T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2D METAL NANOMATERYAL POLİ-ORGANİK NANO KOMPOZİTLERDE SİMÜLASYON HESAPLAMALARI

SEBİLE SİBEL YAVUZ

DOKTORA TEZİ

FİZİK

ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SEYFETTİN DALGIÇ

EDİRNE-2022

SEBİLE SİBEL YAVUZ'un hazırladığı "**2D METAL NANOMATERYAL POLİ-ORGANİK NANO KOMPOZİTLERDE SİMÜLASYON HESAPLAMALARI**" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir **Doktora tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):	İmza
Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ	……
Prof. Dr. Nesrin BEYNEK	……
Prof. Dr. Şaban AKTAŞ	……
Doç. Dr. Birtan KAVANOZ	……
Dr. Öğr. Gör. Mehmet YILMAZ	……

Tez Savunma Tarihi: 30/09/2022

Bu tezin Yüksek Lisans/Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ
Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Hüseyin Rıza Ferhat KARABULUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

30/09/2022

Sebile Sibel YAVUZ

İmza

Doktora Tezi
2D Metal Nanomateryal Poli-Organik Nano Kompozitlerde Simülasyon Hesaplamaları
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, iki boyutlu metalik nanomalzeme yüzeyleri ile iletken organik moleküllerin oluşturduğu nanokompozit malzemelerin elektronik özellikleri bilgisayar simülasyon yöntemleri ile incelendi. Bu amaçla farklı nano boyut, morfoloji ve atomik yapıya sahip altın, gümüş ve bakır metal yüzeyler ile iletken tiyofen, pirol ve anilin organik molekülleri ele alındı. Organik molekül ve 2D metal nanomateryal arasındaki arayüz etkileşimleri, moleküllerin metal yüzeylere adsorpsiyon mekanizması ve kuantum kimyasal hesaplamaları incelendi. Hesaplamalarda yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve Gaussian-16W serisi program paketi kullanıldı. Optimize edilmiş yapılar elde edilerek, 2D metal nanomateryal ve iletken organik moleküllerin sınır orbital enerjileri (HOMO ve LUMO), iletkenlik özellikleri (bant aralığı enerjileri, iyonlaşma enerjileri, elektron ilgisi, elektronegatiflik, kimyasal sertlik vb.) hesaplandı. Mulliken atomik yük popülasyon analizi ve moleküler elektrostatik potansiyelleri (MEP) incelendi. Dipol momenti hesaplandı. Optimize edilmiş organik moleküller ve 2D metal nanoyüzeylerin özellikleri ele alınarak, nanokompozitin özellikleri ile onu tasarlamak için kullanılan malzemelerin özellikleri arasındaki farklar gözlemlendi. Böylece nanokompozitlerin özelliklerinin 2D metal nanoyüzeylerin yapısına, iletken organik moleküllerin sayısına ve cinsine bağlı olarak nasıl değiştiği araştırıldı. Sonuç olarak, yapılan simülasyon hesapları ile elektronik özellikleri belirlenen nanokompozitlerin teknolojide kullanımı hakkında önemli bilgiler elde edildi.

Yıl : 2022

Sayfa Sayısı : 157

Anahtar Kelimeler : 2D metal nanomateryal yüzeyler, bilgisayar benzetişim metodları, DFT, 2D metal /organik molekül nanokompozitler, Gaussian 16W.

PhD Thesis
Simulation Calculations on 2D Metal Nanomaterials/ Poly-Organic Nanocomposites
Trakya University Institute of Natural Sciences
Department of Physics

ABSTRACT

In this thesis, the electronic properties of nanocomposite materials formed by two-dimensional metallic nanomaterial surfaces and conductive organic molecules were investigated by computer simulation methods. For this purpose, gold, silver and copper metal surfaces with different nano size, morphology and atomic structure and conductive thiophene, pyrrole and aniline organic molecules were discussed. Interface interactions between organic molecule and 2D metal nanomaterial, mechanism of adsorption of molecules on metal surfaces and quantum chemical calculations were investigated. Density functional theory (DFT) and Gaussian-16W series program package were used in the calculations. By obtaining optimized structures, boundary orbital energies (HOMO and LUMO), conductivity properties (band gap energies, ionization energies, electron affinity, electronegativity, chemical hardness, etc.) of 2D metal nanomaterial and conductive organic molecules were calculated. Mulliken atomic charge population analysis and molecular electrostatic potentials (MEP) were examined. The dipole moment was calculated. By considering the properties of optimized organic molecules and 2D metal nanosurfaces, the differences between the properties of the nanocomposite and the materials used to design it were observed. Thus, it was investigated how the properties of nanocomposites change depending on the structure of 2D metal nanosurfaces, the number and type of conductive organic molecules. As a result, important information was obtained about the use of nanocomposites in technology, whose electronic properties were determined by simulation calculations.

Year : 2022

Number of Pages : 157

Keywords : 2D metal nanomaterials, computer simulation methods, DFT, 2D metal/organic molecule nanocomposites, Gaussian 16W.

TEŞEKKÜR

Akademik çalışmalarımda her zaman yanımda olan, bana yol gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, öğrencisi olmaktan onur duyduğum tez danışmanım sayın Prof. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimim sırasında bana fizikle ilgili sayısız kavram ve faydalı tartışmaları öğretme çabası içinde üstün bilgisini benimle paylaşan, bana zaman ayıran, yol gösteren ve emeğini üzerimden eksik etmeyen çok değerli hocam sayın Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ'a çok minnettarım, çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam ve savunmalarım sırasında verdikleri öğretici ve değerli ipuçları ile yol gösterici oldukları için tez izleme komite üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Nesrin BEYNEK ve Prof. Dr. Şaban AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Bu doktora tez çalısmasını **TÜBAP- 2019/122 nolu** proje ile destekleyen TÜBAP Birimi'ne tesekkür ederim.

Artık yanımda olmayan ancak manevi desteklerini her zaman yüreğimde hissettiğim, kızları olmaktan onur duyduğum, bu çalışma ile onları bir kez daha gururlandırmanın en büyük ödül hazzını yaşatan sevgili anneme ve babama en derin sevgilerimle minnettarlığımı sunarım.

Akademik kariyerim boyunca beni destekleyen, cesaretlendiren ve onun hiç vazgeçmemesiyle bu çalışmanın bugünleri görebilmesini sağlayan, sevgili eşime çok teşekkür ederim

Canım kızım Gülce Naz'a, üniversite öğrencisi bir anneye katlandığı ve yüreklendirdiği için teşekkür ederim.

Ve son olarak, bugün bir kadın olarak dik yürüyorsam, iyi bir şeyler yapmışsam ve yapabiliyorsam, teşekkürler ATAM.

İÇİNDEKİLER

ÖZET……iv

ABSTRACT…….……v

TEŞEKKÜR……...…vii

İÇİNDEKİLER……...…viii

SEMBOLLER VE KISALTMALAR……..……..…xi

ŞEKİLLERİN LİSTESİ……..……xiii

TABLOLARIN LİSTESİ……..……xvii

1. GİRİŞ…….……1

2. ORGANİK MOLEKÜLLER VE 2D METAL NANOMATERYALLER……...…13

2.1. Giriş……..13

2.2. Organik Moleküller……..13

2.2.1. Tiyofen…….…..14

2.2.2. Pirol……16

2.2.3. Anilin……..…17

2.3. 2D Metal Nanomateryaller……...…18

3. TEORİ VE METOD……20

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)……..…20

3.1.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri……22

3.1.2. Kohn-Sham Eşitlikleri……25

3.1.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)…….29

3.1.4. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GDA)……..30

3.1.5. BLYP Fonksiyoneli……31

3.1.6. PBE Fonksiyoneli……...…32

3.2. Gaussian Simülasyon Metodu……..33

3.2.1. Elektronik Özelliklerin Hesaplanması……..34

3.3. Counterpoise (CP) Metodu……..37

3.4. Durum Yoğunluğu (DOS)……..…….40

3.5. Mulliken Yükleri…….…41

3.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)……...…41

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA……....42

4.1. Tiyofen, Pirol ve Anilin İletken Organik Molekülleri…….42

4.2. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Altın, Gümüş ve Bakır Nanokompozitleri…….44

4.2.1. İçi Boş Au (010)/Pirol, Au (111)/Pirol ve Au (100)/Pirol Nanokompozitleri.....45

a) İçi Boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol Nanokompozitleri.....46

b) İçi Boş Au (100)/Pirol Nanokompozitleri…….……52

4.2.2. Au (111)/Molekül ve Ag (111)/Molekül Nanokompozitleri……..59

4.2.3. Ag (110)/Molekül ve Cu (110)/Molekül Nanokompozitleri……...75

4.3. Hekzagonal Sıkı Paket (hcp) Altın Nanokompozitleri…….87

4.3.1. 2H-Au/Molekül Nanokompozitleri……90

4.3.2. Ag-2HAu/Molekül Nanokompozitleri…….104

4.3.3. Cu-2HAu/Molekül Nanokompozitleri……..…117

4.4. Sonuçlar……..131

KAYNAKLAR……...…..131

ÖZGEÇMİŞ……..138

SEMBOLLER

eV	: Elektron Volt
a.u.	: Atomik Birim
Å	: Angstrom
E_{ads}	: Adsorpsiyon Enerjisi
Φ	: Fermi Enerjisi
$E_{boşluk}$	: Boşluk Enerjisi
$\%\Delta E_{boşluk}$	: Boşluk Enerjisinin Yüzde Değişimi
I	: İyonizasyon Enerjisi
A	: Elektron İlgisi
χ	: Elektronegatiflik
μ	: Kimyasal Potansiyel
η	: Kimyasal Sertlik
ΔN	: Yük Transferi
S	: Kimyasal Yumuşaklık
ω	: Elektrofiliklik İndeksi
σ	: Elektriksel İletkenlik
$E_{etkileşim}$	: Etkileşim Enerjisi
$\hat{H}$	: Hamiltonyen Operatörü
ψ	: Dalga Fonksiyonu
$n(r)$	: Durum Yoğunluğu

KISALTMALAR

2D	: İki Boyutlu Nanoyüzey
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
MP2	: 2. Seviye Møller-Plesset korelasyon enerji düzeltmeleri metodu
HK	: Hohenberg-Kohn
KS	: Kohn-Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
BLYP	: Becke, Lee, Yang, Parr Fonksiyoneli
B3LYP	: Becke3, Lee, Yang, Parr Fonksiyoneli
PBE	: Perdew, Burke ve Ernzerhof Fonksiyoneli
HSEH1PBE	: Heyd-Scuseria-Ernzerhof 1 Fonksiyoneli
LanL2DZ	: Los Alamos National Laboratory 2 Double Zeta
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
CP	: Counterpoise Metodu
BSSE	: Temel Set Süperpozisyon Hatası
MO	: Moleküler Orbital
AO	: Atomik Orbital
DOS	: Durum Yoğunluğu
TDOS	: Toplam Durum Yoğunluğu
PDOS	: Kısmi Durum Yoğunluğu
MEP	: Moleküler Elektrostatik Potansiyel
ESP	: Elektrostatik Potansiyel
HSAB	: Sert-Yumuşak Asit-Baz Teorisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Nanobilim ile igilenen disiplinler ve uygulamaları……...1

Şekil 1.2: Nanomateryallerin kullanım alanları ……2

Şekil 1.3: Boyutlarına göre nanomateryallerin sınıflandırılması ……..4

Şekil 1.4: Ni (100) nanoyüzeyinde tiyofenin adsorpsiyonunda optimizasyon öncesi durumlarının gösterimi.....6

Şekil 1.5: Au (111) nanoyüzeyindeki tiyofen adsorpsiyonundan elde edilen etkileşim enerjilerinin tiyofen ve nanoyüzey arasındaki uzaklığa bağlı değişiminin gösterimi.....7

Şekil 1.6: Tiyofenin Ni (100) ve Cu (100) nanoyüzeylerinde en kararlı konfigürasyonu..8

Şekil 1.7: Tiyofenin Ni (100) ve Cu (100) nanoyüzeylerindeki adsorpsiyonunun kullanılan van der Walls (vdW) fonksiyoneline göre değişimi…….....8

Şekil 1.8: Pt (100) üzerine paralel yerleştirilen tiyofen adsorpsiyonunun a) Optimizasyondan önce b) Optimizasyondan sonraki adsorpsiyon konfigürasyonları.....9

Şekil 1.9: Tiyofenin Ag, Au, Pd, Rh ve Pt yüzeylerinde adsorpsiyonu ile elde edilen adsorpsiyon enerjisinin, uygulanan metoda ve metalin cinsine göre değişimi.....10

Şekil 1.10: Altın nanoyüzeylerde tiyofenin bağlanma enerjilerinin gösterimi…….....11

Şekil 2.1: Tiyofenin yapısı, bağ uzunlukları, bağ açısı ve dipol moment gösterimleri....14

Şekil 2.2: Tiyofenin rezonans gösterimi …….....15

Şekil 2.3: Pirolün yapısı, bağ uzunlukları, bağ açısı ve dipol moment gösterimleri…....16

Şekil 2.4: Anilinin yapısı, bağ uzunluğu, bağ açıları gösterimleri…….....…17

Şekil 2.5: 2D nanomateryallerin şematik gösterimi…….……18

Şekil 3.1: Kohn-Sham hesaplamasının akış şeması…….……28

Şekil 4.1: Tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin a) Optimizasyondan önce b) Optimizasyondan sonra ve c) HOMO-LUMO durumları gösterimi…….……...43

Şekil 4.2: İçi boş Au (100), Au (010) ve Au (111) yüzeyleri ve pirol molekülünün optimizasyondan sonraki durumları……...…….……45

Şekil 4.3: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin optimizasyondan sonraki durumlarının gösterimi……...…….…46

Şekil 4.4: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin Mulliken yükleri……..50

Şekil 4.5: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin Mulliken popülasyonu analiz grafikleri……...……...52

Şekil 4.6: İçi boş Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin optimizasyondan sonraki durumları……53

Şekil 4.7: İçi boş Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi……....54

Şekil 4.8: Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları ..…56

Şekil 4.9: Nanokompozitlerin Mulliken yük dağılımlarının gösterimi…….57

Şekil 4.10: İçi boş Au (100)/2Pirol nanokompozitinin Mulliken popülasyonu analiz grafiği……...58

Şekil 4.11: Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinin **a)** Optimizasyondan önceki **b)** Optimizasyondan sonraki gösterimi…….……...…60

Şekil 4.12: Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi……..61

Şekil 4.13: Optimizasyondan önce **a)** Au (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Au (111)/Anilin **b)** Ag (111)/Tiyofen, Ag (111)/Pirol ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin gösterimi.....62

Şekil 4.14: Optimizasyondan sonraki **a)** Au (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Au (111)/Anilin **b)** Ag (111)/Tiyofen, Ag (111)/Pirol ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin gösterimi.…….……..63

Şekil 4.15: a) Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen b) Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi.....…66

Şekil 4.16: Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi.....67

Şekil 4.17: Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları....69

Şekil 4.18: Nanokompozitlerin durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS) grafikleri.....70

Şekil 4.19: Nanokompozitlerde altın atomlarının Mulliken atom yükü popülasyon analizi……...…73

Şekil 4.20: Nanokompozitlerde moleküllerin Mulliken atom yükü popülasyon analiz grafikleri……..……....74

Şekil 4.21: Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinin a) Optimizasyondan önceki b) Optimizasyondan sonraki durumlarının gösterimi……..75

Şekil 4.22: Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi……..76

Şekil 4.23: Optimizasyondan önce a) Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol b) Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin gösterimi.....77

Şekil 4.24: Optimizasyondan sonra **a)** Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol **b)** Cu (110)/Tiyofen ve Cu (111)/Pirol nanokompozitlerinin gösterimi.....78

Şekil 4.25: Nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi **a)** Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol **b)** Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol...……..……81

Şekil 4.26: Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları.....83

Şekil 4.27: Nanokompozitlerin durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS) grafikleri.....84

Şekil 4.28: Ag (110)/Molekül ve Cu (110)/Molekül nanokompozitlerinde altın atomlarının ve organik moleküllerin Mulliken atom yükü popülasyon analizi grafikleri……..86

Şekil 4.29: 2H-Au, Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeylerinin optimizasyondan önceki durumu.....87

Şekil 4.30: 2H-Au, Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeylerinin optimizasyondan sonraki durumu.....88

Şekil 4.31: 2HAu/Molekül, Ag-2HAu/Molekül ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin optimizasyondan önceki durumları.....…….89

Şekil 4.32: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile optimizasyondan sonraki durumları.....90

Şekil 4.33: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodları ile optimizasyondan sonraki durumları.....91

Şekil 4.34: **a)** 2HAu/Tiyofen, **b)** 2HAu/Pirol Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları.....95

Şekil 4.35: 2HAu/Anilin Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları.....96

Şekil 4.36: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Anilin ve 2HAu/Pirol nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları.....99

Şekil 4.37: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin TDOS ve PDOS grafikleri.....100

Şekil 4.38: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Au atomlarının B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metoduna göre Mulliken popülasyon analizleri……...103

Şekil 4.39: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile optimizasyondan sonraki durumları.....104

Şekil 4.40: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodları ile optimizasyondan sonraki durumları.....105

Şekil 4.41: **a)** Ag-2HAu/Tiyofen, **b)** Ag-2HAu/Pirol Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları.....109

Şekil 4.42: Ag-2HAu/Anilin Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları.....110

Şekil 4.43: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları.....112

Şekil 4.44: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin TDOS ve PDOS grafikleri.....113

Şekil 4.45: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Au atomlarının Mulliken populasyon analizi.....116

Şekil 4.46: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile optimizasyondan sonraki durumları.....117

Şekil 4.47: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin a) HSEH1PBE ve b) WB97XD metodları ile optimizasyondan sonraki durumları.....118

Şekil 4.48: a) Cu-2HAu/Tiyofen, b) Cu-2HAu/Pirol Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları.....122

Şekil 4.49: Cu-2HAu/Anilin Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları.....123

Şekil 4.50: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları.....125

Şekil 4.51. Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerine ait TDOS ve PDOS grafikleri.....126

Şekil 4.52: Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Au atomlarının Mulliken populasyon analizi.....130

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1: Tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin elektronik özellikleri.……44

Tablo 4.2: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin elektronik özellikleri……...……..47

Tablo 4.3: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin optimizasyon ve adsorpsiyon enerjileri ve dipole momentleri…….…...48

Tablo 4.4: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin Mulliken yükleri……...……49

Tablo 4.5: İçi boş Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin elektronik özellikleri…….54

Tablo 4.6: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin optimizasyon ve adsorpsiyon enerjileri…….……..55

Tablo 4.7: İçi boş Au (100)/2Pirol nanokompozitinin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması……...…58

Tablo 4.8: Nanokompozitlerin ve bileşenlerinin elektronik özellikleri a) Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen b) Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol.....64

Tablo 4.9: Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin ve bileşenlerinin elektronik özellikleri……...….65

Tablo 4.10: Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol, Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin adsorpsiyon, etkileşim ve CP metodu ile kompleksleşme ve BSSE enerjileri……68

Tablo 4.11: Au (111)/Molekül Nanokompozitlerin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması……...……71

Tablo 4.12: Ag (111)/Molekül Nanokompozitlerin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması……...…72

Tablo 4.13: Nanokompozitlerin ve bileşenlerinin elektronik özellikleri a) Ag (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Tiyofen b) Ag (110)/Pirol ve Cu (110)/Pirol.....79

Tablo 4.14: Ag (110)/Tiyofen, Cu (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin adsorpsiyon, etkileşim, komplekleşme ve BSSE enerjileri……....82

Tablo 4.15: Ag (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi…….85

Tablo 4.16: 2H-Au nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler.....92

Tablo 4.17: 2H-Au nanoyüzeyi ve 2HAu/Molekül nanokompozitlerin a) B3LYP b) HSEH1PBE metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri……..…..….93

Tablo 4.18: 2H-Au nanoyüzeyi ve 2HAu/Molekül nanokompozitlerin WB97XD metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri……..…94

Tablo 4.19: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitlerinin adsorpsiyon, kompleksleşme ve BSSE enerjileri…….97

Tablo 4.20: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metoduna göre doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi……...…101

Tablo 4.21: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin a) HSEH1PBE ve b) WB97XD metodlarına göre doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi…….102

Tablo 4.22: Ag-2HAu nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler.....106

Tablo 4.23: Ag-2HAu nanoyüzeyi ve Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerin B3LYP metodu ile hesaplanan elektronik özellikleri…….…106

Tablo 4.24: Ag-2HAu nanoyüzeyi ve Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerin a) HSEH1PBE ve b) WB97XD metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri……....107

Tablo 4.25: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin CP metodu ile kompleksleşme ve BSSE enerjileri……..……..…110

Tablo 4.26: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metodunda doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi……...…114

Tablo 4.27: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin a) HSEH1PBE b) WB97XD metodlarında doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi……..115

Tablo 4.28: Cu-2HAu nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler.....119

Tablo 4.29: Cu-2HAu nanoyüzeyi ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerin B3LYP metodu ile hesaplanan elektronik özellikleri……..119

Tablo 4.30: Cu-2HAu nanoyüzeyi ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerin a) HSEH1PBE ve b) WB97XD metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri……....120

Tablo 4.31: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin CP metodu ile kompleksleşme ve BSSE enerjileri……..124

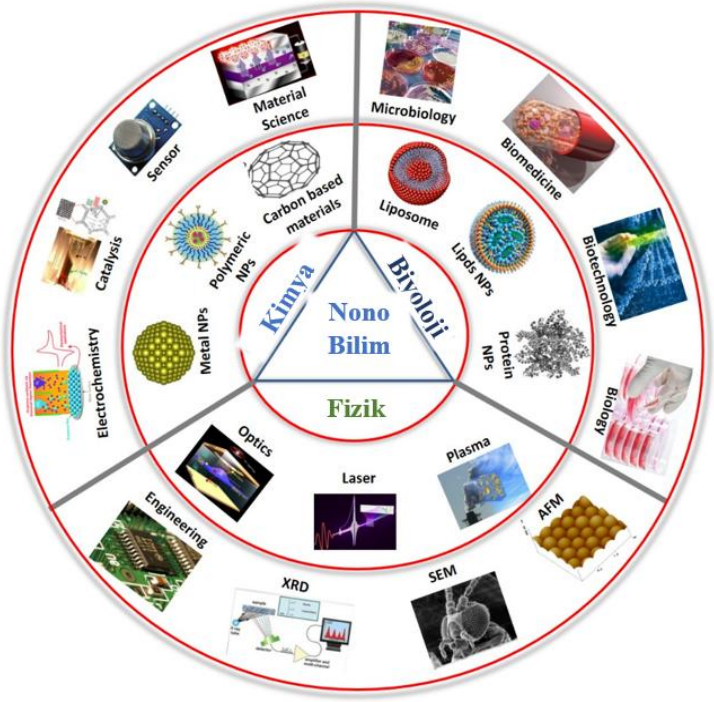
Tablo 4.32: Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metodunda doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi……..127

Tablo 4.33: Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin a) HSEH1PBE b) WB97XD metodlarında doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi……..128

BÖLÜM 1

GİRİŞ

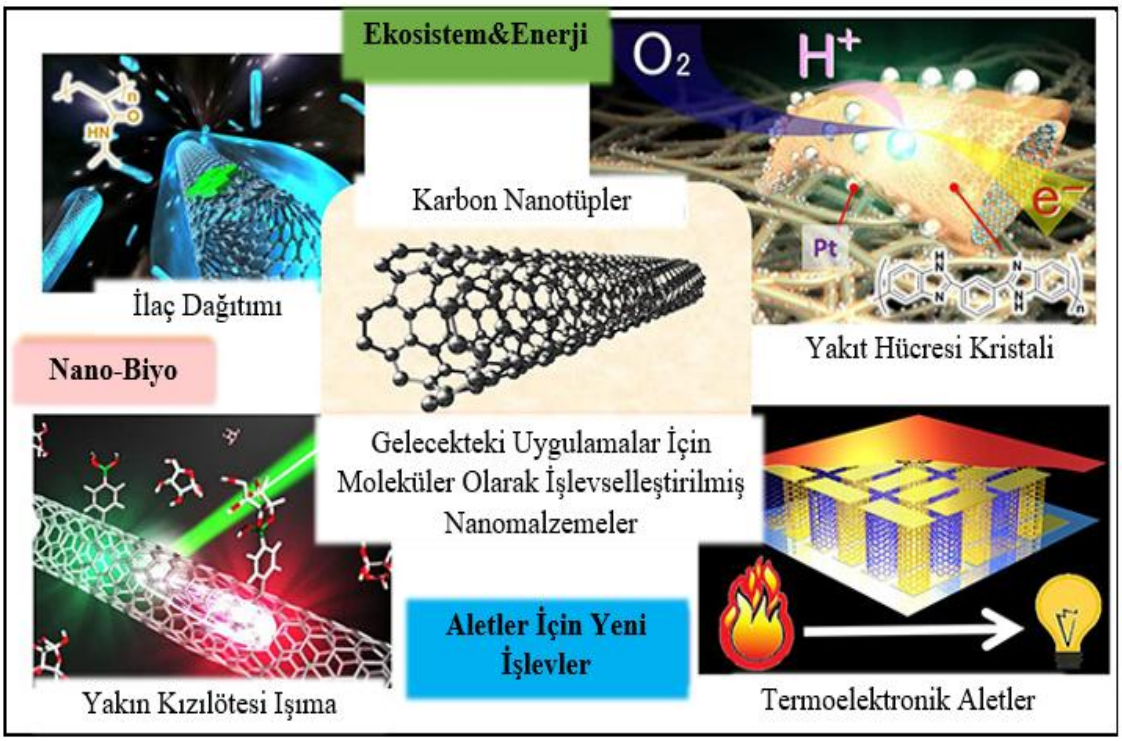
Dünyada yaşanan gelişmeler, teknoloji ve teknolojinin ticari etkisinin, öngörülebilir gelecek için dünya çapında önemli bir ekonomik güç olacağını göstermektedir. Bu ekonomik gelişmelerin odağında nano ölçekli fenomenleri anlamakla ilgilenen fizik, kimya, biyoloji ve mühendisliğin buluşma yeri olan nanobilim ve nanoteknolojidir (Şekil 1.1) (https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/112/htm).



Şekil 1.1: Nanobilim ile ilgilenen disiplinler ve uygulamaları

Nanoteknoloji, nano ölçekte geliştirilen teknolojiler anlamına gelen ve disiplinler arası bir yapıya sahip olup, daha verimli, daha güvenli, çevre dostu, karlı ve çoğu durumda başka türlü mümkün olmayacak ürünler yaratma becerisi sunan önemli ve kolaylaştırıcı teknolojidir. Bu nedenle nanoteknoloji, çeşitli disiplinlerdeki teknolojik gelişmeler tarafından teşvik edilmekte ve mümkün hale getirilmektedir.

Son yıllarda, nanobilim ve nanoteknoloji hızlı bir şekilde büyümüş ve fazla işlevsellik sunan yeni malzeme tasarlamak için kullanılmıştır (Şekil 1.2) (https://www.eng.kyushu-u.ac.jp/e/lab_appliedchemistry06.html). Bu nedenle daha küçük, daha hızlı, daha ucuz cihaz ve ürünler yapmak ve bu ürünlerin geliştirilmesinde büyük bir etkiye sahiptir (Corbett, McKeown, Peggs & Whatmore, 2000). Aynı zamanda, tıp, tekstil, kozmetik, tarım, optik, gıda paketleme, atık su arıtma, boya, ilaç dağıtımı, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), doku mühendisliği ve kanser tedavisi, optoelektronik cihazlar, yarı iletken cihazlar, havacılık, inşaat, enerji sistemleri, biyosensör, veri depolama gibi alanlarda toplumların ve dünya çapında endüstrilerin sürekli artan taleplerini karşılamak için giderek daha fazla ihtiyaç duyulmakta ve aynı oranda bu alandaki bilimsel çalışmalar da artmaktadır.



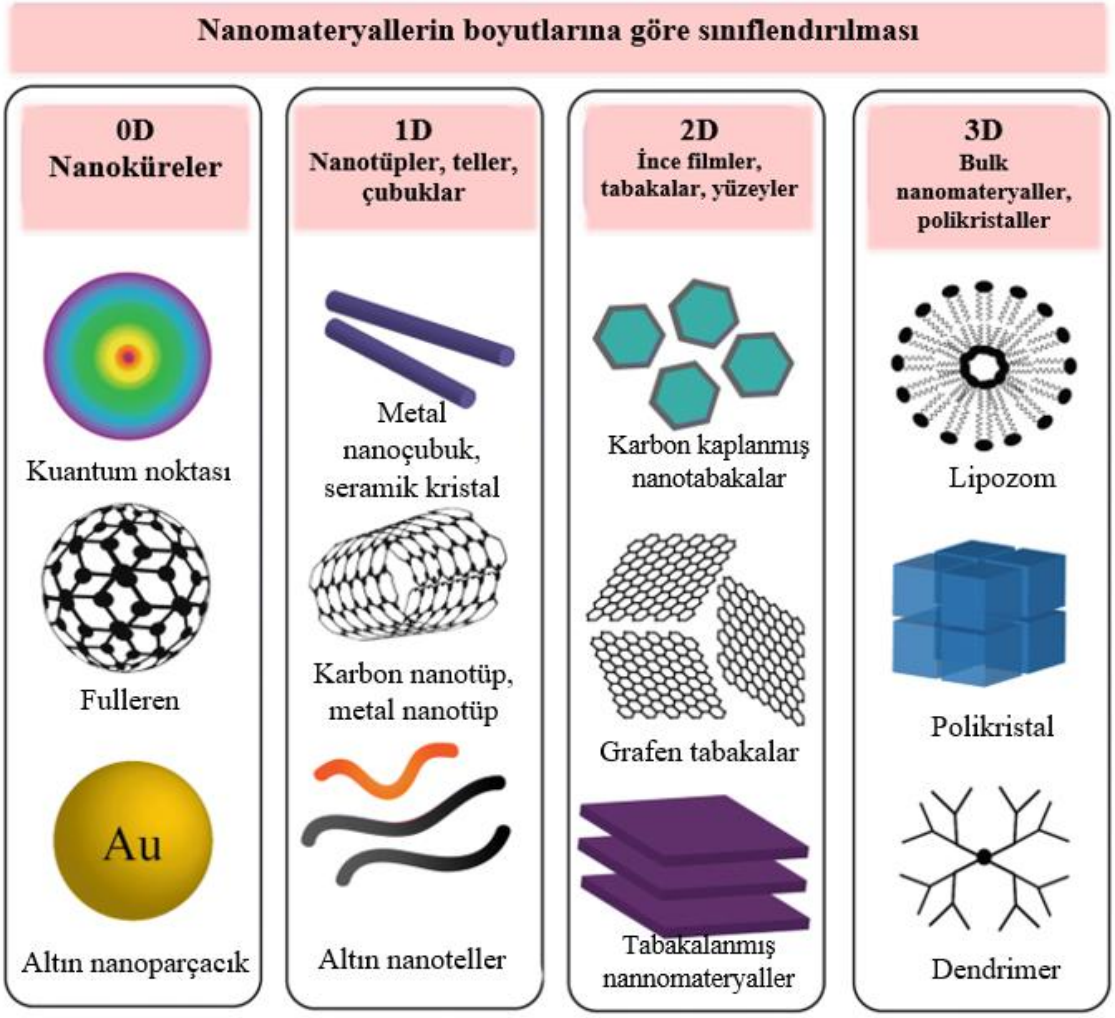
Şekil 1.2: Nanomateryallerin kullanım alanları

Yeni malzeme araştırmalarından çıkan en önemli sonuçlardan biri de nano ölçekli boyutlardaki malzemenin özelliklerinin, daha büyük ölçekte aynı kimyasal bileşime sahip maddenin özelliklerinden farklı veya önemli ölçüde değişebilir olduğudur. Malzemenin boyutu küçüldükçe, yüzey atomlarının oranı artar, bu da reaktiviteyi arttırır ve onları, temel katalitik işlemler için aktif merkezler olan yüzey atomları ile oldukça reaktif katalizörler yapar. Bu nedenle nanoparçacıklar, nanometre ölçeğindeki boyutları nedeniyle belirgin olan benzersiz elektronik, optik, manyetik ve mekanik özelliklere sahiptir. Bu benzersiz özelliklerinden dolayı nanoparçacıklar üzerine araştırmalar hızla artmakta ve çok sayıda uygulama beklenmektedir (Kangoa vd., 2013).

İletken mekanizma, kontrol edilebilir elektriksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikler, optik ve yüksek mekanik özellikler, kolay sentez, tersinir katkılama işlemi, kolay işlenebilirlik ve geleneksel inorganik malzemelere göre yüksek çevresel duyarlılık dahil olmak üzere olağanüstü özel ve benzersiz özelliklere sahip iletken organik polimerler nanobilim ve nanoteknolojide özel ilgi gören malzemelerdir (Das & Prusty, 2012). Politiyofen, polipirol, polianilin en popüler olarak incelenen iletken polimerler arasındadır. Elektronik cihazlarda, sensörlerde, hafif pillerde, şarj edilebilir pillerde, süper kapasitörlerde ve ilaç dağıtımında birçok uygulamaları vardır (Velhal, Kulkarni, Patil & Puri, 2018; Al-Dulaimi, Wanrosli, Abdulrazak, Roslan & Husham, 2018; Huang vd., 2018; Geetha, Rao, Vijayan & Trivedi, 2006).

İletken polimerlerin bozulmamış formlarında birçok sınırlaması olmasına rağmen, diğer malzemelerle hibridizasyon bu sınırlamaların üstesinden gelir. İletken polimer nanokompozitlerin sinerjik etkileri, onlara elektrik, elektronik ve optoelektronik alanlarda geniş uygulamalar sağlar. Karbonlu malzemeler, metal oksitler, geçiş metalleri ve geçiş metali dikalkojenitleri ile oluşturulan iletken polimer nanokompozitlerin günümüzde derinlemesine analizi edilmektedir (Namsheer & Rout, 2021).

Nanomateryaller boyutlarına göre sınıflandırıldığında 0D, 1D, 2D ve 3D olarak adlandırılırlar (Şekil 1.3) (Poh vd, 2018). 2D metal nanomateryaller, ilginç elektronik ve fiziksel özellikleri, anizotropik yapıları ve yüzeyle güçlendirilmiş Raman saçılması (SERS), algılama, biyogörüntüleme, kataliz, fototermal terapi, güneş pilleri gibi alanlardaki umut verici uygulamaları nedeniyle son zamanlarda yoğun araştırmaların konusu olmuştur (Chen vd., 2018)



Şekil 1.3: Nanomateryallerin boyutlarına göre sınıflandırılması

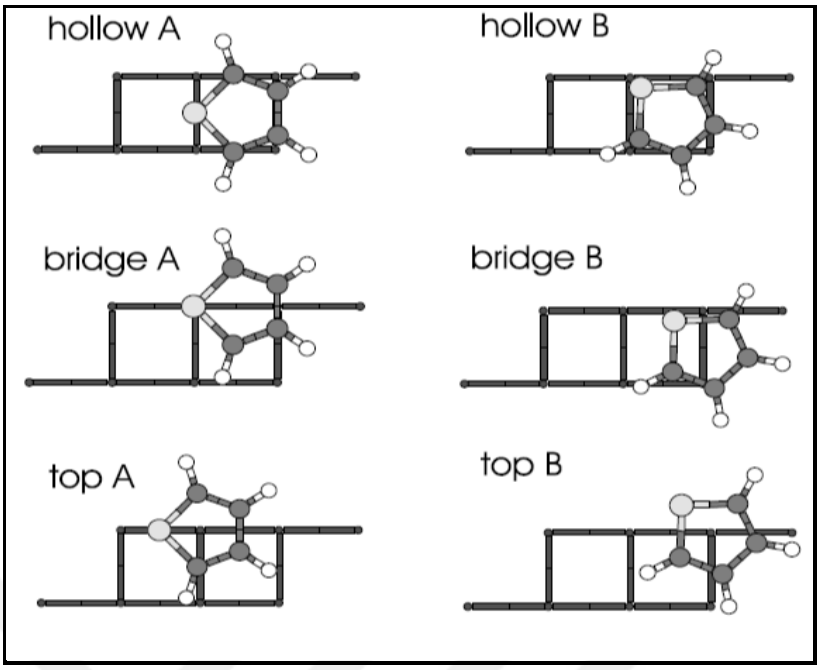
Bilimin en eski araştırma konularından biri olan altın (Au), günümüzde nanoparçacıklar ve iki boyutlu nanoyüzeyler (2D) ile ortaya çıkan nanobilim ve nanoteknoloji alanında artan sayıda yayınla önemini sürdürmektedir. Altın nanoparçacıklar en kararlı metal nanoparçacıklardır. Altın gibi gümüş ve bakır da tek tek parçacıkların davranışı, boyutla ilgili elektronik, manyetik ve optik özellikler (kuantum boyut etkisi), bunların hemen her disiplinde kullanılması ve uygulanması, çok sayıda türün bir araya gelmesi gibi malzeme biliminin büyüleyici yönlerini sunarlar. Bu yüzden metal nanoparçacıklar kadar 2D metal nanomateryaller de 21. yüzyılda nanobilimin ve nanoteknolojinin temel malzemeleri ve yapı taşı olacaklar.

2D metal nanomateryaller ve organik polimerlerle oluşturulan nanokompozitlerin araştırılması, tasarlanması ve geliştirilmesi, malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini

hızlıca ortaya koyarak yapı, elektronik ve optik özellikler ve performans arasındaki ilişkiyi anlamak bakımından bilgisayar benzetim programları ile yapılan çalışmalar çok önemlidir. Ayrıca bu çalışmalar ile geometrik, elektronik yapı özellikleri, moleküllerin yüzey adsorpsiyonu hakkında elde edilen detaylı bilgiler, deneysel çalışmaları desteklemek veya henüz yapılmamış deneysel çalışmalara öncülük etmek amacı ile kullanılabilir veri ortaya koymaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT), atomların, moleküllerin ve nanokompozitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, yarı iletkenlerin temel durum özelliklerini ve çok elektronlu sistemlerin elektronik yapısını araştırmak ve hesaplamak için fizik ve kimyada kullanılan en önemli kuantum mekanik yöntemlerden biridir. DFT ile henüz sentezlenmemiş bir bileşiğin birçok özelliği, yapısal olarak kararlı olup olmadığı teorik olarak hesaplanarak, maliyeti yüksek çalışmalar için kolaylık sağlanıp, yüksek basınç gibi olağanüstü koşullarda yapılması gereken deneysel çalışmalara ve mühendislik çalışmalarına öncülük edilebilir (Ajeel, Khuodhair & AbdulAlmohsin, 2016; Damar & Kavak Balcı 2019).

2D metal nanomateryallere olan ilgi, mekanik parçalama yöntemi ile tek bir atomik katman formundaki grafeni keşfi (Novoselov vd., 2004) ile artış göstermiş, ortaya çıkan yüksek yüzey-hacim oranı ve benzersiz elektronik, manyetik, optik özellikler nedeniyle yoğun madde fiziği, malzeme bilimi ve kimyada önemli bir malzeme sınıfı haline gelmiştir. Üstün elektrokimyasal özellikleri nedeniyle enerji taleplerini karşılamak için yüksek depolama kapasitesi sunan uygulamalarda kullanılan bir malzeme olmuştur. Biyosensör ve biyotıp alanında kontrol edilebilir sentez adımları, yüksek biyouyumluluk, düşük toksisite ve kolay yüzey modifikasyonu nedeniyle ilgi çekmeye devam etmektedir (Meyer vd, 2007; Zhang, 2015; Geng & Yang, 2018).

Ni (100) nanoyüzeyi üzerinde tiyofen adsorpsiyonu için yapılan DFT çalışmasında, iki nikel atomu arasında köprü bölgesi olarak adlandırılan pozisyonun 2,57 eV adsorpsiyon enerjisiyle, enerjik olarak en uygun adsorpsiyon pozisyonu olduğu, ardından ikiden fazla nikel atomu arasında oluşan boşluk nedeniyle boşluk bölgesi olarak adlandırılan pozisyonda adsorpsiyonun 2,23 eV ile daha düşük adsorpsiyon enerjisi olarak sonuçlandığı belirtilmiştir. Bu çalışma ile geometrik etkilerin adsorpsiyonda çok önemli bir rol oynadığı vurgulanmıştır. Tiyofenin nikel (100) nanoyüzeyindeki başlangıç konumları Şekil 1.4'te gösterilmiştir (Mittendorfer & Hafner, 2001).



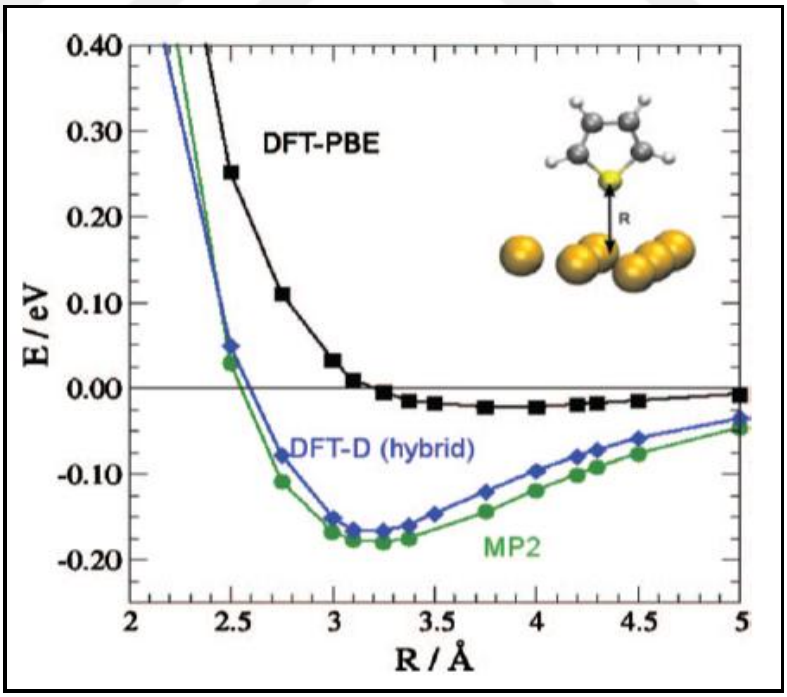
Şekil 1.4: Ni (100) nanoyüzeyinde tiyofenin adsorpsiyonunda optimizasyon öncesi durumlarının gösterimi

Nara ve Higai, tiyofenol (C_6H_6S) molekülünün Au (111) yüzeyinde adsorpsiyon geometrisini yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı bir program paketi STATE kullanarak incelediklerinde, en kararlı yapıda bir tiyofenol molekülünün, fcc-içi boş alana doğru hafifçe kaydırılan köprü bölgesinde adsorbe edilirken, yüzey normalinden 61° eğildiğini ve Van der Waals etkileşiminin, yapının oluşturulmasında önemli bir rol oynadığını tespit etmişlerdir. (Nara & Higai, 2004).

DFT ile pirol (C_4H_5N) organik molekülünün Mo (110) nanoyüzeyi üzerinde adsorpsiyonun incelendiği bir çalışmada, pirolün herhangi bir hidrojen atomunu parçalamadan π-orbitalleri boyunca paralel bir modda yüzeyde moleküler olarak adsorbe olduğu öne sürülmüştür. Birden fazla pirol molekülü adsorpsiyonunda, pirol molekülleri arasındaki yanal etkileşimler ve yüzeye bağlanan hafif eğimli pirol moleküllerinin adsorpsiyonu görülmüştür. Bu hafif eğimli konfigürasyonunun, yüzeydeki faz dönüşümünün sonucu değil, moleküler etkileşimin bir sonucu olduğu bildirilmiştir (Abdallah & Nelson 2005).

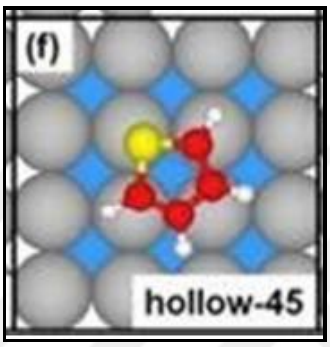
Basit aromatik moleküller benzen, tiyofen ve piridinin Au (111) ve Cu (111) üzerine adsorpsiyonunun, periyodik DFT hesaplamaları ile incelendiği bir çalışmada, saf

bir DFT-GGA yaklaşımının, deneysel sonuçlara kıyasla önemli ölçüde hafife alınan adsorpsiyon enerjilerine yol açtığı; atomik özelliklere dayalı bir DFT-D yaklaşımı içinde dispersiyon düzeltmeleri eklemenin de metal alt tabakalara aşırı bağlanmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, daha sade yaklaşımların, yerel olmayan van der Waals yoğunluk fonksiyonlarının kullanıldığı DFT hesaplamalarına karşı bir alternatif olduğu da belirtilmiştir. Altı altın atomundan oluşan bir nanoyüzey üzerine 3.25Å uzaklıkta yerleştirilen tiyofenin MP2 (2. Seviye Møller-Plesset korelasyon enerji düzeltmeleri metodu) ile yapılan optimizasyonundan elde edilen adsorpsiyon enerjisi -0.18 eV olarak tespit edilirken, 3.75Å uzaklıktaki tiyofenin DFT-PBE ile adsopsiyonunda zayıf bir kararlılık durumu ile -0.02 eV olarak belirlenmiştir. Tonigold ve Groß'un bu çalışmasında farklı metodlarla Au (111) nanoyüzeyindeki tiyofen adsorpsiyonundan elde edilen etkileşim enerjilerinin tiyofen ve nanoyüzey arasındaki uzaklığa bağlı değişimi Şekil 1.5'deki grafik ile gösterilmiştir. Aynı çalışmada Vienna ab initio simulation package (VASP) kullanılarak yapılan DFT hesaplamalarının benzen, piridin ve tiyofenin optimize edilmiş bağ uzunlukları ve açılarının deneysel değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu da raporlanmıştır (Tonigold & Groß, 2010).

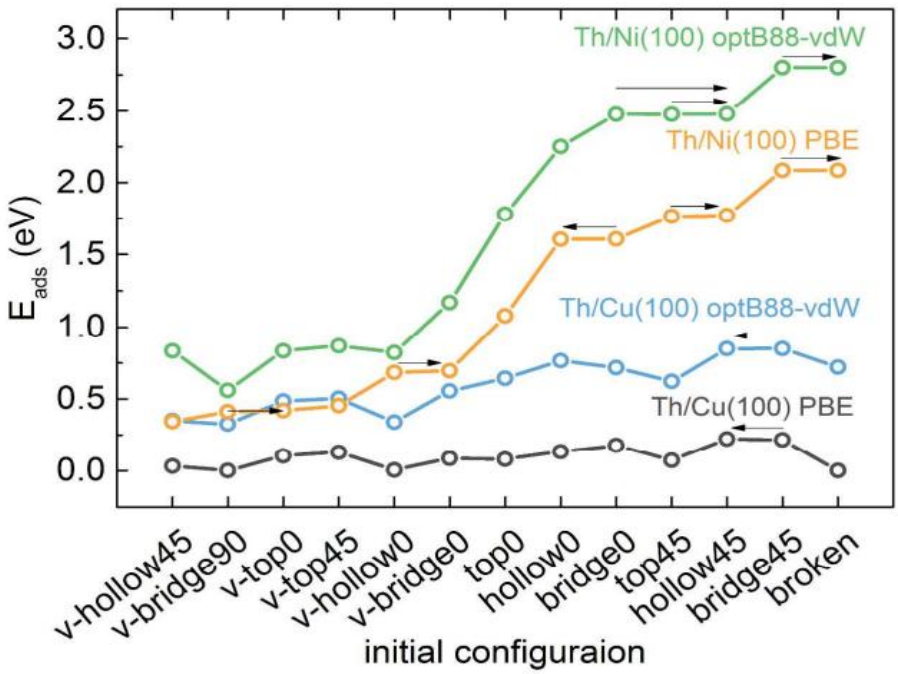


Şekil 1.5: Au (111) nanoyüzeyindeki tiyofen adsorpsiyonundan elde edilen etkileşim enerjilerinin tiyofen ve nanoyüzey arasındaki uzaklığa bağlı değişiminin gösterimi.

Van der Walls etkileşimlerinin tiyofenin Cu (100) ve Ni (100) yüzeyleri üzerindeki adsorpsiyon özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için Vienna ab initio simulasyon programının (VASP), 5.3.3 versiyonu ile yapılan DFT hesaplamalrının rapor edildiği bir çalışmada, her iki yüzeyde de en kararlı adsorpsiyon konfigürasyonları, Şekil 1.6'da gösterilen tiyofenin yüzeye paralel olarak adsorbe olduğu "hollow 45" isimli konfigürasyona karşılık geldiği bildirilmiştir (Malone, Yildirim, Matos, & Kara, 2017).



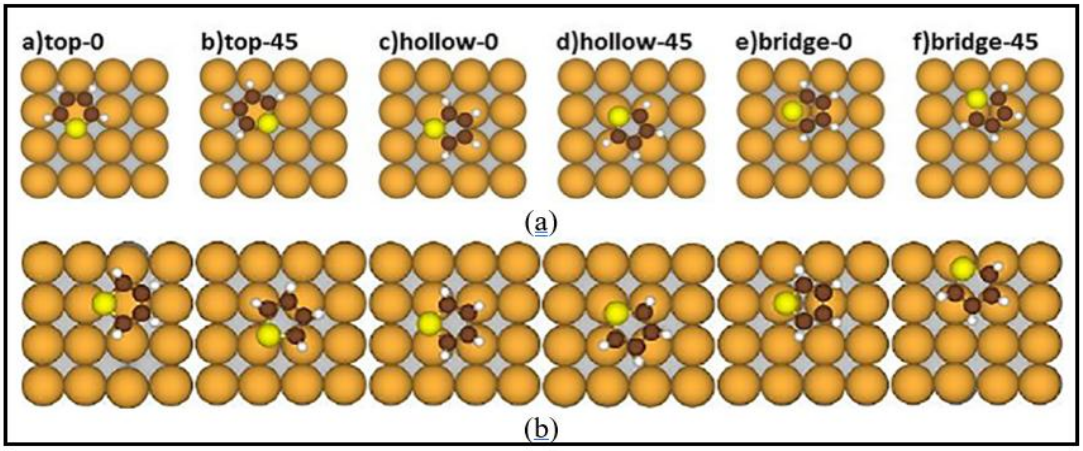
Şekil 1.6: Tiyofenin Ni (100) ve Cu (100) nanoyüzeylerinde en kararlı konfigürasyonu



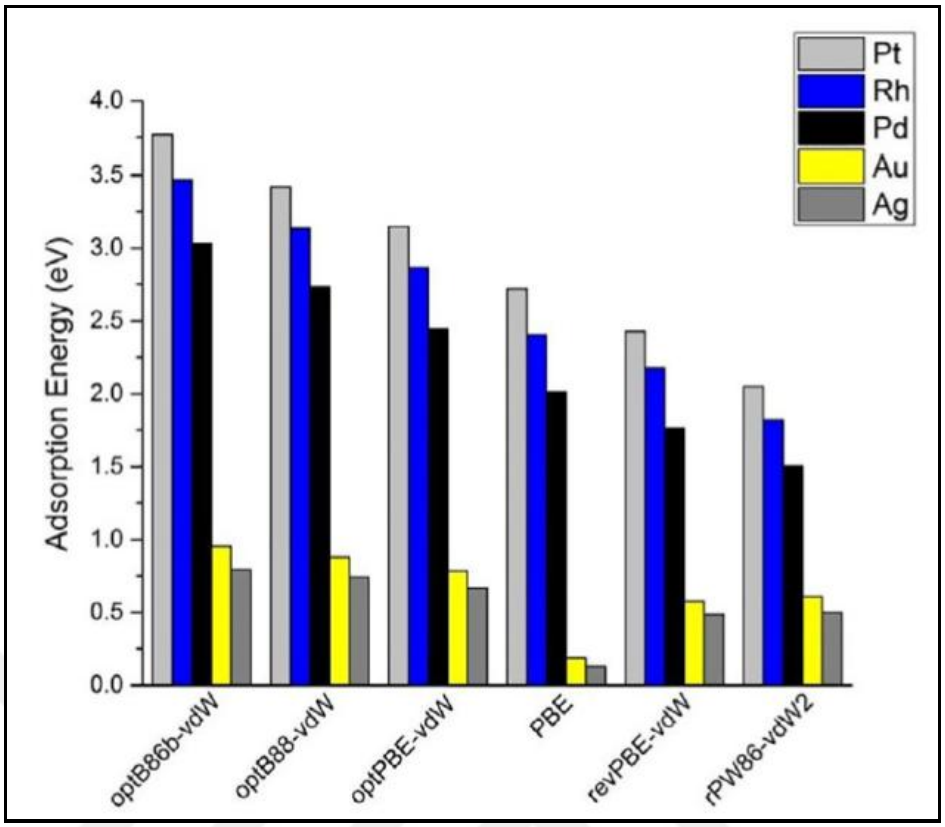
Şekil 1.7: Tiyofenin Ni (100) ve Cu (100) nanoyüzeylerindeki adsorpsiyonunun kullanılan van der Walls fonksiyoneline göre değişimi.

Aynı çalışmada, Şekil 1.7'de de görüldüğü gibi, kullanılan van der Walls fonksiyoneline bağlı olarak tiyofenin Ni100 üzerindeki adsorpsiyonunun güçlü kimyasal adsorpsiyon olarak, Cu100 üzerinde ise bazı fonksiyonellerde zayıf, bazılarında da güçlü fiziksel adsorpsiyon olarak sınıflandırılabileceği sonucuna varmışlardır.

Tiyofen (C_4H_4S)'nin Pt, Rh, Pd, Au ve Ag (100) yüzeyleri üzerinde adsorpsiyonu, van der Waals etkileşiminin (optB86b-vdW, optB88-vdW, optPBE-vdW, revPBE-vdW ve rPW86-vdW2 işlevleri kullanılarak) dahil edilmesiyle yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak incelenmiştir (Malone, Matos & Kara, 2018). Molekül düzleminin metal yüzeyine paralel veya dik olan adsorpsiyon bölgelerinde incelenmesi ile en kararlı konfigürasyonun, kükürt atomunun bir üst bölgeye yakın 4 katlı içi boş bir alan üzerinde uzandığı durum tespit edilmiştir. Şekil 1.8'de Pt (100) üzerine paralel yerleştirilen tiyofen adsorpsiyonunun optimizasyondan önceki ve sonraki adsorpsiyon konfigürasyonları gösterilmiştir. Aynı çalışmada genel olarak, bütün metaller için, bütün konfigürasyonlar arasında ve işlevsellikten bağımsız olarak içi boş ve kükürt atomunun yüzey atomunun üstünde olduğu konfigürasyonun en kararlı olduğu ve dikey konfigürasyonların daha düşük adsorpsiyon enerjisi verdiği; tiyofen ile çeşitli geçiş metalleri arasındaki etkileşimin gücünün Ag <Au <Pd <Rh <Pt olarak gittiği bildirilmiştir. Tiyofenin Ag, Au, Pd, Rh ve Pt yüzeylerinde adsorpsiyonu ile elde edilen adsorpsiyon enerjisinin, uygulanan metoda ve metalin cinsine göre değişimi Şekil 1.9'da gösterilmektedir.

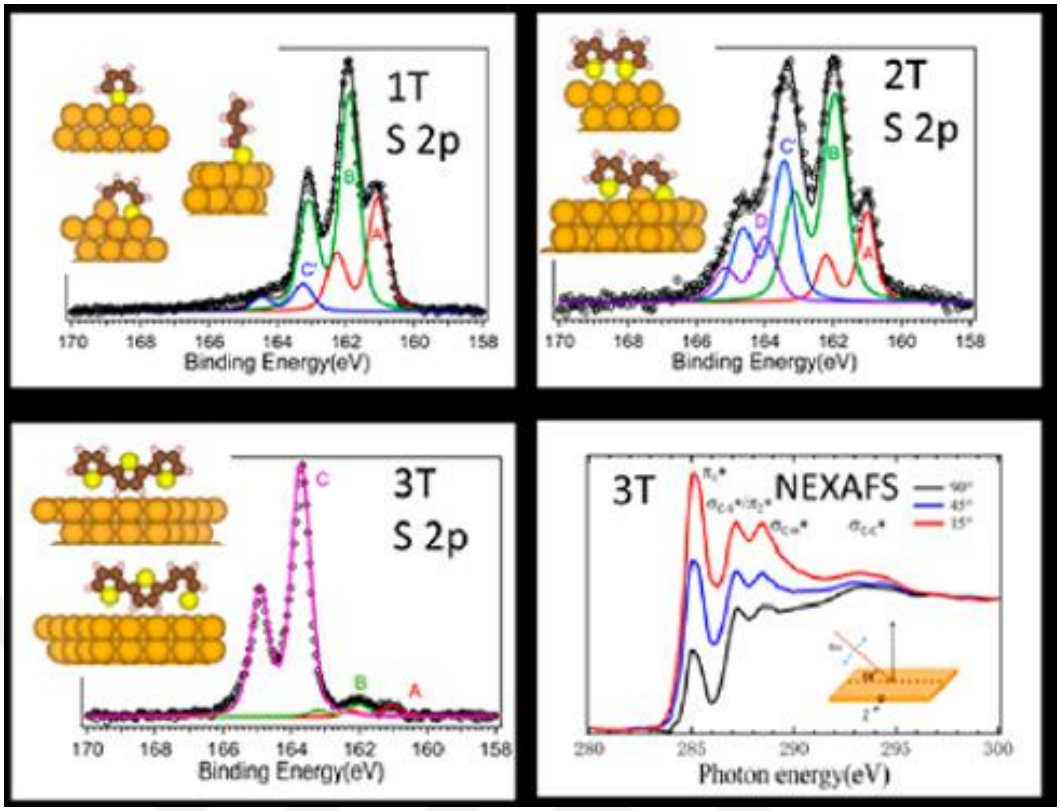


Şekil 1.8: Pt (100) üzerine paralel yerleştirilen tiyofen adsorpsiyonunun a) Optimizasyondan önce b) Optimizasyondan sonraki adsorpsiyon konfigürasyonları



Şekil 1.9: Tiyofenin Ag, Au, Pd, Rh ve Pt yüzeylerinde adsorpsiyonu ile elde edilen adsorpsiyon enerjisinin, uygulanan metoda ve metalin cinsine göre değişimi

Elektronik aletlerde elektron taşıma mekanizmasını etkilediği için tiyofen-elektrot arayüz özelliklerinin önem taşıdığı belirtilerek, altın nanoyüzeyler üzerinde tiyofen türevlerinin adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada DFT hesaplamaları ile paketleme yoğunluğuna ve tiyofenin yerleştirildiği adsorpsiyon bölgelerine göre tiyofen için çekirdek düzeyinde bağlanma enerjilerinin değiştiği tespit edilmiştir (Şekil 1.10) (Jiang vd., 2017).



Şekil 1.10: Altın nanoyüzeylerde tiyofenin bağlanma enerjilerinin gösterimi

Aynı çalışmada, benzer koşullarda, aynı protokoller izlenerek yapılan hazırlanan nanokompozitlerde adsorpsiyon sonuçlarındaki değişiklikler görüldüğü bildirilmiştir. Bunun farklı türde yüzey kusurlarından ve düşük koordinasyon bölgelerindeki büyük reaktiviteden dolayı yüzey morfolojisi ile bağlantılı olduğu öne sürülmüştür.

Yapılan bir çalışmada, DFT metodunun SİESTA kodu ile kullanılan hesaplamalı fenol, hidrazin ve tiyofenin stanen üzerinde adsorpsiyonunda adsorpsiyon uzaklığı ve enerjisi, band yapısı, moleküler orbitaller (HOMO-LUMO), yük yoğunluğu değişimi ve durum yoğunluğu bakımından incelemiştir. Burada, kullanılan bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerine bakılarak, stane adsorpsiyonunun enerjik olarak elverişli olduğunu göstermektedir. Fenol ve tiyofen, yüzey etkileşiminde kovalent bağların eksikliğinden dolayı zayıf fiziksel adsorpsiyon gösterirken, hidrazin kimyasal adsorpsiyon göstermektedir. Ayrıca çalışılan moleküllerin adsorpsiyonu ile, Fermi seviyesinde dar bir bant aralığına indüklenen stanenin sisteme yarı iletken özelliği kazandırdığı belirtilmiştir. Araştırmada tespit edilen yük yoğunluğu değişimi de adsorbe

edilen moleküller üzerinden yük akışının gerçekleştiğini göstermektedir. Tiyofen adsorpsiyonu için, yüzeye paralel olarak kalay (Sn) atomu üzerine S atomu gelecek şekilde ve yüzeye dik olarak hekzagonal yapının ortasına yerleştirilen tiyofen molekülleri ile yapılan karşılaştırma sonucunda paralel tiyofen molekülünün enerjik olarak daha elverişli bir konfigürasyon olduğu da bildirilmiştir. Araştırmaya göre, Sn ve N atomlarının PDOS spektrumları arasındaki önemli örtüşmeler aralarında kimyasal bağ oluşumunu da göstermektedir (Abbasi, 2019).

Yapılan bir çalışma, teorik hesaplamalar bulk altın ve gümüş için yüzey merkezli kübik (fcc) yapının, hekzagonal sıkı paket (hcp) yapıya göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ancak nano ölçekli yapılarda, yüksek en-boy oranından dolayı yüzey etkilerinin parçacık ve faz kararlılığı üzerinde kendisini gösterdiği ve hcp yapıların daha kararlı olduğu, hcp kararlı olan kolloidal bir Au formunun sentezlendiği belirtilmiştir (Huang vd, 2011).

Bu tezde, birinci bölümde giriş yapılarak konu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar özetlenerek konunun önemi vurgulandıktan sonra, ikinci bölümde çalışmada kullanılan materyaller ayrıntılı olarak verilmiştir. Üçüncü bölümde teori ve metod ele alınmış, bazı büyüklükler formülize edilmiştir. Son bölümde ise sonuçlar ve tartışmalar verilerek, bu tezin özgün hesaplamaları sunulmuştur.

BÖLÜM 2

ORGANİK MOLEKÜLLER VE 2D METAL NANOMATERYALLER

2.1. Giriş

Günümüzde teknolojinin gelişmesi ile artan enerji ihtiyacının yeni kaynaklarla karşılanması veya mevcut enerjinin daha tasarruflu kullanılması için araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. Teknoloji ürünlerinin birçoğu zamanla çevre dostu, canlı sistemlerle biyoljik olarak uyumlu, daha az enerjiye ihtiyaç duyan ve bulk yapılarına göre daha üstün özelliklere sahip nanomateryaller kullanılarak tasarlanmaya başlanmış ve inovasyon çalışmaları yapılmaktadır. Bu amaçlara yönelik, iletken organik moleküller ve metal nanomateryaller kullanılarak organik malzeme tasarlanmasına yönelik araştırmalar da ivme kazanmıştır. Bu tez çalışmasında organik moleküllerden tiyofen, pirol ve anilin, 2D metal nanomateryallerden altın, gümüş ve bakır kullanılarak tasarlanan nanokompozitlerin optik ve elektronik özellikleri simülasyon metotları ile incelenmiştir. Bu moleküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri hakkında bilgiler vermek faydalı olacaktır.

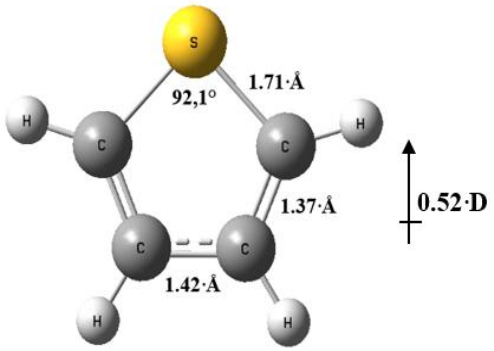
2.2. Organik Moleküller

Organik moleküller, karbon ve hidrojen atomlarından oluşan ve ayrıca heteroatom olarak adlandırılan oksijen, azot, kükürt gibi atomların da karbon atomlarına bağlanabildiği sistemlerdir. Bu tez çalışmasında; nanokompozitlerin tasarımında

elektriksel iletkenlik özellikleri ile öne çıkan tiyofen, pirol ve anilin organik molekülleri kullanılmıştır.

2.2.1. Tiyofen

Tiyofen, üyelerinden biri kükürt olan beş üyeli, eş düzlemsel yapıya sahip, tek heteroatomlu ve kimyasal formülü C_4H_4S olan heterosiklik aromatik bir bileşiktir. Tiyofenin yapısı, bağ uzunlukları, bağ açısı ve dipole momenti Şekil 2.1'de verilmiştir. Elektrofilik reaktiflerle reaksiyonları tercih eden tiyofen, kendisi gibi elektrofilik sübstitüsyona uğrayan pirol ve furan ile kıyaslandığında daha aromatik olup, bu nedenle reaktivitesi onlara göre daha azdır. Kükürtün daha büyük bağlanma yarıçapı, tiyofenin pirole göre daha kararlı ve daha aromatik olmasının nedenlerinden biridir. Bağlanma açılarının daha büyük olması da açı gerilmesini bir miktar rahatlatmaktadır. Bununla birlikte, kükürtün d-orbital katılımının ilgili stabilizasyona katkısı önemli olabilir (Joule & Mills, 2010).



Şekil 2.1: Tiyofenin yapısı, bağ uzunlukları, bağ açısı ve dipole moment gösterimleri

Tiyofen heterosiklik bir yapıdır, yani her halka atomundaki elektron yoğunluğu birden fazladır. Erime noktası -38 ºC ve kaynama noktası 80 °C olan tiyofen, renksiz bir bileşiktir. İyonizasyon enerjisi 8,87 eV olup, oksijene göre daha düşük elektronegatifliğe sahip kükürt nedeniyle, dipol momenti 0,52 Debye olup, beş üyeli diğer heterosiklik bileşik pirole göre daha azdır (Eicher & Hauptmann, 2003).

Konjuge sistemler, molekülün genel enerjisini düşüren, kararlılığı arttıran ve delokalize elektronlara sahip π-orbitaller bağlanmış bir sistemidir. Delokalize elektronlar

ise aromatik bileşiklerin rezonansını, katı hal fiziğinde ise elektrik iletkenliğini kolaylaştıran serbest elektronları ifade eder. Bu nedenle bir sistemin enerji içeriğindeki eksiklik olarak tanımlanan ve daha fazla kararlılık anlamına gelen rezonans enerjisi, döngüsel konjuge sistemlerde aromatikliği ölçmek için bir kriter olarak yıllardır kullanılmaktadır. Rezonans enerjisi teorik olarak hesaplanabilir veya deneysel olarak belirlenebilir. Rezonans yapısı Şekil 2.2'de gösterilen tiyofenin deneysel rezonans enerjisinin değeri yaklaşık 120 kJ/mol, DEWAR rezonans enerjisi 27.2 kJ/mol olarak belirtilir. Tiyofenin aromatikliği bu nedenle benzenden daha az, ancak furanınkinden daha fazladır. Furanın rezonans enerjisinden daha fazla olmasının nedeni, oksijene göre elektronegatifliği daha düşük olan kükürt üzerindeki elektron çiftinin konjuge sisteme daha etkin bir şekilde dahil edilerek, delokalizasyonu daha fazla enerji üretmesidir. Bu durum dipol momentleri ile tutarlıdır (Eicher & Hauptmann, 2003).



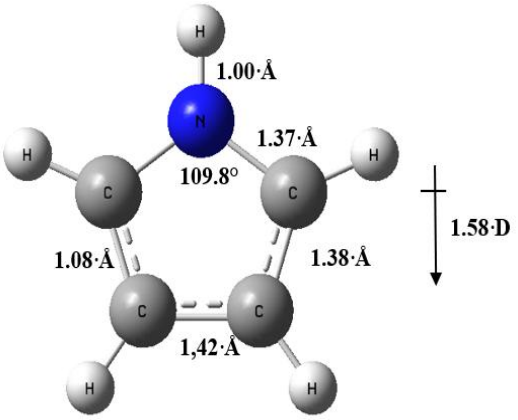
Şekil 2.2: Tiyofenin rezonans gösterimi

Tiyofen suda çözünmeyen bir bileşik olup, doğada mantarlardan örneğin Daedelia juniperina mantarından ve bazı yüksek birkilerden elde edildiği gibi, kompostan ve Echinops spaerocephalus bitkisinin köklerinden de izole edilebilen, kolayca bulunabilen kararlı bir bileşiktir. Özellikle ilaç sentezinde kullanılabilir olması, tiyofen nanokompozitlerinin ilaç taşıyıcı olarak biomedikal uygulamalarda tercih edilme nedenidir. Aynı zamanda zirai alanda da birçok ilaç ve kimyasalda etken madde olarak kullanımı yaygındır.

Tiyofen, küçük bant boşluğuna sahip olduğundan daha küçük frekanlara sahip fotonların uyarma mekanizmasına katkıda bulunmasına neden olur. Ayrıca elektron açısından zengin, iyi bir elektron verici yapıya sahip olduğundan boyaya duyarlı organik güneş hücrelerinde kullanılan tiyofen, organik ışık yayan diyot (OLED) ve organik alan etkili transistör (OFET) olarak da kullanılmaktadır. Tiyofen, çevresel bir kirletici olan bisülfitin algılanmasına dair uygulamalarda da yer almaktadır (Mubarik, 2021).

2.2.2. Pirol

Pirol, bütün atomları düzgün bir beşgen halka düzleminde bulunan, kimyasal formülü C_4H_5N olan organik bir moleküldür. İyonlaşma enerjisi 8.23 eV, dipol momenti 1.58 D, olarak tespit edilen pirol molekülünde, tiyofenin tersine, heteroatom dipolün pozitif ucudur. Pirolün yapısı, bağ uzunlukları, bağ açısı ve dipol momenti Şekil 2.3'te verilmiştir. Çünkü tiyofende heteroatomun bağlanmayan iki elektron çifti varken, pirol heteroatomunun bağlanmayan bir elektron çifti vardır. Pirol de tiyofen gibi, her halka atomunda birden büyük elektron yoğunluğuna sahip heterosiklik aromatik bir yapıdır.



Şekil 2.3: Pirolün yapısı, bağ uzunlukları, bağ açısı ve dipol moment gösterimleri

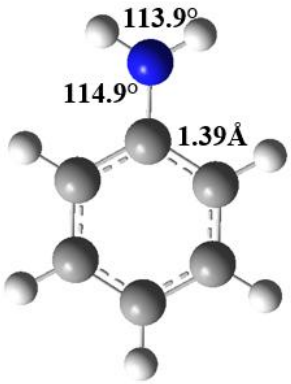
Pirolün deneysel rezonans enerjisinin değeri yaklaşık 100 kJ/mol, DEWAR rezonans enerjisi 22.2 kJ/mol olarak belirtilir. Bu nedenle pirolün aromatikliği furandan fazla, tiyofenden daha azdır. Aromatiklik sıralamasında bağlanmayan elektron çiftinin delokalizasyon derecesinin belirleyici olduğu düşüncesi, Pauling'in oksijen (3.5), azot (3.0) ve kükürt (2.5) elektronegatiflik değerleriyle de uyumludur (Eicher & Hauptmann, 2003).

Pirol, erime ve kaynama noktaları -24°C ve 131°C olan, kloroformu andıran kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. Hava ile temasında kahverengi alan pirol, suda az çözünen bir organik bileşiktir ve ilk kemik yağından izole edilmiş, daha sonra kömür katranında da tespit edilmiştir.

Pirol, ilaç sanayiinde analjezik ve antiinflamatuar ilaçların elde edilmesinde kullanılabildiği gibi, pirol polimerleri de organik iletken olarak fotovoltaik hücrelerde kullanılır.

2.2.3. Anilin

Anilin (Ani), aminobenzen veya fenilamin olarak da bilinen, kimyasal formülü C_6H_7N veya $C_6H_5NH_2$ olan aromatik bir amin olarak sınıflandırılır. Dipole momenti 1.53 D olan anilinin yapısı, bağ uzunluğu ve bağ açıları Şekil 2.4'te verilmiştir (https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=62533&charge=0#1976Hellwege(II/7)).
Anilin -6°C erime noktasına ve yaklaşık 184°C kaynama noktasına sahiptir. Parlama noktası 70°C olan balık kokulu, küflü, yağlı bir sıvıdır. Sudan biraz daha yoğun olup, suda çözünmez.



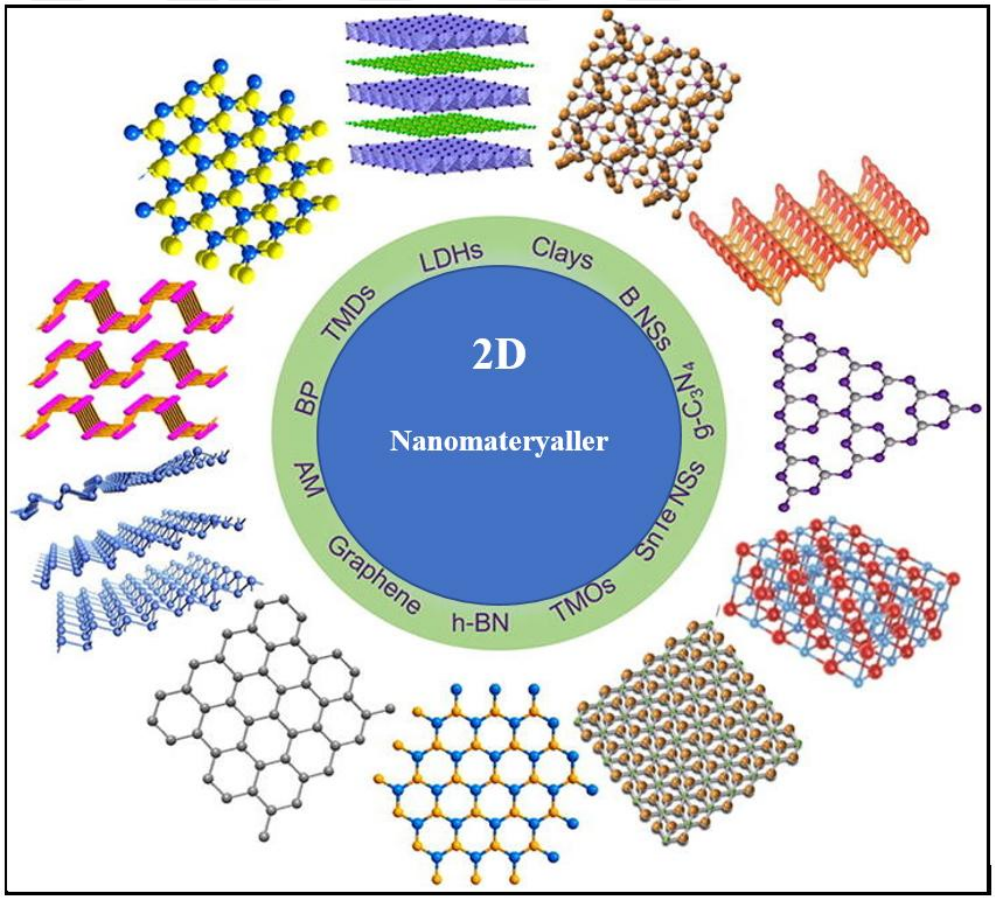
Şekil 2.4: Anilinin yapısı, bağ uzunluğu, bağ açıları gösterimleri.

Anilin, diğer aromatik bileşiklerle kolayca birleşen aromatik bir moleküldür. Eşit hacimdeki anilin ile bir baz yağ veya yakıtın tam olarak karıştığı en düşük sıcaklık noktası olarak tanımlanan anilin noktasının düşük olması, düşük bir dizel indeksi anlamına gelir. Yüksek bir anilin noktası ise yüksek dizel indeksi ve dolayısıyla mükemmel ateşleme kalitesine sahip parafinik benzini akla getirir. Suda az çözünebilen anilin, alkol ve eter gibi kimyasallarda serbestçe çözünür. Havaya ve ışığa maruz kalma durumunda kararma eğilimi gösterir. Çevreye zararlı nitrojen oksitler ürettiği için hava yoluyla solunduğunda ve cilt tarafından emildiğinde toksik olabilir. Zayıf baz olan anilin güçlü asitlerle reaksiyona girdiğinde anilinyum iyonları oluşturur. Anilin, kauçuk endüstrisinde plastik

yapımında kullanılan poliüretan imalatında, kauçuk kimyasallarının ve araba lastikleri gibi ürünlerin işlenmesinde, boyama maddesi olarak giysi imalatında, ilaç endüstrisinde, pestisit ve fungisit olarak tarım endüstrisinde kullanılmaktadır (23 Mart 2022 tarihinde https://byjus.com/chemistry/anilines/ adresinden erişildi.).

2.3. 2D Metal Nanomateryaller

Eşsiz yüzey kimyası, kuantum-boyut etkileri nedeniyle bulk yapılarından farklı fizikokimyasal özelliklere sahip 2D nanomateryallerin şematik gösterimi Şekil 2.5'te verilmiştir (Hu vd., 2019). Bulk yapıların aksine yüksek en-boy oranına sahip olduklarından yüzey atomlarının sayısı bulk yapılarına göre fazladır. Bu da 2D nanomateryallere termal ve elektrik iletkenliği bakımından farklı özellikler kazandırmaktadır (Rafiei-Sarmazdeh, Zahedi-Dizaji ve Kang, 2019).



Şekil 2.5: 2D nanomateryallerin şematik gösterimi

2004 yılında grafenin keşfi ve endüstrideki başarılı performansı ile 2D metaller, 2D polimerler, 2D metal-organik nanokompozitlere olan ilgi daha da artmıştır. 1857'de Faraday'ın altın nanoparçacıkların sentezini bildirmesi ve ilerleyen zamanda bu nanoyapıların gözlemlenmesine olanak sağlayan elektron mikroskobunun gelişmesi ile metal nanomateryaller nanobilim tarihinin öncü alanlarından biri olmuştur (Chen vd., 2018). Ancak 0D, 1D ve 3D nanomateryaller ile çok sayıda bilimsel çalışma olduğu halde, 2D nanomateryallerle ilgili sentez yöntemlerinin düşük verimi gibi sınırlamalar nedeniyle sınırlı sayıda deneysel araştırma yayınlanmıştır (Rafiei-Sarmazdeh, 2019).

Anizotropik yapıları, kataliz etkisi, biyogörüntüleme ve yüzeyle güçlendirilmiş Raman saçılması (SERS), elektronik ve optoelektronik cihazlar, enerji depolama tesisleri, sensörler, güneş pilleri, lityum piller gibi alanlardaki uygulamaları son derece başarılı olduğundan araştırmalarda 2D metal nanomateryallere ilgi oldukça fazladır (Rafiei-Sarmazdeh, Zahedi-Dizaji & Kang, 2019; Chen vd., 2018; Bian vd., 2018).

BÖLÜM 3

TEORİ VE METOD

3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Schrödinger denkleminin analitik ve nümerik çözümü sonucunda dalga fonksiyonları ile bir sistemin enerji durumu belirlenir. Ancak çok elektronlu bir sistemin elektron sayısı arttıkça etkileşimler ve çözülmesi gereken denklem sayısı, dolayısıyla sistemin serbestlik derecesi arttırdığından sistemin kuantum mekaniksel hareketlerini açıklamak için Schrödinger denkleminin çözümü zorlaşır. Bu durumda, dalga fonksiyonu yerine parçacık yoğunluğuna odaklanan teorik bir yaklaşımın birçok avantajı vardır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisi (Density Functional Theory-DFT), çok elektronlu sistemlerin taban durum özelliklerini belirlemek için elektron-elektron etkileşimlerini elektron ve elektronik yoğunluk arasındaki etkileşimler olarak gören, elektron yoğunluğunu temel değişken olarak kabul eden ve kullanan başarılı bir yaklaşımdır. Temelleri 1927 yılında Thomas (Thomas, 1927) ve Fermi (Fermi, 1928.) ile aynı dönemde çalışmalarını yapan Hartree (Hartree, 1928) tarafından atılmıştır. Elektron yoğunluğunu temel değişken olması düşüncesi ile tek elektronlu orbital olmasına bakılmadan yoğunluk için bir diferansiyel denklem elde edildi. Elektronların kinetik enerjisi için kullanılan Thomas-Fermi yaklaşımı sınır koşullarını desteklemedi ama DFT'nin gelişimi için önemli bir adım oldu.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi \tag{3.1}$$

şeklindedir. Ĥ Hamiltonyen operatörü, ψ dalga fonksiyonu ve $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ enerji operatörüdür. V potansiyelindeki tek bir parçacık için (3.1) eşitliği

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\psi + V(r_i)\psi \tag{3.2}$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte m elektronun kütlesidir. Eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim sistemin kinetik enerjisi, ikinci terim ise potansiyel enerjisidir. Bu eşitlik bir hidrojen atomu için çözülebilir. Ancak daha karmaşık sistemler için analitik bir çözüm mümkün değildir.

Sistemin içindeki elektronların kuantum mekaniksel davranışları, sistemin çok elektronlu dalga fonksiyonu ile zamandan bağımsız Schrödinger denkleminden açıklanabilir. Denklemdeki potansiyel, elektronların davranışları ile belirlendiğinden tüm elektronların Schrödinger denklemini çözebilmek oldukça zordur.

Hartree problemin çözümü için çok-cisim dalga fonksiyonlarını tek elektron dalga fonksiyonlarının bir seti olarak üretmiş, homojen bir sistem içinde dalga fonksiyonlarını düzlem dalgalar olarak varsaymıştır. Dolayısıyla Hartree yaklaşımı, sistem içindeki elektronlar için yaklaşık tek-parçacık dalga fonksiyonlarını ve böylece diğer ilgili özellikleri de hesaplamaya olanak verir. Ancak Hartree yaklaşımı nötral homojen bir sistemde bağlanma enerjilerini hesaba katmadı ve elektronları katılardan koparmak için sonsuz bir enerji verilmesi gerektiğini ortaya koyan deneysel sonuçlara ters düştü.

Pauli Dışarlama İlkesi, fermiyonların aynı atom veya molekül içinde aynı kuantum mekanik durumuna sahip olamayacağını ifade eder. Fermiyonların uzay ve spin koordinatlarının değiş-tokuşu sırasında dalga fonksiyonunun işaretinin değişmesi gerektiğinden, dalga fonksiyonu antisimetriktir. Bozonlar için aynı şey söz konusu değildir. Hartree dalga fonksiyonları simetrik özelliğe sahip olduğundan Pauli dışarlama ilkesini de ihmal eder. Hartree-Fock yaklaşımı (Fock, 1930) ise bir elektronla, ortalama elektron yoğunluğu arasındaki Coulomb etkileşmesini "Hartree değiş-tokuş potansiyeli" olarak tanımlayarak, Pauli dışarlama ilkesini dikkate almış ve Hartree teorisinin yetersizliğini düzeltmiş oldu (Mutlugeldi, 2009).

Dalga fonksiyonu zamana bağlı öz fonksiyonlarından ayırılırsa, zamandan bağımsız dalga fonksiyonu olarak değiştirilebilir. Bir kuantum sistemini çözmek için zamandan bağımsız Schrödinger (1926) denklemi,

$$\hat{H}\psi(\overrightarrow{r_1},\sigma_1;\overrightarrow{r_2},\sigma_2;\dots\dots;\overrightarrow{r_N},\sigma_N) = E\psi(\overrightarrow{r_1},\sigma_1;\overrightarrow{r_2},\sigma_2;\dots\dots;\overrightarrow{r_N},\sigma_N) \quad (3.3)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemde $\hat{H}$ kuantum sisteminin Hamiltonyeni;

$\psi(\overrightarrow{r_1},\sigma_1;\ \overrightarrow{r_2},\sigma_2;\dots\dots;\overrightarrow{r_N},\sigma_N)$ çok parçacık dalga fonksiyonu, E sistemin toplam enerjisidir. Elektronlar sistemi için Schrödinger denklemi ise,

$$\hat{H}\psi_e = E_e\psi_e \quad (3.4)$$

formunda yazılır.

Molekülün çekirdek ve elektron hareketlerini ayıran, çekirdeğin hareketini elektronun hareketine kıyasla daha az olduğu için ihmal eden Born-Oppenheimer yaklaşımı dalga fonksiyonunu çekirdek ve elektronik bileşenlerle,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}V(r_i) + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j<i}U(r_i,r_j)\right]\psi = E\psi \quad (3.5)$$

şeklinde ifade eder. Bu eşitlikte m elektronun kütlesi ve N sistemin toplam elektron sayısıdır. Hamiltonyen içindeki terimler sırasıyla bir elektronun kinetik enerjisini, elektron-çekirdek etkileşimini ve elektronik-elektron etkileşimini göstermektedir.

3.1.1. Hohenberg ve Kohn Teoremleri

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi, Hohenberg-Kohn (HK) Teoremlerine dayanmaktadır. Sistem enerjisinin hesaplanmasında temel değişken olarak çok-cisim elektronik dalga fonksiyonlarının kullanılmasının problemin çözümünü zorlaştırdığı araştırmacılar tarafından ifade edilmekteydi. Hohenberg ve Kohn (Hohenberg ve Kohn, 1964) makalesinde, $V(\vec{r})$ dış potansiyeli içinde etkileşen bir elektron gazının temel durumunu ele almaktadır. Sistemi tanımlayan temel değişken olarak $V(\vec{r})$' den bağımsız, toplam temel durum enerjisinin fonksiyoneli olan elektron yoğunluğunun $F[n(\vec{r})]$, kullanılabileceğini ifade eder.

Rastgele sayıda elektron kapalı bir kutu içinde hareket ederken bir dış potansiyelin ve Coulomb itmelerinin etkisi altındayken Hamitonyen

$H=T+V+U$ (3.6)

şeklindedir. Bu eşitlikdeki ifadeler sırasıyla,

$$T = \frac{1}{2}\int \nabla\psi^*(r)\nabla\psi(r)dr \quad (3.7)$$

$$V = \int v(r)\psi^*(r)\psi(r)dr \quad (3.8)$$

$$U = \frac{1}{2}\int \frac{1}{|r-r'|}\psi^*(r)\,\psi^*(r')\psi(r')\psi(r)drdr' \quad (3.9)$$

formlarında yazılabilirler.

Hohenberg ve Kohn, problemi basitleştirmek için sadece dejenere olmamış temel durumu gözönünde bulundurarak elektronik yoğunluğu *V(r)*'nin fonksiyoneli olarak

$$n(r) = (\psi, \psi^*(r)\psi(r)\psi) \quad (3.10)$$

şeklinde ifade etmişlerdir.

Teorem 1: Bir *V(r)* dış potansiyeli altında etkileşen parçacık sistemi için *V(r)* potansiyeli, taban durum elektronik yoğunluğu *n(r)* tarafından benzersiz bir şekilde belirlenir.

İspat 1: Elektronik yoğunluk tarafından belirlenen dış potansiyelin benzersiz olmadığını varsayalım. Bu durumda, temel durum yoğunluğunun aynı *n(r)* olduğu iki potansiyel V ve bir sabit ile farklılaştırılan V' olması beklenir. Bu durumda her iki potansiyel için farklı iki dalga fonksiyonu $\psi \; ve \; \psi'$, iki farklı temel durum enerjisi $E_0 = \langle\psi|H|\psi\rangle$ ve $E_0' = \langle\psi'|H'|\psi'\rangle$ ile iki farklı Hamiltonyen $H = T + V + U_{ee}$ ve $H' = T + V' + U_{ee}$ ve $E_0 < E_0'$olmak üzere,

$$E_0 < \langle\psi'|H'|\psi'\rangle = \langle\psi'|H'|\psi'\rangle + \langle\psi'|H - H'|\psi'\rangle$$

$$= E_0' + \int n(r)[V(r) - V'(r)]dr \quad (3.11)$$

şeklinde yazılır. Farklı Hamiltonyenlerin farklı temel durumlara karşılık geldiği

$$E'_0 < \langle\psi\,|H'\,|\,\psi\rangle = \langle\psi|H'|\psi\rangle + \langle\psi|H - H'|\psi\rangle$$

$$= E_0 - \int n(r)[V(r) - V'(r)]dr \quad (3.12)$$

Eşitsizlik 3.11 ve 3.12 toplandığında $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$ sonucunu verir ki imkansızdır. Bu yüzden, temel durumda aynı elektronik yoğunluğa karşılık gelen iki

farklı potansiyel elde etmek, önemsiz bir katkı sabiti ile farklılık göstermedikçe, mümkün değildir. Yani Hamiltonyen de dahil olmak üzere sistemin tüm elektronik özellikleri potansiyeli belirleyen durum yoğunluğu tarafından belirlenmektedir.

Teorem 2: $E[n]$, herhangi bir dış potansiyel $V(r)$ için geçerli olan $n(r)$ yoğunluğu cinsinden enerji için yazılan evrensel bir fonksiyoneldir. Herhangi bir $V(r)$ için, sistemin kesin temel durum enerjisi, bu fonksiyonelin global minimum değeri olarak; fonksiyoneli minimize eden yoğunluk $n(r)$ ise sistemin taban durum yoğunluğu $n_0(r)$ olarak tanımlanır.

İspat 2: Kesin temel durum enerjisi ve yoğunluğu fonksiyonel $E[n]$ tarafından belirlenir. Kinetik enerji gibi bütün özellikler $n(r)$ cinsinden yazılır. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3\, rV(r)n(r) + E_{II}$$
$$= F_{HK}[n] + \int d^3\, rV(r)n(r) + E_{II} \quad (3.13)$$

şeklinde yazılır. Eşitlikteki E_{II} çekirdek enerjisi ve $F_{HK}[n]$ ise evrensel fonksiyon olup,

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_n[n] \quad (3.14)$$

olarak verilmiştir.

$n^{(1)}(r)$, dış potansiyel $V^{(1)}(r)$' ye karşılık gelen temel durum yoğunluğu olarak verilir. Hohenberg-Kohn fonksiyoneli, dalga fonksiyonu $\psi^{(1)}$ olan Hamiltonyenin beklenen değeri ile aynıdır ve

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \quad (3.15)$$

şeklindedir. Başka bir dalga fonksiyonu $\psi^{(2)}$'ye karşılık gelen başka bir yoğunluk $n^{(2)}(r)$ ise bu durumun enerjisi $E^{(2)}$, $E^{(1)}$ enerjisinden büyüktür ve

$$E^{(1)} = E_{HK}\left[n^{(1)}\right] = \langle \psi^{(1)} | H^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | H^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir.

Sonuç olarak, eşitlik (3.13) ile Hohenber-Kohn fonksiyoneli cinsinden tanımlanan ve doğru temel durum yoğunluğu $n_0(r)$ için hesaplanan enerji, diğer herhangi bir yoğunluk $n(r)$ için enerji değerinden daha küçüktür.

Fonksiyonel $F_{HK}[n]$, eşitlik (3.13)'deki sistemin toplam enerji yoğunluğu fonksiyonunu $n(r)$'deki değişimlere göre minimize ederek tanımlanırsa, o zaman kesin

taban durum yoğunluğunun ve enerjinin bulunması hariç tutulacaktır. Bu teoremde bazı sınırlamalar vardır. Elektronik yoğunluğun dış potansiyeli belirlediği ifade edilmektedir. Ancak bunun için yoğunluğun bazı temel durum antisimetrik dalga fonksiyonuna karşılık gelmesi gereklidir. Bu koşul gerçek yoğunluk $n(r)$ için gerekli bir koşul iken, diğer deneme yoğunlukları için uygun olmayabilir (Hohenberg & Kohn, 1964; Aktürk, 2010).

3.1.2. Kohn-Sham Eşitlikleri

Hohenberg ve Kohn , çok-elektron dalga fonksiyonu probleminin çözümünde temel değişken olarak elektron yoğunluğunu kullandılar. Ancak etkileşen elektronlardan oluşan homojen bir gaz sadece matematiksel bir model olabilir. Çünkü gerçek sistemlerde elektron yoğunluğu homojen değildir.

Kohn-Sham (KS), toplam elektronik enerjiyi elektron yoğunluğunun fonksiyoneli olarak ifade eder. KS denklemi, hayali bir sistemin (KS sistemi) elektronlar gibi etkileşmeyen parçacıklarının Schrödinger benzeri denklemidir. Herhangi bir etkileşimli parçacıkların sistemi ile aynı yoğunluğa sahiptir. KS denklemi, etkileşimsiz parçacıkların hareket ettiği hayali bir etkin dış potansiyel V_{KS} (KS potansiyeli) tanımlar. KS sistemindeki parçacıklar etkileşimsiz fermiyonlar ise, en düşük enerji çözümleri veren orbital setinden oluşmuş bir tekil Slatter determinantı olan KS dalga fonksiyonu $\psi_i(\boldsymbol{r})$

$$(-\frac{h^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(\boldsymbol{r}))\psi_i(\boldsymbol{r}) = \varepsilon_i\psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.17}$$

ε_i, KS orbitalin $\psi(\boldsymbol{r})$'a karşılık gelen orbital enerjisidir. $V_{KS}(\boldsymbol{r})$, $n(\boldsymbol{r})$ için tanımlanmıştır (Kohn ve Sham, 1965). Burada ortanormalizasyon şartı

$$\int \psi_i^*(r)\,\psi_j(r)dr = \delta_{ij} \tag{3.18}$$

sağlanmaktadır.

N tane elektronlu sisteminin yoğunluğu,

$$\int d^3rn(r) = N \tag{3.19}$$

Şeklindedir. Toplam enerji,

$$E[n] = min_{\psi In}\langle\psi|H|\psi\rangle \quad (3.20)$$

şeklindedir ve yoğunluğa göre fonksiyonel $E[n]$'in minimizasyonu, çok-elektron temel durum Hamiltonyenini verir. Sistemin Hamiltonyeni, homojen elektron gazının Hamiltonyeni ($dış\ potansiyel\ V_{ext} = 0$) ve dış potansiyel $V_{ext}(\boldsymbol{r})$ olmak üzere iki bölüme ayrılırsa,

$$H = H_{0+}V_{ext}(r) \quad (3.21)$$

şeklinde yazılır ve eşitlik (3.20)'da yerine konulursa,

$$E[n] = min_{\psi In}[\langle\psi|H_0|\psi\rangle + \int d^3rV_{ext}(r)n(r)] \quad (3.22)$$

Olur ve büyük parantez içindeki terim yoğunluk için minimize edilir, birinci terim

$$F[n] = min_{\psi In}[\langle\psi|H_0|\psi\rangle \quad (3.23)$$

formunda sabit olur. Toplam enerjinin son hali,

$$E[n] = F[n] + \int d^3rV_{ext}(r)n(r) \quad (3.24)$$

biçiminde yazılır.

Etkileşen elektron problemlerini çözmek için, etkileşmeyen elektronlar için temel durum enerjisi $E[n]$, kinetik enerji ve dış potansiyel olmak üzere iki terim içerir ve

$$E[n] = T[n] + \int d^3(r)V_{ext}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}) \quad (3.25)$$

şeklindedir. Burada görüldüğü gibi eşitlik (3.24)'teki $F[n]$ yerini $T[n]$ almıştır. E'nin yoğunluğa göre varyasyonu,

$$\frac{\delta T}{\delta n(r)} + V_{ext}(r) = \lambda n(r) \quad (3.26)$$

eşitliğini verir. λ, doğru toplam elektron sayısını elde etmek için yoğunluğa kısıtlama getiren Lagrange parametresidir. Elektronik etkileşimlerin dahil olduğu çok elektronlu bir sistem için enerji fonksiyoneli şu şekilde yazılabilir:

$$E[n] = T[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d\boldsymbol{r}V_{ext}(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}) \quad (3.27)$$

$$T[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum_i \varphi_i^* \nabla^2 \varphi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.28}$$

Eşitlik (3.27)'daki ikinci terim yük bulutları arasındaki elektrostatik etkileşimi içeren Hartree enerji,

$$E_H[n(\boldsymbol{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\boldsymbol{r})n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \tag{3.29}$$

şeklindedir.

$$\frac{\delta n(r)}{\delta \psi_i^*}(\boldsymbol{r}') = \psi_i(\boldsymbol{r})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{3.30}$$

$$\frac{\delta T}{\delta \psi_i^*(\boldsymbol{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} 2 \sum \nabla^2 \psi_i(r) \tag{3.31}$$

$$\frac{\delta E_H}{\delta \psi_r^*} = e^2 \int \frac{n(\boldsymbol{r}')}{|r-\boldsymbol{r}'|} d\boldsymbol{r}' \psi_i(\boldsymbol{r}) \tag{3.32}$$

Sonuç olarak; (3.30), (3.31) ve (3.32) eşitlikleri kullanılarak,

$$\left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V_H(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(n) + V(\boldsymbol{r})\right)\psi_i(\boldsymbol{r}) = \sum_j \lambda_{ij}\psi_j(\boldsymbol{r}) \tag{3.33}$$

denklemi elde edilir. $V_{xc}(n)$, diğer kalan bütün terimleri içine alan değiş-tokuş korelasyon terimi olup,

$$V_{xc}(n) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\boldsymbol{r})} \tag{3.34}$$

Şeklindedir. Eşitlik (3.33)'nin her iki tarafı $\psi_k^*(r)$ ile çarpılırsa Lagrange çarpanı λ_{ij},

$$\lambda_{ij} = \int \psi_k^*(\boldsymbol{r})(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_H(\boldsymbol{r}) + V_{xc}(n) + V_{ext}(\boldsymbol{r}))\psi_i(\boldsymbol{r})dr \tag{3.35}$$

Olur. Sonuç olarak KS denklemi,

$$(H_{KS} - \varepsilon_i)\psi_i(r) = 0 \tag{3.36}$$

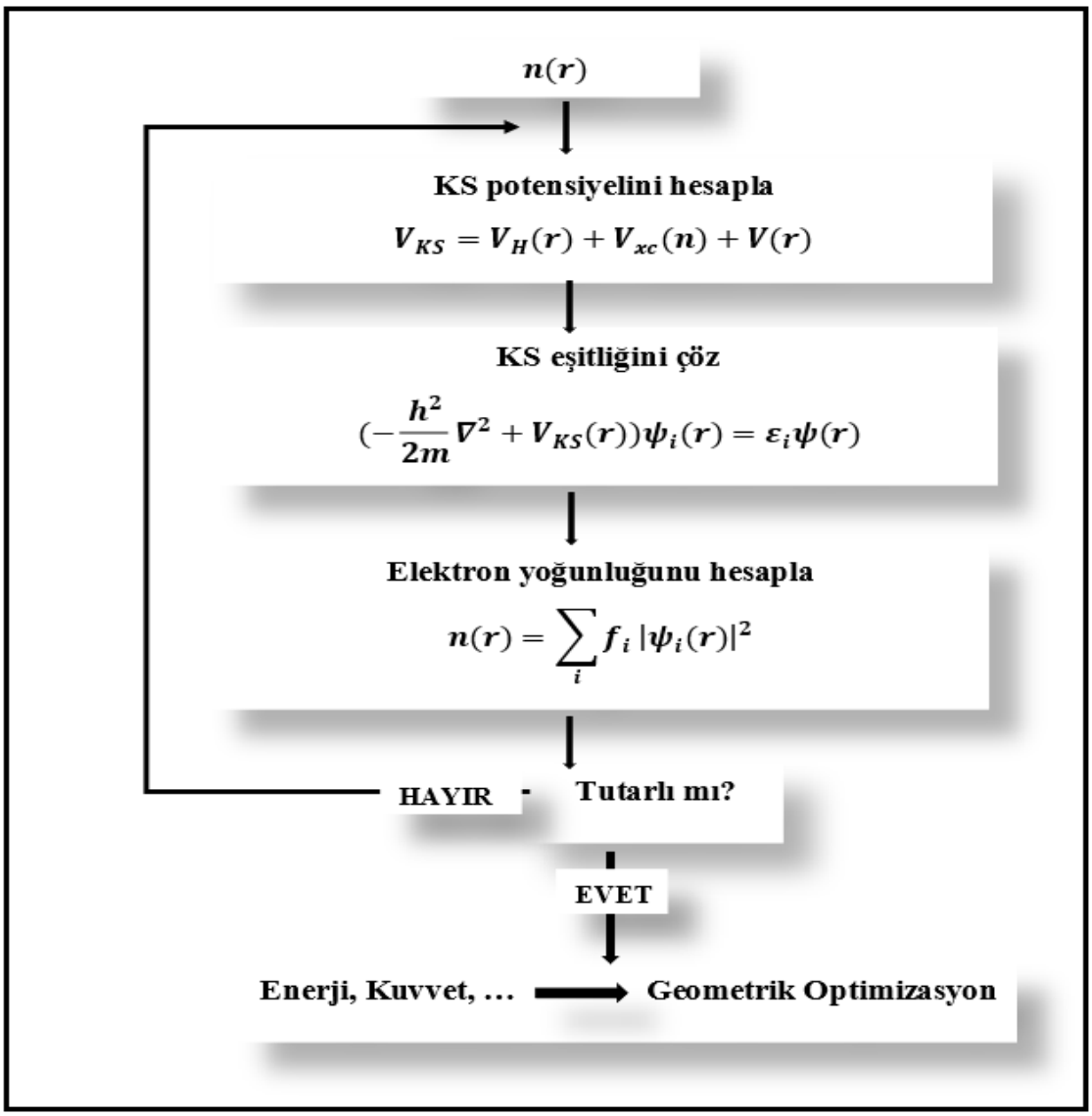
Ve KS Hamiltonyeni,

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{KS}(r) \quad (3.37)$$

Şeklindedir ve enerjinin fonksiyonele göre türevine eşittir:

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*}(\boldsymbol{r}) = H_{KS}(\boldsymbol{r}) \quad (3.38)$$

Özet olarak; dolu Kohn-Sham orbitalleri ψ_i üzerinden toplanarak yeni yük yoğunluğu $n(r)$ elde edilir. Daha sonra Hartree $V_H(\boldsymbol{r})$ ve değiş-tokuş korelasyon potansiyelleri $V_{xc}(n)$ oluşturulur. Bu işlem yakınsama sağlanana kadar tekrarlanmalıdır. yeni yük yoğunluğu öncekiyle karıştırılır.



Şekil 3.1: Kohn-Sham hesaplamasının akış şeması

Seçilmiş bir değişkene göre toplam enerjinin türevinin, aynı değişkene göre Hamiltonyenin türevinin beklenen değeri ile bağlantılı olduğunu ifade eden Hellmann-Feynman teoremine göre elektronların dağılımını belirleyen Schrödinger denklemi çözüldükten sonra, sistemdeki tüm kuvvetler klasik elektrostatik ile hesaplanabilir (Singh & Singh, 1989). Hellmann-Feynman teoremini kullanarak kuvvetleri hesaplamak ve iyonları buna göre denge konumuna doğru hareket ettirilerek yük yoğunluğu yakınsamasına (veya enerji yakınsamasına) ulaşılır. İyonların her hareketi ile yeni atomik konfigürasyonda, yeni yoğunluk için hesaplamalar yapılır. İyonların hareketi, hesaplanan kuvvetler yeterince küçük kabul edilene kadar devam eder ve sonunda sistem geometrik olarak dengeye ulaşır. Sistemin bu geometrideki tüm özellikleri, enerjisinden ve yoğunluğundan yararlanılarak ortaya konulabilir. Şekil 3.1, Kohn-Sham hesaplamasının akış şemasını göstermektedir (Aktürk, 2010; Ciucivara, 2007).

Kohn-Sham yaklaşımında oldukça önemli bir yere sahip olan değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]$, sistemin taban durum özelliklerinin taban durum yoğunluğu ile ifade edilmesine rağmen, sistemin kesin değiş-tokuş enerjisi bilinememektedir. Bu fonksiyonel oldukça karmaşık olmasına rağmen basit yaklaşımlarla büyük ilerleme kaydedilmiştir. Bu yaklaşımların en basit ve popüler olanları Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation-LDA) ve Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (Generalized Gradient Approximation-GGA)'dır**.** Şimdi bu yaklaşımları ele alalım.

3.1.3. Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA)

Hartree-Fock ve Kohn-Sham denklemleri varyasyon ilkesi türetilmiş ve tek-elektron dalga fonksiyonları için tutarlı olup aralarındaki fark değiş-tokuş korelasyonun şeklidir. LDA yaklaşımında enerji yoğunluğu $E_{xc}[n]$, yoğunluğu her yerde aynı olan homojen elektron gazının bu pozisyondaki yoğunluğundan hesaplanır. Bu yaklaşımda homojen olmayan sistem düzenli bir elektronik sistemin özel durumu olarak tanımlanır. Ancak bir moleküler sistemde elektron yoğunluğunun homojenlikten uzak olduğu bilinmektedir. Bu yüzden LDA yaklaşımının kısıtlamaları vardır.

Kohn ve Sham, LDA yaklaşımı için, fonksiyonelin, n(r) yerel yoğunluğunun bir fonksiyonu ile fonksiyonele yaklaştığını öne sürdüler. Değiş-tokuş korelasyon enerjisi $E_{xc}[n]'$ nde, homojen elektron gazının birim hacimdeki değiş-tokuş enerjisi $E_x[n]$,

$$\varepsilon_x^{hom} n(\boldsymbol{r}) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\boldsymbol{r})^{1/3} \tag{3.39}$$

Şeklinde yazılır. Bu eşitlikteki değiş-tokuş kısmı $-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$ Thomas-Fermi-Dirac tarafından tanımlanmıştır.

Homojen elektron sisteminde değiş-tokuş korelasyon enerjisinin, korelasyon kısmı ise 1980 yılında Ceperley ve Alder'in Quantum Monte Carlo hesaplamaları ile belirlenmiştir (Ceperley & Alder, 1980; Güler, 2010),

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\boldsymbol{r}\, n(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_{xc}^{hom}\,(n(\boldsymbol{r})) \tag{3.40}$$

ve

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\boldsymbol{r})) = \varepsilon_x^{hom}(n(\boldsymbol{r})) + \varepsilon_c^{hom}(n(\boldsymbol{r})) \tag{3.41}$$

formlarında yazılabilirler. LDA, homojen sistemlerde değiş-tokuş korelasyon enerjisi için oldukça başarılı en basit ve en popüler metot olarak, katı hal fiziğinde temel durum özelliklerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmaktadır.

3.1.4. Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GDA)

Homojen olmayan elektronik yoğunluk sorununu çözmek için, yoğunluğun gradyan ve daha yüksek dereceli türevler cinsinden genişletilmesi gerçekleştirildiği yaklaşımdır. Genel olarak, değişim korelasyon enerjisi,

$$E_{xc}^{GDA}[n] = \int d^3\boldsymbol{r}\, n(\boldsymbol{r})\, \varepsilon_{xc}\,(n, |\nabla^2|)$$

$$= \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, \mathrm{n}(\mathbf{r})\, \varepsilon_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}\,(\mathrm{n})\mathrm{F}_{\mathrm{xc}}(\mathrm{n}, |\nabla^2|) \tag{3.42}$$

şeklinde ve $\mathrm{F_{xc}}$ boyutsuzdur.

GGA yaklaşımı, molekül gibi çekirdek yakınında şiddetlenen ve elektronların homojen olmayan dağılımlar içerdiği sistemlerde temel durum özelliklerini belirleme çalışmaları çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu yaklaşım için bazı iyi bilinen işlevseller Perdew ve Wang 1986 ve 1991 (sırasıyla PW86 ve PW91) ve Becke, Lee, Yang ve Parr

(LYP ve B3LYP) ve Perdew, Burke ve Enzerhof (PBE) olarak sıralanabilir (Becke, 1991; Perdew vd., 1992).

3.1.5. BLYP Fonksiyoneli

1988 yılında (Becke, 1998) parametreleri deneysel moleküler veriler ile uyuşan bir değiş-tokuş enerji fonksiyonelini

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA}\left(1 - \frac{\beta}{2^{1/3}} A_x \frac{x^2}{1+6\beta x sinh^{-1}(x)}\right) \quad (3.42)$$

şeklinde tanımladı. Bu eşitlikte $x = 2^{1/3}|\nabla n(r)|/n(r)^{4/3}$ ve $A_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3}$.

Becke bu eşitlikte $\beta = 0{,}0042\ a.u.$ sabit değerini tespit etti. Bu sabit ile helyumdan radona kadar altı soy gazın atomlarının değiş-tokuş enerjisi, kesin sonuçlara göre % 0,11 sapma ile hesaplanabildi.

Aynı yıl içerisinde Lee, Yang ve Parr tarafından (Lee, Yang, Parr, 1988) BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr) olarak adlandırılan

$$E_c = \frac{a}{1+dn^{-1/3}}\left\{n + bn^{-2/3}\left[C_F\pi^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9}\left(t_W + \frac{1}{2}\nabla^2 n\right)e^{cn^{-1/3}}\right]\right\} \quad (3.43)$$

kolrelasyon fonksiyoneli türetildi. Bu eşitlikte,

$t_W = \frac{1}{8}\left(\frac{|\nabla n|^2}{n} - \nabla^2 n\right)$ (Yerel Weizsacker Kinetik Enerji Yoğunluğu) ve

$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ (Thomas-Fermi Kinetik Enerji Yoğunluğu Sabiti) olup; a=0.04918, b=0.132, c=0.2533 ve d=0.349 sabitleri Colle-Salvetti eşitliğinde sadece helyum atomunun Hartree-Fock orbitali için uydurulan bir prosedür ile belirlenmişti. Bu eşitlik LDA'ya dayalı olmayıp, helyumdaki elektronik korelasyon için Colle-Savetti eşitliğinin diğer kapalı kabuk sitemlerine bir uzantısı olarak elde edilmiştir.

3.1.6. PBE Fonksiyoneli

1996 yılında Perdew, Burke ve Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke ve Ernzerhof, 1996) değişim-korelasyon enerjisi için genelleştirilmiş gradyan yaklaşımının (GGA), atomların, moleküllerin ve katıların yerel spin yoğunluğu (LSD) tanımını geliştirdiğini belirterek, LSD haricinde bütün parametrelerin temel sabitler olduğu, GGA'nın basit bir türevini Perdew-Wang 1991(PW91) adını verdikleri düzenleme ile sundular. PW91 ile GGA'nın altında yatan ayrıntılı yapının yalnızca genel özelliklerinin çağrıldığını, PW91'e göre yapılan iyileştirmelerin, tek biçimli elektron gazının doğrusal tepkisinin doğru bir tanımını, tek biçimli ölçekleme altında doğru davranışını ve daha yumuşak bir potansiyeli içerdiğini belirttiler.

Eşitlik (3.41)'de verilen yerel değişim üzerindeki geliştirme faktörü $\mathrm{F_{xc}}(n,\zeta,s)$, yerel yoğunluğa (n), spin bağımlı durumda manyetizasyon yoğunluğuna (ζ) ve boyutsuz yoğunluk gradyanına $(s = |\nabla n(r)|/(2\kappa_F n))$ bağlıdır.

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{(1+\mu s^2/\kappa)} \tag{3.44}$$

ifadesinde $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0.21951$ ve $\beta = 0.066725$ olup ikinci dereceden gradyan genişlemesi ile ilişkilidir ve değişim terimi için aynıdır. PBE, izin verilen en büyük değeri alır, $\kappa = 0.804$. Perdew ve Wang [68] tarafından tanımlanan korelasyon enerjisi,

$$E_{XC}^{GGA} = \int n(r)\left[\varepsilon_{xc}^{LDA}(n,\zeta) + H[n,\zeta,t]\right] \tag{3.45}$$

$$H[n,\zeta,t] = (e^2/a_0)\gamma\phi^3 ln\left\{1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2\left[\frac{1+\mathrm{A}t^2}{1+\mathrm{A}t^2+\mathrm{A}^2t^4}\right]\right\} \tag{3.46}$$

şeklindedir. Burada $t = \frac{|\nabla n(r)|}{(2\phi\kappa_s n)}$, k_s (Thomas-Fermi perdeleme dalga sayısı) ile boyutsuz bir yoğunluk gradyanıdır. $\phi(\zeta) = \left[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}\right]/2$, spin ölçeklendirme faktörü ve $\gamma = \frac{(1-ln2)}{\pi^2} = 0.031091$'dir. A faktörü aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\mathrm{A} = \frac{\beta}{\gamma}\left[exp\left(\frac{-\varepsilon_{XC}^{LDA}n}{\left(\frac{\gamma\phi^3e^2}{a_0}\right)}\right) - 1\right]^{-1} \tag{3.47}$$

3.2. Gaussian Simülasyon Metodu

Gaussian, atomlar ve moleküller üzerinde yarı deneysel, ab initio moleküler orbital (MO), yoğunluk fonksiyonel ve moleküler mekanik hesaplamaları kullanarak elektronik yapı modellemesi yapan; kimyacılar, kimya mühendisleri, biyokimyacılar, fizikçiler ve malzeme üzerine bilimsel çalışmalar yapan bilim insanları tarafından kullanılan bir simülasyon programıdır. Moleküllerin özelliklerini, yapısını, enerjisini, spektroskopik verilerini (NMR, IR, UV, vb.) ve çok daha gelişmiş hesaplamaları kuantum mekaniğinin temel yasalarından yararlanarak tahmin eder. Elektronik yapı modelleme için son teknoloji yetenekler sağlar. Laboratuar ortamında gözlenmesi zor ve imkansız olan molekül ve malzemenin modellenebilmesi bakımından da son derece önemlidir. İlk olarak 1970 yılında John Pople ve Carnegie-Mellon Üniversitesi'ndeki araştırma grubu tarafından Gaussian 70 adıyla yayınlandı. Sürekli güncellenen programın en son sürümü Gaussian 16W'dir. Gaussian 16W, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) yöntemleri ve uygulamalarının tartışılması için çok çeşitli DFT modelleri sunar. Tüm DFT modelleri için enerjiler, analitik gradyanlar ve gerçek analitik frekanslar mevcuttur (https://gaussian.com/). GaussView, Gaussian ile kullanılan grafik arayüzdür. Girdi dosyalarının oluşturulmasına yardımcı olur ve çıktının yazılım içinde yorumlanmasına yardımcı olur.

Bu çalışmada, Fortran programı ve Gauss View programı ile oluşturulan fcc ve hcp yapıdaki 2D altın (Au), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) metal nanomateryaller ve Pirol (Py), Anilin (Ani) ve Tiyofen (Th) iletken organik molekülleri oluşturulmuştur. Organik moleküllerin 2D metal nanoyüzeyler üzerinde adsorpsiyonu ile oluşan nanokompozit yapılar Gaussian 16W bezetişim programı kullanılarak incelenmiştir. Nanokompozitlerin geometrik optimizasyonunda DFT ile geçiş metalleri için en iyi sonucu verdiği araştırmalarda belirtilen B3LYP metodu ile HSEH1PBE ve WB97XD yöntemleri (Salzner, U., Aydin A., 2011) ve yine geçiş metalleri için etkin çekirdek potansiyeli içeren bir temel set (Hay & Wadt, 1985) olan LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 Double Zeta) kullanılmıştır (Yang, Weaver & Jr, 2009).

3.2.1. Elektronik Özelliklerin Hesaplanması

Geometrik optimizasyon, toplam enerjiyi en yakın minimuma ulaşana kadar azaltmak için geometriyi ayarlar. Bir molekülün elektronik ve optik özelliklerinin hesaplanmasında önemli rol oynayan Frontier moleküler orbitalleri (FMO) optimizasyondan elde edilmiştir (Zevallo & Toro-Labbe, 2003; Liu, Shen & Zhang, 2008). En yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO), moleküler reaktivite ve özelliklerin göstergeleri olan elektronik özelliklerdir. Moleküller için HOMO ve LUMO orbitalleri elektron verme ve elektron alma yeteneklerini temsil eder. Yük transferinde, temel durum kompleksi, bir elektronun verici HOMO'dan alıcı LUMO'ya aktarıldığı bazı yük transfer konfigürasyonları ile karıştırılarak stabilize edilir. Molekülün kimyasal kararlılığını yansıtan, HOMO ve LUMO 'nun özdeğerleri arasındaki boşluk enerjisi ($E_{boşluk}$), ne kadar az ise molekül o kadar yüksek kimyasal reaktiviteye sahiptir ve kararlılığı fazladır. Bu özelliklerinden dolayı yumuşak molekül olarak adlandırılırlar. Enerji farkı büyük olduğunda ise molekülün sert olduğu yani reaksiyon verme yeteneğinin düşük olduğu anlamına gelmektedir. Çünkü elektronun, HOMO'dan LUMO'ya transferi, iki orbital arasındaki enerji farkı ne kadar az ise o kadar kolay olur.

2D metal nanoyüzey (A) ve bir organik molekülün (B) geometrik optimizasyonu ile oluşturulan nanokompozitin (AB) elektronik ve optik özelliklerini incelemek için yapılan hesaplamalarda HOMO-LUMO enerjileri kullanılır.

HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark, boşluk enerjisi $\Delta E_{\text{boşluk}}$ olarak tanımlanır ve

$$\Delta E_{\text{boşluk}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \tag{3.48}$$

eşitliğinden hesaplanır.

Nanokompozitin boşluk enerjisini ΔE_{AB}, nanoyüzeyin boşluk enerjisini ΔE_A ve organik molekülün boşluk enerjisini ΔE_B ile tanımlayarak, nanokompozitlerin optimizasyonu ile nanoyüzeylerdeki boşluk enerjisinin yüzedelik değişimi

$$\%\Delta E_{boşluk} = ((\Delta E_{AB} - \Delta E_A)/\Delta E_A) * 100 \quad (3.49)$$

şeklinde hesaplanır.

İyonlaşma potansiyel enerjisi (I), gaz fazında molekülden bir elektron koparmak için gereken minimum enerji (Perdew ve Levy, 1997); elektron ilgisi (A), gaz fazında moleküle bir elektron eklendiğinde artan enerji miktarı olarak tanımlanır ve

$$I = -E_{HOMO} \quad (3.50)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (3.51)$$

olarak ifade edilmektedir.

Fermi enerjisi Φ ve Fermi enerjisindeki değişim yüzdesi,

$$\Phi = E_{HOMO} + \left((E_{LUMO} - E_{HOMO})/2\right) \quad (3.52)$$

$$\%\Delta\Phi = \left((\Phi_{AB} - \Phi_A)/\Phi_A\right) * 100 \quad (3.53)$$

formlarında verilir. Burada, nanokompozitin Fermi enerjisi Φ_{AB} ve nanoyüzeyin Fermi enerjisi Φ_A olarak ifade edilmiştir.

Elektronegatiflik (χ), moleküldeki bağ oluşturan atomların bağ elektronlarını çekebilme yeteneğini ifade eder ve

$$\chi = (I + A)/2 \quad (3.54)$$

şeklinde verilir.

Kimyasal potansiyel (μ), elektronegatiflik değerinin negatifi olarak tanımlanır ve temel haldeki sistemden bir elektronun verilme kolaylığını yansıtır. Kimyasal potansiyelin büyük olması, molekülde elektron veren grupların fazlalığını gösterir. Çünkü elektron akışı, kimyasal potansiyeli yüksek bir molekülden daha düşük moleküle doğru olmaktadır. Kimyasal potansiyel,

$$\mu = \frac{(E_{LUMO}+E_{HOMO})}{2} = -\chi \quad (3.55)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Kimyasal sertlik (η) (Pearson, 2005), moleküldeki elektronların dağılımına gösterilen direncin ölçüsüdür ve

$$\eta = (\mathrm{I} - \mathrm{A})/2 \tag{3.56}$$

şeklinde hesaplanır ve kimyasal sertlik değerleri yüksek olan moleküllerin moleküller arası yük aktarımı çok az veya hiç yoktur.

Yük değişimi,

$$\Delta \mathrm{N} = -(\mathrm{E_{HOMO}} + \mathrm{E_{LUMO}})/(\mathrm{E_{LUMO}} - \mathrm{E_{HOMO}}) \tag{3.57}$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır.

Kimyasal yumuşaklık ise

$$S = \frac{1}{2\eta} \tag{3.58}$$

şekilde tanımlanabilir (Chattaraj & Parr, 1993).

Elektrofiliklik indeksi (ω), bir molekülün elektronları kabul etme kabiliyetini ifade eder. HOMO ve LUMO arasındaki elektron akışı ile molekülün toplam enerjisindeki değişimin bir göstergesidir (Parr, Szentpaly & Liu, 1999) ve

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \tag{3.59}$$

şeklinde ifade edilir. Organik moleküllerin elektrofiliklik özelliğini anlatan indeks ölçeğine göre bir molekül $\omega < 0.8$ eV ise zayıf, $\omega > 1.5$ eV ise güçlü, 0.8eV ile 1.5eV arasında ise orta elektrofilik karakterindedir (Domingo, Chamorro & Perez, 2008).

σ elektriksel iletkenliği temsil eder ve k_B Boltzmann sabitidir ve

$$\sigma = \exp(-\mathrm{E_{boşluk}}/2\mathrm{k_B T}) \tag{3.60}$$

eşitliğinden bulunabilir.

E_{AB} organik molekül ve nanoyüzeyin oluşturduğu nanokompozitin enerjisi, E_A 2D metal nanoyüzey enerjisi ve E_B ise organik molekülün enerjisi olmak üzere, organik molekül ve 2D metal nanoyüzey arasındaki adsorpsiyon enerjisi,

$$E_{ads} = E_{AB} - (E_A + E_B) \tag{3.61}$$

eşitliği ile hesaplanır.

Bir nanokompozitin etkileşim enerjisi, $E_{etkileşim}$, sonsuz uzaklıktan iki veya daha fazla molekülü bir kompleks halinde biraraya getiren enerji değişimidir. Nanokompozitin optimizasyonundan sonra nanokompozit ile nanokompozit içindeki her bileşen için ayrı ayrı hesaplanan enerjiler arasındaki enerji farkı olarak,

$$E_{etkileşim} = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^A(A) - E_B^B(B) \tag{3.62}$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikte kullanılan üst simgeler kullanılan temel seti, alt simgeler geometriyi ve parantez içindeki simgeler dikkate alınan kimyasal sistemi belirtir.

Dipol moment bir başka önemli elektronik özelliktir. Dipol moment ne kadar büyük olursa, moleküller arası etkileşimlerin o kadar güçlü olduğu anlamı çıkarılır.

3.3. Counterpoise (CP) Metodu

Moleküler orbital (MO), elektronların bir molekül içindeki dalga benzeri davranışını tanımlayan matematiksel işlevdir. Molekülün herhangi bir yerinde bir elektron bulunması olasılığı gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri hesaplamaya yarar. Atomik orbital (AO) ise atom çekirdeği etrafında elektronun bulunma olasılığının yüksek olduğu konumu ve dalga benzeri özelliklerini tanımlayan matematiksel bir fonksiyondur. Sonuç olarak MO'lar, AO'ların lineer kombinasyonlarıdır ve bunlar da temel fonksiyonlar olarak adlandırılan diğer fonksiyonların lineer kombinasyonlarıdır. Gaussian paket programında kullanılan her bir temel set, her atom çekirdeğinde merkezlenmiş tüm AO'ların oluşturulduğu birbirine normalize olma gibi bir dizi kurala uyan bir işlevler topluluğudur. Bunların birleştirilmelerinin kanonik yolu, delokalize MO'ları verir; başka bir deyişle, bir MO aynı anda birkaç atomu kapsayan geniş bir alanı

kaplayabilir. Bir molekül boyunca bu genişleme çok önemsenmese de iki veya daha fazla moleküler parça arasındaki etkileşim enerjisinin hesaplanması, molekül 1'deki elektronların, molekül 2'den atom merkezli AO'ları (veya onları oluşturan temel işlevleri) işgal edebilmesinden kaynaklanan yapay bir ekstra stabilizasyon terimine yol açar.

Nanokompozit gibi iki veya daha fazla molekülden oluşan zayıf bağlı kümelerde, moleküller arası mesafenin kısaltılması sonucunda genellikle moleküller arası etkileşimin yapay olarak güçlendirilmesi ile karşılaşılır. Bu problem "temel set süperpozisyon hatası" (BSSE) olarak tanımlanır ve genellikle küçük temel setler için belirgindir (Sherrill, 2010; Boys & Bernardi, 1970; Brauer, Kesharwani & Martin, 2014).

Nanokompoziti (AB dimeri) oluşturan iki monomer (A ve B monomerleri) için, A monomeri B monomerine yaklaştığında, monomer A elektron dağılımını tamamlamak için B'nin ekstra temel fonksiyonlarını kullandığından, yapı yapay olarak stabilize edilmiş (ya da tam tersi de) olabilir.

A ve B monomerlerinin tanımlarında, ekstra erişilebilir temel fonksiyonların eklenmesi yoluyla yapılan iyileştirme kendi içinde bir hata değildir; hata monomerlerin tutarsız işlenmesinden kaynaklanır. Moleküller arası mesafelerin kısa olması durumunda diğer monomerden ek fonksiyonlara erişebilirler, ancak büyük moleküller arası mesafelerde, diğer monomer fonksiyonlara erişim için çok uzaktadır (örtüşen integraller çok küçüktür). Bu yüzden stabilizasyonu sağlama işlevi görür. Moleküller arası mesafe değiştikçe temel setin bu tutarsız işlevi her monomer için BSSE olur. Bu tutarsızlık mükemmel bir şekilde ortadan kaldırılsa bile, temel setin eksik olması nedeniyler hata artıkları kalacaktır. Counterpoise (CP) metodu, BSSE'yi kaldırmak için kullanılan bir düzenlemedir.

Eşitlik (3.62)'de, herhangi bir AB dimerinin düzeltilmemiş etkileşim enerjisi, dimer ile her bileşen için ayrı ayrı hesaplanan enerjiler arasındaki enerji farkı olarak verilmişti. Ancak etkileşim enerjisinin bu yöntemle hesaplanması, yukarıda açıklanan BSSE nedeniyle temel küme seçimine oldukça duyarlıdır. BSSE, dağılım etkileşimlerinin yetersiz tanımı nedeniyle küçük temel setler kullanıldığında özellikle zahmetlidir, ancak bu hatayı sadece daha büyük bir temel set seçerek tedavi etmek, önemli boyutlardaki sistemler için nadiren yararlıdır. Eşitlik (3.62)'de, E_A ve E_B'nin sırasıyla A ve B temel

seti ile, yani sadece E_{AB} için daha büyük bir temel setin (aynı anda A ve B'ninki) kullanıldığı bir eşitliktir. AB dimerinin etkileşim enerjisinin hesaplanmasında CP metodu uygulanırken öncelikle her bir monomer için,

$$E_{BSSE}(A) = E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \quad (3.63)$$

$$E_{BSSE}(B) = E_B^{AB}(B) - E_B^B(B) \quad (3.64)$$

eşitlikleri kullanılarak BSSE hesaplanır.

Eşitlik (3.63)'te kullanılan $E_A^{AB}(A)$, A monomerinin, A geometrisinde, AB dimerinin temel setinde hesaplanan enerjisini; $E_A^A(A)$ ise, A monomerinin, A geometrisinde, A monomerinin temel setinde hesaplanan enerjisini (nanokompozitten önceki optimizasyon enerjisi) ifade eder. $E_A^{AB}(A) < E_A^A(A)$ ise nanokompozit içindeki A monomeri daha kararlıdır ve $E_{BSSE}(A) < 0$ yani hata stabilize olmuş olur.

CP metodu, her bileşeni AB temel seti ile hesaplar. Eşitlik (3.62)'deki $E_A^A(A)$ ve $E_B^B(B)$ yerine $E_A^{AB}(A)$ ve $E_B^{AB}(B)$ yazılırsa,

$$\Delta E_{etkileşim}^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - E_A^{AB}(A) - E_B^{AB}(B) \quad (3.64)$$

formunda bir düzeltme elde edilir. Burada AB üst simgesi tüm optimizasyonlarda aynı temel setin kullanıldığı anlamına gelir. Bu, çekirdeği ve elektronu olmayan, ancak üzerlerinde merkezlenmiş boş temel küme fonksiyonları olan 'hayalet' atomlar kullanılarak gerçekleştirilir.

Yakın zamana kadar, bir kompleks oluştuğunda monomer geometrilerinin değişmediği varsayılarak eşitlikler yazılmıştır. Bununla birlikte, güçlü etkileşime giren moleküller için, monomerler kompleksleşme üzerine önemli ölçüde deforme olabilir. Dolayısıyla BSSE'yi ortadan kaldıran CP metodunun kullanılması önemlidir.

Gaussian'da BSSE, Boys ve Simon (Sherrill, 2010; Boys & Bernardi, 1970) tarafından geliştirilen Counterpoise yöntemi ile hesaplanır. N'nin dikkate alınacak Gaussian parçası (Gaussian Fragment) sayısı olduğu, Counterpoise=N anahtar sözcüğünü gerektirir (iki monomerli bir AB sistemi için, N=2). Koordinatlar listesindeki her atomun, hangi parçaya ait olduğu belirtilmelidir. Ayrıca, her parça ve tüm süper moleküler topluluk için yük ve çokluk belirtilmelidir.

Sonuç verileri, tüm sistem için düzeltilmemiş enerjiyi, düzeltilmiş enerjiyi ve ayrıca BSSE düzeltmesini (önceki terime eklenen verir) atomik birim (a.u.) cinsinden sağlar. Gaussian 16W, ayrıca bu değerleri kcal/mol cinsinden, önce ham (düzeltilmemiş) ve sonra düzeltilmiş 'Kompleksleşme Enerjileri' olarak sağlar.

BSSE her zaman mevcuttur ve sonlu temel kümelerin kullanımı nedeniyle tamamen ortadan kaldırılamaz, ancak CP yöntemi dahil edilirse uygun şekilde ele alınabilir.

Boys ve Bernardi'nin CP düzeltmesi, birden fazla molekül veya fragmentten oluşan herhangi bir sistemi veya nanokompoziti rahatsız eden BSSE'yi hesaba katmak için güvenilir bir strateji olarak kabul edildi. Bu düzeltme içinde, her bir bireysel yapının toplam enerjisi, kümenin temel seti içinde hesaplanır. BSSE'nin ortadan kaldırılmasının sadece korelasyon etkileşim enerjisi için geçerli olduğu vurgulanmalıdır.

Bu çalışmadaki bütün optimizasyonlar, CP düzeltmeleri, BSSE düzeltmeleri ve kompleksleşme enerji hesaplamaları Gaussian 16W programı ile gerçekleştirilmiştir. Gauss View yazılımında, 2 Gauss parçası olarak nanoyüzey ve organik molekül seçildi. Düzeltilmiş kompleksleşme enerjisi, CP yaklaşımıyla hesaplanan bir değerdir ve bağlanma yetenekleri ile paralellik göstermektedir. Ham (düzeltilmemiş) kompleksleşme enerjisi, CP düzeltmesi içermez. CP düzeltmesi, BSSE'nin kaldırılması için bir yöntemdir. Düzeltilmiş ve ham kompleksleşme enerjisi arasındaki boşluk BSSE enerjisine eşittir.

3.4. Durum Yoğunluğu (DOS)

Durum yoğunluğu (Density of States: DOS), enerjinin bir fonksiyonu olarak bir malzemedeki enerji birimi başına elektronik durum sayısını temsil eden bir katı hal fiziği terimidir. DOS bir eğri haritası olarak çizilebilir. İzole bir sistemde (molekül gibi) enerji seviyeleri kesiklidir,

Katı bir sistemde N(E) durumların toplam yoğunluğu ise N(E)dE, sonsuz küçük enerji aralığı dE'deki tek elektronlu seviyelerin sayısını gösterir. E enerjisindeki durumların toplam yoğunluğu (TDOS)

$$N(\mathrm{E}) = \sum_{\mathrm{i}} \delta(\mathrm{E} - \epsilon_{\mathrm{i}}) \qquad (3.65)$$

şeklindedir. Burada ϵ_i bir elektronun enerjisini ifade eder. Bu eşitliğin bir enerji aralığı üzerinden integrali bu aralıktaki elektron durumlarının sayısını verir. Böylece belirli bir enerji aralığındaki orbitallerin karakteri çok basit bir şekilde görülebilir. Ayrıca kısmi durum yoğunluğu (PDOS) ile hangi orbitallerde (hangi enerjilerde) belirli temel fonksiyonların veya parça orbitallerinin büyük katkı sağladığı da tespit edilebilir (https://www.scm.com/doc/ADF/Input/DOS.html#ref1).

3.5. Mulliken Yükleri

Mulliken yükler, 1955 yılında Robert S. Mulliken tarafından moleküler orbitalleri baz alarak geliştirilen, atomik orbitallerin lineer kombinasyonu ile hesaplanan atomlar üzerindeki kısmi yüklerdir (Mulliken, 1952). Mulliken yüklerinin hesaplanması, molekülün elektrofilik ve nükleofilik olan bölgelerinin öngörülmesi bakımından kuantum kimyasal hesaplamalar içinde önemli bir yer tutar. Molekülün polarizasyon, elektronik yapısı, atomik yapıların dipol momenti, atomlar üzerindeki yük dağılımı, moleküldeki yük transferini sağlayan verici ve alıcı çiftleri ve moleküler yapıların farklı özellikleri hakkında geniş biçimde bilgi sağladığı için çok yaygın olarak kullanılan bir analizdir (Küçükterzi, 2020).

3.6. Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP)

Moleküler elektrostatik potansiyel (MEP), Mulliken atomik yüklerinden türetilir ve bir molekülün pozitif ve negatif yüklü elektrostatik potansiyel bölgesini tanımlar. Kırmızı renk, minimum elektrostatik potansiyel anlamına gelir ve negatif yükler esas olarak bu atomlar üzerinde lokalizedir ve bu atomlar molekülleri nano tabakalara doğru çeker. Mavi renk, maksimum elektrostatik potansiyel bölgesini tanımlar ve bir nükleofilik çekim görevi görür. (Priyal, Rao, Chalapathi & Veeraiah, 2018; Tomasi, Mennuci & Cammi, 1996)

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

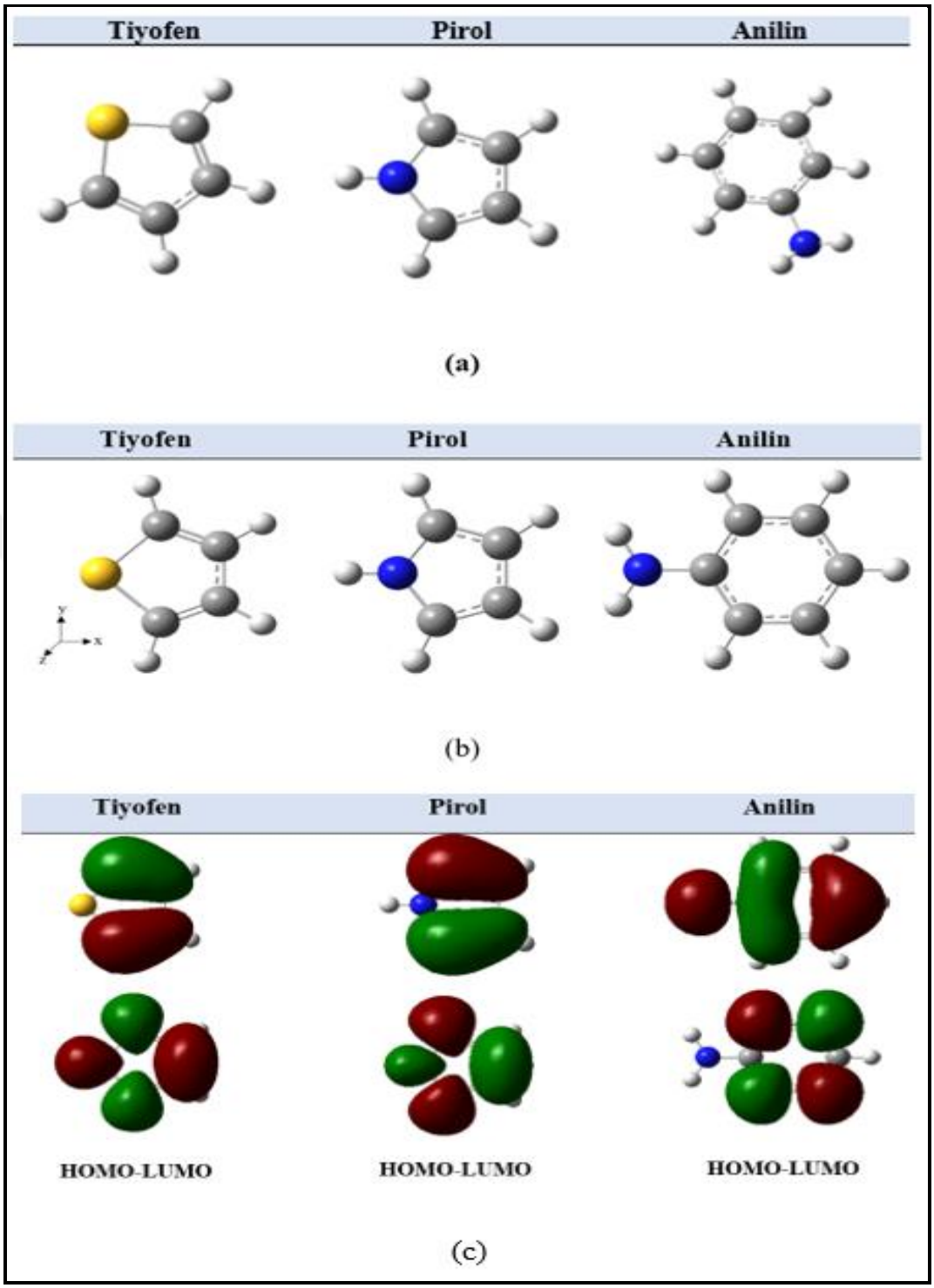
Bu tez çalışmasında, tiyofen, pirol ve anilin iletken organik moleküllerinin, altın (Au), gümüş (Ag) ve bakır (Cu) 2D metal nanometaryel üzerinde adsorpsiyonu ile oluşturulan nanokompozit malzemelerin yapısal ve elektronik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi hesaplamaları ile incelenmiştir.

Hesaplamalar, Gaussian 16W ve Gauss View6 (https://gaussian.com/) paket programlarında DFT ile B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ve LanL2DZ temel seti kullanılarak yapılmıştır.

4.1. Tiyofen, Pirol ve Anilin İletken Organik Molekülleri

Bu tez çalışmasında nanokompozitlerin tasarımında kullanılan organik moleküller karbon ve hidrojen atomlarının yanısıra heteroatom olarak adlandırılan kükürt (S) ve azot (N) atomlarından oluşan tiyofen (C_4H_4S), pirol (C_4H_5N) ve anilin (C_6H_7N veya $C_6H_5NH_2$)'dir.

Bu organik moleküllerin Gauss View6 programı ile oluşturulan geometrik optimizasyondan önceki dumları Şekil 4.1.a'da, DFT ile B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile yapılan geometrik optimizasyondan sonraki ve HOMO-LUMO durumları ise Şekil 4.1.b ve Şekil 4.1.c'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin **a)** Optimizasyondan önce **b)** Optimizasyondan sonra ve **c)** HOMO-LUMO durumları gösterimi

Optimize edilen moleküllerin HOMO ve LUMO enerjilerinden elde edilen elektronik özellikleri Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin elektronik özellikleri

B3LYP	Tiyofen	Pirol	Anilin
LUMO (eV)	-0,71	0,84	0,005
HOMO (eV)	-6,66	-5,78	-5,34
$E_{boşluk}$ (eV)	5,95	6,61	5,34
η (eV)	2,97	3,31	2,67
μ (eV)	-3,68	-2,47	-2,67
ΔN	1,24	0,75	1,00
ω (eV)	2,28	0,92	1,33
σ	$6,22x10^{-51}$	$1,58x10^{-56}$	$8,54x10^{-46}$
S	0,34	0,30	0,38

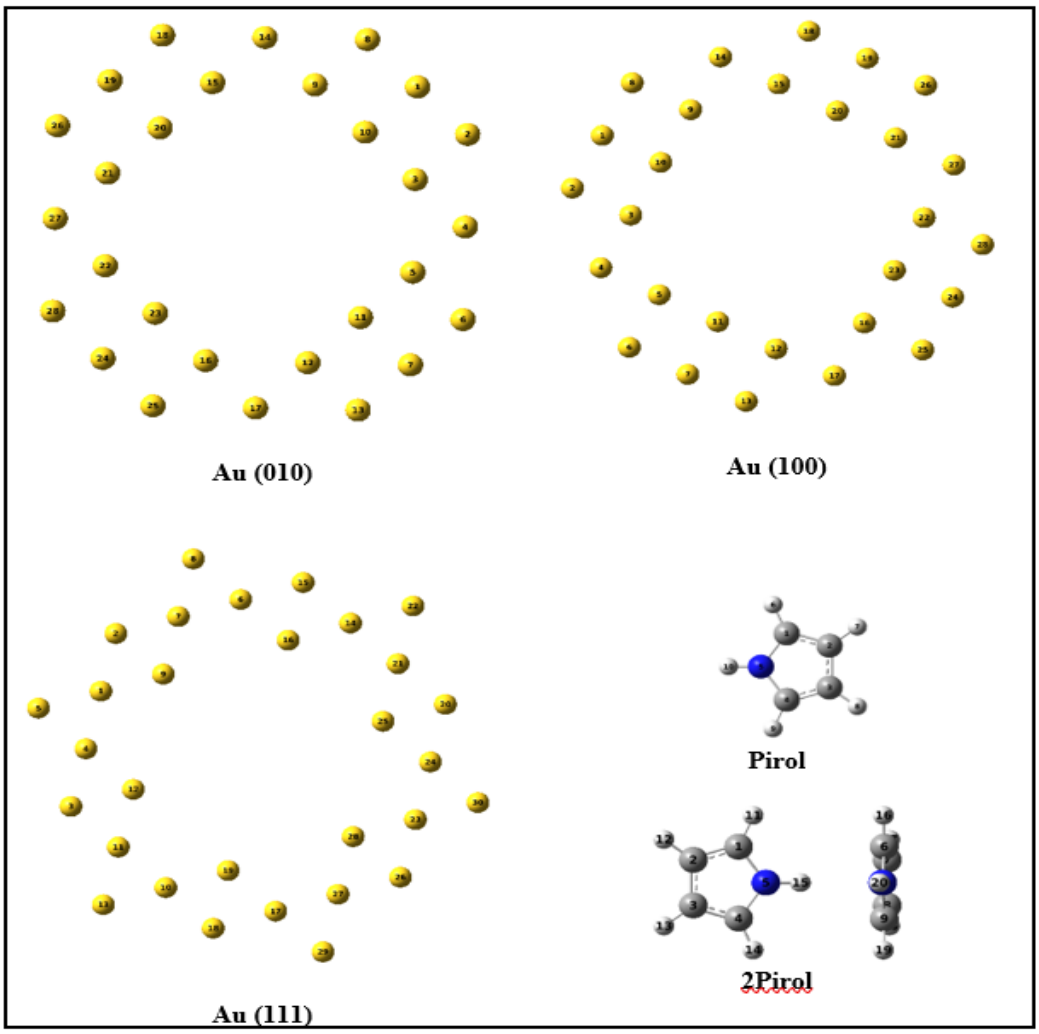
Buna göre, tiyofen, pirol ve anilinin HOMO ve LUMO arasındaki enerji farkı sırasıyla 5.95eV, 6.61eV ve 5.34eV olarak hesaplanmıştır. Moleküllerin kimyasal sertlikleri de boşluk enerjileri ile paralellik göstermekte olup tiyofen için 2.97eV, pirol için 3.31eV ve anilin için 2.67eV'tur. Elektron alma kabiliyetlerini ifade eden elektrofiliklik indeksi ise üç molekül arasında tiyofenin 2.28eV ile daha fazla elektron almaya istekli olduğunu göstermektedir. Pirol ve anilinin elektrofiliklik indeksi ise sırasıyla 0.92eV ve 1.33eV'dir. Bu durumda üç organik molekül arasında en iyi iletkenlik özelliğine sahip olan anilin molekülüdür.

4.2. Yüzey Merkezli Kübik (fcc) Altın, Gümüş ve Bakır Nanokompozitleri

Bu çalışmada, yüzey merkezli kübik (fcc) yapıdaki Au (010), Au (111), Ag (111), Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinde, tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin adsorpsiyonu için tasarlanan nanokompozit yapıların geometrik optimizasyonu yapıldı. TÜBAP projesi ile temin edilen Gaussian 16W programında yapılan optimizasyon sonucunda, yapıların elektronik özellikleri ile adsorpsiyon ve kompleksleşme enerjileri belirlendi.

4.2.1. İçi Boş Au (010)/Pirol, Au (111)/Pirol ve Au (100)/Pirol Nanokompozitleri

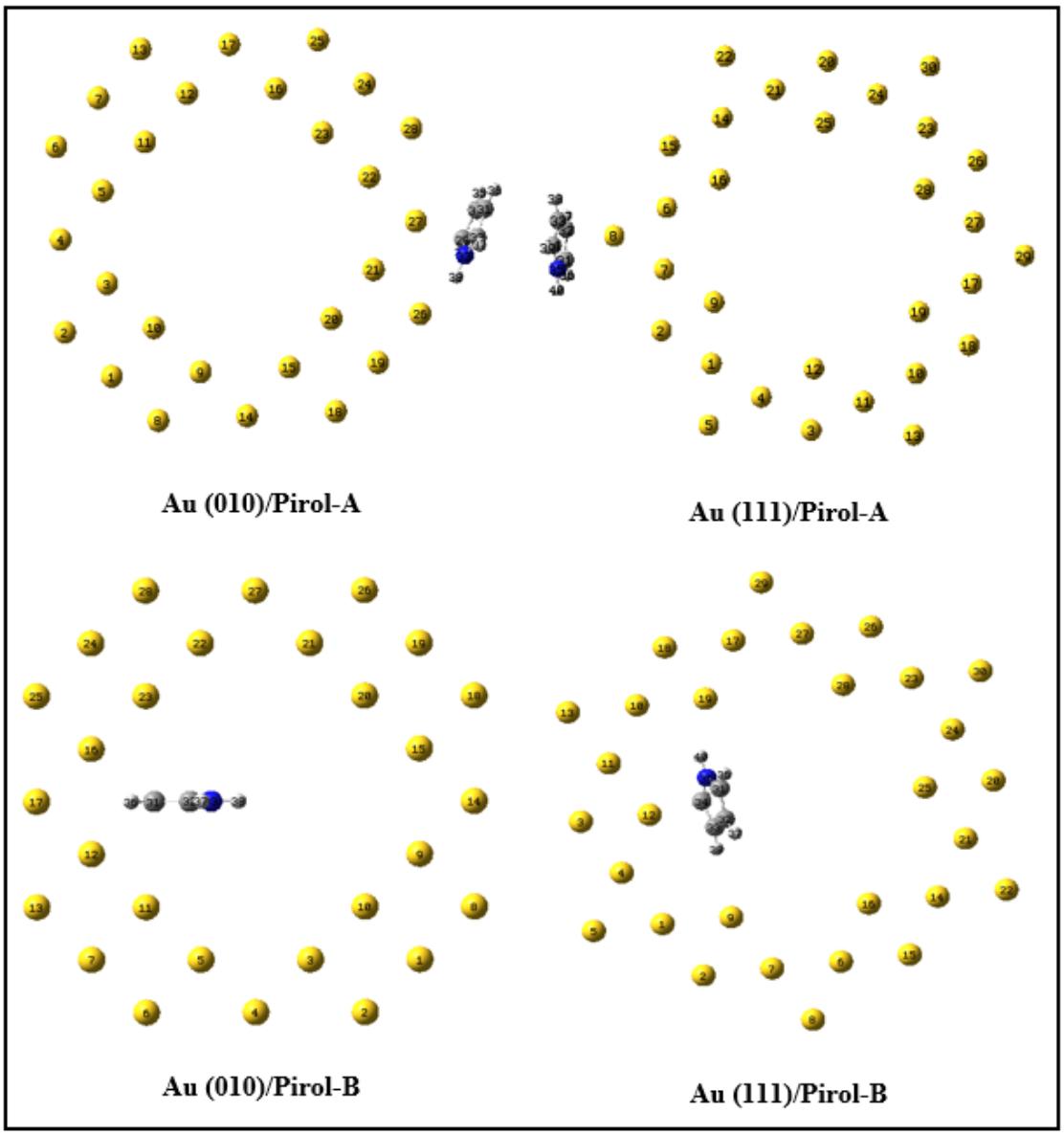
Bu bölümde, 2nm boyutunda içi boş Au (100), Au (010) ve Au (111) yüzeylerinin ortasına ve yanlarına pirol molekülü yerleştirilerek Altın/Pirol nanokompozit formları oluşturuldu. İçi boş 2D Au nanoyüzey ile pirol molekülü arasındaki arayüzey etkileşim hesaplamaları yapılarak nanokompozitlerin elektronik özellikleri incelendi. Nanokompozitlerin tasarlanması için ayrı ayrı optimize edilen içi boş Au (100), Au (010) ve Au (111) yüzeyleri ve pirol molekülünün optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: İçi boş Au (100), Au (010) ve Au (111) yüzeyleri ve pirol molekülünün optimizasyondan sonraki durumları

a) İçi Boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol Nanokompozitleri

Bu çalışmada, pirol molekülünün Au yüzeylerine dışarıdan yaklaştırılarak yerleştirildiği nanokompozitler Au (010)/Pirol-A ve Au (111)/Pirol-A olarak; pirol molekülünün Au yüzeylerinin ortasına yerleştirildiği nanokompozitler ise Au (010)/Pirol-B ve Au (111)/Pirol-B olarak adlandırılmıştır. Çalışılan yapıların optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin optimizasyondan sonraki durumlarının gösterimi

Nanokompozitler, Gaussian 16W programında DFT ile B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile optimize edildi. Çalışılan yapıların optimizasyon sonucunda HOMO-LUMO enerjileri ve bu enerjileri kullanılarak hesaplanan boşluk enerjisi ve yüzde değişimi, kimyasal sertlik ve potansiyel, maksimum yük transferi, elektrofiliklik indeksi, iletkenlik ve duyarlılık gibi elektronik özellikleri Tablo 4.2'te listelenmiştir.

Tablo 4.2: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin elektronik özellikleri

	Pirol	Au (010)	Au (111)	Au (010)/Pirol A	Au (010)/Pirol B	Au (111)/Pirol A	Au (111)/Pirol B
E_{HOMO} (eV)	-5,78	-5,80	-5,18	-5,66	-5,72	-4,98	-5,11
E_{LUMO} (eV)	0,84	-5,55	-4,86	-5,33	-5,48	-4,67	-4,88
$E_{Boşluk}$ (eV)	6,61	0,25	0,31	0,32	0,24	0,32	0,23
$\%\Delta E_{Boşluk}$	-----	------	-----	28,00	-3,14	1,04	-27,34
μ	-2,47	-5,68	-5,02	-5,50	-5,60	-4,83	-4,99
η	3,31	0,13	0,16	0,16	0,12	0,16	0,11
ΔN	0,75	46,00	32,02	34,11	45,92	30,47	43,84
ω	0,92	127,97	80,34	93,73	128,53	73,52	109,42
σ	0,000	0,008	0,002	0,002	0,009	0,002	0,01
S	0,30	7,95	6,38	6,21	8,20	6,31	8,78

Tablo 4.2'ye göre, küçük boşluk enerjisine sahip içi boş Au (010) nanoyüzeyi uyarma için küçük enerjiye ihtiyaç duyduğundan, büyük bir enerji aralığına sahip Au (111) nanoyüzeyinden daha polarize edilebilir. Ancak pirol molekülü aralarında en sert yapıdır. Tablo 4.2'den, Au (010)/Pirol A ve B nanokompozitlerinin boşluk enerjileri 0,32eV ve 0,24 eV'dir; Au (111)/Pirol A ve B nanokompozitlerinin boşluk enerjileri sırasıyla 0,32eV ve 0,23eV'dir. Pirolün, Au (010) ve Au (111) nanoyüzeylerinin merkezine yerleştirildiği nanokompozitlerin yüksek iletkenliğe sahip olduğu ve Au (111)/Pirol-B'nin bunlar arasında en iletken nanokompozit olduğu görülmektedir. Diğer bir deyişle, organik pirol molekülünün nanoyüzeylerin merkezine yerleştirilmesiyle elde edilen içi boş nanokompozitin iletkenliği, diğerinden daha fazladır.

İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin geometrik optimizasyonundan elde edilen optimizasyon enerjileri ve bu enerjiler kullanılarak Eşitlik 3.61 ile hesaplanan adsorpsiyon enerjileri Tablo 4.3'te sunulmuştur.

Tablo 4.3: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin optimizasyon ve adsorpsiyon enerjileri ve dipole momentleri

	Pirol	Au (010)	Au (111)	Au (010)/Pirol A	Au (010)/Pirol B	Au (111)/Pirol A	Au (111)/Pirol B
E_{Opt} (eV)	-5718,17	-103229,77	-110606,33	-108948,62	-108948,27	-116325,35	-116325,35
E_{Ads} (eV)	-	-	-	-0,69	-0,34	-0,86	-0,85
Dipole Moment (Debye)	1,964	0,045	0,018	9,423	2,907	13,842	3,096

Organik pirol molekülünün konumu, arayüzey etkileşimini derinden etkiledi. Au (010)/Pirol nanokompozitlerinin A ve B formları için adsorpsiyon enerjileri arasında açıkça görülen fark, Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin A ve B formu arasında görülmemektedir. Bu durum, Au (111) nanoyüzeylerinin daha sıkı bağlanma yapısından kaynaklanabilir.

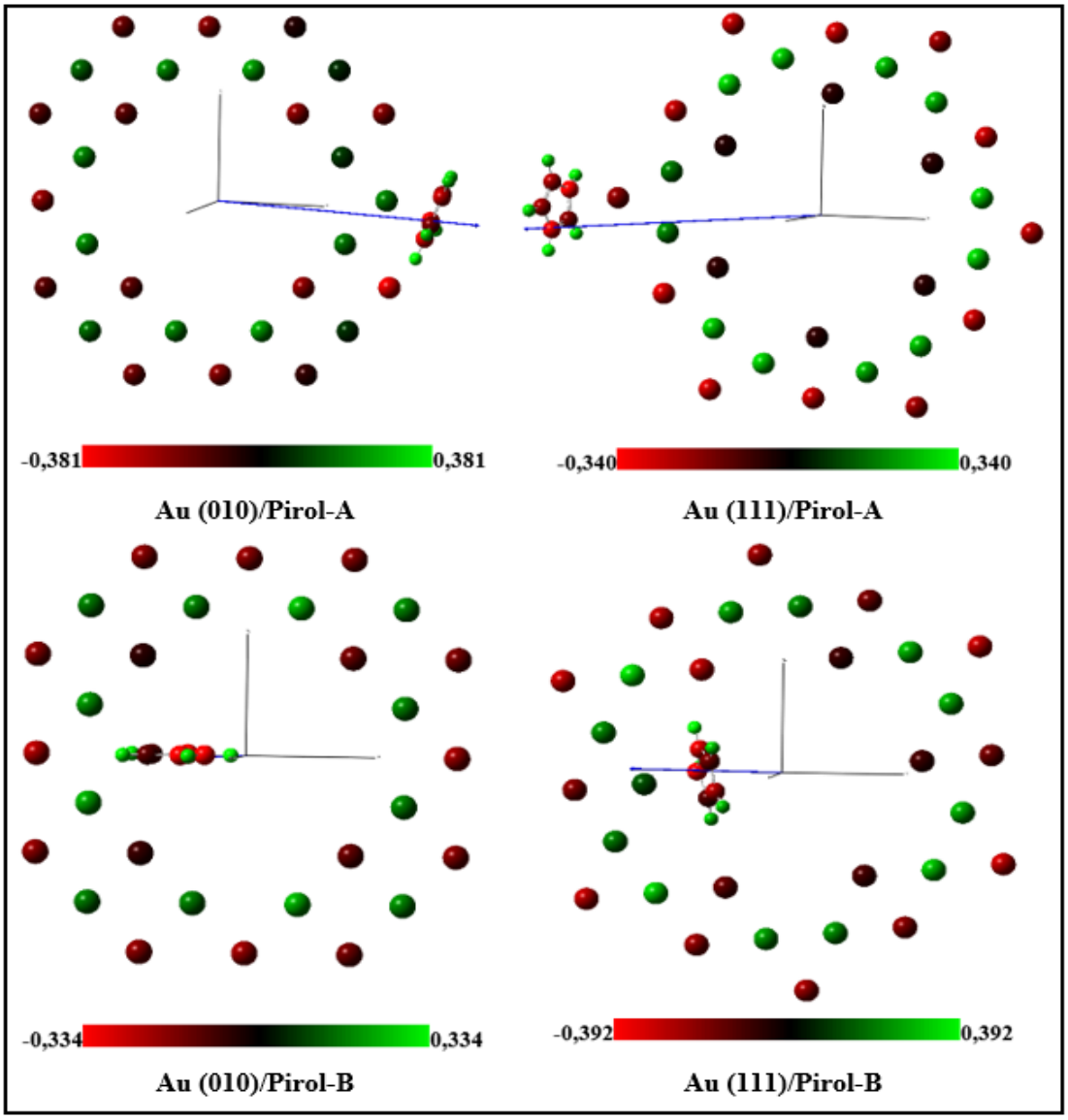
Tablo 4.3'te görüldüğü gibi, Au (010)/Pirol A ve B nanokompozitlerinin dipol momentleri 9.423 Debye ve 2.907 Debye'dir; Au (111)/Pirol A ve B nanokompozitlerininki sırasıyla 13.842 Debye ve 3.096 Debye'dir. Sonuç olarak, Au (111)/Pirol nanokompozitinin en büyük dipol momente sahip olması, moleküller arası etkileşimlerin daha güçlü olduğunu göstermektedir.

Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitleri ile Au (010) ve Au (111) nanoyüzeylerinin arasındaki Mulliken popülasyon analizinden hesaplanan doğal atomik yük değerlerinin karşılaştırılması Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin Mulliken yükleri

	Au (010)	Au (010)/Pirol-A	Au (010)/Pirol -B	Au (111)	Au (111)/Pirol-A	Au (111)/Pirol-B
Au1	0,054556	0,13512	0,135309	0,216481	0,227861	0,258247
Au2	-0,084197	-0,11077	-0,1165	-0,21747	-0,2435	-0,25049
Au3	0,196427	0,173987	0,170844	-0,21731	-0,2244	-0,18193
Au4	-0,10603	-0,18673	-0,17299	0,215846	0,231365	0,134124
Au5	0,199773	0,167825	0,096742	-0,18083	-0,23193	-0,19236
Au6	-0,074636	-0,11348	-0,16436	0,217684	0,137114	0,223214
Au7	0,056365	0,129476	0,140548	0,218184	0,152254	0,236352
Au8	-0,078235	-0,14541	-0,156	-0,1825	-0,16038	-0,21895
Au9	0,198308	0,171653	0,189345	-0,03544	-0,05278	-0,14058
Au10	-0,184719	-0,11947	-0,142	0,218814	0,207787	0,291928
Au11	-0,180619	-0,11669	-0,04279	0,218323	0,197887	0,141803
Au12	0,193269	0,168751	0,208202	-0,03546	-0,05172	0,143606
Au13	-0,088463	-0,13395	-0,13273	-0,18279	-0,17952	-0,2144
Au14	-0,10812	-0,16723	-0,13257	0,216177	0,236648	0,173536
Au15	0,199341	0,201787	0,189405	-0,21712	-0,21335	-0,20191
Au16	0,194606	0,194327	0,208898	-0,03523	-0,04057	-0,05383
Au17	-0,098352	-0,16566	-0,20016	0,215513	0,229058	0,24021
Au18	-0,075256	-0,0658	-0,15616	-0,21777	-0,22345	-0,29554
Au19	0,055196	0,061933	0,135051	-0,03566	-0,04969	-0,23344
Au20	-0,184846	-0,18569	-0,14265	-0,21802	-0,22854	-0,2397
Au21	0,195036	0,150152	0,171111	0,216231	0,229051	0,232509
Au22	0,198499	0,073769	0,096231	-0,18065	-0,22388	-0,17857
Au23	-0,181099	-0,18254	-0,04192	0,218049	0,204457	0,175599
Au24	0,057051	0,051425	0,140624	0,218951	0,206379	0,275385
Au25	-0,085755	-0,04426	-0,13262	-0,03595	-0,05246	-0,07469
Au26	-0,087484	-0,28975	-0,11647	-0,21642	-0,22413	-0,16539
Au27	-0,102652	0,1588	-0,17287	0,21486	0,231712	0,169195
Au28	-0,077964	-0,17325	-0,16476	-0,03415	-0,05083	-0,04575
Au29				-0,17981	-0,20814	-0,1895
Au30				-0,18256	-0,17903	-0,2121
Au Atomlarının Net Mulliken Atom Yükleri						
	0 e^-	-0,36166 e^-	-0,30524 e^-	0 e^-	-0,34673 e^-	-0,39342 e^-

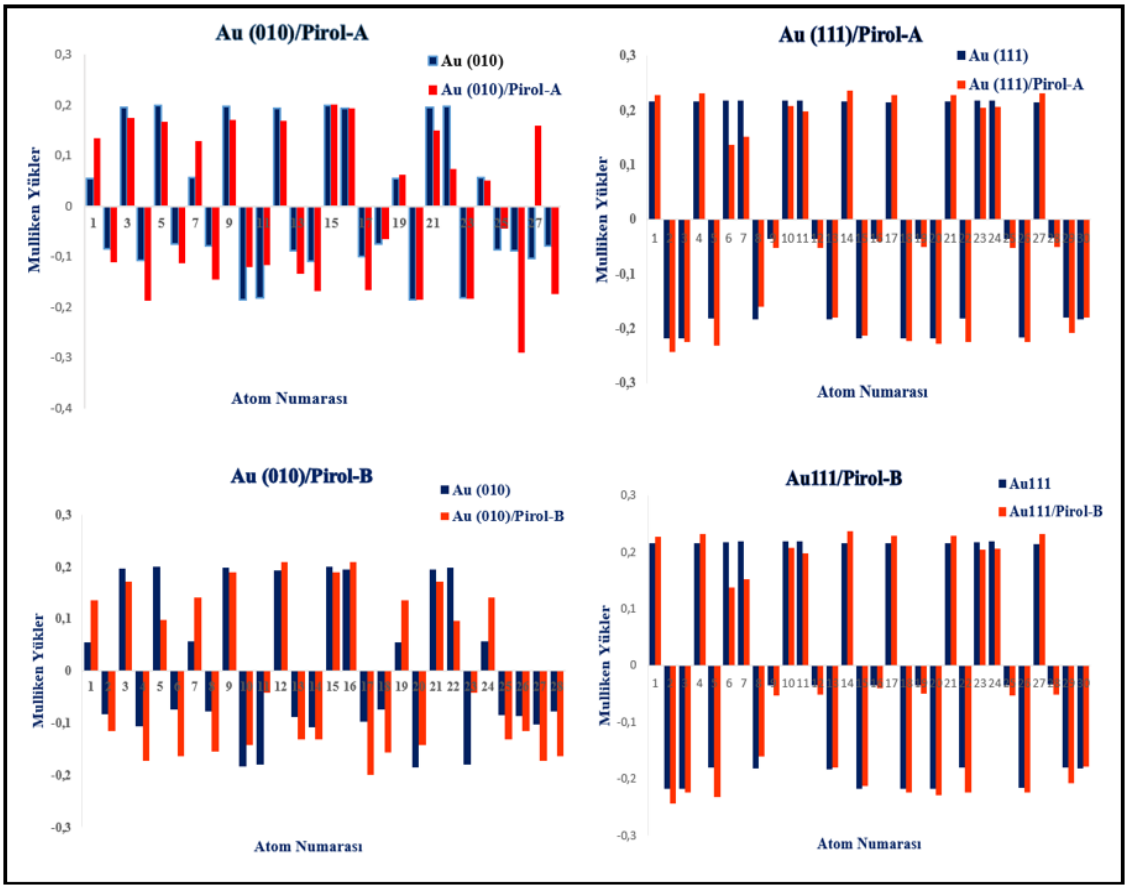
Tablo 4.4'ten, Au (010) ve Au (111) için net Mulliken atomik yük değeri 0e-'dir. Ancak Au (010)/Pirol-A ve Au (111)/Pirol-A nanokompozitleri için sırasıyla -0.36166e$^-$ ve -0.34673e$^-$'dir. Au (010)/Pirol-B ve Au (111)/Pirol-B nanokompozitleri için ise sırasıyla -0.30524e$^-$ ve -0.39342e$^-$'dir. Mulliken yüklerinin toplamı da sıfıra eşittir. Sonuç olarak, pirol molekülünün eklenmesiyle içi boş Au nanoyüzeylerin net Mulliken atomik yük değerinin arttığı tespit edilmiştir. Nanokompozitlere ait Mulliken yük dağılımları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin Mulliken yükleri

Tablo 4.4’te de görüldüğü gibi, Au (010) nanoyüzeyinde, Au5 atomu 0.199773e^- ile en yüksek pozitif yüke, Au20 atomu ise -0.184846e^- ile en yüksek negatif yüke sahiptir. Au (010)/Pirol-A nanokompozitinde ise en yüksek pozitif ve negatif yüklere sahip atomların, pirol molekülüne en yakın olup daha fazla etkilenen Au15 ve Au26 olduğu görülmektedir. Pirol molekülüne yakınlığı nedeniyle Au27 atomunun yükünün de negatiften pozitife değiştiği görülmektedir. Au (010)/Pirol-B nanokompozitinde ise Şekil 4.4’te görüldüğü gibi pirol molekülüne daha yakın olan Au16 ve Au17 atomları sırasıyla en büyük pozitif ve negatif yüklere sahiptir.

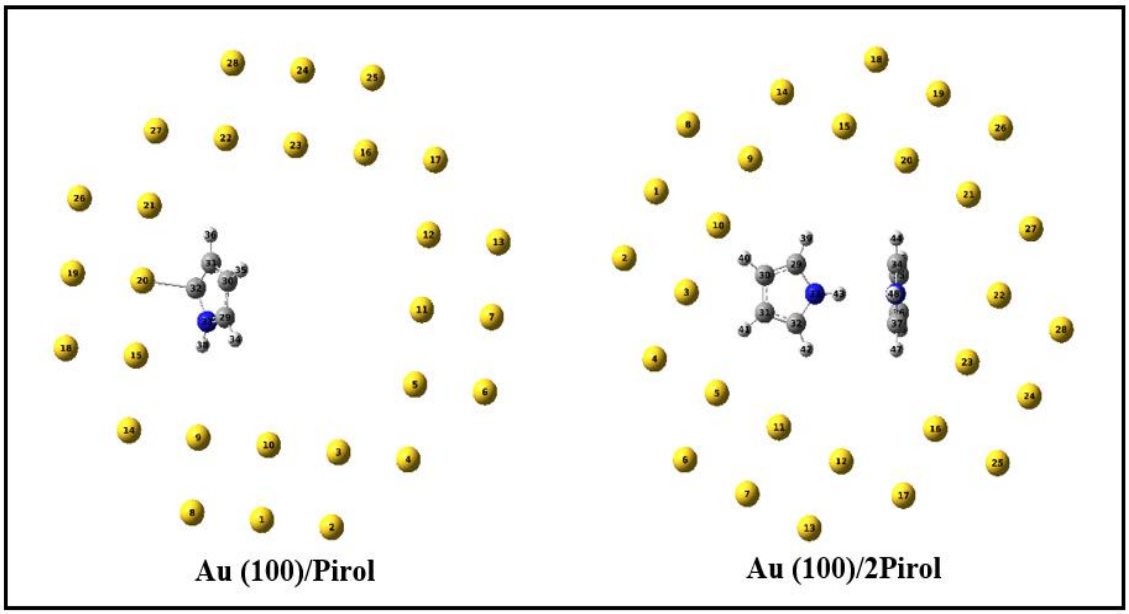
Au (111) nanoyüzeyinin Au24 ve Au20 atomları sırasıyla en büyük pozitif ve negatif yüklere sahiptir. Au (111)/Pirol-A ve Au (111)/Pirol-B nanokompozitlerinin en büyük pozitif ve negatif yüklere sahip atomları sırasıyla Au14 ve Au2 ile Au10 ve Au18'dir. Pirol molekülünün ortasına yerleştirildiği Au (111) nanoyüzeyinin Au12 atomunun yükünün negatiften pozitife dönüştüğünü belirtmekte fayda var, çünkü Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, Au12 pirol molekülünün karşısında bulunan en yakın atomdur. Mulliken yüklerin analizi Şekil 4.5'te grafik biçiminde daha iyi temsil edilebilir.



Şekil 4.5: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin Mulliken popülasyonu analiz grafikleri

b) İçi Boş Au (100)/Pirol Nanokompozitleri

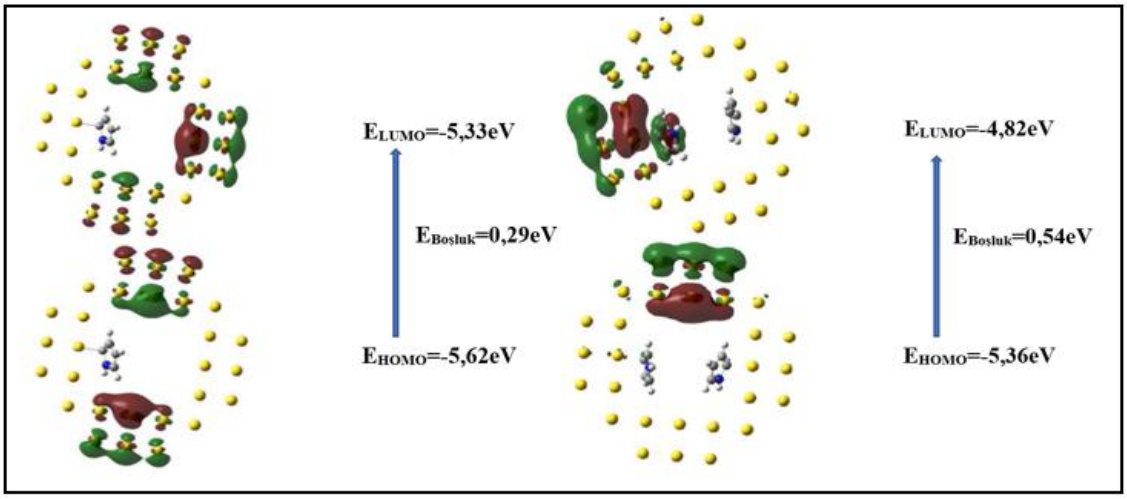
Çalışmanın bu bölümünde, pirol moleküllerinin içi boş Au (100) nanoyüzeyleri içine yerleştirilerek oluşturulmuş, Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin elektronik özellikleri ve adsorpsiyon enerjileri incelenmiştir. (Dalgıç, Yavuz, Dalgıç, & Kandemirli, 2019) Nanokompozitlerin optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: İçi boş Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin optimizasyondan sonraki durumları

Gaussian programında DFT ile B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile optimize edilen nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumları ve enerjileri Şekil 4.7'de sunulmuştur.

Tek pirol molekülü ile oluşturulan Au (100)/Pirol nanokompozitinin HOMO enerjisi -5.62eV, LUMO enerjisi ise -5.33eV ve ikisi arasındaki fark ise 0.29eV'dur. İki pirol moleküllü Au (100)/2Pirol nanokompozitinin ise HOMO, LUMO ve boşluk enerjileri sırasıyla -5.36eV, -4.82eV ve 0.54eV olarak belirlendi. Bu durmda pirol sayısının artmasıyla nanokompozitin iletkenliğinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.7: İçi boş Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi

HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanan boşluk enerjisi ve yüzde değişimi, kimyasal sertlik ve potansiyel, maksimum yük transferi, elektrofiliklik indeksi, iletkenlik ve duyarlılık gibi elektronik özellikleri Tablo 4.5'te listelenmiştir.

Tablo 4.5: İçi boş Au (100)/Pirol ve Au (100)/2Pirol nanokompozitlerinin elektronik özellikleri

	Pirol	Au (100)/Pirol	Au (100)/2Pirol
LUMO (eV)	0,84	-5,33	-4,82
HOMO (eV)	-5,78	-5,62	-5,36
$E_{boşluk}$ (eV)	6,61	0,29	0,54
η (eV)	3,31	0,14	0,27
μ (eV)	-2,47	-5,47	-5,09
ΔN	0,75	38,39	18,95
ω (eV)	0,92	105,08	48,20
σ	$1,58x10^{-56}$	$3,92x10^{-3}$	$2,93x10^{-5}$
S	0,30	7,01	3,72

Tablo 4.5'de görüldüğü gibi, tek pirol moleküllü nanokompozitinin kimyasal sertliği 0.14eV iken daha HOMO ve LUMO değerleri arasında daha büyük farka sahip çift pirol moleküllü nanokompozit daha büyük kimyasal sertliğe sahiptir. Molekül sayısının artmasıyla iletkenliğin azaldığı nanokompozitlerin iletkenlik değerlerinde de görülmektedir. Kimyasal potansiyel (μ), negatif elektronegatiflik (-χ) olarak tanımlanır. Yapıların elektronegatiflik (χ) değerleri, sisteme çok az miktarda elektronik yük eklendiğinde enerji azalması olarak görülebilir. Çalışılan nanokompozitlerin μ değerleri de sırasıyla -5.47eV ve -5.09eV olarak listelenmiştir.

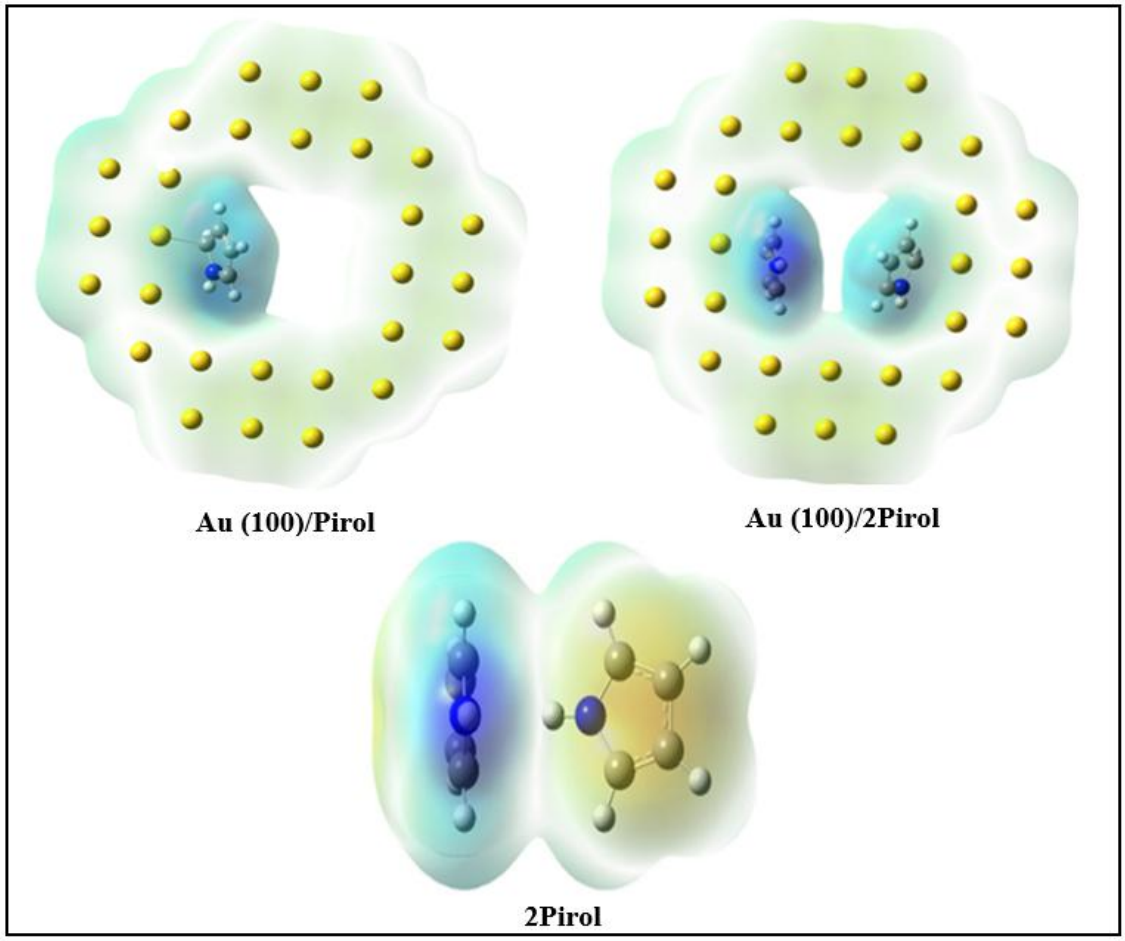
İçi boş Au (100) nanoyüzeylerinin, pirol moleküllerinin ve oluşturdukları nanokompozitlerin optimizasyon enerjileri ve hesaplanan adsorpsiyon enerjileri Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6: İçi boş Au (010)/Pirol ve Au (111)/Pirol nanokompozitlerinin optimizasyon ve adsorpsiyon enerjileri

	Pirol	2Pirol	Au (100)	Au (100)/Pirol	Au (100)/2Pirol
E_{Opt} (eV)	-5718,17	-11436,51	-103229,81	-108948,92	-114667,88
E_{Ads} (eV)	-	-	-	-0,94	-0,78

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi, molekül sayısı arayüzey etkileşimini etkilemiştir. Tek pirol molekülü, iki pirol molekülüne göre daha güçlü bir etkileşim göstermiştir. Pirol ile içi boş Au (100) nanoyüzeyi arasındaki arayüzey etkileşimini anlamak içi boş tek katmanlı Au (100)/polimer nanokompozitlerinin imalatına rehberlik etmesi bakımından faydalıdır. Hesaplanan enerji değerleri birbiriyle ve literatürdeki deneylerle elde edilen değerlerle uyumludur (Jain, Jadon & Pawaiya, 2017).

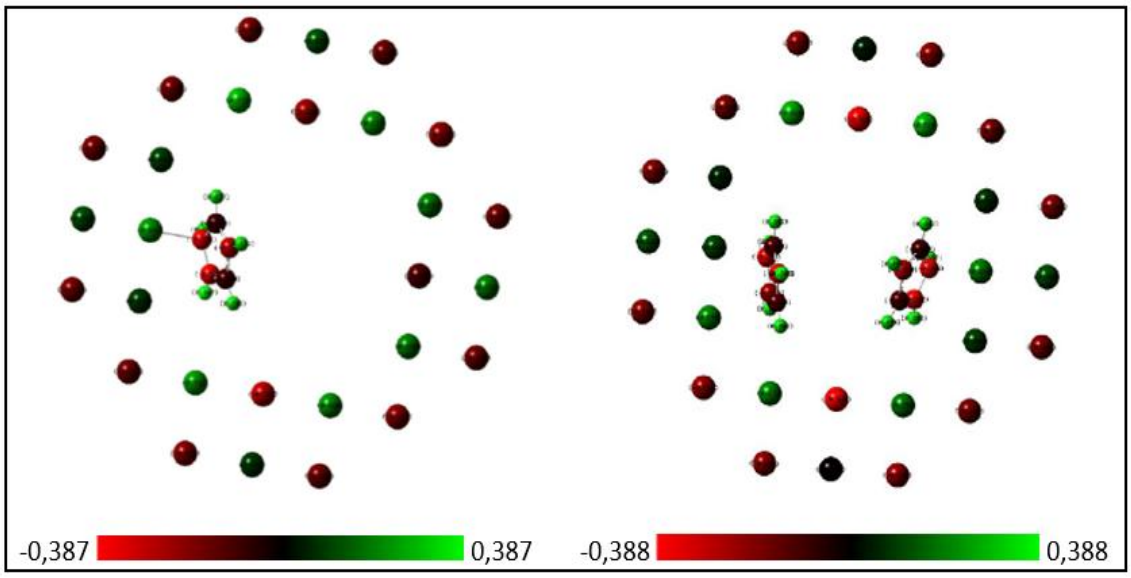
Bu bölümde çalışılan hibrit yapıların moleküler elektrostatik potansiyelini (MEP) hesapladık. MEP çalışmaları, B3LYP-LanL2DZ temel seti kullanılarak gerçekleştirildi ve pirol ile içi boş Au (100)/Pirol nanokompozitlerine ait MEP Şekil 4.8'de sunuldu.



Şekil 4.8: Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları

Elektrostatik potansiyel (ESP) haritasında, kırmızıdan maviye doğru tüm renkler kullanılırken her bir renk farklı bir ESP değerini gösterir. Kırmızı renk negatif yük bölgeleriyle, mavi renk ise pozitif yük bölgeleriyle ilgilidir. Potansiyel kırmızıdan maviye doğru artar. Şekil 4.8'deki pirol çiftinin MEP haritasında, sağ tarafta yer alan molekülde kısmen negatif bölgenin, sol taraftaki molekülün merkezinde ise maksimum pozitif bölgenin yoğunlaştığı görülmektedir.

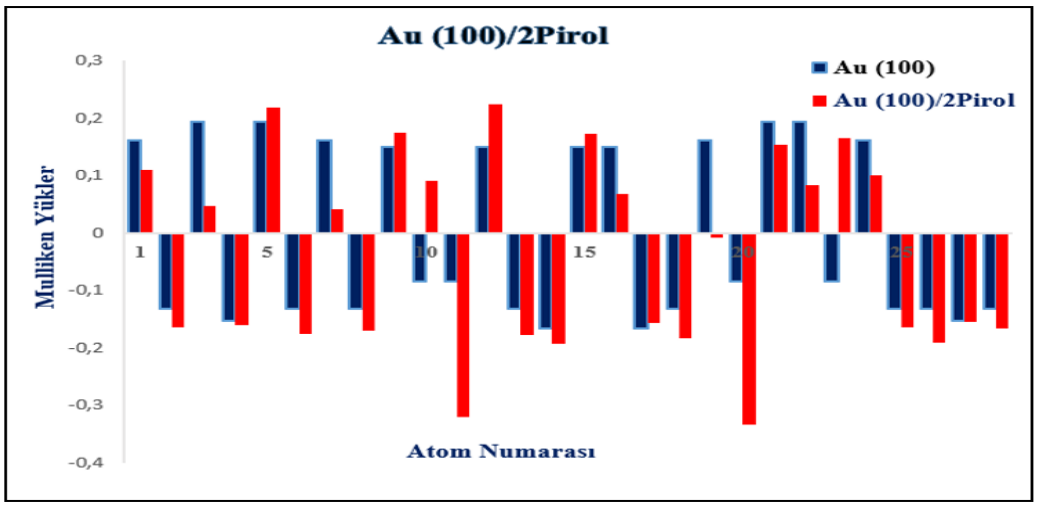
Atomik yüklerin hesaplanması, sistemin kuantum mekaniksel hesaplamalarında kilit bir rol oynar. Çünkü sistemin elektronik yapısı gibi sistemin birçok özelliğini etkilerler. Şekil 4.9'daki nanokompozitlerin Mulliken yük dağılımları gösterilmiştir.



Şekil 4.9: Nanokompozitlerin Mulliken yük dağılımlarının gösterimi

Mulliken atom yüklerinin toplamı da sıfıra eşittir. Au (100)/Pirol nanokompoziti için nanoyüzeydeki Au atomlarının Mulliken atomik net yük değeri -0,525941 ē, Au (100)/2Pirol nanokompozitinde ise -0,533856ē 'dir. Böylece, Mulliken atomik net yük değeri içi boş Au (100) nanoyüzeyinin -0,525941ē'den -0,533856ē'ye pirol moleküllerinin eklenmesiyle değişmektedir.

Pirol molekülü eklenmeden önceki Au (100) nanoyüzeyi ile Au (100)/2Pirol nanokompozitinin nanoyüzeyi arasındaki Mulliken popülasyon analizinden hesaplanan doğal atomik yük değerlerinin karşılaştırması Şekil 4.10'da ve Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.10: İçi boş Au (100)/2Pirol nanokompozitinin Mulliken popülasyonu analiz grafiği

İçi boş Au (100) nanoyüzeyinde Au3, Au5, Au21 ve Au22 altın atomlarının büyük pozitif yüklere sahip olduğu, Au2, Au12, Au14, Au17 ve Au27'nin de büyük negatif net yüklere sahip olduğu kaydedilmiştir.

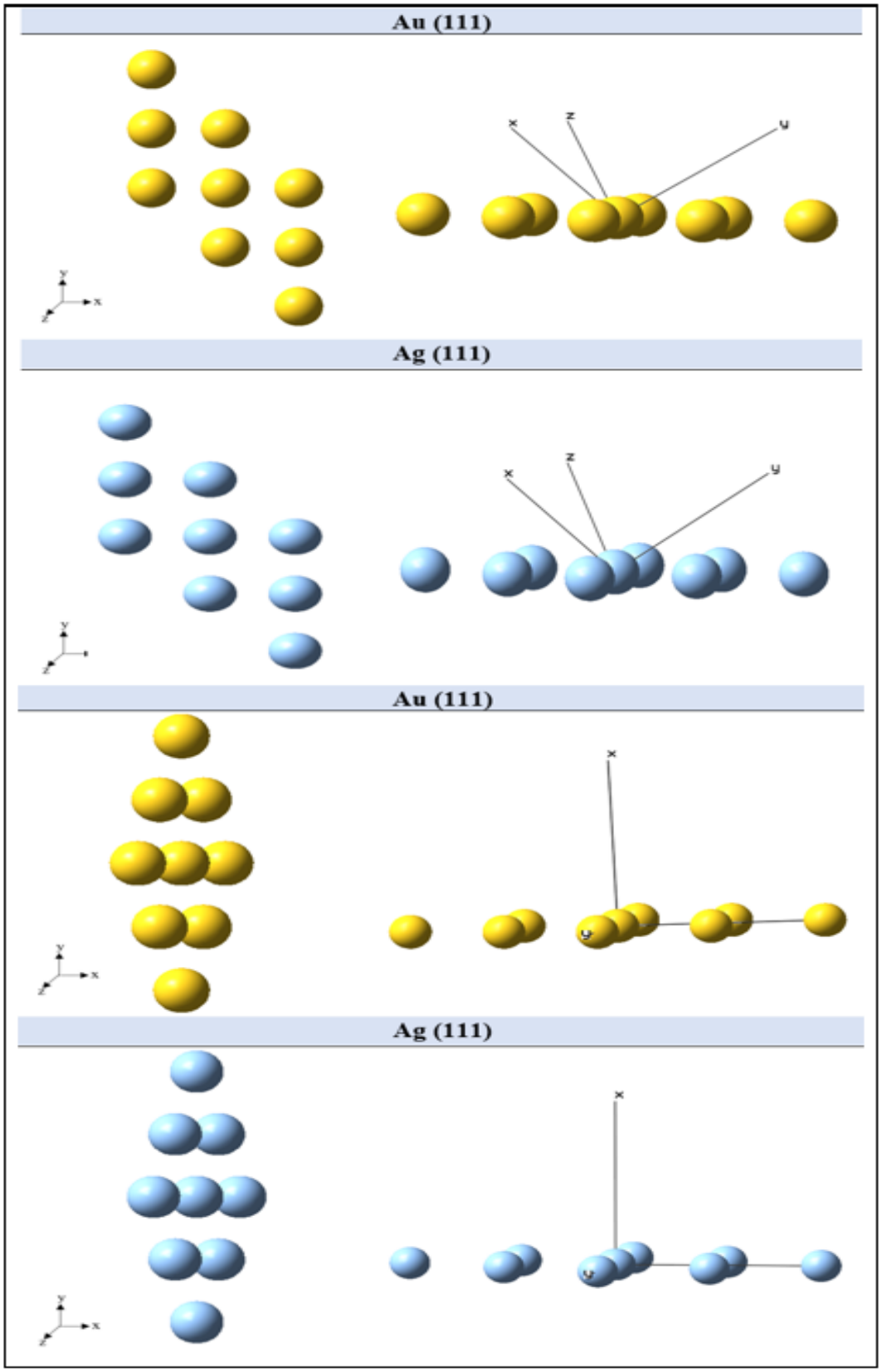
Tablo 4.7: İçi boş Au (100)/2Pirol nanokompozitinin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması

Au (100)				Au (100)/2Pirol			
Atom Numarası	Yük (e-)	Atom Numarası	Yük (e-)	Atom Numarası	Yük (e-)	Atom Numarası	Yük (e-)
Au1	0,19385	Au15	0,150903	Au1	0,110668	Au15	0,173038
Au2	-0,151851	Au16	0,150877	Au2	-0,16466	Au16	0,067798
Au3	0,193817	Au17	-0,166186	Au3	0,047134	Au17	-0,1557
Au4	-0,131206	Au18	-0,13172	Au4	-0,159615	Au18	-0,182431
Au5	0,162106	Au19	0,162106	Au5	0,217673	Au19	-0,007987
Au6	-0,131709	Au20	-0,084889	Au6	-0,174574	Au20	-0,333859
Au7	0,150877	Au21	0,193817	Au7	0,041275	Au21	0,154146
Au8	-0,084888	Au22	0,193851	Au8	-0,169235	Au22	0,083842
Au9	-0,084888	Au23	-0,084888	Au9	0,174532	Au23	0,164421
Au10	0,150904	Au24	0,162106	Au10	0,090292	Au24	0,099742
Au11	-0,131718	Au25	-0,131711	Au11	-0,319348	Au25	-0,164421
Au12	-0,166186	Au26	-0,131204	Au12	0,224275	Au26	-0,18975
Au13	0,19385	Au27	-0,151852	Au13	-0,177202	Au27	-0,155356
Au14	-0,151851	Au28	-0,131212	Au14	-0,191819	Au28	-0,165906
Au Atomları Net Mulliken Yükleri:							
0e-				**-0,533856e-**			

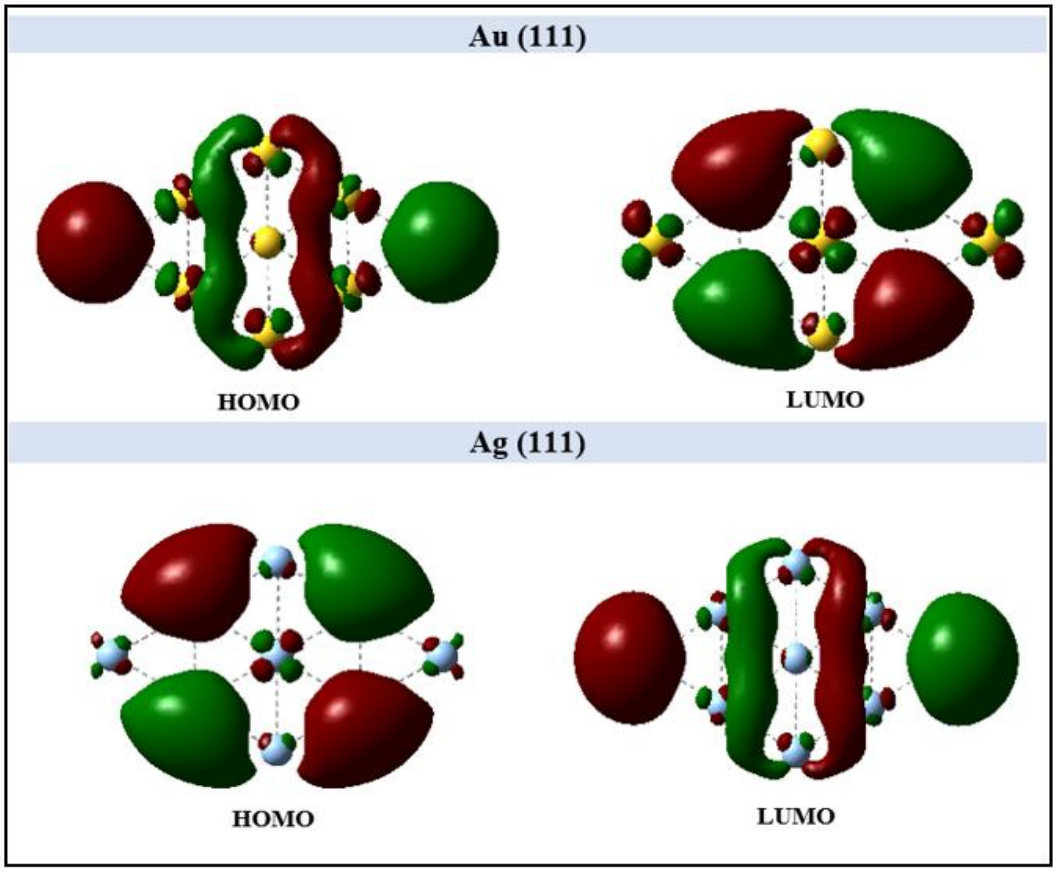
Öte yandan, Au atomlarının net Mulliken atomik yükünün (-0.533856ē) olduğu iki moleküllü nanokompozit için Au5, Au12 altın atomları üzerindeki büyük pozitif yükler gözlenmiştir. Pirollerin eklenmesiyle nanoyüzeydeki Au9, Au12 ve Au13 atom yüklerinin negatiften pozitife, Au13 ve Au19 atom yüklerinin ise pozitiften negatife döndüğünü tablodan ve grafikten görülmektedir. Au (100)/2Pirol nanokompozitinden Au (100) nanoyüzeyine yük transferlerinin, Au (100)/Pirol nanokompozitinden daha büyük olduğu açıktır.

4.2.2. Au (111)/Molekül ve Ag (111)/Molekül Nanokompozitleri

Au (111)/Molekül ve Ag (111)/Molekül nanokompozitleri, 2 nm boyutundaki altın ve gümüş atomlarından oluşan Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinde tiyofen, pirol ve anilin moleküllerinin adsorpsiyonu için tasarlanan yapılardır. Nanokompozit tasarımından önce herbir bileşen ayrı ayrı optimize edilmiştir. Au (111) ve Ag(111) nanoyüzeylerinin optimizasyondan önceki durumları Şekil 4.11a'da, optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.11b ve optimizasyon sonucu HOMO-LUMO durumları ise 4.12'de gösterilmiştir.

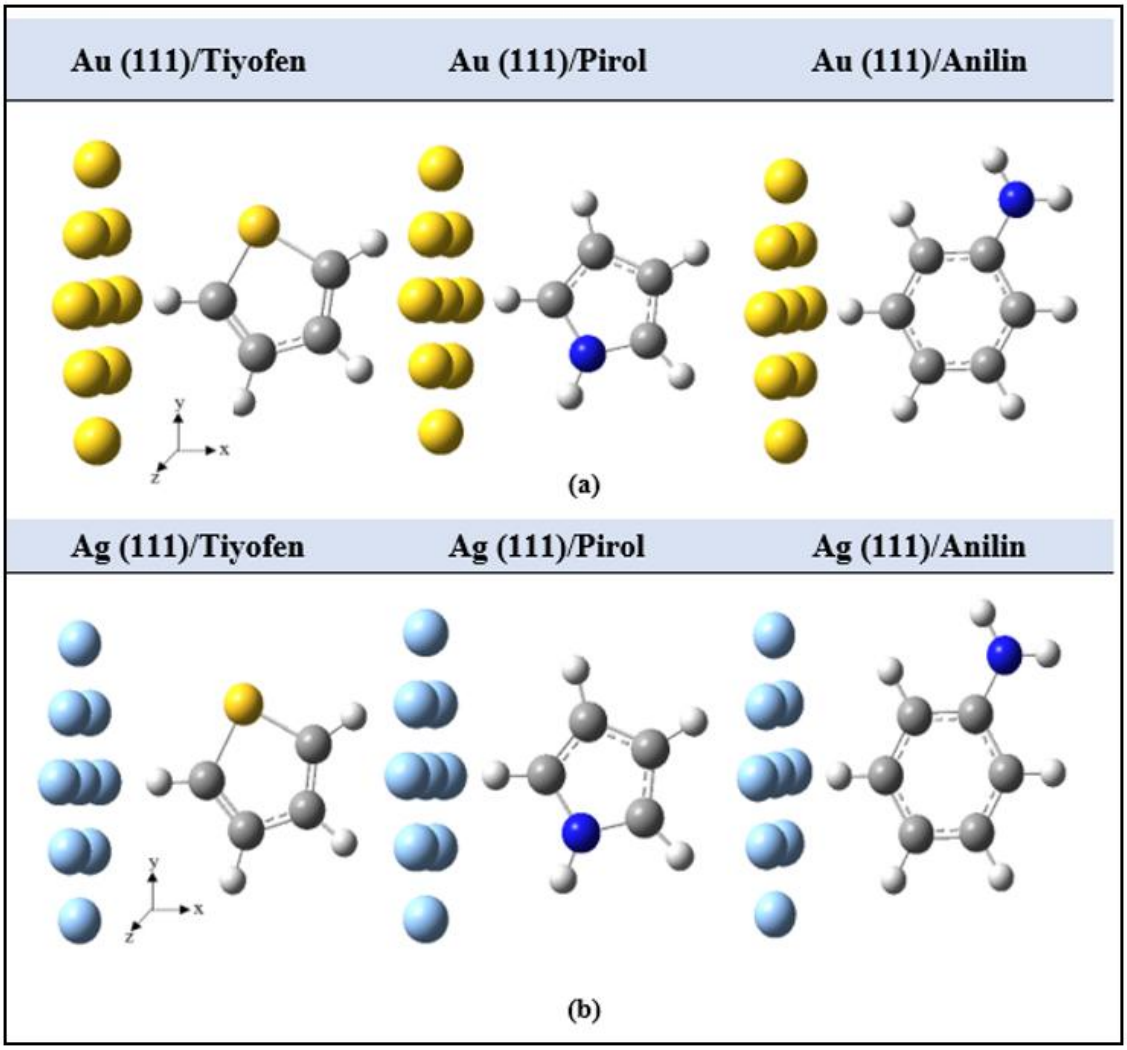


Şekil 4.11: Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinin **a)** Optimizasyondan önceki **b)** Optimizasyondan sonraki gösterimi



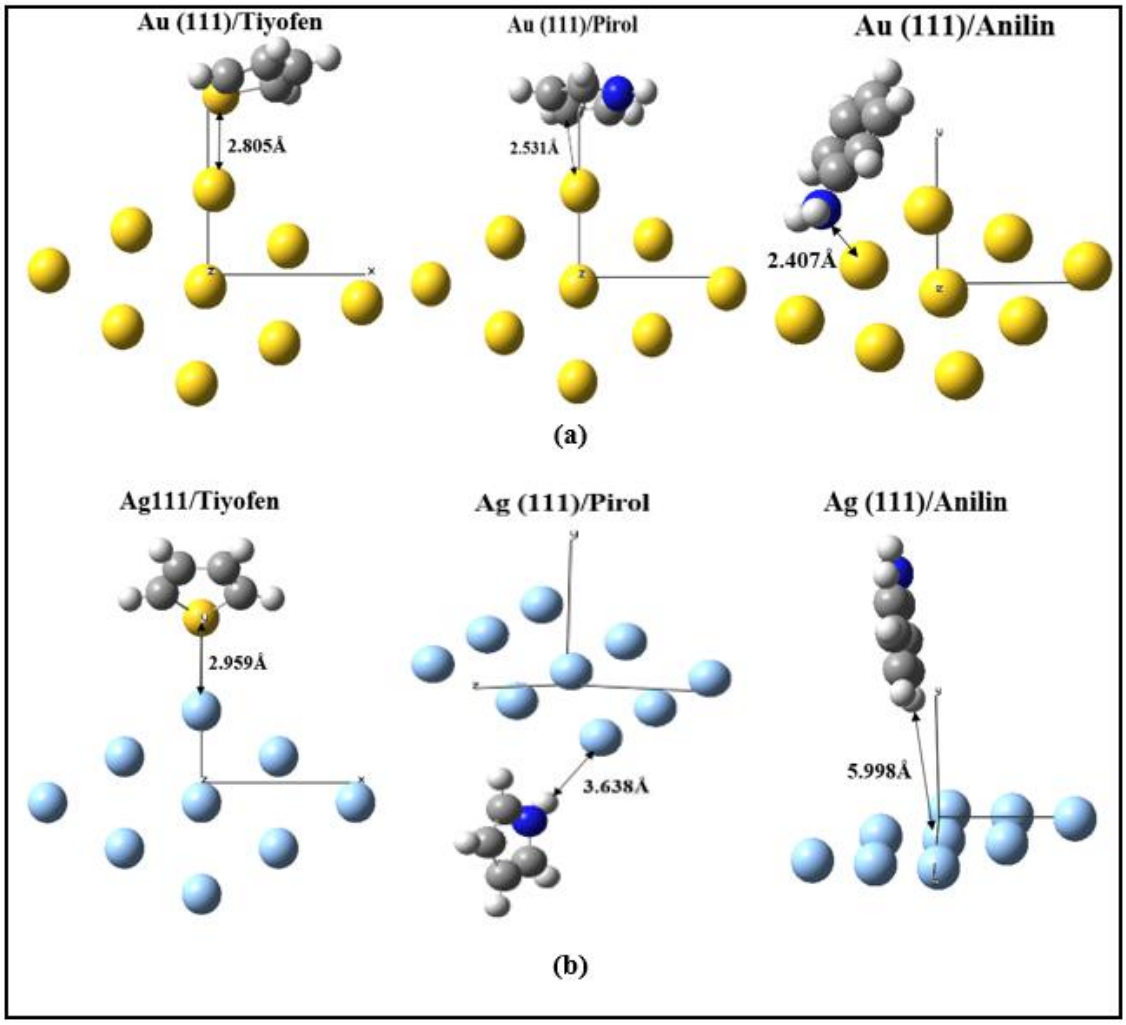
Şekil 4.12: Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi

Au (111), Ag (111) nanoyüzeyleri ve tiyofen, pirol ve anilin molekülleri ayrı ayrı optimize edildikten sonra tasarlanan Au (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Au (111)/Anilin ile Ag (111)/Tiyofen, Ag (111)/Pirol ve Ag (111)/Anilin nanokompozitleri Şekil 4.13'deki gibidir. Tasarlanan nanokompozitlerdeki nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki en kısa mesafe 1.5Å civarında olup tekrar Counterpoise (CP) kullanılarak, DFT/B3LYP metodu ve LanL2DZ temel seti ile optimize edilmiştir. Nanokompozitlerin optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



Şekil 4.13: Optimizasyondan önce **a)** Au (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Au (111)/Anilin **b)** Ag (111)/Tiyofen, Ag (111)/Pirol ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin gösterimi

Optimizasyondan sonra nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen için 2.805Å ve 2.959Å, Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol için 2.531Å ve 3.638Å, Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin için 2.407Å ve 5.998Å olarak tespit edilmiş olup Şekil 4.14'de gösterilmiştir. Anilin molekülünün Au (111) nanoyüzeyine uzaklığının diğer moleküllere göre daha az, Ag (111) nanoyüzeyine olan uzaklığı ise en fazladır. Anilinin sert ve yumuşak bazlar arasında sınır çizgisinde olduğu (Pearson & Songstad, 1966) düşünüldüğünde yumuşak asit olan gümüşe ve altına davranışı farklılık gösterebilir.



Şekil 4.14: Optimizasyondan sonraki **a)** Au (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Au (111)/Anilin **b)** Ag (111)/Tiyofen, Ag (111)/Pirol ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin gösterimi

Nanokompozitlerin optimizasyonu sonucunda elde edilen HOMO-LUMO enerjileri ve bu enerjilerden yararlanılarak hesaplanan elektronik özellikler Tablo 4.8 ve 4.9 da sunulmuştur.

Au (111)/Tiyofen nanokompozitinde HOMO-LUMO arasındaki bant aralığı enerjisi ($E_{Boşluk}$) 0.76eV ve Au/111 nanoyüzeyinin bant aralığı enerjisine göre yüzde değişimi (% $\Delta E_{boşluk}$) 2.29 olurken; Ag (111)/Tiyofen'de ise bant aralığı enerjisi 0.59eV ve enerjinin değişimi %11.70 olarak hesaplanmıştır. Tiyofen adsorpsiyonunun, Ag (111) nanoyüzeyinin iletkenliğini oldukça azalttığı görülmektedir.

Tablo 4.8: Nanokompozitlerin ve bileşenlerinin elektronik özellikleri **a)** Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen **b)** Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol

	Tiyofen	Au (111)	Au (111)/Tiyofen	Ag (111)	Ag (111)/Tiyofen
LUMO (eV)	-0,71	-4,50	-4,22	-3,33	-3,16
HOMO (eV)	-6,66	-5,24	-4,97	-3,85	-3,75
$E_{boşluk}$ (eV)	5,95	0,74	0,76	0,53	0,59
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	-	2,29	-	11,70
η (eV)	2,97	0,37	0,38	0,26	0,30
μ (eV)	-3,68	-4,87	-4,60	-3,59	-3,46
ΔN	1,24	13,19	12,17	13,60	11,73
ω (eV)	2,28	32,11	27,96	24,44	20,29
σ	$6,22x10^{-51}$	$5,91x10^{-7}$	$4,26x10^{-7}$	$3,49x10^{-5}$	$1,05x10^{-5}$
S	0,34	2,71	2,65	3,79	3,39

(a)

	Pirol	Au (111)	Au (111)/Pirol	Ag (111)	Ag (111)/Pirol
LUMO (eV)	0,84	-4,50	-4,10	-3,33	-3,42
HOMO (eV)	-5,78	-5,24	-4,85	-3,85	-4,00
$E_{boşluk}$ (eV)	6,61	0,74	0,75	0,53	0,59
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	-	1,36	-	11,13
η (eV)	3,31	0,37	0,37	0,26	0,29
μ (eV)	-2,47	-4,87	-4,48	-3,59	-3,71
ΔN	0,75	13,19	11,97	13,60	12,66
ω (eV)	0,92	32,11	26,81	24,44	23,50
σ	$1,58x10^{-56}$	$5,91x10^{-7}$	$4,86x10^{-7}$	$3,49x10^{-5}$	$1,11x10^{-5}$
S	0,30	2,71	2,67	3,79	3,41

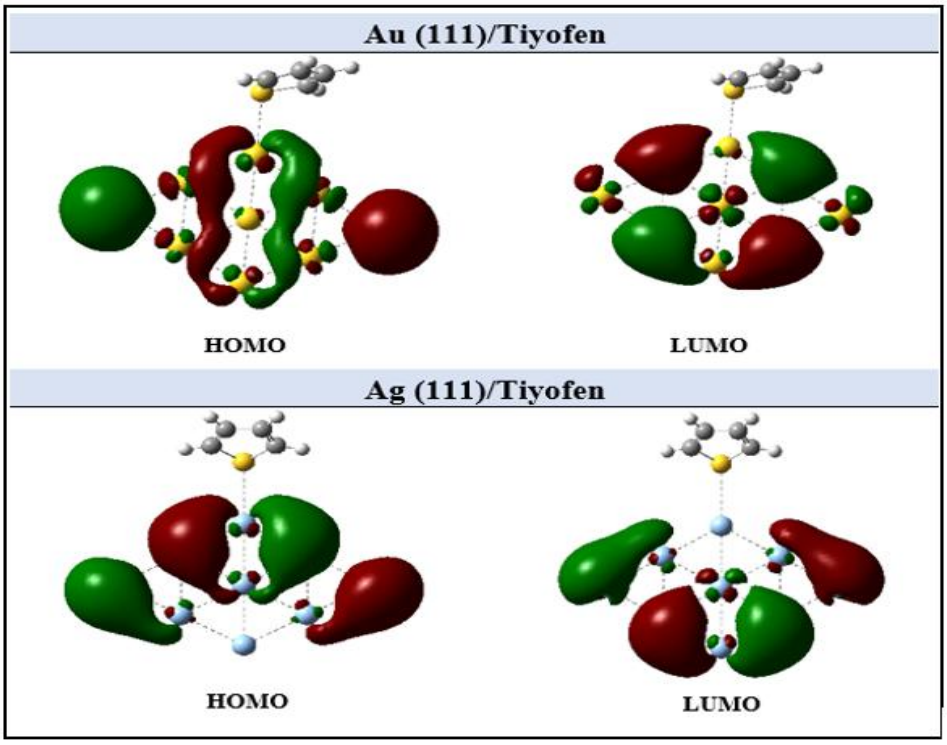
(b)

Tablo 4.9: Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin ve bileşenlerinin elektronik özellikleri

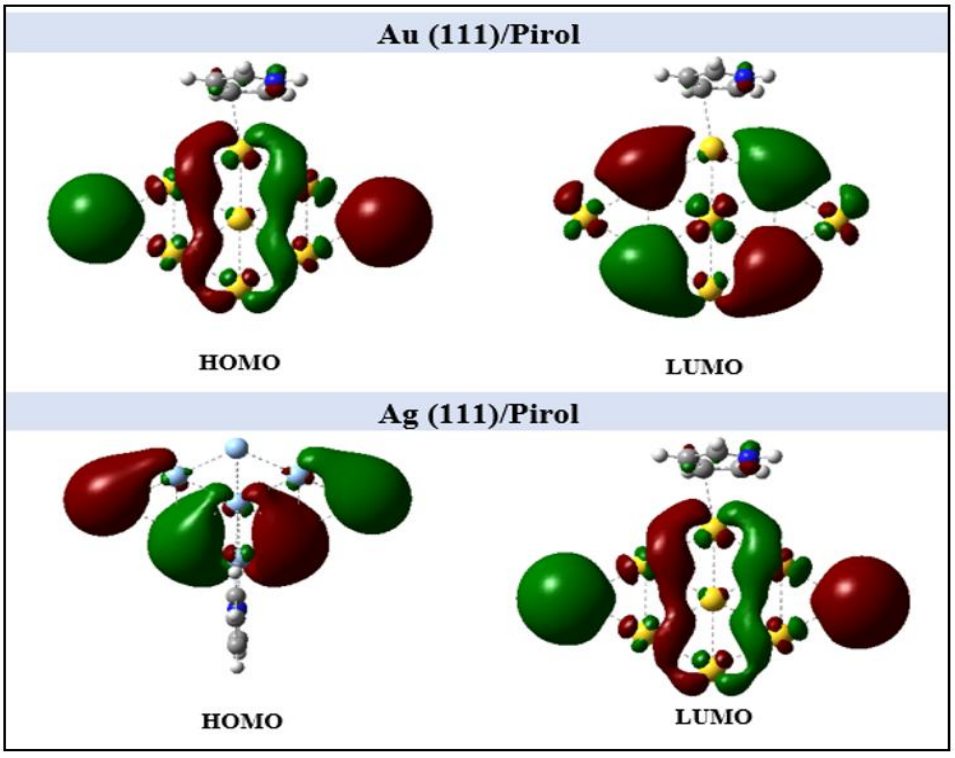
	Anilin	Au (111)	Au (111)/Anilin	Ag (111)	Ag (111)/Anilin
LUMO (eV)	0,004	-4,50	-3,75	-3,33	-3,31
HOMO (eV)	-5,334	-5,24	-4,83	-3,85	-3,88
$E_{boşluk}$ (eV)	5,34	0,74	1,08	0,53	0,57
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	-	45,91	-	8,14
η (eV)	2,67	0,37	0,54	0,26	0,29
μ (eV)	-2,67	-4,87	-4,29	-3,59	-3,59
ΔN	1,00	13,19	7,97	13,60	12,58
ω (eV)	1,33	32,11	17,10	24,44	22,59
σ	$8,54x10^{-46}$	$5,91x10^{-7}$	$8,17x10^{-10}$	$3,49x10^{-5}$	$1,51x10^{-05}$
S	0,38	2,71	1,86	3,79	3,50

Optimizasyon ile nanokompozitlerin kimyasal sertliklerinin de boşluk enerjileri ile paralellik göstererek arttığı Tablo 4.8a ve Tablo 4.8b'de görülmektedir. Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinin pirol ile oluşturduğu Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol nanokompozitlerinin boşluk enerjileri sırasıyla 0.75eV ve 0.59eV, boşluk enerjilerinin değişimi ise %1.36 ve %11.13 olarak tespit edildi. Bant aralığı enerjilerine bakarak, tiyofen ve pirol moleküllerinin Ag (111) nanoyüzeyinde adsorpsiyonu ile oluşan nanokompozit yapının Au (111) nanoyüzeyinde adsorpsiyonu ile oluşan nanokompozit yapıya göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Ancak başlangıçtaki nanoyüzey iletkenliğine bakıldığında Ag (111) nanoyüzeyinin iletkenliği daha çok etkilenmiştir.

Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinde anilin adsorpsiyonu ile oluşan Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin boşluk enerjileri sırasıyla 1.08eV ve 0.57eV, boşluk enerjilerinin değişimi ise %45.91 ve %8.14 olarak tespit edildi. Bu sonuçlara göre anilin molekülünün Au (111) nanoyüzeyine eklenmesi ile boşluk enerjisinin oldukça arttığı, Ag (111) nanoyüzeyinde ise diğer moleküllerden daha az değişim oluşturduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin optimizasyonundan sonra elde edilen HOMO-LUMO durumları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da görülmektedir.

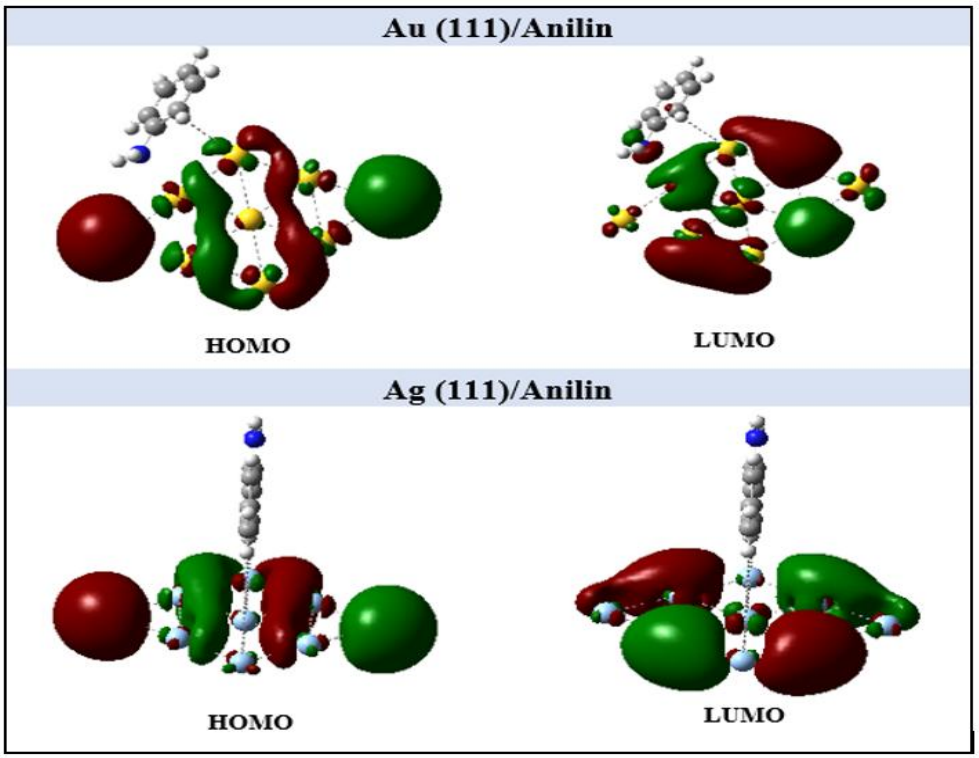


(a)



(b)

Şekil 4.15: a) Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen b) Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi



Şekil 4.16: Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi

Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinde tiyofen, pirol ve anilin adsorpsiyonu ile hesaplanan adsorpsiyon enerjileri (eV), etkileşim enerjileri (eV) ve uygulanan counterpoise (CP) metodu ile elde edilen ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri (eV) ile temel set süperpozisyon hatası (BSSE) enerjisi (eV) Tablo 4.10'da listelenmiştir.

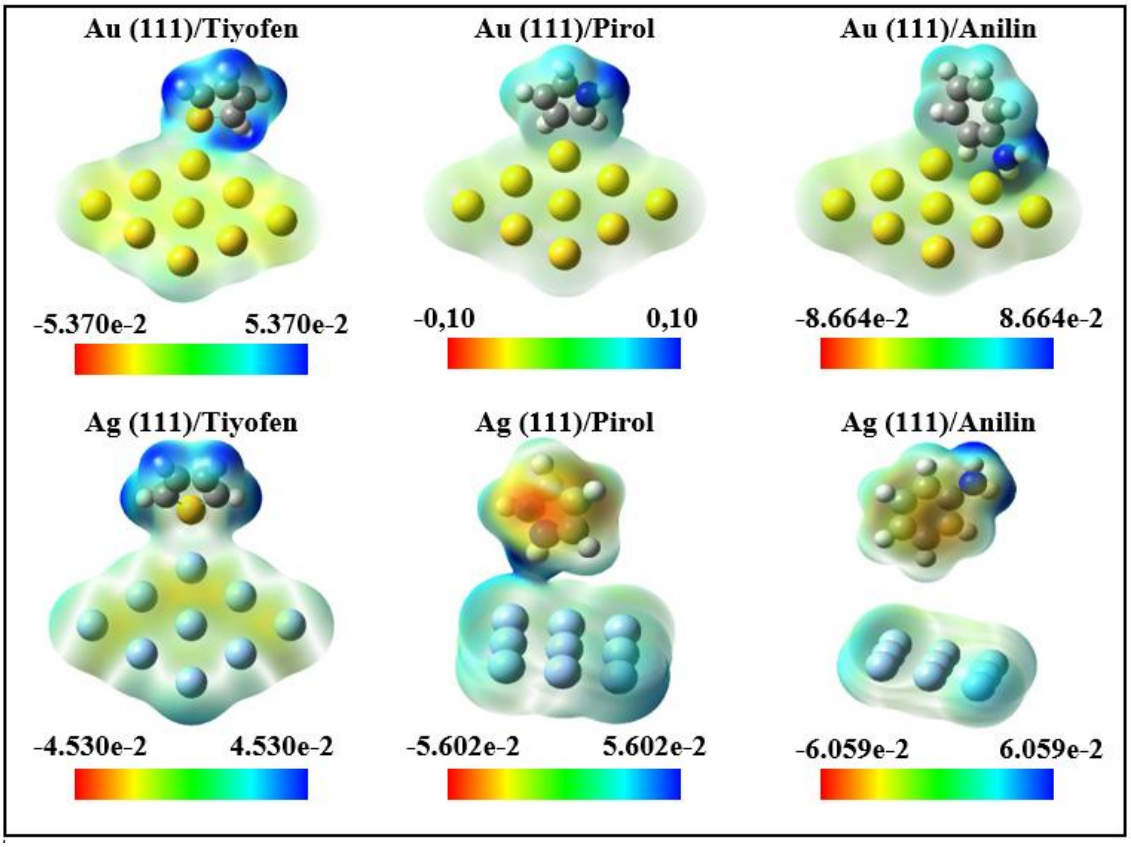
Tablo 4.10: Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol, Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin adsorpsiyon, etkileşim ve CP metodu ile kompleksleşme ve BSSE enerjileri

B3LYP	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)	Etkileşim Enerjisi (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (ham) (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (düzeltilmiş) (eV)	BSSE (eV)
Au (111)/Tiyofen	-0,23	-0,24	-0,32	-0,24	-0,08
Ag (111)/Tiyofen	-0,12	-0,13	-0,19	-0,13	-0,06
Au (111)/Pirol	-0,45	-0,50	-0,60	-0,51	-0,09
Ag (111)/Pirol	-0,04	-0,04	-0,07	-0,04	0,03
Au (111)/Anilin	-0,50	-0,59	-0,74	-0,59	-0,15
Ag (111)/Anilin	0,00	0,00	-0,005	-0,0004	-0,006

Au (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol ve Ag (111)/Pirol ve Au (111)/Anilin nanokompozitlerinin adsorpsiyon enerjileri Eşitlik 3.61 ile sırasıyla -0.23eV, -0.12eV, -0.45eV, -0.04eV ve -0.50eV olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon enerjisinin Au (111) nanoyüzeyi ile pirol ve anilin molekülleri arasında en yüksek olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin Eşitlik 3.62 kullanılarak hesaplanan etkileşim enerjileri Au (111)/Tiyofen için -0.24eV, Ag (111)/Tiyofen için -0.13eV, Au (111)/Pirol için -0.50eV, Ag (111)/Pirol için -0.04eV ve Au (111)/Anilin için -0.59eV'dur. Ag (111)/Anilin nanokompoziti için kayda değer bir adsorpsiyon ve etkileşim enerjisi hesaplanamamıştır.

Nanokompozitlerin optimizasyonu sırasında uygulanan counterpoise (CP) metodu ile elde edilen ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri Au (111)/Tiyofen için -0.32eV ve -0.24eV, Ag (111)/Tiyofen için -0.19eV ve -0.13, Au (111)/Pirol için -0.60eV ve -0.51eV, Ag (111)/Pirol için -0.07eV ve -0.04eV, Au (111)/Anilin için -0.74eV

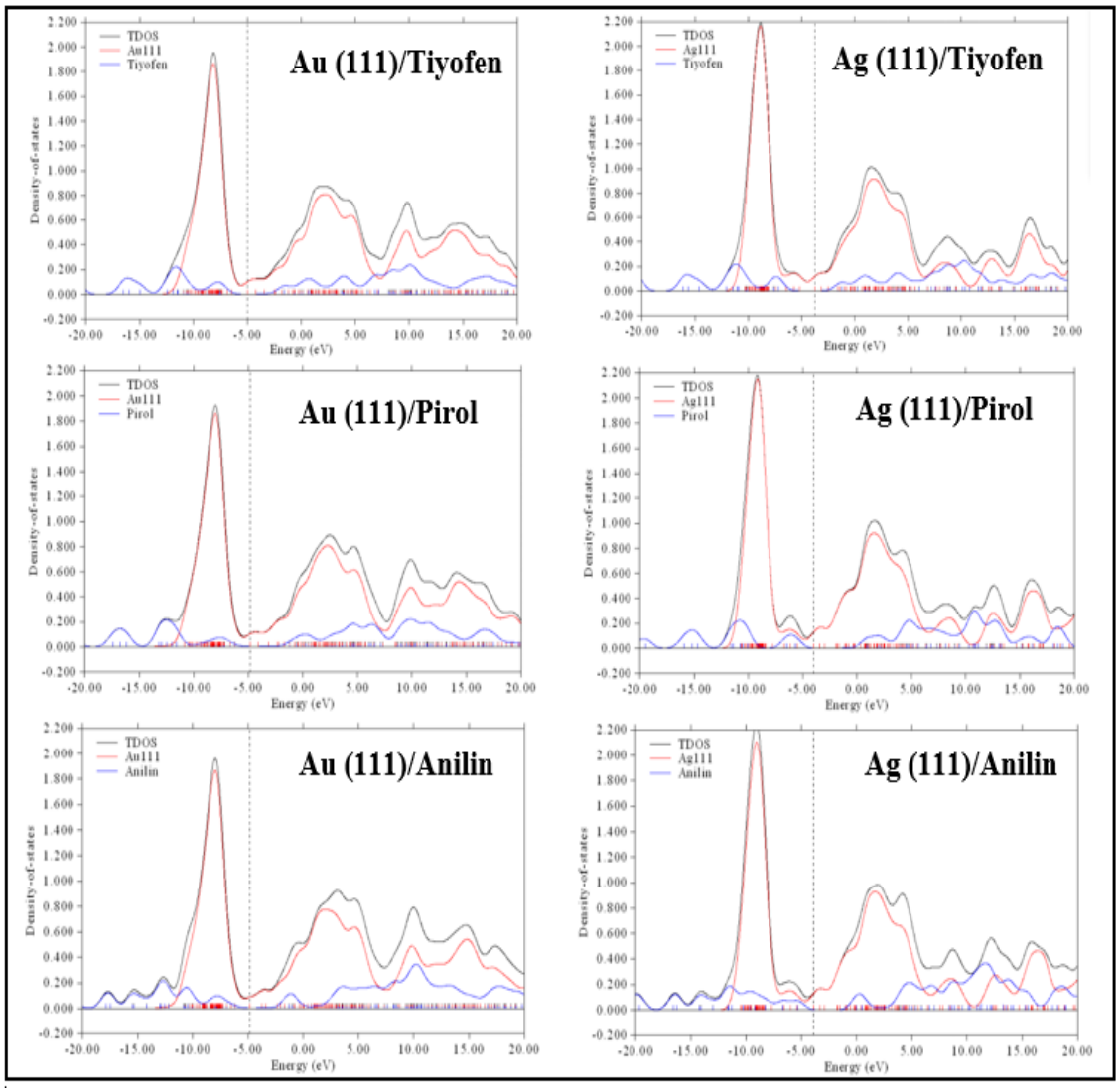
ve -0.59eV'dur. Ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri arasındaki fark ise BSSE'ye eşittir. Ag (111)/Anilin nanokompozitinin belirgin kompleksleşme enerjileri oluşmamıştır. Bu durum aynı şartlarda, anilin molekülünün Ag (111) nanoyüzeyinde adsorpsiyon edilemediğini, kararlı bir nanokompozit oluşturamadıklarını göstermektedir. Aynı sonucu çalışılan hibrit yapıların Şekil 4.17'de sunulan moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) sonuçlarında da görmekteyiz.



Şekil 4.17: Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları

Bir yapının MEP haritası, kırmızı renkli bölgesi ile negatif yüklü minimum elektrostatik potansiyeli, mavi renkli bölgesi ile pozitif yüklü maksimum elektrostatik potansiyeli tanımlar. Au (111)/Tiyofen, Au (111)/Pirol, Au (111)/Anilin ve Ag (111)/Tiyofen nanokompozitleri mavi renkli bölgeler ile yüksek elektrostatik potansiyele ve pozitif yüklere sahiptir.

Bu bölümde çalışılan nanokompozitlere ait, enerji birimi başına elektronik durum sayısını temsil eden durum yoğunluğu grafikleri (TDOS ve PDOS) Şekil 4.18'de sunulmuştur.



Şekil 4.18: Nanokompozitlerin durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS) grafikleri

Grafikteki kırmızı eğri ve bölünmüş çizgiler Au (111) ve Ag (111) nanoyüzeylerinin, mavi eğri ve bölünmüş çizgiler ise organik moleküllerin PDOS'unu temsil eder. Siyah eğri, MO enerji seviyelerinin dağılımına dayalı olarak simüle edilmiş TDOS'tur. HOMO değerinin kesikli çizgi ile gösterildiği ve Au (111)/Tiyofen, Au

(111)/Pirol, Au (111)/Anilin nanokompozitlerinin herbiri için -4.97eV, -4.85eV ve -4.83eV, Ag (111)/Tiyofen, Ag (111)/Pirol, Ag (111)/Anilin nanokompozitlerinin herbiri için ise -3.75 eV, -4.00eV ve -3.88eV civarında olduğu grafiklerden görülebilir. Negatif kısımda, yaklaşık -7.0eV ve -10.0eV aralığında, diğer bölgelere göre açıkça daha yüksek bir durum yoğunluğuna sahiptir. Nanoyüzeylerin ve organik moleküllerin, çoğu değerlik MO'da karşılaştırılabilir miktarlarda katkıya sahip olduğu görülebilir.

Au (111)/Molekül ve Ag (111)/Molekül nanokompozitlerin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması Tablo 4.11 ve 4.12'de, grafik olarak da Şekil 4.19'da sunulmuştur.

Tablo 4.11: Au (111)/Molekül Nanokompozitlerin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması.

	Au (111)	Au (111)/Tiyofen	Au (111)/Pirol	Au (111)/Anilin
Au1	-0,181185	-0,098833	-0,208899	-0,231324
Au2	0,100148	0,070796	0,058996	0,054544
Au3	-0,252756	-0,273072	-0,292251	-0,27486
Au4	0,100148	0,120845	0,06843	0,010643
Au5	0,467288	0,332821	0,39308	0,408785
Au6	0,100148	0,064727	0,015278	0,078684
Au7	-0,252756	-0,272028	-0,283607	-0,327866
Au8	0,100148	0,06965	0,061138	0,07745
Au9	-0,181185	-0,212287	-0,110295	-0,102445
Net Mulliken Yükleri		**-0,197381**	**-0,29813**	**-0,306389**

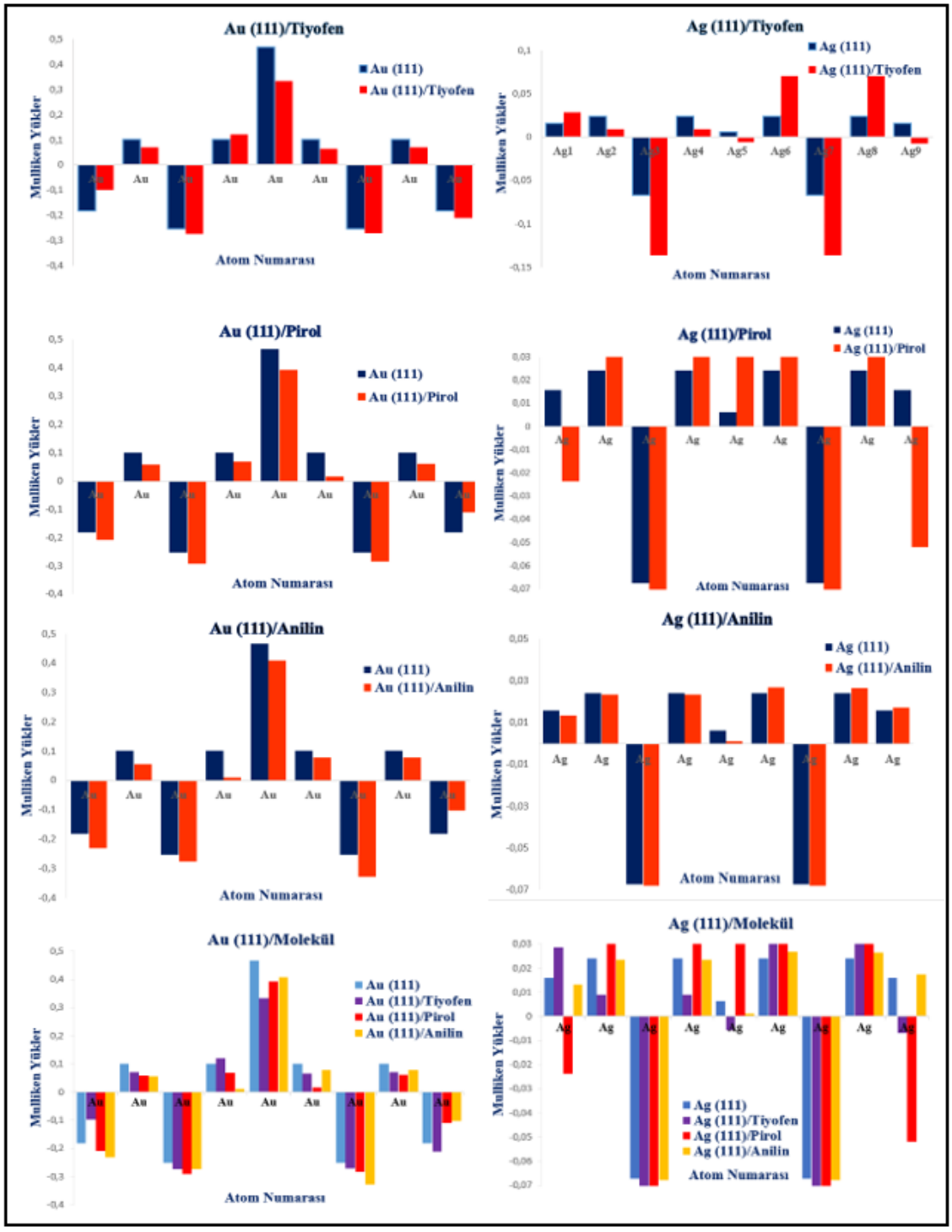
Tablo 4.12: Ag (111)/Molekül Nanokompozitlerin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması

	Ag (111)	Ag (111)/Tiyofen	Ag (111)/Pirol	Ag (111)/Anilin
Ag1	0,015822	0,028745	-0,023722	0,013361
Ag2	0,02415	0,009049	0,072312	0,023453
Ag3	-0,067255	-0,136116	-0,133701	-0,067886
Ag4	0,02415	0,00908	0,073042	0,02345
Ag5	0,006269	-0,005667	0,034233	0,001103
Ag6	0,02415	0,070716	0,075888	0,026701
Ag7	-0,067255	-0,136069	-0,133745	-0,067877
Ag8	0,02415	0,070773	0,075587	0,026627
Ag9	0,015822	-0,006993	-0,05187	0,017331
Net Mulliken Yükleri		**-0,096482**	**-0,011976**	**-0,003737**

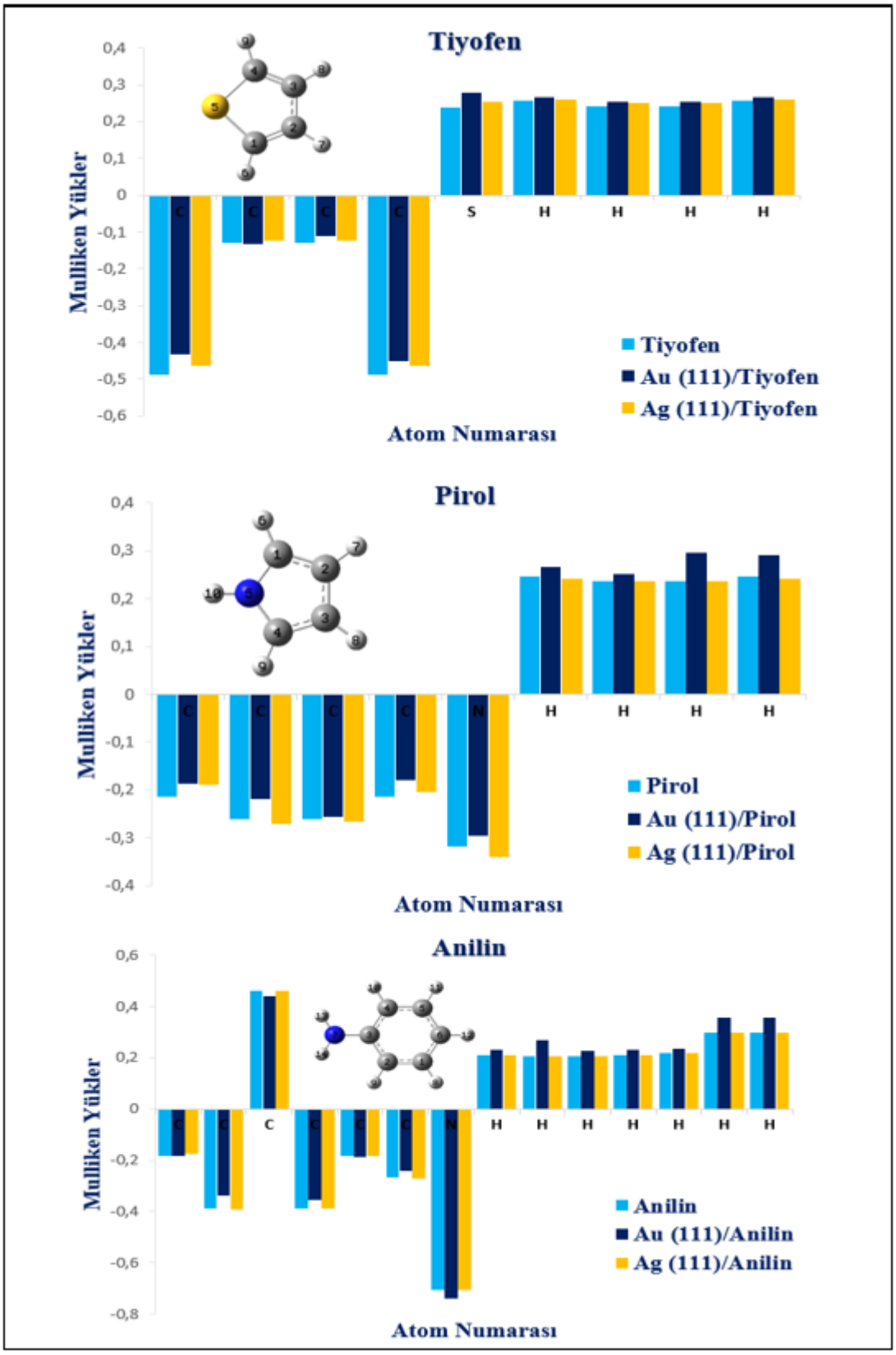
Tablo 4.10 Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'den, en yüksek adsorpsiyon enerjisi ile en yüksek düzeltilmiş kompleksleşme enerjisine sahip Au (111)/Anilin nanokompozitinin Mulliken popülasyon analizine göre -0,306389e^- ile maksimum net Mulliken yüke; kompleksleşmenin minimum olduğu Ag (111)/Anilin nanokompozitinin ise -0,003737e^- ile minimum net yüke sahip olduğu görülmektedir. Au (111)/Tiyofen ve Au (111)/Pirol nanokompozitleri sırasıyla -0,197381e^- ve -0,29813e^-, Ag (111)/Tiyofen ve Ag (111)/Pirol nanokompozitleri ise sırasıyla -0,096482 e^- ve -0,011976 e^- net yüke sahiptir. Bu Au (111) nanoyüzeyi ile Tiyofen, pirol ve anilin molekülleri arasındaki etkileşimin Ag (111) nanoyüzeyine göre daha iyi olduğunu da net olarak göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.19'daki grafiklerden de Au (111) nanoyüzeyinin merkezinde bulunan Au5 atomunun en yüksek pozitif yük bulundurduğu; Ag (111)/Tiyofen nanokompozitinde Ag5 ve Ag9, Ag (111)/Pirol nanokompozitinde ise Ag1 ve Ag9 atom yüklerinin pozitiften negatife değiştiği gözlenmektedir.

Optimizasyondan sonra nanokompozitlerdeki moleküllerin yük değişim grafikleri Şekil 4.20'de sunulmuştur. Tiyofen molekülündeki sülfür ataomunun Au (111) yüzeyinde en büyük pozitif yüke sahip olduğu; pirol molekülündeki azot atomu Ag (111) yüzeyinde

en yüksek negatif yüke sahip olurken, anilin molekülündeki azot ise Au (111) yüzeyinde en yüksek negatif yüke sahiptir.



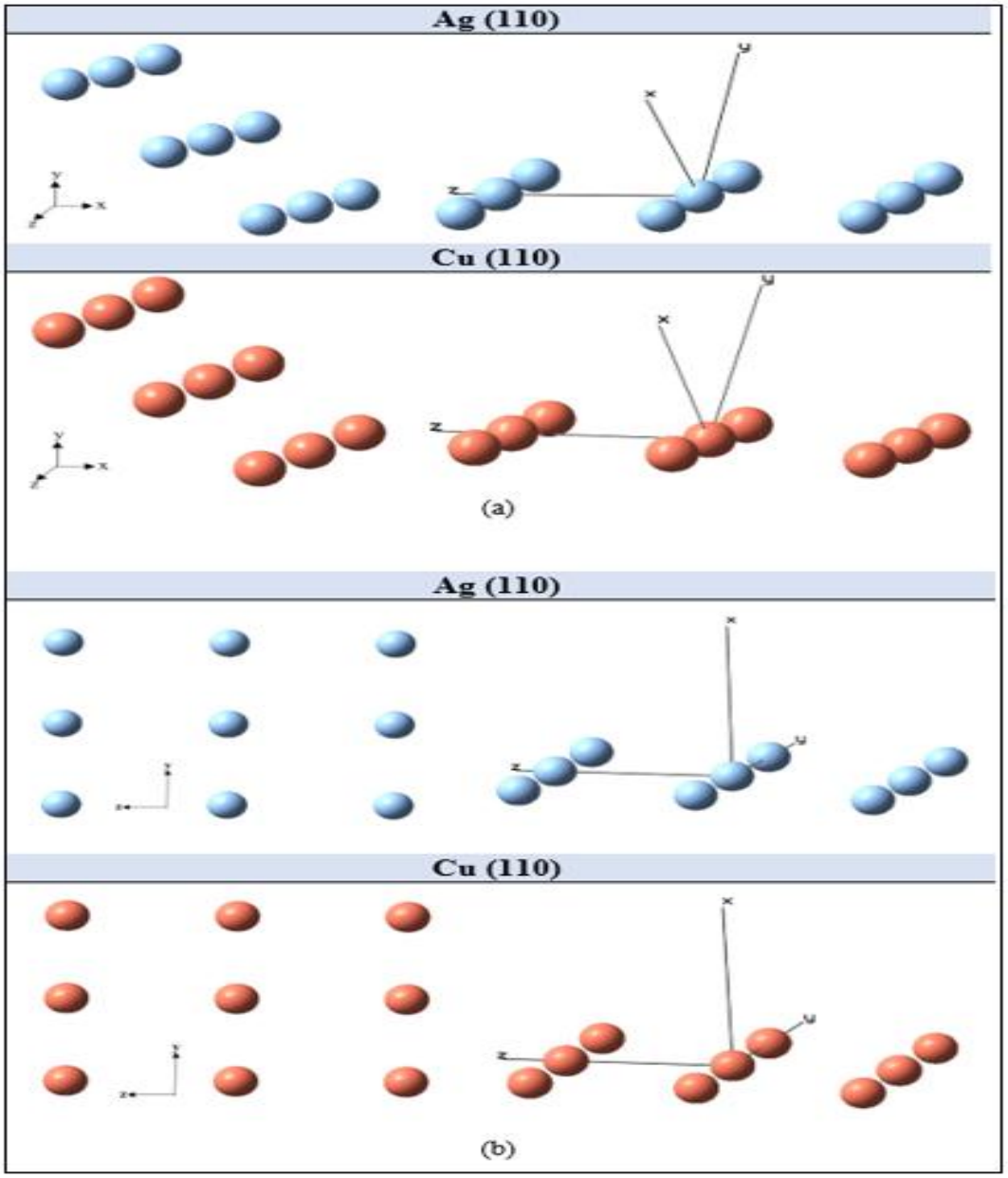
Şekil 4.19: Nanokompozitlerde altın atomlarının Mulliken atom yükü popülasyon analizi



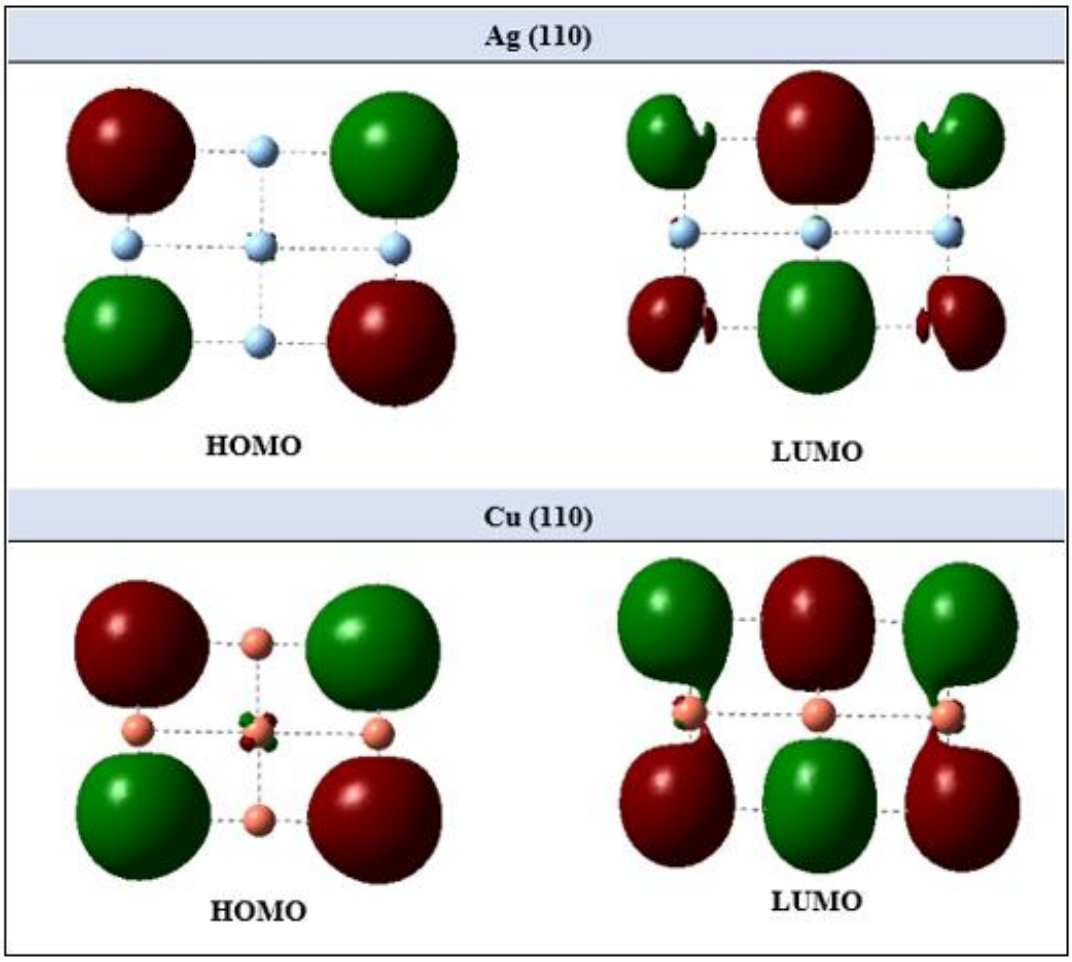
Şekil 4.20: Nanokompozitlerde moleküllerin Mulliken atom yükü popülasyon analiz grafikleri

4.2.3. Ag (110)/Molekül ve Cu (110)/Molekül Nanokompozitleri

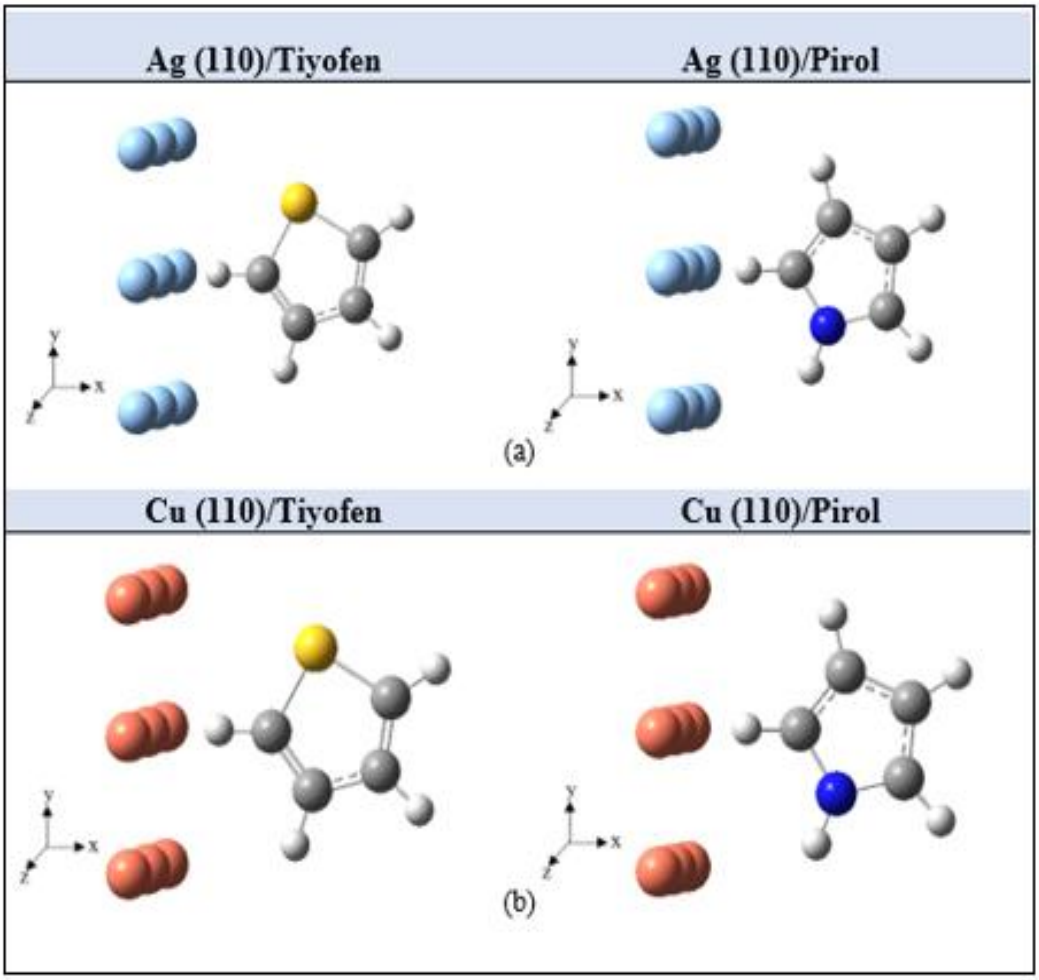
Tiyofen ve pirol moleküllerinin Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinin her biri ayrı ayrı optimize edildikten sonra, moleküllerin nanoyüzeylerde adsorpsiyonu için Ag (110)/Molekül ve Cu (110)/Molekül nanokompozitleri tasarlanmış ve optimize edilmiştir. Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinin optimizasyondan önceki ve sonraki durumları Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b'de, HOMO-LUMO durumları ise Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21: Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinin **a)** Optimizasyondan önceki **b)** Optimizasyondan sonraki durumlarının gösterimi

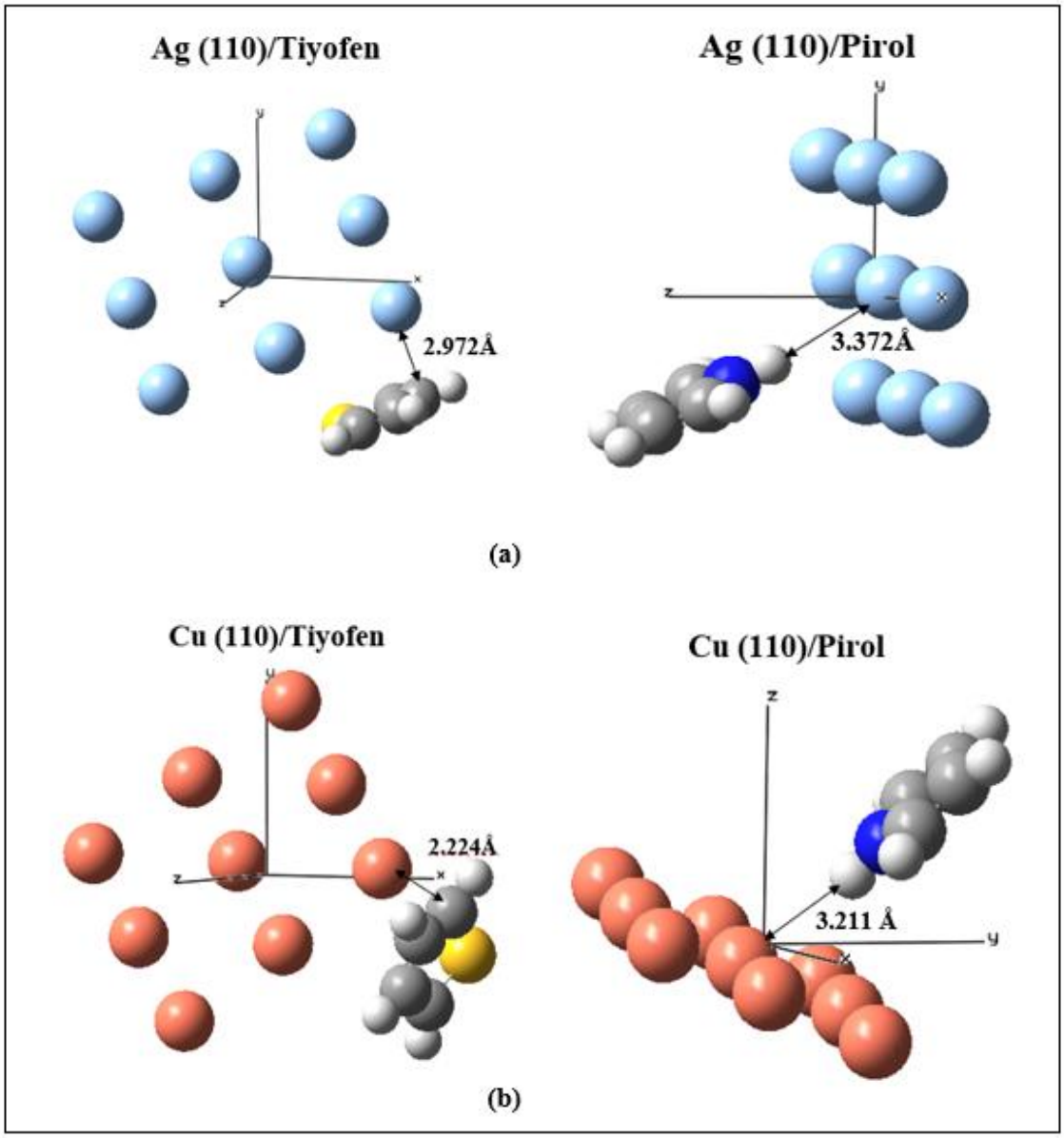


Şekil 4.22: Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi



Şekil 4.23: Optimizasyondan önce **a)** Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol **b)** Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin gösterimi

Ag (110) ve Cu (110) nanoyüzeylerinde, CP kullanılarak Gaussian 16W programında DFT ile B3LYP/LanL2DZ temel setinde tiyofen ve pirol moleküllerinin adsorpsiyonu için tasarlanan Ag (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitleri Şekil 4.23'de verilmiştir. Nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki en kısa mesafe 1.5Å civarındadir. Nanokompozitlerin optimizasyondan sonraki durumları ise Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24: Optimizasyondan sonra **a)** Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol **b)** Cu (110)/Tiyofen ve Cu (111)/Pirol nanokompozitlerinin gösterimi

Optimizasyondan sonra oluşan yapılarda, nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki en yakın mesafeler Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol için 2.972Å ve 3.372Å, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitleri için ise 2.224Å ve 3.211Å olmuştur. Hem Ag (110) hem de Cu (110) nanoyüzeyleri için tiyofenin mesafesi daha yakındır.

Tablo 4.13: Nanokompozitlerin ve bileşenlerinin elektronik özellikleri **a)** Ag (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Tiyofen **b)** Ag (110)/Pirol ve Cu (110)/Pirol

	Tiyofen	Ag (110)	Ag (110)/Tiyofen	Cu (110)	Cu (110)/Tiyofen
LUMO (eV)	-0,71	-3,67	-3,39	-3,50	-3,07
HOMO (eV)	-6,66	-5,03	-4,78	-4,81	-4,60
$E_{boşluk}$ (eV)	5,95	1,37	1,39	1,32	1,53
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	-	1,56	-	15,89
η (eV)	2,97	0,68	0,69	0,66	0,76
μ (eV)	-3,68	-4,35	-4,08	-4,16	-3,83
ΔN	1,24	6,36	5,88	6,30	5,01
ω (eV)	2,28	13,83	12,01	13,09	9,61
σ	$6,22x10^{-51}$	$2,87x10^{-12}$	$1,90x10^{-12}$	$7,39x10^{-12}$	$1,26x10^{-13}$
S	0,34	1,46	1,44	1,52	1,31

(a)

	Pirol	Ag (110)	Ag (110)/Pirol	Cu (110)	Cu (110)/Pirol
LUMO (eV)	0,84	-3,67	-3,79	-3,50	-3,53
HOMO (eV)	-5,78	-5,03	-5,14	-4,81	-5,11
$E_{boşluk}$ (eV)	6,61	1,37	1,35	1,32	1,57
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	-	-1,63	-	19,27
η (eV)	3,31	0,68	0,67	0,66	0,79
μ (eV)	-2,47	-4,35	-4,46	-4,16	-4,32
ΔN	0,75	6,36	6,64	6,30	5,49
ω (eV)	0,92	13,83	14,81	13,09	11,86
σ	$1,58x10^{-56}$	$2,87x10^{-12}$	$4,42x10^{-12}$	$7,39x10^{-12}$	$5,29x10^{-14}$
S	0,30	1,46	1,49	1,52	1,27

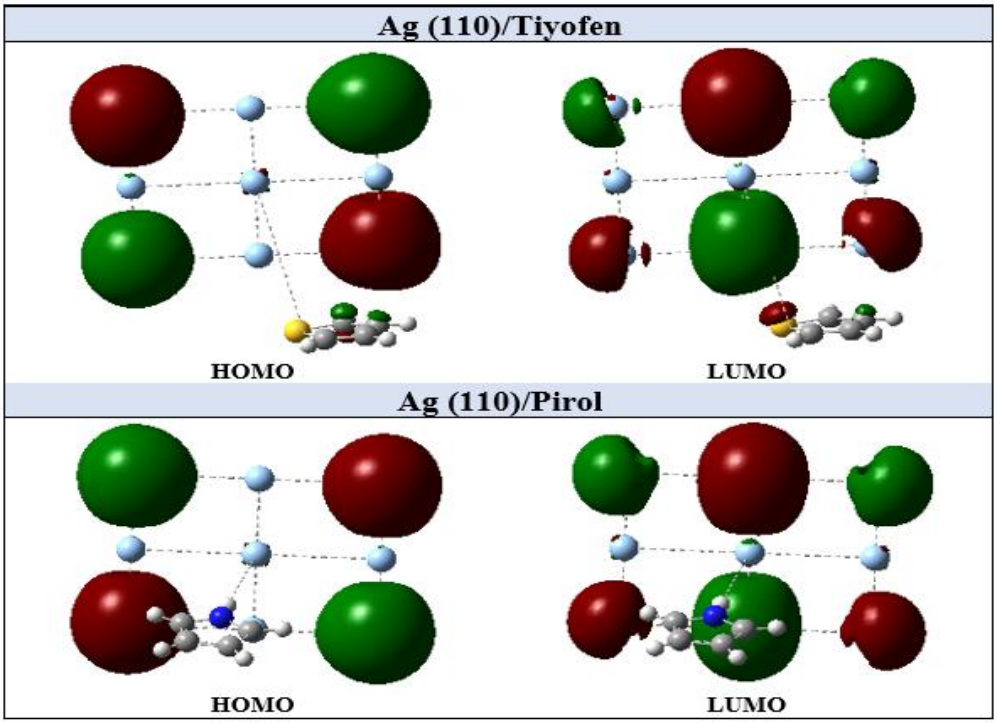
(b)

Nanokompozitlerin optimizasyonu sonucunda elde edilen HOMO-LUMO enerjileri ve bu enerjilerden yararlanılarak hesaplanan elektronik özellikler Tablo 4.13'de sunulmuştur.

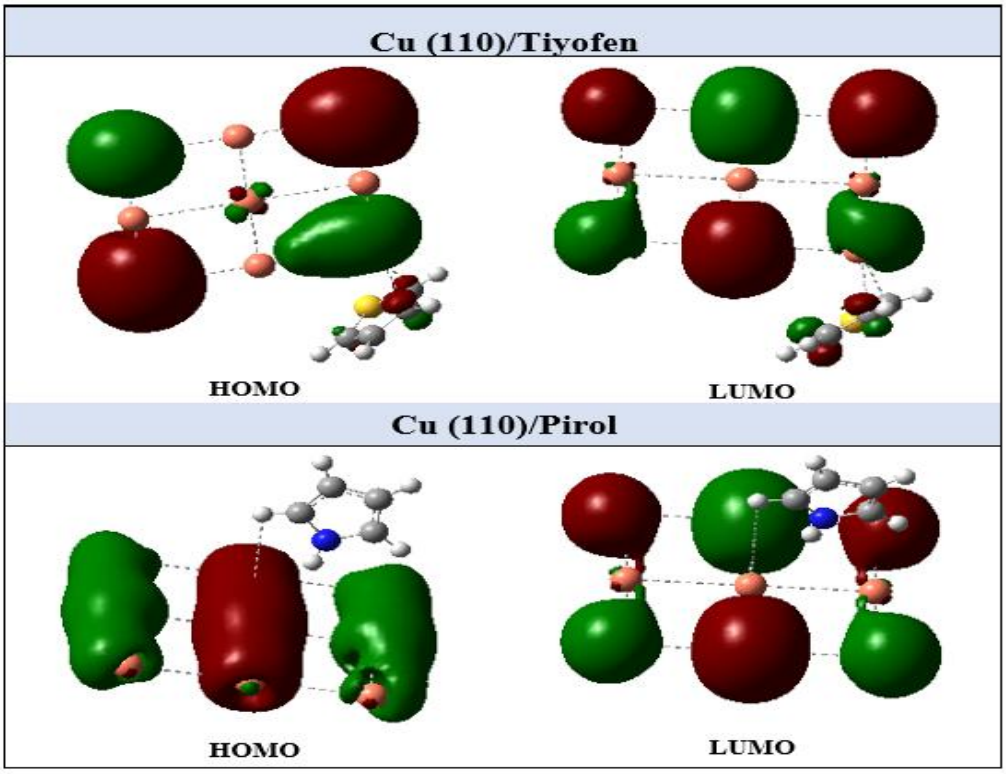
Ag (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Tiyofen nanokompozitlerinde HOMO-LUMO arasındaki boşluk enerjisi 1.39eV ve 1.53eV olurken, boşluk enerjisinin yüzde değişimi de sırasıyla %1.56 ve %15.89 olmuştur. Aynı nanokompozitlerin nanoyüzeylere göre kimyasal sertliklerinin artarak 0.69eV ve 0.76eV, kimyasal potansiyelleri de -4.08eV ve -3.83eV olduğu tespit edilmiştir. Ag (110)/Tiyofen'in elektrik iletkenliği $1.90x10^{-12}$, Cu (110)/Tiyofen'in ise $1.26x10^{-13}$ olarak hesaplanmıştır. Tiyofenin sülfür atomuna sahip yumuşak bir baz olması, sert bir asit olan Cu (110) nanoyüzeyinde oldukça büyük bir iletkenlik kaybına neden olmuştur.

Ag (110)/Pirol ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinde boşluk enerjileri sırasıyla 1.35eV ve 1.57eV, boşluk enerjilerinin nanoyüzeylere göre değişimi de %-1.63 ve %19.27 olarak HOMO-LUMO değerlerinden hesaplandı. Ag (110)/Pirol nanokompozitinin nanoyüzeye göre iletkenliğini yükselerek $2.87x10^{-12}$'den $4.42x10^{-12}$'ye çıkmıştır. Cu (110)/Pirol'de ise iletkenliğin nanoyüzeye göre azalarak $7.39x10^{-12}$'den $5.29x10^{-14}$'e düştüğü görülmektedir.

Nanokompozitlerin optimizasyondan sonra HOMO-LUMO durumlarının gösterimi Şekil 4.25'de sunulmuştur.



(a)



(b)

Şekil 4.25: Nanokompozitlerin HOMO-LUMO durumlarının gösterimi **a)** Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol **b)** Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol

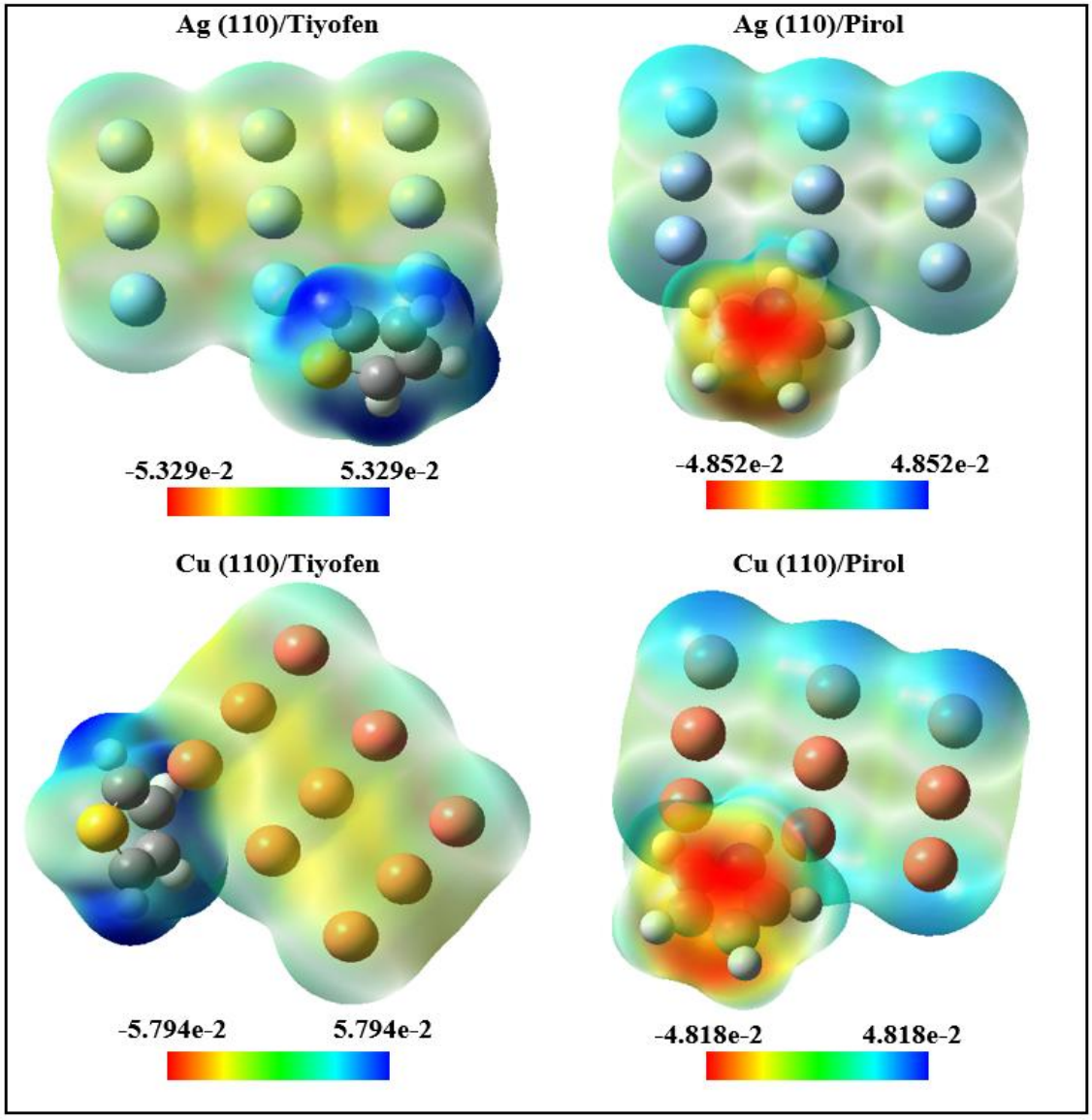
Ag (110)/Molekül ve Cu (110)/Molekül nanokompozitlerinin hesaplanan adsorpsiyon enerjileri, ara yüzey etkileşim enerjileri ve CP metodu ile elde edilen ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri ile BSSE enerjisi Tablo 4.14'de listelenmiştir.

Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin adsorpsiyon enerjileri -0.45eV ve -0.23eV, kompleksleşme enerjileri ise -0.53eV ve -0.23eV olup diğer nanokompozitlere göre daha yüksektir. Bu farklılık, nanokompozitlerin boşluk enerjilerinin yüzde değişimi ile paralellik göstermektedir. Aynı şekilde Ag (110)/Pirol de en düşük kompleksleşme enerjisine sahip, boşluk enerjisinin yüzde değişimi de küçük nanokompozit olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 4.14: Ag (110)/Tiyofen, Cu (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin adsorpsiyon, etkileşim, komplekleşme ve BSSE enerjileri

B3LYP	Adsorpsiyon Enerjisi (eV)	Etkileşim Enerjisi (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (ham) (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (düzeltilmiş) (eV)	BSSE (eV)
Ag (110) /Tiyofen	-0,10	-0,10	-0,19	-0,10	-0,09
Cu (110)/Tiyofen	-0,45	-0,53	-0,71	-0,53	-0,18
Ag (110)/Pirol	-0,05	-0,05	-0,10	-0,05	-0,05
Cu (110)/Pirol	-0,23	-0,23	-0,31	-0,23	-0,08

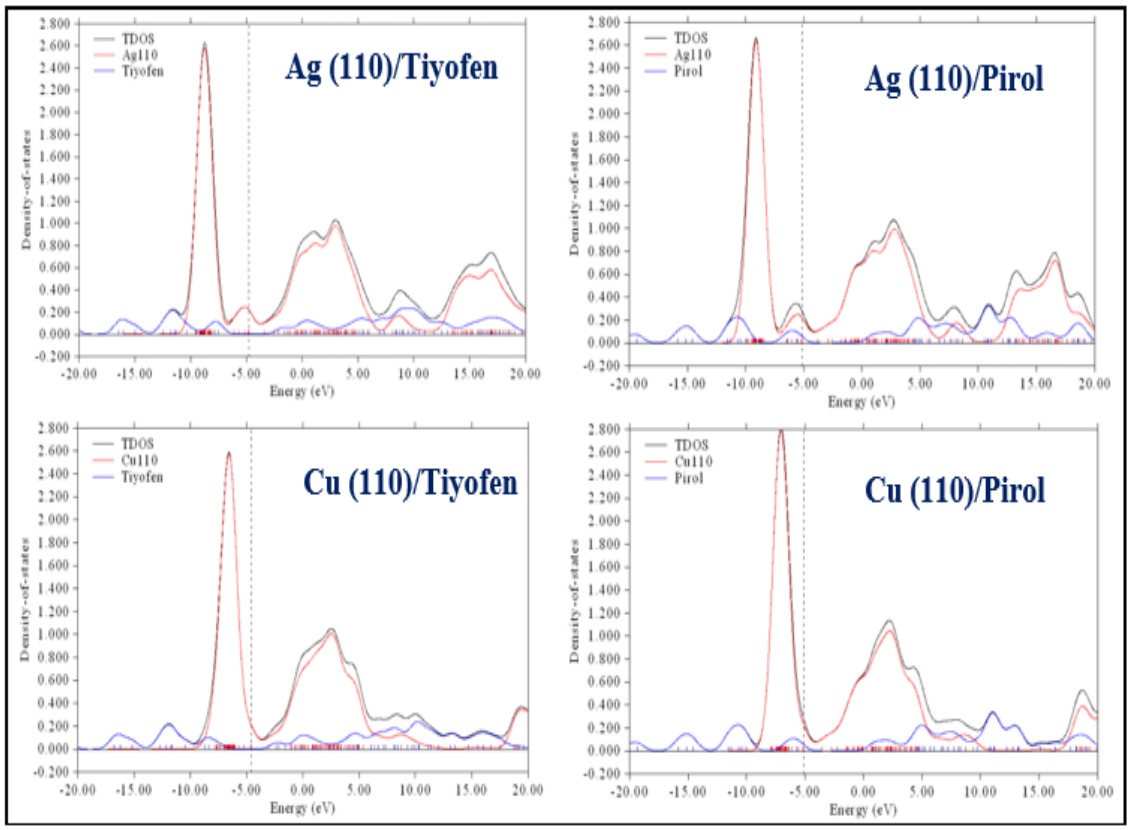
Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.26'te sunulmuştur.



Şekil 4.26: Nanokompozitlerin Moleküler Elektrostatik Potansiyel (MEP) haritaları

Ag (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Tiyofen nanokompozitlerinde tiyofen molekülleri üzerinde görülen mavi renkli alanlar yüksek elektrostatik potansiyeli ve pozitif yük yoğunluğunu işaret etmektedir. Daha açık renkli ve sarı alanlar ise düşük elektrostatik bölgelerin ve negatif yüklerin nanoyüzeyler üzerinde toplandığını göstermektedir. Pirol molekülleriyle oluşturulan nanokompozitlerde ise durum tam tersine, pirol kırmızı alanlar ile düşük elektrostatik potansiyele ve negatif yüklere sahip olarak gözlenirken, Ag ve Cu nanoyüzeyleri açık mavi renkli alanlar ile pozitif yüklere sahip daha yüksek elektrostatik potansiyelli alanlar olarak görülmektedir.

Ag (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin TDOS ve PDOS grafikleri Şekil 4.27'te sunulmuştur.



Şekil 4.27: Nanokompozitlerin durum yoğunluğu (TDOS ve PDOS) grafikleri

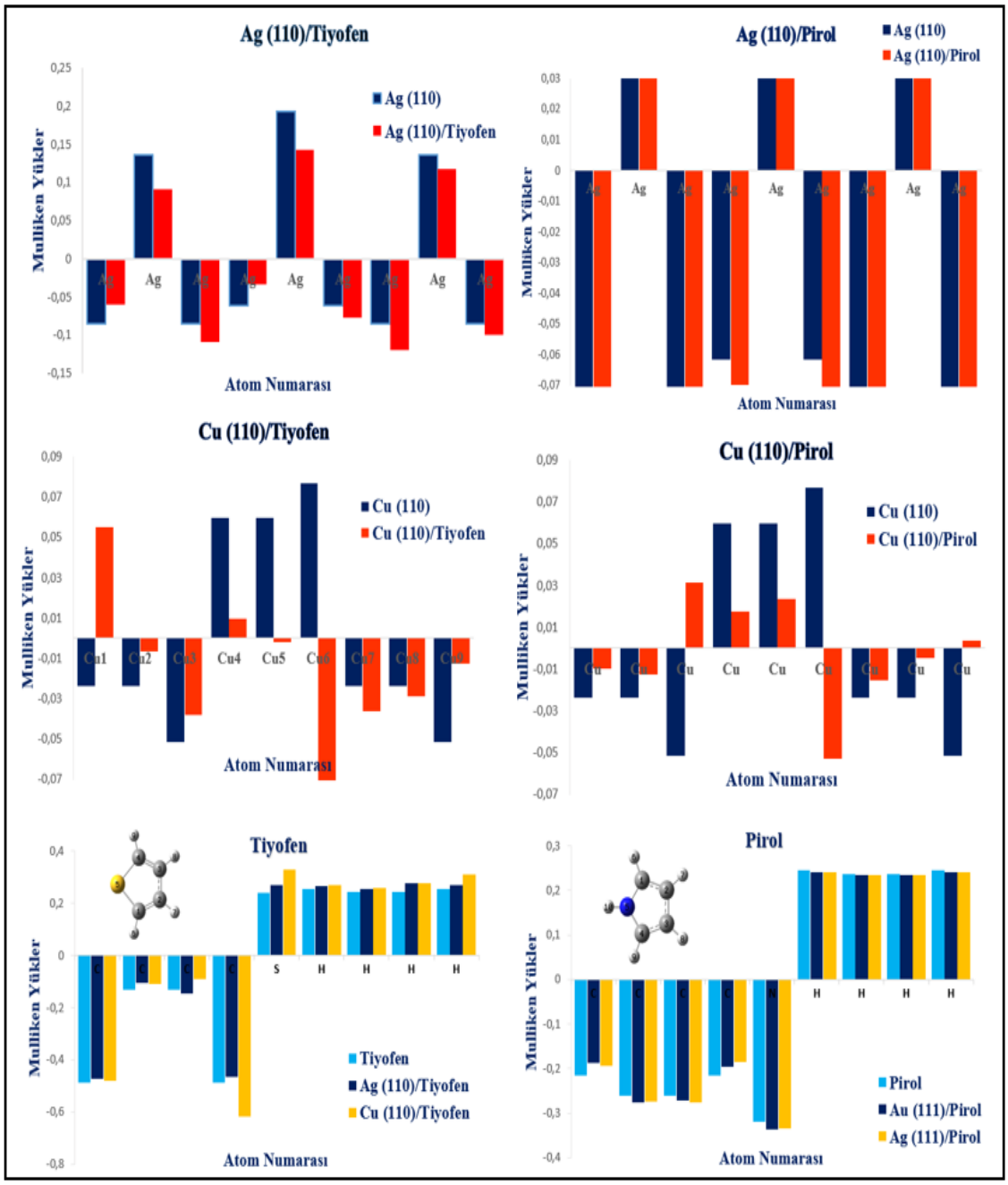
TDOS grafiklerindeki kesikli çizgi ile ifade edilen HOMO, Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol için -4.78eV ve -5.14eV, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol için -4.60eV ve -5.11eV değerindedir. PDOS eğrilerinden, HOMO değerinin civarında durum yoğunluğu görülmezken, diğer değerlik MO'da hem Ag ve Cu nanoyüzeylerinin hem de tiyofen ve pirol moleküllerinin önemli katkıları olduğu görülmektedir.

Ag (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizine göre karşılaştırılması Tablo 4.15'te ve grafik olarak da Şekil 4.28'te sunulmuştur. Nanokompozitlerin net Mulliken yükleri sırasıyla -0.147686e^-, -0.012752e^-, -0.144976e^- ve -0.018112e^- olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.15: Ag (110)/Tiyofen, Ag (110)/Pirol, Cu (110)/Tiyofen ve Cu (110)/Pirol nanokompozitlerinin doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

	Ag (110)	Ag (110)/Tiyofen	Ag (110)/Pirol		Cu (110)	Cu (110)/Tiyofen	Cu (110)/Pirol
Ag1	-0,085795	-0,060224	-0,081798	**Cu1**	-0,02345	0,054939	-0,009929
Ag2	0,136559	0,090751	0,126828	**Cu2**	-0,02345	-0,00647	-0,01243
Ag3	-0,085795	-0,108639	-0,084742	**Cu3**	-0,051393	-0,037941	0,031484
Ag4	-0,061455	-0,033144	-0,069782	**Cu4**	0,059852	0,009564	0,01778
Ag5	0,192975	0,143525	0,198889	**Cu5**	0,059852	-0,001674	0,023841
Ag6	-0,061455	-0,077387	-0,072989	**Cu6**	0,076881	-0,086098	-0,052705
Ag7	-0,085795	-0,12006	-0,080558	**Cu7**	-0,02345	-0,036065	-0,015194
Ag8	0,136559	0,117344	0,13096	**Cu8**	-0,02345	-0,028732	-0,004697
Ag9	-0,085795	-0,099852	-0,07956	**Cu9**	-0,051393	-0,012499	0,003738
Net Mulliken Yükleri		**-0,147686**	**-0,012752**	**Net Mulliken Yükleri**		**-0,144976**	**-0,018112**

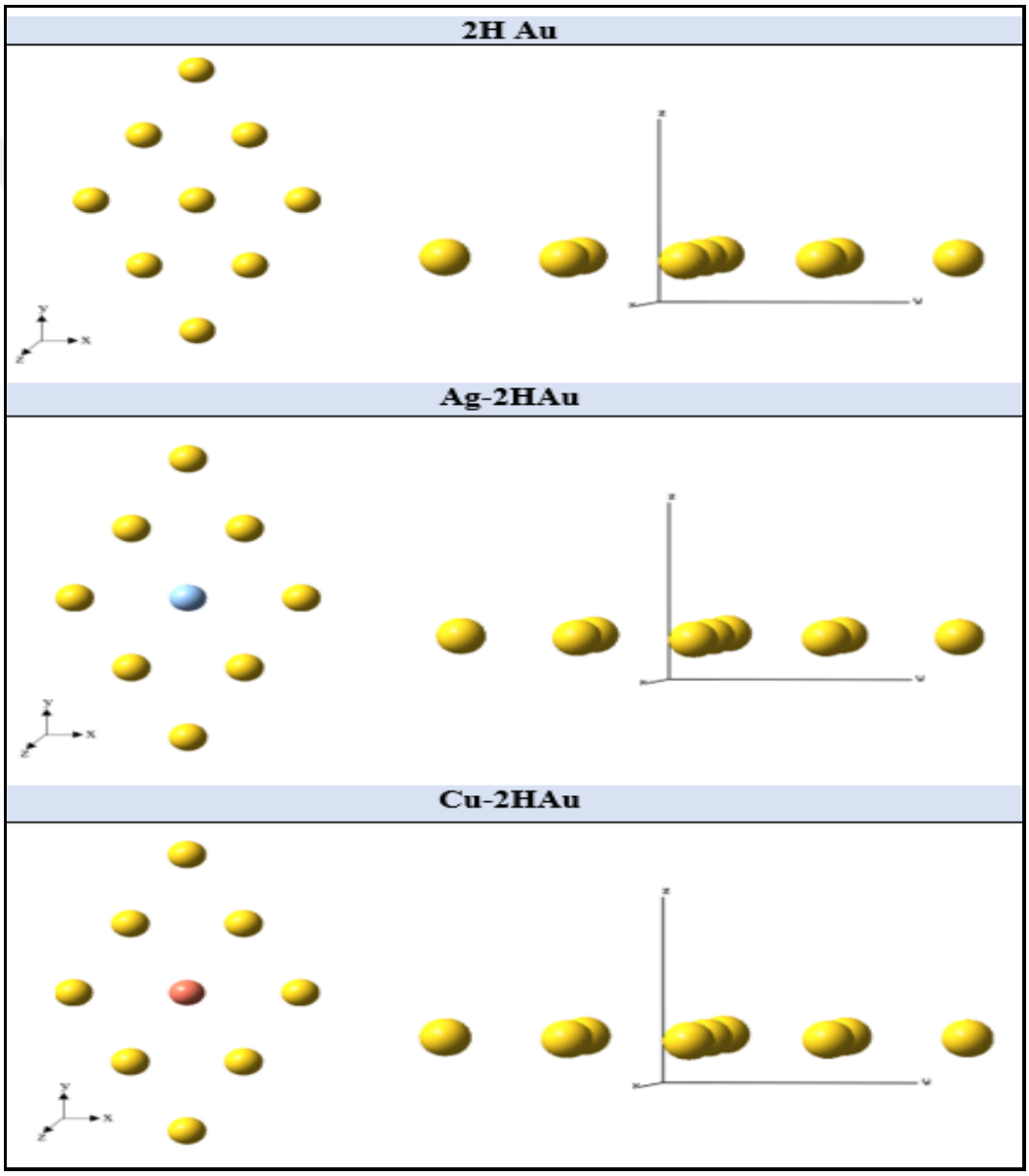
Ag (110)/Tiyofen ve Ag (110)/Pirol nanokompozitlerinde nanoyüzeyin merkezindeki Ag5 atomu enyüksek pozitif yüke, Ag (110)/Tiyofen'in Ag3 atomu da en yüksek negatif yüke sahiptir. Cu (110)/Tiyofen nanokompozitinde ise moleküle en yakın Cu1 atomu negatiften pozitife, Cu5 ve Cu6 atomlarının yükü ise pozitiften negatife değişmiştir. Cu (110)/Pirol nanokompozitinde ise Cu3 ve Cu9'un yükleri negatiften pozitife, Cu6'nın yükü ise pozitiften negatife değişmiştir. Bu değişimler Şekil 4.28'teki grafiklerden de görülmektedir.



Şekil 4.28: Ag (110)/Molekül ve Cu (110)/Molekül nanokompozitlerinde altın atomlarının ve organik moleküllerin Mulliken atom yükü popülasyon analizi grafikleri

4.3. Hekzagonal Sıkı Paket (hcp) Altın Nanokompozitleri

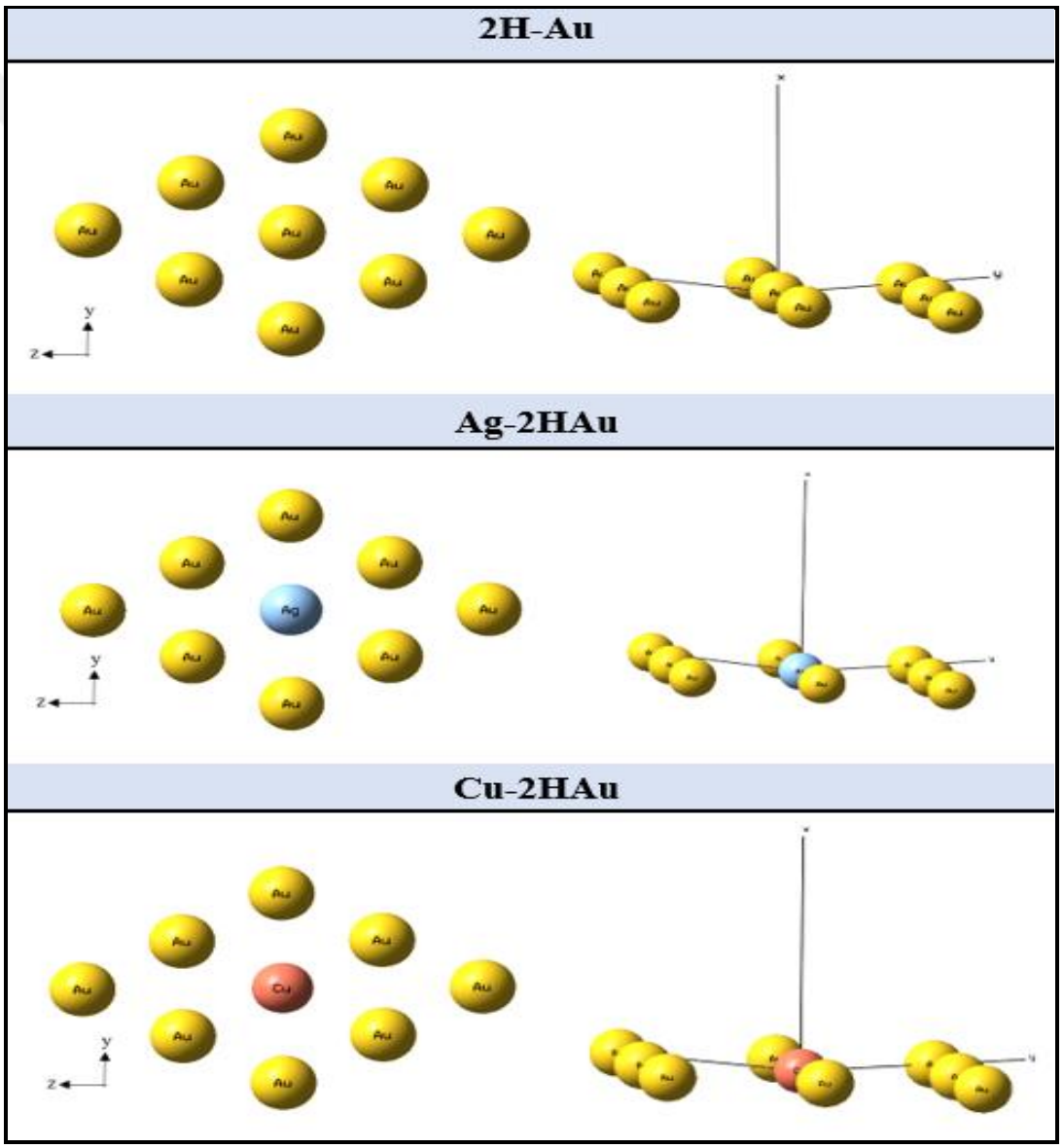
Bu bölümde, hekzagonal sıkı paket (hcp) yapıda oluşturulan 9 atomlu 2H-Au nanoyüzeyi ile gümüş (Ag) ve bakır (Cu) atomları kullanılarak kusurlu hale getirilen Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeylerinde tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin adsorpsiyonu incelendi. TÜBAP projesi ile temin edilen Gaussian 16W programında tasarlanan nanokompozit yapıların geometrik optimizasyonundan, elektronik özellikleri adsorpsiyon ve kompleksleşme enerjileri hesaplandı.



Şekil 4.29: 2H-Au, Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeylerinin optimizasyondan önceki durumu

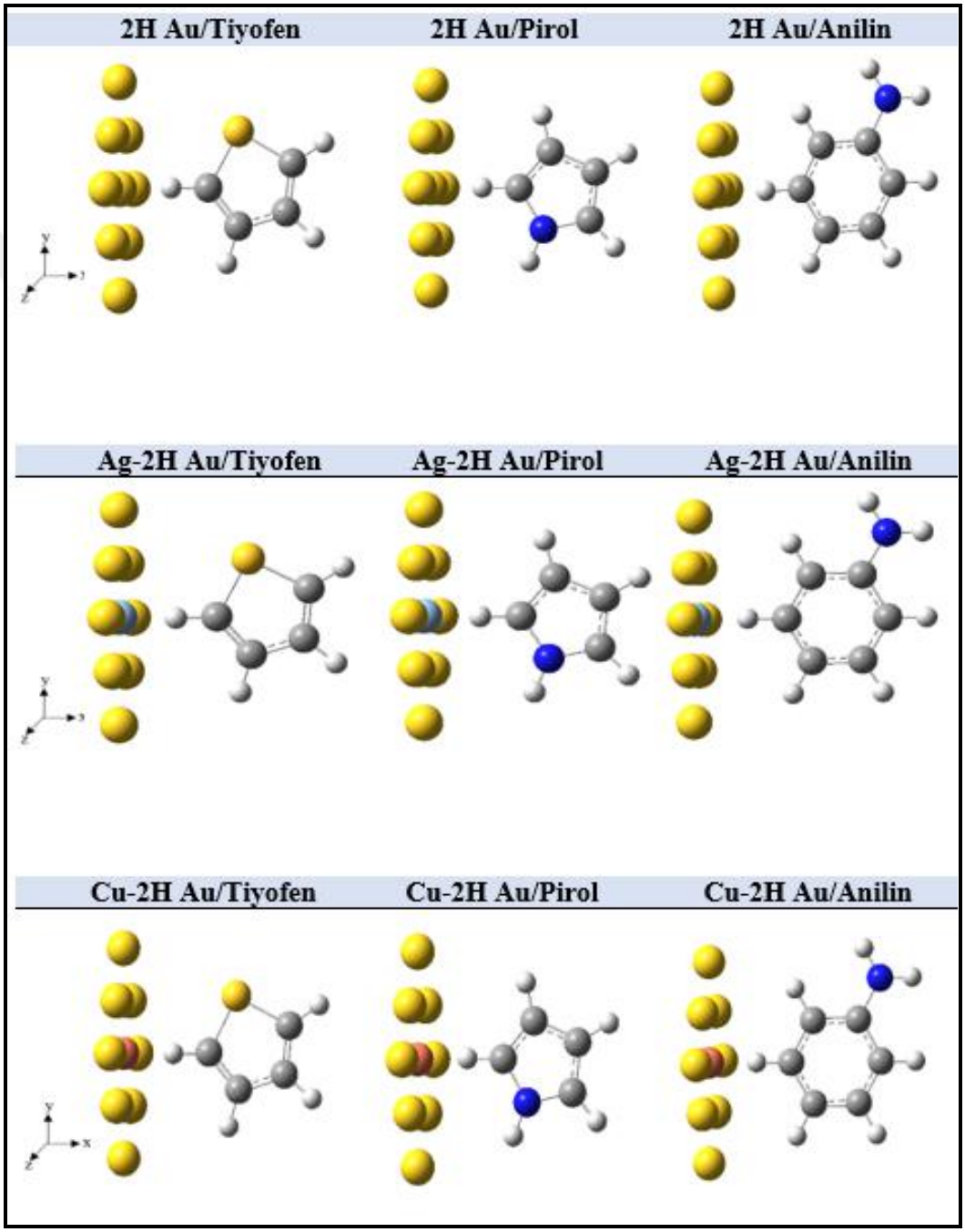
Sadece altın atomları kullanılarak hcp yapıda hazırlanan 2H-Au nanoyüzeyi ile, gümüş ve bakır atomları ile kusurlu hale getirilen Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeyleri 2nm boyutunda atomlarından hazırlanmıştır. Nanoyüzeylerin optimizasyondan önceki durumları Şekil 4.29'da gösterilmiştir.

2H-Au, Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeyleri Gaussian 16W programında DFT ile üç ayrı metod B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD kullanılarak, LanL2DZ temel seti ile ayrı ayrı optimize edildi. 2H-Au nanoyüzeyinin optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.30'deki gibidir.



Şekil 4.30: 2H-Au, Ag-2HAu ve Cu-2HAu nanoyüzeylerinin optimizasyondan sonraki durumu

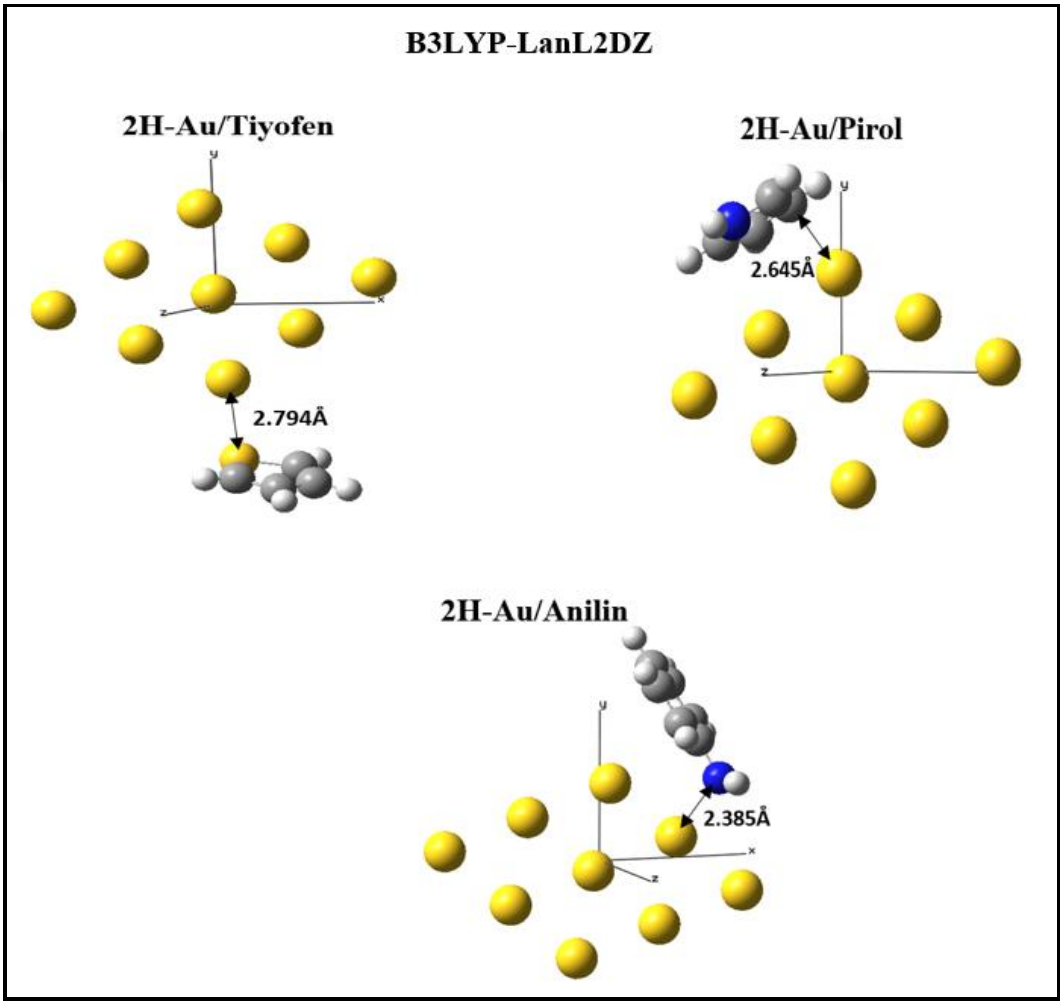
Optimizasyonu yapılan nanoyüzeylerde, optimize edilmiş tiyofen, pirol ve anilin moleküllerinin adsorpsiyonu için tasarlanan 2H-Au/Molekül, Ag-2HAu/Molekül ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitleri Şekil 4.31'deki gibidir. Nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki en kısa mesafe 1.5Å civarındadır.



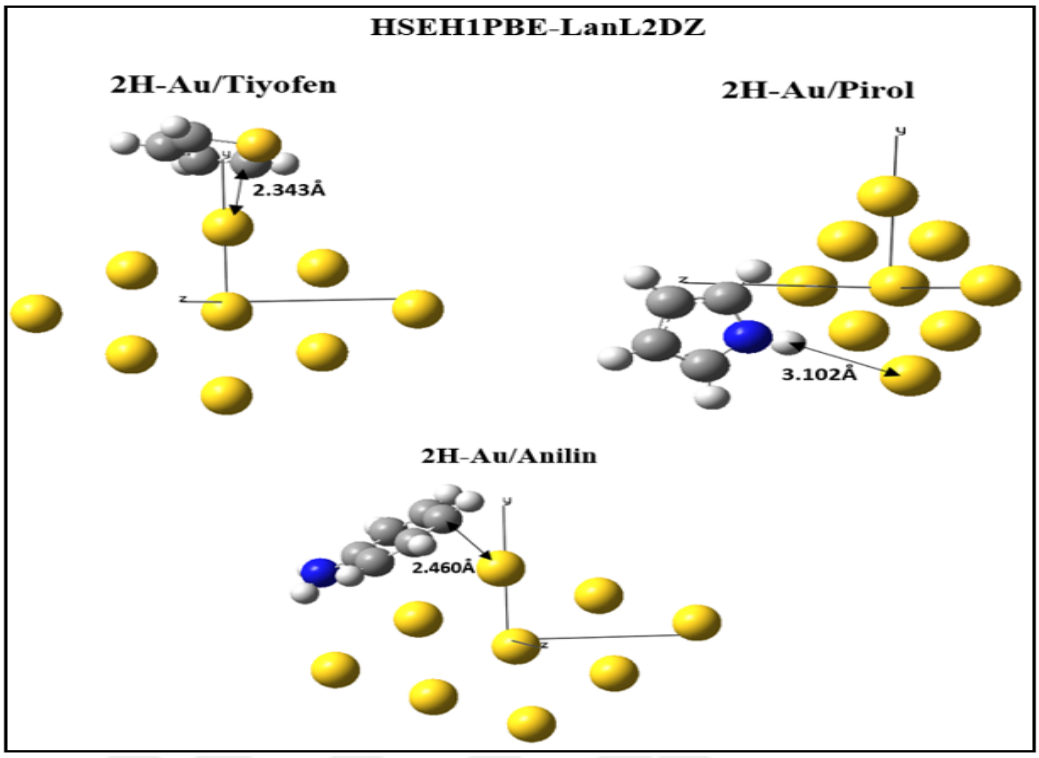
Şekil 4.31: 2HAu/Molekül, Ag-2HAu/Molekül ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin optimizasyondan önceki durumları.

4.3.1. 2H-Au/Molekül Nanokompozitleri

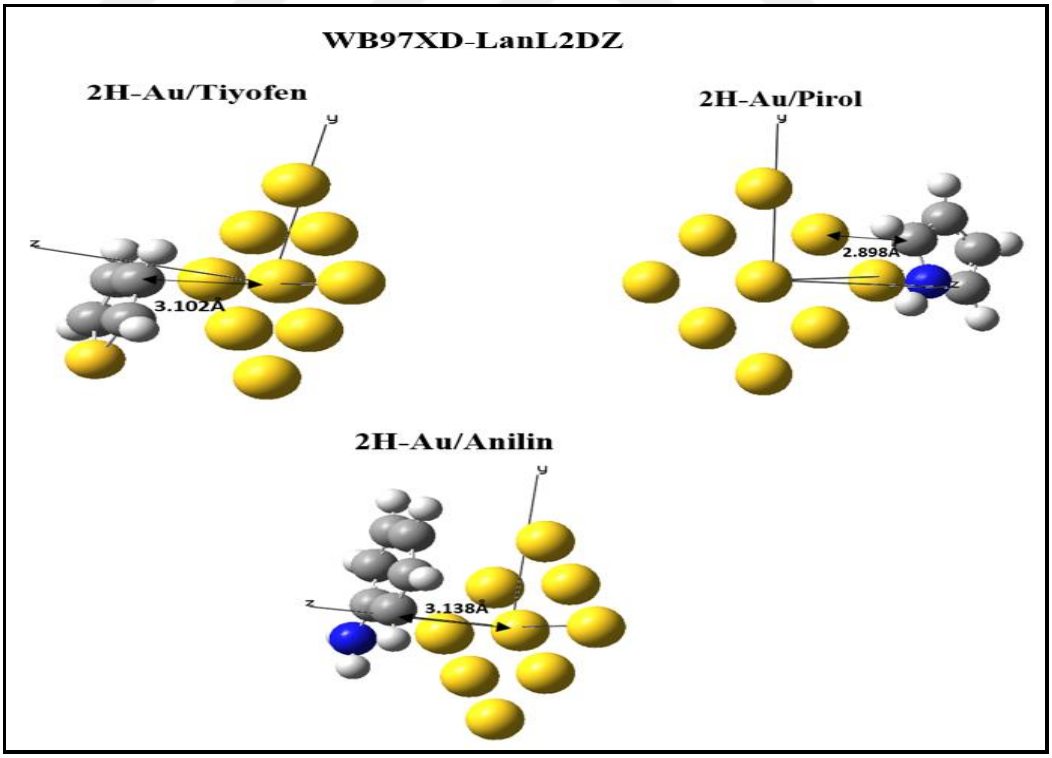
2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitleri Şekil 4.31'deki gibi tasarlandıktan sonra, DFT kullanılarak B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ve LanL2DZ temel seti ile optimize edildi. Nanokompozitlerin optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 te verilmiştir. Optimizasyonlarda CP metodu kullanılmıştır.



Şekil 4.32: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile optimizasyondan sonraki durumları



(a)



(b)

Şekil 4.33: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodları ile optimizasyondan sonraki durumları

Üç farklı metod ile optimizasyondan sonra nanoyüzey ve molekül arasındaki en kısa mesafeler 2HAu/Tiyofen için HSEH1PBE metodu ile 2.343Å, 2HAu/Pirol için B3LYP metodu ile 2.645Å ve 2HAu/Anilin için 2.385Å olarak tespit edilmiş, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de gösterilmiş ve Tablo 4.16'da listelenmiştir.

Tablo 4.16: 2H-Au nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler

B3LYP	d (Å)	HSEH1PBE	d (Å)	WB97XD	d (Å)
2HAu/Tiyofen	2,794	**2HAu/Tiyofen**	2,343	**2HAu/Tiyofen**	3,102
2HAu/Pirol	2,645	**2HAu/Pirol**	3,102	**2HAu/Pirol**	2,898
2HAu/Anilin	2,385	**2HAu/Anilin**	2,460	**2HAu/Anilin**	3,138

Nanokompozitlerin optimizasyonun ile elde edilen elde edilen HOMO-LUMO enerjileri ve bu enerjilerden yararlanılarak hesaplanan elektronik özellikler B3LYP metodu ile Tablo 4.17a'da, HSEH1PBE metodu ile Tablo 4.17b'de ve WB97XD metodu ile Tablo 4.18'de listelenmiştir. 2HAu/Tiyofen nanokompozitinin HOMO-LUMO enerjileri arasındaki boşluk enerjisi B3LYP metodu ile 0.74eV olarak hesaplanırken, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile 0.37eV ve 3.40eV olarak tespit edilmiştir. Aynı nanokompozitin kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyeli B3LYP metodunda 0.37eV ve -4.65eV, HSEH1PBE ve WB97XD metodlarında ise sırasıyla 0.19eV, -4.59eV ve 1.70eV, -4.56eV olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.17: 2H-Au nanoyüzeyi ve 2HAu/Molekül nanokompozitlerin **a)** B3LYP **b)** HSEH1PBE metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri

B3LYP	2HAu	2HAu Tiyofen	2HAu Pirol	2HAu Anilin
LUMO (eV)	-4,57	-4,28	-3,92	-3,81
HOMO (eV)	-5,29	-5,02	-4,86	-4,88
$E_{boşluk}$ (eV)	0,72	0,74	0,94	1,06
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	2,61	30,03	47,84
η (eV)	0,36	0,37	0,47	0,53
μ (eV)	-4,93	-4,65	-4,39	-4,35
ΔN	13,71	12,60	9,38	8,17
ω (eV)	33,80	29,30	20,59	17,77
σ	$8,47x10^{-7}$	$5,88x10^{-7}$	$1,27x10^{-8}$	$1,05x10^{-9}$
S	-	2,71	2,14	1,88

(a)

HSEH1PBE	2HAu	2HAu Tiyofen	2HAu Pirol	2HAu Anilin
LUMO (eV)	-4,70	-4,40	-4,83	-3,91
HOMO (eV)	-5,04	-4,77	-5,15	-4,63
$E_{boşluk}$ (eV)	0,33	0,37	0,32	0,72
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	12,37	-3,18	114,17
η (eV)	0,17	0,19	0,16	0,36
μ (eV)	-4,87	-4,59	-4,99	-4,27
ΔN	29,15	24,44	30,84	11,92
ω (eV)	71,00	56,07	76,95	25,44
σ	$1,51x10^{-4}$	$6,77x10^{-4}$	$1,86x10^{-3}$	$9,12x10^{-7}$
S	-	5,33	6,18	2,79

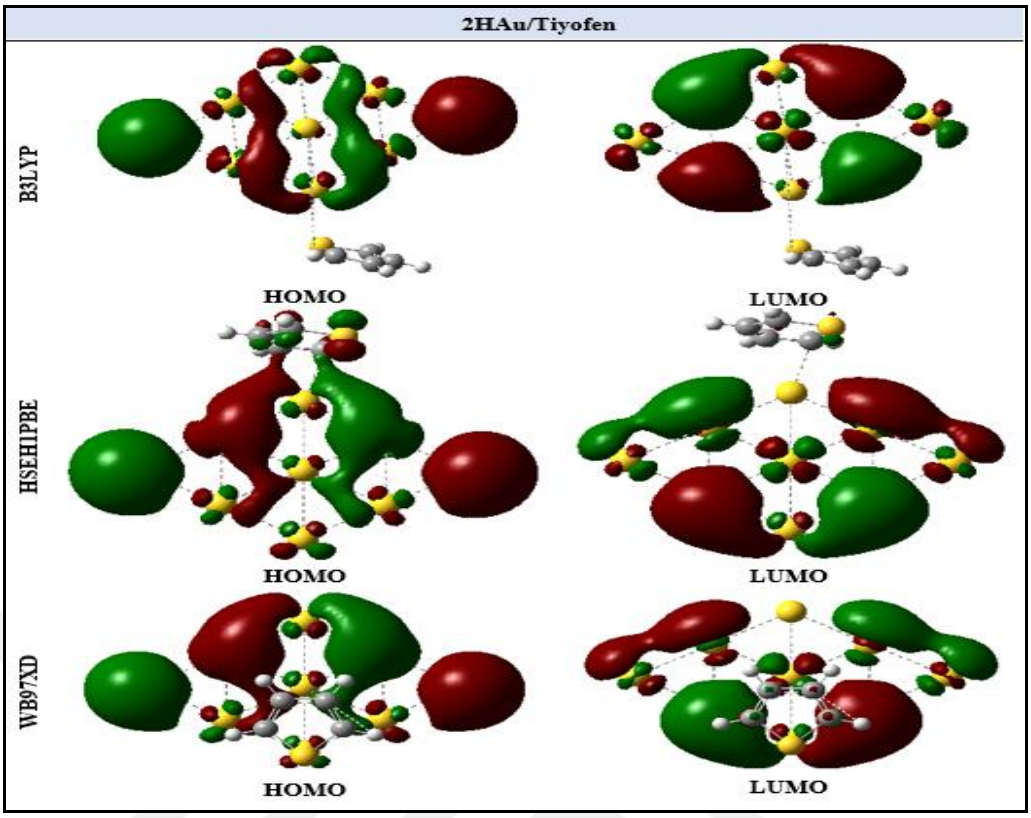
(b)

Tablo 4.18: 2H-Au nanoyüzeyi ve 2HAu/Molekül nanokompozitlerin WB97XD metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri

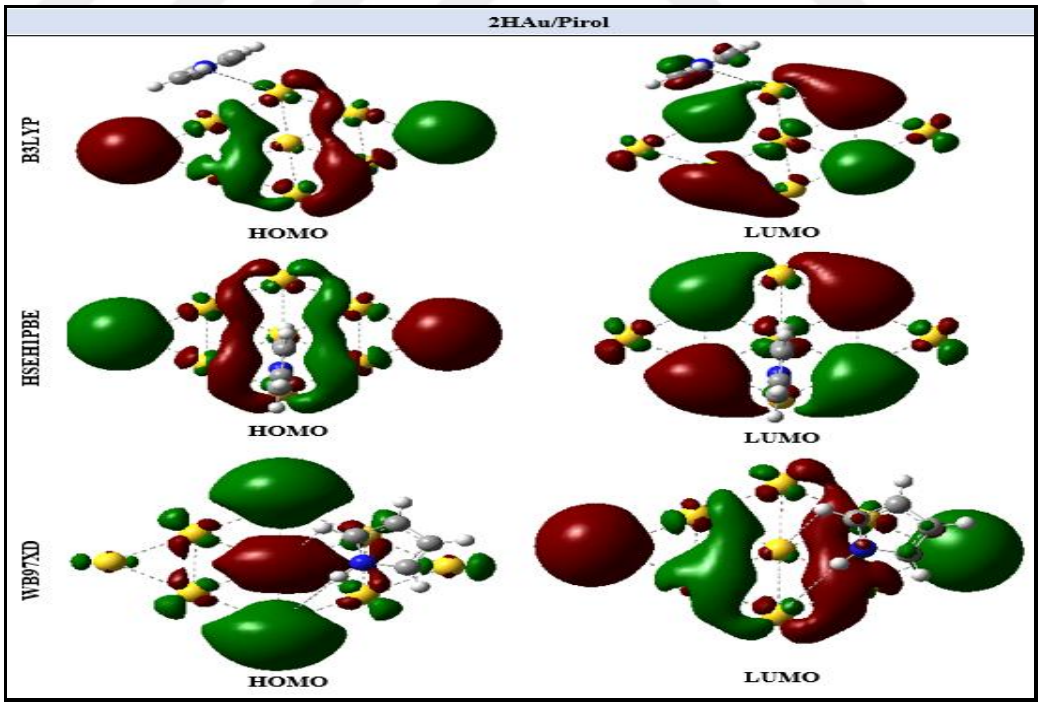
WB97XD	2HAu	2HAu Tiyofen	2HAu Pirol	2HAu Anilin
LUMO (eV)	-3,24	-2.86	-3,00	-2,71
HOMO (eV)	-6,09	-6.26	-5,57	-6,15
$E_{boşluk}$ (eV)	2,85	3.40	2,57	2,71
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	19.62	-9,57	20,98
η (eV)	1,42	1.70	1,29	1,72
μ (eV)	-4,66	-4.56	-4,29	-4,43
ΔN	3,28	2.68	3,33	2,58
ω (eV)	7,65	6.08	7,14	5,71
σ	$8,83x10^{-25}$	$1.91x10^{-29}$	$1,9410^{-22}$	$9,01x10^{-30}$
S	-	0.59	0,78	0,58

2HAu/Pirol nankompoziti için hesaplanan boşluk enerjisi B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodlarında sırasıyla 0.94eV. 0.32eV ve 2.57eV; elektrofiliklik indeksi ise sırasıyla 20.59eV, 76.95eV ve 7.14eV'dir.

2HAu/Anilin nanokompozitinin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodlarında belirlenen HOMO-LUMO enerjilerine göre hesaplanan boşluk enerjisi sırasıyla 1.06eV, 0.72eV ve 2.71eV; kimyasal sertliği 0.53eV, 0.36eV ve 1.72eV; kimyasal potensiyeli ise -4.35eV, -4.27eV ve -4.43eV'dir. Boşluk enerjilerine bakarak 2HAu/Anilin nanokompozitinin diğerlerine göre daha az kararlılığa sahip olduğu ve 2HAu nanoyüzeyine organik moleküller eklenerek oluşturulan nanokompozitler arasında boşluk enerjisindeki yüzde değişimin en yüksek nanokompozit olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları da Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te gösterilmiştir.

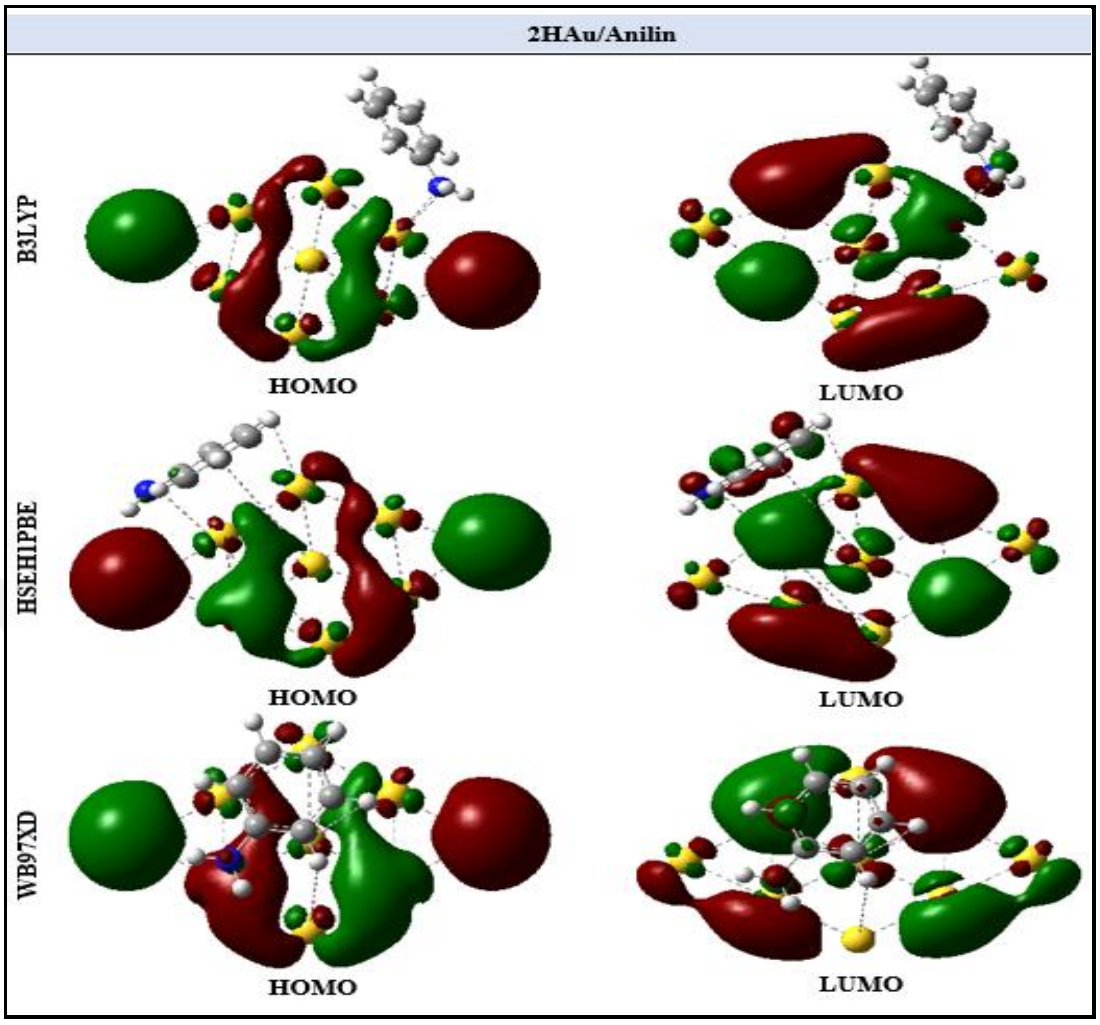


(a)



(b)

Şekil 4.34: a) 2HAu/Tiyofen, **b)** 2HAu/Pirol Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları



Şekil 4.35: 2HAu/Anilin Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları

2H-Au nanoyüzeylerinde tiyofen, pirol ve anilin adsorpsiyonu ile hesaplanan adsorpsiyon enerjileri (eV) ve CP metodu ile elde edilen ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri (eV) ile temel set süperpozisyon hatası (BSSE) enerjisi (eV) Tablo 4.19'da listelenmiştir.

Tablo 4.19: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Pirol ve 2HAu/Anilin nanokompozitlerinin adsorpsiyon, kompleksleşme ve BSSE enerjileri

	Adsorpsiyon Enerjisi E_{Ads} (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (ham) (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (düzeltilmiş) (eV)	BSSE (eV)
2H Au /Tiyofen				
B3LYP	**-0,24**	**-0,33**	**-0,25**	**-0,08**
HSEH1PBE	**-0,51**	**-0,77**	**-0,65**	**-0,12**
WB97XD	**-0,77**	**-0,90**	**-0,77**	**-0,13**
2H Au /Pirol				
B3LYP	**-0,48**	**-0,63**	**-0,51**	**-0,12**
HSEH1PBE	**-0,06**	**-0,13**	**-0,06**	**-0,07**
WB97XD	**-0,95**	**-1,08**	**-0,96**	**-0,12**
2H Au /Anilin				
B3LYP	**-0,53**	**-0,78**	**-0,63**	**-0,15**
HSEH1PBE	**-0,77**	**-1,07**	**-0,91**	**-0,16**
WB97XD	**-1,35**	**-1,54**	**-1,36**	**-0,18**

2HAu/Tiyofen nanokompozitinin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ve CP ile düzeltilmiş kompoleksleşme enerjileri sırasıyla -0.24eV, -0.51eV, -0.77eV ve -0.25eV, -0.65eV, -0.77eV; ham kompleksleşme enerjisi ve BSSE ise sırasıyla -0.33eV, -0.77eV, -0.90eV ve -0.08eV, -0.012eV, -0.013eV'dir.

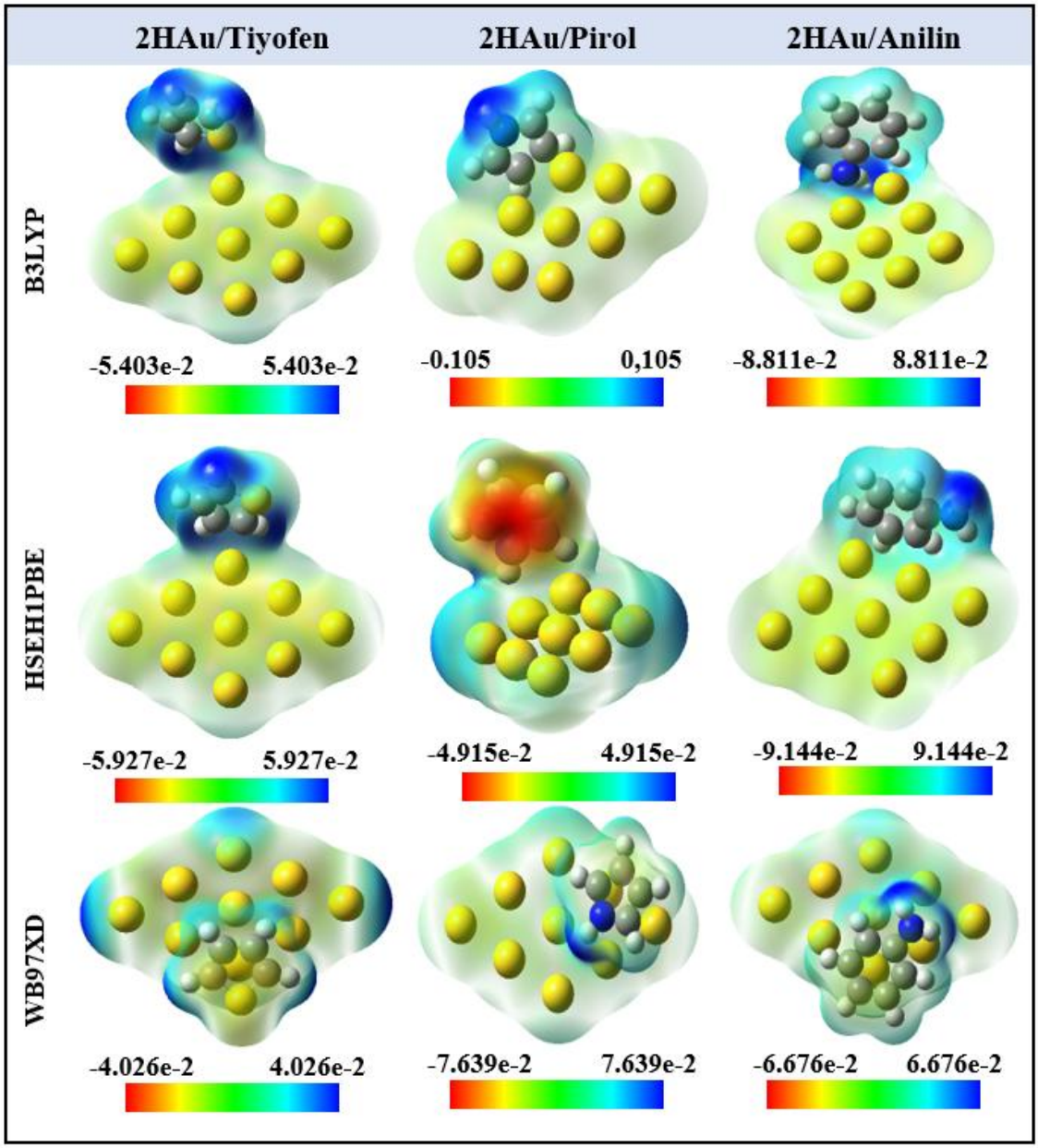
2HAu/Pirol nanokompozitinin adsorpsiyon enerjisi ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri B3LYP metodu ile -0.48eV ve -0.51eV, HSEH1PBE metodu ile -0.06eV ve -0.06eV, WB97XD metodu ile -0.95eV ve -0.96eV; ham kompleksleşme enerjisi ve BSSE ise sırasıyla -0.63eV ve -0.12eV, -0.13eV ve -0.07eV, -1.08eV ve -0.12eV'dir.

2HAu/Anilin nanokompozitinin ham ve düzeltilmiş kompolekleşme enerjileri ile BSSE enerjisi B3LYP ile -0.78 eV, -0.63 eV,-0.15eV; HSEH1PBE ile -1.07 eV, -0.91 eV, -0.16 eV; WB97XD ile -1.54 eV, -1.36 eV, -0.18 eV'dir. Nanokompozitin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ise sırasıyla 0.53eV, -0.77eV ve -1.35eV'dir.

Nanokompozitlerin optimizasyon enerjilerinden hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ve CP ile elde edilen düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri 2HAu/Pirol nanokompozitinin HSEH1PBE metodu ile elde edilen sonuçları hariç birbiriyle uyumludur. HSEH1PBE metodunda 2HAu/Pirol nanokompozitinin kararlı bir yapı oluşturamadığı enerji tablosunda da kendini göstermektedir. BSSE enerjileri de ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri arasındaki farka eşittir.

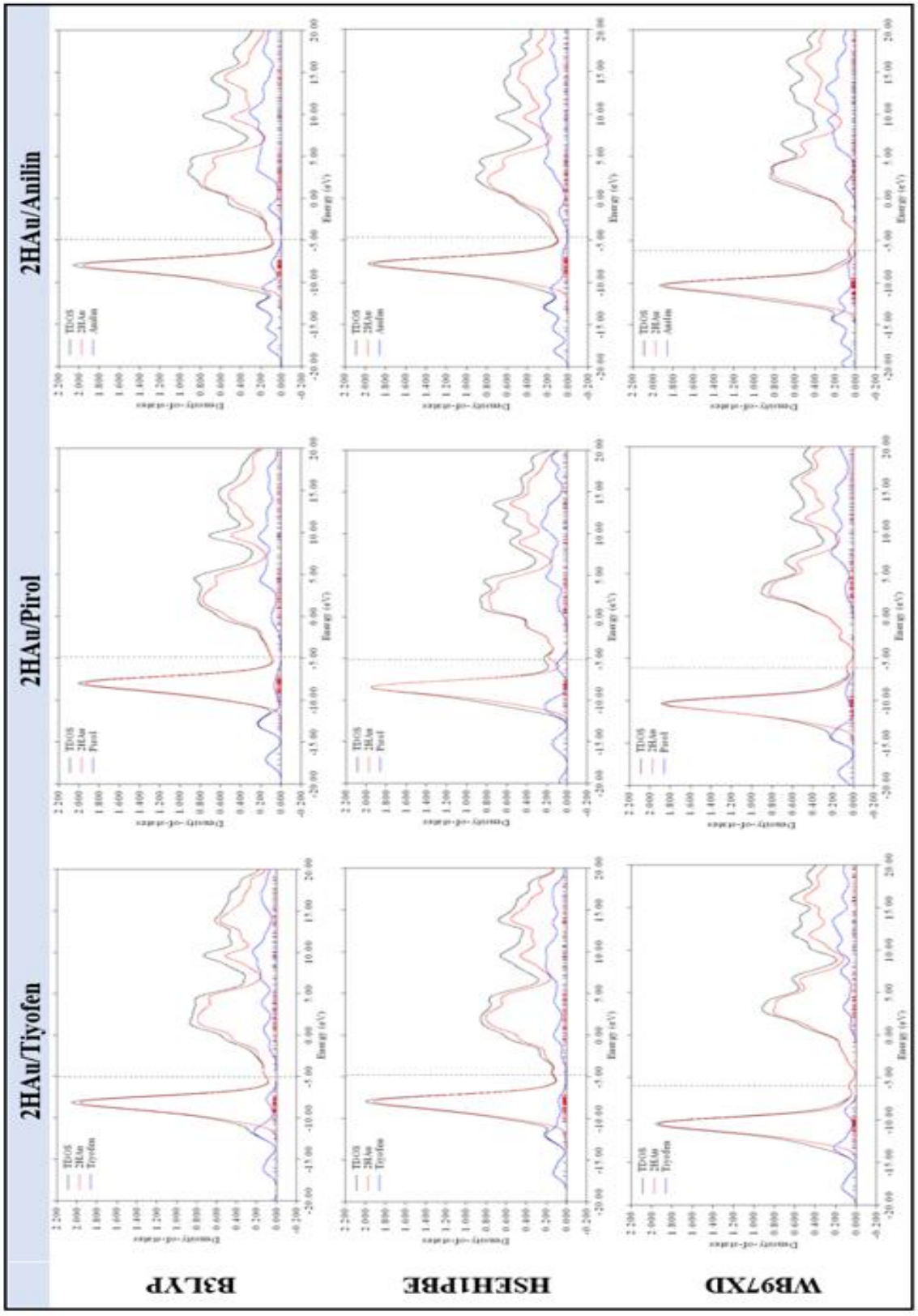
Hekzagonal nanoyüzeylerle oluşturulan 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Anilin ve 2HAu/Pirol nanokompozitlerin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.36'de sunulmuştur.

Nanokompozitlerde pozitif yüklerin toplandığı ve mavi renk ile ifade edilen yüksek elektrostatik potansiyele sahip bölgelerin genelde organik bölgeler üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bu bölgeler elektrofilik bölgelerdir. Sadece 2HAu/Pirol nanokompoziti HSEH1PBE metodu ile optimize edildiğinde pirol molekülünün yoğun negatif yük topladığı ve düşük elektrostatik potansiyele sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.36: 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Anilin ve 2HAu/Pirol nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları

Orijinal durum yoğunluğu (DOS) grafikleri tek başına bir şey ifade etmez. Ancak nanokompozitteki her bir bileşenin orbitallerinin katkısını gösteren kısmi durum yoğunluğu (PDOS) ve bu katkıların toplamını gösteren toplam durum yoğunluğu (TDOS) grafikleri yapı-özellik ilişkisi bakımından önemlidir. 2HAu/Molekül nanokompozitlerine ait Multiwfn 3.6 programı ile çizilen TDOS ve PDOS grafikleri Şekil 4.37'de sunulmuştur.



Şekil 4.37: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin TDOS ve PDOS grafikleri

Herbir nanokompzoitte görülen kesikli çizgiler nanokompozitin HOMO değerini gösterir. 2HAu/Tiyofen, 2HAu/Anilin ve 2HAu/Pirol için grafiklerdeki bu değer, B3LYP metodu ile sırasıyla -5.02eV, -4.86eV ve -4,88eV; HSEH1PBE metodu ile -4.77eV, -5.15eV ve -4.63eV; WB97XD metodu ile -6.26eV, -5.57eV ve -6.15eV olarak tespit edildi. Nanokompozitin HOMO-LUMO değerleri arasındaki MO'ların boş olduğu da görülmektedir. O halde nanokompozitlerin MO'larına her iki bileşenin de katkı sağladığını söylemek mümkündür.

2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metoduna göre Mulliken popülasyon analizi ile belirlenen atom yükleri Tablo 4.20'de, HSEH1PBE metoduna göre Tablo 4.21a'da ve WB97XD metoduna göre ise Tablo 4.21b'de listelenmiş olup, Şekil 4.38'te grafik olarak sunulmuştur.

Tablo 4.20: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metoduna göre doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

B3LYP	2HAu	2Hau Tiyofen	2HAu Pirol	2HAu Anilin
Au1	-0,188925	-0,090754	-0,229704	-0,23936
Au2	0,096657	0,065496	0,047266	-0,005745
Au3	-0,255685	-0,277184	-0,291107	-0,336915
Au4	0,096657	0,119927	0,003432	0,045339
Au5	0,502593	0,359967	0,46219	0,432917
Au6	0,096657	0,058911	-0,000858	0,105267
Au7	-0,255685	-0,276277	-0,322415	-0,280061
Au8	0,096657	0,064491	0,092697	0,074432
Au9	-0,188925	-0,226248	-0,156613	-0,109092
Net Mulliken Yükleri		**-0,201671**	**-0,395112**	**-0,313218**

Tablo 4.21: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodlarına göre doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

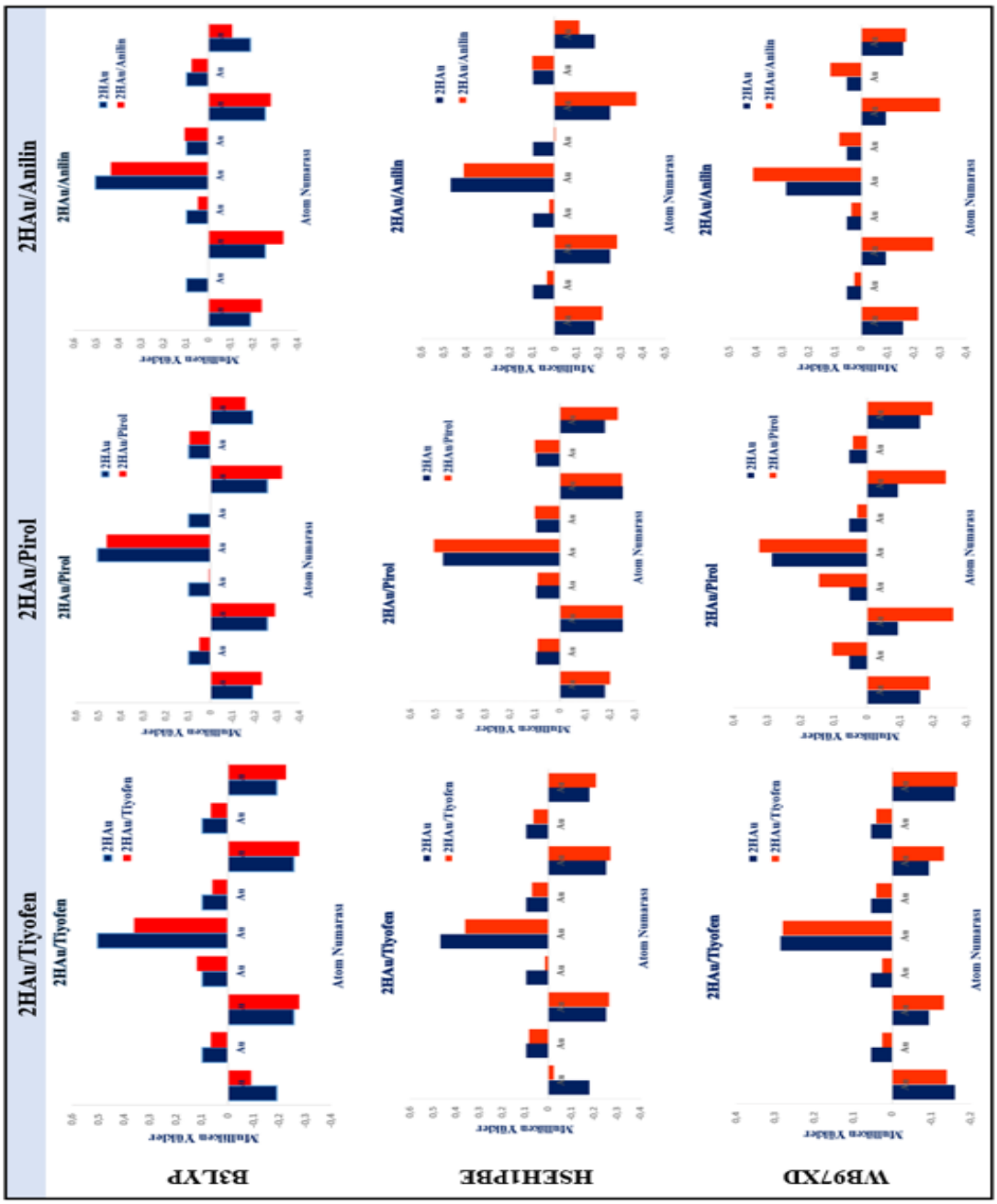
HSEH1PBE	2HAu	2Hau Tiyofen	2HAu Pirol	2HAu Anilin
Au1	-0,179982	-0,024795	-0,198682	-0,216389
Au2	0,097404	0,083052	0,090543	0,033198
Au3	-0,24948	-0,26327	-0,249787	-0,282323
Au4	0,097404	0,013464	0,089357	0,022915
Au5	0,469309	0,360085	0,507347	0,410083
Au6	0,097404	0,069742	0,101483	-0,001608
Au7	-0,24948	-0,268721	-0,248837	-0,371089
Au8	0,097404	0,063726	0,102129	0,10078
Au9	-0,179982	-0,205576	-0,230613	-0,113211
Net Mulliken Yükleri		**-0,172293**	**-0,03706**	**-0,417644**

(a)

WB97XD	2HAu	2Hau Tiyofen	2HAu Pirol	2HAu Anilin
Au1	-0,158678	-0,138843	-0,188848	-0,216228
Au2	0,054563	0,025862	0,105048	0,027028
Au3	-0,093722	-0,131442	-0,259633	-0,272292
Au4	0,054563	0,025918	0,144906	0,038541
Au5	0,286546	0,280362	0,323767	0,412086
Au6	0,054563	0,041477	0,029065	0,081795
Au7	-0,093722	-0,131454	-0,236341	-0,299068
Au8	0,054563	0,04149	0,043077	0,118391
Au9	-0,158678	-0,164944	-0,196078	-0,17118
Net Mulliken Yükleri		**-0,151574**	**-0,235037**	**-0,280927**

(b)

Tablo 4.20 ve 4.21'de ve Şekil 4.38'de görüldüğü gibi, nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile optimizasyonu sonucunda atomik yüklerin işaret değişikliği olmamıştır. Bütün nanokompozitlerde merkezde bulunan Au5 atomu en büyük pozitif yüklere sahiptir.

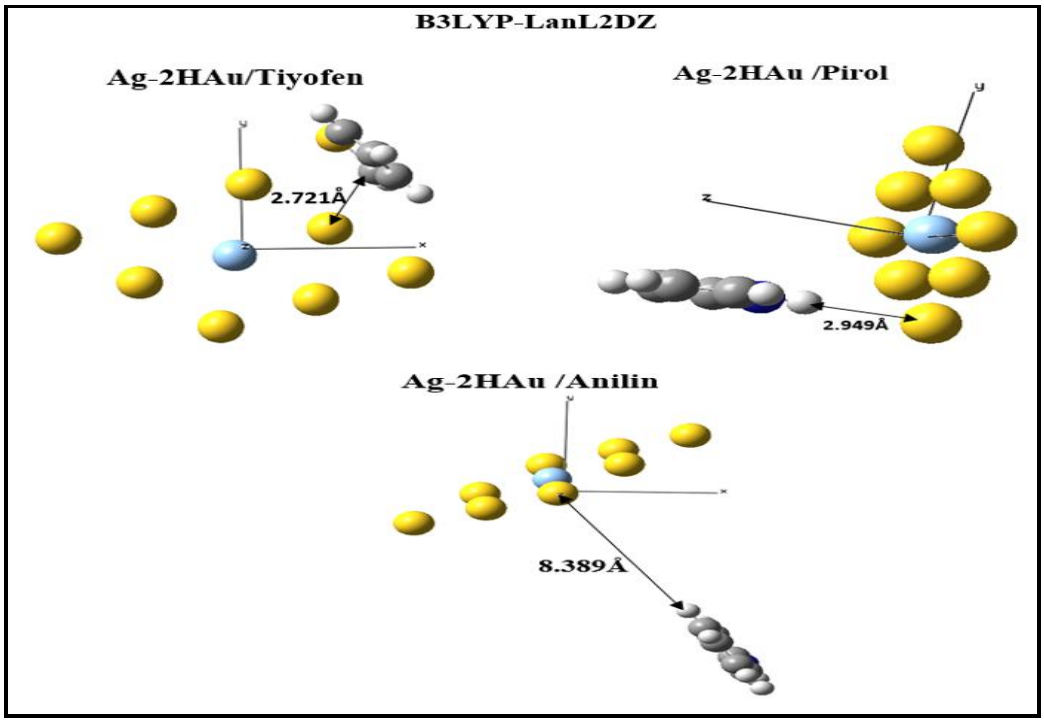


Şekil 4.38: 2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Au atomlarının B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metoduna göre Mulliken popülasyon analizleri

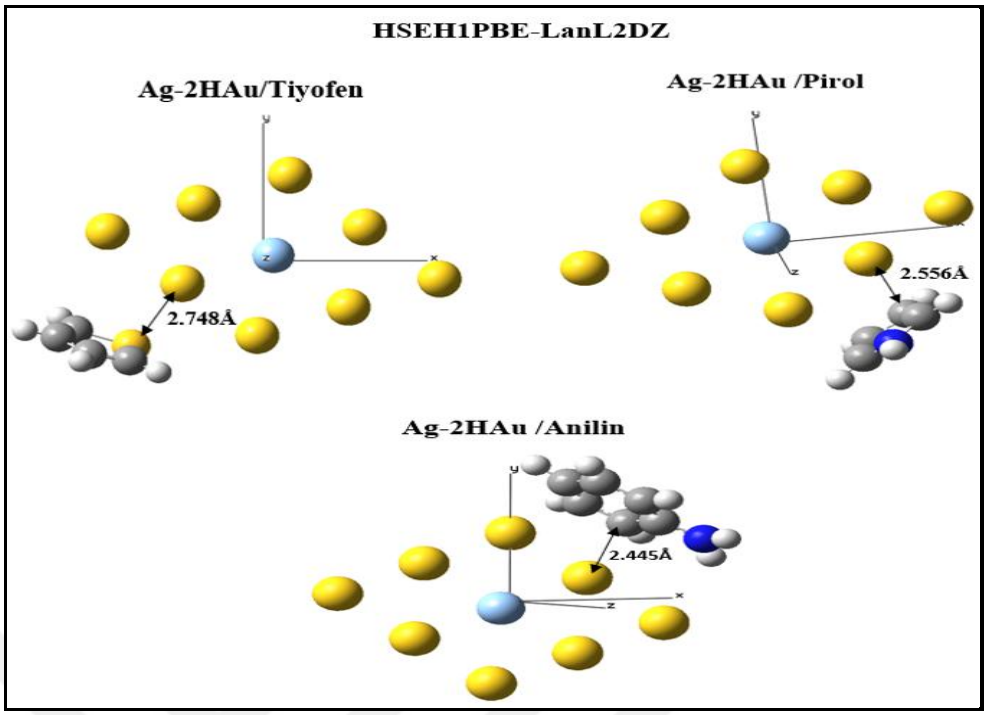
2HAu/Tiyofen, 2HAu/Anilin ve 2HAu/Pirol nanokompozitlerinde Au atomlarının net Mulliken yükleri Tablo 4.20'de B3LYP metoduyla yapılan optimizasyonlardan -0.201671eV, -0.395112eV ve -0.313218eV; Tablo 4.21a'da HSEH1PBE metoduyla yapılan optimizasyonlardan -0.172293eV, -0.03706eV ve -0.417644eV olarak hesaplanmıştır.

4.3.2. Ag-2HAu/Molekül Nanokompozitleri

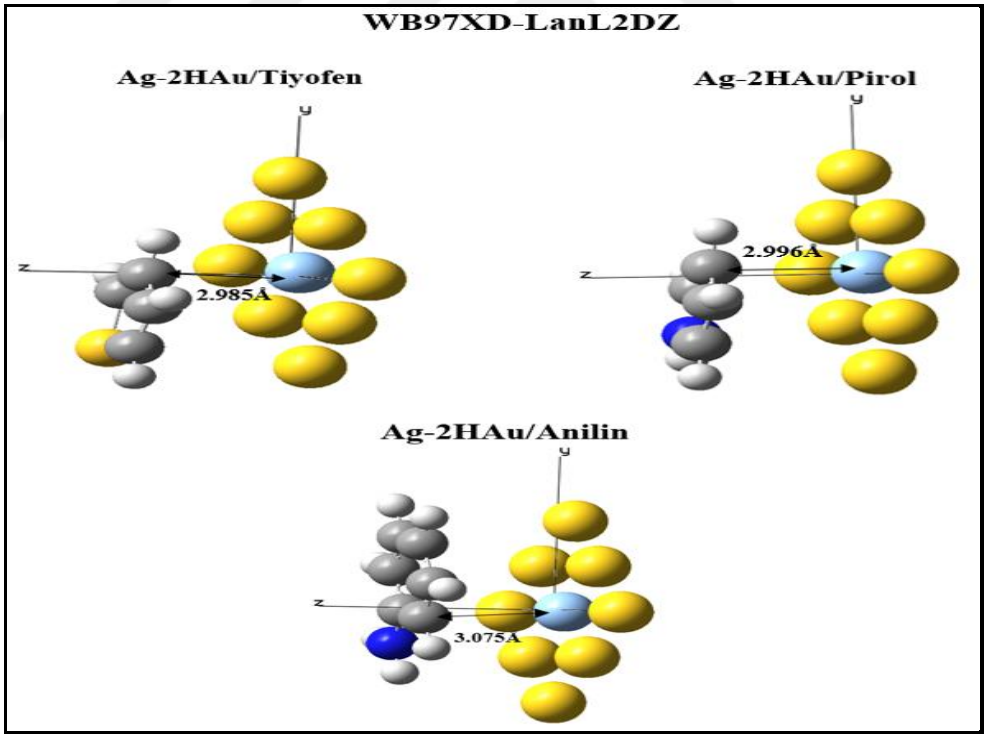
Bu bölümde, hekzagonal sıkı paket (hcp) yapıda oluşturulan 9 atomlu 2H-Au nanoyüzeyinin gümüş (Ag) atomları kullanılarak kusurlu hale getirilen Ag-2HAu nanoyüzeylerinde tiyofen, pirol ve anilin organik moleküllerinin adsorpsiyonu incelendi. Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitleri Şekil 4.31'deki gibi tasarlandıktan sonra, CP düzeltmesi kullanılarak DFT'de üç farklı metod (B3LYP-HSEH1PBE-WB97XD) ve LanL2DZ temel seti ile optimize edildi. Nanokompozitlerin optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.39' ve 4.40 ta verilmiştir.



Şekil 4.39: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile optimizasyondan sonraki durumları



(a)



(b)

Şekil 4.40: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodları ile optimizasyondan sonraki durumları

Optimizasyondan sonra Ag-2HAu nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler Tablo 4.22'de listelenmiştir. Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinde nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki mesafeler sırasıyla B3LYP metodu ile 2.721Å, 2.949Å ve 8.389Å; HSEH1PBE metodu ile 2.748Å, 2.556Å ve 2.445Å; WB97XD metodu ile 2.985Å, 2.996Å ve 3.075Å'dır. Buna göre Ag-2HAu/Anilin nanokompozitinde kısa mesafelerdeki etkileşimleri dikkate alan B3LYP ile en uzun mesafe, HSEH1PBE metodu ile en kısa mesafeye sahip olmuştur.

Tablo 4.22: Ag-2HAu nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler

B3LYP	d (Å)	HSEH1PBE	d (Å)	WB97XD	d (Å)
Ag-2HAu/Tiyofen	2,721	**Ag-2HAu/Tiyofen**	2,748	**Ag-2HAu/Tiyofen**	2,985
Ag-2HAu/Pirol	2,949	**Ag-2HAu/Pirol**	2,556	**Ag-2HAu/Pirol**	2,996
Ag-2HAu/Anilin	8,389	**Ag-2HAu/Anilin**	2,445	**Ag-2HAu/Anilin**	3,075

Tablo 4.23: Ag-2HAu nanoyüzeyi ve Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerin B3LYP metodu ile hesaplanan elektronik özellikleri.

B3LYP	Ag-2HAu	Ag-2HAu Tiyofen	Ag-2HAu Pirol	Ag-2HAu Anilin
LUMO (eV)	**-4,65**	**-4,14**	**-4,77**	**-4,66**
HOMO (eV)	**-5,23**	**-5,00**	**-5,41**	**-5,26**
$E_{boşluk}$ (eV)	**0,58**	**0,85**	**0,63**	**0,60**
$\%\Delta E_{boşluk}$	**-**	**46,35**	**9,04**	**2,39**
η (eV)	**0,29**	**0,43**	**0,32**	**0,30**
μ (eV)	**-4,94**	**-4,57**	**-5,09**	**-4,96**
ΔN	**16,99**	**10,74**	**16,06**	**16,66**
ω (eV)	**41,99**	**24,55**	**40,87**	**41,30**
σ	**$1,24^{-5}$**	**$6,62x10^{-8}$**	**$4,48x10^{-6}$**	**$9,49x10^{-6}$**
S	**3,44**	**2,35**	**3,16**	**3,36**

Tablo 4.24: Ag-2HAu nanoyüzeyi ve Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri

HSEH1PBE	Ag-2HAu	Ag-2HAu Tiyofen	Ag-2HAu Pirol	Ag-2HAu Anilin
LUMO (eV)	-4,81	-4,28	-3,96	-3,96
HOMO (eV)	-5,01	-4,77	-4,57	-4,64
$E_{boşluk}$ (eV)	0,21	0,48	0,61	0,67
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	135,76	198,54	227,95
η (eV)	0,10	0,24	0,31	0,34
μ (eV)	-4,91	-4,53	-4,27	-4,30
ΔN	47,79	18,69	13,91	12,77
ω (eV)	117,30	42,29	29,66	27,45
σ	0,02	$8,17x10^{-5}$	$6,66x10^{-6}$	$2,06x10^{-6}$
S	9,74	4,13	3,26	2,97

(a)

WB97XD	Ag-2HAu	Ag-2HAu Tiyofen	Ag-2HAu Pirol	Ag-2HAu Anilin
LUMO (eV)	-3,22	-2,92	-3,06	-3,04
HOMO (eV)	-6,18	-6,30	-6,05	-5,94
$E_{boşluk}$ (eV)	2,96	3,38	2,99	2,90
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	13,97	1,02	-2,25
η (eV)	1,48	1,69	1,50	1,45
μ (eV)	-4,70	-4,61	-4,55	-4,49
ΔN	3,17	2,73	3,04	3,10
ω (eV)	7,46	6,30	6,93	6,96
σ	$9,93\ x10^{-26}$	$3,18\ x10^{-29}$	$5,52\ x10^{-26}$	$3,63x10^{-25}$
S	0,68	0,59	0,67	0,69

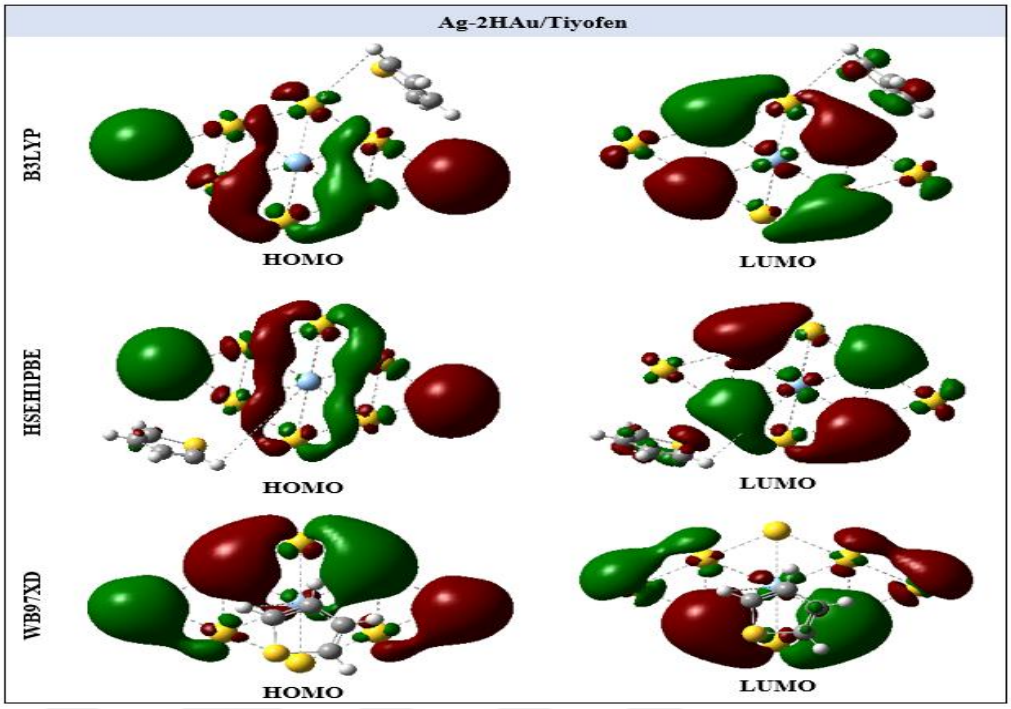
(b)

Nanokompozitlerin optimizasyonu ile elde edilen HOMO-LUMO enerjileri kullanılarak hesaplanan elektronik özelliklere ait sonuçlar Tablo 4.23 ve 4.24'te listelenmiştir

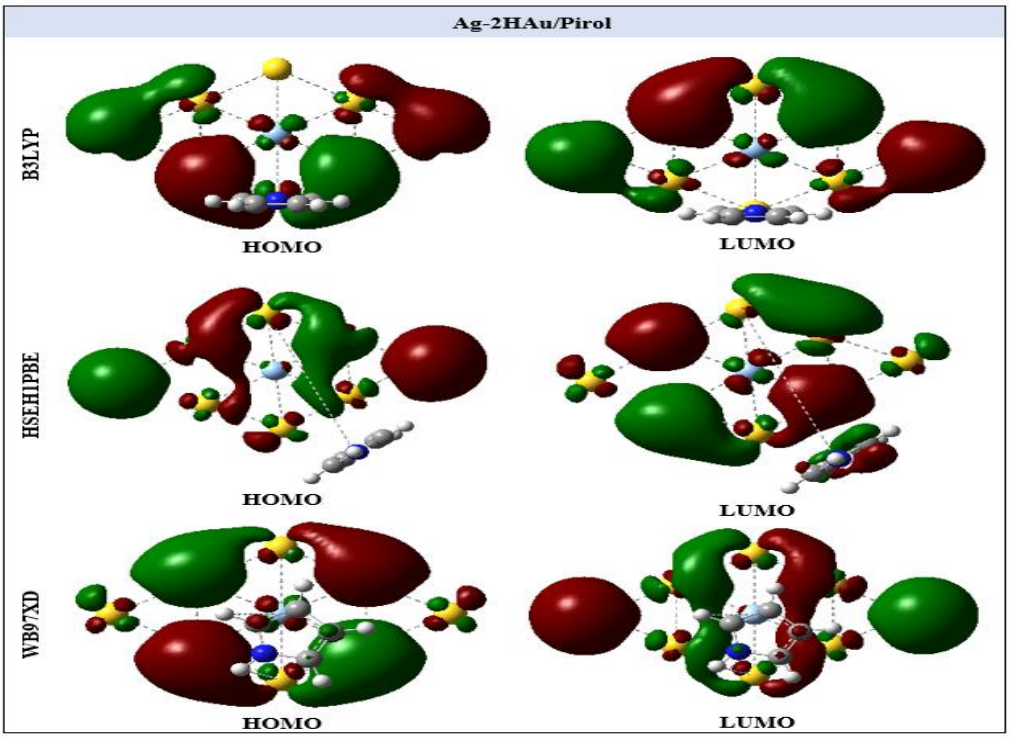
Tablo 4.23'te listelenen B3LYP metodu ile hesaplanan elektronik özelliklere göre nanoyüzey ve molekül arasında en uzak mesafe sahip Ag-2HAu/Anilin'in boşluk enerjisi 0.60eV ile en küçük olan nanokompozit olduğu görünmektedir. Ancak bu nanokompozitin en kararlı yapı olduğunu göstermez çünkü bileşenleri arasında etkileşimin mümkün olamayacağı büyük bir mesafe bulunmaktadır. Ayrıca bu nanokompozitin boşluk enerjisindeki değişim de % 2.39 ile en az değişime sahip olduğunu göstermektedir. Ag-2HAu/Tiyofen ve Ag-2HAu/Pirol nanokompozitlerinin boşluk enerjilerindeki değişim ise sırasıyla %46.35 ve %9.04 olmuştur. Aynı nanokompozitlerin kimyasal sertlikleri ve potansiyelleri ise 0.43eV ve -4.57eV, 0.32eV ve -5.09eV olarak belirlenmiştir.

Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin HSEH1PBE metodu kullanılarak boşluk enerjileri ve bu enerjilerin nanoyüzeylere göre değişimi sırasıyla 0.48eV ve %135.76, 0.61eV ve %198.54, 0.67eV ve %227,95 olarak hesaplanmıştır. Yapıların elektron kabul edebilme yeteneğini gösteren elektrofiliklik indeksi sırasıyla 42.29eV, 22.36eV ve 27,45eV'dir.

WB97XD metodu ile optimize edilen yapıların boşluk enerjilerindeki değişim Ag-2HAu/Tiyofen için %13.97, Ag-2HAu/Pirol için %1.02 ve Ag-2HAu/Anilin için %-2.25 olarak hesaplandı. Nanokompozitlerin kimyasal sertlik ve potansiyelleri ise sırasıyla 1.69eV ve -4.70eV, 1.50eV ve -4.61eV, 1.45eV ve -4.55eV olarak Tablo 4.24 b'de listelenmiştir. Nanokompozitlerin HOMO-LUMO enerjilerine ait görseller Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de verilmiştir.

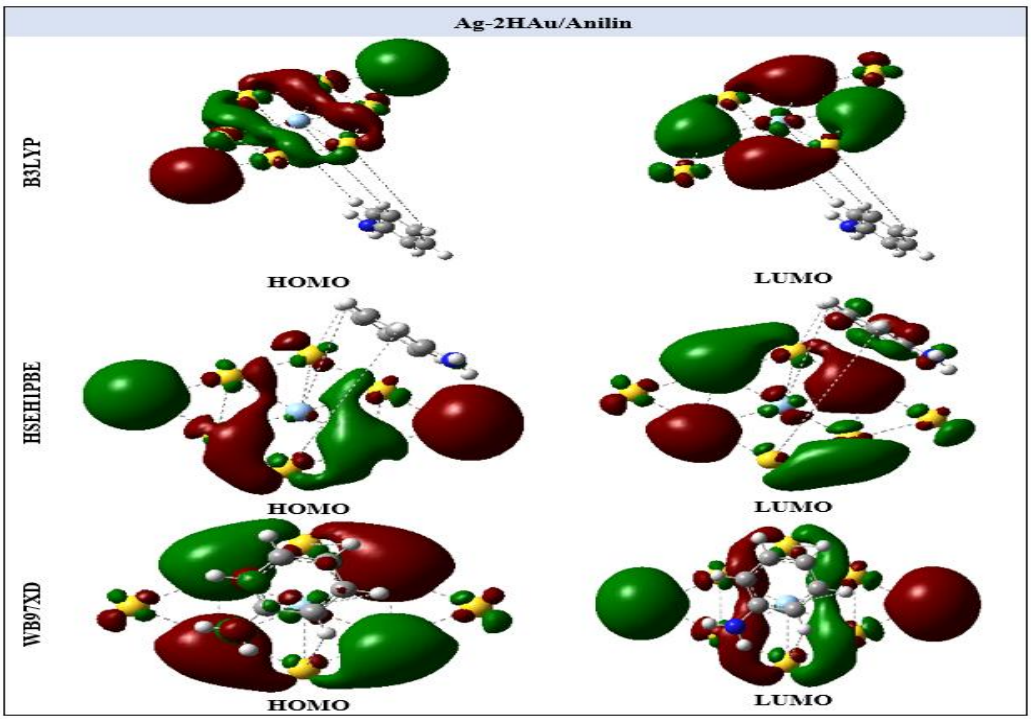


(a)



(b)

Şekil 4.41: a) Ag-2HAu/Tiyofen, **b)** Ag-2HAu/Pirol Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları



Şekil 4.42: Ag-2HAu/Anilin Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları

Tablo 4.25: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin CP metodu ile kompleksleşme ve BSSE enerjileri

	Adsorpsiyon Enerjisi E_{Ads} (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (ham) (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (düzeltilmiş) (eV)	BSSE (eV)
Ag-2HAu/Tiyofen				
B3LYP	-0,21	-0,36	-0,24	-0,12
HSEH1PBE	-0,30	-0,40	-0,31	-0,09
WB97XD	-0,77	-0,89	-0,77	-0,12
Ag-2H Au/Pirol				
B3LYP	-0,06	-0,11	-0,06	-0,05
HSEH1PBE	-0,69	-0,87	-0,75	-0,12
WB97XD	-0,91	-1,04	-0,92	-0,12
Ag-2H Au/Anilin				
B3LYP	0,00	HESAPLANAMADI	HESAPLANAMADI	HESAPLANAMADI
HSEH1PBE	-1,00	-0,96	-0,81	-0,15
WB97XD	-1,21	-1,36	-1,21	-0,15

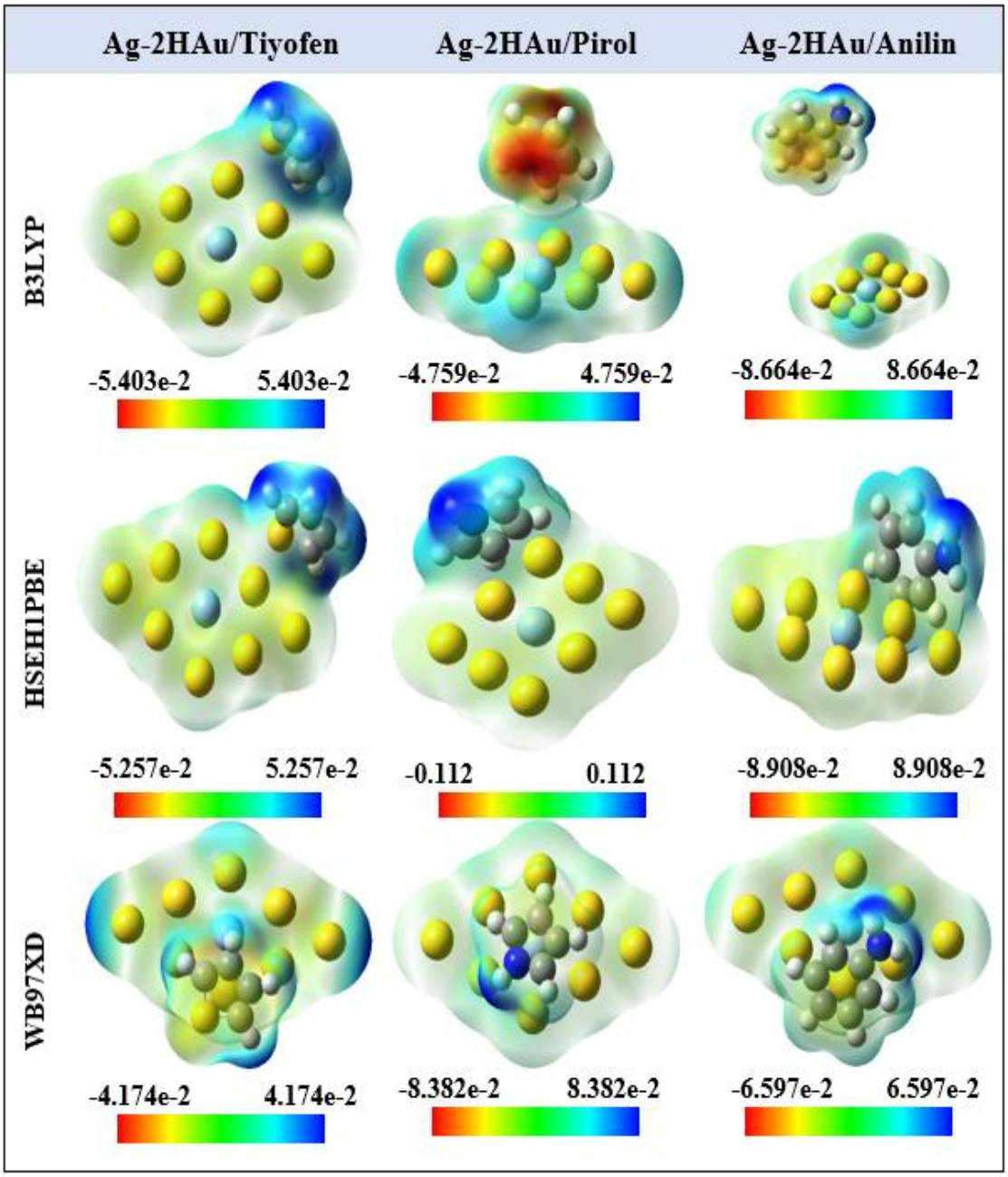
Ag-2HAu/Molekül nanokompozitleri için hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ve CP metodu ile elde edilen ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri ile BSSE enerjisi Tablo 4.25'de listelenmiştir.

Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri Ag-2HAu/Tiyofeni için -0.21eV ve -0.24eV, Ag-2HAu/Pirol için -0.06eV ve -0.06eV iken Ag-2HAu/Anilin için bu değerler hesaplanamamıştır. Bunun nedeni olarak bu yapının B3LYP metodu ile yapılan optmizasyonunda bir kompleksleşme gerçekleştiremediği düşünülmektedir. Ag-2HAu/Tiyofen ve Ag-2HAu/Pirol için BSSE enerjileri düzeltilmiş ve ham kompleksleşme enerjileri arasındaki farka eşit olup sırasıyla -0.12eV ve -0.05eV'dir.

HSEH1PBE metodunda Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin adsorpsiyon enerjileri ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri sırasıyla -0.30eV ve -0.31eV, -0.69eV ve -0.75eV, -1.00eV ve -0.81eV olarak hesaplanmıştır. BSSE enerjileri ise -0.09eV, -0.12eV ve -0.15eV'dir. WB97XD metodu ile aynı değerler sırasıyla -0.77eV ve -0.77eV, -0.91eV ve -0.92eV, -1.21eV ve -1.21eV'dir. WB97XD metodunda hesaplanan BSSE enejileri ise -0.12eV, -0.12eV ve -0.15eV'dir.

Bu sonuçlara göre Ag-2HAu/Tiyofen nanokompozitinin boşluk enerjisindeki değişimin yüksek oranda olması ile kompleksleşme enerjisinin diğer moleküllerle yapılan nanokompozitlere göre daha yüksek olması arasında bir paralellik görülmektedir. Gümüşün yumuşak asit olması bu çalışmada, yumuşak baz tiyofen ile en yüksek kompleksleşme enerjisine, sert baz olan pirol ve yine sınırda bir baz olan anilin ile en düşük komplekleşme enerjilerine sahip olmasına yol açmıştır.

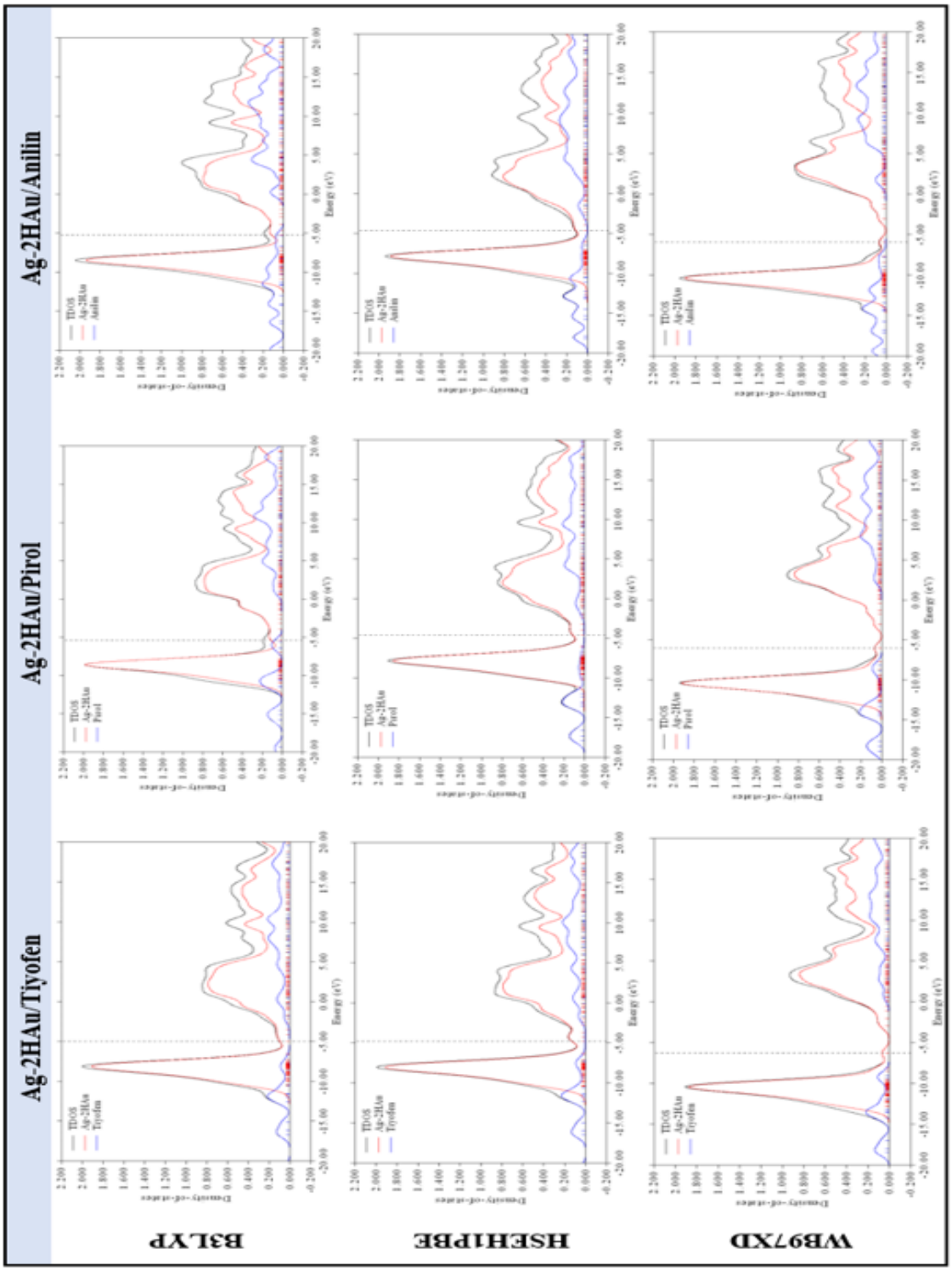
Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları Şekil 4.43'da gösterilmiştir.



Şekil 4.43: Ag-2HAu/Tiyofen, Ag-2HAu/Pirol ve Ag-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları

Şekil 4.43'ten de görüldüğü gibi, Ag-2HAu/Anilin nanokompozitinde B3LYP metodu ile bir kompleksleşme olmadığı görülmektedir. HSEH1PBE ve WB97XD metotlarında ise aynı nanokompozit anilin molekülü üzerinde yüksek elektrostatik potansiyel ve pozitif yükler, Ag-2HAu nanoyüzeyinde ise açık yeşil-sarı renklerdeki alanlar ortalama negatif yüklere işaret etmektedir. Ag-2HAu/Pirol nanokompozitinin B3LYP metodundaki MEP haritasındaki pirol molekülünün kırmızı renkli alanlara sahip

olması, molekül üzerinde maksimum negatif yüklere ve nükleofilik çekimin işaretidir. Diğer bütün MEP haritalarında organik moleküller üzerinde mavi renkli alanlar pozitif yüklere ve yüksek elektrostatik potansiyele sahip olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.44: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin TDOS ve PDOS grafikleri

Nanokompozitlerin toplam ve kısmi durum yoğunluklarını gösteren grafikler Şekil 4.44'de sunulmuştur. TDOS ve PDOS grafiklerinden hem nanoyüzeylerin hem de moleküllerin durum yoğunluklarına katkı sağladığı görülmektedir. Kesikli çizgilerle ifade edilen HOMO değerleri B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodlarında Ag-2HAu/Tiyofen için sırasıyla -5.00eV, -4.77eV ve -6.30eV; Ag-2HAu/Pirol için -5.41eV, -4.57eV ve -6.05eV; Ag-2HAu/Anilin için -5,26eV, -4.64eV ve -5.94eV olarak tespit edilmiştir.

Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP, metoduna göre Mulliken popülasyon analizi ile belirlenen atom yükleri Tablo 4.26, HSEH1PBE metoduna göre Tablo 4.27a'da ve WB97XD metoduna göre ise 4.27b'de listelenmiş olup atomik yüklerin atom numaralarına ait grafikleri de Şekil 4.45'de sunulmuştur.

Tablo 4.26: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metodunda doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

B3LYP	Ag-2HAu	Ag-2HAu Tiyofen	Ag-2Hau Pirol	Ag-2HAu Anilin
Au1	-0,275525	-0,238149	-0,260408	-0,273999
Au2	0,027114	0,038723	0,063615	0,029696
Au3	-0,138215	-0,290346	-0,192973	-0,138687
Au4	0,027114	0,059474	0,063765	0,029767
Ag5	0,719024	0,763585	0,893429	0,719384
Au6	0,027114	0,02292	-0,006353	0,024938
Au7	-0,138215	-0,331473	-0,192969	-0,138777
Au8	0,027114	0,053172	-0,006402	0,024995
Au9	-0,275525	-0,32827	-0,382355	-0,277354
Net Mulliken Yükleri		**-0,250364**	**-0,020651**	**-3,7E-05**

Tablo 4.27: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE **b)** WB97XD metodlarında doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

HSEH1PBE	Ag-2HAu	Ag-2HAu Tiyofen	Ag-2Hau Pirol	Ag-2HAu Anilin
Au1	-0,282374	-0,316292	-0,214507	-0,315525
Au2	0,075034	0,071619	0,031675	0,052923
Au3	-0,271987	-0,277146	-0,335506	-0,383318
Au4	0,075034	0,048372	-0,016796	0,012791
Ag5	0,808586	0,744006	0,699173	0,667148
Au6	0,075034	0,054941	0,016017	0,061392
Au7	-0,271987	-0,304287	-0,298397	-0,293764
Au8	0,075034	0,067526	0,015728	-0,016302
Au9	-0,282374	-0,304087	-0,324694	-0,193295
Net Mulliken Yükleri		**-0,215348**	**-0,427307**	**-0,40795**

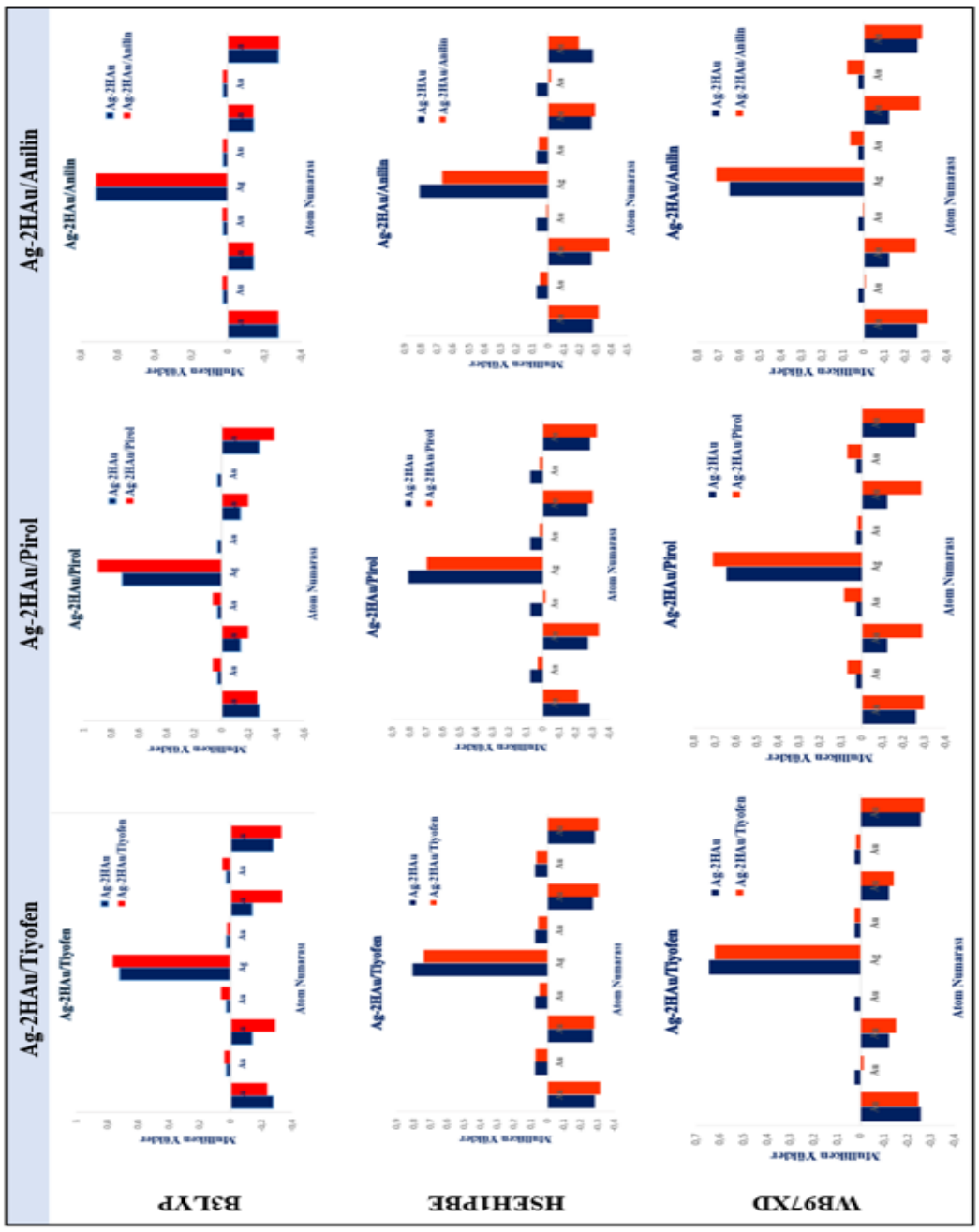
(a)

WB97XD	Ag-2HAu	Ag-2HAu Tiyofen	Ag-2Hau Pirol	Ag-2HAu Anilin
Au1	-0,25699	-0,243521	-0,294086	-0,305759
Au2	0,026281	-0,012564	0,069959	-0,005589
Au3	-0,119629	-0,1516	-0,288242	-0,251834
Au4	0,026281	0,002594	0,086238	0,004416
Ag5	0,648114	0,623536	0,710866	0,711959
Au6	0,026281	0,027504	0,021251	0,064903
Au7	-0,119629	-0,140689	-0,283969	-0,270605
Au8	0,026281	0,020854	0,068459	0,080945
Au9	-0,25699	-0,270682	-0,297045	-0,281179
Net Mulliken Yükleri		**-0,144568**	**-0,206569**	**-0,252743**

(b)

Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin üç ayrı metodla optimizasyonunda merkezdeki Ag5 atomunun maksimum pozitif yüke sahip olduğu Tablo 4.26 ve 4.27 ve Şekil 4.45'den görülmektedir. B3LYP metodunda optimize edilen Ag-2HAu/Pirol

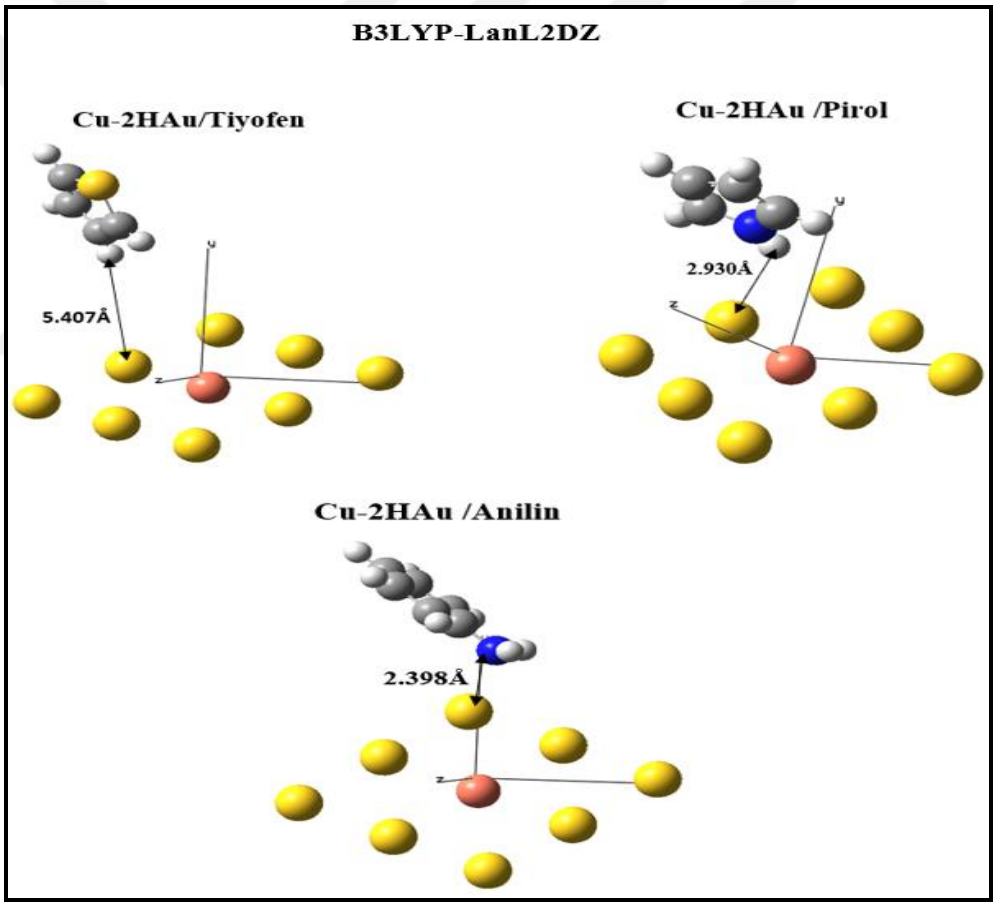
nanokompozitinde Au6 ve Au8 atomlarının yükleri pozitiften negatife değişirken nanokompozitin minimum negatif yükleri olmuştur. Aynı nanokompozitin HSEH1PBE metodu ile optimizasyonunda Au3 atomunun yükü maksimum negatif yük olurken, Au4 atomunun yükü pozitiften negatife değişmiştir. WB97XD metodunda ise Ag-2HAu/Tiyofen'nin Au2 atomu ve Ag-2HAu/Anilin'nin Au2 atomunun yükleri pozitiften negatife değişmiştir.



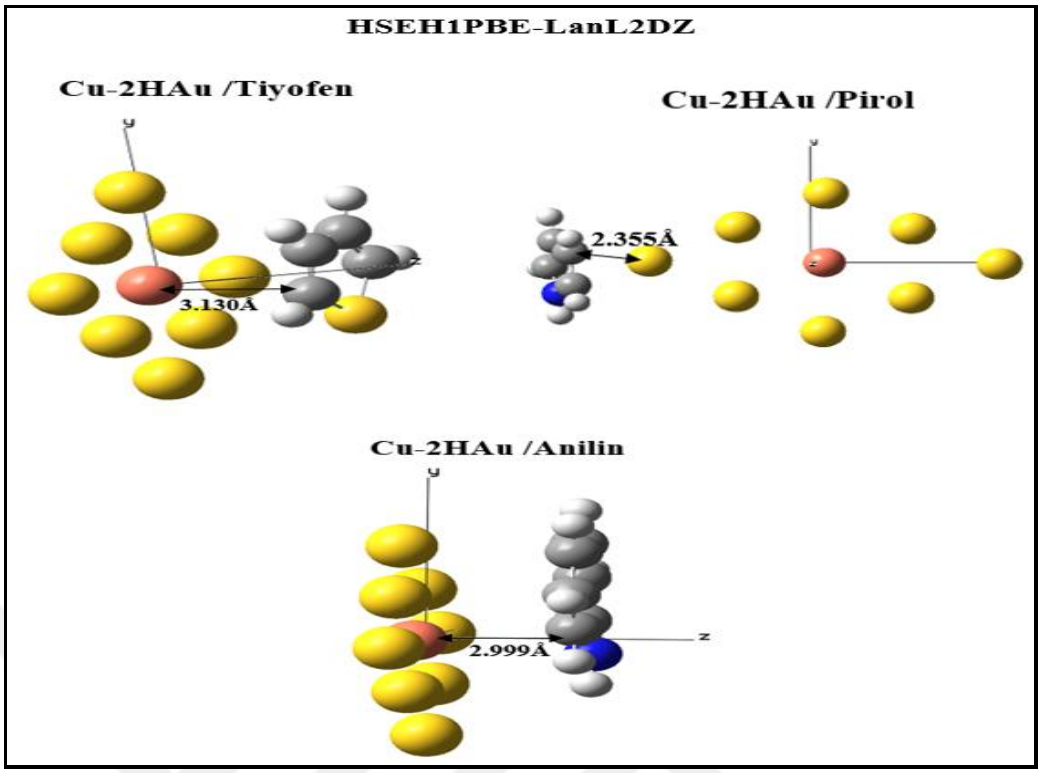
Şekil 4.45: Ag-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Au atomlarının Mulliken populasyon analizi

4.3.3. Cu-2HAu/Molekül Nanokompozitleri

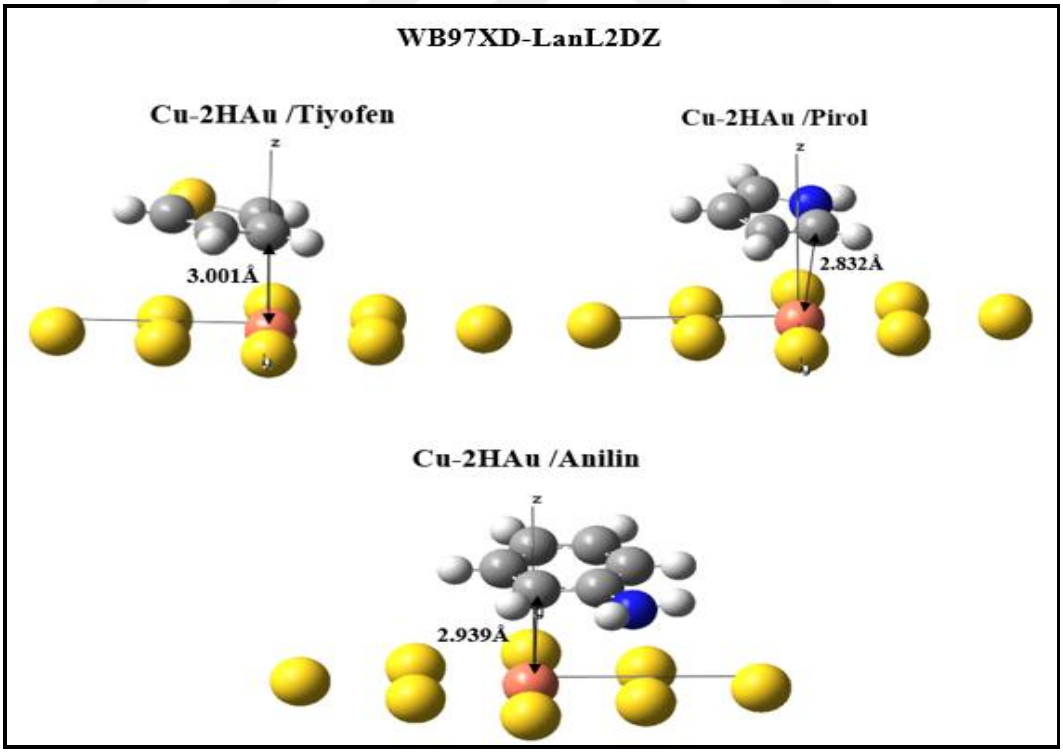
Cu-2HAu/Molekül nanokompozitleri, hcp yapıda oluşturulan 2H-Au nanoyüzeyinin merkezine yerleştirilen bir Cu atomu ile kusurlu hale getirilerek oluşturulan Cu-2HAu nanoyüzeylerinde tiyofen, pirol ve anilin moleküllerinin adsorpsiyonu için Şekil 4.31'deki gibi tasarlandı. Bu nanokompozitlerin Gaussian 16W programında DFT ile B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metotlarında LanL2DZ temel seti ile CP düzeltmesi kullanılarak geometrik optimizasyonu yapıldı. Nanokompozitlerin optimizasyondan sonraki durumları Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de verilmiştir.



Şekil 4.46: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin B3LYP metodu ile optimizasyondan sonraki durumları



(a)



(b)

Şekil 4.47: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin a) HSEH1PBE ve b) WB97XD metodları ile optimizasyondan sonraki durumları

Cu-2HAu nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler Tablo 4.28'de listelenmiştir. B3LYP metodu ile optimize edilen Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinde nanoyüzeyler ve moleküller arasındaki mesafeler sırasıyla 5.407Å, 2.930Å ve 2.398Å olurken aynı yapıların HSEH1PBE metodu ile optimizasyonunda 3.130Å, 2.355Å ve 2.999Å, WB97XD metodu ile optimizasyonunda 3.001Å, 2.832Å ve 2939Å'dır. Buna göre B3LYP metodu ile Cu-2HAu/Tiyofen nanokompozitinde en uzun mesafe, Cu-2HAU/Pirol'de HSEH1PBE metodu ile en kısa mesafe görülmektedir.

Tablo 4.28: Cu-2HAu nanoyüzeyleri ve moleküller arasındaki en kısa mesafeler

B3LYP	d (Å)	HSEH1PBE	d (Å)	WB97XD	d (Å)
Cu-2HAu/Tiyofen	5,407	**Cu-2HAu/Tiyofen**	3,130	**Cu-2HAu/Tiyofen**	3,001
Cu-2HAu/ Pirol	2,930	**Cu-2HAu/ Pirol**	2,355	**Cu-2HAu/ Pirol**	2,832
Cu-2HAu/Anilin	2,398	**Cu-2HAu/Anilin**	2,999	**Cu-2HAu/Anilin**	2,939

Tablo 4.29: Cu-2HAu nanoyüzeyi ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerin B3LYP metodu ile hesaplanan elektronik özellikleri

B3LYP	Cu-2HAu	Cu-2HAu Tiyofen	Cu-2HAu Pirol	Cu-2HAu Anilin
LUMO (eV)	-4,71	-4,68	-4,78	-4,28
HOMO (eV)	-5,26	-5,30	-5,44	-4,92
$E_{boşluk}$ (eV)	0,56	0,62	0,65	0,64
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	11,69	16,46	14,47
η (eV)	0,28	0,31	0,33	0,32
μ (eV)	-4,98	-4,99	-5,11	-4,60
ΔN	17,85	15,99	15,71	14,39
ω (eV)	44,48	39,88	40,12	33,08
σ	$1,93x10^{-5}$	$5,42x10^{-6}$	$3,23x10^{-6}$	$4,01x10^{-6}$
S	3,58	3,21	3,07	3,13

Tablo 4.30: Cu-2HAu nanoyüzeyi ve Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerin **a)** HSEH1PBE ve **b)** WB97XD metodları ile hesaplanan elektronik özellikleri

HSEH1PBE	Cu-2HAu	Cu-2HAu Tiyofen	Cu-2HAu Pirol	Cu-2HAu Anilin
LUMO (eV)	-4,77	-4,67	-3,88	-4,44
HOMO (eV)	-4,99	-4,91	-4,52	-4,80
$E_{boşluk}$ (eV)	0,22	0,25	0,64	0,36
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	10,49	184,39	62,07
η (eV)	0,11	0,12	0,32	0,18
μ (eV)	-4,88	-4,79	-4,20	-4,62
ΔN	43,76	38,86	13,24	25,55
ω (eV)	106,80	93,06	27,80	59,02
σ	0,01	8×10^{-3}	$4,40 \times 10^{-6}$	$8,87 \times 10^{-4}$
S	8,96	8,11	3,15	5,53

(a)

WB97XD	Cu-2HAu	Cu-2HAu Tiyofen	Cu-2HAu Pirol	Cu-2HAu Anilin
LUMO (eV)	-3,17	-3,00	-2,96	-2,71
HOMO (eV)	-6,26	-6,27	-6,19	-6,06
$E_{boşluk}$ (eV)	3,09	3,27	3,22	3,35
$\%\Delta E_{boşluk}$	-	5,89	4,50	8,41
η (eV)	1,55	1,64	1,61	1,68
μ (eV)	-4,72	-4,63	-4,58	-4,38
ΔN	3,05	2,83	2,84	2,62
ω (eV)	7,20	6,56	6,49	5,72
σ	$8,4 \times 10^{-27}$	$2,44 \times 10^{-28}$	$5,63 \times 10^{-28}$	$5,388 \times 10^{-29}$
S	0,65	0,61	0,62	0,60

(b)

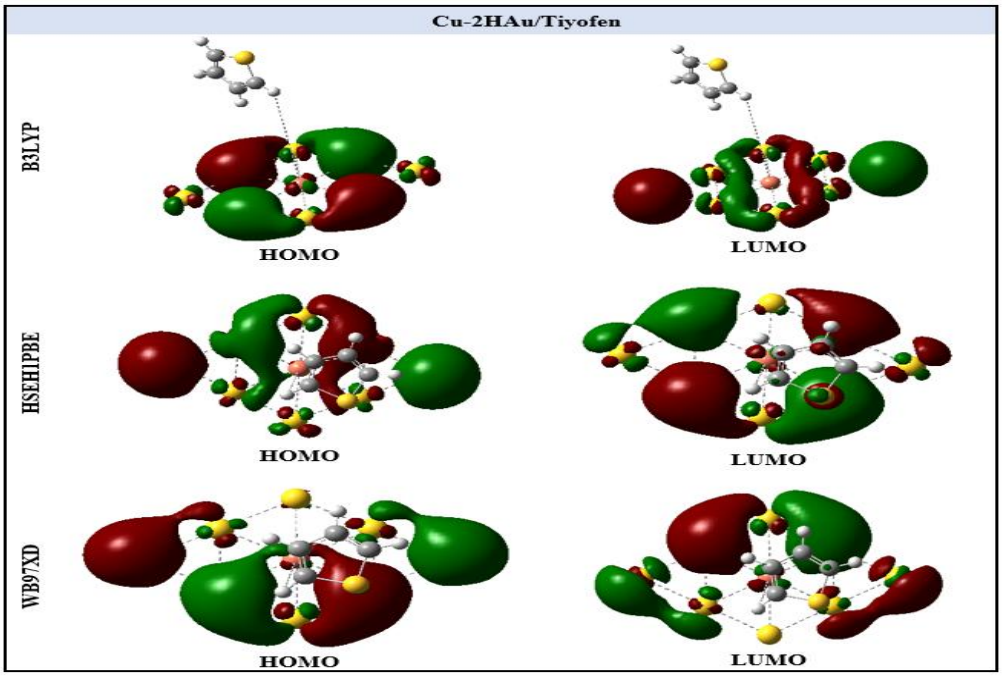
Cu-2HAu /Molekül nanokompozitlerinin optimizasyonundan elde edilen HOMO-LUMO enerjileri ve bu enerjilerden yararlanılarak B3LYP metodu ile hesaplanan elektronik özellikler Tablo 4.29'da, HSEH1PBE metodu ile Tablo 4.30a'da ve WB97XD metodu ile Tablo 4.30b'de listelenmiştir.

B3LYP metodu kullanılarak yapılan optimizasyon sonucunda HOMO-LUMO enerjilerinden Cu-2HAu nanoyüzeyinin hesaplanan boşluk enerjisi 0.56eV'dir. Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin boşluk enerjisi ve Cu-2HAu'nun boşluk enerjisine göre değişimi sırasıyla 0.62eV ve %11.69, 0.65eV ve %16.46, 0.64eV ve %14.47'dir. Çalışılan yapıların kimyasal sertlikleri ve potansiyelleri ise sırasıyla 0.31eV ve -4.99eV, 0.33eV ve -5.11eV, 0.32eV ve -4.60eV'dir. Bu sonuçlara göre üç nanokompozitin kararlılıkları birbirine çok yakın görünmektedir.

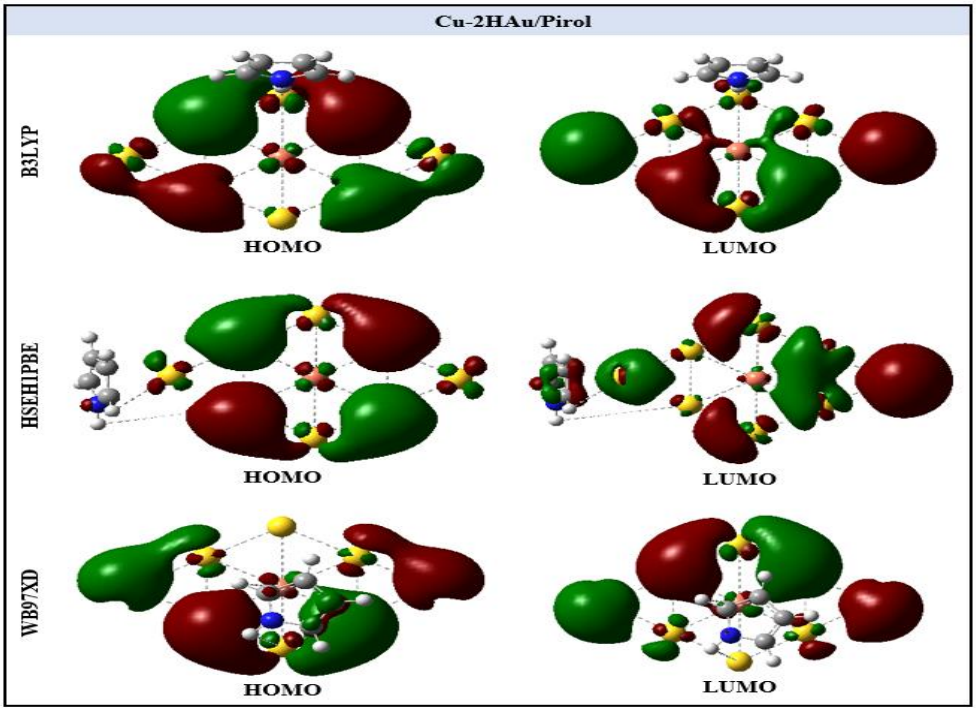
HSEH1PBE metodu kullanıldığında Cu-2HAu nanoyüzeyinin hesaplanan boşluk enerjisi 0.22eV, üç nanokompozitin aynı sıralamayla boşluk enerjileri ve nanoyüzeyin boşluk enerjisine göre değişimi 0.25eV ve %10.49, 0.64eV ve %184.39, 0.36eV ve %62.07'dir. Nanokompozitlerin elektrofililik indeksleri ise 93.06eV, 27.80eV ve 59.02eV olarak hesaplandı. Buna göre, Cu-2HAu/Pirol nanokompozitinin kararlılığı diğerlerine göre daha azdır.

WB97XD metodu ile optimizasyon sonucunda Cu-2HAu nanoyüzeyinin hesaplanan boşluk enerjisi 3.09eV olurken, nanokompozitlerin boşluk enerjileri ve değişimleri sırasıyla 3.27eV ve %5.89, 3.22eV ve %4.5, 3.35eV ve %8.41 olarak hesaplanmıştır. Çalışılan yapıların elektrofiliklik indeksleri de sırasıyla 6.56eV, 6.49eV ve 5.72eV'dir. Nanokompozitlerin HOMO-LUMO enerjilerine ait görseller Şekil 4.48 ve 4.49' da sunulmuştur.

Nanokompozitlerin elektronik özelliklerinden yola çıkarak üç metod için de Cu-2HAu nanoyüzeyinin boşluk enerjisindeki en az değişimin tiyofen ile sağlandığı görülmektedir. Pirol molekülü ise aynı yüzeyin boşluk enerjisinde daha fazla değişikliğe neden olmuştur. Anilin de pirol gibi Cu-2HAu nanoyüzeyinde önemli bir değişikliğe neden olmuştur.

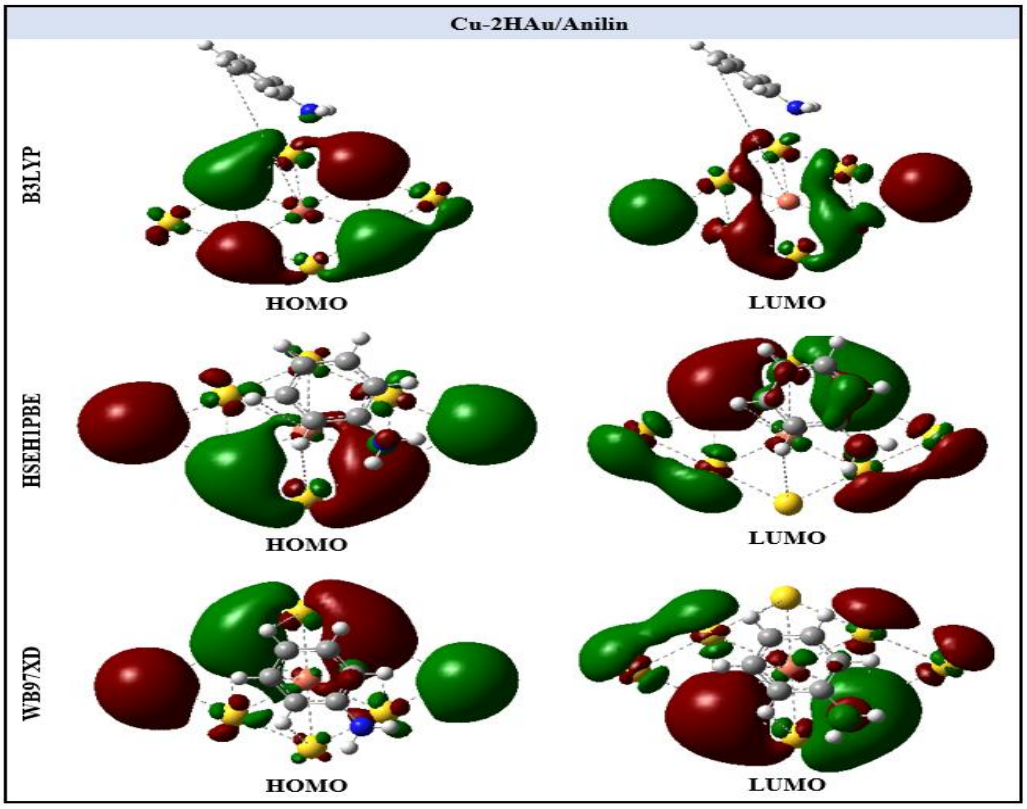


(a)



(b)

Şekil 4.48: a) Cu-2HAu/Tiyofen, **b)** Cu-2HAu/Pirol Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları



Şekil 4.49: Cu-2HAu/Anilin Nanokompozitlerin B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodları ile HOMO-LUMO durumları

Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerine ait adsorpsiyon enerjileri, CP metodu ile elde edilen ham ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri ve BSSE enerjisi Tablo 4.31'de listelenmiştir. Cu-2HAu/Tiyofen nanokompozitinin B3LYP ve WB97XD metodlarında elde edilen adsorpsiyon enerjileri ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri ayrı ayrı birbirine eşit -0.03eV ve -0.78eV; HSEH1PBE metodunda ise adsorpsiyon enerjisi -0.13eV, düzeltilmiş kompleksleşme enerjisi -0.16eV'dir.

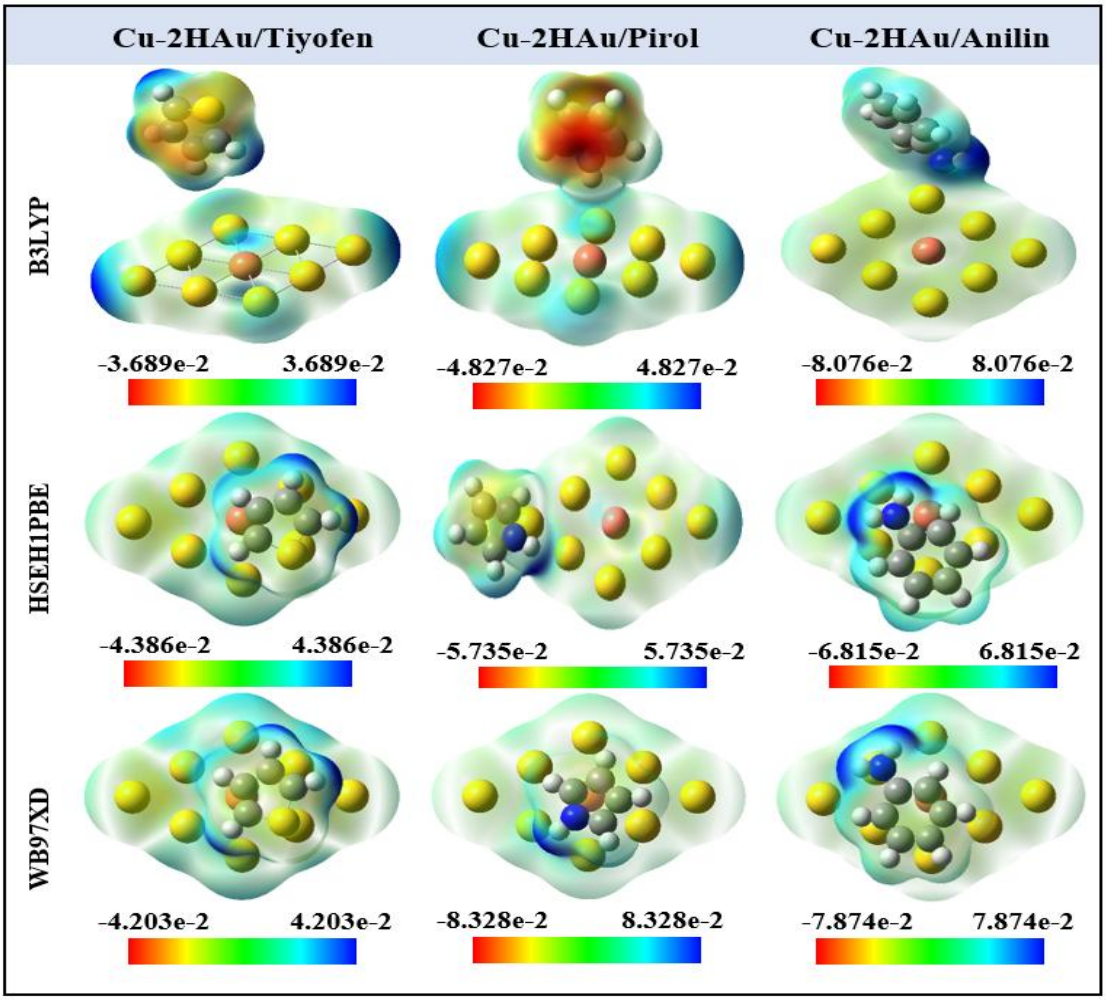
Tablo 4.31: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin CP metodu ile kompleksleşme ve BSSE enerjileri

	Adsorpsiyon Enerjisi E_{Ads} (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (ham) (eV)	Kompleksleşme Enerjisi (düzeltilmiş) (eV)	BSSE (eV)
Cu-2H Au/Tiyofen				
B3LYP	-0,03	-0,04	-0,03	-0,007
HSEH1PBE	-0,13	-0,30	-0,16	-0,14
WB97XD	-0,78	-0,90	-0,78	-0,12
Cu-2H Au/Pirol				
B3LYP	-0,08	-0,13	-0,08	-0,05
HSEH1PBE	-0,12	-0,24	-0,17	-0,07
WB97XD	-0,89	-1,03	-0,91	-0,12
Cu-2H Au/Anilin				
B3LYP	-0,43	-0,63	-0,53	-0,10
HSEH1PBE	-0,38	-0,57	-0,41	-0,16
WB97XD	-1,15	-1,39	-1,20	-0,19

Cu-2HAu/Pirol'ün adsorpsiyon ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjileri B3LYP metodunda birbirine eşit -0.08eV, HSEH1PBE metodunda -0.12eV ve -0.17eV, WB97XD metodunda -0.89eV ve -0.91eV'dir. Cu-2HAu/Anilin nanokompozitinin aynı özellikleri B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodlarında sırasıyla -0.43eV ve -0.53eV, -0.38eV ve -0.41eV, -1.15eV ve -1.20eV'dir. Bütün yapı çalışmalarında elde edilen BSSE enerjisi, düzeltilmiş ve ham kompleksleşme enerjileri arasındaki farka eşittir.

Tablo 4.31'den, Cu-2HAu/Anilin nanokompozitinin en yüksek adsorpsiyon ve düzeltilmiş kompleksleşme enerjisinin, yumuşak asit olan bakır ve sert-yumuşak baz sınırında olan anilinin en iyi komplekleşmeyi sağladığı görülmektedir. Cu-2HAu/Tiyofen'in ise yumuşak asit-yumuşak baz olarak kompleksleşmede daha az enerjiye sahip olduğu görülmektedir.

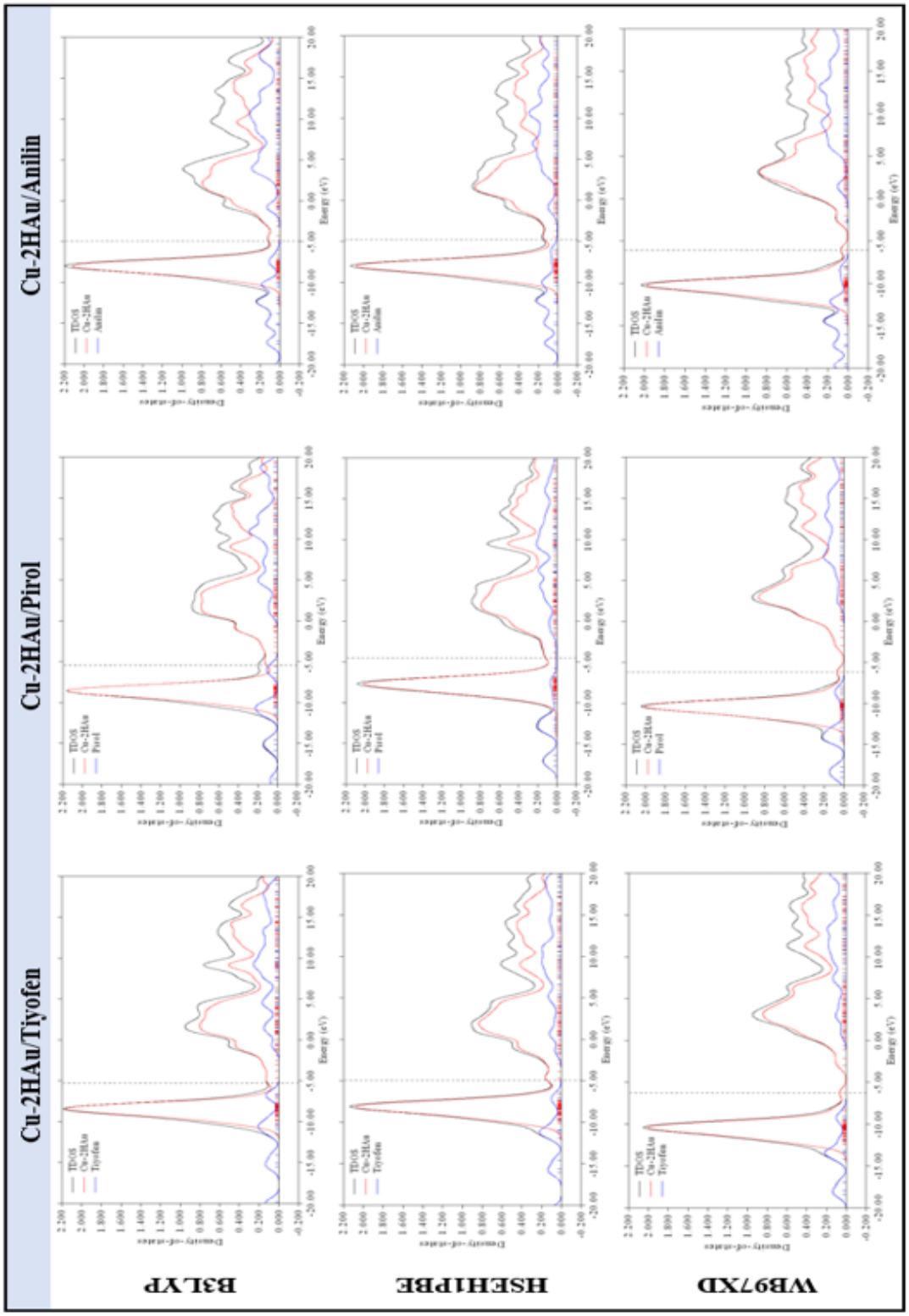
Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin elektrostatik potansiyel durumlarını gösteren MEP haritaları Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



Şekil 4.50: Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin moleküler elektrostatik potansiyel (MEP) haritaları

B3LYP metoduyla optimizasyonunda Cu-2HAu/Tiyofen ve Cu-2HAu/Pirol nanokompozitlerinde tiyofen ve pirol moleküllerinde negatif yüklerin, Cu-2HAu nanoyüzeyinde ise pozitif yüklerin toplandığı görülmektedir. Pirol molekülü üzerindeki kırmızı alan, tiyofene göre daha çok negatif yüke ve düşük elektrostatik potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Cu-2HAu/Anilin'de ise anilin molekülünde NH_2 üzerinde pozitif yükler ve yüksek elektrostatik potansiyel görülmektedir. Diğer yapılarda da ortalama değerlerde negatif ve pozitif yüklerin toplandığı kırmızı ve mavi renkler aralığında alanlar bulunmaktadır.

Geometrik optimizasyonu yapılan Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerine ait TDOS ve PDOS grafikleri Şekil 4.51'de sunulmuştur.



Şekil 4.51. Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerine ait TDOS ve PDOS grafikleri

TDOS ve PDOS grafiklerinde Cu2HAu nanyüzeyinin ve tiyofen, pirol ve anilin moleküllerinin nanokompozitlerin durum yoğunluklarına katkı sağladığı görülmektedir. B3LYP, HSEH1PBE ve WB97XD metodlarında grafiklerde belirlenen HOMO değerleri Cu-2HAu/Tiyofen için sırasıyla -5.30eV, -4.91eV ve -6.27eV; Cu-2HAu/Pirol için -5.44eV, -4.52eV ve -6.19eV; Cu-2HAu/Anilin için -4.92eV, -4.80eV ve -6.06eV'dir.

Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Mulliken popülasyonu analizi ile belirlenen doğal atomik yükleri Tablo 4.32 ve 4.33'de verilmiştir. Bütün yapılarda merkezde bulunan Cu5 atomu en büyük pozitif yüke sahiptir. Sadece Tablo 4.32a'da Cu-2HAu/Pirol nanokompozitinin Au6 atomunun yükü pozitiften negatife değişmiştir.

Tablo 4.32: Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin B3LYP metodunda doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

B3LYP	Cu-2HAu	Cu-2HAu Tiyofen	Cu-2Hau Pirol	Cu-2HAu Anilin
Au1	-0,273859	-0,257539	-0,246998	-0,057517
Au2	0,12255	0,076574	0,09357	0,00552
Au3	-0,264779	-0,125681	-0,14139	-0,186824
Au4	0,12255	0,075094	0,093584	0,080479
Cu5	0,587078	0,491502	0,586339	0,313137
Au6	0,12255	0,061073	0,040927	0,028736
Au7	-0,264779	-0,126535	-0,141371	-0,174655
Au8	0,12255	0,06625	0,040906	0,040647
Au9	-0,273859	-0,265258	-0,343219	-0,2766
Net Mulliken Yükleri		**-0,00452**	**-0,017652**	**-0,227077**

Tablo 4.33: Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin **a)** HSEH1PBE **b)** WB97XD metodlarında doğal atomik yüklerinin Mulliken popülasyonu analizi

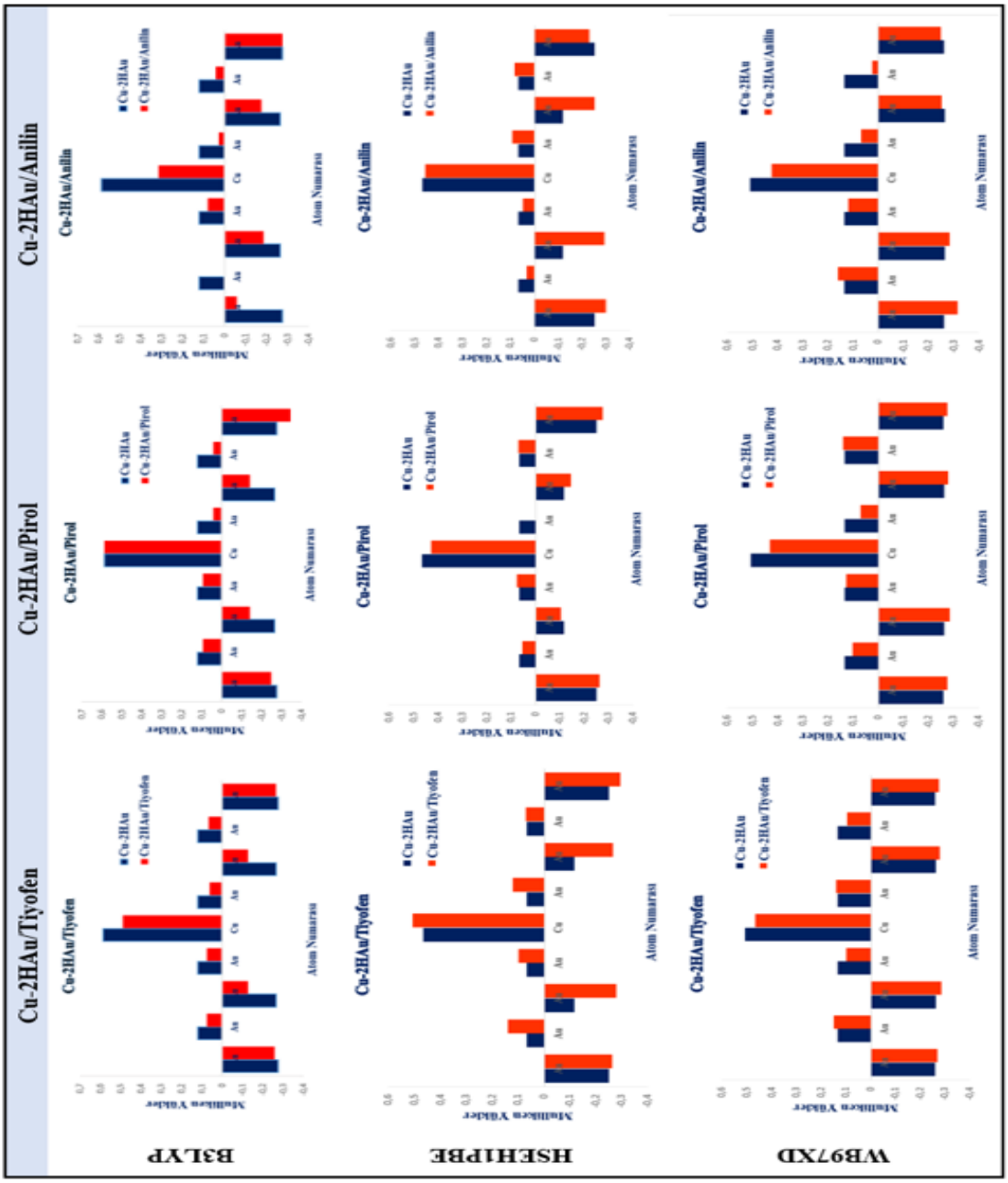
HSEH1PBE	Cu-2HAu	Cu-2HAu Tiyofen	Cu-2Hau Pirol	Cu-2HAu Anilin
Au1	-0,250437	-0,262762	-0,262406	-0,300743
Au2	0,067403	0,14052	0,055316	0,034351
Au3	-0,11818	-0,279787	-0,105422	-0,29351
Au4	0,067403	0,099834	0,07759	0,048425
Cu5	0,467625	0,506841	0,428437	0,455645
Au6	0,067403	0,120957	-0,002275	0,093783
Au7	-0,11818	-0,266711	-0,145184	-0,253316
Au8	0,067403	0,069707	0,070726	0,084475
Au9	-0,250437	-0,294964	-0,275934	-0,228943
Net Mulliken Yükleri		**-0,166365**	**-0,159152**	**-0,359833**

(a)

WB97XD	Cu-2HAu	Cu-2HAu Tiyofen	Cu-2Hau Pirol	Cu-2HAu Anilin
Au1	-0,260079	-0,268215	-0,275213	-0,314128
Au2	0,13493	0,149382	0,10313	0,161107
Au3	-0,263782	-0,284507	-0,284112	-0,284403
Au4	0,13493	0,098627	0,128883	0,120685
Cu5	0,508004	0,467138	0,432975	0,423715
Au6	0,13493	0,13849	0,070429	0,067411
Au7	-0,263782	-0,277841	-0,278559	-0,25193
Au8	0,13493	0,096042	0,141618	0,025406
Au9	-0,260079	-0,273989	-0,274348	-0,246515
Net Mulliken Yükleri		**-0,154873**	**-0,235197**	**-0,298652**

(b)

Mulliken popülasyon analizinde Cu-2HAu/Tiyofen, Cu-2HAu/Pirol ve Cu-2HAu/Anilin nanokompozitlerinin net Mulliken yükleri B3LYP'de sırasıyla -0.00452e$^-$, -0.017652e$^-$ ve -0.227077e$^-$; HSEH1PBE'de -0.166365e$^-$, -0.159152e$^-$ ve -0.359833e$^-$; WB97XD'de -0.154873e$^-$, -0.235197e$^-$ ve -0.298652e$^-$ olarak hesaplanmıştır. Genel olarak Cu-2HAu nanoyüzeyine sırasıyla tiyofen, pirol ve anilin moleküllerinin eklenmesiyle nanoyüzeyinin e$^-$ yükü artmıştır.



Şekil 4.52: Cu-2HAu/Molekül nanokompozitlerinin Au atomlarının Mulliken populasyon analizi

4.4. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında 2D altın, gümüş ve bakır metal nanomateryaller ile organik iletken moleküller tiyofen, pirol ve anilin kullanılarak Gaussian 16W programında tasarlanan ve optimize edilen nanokompozitlerin elektronik özellikleri ile adsorpsiyon ve kompleksleşme enerjileri incelendi.

DFT ile kısa menzilli etkileşimleri inceleyen B3LYP, Perdew, Burke ve Ernzerhof düzeltmelerini kullanan HSEH1PBE ve hem kısa hem de uzun menzilli etkileşimleri inceleyen WB97XD metodlarında optimizasyon sonuçları, metodların kendi içinde uyumludur. Temel set olarak geçiş metalleri için etkin çekirdek potansiyeli içerdiği için en uygun set olduğu literatürdeki çalışmalarda da belirtilen LanL2DZ kullanılmıştır.

HOMO-LUMO enerjilerinden hesaplanan elektronik özellikler ve CP metodu ile elde edilen kompleksleşme enerjilerine bakıldığında, boşluk enerjisi nanoyüzeyin boşluk enerjisine yakın olan yani boşluk enerjisinin yüzde değişimi az olan nanokompozitlerin kompleksleşme enerjilerinin de düşük olduğu görülmektedir.

Nanokompozitler HS AB (Sert-Yumuşak Asit-Baz) teorisine göre değerlendirildiğinde, M(0) durumundaki metaller genel olarak yumuşak asitler olup, bunlardan Au ve Cu metalleri sınırda yer alan pirol ve anilin ile kararlı asit-baz etkileşimleri gösterirken, anilinin Ag ile etkilişiminin zayıf olduğu gözlemlenmiştir. Beklendiğinin aksine yumuşak baz olan kükürt donörlü tiyofen bazının yumuşak asit olan Cu metali ile iyi bir etkileşim sağlayamadığı görülmüştür. Au nanoyüzeylerinde genel olarak üç organik molekül ile değişen seviyelerde kompleksleşme sağlanmıştır.

HOMO-LUMO analizleri ile CP düzeltmeleri kullanılarak BSSE etkisi ortadan kaldırılarak optimize edilen nanokompozitlerde kompleksleşme enerjilerinin ve dolayısıyla bağlanma yeteneklerinin uyumlu olduğu görülmüştür. Gaussian 16W ile yapılan optimizasyonlarda tespiti istenilen özelliğe göre uygulanan metodun ve temel setin doğru seçimi, kıstasların arttırılması hata payını azaltacaktır.

Simülasyon programlarının teknolojinin herhangi bir alanında kullanılacak malzemeler hakkında maliyeti düşük ve hızlı sonuçlar alınması ile deneysel çalışmalara da kolaylık sağlayacağı görülmektedir. Bu çalışma da gelişen teknolojilerde kullanılacak malzemeler hakkında fikir vermesi açısından önemlidir.

KAYNAKLAR

Abbasi, A. (2019). Adsorption of phenol, hydrazine and thiophene on stanene monolayers: A computational investigation. *Synthetic Metals*, 247, 26–36. Advance online publication. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.11.012

Abdallah, W. A., & Nelson A. E. (2005). Density Functional Theory Study of Pyrrole Adsorption on Mo (110). *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 10863-10870.

Ajeel, F. N., Khuodhair, A. M., & AbdulAlmohsin, S. M. (2017). Improvement of the Optoelectronic Properties of Organic Molecules for Nanoelectronics and Solar Cells Applications: via DFT-B3LYP Investigations. *Current Physical Chemistry*, 7, 1, 39-46. Advanced online publication. DOI: 10.2174/1877946806666161103142956

Aktürk, O.Ü. (2010). Density Functional Investigation of Nano-Structures. Orta Doğu Teknik Üniversitesi https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=yjWOyBgDgvvbTwSimzeYDQ&no=iH7_wdMWpqICCYhxJMueLQ

Al-Dulaimi, A. A., Daud, W.R. W., Abdulrazak, L. F., & Husham, M. (2018). Preparation of nanocomposite polypyrrole/cellulose nanocrystals for conductive paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 33, 2, 309-316. Advance online publication. DOI: 10.1515/npprj-2018-3018

Becke, A. D. (1988). Density-fnnctional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Physical Review A*, 38, 6, 3098-3100. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098

Becke, A.D. (1992). Density functional thermochemistry. I. The effect of the exchange only gradient correction. *Journal of Chemical Physics*, 96, 2155. http://dx.doi.org/10.1063/1.462066

Bian, K., Schunk, H., Ye D., Hwang, A., Luk, T. S., Li, R., Wang, Z., & Fan, H. (2018). Formation of self-assembled gold nanoparticle supercrystals with facet-dependent surface plasmonic coupling. *Nature Communications*, 9, 1. Advance online publication DOI: 10.1038/s41467-018-04801-9

Boys, S. F., & Bernardi, F. (2002). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics, 100, 1, 65–73.* Advance online publication doi:10.1080/00268970110088901

Brauer, B., Kesharwani, M., K., & Martin, J. M. L. (2014). Some Observations on Counterpoise Corrections for Explicitly Correlated Calculations on Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 9, 3791−3799. https://doi.org/10.1021/ct500513b

Ceperley, D.M., & Alder, B.J. (1980). Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters* 45, 7, 566-569. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566

Chattaraj, P. K., & Parr, R. G. (1993). Density functional theory of chemical hardness. *Structure and Bonding*, 80, 11–25. Advance online publication doi:10.1007/bfb0036797

Chen. Y., Fan, Z., Zhang, Z., Niu, W., Li, C., Yang, N., Chen, B., & Zhang, H. (2018). Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 118, 6409−6455. Advance online publication. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00727

Ciucivara, A. (2007). Density functional studies of magnetic semiconductors and multiferroics. The University of Texas at Austin. https://www.researchgate.net/publication/37256837

Corbett, J., McKeown, P. A., Peggs, G. N., & Whatmore, R. (2000). Nanotechnology: International Developments and Emerging Products. *CIRP Annals*, 49, 2, 523-545. https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)63454-4

Damar, N., & Kavak Balcı G. (2019). Yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak DyCuPb ve YCuPb bileşiklerinin yapısal, elektronik ve manyetik özelliklerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8, 2, 08-14.

Das, T. K., & Prusty, S. (2012) Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51, 14, 1487-1500, Advance online publication. DOI:10.1080/03602559.2012.710697

Domingo, L. R., Chamorro, E., & Perez, P. (2008). Understanding the Reactivity of Captodative Ethylenes in Polar Cycloaddition Reactions. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.*, 73, 4615–4624. https://doi.org/10.1021/jo800572a

Eicher, T., & Hauptmann, S. (2003). The Chemistry of Heterocycles. *John Wiley & Sons, Ltd. Advanced online publication.* https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/352760183X

Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48, 73–79. Advance online publication https://doi.org/10.1007/BF01351576

Fock, V. (1930) Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148. http://dx.doi.org/10.1007/BF01340294

Geetha,S., Rao, C. R. K., Vijayan, M., & Trivedi, D.C. (2006). Review Biosensing and drug delivery by polypyrrole. *Analytica Chimica Acta, 568,* 119–125. Advance online publication. doi:10.1016/j.aca.2005.10.011

Geng D., & Yang, H. Y. (2018). Recent Advances in Growth of Novel 2D Materials: Beyond Graphene and Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Materials*, 30, 45, 1800865. Advanced online publication. DOI: 10.1002/adma.201800865.

Güler, S., 2010. Örgü Sabiti Uyuşmayan Tek Cins Atomlu Heteroyapıların Elektronik Özelliklerinin Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile İncelenmesi. Trakya Üniversitesi. http://dspace.trakya.edu.tr:8080/xmlui/handle/trakya/160

Hartree, D. R., 1928. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24, 01, 89.* Advance online publication doi:10.1017/s0305004100011919

Hay, P.J., & Wadt, W.R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys*. 82, 1, 270-283. http://dx.doi.org/10.1063/1.448799

Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogenous Electron Gas. *Physical Review*, 136, 3B 864-871. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

https://cccbdb.nist.gov/exp2x.asp?casno=62533&charge=0#1976Hellwege(II/7)

https://gaussian.com/

https://www.eng.kyushu-u.ac.jp/e/lab_appliedchemistry06.html

https://www.mdpi.com/1420-3049/25/1/112/htm

https://www.researchgate.net/publication/252704415

https://www.scm.com/doc/ADF/Input/DOS.html

Hu, T., Mei, X., Wang, Y., Weng, X., Liang, R., & Wei, M. (2019). Two-dimensional nanomaterials:fascinating materials in biomedical field. *Science Bulletin*, 64, 22, 1707-1727. Advance online publication doi:10.1016/j.scib.2019.09.021

Huang, X., Li, S., Huang, Y., Wu, S., Zhou, X., Li, S., & Zhang, H. (2011). Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures. *Nature Communications, 2, 1.* doi:10.1038/ncomms1291

Huang, L., Rao, W., Fan, L., Xu, J., Bai, Z., Xu, W., & Bao, H. (2018). Paper Electrodes Coated with Partially-Exfoliated Graphite and Polypyrrole for High-Performance Flexible Supercapacitors. *Polymers*, 10, 135. Advance online publication. doi:10.3390/polym10020135

Jain, A., Jadon, N., & Pawaiya, A. (2017). Polypyrrole based next generation electrochemical sensors and biosensors: A review. *Trends in Analytical Chemistry* 97, 363-373 DOI: 10.1016/j.trac.2017.10.009

Jiang, T., Malone, W., Tong, Y., Dragoe, D., Bendounan, A., Kara, A., & Esaulov, V. A. (2017). Thiophene Derivatives on Gold and Molecular Dissociation Processes. *The Journal of Physical Chemistry C,* 121, 50, 27923–27935. doi:10.1021/acs.jpcc.7b08006

Joule, J. A., & Mills, K. (2010). Heterocyclic Chemistry. *West Sussex, UK: WILEY*. ISBN Paper: 978-1-405-13300-5, 9-10.

Kangoa, S., Kaliab, S., Celli, A., Njugunad, J., Habibie, Y., & Kumara, Y. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites-A review. *Progress in Polymer Science*, 38, 8 1232–1261 http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140, 4A, 1133-1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

Küçükterzi, Ö. (2020). N-Trans-Sinnamiliden-M-Toluidin Schiff Bazı Molekülünün Yapısının ve Spektroskopik Özelliklerinin DFT ve HF Metotları ile Teorik Olarak İncelenmesi. Ankara Üniversitesi. https://dspace.ankara.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/20.500.12575/69401/10321410.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. (1988). Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B,* 37, 2. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785

Liu, R., Shen, W., Zhang, J., & Li, M. (2008). Adsorption and dissociation of ammonia on Au(1 1 1) surface: A density functional theory study. *Applied Surface Science,* 254, 18, 5706–5710. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.03.031

Malone, W., Yildirim, H., Matos, J., & Kara, A. (2017). A van der Waals Inclusive Density Functional Theory Study of the Nature of Bonding for Thiophene Adsorption on Ni(100) and Cu (100) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C,* 121, 11, 6090–6103. doi:10.1021/acs.jpcc.6b12064

Malone, W., Matos, J., & Kara, A. (2018). Adsorption of thiophene on transition metal surfaces with the inclusion of van der Waals effects. *Surface Science*, 669, 121-129. Advance online publication. https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.11.013

Meyer, J.C., Geim, A.K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K.S., Booth, T.J., & Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature Publishing Group*, 446, 7131, 60-63. Advanced online publication. doi:10.1038/nature05545

Mittendorfer F., & Hafner, F. (2001) A DFT study of the adsorption of thiophene on Ni(1 0 0). *Surface Science*, 492, 1–2, 27-33. Advanced online publication. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01424-8

Mubarik, A., Rasool, N., Hashmi, M.A., Mansha, A., Zubair, M., Shaik, M.R., Sharaf, M.A.F., Awwad, E. M., & Abdelgawad, A. (2021). Computational Study of Structural, Molecular Orbitals, Optical and Thermodynamic Parameters of Thiophene Sulfonamide

Derivatives. *Crystals*, 11, 2, 211. Advance online publication https://doi.org/10.3390/cryst11020211

Mulliken R. S. (1952). Molecular Compounds and their Spectra, II. *J. Am. Chem. Soc*., 74, 3, 811–824. https://doi.org/10.1021/ja01123a067

Mutlugeldi, C. (2009). Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be ve Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi. Ankara Üniversitesi. https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=FGb68FsT_sh2NxsV4sy1Zw&no=8woqyA0ERvNotn6a-9QpEA

Namsheer, K., & Rout, C. S. (2021). Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *Royal Society of Chemistry Advances*, 11, 5659–5697. Advance online publication. DOI: 10.1039/d0ra07800j

Nara, J., & Higai, S. (2004). Density functional theory investigation of benzenethiol adsorption on Au (111). *The Journal of Chemical Physics*, 120, 14, 6705-6711. Advanced online publication. DOI: 10.1063/1.1651064

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 5696, 666-669. Advanced online publication. DOI: 10.1126/science.1102896

Parr, R.G., Szentpaly, L.V., & Liu, S. (1999). Electrophilicity Index. *J. Am. Chem. Soc*., 121, 1922-1924. https://doi.org/10.1021/ja983494x

Pearson, R. G. (1992). The Principle of Maximum Hardness. *Acc. Chem. Res.*, 26, 5, 250-255.

Pearson, R. G. (2005). Chemical hardness and density functional theory. *J. Chem. Sci*., 117, 5, 369–377. DOI:10.1007/BF02708340

Pearson, R. G., & Songstad J. (1967). Application of the Principle of Hard and Soft Acids and Bases to Organic Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 8, 1827–1836 https://doi.org/10.1021/ja00984a014

Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Letters*, 77, 18, 3865-3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., & Fiolhais, C. (1992). Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46, 11, 6671–6687. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671

Perdew, J.P., & Levy, M. (1997). Comment on ‘‘Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue’’. *Phys. Rev. B*, 56, 24, 16021-16028. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16021

Poh, T. Y., Ali, N. A. B. M., Mac Aogáin, M., Kathawala, M. H., Setyawati, M. I., Ng, K. W., & Chotirmall, S. H. (2018). Inhaled nanomaterials and the respiratory microbiome: clinical, immunological and toxicological perspectives. *Particle and Fibre Toxicology*, 15, 1. DOI: 10.1186/s12989-018-0282-0

Priyal, Y. S., Rao, K. R., Chalapathi, P. V., & Veeraiah, A. (2018). Vibrational and Electronic Spectra of 2-Phenyl-2-Imidazoline: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Journal of Modern Physics*, 9, 753-774. DOI: 10.4236/jmp.2018.94049 https://www.scm.com/doc/ADF/Input/DOS.html#ref1

Rafiei-Sarmazdeh, Z., Zahedi-Dizaji, S.M., & Kang, A.K. (2019). Two Dimensional Nanomaterials. *Nanostructures*, 3, 21-35. http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.85263

Salzner, U., & Aydin A. (2011). Improved Prediction of Properties of π-Conjugated Oligomers with Range-Separated Hybrid Density Functionals. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 2568–2583 dx.doi.org/10.1021/ct2003447

Sherrill, C., D. (2010). Counterpoise Correction and Basis Set Superposition Error. *School of Chemistry and Biochemistry Georgia Institute of Technology.* http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/cp.pdf

Singh, S. B. & Singh, C. A. (1989). Extensions of the Feynman–Hellman theorem and applications. *American Journal of Physics* 57, 894. http://dx.doi.org/10.1119/1.15842

Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 05, 542-548. https://doi.org/10.1017/S0305004100011683

Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (1996). MEP: a tool for interpretation and prediction. From molecular structure to solvation effects. *Molecular Electrostatic Potentials: Concepts and Applications*, 3, 1–103. https://doi.org/10.1016/S1380-7323(96)80041-0

Tonigold, K., & Groß, A. (2010). Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects. *The Journal of Chemical Physics* 132, 224701. Advance online publication. doi: 10.1063/1.3439691

Velhal, N., Kulkarni, G., Patil, N. D., & Puri, V. (2018). Structural, electrical and microwave properties of conducting polypyrrole thin films: effect of oxidant. *Materials Research Express*, 5, 10. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadaf7

www.nature.com/naturecommunications

Yang Y., Weaver, M.N., & Jr, K.M. (2009). Assessment of the "6-31+G** + LANL2DZ" Mixed Basis Set Coupled with Density Functional Theory Methods and the Effective Core Potential: Prediction of Heats of Formation and Ionization Potentials for First-Row-Transition-Metal Complexes. *J. Phys. Chem. A*, 113, 36, 9843–9851 https://doi.org/10.1021/jp807643p

Zhang, H. (2015). Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *American Chemical Society* Vol. 9, No. 10, 9451–9469. Advanced online publication. doi:10.1021/acsnano.5b05040.

Zevallo, J., & Toro-Labbe, A. (2003). A Theoratical Analysis Of The Kohn-Sham And Hartree-Fock Orbitals And Their Uses İn The Determination Of Electronic Properties. *J. Chil. Chem. Soc*. 48, 4, 39-47. ISSN 0717-9707. http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072003000400007

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sebile Sibel YAVUZ

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl) :

Lise : İpsala Lisesi (1986)

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (1992)

Yüksek Lisans : Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik (2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Özel Tekirdağ Lisesi Fizik Öğretmeni (1993-1995)

Özel Yeni Dünya Lisesi Fizik Öğretmeni (1995-1997)

Milli Eğitim Bakanlığı Fizik Öğretmeni (1998-….)

Yayınlar:

- Dalgıç, S., Yavuz, S. S., & Çolakoğulları, M. (2009). Modelling study of liquid chalcogenide of Se20Te80 alloy depending on temperature. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11 , 12, 2069-2073. ISSN:1454-4164

- Senturk Dalgıc, S., Yavuz, S. S., Dalgıc, S., & Kandemirli, F. (2019). The Structural and Electronic Properties of n-pyrrole/Hollow Gold Monolayer Hybrid Nanostructures by ab-initio Simulations. *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 11, 1, 9-18. https://chalcogen.ro/9_DalgicSS.pdf