

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



ALTIN YÜZEYLERİNDE KENDİLİĞİNDEN KURULAN
ORGANİK NANOYAPILARIN DİSPERSİF DÜZELTİLMİŞ
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ İNCELEMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE YORTANLI

BALIKESİR, OCAK 2018

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



ALTIN YÜZEYLERİNDE KENDİLİĞİNDEN KURULAN
ORGANİK NANOYAPILARIN DİSPERSİF DÜZELTİLMİŞ
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ İNCELEMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE YORTANLI

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ersen METE (Tez Danışmanı)

Doç. Dr. Halil BABACAN

Doç. Dr. Cansu ÇOBAN

BALIKESİR, OCAK 2018

KABUL VE ONAY SAYFASI

Merve YORTANLI tarafından hazırlanan “ALTIN YÜZEYLERİNDE KENDİLİĞİNDEN KURULAN ORGANİK NANOYAPILARIN DİSPERSİF DÜZELTİLMİŞ YOĞUNLUK FONKSİYONELİ İNCELEMESİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 04.01.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Ersen METE

Üye

Doç. Dr. Halil BABACAN

Üye

Doç. Dr. Cansu ÇOBAN

.....
.....
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ALTIN YÜZEYLERİNDE KENDİLİĞİNDEN KURULAN
ORGANİK NANOYAPILARIN DİSPERSİF DÜZELTİLMİŞ
YOĞUNLUK FONKSİYONELİ İNCELEMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MERVE YORTANLI
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ERSEN METE)
BALIKESİR, OCAK – 2018**

Zincir uzunluğu 10 karbona kadar olan alkentiyol moleküllerinin altın (111) yüzeyinde fiziksel adsorpsiyonu ve kemisorpsiyonu yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları ile incelendi. Alkentiollerin altın üzerinde kendiliğinden kurulan tam tabaka (SAM) yapılarının yüzey hücreleri modellendi. Enerji minimizasyonuna bağlı optimize edilen morfolojilerin mevcut deneysel gözlemlerle uyumlu olduğu tespit edildi. Molekül-molekül ve molekül-yüzey zayıf elektronik etkileşimlerini daha iyi tasvir edebilmek için standart değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonellerinin ötesinde, dispersif kuvvetler (vdW) hesaplamalara dahil edildi. Bu organik-metal sistemlerin geometrik ve enerjetik özelliklerinin, karbon zinciri uzunluğuna ve moleküler kaplama yoğunluğuna bağlılığı irdelendi. Deneysel verilerle kıyaslanabilir hassaslıkta sonuçların elde edilmesinde dispersif etkilerin önemli rolü olduğu belirlendi.

ANAHTAR KELİMELELER: Yoğunluk fonksiyonel teorisi, Alkentiylol, Kendiliğinden düzenlenen tabakalar, Tam tek tabaka, Au(111) yüzeyi.

ABSTRACT

A DISPERSIVE CORRECTED DENSITY FUNCTIONAL INVESTIGATION OF SELF-ASSEMBLED ORGANIC NANOSTRUCTURES ON GOLD SURFACES

MSC THESIS

MERVE YORTANLI

**BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

(SUPERVISOR: PROF. DR. ERSEN METE)

BALIKESİR, JANUARY - 2018

The physical adsorption and chemisorption of alkanethiol molecules, which are up to a chain length of 10 carbons, on gold (111) surface have been investigated using density functional theory (DFT) calculations. The surface cells of self-assembled monolayer (SAM) structures of alkanethiols on gold have been modeled. The morphologies, optimized based on energy minimization, has been found to be in agreement with existing experimental observations. In order to better describe molecule-molecule and molecule-surface weak electronic interactions, the dispersive forces (vdW) have been included in the calculations by going beyond the standard exchange-correlation functionals. The geometric and energetic properties of these organic-metal systems have been examined for their dependence on the carbon chain length and the coverage density. The dispersive forces have been found to have an important role in obtaining results at an accuracy to be comparable with experimental data.

KEY WORDS: Density functional theory, Alkanetiol, Self assembly monolayers, One monolayers, Au(111) surface.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. HESAPSAL METOTLAR.....	6
2.1 Çok Parçacık Teoremi	6
2.2. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi	8
2.2.1 Elektron Yoğunluğu ve Elektronik Enerji	8
2.2.2 Hohenberg-Kohn Teoremleri	12
2.2.2.1 Teorem I.....	12
2.2.2.2 Teorem II	13
2.2.3 Kohn-Sham Denklemleri.....	15
2.3 Düzlem Dalga Bazı.....	18
2.3.1 Düzlem Dalga Bazında Hartree Enerjisi	21
2.3.2 Düzlem Dalga Bazında Değiş-Tokuş ve Korelasyon Enerjisi.....	23
2.3.3 Düzlem Dalga Bazında Harici Potansiyel Terimi.....	23
2.4 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonelleri	25
2.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA).....	26
2.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA).....	27
2.5 Psudopotansiyel Yaklaşımı	28
2.5.1 Projektorce Zenginleştirilmiş Dalga Yöntemi (PAW)	30
2.6 İyon-İyon Etkileşimleri	32
2.7 Van der Waals Etkileşimleri.....	33
2.7.1 Yoğunluğa Bağlı Enerji Düzeltmesi (dDsC)	33
3. ALTIN (111) YÜZEYİNDE ALKENTİYOL YAPILARININ TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ.....	36
3.1 Hesaplama Detayları	36
3.2 Tartışmalar ve Bulgular	39
3.2.1 Altın (111) Yüzeyi Üzerindeki İzole Alkentioller.....	39
3.2.2 Tam Tek Tabaka Yüzey Faz Hesapları	44
4. SONUÇ	51
5. KAYNAKLAR	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Psüdotansiyel ve psüdo dalga fonksiyonunun gerçek potansiyel ve tüm elektron dalga fonksiyonu ile radyal yönde kıyaslanması.....	28
Şekil 3.1: Alkentiylol moleküllerinin optimize edilmiş yapıları.....	37
Şekil 3.2: Birbirinden farklı tüm olası başlangıç konumlandırmaları.....	38
Şekil 3.3: PBE+dDsC fonksiyonelli DFT hesaplamaları kullanılarak optimize edilmiş Au(111) yüzey üzerindeki izole alkentiyollerin kemisorpsiyon geometrileri	39
Şekil 3.4: PBE+dDsC fonksiyonelli DFT hesaplamaları kullanılarak optimize edilmiş Au(111) yüzey üzerindeki izole alkentiyollerin fizisorpsiyon geometrileri.....	42
Şekil 3.5: PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılan DFT hesaplamaları sonucunda C1, C6 ve C10 moleküllerinin ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° kemisorpsiyon geometrileri	45
Şekil 3.6: Au(111) yüzeyi üzerindeki C6 molekülünün (a) izole ve (b) tam tek tabaka vdW düzeltilmiş DFT hesaplamaları karşılaştırılması	47
Şekil 3.7: PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılan DFT hesaplamaları sonucunda C10 molekülünün ($11 \times \sqrt{3}$)R30° yüzey fazındaki kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon optimizasyon geometrileri	48

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Au(111) yüzeyi üzerindeki izole alkentiyollerin PBE ve PBE+dDsC fonksiyonelleri kullanılarak kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon geometrilerine ait değerler. d_{S-Au} kükürt ve altın atomu arası bağ uzunluğu (Å), θ yatma açısı, $h_{uç}$ alkentiyol molekülü zincirinin ucunda bulunan karbon atomunun yüzeyden yüksekliği (Å) olarak tanımlanmıştır.....	41
Tablo 3.2: PBE ve PBE + dDsC fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan Au(111) yüzeyi üzerindeki izole alkanetiol moleküllerinin adsorpsiyon enerjileri	43
Tablo 3.3: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ fazında Au(111) yüzeyi üzerindeki izole alkentiyol moleküllerinin hesap sonuçlarındaki bazı değerler	46
Tablo 3.4: PBE + dDsC fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan, Au yüzeyi üzerindeki tam tek tabakalı tabakada çizgili fazdaki dekantiyol başına ortalama adsorpsiyon enerjileri (eV) ve bazı yapısal değerler	49

SEMBOL LİSTESİ

DFT	: Yoğunluk fonksiyonel teorisi
VASP	: Vienna ab-initio simulation package
SAM	: Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar
Cn	: Alkenti yol (zincir uzunluğu: n)
TF	: Thomas ve Fermi
HK	: Hohenberg ve Kohn
KS	: Kohn ve Sham
XC	: Değiş-tokuş ve korelasyon
LDA	: Yerel yoğunluk yaklaşımı
LSDA	: Yerel spin yoğunluğu yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı
PBE	: Perdew, Burke ve Ernzerhof (değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli)
PW91	: Perdew–Wang 91 (değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli)
PS	: Psüdo
PSP	: Psüdotansiyel
PAW	: Projektörce zenginleştirilmiş dalga
AE	: Tüm elektronlar
vdW-DF2	: van der Waals DF2 fonksiyoneli
PBE-D3	: van der Waals D3 fonksiyoneli
vdW-DFT	: van der Waals DF fonksiyoneli
dDsC	: Yoğunluğa bağlı enerji düzeltmesi (van der Waals fonksiyoneli)
TT	: Tang ve Toennies
STM	: Taramalı tünelleme mikroskobu
TPD	: Sıcaklık programlı desorpsiyon

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve tez dönemim boyunca bilgi birikimini büyük bir özveriyle aktarmaya çalışan, tecrübesiyle her daim yol gösteren, sabırlı ve anlayışlı yaklaşımıyla desteğini hiç esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ersen Mete'ye çok teşekkür ederim.

Bu zamana kadar her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen aileme sonsuz teşekkürler.



1. GİRİŞ

Kendiliğinden düzenlenen tek tabakalar (SAM), çözelti veya gaz fazındaki uzun zincirli moleküllerin uygun yüzeyler üzerine adsorpsiyon ile oluşan yüksek dereceli oryantasyona ve moleküler bir düzene sahip genellikle organik tabanlı filmlerdir. SAM'leri oluşturan moleküller, bağlantı grubu (head group), ana zincir (main chain) ve kuyruk grubu (tail group) olmak üzere üç birimden oluşmaktadır. Bağlantı grubu, değişken uzunluktaki hidrokarbon zincirini güçlü bir bağ ile metal yüzeye bağlayarak, her bir alt tabaka türü için kendiliğinden düzenlenme işlemini yönlendirmektedir. Ana zincir, bağlantı grubunu ve kuyruk grubunu birleştiren bölümdür. Aynı zamanda ana zincir grubu, moleküller arası etkileşimi ve moleküler yönlendirmeyi etkilemektedir. Kuyruk grubu filmin üst yüzey yapısını oluşturmaktadır. Farklı yüzey özelliklerine sahip SAM'ler, zincir grubuna fonksiyonel bir kuyruk grubu eklenerek elde edilmektedir.

SAM'ler, hazırlama kolaylığı ve farklı fonksiyonel gruplara sahip olması nedeniyle en önemli organik tek tabakalar olarak görülmektedir. SAM'lerin farklı fonksiyonel gruplara sahip olması katı yüzeylerin yapısını ve özelliklerini sistematik olarak değiştirme fırsatı sağlamaktadır. Bu sayede çok sayıda araştırmanın konusu olmuştur. [1–6] Ayrıca, SAM'ler esneklikleri sayesinde sadece düzlemsel yüzeylerde değil, her ölçekteki ve çeşitli şekillerdeki yapılar üzerinde oluşturulabilmektedir. Nanoteknolojinin çeşitli alanlarında umut verici ve güncel uygulamaları nedeniyle, metal yüzeyler ve daha az bir oranda yarı iletken yüzeyler üzerindeki tiyoller ve ditiyoller, SAM'ler arasında en popüler olanlarıdır. [7] Tiyol bazlı SAM'lerin moleküler elektronik, biyo-sensör ve nanoteknoloji gibi çeşitli alanlarda uygulamaları vardır. [8] Altın yüzeyler üzerindeki alkentiyol $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}]$ (kısaca Cn) SAM'ler, farklı SAM türleri arasında basit yapıları ve çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olmaları nedeniyle üzerinde en fazla çalışılan sistemlerdir. Otuz yılı aşkın süredir bu yapılar deneysel ve hesapsal olarak incelenmesine rağmen, yapısıyla ilgili birçok

tartışma hala devam etmektedir. [8–14]

Deneysel olarak alkentiyol SAM'lerin ince film yoğunluğuna bağlı olarak birkaç faza sahip olduğu bilinmektedir. Düşük yoğunlukta, yüzey üzerine paralel uzanmış moleküllerden oluşan fazlar çizgili faz olarak adlandırılır. Çizgili fazın yapısı ($p \times \sqrt{3}$) dikdörtgen birim hücre şeklindedir. Burada p , en yakın komşuluğa sahip yüzey altın atomları sırası doğrultusunda olacak şekilde, filmin yoğunluğuna ve molekülün karbon zinciri uzunluğuna bağlıdır. Birim hücrenin büyüklüğü altın yüzeyi üzerinde periyodik olarak moleküller arası mesafeyi ifade etmektedir.

Dekantiyol molekülünün yüzeye paralel olduğu çizgili fazda en düşük yoğunluklu filmleri β fazı olarak da adlandırılan ($11 \times \sqrt{3}$) birim hücrelere sahiptir. Bazı deney grupları bu filmlerin ($11.5 \times \sqrt{3}$) olduğunu rapor etmiştir. [15, 16] Yüzey üzerinde kaplama yoğunluğu arttıkça δ olarak adlandırılan ($7.5 \times \sqrt{3}$) birim hücre yapısına sahip yeni bir çizgili faz yapısı ortaya çıkmaktadır. [15, 17–21] Ayrıca üzerinde çok çalışılmış heksantiyol ($7.5 \times \sqrt{3}$) çizgili faza sahiptir. [6, 18, 22, 23] Alkentiylol molekülünün uzunluğuna uygun olarak p değerlerine sahip diğer zincir uzunlukları için benzer çizgili fazlar gözlenmiştir. [8, 14] En yüksek yoğunluklu filmler molekül uzunluğundan bağımsız şekilde ϕ fazı olarak adlandırılan ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ birim hücre yapısına sahiptir. Bu ϕ fazında moleküller yüzeye dik olarak konumlanmaktadır. Ayrıca bu fazla aynı yoğunlukta ama daha büyük bir birim hücreye sahip süper hücre yapıları da vardır. Bu süper hücre yapıları $c(4 \times 2)$ ya da $(3 \times 2\sqrt{3})$ olarak adlandırılmaktadır. [6, 14, 24–26] Daha kısa zincir uzunluğuna sahip C1-C3 moleküllerinin (3×4) süper hücre yapısının ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ birim hücre yapısı ile birlikte var olduğunu ve film oluşum mekanizmasındaki zincir-zincir etkileşimlerinin önemini açıkça vurgulayan tek kararlı yapı olduğunu bildiren çalışmalar bulunmaktadır. [27–29]

Yukarıda tartışılan birim hücre yapılarının saptanması, kırınım (X-ışını, elektron, atom) ve yoğunlukla STM (taramalı tünelleme mikroskopu) teknikleri kullanılarak nispeten kolayca bulunsa da bu birim hücrelerdeki moleküllerin konumlanmasının tam olarak belirlenmesi çok zor bir problemdir. Bu meseleyi aydınlatmak üzere yürütülen birçok deneysel ve teorik çalışma, kükürt atomunun altın (111) yüzeyinde

nereye bağlandığına ve $c(4 \times 2)$ süper hücre formasyonuna yol açan faktörlerin neler olduğuna yönelik sorulara cevap aramıştır. [7, 8, 12–14] Bu amaçla gerçekleştirilen ilk hesaplama çalışmaları, daha düşük hesaplama gücü gerektirmesi sebebiyle kükürtün bağlanma yerini belirlemede C1 SAM'lere odaklanmıştır. [7, 12] Ancak, zincir-zincir etkileşimleri, film yapısında belirgin bir etkiye sahip olduğundan C1 SAM'ler için elde edilen hesap sonuçları direkt olarak daha uzun zincirli tiyollere genişletilemez. Bu nedenle, son yıllarda daha uzun zincirli tiyol SAM'leri incelemede aralarında van der Waals düzeltmelerinin de dahil edildiği yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çalışmaları yapılmıştır. [30–38] Ancak, bu hesapsal çalışmaların hemen hemen hepsinde, en uzun tiyol C6'dır, çoğunlukla moleküllerin dik konumlandığı yüksek yoğunluklu filmler incelenmiştir ve en favori RS-Au adatom-SR yeniden yapılanmış iyi altın yüzeyinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Çizgili (yatık) faz yapısı, film oluşturma mekanizması için çok önemlidir, neredeyse hiçbir zaman hesapsal olarak üzerinde çalışılmamıştır. Yapılan gaz fazı çalışmalarına dayanarak, tiyollerin altın (111) yüzeyi üzerindeki kimyasal adsorpsiyonunun, önceden fizisorbe olmuş ve moleküllerin nispeten hareket edebildiği bir çizgili faz aracılığıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. [6–8, 39] Zincir uzunluğu arttıkça sadece fizisorpsiyon enerjisi artmakla kalmaz, aynı zamanda kemisorbe ve fizisorbe edilen durumlar arasındaki enerji bariyeri de azalır. Dubois ve arkadaşlarının yaptığı deneysel çalışmada 6 karbondan daha uzun zincirler için geçiş hali enerjisinin moleküler desorpsiyon enerjisinin altında kaldığı tahmin edilmiştir. [6] Ayrıca sıcaklık programlı desorpsiyon (TPD) ölçümlerine dayanılarak, 14 karbondan daha uzun zincirler için fiziksel adsorpsiyon enerjisi, kimyasal adsorpsiyon enerjisinden daha yüksek bulunmuştur. [41] Çizgili fazlar ile ilgili tüm deneysel çalışmalarda (STM), gözlemlenen birim hücre modellerinin varlığı, moleküllerin altın yüzeye tam yatmış olduğu veya dik açıdan düşük bir eğim açısına sahip olduğu varsayılarak ileri sürülmüştür. [15, 17, 20, 21, 40]

Çizgili fazlar üzerindeki zengin deneysel bulguları yorumlamaya yardımcı olmak amacıyla, çok az sayıda ve kısmi hesaplama çalışmaları yapılmıştır. [30–32] Ferrighi ve arkadaşları, düşük yoğunlukta RS-Au adatom-SR konfigürasyonunda C4 SAM yapılarını incelemiştir. Bu çalışmada, PBE fonksiyoneli kullanılan standart

DFT hesaplamalarında kimyasal adsorpsiyon enerjisinin eğim açısı ile değişmediğini fakat M06-L dispersif düzeltmeleri dahil edildiğinde moleküllerin çizgili fazda, dik konumdan çok daha kararlı hale geldiği ifade edilmektedir. [30] Tonigold ve Groß, düşük yoğunlukta C1-C6 molekülleri için benzer bir araştırma yaptılar ve PBE fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan kimyasal adsorpsiyon enerjisinin, eğim açısı veya zincir uzunluğunun değişmesi ile önemli ölçüde farklılaşmadığını buldular. [31] Bununla birlikte, PBE-D3 fonksiyoneli kullanıldığında, yüzeye dik pozisyonda ve değişen zincir uzunluğuna sahip moleküllerin kimyasal adsorpsiyon enerjisinde belirgin bir değişiklik olmamasına rağmen, yüzey üzerinde yatık duran moleküllerin zincir uzunluğu arttıkça kemisorpsiyon enerjisinin arttığını saptamışlardır. Son olarak, Luque ve arkadaşları farklı kaplama konsantrasyonlarında, yeniden yapılandırılmış veya kusurlu (adatom / boşluk) altın yüzeyi üzerinde C3 molekülünün fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon durumlarını inceleyerek karşılaştırma yapmışlardır. [32] van der Waals etkileşimlerini basit bir kuvvet alanı yaklaşımı ile dahil etmelerine rağmen, ilginç bir şekilde, kaplama yoğunluğundan bağımsız olarak kusursuz yüzeyde dik duran bir molekülün kemisorpsiyon enerjisinin yatık durana göre daha yüksek olduğunu buldular. Diğer taraftan, kükürtün bir Au adatomuna ve Au boşluk yerine bağlanmasında, kemisorpsiyon gücünün kaplama yoğunluğuna yüksek oranda bağlı olduğunu ortaya koydular. Bazı film yoğunluğu değerlerinde yatık fazların daha yüksek kemisorpsiyon enerjisine sahip olabileceğini gösterdiler.

Bu çalışmada tiyol SAM'lerin çizgili fazları ile ilgili yukarıda özetlenen sorunları gidermek için altın (111) yüzeyi üzerinde C1-C10 arasındaki alkentiyollerin fizisorpsiyon ve kemisorpsiyonları sistematik bir vdW-DFT çalışması ile sunulmuştur. İlk olarak kusursuz (yeniden yapılanmamış) altın (111) yüzeyi üzerindeki yatık durumda olan izole alkentiyol moleküllerinin olası tüm pozisyonları için kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonları incelenmiştir. Fizisorpsiyondan kemisorpsiyona geçiş mekanizmalarını incelemek amacıyla, altın (111) yüzeyinde izole haldeki alkentiyol moleküllerinin en kararlı tutunduğu konfigürasyonlarında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon enerjileri, zincir uzunluğunun bir fonksiyonu olarak kıyaslanmıştır. Ayrıca C1, C3, C4, C6, C8 ve C10 alkentiyollerin yüzey üzerinde dik olarak konumlandığı $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ birim hücrelerine sahip tam tek tabakadaki

kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri belirlenmiştir. Son olarak deneysel olarak gözlenen çizgili faz ($11 \times \sqrt{3}$) birim hücresi üzerinde yatık olarak konumlanan C10 molekülünün adsorpsiyon enerjileri detaylı olarak incelenmiştir.



2. HESAPSAL METOTLAR

2.1 Çok Parçacık Problemi

Atomlar, moleküller ve katıların özelliklerinin çoğu çok parçacık Hamiltonyen'in özdeğerlerinin belirlenmesiyle anlaşılır. Moleküler veya katı sistemlerde çok sayıda parçacık vardır ve bu parçacıklar birbirleri ile etkileşim halindedir. İki'den fazla parçacık içeren sistemlerde parçacıklar arası etkileşim sayısı en az üçtür ve bu da problemi ayrılabilir şekle sokulmasını engeller.

Çok parçacıklı bir sistem için toplam Hamiltonyen, H_e elektronik Hamiltonyen ve H_n iyonik Hamiltonyen olmak üzere,

$$H = H_e + H_n \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada H_e , atomların kinetik enerji operatörlerinin toplamı T_e , toplam elektron-elektron ve elektron-iyon Coulomb etkileşim potansiyelleri V_{ee} ve V_{ne} 'den oluşmaktadır. H_n ise iyonların kinetik enerji operatörlerinin toplamı T_n ve toplam iyon-iyon Coulomb etkileşim potansiyeli V_{nn} terimlerini içermektedir.

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (2.2)$$

$$H_n = T_n + V_{nn} \quad (2.3)$$

Elektronik özelliklerin belirlenmesinde yaygın olarak Born-Oppenheimer yaklaşımı

kullanılmaktadır. Elektron kütlesi en küçük çekirdeğin kütlesinden çok daha küçük olduğundan çekirdekler, elektronlara kıyasla eylemsiz gibi kabul edebilirler. Bu yaklaşımda, denklem 2.3'deki iyonların kinetik enerjisi ihmal edilirse, çekirdek-çekirdek arası Coulomb etkileşmesini temsil eden ikinci terim çekirdekler arası mesafe değişmediğinden sabit bir sayı değeri alır. [42]

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre sistemin toplam Hamiltonyeni

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{II} \quad (2.4)$$

ifadesiyle verilmektedir. Açık formda atomik birim sistemi ($\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) kullanılarak

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.5)$$

Burada küçük indisler elektronları ve büyük indisler iyonları temsil etmektedir. Çekirdek yükleri ise Z ile gösterilmiştir. Sistemde N_e elektron ve N_n iyon bulunmaktadır.

Denklem 2.4'de yer alan V_{ee} dahili potansiyel ve V_{ne} harici potansiyel olarak da adlandırılmaktadır. V_{nn} ise statik iyonlar arasındaki elektronik etkileşmenin toplamı olarak Born-Oppenheimer yaklaşımında bir sayı değeri alır.

Çok sayıda elektron bulunduran atomlar, çok sayıda atom bulunduran moleküller ve katılar için eşitlik 2.5'de verilen Hamiltonyen'e ait özdeğer probleminin tam çözümü yoktur. Parçacık sayısının fazla olması, parçacıklar arası etkileşim terimlerinin de o denli bağlaşıklık olmasına neden olur. Bu problemin çözümü için geliştirilen en modern yöntem yoğunluk fonksiyonel teorisi'dir.

2.2 Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi

Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) çok sayıda elektron ve çekirdekten oluşan bir fiziksel sistemin taban durum enerjisini yük yoğunluğuna bağlı olarak bulmayı hedeflemektedir. N elektronlu bir sistem için çok parçacık dalga fonksiyonu $3N$ tane uzaysal koordinata bağlı iken, aynı sistem için elektron yoğunluğu düşünüldüğünde sadece 3 uzaysal koordinata bağlı olmaktadır. Bu da problemde çok parçacık dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğunu kullanmanın hesapları büyük oranda kolaylaştıracağı anlamına gelmektedir. DFT, varyasyonel bir yaklaşım metodudur. Birçok malzeme grubunun taban durumuna ait özelliklerini belirlemede deneylerle uyumlu başarılı sonuçlar vermektedir.

DFT'nin başlangıç noktası Thomas (1927) [43] ve Fermi'nin (1928) [44] birbirlerinden bağımsız olarak yaptıkları çalışmalara dayanmaktadır. Thomas-Fermi (TF) modelinde, çok parçacıklı bir sistemin enerjisinin elektron yoğunluğunun fonksiyonu olarak yazılabileceği gösterilmiştir. Thomas ve Fermi, atomların elektron dağılımına yaklaşmak için homojen elektron gazı modeli kullanmışlardır. Homojen elektron gazı modelinde elektron yoğunluğu konumdan bağımsız olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca bu modelde değiş-tokuş ve korelasyon ihmal edilmektedir. Bundan dolayı TF modeli DFT için başlangıç noktası olsa da her atomik ve moleküler sistem için yeterli hassaslıkta sonuçlar vermemektedir. Daha sonradan TF modeli baz alınarak Hohenberg ve Kohn (1964) [45] tarafından öne sürülen iki teoremle çok parçacıklı sistemler için yoğunluk fonksiyonel teorisi önerilmiştir. Ayrıca Kohn ve Sham (1965) [46] yaptıkları çalışma ile Hartree-Fock sistemindeki gibi etkileşmeyen hayali bir sistem kurgulayarak DFT uygulamaları için bir çözüm yolu sağlamışlardır.

2.2.1 Elektron Yoğunluğu ve Elektronik Enerji

DFT'nin ilk aşaması, elektronik bir sistemin taban durum enerjisini oluşturan tüm terimleri yük yoğunluğunun bir fonksiyoneli olarak yazabilmektir. Taban durum enerjisini elde etmek için yoğunluğa göre elektronik enerjiyi minimize etmek

gerekmektedir. N parçacıklı bir sistemin $\vec{r}$ noktasında elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ ve yoğunluk operatörü $\hat{n}(\vec{r})$ olsun,

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_i^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \quad (2.6)$$

Taban durumuna ait yoğunluğun beklenen değeri

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \hat{n}(\vec{r}) | \psi \rangle = \sum_i^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) |^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.7)$$

ve bu ifadedeki toplam açık şekilde yazılıp ve gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{n}(\vec{r}) | \psi \rangle &= \int | \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) |^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\ &+ \int | \psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) |^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

elde edilir. Eşitlik 2.8'deki her bir integral aynı olup, N tanedir. Ayrıca N elektron sayısı olup, elektron yoğunluğunun tüm uzay üzerinden integrali ile elde edilmektedir.

$$n(\vec{r}) = N \int | \psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) |^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (2.9)$$

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

Çok parçacıklı bir sisteme ait elektronik enerjinin beklenen değeri

$$\begin{aligned} E_e &= \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{T}_e | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ne} | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilebilir. Her bir terim

$$T_e = -\frac{1}{2} \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \nabla^2 \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r} \quad (2.12)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.13)$$

$$E_{ne} = \int n(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} \quad (2.14)$$

ile ifade edilmektedir. Eşitlik 2.12'deki kinetik enerjinin beklenen değerindeki türev operatöründen dolayı, kinetik enerji terimini yoğunluk cinsinden yazmak mümkün değildir. Bu büyük zorluğun üstesinden gelebilmek için, DFT'nin aynı zamanda temelini oluşturan bir varsayım yapılmaktadır. Bu varsayımda çok parçacıklı sistem yerine gerçek sistemle aynı taban durum yoğunluğuna sahip tek parçacık orbitalleri yardımcı bir sistem olarak kurgulanmaktadır. Bu orbitaller Kohn-Sham orbitalleri olarak adlandırılır. Dolayısıyla elektron yoğunluğunun KS orbitalleri cinsinden

$$n(\vec{r}) = \sum_i^{N_e} |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabileceği kabul edilmektedir. Bu Kohn-Sham parçacıklarının kinetik enerjilerinin toplamı, çok parçacıklı sistemin kinetik enerjisine eşit değildir. Bu fark ΔT olarak gösterildiğinde

$$T_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \Delta T \quad (2.16)$$

ile ifade edilebilir. Eşitlik 2.13 elektron-elektron etkileşim enerjisinde görülen $n(\vec{r}, \vec{r}')$ fonksiyonu $\vec{r}$ noktasında bir elektronun var olması nedeniyle, $\vec{r}'$ noktasında bir elektronun var olma ihtimali olarak yorumlanmaktadır. Bu terimden dolayı çok

parçacık problemini çözmek oldukça zordur. İki parçacık arasında hiçbir korelasyon olmasa idi, $n(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}')$ olacaktı. Korelatif etkilerin varlığında, iki parçacık yoğunluğunun, tek parçacık yoğunluklarının çarpımı ve ilave bir düzeltme terimi ile yazılabildiği kabul edildiğinde,

$$n(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}') + \Delta n(\vec{r}, \vec{r}') \quad (2.17)$$

Elektron-elektron etkileşim terimi bu yaklaşım altında

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \Delta E_{ee} \quad (2.18)$$

ile ifade edilmektedir. Elektron-iyon etkileşim enerjisi, doğrudan elektron yoğunluğu cinsinden denklem 2.14'deki gibi yazılmaktadır. Sonuç olarak, çok parçacıklı sisteme ait taban durumdaki elektronik enerji

$$E_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int n(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.19)$$

şeklindedir. Denklemdaki son iki düzeltme terimi toplamı değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T \quad (2.20)$$

olarak ifade edilmektedir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, etkileşimli ve etkileşimsiz sistemler arasındaki farklardan kaynaklanmaktadır.

2.2.2 Hohenberg-Kohn Teoremleri

DFT'nin başlangıç noktasını iki Hohenberg-Kohn Teoremi (1964) [45] oluşturmaktadır.

2.2.2.1 Teorem I

Karşılıklı etkileşimde olan parçacıkların oluşturduğu ve V_{ext} harici potansiyelinin etkisinde olan herhangi bir sistemde, tek bir taban durum elektron yoğunluğu vardır.

İspat

Aralarında sabit bir sayıdan daha fazla fark olan $V_{ext}^{(1)}$ ve $V_{ext}^{(2)}$ harici potansiyelleri için aynı $n(\vec{r})$ yük yoğunluğunun varlığı kabul edilsin. $V_{ext}^{(1)}$ ve $V_{ext}^{(2)}$ için farklı $H^{(1)}$ ve $H^{(2)}$ Hamiltonyen'leri ile farklı $\psi^{(1)}$ ve $\psi^{(2)}$ taban durum fonksiyonları bulunacaktır. Her bir halde taban durumu enerjileri,

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \end{aligned} \quad (2.21)$$

Varyasyon ilkesine göre Hamiltonyen'in kendi özfonksiyonları her zaman minimum enerji özdeğerini vereceğinden

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle &< \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \\ \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle &< \langle \psi^{(1)} | H^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

eşitsizlikleri elde edilir. Bu ifadelerde sağ taraftaki Hamiltonyen'ler birbirleri cinsinden yazılabilir. Buna göre,

$$\begin{aligned}
\langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\
\langle \psi^{(1)} | H^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle &= \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle
\end{aligned} \tag{2.23}$$

düzenlenebilir. Potansiyel terimleri, $n(\vec{r})$ yoğunluğu cinsinden

$$\begin{aligned}
\langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \int (V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}) n(\vec{r}) d\vec{r} \\
\langle \psi^{(1)} | H^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle &= \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \int (V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)}) n(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{2.24}$$

şeklinde yazılabilir. Bu sonuçlar, eşitlik 2.22’de yerine yazıldığında,

$$\begin{aligned}
\langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle &< \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \int (V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}) n(\vec{r}) d\vec{r} \\
\langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle &< \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \int (V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)}) n(\vec{r}) d\vec{r}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Bu iki ifade taraf tarafa toplanırsa,

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(1)} + E_0^{(2)} \tag{2.26}$$

sonucu çıkmaktadır. Eşitsizlik 2.26’ya göre her harici potansiyel, sadece tek bir taban durum yoğunluk fonksiyoneli cinsinden yazılabilir. Yani yoğunluk fonksiyoneli sadece harici potansiyeli belirlemekle kalmaz, harici potansiyele ait Hamiltonyen’i ve Hamiltonyen’e ait taban durum özfonksiyonlarını da belirlemektedir. Sonuç olarak etkileşimli bir sistemdeki parçacıkların taban durumlarına ait özellikler sadece elektron yoğunluğu bilinerek tanımlanabilmektedir.

2.2.2.2 Teorem II

Enerji fonksiyoneli varyasyonel minimize eden yoğunluk gerçek taban durumu

yoğunluğudur. Taban durum enerjisi, varyasyonel olarak elde edilebilir.

İspat

Toplam enerjinin yoğunluğun bir fonksiyoneli olarak ifadesi

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II} \\ E_{HK}[n] &= F_{HK}[n] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} + E_{II} \end{aligned} \quad (2.27)$$

şeklindedir. Denklem 2.27'deki E_{II} iyon-iyon Coulomb etkileşim enerjisidir. Kinetik ve dahili potansiyel enerji toplamından oluşan ve tüm sistemlerde aynı işlevselliği olan $F_{HK}[n]$ ifadesi, HK fonksiyoneli ya da evrensel fonksiyonel olarak adlandırılır. Taban durum elektron yoğunluğu $n^{(1)}(\vec{r})$ ve taban durum dalga fonksiyonu da $\psi^{(1)}$ ise taban durumuna ait enerji

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (2.28)$$

ifade edilmektedir. Varyasyonel ilkesine göre, farklı bir yoğunluk fonksiyoneli taban durum enerjisinden daha yüksek bir enerji değerine neden olmaktadır. $n^{(2)}(\vec{r})$ farklı elektron yoğunluğu ve bu yoğunluğa karşılık gelen dalga fonksiyonu $\psi^{(2)}$ olarak tanımlandığında

$$E^{(2)} = E_{HK}[n^{(2)}] = \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (2.29)$$

ve

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | H^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.30)$$

olarak yazılabilir. Neticede taban durumuna ait elektron yoğunluğu $n^{(1)}$ ile doğru

bir şekilde hesaplanan enerji, farklı bir elektron yoğunluğu olan $n^{(2)}$ ile hesaplanan enerji değerinden daha düşük olmaktadır. Hohenberg-Kohn'un ikinci teoremi, elektronik enerjinin yoğunluk cinsinden türetmeyi ve elektronik enerjiyi en aza indirgeyen yoğunluğun taban durum yoğunluğu olduğunu ifade etmektedir. HK teoremi varyasyonel kökenli olduğundan sadece sisteme ait taban durum bilgilerini vermektedir.

2.2.3 Kohn-Sham Denklemleri

HK varyasyon ilkesi, toplam enerjinin taban durum elektron yoğunluğundan elde edilebileceğine dair bir kanıt sağlamaktadır. Fakat öte yandan taban durum elektron yoğunluğu ve HK fonksiyonelinin nasıl elde edileceğini açıklayamamaktadır.

W. Kohn ve L. J. Sham (1965) [46] HK teoreminin pratik kullanımı için bir çözüm sundular. Çok parçacıklı etkileşimli bir sistem üzerinden hesap yapmak yerine bu sistem ile aynı yoğunluğa sahip etkileşimsiz yardımcı bir sistem üzerinden hesap yapmayı önerdiler. Önerileri bu yönden Hartree-Fock metoduna benzerlik göstermektedir. Bu öneri ile birlikte etkileşimsiz yardımcı sistem için denklem seti çözülerek, etkileşimli gerçek sisteme ait tam taban durum yoğunluğunu elde etmek mümkün hale gelmektedir.

Etkileşimli gerçek sistem, her bir parçacığın efektif bir V_{KS} Kohn-Sham tek parçacık potansiyelinde hareket ettiği etkileşimsiz yapay bir sisteme eşleştirilmektedir. Bu durumda tek parçacık KS Hamiltonyen'i,

$$\begin{aligned} H_{KS} &= T + V_{KS} \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \end{aligned} \quad (2.31)$$

şeklinde. N parçacıklı etkileşmeyen böyle bir sistem için taban durum elektron yoğunluğu tek parçacık KS orbitalleri cinsinden,

$$n(\vec{r}) = \sum_{\alpha} |\phi_{\alpha}(\vec{r})|^2 \quad (2.32)$$

olarak tanımlanmaktadır.

Taban durum elektron yoğunluğu $n(\vec{r})$ için V_s 'nin varlığı, elektron-elektron etkileşiminden bağımsızdır ve HK teorisinin bir sonucudur. Tam etkileşimli çok parçacık problemine KS yaklaşımı, denklem 2.27'deki HK enerji fonksiyoneli KS orbitalleri ile tanımlanan yoğunluk üzerinden

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} + E_H[n] + E_{xc}[n] + E_{II} \quad (2.33)$$

biçiminde yeniden ifade etmektedir. Denklem 2.33'deki $T_s[n]$ etkileşimsiz sistemdeki elektronların kinetik enerjisidir ve

$$T_s[n] = \sum_{\alpha} \langle \phi_{\alpha} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_{\alpha} \rangle \quad (2.34)$$

şeklindedir. Hartree enerjisi E_H , kendisiyle etkileşen elektron yoğunluğunun klasik Coulomb etkileşim enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.35)$$

Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi olan E_{xc} , denklem 2.27'deki HK enerji fonksiyoneli göz önünde bulundurularak

$$E_{xc}[n] = \left\{ E[n] - \int V_{ext} n(\vec{r}) d\vec{r} - E_{II} \right\} - T_s[n] - E_{Hartree}[n] \quad (2.36)$$

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - T_s[n] - E_{Hartree}[n]$$

yazılabilmektedir. Eğer denklem 2.36'deki $F_{HK}[n]$ fonksiyoneli kesin bir biçimde tanımlanırsa, çok parçacık elektron probleminin tam taban durum enerjisi ve taban durum elektron yoğunluğu etkileşimsiz parçacık sistemi üzerinden KS denklemlerinin çözümü ile bulunabilir. Değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi için uygun bir yaklaşım yapıldığında KS yöntemi, çok parçacıklı elektron sisteminin taban durum özelliklerini hesaplamak için uygun bir yaklaşım sağlar.

Taban durum enerjisi, KS tek parçacık orbitallerinin ortonormalite şartıyla ve elektronik enerji fonksiyonelinin KS tek parçacık orbitallerine göre minimizasyonu yapılarak bulunabilir.

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_{\alpha}^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \phi_{\alpha}^*(\vec{r})} + \left\{ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \right\} \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi_{\alpha}^*(\vec{r})} = 0 \quad (2.37)$$

Bu varyasyonel minimizasyon denklem 2.10'da verildiği gibi, yoğunluğun integralinin toplam parçacık sayısını vermesi şartına bağlı olarak yapılmalıdır. Dolayısıyla ϵ_{α} Lagrange çarpanları ile,

$$\frac{\delta}{\delta \phi_{\alpha}^*(\vec{r})} \left[E_{KS} - \epsilon_{\alpha} \int n(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \quad (2.38)$$

elde edilir. KS denklemleri

$$\left\{ H_{KS} - \epsilon_{\alpha} \right\} \phi_{\alpha}(\vec{r}) = 0 \quad (2.39)$$

Denklem 2.39'daki ϵ_{α} KS özdeğerleri ve H_{KS} efektif Hamiltonyen olarak tanımlanmaktadır.

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \quad (2.40)$$

ve

$$\begin{aligned}
V_{KS} &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \\
&= V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})
\end{aligned}
\tag{2.41}$$

şeklinde ifade edilmektedir.

KS orbitalleri $\phi_\alpha(\vec{r})$ 'nin belirlenmesi V_{KS} potansiyellerine, V_{KS} potansiyellerinin ifadesi $n(\vec{r})$ yoğunluğuna ve $n(\vec{r})$ yoğunluğu da yine $\phi_\alpha(\vec{r})$ KS orbitallerine bağlıdır. KS denklemleri kendi içinde tutarlı (self-consistent) olarak çözülmektedir. İlk olarak tahmini bir elektron yoğunluğu seçilir ve bu elektron yoğunluğuna bağlı olarak efektif potansiyel hesaplanır. Hesaplanan efektif potansiyel ile birlikte her parçacığa ait KS denklemi çözülür. Daha sonra bulunan tek parçacık orbitalleri üzerinden elektron yoğunluğu hesaplanır. Elektron yoğunluğu başlangıçta seçilen elektron yoğunluğuna verilen tolerans değeri kadar yakınsa işlem sonlandırılır ve sisteme ait özellikler (enerji, kuvvet, özdeğerler, stres,...) bulunur. Eğer verilen tolerans değerinden uzaksa, son bulunan elektron yoğunluğu ile işlem tekrarlanır.

2.3 Düzlem Dalga Bazi

Kristal yapılarda iyonlar, OK'de mükemmel bir periyodik dizilime sahip olmaktadır. Bunun sonucunda elektronlar tarafından hissedilen harici potansiyel de periyodiktir. Birim hücre vektörü $\vec{R}$ olan bir boyutlu kristaldeki iyon-elektron Coulomb etkileşim potansiyeli öteleme simetrisine sahiptir.

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \tag{2.42}$$

Bu periyodik harici potansiyel etkisi altındaki elektronların dalga fonksiyonları Bloch teoremi ile

$$\psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{j\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $u_{j\vec{k}}(\vec{r})$ potansiyelinin periyoduna sahip bir fonksiyondur ve $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ düzlem dalgasında $\vec{k}$ dalga vektörü birinci Brillouin bölgesine sınırlanmıştır. Ayrıca denklem 2.43'deki j sayısı bant indisidir. Periyodik bir $u_j(\vec{r})$ fonksiyonu Fourier serisi açılımı ile

$$u_j(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (2.44)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $c_{j,\vec{G}}$ açılım katsayısıdır. Denklem 2.44'ü göz önünde bulundurarak, dalga fonksiyonları

$$\psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (2.45)$$

yeniden düzenlenebilmektedir. KS orbitallerinin açılımı için düzlem dalga bazı kullanmak, KS denklemlerini basit bir formülasyona dönüştürmektedir. Düzlem dalga bazında KS orbitalleri

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \equiv \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle \quad (2.46)$$

formunda yazılmaktadır. Denklem 2.46'de , $c_{i,\vec{q}}$ açılım katsayısı, $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ normalizasyon katsayısıdır. Ortogonalite şartı

$$\langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} e^{-i\vec{q}'\cdot\vec{r}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} = \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \quad (2.47)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklem 2.40 düzlem dalga bazında matris formunda

$$\sum_{\vec{q}'} \langle \vec{q}' | H_{KS} | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \epsilon_i \sum_{\vec{q}'} \langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \epsilon_i c_{i,\vec{q}} \quad (2.48)$$

gibi ifade edilmektedir. Düzlem dalga bazında kinetik enerji terimi

$$\langle \vec{q}' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \vec{q} \rangle = \frac{1}{2} |\vec{q}|^2 \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \quad (2.49)$$

şeklinde gösterilmektedir. Ayrıca V_{KS} bir kristal için periyodik olduğundan, Fourier bileşenlerinin bir toplamı olarak ifade edilebilir.

$$V_{KS}(\vec{r}) = \sum_m V_{KS}(\vec{G}_m) e^{i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (2.50)$$

Burada $\vec{G}_m$ ters örgü uzayı vektörleridir ve

$$V_{KS}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\vec{r} V_{KS}(\vec{r}) e^{-i\vec{G}_m \cdot \vec{r}} \quad (2.51)$$

Ω_{cell} ise birim hücre hacmidir. KS potansiyelinin matris elemanları

$$\langle \vec{q}' | V_{KS} | \vec{q} \rangle = \sum_m V_{KS}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}' - \vec{q}, \vec{G}_m} \quad (2.52)$$

Buna göre $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$ ve $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}_{m'}$ için sıfırdan farklı matris elemanları elde edilebilir. Düzlem dalga bazında KS denklemleri,

$$\sum_m H_{m',m}(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) c_{i,m'}(\vec{k}) \quad (2.53)$$

$$H_{m',m}(\vec{k}) = \langle \vec{k} + \vec{G}_{m'} | H_{KS} | \vec{k} + \vec{G}_m \rangle = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m'm} + V_{KS}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}) \quad (2.54)$$

ifadeleri ile verilmektedir. KS potansiyeli ters örgü uzayı vektörlerinin farkına bağlıdır. Teoride düzlem dalga açılımı sonsuz bir seridir. Bu açılımlarda, yakınsaklığa bağlı olarak, yüksek frekanslı düzlem dalgaların katkısı, daha düşük frekanslı düzlem dalgaların katkısından daha azdır. Uygulamada sonsuz açılımlı bir hesaplama mümkün olmadığından toplamda kabul edilebilir bir hassaslıkta erişilen terimlerden sonra kesme yapılması gerekir. Bu şekilde sonlu bir baz kümesi elde etmek için kesme kinetik enerjisi olarak tanımlanan E_{cut} ,

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 < E_{cut} \quad (2.55)$$

eşitsizliği ile tanımlanabilir. Dolayısıyla hesaplamada kullanılacak en büyük ters örgü vektörü $\vec{G}_m$ sabitlenmiş ve sonlu bir düzlem dalga açılımı elde edilmiş olur.

2.3.1 Düzlem Dalga Bazında Hartree Enerjisi

Hartree enerjisi, parçacık yoğunluklarının Fourier açılımları kullanılarak düzlem dalga bazında ifade edilebilir.

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{G}) n(\vec{G}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}'} \quad (2.56)$$

ve buradan $\vec{r} - \vec{r}' = \vec{u}$ dönüşümü ile

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int \int d\vec{u} d\vec{r}' \frac{n(\vec{G}) n(\vec{G}')}{|\vec{u}|} e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{r}')} e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int \int d\vec{u} d\vec{r}' \frac{n(\vec{G}) n(\vec{G}')}{|\vec{u}|} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{u}} e^{-i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r}'} \end{aligned} \quad (2.57)$$

ve devamında

$$\begin{aligned}
E_H &= \pi \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} n(\vec{G}) n(\vec{G}') \int d\vec{r}' e^{-i(\vec{G}'+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \int_{-1}^1 \int_0^\infty u^2 du (-d \cos \theta) \frac{e^{-iGu \cos \theta}}{u} \\
&= \pi \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} n(\vec{G}) n(\vec{G}') \Omega_{cell} \delta_{\vec{G}, -\vec{G}'} \int_0^\infty u^2 \frac{e^{-iGu \cos \theta}}{-iGu^2} \Big|_{-1}^1 du \\
&= \pi \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) n(-\vec{G}) \int \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{-iG} du \\
&= \pi \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) n(-\vec{G}) \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{G^2} \Big|_0^\infty \\
&= \pi \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) n(-\vec{G}) \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{e^{iG(u+i\eta)} - e^{-iG(u-i\eta)}}{G^2} \\
&= 2\pi \Omega_{cell} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{n(\vec{G}) n(-\vec{G})}{G^2}
\end{aligned} \tag{2.58}$$

şeklinde yazılmaktadır. Elektron yoğunluğunun Fourier bileşenleri

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \tag{2.59}$$

olarak tanımlanmaktadır. Öte yandan

$$n(-\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} n(-\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \tag{2.60}$$

gibi yazılmaktadır. Denklem 2.59 ve 2.60'a göre

$$n(\vec{G}) = n(-\vec{G}) \tag{2.61}$$

olduğu görülmektedir. Sonuç olarak Hartree enerjisinin Fourier gösterimi

$$E_H = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} \frac{n(\vec{G})^2}{G^2} \quad (2.62)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

2.3.2 Düzlem Dalga Bazında Değiş-Tokuş ve Korelasyon Enerjisi

Değiş-tokuş ve korelasyon teriminin Fourier açılımı

$$\begin{aligned} E_{xc} &= \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int d\vec{r} n(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \epsilon_{xc}(\vec{G}') e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}} \\ &= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \delta_{\vec{G}, -\vec{G}'} n(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}') \\ &= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(-\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}) = \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}) \end{aligned} \quad (2.63)$$

şeklindedir. Benzer bir yol takip edilerek, değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin Fourier gösterimi

$$E_{xc}(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} n_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \frac{d\epsilon_{xc}}{dn}(\vec{G}') + \epsilon_{xc}(\vec{G}) \quad (2.64)$$

olarak ifade edilmektedir.

2.3.3 Düzlem Dalga Bazında Harici Potansiyel Terimi

Bir kristalin birim hücreesindeki farklı atom türlerinin sayısı n_{sp} ile etiketlenirse ve her κ atom türü için, kristal birim hücreesinde $\vec{r}_{\kappa,j}$ pozisyonunda n_{κ} tane özdeş atom bulunursa, harici potansiyel

$$V_{ext}(\vec{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\vec{T}} V^{\kappa} \left\{ \vec{r} - \vec{\tau}_{\kappa,j} - \vec{T} \right\} \quad (2.65)$$

olur. [47] Ayrıca harici potansiyel için Fourier dönüşümü

$$V_{ext}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.66)$$

Denklem 2.65'deki harici potansiyel ifadesi, yerine yazıldığında

$$V_{ext}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\vec{T}} V^{\kappa} \left\{ \vec{r} - \vec{\tau}_{\kappa,j} - \vec{T} \right\} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (2.67)$$

ve $\vec{u} = \vec{r} - \vec{\tau}_{\kappa,j} - \vec{T}$ dönüşümü ile

$$V_{ext}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} \sum_{\vec{T}} \int_{\Omega} d\vec{u} V^{\kappa}(\vec{u}) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{\tau}_{\kappa,j} + \vec{T})} \quad (2.68)$$

olarak elde edilmektedir. Gerçek uzay öteleme vektörü toplamı ayrışacak şekilde

$$V_{ext}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{u} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_{\kappa}} V^{\kappa}(\vec{u}) e^{-i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{\tau}_{\kappa,j})} \underbrace{\sum_{\vec{T}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{T}}}_{N_{cell}} \quad (2.69)$$

yeniden düzenlenebilir. N_{cell} birim hücre sayısı

$$N_{cell} = \frac{\Omega}{\Omega_{cell}} \quad (2.70)$$

toplam hacmin birim hücre hacmine oranıdır. Eşitlik 2.69, $S^{\kappa}(\vec{G})$ yapı faktörü ve $V^{\kappa}(\vec{G})$ form faktörü cinsinden

$$V_{ext}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\kappa}^{n_{sp}} \underbrace{\int_{\Omega} d\vec{u} V^{\kappa}(\vec{u}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{u}}}_{\Omega^{\kappa} V^{\kappa}(G)} \underbrace{\sum_{j=1}^{n_{\kappa}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\kappa,j}}}_{S^{\kappa}(G)} \equiv \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \frac{\Omega^{\kappa}}{\Omega_{cell}} S^{\kappa}(\vec{G}) V^{\kappa}(\vec{G}) \quad (2.71)$$

Bir katıdaki toplam iyonik potansiyel, katı içindeki her iyonun yerine iyonik bir psüdotansiyel yerleştirilerek elde edilir. İyonların konumu hakkında bilgi yapı faktöründe bulunmaktadır. [57] Yapı faktörü

$$S^{\kappa}(G) = \sum_j^{n_{\kappa}} e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{\kappa,j}} \quad (2.72)$$

ve form faktörü de

$$V^{\kappa}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega^{\kappa}} \int_{\Omega} d\vec{u} V^{\kappa}(\vec{u}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{u}} \quad (2.73)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Denklem 2.72'deki toplam, tek bir birim hücredeki κ iyonlarının konumları üzerinden yapılmaktadır. Sistemin periyodikliği iyonik potansiyelin sıfır olmayan bileşenlerini ters örgü vektörlerine sınırlar. Dolayısıyla, sadece ters örgü vektörleri kümesindeki yapı faktörünü hesaplamak yeterli olmaktadır. Denklem 2.73'deki atomik form faktörü veya atomik saçılma faktörü, bir dalganın izole edilmiş bir atomdan saçılma genliğinin bir ölçüsüdür. Tüm form faktörleri, gerçel uzaydan ters örgü uzayına bir Fourier dönüşümü içermektedir.

2.4 Değiş-Tokuş ve Korelasyon Fonksiyonelleri

KS denklemlerinin pratikte kullanılabilmesi, elektron-elektron değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelinin iyi bir şekilde yapılandırılmasına bağlıdır. $E_{xc}[n(\vec{r})]$ fonksiyonelinin tam olarak bir tanımı olmadığından üzerinde çalışılan materyale göre çeşitli yaklaşım metotları vardır. Bunlardan en yaygın şekilde kullanılan yaklaşımlar,

yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA) ve genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılır.

2.4.1 Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Yerel yoğunluk yaklaşımında, bir elektronik sistemin değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, aynı elektron yoğunluğuna sahip homojen bir elektron gazının elektron başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisinin tüm uzay boyunca integrali olarak ifade edilmektedir.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.74)$$

ϵ_{xc} homojen elektron gazındaki parçacık başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjisidir. Denklem 2.74'deki E_{xc}^{LDA} , E_x^{LDA} (değiş-tokuş) ve E_c^{LDA} (korelasyon) toplamı şeklinde yazılabilir.

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = E_x^{LDA}[n(\vec{r})] + E_c^{LDA}[n(\vec{r})] \quad (2.75)$$

Değiş-tokuş kısmı $E_x^{LDA}[n(\vec{r})]$, homojen elektron gazının yoğunluğu cinsinden

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int (n(\vec{r}))^{4/3} d\vec{r} \quad (2.76)$$

analitik olarak türetilbilmektedir. Korelasyon kısmı $E_c^{LDA}[n(r)]$ ise Ceperley ve Alder (1980) [48] tarafından Kuantum Monte Carlo simülasyon yöntemi (QMC) ile hesaplanmış ve daha sonra Perdew ve Zunger (1981) [49] tarafından parametrelendirilmiştir. Elektronların her birinin spini göz önünde bulundurulduğunda yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA), yerel spin yoğunluğu yaklaşımına (LSDA) dönüşmektedir. LSDA, spin polarizasyonu olan sistemlere yönelik tasarlanmıştır. LSDA'da parçacık başına değişim-korelasyon enerjisi her spin için

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}(\vec{r}), n_{\downarrow}(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.77)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada $n_{\uparrow}$ yukarı spin elektron yoğunluğu ve $n_{\downarrow}$ aşağı spin elektron yoğunluğudur.

2.4.2 Genelleştirilmiş Gradyen Yaklaşımı (GGA)

LDA, homojen bir elektron gazından değiş-tokuş ve korelasyonu uyarladığından, yoğunluğun homojen olmadığı ve çok hızlı değiştiği durumlarda yeterli olmamaktadır. Homojen olmayan sistemler için kullanılan yaklaşım, genelleştirilmiş gradyen yaklaşımı (GGA) olarak adlandırılır. GGA ile değiş-tokuş ve korelasyon enerjisi, her koordinatta yoğunluğun yanı sıra yoğunluğun gradyeninin de göz önüne alınması ile hesaplanmaktadır.

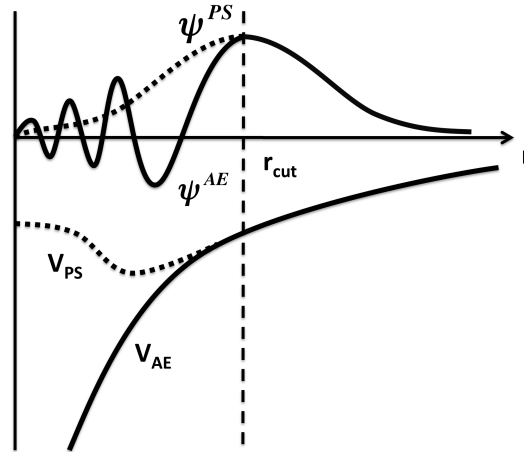
$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.78)$$

Burada $\epsilon_{xc}^{GGA}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ fonksiyonelinin kesin olarak bir seçimi yoktur. Bu fonksiyonelin seçimi çeşitli parametizasyonlarla sağlanmaktadır. En çok kullanılan Perdew and Wang (PW91) [50] ve Perdew, Burke and Enzerhof (PBE) [51] parametizasyonlarıdır.

GGA moleküllerin atomizasyon enerjisini, bağlanma enerjilerini, geçiş metallerinde bulk modülü ve örgü parametrelerini hesaplamada LDA'ya kıyasla daha hassas sonuçlar verebilmektedir. Bazı yarı iletken malzemelerin örgü parametrelerini ve bulk modüllerini hesaplamada LDA deneysel sonuçlara daha yakın sonuçlar vermektedir. [52, 53] Bu nedenle çalışılacak malzemeye uygun olan değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyoneli, her fonksiyonelle o malzeme için hesap yapıp uygunluğu deneysel değerlerle karşılaştırılarak bulunmalıdır.

2.5 Psüdotansiyel Yaklaşımı

Maddelerin çoğu fiziksel özelliklerini belirlemede valans elektronları etkilidir. Yapılan hesaplara kor elektronları tamamen dahil edildiği zaman, kor bölgesindeki osilasyonlar, valans ve kor elektronları arasındaki ortogonaliteyi koruyacak şekilde çok sayıda düzlem dalga gerektirecektir. Sonuç olarak hesaplara daha az önemli olan kor bölgedeki elektronik dalga fonksiyonlarını dahil etmek hesaplama yükünü oldukça arttırmaktadır. Bu sorun psüdotansiyel yaklaşımı ile çözülebilir. Psüdotansiyel yaklaşımı, gerçek valans dalga fonksiyonları yerine psüdo dalga fonksiyonları kümesine etki eden daha zayıf bir psüdo potansiyelin, çekirdek elektronlarının ve güçlü iyonik potansiyelin yerini almasına dayanmaktadır.



Şekil 2.1: Psüdotansiyel ve psüdo dalga fonksiyonunun gerçek potansiyel ve tüm elektron dalga fonksiyonu ile radyal yönde kıyaslanması

Şekil 2.1’de sürekli çizgiler ψ_{AE} tüm elektron dalga fonksiyonunu ve iyonik potansiyeli V_{AE} gösterirken, kesikli olan çizgiler ise V_{PS} psüdotansiyelini ve ψ_{PS} psüdo dalga fonksiyonunu göstermektedir. Bir atomda, seçilen bir r_{cut} radyal uzaklığının ötesinde örtüşmek koşuluyla, orjinde tekil olan iyonik potansiyel yerine sonlu ve daha yumuşak bir psüdotansiyel kullanılabilir. Kor bölgede ($r < r_{cut}$) iyonik potansiyelin keskin davranışı, karşılık gelen dalga fonksiyonunda kuvvetli salınımlara yol açmaktadır. Psüdotansiyel ise daha yumuşak bir psüdo dalga fonksiyonu vermektedir. Hesaplamalarda, çok elektronlu sistemden kor elektronlar atıldığında, taban durumu enerjisinin değişmemesi için psüdotansiyel

transformasyonu yapılmaktadır. Böylece psüdotansiyel türetilebilir. Herhangi bir valans durumu ψ , daha yumuşak bir psüdo dalga fonksiyonu ϕ ve kor durumların χ_n süperpozisyonu olarak ifade edilmektedir.

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{kor} a_n |\chi_n\rangle \quad (2.79)$$

Ortogonallikten yararlanarak a_n katsayısını, valans durumunun bir kor durumu üzerine izdüşümü alındığında bulunmaktadır.

$$\begin{aligned} \langle \chi_m | \psi \rangle &= \langle \chi_m | \phi \rangle + \sum_n^{kor} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle = 0 \\ -a_m &= \langle \chi_m | \phi \rangle \end{aligned} \quad (2.80)$$

Denklem 2.79'de a_n katsayısını yerine yazarak düzenlenirse, valans durumu

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_n^{kor} \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle \quad (2.81)$$

yazılabilir. Hamiltonyen operatörünün valans durum üzerine etkisi

$$H \left\{ |\phi\rangle - \sum_n^{kor} \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle \right\} = E \left\{ |\phi\rangle - \sum_n^{kor} \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle \right\} \quad (2.82)$$

şeklindedir. Sonuç olarak

$$H |\phi\rangle - \sum_n^{kor} (E_n - E) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E |\phi\rangle \quad (2.83)$$

$$(H + V_{PS}) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (2.84)$$

ifade edilmektedir. Denklem 2.84'de görüleceği gibi psüdo özfonksiyonu psüdotansiyel varlığında gerçek sistemin enerjisi ile aynı enerji özdeğerini vermektedir. Psüdotansiyel, tüm elektron potansiyelinden çok daha zayıf bir potansiyel olduğundan, psüdo özfonksiyonları da daha yumuşaktır. Psüdotansiyel yaklaşımının çok sayıda formu vardır. Psüdotansiyel formları sınıflandırılırken kesme yarıçapının büyüklüğü ve kesme yarıçapına kadar olan kısmın davranışı göz önünde bulundurulur.

2.5.1 Projektörce Zenginleştirilmiş Dalga Yöntemi (PAW)

Projektörce zenginleştirilmiş dalga (PAW) metodu, yoğunluk fonksiyoneli çerçevesinde materyallerin elektronik yapısını doğru ve verimli şekilde hesaplamak için Blöchl (1994) [54] tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir. PAW metodu, hem ayrılabilir psüdotansiyel (Kleinman-Bylander PSP) [55] hem de ultrasoft (Vanderbilt PSP) [56] metotlarının özelliklerini içermektedir.

PAW yönteminde her atomun çevresinde, r_c yarıçaplı zenginleştirilmiş küresel bir kor bölge ve dış bölge bulunmaktadır. Bu metotta psüdo dalga fonksiyonları ile yüksek salınımlı tüm elektron dalga fonksiyonları arasında lineer bir transformasyon tanımlanmaktadır.

$$| \psi_{AE} \rangle = T | \psi_{PS} \rangle \quad (2.85)$$

Transformasyon operatörü

$$T = 1 + T_0 \quad (2.86)$$

şeklinde yazıldığında T_0 transformasyon operatörü yalnızca zenginleştirilmiş küresel bölgede etkili olmaktadır. Zenginleştirilmiş küre dışında transformasyon operatörü etkisiz kalmaktadır. Tüm elektron durumu küresel harmonikler bazında açıldığında

$$| \psi_{AE} \rangle = \sum_m c_m | \phi_m \rangle \quad (2.87)$$

ve psüdo durum kısmi dalgalar bazında açıldığında

$$| \psi_{PS} \rangle = \sum_m c_m | \tilde{\phi}_m \rangle \quad (2.88)$$

şeklinde ifade edilebilir. T operatörünün lineer olma şartı durumunda c_m katsayıları her bir kürede izdüşüm ile tanımlanmaktadır. c_m katsayısı, psüdo dalga fonksiyonunun projeksiyon fonksiyonu ile iç çarpımından bulunmaktadır.

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \psi_{PS} \rangle \quad (2.89)$$

$\tilde{p}_m$ projektörü ile psüdo dalga fonksiyonu ortogonal olduğundan c_m katsayıları

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_{m'} \rangle = \delta_{mm'} \quad (2.90)$$

şeklindedir. Sonuç olarak yüksek salınlı tüm elektron dalga fonksiyonu, daha yumuşak salınlı psüdo dalga fonksiyonu cinsinden

$$| \psi_{AE} \rangle = | \psi_{PS} \rangle + \sum_m | \phi_m \rangle \langle \tilde{p}_m | \psi_{PS} \rangle - \sum_m | \tilde{\phi}_m \rangle \langle \tilde{p}_m | \psi_{PS} \rangle \quad (2.91)$$

olarak ifade edilmektedir.

2.6 İyon-İyon Etkileşimleri

Bir kristalde iyonlar arası Coulomb etkileşimi uzun menzilli olduğundan, kristal örgü merkezlerinde bulunan iyonların gerçek uzayda ve ters örgü uzayında Coulomb enerjisini hesaplamak son derece zordur. Ewald tarafından periyodik kafesler üzerinden Coulomb toplamalarını gerçekleştirmek için bir yöntem geliştirildi. [58] Bu toplam $\vec{R}_2$ 'ye yerleştirilen bir iyon ile $\vec{R}_1 + \vec{l}$ noktalarında konumlanan atom dizisi arasındaki etkileşime bağlı olarak Coulomb enerjisi için kafes toplamını yeniden yazmak için bir yöntem sağlamaktadır. Bu metoda göre

$$\sum_{\vec{l}} \frac{1}{|\vec{R}_1 + \vec{l} - \vec{R}_2|} = \frac{2}{\pi} \sum_{\vec{l}} \int_{\eta}^{\infty} \exp[-|\vec{R}_1 + \vec{l} - \vec{R}_2|^2 \rho^2] d\rho + \frac{2\pi}{\Omega_{cell}} \sum_{\vec{G}} \int_0^{\eta} \exp\left(-\frac{|\vec{G}|^2}{4\rho^2}\right) \times \exp[i(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot \vec{G}] \frac{1}{\rho^3} d\rho \quad (2.92)$$

burada $\vec{l}$ örgü vektörleri, $\vec{G}$ ters örgü uzayı örgü vektörleri ve Ω_{cell} birim hücre hacmi olarak tanımlanmaktadır. Denklemin sağ tarafındaki sonsuz Coulomb toplamı, gerçek örgü uzayı ve ters örgü uzayındaki sonsuz toplamaları içerecek şekilde yeniden yazılmıştır. Uygun bir η değerinde, iki toplam, ilgili alanlarında hızla yakınsak olmaktadır. Daha sonra gerçek ve ters örgü uzay toplamaları yalnızca birkaç örgü vektörü ve ters örgü vektörü ile hesaplanabilir. Elektron-iyon, iyon-iyon ve elektron elektron etkileşimleri için toplam enerjiye yapılan katkılar $\vec{G} = 0$ için gözardı edilebilir. Ewald toplamalarında, Coulomb enerjisine $\vec{G} = 0$ katkısı, gerçek uzay ve ters örgü uzayı toplamaları arasında bölünmüştür. Bu yüzden sadece ters örgü uzayında Ewald toplamında $\vec{G} = 0$ terimini atlamak yeterli olmamaktadır. İyonik enerjinin doğru formu Yin ve Cohen [59] tarafından düzenlenmiştir. Bu düzenleme ters örgü uzayı toplamındaki $\vec{G} = 0$ terimi gözardı edilip, doğru iyonik enerji için Ewald enerjisine iki terim eklenmesi ile elde edilir.

$$\begin{aligned}
E_{II} = & \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J e^2 \left\{ \sum_I \frac{erfc(\eta | \vec{R}_1 + \vec{l} - \vec{R}_2 |)}{| \vec{R}_1 + \vec{l} - \vec{R}_2 |} - \frac{2\eta}{\sqrt{\rho}} \delta_{IJ} \right\} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{I,J} Z_I Z_J e^2 \left\{ \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{\vec{G} \neq 0} \frac{1}{|\vec{G}|^2} \exp \left[-\frac{|\vec{G}|^2}{4\eta^2} \right] \cos[(\vec{R}_1 - \vec{R}_2) \cdot \vec{G}] - \frac{\pi}{\eta^2 \Omega_{cell}} \right\}
\end{aligned} \tag{2.93}$$

Denklem 2.93'de Z_I ve Z_J sırasıyla I ve J iyonlarının valans elektron sayısı, $erfc$ tamamlayıcı hata fonksiyonudur.

2.7 Van der Waals Etkileşimleri

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), tek moleküllerden yoğun moleküllere ve malzeme gruplarına kadar birçok materyalin araştırılması, yapı ve elektronik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir role sahiptir. Uzun menzilli ve zayıf etkileşimli sistemlerde van der Waals etkilerinin hesaplamalara dahil edilmesi gereklidir. Zayıf van der Waals (vdW) etkileşimlerini içeren farklı değiş-tokuş ve korelasyon fonksiyonelleri geliştirilmiştir. Bu tezde yoğunluğa bağlı enerji düzeltmesi (dDsC) yöntemi kullanılmıştır.

2.7.1 Yoğunluğa Bağlı Enerji Düzeltmesi (dDsC)

Yoğunluğa bağlı enerji düzeltmesi (dDsC), Becke ve Johnson'un [60] değiş-tokuş boşluk dipol moment biçimlemesine genelleştirilmiş bir gradyen yaklaşımına dayalı olarak hesaplanan dağılım katsayılarından oluşturulmuştur. [61] Toplam enerji, dispersif düzeltme enerjisi de göz önüne alındığında

$$E = E_{DFT} + E_{disp} \tag{2.94}$$

şeklinde yazılmaktadır. Yoğunluğa bağlı enerji düzeltmesinde (dDsC), dispersiyon enerjisi

$$E_{disp} = - \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \sum_{n=3}^{n=5} f_{2n}(bR_{ij}) \frac{C_{2n}^{ij}}{R_{ij}^{2n}} \quad (2.95)$$

tanımlanmaktadır. Burada N sistemdeki atom sayısı, b TT (Tang ve Toennies) sönümleme faktörü ve $f_{2n}(bR_{ij})$ çekirdekler arası kısa mesafeyi düzeltmeyi azaltan evrensel sönümleme faktörüdür. [62]

$$f_{2n}(x) = 1 - e^{-x} \sum_{k=0}^{2n} \frac{x^k}{k!} \quad (2.96)$$

Dağılım katsayıları atom merkezleri arasındaki elektron yoğunluğunun klasik bir Hirshfeld dominant bölünmesine dayanmaktadır.

$$w_i(\vec{r})(x) = \frac{\rho_i^{atom}(\vec{r})}{\sum_n \rho_n^{atom}(\vec{r})} \quad (2.97)$$

Burada ρ_i^{atom} i. atomun küresel serbest atomik yoğunluğudur. Enerji düzeltmesinde dDsC'nin önemli bir bileşeni b sönüm faktörüdür .

$$b(x) = \frac{2 b_{i,j,asym}}{e^{a_0 x} + 1} \quad (2.98)$$

burada a_0 kısa menzilli davranışı ayarlar, x ayrılmış iki atomla bağlantılı TT sönümleme faktörünün sönümleme argümanıdır. $b_{i,j,asym}$ terimi kombinasyon şeklinde de ifade edilebilir.

$$b_{i,j,asym} = 2 \frac{b_{i,i,asym} b_{j,j,asym}}{b_{i,i,asym} + b_{j,j,asym}} \quad (2.99)$$

Efektif atomik polarizasyonlardan $b_{i,i,asym}$ terimi yazılabilir.

$$b_{i,i,asym} = b_0 \sqrt[3]{\frac{1}{a_i}} \quad (2.100)$$

Moleküllerdeki etkin atom polarizasyonu serbest atomik polarizasyondan hesaplanır.

$$a_i = \frac{\langle r^3 \rangle_i}{\langle r^3 \rangle_{i,ser}} a_{i,ser} = \frac{\int r^3 w_i^D(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}}{\int r^3 \rho_{i,ser}(\vec{r}) d^3\vec{r}} a_{i,ser} \quad (2.101)$$

Düzeltilmenin son unsuru x sönümleme argümanıdır.

$$x = \left(2q_{ij} + \frac{|(Z_i - N_i^D) x (Z_j - N_j^D)|}{\vec{r}_{ij}} \right) \frac{N_i^D + N_j^D}{N_i^D N_j^D} \quad (2.102)$$

burada sırasıyla Z_i ve N_i^D i. atomun atom yükü ve Hirshfeld dominant popülasyonudur. $2q_{ij}$ terimi $2q_{ij} = q_{ij} q_{ji}$ Hirshfeld ağırlık fonksiyonlarının örtüşmesine dayanan kovalent bağ indeksidir ve $q_{ij} = \int w_i(\vec{r}) w_j(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ olarak ifade edilir. dDsC düzeltmesi, dispersiyon katsayılarını ve TT sönümlemenin (b_0) ve diklik faktörünün (a_0) kuvveti olan sönümleme parametresini belirlemek için elektronik yapı bilgisini kullanmaktadır.

3. ALTIN (111) YÜZEYİNDE ALKENTİYOL YAPILARININ TEORİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

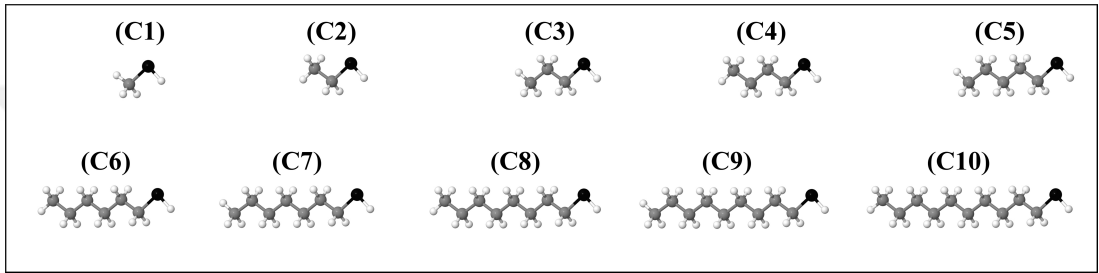
3.1 Hesaplama Detayları

Altın (111) yüzeyi üzerindeki alkentiyollerin minimum enerji geometrileri, VASP kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarıyla belirlendi. [63, 64] Yapılan tüm hesaplarda tek parçacık orbitalleri 400 eV'lik bir kesme değerine kadar düzlem dalga bazında açılarak, projektörce zenginleştirilmiş dalga (PAW) yöntemi kullanıldı. [54, 65] Çok parçacık değiş-tokuş etkileri gradyen terimleri dahil edilerek genelleştirilmiş yerel yoğunluk yaklaşımında (GGA), Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE) parametrizasyonu kullanılarak ele alındı. [51]

Zayıf etkileşen organik-organik ve metal-organik sistemler için, van der Waals kuvvetlerinin hesaplamalara dahil edilmesi gerekmektedir. Dispersif kuvvetlerinin doğru tanımlanabilmesi için bulk altın üzerinden karşılaştırmalı testler yapıldı. Örneğin bulk altının örgü parametresinin deneysel değeri 4.078 Å'dır. [74] Yapılan hesaplarda bulk altın için örgü parametresi değeri PBE için 4.16 Å olarak bulundu. vdW düzeltmelerine bakıldığında vdW-DF2 fonksiyoneli için 4.33 Å ve PBE+dDsC fonksiyoneli için 4.11 Å şeklinde hesaplandı. Sonuçlara bakıldığında dDsC'nin (yoğunluğa bağlı dispersiyon düzeltmesi) hesaplama açısından verimli olduğu ve burada test edilen altın-alkentiyol yapıları için diğer fonksiyoneller arasında oldukça doğru sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu bulgular, benzer şekilde yakın zamanda yapılmış olan platin-moleküler sistemle ilgili yeni bir kıyaslama çalışmasıyla da uyumludur. [66]

Altın (111) yüzeyi üzerindeki Şekil 3.1'de gösterilen izole alkentiyol (C1-C10) moleküllerini göz önünde bulundurarak çeşitli yüzey periyodikliklerine sahip bir dizi $p(n \times m)$ (n ve m uygun şekilde seçilmiş tamsayılar) birim hücre modelleri yapılmıştır.

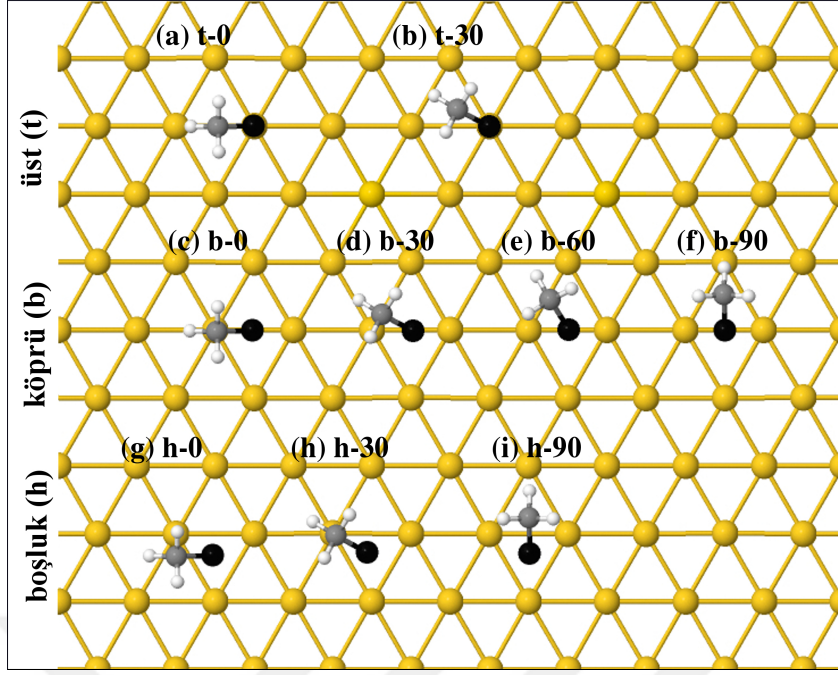
Örneğin C1 molekülü için $p(4 \times 4)$ birim hücre yapısı uygun görülmüştür. Benzer olarak, $p(7 \times 5)$ birim hücre yapısı C10 molekülü için uygundur. Modellenen birim hücre yapıları alkentiyol moleküllerinin periyodik görüntülerinden ayrılması için yeterli mesafeyi sağlamaktadır. Ayrıca C1, C3, C4, C6, C8, C10 moleküllerinin yüzey üzerinde dik durduğu tek tabaka yüzey fazı $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ olan süper hücre yapısı oluşturulmuştur. Bu modellemelerin dışında C10 molekülünün yüzeye paralel olduğu tek tabaka yüzey fazı $(11 \times \sqrt{3})$ olan süper hücre yapısı da modellenmiştir. Bu yüzey fazları deneysel olarak gözlemlenen yüzey yapılarına uygun olarak seçilmiştir. [8, 13, 17, 27]



Şekil 3.1: Alkentiylol moleküllerinin optimize edilmiş yapıları.

Altın yüzey modeli içeren tüm hesaplama hücreleri, dört tabaka altın ve yüzeye tutunan molekül ile birlikte en az 12 Å kalınlığında vakum bölgesi içermektedir. Yüzey hücresi Brillouin bölgesi integralleri, ilgili süper hücrenin translasyon simetrisine uyan $\vec{k}$ -noktası ızgaraları üzerinden 0.1'lik Methfessel-Paxton bulaşması (smearing) ile toplam enerjide 10^{-4} eV'lik bir yakınsama verecek hassaslıkta gerçekleştirildi. Örneğin, $p(4 \times 4)$ ve $p(7 \times 5)$ gerçel uzay yapıları için $6 \times 6 \times 1$ ve $3 \times 5 \times 1$ Γ merkezli $\vec{k}$ noktaları kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları, her bir iyon üzerindeki Hellmann-Feynman kuvvetleri her bir uzaysal yön için 10^{-2} eV/Å'dan küçük olma şartıyla hem vdW düzeltmeli ve hem de vdW düzeltmesiz olarak kendiyle tutarlı hesaplamalarla ayrı ayrı gerçekleştirildi. Temiz yüzey modellerinin minimum enerji geometrileri, yüksek hassaslıkla elde edildikten sonra takip edecek moleküler adsorpsiyon hesaplamalarında en alt iki tabakada yer alan iyonların konumları donduruldu.

Altın (111) yüzeyindeki alkentiyol molekülü başına adsorpsiyon enerjisi



Şekil 3.2: Birbirinden farklı tüm olası başlangıç konumlandırmaları.

$$E_a = \frac{E_{Cn+Au(111)} - E_{Au(111)} - mE_{Cn}}{m} \quad (3.1)$$

kullanılarak hesaplanabilir. Burada, $E_{Cn+Au(111)}$, altın (111) yüzeyi üzerinde m tane C_n molekülü bulunan toplam süper hücre enerjisidir. $E_{Au(111)}$ altın yüzey modelinin enerjisini ve E_{Cn} , gaz fazında tek bir C_n molekülünün enerjisini ifade etmektedir.

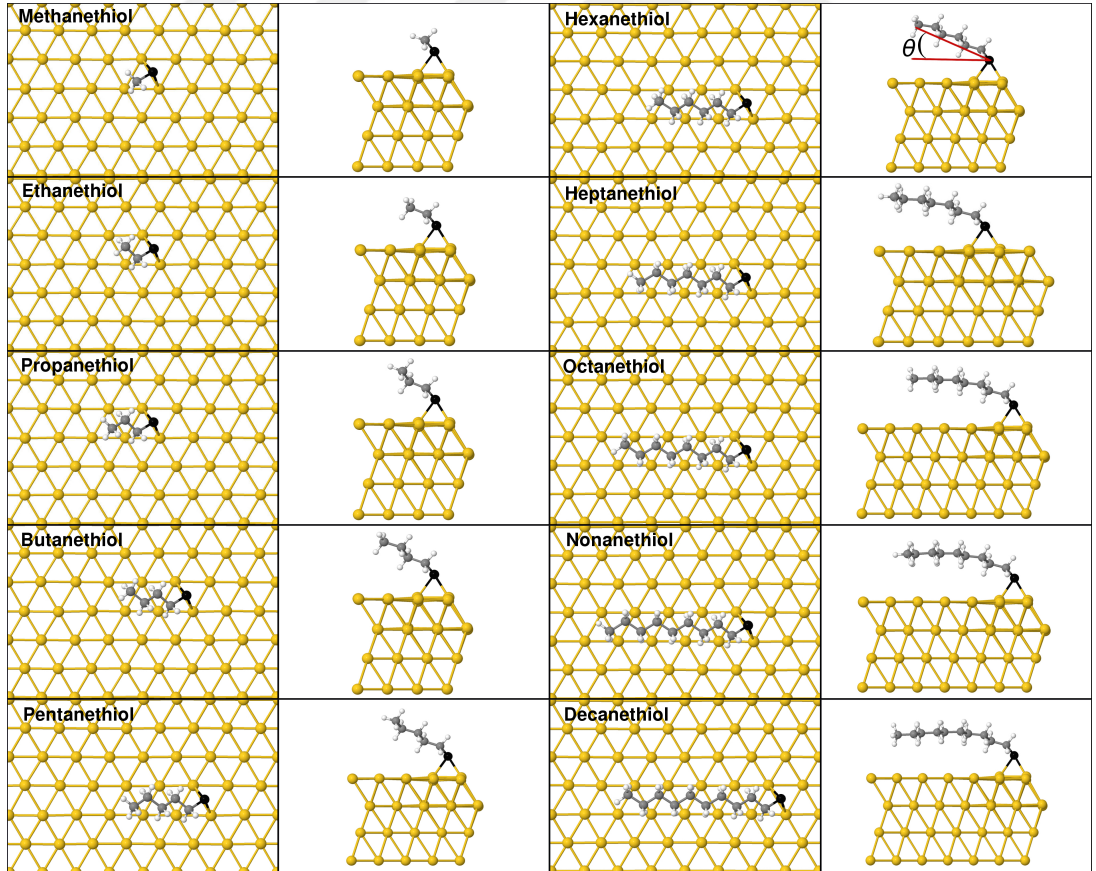
Hesaplamalar, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonu tarif edecek şekilde yapılmıştır. Kimyasal adsorbsiyonda C_n moleküllerinin tiyol kısmından hidrojen kopar ve sülfür altın yüzeyine bağlanır. Fiziksel adsorbsiyonda ise C_n molekülünden hidrojen kopmaz ve yüzeyle kimyasal etkileşime girmez, zayıfça tutunur. Adsorpsiyon enerjisi olan E_a , fızisorpsiyon (fiziksel adsorpsiyon) için E_p ve kemisorpsiyon (kimyasal adsorpsiyon) için E_c olarak kullanılacaktır. Ayrıca gerektiğinde bu yöntemlerle hesaplanan adsorpsiyon enerjilerinin hangi yöntemle elde edildiğini ayırt etmek için "dDsC" ve "PBE" alt indislerine yer verilecektir. Adsorpsiyon enerjileri kıyaslanırken büyüklükleri (mutlak değerleri) göz önünde bulundurulacaktır.

3.2 Tartışmalar ve Bulgular

3.2.1 Altın (111) Yüzeyi Üzerindeki İzole Alkantiyoller

Altın (111) yüzeyinde izole alkantiyollerin, fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon durumları olası tüm başlangıç konfigürasyonları ile birlikte ele alınmıştır. Simetrik olarak birbirinden farklı yapılar Şekil 3.2’de gösterilmekte olup burada kolaylık açısından C1 molekülü görsel bir temsilci olarak seçilmiştir.

Kemisorpsiyon sürecinin benzetişimi için alkantiyol molekülünün tiyol kısmından hidrojen çıkarılmış şekilde geometrik optimizasyon hesaplaması yapıldı. Kükürt atomu, $3p^4$ valans özelliği sayesinde, alkantiyol karbon zincirindeki atomlara göre, altın ile daha güçlü bir şekilde etkileşime girmektedir. Bu nedenle Şekil 3.2’de verilen başlangıç hesaplamalarında, konfigürasyonlarından herhangi biriyle başlatılan



Şekil 3.3: PBE+dDsC fonksiyonelli DFT hesaplamaları kullanılarak optimize edilmiş Au(111) yüzey üzerindeki izole alkantiyollerin kemisorpsiyon geometrileri.

tüm kemisorpsiyon geometri optimizasyonu, hidrojeni eksik tiyol, molekülleri köprü bölgesine yöneltmektedir. Sonuç olarak, alkentiyoller Şekil 3.3’de gösterildiği gibi iki kükürt-altın bağının oluşumu ile minimum enerji olarak b-90 konumunu tercih etmektedirler.

Hesaplamalara vdW düzeltmelerinin dahil edilmesi, bağlanma yeri üzerinde oldukça küçük bir etkiye sahiptir ve altın yüzeyi üzerindeki izole alkentiyol moleküllerinin bağ uzunlukları ve yatma açısı gibi yapısal parametrelerde hafif farklılıklar meydana getirmektedir. Yatma açısı (θ), sülfür atomunu zincirdeki son karbona bağlayan doğrultu kullanılarak hesaplandı. PBE fonksiyoneli ile yapılan hesaplarda kükürt-altın bağları C1 için 2.46 Å’dan C10 için 2.48 Å kadar uzanmaktadır. Bağ uzunluğunun PBE+dDsC’de zincir boyutuna bağlılığı daha azdır ve ortalama 2.48 Å değerindedir. Bu iki farklı fonksiyonel ile elde edilen bu değerler zincir uzunluğu arttıkça birbirine yakınlaşmaktadır. Bununla birlikte, alkentiyol moleküllerinin altın (111) düzlemine göre yatma açıları, vdW düzeltmeleriyle belirgin bir şekilde daha küçük görünmektedir. Ayrıca orta boy moleküller olan C4-C5-C6-C7 için, yatma açılarında bu farkın arttığı görülmektedir. Bu sonuç yüzey ile karbon zinciri arasındaki uzun menzilli dispersif kuvvetlerin bu orta boy moleküller için önem kazandığını göstermektedir. Açıkça görüleceği gibi, kemisorbe olan alkentiyollerin uç noktalarının yüzeyden yüksekliği ($h_{uç}$), PBE fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda her zaman daha büyüktür. Bu sonuç şaşırtıcı değildir. Çünkü vdW fonksiyonelinin dispersif etkileşimleri PBE’den daha iyi betimleyeceği beklenir. Dolayısıyla, bu da özellikle daha fazla esnekliğe sahip olan uzun zincirli moleküllerin uçlarının yüzeye yaklaşmasına sebep olmaktadır (Bkz. Tablo 3.1).

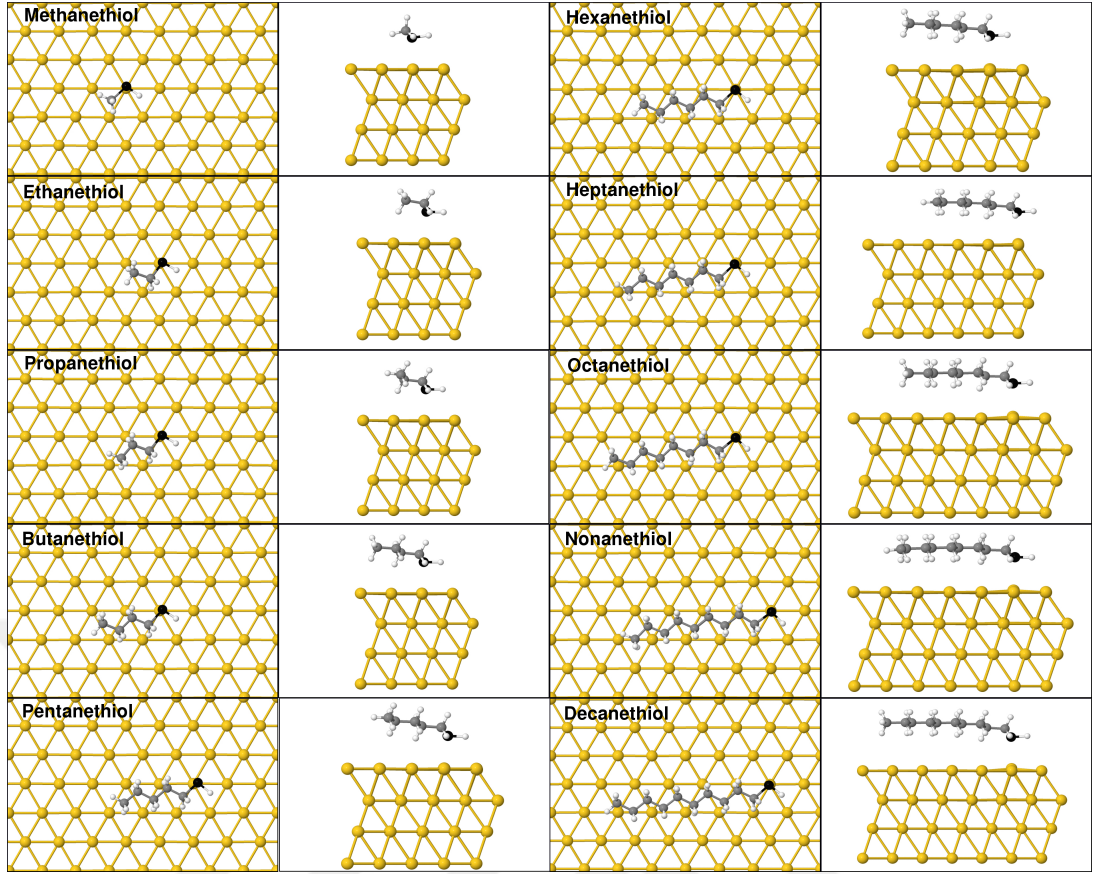
Alkentiyollerin fizisorpsiyon geometrik optimizasyon sonuçları Şekil 3.4’de verilmektedir. Ortak bir eğilim olarak, tiyol kısımları enerji minimizasyonu ile bir altın atomunun üstünde ve alkil grupları da iki altın sırası arasında olacak şekilde kararlı halini bulmaktadır. Bu konfigürasyonlarda, alkil grubundaki karbon atomları en yakın yüzey altın atomlarına doğru çekilerek yatık bir geometri oluşturmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda altın (111) yüzeyi üzerindeki alkentiyol moleküllerinin θ yatma açısının, kemisorpsiyon hallerine kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Bunun nedeni kemisorpsiyonda kükürt ile altın arasında kuvvetli bir şekilde bağ

Tablo 3.1: Au(111) yüzeyi üzerindeki izole alkentiyollerin PBE ve PBE+dDsC fonksiyonelleri kullanılarak kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon geometrilerine ait değerler. d_{S-Au} kükürt ve altın atomu arası bağ uzunluğu (Å), θ yatma açısı, $h_{uç}$ alkentiyol molekülü zincirinin ucunda bulunan karbon atomunun yüzeyden yüksekliği (Å) olarak tanımlanmıştır.

	Kemisorpsiyon						Fizisorpsiyon					
	PBE			PBE+dDsC			PBE			PBE+dDsC		
	d_{S-Au}	θ	$h_{uç}$	d_{S-Au}	θ	$h_{uç}$	d_{S-Au}	θ	$h_{uç}$	d_{S-Au}	θ	$h_{uç}$
metan	2.46/2.47	34.1	3.92	2.47/2.48	33.9	3.74	2.66	25.8	4.46	2.62	22.8	4.33
etan	2.47/2.47	36.0	4.54	2.48/2.48	33.8	4.15	2.66	21.3	4.44	2.62	20.1	4.31
propan	2.46/2.47	35.4	5.41	2.48/2.49	31.7	4.97	2.67	19.8	5.06	2.62	17.7	4.78
bütan	2.46/2.47	32.2	5.57	2.48/2.49	23.0	4.84	2.67	16.7	5.10	2.62	14.5	4.70
pentan	2.46/2.47	30.5	6.41	2.49/2.49	18.7	5.04	2.66	11.8	5.08	2.63	10.4	4.78
heksan	2.46/2.47	24.9	6.02	2.47/2.48	13.6	4.77	2.67	11.9	5.19	2.63	8.4	4.66
heptan	2.47/2.48	16.2	5.57	2.48/2.49	10.5	4.65	2.70	8.8	5.15	2.66	6.8	4.63
oktan	2.48/2.49	13.3	5.38	2.48/2.49	9.4	4.62	2.69	6.8	4.98	2.64	5.2	4.61
nonan	2.48/2.49	11.1	5.28	2.48/2.49	8.2	4.69	2.69	5.7	5.01	2.64	4.4	4.59
dekan	2.48/2.48	8.7	4.98	2.48/2.48	6.7	4.49	2.67	5.2	4.87	2.64	4.1	4.58

oluşmasıdır. Bu kuvvetli bağ, molekülün yüzey üzerine fizisorpsiyon hali kadar yatmasını engellemektedir. Beklendiği gibi, yatma açısı zincir uzunluğu ile ters bir orantı sergilemektedir. Buna ek olarak, özellikle C7-C10 moleküllerinin kimyasal adsorpsiyonunda bağ oluşumuna neden olan kükürt-altın etkileşimi, kükürt-karbon bağından molekülün ucuna doğru kayda değer bir bükülme oluşturmaktadır. Fizisorpsiyon durumunda ise, kükürt-altın mesafesi belirgin olarak daha büyüktür ve ana eksen boyunca moleküler bükülme nispeten daha azdır. PBE fonksiyoneli ile yapılan fizisorpsiyon hesaplamalarında kükürt ve altın atomu arasındaki mesafe 2.66 Å ile 2.70 Å arasında değişirken, vdW düzeltmeleri dahilinde bu değerlerin 2.62 Å ile 2.66 Å arasında değiştiği görülmektedir. Ayrıca fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon durumunda moleküllerin yüzeye yatma açılarının zincir uzunluğu ile ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir (Bkz. Tablo 3.1).

Hesaplanan fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon enerjileri Tablo 3.2’de verilmektedir. PBE fizisorpsiyon enerjileri ($E_{p,PBE}$), tiyol bileşiklerinin altın (111) yüzeyi ile zayıf etkileşimini göstermektedir. Bununla beraber, dDsC fizisorpsiyon enerjileri ($E_{p,dDsC}$), relatif olarak mutlak değerce daha büyüktür. $E_{p,dDsC}$ enerjisi, çakışmayan yük yoğunlukları arasındaki uzun menzilli korelasyon etkilerinden dolayı, zincir uzunluğu arttıkça önemli ölçüde artmaktadır. Bu etkiler, adsorpsiyon enerjileri, zincir uzunluğunun bir fonksiyonu olarak düşünüldüğünde daha net görülmektedir.



Şekil 3.4: PBE+dDsC fonksiyonelli DFT hesaplamaları kullanılarak optimize edilmiş Au(111) yüzey üzerindeki izole alkantiyollerin fizisorpsiyon geometrileri.

[75] PBE fonksiyoneli ile yapılan hesaplamalarda, fizisorpsiyon enerjisi alkantiyol molekülünün zincir uzunluğu ile doğrusal olarak artmaktadır. Bu artışın eğimi -0.011 eV/n olarak ortaya çıkmaktadır. Öte yandan dDsC fonksiyoneli ile yapılan hesaplarda, bu eğim yaklaşık on kat daha büyüktür (-0.12 eV/n). İlginç bir biçimde, PBE fonksiyoneli kullanıldığında, C10 molekülünün fizisorpsiyon enerjisinin bu doğrusallığı takip etmediği görülmektedir. C10 molekülünün fizisorpsiyon enerjisi doğrusal uyuma göre beklenenden daha yüksektir. C1'den C9'a kadar diğer fizisorbe tiyol halleri ile geometrik açıdan dikkate değer bir fark görülmediğinden, doğrusal gidişten bu ayrışmanın nedenini tahmin etmek zorlaşmaktadır.

Dispersif ve dispersif olmayan kemisorpsiyon enerjileri karşılaştırıldığında, fizisorpsiyon için yukarıda tartışılana benzer bir durum söz konusudur. PBE fonksiyoneli kullanılarak bulunan kimyasal adsorpsiyon enerjileri ($E_{c,PBE}$) yaklaşık olarak -1.9 eV civarındadır. Bununla birlikte, $E_{c,PBE}$ doğrusal bir forma zorlanırsa, artan zincir uzunluğuyla ters orantılı olarak 0.011 eV/n eğimli bir

Tablo 3.2: PBE ve PBE + dDsC fonksiyonelleri kullanılarak hesaplanan Au(111) yüzeyi üzerindeki izole alkanetirol moleküllerinin adsorpsiyon enerjileri (eV).

	Kemisorpsiyon		Fizisorpsiyon	
	PBE	PBE+dDsC	PBE	PBE+dDsC
metan	-1.88	-2.54	-0.35	-1.01
etan	-1.89	-2.67	-0.36	-1.13
propan	-1.90	-2.75	-0.38	-1.20
bütan	-1.90	-2.83	-0.39	-1.28
pentan	-1.87	-2.92	-0.40	-1.36
heksan	-1.86	-2.98	-0.41	-1.50
heptan	-1.81	-3.05	-0.41	-1.64
oktan	-1.82	-3.22	-0.42	-1.82
nonan	-1.81	-3.34	-0.45	-1.93
dekan	-1.98	-3.56	-0.60	-2.13

azalış görülecektir. İlginç olarak C10 molekülünün kemisorpsiyon enerjisi bu doğrusal uyumu sergilememekte ve doğrusal beklentiden (büyüklük olarak) oldukça yüksek bir değer almaktadır. Fizisorpsiyonda da C10 molekülü ile ilgili bu şekilde bir uyumsuzluk görüldüğünden, (C10'nun PBE adsorpsiyon enerjilerindeki) bu sapmanın nedeni fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon durumları için aynı olabilir. dDsC kemisorpsiyon enerjileri ($E_{c,dDsC}$) incelendiğinde, zincir uzunluğu ile orantılı olarak, büyüklük bakımından önemli bir artış söz konusudur (Bkz. Tablo 3.2). Bu artış miktarı oldukça doğrusaldır ve -0.10 eV/n eğime sahiptir. PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğunun doğrusal bir fonksiyonu olarak, eğimlerinin benzer olması, şaşırtıcı değildir. Bu eğimler sırasıyla S_c ve S_p ile gösterilecektir. Çünkü kemisorpsiyon durumunda kükürt-altın bağlanma enerjisi zincir uzunluğundan hemen hemen bağımsızdır. Fakat alkil zinciri-altın yüzey etkileşimi neredeyse fizisorpsiyonda arttığı kadar artmaktadır.

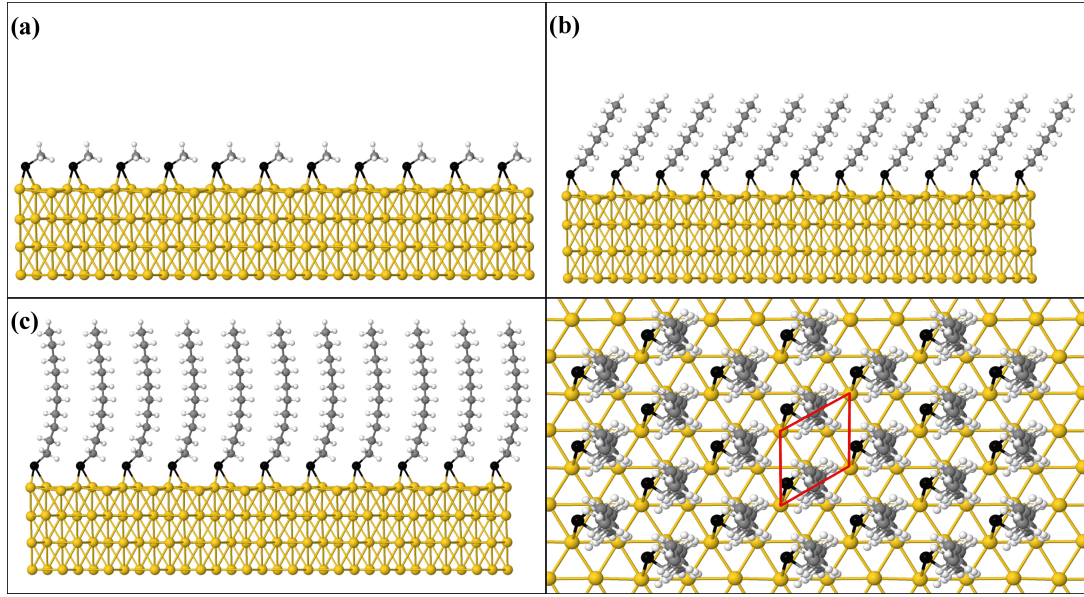
Deneyssel olarak, alkentiyollerinin zincir uzunluğuna göre fizisorpsiyonları, Scoles grubu tarafından incelenmiş ve desorpsiyon enerjisinin 0.063 eV/n eğimiyle arttığını rapor edilmiştir. [41] Bu değer, burada bulunan kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerji artışındaki eğim değerinin yaklaşık olarak yarısı kadardır. Bunun bir nedeni, elde edilen sonuçların izole alkentiyol moleküllerine ait olduğu fakat

yapılan deneysel çalışmalarda bulunan 0.063 eV/n eğim değerinin fizisorbe edilen tam tek tabakayı desorbe ederek elde edildiği gerçeği olabilir. Bununla birlikte, genel olarak hesapsal çalışmalar, izole moleküllerin bağ enerjilerini tam tek tabakanın bağlanma enerjilerinden daha büyük bulmaktadır. [32, 67, 68, 73]

Hidrokarbon zinciri-altın ve kükürt-altın arasındaki etkileşim güçlerinin karşılaştırılması için düşünülebilecek diğer bir parametre de, zincir uzunluğunun bir fonksiyonu olarak kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri arasındaki farktır. Bu fark yani ($E_c - E_p$), hem PBE hem de PBE+dDsC adsorpsiyon enerjileri için ele alınabilir. PBE fonksiyoneli ile elde edilen sonuçlarda, bu farkın (büyüklük bakımından) yavaş yavaş C1'den C10'a kadar azaldığı görülmektedir. Bu azalış oranı C4-C7 molekülleri arasında en fazladır. Fakat PBE+dDsC adsorpsiyon enerjileri için böyle bir eğilim görülmemektedir. Kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri arasındaki fark, PBE+dDsC fonksiyoneli ile incelendiğinde C1'den C5'e kadar yavaş bir artış, sonra keskin bir azalış ve daha sonra neredeyse sabit kalış görülmektedir. Bu davranış, fiziksel ve kimyasal olarak adsorbe edilen moleküller arasındaki yatma açısı farkıyla ($\theta_c - \theta_p$) bağdaştırılmaktadır. Alkantiyol molekülünün zincir uzunluğu arttıkça molekül daha esnek hale gelmektedir. Zincir uzunluğunun artmasıyla moleküllerin kimyasal olarak adsorbe edilen durumundaki yatma açısı, fiziksel adsorbe durumundaki yatma açısına yaklaşmaktadır. Yatma açısı değerleri kıyaslandığında, açıkça görülebileceği gibi bu geçiş 5-6 karbonlu zincir uzunluğuna sahip alkantiyollerde gerçekleşmektedir.

3.2.2 Tam Tek Tabaka Yüzey Faz Hesapları

Tam tek tabaka alkantiyollerin bağlanma özelliklerinin, altın yüzeyi üzerindeki izole alkantiyol molekülleri ile karşılaştırılması amacıyla C1, C3, C4, C6, C8, C10 molekülleri için deneysel olarak gözlemlenen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yüzey hücresinin modellemesi yapıldı. Giriş bölümünde bahsedildiği gibi, tiyollerin dik durduğu tam tek tabakalarda $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yapısının varlığı birçok deneysel çalışma ile gösterilmiştir. Kükürt atomlarının adsorpsiyon yeri, altın yüzeyinin yeniden yapılanması ve zincir-zincir etkileşimleri gibi bu birim hücrenin doğasıyla ilgili birçok



Şekil 3.5: PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılan DFT hesaplamaları sonucunda C1, C6 ve C10 moleküllerinin $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yüzey fazındaki kemisorpsiyon geometrileri.

tartışma konusu vardır. Buradaki tartışmanın ana konusu, yeniden yapılanmamış bir altın yüzeyi üzerindeki zincir-zincir etkileşimlerini incelemek; izole ve tam tek tabaka tiyoller için adsorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna bağlılığını karşılaştırmaktır. Tüm olası üst, köprü ve boşluk başlangıç konumları ele alındı ve PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılarak $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ yüzey fazında geometrik optimizasyonları yapıldı. Sonuçlar C1, C6 ve C10 molekülleri için Şekil 3.5’de verilmektedir. Zincir uzunluğu arttıkça alkentiyol moleküllerinin yatma açısı C1 SAM’de 29° ’den, C10 SAM’de 80° ’ye kadar kademeli olarak artmaktadır. İlginç bir şekilde, karbon zincirinin uzunluğu arttıkça tiyollerde bükülme meydana gelmektedir. Özellikle C10 molekülü, Şekil 3.5-c’de gösterildiği gibi $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ SAM yapısında önemli bir moleküler bükülme sergilemektedir. Bağlanma yerleri ve kükürt-altın bağları, Tablo 3.3’de verildiği gibi moleküler boyuttan etkilenmemektedir. Yüzey düzlemine göre olan kükürt-karbon bağı açısı (θ_{S-C}), C1 için 29.1° ’den C3 için 37.2° ’ye kadar artış gösterip, C3 molekülünden C10 molekülüne kadar hemen hemen sabit bir şekilde kalmaktadır. Ayrıca, uzun moleküllerin tiyol grubu ve alkil zincirleri arasından bükülmeleri daha fazladır. Bunun açıklaması iki farklı etkileşim kuvvetinin varlığı ile yapılabilir. Tiyol-altın etkileşimi, daha ziyade komşu moleküller arasında etkin olan uzun-menzilli inter-moleküler etkileşimlerden nispeten daha kuvvetlidir. Tiyol kısmının çapa işlevli yapısının, karbon zinciri uzunluğundan daha az etkilendiği

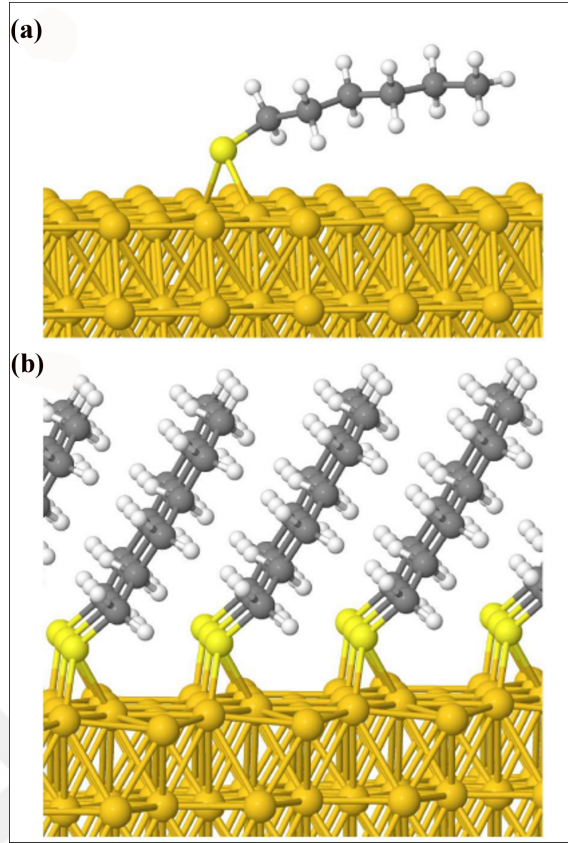
Tablo 3.3: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ fazında Au(111) yüzeyi üzerindeki izole alkentiyol moleküllerinin hesap sonuçlarındaki bazı değerler.

	Au(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$				
	d_{S-Au}	d_{S-C}	θ_{S-C}	θ	E_a
metan	2.50/2.51	1.82	29.1	29.1	-2.08
propan	2.49/2.49	1.83	37.2	49.8	-2.32
bütan	2.48/2.49	1.82	37.6	52.9	-2.44
heksan	2.48/2.49	1.82	37.6	56.3	-2.69
oktan	2.47/2.50	1.83	37.8	69.4	-2.78
dekan	2.48/2.50	1.83	37.7	82.5	-2.96

görülmektedir. Dolayısıyla, daha zayıf kalan inter-moleküler etkileşimler, son geometrilerin belirlenmesinde alkil uzunluğunun rolünü vurgulamaktadır. Teorik açıdan bakıldığında, bu etkinin varlığı, DFT hesaplamalarında vdW düzeltmeli fonksiyonellerin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

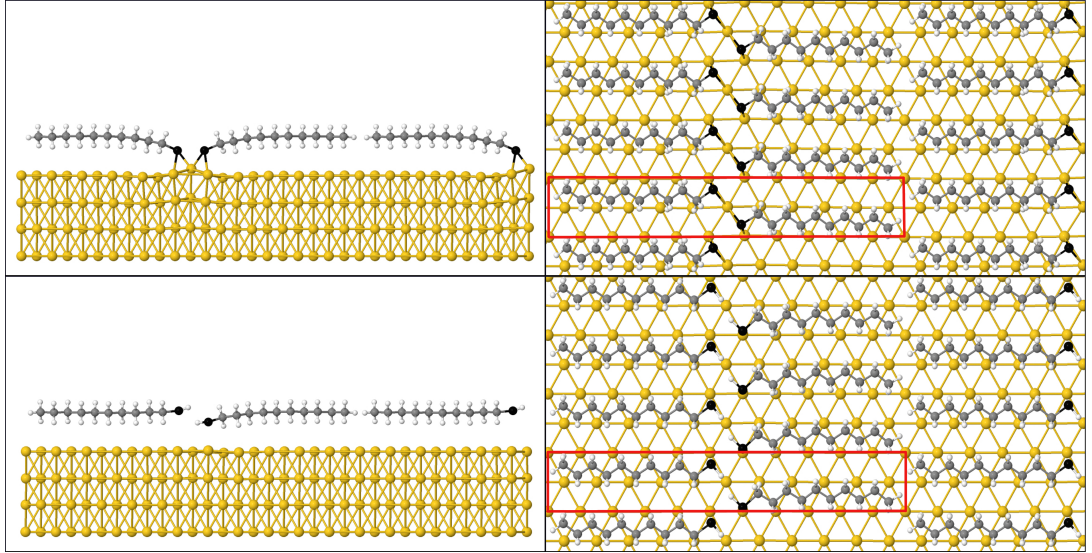
PBE+dDsC kemisorpsiyon hesaplamaları, tam tek tabakada molekül başına bağlanma enerjisinin (E_{ML}) zincir uzunluğu ile orantılı olarak arttığını göstermektedir. Bu değerler izole moleküllerin bağlanma enerjisi (E_I) ile kıyaslanabilir. Sonuçlar incelendiğinde, E_{ML} 'nin zincir uzunluğuna bağlılığının oldukça doğrusal ve -0.097 eV/n'lik eğime sahip olduğu söylenebilir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü molekül uzunluğu arttıkça zincirler arasındaki vdW etkileşimleri daha da güçlenmektedir. İlgi çekici bir şekilde, ayakta duran tek tabakalar için elde edilen bu eğim, yatık izole moleküller için bulunan eğim değerine neredeyse eşittir. Zincir uzunluğu ile artan bağlanma kuvveti, C1, C4 ve C6 tek tabakaları vdW etkileşimlerini içeren optB88-vdW fonksiyoneli kullanarak çalışan Salvarezza grubu tarafından da gözlenmiştir. [34] Bağlanma enerjilerinin artmasında olası başka bir neden de uzun zincire sahip tiyollerin adsorbe oldukları metal yüzeyin Fermi enerji seviyesi yakınında boş olan moleküler enerji seviyelerinin daha fazla olması ve altının d durumlarından boş olan bu moleküler seviyelere daha fazla miktarda yük transferini gerçekleştirmesi olabilir.

E_{ML} 'nin zincir uzunluğuna bağlılığını daha iyi bir şekilde yorumlayabilmek için E_I ile karşılaştırılabilir. Zincir uzunluğu üzerinden ve büyüklük bakımından



Şekil 3.6: Au(111) yüzeyi üzerindeki C6 molekülünün (a) izole ve (b) tam tek tabaka vdW düzeltilmiş DFT hesaplamaları karşılaştırılması.

kıyaslanırsa E_I 'nin karşılık gelen E_{ML} 'den daha büyük olduğu görülmektedir. Fakat bu iki enerjinin farkı ($E_{ML}-E_I$) zincir uzunluğuna göre doğrusal bir bağımlılık göstermemektedir. Tiyollerin yüzey üzerinde artan molekül yoğunluğu ile adsorpsiyon enerjilerinin azaldığı başka hesapsal çalışmalarda da gözlenmiştir. [32, 67, 68, 73] Bu genellikle altın yüzeyinin yeniden yapılanmasının / gevşemesinin kaplama yoğunlaştıkça daha zor hale gelmesi ile açıklanmaktadır. Bu mekanizma buradaki sonuçlarla benzer doğrultudadır. Yapılan hesaplama sonuçlarında köprü bölgesindeki her bir kükürt atomunun, iki bitişik altın atomunu (111) düzleminden yaklaşık olarak 0.3 Å yukarı çektiği görüldü. Özellikle, tam tek tabaka kaplamalarda, yoğun bir şekilde bulunan alkentiyoller altın yüzeye ek bir stres getirir. Sonuç olarak, herhangi bir kükürt ile koordine olmayan, üst düzlemdeki kalan altın atomları biraz çökerek oluklu bir yüzey görünümüne yol açmaya zorlanırlar. (Bkz. Şekil 3.6) Bundan dolayı, yüzeyin gevşemesi, izole durumlara göre daha zor hale gelir. Bu sonuçlar ışığında, ($E_{ML}-E_I$)'nin zincir uzunluğunun bir fonksiyonu olarak davranışı irdelenebilir. İzole edilmiş durumda, C1'den C6'ya kadar moleküller yüksek eğim açısına ve dolayısıyla



Şekil 3.7: PBE+dDsC fonksiyoneli kullanılan DFT hesaplamaları sonucunda C10 molekülünün $(11 \times \sqrt{3})R30^\circ$ yüzey fazındaki kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon optimizasyon geometrileri.

daha düşük alkil zincir-altın yüzey etkileşimine sahiptir. Tam tek tabaka halinde bu moleküller, alkil zinciri-altın yüzey etkileşiminin yokluğundan dolayı çok fazla stabilizasyon kaybetmezler. Tam tek tabaka durumunda zincir-zincir etkileşimlerinden kaynaklanan stabilizasyon, kaybedilen alkil zinciri-altın yüzey etkileşiminden daha fazla olabilir. Bununla birlikte, tam tek tabakadaki zincir-zincir etkileşimleri, altın yüzeyin streten kaynaklanan stabilite bozulmasını karşılayacak kadar güçlü değildir. Dolayısıyla $(E_{ML}-E_I)$ farkı daima pozitif olsa da C1'den C6'ya kadar azalma durumu söz konusudur. Çünkü zincir uzunluğunun artması tam tek tabakada daha güçlü zincir-zincir etkileşimleri anlamına gelmektedir. İzole durumda 6 karbondan daha uzun alkentiyol zincirlerinde, önemli bir alkil zincir-altın yüzeyi etkileşim kuvveti vardır ve tek tabakadaki zincir-zincir etkileşimleri, kaybolan alkil zinciri-altın yüzey etkileşimlerini karşılayacak kadar güçlü değildir. Dolayısıyla, $(E_{ML}-E_I)$ farkı C6'dan sonra, 0.08 eV/n eğimi ile mükemmel bir doğrusallıkta artmaya başlar ve C10 molekülü için en büyük değerini alır.

Tam tek tabakada kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon kıyaslaması yapabilmek ve literatürde daha önceden rapor edilen çizgili faz birim hücre modellerine teorik bir bakış açısı sunmak amacıyla, dekantiyolün $Au(111)-(11 \times \sqrt{3})$ yapısı PBE+dDsC hesaplamaları ile incelendi. Kemisorpsiyon ve fizisorpsiyona ait geometrik

optimizasyon sonuçları Şekil 3.7’de sunulmaktadır. Kemisorpsiyon durumunda, kükürt atomları bağ yaptığı altın atomunu 0.65 Å yükselterek yüzeyde deformasyon oluşturmaktadır. Fakat fizisorpsiyonda, sülfür atomlarından biri, moleküllerin ($11 \times \sqrt{3}$) hücre yapısına uyması için yüzeye önemli ölçüde yaklaşmaktadır. Bu farkların dışında, bu fazdaki birim hücrede alkentiyol molekülünün karbon dizilimi her iki durum için aynıdır. Herhangi bir hesapsal çalışmaya dayanmamalarına rağmen literatürde rapor edilen ($11 \times \sqrt{3}$) birim hücre modelleri bu tezde elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Burada ilginç bir nokta bulunmaktadır. Yeniden yapılanmış yüzeyler (altın adatomları gibi) ele alınmamış olmasına karşın, kemisorpsiyon durumunda C10 uzun zincirinin altın yüzeyle kuvvetli etkileşimi, yüzeyden bir altın atomunu kaldırarak molekülü neredeyse yatay konfigürasyona zorlayacak kadar kuvvetlidir. Dolayısıyla (bir adatom olmamasına rağmen) literatürde bildirilen RS-Au adatom-SR modeline benzer bir şekilde yüzeyde yeniden yapılanmanın meydana geldiği görülmektedir. [27, 69]

Tablo 3.4: PBE + dDsC fonksiyoneli kullanılarak hesaplanan, Au yüzeyi üzerindeki tam tek tabakada çizgili fazdaki dekantiyol başına ortalama adsorpsiyon enerjileri (eV) ve bazı yapısal değerler.

	dekantiyol/Au(111)-($11 \times \sqrt{3}$)		
	E_a	d_{S-Au}	$h_{uç}$
fizisorpsiyon	-1.32	3.89/2.68	4.56/4.56
kemisorpsiyon	-3.03	2.43/2.57	4.56/4.56

Yapıların enerji değerleri düşünüldüğünde, C10 molekülünün tek tabaka kemisorpsiyon halinin beklediği gibi fizisorpsiyondan daha kararlı olduğu görülmektedir (Bkz. Tablo 3.4). ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) tek tabaka durumunda olduğu gibi, ($11 \times \sqrt{3}$) yapısının kemisorpsiyon enerjisi -3.03 eV, izole C10’un enerjisi -3.56 eV’den mutlak değerce küçüktür. Tek tabaka kemisorpsiyon enerjisindeki bu düşüş muhtemelen yüzeyden birim hücre başına birer altın atomu kaldırmak için harcanan enerjiden kaynaklanmaktadır. Fizisorbe ($11 \times \sqrt{3}$) tek tabaka adsorpsiyon enerjisi -1.32 eV, izole C10 enerjisi -3.03 eV’den mutlak değerce daha küçüktür. Bu haldeki enerji farkı, kemisorpsiyon halindeki farktan daha fazladır. Bu fark büyük olasılıkla birim hücredeki moleküllerden birinin enerji bakımından tercih edilmeyen kısa kükürt-altın mesafesine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. ($11 \times \sqrt{3}$) için

bulunan E_p değeri, Scoles grubu tarafından deneysel olarak öngörülen 1.1 eV değerine çok yakındır. [41] C10'un dik ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) ve yatık ($11 \times \sqrt{3}$) yapılarında kemisorpsiyon enerjileri kıyaslandığında, ikincisinin önceki teorik çalışmalarla da uyumlu olarak biraz daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu sonuç alkil zinciri-altın yüzeyi etkileşimlerinin, zincir-zincir etkileşimlerinden daha güçlü olduğunu göstermekte ve dolayısıyla yukarıda ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) fazının adsorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna bağlılığı üzerine yapılan tartışmayı desteklemektedir.

Yatık izole moleküllerin kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon adsorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğunun bir fonksiyonu olarak elde edilen S_c ve S_p eğimlerini tam tek tabaka haline ekstrapole ederek deneysel rapor edilen değerle daha iyi bir karşılaştırmasını yapmak amacıyla ($11 \times \sqrt{3}$) kemisorpsiyon enerjisinin izole yatık C10 bağlanma enerjisine (PBE+dDsC) oranı kullanıldı. S_c ve S_p bu orana (1.17) bölündüğünde elde edilen düzeltilmiş eğimler, S_c için -0.10 eV/n ve S_p için de -0.085 eV/n deneysel değerden (0.063 eV/n) hala daha büyüktür. Daha önceden açıkladığımız ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) fazının kemisorpsiyon enerjileri ile literatürde bildirilen (sıcaklık programlı desorpsiyon çalışmaları ile belirlenen TPD) deneysel değerlerle bir uyuşmazlık söz konusuydu. Bu iki tutarsızlığın nedeni ortak olabilir. Deneysel olarak, tam tek tabakada kimyasal adsorbe alkentiyolların desorpsiyon enerjilerinin yaklaşık 1.30 eV olduğu belirlenmiş ve zincir uzunluğu ile değişmediği rapor edilmiştir. [19, 41, 70, 71] Uzun alkentiyolların daha yüksek desorpsiyon enerjileri (C16 için 1.7 eV) bildirilmiş olsa da, bu enerjiler de zincir uzunluğuna bağlı değildir. [19, 41, 70–72] Bununla birlikte, burada bulunan sonuçlar daha büyük enerjilere ve daha önemlisi zincir uzunluğu ile bir artışa işaret etmektedir. Bu tutarsızlık, TPD ölçümleri sırasında filmin sıcaklığının arttığı ve desorpsiyonun aşamalı şekilde gerçekleştiği göz önünde bulundurulmalıdır. Bu nedenle, moleküller yüzeyden ayrılmadan (Au-S bağı kırılmadan) önce, kendilerini tabaka sınırlarından ayırabilir, yüzeye yayılabilir veya konfigürasyonlarını değiştirebilirler. Çünkü, birçok hesaplamalı çalışmada gösterildiği gibi altının potansiyel enerji yüzeyi oldukça düşüktür. Tabakada böyle bir ayrışma gerçekleşmesi kemisorpsiyon fazları için desorpsiyon enerjilerinin zincir uzunluğuna bağlılığını ortadan kaldırmış olabilir.

4. SONUÇ

Altın (111) yüzeyi üzerinde alkentiyollerin izole ve tek tabaka faz yapılarının kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon geometrileri ve enerjileri, DFT hesaplamaları ile incelendi. Dispersif kuvvetlerin, bu metal-organik sistemlerdeki rolünü ortaya koymak için dDsC (yoğunluğa bağlı enerji düzeltmesi) yöntemi kullanılarak hesaplamalara vdW düzeltmeleri de dahil edilmiştir. Yapılan tüm fizisorpsiyon hesaplamalarında C1-C10 moleküllerinin tiyol kısmındaki kükürt atomunun altın atomu üzerinde konumlandığı görüldü. Bununla birlikte kemisorpsiyon, neredeyse iki eşdeğer kükürt-altın bağı oluşmasıyla köprü konumunda güçlü bağlanmaya sebep olmuştur.

PBE sonuçları, zincir uzunluğunun bağlanma enerjileri üzerinde ihmal edilebilir bir bağımlılığı olduğunu göstermektedir. Buna rağmen, dDsC sonuçlarına bakıldığında zincir uzunluğunun artmasıyla kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon için neredeyse aynı oranda bağlanma kuvvetinde bir artış olduğunu görülmektedir. Kemisorpsiyon ve fizisorpsiyon enerjileri ve yatma açıları arasındaki farklara bakıldığında, 6 karbon zincir uzunluğundan daha büyük alkentiyollerin, moleküler geometrinin S-Au bağı tarafından kısıtlandığı kemisorpsiyon durumunda bile yüzeye etkileşebilecek kadar esnek bir hale geldiği görülmektedir.

Moleküllerin tam tek tabakada yüzeye dik olduğu durumda, daha uzun moleküllerin tiyol grubu ve alkil zincirleri arasında daha fazla bükülmesi iki farklı etkileşim gücünün varlığı ile açıklanabilmektedir. Tiyol-altın etkileşimi, esas olarak komşu moleküllerin alkil kısımları arasındaki uzun menzilli moleküler arası etkileşimlere kıyasla çok daha güçlüdür. Tiyol grubunun yüzeye çapalı durumu karbon zinciri uzunluğundan daha az etkilenmiş gibi gözükmemektedir. Sonuç olarak, daha zayıf olan moleküller arası etkileşimler, alkil boyutunun nihai geometriler üzerindeki önemli rolünü belirtmektedir. Tam tek tabaka için kimyasal adsorpsiyon enerjisi yaklaşık -0.1 eV/n kadarlık bir eğimle zincir-zincir etkileşimlerinden dolayı artan

zincir uzunluğuyla birlikte artmaktadır. Zincir uzunluğuna bakılmaksızın, tam tek tabaka için kemisorpsiyon enerjisi, altın yüzeyinde oluşan gerilim nedeniyle, izole moleküllerin kemisorpsiyon enerjisinden her zaman mutlak değerce daha düşüktür. Tam tek tabaka ve izole alkeniyol moleküllerinin adsorpsiyon enerjileri arasındaki farkın C6 molekülünden sonra 0.08 eV/n eğimi ile artmaya başlaması, $n > 6$ olan alkeniyoller için alkil zinciri-altın yüzey etkileşiminin zincir-zincir etkileşimlerinden daha güçlü olduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Tek tabaka çizgili faz C10 filminin kemisorpsiyon enerjisinin, tam tek tabaka dik fazlı C10 molekülünün kemisorpsiyon enerjisine kıyasla biraz daha büyük olması da bu sonuca uymaktadır. Literatürde bu film için önerilen modellerle uyumlu olarak, C10 molekülü çizgili faz yapısında yüzeye tam paralel olacak şekilde yatarak bağlandığı altın atomlarından birini yüzeyden yukarıya kaldırmaktadır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Atre, S. V., Liedberg, B. and Allara, D. L., “Chain length dependence of the structure and wetting properties in binary composition monolayers of OH- and CH_3 -terminated alkanthiolates on gold”, *Langmuir*, 11 (10), 3882–3893, (1995).
- [2] Dubois, L. H. and Nuzzo, R. G., “Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 43, 437-463, (1992).
- [3] Ford, J. F., Vickers, T. J., Mann, C. K. and Schlenoff, J. B., “Polymerization of a thiol-bound styrene monolayer”, *Langmuir*, 12 (8), 1944–1946, (1996).
- [4] Chailapakul, O., Sun, L., Xu, C. and Crooks, R. M. J., “Interactions between organized, surface-confined monolayers and vapor-phase probe molecules. 7. Comparison of self-assembling n-alkanethiol monolayers deposited on gold from liquid and vapor phases”, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (26), 12459–12467, (1993).
- [5] Dimilla, P. A., Folkers, J. P., Biebuyck, H. A., Haerter, R., Lopez, G. P. and Whitesides G. M., “Wetting and protein adsorption on self-assembled monolayers of alkanethiolates supported on transparent films of gold”, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (5), 2225–2226, (1994).
- [6] Dubois, L. H., Zegarski, B. R. and Nuzzo, R. G., “Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum”, *J. Chem. Phys.*, 98 (1), 678, (1993).
- [7] Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. and Salvarezza, R. C., “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system”, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (5), 1805–1834, (2010).

- [8] Love, J. C., Estroff, L. A., Kriebel, J. K., Nuzzo, R. G., Whitesides, G. M., “Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology”, *Chem. Rev.*, *105* (4), 1103–1170, (2005).
- [9] Porter, M. D., Bright, T. B., Allara, D. L. and Chidsey, C. E. D., “Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry”, *J. Am. Chem. Soc.*, *109* (12), 3559–3568, (1987).
- [10] Bain, C. D., Troughton, E. B., Tao, Y. T., Evall, J., Whitesides, G. M. and Nuzzo, R. G., “Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold”, *J. Am. Chem. Soc.*, *111* (1), 321–335, (1989).
- [11] Vericat, C., Vela, M. E., Cortey, G., Pensa, E., Cortés, E., Fonticelli, M. H., Ibañez, F., Benitez, G. E., Carro, P. and Salvarezza, R. C., “Self-assembled monolayers of thiolates on metals: a review article on sulfur-metal chemistry and surface structures”, *RSC Adv.*, *4*, 27730–27754, (2014).
- [12] Maksymovych, P., Voznyy, O., Dougherty, D. B., Sorescu, D. C. and Yates., Jr., J. T., “Gold adatom as a key structural component in self-assembled monolayers of organosulfur molecules on Au(111)”, *Progress in Surface Science*, *85*, 206–240, (2010).
- [13] Woodruff, D. P., “The interface structure of n-alkylthiolate self-assembled monolayers on coinage metal surfaces”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *10*, 7211–7221, (2008).
- [14] Schreiber F., “Structure and growth of self-assembling monolayers”, *Progress in Surface Science*, *65*, 151–257, (2000).
- [15] Poirier G. E., “Coverage-dependent phases and phase stability of decanethiol on Au(111)”, *Langmuir*, *15* (4), 1167–1175, (1999).
- [16] Staub, R., Toerker, M., Fritz, T., Schmitz-Hübsch, T., Sellam, F. and Leo,

- K., “Flat lying pin-stripe phase of decanethiol self-assembled monolayers on Au(111)”, *Langmuir*, *14* (23), 6693–6698, (1998).
- [17] Qian, Y., Yang, G., Yu, J., Jung, T. A. and Liu, G., “Structures of annealed decanethiol self-assembled monolayers on Au(111): An ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy study”, *Langmuir*, *19* (15), 6056–6065, (2003).
- [18] Camillone, N., Leung, T. Y. B., Schwartz, P., Eisenberger, P. and Scoles, G., “Chain length dependence of the striped phases of alkanethiol monolayers self-assembled on Au(111): An atomic beam diffraction study”, *Langmuir*, *12* (11), 2737–2746, (1996).
- [19] Albayrak, E., Duman, S., Bracco, G. and Danişman, M. F., “Helium atom diffraction study of low coverage phases of decanethiol self-assembled monolayers prepared by supersonic molecular beam deposition”, *Applied Surface Science*, *268*, 98–102, (2013).
- [20] Toerker, M., Staub, R., Fritz, T., Schmitz-Hübsch, T., Sellam, F. and Leo, K., “Annealed decanethiol monolayers on Au(111) – intermediate phases between structures with high and low molecular surface density”, *Surface Science*, *445*, 100–108, (2000).
- [21] Darling, S. B., Rosenbaum, A. W., Wang, Y. and Sibener, S. J., “Coexistence of the $(23 \times \sqrt{3})$ Au(111) reconstruction and a striped phase self-assembled monolayer”, *Langmuir*, *18* (20), 7462–7468, (2002).
- [22] Kondoh, H., Kodama, C., Sumida, H. and Nozoye, H., “Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111)”, *J. Chem. Phys.*, *111* (3), 1175–1184, (1999).
- [23] Shimada, T., Kondoh, H., Nakai, I., Nagasaka, M., Yokota, R., Amemiya, K. and Ohta, T., “Structural study of hexanethiolate on Au(111) in the ‘striped’ phase”, *Chemical Phys. Letters*, *406* (1-3), 232–236, (2005).

- [24] Cossaro, A., Mazzarello, R., Rousseau, R., Casalis, L., Verdini, A., Kohlmeyer, A., Floreano, L., Scandolo, S., Morgante, A., Klein, M. L. and Scoles, G., “X-ray diffraction and computation yield the structure of alkanethiols on gold(111)”, *Science*, 321 (5891), 943–946, (2000).
- [25] Wang, Y., Chi, Q., Hush, N. S., Reimers, J. R., Zhang, J. and Ulstrup, J., “Gold mining by alkanethiol radicals: Vacancies and pits in the self-assembled monolayers of 1-propanethiol and 1-butanethiol on Au (111)”, *J. Phys. Chem. C*, 115 (21), 10630–10639, (2011).
- [26] Kondoh, H. and Nozoye, H., “Low-temperature ordered phase of methylthiolate monolayers on Au(111)”, *J. Phys. Chem. B*, 103 (14), 2585–2588, (1999).
- [27] Guo, Q. and Li, F., “Self-assembled alkanethiol monolayers on gold surfaces: Resolving the complex structure at the interface by STM”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (36), 19074–19090, (2014).
- [28] Voznyy, O., Dubowski, J. J., Yates J. T. and Maksymovych, P., “The role of gold adatoms and stereochemistry in self-assembly of methylthiolate on Au (111)”, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (36), 12989–12993, (2009).
- [29] Tang, L., Li, F., Zhou, W. and Guo, Q., “The structure of methylthiolate and ethylthiolate monolayers on Au(111): Absence of the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ phase”, *Surface Science*, 606 (5-6), L31-L35, (2012).
- [30] Ferrighi, L., Pan, Y., Grönbeck H. and Hammer, B., “Study of alkylthiolate self-assembled monolayers on Au(111) using a semilocal meta-GGA density functional”, *J. Phys. Chem. C*, 116 (13), 7374–7379, (2012).
- [31] Forster-Tonigold, K. and Groß, A., “A systematic DFT study of substrate reconstruction effects due to thiolate and selenolate adsorption”, *Surface Science*, 640, 18–24, (2015).
- [32] Luque, N. B., Santos, E., Andres, J. and Tielens, F., “Effect of coverage and

- defects on the adsorption of propanethiol on Au(111) surface: A theoretical study”, *Langmuir*, 27 (23), 14514–14521, (2011).
- [33] Quiroga Argañaraz, M. P., Ramallo-López, J. M., Benitez, G., Rubert, A., Prieto, E. D., Gassa, L. M., Salvarezza, R. C. and Vela, M. E., “Optimization of the surface properties of nanostructured Ni–W alloys on steel by a mixed silane layer”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (21), 14201–14207, (2015).
- [34] Carro, P., Pensa, E., Vericat, C. and Salvarezza, R. C., “Hydrocarbon chain length induces surface structure transitions in alkanethiolate–gold adatom self-assembled monolayers on Au(111)”, *J. Phys. Chem. C*, 117 (5), 2160–2165, (2013).
- [35] Nadler, R., de Armas, R. S. and Sanz, J. F., “Coverage and charge dependent adsorption of butanethiol on the Au(111) surface: A density functional theory study”, *Computational and Theoretical Chemistry*, 975 (1-3), 116–121, (2011).
- [36] Torres, E., Blumenau, A. T. and Biedermann, P. U., “Steric and chain length effects in the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ structures of alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)”, *Chem. Phys. Chem.*, 12 (5), 999–1009, (2011).
- [37] Otálvaro, D., Veening, T. and Brocks, G., “Self-assembled monolayer induced Au(111) and Ag(111) reconstructions: Work functions and interface dipole formation”, *J. Phys. Chem. C*, 116 (14), 7826–7837, (2012).
- [38] Fajín, J. L. C., Teixeira, F., Gomes, J. R. B. and Cordeiro, M. N. D. S., “Effect of van der Waals interactions in the DFT description of self-assembled monolayers of thiols on gold”, *Theoretical Chemistry Accounts*, 134, 67, (2015).
- [39] Schreiber, F., Eberhardt, A., Leung, T. Y. B., Schwartz, P., Wetterer, S. M., Lavrich, D. J., Berman, L., Fenter, P., Eisenberger, P. and Scoles, G., “Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au(111)”, *Phys. Rev. B*, 57, 12476–12481, (1998).
- [40] Munuera, C., Barrena E. and Ocal, C., “Chain-length dependence of metastable

- striped structures of alkanethiols on Au(111)", *Langmuir*, 21 (18), 8270–8277, (2005).
- [41] Lavrich, D. J., Wetterer, S. M., Bernasek, S. L and Scoles, G., "Physisorption and chemisorption of alkanethiol and alkyl sulfides on Au(111)", *J. Phys. Chem. B*, 102 (18), 3456–3465, (1998).
- [42] Born, M.; Oppenheimer, J. R., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann. Phys.*, 84, 457, (1927).
- [43] Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 (5), 542-548, (1927).
- [44] Fermi, E., "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell' Atomo", *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607, (1927).
- [45] Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.*, 136 (3B), 864, (1964).
- [46] Kohn, W. and Sham, L. J., "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, 140 (4A), (1965).
- [47] Toffoli, H., "Principles of density functional theory", *Lecture Scripts, Middle East Technical University*,
- [48] Ceperley, D. M. and Alder, B. J., "Ground state of the electron gas by a stochastic method", *Phys. Rev. Lett.*, 45 (7), 566, (1980).
- [49] Perdew, J. P. and Zunger, A., "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, 23 (10), 5048-5079, (1981).
- [50] Perdew, J. P. and Wang, Y., "Accurate and simple representation of the electron-gas correlation energy", *Phys. Rev. B*, 45 (23), 13244, (1992).

- [51] Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M., “Generalized gradient approximation made simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (18), 3865, (1996).
- [52] Lee, S., Kang, J., and Kang, M., “Structural properties of semiconductors in the generalized gradient approximation”, *J. Korean Phys. Soc.*, 31, 811, (1997).
- [53] Zhao, Y., Geng, W. T., Freeman, A. J. and Delley, B., “Structural, electronic, and magnetic properties of α - and β -MnAs: LDA and GGA investigations”, *Phys. Rev. B*, 65 (11), 113202, (2002).
- [54] Blöchl, P. E., “Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, 50 (24), 17953, (1994).
- [55] Kleinman, L. and Bylander, D. M., “Efficacious form for model pseudopotentials”, *Phys. Rev. Lett.*, 48 (20), 1425, (1982).
- [56] Vanderbilt, D., “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Phys. Rev. B*, 41 (11), 7892(R), (1990).
- [57] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A. and Joannopoulos, J. D., “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients”, *Rev. Mod. Phys.*, 64 (4), 1045, (1992).
- [58] Ewald, P. P., “The calculation of optical and electrostatic grid potential”, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 64, 253, (1921).
- [59] Yin, M. T. and Cohen, M. L., “Theory of static structural properties, crystal stability, and phase-transformations - applications to Si and Ge”, *Phys. Rev. B*, 26 (10), 5668-5687, (1982).
- [60] Becke, A. D. and Johnson, E. R., “Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction”, *J. Chem. Phys.*, 122 (5), 154104, (2005).

- [61] Steinmann, S. N. and Corminboeuf, C., “Comprehensive benchmarking of a density-dependent dispersion correction”, *J. Chem. Theory Comput.*, **7** (11), 3567–3577, (2011).
- [62] Tang, K. T. and Toennies, J. P. J., “An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients”, *Chem. Phys.*, **80** (8), 3726–3741, (1984).
- [63] Kresse, G. and Hafner, J., “Ab initio molecular dynamics for liquid metals”, *Phys. Rev. B*, **47** (1), 558(R), (1993).
- [64] Kresse, G. and Furthmüller, J., “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, **54** (16), 11169, (1996).
- [65] Kresse, G. and Joubert, D., “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, **59** (3), 1758, (1999).
- [66] Gautier, S., Steinmann, S. N., Michel, C., Fleurat-Lessard, P. and Sautet, P., “Molecular adsorption at Pt(111). How accurate are DFT functionals?”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (43), 28921–28930, (2015).
- [67] Cometto, F. P., Paredes-Olivera, P., Macagno, V. A. and Patrito, E. M., “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*, **109** (46), 21737–21748, (2005).
- [68] Lustemberg, P. G., Abufager, P. N., Martiarena, M. L. and Busnengo, H. F., “Adsorption of metanethiol on Au(111): Role of hydrogen bonds”, *Chem. Phys. Lett.*, **610–611**, 381–387, (2014).
- [69] Mazzarello, R., Cossaro, A., Verdini, A., Rousseau, R., Casalis, L., Danisman, M. F., Floreano, L., Scandolo, S., Morgante, A. and Scoles, G., “Structure of a CH_3S monolayer on Au(111) solved by the interplay between molecular

dynamics calculations and diffraction measurements”, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (1), 016102, (2007).

- [70] Albayrak, E. and Danışman, M. F., “Helium diffraction study of low coverage phases of mercaptoundecanol and octadecanethiol self-assembled monolayers on Au(111) prepared by supersonic molecular beam deposition”, *J. Phys. Chem. C*, 117 (19), 9801–9811, (2013).
- [71] Albayrak, E., Karabuga, S., Bracco, G. and Danışman, M. F., “Investigation of the deposition and thermal behavior of striped phases of unsymmetric disulfide self-assembled monolayers on Au(111): The case of 11-hydroxyundecyl decyl disulfide”, *J. Chem. Phys.*, 142, 014703, (2015).
- [72] Nuzzo, R. G., Dubois, L. H. and Allara D. L., “Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers”, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (2), 558–569, (1990).
- [73] Vargas, M. C., Giannozzi, P., Selloni, A. and Scoles, G., “Coverage-dependent adsorption of CH_3S and $(CH_3S)_2$ on Au(111): A density functional theory study”, *J. Phys. Chem. B*, 105 (39), 9509–9513, (2001).
- [74] Wyckhoff, R. W. G., “Crystal structures”, *Interscience Publishers, New York*, 2nd edn., (1958).
- [75] Ersen, M., Yortanlı, M., Danışman, M. F., “A van der Waals DFT study of chain length dependence of alkanethiol adsorption on Au(111): Physisorption vs. chemisorption”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (21), 13756–13766, (2017).