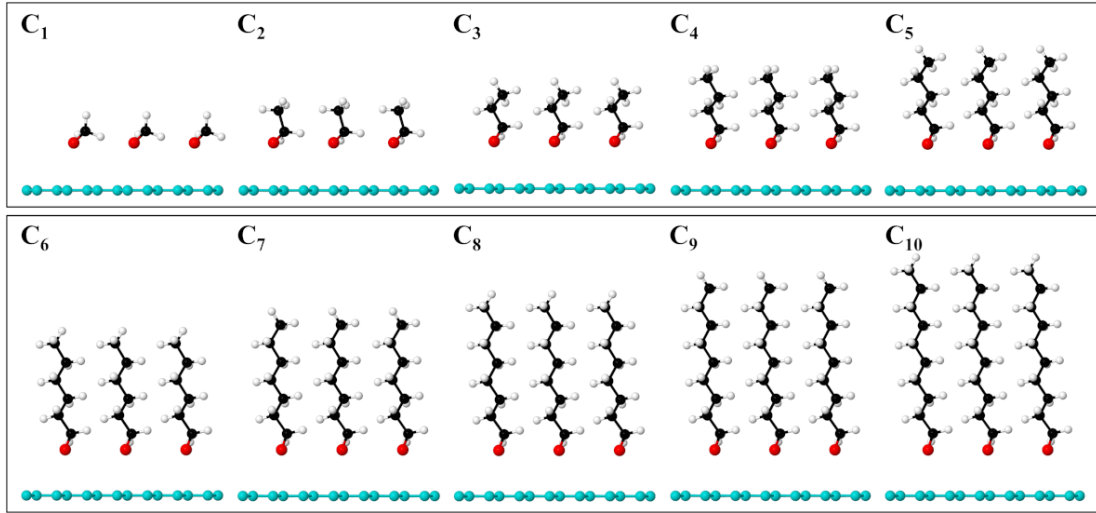
($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° süper örgülü Au(111)/G/C _n yapısında alkantiyol kemisorpsiyonu						
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	h (Å)	d _{S-C} (Å)	θ (°)
C ₁	-0.68	-0.39	-65.26	3.405	3.17	63.5
C ₂	-0.76	-0.46	-66.06	3.438	3.25	37.4
C ₃	-0.77	-0.46	-66.39	3.449	3.19	39.6
C ₄	-0.84	-0.54	-66.45	3.459	3.19	31.6
C ₅	-0.89	-0.56	-66.35	3.475	3.16	30.9
C ₆	-0.93	-0.65	-66.60	3.448	3.12	20.7
C ₇	-0.99	-0.64	-67.03	3.427	3.10	19.8
C ₈	-1.06	-0.70	-67.23	3.430	3.09	16.4
C ₉	-1.13	-0.77	-67.09	3.440	3.12	16.0
C ₁₀	-1.18	-0.83	-66.60	3.455	3.15	14.1

Tablo 6.2: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde dik fazlı alkantiyolün fizisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n) komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G/C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutundurulmuş grafenin Au(111)'den ortalama yüksekliği; θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

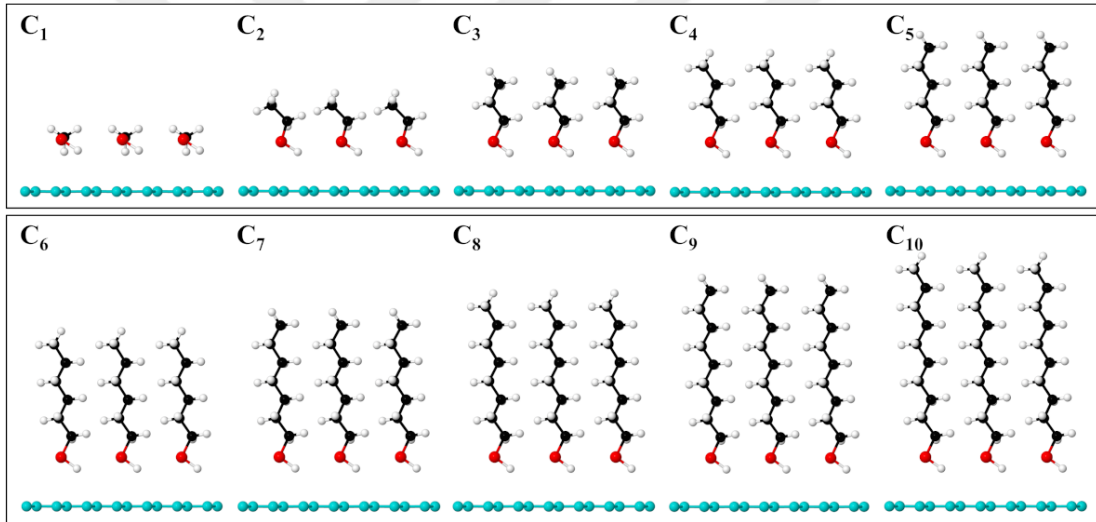
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ süper örgülü Au(111)/G/C _n yapısında alkantiyol fizisorpsiyonu					
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	h (Å)	θ (°)
C ₁	-0.28	-0.06	-65.68	3.450	84.2
C ₂	-0.38	-0.18	-66.26	3.453	23.4
C ₃	-0.43	-0.22	-66.85	3.439	18.7
C ₄	-0.49	-0.28	-66.80	3.402	10.4
C ₅	-0.55	-0.34	-66.43	3.412	12.9
C ₆	-0.61	-0.41	-66.23	3.388	8.6
C ₇	-0.68	-0.47	-66.91	3.395	11.0
C ₈	-0.74	-0.54	-66.51	3.371	7.7
C ₉	-0.82	-0.61	-66.67	3.400	8.8
C ₁₀	-0.87	-0.67	-66.73	3.385	7.4

Au(111)/G/C_n konformasyonunda daha önce düşük yoğunluklu alkantiyol kaplamalarında görülen dalgalı grafen yapısı yoğun fazlı $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ ortak hücresinde görülmemektedir. Alkantiyollerin dik fazlı tutunma durumlarında yüzey üzerindeki moleküller arası mesafenin önemli ölçüde azalması, grafenin düzlemselliğini koruma eğilimi ile örtüşmektedir. Daha önce temiz grafen ve Au(111) için $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ ortak hücresinde ara yüzey mesafesi 3.476 Å (Tablo 3.2) ve grafenin hesaplama hücresindeki karbon atomu sayısı başına ortalama adsorpsiyon enerjisi SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile -62.66 meV/C (Tablo 3.3) olarak hesaplanmıştı. Altın destekli grafen üzerinde yoğun dik fazlı alkantiyol kaplaması (hem kemisorpsiyon hem fizisorpsiyon halinde) grafeni altın yüzeyine yakınlaştırmakta ve bununla bağlantılı olarak karbon atomu sayısı başına hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisini mutlak değerce arttırmaktadır (Tablo 6.1 ve Tablo 6.2).

Altın alttaşın grafen-alkantiyol etkileşmesi üzerindeki etkisini ortaya çıkarabilmek için aynı periyodikliklerde serbest grafen üzerinde alkantiyol adsorpsiyonu ele alındı (Şekil 6.4 ve Şekil 6.5). Au(111)/G/C_n hetero katman yapısından altın yüzeyinin



Şekil 6.4: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde dik fazlı kemisorbe alkantiyol yapısının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

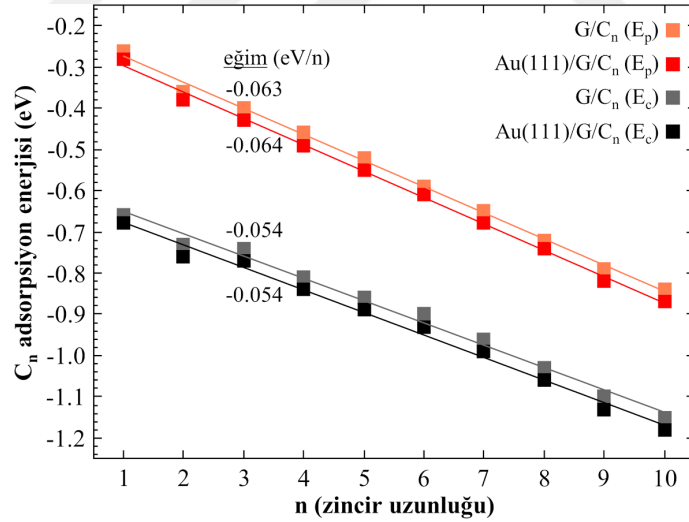


Şekil 6.5: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen tabakası üzerinde dik fazlı fizisorbe alkantiyol yapısının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

kaldırılması, alkantiyolün grafen üzerindeki dik fazlı kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjilerini mutlak değerce 20–30 meV civarında azaltmaktadır (Tablo 6.3). Moleküllerin yatma açıları ise dikkate değer bir farklılık olmadığı ifade edilebilir. Üç bileşenli kompozisyonlardan altın yüzeyinin desteği kaldırılrsa bile grafene tutundurulmuş alkantiyol yoğunluğundan dolayı, tabakanın düzlemsel morfolojisi etkilenmemektedir. Alkantiyolün kükürt atomu ile serbest grafendeki en yakın karbon atomu arasındaki ortalama S-C uzaklığı, moleküllerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde, sırasıyla 3.18 Å ve 3.38 Å olarak hesaplandı. Altın yüzeyin kaldırılması

Tablo 6.3: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G ortak süper hücresinde altın alttaş desteksiz grafen tabakası ile dik fazlı alkantiyollerin G/C_n yapısına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), serbest grafen üzerinde dik fazlı alkantiyolün kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; $d_{\text{S-C}}$, kükürt atomu ile grafendeki en yakın karbon atomu arasındaki uzaklık; θ , alkantiyol molekülünün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ süper örgülü G/C_n yapısında alkantiyoller					
C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon	
	E_{ads} (C_n) (eV)	$d_{\text{S-C}}$ (Å)	θ (°)	E_{ads} (C_n) (eV)	θ (°)
C_1	-0.66	3.24	63.2	-0.26	84.7
C_2	-0.73	3.26	37.7	-0.36	24.3
C_3	-0.74	3.21	39.9	-0.40	18.7
C_4	-0.81	3.20	32.8	-0.46	11.3
C_5	-0.86	3.17	32.8	-0.52	13.1
C_6	-0.90	3.12	20.7	-0.59	8.4
C_7	-0.96	3.13	20.0	-0.65	11.0
C_8	-1.03	3.12	16.6	-0.72	7.7
C_9	-1.10	3.15	16.2	-0.79	8.9
C_{10}	-1.15	3.16	14.1	-0.84	7.5



Şekil 6.6: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/ G/C_n ve G/C_n yapılarında dik fazlı alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p : fizisorpsiyon, E_c : kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyon eğimleri (eV/n).

sonucu her iki adsorpsiyon halinde de serbest grafen tabakası ve alkantiyol arası ortalama S-C mesafesinin artışı, moleküllerin adsorpsiyon enerjilerindeki mutlak değerce azalmayı desteklemektedir. Alkantiyolün serbest grafen tabakası üzerindeki moleküler yatma açısı ise grafen tabakasının düzlemsel geometrisini sürdürmesine bağlı olarak, Au(111)/ G/C_n hetero

katman yapılarındaki alkantiyol yatma açılarıyla benzerlik göstermektedir.

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n ve G/C_n yapılarında alkantiyol zincir uzunluğunun artışına göre moleküllerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerinin değişimi Şekil 6.6'da verilmektedir. Alkantiyol moleküllerinin grafen üzerindeki iki farklı adsorpsiyon karakteristiği için hesaplanan eğim değerleri, moleküllerin kemisorpsiyon hallerinde -0.054 eV/n 'dir. Alkantiyollerin grafen üzerindeki fizisorpsiyon ile tutunma durumlarında ise hesaplanan eğim değerleri ise oldukça yakın değerlerdedir. İzole durum konformasyonunda alkantiyollerin adsorbe olduğu grafen tabakasının morfolojisine bağlı olarak değişim gösteren eğim değerleri (Şekil 4.5), tabaka üzerindeki moleküler yoğunluk arttıkça daha doğrusal bir trendi takip etmektedir. Altın alttaş destekli/desteksiz kompozisyonlarda grafen tabakasının alkantiyol varlığında düzlemsel yapısında farklılaşma görülmemesi, hesaplanan eğim değerlerinin doğrusal yönelimi üzerinde etkili görünmektedir.

6.1.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G ortak hücresinde altın ve grafen arayüzünde tutunan dik fazlı alkantiyollerin Au(111)/C_n/G konformasyonunda optimize edilmiş geometriler Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de bulunmaktadır. Alkantiyollerin kuyruk uçlarının grafenle üstten etkileşerek tiyol uçlarından altın yüzeye bağlanan yoğun dik fazlı durumları, Au(111)/G ara yüzeyindeki izole ve düşük yoğunluklu (çizgili fazlı) kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerine kıyasla daha zayıf bir adsorpsiyon göstermektedir (Tablo 6.4 ve Tablo 6.5). Bu yönelimde kaplama yoğunluğunun artışı ile gerçekleşen moleküller arası artan etkileşimlerin rolü büyüktür. Hatta, fizisorpsiyon hallerinde alkantiyoller altın yüzeyinden çizgili fazlara kıyasla daha yüksekte durmaktadır. Altın yüzeyinde kimyasal olarak bağlanmış alkantiyollerde ise kükürt ve altın arası güçlü kovalent bağ yapısı nedeniyle, molekül tiyol terminalindeki kükürt ile altın yüzeyi bağ mesafesi, moleküller arası etkileşimlerden nispeten daha az etkilenmektedir. Grafenin en üstte yer aldığı ve alkantiyol kuyruk uçlarıyla zayıf etkileşimli bulunduğu konumda düzlemsel yapısını koruduğu görülmektedir. Altın ve grafen arayüzünde metal alttaşa kimyasal bağlanan ve fizisorpsiyonla tutundurulmuş alkantiyoller, önceki bölümlerde ele alınan Au(111)/C_n/G konformasyonlarındaki sonuçlarla uyumlu olarak, altın yüzeyi üzerinde sırasıyla köprü ve üst konumlarında adsorbe olmaktadır. KDT içinde moleküller

ve Au(111)/C_n/G kompozisyonlarında dik fazlı alkantiyollerin moleküller arası etkileşim enerjileri karşılıklı olarak çok yakındır. Küçük farklar, moleküllerin hangi yüzeye tutunduklarına, adsorpsiyon biçimine (kemisorpsiyon veya fizisorpsiyon) ve bunların sonucu olarak oluşan moleküler yatma açılarına bağlı görünmektedir. Bu arada, yatma açıları ile alkil zincir uzunlukları arasında tam olmasa bile bir korelasyon bulunmaktadır. Ayrıca, moleküler yatma açıları altın yüzeyi ile kimyasal bağ kuran alkantiyollerde zincir uzunluğu arttıkça azalmakta ve moleküllerin altın yüzeyi üzerinde daha dik durmasına yol açmaktadır. Kemisorpsiyon hallerinde yatma açıları belirgin şekilde fizisorpsiyon haline kıyasla daha küçüktür.

Tablo 6.4: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), dik fazlı alkantiyolün altın yüzeye bağlanma ve grafene tutunma dahil toplam kemisorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au}, kükürt ve altın yüzey arasındaki S-Au bağ uzunlukları; θ, bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° süper örgülü Au(111)/C _n /G yapısında alkantiyol kemisorpsiyonu						
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	h (Å)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
C ₁	-2.67	-0.39	-14.75	7.252	2.36, 2.51	55.1
C ₂	-2.77	-0.47	-13.46	8.676	2.36, 2.51	21.9
C ₃	-2.86	-0.46	-13.51	9.793	2.35, 2.52	26.3
C ₄	-2.93	-0.54	-13.39	11.006	2.35, 2.50	14.0
C ₅	-2.94	-0.58	-8.00	12.807	2.35, 2.52	15.1
C ₆	-3.01	-0.62	-10.19	13.930	2.35, 2.50	6.1
C ₇	-3.07	-0.66	-9.52	15.180	2.35, 2.51	10.1
C ₈	-3.18	-0.70	-13.41	16.007	2.34, 2.51	4.6
C ₉	-3.20	-0.77	-12.16	17.409	2.34, 2.54	4.6
C ₁₀	-3.27	-0.83	-12.79	18.627	2.34, 2.53	1.6

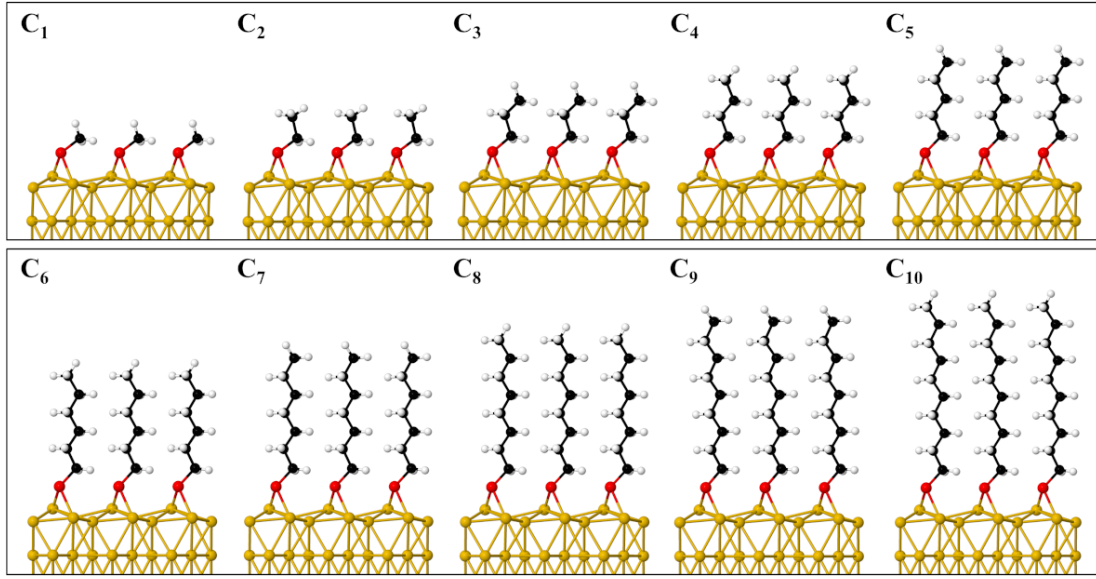
Au(111)/C_n/G konformasyonundaki alkantiyollerin izole hal morfolojilerinde, hücrelerin yüzey alanının büyüklüğünden dolayı grafen tabakası molekülü sararak kaplamaktaydı (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7). ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G kompozisyonunda yüzey hücresinin küçülmesi neticesinde, altın üzerinde kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon durumundaki alkantiyolleri kaplayan grafen tabakasının düzlemsel yapısı korunmaktadır. (Şekil 6.7 ve Şekil 6.8) Bu konformasyonda grafen tabakası altın yüzeyinde kimyasal ve

fiziksel tutunma gerçekleştiren alkantiyol kuyruk grubuna ortalama olarak 2.68 Å kadarlık mesafede dengelenmektedir. Grafen tabakasının ara yüzeydeki alkantiyol zincir uzunluğuna göre altın yüzeyinden kademeli olarak uzaklaşması, tabakanın karbon atomu sayısı başına hesaplanan adsorpsiyon enerjisini önemli ölçüde azaltmaktadır. Ohtomo ve ekibinin bakır yüzeyinden aşındırıcı kimyasallar kullanmadan (etchants-free) grafen transferine yönelik gerçekleştirdikleri yeni bir deneysel çalışmada, ara yüzeye ilave edilen (intercalation) oktantiyol KDT'nin bakır ve grafen arasındaki etkileşimi zayıflatması neticesinde, grafen tabakasının bakır yüzeyinden daha kolay şekilde ayrılmasını sağladılar [201]. Sonraki çalışmalarında ise Au(788) ve grafen nano-şerit arasında oktantiyol KDT ilavesi sonrasında nano-şerit yapısındaki grafenin yalıtkan bir alttaş üzerine transferini gerçekleştirdiler [202]. Bu deneysel sonuçlar, tüm Au(111)/C_n/G hetero katman kompozisyonlarında grafen tabakasının altın üzerinde alkantiyol kombine sistemine tutunmasını sayısallaştıran vdW-DFT hesaplamaları ile elde edilen adsorpsiyon enerjisinin belirgin oranda azalması ile oldukça uyumludur.

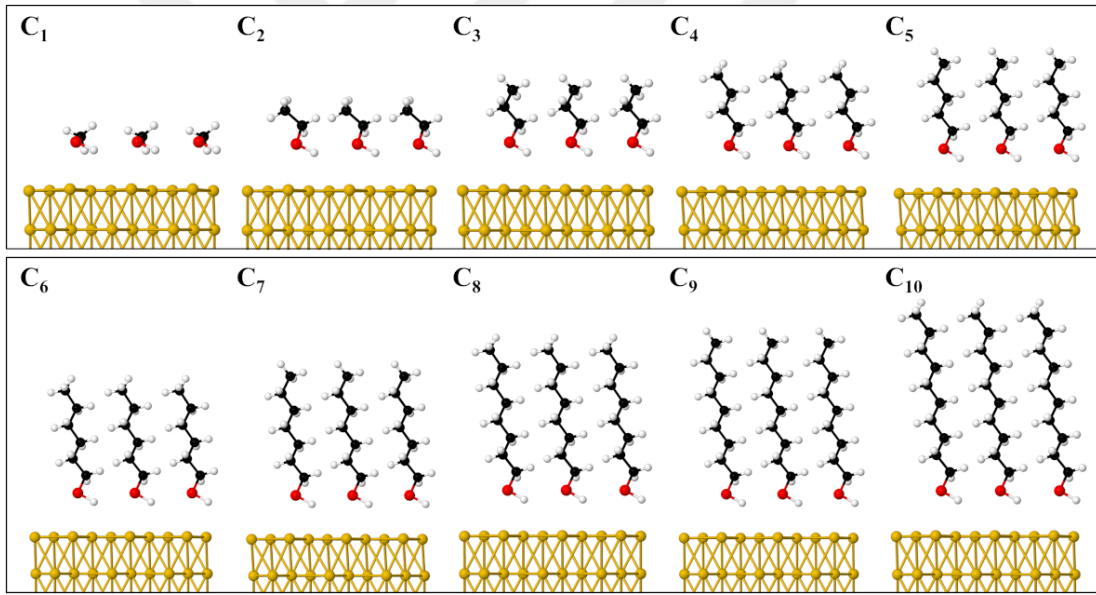
Tablo 6.5: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), dik fazlı alkantiyolün altın yüzey ve grafene toplam fizisorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au}, kükürt ve altın yüzey arasındaki en küçük S-Au uzaklığı; θ, bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° süper örgülü Au(111)/C _n /G yapısında alkantiyol fizisorpsiyonu						
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	h (Å)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
C ₁	-0.66	-0.06	-27.47	6.852	3.22	82.8
C ₂	-0.67	-0.18	-16.48	8.828	3.08	34.3
C ₃	-0.72	-0.22	-15.11	10.118	3.18	32.4
C ₄	-0.78	-0.28	-14.75	11.388	3.10	22.7
C ₅	-0.82	-0.34	-13.42	12.582	3.08	22.7
C ₆	-0.88	-0.40	-12.71	13.918	3.11	18.5
C ₇	-0.95	-0.46	-12.44	15.126	3.11	19.4
C ₈	-1.00	-0.52	-11.85	16.416	3.15	17.9
C ₉	-1.07	-0.59	-12.64	17.575	3.14	18.2
C ₁₀	-1.12	-0.64	-12.34	18.803	3.13	17.3

Grafen örtüsünün, alkantiyollerin altın yüzeyi üzerinde adsorpsiyon profillerini nasıl



Şekil 6.9: Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° üzerinde dik fazlı alkantiyol kemisorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.



Şekil 6.10: Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° üzerinde dik fazlı alkantiyol fızisorpsiyon yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

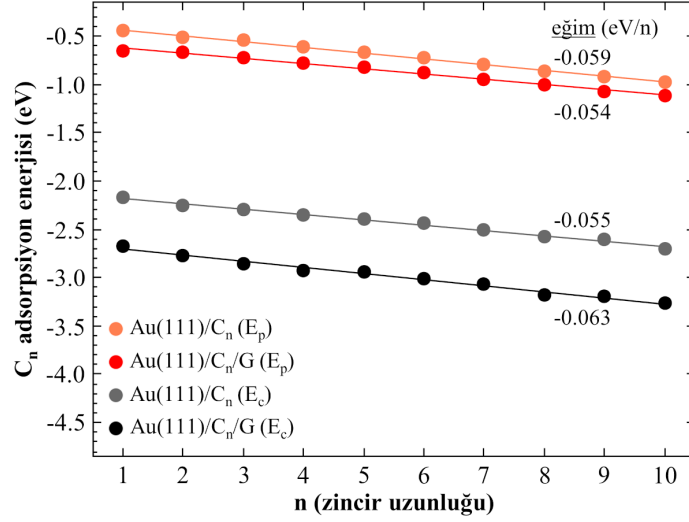
etkilediğini ortaya çıkarabilmek için aynı periyodikliklerde Au(111) üzerinde alkantiyol adsorpsiyonu incelendi (Şekil 6.9 ve Şekil 6.10). Konformasyondan grafen tabakasının silinmesi ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° altın hücresinde alkantiyollerin enerjetik ve morfolojik parametreleri üzerinde bir takım farklılıklar getirmektedir (Tablo 6.6). Alkantiyollerin altta altın yüzeyi ve üstte grafenle etkileştiği Au(111)/C_n/G yapısında hesaplanan adsorpsiyon enerjileri, grafen tabakası kaldırılınca mutlak değerce azalmaktadır. Ancak, grafenin tabakasının üç bileşenli Au(111)/C_n/G yapısı üzerinden silinmesi,

alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon halinde yüzey üzerindeki tutunma konumunu etkilememektedir. Ayrıca, grafen üst tabakasının yokluğu alkantiyol moleküllerinin altın yüzeyi ile arasındaki bağ uzunluklarını ve moleküler yatma açılarını kayda değer bir oranda etkilememektedir.

Tablo 6.6: Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° üzerinde dik fazlı kemisorbe ve fizisorbe alkantiyol yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimizasyon sonuçları: E_{ads} (C_n), dik fazlı bir alkantiyolün, altın yüzeyinde kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjisi; $d_{\text{S-Au}}$, kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; θ , bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° süper örgülü G/ C_n yapısında alkantiyoller						
C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	E_{ads} (C_n) (eV)	$d_{\text{S-Au}}$ (Å)	θ (°)	E_{ads} (C_n) (eV)	$d_{\text{S-Au}}$ (Å)	θ (°)
C_1	-2.17	2.37, 2.49	56.2	-0.45	3.17	78.7
C_2	-2.26	2.38, 2.49	25.2	-0.51	3.09	34.3
C_3	-2.30	2.36, 2.50	30.9	-0.55	3.18	32.4
C_4	-2.35	2.35, 2.50	14.0	-0.61	3.11	22.7
C_5	-2.39	2.35, 2.49	15.8	-0.67	3.12	23.0
C_6	-2.44	2.35, 2.51	6.1	-0.73	3.13	18.5
C_7	-2.51	2.35, 2.51	10.1	-0.80	3.12	19.3
C_8	-2.58	2.35, 2.51	4.5	-0.86	3.18	17.6
C_9	-2.61	2.34, 2.52	4.6	-0.92	3.16	18.1
C_{10}	-2.70	2.35, 2.51	1.4	-0.98	3.13	17.2

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° ortak hücreli Au(111)/ C_n /G ve Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° örgülü Au(111)/ C_n konformasyonlarında alkantiyollerin zincir uzunluğuna göre kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri Şekil 6.11’de grafikleştirilmiştir. Bu grafikte alkantiyollerin altın yüzeye adsorpsiyon (kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon) enerjileri altın zincir uzunluğuna göre mutlak değerce hemen hemen lineer olarak artış göstermektedir. En üst katman olarak grafenin, alkantiyollerin altın yüzeye fizisorpsiyon enerjilerine olan etkisi kemisorpsiyona kıyasla çok daha düşüktür. Fizisorpsiyon rejiminde de grafenin getirdiği fark zincir uzunluğu ile zayıfca azalırken, kemisorpsiyon rejiminde bu fark zincir uzunluğu ile artmaktadır. Altın yüzeyinde alkantiyol tam KDTlerinde eğim değerleri, moleküllerin kimyasal bağlanma ve fiziksel tutunma durumlarında sırasıyla -0.059 eV/n ve -0.055 eV/n olarak hesaplandı. Önceki bir çalışmada PBE+dDsC sonuçları, seçili alkantiyollerin (C_1 , C_3 , C_4 , C_6 , C_8 ve C_{10}) Au(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° hücreli tam tek tabakalı kemisorpsiyon formasyonlarında adsorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna bağlı olarak eğim değerini -0.097 eV/n olarak



Şekil 6.11: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n yapılarında, alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p: fizisorpsiyon, E_c: kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi. Eğimler doğrusal regresyon ile elde edilmiştir.

raporlamıştır [86]. Aynı Au(111)/C_n kemisorpsiyon sistemi için elde edilen farklı eğim değerleri kullanılan XC fonksiyoneline bağlı olarak, moleküllerin yüzey üzerindeki adsorpsiyon morfolojisi ile de ilgilidir.

6.1.3 Altın, Grafen ve Alkantiyol Hetero Katmanlı Yapıların Elektronik Özellikleri

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak hücreli konformasyonlarda grafen tabakası ve dik fazlı alkanlerin kemisorpsiyon halinde tiyol ucu için Bader yük analizi sonuçları Tablo 6.7 ve Tablo 6.8’de bulunmaktadır. Tablolarda verilen pozitif değerler elektron verişe, negatif değerler elektron alışı karşılık gelmektedir. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° Au(111)/G ortak süper örgüsünde temiz grafen tabakasından altın yüzeye doğru gerçekleşen yük transferinde, tabakadaki karbon atomu sayısı başına ortalama Bader yükü 0.00604 e/C (Tablo 3.3) olmaktadır. Tablo 6.7’deki sonuçlar Au(111)/G/C_n yapısında alkantiyollerin en yoğun dik fazında, grafenden diğer katmanlara aktarılan yük artışını (ortalama -0.017168 e/C) ortaya koymaktadır. Altın yüzeyinin kaldırılması temiz grafenden alkantiyole yönelen ortalama yük miktarının (-0.014697 e/C) azalması, benzer şekilde altın alttaş varlığında ve yokluğunda moleküllerin izole durum konformasyonlarındaki Bader yük analizi sonuçlarıyla örtüşmektedir. Altın ve grafen arayüzündeki dik fazlı alkantiyol kemisorpsiyonunda grafen tabakasının alkan zinciri ile orantılı olarak yüzey üzerinden uzaklaşması, tabakadan alt bileşenlere aktarılan yük miktarında önemli ölçüde düşüşünü sayısal değerlerle ortaya koymaktadır.

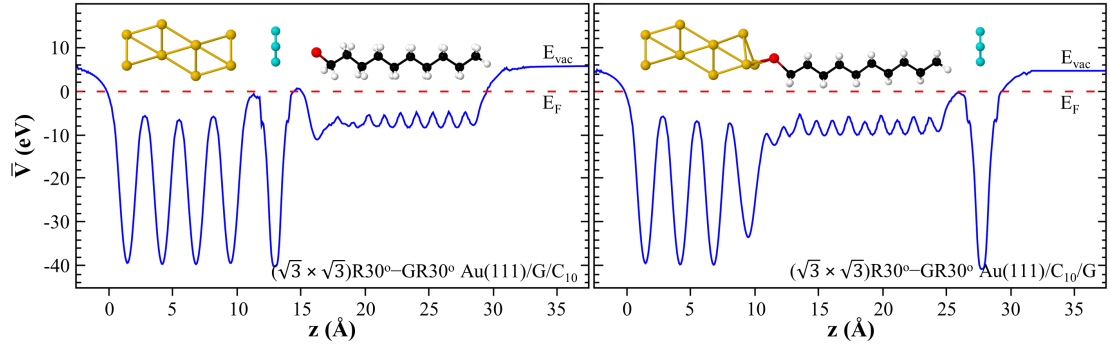
Tablo 6.7: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper örgüsüyle dik fazlı alkantiyolların kemisorpsiyon halinde bulunduğu Au(111)/G/C_n , G/C_n ve Au(111)/C_n/G yapılarında grafen tabakasında meydana gelen yük değişimleri (ΔQ_G) (/C : karbon atomu sayısı başına).

Grafende yük değişimi, ΔQ_G (e/C)			
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G
C ₁	0.016133	0.013382	0.000368
C ₂	0.016281	0.013567	0.000275
C ₃	0.016606	0.014176	0.000254
C ₄	0.016678	0.014112	0.000343
C ₅	0.017171	0.014635	0.000185
C ₆	0.017860	0.015255	0.000347
C ₇	0.017714	0.015321	0.000005
C ₈	0.017868	0.015530	0.000204
C ₉	0.017746	0.015492	0.000474
C ₁₀	0.017621	0.015497	0.000167

Tablo 6.8: ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° Au(111)/G ortak süper hücreli altın, grafen ve dik fazlı alkantiyolların üçlü ve ikili kompozisyonlarında kemisorbe alkantiyol moleküllerinin tiyol terminalinden kükürt atomu üzerindeki yük değişimleri (ΔQ_S).

Kükürtte yük değişimi, ΔQ_S (e)				
C _n	Au(111)/G/C _n	G/C _n	Au(111)/C _n /G	Au(111)/C _n
C ₁	-0.146498	-0.149749	-0.117796	-0.120836
C ₂	-0.162722	-0.178385	-0.136180	-0.143947
C ₃	-0.164353	-0.172688	-0.138561	-0.138103
C ₄	-0.162031	-0.174932	-0.137318	-0.143926
C ₅	-0.170395	-0.170762	-0.140605	-0.137623
C ₆	-0.171043	-0.175169	-0.138105	-0.137623
C ₇	-0.169550	-0.177272	-0.145108	-0.144920
C ₈	-0.174571	-0.179093	-0.140158	-0.142690
C ₉	-0.171021	-0.177660	-0.146332	-0.141844
C ₁₀	-0.167525	-0.178233	-0.145831	-0.143141

($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° ortak süper örgülü konformasyonlarda kemisorbe alkanlerin tiyol terminallerindeki kükürt atomu üzerindeki Bader yükündeki değişimler (Tablo 6.8), moleküllerin izole hallerinde elde edilen ΔQ_S sonuçlarına göre oldukça değişmektedir. Alkantiyolların kaplama yoğunluğuna bağlı olarak, etkileştiği yüzeylerden kükürt üzerine kümelenen yük miktarlarındaki artış, molekül-molekül etkileşimlerinden oldukça



Şekil 6.12: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G konformasyonlarında dik fazlı dekantiyol yapılarının planar ortalama elektrostatik potansiyel enerji profilleri. (z eksen [111] ile çakışmıştır.)

etkilenmektedir. Au(111)/ C_n /G hetero katman yapılarında alkantiyollerin dik fazlı tutunma geometrileri, Au(111)/ C_n katmanı üzerinde dengelenen grafenin kükürt terminalinden uzaklaşmasına ve kükürt üzerindeki yük miktarının nispeten azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, Au(111)/G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G kompozisyonlarında sırasıyla altın yüzeyi ve grafen tabakasının silinmesi alkantiyolün tiyol terminalindeki kükürt atomundaki Bader yüklerini belirgin şekilde farklılaştırmamaktadır.

Tablo 6.9: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/ C_n /G, G/ C_n , Au(111)/ C_n /G ve Au(111)/ C_n konformasyonlarında kemisorbe metantiyol (C_1), pentantiyol (C_5) ve dekantiyol (C_{10}) dik faz yapılarının iş fonksiyonları.

İş Fonksiyonları, Φ (eV)				
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ Au(111)/G süper örgülü yapılar				
C_n	Au(111)/G/ C_n	G/ C_n	Au(111)/ C_n /G	Au(111)/ C_n
C_1	5.66	5.28	4.89	4.48
C_5	5.63	5.22	4.78	4.38
C_{10}	5.60	5.15	4.64	4.35

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ\text{-GR}30^\circ$ ortak süper örgülü ve alkantiyol (metantiyol, pentantiyol ve dekantiyol) bileşenli konformasyonlarda hesaplanan iş fonksiyonları Tablo 6.9'da verilmektedir. Au(111)/G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G konformasyonlarında kemisorpsiyon halindeki dekantiyol yapılarına ait yüzeylere dik doğrultuda planar ortalama elektrostatik potansiyel profilleri Şekil 6.12'de sunulmaktadır. Temiz altın (111) yüzeyinin iş fonksiyonu 5.45 eV olarak hesaplanmıştır. Au(111)/G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G kompozisyonlarında alkantiyolün adsorpsiyon konumunun, bu sistemlerin iş fonksiyonları üzerinde belirleyici rol oynadığı görülmektedir. Au(111)/G/ C_n hetero katman konformasyonlarında elde edilen iş fonksiyonları Au(111)/ C_n /G yapısına ait iş fonksiyonlarından ortalama 0.86 eV daha fazla

elde edilmiştir. Au(111)/G/C_n yapısından altın destek kaldırıldığında iş fonksiyonunun ortalama 0.41 eV azalmasına yol açmaktadır. Benzer şekilde, Au(111)/C_n/G yapısında grafen kaldırıldığında iş fonksiyonu ortalama 0.37 eV azaltmaktadır.

6.2 ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° Altın/Grafen Ortak Süper Hücrelerinde Alkantiyoller

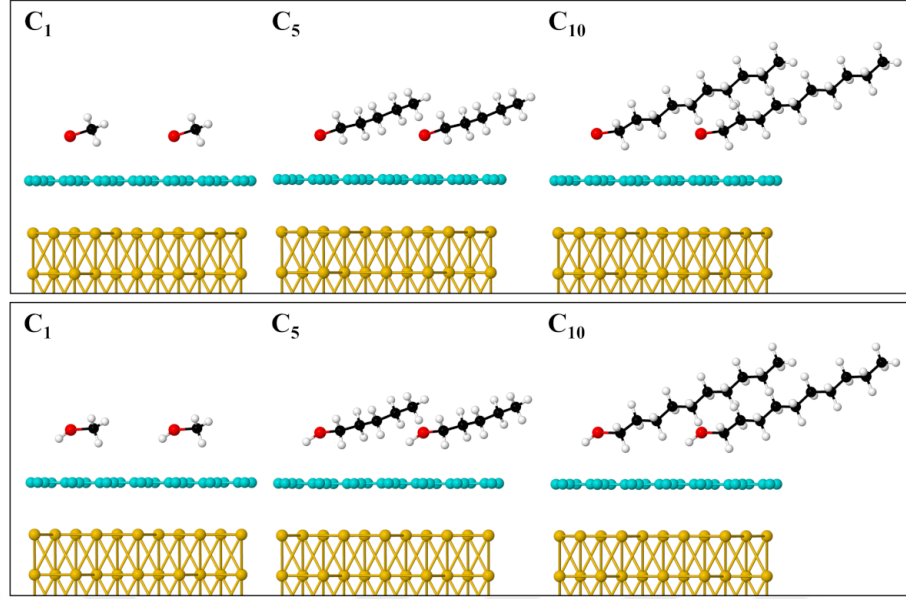
Dik fazlı alkantiyol KDT'ler için olası ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° Au(111)/G ortak hücreli Au(111)/G/C_n ve Au(111)/C_n/G yapıları kısa, orta ve uzun zincir uzunluklarıyla (C₁, C₅ ve C₁₀) incelendi. Alkantiyollerin altın/grafen düzlemine göre farklı yatma açılarında iki ve üç bileşenli konformasyonlar için vdW-DFT optimizasyon hesaplamaları gerçekleştirilerek, en düşük enerjili geometriler belirlendi.

6.2.1 Altın/Grafen/Alkantiyol ve Grafen/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak hücreli Au(111)/G/C_n (n = 1, 5 ve 10) hetero katman konformasyonlarına ait optimize edilmiş geometriler, Şekil 6.13 – Şekil 6.15'de yer almaktadır. Dispersif düzeltilmiş DFT optimizasyon hesaplamaları ile elde edilen enerjetik ve morfolojik parametreler, Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de bulunmaktadır.

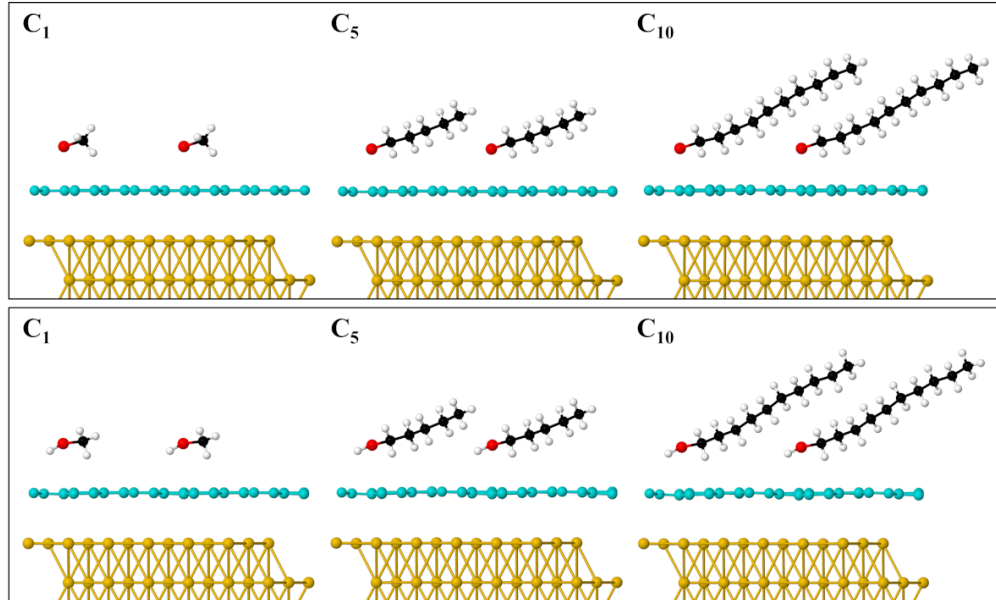
Değişen hücre boyutları ve dolayısıyla komşu moleküller arası etkileşim enerjileri alkantiyol KDTlerin en yoğun dik fazlı ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° yapılarına kıyasla, morfolojiler üzerinde önemli farklılıklar meydana getirmektedir. Hesaplanan yapısal ve enerjetik parametreler Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de görülebilir. ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper örgülü Au(111)/G/C_n hetero katman yapılarındaki moleküller arası etkileşim enerjileri, alkan zincir uzunluğuna göre lineer şekilde artmaktadır. Au(111)/G/C_n kompozisyonunda ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30° en yoğun dik fazlı alkantiyoller arası etkileşim enerjileriyle kıyaslandığında, Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de yer alan molekül-molekül etkileşimlerinde yüzey hücresi boyutuna bağlı olarak ciddi bir azalış vardır. Hesaplanan sayısal değerler, ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper hücrelerinde grafen üzerindeki alkantiyol kaplama yoğunluğunun nispeten daha az olmasıyla uyumludur. Kemisorbe molekülün kükürt atomu ile grafende en yakın karbon atomu arasındaki ortalama S-C uzaklığı, ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°,

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ \text{Au}(111)/\text{G}/\text{C}_n$



Şekil 6.13: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ \text{Au}(111)/\text{G}$ ortak süper hücresinde $\text{Au}(111)/\text{G}/\text{C}_n$ ($n = 1, 5$ ve 10) konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.

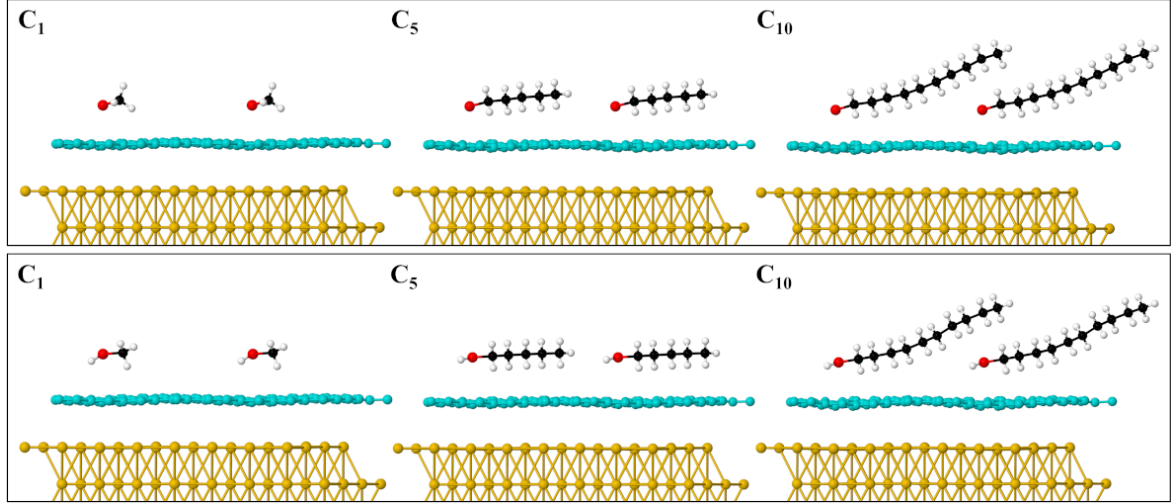
$(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ \text{Au}(111)/\text{G}/\text{C}_n$



Şekil 6.14: $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ \text{Au}(111)/\text{G}$ ortak süper hücresinde $\text{Au}(111)/\text{G}/\text{C}_n$ ($n = 1, 5$ ve 10) konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.

$(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ süper örgülü formasyonlarda, sırasıyla $2.96 \text{ \AA}$, $2.94 \text{ \AA}$ ve $3.01 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Moleküllerin fizisorpsiyon hallerinde ise aynı yapısal

(4 × 4)-GR10° Au(111)/G/C_n



Şekil 6.15: (4 × 4)-GR10° Au(111)/G ortak süper hücresinde Au(111)/G/C_n (n = 1, 5 ve 10) konformasyonu ile grafen tabakası üzerinde yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.

sıralamada, ortalama S-C uzaklığı 3.45 Å, 3.38 Å ve 3.45 Å olmaktadır. Alkantiyollerin farklı boyuttaki yüzey hücrelerinde faz yoğunluklarının değişmesi, moleküllerin tutunma konumlarını etkilememektedir. Önceki bölümlerde yer alan optimize edilmiş geometrilerde gözlemlendiği gibi, Au(111)/G/C_n kompozisyonlarında alkantiyoller grafen tabakada tek bir karbon atomu üzerine yönelerek adsorbe olmaktadır. Ayrıca altın destekli grafen üzerindeki kemisorbe ve fizisorbe alkantiyollerin yatma açıları, genel bir eğilimle alkan zincir uzunluğu ile ters orantılı olarak azalmaktadır. ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak hücreli Au(111)/G/C_n yapılarında alkantiyollerin yatma açıları, moleküllerin yüzeye daha zayıf çapalandığı fizisoprsiyon hallerinde daha fazladır. (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper hücrelerinde yüzey alanlarının nispeten daha geniş olmasıyla komşu dekantiyoller arası zincir-zincir yaklaşması (ortalama 2.30 Å) neticesinde, dekantiyoller birbiri üzerine yatmakta ve ana eksenlerinde bükülmeler gözlemlenmektedir (Şekil 6.14 ve Şekil 6.15). Dekantiyol zincir grupları arasındaki yaklaşma mesafeleri, hidrojeni kopmuş tiyol terminallerinin (S) komşuluğundaki zincirde bulunan hidrojen atomu arasında olası hidrojen bağ formasyonuna izin vermektedir. Komşu dekantiyoller arası en yakın S...H mesafesi, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper örgülerinde sırasıyla 2.49 Å ve 2.51 Å olmaktadır. Hesaplanan bu değerler literatürde bulunan ortalama hidrojen bağ uzunluğu ile örtüşmektedir.

Burada üç farklı boyuttaki yapıda alkantiyol adsorpsiyon enerjileri ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-GR30°

Tablo 6.10: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaş destekli grafen üzerinde yoğun fazlı alkantiyolün (C₁, C₅ ve C₁₀) kemisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G/C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutunan grafenin altın yüzeyinden ortalama yüksekliği; d_{S-C}, kükürt ve grafen tabaka arasındaki bağ uzunluğu; θ, molekülün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

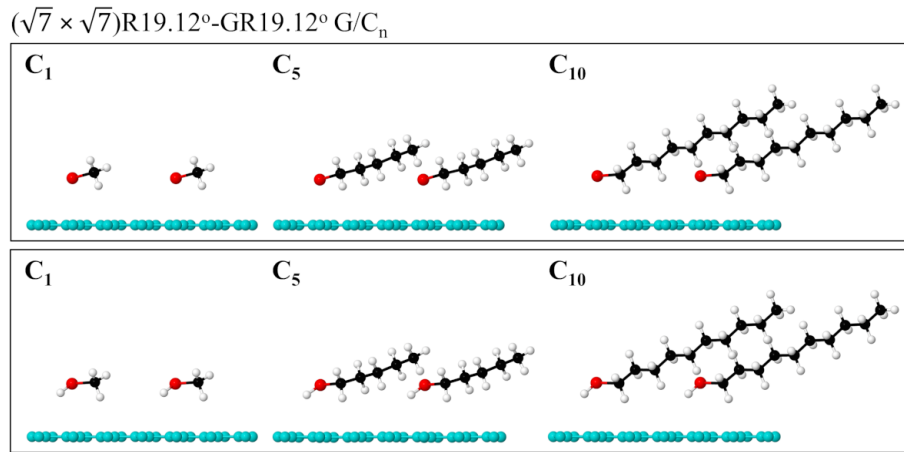
Au(111)/G/C _n yapısında alkantiyol kemisorpsiyonu						
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	h (Å)	d _{S-C} (Å)	θ (°)
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12°						
C ₁	-0.32	-0.02	-63.36	3.467	2.92	75.5
C ₅	-0.63	-0.15	-65.53	3.449	2.90	71.9
C ₁₀	-0.97	-0.52	-65.52	3.457	3.07	68.5
(3×3) -GR30°						
C ₁	-0.34	-0.01	-62.56	3.449	3.03	77.0
C ₅	-0.58	-0.09	-64.29	3.444	2.93	70.2
C ₁₀	-0.76	-0.26	-65.40	3.437	2.87	65.1
(4×4) -GR10°						
C ₁	-0.35	-0.004	-62.45	3.555	2.98	78.4
C ₅	-0.66	-0.02	-63.10	3.516	3.10	82.4
C ₁₀	-0.78	-0.14	-63.87	3.507	2.96	70.9

ortak süper örgülü Au(111)/G/C_n kompozisyonundaki değerlerle karşılaştırıldığında, dikkat çeken bir azalış görülmektedir (Tablo 6.10 ve Tablo 6.11). Bu durum, yüzey boyutları büyüdükçe KDT içinde molekül-molekül etkileşimlerinin azalışı ile ilgilidir. Genel olarak alkan zincir uzunluğu arttıkça kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri de artmaktadır. Ancak, dekantiyol moleküllerinin birbirleri üstüne yatışı adsorpsiyon enerjilerindeki zincir uzunluğuna bağımlılığı da zayıflatıcı bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin, (4×4) -GR10° yüzey hücresinde dekantiyollerin üst üste binen kuyruk kısmı hemen hemen 5 karbon atomuna karşılık gelmektedir. Geriye kalan 5 karbonlu ilk parçası yüzeyle etkileşebildiği için adsorpsiyon enerjisi yüzeyle tam etkileşen pentantiyol ile aynı olmaktadır. Fizisorbe pentantiyolün tutunma geometrisindeki bu farklılık, alkan zincir uzunluğu ve adsorpsiyon enerjisi arasındaki korelasyonu engellemektedir.

Hetero katmanlı hücrelerin yüzey alanları, grafen tabakasının düzlemsel geometrisi üzerinde etkilidir (Şekil 6.13 – Şekil 6.15). $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12° ortak süper hücresinin

Tablo 6.11: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° Au(111)/G ortak süper hücreli Au(111)/G/C_n konformasyonlarına ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), altın alttaşı destekli grafen üzerinde yoğun fazlı alkantiyolün (C₁, C₅ ve C₁₀) fizisorpsiyon halinde adsorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G/C_n), alkantiyol tutundurulmuş grafenin altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi (/C: karbon atomu sayısı başına); h, alkantiyol tutunan grafenin altın yüzeyinden ortalama yüksekliği; θ, molekülün Au(111) yüzey normaline göre yatma açısıdır.

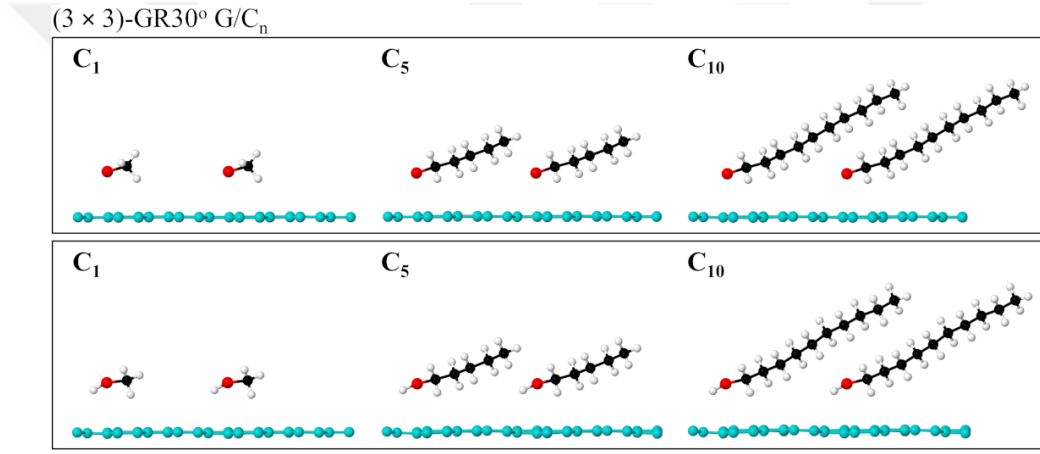
Au(111)/G/C _n yapısında alkantiyol fizisorpsiyonu					
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G/C _n) (meV/C)	h (Å)	θ (°)
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°					
C ₁	-0.19	-0.02	-64.21	3.442	86.8
C ₅	-0.42	-0.14	-66.12	3.451	75.1
C ₁₀	-0.82	-0.47	-66.38	3.434	68.9
(3×3) -GR30°					
C ₁	-0.19	-0.01	-64.14	3.452	85.2
C ₅	-0.40	-0.08	-65.47	3.464	71.2
C ₁₀	-0.52	-0.24	-65.63	3.458	64.1
(4×4) -GR10°					
C ₁	-0.16	-0.003	-62.92	3.491	87.1
C ₅	-0.51	-0.02	-64.30	3.509	87.3
C ₁₀	-0.51	-0.13	-64.00	3.499	71.2



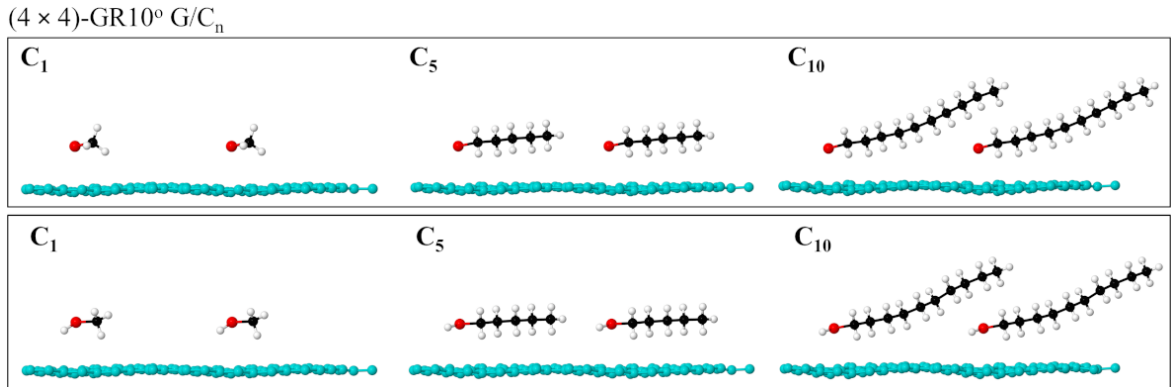
Şekil 6.16: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12° hücrelerinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen üzerinde kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyol yapılarının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

(3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° örgülerine kıyasla yüzey alanının küçük olması, alkantiyol tutundurulmuş grafen tabakasının düzlemselliğinin korunmasını sağlamaktadır (Şekil 6.13). (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° ortak süper hücreli konformasyonlarda ise nispeten daha

geniş olan yüzey alanı moleküller arası boşlukların artışına ve alkantiyollerin adsorplandığı grafen tabakasının morfolojisinde yerel değişimlere neden olmaktadır (Şekil 6.14 ve Şekil 6.15). $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° ortak süper örgülerinde temiz grafenin altın yüzeyinden yüksekliği, sırasıyla 3.448 Å, 3.480 Å ve 3.459 Å olarak hesaplanmıştı (Tablo 3.2). Bu Au(111)/G ara yüzey mesafelerine karşılık, serbest grafenin altın yüzeyindeki adsorpsiyon enerjileri, aynı sıralamayla -70.13 meV/C, -64.63 meV/C ve -65.00 meV/C (Tablo 3.3) olmaktaydı. Burada ele alınan üç farklı hücrede altın destekli grafen tabakası kemisorpsiyonla alkantiyollerle kaplandığında metale adsorpsiyon enerjileri, temiz grafeninkine kıyasla mutlak değerce artmakta ve grafen altın yüzeyine yaklaşmaktadır.



Şekil 6.17: (3×3) -GR30° hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen üzerinde kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyol yapılarının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.



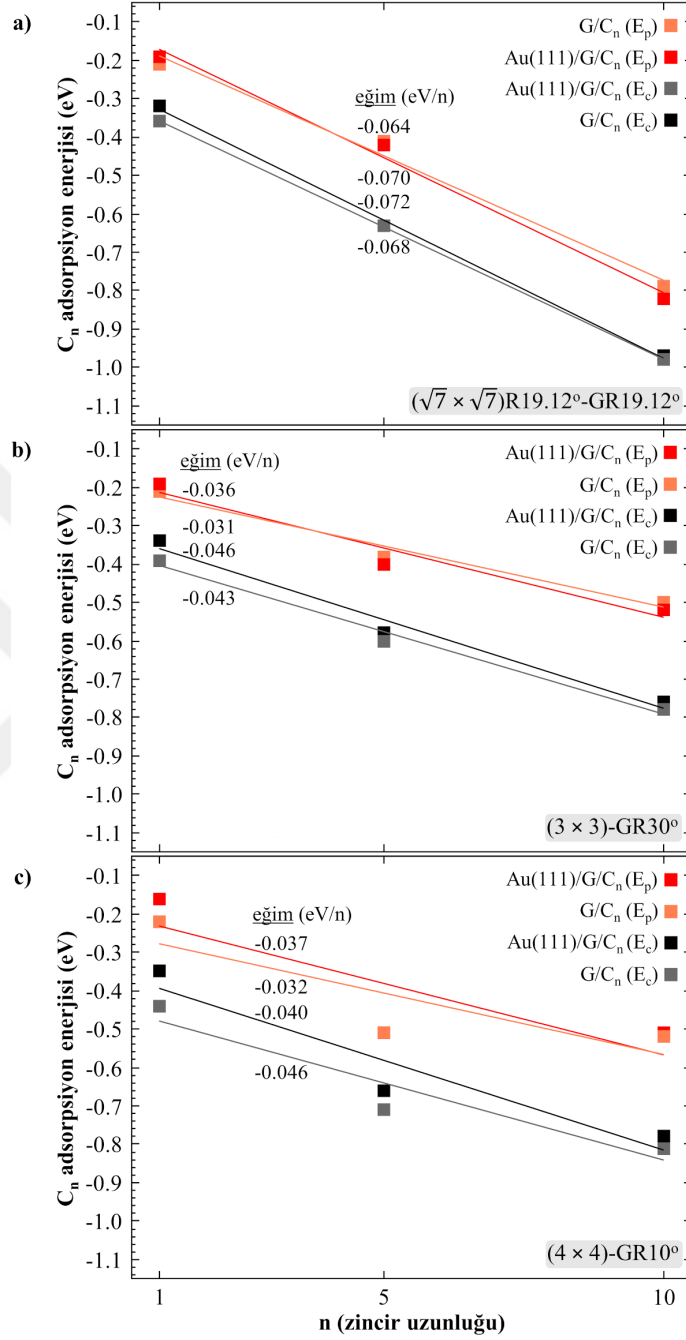
Şekil 6.18: (4×4) -GR10° hücresinde altın levha silindikten sonra kalan temiz grafen üzerinde kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyol yapılarının (G/C_n) vdW-DFT yöntemiyle optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

Tablo 6.12: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ ortak hücrelerinde altın alttaş desteksiz grafen tabakasında yoğun fazlı alkantiyollerin (C_1 , C_5 ve C_{10}) enerjetik ve morfolojik parametreleri: $E_{\text{ads}}(C_n)$, serbest grafen üzerinde yoğun fazlı alkantiyolün kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde adsorpsiyon enerjileri; $d_{\text{S-C}}$, kükürt atomu ile grafende en yakın karbon atomu arası uzaklık; θ , alkantiyol molekülünün altın yüzey normaline göre yatma açısıdır.

G/ C_n yapısında alkantiyoller					
C_n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon	
	$E_{\text{ads}}(C_n)$ (eV)	$d_{\text{S-C}}$ (Å)	θ (°)	$E_{\text{ads}}(C_n)$ (eV)	θ (°)
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$					
C_1	-0.36	3.02	77.4	-0.21	87.3
C_5	-0.63	3.00	72.8	-0.41	75.1
C_{10}	-0.98	3.22	68.6	-0.79	67.8
$(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$					
C_1	-0.39	3.10	78.3	-0.21	85.3
C_5	-0.60	3.01	71.0	-0.38	71.5
C_{10}	-0.78	3.00	64.7	-0.50	63.8
$(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$					
C_1	-0.44	3.20	82.0	-0.22	87.7
C_5	-0.71	3.24	83.6	-0.51	87.0
C_{10}	-0.81	3.10	71.1	-0.52	71.0

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ hücreli Au(111)/G/ C_n konformasyonlarında altın alttaş desteğinin silinmesi, serbest grafen tabakası üzerindeki alkantiyollerin enerjetik ve morfolojik özelliklerini önemli ölçüde etkilememektedir (Tablo 6.12). Ayrıca grafeni destekleyen altın alttaş desteğinin kaldırılması, alkantiyol tutundurulmuş tabakanın morfolojik yapısında da dikkate değer bir değişime neden olmamaktadır (Şekil 6.16 – Şekil 6.18). Grafen üzerinde kemisorpsiyon halindeki alkantiyollerin kükürt atomu ile grafendeki en yakın karbon atomu arasındaki ortalama S-C bağ uzunlukları, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$ için 3.08 Å, $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ için 3.04 Å ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ için 3.18 Å olarak hesaplandı. Moleküllerin grafene fizisorpsiyon hallerinde ise bu uzaklıklar aynı hücre sıralaması ile 3.49 Å, 3.41 Å ve 3.51 Å olmaktadır. Molekül ve grafen arasındaki S-C uzaklığı altın alttaş desteği kaldırıldığında artmaktadır. Hesaplama sonuçlarına bakıldığında, S-C uzaklıklarının, yatma açılarının ve alkan zincir uzunluklarının moleküler adsorpsiyon enerjilerinde birlikte rol oynadığı yorumu yapılabilir. Bu üç faktör arasında zincir uzunluğu ile adsorpsiyon enerjileri arasında bir doğrusallık kurulabilir. Altın alttaş desteği varlığında grafene tutundurulmuş alkantiyollerin kemisorpsiyon ve

fizisorpsiyon enerjileri, serbest grafen tabakasındaki moleküllerin adsorpsiyon enerjileri ile oldukça yakın değerlerdedir.



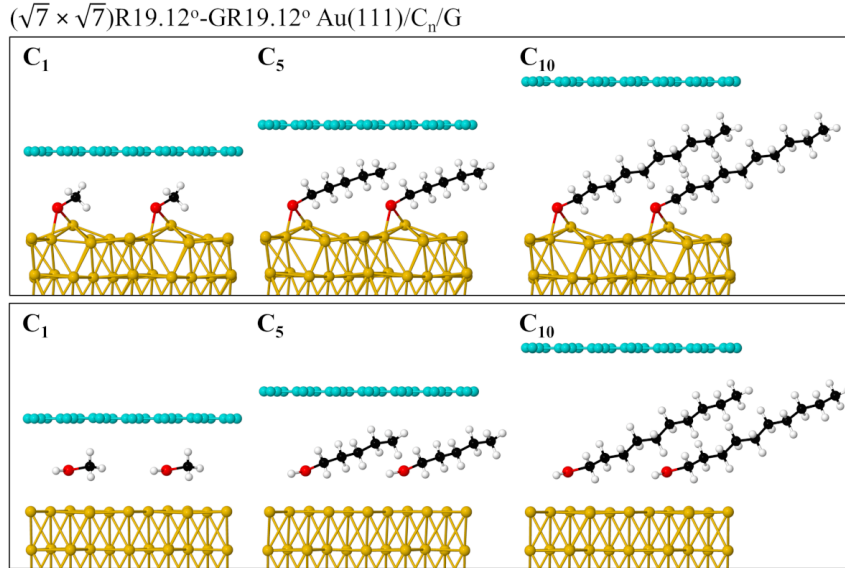
Şekil 6.19: a) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, b) $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve c) $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ hücreli Au(111)/G/C_n ve G/C_n konformasyonlarındaki yoğun fazlı alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p: fizisorpsiyon, E_c: kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyonla belirlenen eğimleri (eV/n).

Tablo 6.10 – Tablo 6.12’de yer alan alkantiyol adsorpsiyon enerjilerinin moleküler zincir uzunluğuna göre değişimi Şekil 6.19 çizdirilmiştir. Her bir yüzey hücresinde doğrusal regresyonla belirlenen eğimler birbirlerine yakındır. Yüzey hücreleri arasında

eğimler kıyaslandığında en büyük fark ise $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12° periyodikliğinde oluşmaktadır. Ayrıca, bu hücrede zincir uzunluğuna bağlı doğrusallık daha baskındır. Verilerin doğrusallıktan en fazla uzaklaştığı hücre (4×4) -GR10° yüzeyidir. Bu hücre diğerlerine kıyasla daha geniş alana sahip olduğu için pentantiyol ve dekantiyolün yüzeye farklı morfolojilerle yatması etkin rol oynamaktadır. Dekantiyollerin kuyruk kısımları birbirleri üzerine binerken pentantiyoller yüzeye tam yatabilmektedir. Dolayısıyla, özellikle komşu dekantiyoller arası zincir-zincir yaklaşması dekantiyolün ana eksen boyunca bükülmeye ve doğrusal davranıştan sapmaya neden olmaktadır.

6.2.2 Altın/Alkantiyol/Grafen ve Altın/Alkantiyol Yapılarının Morfolojik Özellikleri

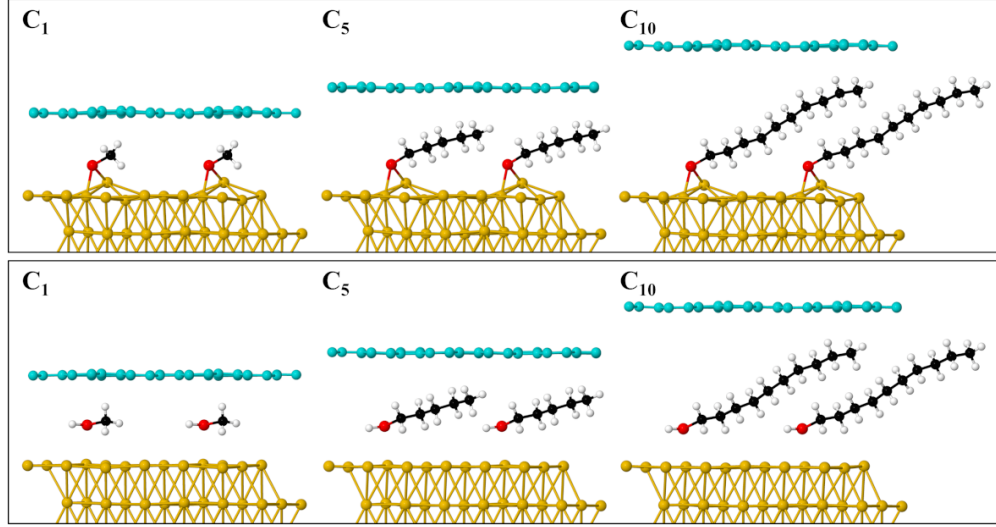
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° ortak süper örgülerinde altın ve grafen ara yüzeyindeki yoğun fazlı alkantiyol yapılarının optimize edilmiş geometrileri vdW-DFT hesaplamaları ile elde edildi (Şekil 6.20 – Şekil 6.22). Minimum enerji geometrilerinin belirlenmesi sonucunda elde edilen enerjetik ve yapısal parametreler Tablo 6.13 ve Tablo 6.14’de bulunmaktadır. Bu konformasyonlarda altın yüzeyindeki alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon davranışlarının esasen, önceki bölümlerde incelenen Au(111)/C_n/G hetero katman yapılarındaki moleküllerin adsorpsiyon özellikleriyle benzer olduğu ifade edilebilir.



Şekil 6.20: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ$ -GR19.12° hücresinde Au(111)/C_n/G konformasyonu ile arayüzdeki yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.

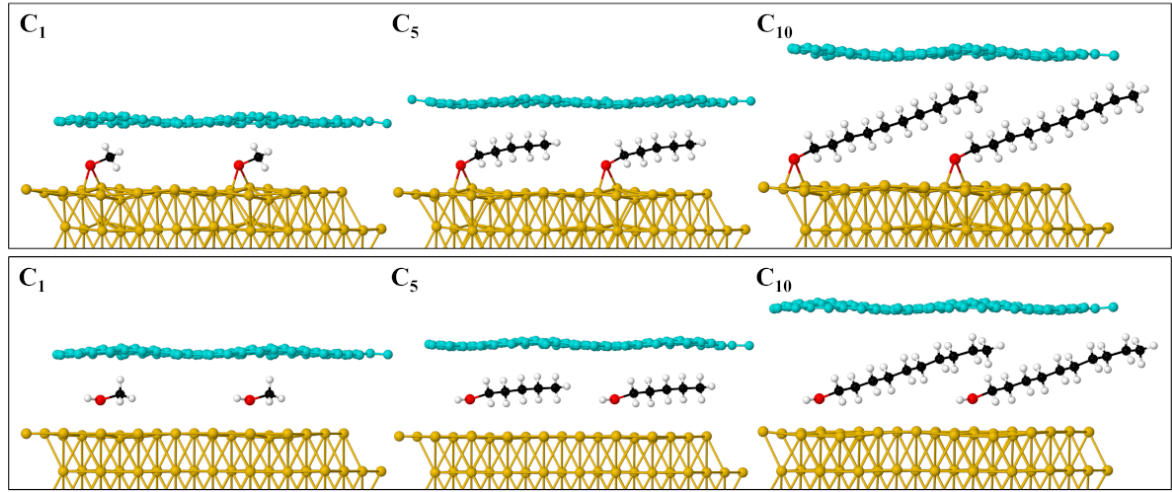
Au(111)/G/C_n (Tablo 6.10 ve Tablo 6.11) ve Au(111)/C_n/G (Tablo 6.13 ve Tablo 6.14)

(3 × 3)-GR30° Au(111)/C_n/G



Şekil 6.21: (3 × 3)-GR30° hücresinde Au(111)/C_n/G konformasyonu ile arayüzdeki yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.

(4 × 4)-GR10° Au(111)/C_n/G



Şekil 6.22: (4 × 4)-GR10° hücresinde Au(111)/C_n/G konformasyonu ile arayüzdeki yoğun fazlı kemisorbe (üst panel) ve fizisorbe (alt panel) alkantiyollerin optimize edilen geometrilerinin yandan görüntüleri. Alkantiyol yoğunluğunu göstermek için yüzey hücresi yanal yönde iki kez tekrarlanmıştır.

yapılarındaki yoğun fazlı KDT’lerde molekül-molekül etkileşim enerjileri oldukça yakın değerlerde elde edildi. Alkantiyollerin altın yüzeyinde kemisorpsiyon halinde köprü ve fizisorpsiyon halinde üst konumlara tiyol grubundan tutunması, diğer hücrelerde görüldüğü gibi $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° hücrelerinde de aynıdır. Bu durum altın üzerinde alkantiyol KDT’lerin grafenle kaplanmasından etkilenmemektedir. Ayrıca, $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 ×

4)-GR10° hücrelerinde alkantiyollerin altın yüzeye kemisorpsiyon halinde kurdukları bağ uzunlukları küçük farklılıklar dışında oldukça benzerdir. Bu bağ uzunlukları esasen S-Au kovalent bağının özelliklerini göstermektedir. Alkantiyollerin altın yüzeyine fizisorpsiyon ile tutunduğu konumda en küçük S-Au uzaklıkları 2.57 Å – 2.85 Å aralığında değişmektedir. Altınla kimyasal bağ yapan alkantiyollerin terminallerindeki kükürt atomlarının altın yüzeyine çapalanması, moleküllerin daha serbest olduğu fizisorpsiyon halleriyle karşılaştırıldığında, moleküler yatma açılarının azalmasına yol açmaktadır.

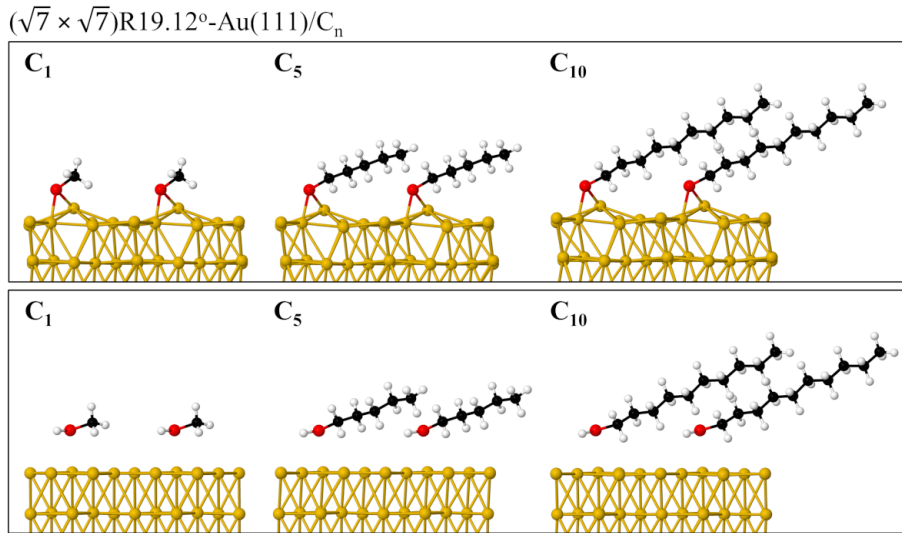
Tablo 6.13: ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonuna ait enerjetik ve morfolojik parametreler: E_{ads} (C_n), yoğun fazlı alkantiyolün (C₁, C₅ ve C₁₀) altın yüzeye bağlanma ve grafene tutunma dahil toplam kemisorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au}, kükürt ve altın yüzey arasındaki S-Au bağ uzunlukları; θ, bir alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

Au(111)/C _n /G yapısında alkantiyol kemisorpsiyonu						
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	h (Å)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°						
C ₁	-3.20	-0.02	-21.34	6.123	2.34, 2.40	65.9
C ₅	-3.63	-0.17	-22.61	7.914	2.35, 2.42	69.8
C ₁₀	-3.78	-0.52	-14.48	11.043	2.34, 2.42	65.1
(3 × 3)-GR30°						
C ₁	-3.20	-0.01	-20.64	5.822	2.33, 2.40	66.4
C ₅	-3.63	-0.09	-21.14	7.617	2.33, 2.43	71.3
C ₁₀	-3.70	-0.26	-17.48	10.598	2.33, 2.42	65.6
(4 × 4)-GR10°						
C ₁	-2.78	-0.003	-24.49	4.934	2.37, 2.42	70.7
C ₅	-3.37	-0.02	-18.84	6.931	2.40, 2.44	76.4
C ₁₀	-3.55	-0.15	-14.42	9.021	2.39, 2.43	70.4

($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper hücre kompozisyonlarında ara yüzeydeki alkantiyollerin adsorpsiyon enerjileri, moleküler zincir uzunluğu artışıyla lineer bir korelasyon göstermektedir. Altın ve kükürt arası güçlü etkileşimlerin varlığı, aynı süper örgülü Au(111)/G/C_n yapılarındaki alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerine göre, ara yüzeydeki moleküllerin kimyasal bağlanma ve fiziksel tutunma enerjilerinde meydana gelen önemli ölçüdeki artış trendiyle uyumludur.

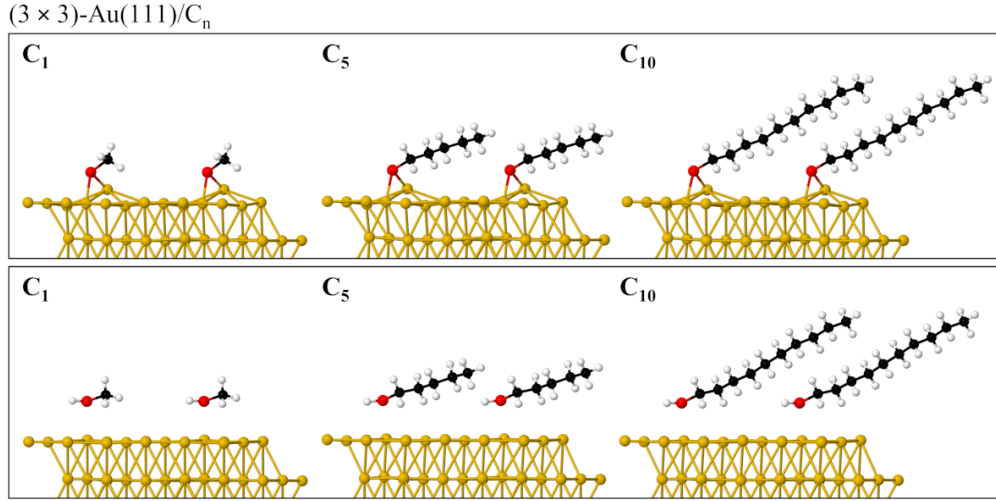
Tablo 6.14: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12°, (3×3) -GR30° ve (4×4) -GR10° hücreli Au(111)/C_n/G konformasyonuna ait energetik ve morfolojik parametreler : E_{ads} (C_n), yoğun fazlı alkantiyolün (C₁, C₅ ve C₁₀) altın yüzeye ve grafene toplam fizisorpsiyon enerjisi; E_{int} (C_n), komşu alkantiyol molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi; E_{ads} (G), grafenin Au(111)/C_n sistemine adsorpsiyon enerjisi (/C : karbon atomu sayısı başına); h, grafen tabakası ile altın yüzey arasındaki en düşük yükseklik; d_{S-Au}, kükürt atomu ile en yakın altın atomu arasındaki uzaklık; θ, alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

Au(111)/C _n /G yapısında alkantiyol fizisorpsiyonu						
C _n	E _{ads} (C _n) (eV)	E _{int} (C _n) (eV)	E _{ads} (G) (meV/C)	h (Å)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12°-GR19.12°						
C ₁	-0.64	-0.01	-18.59	6.557	2.85	81.4
C ₅	-1.08	-0.14	-20.09	8.387	2.83	71.8
C ₁₀	-1.25	-0.47	-15.40	11.460	2.77	65.7
(3×3) -GR30°						
C ₁	-0.68	-0.01	-17.69	6.319	2.76	81.3
C ₅	-1.20	-0.08	-19.87	8.000	2.76	73.7
C ₁₀	-1.29	-0.24	-16.40	11.041	2.64	65.8
(4×4) -GR10°						
C ₁	-0.79	-0.002	-17.00	5.937	2.61	76.4
C ₅	-1.42	-0.02	-19.39	6.939	2.77	82.5
C ₁₀	-1.61	-0.12	-16.01	9.031	2.57	74.1

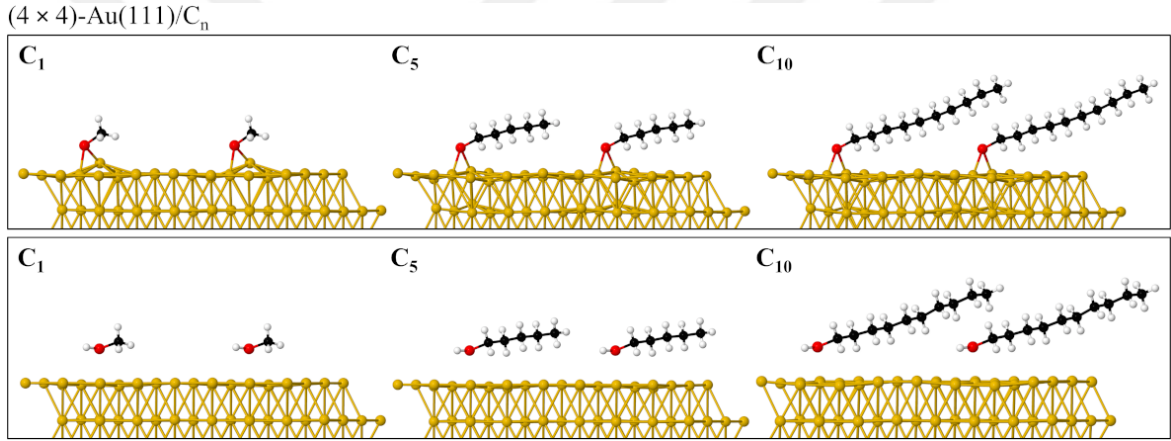


Şekil 6.23: Au(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ R19.12° üzerinde yoğun fazlı alkantiyol kemisorpsiyon (üst panel) ve fizisorpsiyon (alt panel) yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

Grafen tabakası ve altın alttaş arasında kemisorbe ve fizisorbe moleküllerin adsorpsiyonu sonucunda tabaka ve alttaş arasındaki ara yüzey mesafesi, zincir uzunluğuna bağlı olarak



Şekil 6.24: Au(111)-(3 × 3) üzerinde yoğun fazlı alkantiyol kemisorpsiyon (üst panel) ve fizisorpsiyon (alt panel) yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.



Şekil 6.25: Au(111)-(4 × 4) üzerinde yoğun fazlı alkantiyol kemisorpsiyon (üst panel) ve fizisorpsiyon (alt panel) yapılarının optimize edilmiş geometrilerinin yandan görüntüleri.

kademeli şekilde artmaktadır (Tablo 6.13 ve Tablo 6.14). Altın ve grafen arayüzündeki alkantiyol moleküllerinin yer aldığı konfigürasyonlarda genel olarak, grafen tabakasının altın alttaş üzerindeki adsorpsiyon enerjisi belirgin şekilde düşme eğilimindedir. En üst katman olarak grafenin altın yüzeyinden yüksekliği, arayüzde adsorplanan alkantiyollerin zincir uzunluğuna ve hücre boyutuna bağlı olarak yatma açıları ile değişmektedir.

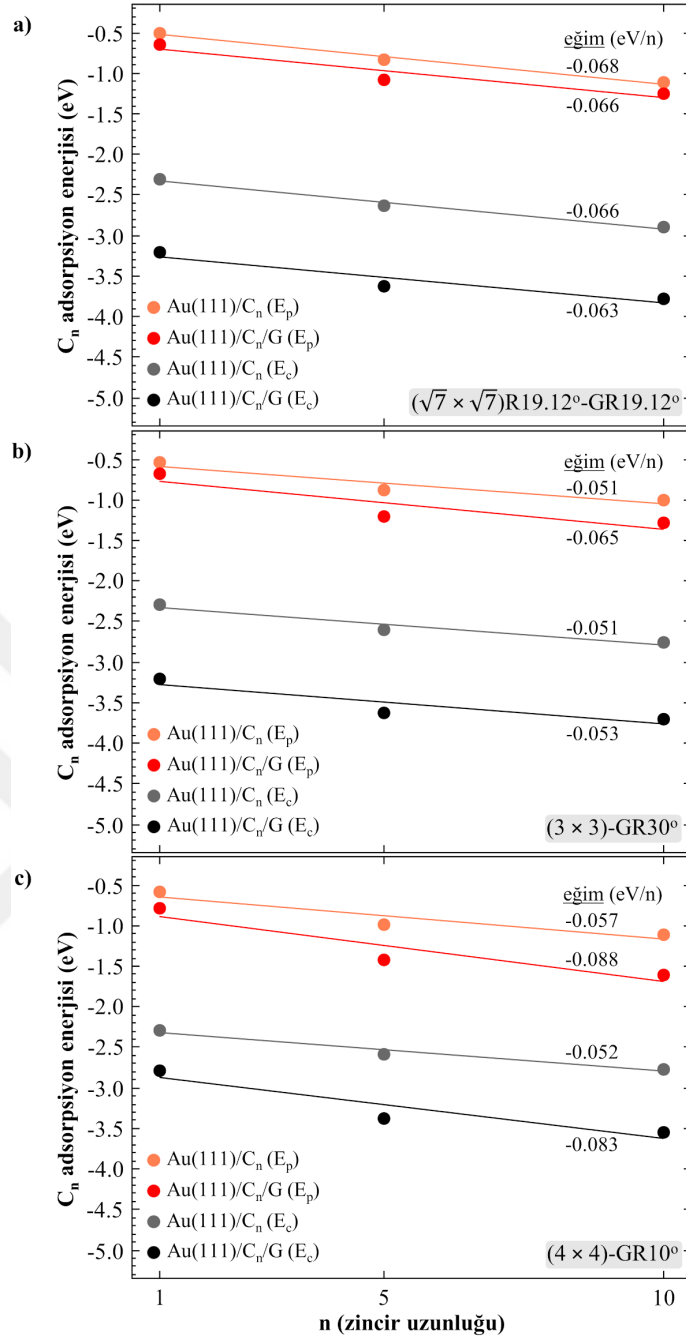
($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G hetero katmanlı yapılarından grafen örtü tabakasının kaldırılması (Şekil 6.23 – 6.25), önceki bölümlerde elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak, alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerinin önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır (Tablo 6.15). Kemisorpsiyon halinde molekül-altın yüzey bağlarının grafen tabakasının kaldırılmasından dikkate değer ölçüde etkilenmediği ifade edilebilir. Ancak fizisorpsiyon

halinde grafen tabakası kaldırılınca alkantiyollerin altın alttaş üzerinde daha serbest hale gelmesi S-Au uzaklıklarını etkilemektedir. Ayrıca grafen tabakasının varlığı, özellikle kemisorbe ve fizisorbe metantiyol moleküllerinin burada ele alınan konfigürasyonlardaki altın yüzeye yatma açıları üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Örneğin, grafen üst katman kaldırıldığında dekantiyol moleküllerinin birbirleri üzerine yatarak ana eksenleri boyunca bükülmeleri belirgin oranda azalmaktadır.

Tablo 6.15: Au(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°, Au(111)-(3 × 3) ve Au(111)-(4 × 4) üzerinde kemisorbe ve fizisorbe alkantiyol (C₁, C₅ ve C₁₀) yapılarının SCAN+rVV10 fonksiyoneli ile optimizasyonu sonuçları: E_{ads} (C_n), alkantiyolün altın yüzeye adsorpsiyon enerjisi; d_{S-Au}, kükürt ve en yakın altın atom(ları) arasındaki uzaklık; θ , alkantiyol molekülünün [111] yüzey normaline göre yatma açısıdır.

Au(111)/C _n yapısında alkantiyoller						
C _n	Kemisorpsiyon			Fizisorpsiyon		
	E _{ads} (C _n) (eV)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)	E _{ads} (C _n) (eV)	d _{S-Au} (Å)	θ (°)
($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°						
C ₁	-2.30	2.33, 2.39	61.2	-0.50	2.77	74.0
C ₅	-2.64	2.35, 2.41	69.4	-0.83	2.72	71.3
C ₁₀	-2.90	2.34, 2.41	65.1	-1.12	2.79	66.5
(3 × 3)-GR30°						
C ₁	-2.29	2.33, 2.40	60.6	-0.54	2.72	75.6
C ₅	-2.60	2.34, 2.41	70.2	-0.88	2.69	73.0
C ₁₀	-2.76	2.33, 2.42	63.1	-1.01	2.64	63.8
(4 × 4)-GR10°						
C ₁	-2.29	2.35, 2.41	61.5	-0.59	2.59	73.5
C ₅	-2.58	2.38, 2.44	74.6	-0.98	2.63	78.6
C ₁₀	-2.77	2.39, 2.43	69.5	-1.12	2.57	72.9

($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper örgülü Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n yapılarında alkantiyollerin (C₁, C₅ ve C₁₀ için) zincir uzunluğuna göre kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerinin değişimleri Şekil 6.26'da verilmiştir. Grafiklere bakıldığında incelenen her bir durum için üç veri noktasının doğrusal bir davranış sergilediği söylenebilir. ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12° kompozisyonunda fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna göre eğimleri paralellik arz etmektedir. Dolayısıyla grafen üst katmanın adsorpsiyon enerjilerinde etkisinin zayıf olduğu belirtilebilir. (3 × 3)-GR30° ve (4 × 4)-GR10° ortak süper örgülerinde ise zincir uzunluğu arttıkça alkantiyollerin hem fizisorpsiyon hem de kemisorpsiyon enerjileri için elde



Şekil 6.26: a) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, b) $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve c) $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ ortak süper hücreli Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n konformasyonlarında alkantiyollerin adsorpsiyon enerjilerinin (E_p: fizisorpsiyon, E_c: kemisorpsiyon) zincir uzunluğuna göre değişimi ve doğrusal regresyonla belirlenen eğimleri (eV/n).

edilen eğim farklılaşmakta ve grafenin etkisi belirginleşmektedir.

6.2.3 Altın, Grafen ve Alkantiyol Hetero Katmanlı Yapıların Yük Transferi Özellikleri

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ yüzey hücreleri ile Au(111)/G/C_n, G/C_n, Au(111)/C_n/G ve Au(111)/C_n yapılarında grafen tabakası ve

Tablo 6.16: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ Au(111)/G ortak süper örgülerinde alkantiyollerin (C_1 , C_5 ve C_{10}) kemisorpsiyon halinde bulunduğu Au(111)/G/ C_n , G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G yapılarında grafen tabakasında meydana gelen yük değişimleri (ΔQ_G) (/C: karbon atomu sayısı başına).

Grafende yük değişimi, ΔQ_G (e/C)			
C_n	Au(111)/G/ C_n	G/ C_n	Au(111)/ C_n /G
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$ süper örgülü yapılar			
C_1	0.012992	0.010257	0.003688
C_5	0.012316	0.009441	0.003371
C_{10}	0.011921	0.008917	0.003043
$(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ süper örgülü yapılar			
C_1	0.013401	0.009360	0.002810
C_5	0.013040	0.009007	0.002629
C_{10}	0.012202	0.008733	0.002733
$(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ süper örgülü yapılar			
C_1	0.009468	0.006049	0.004033
C_5	0.009764	0.005946	0.002638
C_{10}	0.008912	0.005546	0.002755

Tablo 6.17: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$, $(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ ve $(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ Au(111)/G ortak süper hücreli altın, grafen ve alkantiyol (C_1 , C_5 ve C_{10}) üçlü ve ikili hetero katmanlı yapılarında tiyol terminalinden kemisorbe alkantiyol moleküllerinin kükürt atomu üzerindeki yük değişimleri (ΔQ_S).

Kükürtte yük değişimi, ΔQ_S (e)				
C_n	Au(111)/G/ C_n	G/ C_n	Au(111)/ C_n /G	Au(111)/ C_n
$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19.12^\circ\text{-GR}19.12^\circ$ süper örgülü yapılar				
C_1	-0.168677	-0.189914	-0.097899	-0.069030
C_5	-0.177296	-0.199266	-0.119918	-0.119009
C_{10}	-0.175994	-0.201830	-0.121782	-0.110787
$(3 \times 3)\text{-GR}30^\circ$ süper örgülü yapılar				
C_1	-0.204319	-0.240141	-0.075277	-0.073920
C_5	-0.207575	-0.223185	-0.094390	-0.101590
C_{10}	-0.198097	-0.227830	-0.105085	-0.097738
$(4 \times 4)\text{-GR}10^\circ$ süper örgülü yapılar				
C_1	-0.212786	-0.251265	-0.073164	-0.068483
C_5	-0.230182	-0.262369	-0.102439	-0.090273
C_{10}	-0.216286	-0.253901	-0.089001	-0.085239

alkantiyollerin kemisorpsiyon halinde kükürt atomunda hesaplanan Bader yükleri Tablo 6.16

ve Tablo 6.17’de verilmektedir. Sayısal değerlerin pozitif oluşu elektron verişe, negatif oluşu ise elektron alışı işaret etmektedir. Au(111)/G/C_n ve G/C_n formasyonlu ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.12°-GR19.12°, (3 × 3)-GR30° yapılarında grafenden diğer bileşenlere yönelen yük birbirine yakın değerlerde iken (4 × 4)-GR10° yapısında bu değerler daha düşüktür ve alkan zincir uzunluğundan bağımsız görünmektedir. Bu yapılar arasında en temel fark grafen birim hücresinin altın birim hücreğine göre rotasyonel açısının diğer yapılardakinden farklılığıdır. Bu farklılık karbon atomlarının alt sistemle etkileşimini değiştiren önemli bir faktördür. Grafen tabakasının en üst katman olarak yer aldığı Au(111)/C_n/G formasyonunda ise tüm yüzey periyodiklikleri için grafenden yük transferi hemen hemen aynı ve çok düşük değerlerdedir.

Burada ele alınan yoğun fazlı yapılarda kemisorpsiyon halinde alkantiyollerin kükürt ucundaki Bader yükü değişimleri özellikle Au(111)/G/C_n ve G/C_n sistemlerinde (Tablo 6.17), moleküllerin izole hallerine kıyasla önemli ölçüde yüksektir. Ayrıca, Au(111)/G/C_n yapısından altın alttaşın kaldırılması grafenden kükürte aktarılan yükü ortalama -0.03 e kadar arttırmaktadır. Altın yüzeyde düzenlenen alkantiyol KDT’lerde altın yüzeyden kükürte aktarılan yük, grafenin en üst katman olarak varlığından dikkat çeken bir oranda etkilenmemektedir. Kükürt atomuna altın yüzeyden veya grafen tabakasından transfer edilen yük alkantiyol zincir uzunluğu ile tam bir korelasyon göstermemektedir.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Au(111) yüzeyi üzerinde grafen tabakasının rotasyonuna bağlı olarak farklı periyodikliklere sahip Au(111)/G ortak süper hücre yapıları elde edildi. Belirlenen (3×3) -GR30° Au(111)/G ortak süper hücresi, deneysel olarak gözlemlenen altın yüzeyi ile grafenin R30° hizalanmasındaki oryantasyonu ile eşleşme gösteren bir yapıdır. Ortaya konulan süper hücrelerin yapısal ve elektronik özellikleri standart ve dispersif düzeltilmiş yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde karşılaştırmalı şekilde ve sistematik olarak incelendi. Standart DFT yaklaşımı grafenin altın yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon enerjisini önemli ölçüde zayıf bulmaktadır. Altın yüzeyi ve grafen arasındaki güçlü olmayan ara yüzey etkileşimleri, hesaplamalara vdW düzeltmelerinin dahil edilmesini gerektirmektedir. Ortak süper hücrelerde hesaplanan ara yüzey uzaklıkları, grafenin altın yüzeyi üzerindeki rotasyonel oryantasyonuna bağlıdır. Ayrıca vdW-DFT hesaplamaları kapsamında Au(111)/G ortak hücrelerindeki ara yüzey mesafeleri deneysel olarak elde edilen grafenin altın yüzeyinden yüksekliği ile uyumludur. Altın ve grafen arasındaki zayıf etkileşimler, grafenin bant yapısında Dirac konilerinde bozulmaya neden olmamaktadır. Fermi seviyesindeki kayma, altın yüzeyine adsorbe grafenin p-tipi katkı davranışını göstermektedir. Sonuçlarımız farklı periyodikliklere sahip ortak süper hücrelerdeki grafenin Fermi seviyelerindeki kayma miktarının, grafenin altın yüzeyi üzerindeki rotasyonel açısına bağlı olduğunu ortaya çıkardı. Ayrıca Au(111)/G ortak süper hücrelerinin yapısal ve elektronik özellikleri, grafenin farklı rotasyonel oryantasyonlarında altın yüzeyin hekzagonal geometrisi ile eşleşmesine de duyarlıdır. Bu durum, özellikle çeşitli katmanlı malzemelere dayanan potansiyel elektronik aygıt uygulamalarındaki özelliklerin istenilen modülasyonunu sağlayabilir. Bu çalışmada belirlenen altın ve grafen ortak süper hücrelerinin kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar, h-BN ve MXene'ler gibi çeşitli yapılarla kombinasyonları, yeni hetero katman yapıları geliştirmek için önemli bir başlangıç noktasını oluşturmaktadır. Elektronik, güneş pilleri, sensörler, enerji depolama cihazları, opto-elektronik ve biyo-aygıt tasarımları gibi çok çeşitli uygulamalara adaptasyonu için grafenin katmanlı yapılar üzerinde temas noktalarındaki özelliklerinin tam olarak anlaşılması gerekmektedir.

Au(111)/G ortak örgüleri baz alınarak, farklı zincir uzunluklarındaki ($n = 1 - 10$) alkantiyol $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}]$ (C_n) molekülleri ile üç bileşenli Au(111)/G/ C_n ve Au(111)/ C_n /G hetero katmanlı yapılar oluşturuldu. Bu yapıların morfolojik ve elektronik özellikleri sistematik olarak vdW-DFT hesaplamaları kullanılarak ortaya konuldu. Altın yüzeyi

ve grafen tabakasının üç bileşenli sistemlerdeki enerjetik, morfolojik ve elektronik özellikleri üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak için, kompozisyonlarda altın yüzeyi ya da grafen silinerek, iki bileşenli G/C_n ve $Au(111)/C_n$ yapılarının morfolojik ve elektronik özellikleri karşılaştırmalı olarak detaylıca incelendi. Belirlenen $Au(111)/G$ ortak hücrelerinin çeşitliliği, bu yapılarda alkantiyollerin farklı faz yoğunluklarının eldesinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Üç bileşenli hetero katman kompozisyonlarında alkantiyollerin izole durum tasvirleri için (7×7) -GR19.12° ortak süper hücresinin uygun olduğu belirlendi. $(3 \times \sqrt{3})$ -GR30° ortak süper örgüsünde $(3 \times \sqrt{3})$ alttaş yüzey hücresi, altın yüzeyinde alkantiyol çizgili faz yapılarının deneysel olarak tanımlanmış hücre periyodikliği ile örtüşme gösteren bir yapıdır. Moleküler zincir uzunlukları göz önünde bulundurulduğunda, $(3 \times \sqrt{3})$ -GR30° kompozisyonunun birinci öteleme vektörünün tekrarlanmasıyla kurgulanan $Au(111)/G$ ortak hücrelerinin alkantiyol çizgili faz modelleri için ideal yapılar olduğu ortaya konuldu. Deneysel olarak altın yüzeyinde alkantiyol dik faz formasyonları $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ hücre periyodikliğine sahiptir ve bu hücre yapısı grafen tabakası (GR30°) ile tam bir eşleşme göstermektedir. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -GR30° $Au(111)/G$ süper hücresinin DFT hesaplamaları kapsamındaki eldesi ile $Au(111)/G$ süper hücre yapılarında alkantiyol dik fazlı KDT filmlerinin gözlemlenebileceği öngörülmektedir.

$Au(111)/G/C_n$ ve $Au(111)/C_n/G$ hetero katmanlı kompozisyonlarında alkantiyollerin farklı faz yoğunlukları, yapısal ve elektronik özellikleri üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. $Au(111)/G/C_n$ ve G/C_n yapılarında alkantiyoller hem kemisorpsiyon hem de fizisorpsiyon hallerinde çapa grubundaki kükürt atomları grafen tabakasında bir karbon atomu üzerinde dengelenmektedir. $Au(111)/C_n/G$ ve $Au(111)/C_n$ kompozisyonlarında ise alkantiyollerin altın yüzeyindeki kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon hallerinde, kükürt atomları, sırasıyla köprü ve üst olarak tanımlanan pozisyonlarda konumlandı. Alkantiyolün altın yüzeyi destekli/desteksiz grafen tabakası üzerinde adsorpsiyon enerjisinin mutlak değerce daha düşük belirlendi. Kükürt atomları ile grafendeki en yakın karbon atomu arasındaki etkileşim enerjileri ile kükürt ile altın yüzey etkileşimleri karşılaştırmalı olarak sayısal değerlerle ortaya konuldu. Moleküllerin altın ve grafen ara yüzeyindeki adsorpsiyonu, her iki bileşenle etkileşimleri neticesinde, ara yüzeydeki bağlanma enerjilerini belirgin şekilde arttırmaktadır. Grafen tabakasının silinmesi sonrasında sadece altın yüzeyine adsorplanan alkantiyollerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerindeki düşüş, deneysel çalışmalarda duyurulan

grafen tabakasının KDT desorpsiyonunu önleyici özelliğini sayısal verilerle destekleyen bir bulgudur. Dispersif düzeltilmiş DFT optimizasyon hesaplamaları sonucunda, hetero katmanlı yapıların hücre boyutuna bağlı olarak grafenin morfolojisinde değişimler görüldü. Hetero katman yapılarında altın/grafen ara yüzey mesafesine göre grafenin adsorpsiyon enerjisinde iki farklı yönelim belirlendi. Birinci olarak, grafenin çeşitli yoğunluklarda alkantiyollerle kaplanması grafenin altın yüzeyine adsorpsiyon enerjisini ciddi oranda değiştirmede gösterildi. Buna bağlı olarak Au(111)/G/C_n kompozisyonunda grafenin altın yüzeyinden yüksekliğinin alkantiyol adsorban yoğunluğundan dikkate değer oranda etkilenmediği ortaya çıkarıldı. İkinci olarak, Au(111)/C_n/G kompozisyonunda grafenin altın yüzeyindeki alkantiyol filminin üzerinde dengelenmesi ise ara yüzeydeki moleküler yatma açılarına göre Au(111)/G ara yüzey mesafesini kademeli olarak arttırmaktadır. Grafenin bu kompozisyonlarda adsorpsiyon enerjisinin önemli ölçüde azalması, literatürde deneysel olarak grafen tabakasının bakır altta destekli KDT film yapısı üzerinden transfer edilebilme kolaylığı ile örtüşmektedir.

Au(111)/G ortak hücreli iki-üç bileşen içeren kompozisyonların elektronik özellikleri için SCAN+rVV10 fonksiyoneli kullanılarak gerçekleştirilen vdW-DFT hesaplamalar sonucunda, grafenden diğer bileşenlere ve adsorpsiyon hallerinde yüzeylerden kükürt atomlarına yük transferleri belirlendi. Bu yapılarda yer alan her bir bileşenin elektronik katkıları kısmi durum yoğunlukları ile ortaya konuldu. Hetero katmanlı yüzeylerin iş fonksiyonları belirlendi. Bader yük analizi sonucunda Au(111)/G sistemlerinde deneysel olarak gözlenen grafen tabakasının p-tipi katkılama davranışının Au(111)/G/C_n, Au(111)/C_n/G ve G/C_n sistemlerinde de bulunduğu gösterildi. Alkantiyollerin kemisorpsiyon hallerinde çapa grubundaki kükürt atomu üzerindeki Bader yükü artışı, tiyollerin oksidatif etkileşim karakterleri ile uyumludur. Kısmi elektronik durum yoğunlukları, çizgili fazlı alkantiyol bileşenli katmanlar için elde edildi. Alkantiyollerin hetero katmanlı yapılarda adsorpsiyon özelliklerinin Fermi seviyesinin hemen altında kükürtün 3p tipi katkılar verdiği bulundu. Farklı faz yoğunluğundaki alkantiyollerin kemisorpsiyonla altın ya da grafene bağlandığı konformasyonlara ait iş fonksiyonlarının nasıl değiştiği alkan zincirine bağlı olarak sistematik bir şekilde ortaya konuldu. Sonuçlarımızın metal/grafen/KDT ve metal/KDT/grafen sistemleri üzerinde ileriye yönelik yeni hesaplamalı ve deneysel çalışmalara temel oluşturması beklenmektedir.

8. KAYNAKLAR

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, and et al., “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science*, vol. 306, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, and et al., “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, Nov. 2005.
- [3] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, and et al., “Fine structure constant defines visual transparency of graphene”, *Science*, vol. 320, p. 1308, Jun. 2008.
- [4] K. V. Sreekanth, S. Zeng, J. Shang, K.-T. Yong, and T. Yu, “Excitation of surface electromagnetic waves in a graphene-based Bragg grating”, *Sci. Rep.*, vol. 2, p. 737, Oct. 2012.
- [5] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, and et al., “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Commun.*, vol. 146, pp. 351–355, Jun. 2008.
- [6] C. L. Kane and E. J. Mele, “Quantum spin Hall effect in graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 226801, Nov. 2005.
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan. 2009.
- [8] Y. Li, W. Zhang, M. Morgenstern, and R. Mazzarello, “Electronic and magnetic properties of zigzag graphene nanoribbons on the (111) surface of Cu, Ag, and Au”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 216804, May 2013.
- [9] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, and et al., “Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene”, *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 770–775, Oct. 2007.
- [10] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, and et al., “Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains”, *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 430–435, May 2010.
- [11] P. A. Denis, “Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 492, pp. 251–257,

Jun. 2010.

- [12] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, and et al., “Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption”, *Nat. Mater.*, vol. 9, pp. 315–319, Apr. 2010.
- [13] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, “Graphene on metal surfaces”, *Surf. Sci.*, vol. 603, pp. 1841–1852, Jun. 2009.
- [14] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, “Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 206805, May 2007.
- [15] Y.-C. Chen, D. G. de Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. R. Fischer, and M. F. Crommie, “Tuning the band gap of graphene nanoribbons synthesized from molecular precursors”, *ACS Nano*, vol. 7, pp. 6123–6128, Jul. 2013.
- [16] J. Coraux, A. T. N’Diaye, C. Busse, and T. Michely, “Structural coherency of graphene on Ir(111)”, *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 565–570, Feb. 2008.
- [17] T. Oznuluer, E. Pince, E. O. Polat, O. Balci, O. Salihoglu, and C. Kocabas, “Synthesis of graphene on gold”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 183101, May 2011.
- [18] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, and K. Banerjee, “Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition”, *Carbon*, vol. 49, pp. 4122–4130, Nov. 2011.
- [19] M. H. Kang, L. O. Prieto López, B. Chen, K. Teo, J. A. Williams, W. I. Milne, and et al., “Mechanical robustness of graphene on flexible transparent substrates”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 22506–22515, Aug. 2016.
- [20] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, and et al., “Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode”, *Nat. Photonics*, vol. 6, pp. 105–110, Feb. 2012.
- [21] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, and L. M. K. Vandersypen, “Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices”, *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 151–157, Feb. 2007.
- [22] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, and et al., “Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils”, *Science*, vol. 324, pp. 1312–1314, Jun. 2009.
- [23] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, and et al., “Large area,

- few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition”, *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 30–35, Jan. 2009.
- [24] R. Nouchi, M. Shiraishi, and Y. Suzuki, “Transfer characteristics in graphene field-effect transistors with Co contacts”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 15, p. 152104, 2008.
- [25] O. Salihoglu, S. Balci, and C. Kocabas, “Plasmon-polaritons on graphene-metal surface and their use in biosensors”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 213110, May 2012.
- [26] K. Kim, J.-Y. Choi, T. Kim, S.-H. Cho, and H.-J. Chung, “A role for graphene in silicon-based semiconductor devices”, *Nature*, vol. 479, pp. 338–344, Nov. 2011.
- [27] S. Lin, Y. Lu, J. Xu, S. Feng, and J. Li, “High performance graphene/semiconductor van der Waals heterostructure optoelectronic devices”, *Nano Energy*, vol. 40, pp. 122–148, Oct. 2017.
- [28] P. Merino, M. Švec, A. L. Pinardi, G. Otero, and J. A. Martín-Gago, “Strain-driven Moiré superstructures of epitaxial graphene on transition metal surfaces”, *ACS Nano*, vol. 5, pp. 5627–5634, Jul. 2011.
- [29] P. Süle, M. Szendrő, C. Hwang, and L. Tapasztó, “Rotation misorientated graphene moiré superlattices on Cu (1 1 1): Classical molecular dynamics simulations and scanning tunneling microscopy studies”, *Carbon*, vol. 77, pp. 1082–1089, Oct. 2014.
- [30] P. Süle, M. Szendrő, G. Z. Magda, C. Hwang, and L. Tapasztó, “Nanomesh-type graphene superlattice on Au(111) substrate”, *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 8295–8299, Dec. 2015.
- [31] J. M. Wofford, E. Starodub, A. L. Walter, S. Nie, A. Bostwick, N. C. Bartelt, and et al., “Extraordinary epitaxial alignment of graphene islands on Au(111)”, *New J. Phys.*, vol. 14, p. 053008, May 2012.
- [32] S. Nie, N. C. Bartelt, J. M. Wofford, O. D. Dubon, K. F. McCarty, and K. Thurmer, “Scanning tunneling microscopy study of graphene on Au(111): Growth mechanisms and substrate interactions”, *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 205406, May 2012.
- [33] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N’Diaye, and et al., “Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111)”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 056808, Feb. 2009.
- [34] S.-Y. Kwon, C. V. Ciobanu, V. Petrova, V. B. Shenoy, J. Bareño, V. Gambin, and

- et al., “Growth of semiconducting graphene on palladium”, *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 3985–3990, Dec. 2009.
- [35] H. Vita, S. Böttcher, K. Horn, E. Voloshina, R. Ovcharenko, T. Kampen, A. Thissen, and Y. S. Dedkov, “Understanding the origin of band gap formation in graphene on metals: graphene on Cu/Ir(111)”, *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 5704, Jul. 2014.
- [36] Y. S. Dedkov, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, S. L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, and et al., “Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111)”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 035405, Jun. 2001.
- [37] S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin, “Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001)”, *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 075429, Aug. 2007.
- [38] V. M. Karpan, G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, M. Talanana, A. A. Starikov, M. Zwierzycki, and et al., “Graphite and graphene as perfect spin filters”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 176602, Oct. 2007.
- [39] M. Gao, Y. Pan, C. Zhang, H. Hu, R. Yang, H. Lu, and et al., “Tunable interfacial properties of epitaxial graphene on metal substrates”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 053109, Feb. 2010.
- [40] C. Enderlein, Y. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, and K. Horn, “The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface”, *New J. Phys.*, vol. 12, p. 033014, Mar. 2010.
- [41] W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and et al., “Structure determination of the coincidence phase of graphene on Ru(0001)”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 136102, Apr. 2010.
- [42] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, and et al., “Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 157601, Oct. 2008.
- [43] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, “Epitaxial graphene on ruthenium”, *Nat. Mater.*, vol. 7, pp. 406–411, May 2008.
- [44] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter, “Graphene on Pt(111): growth and substrate interaction”, *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 245411, Dec. 2009.
- [45] Z. Klusek, P. Dabrowski, P. Kowalczyk, W. Kozłowski, W. Olejniczak, P. Blake, and et al., “Graphene on gold: electron density of states studies by scanning tunneling

- spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, p. 113114, Sep. 2009.
- [46] D. Eom, D. Prezzi, K. T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, and et al., “Structure and electronic properties of graphene nanoislands on Co(0001)”, *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 2844–2848, Aug. 2009.
 - [47] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly, “Doping graphene with metal contacts”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 026803, Jul. 2008.
 - [48] J. Sławińska, P. Dabrowski, and I. Zasada, “Doping of graphene by a Au(111) substrate: calculation strategy within the local density approximation and a semiempirical van der Waals approach”, *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 245429, Jun. 2011.
 - [49] J. Sławińska, I. Wlasny, P. Dabrowski, Z. Klusek, and I. Zasada, “Doping domains in graphene on gold substrates: first-principles and scanning tunneling spectroscopy studies”, *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 235430, Jun. 2012.
 - [50] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, and V. Serin, “First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni (111) interface”, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 075402, Feb 2005.
 - [51] I. Hamada and M. Otani, “Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 153412, Oct. 2010.
 - [52] C. Gong, G. Lee, B. Shan, E. M. Vogel, R. M. Wallace, and K. Cho, “First-principles study of metal–graphene interfaces”, *J. Appl. Phys.*, vol. 108, p. 123711, Dec. 2010.
 - [53] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, “First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals”, *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 195425, May 2009.
 - [54] M. H. Kang, S. C. Jung, and J. W. Park, “Density functional study of the Au-intercalated graphene/Ni(111) surface”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 085409, Aug. 2010.
 - [55] R. Brako, D. Šokčević, P. Lazić, and N. Atodiresei, “Graphene on the Ir(111) surface: from van der Waals to strong bonding”, *New J. Phys.*, vol. 12, p. 113016, Nov. 2010.
 - [56] S. M. Kozlov, F. Viñes, and A. Görling, “Bonding mechanisms of graphene on metal surfaces”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 7360–7366, Apr. 2012.
 - [57] J. C. W. Swart, E. van Steen, I. M. Ciobîcă, and R. A. van Santen, “Interaction of

- graphene with FCC–Co(111)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 803–807, Feb. 2009.
- [58] B. Uchoa, C.-Y. Lin, and A. H. Castro Neto, “Tailoring graphene with metals on top”, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 035420, Jan. 2008.
- [59] M. Fuentes-Cabrera, M. I. Baskes, A. V. Melechko, and M. L. Simpson, “Bridge structure for the graphene/Ni(111) system: A first principles study”, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 035405, Jan. 2008.
- [60] M. M. Ugeda, D. Fernández-Torre, I. Brihuega, P. Pou, R. P. A. J. Martínez-Galera, and et al., “Point defects on graphene on metals”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, p. 116803, Sep. 2011.
- [61] Z. Xu and M. J. Buehler, “Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, p. 485301, Nov. 2010.
- [62] M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen, J. M. Garcia-Lastra, K. S. Thygesen, and K. W. Jacobsen, “Graphene on metals: A van der Waals density functional study”, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 081408, Feb. 2010.
- [63] W. Zhao, S. M. Kozlov, O. Höfert, K. Gotterbarm, M. P. A. Lorenz, F. Viñes, and et al., “Graphene on Ni(111): Coexistence of different surface structures”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, pp. 759–764, Apr. 2011.
- [64] M. Andersen, L. Hornekær, and B. Hammer, “Graphene on metal surfaces and its hydrogen adsorption: A meta-GGA functional study”, *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 085405, Aug. 2012.
- [65] J. Zheng, Y. Wang, L. Wang, R. Quhe, Z. Ni, W.-N. Mei, and et al., “Interfacial properties of bilayer and trilayer graphene on metal substrates”, *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2081, Jun. 2013.
- [66] P. A. DiMilla, J. P. Folkers, H. A. Biebuyck, R. Haerter, G. P. Lopez, and G. M. Whitesides, “Wetting and protein adsorption on self-assembled monolayers of alkanethiolates supported on transparent films of gold”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, pp. 2225–2226, Mar. 1994.
- [67] A. Kumar, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, “Patterning self-assembled monolayers: Applications in materials science”, *Langmuir*, vol. 10, pp. 1498–1511,

May 1994.

- [68] C. B. Gorman, H. A. Biebuyck, and G. M. Whitesides, “Control of the shape of liquid lenses on a modified gold surface using an applied electrical potential across a self-assembled monolayer”, *Langmuir*, vol. 11, pp. 2242–2246, Jun. 1995.
- [69] M. Mrksich, L. E. Dike, J. Tien, D. E. Ingber, and G. M. Whitesides, “Using microcontact printing to pattern the attachment of mammalian cells to self-assembled monolayers of alkanethiolates on transparent films of gold and silver”, *Exp. Cell Res.*, vol. 235, pp. 305–313, Sep. 1997.
- [70] H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, and et al., “Photovoltaic properties of self-assembled monolayers of porphyrins and porphyrin–fullerene dyads on ITO and gold surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 9129–9139, Jul. 2003.
- [71] J. H. Schön, H. Meng, and Z. Bao, “Self-assembled monolayer organic field-effect transistors”, *Nature*, vol. 413, pp. 713–716, Oct. 2001.
- [72] N. K. Chaki and K. Vijayamohanan, “Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications”, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–12, 2002.
- [73] R. Lao, S. Song, H. Wu, L. Wang, Z. Zhang, L. He, and et al., “Electrochemical interrogation of DNA monolayers on gold surfaces”, *Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 6475–6480, Oct. 2005.
- [74] X. Xie, K. Zhao, X. Xu, W. Zhao, S. Liu, Z. Zhu, and et al., “Study of heterogeneous electron transfer on the graphene/self-assembled monolayer modified gold electrode by electrochemical approaches”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 33, pp. 14243–14250, 2010.
- [75] B. Li, M. Famili, E. Pensa, I. Grace, N. J. Long, C. Lambert, and et al., “Cross-plane conductance through a graphene/molecular monolayer/Au sandwich”, *Nanoscale*, vol. 10, pp. 19791–19798, Nov. 2018.
- [76] H. Yan, K. T. Narasimha, J. Denlinger, F. H. Li, S.-K. Mo, J. N. Hohman, and et al., “Monochromatic photocathodes from graphene-stabilized diamondoids”, *Nano Lett.*, vol. 18, pp. 1099–1103, Feb. 2018.
- [77] T. Teshome and A. Datta, “Two-dimensional graphene–gold interfaces serve as

- robust templates for dielectric capacitors”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, pp. 34213–34220, Oct. 2017.
- [78] E. Delamarche and B. Michel, “Structure and stability of self-assembled monolayers”, *Thin Solid Films*, vol. 273, pp. 54–60, Feb. 1996.
- [79] M. H. Schoenfish and J. E. Pemberton, “Air stability of alkanethiol self-assembled monolayers on silver and gold surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, pp. 4502–4513, May 1998.
- [80] G. E. Poirier, “Coverage-dependent phases and phase stability of decanethiol on Au (111)”, *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1167–1175, 1999.
- [81] D. H. Kim, J. G. No, H. Masahiko, and H. W. Lee, “An adsorption process study on the self-assembled monolayer formation of octadecanethiol chemisorbed on gold surface”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 22, no. 3, pp. 276–280, 2001.
- [82] J. Noh and M. Hara, “Final phase of alkanethiol self-assembled monolayers on au (111)”, *Langmuir*, vol. 18, pp. 1953–1956, Mar. 2002.
- [83] E. Pensa, L. M. Azofra, T. Albrecht, R. C. Salvarezza, and P. Carro, “Shedding light on the interfacial structure of low-coverage alkanethiol lattices”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, pp. 26748–26758, Dec. 2020.
- [84] E. Torres, A. T. Blumenau, and P. U. Biedermann, “Steric and chain length effects in the ((3) × (3)) r30° structures of alkanethiol self-assembled monolayers on Au (111)”, *Chem. Phys. Chem.*, vol. 12, pp. 999–1009, Apr. 2011.
- [85] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, D. Dougherty, and J. T. Yates, “Surface bonding and dynamical behavior of the CH₃SH molecule on Au(111)”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 22463–22468, Dec. 2005.
- [86] E. Mete, M. Yortanlı, and M. F. Danişman, “A van der Waals DFT study of chain length dependence of alkanethiol adsorption on Au (111): physisorption vs. chemisorption”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 13756–13766, Jun. 2017.
- [87] B. de Boer, A. Hadipour, M. Mandoc, T. van Woudenberg, and P. Blom, “Tuning of metal work functions with self-assembled monolayers”, *Advanced Materials*, vol. 17, pp. 621–625, Mar. 2005.
- [88] D. M. Alloway, A. L. Graham, X. Yang, A. Mudalige, R. J. Colorado, V. H. Wysłowski, and et al., “Tuning the effective work function of gold and silver using

- ω -functionalized alkanethiols: Varying surface composition through dilution and choice of terminal groups”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 20328–20334, Nov. 2009.
- [89] S.-H. Lee, W.-C. Lin, C.-J. Chang, C.-C. Huang, C.-P. Liu, C.-H. Kuo, and et al., “Effect of the chemical composition on the work function of gold substrates modified by binary self-assembled monolayers”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 4335–4339, Mar. 2011.
- [90] D. Cornil and J. Cornil, “Work-function modification of the (1 1 1) gold surface upon deposition of self-assembled monolayers based on alkanethiol derivatives”, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 189, pp. 32–38, Aug. 2013.
- [91] S. Osella, D. Cornil, and J. Cornil, “Work function modification of the (111) gold surface covered by long alkanethiol-based self-assembled monolayers”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 2866–2873, Feb. 2014.
- [92] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, and et al., “Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices”, *Nature*, vol. 556, no. 7699, pp. 80–84, 2018.
- [93] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and et al., “Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices”, *Nature*, vol. 556, no. 7699, pp. 43–50, 2018.
- [94] M. Yortanlı and E. Mete, “Common surface structures of graphene and Au (111): The effect of rotational angle on adsorption and electronic properties”, *J. Chem. Phys.*, vol. 151, p. 214701, Dec. 2019.
- [95] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields”, *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.*, vol. 23, pp. 542–548, Oct. 1927.
- [96] E. Fermi, “Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioriet  dell’atome”, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, no. 602–607, p. 32, 1927.
- [97] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas atom”, *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.*, vol. 26, pp. 376–385, Oct. 1930.
- [98] C. F. von Weizsäcker, “Zur Theorie der Kernmassen”, *Z. Phys.*, vol. 96, pp. 431–458, Jul. 1935.
- [99] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964.

- [100] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [101] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug. 1980.
- [102] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.*, vol. 58, pp. 1200–1211, Aug. 1980.
- [103] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [104] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun. 1992.
- [105] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep. 1988.
- [106] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 785–789, Jan. 1988.
- [107] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and et al., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 6671–6687, Sep. 1992.
- [108] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [109] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, and et al., “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr. 2008.
- [110] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids”, *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 235116, Jun. 2006.
- [111] D. C. Patton, D. V. Porezag, and M. R. Pederson, “Simplified generalized-gradient approximation and anharmonicity: Benchmark calculations on molecules”, *Phys. Rev. B*, vol. 55, pp. 7454–7459, Mar. 1997.

- [112] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, “Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional”, *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 115131, Mar. 2007.
- [113] J. Heyd and G. E. Scuseria, “Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 1187–1192, Jul. 2004.
- [114] J. Harl, L. Schimka, and G. Kresse, “Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids”, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115126, Mar. 2010.
- [115] A. Ambrosetti and P. L. Silvestrelli, “Cohesive properties of noble metals by van der Waals–corrected density functional theory: Au, Ag, and Cu as case studies”, *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 045124, Jul. 2016.
- [116] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 146401, Oct. 2003.
- [117] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. Sun, “Workhorse semilocal density functional for condensed matter physics and quantum chemistry”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 026403, Jul. 2009.
- [118] J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, “Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 036402, Jul. 2015.
- [119] A. Patra, J. E. Bates, J. Sun, and J. P. Perdew, “Properties of real metallic surfaces: Effects of density functional semilocality and van der Waals nonlocality”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 114, pp. E9188–E9196, Oct. 2017.
- [120] J. Sun, R. C. Remsing, Y. Zhang, Z. Sun, A. Ruzsinszky, H. Peng, and et al., “Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional”, *Nat. Chem.*, vol. 8, pp. 831–836, Sep. 2016.
- [121] Y. Zhang, J. Sun, J. P. Perdew, and X. Wu, “Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA”, *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 035143, Jul. 2017.
- [122] A. Paul, J. Sun, J. P. Perdew, and U. V. Waghmare, “Accuracy of first-principles interatomic interactions and predictions of ferroelectric phase transitions in perovskite

- oxides: Energy functional and effective hamiltonian”, *Phys. Rev. B*, vol. 95, p. 054111, Feb. 2017.
- [123] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec. 1994.
- [124] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan. 1999.
- [125] L. Kleinman and D. M. Bylander, “Efficacious form for model pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 1425–1428, May 1982.
- [126] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr. 1990.
- [127] M. Shishkin and G. Kresse, “Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework”, *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 035101, Jul. 2006.
- [128] P. Sony, P. Puschnig, D. Nabok, and C. Ambrosch-Draxl, “Importance of van der waals interaction for organic molecule-metal junctions: Adsorption of thiophene on cu(110) as a prototype”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 176401, Oct 2007.
- [129] K. Toyoda, I. Hamada, K. Lee, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, “Density functional theoretical study of pentacene/noble metal interfaces with van der waals corrections: Vacuum level shifts and electronic structures”, *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 134703, Apr. 2010.
- [130] K. Lee, Y. Morikawa, and D. C. Langreth, “Adsorption of *n*-butane on Cu(100), Cu(111), Au(111), and Pt(111): Van der Waals density-functional study”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 155461, Oct. 2010.
- [131] W. Liu, J. Carrasco, B. Santra, A. Michaelides, M. Scheffler, and A. Tkatchenko, “Benzene adsorbed on metals: Concerted effect of covalency and van der waals bonding”, *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 245405, Dec. 2012.
- [132] E. Mete and M. F. Danişman, “Dispersion corrected dft study of pentacene thin films on flat and vicinal Au (111) surfaces”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 3596–3604, Feb. 2015.
- [133] H. Peng, Z.-H. Yang, J. P. Perdew, and J. Sun, “Versatile van der Waals density functional based on a meta-generalized gradient approximation”, *Phys. Rev. X*, vol. 6,

- p. 041005, Oct. 2016.
- [134] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *J. Comput. Chem.*, vol. 27, pp. 1787–1799, Nov. 2006.
- [135] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”, *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 154104, Apr. 2010.
- [136] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der Waals density functional for general geometries”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 246401, Jun. 2004.
- [137] K. Lee, . D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, “Higher-accuracy van der Waals density functional”, *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 081101, Aug. 2010.
- [138] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “Chemical accuracy for the van der Waals density functional”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, p. 022201, Dec. 2009.
- [139] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “Van der Waals density functionals applied to solids”, *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 195131, May 2011.
- [140] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, “A generalized-gradient approximation exchange hole model for dispersion coefficients”, *J. Chem. Phys.*, vol. 134, p. 044117, Jan. 2011.
- [141] S. N. Steinmann and C. Corminboeuf, “Comprehensive benchmarking of a density-dependent dispersion correction”, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 7, pp. 3567–3577, Nov. 2011.
- [142] O. A. Vydrov and T. V. Voorhis, “Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better”, *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 24, p. 244103, 2010.
- [143] R. Sabatini, T. Gorni, and S. de Gironcoli, “Nonlocal van der Waals density functional made simple and efficient”, *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 041108, Jan. 2013.
- [144] É. D. Murray, K. Lee, and D. C. Langreth, “Investigation of exchange energy density functional accuracy for interacting molecules”, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, pp. 2754–2762, Oct. 2009.
- [145] P. Jurečka, J. Šponer, J. Černý, and P. Hobza, “Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD (T) complete basis set limit) interaction energies of small model

- complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 17, pp. 1985–1993, 2006.
- [146] O. A. Vydrov and T. V. Voorhis, “Dispersion interactions from a local polarizability model”, *Phys. Rev. A*, vol. 81, p. 062708, Jun. 2010.
- [147] G. Román-Pérez and J. M. Soler, “Efficient implementation of a van der Waals density functional: Application to double-wall carbon nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 096102, Aug. 2009.
- [148] J.-S. Park, “Comparison study of exchange-correlation functionals on prediction of ground states and structural properties”, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 22, pp. 61–64, Feb. 2021.
- [149] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan. 1993.
- [150] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct. 1996.
- [151] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*. 2nd ed., Interscience Publishers, New York, 1958.
- [152] S. Shepard and M. Smeu, “First principles study of graphene on metals with the SCAN and SCAN+rVV10 functionals”, *J. Chem. Phys.*, vol. 150, p. 154702, Apr. 2019.
- [153] J. Park, B. D. Yu, and S. Hong, “Van der Waals density functional theory study for bulk solids with BCC, FCC, and diamond structures”, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 15, pp. 885–891, Aug. 2015.
- [154] F. Chiter, V. Nguyen, N. Tarrat, M. Benoit, H. Tang, and C. Lacaze-Dufaure, “Effect of van der waals corrections on DFT-computed metallic surface properties”, *Mater. Res. Express*, vol. 3, p. 046501, Apr. 2016.
- [155] J. Avelar, A. Bruix, J. Garza, and R. Vargas, “van der Waals exchange-correlation functionals over bulk and surface properties of transition metals”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 31, p. 315501, May 2019.
- [156] P. L. Silvestrelli and A. Ambrosetti, “van der Waals corrected DFT simulation of adsorption processes on transition-metal surfaces: Xe and graphene on Ni(111)”, *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 195405, May 2015.

- [157] N. Dimakis, F. A. Flor, A. Salgado, K. Adjibi, S. Vargas, and J. Saenz, “Density functional theory calculations on transition metal atoms adsorbed on graphene monolayers”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 421, pp. 252–259, Nov. 2017.
- [158] S. Gupta, P. Pimenidou, M. Garcia, S. Das, and N. Dimakis, “First-principles calculations integrated with experimental optical and electronic properties for MoS₂-graphene heterostructures and MoS₂-graphene-Au heterointerfaces”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 623, p. 156948, Jun. 2023.
- [159] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, “A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias”, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, p. 084204, Jan. 2009.
- [160] R. S. Sundaram, M. Steiner, H.-Y. Chiu, M. Engel, A. A. Bol, R. Krupke, and et al., “The graphene–gold interface and its implications for nanoelectronics”, *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 3833–3837, Sep. 2011.
- [161] J. Tesch, P. Leicht, F. Blumenschein, L. Gagnaniello, M. Fonin, L. E. Marsoner Steinkasserer, and et al., “Structural and electronic properties of graphene nanoflakes on Au(111) and Ag(111)”, *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 23439, Mar. 2016.
- [162] G. Zhao, X. Li, M. Huang, Z. Zhen, Y. Zhong, Q. Chen, and et al., “The physics and chemistry of graphene-on-surfaces”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 15, pp. 4417–4449, 2017.
- [163] T. Olsen and K. S. Thygesen, “Random phase approximation applied to solids, molecules, and graphene-metal interfaces: From van der Waals to covalent bonding”, *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 075111, Feb. 2013.
- [164] S. M. Song, J. K. Park, O. J. Sul, and B. J. Cho, “Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance”, *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 3887–3892, Aug. 2012.
- [165] H. Yuan, S. Chang, I. Bargatin, N. C. Wang, D. C. Riley, H. Wang, and et al., “Engineering ultra-low work function of graphene”, *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 6475–6480, Oct. 2015.
- [166] E. Mete, A. Yılmaz, and M. F. Danışman, “A van der Waals density functional investigation of carboranethiol self-assembled monolayers on Au(111)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 12920–12927, May 2016.
- [167] M. Yortanlı and E. Mete, “Carboxyl- and amine-functionalized carboranethiol SAMs

- on Au(111): A dispersion-corrected density functional theory study”, *Phys. Rev. Mater.*, vol. 4, p. 095002, Sep. 2020.
- [168] F. Farivar, P. L. Yap, T. T. Tung, and D. Losic, “Highly water dispersible functionalized graphene by thermal thiol-ene click chemistry”, *Materials*, vol. 14, p. 2830, Jun. 2021.
- [169] M. C. Vargas, P. Giannozzi, A. Selloni, and G. Scoles, “Coverage-dependent adsorption of CH_3S and $(\text{CH}_3\text{S})_2$ on Au(111): a density functional theory study”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 9509–9513, Oct. 2001.
- [170] Y. Yourdshahyan and A. M. Rappe, “Structure and energetics of alkanethiol adsorption on the Au(111) surface”, *J. Chem. Phys.*, vol. 117, pp. 825–833, Jul. 2002.
- [171] J. Gottschalck and B. Hammer, “A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111)”, *J. Chem. Phys.*, vol. 116, pp. 784–790, Jan. 2002.
- [172] F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno, and E. M. Patrito, “Density functional theory study of the adsorption of alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the low and high coverage regimes”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 21737–21748, Nov. 2005.
- [173] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, and J. T. Yates, “Methanethiolate adsorption site on Au(111): a combined STM/DFT study at the single-molecule level”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 21161–21167, Oct. 2006.
- [174] P. G. Lustemberg, M. L. Martiarena, A. E. Martínez, and H. F. Busnengo, “The reaction pathways for HSCH_3 adsorption on Au(111): a density functional theory study”, *Langmuir*, vol. 24, pp. 3274–3279, Apr. 2008.
- [175] H. Grönbeck, “Thiolate induced reconstruction of Au(111) and Cu(111) investigated by density functional theory calculations”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 15973–15978, Sep. 2010.
- [176] E. Fertitta, E. Voloshina, and B. Paulus, “Adsorption of multivalent alkylthiols on Au(111) surface: Insights from DFT”, *J. Comput. Chem.*, vol. 35, no. 3, pp. 204–213, 2014.
- [177] N. Camillone, P. Eisenberger, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, G. E. Poirier, and et al., “New monolayer phases of n-alkane thiols self-assembled on Au

- (111): Preparation, surface characterization, and imaging”, *J. Chem. Phys.*, vol. 101, pp. 11031–11036, Dec. 1994.
- [178] N. Camillone, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, and G. Scoles, “Chain length dependence of the striped phases of alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111): an atomic beam diffraction study”, *Langmuir*, vol. 12, no. 11, pp. 2737–2746, 1996.
- [179] R. Yamada and K. Uosaki, “In situ scanning tunneling microscopy observation of the self-assembly process of alkanethiols on gold (111) in solution”, *Langmuir*, vol. 14, pp. 855–861, Feb. 1998.
- [180] Y. Qian, G. Yang, J. Yu, T. A. Jung, and G. y. Liu, “Structures of annealed decanethiol self-assembled monolayers on Au(111): an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy study”, *Langmuir*, vol. 19, pp. 6056–6065, Jul. 2003.
- [181] N.-S. Lee, H.-G. Kang, E. Ito, M. Hara, and J.-G. Noh, “Effects of solvent on the structure of octanethiol self-assembled monolayers on Au (111) at a high solution temperature”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 31, pp. 2137–2138, Aug. 2010.
- [182] R. Staub, M. Toerker, T. Fritz, T. Schmitz-Hübsch, F. Sellam, and K. Leo, “Flat lying pin-stripe phase of decanethiol self-assembled monolayers on au(111)”, *Langmuir*, vol. 14, pp. 6693–6698, Nov. 1998.
- [183] V. Polshettiwar, M. Nivsarkar, J. Acharya, and M. Kaushik, “A new reagent for the efficient synthesis of disulfides from alkyl halides”, *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, pp. 887–889, Jan. 2003.
- [184] R. Hunter, M. Cairra, and N. Stellenboom, “Inexpensive, one-pot synthesis of unsymmetrical disulfides using 1-chlorobenzotriazole”, *J. Org. Chem.*, vol. 71, pp. 8268–8271, Oct. 2006.
- [185] S. U. Sonavane, M. Chidambaram, J. Almog, and Y. Sasson, “Rapid and efficient synthesis of symmetrical alkyl disulfides under phase transfer conditions”, *Tetrahedron Lett.*, vol. 48, pp. 6048–6050, Aug. 2007.
- [186] M. Kirihara, Y. Asaia, S. Ogawaa, T. Noguchia, A. Hatanoa, and Y. Hirai, “A mild and environmentally benign oxidation of thiols to disulfides”, *Synthesis*, vol. 2007, pp. 3286–3289, Sep. 2007.
- [187] J. L. G. Ruano, A. Parra, and J. Alemán, “Efficient synthesis of disulfides by air

- oxidation of thiols under sonication”, *Green Chem.*, vol. 10, pp. 706–711, May 2008.
- [188] D. H. Dethe, A. Srivastava, B. D. Dherange, and B. V. Kumar, “Unsymmetrical disulfide synthesis through photoredox catalysis”, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 360, pp. 3020–3025, Jun. 2018.
- [189] Y.-H. Lo, L.-Y. Wang, T. Duraisamy, K. Govindan, M. Kandasamy, and W.-Y. Lin, “Efficient synthesis of symmetrical and unsymmetrical disulfides using a continuous flow method”, *Asian J. Org. Chem.*, vol. 11, p. e202200203, Apr. 2022.
- [190] B. S. Jursic, “Computation of bond dissociation energy for sulfides and disulfides with ab initio and density functional theory methods”, *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 62, pp. 291–296, Dec. 1997.
- [191] R. D. Bach, O. Dmitrenko, and C. Thorpe, “Mechanism of thiolate–disulfide interchange reactions in biochemistry”, *J. Org. Chem.*, vol. 73, pp. 12–21, Jan. 2008.
- [192] C. Houée-Levin and J. Bergès, “Conformational stability of disulfide bonds in redox processes”, *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 77, pp. 1286–1289, Oct.–Dec. 2008.
- [193] L. Xiao-Hong, G. Xiao-Yang, and Z. Xian-Zhou, “Structural properties and S–S dissociation energies in a series of disulfide compounds: a theoretical study”, *J. Sulphur Chem.*, vol. 32, no. 5, pp. 419–426, 2011.
- [194] Y.-M. Yang, H.-Z. Yu, X.-H. Sun, and Z.-M. Dang, “Density functional theory calculations on S–S bond dissociation energies of disulfides”, *J. Phys. Org. Chem.*, vol. 29, pp. 6–13, Jan. 2016.
- [195] L. Strong and G. M. Whitesides, “Structures of self-assembled monolayer films of organosulfur compounds adsorbed on gold single crystals: electron diffraction studies”, *Langmuir*, vol. 4, pp. 546–558, May 1988.
- [196] C. A. Widrig, C. A. Alves, and M. D. Porter, “Scanning tunneling microscopy of ethanethiolate and n-octadecanethiolate monolayers spontaneously absorbed at gold surfaces”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, pp. 2805–2810, Apr. 1991.
- [197] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, and R. G. Nuzzo, “Molecular ordering of organosulfur compounds on Au (111) and Au (100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum”, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 678–688, Jan. 1993.
- [198] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Liu, and G. Scoles, “Superlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au(111)”, *J. Chem.*

- Phys.*, vol. 98, pp. 3503–3511, Feb. 1993.
- [199] P. Fenter, P. Eisenberger, and K. S. Liang, “Chain-length dependence of the structures and phases of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ self-assembled on Au(111)”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, pp. 2447–2450, Apr. 1993.
- [200] G. E. Poirier and M. J. Tarlov, “The $c(4\times 2)$ superlattice of n-alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111)”, *Langmuir*, vol. 10, pp. 2853–2856, Sep. 1994.
- [201] M. Ohtomo, Y. Sekine, S. Wang, H. Hibino, and H. Yamamoto, “Etchant-free graphene transfer using facile intercalation of alkanethiol self-assembled molecules at graphene/metal interfaces”, *Nanoscale*, vol. 8, pp. 11503–11510, Jun. 2016.
- [202] M. Ohtomo, Y. Sekine, H. Hibino, and H. Yamamoto, “Graphene nanoribbon field-effect transistors fabricated by etchant-free transfer from Au(788)”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, p. 021602, Jan. 2018.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Merve YORTANLI

Doğum tarihi ve yeri :

e-posta :

Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik Bölümü	2018
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik Bölümü	2014
Lise	Bingül Erdem Lisesi	2003

Yayın Listesi

- [1] M. Yortanlı, M. F. Danişman, and E. Mete, “Functional group effects on the electrochemical properties of carboranethiol monolayers on Au (111) as studied by density functional theory: Implications for organic electronics”, *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 5, no. 8, pp. 11185-11193, 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c02339.
- [2] M. Yortanlı and E. Mete, “Carboxyl- and amine-functionalized carboranethiol SAMs on Au(111): A dispersion-corrected density functional theory study”, *Phys. Rev. Mater.*, vol. 4, no. 9, p. 095002, 2020, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.4.095002.
- [3] S. Al, M. Yortanlı, and E. Mete, “Lithium metal hydrides (Li_2CaH_4 and Li_2SrH_4) for hydrogen storage; mechanical, electronic and optical properties”, *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 45, no. 38, pp. 18782-18788, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.037.
- [4] M. Yortanlı and E. Mete, “Common surface structures of graphene and Au(111) : The effect of rotational angle on adsorption and electronic properties”, *J. Chem. Phys.*, vol. 151, no. 21, p. 214701, 2019, doi: 10.1063/1.5127099 [Tezden türetilmiştir].