

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

HİBRİT YÜZEYLERİN ORGANİK MOLEKÜL ADSORPSİYONU İLE
AYARLANABİLİR ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYON YÖNTEMLERİYLE
İNCELENMESİ

Pınar KAYA

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2025

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

HİBRİT YÜZEYLERİN ORGANİK MOLEKÜL ADSORPSİYONU İLE AYARLANABİLİR ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYON YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Pınar KAYA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan OLĞAR

Porfin ve dopamin (DA), biyolojik sistemlerle güçlü etkileşimleri, redoks-aktif yapıları ve metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yetenekleri sayesinde biyosensörler, ilaç taşıyıcı sistemler ve tanı amaçlı nanomalzemeler için önemli moleküllerdir. Tezin ilk kısmında, DA'nın kusursuz ve kusurlu mavi-arsenik fosforen (*b*-AsP) iki boyutlu (2B) yüzeyleri üzerinde sergiledikleri adsorpsiyon özellikleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) yöntemiyle detaylı olarak incelenmiştir. Tezin ikinci kısmında ise yalın ve Cu, Ag, Au katkılı metalloporfinlerin titanyum karbür (Ti₂C), boron karbür (BC), %3 gerinimli BC ve yeşil fosforen (GP) alttaşlar üzerine adsorpsiyonu DFT ve DFT+Hubbard U yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen bulgular, metalloporfinlerin Ti₂C yüzeyinde metalik karakterini değiştirmezken, antiferromanyetik-ferromanyetik (AFM-FM) dönüşüme yol açtığı ve molekülün akseptör özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. BC üzerinde ise alttaşın metalik karakterinin korunduğu, BC alttaşa %3 gerinim uygulandığında alttaşın da manyetik özelliklerin değişebildiği, her iki durumda da molekülün donör özellik sergilediği gösterilmiştir. GP üzerinde ise n-tipi/p-tipi yarıiletken gibi dikkat çekici elektronik davranışlar sergilediği ve molekülün BC alttaşlarda olduğu gibi donör görevi üstlendiği belirlenmiştir. GP üzerinde elde edilen ayarlanabilir elektronik bulgular doğrultusunda; Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo ve Ru katkılı porfinlerin GP üzerindeki adsorpsiyon özellikleri de incelenmiştir. Elde edilen bulgular; hibrit yapılarıdaki yapısal kusurların, yüzey türünün, adsorpsiyon konfigürasyonunun ve katkılanan metal atomun türünün elektronik, manyetik, spintronik, iş fonksiyonu, yük transfer yönü gibi özelliklerin ayarlanmasında belirleyici olduğunu ortaya koymuştur. Oluşturulan tüm hibrit yapıların 300 K ve 600 K'de termal olarak kararlı olduğu da gösterilmiş ve bu sistemlerin özellikle biyosensör, ilaç taşıyıcı, akıllı ilaçlar ve iş fonksiyonu için hassas ayar gerektiren uygulamalarda yüksek potansiyeli olduğu ortaya konmuştur.

Aralık 2025, 162 sayfa

Anahtar Kelimeler: Dopamin, Porfin, Metalloporfin, MXene, BC, Fosforen, İş Fonksiyonu, ELF, Adsorpsiyon

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION OF TUNABLE PROPERTIES OF HYBRID SURFACES BY ORGANIC MOLECULE ADSORPTION USING SIMULATION METHODS

Pınar KAYA

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

Supervisor: Prof. Dr. Handan OLĞAR

Porphine and dopamine (DA) are important molecules for biosensors, drug delivery systems, and diagnostic nanomaterials due to their strong interactions with biological systems, redox-active structures, and their ability to form complexes with metal ions. In the first part of the thesis, the adsorption properties of DA on pristine and defective two-dimensional (2D) blue arsenic phosphorene (*b*-AsP) surfaces were investigated in detail using Density Functional Theory (DFT). In the second part of the thesis, the adsorption of bare and Cu-, Ag-, and Au-doped metalloporphines on titanium carbide (Ti₂C), boron carbide (BC), 3% strained BC, and green phosphorene (GP) substrates was examined using DFT and DFT+Hubbard U methods. The obtained results revealed that while metalloporphines do not alter the metallic character of the Ti₂C surface, they induce an antiferromagnetic–ferromagnetic (AFM–FM) transition and exhibit acceptor behavior. For BC substrates, it was shown that the metallic character is preserved, whereas applying 3% strain to BC leads to changes in the magnetic properties of the substrate, and in both cases the molecule acts as a donor. On GP, the systems exhibit remarkable electronic behaviors such as n-type and p-type semiconducting characteristics, with the molecule acting as a donor similar to the case of BC substrates. Based on the tunable electronic properties obtained on GP, the adsorption characteristics of Mg-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Mo-, and Ru-doped porphines on GP were also investigated. The findings demonstrate that structural defects, surface type, adsorption configuration, and the type of doped metal atom play decisive roles in tuning electronic, magnetic, and spintronic properties, as well as the work function and charge transfer direction. All hybrid structures were found to be thermally stable at 300 K and 600 K, highlighting their strong potential for biosensors, drug delivery platforms, smart drug systems, and work-function-sensitive applications.

December 2025, 162 pages

Keywords: Dopamine, Porphine, Metalloporphine, MXene, BC, Phosphorene, Work Function, ELF, Adsorption

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktoraya başladığım ilk andan itibaren bana rehberlik eden, bilgi birikimi ve deneyimini benden esirgemeyen, her konuda yol gösteren ve destekleyen, güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük mutluluk duyduğum değerli Danışman Hocam Prof. Dr. Handan OLĞAR'a en içten duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmalarımın tüm aşamalarında bilgi birikimi, sabrı ve yol göstericiliğiyle bana ışık tutan, her zaman daha iyisini yapabileceğime inandıran, güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen ve aynı grupta olmaktan mutluluk duyduğum değerli Hocam Dr. Öğr. Üyesi Çağır KADEROĞLU ABAZARI'ya ve aynı şekilde, doktora eğitimim boyunca bilimsel bilgi ve deneyimini esirgemeyen, her zaman destekleyen ve yol gösteren, kendisiyle çalışmaktan mutluluk duyduğum değerli Hocam Prof. Dr. Ethem AKTÜRK'e en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimimde bana TÜBİTAK 2244 (Proje No: 118C118) bursiyeri olma imkanı sağlayan, her zaman destekleyen ve yol gösteren proje Hocam Prof. Dr. N. Özlem KÜÇÜK'e, tez çalışmamın başından itibaren çalışmalarımı takip eden Tez İzleme Komitesi'nde yer alan Hocam Prof. Dr. Hilal GÖKTAŞ'a, grup arkadaşım Okay TERCAN'a ve doktora eğitimim boyunca bilgi birikimiyle akademik hayatıma katkıda bulunan tüm hocalarıma en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım. Doktora tez çalışmamın bir kısmını projeye dönüştürmeme imkan veren ve çalışmamı destekleyen TÜBİTAK'a (Proje No: 123F062) teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasında yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

En çok da tüm hayatım boyunca koşulsuz sevgileri, sabırları ve her adımda hissettiğim destekleriyle yanımda olan annem Semra KAYA'ya, babam İ.Yalçın KAYA'ya, ablalarım Şule KAYA KELEŞ ve Elvan KAYA ARABACI'ya en derin teşekkürlerimi sunuyorum. Zorluklar karşısında beni güçlendiren, daima cesaretlendiren ve bugünlere gelmemi mümkün kılan inançları benim için her şeyden değerlidir. Onların varlığı, bu çalışmanın tamamlanmasındaki en büyük motivasyon kaynağı olmuştur.

Pınar KAYA
Ankara, Aralık 2025

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1 Çok Parçalıklı Sistemler	7
2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi	9
2.2.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı	10
2.2.2 Hartree yaklaşımı	10
2.2.3 Hartree-Fock yaklaşımı	11
2.2.4 Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı	13
2.2.5 Hohenberg-Kohn teoremleri	15
2.2.6 Kohn-Sham denklemleri	18
2.3 Değiş Tokuş-Korelasyon Fonksiyonelleri	19
2.3.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)	20
2.3.2 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)	21
2.3.3 Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli (PBE)	21
2.4 Pseudopotansiyel (Sanki-Potansiyel) Yaklaşımı	23
2.4.1 Projektör-Artırılmış-Dalga yöntemi (PAW)	23
2.5 Van der Waals Fonksiyonelleri	24
2.6 Hellmann-Feynman Kuvvetleri	24
2.7 Bloch Teoremi	25
2.8 Düzlem Dalga Kesilim Enerjisi	26
2.9 DFT + Hubbard U Yöntemi	27
2.10 <i>Ab-Initio</i> Moleküler Dinamikler Yöntemi	28
2.11 Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3.1 Adsorbat Olarak Kullanılan Moleküller	34
3.1.1 Dopamin molekülü	34
3.1.2 Porfin molekülü	35
3.2 Alttaş Olarak Kullanılan 2B Yapılar	39
3.2.1 Mavi-arsenik fosforen (<i>b</i> -AsP) tek katmanlı yapı	39
3.2.2 Titanyum karbür (Ti ₂ C) tek katmanlı yapı	41
3.2.3 Bor karbür (BC) tek katmanlı yapı	43
3.2.4 Yeşil fosforen (λ -P) tek katmanlı yapı	44

3.3 Hesaplama Yöntemi	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	49
4.1 DA Molekülünün Tek Katmanlı <i>b</i> -AsP Yüzeyi ile Fonksiyonelleştirilmesi	49
4.1.1 DA molekülü ile kusursuz ve kusurlu <i>b</i> -AsP tek katmanlı yapıların izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi.....	50
4.1.2 DA molekülünün kusursuz/kusurlu <i>b</i> -AsP yüzeyler üzerine adsorpsiyonu ...	53
4.1.2.1 DA molekülünün 2B kusursuz <i>b</i> -AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu	54
4.1.2.2 DA molekülünün As boşluk kusurlu <i>b</i> -AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu ...	58
4.1.2.3 DA molekülünün P boşluk kusurlu <i>b</i> -AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu	62
4.1.2.4 DA molekülünün As+P çift boşluk kusurlu <i>b</i> -AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu	66
4.2 Yalın ve Katkılı Porfin Moleküllerinin Ti ₂ C Yüzeyi ile Fonksiyonelleştirilmesi	71
4.2.1 Porfin ve metalloporfin molekülleri ile Ti ₂ C Ti ₂ C yüzeyinin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi	72
4.2.2 Porfin moleküllerinin Ti ₂ C yüzeyi üzerine adsorpsiyonu	75
4.3 Yalın ve Katkılı (Cu, Ag, Au) Porfin Moleküllerinin Kusursuz ve %3 Gerinimli BC Yüzeyleri ile Fonksiyonelleştirilmesi	87
4.3.1 Kusursuz ve gerinimli BC yüzeylerinin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi.....	87
4.3.2 Porfin moleküllerinin kusursuz ve gerinimli BC yüzeyleri üzerine adsorpsiyonu.....	89
4.4 Yalın ve Katkılı Porfin Moleküllerinin Yeşil Fosforen Yüzeyi ile Fonksiyonelleştirilmesi	106
4.4.1 Kusursuz Yeşil Fosforen (λ -P) izole yüzeyinin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi	107
4.4.2 Yeni metalloporfinlerin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi.....	108
4.4.3 Porfin moleküllerinin yeşil fosforen yüzeyi üzerine adsorpsiyonu	112
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	126
KAYNAKLAR	135
EKLER	155
EK 1 (Ti ₂ C-I DFT Sonuçları)	155
EK 2 (BC-I DFT Sonuçları)	156
EK 3 (BC-II DFT Sonuçları)	157
EK 4 (GP Yandan Görünüm)	158
EK 5 (GP DFT Sonuçları)	159
EK 6 (GP DFT + Hubbard U PDOS Grafikleri)	160
ÖZGEÇMİŞ	161

SİMGELER DİZİNİ

μ	Manyetik Moment
$\Delta\rho$	Yük Yoğunluğu
ϕ	İş fonksiyonu
2H-P	Yalın porfin
Å	Angstrom
AsP	Arsenik Fosforen
Ag^{+2}	Gümüş (II)
As	Arsenik
Au^{+2}	Altın (II)
Au/ZnO	Altın katkılı Çinko Oksit
Ag-P	Ag katkılı porfin
Au-P	Au katkılı porfin
b-AsP	Mavi Arsenik Fosforen
B	Bor
BC	Boron Karbür
Ti ₂ C	Titanyum Karbür
CdSe	Kadmiyum Selenit
CO	Karbonmonoksit
CH ₄	Metan
C ₂ H ₂	Asetilen
C	Karbon
Co^{+2}	Kobalt (II)
Cu^{+2}	Bakır (II)
Co-P	Co katkılı porfin
Cu-P	Cu katkılı porfin
DA	Dopamin
E_{ads}	Adsorpsiyon Enerjisi
E_{vac}	Vakum potansiyeli
E_f	Fermi enerjisi
eV	Elektron volt
F	Flor
Fe^{+2}	Demir (II)
Fe-P	Demir katkılı porfin
GP	Yeşil Fosforen
H	Hidrojen
H ₂	Hidrojen Gazı
h-BN	Hekzagonal Boron Nitrid
In ₂ O ₃	İndiyum (III) Oksit
K	Potasyum
K	Kelvin
Li	Lityum
Mn^{+2}	Mangan (II)
MoS ₂	Molibden Disülfür
Mo	Molibdenyum

Mg ⁺²	Magnezyum (II)
Mg-P	Magnezyum katkılı porfin
Mn-P	Mangan katkılı porfin
Mo-P	Molibdenyum katkılı porfin
N	Azot
Na	Sodyum
Ni-P	Nikel katkılı porfin
nm	Nanometre
OH	Hidroksil
O ₃	Ozon
O	Oksijen
P	Fosfor
Ru	Rutenyum
Ru-P	Rutenyum katkılı porfin
TiO ₂	Titanyum Oksit
Ti ₃ C ₂	Titanyum Karbit
Ti	Titanyum
WSe ₂	Tungsten Selenür
Zr	Zirkonyum
Zn-P	Çinko katkılı porfin

Kısaltmalar

2B	İki boyutlu
AIMD	Ab-initio Moleküler Dinamik
COF	Kovalent Organik Çerçevesler
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DFT+U	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi + Hubbard U Yaklaşımı
ELF	Elektron Lokalizasyon Fonksiyonları
FET	Alan Etkili Transistör
GGA	Genelleştirilmiş Gradyent Yaklaşımı
MD	Moleküler Dinamik
LDA	Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
PAW	Projected Augmented Wave
PBE	Perdew-Burke-Enzerhof
VASP	Vienna Ab-initio Simülasyon Paketi
vdW	van der Waals
UV	Ultraviyole-Mor Ötesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 a) s, p, d ve f orbitallerinin karakteristik gösterimi (Kaxiras 2003) b) Elementlerin orbitallerine göre periyodik cetvelde bloklara ayrılması (Anonymous 2025).....	6
Şekil 2.2 Lennard-Jones potansiyelinin grafiksel gösterimi	7
Şekil 2.3 Hartree-Fock yaklaşımında kullanılan öz uyumlu alan (scf) algoritması	13
Şekil 3.1 Dopamin (DA) molekülünün atomik yapısı	34
Şekil 3.2 Yalın porfin (2H-P) molekülünün atomik yapısı	36
Şekil 3.3 b-AsP 2B yüzeyi a) üstten b) yandan.....	40
Şekil 3.4 Ti ₂ C 2B yüzeyi a) üstten b) yandan	41
Şekil 3.5 Tek katmanlı BC yüzeyi a) üstten b) yandan.....	43
Şekil 3.6 Üstten ve yandan 2B fosforen yüzeyleri a) mavi fosforen b) siyah fosforen c) yeşil fosforen (Han vd. 2017)	45
Şekil 4.1 DA molekülünün a) geometrik optimizasyon parametreleri b) TDOS ve PDOS grafiği	50
Şekil 4.2 Optimize b-AsP (5x5) alttaşların sırasıyla geometrik parametreleri, TDOS/PDOS grafikleri ve elektronik bant yapısı a) kusursuz yüzey b) As boşluk kusurlu yüzey c) P boşluk kusurlu yüzey d) As+P çift boşluk kusurlu yüzey (Fermi seviyesi sıfıra çekilmiştir.).....	51
Şekil 4.3 (5x5) b-AsP alttaşların 300K ve 600 K için MD simülasyonları a) kusursuz yüzey ve b) As boşluk kusurlu yüzey c) P boşluk kusurlu yüzey d) As+P çift boşluk kusurlu yüzey	53
Şekil 4.4 b-AsP yüzeyin her iki tarafından DA molekülünün dört farklı kısmından yaklaştırılması	55
Şekil 4.5 As tarafından DA/b-AsP(kusursuz) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği (Fermi seviyesi sıfıra çekilmiştir.) c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Sarı renk yük birikimini, mavi renk ise yük boşalmasını temsil etmektedir.).....	56
Şekil 4.6 P tarafından DA/b-AsP(kusursuz) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği (Fermi seviyesi sıfıra çekilmiştir.) c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Sarı renk yük birikimini, mavi renk ise yük boşalmasını temsil etmektedir.).....	57
Şekil 4.7 En kararlı DA/b-AsP(kusursuz) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafından b) P tarafından.....	58
Şekil 4.8 As tarafından DA/b-AsP(As) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri.....	60
Şekil 4.9 P tarafından DA/b-AsP(As) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Molekülden kopan H atomu mavi daire içine alınmış ve yapı bir yıldızla (*) işaretlenmiştir.)	61
Şekil 4.10 En kararlı DA/b-AsP _(As) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafı b) P tarafı.....	62
Şekil 4.11 As tarafından DA/b-AsP _(P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri	64
Şekil 4.12 P tarafından DA/b-AsP _(P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Molekülden kopan H atomu mavi daire içine alınmış ve yapı bir yıldızla (*) işaretlenmiştir.).....	65
Şekil 4.13 En kararlı DA/b-AsP _(P) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafı b) P tarafı.....	66
Şekil 4.14 As tarafından DA/b-AsP _(As+P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Molekülden kopan H atomu mavi daire içine alınmış ve yapı bir yıldızla (*) işaretlenmiştir.).....	69

Şekil 4.15 P tarafından DA/b-AsP _(As+P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri	70
Şekil 4.16 En kararlı DA/b-AsP _(As+P) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafı b) P tarafı	71
Şekil 4.17 Hesaplanan geometrik optimizasyon parametreleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P	72
Şekil 4.18 Optimize izole moleküllerin TDOS ve PDOS grafikleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P	73
Şekil 4.19 a) Ti ₂ C birim hücresi b) (7x7) Ti ₂ C temiz yüzeyin üstten ve yandan görünümü c) DOS grafiği d) Elektronik bant yapısı (E _f sıfıra çekilmiştir.).....	74
Şekil 4.20 Porfin moleküllerinin Ti ₂ C yüzeyindeki başlangıç konfigürasyonları a) <i>Model-I</i> b) <i>Model-II</i>	76
Şekil 4.21 Ti ₂ C yüzeyi üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerinin adsorpsiyon parametreleri sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P, ve Au-P (a-d) <i>Model-I</i> (e-h) <i>Model-II</i>	78
Şekil 4.22 Ti ₂ C yüzeyi üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerinin <i>model-I</i> ve <i>model-II</i> için yük yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Kırmızı (mavi) renk yük birikimini (boşalmasını) temsil etmektedir.)	80
Şekil 4.23 Ti ₂ C yüzeyi üzerine yalın/katkılı porfin (sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P, ve Au-P) moleküllerinin PDOS grafikleri (a-d) <i>Model-I</i> (e-h) <i>Model-II</i>	81
Şekil 4.24 Her iki model için de hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P.....	83
Şekil 4.25 İş fonksiyonu (ϕ) çizimleri a) Temiz Ti ₂ C yüzey (b-e) <i>Model-I</i> için porfin/Ti ₂ C yapıları (f-i) <i>Model-II</i> için porfin/Ti ₂ C yapıları.....	85
Şekil 4.26 Tüm porfin/Ti ₂ C yapılarının (sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P, ve Au-P için) 300 K ve 600 K için MD simülasyonları (a-d) <i>Model-I</i> (e-h) <i>Model-II</i>	86
Şekil 4.27 Optimize BC birim hücre ve (8x8) alttaşların optimizasyon parametreleri, TDOS/PDOS grafikleri ve elektronik bant yapısı a) Kusursuz BC yüzeyi (<i>Model-I</i>) b) %3 gerinimli BC yüzeyi (<i>Model-II</i>).....	88
Şekil 4.28 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin <i>model-I</i> ve <i>model-II</i> yüzeyler üzerindeki başlangıç konfigürasyonları a) Molekülün merkezi (metal atom) B atomu üzerinde b) Molekülün merkezi (metal atom) C atomu üzerinde.....	89
Şekil 4.29 <i>Model-I</i> için adsorpsiyon konfigürasyonları sırasıyla, 2H-P/B, Cu-P/B, Ag-P/B, ve Au-P/B molekülleri için (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde	92
Şekil 4.30 <i>Model-II</i> için adsorpsiyon konfigürasyonları sırasıyla 2H-P/B, Cu-P/B, Ag-P/B, ve Au-P/B molekülleri için (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde	93
Şekil 4.31 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin <i>Model-I</i> için adsorpsiyonunun yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde (Sarı (mavi) renk yük birikimini (boşalmasını) temsil etmektedir.)	95
Şekil 4.32 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin <i>Model-II</i> için adsorpsiyonunun yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde (Sarı (mavi) renk yük birikimini (boşalmasını) temsil etmektedir.)	96
Şekil 4.33 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin <i>Model-I</i> için adsorpsiyonunun PDOS grafikleri (a-d) merkezi B atomu üzerindeyken (e-h) merkezi C atomu üzerindeyken	98
Şekil 4.34 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin <i>Model-II</i> için adsorpsiyonunun PDOS grafikleri (a-d) merkezi B atomu üzerindeyken (e-h) merkezi C atomu üzerindeyken	99
Şekil 4.35 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere <i>Model-I</i> için hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P	101

Şekil 4.36	Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere <i>Model-II</i> için hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P.....	102
Şekil 4.37	Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere <i>Model-I</i> için hesaplanan iş fonksiyonu grafikleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P.....	103
Şekil 4.38	Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere <i>Model-II</i> için hesaplanan iş fonksiyonu grafikleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P.....	104
Şekil 4.39	Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere <i>Model-I</i> için 300 K ve 600 K'de hesaplanan MD simülasyonları a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P.....	105
Şekil 4.40	Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere <i>Model-II</i> için 300 K ve 600 K'de hesaplanan MD simülasyonları a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P.....	106
Şekil 4.41	a) Yeşil fosforen (GP) (1x1) birim hücrenin üstten ve yandan görünüşü b) Yeşil fosforen (GP) 2x5 süper hücrenin üstten ve yandan görünüşü. c) Toplam ve kısmi DOS grafiği d) Elektronik bant yapısı (Fermi seviyesi sıfıra kaydırılarak kesikli çizgi ile gösterilmiştir.).....	107
Şekil 4.42	Yeni oluşturulan izole metalloporfin moleküllerinin optimizasyon parametreleri a) Mg-P b) Mn-P c) Fe-P d) Co-P e) Ni-P f) Zn-P g) Mo-P h) Ru-P	109
Şekil 4.43	Yeni oluşturulan izole metalloporfin moleküllerinin TDOS ve PDOS grafikleri a) Mg-P b) Mn-P c) Fe-P d) Co-P e) Ni-P f) Zn-P g) Mo-P h) Ru-P	110
Şekil 4.44	Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerinin adsorpsiyon konfigürasyonları a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P g) Cu-P h) Zn-P i) Mo-P j) Ru-P k) Ag-P l) Au-P	114
Şekil 4.45	Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin adsorpsiyonu sonrası yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P g) Cu-P h) Zn-P i) Mo-P j) Ru-P k) Ag-P l) Au-P (Sarı (mavi) renk yük birikmesini (boşalmasını) temsil etmektedir.).....	116
Şekil 4.46	Porfin/GP için sırasıyla tüm hibrit yapının, alttaşın ve molekülün TDOS grafiği a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P g) Cu-P h) Zn-P i) Mo-P j) Ru-P k) Ag-P l) Au-P.....	119
Şekil 4.47	Fermi seviyesinde yeni durumlar gözlenen modellerin elektronik bant diyagramları (Fermi seviyesi sıfıra kaydırılarak kesikli çizgi ile gösterilmiştir.).....	120
Şekil 4.48	Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P/GP b) Mg-P/GP c) Mn-P/GP d) Fe-P/GP e) Co-P/GP f) Ni-P/GP	121
Şekil 4.49	Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) Cu-P/GP b) Zn-P/GP c) Mo-P/GP d) Ru-P/GP e) Ag-P/GP f) Au-P/GP g) Ni-P h) Cu-P i) Zn-P j) Mo-P k) Ru-P l) Ag-P m) Au-P	122
Şekil 4.50	Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin hesaplanan iş fonksiyonu grafikleri a) Temiz GP yüzey b) 2H-P c) Mg-P d) Mn-P e) Fe-P f) Co-P	123
Şekil 4.51	Yeşil Fosforen yüzey üzerinde yalın/katkılı porfin Moleküllerinin 300K ve 600K için MD simülasyonları a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P.....	125
Şekil 4.52	Yeşil Fosforen yüzey üzerinde yalın/katkılı porfin Moleküllerinin 300K ve 600K için MD simülasyonları a) Cu-P b) Zn-P c) Mo-P d) Ru-P e) Ag-P f) Au-P	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 4.1 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün kusursuz b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)..... 54
- Çizelge 4.2 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün As boşluk kusurlu b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)..... 59
- Çizelge 4.3 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün P boşluk kusurlu b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)..... 63
- Çizelge 4.4 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün As+P çift boşluk kusurlu b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)..... 67
- Çizelge 4.5 İki farklı model ile yalın/katkılı porfin moleküllerinin temiz Ti2C yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün yüzeye en yakın olduğu mesafe, parantez içindeki değerler metal atom ile Ti atomu arasındaki mesafe, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi, parantez içerisindeki değerler adsorpsiyon sonrası metal atom üzerindeki yükün izole moleküle göre değişimi, $\phi_{üst-alt}$: yüzeylerin üst ve alt taraflarının iş fonksiyonu) 75
- Çizelge 4.6 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin kusursuz (*model-I*) ve %3 gerinimli (*model-II*) BC yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün yüzeye en yakın olduğu mesafe, parantez içindeki değerler metal atom ile tam altındaki B/C atomu arasındaki mesafe, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişim, parantez içerisindeki değerler adsorpsiyon sonrası metal atom üzerindeki yükün izole moleküle göre değişimi. $\phi_{üst-alt}$: yüzeylerin üst ve alt taraflarının iş fonksiyonu)..... 90
- Çizelge 4.7 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin yeşil fosforen (GP) yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün yüzeye en yakın olduğu mesafe, parantez içindeki değerler metal atom ile en yakın yüzey atomu arasındaki mesafe, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi, parantez içerisindeki değerler adsorpsiyon sonrası metal atom üzerindeki yükün izole moleküle göre değişimi, $\phi_{üst-alt}$: yüzeylerin üst ve alt taraflarının iş fonksiyonu, Atom yarıçapları: $r_{Mo} > r_{Ru} > r_{Au} > r_{Ag} > r_{Mn} > r_{Fe} > r_{Co} > r_{Ni} > r_{Cu} = r_{Mg} > r_{Zn}$)..... 113
- Çizelge 4.8 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin yeşil fosforen (GP) yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan bant aralıkları (E_g) 117

1. GİRİŞ

2000'lerin başında, grafenin keşfiyle birlikte malzeme biliminde yeni bir dönem başlamıştır. (Novoselov vd. 2004, Suvarnaphaet ve Pechprasarn 2017). Bu tek tabaka yapının benzersiz teknolojik özellikleri, araştırmacıları farklı özelliklere sahip yeni iki boyutlu (2B) malzemeler aramaya yöneltmiştir (Geim ve Novoselov 2007, Mas-Ballesté vd. 2011, Zhang 2018, Zhou vd. 2010). 2B malzemeler yalnızca bir veya birkaç atom kalınlığında olduğundan, küçük kimyasal ve fiziksel manipülasyonlar gözlenen özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilir (Novoselov vd. 2004, Geim ve Novoselov 2007). Bu değişikliklerin ayarlanabilirliği, ileri teknolojik uygulamalar için özel olarak tasarlanmış malzemeler geliştirmede yararlı olduğu için 2B yapıların araştırma potansiyelini önemli ölçüde artırmıştır (He vd. 2016, Liu vd. 2020, Jalilian vd. 2024). Mekanik ve kimyasal eksfoliyasyon veya biriktirme yöntemlerini kullanarak yalnızca tek bir element türünden değil, aynı zamanda birkaç farklı elementin birleşiminden de tek tabaka yapılar elde etmek mümkündür (Geim ve Novoselov 2007, Zhang 2018). Bu nedenle, 2B malzeme araştırması geniş bir yelpazede yürütülmektedir. Örneğin, IVA grubu elementlerinden silisen (Zhao vd. 2016), germanen (Dávila vd. 2014), VA grubunda yer alan fosforen (Liu vd. 2014) gibi tek elementli tek tabakalı yapılara ek olarak, farklı gruplarda yer alan hegzagonal boron nitrür (h-BN) (Zhou vd. 2010, Roondhe ve Jha 2019), geçiş metali kalkojenlerinin bir araya gelmesiyle oluşturulan molibden disülfür (MoS_2), tungsten diselenür (WSe_2) (Manzeli vd. 2017, Schaibley vd. 2016), geçiş metallerinin farklı fazlarının bir araya getirilmesiyle MXeneler (Gorkan vd. 2022), ScIX ($X=\text{S, Se, Te}$) gibi farklı Janus yapılar (Almayyali vd. 2025) ya da arsenik fosforen (AsP) (Yu vd. 2016, Hu vd. 2017) gibi VA grubunun farklı elementlerinden oluşan birçok tek tabakalı yapı deneysel ve teorik olarak literatürde incelenmiştir.

Farklı 2B malzemeler, grafen ile benzer yapısal özelliklere sahip olsalar da farklı elektronik ve optik özellikler sergilerler. Bu malzemelerin bant aralığı, elektronik özelliklerini ayarlamak için kimyasal modifikasyonlara veya katman sayısının değiştirilmesine olanak tanır. Dolayısıyla 2B malzemelerin araştırılması, yeni fiziksel yapıların keşfi için de önemli bir alan oluşturur. Bu malzemeler, kuantum mekaniği ve

katıhal fiziği gibi temel bilimlerde yeni bakış açıları sağlar. İki boyutlu malzemelerin benzersiz özellikleri, süperiletkenlik, topolojik yalıtkanlık ve spintronik gibi alanlarda yenilikçi uygulamalara kapı açar. Ayrıca, bu malzemelerin entegrasyonu ile üretilen heteroyapılar, yeni nesil elektronik cihazlar ve sensörlerin geliştirilmesinde kilit rol oynamaktadır. Bu nedenle, 2B malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi hem teknolojik ilerlemeler hem de bilimsel keşifler açısından büyük bir potansiyele sahiptir.

Organik moleküllerin 2B malzemelerle reaksiyonu birçok amaç için araştırılan bir konudur. Bu moleküllerin varlığının üretim süreci üzerindeki etkilerini belirlemenin yanı sıra, hassas nano-cihazlar tasarlamak için yüzeyin bu moleküllerle nasıl özel olarak dekore edilebileceği de bu araştırmaların ana odak noktasıdır (Gorkan vd. 2022, Kaya vd. 2024, Kaya vd. 2025, Boota vd. 2020, Enyashin ve Ivanovskii 2013, Gouveia vd. 2020). Böylece 2B yüzeyler biyomedikalden elektroniğe kadar birçok uygulama için daha fazla işlevselleştirilebilir (Zhang vd. 2018, Zhong vd. 2022, Mozafari ve Soroush 2021, Mozafari ve Soroush 2021).

Bu tez çalışmasında ilk olarak, dopamin (DA) molekülü, 2B kusursuz ve kusurlu mavi-arsenik fosforen (*b*-AsP) yüzeyi üzerine adsorbe edilerek incelenmiştir. DA, sinir sistemi içinde sinyal iletiminden sorumlu temel bir nörotransmitterdir ve insanın duyu, motivasyon ve hareket kontrolünde kritik rol oynar. Bu nedenle DA'nin erken, hassas ve doğru biçimde tespiti nörolojik hastalıkların tanı ve tedavisi açısından büyük önem taşımaktadır. *b*-AsP yüzeyinin seçilmesinin temel nedeni, bu malzemenin fosforen ve arsenen yapılarının üstün özelliklerini birleştiren, ayarlanabilir bant aralığına ve yüksek kimyasal kararlılığa sahip yeni nesil 2B bir malzeme olmasıdır. Yüzeyi oluşturan arsenik (As) ve fosfor (P) atomlarının farklı elektronegatiflikleri, yüzey üzerinde doğal bir yük polarizasyonu oluşturarak moleküler adsorpsiyon süreçlerinde etkin yük transferine olanak tanımaktadır. *b*-AsP yüzeyi hem yapısal hem elektronik açıdan çok yönlü olduğu için bu tez çalışmasında DA'nin tutunma davranışlarını incelemek için uygun bir yüzey haline gelmektedir.

Porfinler, biyolojik sistemlerde oksijen taşınımı, fotosentez ve enzimatik reaksiyonlar gibi temel süreçlerde rol oynayan, aromatik yapıli makrosiklik organik moleküllerdir.

Metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme yetenekleri sayesinde kimyasal, elektronik ve optik özellikleri ayarlanabilir. Ayrıca tek atom katkılanmasıyla dahi fonksiyonelleşebilmeleri, onları yüzey etkileşimleri ve hibrit malzeme tasarımları için ideal adaylar haline getirir. Bu nedenle tez kapsamında porfin molekülünün titanyum karbit (Ti_2C), boron karbit (BC) ve yeşil fosforen (λ -P, GP) yüzeyleri üzerindeki adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

MXene'ler, yapısal çeşitliliği, yüzey fonksiyonelleştirilebilirliği, elektronik ve manyetik özelliklerinin ayarlanabilirliği ile 2B malzeme ailesi içinde öne çıkmaktadır. Bu özellikleri sayesinde, yüzey-molekül etkileşimlerinin incelenmesi ve yeni nesil sensör, katalizör ve spin-bazlı uygulamalara yönelik sistemlerin tasarımı açısından uygun bir yüzey oluşturmaktadır. Bu nedenle bu tez kapsamında MXene'ler arasından literatürde yaygın olarak tercih edilen Ti_2C kullanılmıştır.

BC yüzeyi, ayarlanabilir elektronik ve kimyasal özellikleri nedeniyle seçilmiştir. Grafene benzer şekilde sp^2 hibritleşmesine sahip tek katmanlı hegzagonal yapıya sahip olan BC, bor atomlarının varlığı sayesinde bant aralığı ve yüzey reaktivitesi kontrol edilebilen bir malzemedir. Bor ve karbonun farklı elektronegatiflikleri yüzeyde doğal bir yük dağılımı oluşturarak moleküler adsorpsiyonu kolaylaştırır. Deneysel olarak henüz sentezlenmemiş olsa da, teorik çalışmalarda BC'nin çeşitli uygulamalarda yüksek potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle BC, organik molekül adsorpsiyon davranışlarını incelemek için uygun bir yüzeydir.

Yeşil fosforen yüzeyi, yüksek taşıyıcı mobilitesi, ayarlanabilir bant aralığı ve biyoyumlu yapısı nedeniyle ilgi çekicidir. Fosfor temelli bu 2B malzeme, düşük toksisitesi ve kimyasal kararlılığı sayesinde biyomedikal ve sensör uygulamaları için uygun bir adaydır. Mavi ve siyah fosfor yapılarının birleşimi olarak değerlendirilen yeşil fosforen, geniş yüzey alanı nedeniyle organik molekül adsorpsiyonu dahil birçok uygulamalarda üstün performans sergilemektedir. Bu özellikleri nedeniyle, tez kapsamında molekül-yüzey etkileşimlerini incelemek için ideal bir yüzey olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada, bahsedilen dört farklı tek katmanlı yüzey zerine DA ve porfin moleküllerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilerek, oluşan hibrit yapıların elektronik, manyetik ve spintronik özelliklerindeki değişimler, ilk prensiplere dayalı *Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)* yöntemi kullanılarak ayrıntılı biçimde incelenmiştir. Yapıların geometrik optimizasyonları, durum yoğunluğu (DOS), yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri, iş fonksiyonu, elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) ve moleküler dinamik (MD) hesaplamaları gerçekleştirilerek tartışılmıştır.

Tezin bundan sonraki bölümünde, çalışmada kullanılan DFT yönteminin kuramsal temelleri ayrıntılı olarak ele alınmıştır. nc bölümde, kullanılan moleküller ve tek katmanlı yüzeyler hakkında genel bilgiler verilmiş, ayrıca konuya ilişkin literatür araştırmaları sunulmuştur. Ayrıca hesaplamada kullanılan parametreler de bu bölümde verilmiştir. Dördüncü bölümde, elde edilen bulgular kapsamlı bir biçimde analiz edilmiştir. Son bölümde ise çalışmadan elde edilen sonuçlar özetlenmiş ve bu sonuçların gelecekteki olası uygulamalardaki potansiyelleri tartışılmıştır.

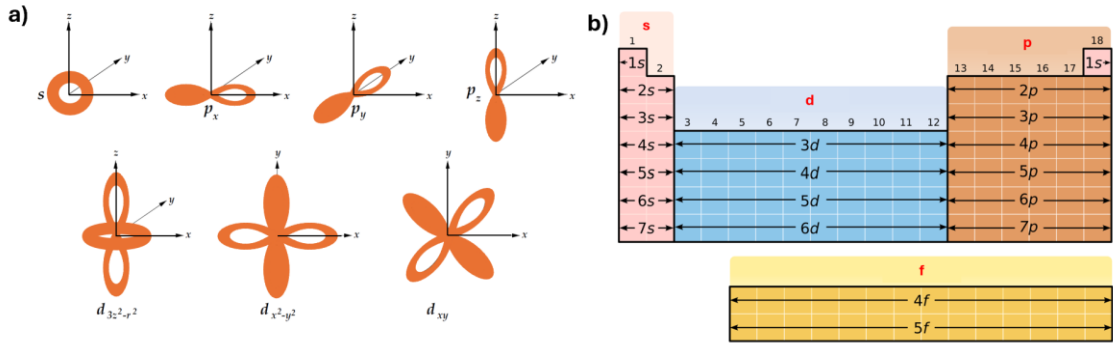
2. KURAMSAL TEMELLER

Makroskopik hayatta karşılaşılan malzemelerin büyük çoğunluğu katılardan meydana gelmektedir. Malzemeleri insanlık için yararlı ve vazgeçilmez kılan ve katı formunda bulunan bu yapıların özellikleri son derece geniş bir yelpaze sergilemektedir. Birçok farklı katı türüyle olan aşinalığımız bu gerçeği etkileyici kılmasa da kökeni düşünüldüğünde gerçekten olağanüstüdür. Katıların sahip olduğu tüm özelliklerin kökeni incelenmek istendiğinde mikroskopik boyutlara hatta nano-boyuttaki davranışlara doğru gidilmelidir. Malzemeyi oluşturan atomların dış kabuğunda bulunan elektronlar, yani değerlik elektronları arasındaki etkileşimleri incelenmelidir. Bu elektronlar kendi aralarında ve bileşen atomların çekirdekleriyle etkileşime girer. Bu etkileşimlerin tümü bir araya geldiğinde ve incelendiğinde birçok şaşırtıcı fiziksel, kimyasal, mekanik ve elektronik özellik ortaya çıkar.

Çevremizdeki katı malzemeleri oluşturan atomların büyük bir çoğunluğu kristal yapıda (düzenli), bir kısmı da amorf (düzensiz) yapıda bulunmaktadır. Kristali oluşturan atomlar belli bir düzende dizilirler. Tekrar eden bu en küçük periyodik yapıya *birim hücre* denir. Kristal bir yapı tanımlanmak isteniyorsa, yapıyı oluşturan birim hücre üzerinden yapılabilir. Bir kristal yapıda birden fazla farklı geometriye sahip birim hücre bulunabilir. Doğada 7 farklı kristal sistemi, 14 farklı Bravais örgüsü bulunmaktadır (Kaxiras 2003).

Kristallerin özellikleri belirlenmek istenirse, atomların etrafındaki elektronların davranışının da detaylı incelenmesi gerekir. İzole bir atomun en dış kabuğundaki elektronlar, komşu atomlardaki benzer elektronlarla güçlü bir şekilde etkileşime girer. Bunlara *değerlik elektronları* denir. Atomun çekirdeğe yakın elektronları ise çekirdeğe sıkıca bağlıdır, dalga fonksiyonları (orbitalleri) çekirdeğin konumundan çok uzağa gidemez ve çevresindeki komşu atomlarla çok az etkileşirler. Bunlara da *çekirdek elektronları* denir. Bir malzeme incelenmek istenirse çekirdek elektronları ihmal edilir ve değerlik elektronlarının nasıl davrandığı göz önüne alınarak yapının özellikleri detaylıca incelenebilir.

İncelenen yapı küçüldükçe klasik mekanik yetersiz kalır ve devreye kuantum mekaniği girer. Kuantum mekaniğinde atomdaki bir elektronun yeri ve dalga benzeri davranışı orbitallerle tanımlanan bir fonksiyondur. Bu fonksiyon atomun çekirdeğinin etrafındaki yük dağılımını tanımlar ve çekirdek etrafındaki belli bir noktada elektronun bulunma olasılığı hesaplamak için kullanılabilir. Atomun her bir elektronu baş (n), orbital (l), manyetik (m_l) ve spin (m_s) kuantum sayısı olmak üzere dört kuantum sayısı ile karakterize edilir. Elementler periyodik cetvelde *Pauli Dışarlama İlkesi*'ne göre dizilmişlerdir (Zettili 2009). Buna göre aynı kuantum durumunda iki elektron aynı anda bulunamaz. Bohr atom modeli göz önüne alındığında elektronlar belli yörüngelerde (orbitallerde) hareket ederler (**Şekil 2.1.a**). Her bir elektron n baş kuantum sayısına göre bir orbitalde hareket eder. Elementler periyodik tabloda değerlik orbitallerine göre l = 0,1,2,3...n-1 olmak üzere **şekil 2.1.b**'deki gibi s, p, d ve f olmak üzere elektronik durumlarına göre dört bloğa ayrılmışlardır.

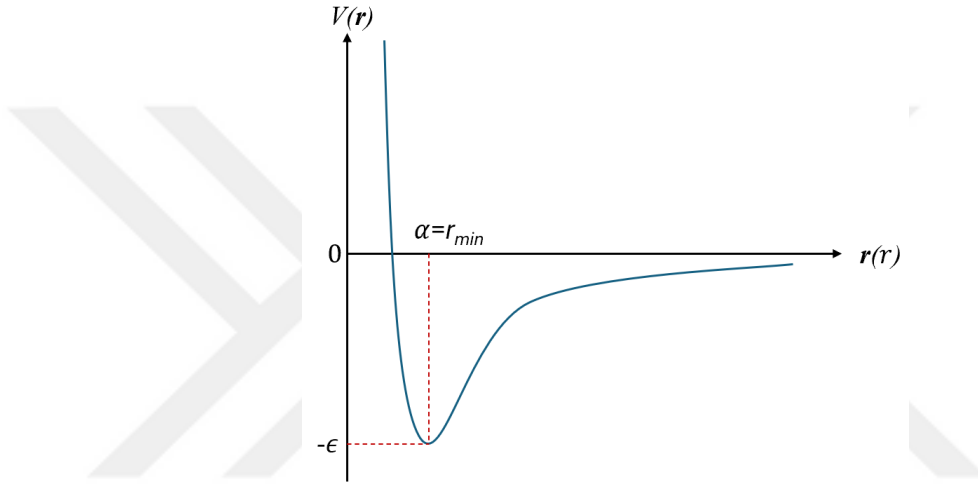


Şekil 2.1 a) s, p, d ve f orbitallerinin karakteristik gösterimi (Kaxiras 2003) b) Elementlerin orbitallerine göre periyodik cetvelde bloklara ayrılması (Anonymous 2025)

O halde, bir yapıyı oluşturan atomların değerlik elektronlarının ve komşu atomun değerlik orbitalleri ile etkileşiminin incelenmesi gerekir. Bu etkileşimler incelenirken atomlar arasında kovalent bağ, iyonik bağ, metalik bağ, van der Waals (vdW) ya da hidrojen bağı gibi aynı anda bir ya da daha fazla bağ bulunabilir. Merkezleri birbirinden **r** kadar uzakta olan iki atomun potansiyel enerjisi *Lennard-Jones Potansiyeli* ile matematiksel olarak denklem (2.1) ile ifade edilmektedir.

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Burada ϵ ve a sırasıyla enerji ve uzunluk sabitleridir. Bu denkleme göre aralarında r kadar mesafe bulunan ve vdW bağı yapan atomlar arasındaki çekici kuvvetten dolayı oluşan r^{-6} orantılı bir potansiyel olduğu varsayılır. Bu potansiyel, iki atomun birbirine yaklaştırıldığında elektronik yoğunluklarının örtüşmeye başladığı çok kısa mesafede itici hale gelir. Aradaki itici kuvvetten dolayı r^{-12} ile orantılı bir potansiyel olduğu kabul edilir (Kaxiras 2003). Lennard-Jones Potansiyeli grafiksel olarak **şekil 2.2**'deki gibi gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Lennard-Jones potansiyelinin grafiksel gösterimi

2.1 Çok Parçacıklı Sistemler

Gerçek hayatta karşılaşıldığı gibi birbiriyle etkileşen kompleks bir sistemi tanımlayabilmek için kuantum mekaniğine dayalı olarak parçacığın sahip olduğu dalga fonksiyonunu tanımlamak gerekmektedir. Hidrojen (H) atomu gibi tek elektronlu bir sistemin Schrödinger dalga denklemini çözmek kolaydır. Eğer sistemde elektron sayısı artarsa Schrödinger denkleminin analitik çözümü oldukça zorlaşır ve neredeyse çözülemez hale gelir. Buna kuantum mekaniğinde *Çok Parçacık Problemi* denir. Bu problemi çözebilmek için kuantum mekaniğine dayalı olarak çeşitli yaklaşımlar yapılır ve deneysel verilere yakın sonuçlar elde edilir.

N parçacıklı bir sistem incelenmek istenirse, tek parçacıklı bir sistemin dinamiği genelleştirilerek yapılabilir. N parçacıklı spinsiz bir sistemin dalga fonksiyonu

$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$ olarak tanımlanır. $\mathbf{r}_1$ parçacığının t anında d^3r_1 hacminde, ... $\mathbf{r}_N$ parçacığının t anında d^3r_N hacminde bulunma olasılığı denklem (2.2) ile verilir.

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N = 1 \quad (2.2)$$

Durumun normalizasyon koşulu denklem (2.3) ile verilmektedir (Zettili 2009).

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)|^2 d^3r_N = 1 \quad (2.3)$$

Kısaca $\Psi(\mathbf{r})$ olarak tanımlanan dalga fonksiyonuna sahip bir parçacığın zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, denklem (2.4) ile verilmektedir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.4)$$

Köşeli parantez içinde yer alan ilk terim parçacığın sahip olduğu kinetik enerjisini ve ikinci terim ise potansiyel enerjisini belirtmektedir. Bu iki terimin toplamı sistemin Hamiltonyeni'dir, toplam enerjiye eşittir. O halde tek bir parçacığın Schrödinger denklemi basit olarak (2.5) denklemi ile ifade edilebilir.

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

Çok parçacıklı ve birbiriyle etkileşen bir sistem düşünüldüğünde, başlangıç noktası elektron ve çekirdek sisteminin Hamiltonyen operatörünü ($\hat{H}$) hesaplamaktır. Böyle bir sistemin Hamiltonyen operatörü denklem (2.6) ile verilir (Martin 2004).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{\hbar^2}{2M_l} \sum_l \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_j|} \quad (2.6)$$

Burada elektronun yükü, kütlesi ve konumu sırasıyla e , m_e ve $\mathbf{r}$ ve çekirdeğin yükü, kütlesi ve konumu Z_l , M_l ve $\mathbf{R}$ ile gösterilmiştir. Bu denklemdeki ilk terim elektronun kinetik enerjisi ($\hat{T}_e$), ikinci terim elektron ve çekirdek arasında oluşan çekici Coulomb etkileşimi ($\hat{V}_{\epsilon e}$), üçüncü terim i . ve j . elektron arasında oluşan itici Coulomb etkileşimi ($\hat{V}_{ee}$), dördüncü terim çekirdeğin kinetik enerjisi ($\hat{T}_{\epsilon}$) ve son terim de çekirdek-çekirdek arasındaki etkileşimi ($\hat{V}_{\epsilon\epsilon}$) veren operatörlerdir. Bu denklem operatörlerle daha sade bir şekilde ifade etmek istenirse denklem (2.7) ile verilebilir.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\epsilon e} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_{\epsilon} + \hat{V}_{\epsilon\epsilon} \quad (2.7)$$

Hartree atomik birimleri ($\hbar = m_e = e = e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$) ile Hamiltonyen ifadesi daha sade olarak denklem (2.8) ile verilir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2M_I}\sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.8)$$

Denklem (2.8) çok parçacıklı bir sistemin Hamiltonyenini ifade eden en genel ifadedir. DFT yöntemi bu ifadeyi çözebilmek için çeşitli yaklaşımlar yaparak en doğru sonuca ulaşmayı hedefler.

2.2 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)

Bu teorinin temeli, Hohenberg ve Kohn'un 1964 tarihli çalışması ile Kohn ve Sham'ın 1965 tarihli devam niteliğindeki makalesinde ayrıntılı bir şekilde ortaya konmuştur (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965). Bu üç yazarın yaptığı çalışmalar neticesinde kuantum çok cisim problemi için alternatif bir yaklaşım olarak *Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT)* geliştirilmiştir. Aynı zamanda literatürde *Hohenberg-Kohn-Sham teoremi* olarak da sıkça anılmaktadır.

DFT, gaz veya çözelti fazındaki atomların, moleküllerin ve kompleks sistemlerin moleküler ve elektronik yapılarını nicel olarak hesaplanmasını sağlayan, düşük maliyetli, zamandan tasarruf sağlayan bir yöntem olarak, teorik ve hesaplamalı fizik ile kimya alanlarında yaygın olarak kullanılan devrim niteliğinde bir yöntemidir. Özellikle deneysel çalışmalara başlamadan önce sistemin simülasyonunun yapılmasını sağlayarak sistem hakkında detaylı bilgi elde edilmesine olanak tanımaktadır. Geniş bir uygulama yelpazesi sunması da göz önüne alındığında teorinin önemi oldukça büyüktür. Bu sebeple teorinin başlıca geliştiricisi olan W. Kohn, DFT'ye yaptığı katkılar dolayısıyla 1998 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür. Kohn bu ödülünü, hesaplamalı kimya alanına yaptığı katkılarla tanınan J.A. Pople ile paylaşmıştır (Kaxiras 2003, Aamir vd. 2022).

Teorinin başarısındaki ana etken, çok parçacıklı karmaşık kuantum etkilerinin yalnızca bir yoğunluk fonksiyonu aracılığıyla elde edilebilmesine olanak tanıyan değiş-tokuş

korelasyon fonksiyonelinin geliştirilmesidir (Aamir vd. 2022). Doğru tanımlanan bir fonksiyonelle, maddenin kuantum doğası gerçeğe oldukça yakın olarak modellenenebilir. O halde bahsi geçen fonksiyonelin göstermiş olduğu yaklaşık karakter DFT'nin başarısını doğrudan etkileyen temel bir unsur olarak karşımıza çıkar. Dolayısıyla bu fonksiyonelin geliştirilmesi DFT'nin geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Hohenberg, Kohn ve Sham tarafından problemi çözmek için ortaya konulan temel teoreme göre, temel durumdaki bir sistemin tüm fiziksel özellikleri, sistemin taban durum elektron yoğunluğu tarafından belirlenebilir (Hohenberg ve Kohn 1964, Kohn ve Sham 1965). Bu temel ilke, günümüzde yeni malzeme ve moleküllerin keşfinde etkin biçimde kullanılan DFT yaklaşımının kuramsal temelini oluşturmuştur.

2.2.1 Born-Oppenheimer yaklaşımı

Bu yaklaşım, çok parçacıklı sistemin Hamiltonyenini çözebilmek için Born ve Oppenheimer tarafından yapılmıştır (Born ve Oppenheimer 1927). Adyabatik yaklaşım olarak da bilinen bu yaklaşımın temelinde, atom çekirdeğinin elektronlara göre daha ağır olması yer almaktadır. (2.6) denkleminde $(1/M_I)$ çok küçük değere sahip olur. Elektronlar da çok hızlı hareket ettiğinden, klasik davranan ve yavaş hareket eden çekirdeğin kinetik enerji terimi ihmal edilir. Sistemin Hamiltonyeni (2.9) denklemiyle ifade edilir.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.9)$$

Kısaca ifade etmek gerekirse denklemden $\hat{T}_\chi$ terimi çıkarılır ve denklem (2.7)'deki sistemin Hamiltonyeni (2.10) denklemiyle ifade edilir (Martin 2004).

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{\chi\chi} + \hat{V}_{\chi e} + \hat{V}_{ee} \quad (2.10)$$

2.2.2 Hartree yaklaşımı

Bu yaklaşım 1928'de Hartree tarafından dışarlama ilkesine bağlı kalarak, etkileşmeyen parçacıklar için ortaya konulmuştur (Hartree 1928). Sistemdeki etkileşmeyen

elektronların dalga fonksiyonu (2.11) denklemiyle, sistemi oluşturan her bir elektronun $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ dalga fonksiyonun çarpımı şeklinde ifade edilir (Kaxiras 2003).

$$\Psi^H(\{\mathbf{r}_i\}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.11)$$

Bu yaklaşıma göre elektronlar bağımsız parçacık olarak belli bir etkin potansiyelde hareket ederler. Hartree yaklaşımına göre sistemin toplam enerjisi denklem (2.12) ile verilir.

$$E^H = \langle \Psi^H | \hat{H} | \Psi^H \rangle = \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \quad (2.12)$$

$V_{iyon}(\mathbf{r})$ çekirdek-çekirdek etkileşimidir. Varyasyon prensibi kullanarak tek parçacık için Hartree denklemi (2.13) denklemiyle verilir.

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_j \right\rangle \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

(2.12) denklemindeki gibi bir enerjide bulunan sistemdeki her bir elektron, diğer tüm elektronlardan dolayı $V_i^H(\mathbf{r})$ potansiyelinde hareket eder (Denklem 2.14).

$$V_i^H(\mathbf{r}) = + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| \phi_j \right\rangle \quad (2.14)$$

Bu potansiyele *Hartree potansiyeli* adı verilir. Bu potansiyel sadece elektron-elektron etkileşimini dikkate alır. O halde Hartree potansiyeli (2.13)'de yerine koyulursa

$$\left[\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.15)$$

Hartree denklemi (2.15) elde edilmiş olur.

2.2.3 Hartree-Fock yaklaşımı

Hartree yaklaşımının elektron-elektron etkileşiminde elektronlar ayırt edilebilir olarak ele alınmıştır. Ancak gerçekte elektronlar $\frac{1}{2}$ spinli ve fermiyonik olduğundan ayırt edilemezler. Pauli dışarlama ilkesine göre iki fermiyon aynı anda aynı spin durumunda bulunamaz. Bunun bir sonucu olarak da iki elektron yer değiştirdiğinde dalga

fonksiyonu işaret değiştirmelidir. Dolayısıyla elektronların bu antisimetrik davranışı, çok parçacıklı sistemin $\Psi(\mathbf{r})$ dalga fonksiyonuna dahil edilmelidir. N parçacıklı bir sistemde spinlerin + (simetrik) ya da - (antisimetrik) durumda olması olasılığı değiştirmeyecektir. Antisimetrik (iki elektronun konumu değişirse işaret değişir) bir Hartree dalga fonksiyonu seçilmesi *Hartree-Fock Yaklaşımı* olarak bilinir (Fock 1930).

Bu yaklaşımda, N tane elektron için antisimetrik bir determinant dalga fonksiyonu yazılır (Denklem 2.10) ve tam etkileşimli Hamiltonyen için toplam enerjiyi ifade eden tek bir determinant bulunur. Spin-yörünge etkileşimi yoksa, determinant dalga fonksiyonu denklem (2.16)'daki gibi bir *Slater determinantı* olarak yazılabilir (Slater 1929).

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

Burada N toplam elektron sayısıdır. Bu determinant istenen özelliğe sahiptir, çünkü iki elektronun pozisyonunu değiştirmek, determinanttaki karşılık gelen sütunları değiştirmekle eşdeğerdir ve bu da işaretini değiştirir. Hartree-Fock (HF) dalga fonksiyonunun toplam enerjisi denklem (2.15)'te yerine koyulursa (2.17) denklemi elde edilir.

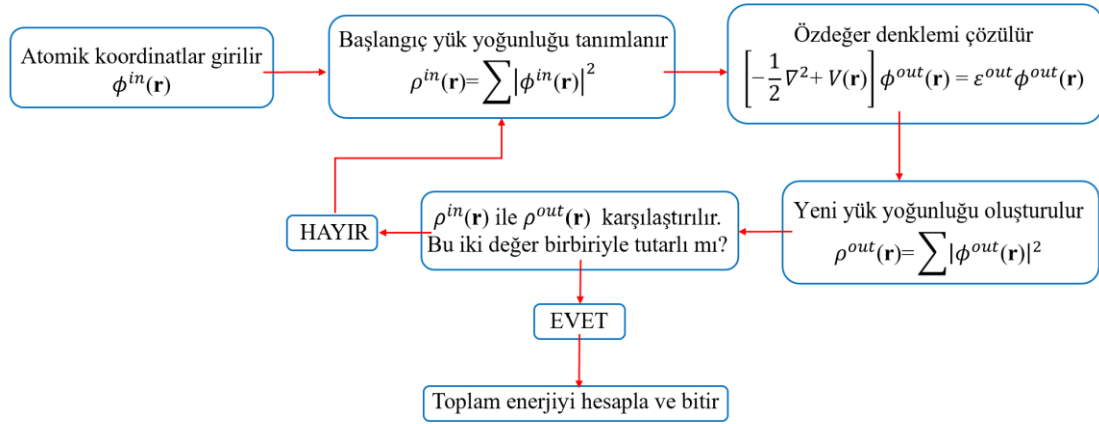
$$\begin{aligned} E^{HF} &= \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle \\ &= \sum_i \left\langle \phi_i \left| \frac{\nabla_r^2}{2} + V_{iyon}(\mathbf{r}) \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq i)} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_j \phi_i \right\rangle \end{aligned} \quad (2.17)$$

Varyasyon hesabı yapılarak tek parçacık Hartree-Fock denklemleri, denklem (2.18) olarak elde edilir.

$$\left[\frac{\nabla_r^2}{2} + V_{iyon}(\mathbf{r}) + V_i^H(\mathbf{r}) \right] \phi_i - \sum_{j \neq i} \left\langle \phi_j \left| \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| \phi_i \right\rangle \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.18)$$

Denklem (2.18), (2.15) Hartree denklemine ek olarak değiş-tokuş terimi barındırmaktadır. Bu da çok parçacıklı dalga fonksiyonundaki elektronlar arası değiş-tokuş etkisini ifade etmektedir (Kaxiras 2003, Martin 2004).

Hartree-Fock yaklaşımı, “Öz Uyumlu Alan” (self-consistent field, SCF) yöntemi olarak da bilinmektedir (**Şekil 2.3**). Bu yöntemde başlangıç olarak, belirlenen bir konumdaki parçacığın dalga fonksiyonundan yük yoğunluğu hesaplanır. Kohn-Sham denklemi (Kesim 2.2.6’da bahsedilmiştir.) çözülerek elde edilen nihai yük yoğunluğu ile başlangıçtaki yük yoğunluğu uyumlu olmalıdır. Bu nedenle, "öz uyumlu" kavramı bu yöntemle bütünleşmiştir (Kresse 1996-a,b). Hartree-Fock denklemleri yinelemeli algoritmalar kullanılarak çözülür. Bununla birlikte her zaman başarıyla yakınsama sağlamadığı da bilinmektedir (Griffin vd. 1971). Dolayısıyla, yinelemeli çözüm teknikleri Hartree-Fock yönteminin özüne ait bir zorunluluk değil, çözüm sürecini kolaylaştırmaya yönelik bir uygulama tercihidir; alternatif çözüm yolları da mümkündür (Kresse 1996a,b).



Şekil 2.3 Hartree-Fock yaklaşımında kullanılan öz uyumlu alan (scf) algoritması

2.2.4 Thomas-Fermi-Dirac yaklaşımı

Bu yaklaşım, 1927’de Thomas ve Fermi tarafından ortaya atılmıştır (Thomas 1927, Fermi 1927). Günümüzde tam olarak elektronik yapı hesaplarını karşılamasa da DFT hesaplamaları için yol gösterici bir yaklaşımdır. Thomas-Fermi (TF) yönteminde elektron sisteminin kinetik enerjisi, yoğunluğun açık bir fonksiyonelidir (Martin 2004). Burada kastedilen yoğunluk, herhangi bir noktada birbirleriyle etkileşmeyen homojen elektron gazının yerel yoğunluğuna özdeş olarak idealize edilmiştir (Denklem 2.19).

$$T^{TF} = C_1 \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

Bu denklemde kinetik enerji yerel yoğunluk yaklaşımı $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} = 2.871$ a.u. olarak verilmiştir. Thomas ve Fermi'nin her ikisi de elektronların değiş-tokuş ve korelasyon etkisini göz ardı etmiştir. Bunu da Dirac 1930'da genişletmiş, değiş-tokuş için yerel yaklaşımını formüle etmiştir (Dirac 1930). Böylece $V_{dış}(\mathbf{r})$ potansiyeli altındaki elektronların enerji fonksiyoneli denklemin (2.20)'deki gibi ifade etmiştir.

$$E_{TF}[\rho] = C_1 \int d^3r \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) + \int d^3r V_{dış}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + C_2 \int d^3r \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.20)$$

Burada üçüncü terim $C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$ yerel değiş-tokuş terimidir. Son terim ise klasik elektrostatik Coulomb (Hartree) enerjisidir. O halde kısaca TF yaklaşımı (2.21) denkleminle verilir.

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] + \int V_{dış}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}^{Dirac}[\rho] + E_H[\rho] \quad (2.21)$$

Bir sistemin toplam elektron sayısı N sabit olmak koşuluyla (Denklem 2.21), olası tüm $\rho(\mathbf{r})$ fonksiyonları için (2.20)'de verilen fonksiyonel $E_{TF}[\rho]$ 'nin minimize edilmesiyle taban durum yoğunluğu ve enerjisi bulunabilir.

$$\int d^3r \rho(\mathbf{r}) = N \quad (2.22)$$

Denklem (2.20)'de Lagrange çarpanları (μ Fermi enerjisi olmak üzere) kullanılırsa kısıtlanmamış fonksiyonel

$$F_{TF}[\rho] = E_{TF}[\rho] - \mu \left[\int d^3r \rho(\mathbf{r}) - N \right] \quad (2.23)$$

denkleminle verilebilir. Yoğunluğun küçük varyasyonları $\delta\rho(\mathbf{r})$ için durgun durum denklemin (2.24) ifadesiyle verilir.

$$\int d^3r \{ F_{TF}[\rho] + \delta\rho(\mathbf{r}) \} - F_{TF}[\rho] \rightarrow \int d^3r \left\{ \frac{5}{3} C_1 \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) - \mu \right\} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.24)$$

Burada $V(\mathbf{r}) = V_{dış}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r})$ potansiyelidir. Herhangi bir $\delta\rho(\mathbf{r})$ fonksiyonu için, sadece yoğunluk ve potansiyel aşağıdaki ilişkiyi sağladığında (Denklem 2.25) fonksiyonelin durağan olduğu sonucu çıkar.

$$\frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.25)$$

DFT, serbestlik derecesi $3N$ olan N elektronlu çok parçacıklı bir sistemin Schrödinger denklemini tek bir yoğunluk denklemiyle basitleştirerek çözebilir. Thomas–Fermi türü bir yaklaşım oldukça kaba yaklaşımlarla başlar ve atomların kabuk yapıları ile moleküllerin bağlanması gibi temel fiziksel ve kimyasal özellikleri göz ardı eder. Bu nedenle, madde içindeki elektronların faydalı bir tanımını sağlama hedefinin gerisinde kalır (Martin 2004). Bu yaklaşım gerçek bir sistemin özelliklerini belirlemede yeterli olmadığı için, yeni yaklaşımlar gereklidir.

2.2.5 Hohenberg-Kohn teoremleri

Hohenberg ve Kohn yaklaşımı çok parçacıklı sistemlerin çözümünü tam olarak formüle eden bir yaklaşımdır. Birbiriyle etkileşen parçacıkların olduğu (hareketli elektronlar ve sabit çekirdek) herhangi bir sistem bir $V_{dış}(\mathbf{r})$ dış potansiyeli altındayken, sistemin Hamiltoniyeni (2.26) denklemi ile yazılabilir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i V_{dış}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.26)$$

Hohenberg ve Kohn DFT yöntemini aşağıda açıklanan iki teoremi baz alarak geliştirmiştir (Hohenberg ve Kohn 1964-2).

Teorem 1 $V_{dış}(\mathbf{r})$ potansiyeli altında etkileşen parçacıklardan oluşan bir sistemde, dış potansiyel, taban duruma ait yük yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ tarafından belirlenir. Böylece taban ve uyarılmış durumlar dâhil olmak üzere sistemin tüm çok parçacıklı dalga fonksiyonları, dolayısıyla Hamiltoniyeni, bu yoğunluk fonksiyonu ile tanımlanabilir. Başka bir deyişle, sistemin tüm kuantum durumları yalnızca tek bir taban durum yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ ile tamamen belirlenebilir.

Çok parçacıklı bir sistemin yük yoğunluğu ve enerji terimlerini ele alalım. Aynı taban durum yoğunluğuna $\rho_0(\mathbf{r})$ sahip iki farklı dış potansiyel $V_{dış}^{(1)}(\mathbf{r})$ ve $V_{dış}^{(2)}(\mathbf{r})$ olduğunu varsayalım. Bu iki potansiyel, birbirinden farklı durum dalga fonksiyonlarına $\Psi^{(1)}$ ve $\Psi^{(2)}$ ve dolayısıyla farklı Hamiltonyenlere $\hat{H}^{(1)}$ ve $\hat{H}^{(2)}$ karşılık gelir. Her iki dalga

fonksiyonu da aynı taban durum yük yoğunluğuna $\rho_0(\mathbf{r})$ gider. Birinci sistemin enerjisi denklem (2.27) olarak yazılabilir.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.27)$$

Burada taban durumlar birbirinden farklı olduğundan sistem non-dejeneredir. İkinci dalga fonksiyonunun birinci Hamiltonyen cinsinden enerji ifadesi ise denklem (2.28) şeklinde yazılabilir.

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{dış}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{dış}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(r) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Bu ifade (2.27) denkleminde yerleştirildiğinde (2.29) eşitsizliği elde edilir.

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{dış}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{dış}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(r) \quad (2.29)$$

Benzer şekilde, ikinci sistem için aynı işlem tekrarlanırsa (2.30) eşitsizliği elde edilir.

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{dış}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{dış}^{(1)}(\mathbf{r})] \rho_0(r) \quad (2.30)$$

Bu iki eşitsizlik toplandığında $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$ gibi mantıksal bir çelişki ortaya çıkar. Bu sonuç fiziksel olarak olanaksızdır. Dolayısıyla, aynı taban durum yoğunluğuna sahip iki farklı dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$ olamaz. O halde ilk teoreme göre dejenere olmayan aynı taban durum yük yoğunluğuna sahip durumun dış potansiyeli bir sabittir. Dolayısıyla verilen bir durumun dalga fonksiyonunun Hamiltonyeni çözüldüğünde, en düşük enerjiye sahip dalga fonksiyonu, sistemin gerçek taban durum dalga fonksiyonudur.

Sonuç olarak, sistemin dış potansiyeli, Hamiltonyeni, dalga fonksiyonu ve tüm fiziksel özellikleri, tek bir taban durum yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ tarafından tamamen belirlenebilir. Bu durum, DFT'nin temel ilkesini oluşturur (Martin 2004).

Teorem 2 Enerji fonksiyoneli $E[\rho]$, herhangi bir dış potansiyel $V_{dış}(\mathbf{r})$ için taban durum yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ cinsinden tanımlanabilir. Belirli bir dış potansiyel için bu fonksiyonelin minimum değeri, sistemin kesin taban durum enerjisini verir. Ayrıca, fonksiyonelin minimum olduğu herhangi bir noktadaki $\rho(\mathbf{r})$ yük yoğunluğu, taban durum yük yoğunluğu $\rho_0(\mathbf{r})$ 'ye karşılık gelir. Dolayısıyla, $E[\rho]$ fonksiyoneli, sistemin taban durum enerjisini ve yük yoğunluğunu belirlemede tek başına yeterlidir. Elektronların uyarılmış durumları ise farklı yöntemlerle incelenebilir.

Birkaç farklı $V_{dış}(\mathbf{r})$ potansiyeli için elektron Hamiltonyeni, $\rho(\mathbf{r})$ taban durum yoğunluğu ile sınırlandırılmıştır. Bu yoğunluklar $V_{dış}$ potansiyeliyle ifade edilebilir. Olası tüm yoğunlukların oluşturduğu uzay, yoğunluk fonksiyonellerinin tanımlandığı uzayı oluşturur. Kinetik enerji gibi tüm sistem özellikleri $\rho(\mathbf{r})$ ile tanımlanabildiğinden, toplam enerji de dahil olmak üzere bütün büyüklükler bir $\rho(\mathbf{r})$ fonksiyoneli olarak ifade edilebilir (Denklem 2.31).

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= T[\rho] + E_{iç}[\rho] + \int d^3r V_{dış}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + E_{çç} \\ &\equiv F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{dış}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) + E_{çç} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Burada Hohenberg-Kohn ($F_{HK}[\rho]$) fonksiyoneli, etkileşen elektron sisteminin iç enerjisini, yani kinetik ve potansiyel enerjilerini temsil eder (Denklem 2.32).

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{iç}[\rho] \quad (2.32)$$

$V_{dış}^{(1)}(\mathbf{r})$ dış potansiyeline karşılık gelen taban durum yük yoğunluğu $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ olan bir sistemi düşünelim. $F_{HK}[\rho]$ fonksiyonelinin, Hamiltonyenin taban durumu için beklenen değerine karşılık geldiği, $\Psi^{(1)}$ dalga fonksiyonu olmak üzere denklem (2.33) olarak verilir.

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.33)$$

Benzer şekilde farklı bir yoğunluk $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ ve buna karşılık gelen $\Psi^{(2)}$ dalga fonksiyonu için de enerji tanımlanabilir. Eğer bu iki durum arasında $E^{(1)} < E^{(2)}$ koşulu sağlanırsa (2.34) denklemi gibi bir ifade elde edilir.

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.34)$$

$\rho_0(\mathbf{r})$ taban durum yoğunluğu için $F_{HK}[\rho]$ fonksiyoneli ile hesaplanan (2.31) denklemindeki enerji, herhangi bir yük yoğunluğu $\rho(\mathbf{r})$ için tanımlanan değerden daha azdır. Eğer $F_{HK}[\rho]$ fonksiyoneli biliniyorsa, (2.31)'de verilen sistemin toplam enerjisi, yoğunluk fonksiyonu $\rho(\mathbf{r})$ 'nin varyasyon prensibiyle minimize edilir. Bu sayede taban durum yoğunluğu ve enerjisi tam olarak bulunabilir. Bu teorem, uyarılmış durumlarda geçerli değildir, sadece taban durum özelliklerini tanımlar (Martin 2004).

2.2.6 Kohn-Sham denklemleri

Kohn-Sham yaklaşımına göre etkileşen bir sistemin taban durum yoğunluğu, etkileşmeyen bir sistem üzerinden gidilerek hesaplanır (Kohn ve Sham 1965). Bu yaklaşım, gerçekte çözümü zor olan çok parçacıklı sistemin taban durum yoğunluğunun, parçacıkları birbiriyle etkileşmeyen bir sistem üzerinden, yoğunluğu değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneliyle ilişkilendirilerek çözülebilmesini sağlar.

Etkileşmeyen tek parçacıklı $\psi_i(\mathbf{r})$ durumunda bulunan bir sistemin Kohn-Sham denklemi, denklem (2.35) ile verilir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.35)$$

ε_i terimi Kohn-Sham enerjisinin özdeğeridir. Elektron yoğunluğu ise (2.36) denklemiyle verilir.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.36)$$

Kohn-Sham durumları üzerinden toplamı şeklindedir. Kohn-Sham yaklaşımıyla (2.36)'da verilen durum yoğunluğu ifadesini doğru elde edebilmek için bir $V_{KS}(\mathbf{r})$ gibi etkin bir potansiyel tanımlanmalıdır. Bunun için ilk olarak denklem (2.37)'deki gibi kinetik enerji fonksiyoneli tanımlanır.

$$E_{kin}^{KS}[\rho] = \sum \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

Aynı zamanda (2.38) denklemi gibi Hartree enerji fonksiyoneli tanımlanır.

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.38)$$

Etkileşen gerçek sistemin kinetik ve elektron-elektron etkileşim enerjilerinin toplamı olarak verilen değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli denklem (2.39) ile tanımlanır.

$$E_{XC}[\rho] = (E_{kin}[\rho] - E_{kin}^{KS}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.39)$$

$V_{eff}(\mathbf{r})$ etkin potansiyel ise (2.40) denklemi ile tanımlanır.

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

Burada $v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ ile verilmektedir. (2.35), (2.36) ve (2.40) denklemlerinin kendi içinde tutarlı (öz uyumlu) bir formda olduğu görülmektedir. Bu nedenle, Kohn-Sham yaklaşımına dayalı pratik DFT hesaplamalarında, kendi içinde tutarlı denklemler, değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin yaklaşık bir biçimiyle yinelemeli (iterasyon yöntemiyle) olarak çözülür. (Nomura ve Akashi 2022).

2.3 Değiş-Tokuş Korelasyon Fonksiyonelleri

Kohn-Sham denklemi (2.35) yoğunluğa bağlı olarak ifade edildiğinde, $V_{eff}(\mathbf{r})$ etkin potansiyel denklemi içerisinde, $E_{XC}(\mathbf{r})$ değiş-tokuş korelasyon enerjisi de yer alır. E_{XC} teriminin tam değeri bilinmediğinden, çeşitli yaklaşımlar yapılması gerekir. E_{XC} enerjisinin $\rho(\mathbf{r})$ 'ya göre kısmi türevi ile etkin potansiyel elde edilmektedir (Denklem 2.40). O halde E_{XC} değeri yoğunluk fonksiyonelleriyle doğru bir şekilde elde edilmelidir (Capelle 2006, Nomura ve Akashi 2022, Martin 2004).

Literatürde birçok değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli önerilmiştir (Hafner 2008). Yerel fonksiyoneller (TF, LDA ve X_α), yarı-yerel ya da gradyen yaklaşımlar (GEA, GGA) ya da yerel olmayan (meta-GGA'ler, HSE, EXX ve SIC hibritler, orbital fonksiyonelleri ve integrale bağlı ADA vb.) gibi farklı fonksiyoneller bulunmaktadır (Capelle 2006). Ayrıca van der Waals düzeltmesi (D2, D3) veya Hubbard U ile Coulomb itmesini ekleme gibi fonksiyoneller de mevcuttur.

Bazı fonksiyoneller belirli bir özellik veya sistem sınıfına vurgu yapılmadan oluşturulmuşken, diğerleri örneğin van der Waals etkileşimleri, güçlü korelasyonlu sistemler veya bant aralığı hesaplaması için özel olarak geliştirilmiştir. Bu nedenle, literatür de gözeticiler, sisteme en uygun yöntem seçilmelidir. Bu nedenle, bu tür yöntemlerde gereken hesaplama süresi ve bellek hakkında kabaca bir fikre sahip olunması özellikle önemlidir. Bu da önce daha küçük boyutlu ve azaltılmış parametrelere sahip sistemleri göz önünde bulundurarak, ardından hesaplama süresinin nasıl geliştiğini görmek için bunları kademeli olarak artırarak yapılabilir (Martin 2004, Capelle 2006).

2.3.1 Yerel yoğunluk yaklaşımı (LDA)

Değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri arasında *Yerel Yoğunluk Yaklaşımı* (LDA) en temel yaklaşımdır. LDA'da çalışılan sistemin yoğunluğunun, uzayda seçilen her $\mathbf{r}$ konumunda aynı $\rho(\mathbf{r})$ yoğunluğa sahip homojen bir elektron gazı olduğu varsayılmıştır (Denklem 2.41).

$$E_{XC}[\rho] \approx E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.41)$$

Burada $\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X^{hom}(\rho) + \varepsilon_C^{hom}(\rho)$ olarak verilmektedir. Buna karşılık gelen XC potansiyeli basit olarak (2.42) denklemiyle verilir.

$$v_{XC}^{LDA}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.42)$$

ε_{XC} ifadesi homojen elektron gazını ifade eden fonksiyoneldir. Elektron gazının hacim başına değiş-tokuş enerjisi $\left(\varepsilon_X^{hom}(\rho) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3} \right)$ ile korelasyon enerjisi $\left(\varepsilon_C^{hom}(\rho) \right)$ toplamıdır. Etkileşen sistemin korelasyon enerjisi ise Kuantum Monte Carlo (QMC) hesaplamaları ile fonksiyoneller elde edilerek hesaplanmaktadır. (Capelle 2006, Nomura ve Akashi 2022).

2.3.2 Genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA)

LDA yaklaşımında tek bir $\mathbf{r}$ konumdaki yoğunluk dikkate alınır ancak gerçek bir sistem uzaysal olarak homojen değildir, yoğunluk $\rho(\mathbf{r})$ konuma göre değişmektedir. Dolayısıyla fonksiyonelin bu bilgiyi de içermesi gerekir. *Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA)* elektron yoğunluğunun daha yüksek dereceli gradyanlarını ($\nabla\rho$) da değiş-tokuş korelasyon enerjisi hesabına dahil eder (Capelle 2006, Nomura ve Akashi 2022). Bu durumda sistemin değiş-tokuş-korelasyon fonksiyoneli (2.43) denklemiyle verilir.

$$E_{XC}[\rho] \approx E_{XC}^{GGY}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}), \dots]d\mathbf{r} \quad (2.43)$$

Potansiyel terimi ise (2.44) denklemi ile verilir.

$$v_{XC}^{GGY}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} - \nabla \cdot \frac{\partial \varepsilon_{XC}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.44)$$

GGA temel kimyasal bağ türleri (kovalent, iyonik, metalik ve hidrojen bağı) için güvenilir sonuçlar vermektedir. Genellikle geometrik optimizasyon hesaplamaları için Perdew-Burke-Ernzerhof (Perdew vd. 1996) fonksiyoneli gibi farklı fonksiyonellerle kullanılırlar. Ancak zayıf etkileşim olan van der Waals etkileşimleri için başarılı değildir (Capelle 2006).

2.3.3 Perdew-Burke-Ernzerhof fonksiyoneli (PBE)

PBE fonksiyoneli, Perdew-Burke-Ernzerhof'un soyadlarının baş harflerinden oluşan, GGA sınıfına ait bir yoğunluk fonksiyoneli (Perdew vd. 1996). Yukarıda açıklandığı gibi, $E_{XC}[\rho]$ 'nin ρ uzayında analitik olarak türetilmiş veya tam olarak hesaplanmış asimptotik davranışı, fonksiyonellerin yaklaşık formunu belirtmek için kullanılır. Yine de tam referansların bulunmadığı genel homojen olmayan ρ için bir belirsizlik devam eder. Yaklaşık formların tam olarak uygulanması, nihayetinde ayarlanabilir parametrelerle sezgisel modelleme gerektirir.

$E_{XC}[\rho]$ için önerilen yaklaşımlardan PBE fonksiyoneli, modeli mümkün olduğunca basit hale getirir (Perdew vd. 1996). Temel amacı, önceden yaygın olarak kullanılan GGA fonksiyeli PW91'in karmaşık formülasyonunu basitleştirirken, aynı doğruluğu korumak ve fiziksel olarak daha sağlam temellere oturtmaktır. PBE, parametreleri fiziksel sabitlere dayandırdığı için ("parametresiz" veya "sisteme özgü parametre içermeyen" olarak anılır) büyük bir kabul görmüştür (Perdew vd. 1996, Nomura ve Akashi 2022, Martin 2004).

PBE fonksiyoneli $F_X(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa)$ gibi bir geliştirme faktörünü barındırır. $F_X(0) = 1$ ve s değeri arttıkça $F_X \rightarrow \text{sabit}$ olarak seçilir. Burada $\kappa = 0.804$ ve $\mu = 0.21951$ olarak alınmıştır. Böylece korelasyon etkisi ortadan kaldırılmış olur (Denklem 2.45).

$$E_C^{PBE}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r \rho [\epsilon_C^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] \quad (2.45)$$

Burada $\rho_\uparrow$ ve $\rho_\downarrow$ yukarı ve aşağı doğru spin yoğunluklarıdır. r_s Seitz yarıçapı parametresi ($\rho = 3/4\pi r_s^3 = k_F^3/3\pi^2$), $\zeta = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/n$ spin polarizasyonu, $\epsilon_X^{hom} = -3e^2 k_F/4\pi$ homojen gaz limiti, $t = |\nabla\rho|/(2\phi k_{TF}\rho)$ ise boyutsuz bir gradyan olarak ($\phi = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})/2$) verilmektedir (Perdew vd. 1996, Martin 2004).

Bu fonksiyonelde, düzeltme faktörleri kullanılarak elektron yoğunluğunun gradyanına bağlı olarak hesaplama yapılır. Bu homojen elektron gazı LDA'dan daha iyi bir yaklaşım sağlar. Sistemin yapısal özelliklerini (bağ uzunluğu, bağ açısı, birim hücre hacmi), yüzey adsorpsiyon enerjisini ve 2B malzemelerin elektronik özelliklerini hesaplamada kullanılmaktadır. PBE, dispersiyon kuvvetleri olarak da bilinen van der Waals (vdW) etkileşimlerini doğal olarak yakalayamaz. Moleküllerin 2B malzemeler üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunda bu etki çok önemli olduğu için, bu durumda DFT-D2, DFT-D3 gibi düzeltmeler eklenmelidir (Perdew vd. 1996).

2.4 Pseudopotansiyel (Sanki-Potansiyel) Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin çözümünde, sistemin özelliklerini belirlemede kullanılmayan, çekirdeğe yakın olan elektronlar ile çekirdek arasında oluşan, Coulomb potansiyelinin de katkısı yer alır. Bu Coulomb potansiyelinin etkisini azaltmak için etkin bir potansiyel kullanılır. Bu etkin potansiyele *pseudopotansiyel (sanki- potansiyel)* adı verilir. Böylece çekirdeğe yakın elektronların neden olduğu karmaşıklık ve hesap yükü ortadan kalkar. Bu yaklaşım ile değerlik elektronlarının üzerindeki Coulomb potansiyelinin etkisi azaldığı için ($\downarrow V \sim \frac{Z}{R^1}$) dalga fonksiyonları düzlem dalga karakteri göstermeye başlar.

Bir pseudopotansiyel, atomik düzeyde yapılan bir hesaplama sonucunda elde edilir ve çekirdek elektronları büyük ölçüde sabit kaldığından, aynı potansiyel moleküller veya katılar gibi daha karmaşık sistemlerdeki değerlik elektronlarının özelliklerini hesaplamak için de kullanılabilir. Ayrıca, pseudopotansiyellerin tekil (benzersiz) olmaması, araştırmacıya farklı biçimlerde tanımlama esnekliği sağlar. Bu durum, hem hesaplamaları kolaylaştırır hem de elde edilen elektronik yapı sonuçlarının yorumlanmasını basitleştirir (Martin, 2004).

2.4.1 Projektör-Artırılmış-Dalga yöntemi (PAW)

Projektör-Artırılmış-Dalga (PAW) yöntemi, elektronik yapı problemlerinde toplam enerji, kuvvet ve gerilme (stress) hesaplamalarının çözümünde kullanılan genel bir yaklaşımdır (Blöchl, 1994; Kresse ve Joubert, 1999). DFT hesaplamalarını hızlandırmak ve doğru sonuçlar elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, atom çekirdeğine yakın bölgelerde hızlı salınımlar gösteren gerçek (tüm-elektron) dalga fonksiyonu ile bu salınımları ortadan kaldırarak hesaplamayı kolaylaştıran pseudo dalga fonksiyonu arasında doğrusal bir dönüşüm tanımlar. Çünkü hızlı osilasyon yapan elektronları düzlem dalgalarla temsil etmek çok zordur, çok büyük kesilim enerjisi gerektirir. PAW, küçük bir düzlem dalga taban kümesi kullanarak yalnızca pürüzsüz (smooth) dalga fonksiyonunu hesaplar, bu da hesaplama maliyetini önemli ölçüde azaltır. Hesaplama tamamlandığında ise, tanımlanan projektör ve kısmi dalgalar

aracılığıyla tüm-elektron dalga fonksiyonu ve dolayısıyla maddenin tüm fiziksel özellikleri tam doğrulukla geri elde edilir.

PAW metodu, hem pseudopotansiyel yaklaşımının hesaplama verimliliğini hem de artırılmış dalga (augmented wave) metotlarının tüm-elektron doğruluğunu tek bir çerçevede birleştirdiği için modern DFT hesaplamalarında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. VASP gibi ileri seviye elektronik yapı yazılım paketlerinde standart yöntem olarak tercih edilmektedir. Modern elektronik yapı hesaplamalarında PAW yöntemi, doğruluk ve hesaplama maliyeti arasındaki optimum dengeyi sağlaması nedeniyle, çoğu durumda pseudopotansiyel yöntemlerine tercih edilmektedir (Martin, 2004).

2.5 Van der Waals Fonksiyonelleri

Atomun çekirdeğinden uzağa gidildikçe elektronlar daha serbest hareket eder. Bir atomun en dış yörüngesinde hareket eden elektronların, yanındaki diğer atomun en dış yörüngesindeki elektronlarla etkileşmesiyle, arada çok zayıf bir bağ oluşur. Bu bağ *van der Waals* (vdW) bağı olarak adlandırılmaktadır. VdW bağı elektronlar arasında oluşan zayıf dipol-dipol etkileşiminden kaynaklanır. VdW kuvvetleri; London dispersiyon, dipol-dipol ve iyon-dipol kuvvetlerini içerir. Aralarından en güçlü olan iyon-dipol kuvveti ve ardından dipol-dipol kuvvetidir. London dispersiyon kuvveti, iki bitişik atom arasında geçici dipoller oluşmasında neden olan çekici bir kuvvettir ve moleküller arasındaki en zayıf kuvvet olarak bilinir. Bu zayıf dispersiyon etkileri, Kohn-Sham denkleminde vdW fonksiyonelleri olarak değiş-tokuş ve korelasyon terimine eklenerek (2.46) denklemiyle verilir (Grimme vd. 2016).

$$E_{XC}^{vdW} = E_{XC}^{yerel/yarıyerel} + E_{c,disp} \quad (2.46)$$

2.6 Hellmann-Feynman Kuvvetleri

Bir sistemin dinamiğini incelemek için, toplam enerji bulunduktan sonra yapıdaki iyonlar üzerinde bulunan kuvvetler, her bir iyon için enerjinin türevi ile belirlenebilir. Sistemde bulunan iyon-elektron etkileşim enerjisini hesaplamak için çok kullanışlı olan

Hellmann-Feynman teoremi kullanılır (Hellmann 1937, Feynman 1939). Bu teoreme göre $\mathbf{R}_I$ konumundaki I atomunun üzerindeki kuvvet (2.47) denklemiyle verilmektedir.

$$\mathbf{F}_I^{iyon-el} = - \langle \psi_o | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_o \rangle \quad (2.47)$$

Bu denklemde $|\psi_o\rangle$ normalize taban durum dalga fonksiyonu, $\hat{H}$ ise sistemin Hamiltonyenidir. I atomunun üzerindeki kuvveti hesaplamak için, toplam enerjinin türevi $\mathbf{R}_I$ 'ya göre alınırsa denklem (2.48) elde edilir.

$$\mathbf{F}_I^{iyon-el} = - \frac{\partial \langle \psi_o | \hat{H} | \psi_o \rangle}{\partial \mathbf{R}_I} = - \left\langle \frac{\partial \psi_o}{\partial \mathbf{R}_I} | \hat{H} | \psi_o \right\rangle - \left\langle \psi_o | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_o \right\rangle - \left\langle \psi_o | \hat{H} | \frac{\partial \psi_o}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle \quad (2.48)$$

Burada $|\psi_o\rangle$ öz durumuna karşılık gelen E_o enerjisi olmak üzere, $\hat{H}|\psi_o\rangle = E_o|\psi_o\rangle$ ve $\langle \psi_o | \hat{H} = E_o \langle \psi_o |$ bağıntıları kullanılarak; iyon-elektron katkısının kuvvete etkisini vermek üzere ikinci ve üçüncü terimler tekrar yazılırsa (2.49) denklemi elde edilir.

$$\left\langle \frac{\partial \psi_o}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi_o \right\rangle E_o + E_o \left\langle \psi_o | \frac{\partial \psi_o}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle = E_o \frac{\partial \langle \psi_o | \psi_o \rangle}{\partial \mathbf{R}_I} = 0 \quad (2.49)$$

Burada dalga fonksiyonu için $\langle \psi_o | \psi_o \rangle = 1$ normalizasyon koşulu olarak alınmıştır. Bu da (2.47) denklemindeki Hellmann-Feynman teoremini kanıtlamaktadır.

O halde, sistemin iyon-elektron etkileşimlerinin kuvvete olan katkısını hesaplamak için sadece Hamiltonyendeki atomların $\mathbf{R}$ konumunun katkısını hesaplamak gereklidir. Sistemin optimizasyonunun doğru yapılabilmesi için atomlar üzerindeki kuvvetlerin oldukça küçük değerde olması hedeflenir (Feynman 1939). Hesaplamalarda dalga fonksiyonlarının doğası nedeniyle, bu kuvvetlere *Pulay kuvvetleri* adı verilen ek düzeltmeler de dahil edilir. Bu kuvvetler, Hellmann-Feynman teoremi ile hesaplanan kuvvetlere, dalga fonksiyonlarının veya orbitallerin, atom konumuna bağlı olduğu durumlarda ek düzeltme terimleridir (Kaxiras 2003, Francis ve Payne 1990).

2.7 Bloch Teoremi

Katıhalde birçok malzemenin atomları düzenli, tekrar eden bir modelde düzenlenmiştir. Eğer atomların çekirdekleri periyodik bir şekilde dizildiyse, $\mathbf{L}$ örgü vektörü olmak

üzere, elektronlar üzerine etki eden potansiyel de $V(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = V(\mathbf{r})$ periyodik olur. Potansiyel periyodikse yoğunluk da aynı şekilde $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \rho(\mathbf{r})$ olur. Sistemin dalga fonksiyonu $\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ denklemiyle yoğunluk cinsinden ifade edilir. $\rho(\mathbf{r})$ periyodik ise dalga fonksiyonunun büyüklüğüyle orantılıdır. *Bloch Teoremi*'ne göre periyodik bir potansiyelde, yoğunluk da aynı periyodiklikte olan bir dalga fonksiyonudur. Dalga fonksiyonlarının tamamının olasılığı “sanki periyodik”tir.

Bu teoreme göre, periyodik bir potansiyel altında elektronun dalga fonksiyonu $\psi_k(\mathbf{r})$ (2.50) denklemi şeklinde yazılır.

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

O halde her bir dalga fonksiyonu, düzlem dalgaların toplamı üzerinden (2.51) denklemiyle hesaplanır.

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{L}} u_k(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{L}} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Burada $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = u_k(\mathbf{r})$ ve $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ keyfi bir faz faktörüdür (Payne vd. 1992, Martin 2004).

2.8 Düzlem Dalga Kesilim Enerjisi

Kesilim enerjisi ($E_{\text{cut-off}}$), düzlem dalga tabanlı DFT hesaplamalarında, dalga fonksiyonlarını temsil etmek için kullanılan maksimum kinetik enerji sınırını ifade eder. Düzlem dalga denklemi, denklem (2.52) olarak verilir.

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.52)$$

$C_{\mathbf{G}}$ kompleks Fourier sabitidir ve toplam, sistemin periyodikliğini sağlayan tüm dalga vektörleri ($\mathbf{G}$) üzerinden alınır. Yalnızca belirli bir dalga vektör seti, kafesin periyodik yapısına uygun olacak şekilde izinlidir; bu vektörler, kristalin ters örgü (reciprocal lattice) vektörlerini temsil eder. Bir hücrenin boyutu bir yönde artırıldığında, o yönde izin verilen dalga vektörlerinin aralığı azalır. Dalga vektörleri ($\mathbf{G}_x, \mathbf{G}_y$..gibi) 1/uzunluk

birimindedir ve ters uzaydaki noktaları tanımlar. Her bir Fourier terimi $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$ uzayda $\mathbf{G}$ yönüne dik olarak ilerleyen bir düzlem dalgayı temsil eder.

Sistemin temel durum özelliklerini incelerken, her $\mathbf{k}$ -noktası için yalnızca sonlu sayıda en düşük enerjili elektronik durum hesaplanır ve bu durumlar üzerinden yük yoğunluğu elde edilir. Her ne kadar sonsuz sayıda $\mathbf{G}$ vektörü mevcut olsa da, $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ büyüdükçe C_G katsayıları hızla küçülür. Bu nedenle, yalnızca belirli bir enerji eşiğinin altındaki düzlem dalgalar dikkate alınır. Bu sınırı kesilim enerjisi belirler ve (2.53) denklemiyle tanımlanır.

$$E_{cut-off} \geq \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.53)$$

Buna göre, sadece bu kesilim enerjisinden daha düşük değerlere sahip düzlem dalgalar hesaplamaya dâhil edilir. Doğru ve güvenilir sonuçlar elde etmek için kesilim enerjisinin yeterince yüksek seçilmesi gerekir. Bu nedenle, ilgilenilen fiziksel özelliklerin yakınsayana kadar hesaplamaların artan kesilim enerjisi değerleriyle tekrarlanması önerilir (Martin 2004).

2.9 DFT + Hubbrad U Yöntemi

DFT kuantum mekaniksel yaklaşımlarda çok başarılı bir yöntemdir. Ancak yerleştirilmiş d veya f orbitallerinde elektronlar varsa tanımlamalarda bazı sınırlamalar bulunur. Bu durum, esas olarak gerçekçi olmayan tek elektron enerjileri veya çok küçük manyetik momentler şeklinde kendini gösterir. Bu eksiklikleri düzeltmenin hesaplama açısından maliyeti düşük ve bu nedenle çok popüler olan bir yolu, DFT + Hubbard U (DFT+U) yöntemidir (Denklem 2.54).

$$E_{XC}^{DFT+U}[\rho, \hat{\rho}] = E_{XC}^{DFT}[\rho] + E_{XC}[\hat{\rho}] - E_{dc}[\hat{\rho}] \quad (2.54)$$

Denklem (2.54)'de E_{dc} terimi çift sayım terimidir. Hubbard terimi doğrudan eklendiğinden, LDA fonksiyoneline dahil edilen bu orbitallerin enerji katkılarını, katkılarının iki kez sayılmaması için çıkarmak gerekir (Cococcioni ve De Gironcoli 2005). Bu yaklaşım *DFT+U (LDA+U) yöntemi* olarak bilinir. Ancak bu yöntem, etkin Coulomb yerine elektron-elektron etkileşimini tanımlayan *Hubbard U* parametresinin

bilgisini ve bazı durumlarda ayrıca Hund değiş tokuş etkileşim parametresi J 'nin bilgisini gerektirir. Bu parametreleri ilk prensiplerden hesaplamak için birçok yöntem mevcuttur ve bu da DFT+U yöntemini tamamen parametresiz, ilk prensiplere dayalı bir teknik haline getirir (Tesch ve Kowalski 2022, Cococcioni ve de Gironcoli 2005). Burada bahsedilen U parametresi $U_{eff} = U - J$ olarak hesaplanmaktadır.

Bu tez kapsamında yapılan hesaplamalarda ilgili atomların U_{eff} parametresini belirlemek için, zaman maliyeti düşük olan *Cococcioni ve de Gironcoli yaklaşımı* kullanılmıştır (Cococcioni ve de Gironcoli 2005). Bu yönteme göre U ve J parametreleri tutarlı olarak değiştirilerek doğrusal tepki yaklaşımına dayalı bir şekilde yapılar da bulunan geçiş metallerinin U_{eff} parametreleri hesaplanmıştır. Geçiş metallerinin U_{eff} parametreleri hesaplandıktan sonra da metal atomlarının elektronik korelasyonlarını daha iyi elde edebilmek için DFT+U hesaplamaları için basitleştirilmiş *Dudarev yaklaşımı* ile Hubbard+U yöntemi kullanılmıştır (Dudarev vd. 1998).

2.10 Ab-Initio Moleküler Dinamikler Yöntemi

Günümüzde moleküler modelleme, birkaç atomdan karmaşık biyomoleküllere kadar uzanan sistemlerin bilgisayar ortamında modellenmesi ve incelenmesi anlamına gelmektedir. *Ab-initio* moleküler dinamik (AIMD) yöntemleri, yoğun madde fiziği ve kuantum kimyası gibi alanlarda, çeşitli sistemlerin incelenmesinde kullanılan güçlü hesaplama teknikleridir. Bu yöntemlerin temel bileşenlerini DFT, pseudopotansiyel yaklaşımı ve düzlem dalga (PW) baz kümeleri oluşturmaktadır. AIMD hesaplamalarında, sonlu sıcaklıkta sistemin dinamik yörüngeleri, simülasyon sırasında anlık olarak gerçekleştirilen elektronik yapı hesaplamalarından elde edilen kuvvetler kullanılarak oluşturulur. Son yıllarda, yoğun madde sistemlerinin ilk prensip temelli simülasyonları önemli ölçüde yaygınlaşmıştır. Bu ilerleme, hem hesaplama gücündeki sürekli artıştan hem de sistem boyutuna neredeyse doğrusal olarak lklenen yeni DFT tabanlı yöntemlerin geliştirilmesinden kaynaklanmaktadır (Khalatur 2012, Friedman vd. 2013).

Malzemelerin özelliklerini elektronik düzeyde inceleyebilmek amacıyla, kuantum mekaniksel temellere dayanan birçok hesaplama yöntemi geliştirilmiştir. Kuantum mekaniksel dinamik simülasyonların gelişimine öncülük eden çalışma, Car ve Parrinello (1985) tarafından gerçekleştirilmiştir. *Car–Parrinello yönteminin* iki temel amacı bulunmaktadır: (i) büyük ve/veya düzensiz sistemlerin taban durum elektronik özelliklerini, ileri düzey elektronik yapı hesaplamalarıyla belirlemek ve (ii) iyonik hareketi klasik mekaniğin geçerliliği altında tanımlayarak, çekirdek ve elektron koordinatlarının ayrılmasını sağlayan Born–Oppenheimer yaklaşımına dayalı bir AIMD simülasyonu gerçekleştirmek.

Klasik yaklaşımda nesnelerin hareketi Newton denklemleri ile tanımlanır. Etkileşim enerjisi $E[\{\mathbf{R}_I\}]$ olan, konumu $\{\mathbf{R}_I\}$ ile değişen klasik kütleli gibi davranan bir grup çekirdek için hareket denklemi (2.55) denklemiyle verilir.

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = \mathbf{F}_I[\{\mathbf{R}_I\}] \quad (2.55)$$

Bu denklemler küçük genlikli harmonik yaklaşımla analitik olarak çözülebilir. Genel olarak bu denklemler her bir t zaman adımları için ayrı denklemler ile nümerik simülasyon yapılarak çözülür ve buna *Verlet algoritması* denir. Her bir t anındaki konumundan bir sonraki $t + \Delta t$ kadar sürede değişen konumda çekirdek üzerinde etki eden kuvvetler (2.56) denklemiyle verilir.

$$\mathbf{R}_I(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) + \mathbf{R}_I(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I[\{\mathbf{R}_I\}] \quad (2.56)$$

Burada ilk iki terim eylemsizlik yasasını temsil etmektedir. Her ne kadar bu denklemler sonlu bir Δt zaman adımı için yalnızca yaklaşık çözümler sunsa da, enerji korunumu sağlanmakta ve simülasyonlar uzun süreli çalışmalarda kararlı sonuçlar vermektedir.

Klasik yaklaşımda, sistemin hareket denklemleri ile sahip olduğu enerjiyi sıcaklıkla ilişkilendirmek gerekir. İstatiksel mekaniğe göre N parçacıklı, sabit V hacmine sahip bir sistemin (kanonik dağılım), T sıcaklığında termodinamik olarak dengede olduğu düşünülürse, kanonik üleşim fonksiyonu (partition function) (2.57) bağıntısı ile verilir.

$$Z(N, V, T) = \sum_r e^{-\beta E(N, V, T, \{\mathbf{r}_r\}, \{\mathbf{p}_r\})} \quad (2.57)$$

Burada $\beta = \frac{1}{k_B T}$ şeklinde, k_B Boltzmann sabiti olmak üzere sıcaklığın tersi olarak verilmektedir. Tek bir r mikrodurumundaki bir sistemin olasılığı (2.58) denklemiyle verilir.

$$P_r(N, V, T) = \frac{1}{Z(N, V, T)} e^{-\beta E(N, V, T, \{r_i\}, \{p_i\})} \quad (2.58)$$

Helmholtz serbest enerjisi kanonik durumlar için üleşim fonksiyonu cinsinden (2.58) bağıntısı ile denklem (2.59) şeklinde verilir.

$$F(N, V, T) = -k_B \log Z(N, V, T) \quad (2.59)$$

Sistemin ortalama enerjisi (2.60) denklemiyle verilir.

$$\langle E \rangle = k_B T \frac{\partial F(N, V, T)}{\partial \beta} = \sum_r \frac{e^{-\beta E(N, V, T, \{r_r\}, \{p_r\})} E(N, V, \{r_r\}, \{p_r\})}{Z} \quad (2.60)$$

Kanonik küme (ensemble), sabit hacimli bir kutu içerisinde bulunan ve etrafını saran büyük bir ısı banyosu (heat bath) ile termal enerji alışverişine izin verilen N parçacıklı bir sistem olarak tanımlanabilir. Bu durumda sistem, ısı banyosunun sıcaklığı etrafında termal dalgalanmalar göstermektedir. Bu tür bir sistem MD hesaplamalarında *NVT kümesi* olarak tanımlanmaktadır. Sistemin klasik olarak sahip olduğu kinetik enerji ifadesi denklem (2.61) şeklinde ifade edilir.

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow dE = m v dv \rightarrow E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{m^{3/2}}{\sqrt{2}} v^2 dv \quad (2.61)$$

Normalizasyon koşulu (2.62) denklemi olmak üzere, (2.63) denklemi *Maxwell-Boltzmann dağılımı* olarak bilinir.

$$\int_0^\infty p(v) dv = 1 \quad \text{ve} \quad K = \left(\frac{4}{\sqrt{\pi}} \right) \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \quad (2.62)$$

$$p(v) dv = K v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad K = \text{sabit}, \quad k_B = k \quad (2.63)$$

Bu ifade v ve $v + \Delta v$ arasında herhangi bir yöndeki tek bir gaz atomunun olasılık dağılımını verir. Tekrarlama denklemi (2.64)

$$I_n = \left(\frac{n-1}{2\alpha} \right) I_{n-2} \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (2.64)$$

olarak kullanılırsa (2.65) ve (2.64) denklemleri elde edilir.

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 p(v) dv} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 K v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} = \sqrt{\int_0^\infty v^4 K e^{-\alpha v^2} dv} \quad (2.65)$$

$$v_{rms} = \sqrt{KI_4} = \sqrt{K \left(\frac{3}{2\alpha}\right) I_2} = \sqrt{K \left(\frac{3}{2\alpha}\right) \left(\frac{1}{2\alpha}\right) I_0} = \sqrt{K \left(\frac{3}{2\alpha}\right) \left(\frac{1}{2\alpha}\right) \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}} \quad (2.66)$$

Burada $\alpha = \frac{m}{2kT}$ olmak üzere, v^4 olduğundan, $n = 4$ ve K sabiti yerine koyulursa (2.65) denklemindeki hız ifadesi (2.67) olarak bulunur.

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.67)$$

Böylece (2.67) denklemi ile mikroskopik v_{rms} hız ifadesi sıcaklığa bağlı olarak elde edilmiş olur. O halde sistemin kinetik enerjisinin ortalama değeri denklem (2.68) olarak bulunur.

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m v_{rms}^2 = \frac{1}{2} m \frac{3kT}{m} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.68)$$

Böylece tek bir atom için mikroskopik ve makroskopik durumlar arasında sıcaklığa bağlı bir ifade elde edilmiş olur.

Bu çalışmada sistem sıcaklığının kontrolü için *Nosé–Hoover termostadı* kullanılmıştır (Nosé 1984, Hoover 1985). Nosé–Hoover termostadı, sistemin hedef sıcaklıkta tutulmasını sağlayarak kanonik (NVT) küme koşullarını gerçekleştiren bir yöntemdir. Bu termostat, sistemin Hamiltonyenine eklenen sanal bir değişken aracılığıyla parçacıkların hızlarını dinamik olarak ölçeklendirir ve böylece sıcaklığın ortalama olarak sabit kalmasını sağlar. Diğer sıcaklık kontrol yöntemlerine kıyasla, sistemin doğal dinamiklerini korur ve gerçekçi kanonik dağılımlar üretir. Oldukça doğru ve verimli bir yöntem olması nedeniyle Nosé–Hoover termostadı, *ab-initio* moleküler dinamik (AIMD) simülasyonlarında yaygın olarak tercih edilmektedir.

N parçacıklı bir sistemin hareket denkleminde sıcaklık bağıntısı eklenerek ve enerjinin korunumu yasası da göz önünde bulundurularak sistemin enerjisi denklem (2.69) olarak elde edilir.

$$\bar{E} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.69)$$

Sistemin sıcaklığı (2.69) denkleminde olduğu gibi sistemin sahip olduğu kinetik enerjinin ortalamasına bağlıdır. Hem sıcaklık hem de ortalama kinetik enerji sabit olmasına rağmen parçacıkların hızları dalgalandığından, anlık olarak kinetik enerji de dalgalanır. Bu nedenle ortalama değeri hesaplanır (Nosé 1984, Hoover 1985, Rosser 1982, Martyna vd.1992).

2.11 Elektron Lokalizasyon Fonksiyonu

Molekül veya kristal bir yapı oluşturmak üzere bir araya gelen atomlar arasında, çekici ve itici kuvvetlerin toplamının neticesi olarak, optimum bir mesafede kimyasal bağ oluşur. Başlıca üç kimyasal bağ türü bulunur. İyonik bağ (zıt yüklü iyonlar arasındaki elektrostatik çekim), kovalent bağ (atomlar arası elektron paylaşımı) ve metalik bağ (ortak elektron bulutu ile iyonlar arasındaki etkileşim). Ayrıca, van der Waals ve hidrojen bağları gibi zayıf etkileşimler de moleküller arası bağlanmada önemli rol oynar

DFT yönteminde, *Elektron Lokalizasyon Fonksiyonları (ELF)*, sistemi oluşturan atom/moleküllerin elektronik bağlanma özelliklerini, elektron yoğunluğu ile belirleyen bir yöntemdir. Silvi ve Savin tarafından geliştirilmiştir (1994). ELF, molekül-altaş arayüzeyindeki adsorpsiyon sonrası bağ karakteristiğini de belirler, elektronik konfigürasyonların araştırılmasını sağlar. Hartree-Fock veya Kohn-Sham orbitallerinden oluşturularak belirlenen tek bir dalga fonksiyonu ψ_i için ELF denklemi (2.70) denklemi ile verilir (Becke ve Edgecombe 1990).

$$ELF = \frac{1}{1 + \left(\frac{D}{D_h}\right)^2} \quad (2.70)$$

Sistemin $\mathbf{r}$ noktasındaki elektron lokalizasyonu D , homojen elektron gazının lokalizasyonu D_h ile verilmiştir. Bu iki kinetik enerji yoğunluğu terimi sırasıyla (2.70) denklemindeki gibi üç-boyutlu uzayda haritalama yaparak hesaplanır. D ve D_h ifadeleri denklem (2.71) ile verilir.

$$D = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad \text{ve} \quad D_h = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (2.71)$$

Bu çerçevede, $\frac{D}{D_h}$ oranı, elektronların homojen elektron gazına göre bulunma olasılığını normalize eder ve böylece ELF’i boyutsuz bir büyüklük haline getirir. ELF analizi, sistemdeki elektron yoğunluğu dağılımının ayrıntılı bir haritasını sunarak, atomik ölçekte bağlanma etkileşimlerinin doğası ve kuvveti hakkında önemli bilgiler sağlar.

DFT hesaplamalarıyla elde edilen ELF haritaları, atomik ve moleküler ölçeklerde bağlanma mekanizmalarının doğrudan görselleştirilmesini sağlar. ELF 0 ile 1 arasında değer alır ve her bir değer, elektronun lokalize olup olmadığı ile ilgili olasılıkları verir. 1 veya 1’e yakın değerler yapıda güçlü bir kovalent bağ olduğunu, mükemmel elektron lokalizasyonu dolayısıyla atomlar arasında güçlü bir kovalent bağ oluştuğunu ifade eder. 0,6-0,8 arası değerler güçlü kovalent karakter olduğunu gösterir. 0,5 civarındaki değerler, serbest elektron gazı gibi elektron delokalizasyonuna işaret eder; metalik bağ ya da paylaşılan elektron yoğunluğu anlamındadır. 0,3-0,5 arasındaki değerler zayıf metalik bölgeyi temsil eder, geçiş bölgesidir. 0,3’ten daha az değerler iyonik bağ, daha küçük değerler ise zayıf van der Waals etkileşimleri ya da bağ yapmayan bölgeleri temsil etmektedir (Silvi ve Savin 1994, Lgaz vd. 2024).

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

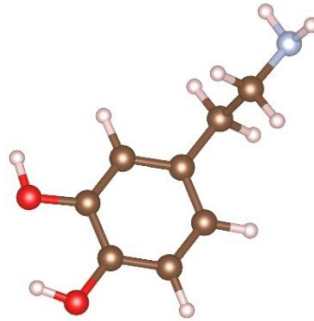
Bu tez çalışması, molekül + alttaşı hibrit yüzeylerin oluşturulması ve bu yapıların adsorpsiyon özelliklerinin detaylı incelenmesine odaklanmaktadır. Çalışmanın başlangıcında, hibrit yapıların oluşturulmasında temel bileşen olarak kullanılan porfin (yalın veya metal atomu katkılı) ve dopamin molekülleri ile birlikte, alttaşı görevi gören iki boyutlu (2B) malzemeler hakkında kapsamlı bir literatür taramasına yer verilmiştir. İncelenen 2B alttaşlar arasında mavi-arsenik fosforen (*b*-AsP), titanyum karbür (Ti₂C), bor karbür (BC) ve yeşil fosforen (λ -P) yapıları bulunmaktadır. Ardından, hibrit yapıların adsorpsiyon sonrasındaki elektronik, manyetik ve spintronik özelliklerini ayrıntılı biçimde incelemek amacıyla kullanılan hesaplama yöntemi hakkında bilgi verilmiştir.

3.1 Adsorbat Olarak Kullanılan Moleküller

Bu kısımda sırası ile çalışılan iki adsorbat moleküllerden bahsedilecektir.

3.1.1 Dopamin molekülü

Dopamin (DA), kimyasal formülü C₈H₁₁NO₂ olan hem bir hormon hem de nörotransmitter bir moleküldür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Dopamin (DA) molekülünün atomik yapısı

İnsan vücudunda doğal olarak üretilir ve vücuttan beyne sinyal iletilmesini sağlar. Kişinin duygusal tepkilerini ve eylemlerini kontrol etmesinde önemli rol oynar. DA'nın az ya da çok salgılanması Parkinson (Yadav ve Kumar 2022), şizofreni (Coyle vd. 2010), depresyon (Müller vd. 2009, Sheffler vd. 2023), huzursuz bacak sendromu (Vlasie vd. 2022) ve dikkat eksikliği, hiperaktivite bozukluğu (Ceyhun ve Gürbüz 2022) gibi hastalıklara sebep olduğu için erken ve doğru dedekte edilmesi oldukça önemlidir.

DA dedekte etmek için literatürde TiO_2 , CdSe, Au/ZnO, In_2O_3 , silikon, karbon bazlı malzemeler ve polimerler deneysel ve teorik olarak önerilmiştir (Chaniotakis ve Sofikiti 2008, Urdaneta vd. 2014, Fang vd. 2014, Kim ve Kim 2020, Zhang vd. 2015). DA adsorpsiyonu için önerilen 2B malzemelerin avantaj ve dezavantajları da bulunmaktadır (Lakard vd. 2021, Cho vd. 2020). Avantaj olarak, kullanılan 2B yüzeyler, DA molekülüne geniş bir yüzey alanı sunar. Özellikle sensör uygulamalarında daha fazla etkileşim noktası oluşmasını sağlar ve tespit edilme olasılığını artırır. DA molekülünün 2B yüzeye adsorpsiyonu, alttaşın elektronik yapısını ve enerji bant aralığını değiştirerek spesifik özelliklerinin ayarlanmasını sağlar. DA ile 2B malzeme arasındaki etkileşim genelde zayıf vdW ya da π - π bağlarıdır. Bu nedenle molekül farklı fizyolojik koşullarda kolayca yüzeyden kopabilir. Üretimdeki kusurlar ve yüzey morfolojisindeki farklılıklar, dopamin adsorpsiyonunun yerel olarak değişmesine neden olarak ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğini olumsuz etkiler (Khelifa, vd. 2023, Özdemir vd. 2024).

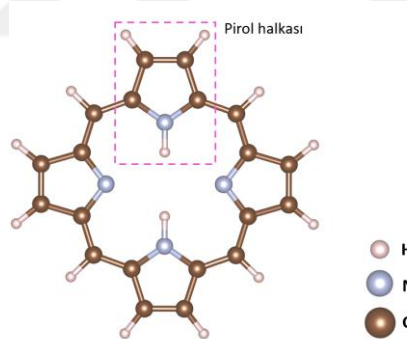
Bu nedenle DA'nın yeni ve farklı bir alttaşla etkileşiminin araştırılması insan sağlığı açısından önemli olduğu kadar, biyo-incefilm ya da yapışkan kaplama formunda biyomedikal ve nanoteknoloji uygulamalarında da önemlidir. DA'nın üstün biyoyumluluğu ve mükemmel tutunma yeteneği, yeni arayüz malzeme tasarımları yapmak için malzeme bilimi açısından önemli kılmaktadır (Zhang vd. 2017).

3.1.2 Porfin molekülü

Porfirinlerin en temel yapısı “*Porfin*” olarak adlandırılmaktadır (Senge ve Davis 2010). Porfinler hayati biyolojik süreçlerin içerisinde doğal olarak oluşan, renkli, makrosiklik

organik moleküllerdir (Rothemund 1936, Webb ve Fleischer 1965, Longuet-Higgins vd. 1950). Kimyasal formülü $C_{20}H_{14}N_4$ olan molekül toplamda 38 atomdan oluşmaktadır. Porfin molekülünün yapısı, dört pirol halkasının birbirine ($=C-$) köprüsüyle bağlandığı düzlemsel, aromatik halka şeklindedir ve **şekil 3.2**'de gösterilmiştir.

Farklı atomlarla katılanabilen porfin molekülü, halkanın merkezindeki atoma göre isimlendirilmektedir. Örneğin katısız yalın (bare) porfin 2H-P olarak adlandırılır (Müller 2016). Tetrapirel halkaları, periyodik tablonun çoğu elementini; yaygın olarak geçiş metalleri, p grubu elementleri ve alkali metalleri arayüzlerinde barındırabilmektedir. Yapılarında bulunan çift bağ nedeniyle, görünür bölge spektrumunda mavi ve kırmızı ışığı soğururlar, termal olarak kararlıdır, verimli elektron transferi yaparlar (Mahmood vd. 2018, Chilukuri vd. 2020). Porfinler UV altında kırmızı renk verdikleri için vücut sıvılarında ölçülebilmektedirler (Tahoun vd. 2021). Canlı mikroorganizmaların metabolizmalarında da önemli rol oynarlar. Hayvanlarda bulunan hemoglobinde porfinlerin merkezinde Fe^{+2} ve bitkilerdeki klorofilde Mg^{+2} bulunmaktadır (Chilukuri vd. 2020).



Şekil 3.2 Yalın porfin (2H-P) molekülünün atomik yapısı

Porfinlerin kimyasal, elektronik, optik ve manyetik özellikleri ayarlanabilir olduğundan fonksiyonelleştirilmek için eşsiz özellikler sunarlar (Knecht vd. 2022, Müller vd. 2016, Ammar ve Badran 2019). Katkılama yapmak için, merkezindeki N atomlarına bağlı olan 2H atomu yerine tek bir metal atom moleküle bağlanır (Fe, Ni, Co, Cu, Au, Ag vb.). Oluşan yeni metal porfin kompleksine “*metalloporfin*” denir (Schwarz vd. 2018, Knecht vd. 2021, Bischoff vd. 2018, Albeydani 2023, Müller vd. 2016, Fu vd. 2022). Metalloporfin yapıların stabiliteleri yüksektir ve yapısal olarak çok yönlüdürler. Metalin

türüne göre moleküler fonksiyonelleri ayarlanabilmekte ve elektriksel özellikleri değişebilmektedir. Metal-organik yapıların özellikle mühendislikte kullanımı oldukça önemlidir (Schwarz vd. 2018). Porfinler fonksiyonel yüzeyler elde etmek için ilgi çekici yapıdır. Aşağıdan yukarıya (bottom-up) olarak elde edilirler ve yüzey kimyasında nanoboyutlu malzemelerin gelişmesi amacıyla çokça araştırılmıştır (Knecht vd. 2021-1,2).

Sadece porfin molekülünün kendisinin katkılanmasıyla bile farklı biyolojik/deneysel çalışmalarda kullanılabilmektedir. H_2 , Ag^{+2} , Au^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Cu^{+2} ve Mn^{+2} gibi atomlarla birlikte kullanılarak, fotoduyarlılaştırıcı olarak fonksiyonelleştirilirler, böylece *Gram (+)* ve *(-)* bakterilerini öldürdüğü ve antibakteriyel etkinliğini artırdığı bilinmektedir (Gyulkhandanyan vd. 2012). Porfinler metaloksitler, grafit ve bor nitrür alttaşlar üzerinde kendiliğinden birleşir (Knecht vd. 2021-1). Bakteriler suda, yiyeceklerde mutasyona uğrayarak antibiyotiklere karşı dirençli hale gelirler. Porfin ise ışık ile oksijeni reaktif hale getirerek mikroorganizmaların gelişimini engellemektedir. Bu amaçla geçiş metalleri ile katkılanan porfin molekülü (özellikle Fe-P) ile oluşturulan hibrit yapının, karbonmonoksiti (CO) tespit ettiği ve ortadan kaldırdığı görülmüştür (Ammar ve Badran 2019). Böylece çevre kirliliğini önleme uygulamalarında da porfinin kullanılabileceği görülmüştür. Metalloporfinler bakteri ve virüsler için kimyasal sensör olarak kullanıldığı da bilinmektedir (Kielmann vd. 2018). Mn, Fe, Co, Ni ve Mg katkılı porfinler doğal/sentetik moleküllerdir. Biyolojik işlemler ve sentetik biyokimyasallarda kullanılırlar. Zn-P güneş hücresi geliştirmede, Co-P organik sentezlerde katalist ve Au-P anti-tümör ajanı olarak kullanılmaktadır (Fu vd. 2022).

Nükleer tıpta Cu-P toksisitesi az olduğu için anti-tümör etkisinden dolayı, Zn-P kanser hücrelerini seçmek için ve Mn-P molekülü düşük toksisitesi ve yüksek kompleks kararlılığı sebebiyle manyetik kontrast maddesi olarak moleküler görüntüleme şelat oluşturucu madde olarak kullanılmaktadır (Pyrzynska vd. 2020). Porfirin bileşenleri yeni doğrusal olmayan (non-linear) optik özelliklere sahip malzemeler olarak optoelektronikte de kullanılmaktadır. Özellikle organik moleküller ucuz ve esnek olduklarından güneş hücrelerinde tercih edilmektedir (Mahmood 2018, Alsharari vd. 2020). Suresh ve Subramaniam'ın 2020 yılındaki çalışmasında, Li, K ve Na ile

foksiyonelleştirdikleri porfinleri bir araya getirerek oluşturdukları 2B kovalent organik çerçeve (COF) yapının metal-iyon pil olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Au-P molekülü daha çok anti-tümör, anti-kanser etkileri, DNA diziliminde antiviral etkilerinden dolayı kullanılmaktadır (Tong vd. 2020, Rundstadler vd. 2021).

Porfin moleküllerinin farklı 2B alttaşlarla da bir araya getirilmesiyle oluşturulan hibrit yapılar da hem deneysel hem de teorik olarak çalışılmaktadır. Bu amaçla grafen yüzey üzerine kovalent bağlı porfin ile oluşturulan hibrit yapının güneş enerjisinde dönüşüm hücresi olarak kullanılabileceği, metalloporfin ile birlikte iç özelliklerini koruduğu için yeni sensörler geliştirmede ve spintronikte kullanışlı olduğu gösterilmiştir (Zeng vd. 2018). Porfin molekülü aynı düzlemde yer alan iki grafen tabakası arasına tutturarak asimetrik bağlantı oluşturulmuş ve elektron taşıma işlemi gerçekleştirilmiştir (Karachevtsev vd. 2018). Bu ve bunun gibi birçok çalışma porfin molekülünün FET transistör, spin pilleri, spin filtreleme etkisi, gaz sensörü ve güneş bataryası gibi uygulamalarda kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Yine bir başka grafen çalışmasında, metalloporfin adsorpsiyonu çalışılmış ve yapının elektron transferinde, enerji dönüşümünde oldukça iyi özellikler sergilediği görülmüştür. Bu yapının biyosensör ve güneş hücresi olarak da kullanılabileceği gösterilmiştir (Zhou vd. 2021).

Porfin molekülleri farklı tek katmanlı yapılar ile de bir araya getirilerek deneysel ve teorik çalışılmıştır. Farklı bir alttaş olarak Ag(111) yüzeyi üzerine Ru-P adsorpsiyonu optik, manyetik, ve kimyasal özelliklerinin ayarlanabildiği bir arayüz elde edilmiştir (Knecht vd. 2021-1, 2). Aynı Ag(111) yüzey ile Bischoff vd. (2013) 2H-P çalışmış ve yüzey bağı ile itici etkenlerin faz dönüşümüne neden olduğu gösterilmiştir. Müller vd. 2016'da 2H-P molekülünü hem Ag(111) hem de Cu(111) metal yüzeyleri üzerine adsorpsiyonunu incelemişler ve arada oluşan kovalent bağın, dispersiyonun ve yük transferinin adsorpsiyona olan katkılarını göstermişlerdir. Yalın porfin Cu(110) üzerinde çalışılarak moleküler aygıt olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Dyer vd. 2011). Aynı şekilde La atomları ile metalloporfirin molekülü gümüş alttaşla birlikte çalışılmıştır (Bischoff vd. 2018). Yine geçiş metali ile katkılanan Co-P molekülü Cu(111) yüzeyi üzerine adsorpsiyonu, hem teorik hem de deneysel olarak incelenmiştir, Au(111) üzerinde ise teorik olarak çalışılmıştır (Schwarz vd. 2018, Bouatou vd. 2025).

Karbon nanotüp (CNT) üzerine de Zn-P molekülünün adsorpsiyonu ile fotovoltaik uygulamalarda enerji dönüşümünü artırdığı gözlemlenmiştir (Correa ve Orellana 2012). ZnO alttaşı üzerine porfin adsorbe edilerek oluşturulan nanoyapının kimyasal sensör olarak kullanılabileceği literatürde gösterilmiştir (Ekrami vd. 2018). 2H-P molekülü Au(111) metal yüzey üzerinde daha parlak görüntüleme imkanı sunmaktadır (Mielke vd. 2015). Cu-P ve Au-P molekülü DNA diziliminde ve fotodinamik terapiler için tercih edilmektedir (Zhang vd. 2023, Lugo-Ponce ve McMillin 2000).

Bu doktora tezi kapsamında yapılan literatür araştırmaları neticesinde, porfin molekülünün sadece tek atom katkılanmasıyla bile birçok farklı uygulama alanı için fonksiyonelleşebilme özelliğinin oldukça ilgi çekici olduğu görülmüş ve bu çalışmada adsorbat olarak kullanılması planlanmıştır.

3.2 Alttaş Olarak Kullanılan 2B Yapılar

Bu bölümde çalışılacak 2B yüzeylerin atomik yapıları ve literatür araştırmaları hakkında bilgi verilmiştir.

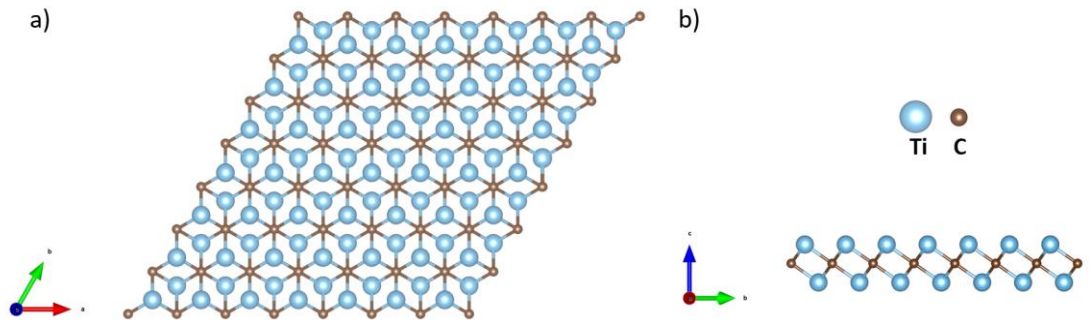
3.2.1 Mavi-arsenik fosforen (b-AsP) tek katmanlı yapı

VA grubunda bulunan fosfor (P) ve arsenik (As) atomlarından oluşan fosforen ve arsenen, grafenden sonra keşfedilen 2B yarıiletkenlerdir. Yasak bant aralılarının sıfır olmaması ve yüksek taşıyıcı mobiliteleri nedeniyle gelecek nesil malzeme dizaynında grafene rakiptirler (Liu vd. 2014, Zhu ve Tománek 2014, Aierken vd. 2015, Kamal ve Ezawa 2015, Kecik vd. 2016, Kaya vd. 2024). Bu 2B yapıların çeşitli polimorfları da olduğu için; temel özellikleri ve teknolojik uygulamaları üzerine araştırmalar son yıllarda malzeme biliminin odak noktası haline gelmiştir (Liv d. 2014, Jyothi vd. 2022, Zhang vs. 2017, Wu vd. 2015, Dongre vd. 2022, Zhou vd. 2021, Zhu vd. 2015, Jamdagni vd. 2018). Biyomedikal uygulamalardaki potansiyel kullanımları da son yıllardaki çalışmalar kapsamında özellikle ortaya çıkarak dikkat çekmiştir (Liang vd. 2019, Mehranfar vd. 2022, Tariq vd. 2019, Liu vd. 2021, Rosli vd. 2020).

3.2.2 Titanyum karbür (Ti₂C) tek katmanlı yapı

2B malzemelerin ilginç sınıflarından biri olan MXeneler 2011’de Ti₃C₂’nin keşfiyle ortaya çıkmıştır (Naguib vd. 2011). Kimyasal formülü $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3$) olan MXeneler hem deneysel hem de teorik olarak elde edilmişlerdir. Burada M geçiş metallerini (Mo, Ti, Zr vb.), A ise III-VI gruplarından bir A grubu elementini temsil eder. X ise karbon (C), azot (N) ya da her iki elementi temsil etmektedir. Ayrıca MXeneler -O, -OH ve -F ile sonlandırılarak da fonksiyonellik kazanabilirler (Shahzad vd. 2017, Faraji vd. 2021). Keşfinden sonra, 20’den fazla MAX fazı sentezlenmiştir (Lv vd. 2020)

MXeneler, atom ve iyonların farklı kombinasyonlarda bir araya gelmesiyle yeni, benzersiz özellikler sergilemektedirler. Elektriksel iletkenlikleri çok iyi (Anasori vd. 2023, Hussain vd. 2025), kimyasal olarak kararlı ve çevre-dostudurlar (Kurtoglu vd. 2012, Zhang vd. 2018, Huang vd. 2018). Hidrofilik oldukları ve yüzeylerinde oldukça aktif fonksiyonel bölgelere sahip oldukları için birçok molekül veya iyonun adsorpsiyonu için etkili bir alttaş görevi görebilirler (Naguib vd. 2011, Zhang vd. 2018). Bu özellikleri nedeniyle enerji depolama/dönüştürme uygulamaları (Zhang vd. 2018, Shahzad vd. 2017), sensör uygulamaları (Bhardwaj ve Hazra 2021), katalizörler (Lan vd. 2022, Ma vd. 2022), süperkapasitörler (Zhao vd. 2019, Hussain vd. 2025) ve biyomedikal uygulamalar (Huang vd. 2018, Rasool vd. 2016, Parihar vd. 2022) için tercih edilmektedirler.



Şekil 3.4 Ti₂C 2B yüzeyi a) üstten b) yandan

Bu tez çalışması kapsamında alttaş olarak kullanılan 2B yüzeylerden biri de **şekil 3.4**'te gösterilen ve MXene ailesinin ilginç üyelerinden biri olan titanyum karbürdür (Ti_2C). Ti_2C yüzeyi, yaklaşık $\sim 3.06 \text{ \AA}$ örgü sabitine ve 0.17 eV bant aralığına sahip bir yarıiletken olarak tanımlanmaktadır (Gorkan vd. 2022, Akgeç vd. 2020, Lv vd. 2020). Literatürde bazı çalışmalar Ti_2C 'nin metalik karakter sergilediğine de işaret etmektedir (Thomas ve Asle Zaeem 2021). Ti_2C 'nin en kararlı hali antiferromanyetik (AFM) yarıiletken yapıdır. Bu kararlı yapıya dışarıdan elektrik alan uygulandığında, Ti_2C 'nin ferrimanyetik yarıiletkendeki, yarı-metale, manyetik metale, non-manyetik (NM) metale ve hatta NM yarıiletkenine dönüşebildiği gösterilmiştir. Bu özellik, Ti_2C 'yi çok yönlü ayarlanabilen nanomanyetik cihazlar için potansiyel bir aday yapmaktadır (Lv vd. 2020). Benzer şekilde, Ti_2C yüzeyine mekanik gerinim (strain) uygulandığında da AFM fazından ferromanyetik (FM) faza veya yarı-metalden metale doğru bir faz geçişi gözlemlenmektedir (Xu vd. 2024, Gao vd. 2016). Bu bulgular, 2B yapının elektronik ve manyetik özelliklerinin elektrik alan, gerinim ve molekül adsorpsiyonu gibi harici etkenlerle modifiye edilebilir olduğunu doğrulamaktadır (Gorkan vd. 2022, Zhao vd. 2014, Lv vd. 2020).

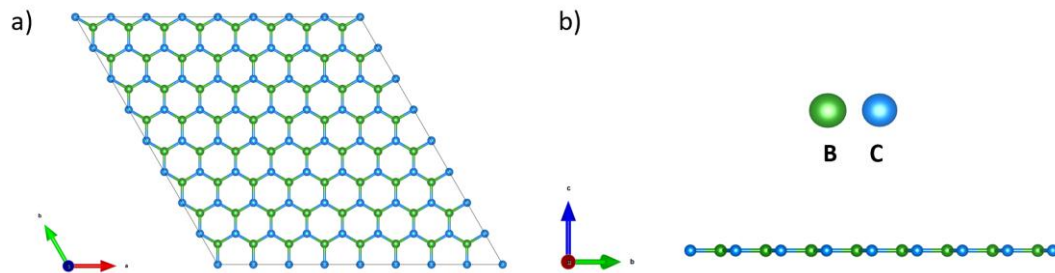
Ti_2C MXene'in fonksiyonelleşebilme potansiyeli geniş bir uygulama yelpazesine yayılmaktadır. Enerji depolama sistemi olarak Lityum-iyon piller (Das vd. 2022, Naguib vd. 2012, Wan vd. 2018), Li-S piller (Liu vd. 2018, Zhang vd. 2020), Li- O_2 bataryalarda katot malzemesi olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Yang vd. 2019). Hidrojen adsorpsiyonu ve difüzyonu (Wang vd. 2017), zararlı gazlardan CO_2 ve CH_4 yakalama/ayırıştırma (Kuriakose vd. 2020, Rafique vd. 2024, Carchini vd. 2020), atık su ortamındaki yarı-sentetik antibiyotik bileşenlerinin (amoksisilin, ampisilin ve kloksasilin) yüksek adsorpsiyonu (Miri-Jahromi vd. 2022) gibi çeşitli kataliz ve çevre uygulamalarında umut vericidir. Spin tabanlı uygulamalar (García-Romeral vd. 2023, Gorkan vd. 2022), algılama teknolojileri (Yang vd. 2021, Jiang vd. 2022), örneğin gaz sensörü (Thomas ve Asle Zaeem 2021) olarak umut verici çalışmalar da mevcuttur.

Ti_2C MXene'in sergilediği geniş kapsamlı ve ayarlanabilir fonksiyonel özellikler, onu ileri malzeme araştırmaları ve nanoteknolojik cihaz uygulamaları için istisnai derecede umut verici bir yapı haline getirmektedir. Özellikle, dış etkiler (elektrik alan, gerinim)

ile manyetik ve elektronik faz geçişleri gösterme kabiliyeti, bu malzemenin potansiyelini artırmaktadır. Bu bağlamda, mevcut tez çalışmasının temel motivasyonlarından biri de Ti_2C yüzeyinin organik molekül adsorpsiyonu altında sergileyeceği elektronik, manyetik ve spintronik davranışların sistematik olarak araştırılmasıdır. Yapılacak detaylı incelemeler ile Ti_2C 'nin yüzey modifikasyonuna karşı gösterdiği hassasiyetin aydınlatılması ve bu etkileşimlerin yeni nesil sensörler veya spintronik aygıtlar için fonksiyonel bir arayüz olarak kullanım potansiyelinin değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

3.2.3 Bor karbür (BC) tek katmanlı yapı

2B grafenin keşfinden sonra yeni nano-malzeme arayışı devam etmiştir. Sadece C atomunun hekzagonal olarak bir araya gelmesiyle oluşan grafene bor (B) atomunun farklı sitokiyometrilere katkılanmasıyla B_xC_y iki boyutlu yapıları elde edilmiştir. BC_2 , BC_3 , BC_5 , B_2C , B_5C gibi farklı kombinasyonlar literatürde deneysel ve teorik olarak çalışılmış ve güneş hücresi (Mahariq vd. 2025), hidrojen depolama (Miao vd. 2023, Labrousse vd. 2023), gaz sensörü (Yang vd. 2023), batarya (Cao vd. 2021, Belasfar vd. 2021), ilaç taşıma (Rahimi vd. 2020) gibi uygulamalarda kullanılabilme potansiyelini araştırılmıştır (Luo vd. 2011).



Şekil 3.5 Tek katmanlı BC yüzeyi a) üstten b) yandan

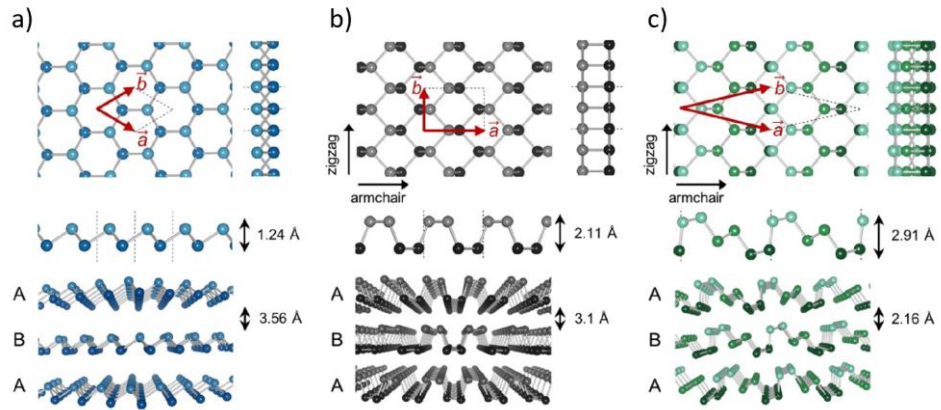
Periyodik cetvelin IIIA grubunda yer alan B ve C atomlarının ile **şekil 3.5**'te gösterildiği gibi B_1C_1 sitokiyometrisinde birleşmesiyle oluşan hekzagonal örgü yapısı, atomlar arasındaki kovalent sp^2 hibritleşmesi ile karakterize edilir. Ancak, B'nin C'ye göre daha az değerlik elektronuna sahip olması ve farklı elektronegatiflikleri nedeniyle, bu yapıdaki B-C bağı grafendeki C-C kovalent bağından farklı olacaktır. Bu durum,

yapıya grafenden farklı elektronik ve manyetik özellikler kazandırabilir. Dolayısıyla, BC yapısının incelenmesi bant aralığı mühendisliği potansiyelini anlamak açısından kritik öneme sahiptir. Literatürde teorik olarak BC yüzey Li-iyon batarya (Das vd. 2017), optoelektronik aygıt (Mishra vd. 2020, Yeganeh vd. 2020) ve toksik gaz dedektörü (Kaderoglu vd. 2021) olarak incelenmiştir. Ancak deneysel olarak henüz sentezlenmemiştir. Bu durum, yapının potansiyelini öngörmek ve ilerideki deneysel çalışmalara bir öngörü sağlaması açısından büyük bir öneme sahiptir. Bu tez kapsamında, 2B BC yüzeyin organik molekül adsorpsiyonu çerçevesinde duyarlılığı incelenerek, biyosensör kapasitesi araştırılmak istenmiştir.

3.2.4 Yeşil fosforen (λ -P) tek katmanlı yapı

Fosforen yapısını oluşturan fosfor (P), hayati bir elementtir, vücutta kemiğin yapısında önemli rol oynamaktadır. Nükleik asit bileşenlerinin ana maddesi olan fosfor, insan sağlığını korumada da önemlidir. Bu anlamda düşünüldüğünde fosfor elementi ile oluşturulacak yapılar, biyomedikal uygulamalarda geniş uygulama alanına sahip ve biyouyumlu malzemeler oluşturulabilirler. Fosfor ile oluşturulacak nano-malzemenin vücut için bir toksisitesi yani zararı olmayacaktır.

VA grubu ile oluşturulan tek katmanlı yapılar arasında fosforen, sahip olduğu yapısal anizotropi, yüksek taşıyıcı mobilitesi, istiflenme deseni, yüksek yanıl esnekliği gibi eşsiz özelliklerinden dolayı çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Liu vd. 2014, Nagarajan ve Chandiramouli 2020, Kerrami ve Dappe 2023). **Şekil 3.6.a-c**'de gösterildiği gibi mavi, siyah ve yeşil fosforen yapılarının genel olarak hem büzüşük hem de zigzag şeklinde örgü yapısı nedeniyle hacim/yüzey oranı oldukça yüksektir (Han vd. 2017). Bu özelliği ile fosforenlerin, bal peteği yapısındaki tek katmanlı boron nitrür (h-BN) yüzeye ve grafene göre, nano-taşıyıcı ve/veya depolama ile sensör uygulamalarında çok daha avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 3.6 Üstten ve yandan 2B fosforen yüzeyleri a) mavi fosforen b) siyah fosforen c) yeşil fosforen (Han vd. 2017)

Fosfor atomlarının farklı dizilimiyle oluşan 2B farklı allotropik formlarından λ -fosforen (λ -P) olarak adlandırılan yeşil fosforen yapısı Han vd. (2017) tarafından keşfedilmiştir. Ardından farklı yöntemlerle sentezlenmiştir (Ding vd. 2024). Yeşil fosforen 2B yapısı mavi ve siyah fosfor yapısının birleşimi olarak düşünülebilir. 2B siyah fosfor gibi yeşil fosforen yapısının da taşıyıcı mobilitesi oldukça yüksek ve bant boşluğu ayarlanabilir olduğundan elektronik, optik, spintronik ve optoelektronik uygulamalar için oldukça ilgi çekicidir (Maatallah ve Jarid 2019, Yang vd. 2018, Chen vd. 2019, Li ve Yang 2024, Yang ve Peng 2020). Yeşil-P 0.7 eV ile 2.4 eV arasında değişen direkt bant aralığı, güçlü optik anizotropik ve taşıyıcı özelliğe sahiptir (Qu vd. 2022, Garrison, vd. 2018, Zhang vd. 2024, Kaur vd. 2018). Aynı elementten oluşan 2B siyah fosforun biyoteknolojik uygulamalarda kullanılabilirliği göz önüne alındığında, farklı dizilime sahip olan yeşil fosforenin göstermiş olduğu yapısal avantajı sayesinde biyoteknolojik araştırmalarda kullanılması daha uygundur (Gaddam vd. 2020; Mao vd. 2021, Panigrahi vd. 2022, Singen vd. 2023). Bu tez kapsamında alttaş olarak kullanılan yeşil fosforen tek katmanlı yapı ayrıca düşük sitotoksisiteye ve iyi biyoyumluluğa da sahip olması da bir avantajdır.

2B yeşil fosforen yüzey literatürde; göz yaşartıcı gazları dedekte etme (Nagarajan ve Chandiramouli 2020, Bhuvaneswari vd. 2020), bazı aminoasitler için sensör olarak (Panigrahi vd. 2022), prostat kanseri için bio-işaretleyici bir sensör olarak (Aasi vd. 2022-a), ozon (O_3) dedeksiyonunda (Mao vd. 2020), kimyasal gaz sensörü (Kaewmaraya vd. 2021), etanol ve metanol gazlarının dedekte edilmesinde (Swetha vd.

2019), yağda çözünen H_2 , CH_4 ve C_2H_2 gibi gazların dedekte edilmesinde (Aasi vd. 2022-b) aseton ve formaldehit gibi uçucu organik bileşikleri dedekte etmek (Singsen vd. 2023), doğal toksik gazları dedekte etmek (Singh vd. 2020), kenarları farklı atomlarla pasifleştirilmiş nanoribbon olarak (Ma vd. 2020, Yang ve Peng 2020) çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır.

Yeni nesil 2B malzemeler arasında yer alan yeşil fosforen (λ -P) yüzeyi, literatürde özellikle yüksek hassasiyetli kimyasal dedektör ve biyosensör uygulamaları bağlamında yoğun olarak incelenmiştir. Ancak, λ -P 'nin yüzey kimyasının ve elektronik yapısının organik molekül adsorpsiyonu ile modifiye edilmesi yoluyla elde edilecek hibrit yapıların sergileyeceği kapsamlı elektronik ve manyetik özellikler henüz yeterince aydınlatılmamıştır. Bu tez çalışması, söz konusu boşluğu doldurmayı hedefleyerek, 2B yeşil fosforen yüzey üzerine organik moleküllerin adsorpsiyonu ile oluşan hibrit sistemlerin potansiyelini sistematik ve teorik olarak incelemiştir. Elde edilen bulgular, bu tür hibrit yapıların yeni nesil fonksiyonel elektronik cihazlar ve spintronik aygıtlar için çığır açıcı uygulamalar sunabileceğini göstermektedir.

3.3 Hesaplama Yöntemi

Bu tez çalışmasında incelenen tüm hibrit yapıların geometrik, elektronik ve manyetik özelliklerini araştırmak için optimizasyon hesaplamaları, spin polarize DFT yöntemi (Kohn ve Sham 1965) kullanılarak Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) programı ile gerçekleştirilmiştir (Kresse ve Furthmüller 1996a,b). Değiş tokuş-korelasyonunu tanımlamak için GGA yaklaşımı ve PBE fonksiyonelleri ile birlikte elektron-iyon etkileşimleri için PAW potansiyelleri kullanılmıştır (Blöchl 1994, Kresse ve Joubert 1999, Perdew vd. 1996). Düzlem dalga kesme enerjisi *b*-AsP ile oluşturulan sistemde 450 eV, dış yörüngelerdeki vdW etkileşimleri için DFT-D2 metodu (Grimme 2006) kullanılmışken; diğer tüm sistemlerde 550 eV ve DFT-D3 metodu kullanılmıştır (Grimme vd. 2010, Grimme vd. 2011). Ardışık iki iteratif adım için toplam enerji yakınsaklığı 10^{-5} eV, optimize atomlar üzerindeki Hellman-Feynman kuvvet yakınsaklığı $0,01 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$, süper hücreler arasındaki etkileşimi engellemek için $25 \text{ \AA}$ vakum boşluğu ayarlanmıştır. Tüm atomik konumlar ve örgü sabitleri konjuge gradyan

algoritması ile optimize edilmiş (Broyden 1970) ve yayma aralığı 0.01 eV olarak Gaussian smearing metodu kullanılmıştır. Brillouin bölgesindeki birim hücre hesaplamaları Monkhorst-Pack metoduyla (Monkhrost ve Pack 1976) gerçekleştirilmiştir. *b*-AsP, Ti₂C ve BC altaşlar için (3x3x1) ve (λ -P) için (7x7x1) k-noktaları kullanılmıştır.

Metal atomlarının d-orbitallerinin katkılarını daha detaylı görebilmek için Dudarev yaklaşımıyla (Dudarev vd. 1998) Hubbard+U metodu uygulanmıştır. Metal atomlarının U_{eff} parametreleri ise Cococcioni ve De Gironcoli yaklaşımıyla (Cococcooni ve De Gironcoli 2005) her bir sistem için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Oluşturulan hibrit sistemlerde U_{eff} parametreleri Ti: 3,53 eV, Mn: 5,66 eV , Fe: 4,48 eV, Co: 4,23 eV, Ni: 5,78 eV, Cu: 7,38 eV, Zn: 2,76 eV, Mo: 2,19 eV, Ru: 2,22 eV, Ag: 3,17 eV ve Au: 4,64 eV olarak hesaplanmıştır.

Oluşturulan hibrit sistemlerin atomik yapıları ve yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri VESTA (Momma ve Izumi 2011) programı ile oluşturulmuştur. Sistemlerin sahip olduğu adsorpsiyon enerjileri

$$E_{ads} = E_{molekül+alttaş} - (E_{molekül} + E_{alttaş}) \quad (3.1)$$

denklemini ile hesaplanmıştır. Burada $E_{molekül+alttaş}$, $E_{molekül}$ ve $E_{alttaş}$ terimleri sırasıyla molekül adsorplanmış yüzey, izole molekül ve temiz yüzey için hesaplanan birim hücre başına toplam enerji değerleridir. Tüm izole moleküller, kullanılan altaş ile aynı parametrelerdeki kafes örgüsüne sahip simülasyon kutusunda optimize edilmiştir.

b-AsP yüzey üzerinde tek ve çift boşluk kusurları oluşturularak DA ile adsorpsiyon özellikleri geliştirilmiştir. Bu amaçla kusursuz *b*-AsP yüzey üzerinden sırasıyla bir As atomu, bir P atomu ve As+P atomları çıkarılmıştır. Oluşturulan kusurlu yapıların formasyon enerjileri (3.2) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$E_{formasyon} = E_{kusurlu} - (E_{kusursuz} + \sum n_i \mu_i) \quad (3.2)$$

$E_{kusurlu}$ ve $E_{kusursuz}$ sırasıyla kusurlu ve kusursuz yüzeylerin toplam enerjileridir. n_i boşluk kusurları ve μ_i ise yüzeyden koparılan atomun kimyasal potansiyeli, yani

oluşturduğu bulk (yığın) kristalin atom başına hesaplanan toplam enerjidir (Benam vd. 2017, Ozdemir vd. 2019, Choi vd. 2021).

Atomlar üzerindeki net yük ve bant dereceleri yoğunluktan türetilen elektrostatik ve kimyasal yük (DDEC) analizi (Manz ve Limas 2016, Limas ve Manz 2018) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan hibrit yapıların atomları arasındaki toplam yük dağılım fonksiyonu (3.3) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$\Delta\rho = \rho_{altta\text{ş}+molekül} - (\rho_{molekül} + \rho_{altta\text{ş}}) \quad (3.3)$$

İş fonksiyonu (ϕ), deneyde 300 K, teoride ise 0 K'de bir malzemenin yüzeyinden bir elektronu koparmak için gereken minimum enerjidir (Zhang vd. 2021, Ma vd. 2020).

$$\phi = E_{vac} - E_f \quad (3.4)$$

Denklem 3.4 ile hesaplanan iş fonksiyonu, bir elektronun Fermi seviyesinden vakum seviyesine taşınması için gereken enerji olarak da tanımlanır. Bu denklemde E_{vac} vakum potansiyeli ve E_f Fermi enerjisidir. 2B malzemelerde yüzeyin iş fonksiyonunun değişmesi hem Fermi enerjisini hem de yüzeyin dipol momentlerinde değişikliğe yol açtığından, yüzey fonksiyonelleştirilme araştırmalarında oldukça önemli bir yere sahiptir. İş fonksiyonunun değişiminden tasarlanan biyosensörler ya da genel anlamda sensör tasarımları mevcuttur (Hu vd. 2021, Wang vd. 2024).

DFT hesaplamaları 0 K'de gerçekleştirilmektedir ancak bu, deneysel çalışmalarda ulaşılamayan bir durumdur. Buna rağmen DFT dünya çapında iyi sonuçlar verdiği kanıtlanmış ve deneysel çalışmalara öncü sonuçlar verdiği tüm bilim çevrelerince bilinen bir yöntemdir. Simülasyon çalışmalarının en önemli kısımlarından biri de elde edilen hibrit yüzeylerin farklı sıcaklıklarda termal kararlılıklarının incelenmesidir. Bu amaçla tez kapsamında oluşturulan tüm hibrit yapıların 300 K ve 600 K'de Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları NVT küme ile birlikte Nosé -Hoover termostadı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

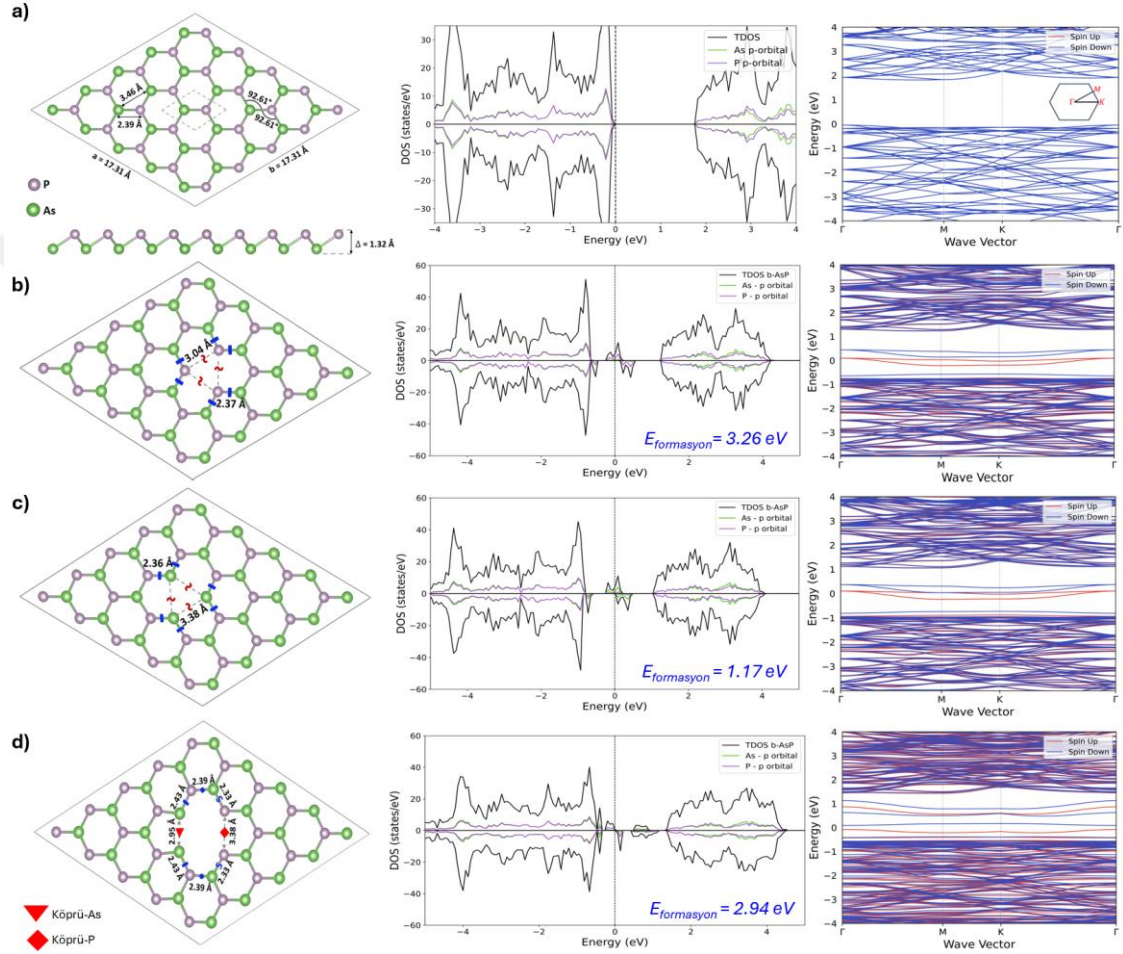
Tez çalışmasının bu bölümünde, DFT temelli ilk prensip hesaplamalarıyla tasarlanan 2B hibrit yapılara ilişkin sonuçlar ayrıntılı bir biçimde tartışılacaktır. Araştırma, dört farklı alttaş ve iki farklı molekül ile oluşturulan hibrit yapıları kapsamaktadır. İlk olarak DA molekülü ile *b*-AsP yüzeylerinin (kusursuz ve kusurlu) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Daha sonra yalın ve katkılı (Cu, Ag ve Au) porfin molekülünün farklı 2B alttaşlar üzerine adsorpsiyonuyla oluşan hibrit yüzeyler incelenmiştir. Bu amaçla alttaş olarak Ti₂C, BC (kusursuz ve %3 gerinimli) ve λ-P (GP) tek katmanlı yapıları kullanılmıştır. Son olarak, GP yüzeyinin yalın ve katkılı porfin molekülüleriyle sergilediği ilgi çekici özellikler nedeniyle, sekiz farklı metalloporfin molekülü daha adsorbe edilmiştir.

Her yüzey sistemi için, öncelikle geometrik optimizasyonlar ve adsorpsiyon enerjileri sunulmakta, ardından adsorbata özgü yük transferlerinin 2B alttaşın elektronik ve manyetik özelliklerini nasıl modifiye ettiği incelenmektedir. Bu kapsamlı sistematik analiz, her bir hibrit sistem için ayrı başlıklar altında sunularak, organik molekül adsorpsiyonunun 2B malzemelerin fonksiyonel özelliklerini manipüle etme potansiyelini derinlemesine ortaya koymayı amaçlamaktadır.

4.1 DA Molekülünün Tek Katmanlı *b*-AsP Yüzeyi ile Fonksiyonelleştirilmesi

Bu kısımda ilk olarak izole durumdaki optimize DA molekülü ile kusursuz ve kusurlu *b*-AsP alttaşların sergilediği yapısal ve elektronik özellikler incelenecektir. Daha sonra Her bir yüzey üzerinde DA molekülünün adsorpsiyonuyla oluşan hibrit yapıların elektronik ve manyetik özellikleri detaylıca incelenecektir.

yüzeyin ($b\text{-AsP}_{(\text{kusursuz})}$) geometrik optimizasyon parametreleri $a = b = 17,31 \text{ \AA}$, As-P uzunluğu $2,39 \text{ \AA}$ ve katman kalınlığı (Δ) $1,32 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Tek katmanlı $b\text{-AsP}$ yüzeye üstten bakıldığında hekzagonal (bal peteği) yapısında ve yandan bakıldığında da zigzag bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen optimizasyon parametreleri literatür ile tam uyumludur (Benam vd. 2017).



Şekil 4.2 Optimize $b\text{-AsP}$ (5×5) alttaşların sırasıyla geometrik parametreleri, TDOS/PDOS grafikleri ve elektronik bant yapısı a) kusursuz yüzey b) As boşluk kusurlu yüzey c) P boşluk kusurlu yüzey d) As+P çift boşluk kusurlu yüzey (Fermi seviyesi sıfıra çekilmiştir.)

Kusursuz yüzeyden ilk olarak birer tane As ve P atomu koparılarak tek atom boşluklu, daha sonra da As ve P birlikte koparılacak suretiyle (As+P) çift atom boşluk kusurlu alttaşlar oluşturulmuştur (sırasıyla, $b\text{-AsP}_{(\text{As})}$, $b\text{-AsP}_{(\text{P})}$ ve $b\text{-AsP}_{(\text{As+P})}$). Elde edilen yapıların optimizasyon parametreleri **şekil 4.2.b-d**'de verilmiştir. Kusurlu yüzeylerin

formasyon enerjisi hesaplanmış ve en düşük değere sahip olan P boşluk kusurlu yüzeyin diğer kusurlu yüzeylere göre daha kolay elde edilebileceği gösterilmiştir.

Oluşturulan kusurlu ve kusursuz alttaşıların elektronik özelliklerini belirlemek üzere DOS (durumlar yoğunluğu) hesapları yapılmıştır (**Şekil 4.2.a-d**). **Şekil 4.2.a**'daki kusursuz yapının 1,86 eV'lik indirekt bant aralığına sahip bir yarıiletken (semiconductor) olduğu görülmüştür. Spin-polarize olarak çizilen TDOS (toplam durumların yoğunluğu) ve PDOS (kısmi durumların yoğunluğu) grafiğine göre yukarı ve aşağı doğru olan spinlerinin simetrik olduğu görülmektedir. Bu da yapının NM (non-manyetik) özellikte olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu veriler literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Yu vd. 2016, Benam vd. 2017, Ozdemir vd. 2019, Tang vd. 2018). Kusursuz yüzeyin Fermi enerjisi ise -4,11 eV olarak hesaplanmıştır.

Kusurlu alttaşıların DOS grafikleri incelendiğinde ise kusur bölgelerinde oluşan farklı bağlar nedeniyle, kusursuz yüzeye kıyasla Fermi seviyesi civarında yeni durumların oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca yukarı ve aşağı yönlü spinlerin asimetrik olması, tek bir atom kusuruyla bile yapının manyetik özellik kazandığını göstermiştir. Kusursuz yüzey NM özellikte iken, tek ve çift boşluk kusurlu yüzeyler yarı-metal (half-metallic) özellikte ve manyetik momentleri sırasıyla $1 \mu_B$ ve $2 \mu_B$ 'dir. Bu manyetiklik, net manyetik momentin iki alt kafes noktası arasındaki eşitsizlikten kaynaklandığını belirten Lieb'in iki parçalı kafesler teoremiyle tutarlıdır (Lieb 1989). DOS grafikleri tüm kusurlu yapıların yarı-metalik (half-metallic) karakter kazandığını göstermektedir. Bu yarı-metalik karakter, özellikle spintronikte hafıza depolama, manyetik sensörler ve spin diyotlar gibi uygulamalarda kullanılmaktadır (Choudhuri vd. 2019). Tek boşluk kusurlu sonuçlar Tang vd. (2018) çalışmasıyla da uyumludur. Aynı elektronik ve manyetik değişim As ve P boşluk kusurlu tek katmanlı yüzeyler ile literatürde önceden kaydedilmiştir (Iordanidou vd. 2017, Sun vd. 2019).

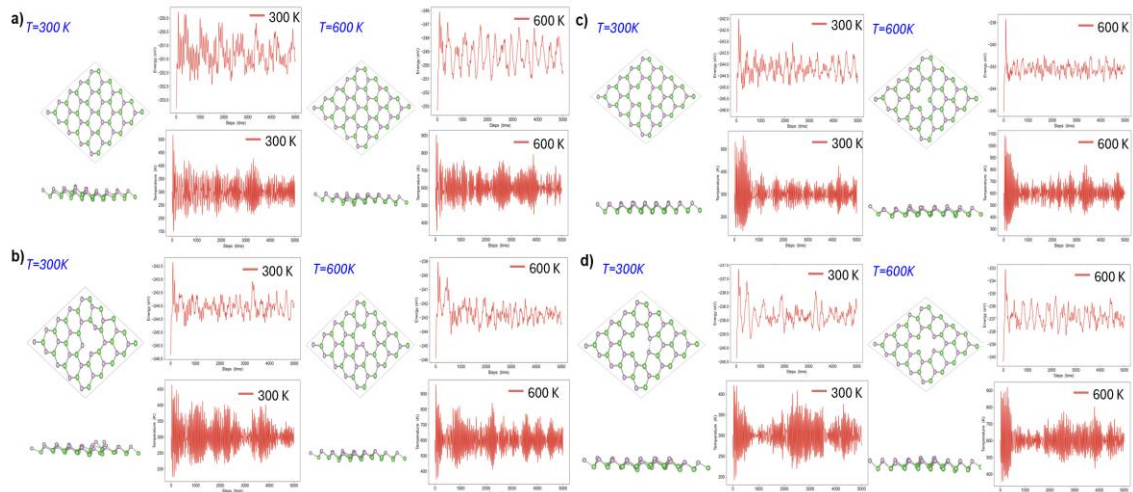
Oluşturulan kusursuz ve kusurlu dört alttaşı termal olarak kararlı olup olmadığını gözlemlemek üzere, 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları 5 ps için 1 fs aralıklarla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar **şekil 4.3**'de verilmiştir. Her iki sıcaklık için enerji ve sıcaklık grafiklerinin ortalama değer etrafında salınım yapıyor olması, yapıların kararlı

olduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular literatürle uyumludur (Nie vd. 2015, Zhang vd. 2021, Tang vd. 2018).

4.1.2 DA molekülünün kusursuz/kusurlu *b*-AsP yüzeyler üzerine adsorpsiyonu

b-AsP yüzeyi, **şekil 4.2.a**'dan da görüleceği üzere; yüzeyinin bir tarafı As, diğer tarafı ise P atomlarından oluşmaktadır. Dolayısıyla DA molekülünü *b*-AsP üzerine tutunması için bu tek katmanın her iki yüzeyi ayrı ayrı dikkate alınmıştır.

Öncelikle DA molekülünün sahip olduğu farklı kısımlar ve literatürdeki konfigürasyonlar belirlenmiştir (Soltani ve Baei 2019, Dang vd. 2020, Ding vd. 2020, Kim ve Kim 2020, Zhang vd. 2017). Molekül NH_2 , OH , *halka* ve *kuyruk* kısmından olmak üzere, yüzeyin her iki tarafına toplam sekiz farklı başlangıç konfigürasyonu ile **şekil 4.4**'teki gibi, molekül yüzey arası $\sim 1,6$ Å olacak şekilde yerleştirilerek optimizasyon yapılmıştır. Molekül-yüzey arası mesafe farklı uzaklıklardan kendi içinde tutarlı (SCF) hesaplar yapılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 (5x5) *b*-AsP alttaşların 300K ve 600 K için MD simülasyonları a) kusursuz yüzey ve b) As boşluk kusurlu yüzey c) P boşluk kusurlu yüzey d) As+P çift boşluk kusurlu yüzey

4.2.1.1 DA molekülünün 2B kusursuz *b*-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu

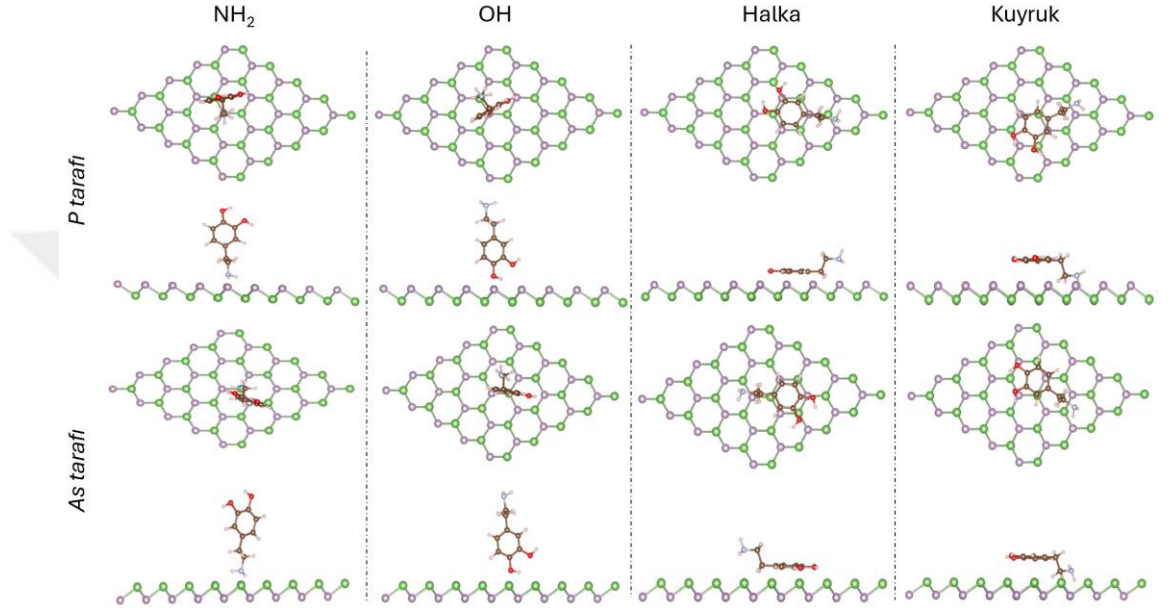
Molekül ilk olarak kusursuz *b*-AsP yüzeyin her iki tarafına toplam sekiz farklı konfigürasyonla yaklaştırılmıştır. Adsorpsiyon sonrası hesaplanan geometrik optimizasyon parametreleri **çizelge 4.1**'de verilmiştir. Oluşan hibrit yapıların adsorpsiyon enerjileri (E_{ads}) -0,21 eV ile -0,65 eV arasında değişmektedir. Bu farklılığın sebebi, molekülün yüzeye yaklaştırılan bölgesinin E_{ads} için oldukça etkili olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.1 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün kusursuz *b*-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)

Yüzey	DA/ <i>b</i> -AsP _(kusursuz)	E_{ads} (eV)	d_{ads} (Å)	E_g (eV)	E_f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)
As	NH ₂	-0,50	2,16	1,52	-3,48	NM	0,00
	OH	-0,23	2,84	1,49	-3,50	NM	-0,02
	Halka	-0,64	2,60	1,58	-3,61	NM	-0,07
	Kuyruk	-0,60	2,52	1,48	-3,61	NM	-0,09
P	NH ₂	-0,45	2,57	1,22	-3,20	NM	+0,03
	OH	-0,21	2,43	0,99	-3,06	NM	-0,05
	Halka	-0,57	2,31	1,18	-3,26	NM	-0,04
	Kuyruk	-0,65	2,29	1,18	-3,34	NM	-0,03
Temiz <i>b</i> -AsP _(kusursuz) Yüzey		-	-	1,86	-4,11	NM	0,00

Tüm modellerin adsorpsiyon enerjilerinin negatif olduğu görülmektedir. Bu negatif enerji değeri, tüm modellerde gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Modellerin adsorpsiyon enerjilerine bakıldığında As yüzeyi daha kararlıdır. Aralarında en düşük E_{ads} değerine sahip olanlar OH kısmından yaklaştırılan modellerdir. Literatürde DA adsorplanması için BC₃ alttaş ile yapılan iki farklı çalışmadaki E_{ads} değerleri, OH'tan yaklaştırılan modeller için hesaplanan değere oldukça yakinken, NH₂ kısmından yaklaştırıldığı modellerde daha küçüktür (Dang vd. 2020, Ding vd. 2020). DA molekülü için diğer bir çalışmada da

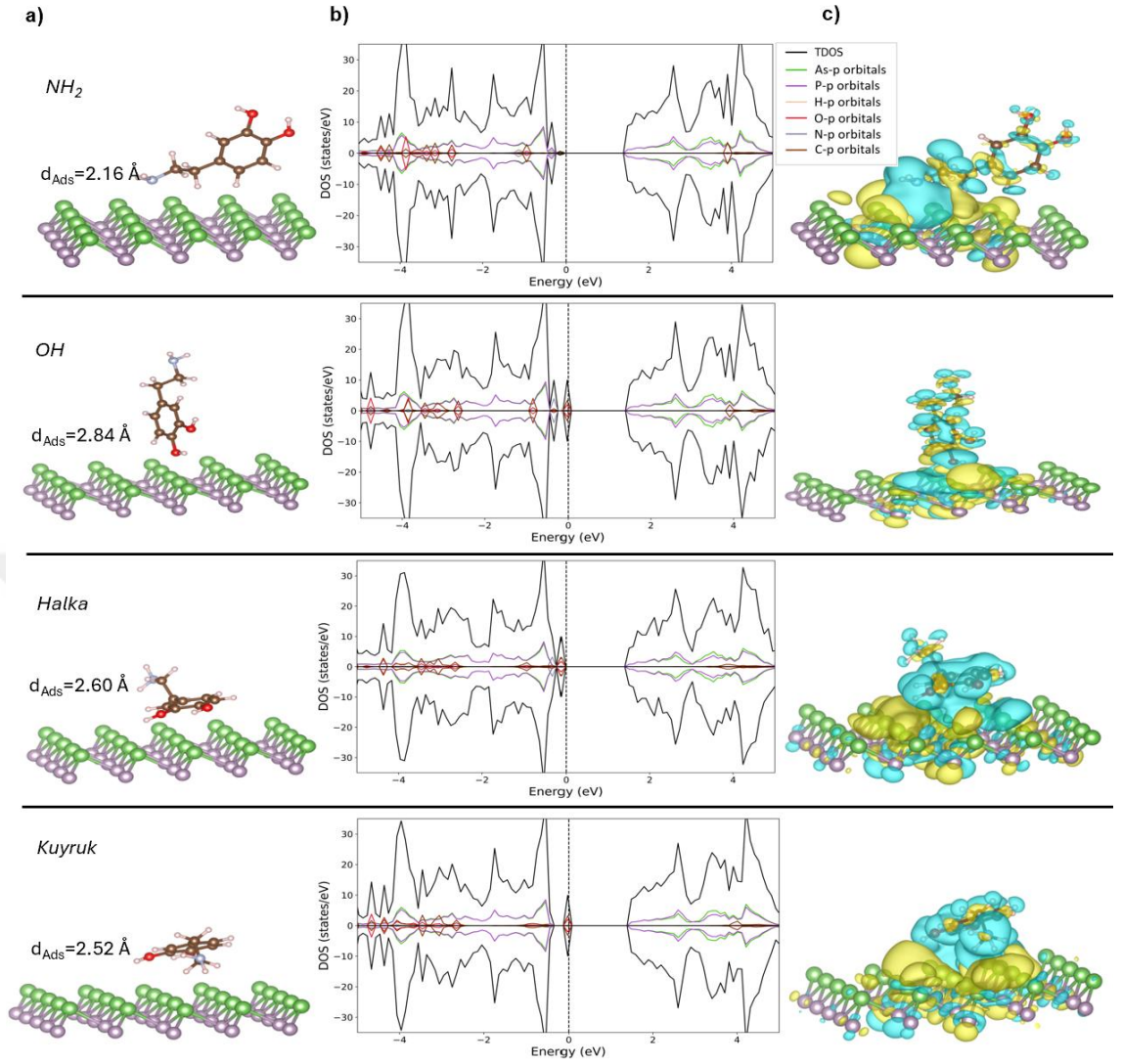
Halka/Kuyruk modellerin E_{ads} değeri, CNT (karbon nanotüp) yüzeyi ile oluşturulan sisteme oldukça yakınken (Kim ve Kim 2020), grafene adsorplanan DA sisteminden oldukça küçüktür (Zhang vd. 2017). **Çizelge 4.1**'de verilen adsorpsiyon mesafeleri (d_{ads}), yüzeyin P tarafında 2,29 Å ile 2,57 Å arasındayken, As tarafında 2,16 Å ile 2,84 Å arasında değişmektedir.



Şekil 4.4 *b*-AsP yüzeyin her iki tarafından DA molekülünün dört farklı kısmından yaklaştırılması

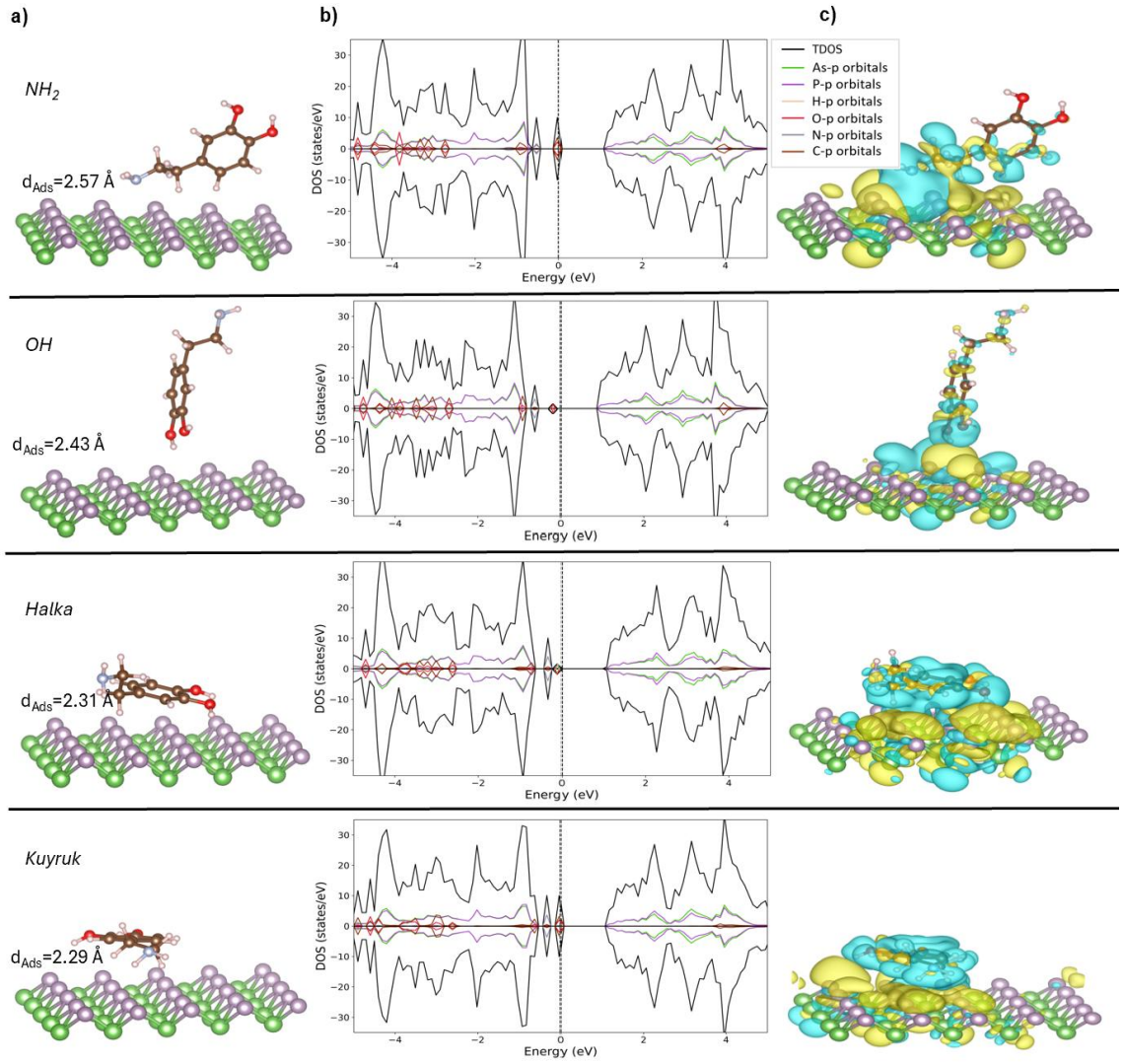
Kusursuz yüzey ile oluşturulan hibrit yapıların elektronik özelliklerini detaylı olarak incelemek üzere yüzeyin As ve P tarafı için sırasıyla **şekil 4.5** ve **şekil 4.6**'da toplam DOS (TDOS) ve kısmi DOS (PDOS) grafikleri ile yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri verilmiştir. **Çizelge 4.1**'de verildiği gibi, temiz yüzeye DA adsorbe edilmesi manyetik özellikte herhangi bir değişime sebep olmamıştır, tüm hibrit modeller NM özellik sergilemektedir.

Yüzeyin her iki tarafı için de Fermi enerjisi civarında çoğunlukla C ve O atomlarının p-orbitalleri hibritleşmiştir. Temiz yüzeye göre tüm hibrit modellerin elektronik bant aralığı azalmasına rağmen, indirekt yarıiletken (semiconductor) özelliklerini korumuşlardır. Bant aralığının azalması iletkenliğin arttığı anlamına gelmektedir (Fernández vd. 2022, Yeh vd. 2019, Zou vd. 2018). Bu da *b*-AsP yüzeyin DA molekülünü dedekte etmek için potansiyelinin olduğunu göstermektedir.



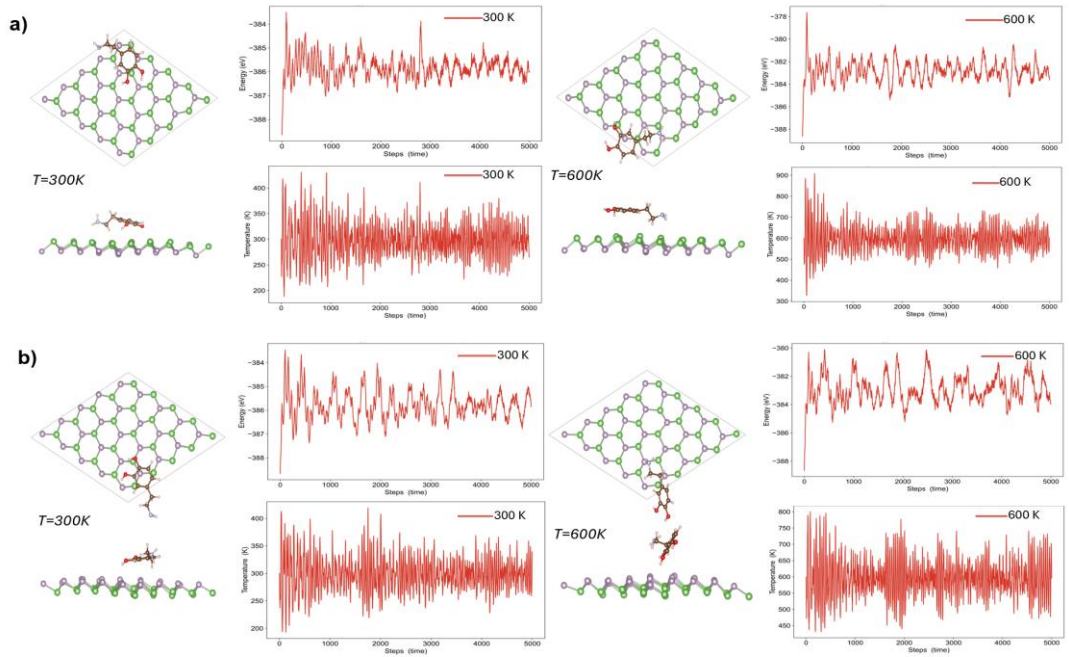
Şekil 4.5 As tarafından DA/*b*-AsP_(kusursuz) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği (Fermi seviyesi sıfıra çekilmiştir.) c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Sarı renk yük birikimini, mavi renk ise yük boşalmasını temsil etmektedir.)

Modeller arasında, alttaşın P tarafına NH_2 bölgesinden yaklaştırılan molekül hariç, yüzeyden moleküle yük transferi gerçekleşmiştir (**Çizelge 4.1**). Yük transferi az olsa da **şekil 4.5.c-4.6.c**'deki gibi yük dağılımında farklılıklar görülmektedir. Molekülün yüzey üzerine farklı bölgelerinin yaklaştırılması sebebiyle bant aralığında, Fermi enerjisinde ve adsorpsiyon enerjisinde değişimler gözlenmiş ve bu da yük transferinde farklılıklara sebep olmuştur. Dolayısıyla *b*-AsP_(kusursuz) tek katmanlı yapı molekülün yaklaştırıldığı tarafına göre (As ya da P tarafı) fonksiyonelleşebilir olduğundan, hassas teknolojik uygulamalarda kullanılabilir.



Şekil 4.6 P tarafından DA/b-AsP_(kusursuz) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği (Fermi seviyesi sıfıra çekilmiştir.) c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Sarı renk yük birikimini, mavi renk ise yük boşalmasını temsil etmektedir.)

As ve P taraflarından en kararlı DA/b-AsP_(kusursuz) modellerin 300 K ve 600 K’de MD simülasyonları 1 fs aralıklarla, 5 ps için yapılmış ve sonuçları **şekil 4.7**’de verilmiştir. Molekül yüzeye bu sıcaklıklarda paralel konumlanırken, bir tek 600 K’de P tarafından yaklaştırıldığında biraz dönmüştür.



Şekil 4.7 En kararlı DA/b-AsP(kusursuz) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafından b) P tarafından

4.2.1.2 DA molekülünün As boşluk kusurlu b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu

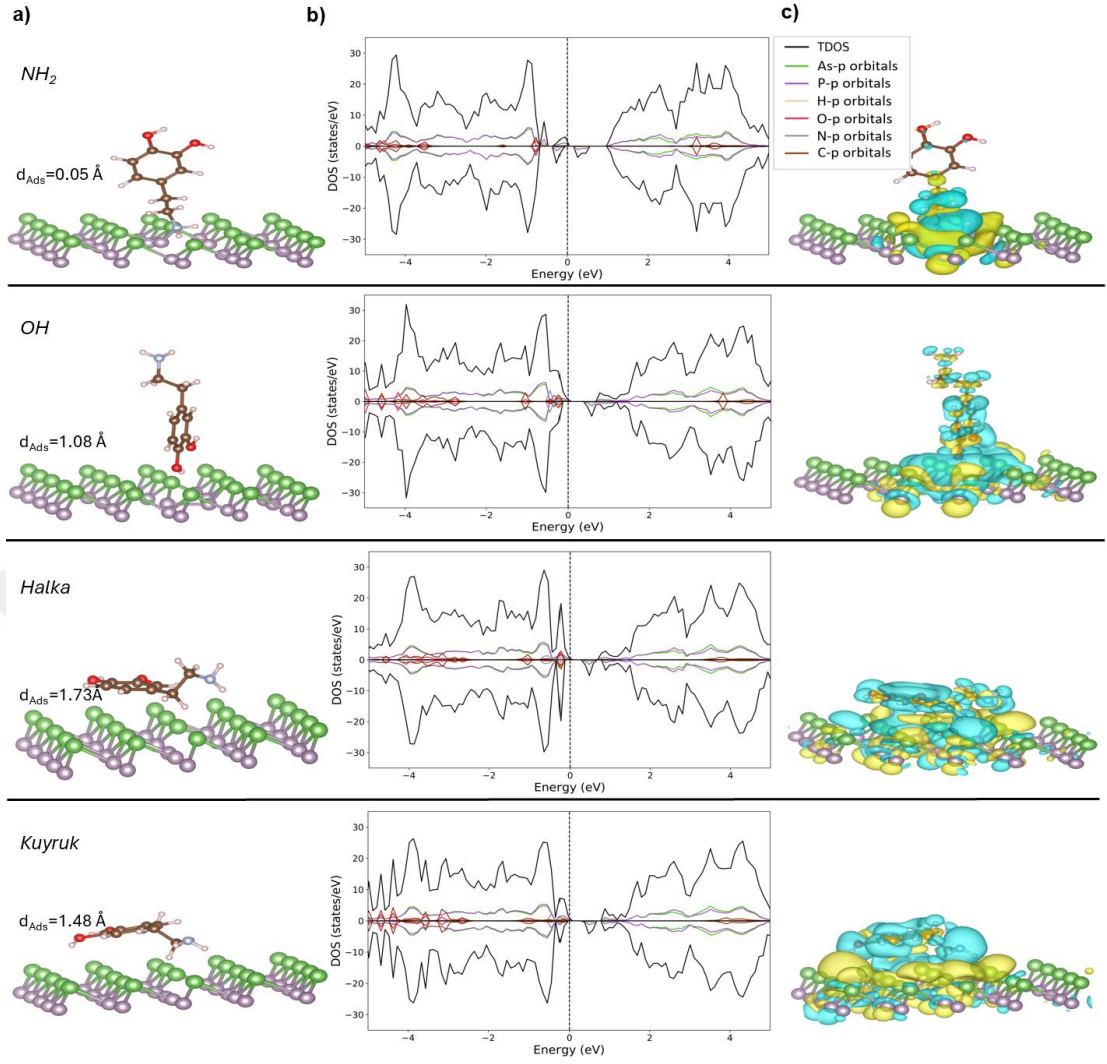
DA molekülü As boşluk kusurlu yüzey ($b\text{-AsP}_{(\text{As})}$) üzerine, As tarafından dört (Şekil 4.8) ve P tarafından sekiz farklı konfigürasyonla (Şekil 4.9) yaklaştırılarak optimize edilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar çizelge 4.2’de verilmiştir.

DA/b-AsP(kusursuz) ile karşılaştırıldığında, adsorpsiyon enerjisinde önemli bir artış olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon enerjisi -0,37 eV ile -1,68 eV arasında değişmektedir. Bu modellerde de E_{ads} değerleri negatif olarak hesaplanmıştır, reaksiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. P tarafının $\text{NH}_2\text{-2}$ modeli, hem en yüksek E_{ads} ’ye sahip hem de +0,43 e ile en fazla yük transferinin olduğu modeldir. Yük geçişi bu modelde molekülden yüzeye doğru olmuştur. As tarafının en kararlı yapısı ise *Kuyruk* modelidir ancak yük transferi P tarafında olduğu gibi en fazla olan değildir. Şekil 4.8.c’de *Kuyruk* modeli oldukça düz bir yapıda olduğundan, üzerindeki yük dağılımı daha homojendir. Yük boşalması Coulomb etkileşimini azaltırken, aslında toplam bağlanma enerjisini artırmaya sebep olmuştur.

Çizelge 4.2 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün As boşluk kusurlu *b*-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)

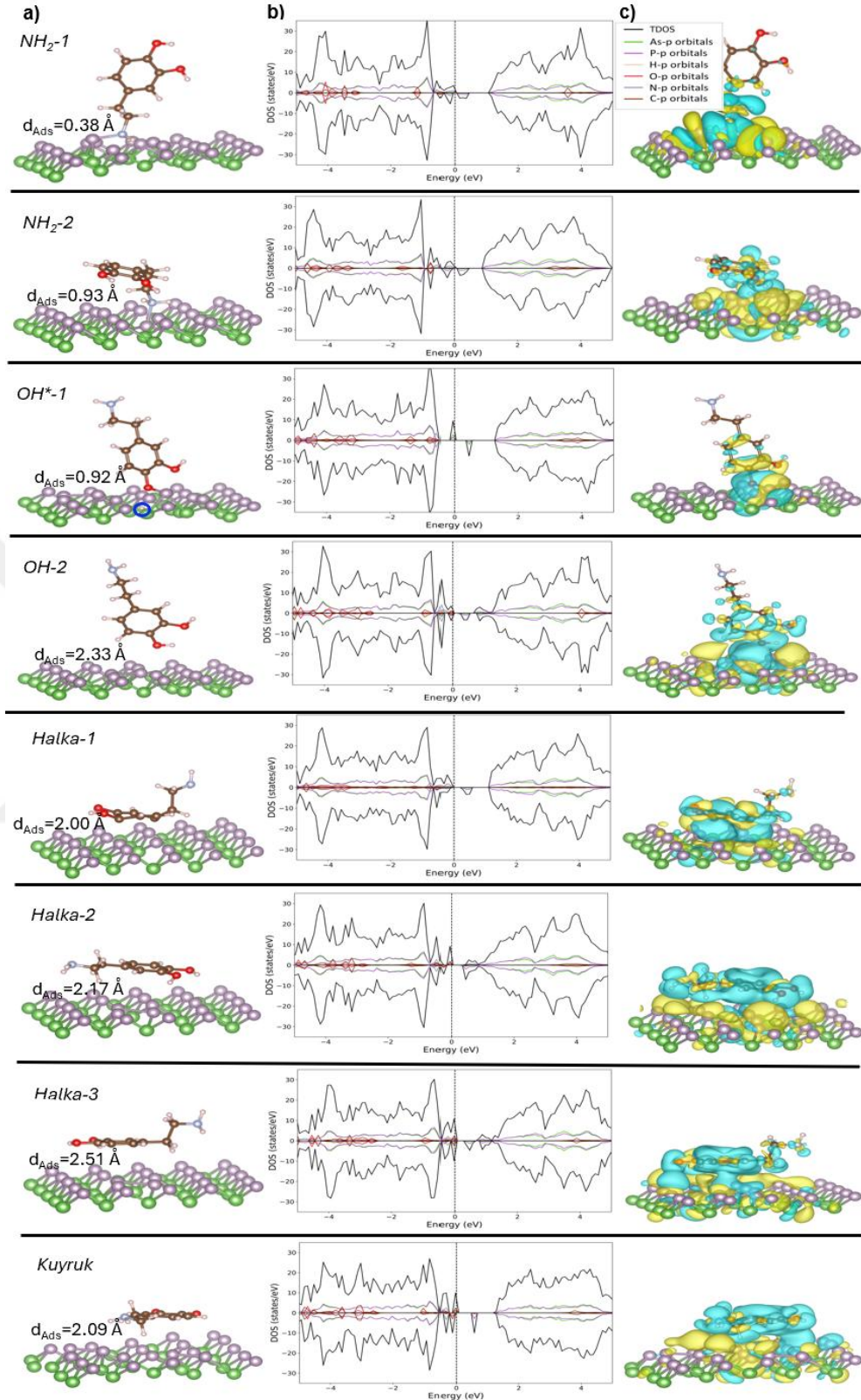
Yüzey	DA/ <i>b</i> -AsP _(As)	E_{ads} (eV)	d_{ads} (Å)	E_g (eV)			E_f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)
				Yukarı	Aşağı	Toplam			
As	NH ₂	-1,20	0,05	1,06	0,42	0,23	-3,15	1	+0,33
	OH	-0,61	1,08	0,82	0,65	0,50	-3,52	1	-0,02
	Halka	-0,95	1,73	0,85	0,57	0,41	-3,57	1	-0,05
	Kuyruk	-1,41	1,48	0,85	0,49	0,42	-3,65	1	-0,06
P	NH ₂ -1	-1,13	0,38	1,12	0,26	0,15	-3,25	1	+0,36
	NH ₂ -2	-1,68	0,93	0,97	0,30	0,17	-3,00	1	+0,43
	OH*-1	-1,20	0,92	1,33	1,04	0,47	-3,31	1	-0,10
	OH-2	-0,48	2,33	0,78	0,29	0,29	-3,38	1	+0,02
	Halka-1	-0,37	2,00	1,26	0,42	0,37	-3,19	1	+0,22
	Halka-2	-0,95	2,17	0,50	0,67	0,40	-3,32	1	+0,08
	Halka-3	-0,85	2,51	0,82	0,35	0,35	-3,52	1	+0,05
	Kuyruk	-0,96	2,09	1,31	0,72	0,59	-3,42	1	+0,04
Temiz <i>b</i> -AsP _(As) Yüzey		-	-	-	-	Metalik	-3,55	1	-

Oluşturulan *b*-AsP_(As) yüzey üzerine DA molekülünün adsorplanması, yarı-metal (half-metallic) yüzeyin elektronik özellikleri üzerinde de değişikliğe sebep olmuştur. Her iki taraf için de yukarı ve aşağı yönlü spinlerde farklı bant aralıkları oluşturmıştır. **Şekil 4.8.b** ve **şekil 4.9.b**'deki DOS grafiklerinde yukarı ve aşağı yönlü spinlerin asimetrik görülmektedir. O halde kusursuz yüzey üzerine DA adsorplanan modellerdeki simetrik DOS dağılımı (**Şekil 4.5-4.6**), As kusur yaratılarak anti-simetrik karakter kazandırılmıştır. As boşluk kusurlu yüzeye molekül de adsorplanmasıyla tüm modellerde, yarı-metalik (half-metallic) yüzey, indirekt bant aralığına sahip manyetik bir yarıiletken (semiconductor) dönüşmüştür. Her bir modelin yukarı ve aşağı yönlü spin durumları için oluşan bant aralıkları (E_g) **çizelge 4.2**'te verilmiştir. Modellerin tamamında yukarı doğru spinlerin bant aralıkları daha fazladır.

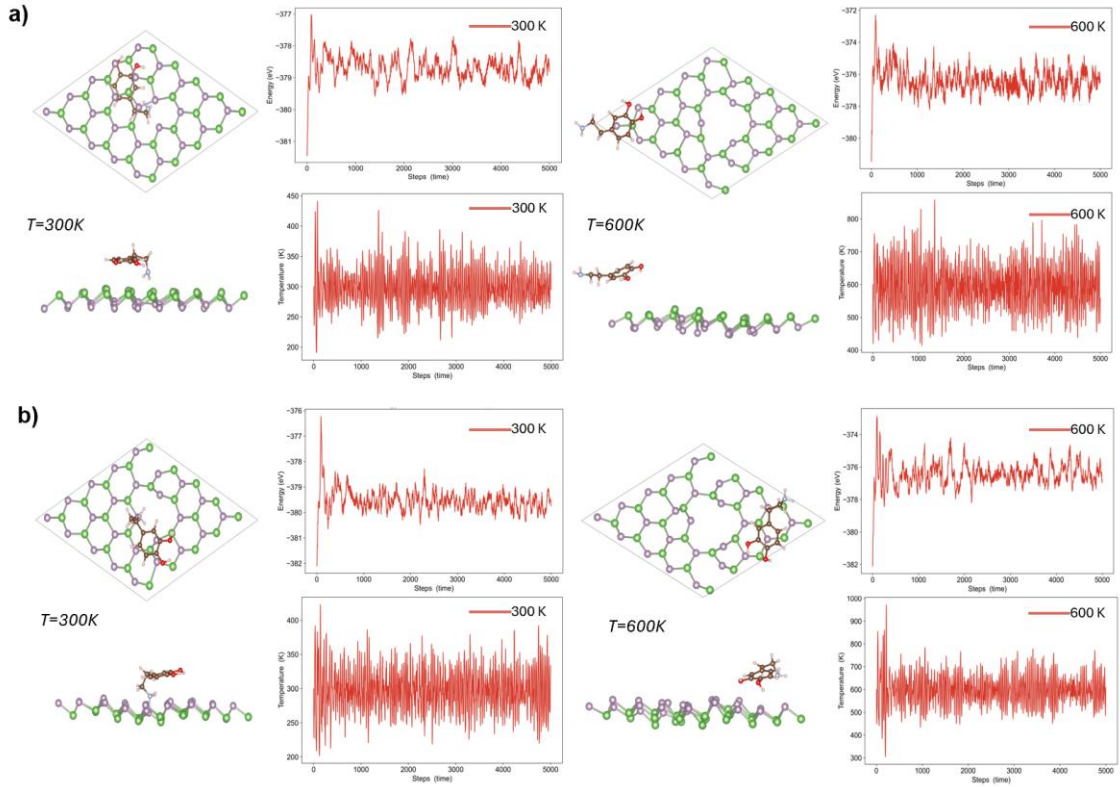


Şekil 4.8 As tarafından DA/b-AsP_(As) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri

O halde elektriksel iletkenlik, spinlerin yukarı ya da aşağı yönlü olma durumuna bağlı olarak da değişmektedir. Toplam bant aralığı değerlerine bakıldığında ise kusursuz yüzeyle oluşturulan modellere kıyasla daha küçüktürler. Elde edilen elektronik sonuçlara göre *b-AsP_(As)* yüzeyi DA dedeksiyonu ve spintronik uygulamalar için umut vericidir. P tarafının *OH*-1* modelinde bir tane H atomu molekülden kopmuştur (Şekil 4.9). Kopan H atomu mavi halka ile model üzerinde işaretlenmiştir. *OH-2* modeline kıyasla hem E_{ads} hem de E_{g} değeri daha büyüktür. *OH*-1* modelinde H atomunun kopmasının nedeni, molekül ve alttaş arasındaki yük transfer yönünün farklı olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.9 P tarafından DA/b-AsP(As) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Molekülden kopan H atomu mavi daire içine alınmış ve yapı bir yıldızla (*) işaretlenmiştir.)



Şekil 4.10 En kararlı DA/b-AsP_(As) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafı b) P tarafı

En kararlı DA/b-AsP_(As) modellerinin 300 K ve 600 K’de 1 fs aralıklarla 5 ps boyunca MD simülasyonları yapılarak, termal olarak kararlı oldukları **şekil 4.10**’da gösterilmiştir.

4.2.1.3 DA molekülünün P boşluk kusurlu b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu

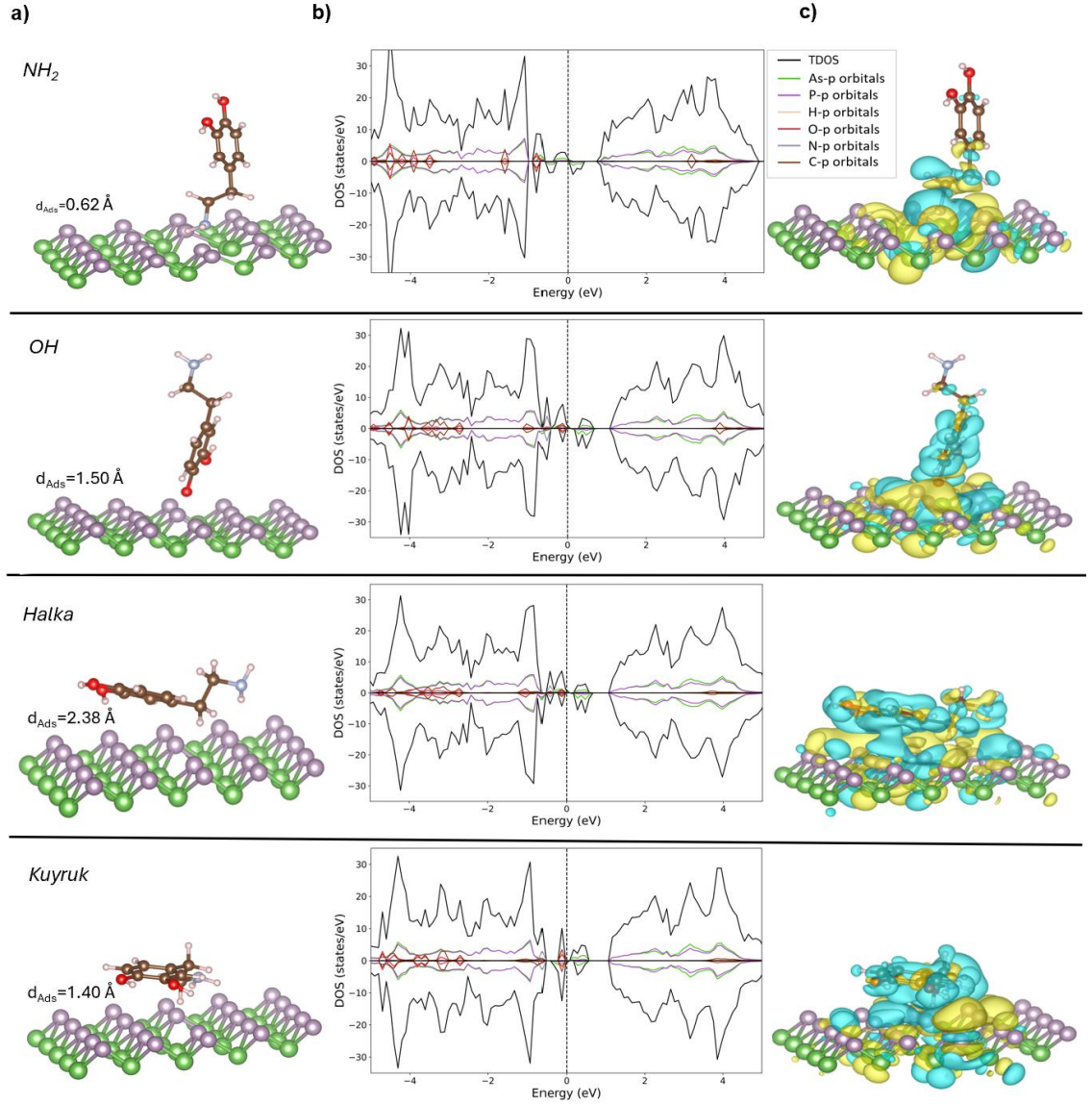
Çalışmanın devamında aynı prosedür uygulanarak, P boşluk kusurlu yüzey üzerine DA molekülü, yüzeyin P tarafından sekiz (**Şekil 4.11**), As tarafından dört (**Şekil 4.12**) farklı konfigürasyonla yaklaştırılarak geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Elde edilen tüm optimizasyon sonuçları **çizelge 4.3**’te verilmiştir. İlk göze çarpan, As boşluk kusurlu yapıda olduğu gibi DA/b-AsP_(P) hibrit modellerinin de enerji bant aralıkları DA/b-AsP_(kusursuz) ile oluşturulan hibrit yüzeylere göre (**Çizelge 4.1**) daha küçüktür. Fermi seviyesinde yeni spin durumları oluşmuştur. Bunun yanı sıra, **şekil 4.2.c**’de verilen b-AsP_(P) temiz yüzeyi ile **şekil 4.11** ve **şekil 4.12**’deki DA/b-AsP_(P) modellerinin DOS grafikleri incelendiğinde DA molekülünün adsorpsiyonu ile yarı-metalik (half-metallic)

b -AsP_(P) yüzeyi, spine bağlı indirekt bant aralığına sahip bir yarıiletken (semiconductor) dönüşmüştür.

E_{ads} değerleri -1,03 eV ile -0,13 eV arasında değişmektedir. As tarafından yaklaştırılan DA/ b -AsP_(P) arasından NH_2 -1, NH_2 -2, OH^* -1 ve OH -2 modellerinin adsorpsiyon enerji değerleri, DA/ b -AsP_(As) modellerin aksine, DA/ b -AsP_(kusursuz) hibrit yapıya göre düşmüştür. Yine As boşluklu yapılarda olduğu gibi P boşluk ile oluşturulan adsorpsiyon modellerinde de konfigürasyona bağlı olarak elektronik ve manyetik yapı değişmektedir. Bu da bu yapıların spine bağlı uygulamalarda oldukça ilgi çekici olacağını göstermektedir.

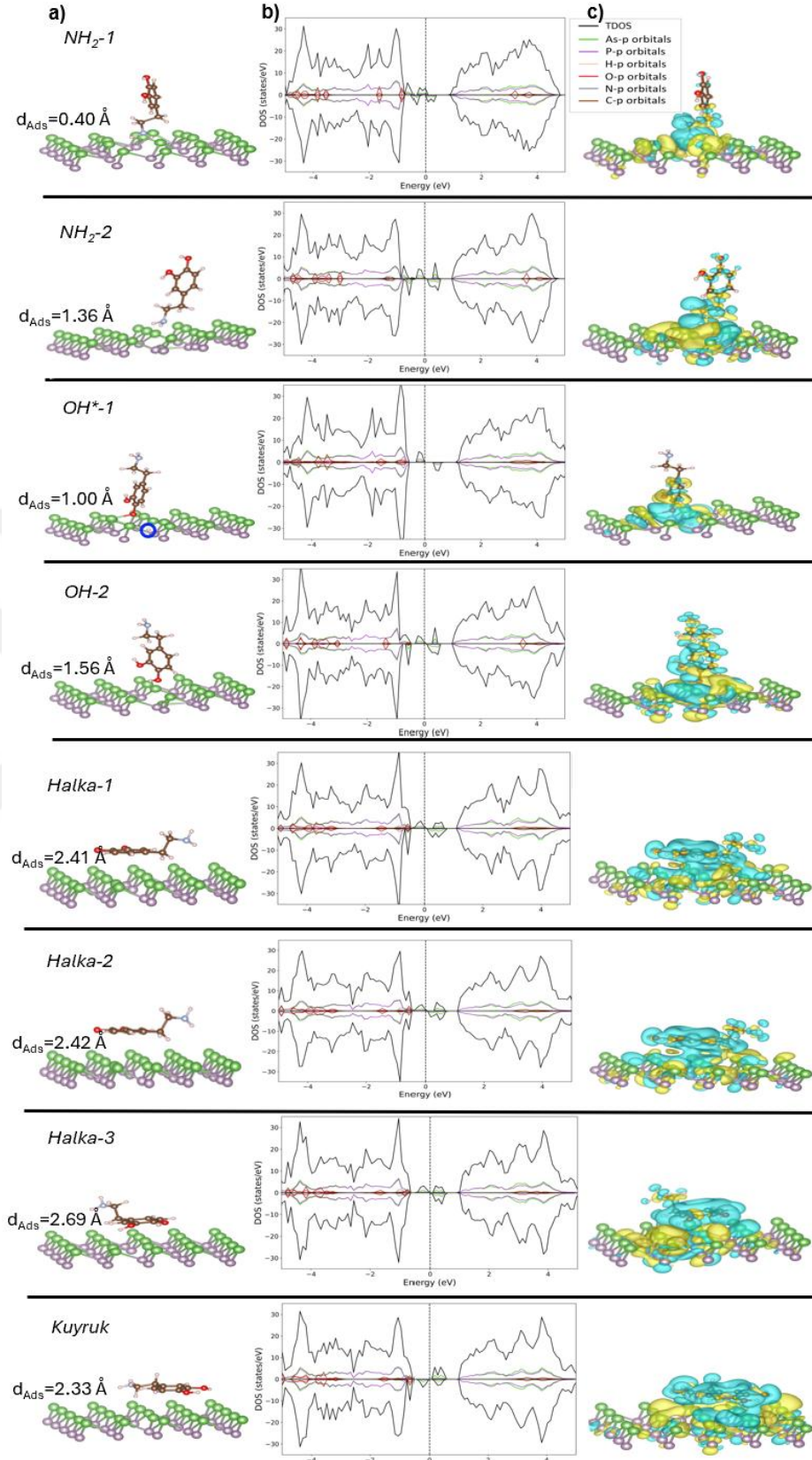
Çizelge 4.3 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün P boşluk kusurlu b -AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g : enerji bandı boşluğu, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)

Yüzey	DA/ b -AsP _(P)	E_{ads} (eV)	d_{ads} (Å)	E_g (eV)			E_f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)
				Yukarı	Aşağı	Toplam			
As	NH_2 -1	-0,19	0,40	0,89	0,31	0,04	-3,09	1	+0,31
	NH_2 -2	-0,25	1,36	0,37	0,50	0,17	-3,18	1	-0,01
	OH^* -1	-0,15	1,00	1,29	1,02	0,47	-3,27	1	-0,23
	OH -2	-0,18	1,56	0,36	0,64	0,20	-3,13	1	-0,04
	Halka-1	-0,95	2,41	0,39	0,61	0,14	-3,27	1	+0,03
	Halka-2	-0,95	2,42	0,38	0,61	0,14	-3,25	1	0,00
	Halka-3	-0,77	2,69	0,27	0,78	0,20	-3,10	1	-0,01
	Kuyruk	-0,77	2,33	0,29	0,28	0,20	-3,28	1	+0,01
P	NH_2	-1,03	0,62	0,82	0,49	0,10	-2,91	1	+0,35
	OH	-0,37	1,50	0,34	0,38	0,22	-3,22	1	-0,04
	Halka	-0,98	2,38	0,30	0,38	0,24	-3,29	1	-0,03
	Kuyruk	-0,78	1,40	0,72	0,27	0,18	-3,19	1	+0,01
Temiz b -AsP _(P) Yüzey		-	-	-	-	Metalik	-3,37	1	-

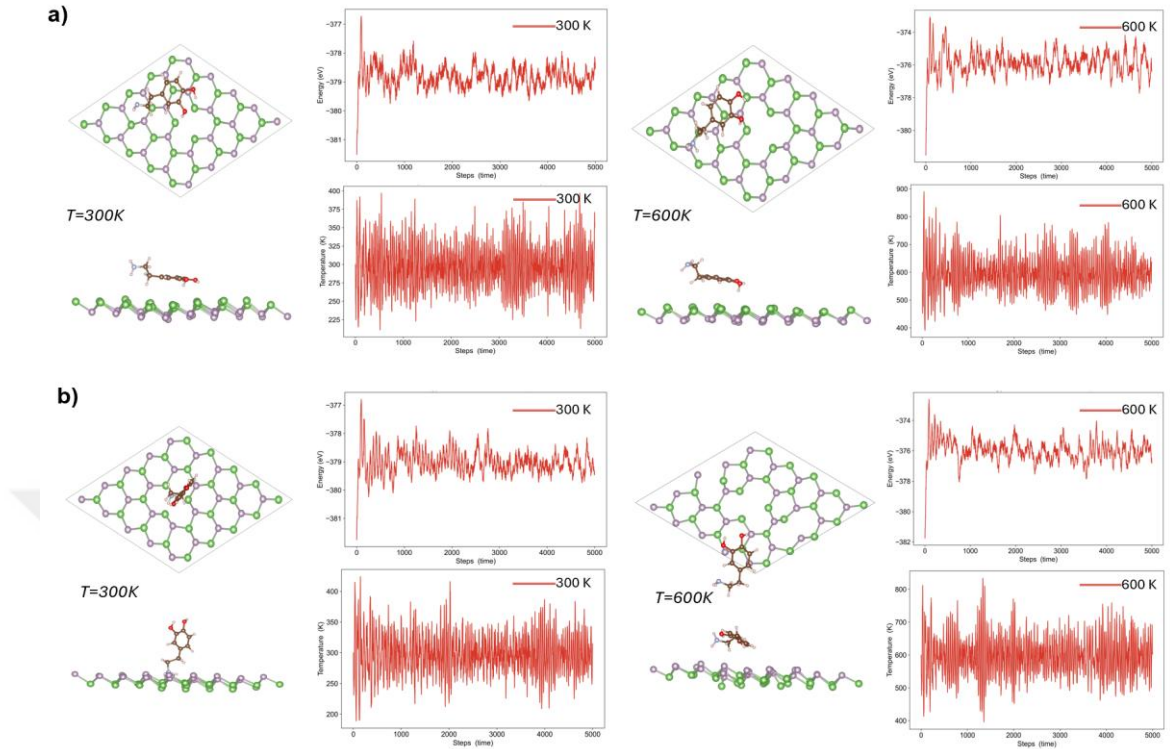


Şekil 4.11 As tarafından DA/b-AsP_(p) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri

DA/b-AsP_(p) modelleri arasında en fazla yük transferi, $+0,35 e^-$ ile molekülün kusurun oluşturulduğu P tarafına NH_2 bölgesinden yaklaştırıldığında elde edilmiştir. As tarafından ise yine NH_2-1 modeli $+0,31 e^-$ ile en fazla yük transferine sahiptir. Buradaki $+$ işaret molekül üzerinde elektron azaldığını ve molekülden yüzeye yük geçişi olduğunu göstermektedir. As tarafında *Halka* modellerin adsorpsiyon enerjisi en yüksek olmasına rağmen, bu modellerin yük transferi oldukça küçüktür.



Şekil 4.12 P tarafından DA/b-AsP_(P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Molekülden kopan H atomu mavi daire içine alınmış ve yapı bir yıldızla (*) işaretlenmiştir.)



Şekil 4.13 En kararlı DA/b-AsP_(p) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafı b) P tarafı

Molekül OH bölgesinden kusurlu yüzeyin tersinden (As tarafı) yaklaştırıldığında, OH*-1 modelinde bir H atomu kopmuş ve kopan H atomu mavi bir halka ile yuvarlak içine alınmıştır (Şekil 4.12). Şekil 4.11.c ve şekil 4.12.c’de OH*-1 modelinde alttaş üzerindeki yükün homojenliği görülebilmektedir.

En kararlı DA/b-AsP_(p) modelleri ile oluşturulan hibrit yapıların MD simülasyonları 300 K ve 600 K’de, 1 fs aralıklarla, 5 ps için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre 300 K’de As tarafında molekül yüzeye paralel bir şekilde durmayı tercih ederken, P tarafında yüzeye dik olarak durmayı tercih etmektedir (Şekil 4.13).

4.2.1.4 DA molekülünün As+P çift boşluk kusurlu b-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonu

Son olarak şekil 4.14 ve şekil 4.15’teki görüldüğü gibi çift atom boşluk kusurlu yüzey ($b\text{-AsP}_{(\text{As}+\text{P})}$) üzerinde DA molekülünün adsorpsiyon özellikleri, yüzeyin her iki tarafı

için altı farklı konfigürasyon ile incelenmiştir. Tüm modeller için hesaplanan sonuçlar **çizelge 4.4**'te verilmiştir. DA/*b*-AsP_(As+P) modellerinin E_{Ads} değeri -0,60 eV ile -1,44 eV arasında değişmektedir. Tüm modellerin tutunma reaksiyonu kendiliğinden gerçekleşecektir, ekzotermiktir. Bu sonuçlar **çizelge 4.1**'de yer alan DA/*b*-AsP_(kusursuz) modeller ile karşılaştırıldığında, tıpkı tek boşluk kusurlu modellerde olduğu gibi, E_{Ads} değerinin arttığı ve E_g değerini azaldığı söylenebilir. DA/*b*-AsP_(As+P) modellerinden yüzeyin As ve P tarafı için en kararlı modelleri sırasıyla *Halka* ve *NH₂-köprü* modelleridir.

Çizelge 4.4 Farklı konfigürasyonlarla DA molekülünün As+P çift boşluk kusurlu *b*-AsP yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads}: adsorpsiyon enerjisi, d_{ads}: molekülün adsorpsiyon mesafesi, E_g: enerji bandı boşluğu, E_f: Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi)

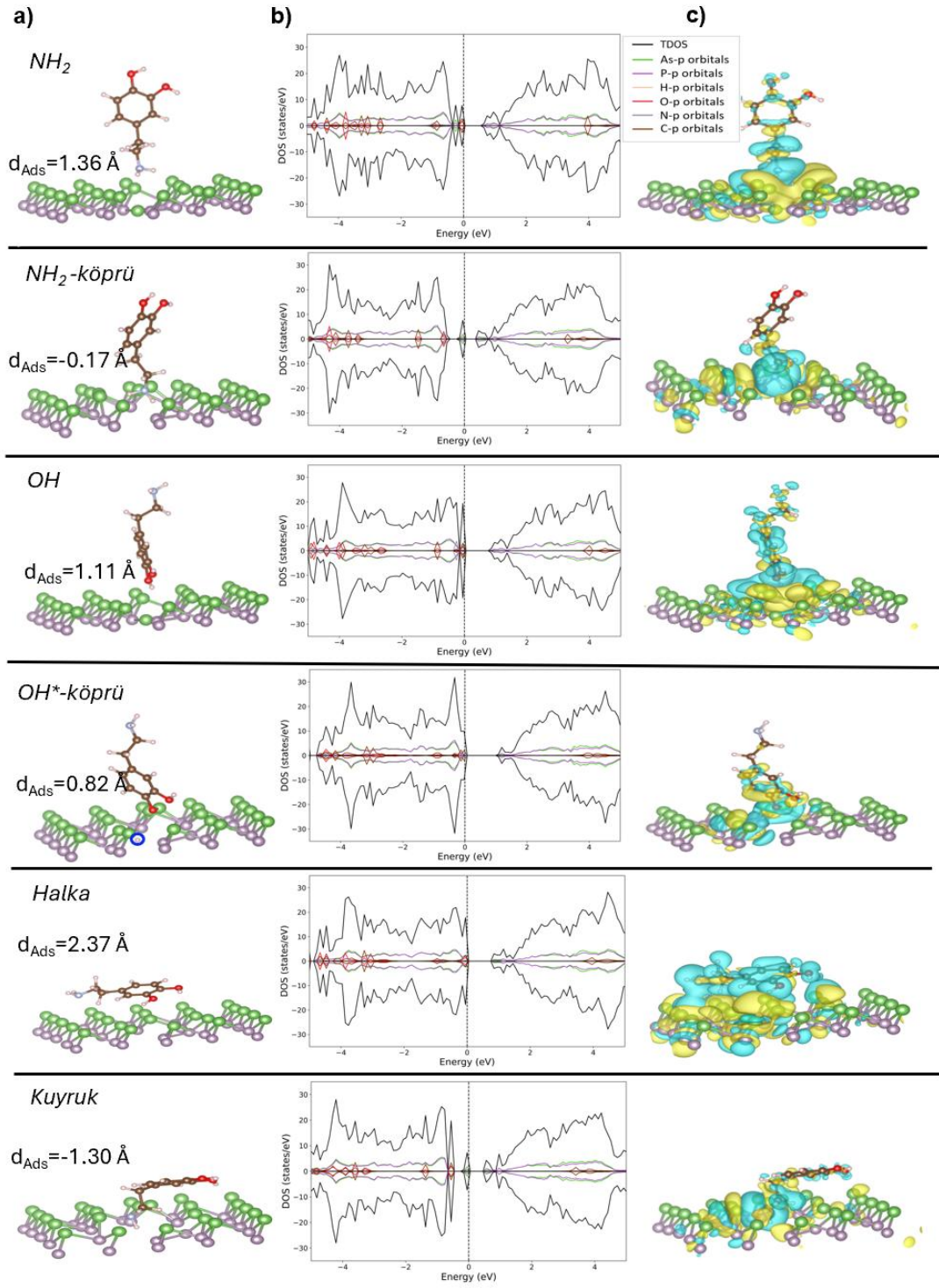
Yüzey	DA/ <i>b</i> -AsP _(As+P)	E _{ads} (eV)	d _{ads} (Å)	E _g (eV)	E _f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)
As	NH ₂	-0,70	1,36	0,69	-3,53	NM	0,00
	NH ₂ -köprü	-0,85	-0,17	0,44	-3,23	NM	+0,28
	OH	-0,71	1,11	0,90	-3,67	NM	-0,03
	OH*-köprü	-0,68	0,82	1,13	-3,78	NM	-0,25
	Halka	-1,25	2,37	0,87	-3,73	NM	-0,03
	Kuyruk	-0,65	-1,30	0,52	-3,33	NM	+0,23
P	NH ₂	-1,38	0,77	0,25	-3,10	NM	+0,39
	NH ₂ -köprü	-1,44	0,50	0,55	-3,38	NM	+0,05
	OH	-0,67	2,00	0,48	-3,35	NM	-0,02
	OH-köprü	-1,39	0,81	0,65	-3,50	NM	-0,01
	Halka	-0,95	1,46	0,45	-3,23	NM	+0,16
	Kuyruk	-0,60	0,96	0,62	-3,43	NM	-0,04
Temiz <i>b</i> -AsP _(As+P) Yüzey		-	-	Metalik	-3.69	2	-

Yüzeyin As ve P tarafları için en fazla yük transferi sırasıyla, +0,28 e⁻ ile *NH₂-köprü* ve +0,39 e⁻ ile *NH₂* modellerindedir. Her iki modelde de molekülden yüzeye yük transferi olduğu görülmektedir. Yük transferi, tek boşluk kusurlu yüzeylerin aksine, E_{Ads} değeri en yüksek olan modelde görülmemiştir. Bu durum DA molekülünün *b*-AsP alttaşı ile güçlü kimyasal bağlar kurmadan da kararlı bir şekilde taşınabileceği şeklinde

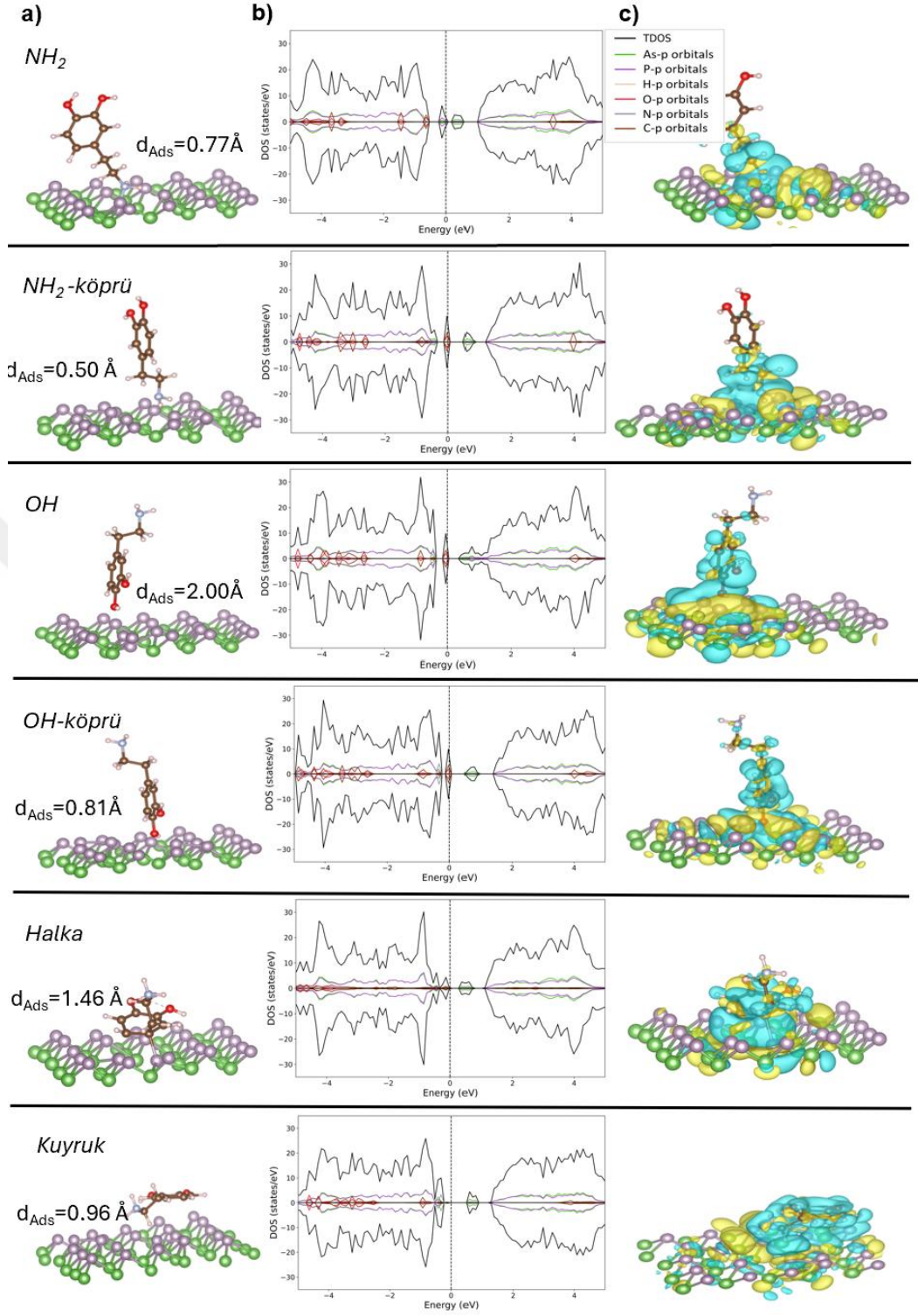
yorumlanabilir. Bu nedenle, DA molekülü hem ince bir film oluştururken hem de ilaç olarak taşınırken, moleküler bütünlüğünü bozulmadan alttaştan uzaklaştırılabilir.

DA/ b -AsP_(As+P) hibrit yapıların sergilediği elektronik özellikleri incelemek için **şekil 4.14.b** ve **şekil 4.15.b**'de verilen TDOS ve PDOS hesaplamaları yapılmıştır. Fermi civarında yeni simetrik spin durumlarının olduğu görülmektedir (**Çizelge 4.4**). Molekül OH bölgesinden kusurlu yüzeyin tersinden (As tarafı) yaklaştırıldığında, OH*-köprü modelinde bir H atomu kopmuş ve kopan H atomu mavi bir halka ile yuvarlak içine alınmıştır (**Şekil 4.14**).

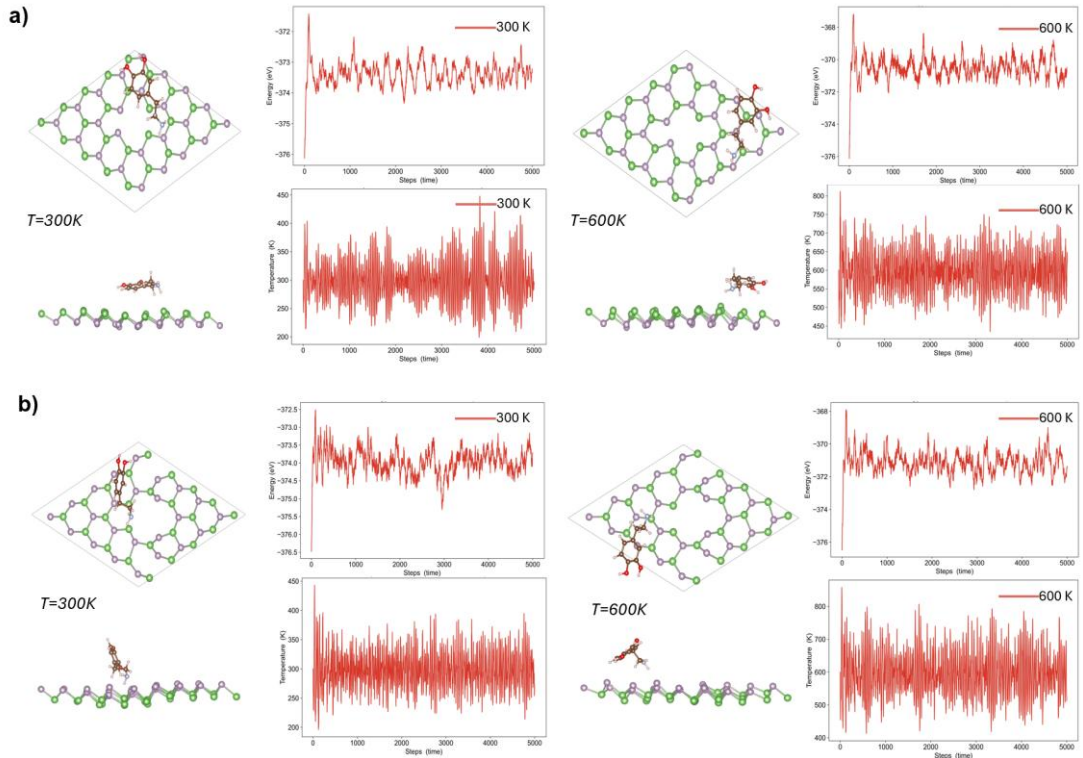
DA/ b -AsP_(As+P) hibrit yapılarda, kusursuz ve tek atom boşluklu yapılara kıyasla belirgin elektronik ve manyetik farklılıklar gözlenmiştir. DA adsorpsiyonu sonrasında, hem kusursuz yüzey NM karakterini (**Çizelge 4.1**), hem de tek boşluk kusurlu yapılar 1 μ B olan manyetik momentlerini korumuşlardır (**Çizelge 4.2-3**). DA adsorpsiyonuyla; b -AsP_(kusursuz) yüzeyi yarıiletken (semiconductor) özelliğini korurken, b -AsP_(As) ve b -AsP_(P) yüzeyleri spine bağlı yarı-metal (half-metallic) karakterini, spine bağlı yarıiletken (semiconductor) dönüştürmüştür. Bu hibrit yapılardan farklı olarak 2 μ B manyetik momente sahip b -AsP_(As+P) çift boşluk kusurlu yüzey, DA adsorpsiyonu ile manyetik durumdan NM duruma geçmiştir. Ayrıca b -AsP_(As+P) temiz yüzeyi spine bağlı yarı-metal (half-metallic) özellik sergilerken, DA adsorpsiyonuyla oluşturulan hibrit yüzeyler spine bağlı yarıiletken (semiconductor) özellik kazanmıştır. Bu bulgular, çift boşluk kusurlarının DA adsorpsiyon davranışını önemli ölçüde etkilediğini göstermekte ve tıpkı tek boşluk kusurlu yüzeylerde olduğu gibi, b -AsP_(As+P) yüzeyinin organik moleküllerle hibrit sistemlerin tasarımı için güçlü bir potansiyeli olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.14 As tarafından DA/b-AsP_(As+P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Molekülden kopan H atomu mavi daire içine alınmış ve yapı bir yıldızla (*) işaretlenmiştir.)



Şekil 4.15 P tarafından DA/b-AsP_(As+P) modelleri için a) geometrik optimizasyonu b) toplam ve kısmi DOS grafiği c) yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri



Şekil 4.16 En kararlı DA/b-AsP_(As+P) modelleri için 300 K ve 600 K için MD simülasyonları a) As tarafı b) P tarafı

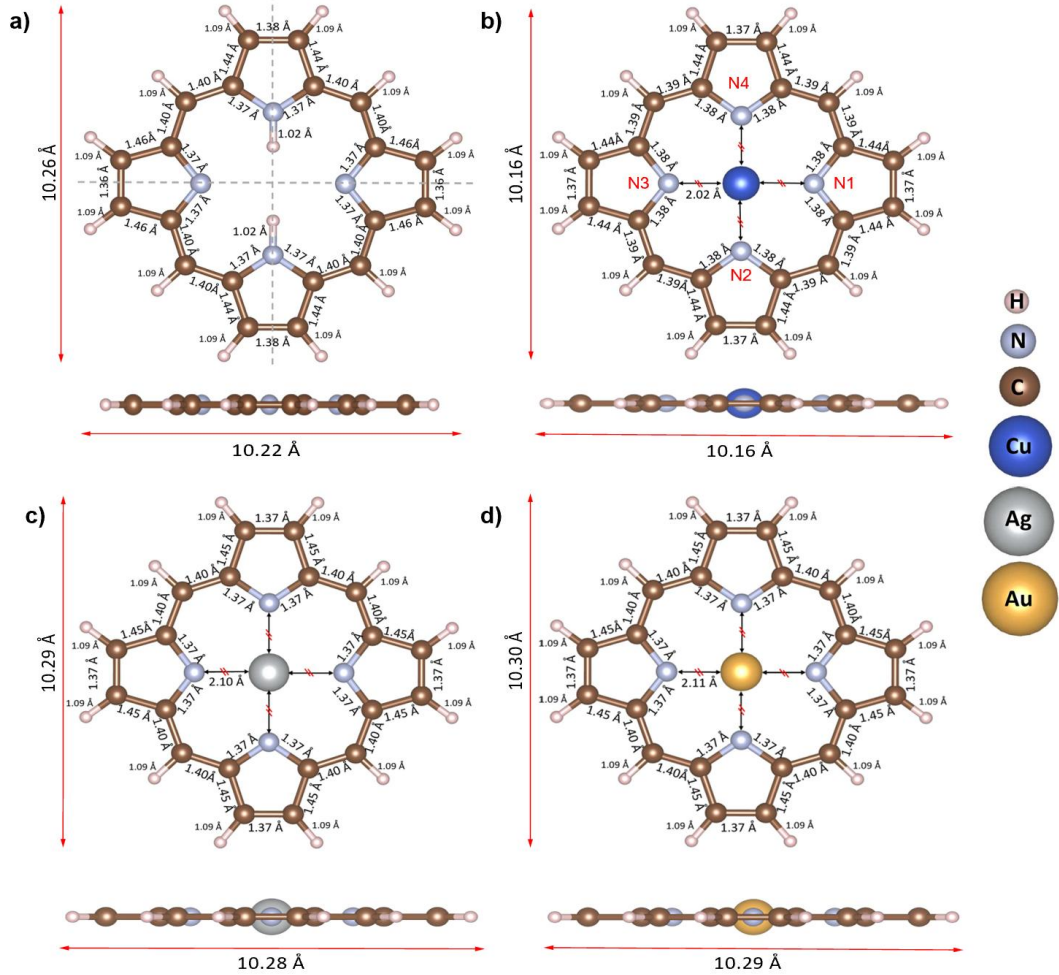
En kararlı DA/b-AsP_(As+P) modelleri ile oluşturulan hibrit yapıların MD simülasyonları 300 K ve 600 K’de, 1 fs aralıklarla, 5 ps için yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre DA/b-AsP_(As+P) hibrit yüzeyleri termal olarak kararlıdır. P tarafından yüzeye yaklaştırıldığında DA molekülü dönmektedir (Şekil 4.16).

4.2 Yalın ve Katkılı Porfin Moleküllerinin Ti₂C Yüzeyi ile Fonksiyonelleştirilmesi

Tezin bundan sonraki kesimlerinde, çalışılan tüm yapılar için hem DFT hem de Hubbard U (DFT+U) parametresi kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ti ve porfin molekülüne katkılanan tüm metallerin d- ve f-orbitallerinin etkisini görebilmek için U parametresi eklenmiştir. Hibrit yapıların DFT yöntemiyle hesaplanan DOS grafikleri “Ekler” bölümünde verilmiştir. Tez kapsamında Hubbard U parametresi ile elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Metal atomlar için hesaplanan U_{eff} değerleri “3.3 Hesaplama Yöntemi” kısmında verilmiştir.

4.2.1 Porfin ve metalloporfin molekülleri ile Ti₂C yüzeyinin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi

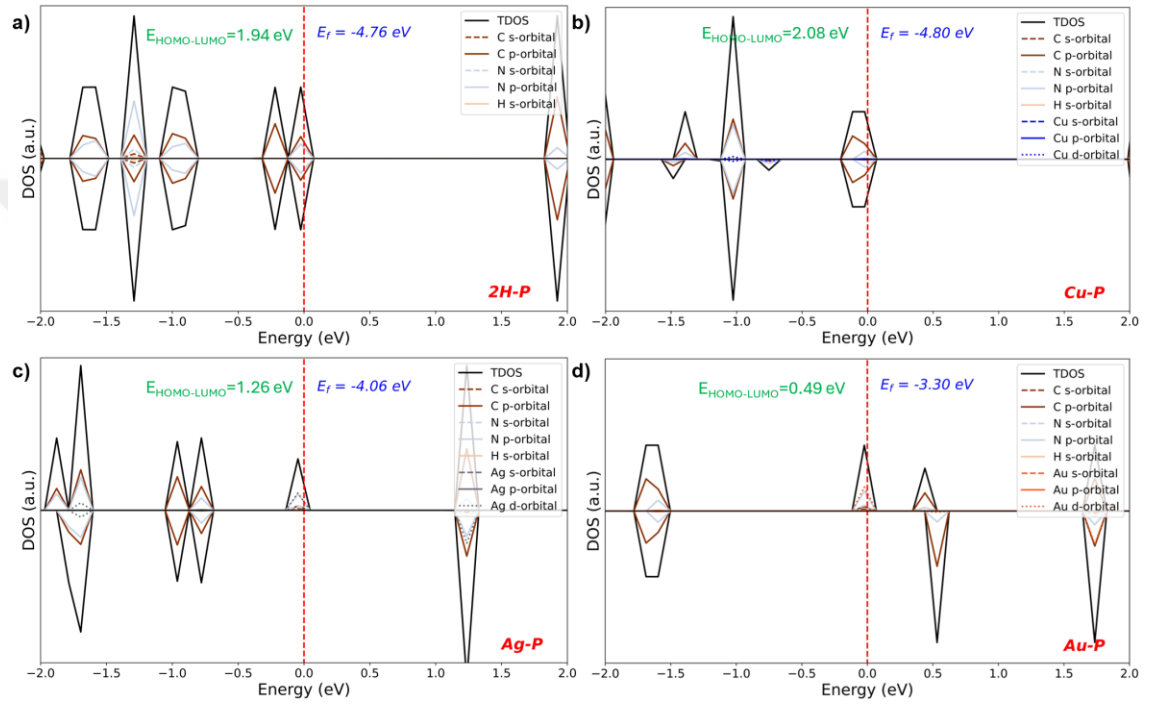
Öncelikle yalın porfin (2H-P) molekülü izole biçimde oluşturularak optimize edilmiştir. Ardından optimize yalın molekülün merkezindeki karşılıklı iki H atomu koparılıp, sırasıyla Cu, Ag ve Au metal atomlarının katkılanmasıyla elde edilen izole metalloporfin molekülleri (sırasıyla Cu-P, Ag-P, Au-P) optimize edilmiştir. Moleküllerin hesaplanan geometrik optimizasyon parametreleri **şekil.4.17.a-d**'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Hesaplanan geometrik optimizasyon parametreleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P

Optimize 2H-P molekülü üzerinde verilen bağ uzunluklarının literatür ile tamamen uyumlu olduğu görülmüştür (Webb ve Fleischer 1965). Molekülleri **şekil.4.17.a**'da görüldüğü gibi, moleküller D_{4h} simetrisine sahiptir. Optimizasyon sonrası metal

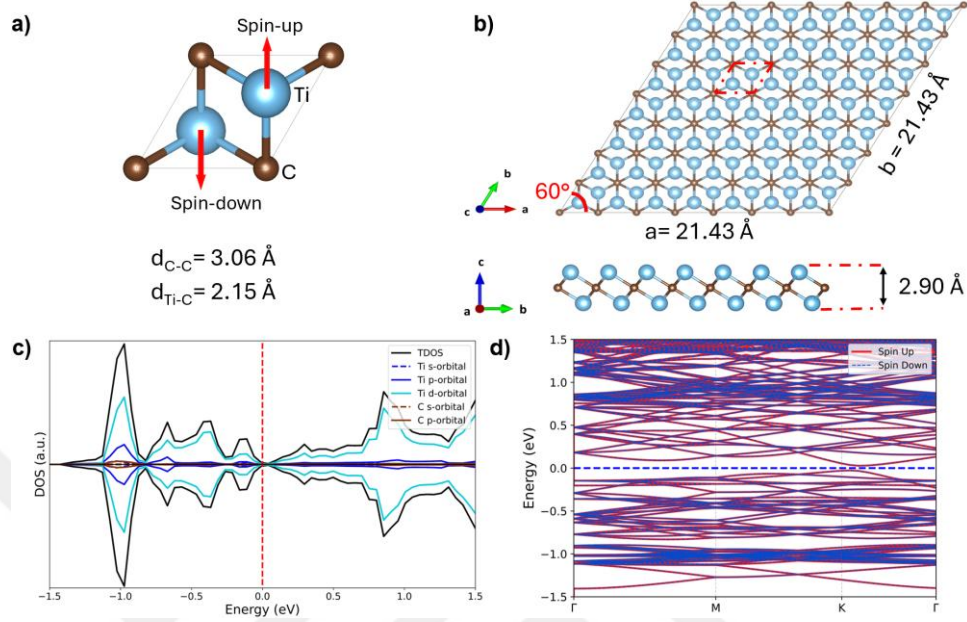
atomları porfin halkasının tam merkezine konumlanmıştır. Moleküllere yandan bakıldığında düzlemsel yapılarını korudukları görülmüştür. Metalloporfin yapılarda metal atom ile N atomu arasındaki uzaklıklar sırasıyla, $d_{\text{Cu-N}} = 2,02 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ag-N}} = 2,10 \text{ \AA}$ ve $d_{\text{Au-N}} = 2,11 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. $2 \text{ \AA}$ civarındaki bu organometalik bağ uzunlukları doğrudan bağlanmayı göstermektedir. Hesaplanan bu parametreler literatür ile tamamen uyumludur (Fu vd. 2022, Ammar ve Badran 2019, Białek vd. 2023).



Şekil 4.18 Optimize izole moleküllerin TDOS ve PDOS grafikleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P

İzole moleküllerin sergilediği elektronik davranışını incelemek üzere DOS hesabı yapılmıştır. Moleküllerin TDOS ve PDOS grafikleri **şekil 4.18**'de verilmiştir. Grafikler üzerinde moleküllerin hesaplanan Fermi enerjileri ve bant aralıkları ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$) verilmiştir. 2H-P molekülünün bant aralığı $1,94 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Yukarı ve aşağı spin yönelimleri simetriktir. Yalın porfine göre Cu-P'nin bant aralığı artmış, Ag-P ve Au-P'nin bant aralığı azalmıştır. Yalın porfine metal atom katkılanması sonucu spin durumlarının simetrisi bozulmuştur. Ag-P ve Au-P için toplam manyetik moment $1 \mu_B$ iken Cu-P için $-1 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Cu-P hariç, metal katkılı moleküllerin Fermi enerjisi artırmıştır. Fermi seviyesi civarında Ag-P ve Au-P için metal atomun d-orbitalleri ile N atomunun p-orbitalleri ile hibritleştiği görülmektedir. Cu-P'de ise 2H-P

molekölü ile benzer bir durum görülmektedir. Cu atomunun Fermi seviyesinde hibritleşmeye bir katkısı olmamıştır.



Şekil 4.19 a) Ti_2C birim hücresi b) (7×7) Ti_2C temiz yüzeyin üstten ve yandan görünümü c) DOS grafiği d) Elektronik bant yapısı (E_f sıfıra çekilmiştir.)

2B antiferromanyetik (AFM) Ti_2C 'nin Şekil 4.19.a'da gösterilen birim hücresi oluşturularak optimize edilmiştir. Ti_2C birim hücresi porfin adsorpsiyonu ile fonksiyonelleştirilmek üzere (7×7) büyütülerek optimizasyonu yapılmıştır. Kullanılan bu yüzeye ait geometrik optimizasyon parametreleri Şekil 4.19. b'de gösterilmiştir. Ti_2C yüzeyi C atomunun üstünde ve altında Ti atomları olacak şekilde üç katlı sandviç şeklinde hetero bir yapıya sahiptir. Yüzey üzerinde kesikli çizgilerle gösterilen hekzagonal birim hücrede, Ti-C bağ uzunluğu 2,15 Å iken, Ti-Ti ve C-C atomları arası mesafe 3,06 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu parametreler önceden yapılan çalışmalarla uyumludur (Wan vd. 2018, Gorkan vd. 2022, Zhao vd. 2014, Huang vd. 2021, Wang vd. 2017, Si vd. 2023).

Büyütülen Ti_2C altaşın sergilediği elektronik özellikleri incelemek üzere DOS hesabı yapılarak Şekil 4.19.c'deki TDOS ve PDOS grafiği çizilmiştir. Elde edilen verilere göre Ti_2C yüzeyi 0,054 eV'lik indirekt bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir ve Fermi enerjisi -2,31 eV'dir. Hubbard U parametresi yokken ise yüzeyin bant aralığı 0,17 eV

olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatür ile uyumludur (Gorkan vd. 2022). DOS grafiğinde Ti atomunun d ve p-orbitaleri ile C atomunun p-orbitalinin tüm enerji skalası boyunca hibritleştiği görülmektedir.

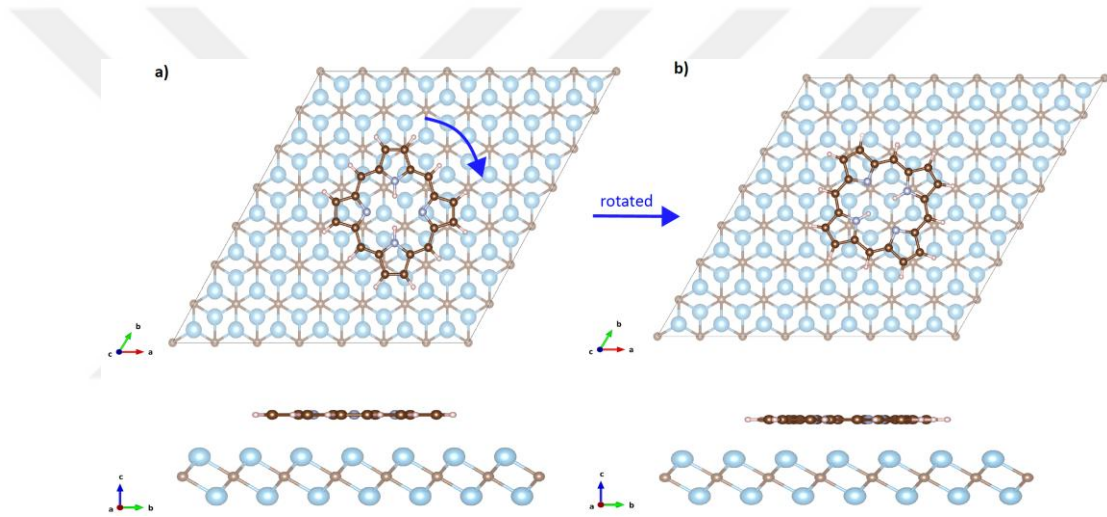
Çizelge 4.5 İki farklı model ile yalın/katkılı porfin moleküllerinin temiz Ti₂C yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün yüzeye en yakın olduğu mesafe, parantez içindeki değerler metal atom ile Ti atomu arasındaki mesafe, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi, parantez içerisindeki değerler adsorpsiyon sonrası metal atom üzerindeki yükün izole moleküle göre değişimi, $\phi_{üst-alt}$: yüzeylerin üst ve alt taraflarının iş fonksiyonu)

Yapı	E_{ads} (eV)	d_{ads} (Å)	E_f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)	$\phi_{üst}$ (eV)	ϕ_{alt} (eV)
2H-P/Ti ₂ C-I	-8,72	1,84	-1,88	-12,00	-3,17	4,01	3,60
Cu-P/Ti ₂ C-I	-9,23	1,89 (2,42)	-1,84	-9,75	-2,93 (-0,39)	3,98	3,57
Ag-P/Ti ₂ C-I	-10,82	1,84 (2,77)	-1,86	-9,03	-3,13 (-0,12)	4,01	3,59
Au-P/Ti ₂ C-I	-9,46	1,82 (2,67)	-1,83	-9,68	-2,94 (-0,19)	3,98	3,58
2H-P/Ti ₂ C-II	-9,09	1,68	-1,85	-11,88	-3,28	3,98	3,58
Cu-P/Ti ₂ C-II	-9,66	1,86 (2,31)	-1,84	-6,80	-2,80 (-0,48)	3,98	3,62
Ag-P/Ti ₂ C-II	-10,53	1,82 (2,94)	-1,81	-6,89	-2,86 (-0,13)	3,98	3,57
Au-P/Ti ₂ C-II	-9,64	1,79 (2,70)	-1,83	-6,93	-2,85 (-0,22)	3,98	3,62
Ti ₂ C Yüzeyi	-	-	-2,31	AFM	-	4,08	4,08

AFM özellikteki Ti atomunun manyetik momenti, Hubbard U parametresiyle 1,22 μ_B , U parametresi yokken ise 0,77 μ_B olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar da literatürle uyumludur (Wan vd. 2018, Gorkan vd. 2022, Lv vd. 2020). Öte yandan literatürde Ti₂C'nin manyetik bir metal olduğunu gösteren çalışmalar da mevcuttur (Zhao vd. 2014, Si vd. 2023, Gao vd. 2016). Ti₂C temiz yüzeyinin iş fonksiyonu (ϕ) 4,08 eV olarak hesaplanmıştır (**Çizelge 4.5**). Literatürde ϕ değerinin 3,98 eV ile 4,67 eV arasında değiştiği görülmektedir (Thomas ve Asle Zaeem 2021, Özcan ve Biel 2023, Gan vd. 2023, Khazaei vd. 2015). Sonuçlardaki bu farklılıkların sebebi simülasyonlarda kullanılan parametre ve yöntemin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.2 Porfin moleküllerinin Ti₂C yüzeyi üzerine adsorpsiyonu

Yalın/katkılı (Cu, Ag, Au) porfin moleküllerinin halkalı yapısı Ti₂C yüzeyine paralel olacak şekilde, **şekil 4.20**'de gösterildiği gibi iki farklı modelde oluşturulmuştur. *Model-I*'de molekülün köşeleri alttaşın kenarlarına doğru yönelirken, *model-II*'de molekülün köşeleri alttaşın köşegenlerine doğru yönelmiştir. Molekül iki modelde birbirine göre 45° döndürülmüş şekilde konumlandırılmıştır. *Model-I*'de molekülün merkezi üstteki Ti atomlarının üzerine ve *model-II*'de Ti atomları arasındaki boşluğa gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Başlangıç konfigürasyonları oluşturulan yapılarda molekül yüzeyden ~2,6 Å mesafeden bırakılarak geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.



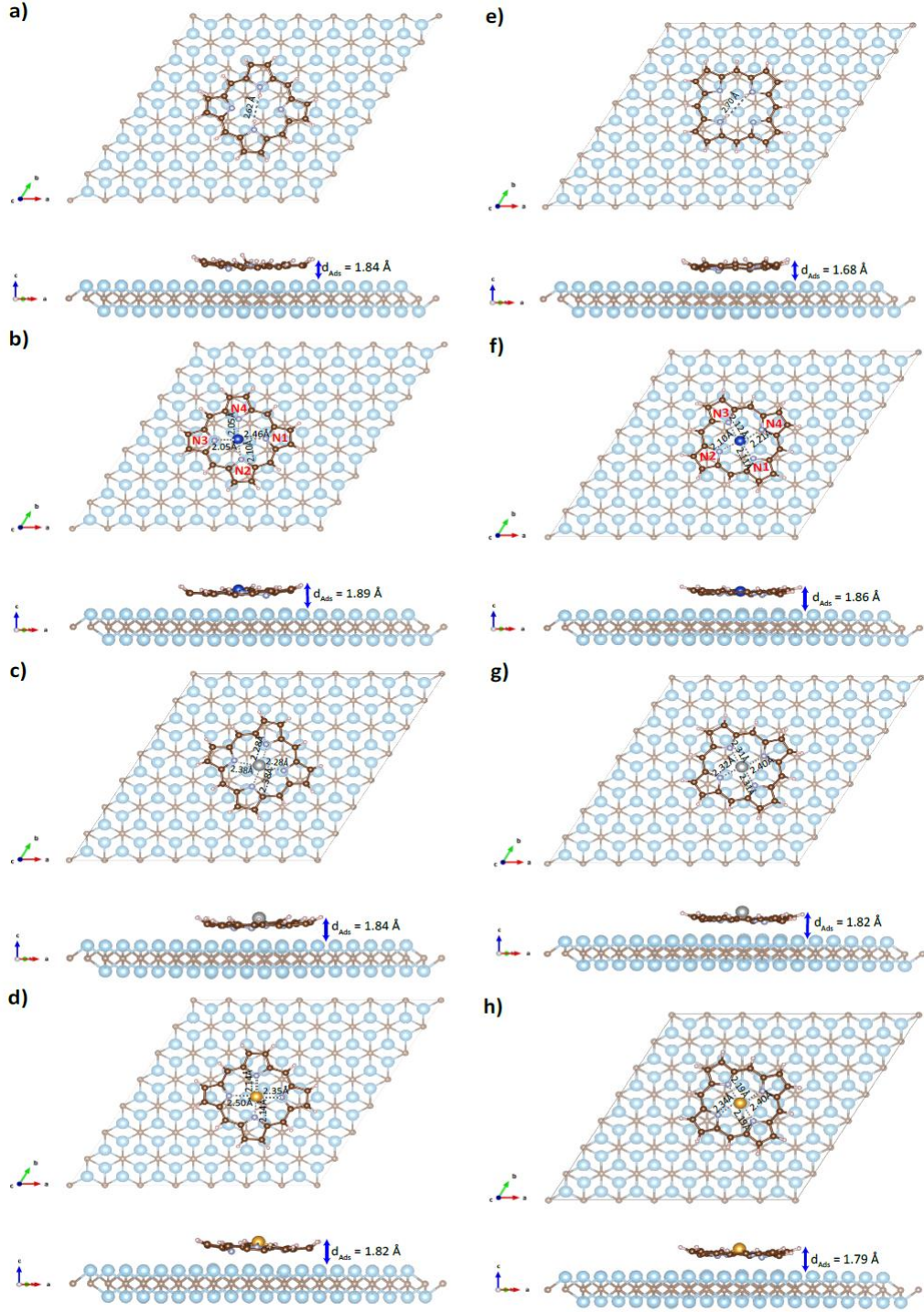
Şekil 4.20 Porfin moleküllerinin Ti₂C yüzeyindeki başlangıç konfigürasyonları a) *Model-I* b) *Model-II*

Hibrit yüzeylerin optimizasyon sonrası konfigürasyonları **şekil 4.21**'de gösterilmiştir. Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P olacak şekilde sistematik olarak **(a-d)** arası *model-I* ve **(e-h)** arası *model-II* olarak verilmiştir. Optimize metalloporfin yapıların metal atomu, yüzeyin Ti atomunun üzerinden boşluğa doğru kaymıştır. Bunun sebebi metal ile Ti atomu arasında oluşan itici etkileşimdir. Adsorpsiyon sonrası tüm hibrit yüzeyler için hesaplanan parametreler **çizelge 4.5**'te verilmiştir.

Optimizasyon sonrası tüm moleküllerin pirol halkası kısmında bulunan H atomlarının yüzeyden yukarı doğru, halkanın en dışındaki C atomlarının ise bükülmek üzere konumlandığı görülmektedir. Tüm moleküllerin düzlemsel yapısı bozulmuştur.

Ag-P ve Au-P moleküllerinde metal atom molekül düzleminden yukarı doğru itilmişken, 2H-P ve Cu-P'de metal atomu, molekül düzlemi seviyesine daha yakındır. *Model-I*'de sadece Ag-P molekülü optimizasyon sonrası bir miktar dönmüştür. Ayrıca, *model-II*'deki metalloporfinler optimizasyondan sonra büyük ölçüde başlangıç yönelimlerini korurken, 2H-P'de belirgin bir dönme gözlenmektedir. Ayrıca metal-N mesafesinin simetrisi bozulmuş ve bu mesafeler molekül üzerinde kesikli çizgilerle **şekil 4.21**'de gösterilmiştir. Aynı molekülün metal-N bağ uzunluğu modellerde birbirinden farklı değerde hesaplanmıştır. Bunun sebebi arayüz etkileşiminin farklı olmasıdır ve daha sonra ELF hesaplamalarında ortaya konmuştur. O halde molekülün yüzey üzerinde farklı yönde konumlanması bile, yapısal ve elektronik parametrelerin oldukça değişmesine neden olmaktadır.

Adsorpsiyon mesafesi, molekülün yüzeye en yakın N atomu ile yüzeyin N atomuna en yakın üst Ti atomu arasındaki dik mesafe ölçülerek hesaplanmıştır. **Çizelge 4.5**'te d_{ads} değerlerine bakıldığında, modeller arasında büyük bir değişiklik olmamakla birlikte, *model-I*'de moleküllerin adsorpsiyon mesafelerinin *model-II*'ye göre daha büyük olduğu görülmektedir (**Şekil 4.21**). En büyük fark ~%9,5 ile 2H-P molekülünde görülmüştür. Literatürde 2H-P molekülünün adsorpsiyon mesafesi Au(111) üzerinde 2,34 Å- 2,39 Å arasında (Mielke vd. 2015), Cu(111) ve Ag(111) üzerinde sırasıyla 2,40 Å ve 2,89 Å'dir (Müller vd. 2016). 2H-P molekülü Ti_2C yüzeye diğer alttaşlardan daha yakın mesafeden tutunmuştur. Metalloporfinlerde ise metal atomun yarıçapı ($r_{Au} > r_{Ag} > r_{Cu}$) ile ters orantılı bir şekilde (Cu>Ag>Au) adsorpsiyon mesafesi değişmektedir. Çizelgede parantez içinde verilen metal atomun kendisinin yüzeydeki Ti atomuna uzaklığında ise aynı durum söz konusu değildir. Çünkü metal atom adsorpsiyon sonrası hem molekülün simetrisini bozmuş hem de alttaş aşağı doğru büküldüğü için Ti atomu daha aşağıya itilmiştir (**Şekil 4.21**). Yine de her iki model için de d_{ads} değeri en küçük olan Cu ve en büyük olan Ag atom katkılı olandır.

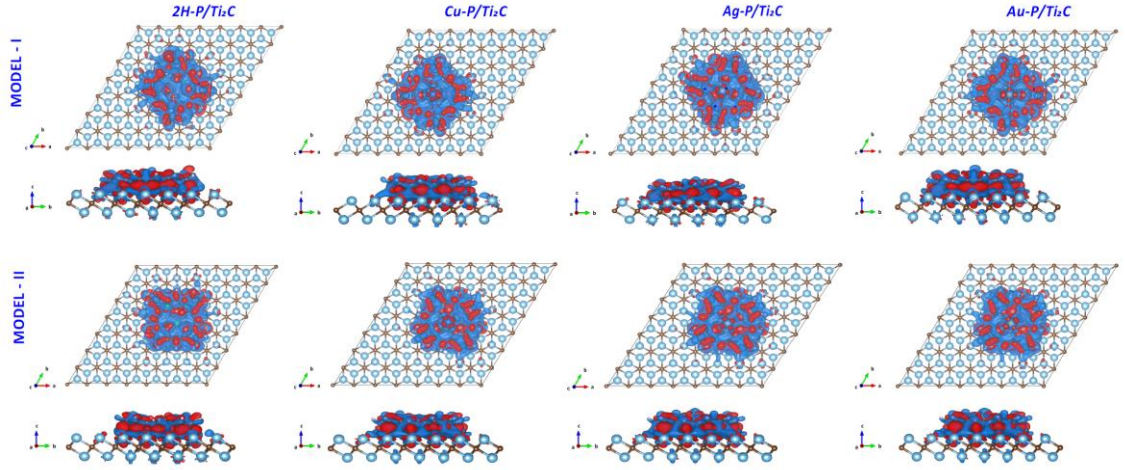


Şekil 4.21 Ti_2C yüzeyi üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerinin adsorpsiyon parametreleri sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P, ve Au-P (a-d) *Model-I* (e-h) *Model-II*

Adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}) molekül ve alttaş arasındaki etkileşimin ne kadar güçlü olduğunu ve oluşturulan sistemlerin ne kadar kararlı olduğunu karşılaştırma fırsatı sunar. Oluşturulan hibrit yapıların hesaplanan E_{ads} enerjileri **çizelge 4.5**'te verilmiştir.

Tüm yapıların adsorpsiyon enerjisi negatif değerdedir. Bu da gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. 2H-P/Ti₂C yapısının E_{ads} değeri, *model-I* ve *model-II* için sırasıyla -8,72 eV ve -9,09 eV olarak hesaplanmıştır. Aynı molekül için literatürde Cu(111) ve Cu(110) yüzey üzerinde sırasıyla -4,03 eV ve -3,47 eV olarak verilmiştir (Duncan vd. 2019, Dyer vd. 2011). Müller'in çalışmasında ise Cu(111) ve Ag(111) yüzey üzerinde -2,60 eV ve -3,15 eV olarak hesaplanmıştır (Müller vd. 2016). Cu-P/Ti₂C yapısının E_{ads} değeri *model-I* ve *model-II* için sırasıyla -9,23 eV ve -9,66 eV olarak hesaplanmıştır. Aynı Cu-P molekülünün Cu(111) yüzey ile adsorpsiyonu ile yapılan bir çalışmada, E_{ads} -4,26 eV olarak hesaplanmıştır (Duncan vd. 2019). Elde edilen bulgular hem 2H-P'nin hem de Cu-P'nin Ti₂C yüzeye Cu(110) ve Cu(111) yüzeylerinden daha sıkı bağlandığını ve daha kararlı olduğunu göstermektedir. Her iki modelde de 2H-P ile oluşturulan yapıların E_{ads} değeri metalloporfin ile oluşturulan yapılardan daha küçüktür. Her iki modelde de en yüksek değere sahip olan -10,82 eV ve -10,53 eV değerleri ile Ag-P/Ti₂C hibrit yapılarıdır. O halde yüzeye en iyi adsorbe olan molekül Ag-P'dir.

E_{ads} değerlerinin yüksek olması, kullanılan moleküller ile Ti₂C yüzeyi arasındaki bağın kimyasal bir bağ olduğunu göstermektedir. Bunu irdelemek amacıyla **çizelge 4.5**'te molekülün net yükündeki değişim ($\Delta\rho$) değerleri hesaplanarak, hibrit yapıların **şekil 4.22**'de yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri çizilmiştir. $\Delta\rho$ değeri, molekül ile alttaş arasındaki yükün nereden nereye transfer olduğu gösterir. 2H-P/Ti₂C'nin her iki modeli de en fazla yük transferine sahiptir ve yönü alttaştan moleküle doğrudur. $\Delta\rho$ değeri *Model-I* ve *model-II* için sırasıyla -3,17 e⁻ ve -3,28 e⁻ olarak hesaplanmıştır. Metalloporfinler arasında ise her iki modelde de Ag-P/Ti₂C yapılarının yük transferi en fazladır ve yüzeyden moleküle doğrudur. Ancak *model-II*'de değerler birbirine daha yakındır. Tüm yapılarda verilen (-) değer moleküldeki elektron sayısının artışı göstermektedir. Metalloporfin yapılardaki tüm metal atomları da elektron almıştır (**Çizelge 4.5**'te parantez içindeki değerler). **Şekil 4.22**'deki yük yoğunluğu farkı izoyüzeylerinde görüldüğü gibi yük alışverişi molekül ve alttaş arasındaki tüm bölgeye yayılmıştır. Bu da E_{ads} değerlerinin büyük olmasını desteklemektedir.

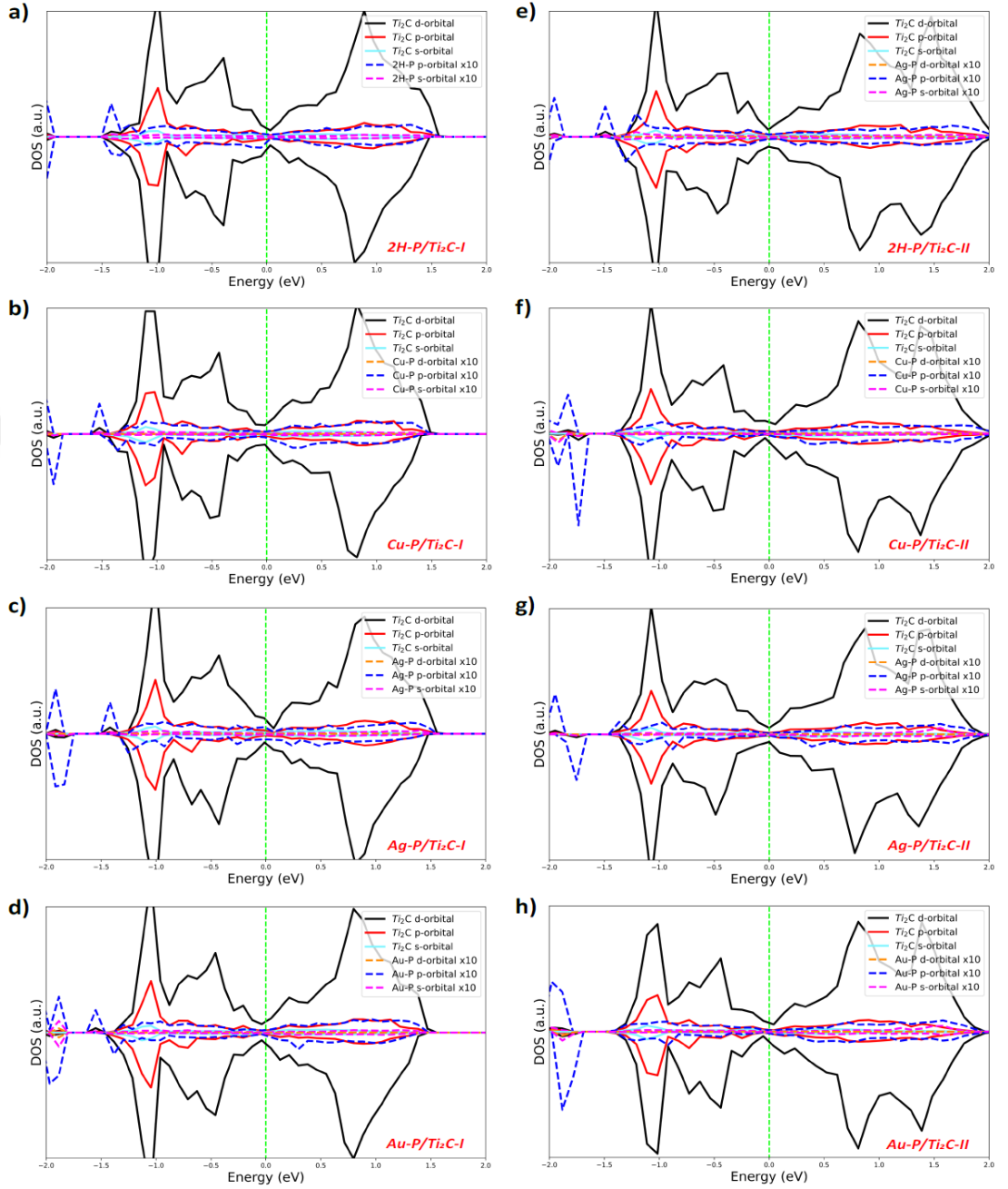


Şekil 4.22 Ti_2C yüzeyi üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerinin *model-I* ve *model-II* için yük yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (Kırmızı (mavi) renk yük birikimini (boşalmasını) temsil etmektedir.)

Moleküllerin Ti_2C yüzeye adsorplanması ile oluşan hibrit yapıların elektronik durumları da değişmiştir. **Çizelge 4.5**'te, **şekil 4.18**'de verilen izole porfin moleküllerinin E_f değerlerinin arttığı görülmektedir. Yüzey ve molekül arasındaki etkileşim **şekil 4.23**'te sunulan PDOS grafikleri ve **şekil 4.22**'de yük yoğunluk farkı izoyüzeylerinden de açıkça görülmektedir. Metal atomların adsorpsiyona katkısını gözlemleyebilmek için PDOS grafiğinde, metalin orbital katkıları 10 kat büyütülerek verilmiştir. Molekül en çok alttaşın en üst katmanındaki Ti atomlarıyla etkileşmiştir. Mavi ile verilen yük boşalma bölgesi, hem moleküle hem de alttaşa yayılmıştır. Alttaş üzerinde daha çok üst katmanındaki Ti atomlarının üst ve alt kenarlarında yük boşalması görülürken, molekülde metal atomun alt ve üst kısmının yanı sıra, C-C ve bazı C-H bağlarının olduğu kısımlarda görülmüştür.

PDOS grafiklerinde Fermi seviyesi civarında hibritleşmeye en çok katkı yüzeydeki Ti atomunun p- ve d-orbitallerinden ve molekülün p-orbitalinden gelmektedir. Yük birikme bölgeleri de daha çok bu orbitaller üzerinde gerçekleşmiştir. Ayrıca **şekil 4.22**'de yapılara üstten bakıldığı durumlarda metal atomların merkezinde yük biriktiği de görülmektedir. Ancak alttaşa atom sayısı fazla olduğu için bu etki PDOS grafiğinde görülememiştir. PDOS grafiğinde kesikli çizgilerle verilen molekül katkısına bakıldığında ise enerji ekseni boyunca hibritleşmeye p-orbitalinin katkısının olduğu

görülmektedir. Tüm adsorbe modeller metalik karakter sergilemektedir, temiz Ti_2C yüzeyin yarıiletken özelliği değişmiştir.



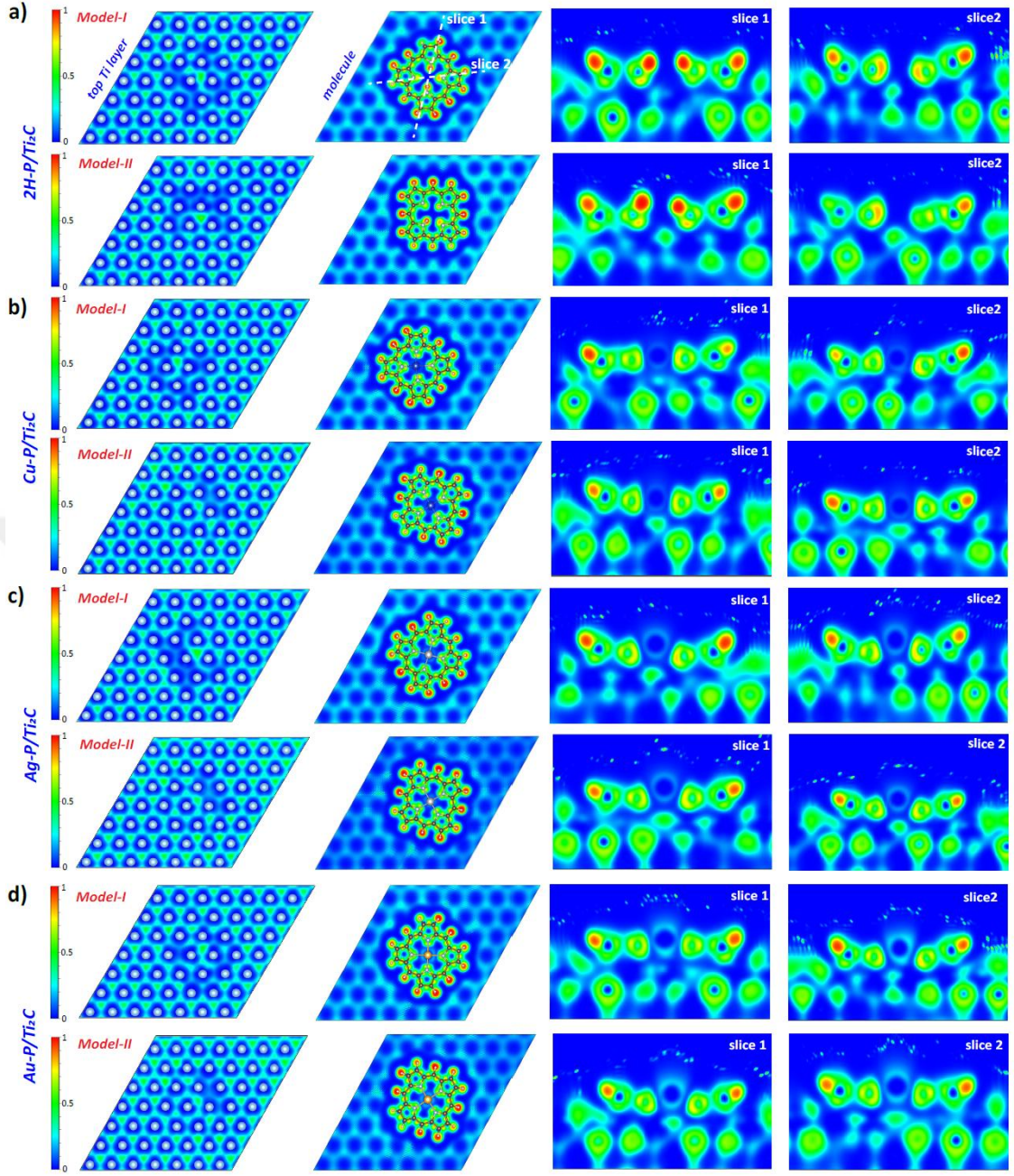
Şekil 4.23 Ti_2C yüzeyi üzerine yalın/katkılı porfin (sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P, ve Au-P) moleküllerinin PDOS grafikleri (a-d) *Model-I* (e-h) *Model-II*

Ayrıca PDOS grafiklerinde yukarı ve aşağı yönlü spinler antisimetriktir. Bu da AFM Ti_2C yüzeyin, porfin molekülü adsorpsiyonu ile ferromanyetik (FM) özellik kazandığını göstermektedir. **Çizelge 4.5**'te verilen manyetik moment (μ) değerleri de bunu kanıtlamaktadır. 2H-P molekülü için modelin (*I* ya da *II*) değişiminin μ değerine pek bir

etkisi olmamasına rağmen, metalloporfinlerde *model-I* değerleri *model-II* değerlerinden daha yüksektir. O halde metalloporfin ile oluşturulan hibrit yapıların μ değeri, molekülün yüzey üzerindeki oryantasyonuna bağlıdır.

Yalın/katkılı porfin molekülleri ile alttaşın arasındaki etkileşimi daha iyi kavrayabilmek için elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) hesabı yapılmıştır (**Şekil 4.24**). Bu yöntemle her bir metal atomunun yüzeyle olan etkileşimi hakkında daha detaylı bilgi alınabilir ve aradaki bağın türü incelenebilmektedir. **Şekil 4.24**'teki ilk iki sütun en üstteki Ti katmanı ve molekülün görüntüleridir. Son iki sütun, **şekil 4.24.a**'da molekül üzerinde kesikli çizgilerle gösterildiği gibi, yapıyı yüzey normali boyunca kesen dilimlerin görüntüleridir.

ELF değerleri, renk skalasında 0-1 aralığına göre normalize edilmiştir. Renk olarak da maviden kırmızıya doğru bir geçiş ile temsil edilmiştir. Kırmızıya (1'e) yakın renkler arada güçlü bir kovalent bağı olduğunu, yeşilimsi renkler (0,5 civarı) arada elektron delokalizasyon olduğunu, metalik bağ ya da paylaşılan elektron yoğunluğunu ve son olarak 0,5'in altındaki değerler (mavi) ise zayıf van der Waals ya da bağ yapmayan bölgeleri temsil etmektedir. İlk sütunda verilen en üst Ti atomlarının elektron dağılımına bakıldığında, atomlar arası yeşilimsi renktedir. Metal atomlar arasında ~0,5 gibi bir değerde elektron gazı gibi bir süreklilik bölgesi oluşmuştur. Tam molekülün altına denk gelen bölgelerde bu homojenlik bozulmuştur. Bu da **çizelge 4.5**'te verilen alttaştan moleküle yük transferi olduğunu kanıtlamaktadır. İkinci sütunda verilen molekül düzleminde ise C ve H atomları üzerinde güçlü kovalent bağa işaret eden kırmızı bölgeler bulunmaktadır. Metal ve N atomları lokalize olmamasına rağmen, metal atomlarının etrafındaki yeşil renk, metallerin porfin yapısına iyonik bağ ile tutunduğunu gösterir.

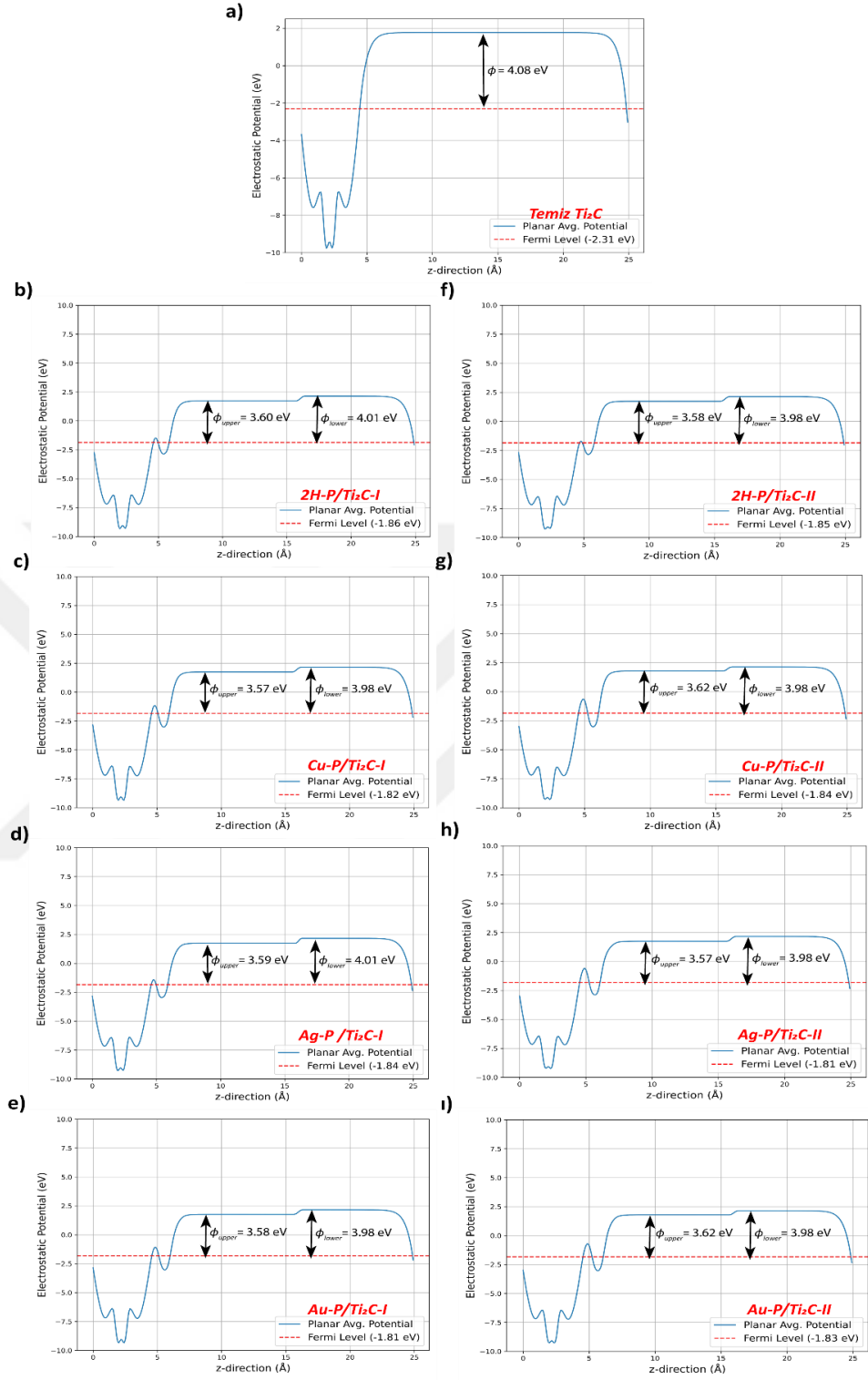


Şekil 4.24 Her iki model için de hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P

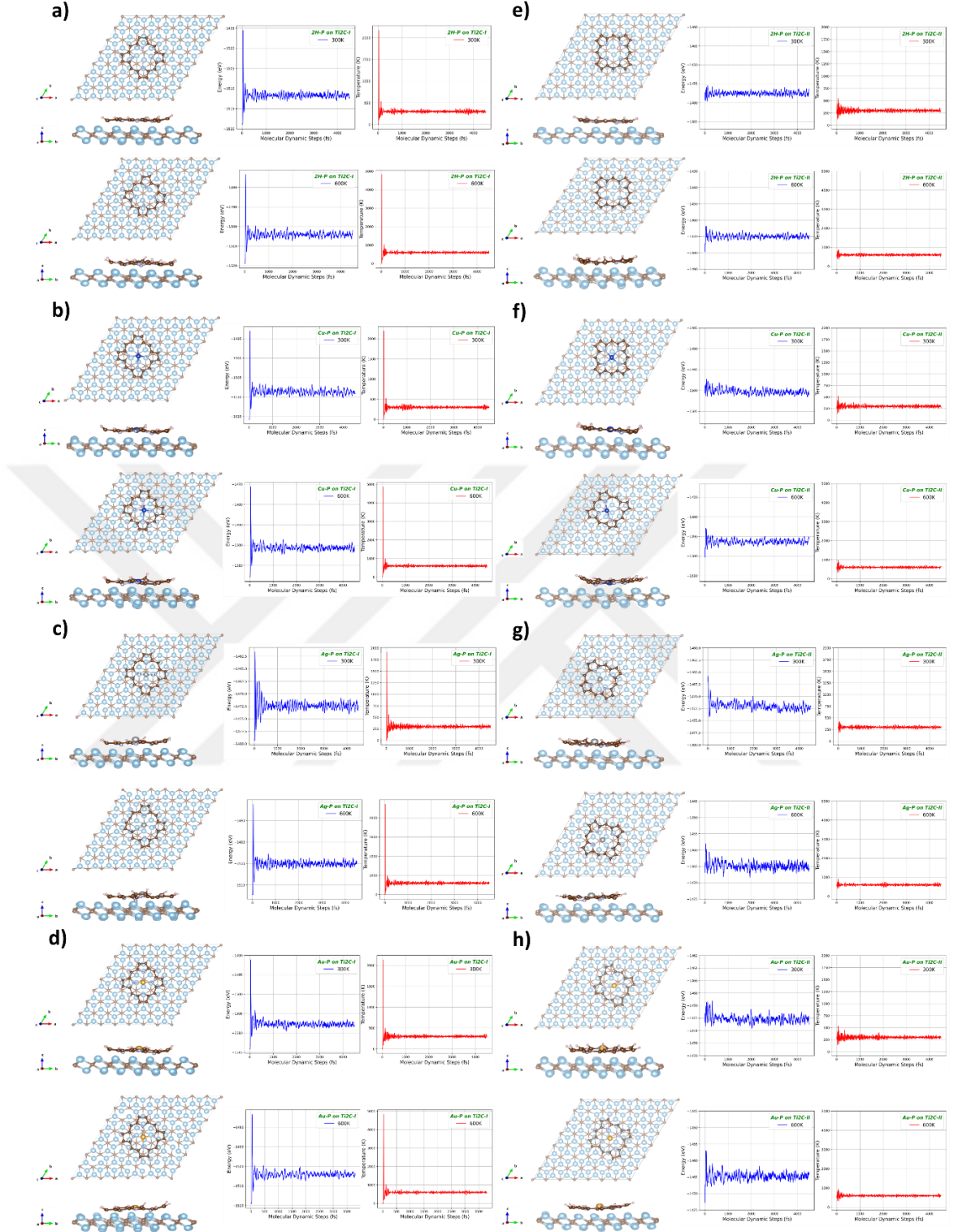
Özellikle molekül ile en üstteki Ti atomları arasında yer alan bölgedeki bağın türünü irdeleyebilmek için üçüncü ve dördüncü sütundaki iki farklı oryantasyonla görseller elde edilmiştir. Bu dilimler, molekülün C ve alttaşın Ti atomlarının sarı renkte yani, zayıf kovalent karakterde elektron paylaşımı yapıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar **şekil 4.22**'de verilen Ti-C arasındaki yük dağılımları ve DOS grafikleri ile de uyumludur. Modeller arasında Ti-C arası en çok elektron paylaşımı *model-II*'de 2H-P

ile oluşturulan yapıdadır. **Çizelge 4.5**'te $\Delta\rho$ değeri de 2H-P için *model-II*'de daha büyüktür. Metalloporfinlerde ise *model-I* konfigürasyonlarında elektron paylaşımı daha fazladır ve $\Delta\rho$ değeri de bunu kanıtlamaktadır.

Teknolojik olarak önemli malzemelerin iş fonksiyonunun (ϕ) yüzey modifikasyonu ile ayarlanabilmesi, malzemelerin çeşitli elektronik uygulamalarda potansiyelinin olduğunu gösteren önemli bir parametredir (Thomas ve Asle 2021, Özcan ve Biel 2023, Khazei vd. 2015, Yusupov vd. 2023, Ozdemir vd. 2024). Bu amaçla oluşturulan porfin/metalloporfin yapıların Ti_2C yüzeyine adsorpsiyonunun ϕ hesaplamaları yapılmış ve tüm değerler **çizelge 4.5**'te verilmiştir. **Şekil 4.25.a**'da temiz yüzeyin iş fonksiyonu hem $\phi_{\text{üst}}$ hem de ϕ_{alt} için 4,08 eV olarak hesaplanarak gösterilmiştir. Elde edilen bu değer literatürdeki değerlerle uyumludur (Özcan ve Biel 2023, Gan vd. 2013, Khazei vd. 2015, Gohri vd. 2024). Yüzeye porfin moleküllerinin adsorplanması iş fonksiyonunda genel olarak bir azalmaya sebep olmuştur. Özellikle $\phi_{\text{üst}}$ için ~0,5 eV kadar bir azalma söz konusudur. Ayrıca elde edilen bulgular iş fonksiyonunun molekülün oryantasyonundan bağımsız olduğunu da göstermektedir. Hibrit yapılarıdaki elektrostatik potansiyelin z eksenini boyunca değişimi de **şekil 4.25**'te verilmiştir. İlk bakışta, yüzeyden moleküle yük transferi nedeniyle içe doğru bir dipol oluşması ve böylece iş fonksiyonunun artması beklenir. Ancak adsorplanan moleküllerin kenarlarındaki H atomları molekül düzlemine göre yukarı doğru eğimlidir ve toplam yük akışı yüzeyden moleküle doğru gerçekleşse de H atomlarındaki kısmi yük pozitifdir. Adsorpsiyon sonrası her molekülün H atomlarındaki toplam yük azalma değerleri sırasıyla *model-I* ve *model-II* için 2H-P: +2,02 e⁻ / +2,01 e⁻, Cu-P: +1,35 e⁻ / +1,32 e⁻, Ag-P: +1,40 e⁻ / +1,32 e⁻ ve Au-P: +1,33 e⁻ / +1,32 e⁻'dir. Negatif yükler daha çok altağa yakın olan molekülün alt kısımlarında toplanmıştır. Z-ekseni boyunca molekülde oluşan yük boşalma ve birikme bölgeleri sebebiyle toplam elektron transferinin neden olduğu dipolü azaltan bir dipol oluşur. Böylece üst kısımdaki iş fonksiyonu azalır. Benzer bir durum Leung vd.'nin 2003'te yapmış oldukları çalışmada da detaylı bir şekilde verilmiştir. Aynı şekilde Panigrahi vd.'nin 2023'te yapmış oldukları çalışma da açıkça ϕ 'deki değişimin sadece yük transfer yönüne bağlı olmadığını, aynı zamanda molekül polarizasyonu da güçlü bir şekilde ilişkili olduğu gösterilmiştir.



Şekil 4.25 İş fonksiyonu (ϕ) çizimleri a) Temiz Ti_2C yüzey (b-e) Model-I için porfin/ Ti_2C yapıları (f-i) Model-II için porfin/ Ti_2C yapıları



Şekil 4.26 Tüm porfin/Ti₂C yapılarının (sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P, ve Au-P için) 300 K ve 600 K için MD simülasyonları (a-d) *Model-I* (e-h) *Model-II*

Adsorpsiyon sonrası ortaya çıkan iş fonksiyonundaki bu değişim, bazı dedeksiyon sensör uygulamalarında ve yüzey modifikasyon mekanizmalarında kullanılabilir (Yong vd. 2022). Ayrıca, organik molekül modifiyeli tek katmanlı arayüzler, çevre dostu olmaları nedeniyle, elektron mikroskopları, X-ışını türü görüntüleme ve tıbbi ekipman gibi düşük işlevli malzemeler gerektiren uygulamalarda önemli malzemeler olabilir (Gorkan vd. 2022). Bu nedenle, elde edilen bulgular gösteriyor ki porfin/Ti₂C tek katmanlı yapılar iş fonksiyonu modülasyonu için iyi birer aday olabilir. Ayrıca, **çizelge 4.5**'teki porfin/Ti₂C yapılarının ϕ değerleri arasındaki farklar küçük olsa da, bu durum farklı metal türlerinin daha ince ayar için kullanılabilirliğinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

Tüm hibrit yapıların kararlılığını test etmek için, Ti₂C yüzeyindeki her molekül için 300 K ve 600 K'de 1 fs aralıklarla 4,5 ps boyunca MD simülasyonu gerçekleştirilmiştir. MD simülasyonları sonrasında elde edilen nihai yapısal modeller ve bu simülasyonlar sırasında enerji ve sıcaklığın zamana bağlı değişimleri **şekil 4.26**'da gösterilmiştir. Yapısal deformasyon gözlenmemesi ve sıcaklık ve enerji dalgalanmalarının da oldukça küçük olması, bu hibrit yapıların 300 K ve 600 K civarında termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.

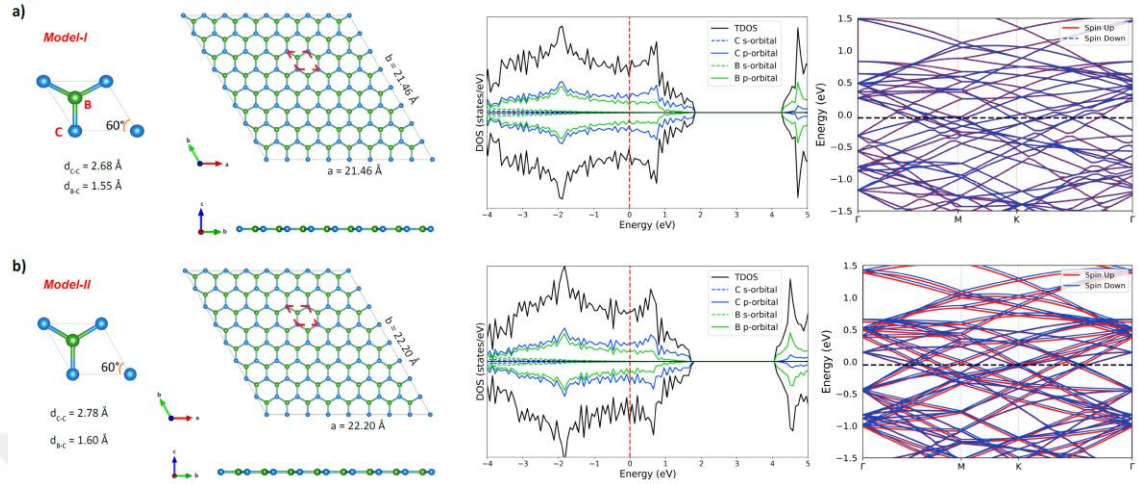
4.3 Yalın ve Katkılı (Cu, Ag, Au) Porfin Moleküllerinin Kusursuz ve %3 Gerinimli BC Yüzeyleri ile Fonksiyonelleştirilmesi

Bu kesimde, Ti₂C alttaşı üzerinde de çalışılan yalın ve katkılı (Cu, Ag, Au) porfin moleküllerinin, BC tek katmanlı yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Buradaki fark, alttaşı üzerine gerinim uygulanarak, adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiştir.

4.3.1 Kusursuz ve gerinimli BC yüzeylerinin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi

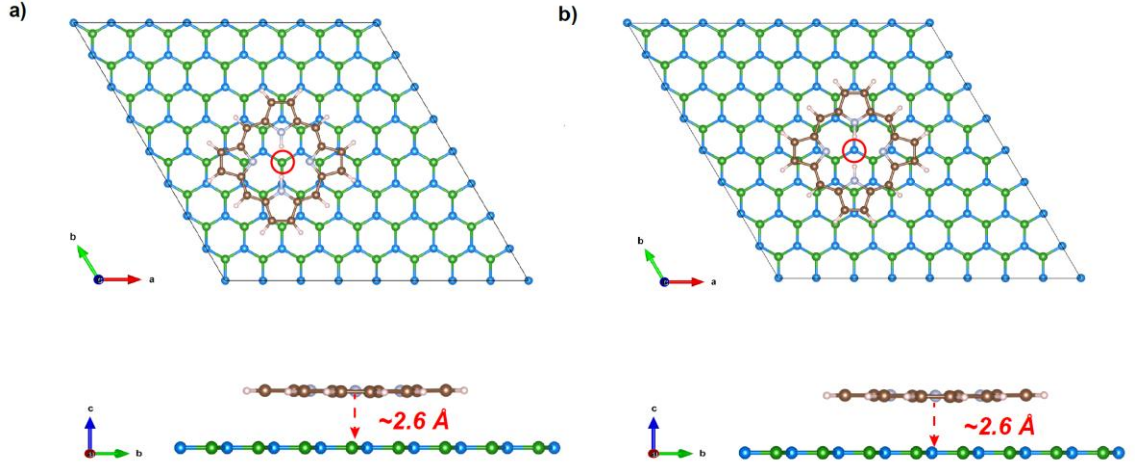
Şekil 4.27.a'da verilen BC birim hücresi oluşturularak geometrik optimizasyonu yapılmıştır. Optimize birim hücrenin C-C atomları arası mesafe 2,68 Å, B-C bağ

uzunluğu 1,55 Å ve $\widehat{CBC} = 120^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu sonuçlar literatür ile uyumludur (Kaderoglu vd. 2021, Mishra vd. 2020).



Şekil 4.27 Optimize BC birim hücre ve (8x8) alttaşların optimizasyon parametreleri, TDOS/PDOS grafikleri ve elektronik bant yapısı a) Kusursuz BC yüzeyi (*Model-I*) b) %3 gerinimli BC yüzeyi (*Model-II*)

Porfin adsorpsiyonu için birim hücre (8x8) büyütülmüş, elde edilen 2B yüzeyin optimizasyon parametreleri $a = b = 21,46 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır (*Model-I*). BC yüzeyine üstten bakıldığında hekzagonal, yandan ise düzlemsel bir yapıda olduğu görülmektedir. Kusursuz BC birim hücresine $\vec{a}$ ve $\vec{b}$ eksenleri boyunca %3 gerinim uygulanarak optimize edilmiştir (Şekil 4.27.b). Birim hücrenin C-C atomları arası mesafe 2,78 Å ve B-C bağ uzunluğu 1,60 Å olarak hesaplanmıştır. Bu optimizasyon parametreleri de literatür ile uyumludur (Yeganeh vd. 2020). Benzer şekilde birim hücre (8x8) büyütülerek %3 gerinimli BC yüzeyi elde edilmiştir. Elde edilen gerinimli yüzeyin optimizasyon parametreleri $a = b = 22,20 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır (*Model-II*). Oluşturulan iki BC yüzeyin elektronik özelliklerini incelemek için DOS hesabı yapılmıştır. Şekil 4.27.a,b’de verilen TDOS ve PDOS grafikleri incelendiğinde, her iki yüzeyin de metalik karakterde olduğu görülmektedir. Kusursuz yüzey non-manyetik iken, %3 gerinimli yüzeyin manyetik özellik kazandığı görülmektedir. Çünkü gerinimli yüzeyin spinleri antisimetriktir. Kusursuz BC yüzeyin ϕ değeri 5,81 eV, gerinimli yüzeyin ise 5,84 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Kusursuz yüzey üzerine %3’lük bir gerinim uygulandığında, yapının iş fonksiyonu değeri artmış ve manyetik özelliği değişmiştir.



Şekil 4.28 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin *model-I* ve *model-II* yüzeyler üzerindeki başlangıç konfigürasyonları a) Molekülün merkezi (metal atom) B atomu üzerinde b) Molekülün merkezi (metal atom) C atomu üzerinde

4.3.2 Porfin moleküllerinin kusursuz ve gerinimli BC yüzeyleri üzerine adsorpsiyonu

BC tek katmanlı yüzeyi B ve C atomlarının hekzagonal olarak birbirine bağlanmasıyla oluştuğundan, porfin molekülünün merkezinin B ya da C atomu üzerinde olmasının elektronik yapıyı etkileyeceği düşünülerek **şekil 4.28.a**'daki gibi molekülün merkezi B atomu üzerine ve **şekil 4.28.b**'deki gibi C atomu üzerine gelecek şekilde başlangıç konfigürasyonları oluşturulmuştur. Başlangıçta molekül yüzeyden $\sim 2,6$ Å mesafeden bırakılarak geometrik optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Model-I ve *model-II* alttaşılar üzerine porfin adsorbe edilmesiyle oluşturulan hibrit yüzeylerinin optimizasyon sonrası konfigürasyonları sırasıyla **şekil 4.29** ve **şekil 4.30**'da verilmiştir. Sistematik olarak **(a-d)** molekülün merkezi B atomu üzerinde **(e-h)** molekülün merkezi C atomu üzerinde olacak şekildedir. Adsorpsiyon sonrası her iki modelde de porfinler yüzeydeki B atomu üzerinde kalırken, *model-II* yüzeyinde C atomu üzerindeki porfinlerin merkezinin (metal atomunun) bir miktar kaydığı gözlenmiştir. Bunun sebebi metal ile C atomu arasında oluşan itici etkileşimdir. Adsorpsiyon sonrası *model-I* ve *model-II* yüzeyleri için hesaplanan tüm parametreler **çizelge 4.6**'da verilmiştir.

Çizelge 4.6 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin kusursuz (*model-I*) ve %3 gerinimli (*model-II*) BC yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün yüzeye en yakın olduğu mesafe, parantez içindeki değerler metal atom ile tam altındaki B/C atomu arasındaki mesafe, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişim, parantez içerisindeki değerler adsorpsiyon sonrası metal atom üzerindeki yükün izole moleküle göre değişimi. $\phi_{\text{üst-alt}}$: yüzeylerin üst ve alt taraflarının iş fonksiyonu)

	Yapı	E_{ads} (eV)	d_{ads} (Å)	E_f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)	ϕ_{alt} (eV)	$\phi_{\text{üst}}$ (eV)
<i>Model-I</i>	2H-P/B	-3,08	3,28	-3,64	0	+0,82	4,92	4,71
	Cu-P/B	-2,40	3,37 (3,06)	-3,81	0	+0,89 (-0,13)	4,90	5,02
	Ag-P/B	-3,42	3,40 (3,13)	-3,86	NM	+0,76 (-0,17)	5,65	4,46
	Au-P/B	-4,38	3,29 (3,16)	-3,98	NM	+0,89 (-0,23)	5,76	4,77
	2H-P/C	-2,90	3,28	-4,32	0	+0,50	5,75	5,36
	Cu-P/C	-3,03	3,28 (2,84)	-3,81	-1,01	+0,89 (-0,13)	4,90	5,02
	Ag-P/C	-3,24	3,37 (3,03)	-2,96	-0,29	+1,32 (-0,17)	3,83	4,36
	Au-P/C	-4,40	3,18 (3,38)	-3,66	0	+1,40 (-0,23)	4,82	4,27
Kusursuz BC Yüzey		-	-	-4,83	NM	-	5,81	5,81
<i>Model-II</i>	2H-P/B	-1,74	3,26	-3,57	0	+0,85	4,86	4,26
	Cu-P/B	-1,83	3,24 (3,25)	-4,27	1,02	+0,56 (-0,01)	5,45	5,17
	Ag-P/B	-2,00	3,35 (3,38)	-4,15	-0,32	+0,85 (-0,12)	5,38	4,92
	Au-P/B	-2,95	3,35 (3,47)	-3,67	NM	+0,78 (-0,21)	5,28	4,62
	2H-P/C	-1,71	3,28	-4,64	NM	+0,60	5,34	5,86
	Cu-P/C	-1,82	3,24 (3,21)	-4,12	-1,03	+0,57 (-0,01)	5,72	4,71
	Ag-P/C	-1,98	3,38 (3,36)	-4,01	0	+0,80 (-0,12)	5,67	4,56
	Au-P/C	-2,94	3,36 (3,41)	-4,05	0	+0,93 (-0,21)	5,80	4,70
%3 Gerinimli BC Yüzey		-	-	-4,89	0	-	5,84	5,84

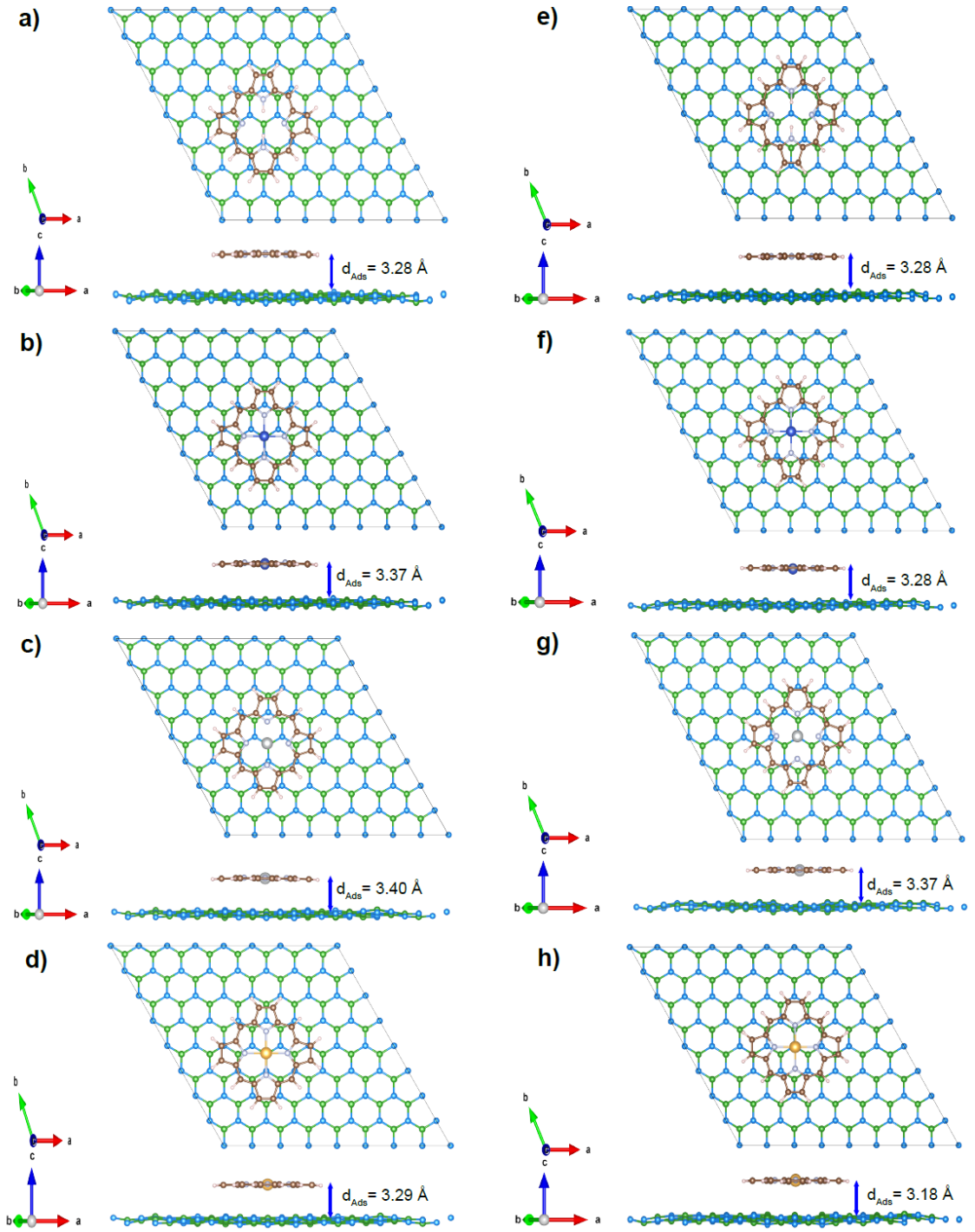
Moleküllerin yüzeye adsorpsiyon mesafesi ölçülürken yapıya $\vec{a}$ 'dan (yandan) bakıldığında molekülün yüzeye en yakın atomu ile yüzey arası dik mesafe ölçülmüştür.

Çizelge 4.6'da d_{ads} sütununda parantez içerisinde verilen değerler, metal atomunun tam altında bulunan alttaştaki atoma dik uzaklığı ölçülerek hesaplanmıştır. Her iki model için 2H-P molekülünün adsorpsiyon mesafesi *model-II-B* (3,26 Å) hariç 3,28 Å olarak hesaplanmıştır. O halde yalın molekülün adsorpsiyon mesafesinin, merkezinin B ya da C atomu üzerinde bulunmasından etkilenmediği söylenebilir. Literatürde 2H-P molekülünün adsorpsiyon mesafesi Au(111) üzerinde 2,34 Å - 2,39 Å arasında iken (Mielke vd. 2015), Cu(111) ve Ag(111) üzerinde sırasıyla 2,40 Å ve 2,89 Å'dir (Müller vd. 2016). Ti_2C 'de ise yüzeye daha yakından tutunmuştur (**Çizelge 4.5**). Metalloporfinler B atomu üzerinden yüzeye yaklaştırıldığında ise *model-I*'de

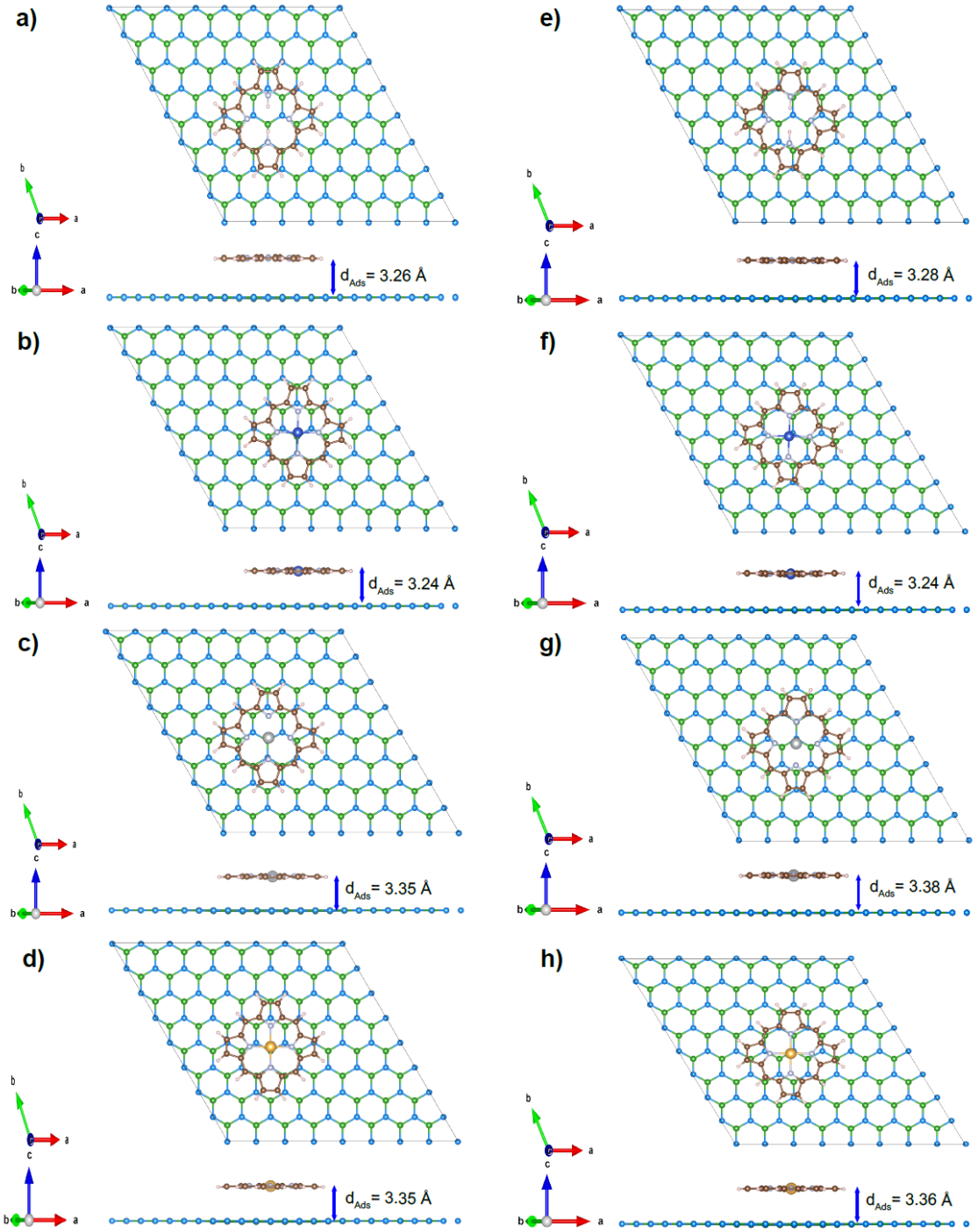
adsorpsiyon mesafelerinin *model-II*'ye göre daha büyük olduğu görülmektedir (Au-P hariç). *Model-I* için yüzeye en yakın metalloporfin Au-P/C iken, *model-II*'de Cu-P/B ve Cu-P/C olmuştur. *Model-II* ile oluşturulan hibrit yapıların adsorpsiyon mesafeleri, porfin merkezinin B ya da C üzerinde olmasından çok etkilenmemiştir. Metal atomların yüzeye olan dik uzaklıkları incelendiğinde ise atomların yarıçapları ile orantılı olarak arttığı (sırasıyla Au>Ag>Cu) görülmüştür.

BC alttaş ile oluşturulan hibrit yapıların adsorpsiyon enerjisi (E_{ads}) değerlerinin tamamı negatif olduğundan, ekzotermik oldukları ve tutunma reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. 2H-P/B ve 2H-P/C yapılarının E_{ads} değerleri *model-I* için sırasıyla -3,08 eV ve -2,90 eV, *model-II* için ise -1,74 eV ve -1,71 eV olarak hesaplanmıştır. 2H-P için literatürde Cu(110) ve Cu(111) yüzey üzerinde sırasıyla -3,47 eV ve -4,03 eV olarak verilmiştir (Dyer vd. 2011, Duncan vd. 2019). Müller'in çalışmasında ise Cu(111) ve Ag(111) yüzey üzerinde -2,60 eV ve -3,15 eV olarak hesaplanmıştır (Müller vd. 2016). Cu-P/B ve Cu-P/C yapılarının E_{ads} değerleri *model-I* için sırasıyla -2,40 eV ve -3,03 eV, *model-II* için ise -1,83 eV ve -1,82 eV olarak hesaplanmıştır. Aynı Cu-P molekülünün Cu(111) yüzey ile adsorpsiyonu ile yapılan bir çalışmada, E_{ads} -4,26 eV olarak hesaplanmıştır (Duncan vd. 2019). O halde 2H-P ve Cu-P moleküllerinin BC üzerine adsorpsiyon enerji değerleri Cu(110), Cu(111), Ag(111)'e ve hatta bu tez çalışmasında hesaplanan Ti_2C 'den (*model-I* ve *model-II* için sırasıyla 9,23 eV ve -9,66 eV) çok daha küçüktür. *Model-I*'deki 2H-P/B hariç E_{ads} değeri metalloporfinlerden daha küçüktür. Adsorpsiyon enerjileri de *model-I* hariç atom yarıçaplarıyla orantılı olarak artmaktadır ($r_{Au} > r_{Ag} > r_{Cu}$). Tüm konfigürasyonlar arasında Au-P molekülü ile oluşturulan yapıların adsorpsiyon enerjisi en büyüktür. O halde BC alttaş ile oluşturulan en kararlı hibrit yapılar Au-P ile oluşturulan yapılardır. E_{ads} değeri en büyük olan *Model-I*'in Au-P/C en kararlı yapıdır.

E_{ads} değerleri, molekül ile alttaş arasında kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Bu değerler Ti_2C modellerine göre daha küçüktür (**çizelge 4.5**). Aradaki bağın irdelenmesi amacıyla **çizelge 4.6**'da yük yoğunluğu farkı ($\Delta\rho$) değerleri hesaplanmıştır. Tüm yapılarda molekül üzerindeki yük değerinin pozitif (+) olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29 *Model-I* için adsorpsiyon konfigürasyonları sırasıyla, 2H-P/B, Cu-P/B, Ag-P/B, ve Au-P/B molekülleri için (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde

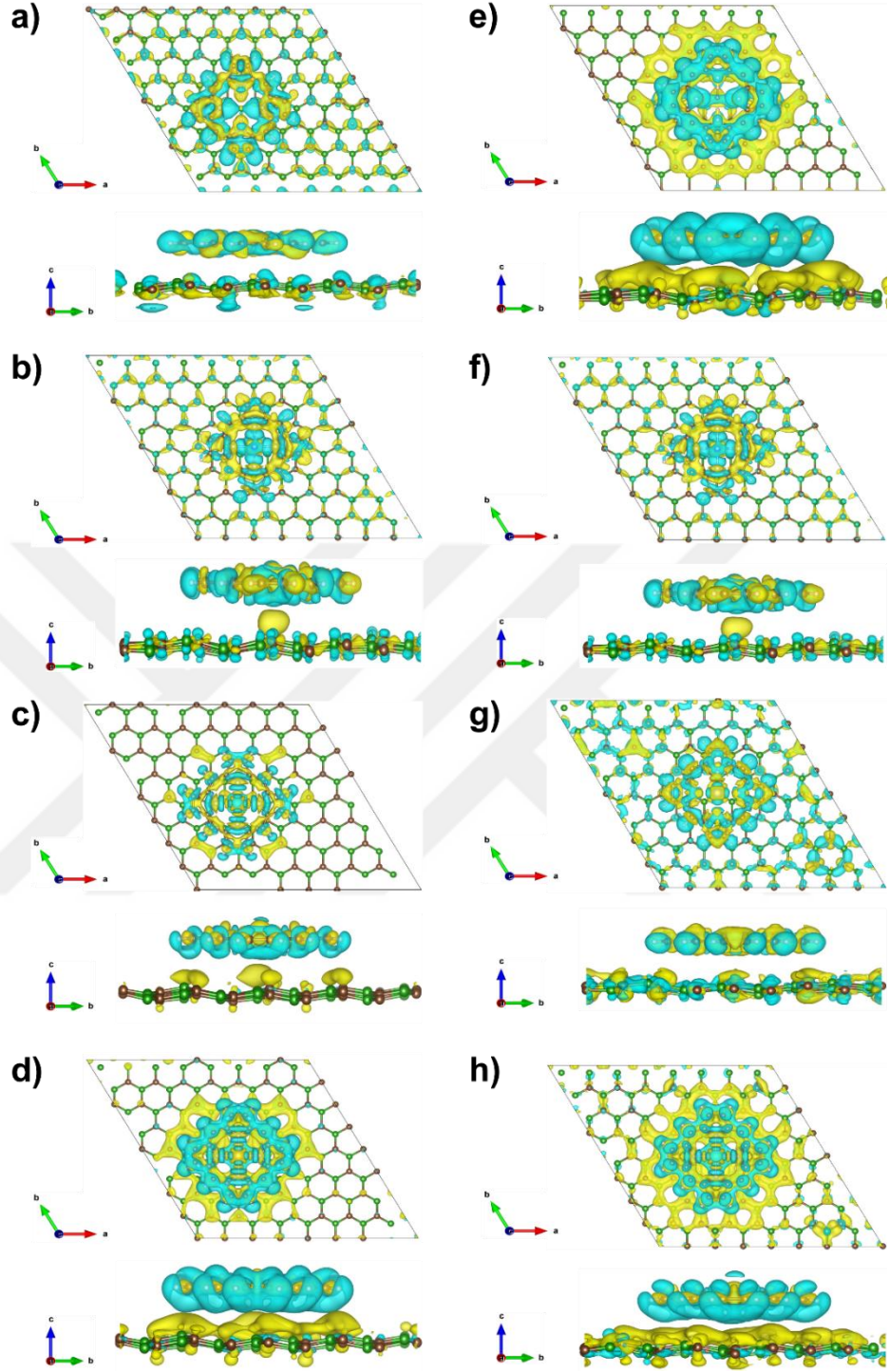


Şekil 4.30 *Model-II* için adsorpsiyon konfigürasyonları sırasıyla 2H-P/B, Cu-P/B, Ag-P/B, ve Au-P/B molekülleri için (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde

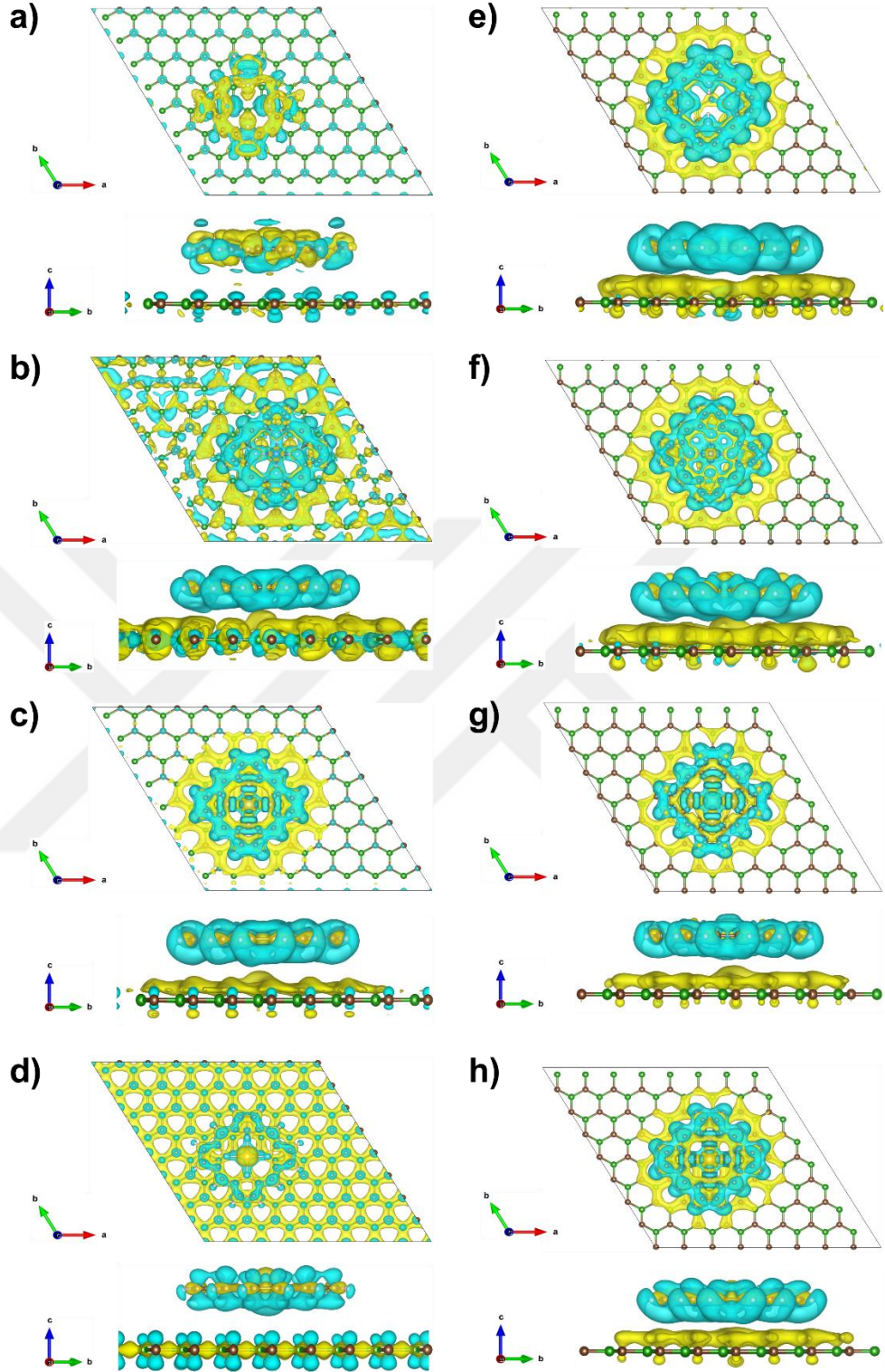
Ti₂C'nin aksine, BC altaşıta molekülden yüzeye elektron transfer olmuş ve molekül üzerindeki toplam yük pozitif olmuştur. Tüm modellerde moleküller donör özellik sergilemişlerdir. Transfer edilen yük miktarları da Ti₂C'ye göre oldukça düşüktür. Merkezi C atomu üzerindeki 2H-P'nin her iki modelde de yük transferi daha azdır. Metalloporfinlerde ise en çok yük geçişi *model-I*'de Au-P/C'ye aittir, onu da Ag-P/C takip etmektedir. Her iki modelde de C tarafından yaklaştırıldığında yarıçapla orantılı olarak aktarılan yük miktarı artmıştır. Ayrıca metalloporfin yapıların B ya da C üzerinde olması üzerindeki yük miktarını etkilememiş, tamamı elektron almıştır. Yük geçişlerinin küçük olması da E_{ads} değerlerinin küçük olmasını desteklemektedir.

Yüzey ve molekül arasındaki yük transferini detaylı olarak görebilmek için **şekil 4.31** ve **şekil 4.32**'de verilen yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri çizilmiştir. Her iki modele yandan bakıldığında, moleküller üzerindeki mavi yoğunluğun fazla olması, moleküldeki yük boşalmasını, altaşlar üzerindeki sarı renk ise yüzeylerdeki yük birikimini göstermektedir. **Çizelge 4.6**'da *model-I* için en fazla yük geçişi +1,40 e⁻ ile Au-P/C yapısındadır. Altaşın üzerindeki yük artışı, **şekil 4.31.h**'de yüzey üzerinde biriken sarı renkli elektron yoğunluğu ile de görülmektedir. Benzer şekilde *model-II*'deki en fazla yük geçişi Au-P/C modelindedir ve altaşa geçen +0,93 e⁻lik yük artışı **şekil 4.32.h**'de yüzey üzerindeki sarı renkli elektron yoğunluğu ile görülebilmektedir. Her iki model için de Au-P/C konfigürasyonunda yüzeye en fazla yük transferi olmuştur.

Metalloporfinler arasında yüzeye en az yük geçişi ise +0,56 e⁻ ile *model-II*'deki Cu-P/B modeline aittir. Modele ait yük yoğunluğu farkı izoyüzeylerine bakıldığında (**Şekil 4.32.b**) yüzey üzerindeki sarı bölgenin az olması da bu durumu desteklemektedir. Ayrıca adsorpsiyon mesafesinin çok büyük olduğu, Ag-P/B-I (**Şekil 4.31.c**) ve *model-II*'de C atomu üzerindeki tüm yapıların (**Şekil 4.32.e-h**), yüzeyin molekülden uzak kısımlarında herhangi bir yük yoğunluğunun olmadığı da görülmektedir.



Şekil 4.31 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin *Model-I* için adsorpsiyonunun yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde (Sarı (mavi) renk yük birikimini (boşalmasını) temsil etmektedir.)



Şekil 4.32 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin Model-II için adsorpsiyonunun yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri (a-d) merkezi B atomu üzerinde (e-h) merkezi C atomu üzerinde (Sarı (mavi) renk yük birikimini (boşalmasını) temsil etmektedir.)

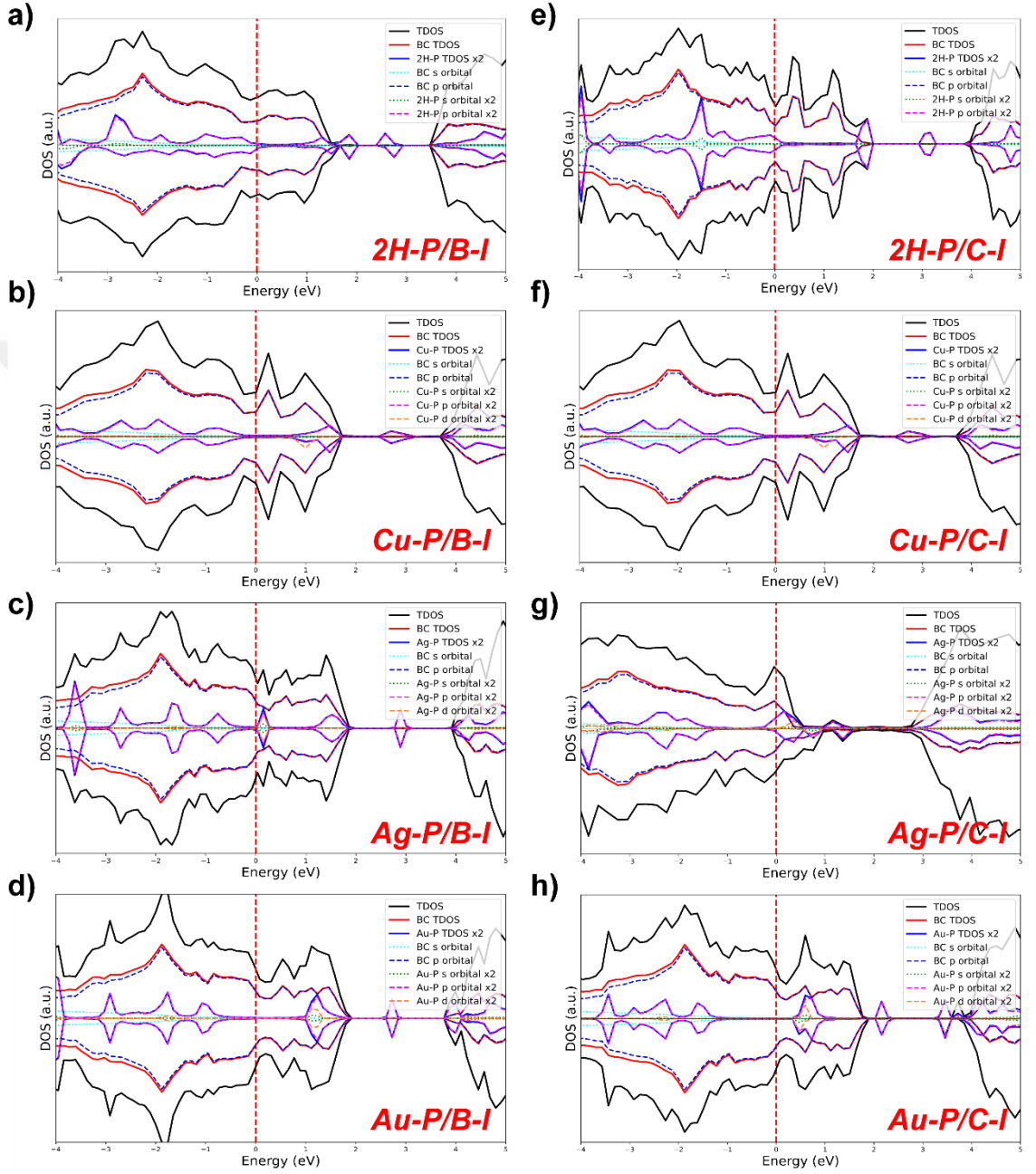
Porfinlerin kusursuz ve %3 gerinimli BC yüzeylere adsorplanması ile oluşan tüm hibrit yapıların elektronik durumlarındaki değişimi incelemek için DOS hesabı yapılmıştır. *Model-I*'in TDOS ve PDOS grafikleri **şekil 4.33**'te, *model-II*'nin ise **şekil 4.34**'te verilmiştir. Özellikle metal atomların katkısını görebilmek için PDOS grafiğinde DOS eğrileri 2 kat büyütülerek verilmiştir. **Çizelge 4.6**'da hibrit yapıların E_f değerleri temiz yüzeylere göre artmıştır. **Şekil 4.33-34**'te verilen her iki modelin DOS grafiğinde de Fermi seviyesinde p-orbitalinin, -1 eV ve daha düşük enerji değerlerinde, metal atomların hibritleşmeye katkısı vardır.

Her iki model üzerine porfin molekülünün adsorplanması, yüzeylerin metalik karakterini etkilememiştir. Porfin adsorpsiyonu sonrasında, non-manyetik *model-I* alttaşı için 2H-P/B, Cu-P/B ile Cu-P/C, Ag-P/C, Au-P/C hibrit yüzeyler manyetik özellik kazanmışlardır (**Şekil 4.33**). DOS grafiklerinde yukarı ve aşağı yönlü spinler antisimetriktir. Manyetik *Model-II* için ise Au-P/B ile 2H-P/C hibrit yüzeyler non-manyetik özellik kazanmışlardır (**Şekil 4.34**). Bu modellerin de DOS grafiklerinde yukarı ve aşağı yönlü spinleri simetriktir. **Çizelge 4.6**'de verilen manyetik momentleri de bunu desteklemektedir. μ sütununda, manyetik olup sıfır olan değerler, çok zayıf manyetik momente sahiptirler. Tüm konfigürasyonlarda değerlik bandı ile iletim bandı arasında ~ 2 eV civarında yeni spin durumları oluşmuştur. Bu da hibrit yapıların spintronik uygulamalar için iyi birer aday olduğunu göstermektedir.

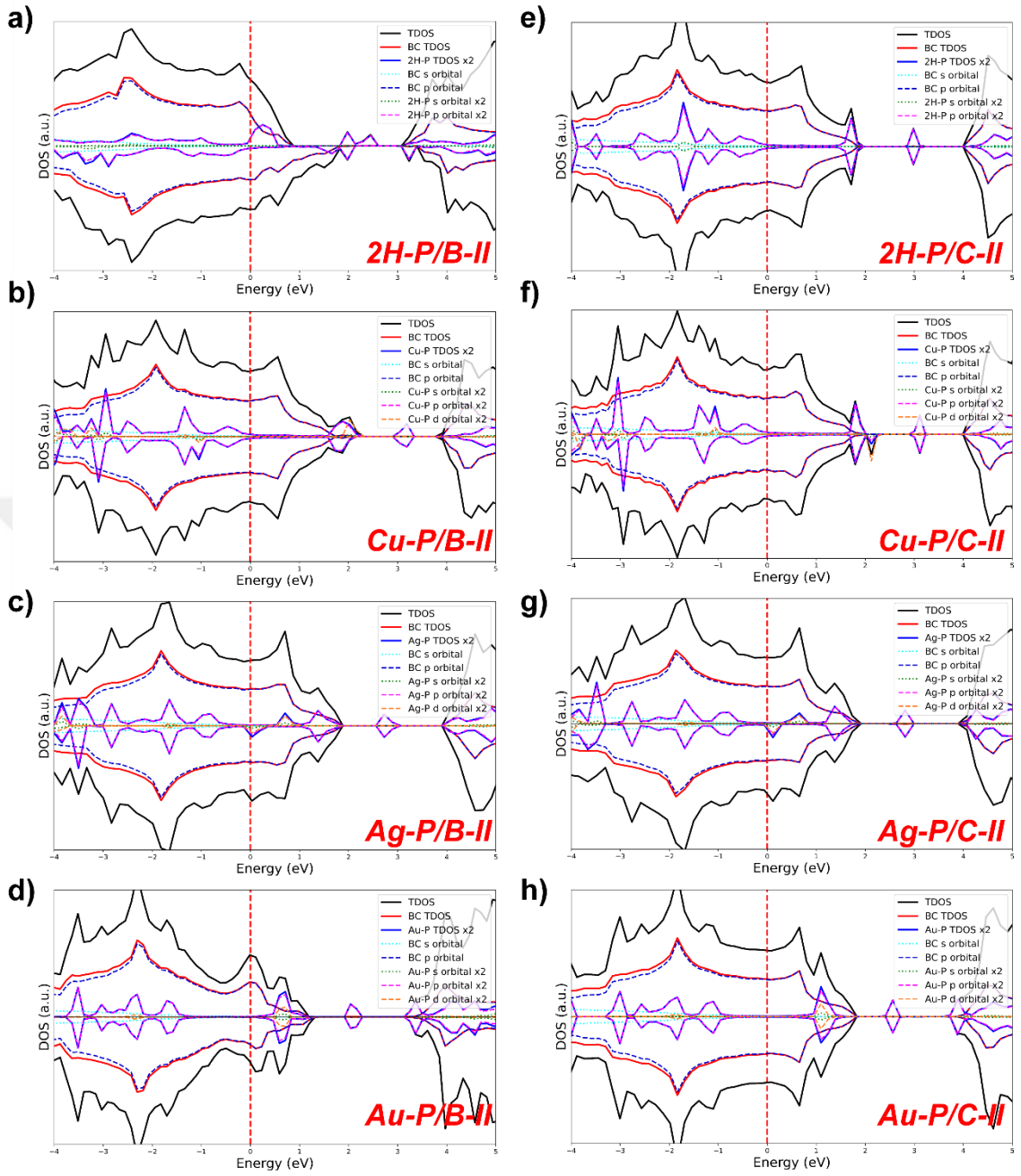
Yalın/katkılı porfin molekülleri ile BC alttaşlar arasındaki etkileşimin türünü daha iyi kavrayabilmek için ELF hesabı yapılmıştır. *Model-I* için bulgular **şekil 4.35** ve *model-II* için **şekil 36**'da verilmiştir. İlk iki sütun yüzeye paralel düzlemlerden sırasıyla BC alttaşların ve molekülün görüntüleridir. Son iki sütun, **şekil 4.35.a** ve **şekil 4.36.a**'da kesikli çizgilerle gösterildiği gibi, yapıyı yüzey normali boyunca kesen dilimlerin görüntüleridir.

Model-I için **şekil 4.35**'te ilk sütunda verilen kusursuz BC'ye ait atomların elektron dağılımında, porfin merkezindeki metal atomun tam altına gelen bölge ve molekülün dışındaki bölgelerde yeşilimsi bölgeler vardır. Bu bölgelerde $\sim 0,5$ gibi bir değerde elektron delokalizasyonu görülmektedir. Tam molekülün altına denk gelen bölgeler

mavi renktedir, zayıf vdW bağı oluşmuştur. Bu da molekülden yüzeye geçen yük transferinin alttaşın kenar kısımlarına doğru dağıldığını göstermektedir.



Şekil 4.33 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin *Model-I* için adsorpsiyonunun PDOS grafikleri (a-d) merkezi B atomu üzerindeyken (e-h) merkezi C atomu üzerindeyken



Şekil 4.34 Sırasıyla 2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P moleküllerinin *Model-II* için adsorpsiyonunun PDOS grafikleri (a-d) merkezi B atomu üzerindeyken (e-h) merkezi C atomu üzerindeyken

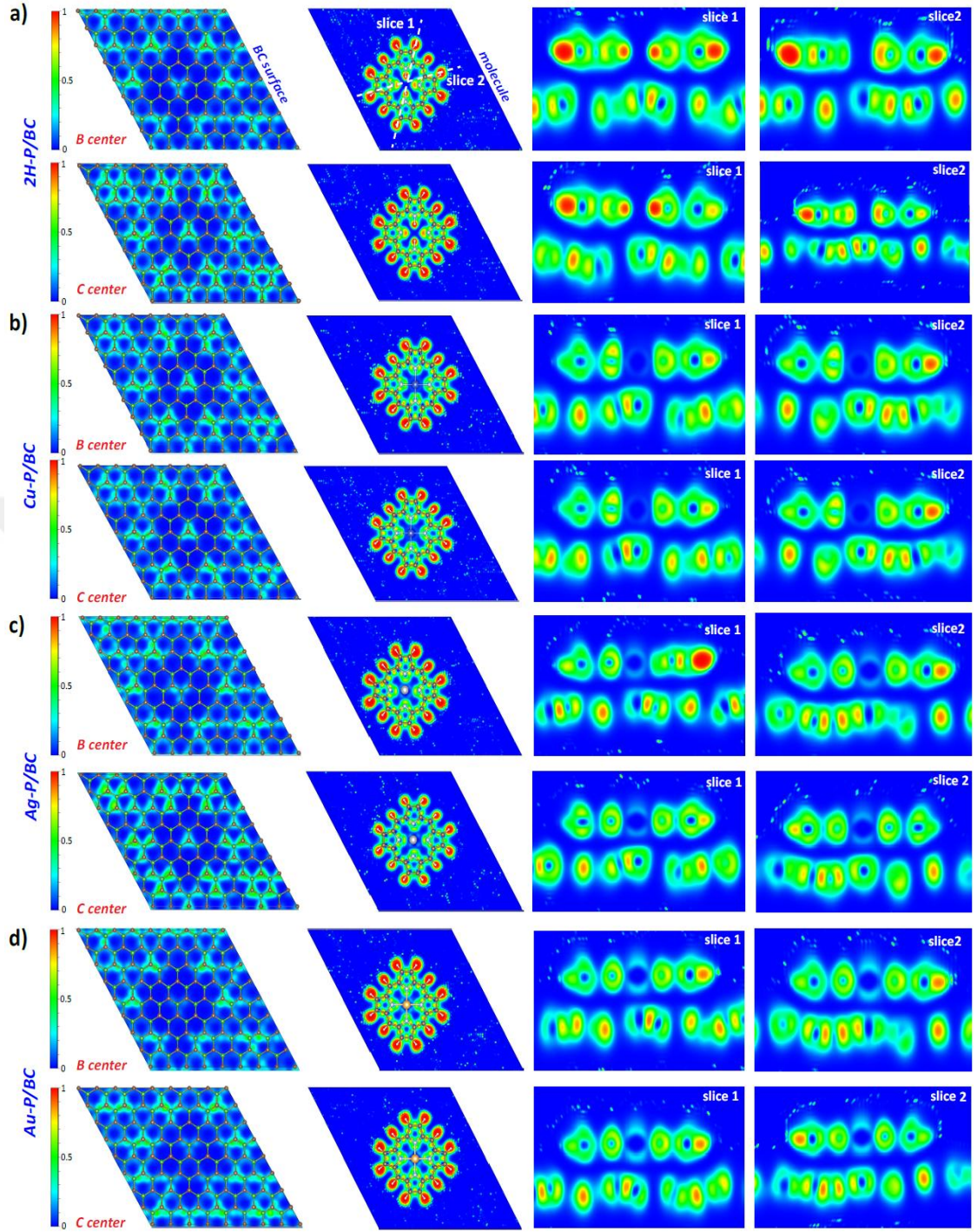
İkinci sütunda verilen molekül düzleminde ise C ve H atomları üzerinde güçlü kovalent bağa işaret eden kırmızı bölgeler bulunmaktadır. Metal ve N atomları lokalize olmamasına rağmen, metal atomlarının etrafındaki yeşil renk, metallerin porfin yapısına iyonik bağ ile tutunduğunu gösterir. Özellikle molekül-alttaş arasındaki etkileşim bölgesindeki bağın türünü irdeleyebilmek için üçüncü ve dördüncü sütunlarda verilen

dilimler, molekülün C ve N atomları ile yüzey atomlarının sarı renkte olduğunu, yani zayıf kovalent benzeri elektron paylaşımı yapıldığını göstermektedir. Bu sonuçlar **şekil 4.31**'te verilen yük dağılımları ve DOS grafikleri ile de uyumludur.

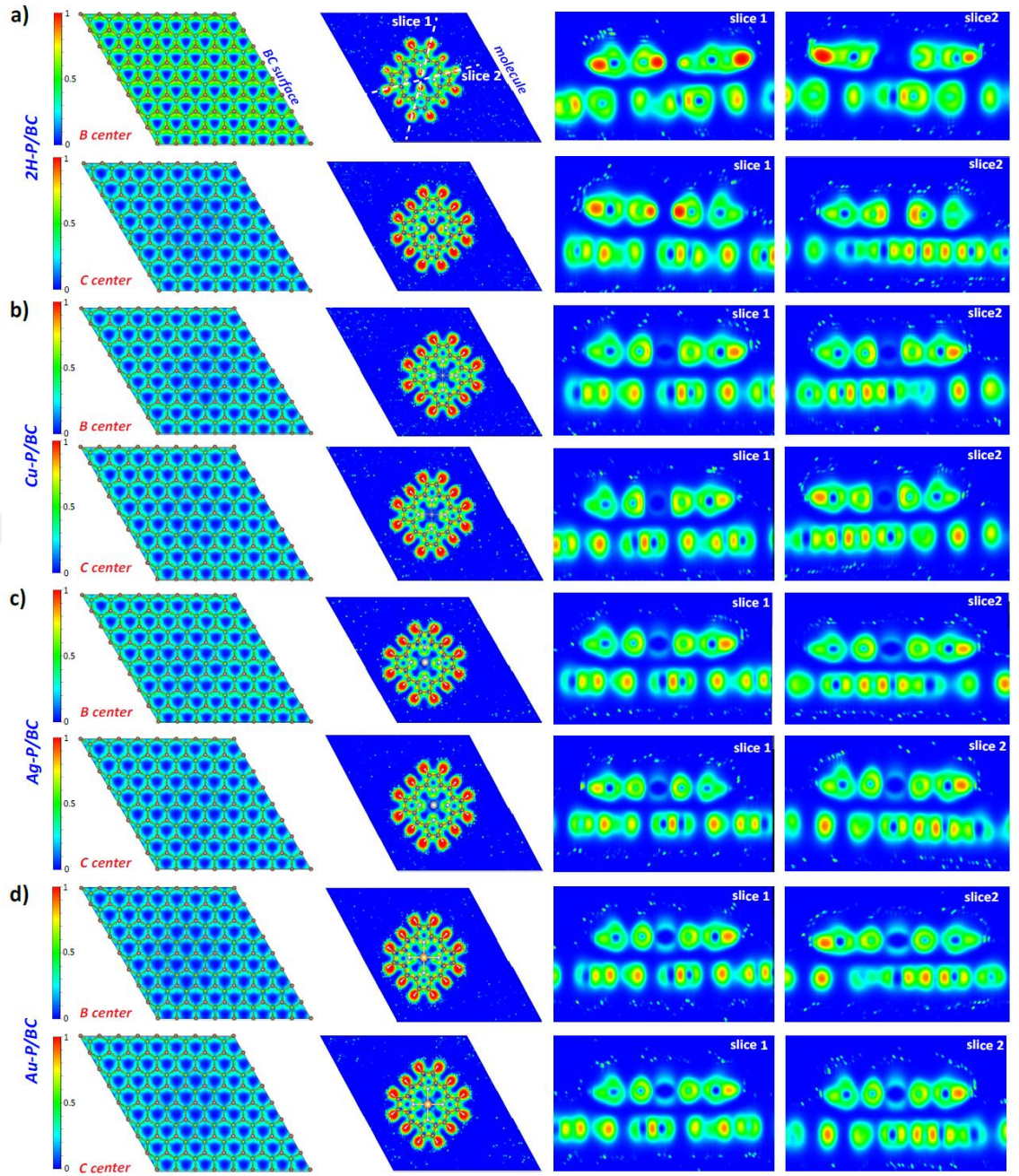
Model-II için **şekil 4.36**'da ilk sütunda verilen BC 'ye ait atomların elektron dağılımına bakıldığında ise yüzeyin C atomları üzerinde yeşilimsi renk görülmektedir. Bu atomlar arasında homojen elektron gazı bölgesi oluşmuştur. Molekül düzleminde ve ara bölgelerde *model-I* ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Moleküllerin Ti_2C 'ye kıyasla daha yukarıdan yüzeye tutunması da bunu desteklemektedir. Bu sonuçlar **şekil 4.32**'de verilen yük dağılımları ve DOS grafikleri ile de uyumludur. Modeller arasında arası en çok elektron paylaşımı *model-I*'de Au-P/C ile oluşturulan yapıdadır. **Çizelge 4.6**'de $\Delta\rho$ değeri de bunu desteklemektedir.

Bu hibrit yapılarıdaki elektrostatik potansiyelin z eksenini boyunca değişimi **şekil 4.37-38**'de verilmiştir. **Çizelge 4.6**'da hibrit yüzeylerin iş fonksiyonu (ϕ) değerlerine bakıldığında *model-I* için ϕ_{alt} değeri için en yüksek 5,76 eV ile Au-P/B modelinin iken $\phi_{üst}$ için 5,36 eV ile 2H-P/C modeli olmuştur. *Model-II* için ise bu değerler sırasıyla 5,80 eV ile Au-P/C ve 5,86 eV ile 2H-P/C modeli olmuştur. Temiz yüzeylere göre oluşturulan modellerin iş fonksiyonu azalmıştır. Bunun sebebi, tıpkı Ti_2C 'de olduğu gibi sadece yük transfer yönüne değil, aynı zamanda molekül polarizasyonu da güçlü bir şekilde ilişkilidir. Ancak BC ile oluşturulan hibrit yapıların ϕ değerleri Ti_2C ile oluşturulan yapılardan daha fazladır.

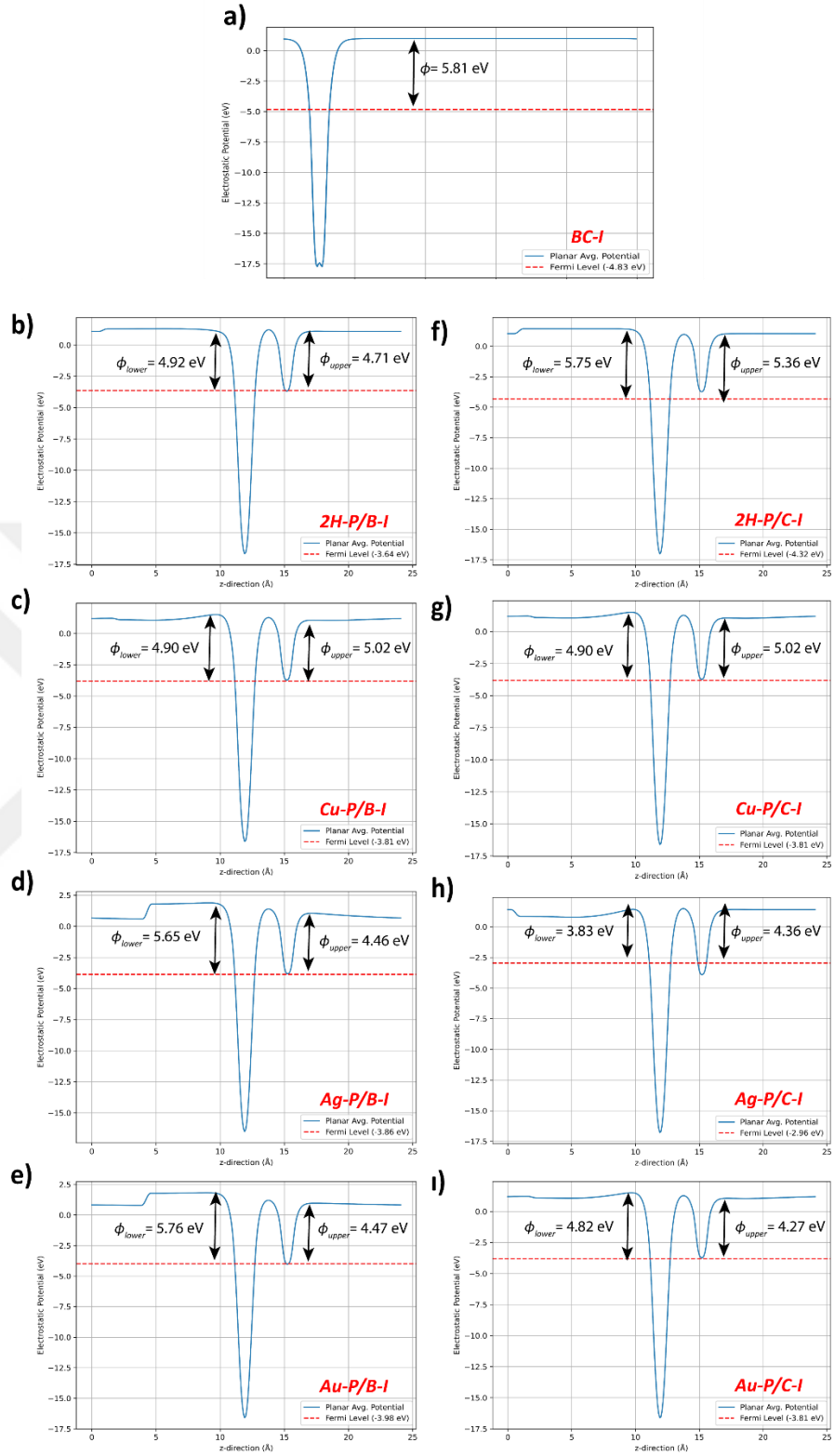
Adsorpsiyon sonrası ortaya çıkan iş fonksiyonundaki bu değişim, bazı dedeksiyon sensör uygulamalarında ve yüzey modifikasyon mekanizmalarında kullanılabilir (Yong vd. 2022). Elde edilen bulgular gösteriyor ki porfin/BC tek katmanlı yapılar iş fonksiyonu modülasyonu için iyi birer adaydır. Sadece metalin türüne değil, aynı zamanda BC üzerindeki konumuna göre ϕ değerinde ciddi değişiklik olmaktadır. Bu durum iş fonksiyonu açısından hassas uygulama ve cihazlarda kullanılabileceğini göstermektedir.



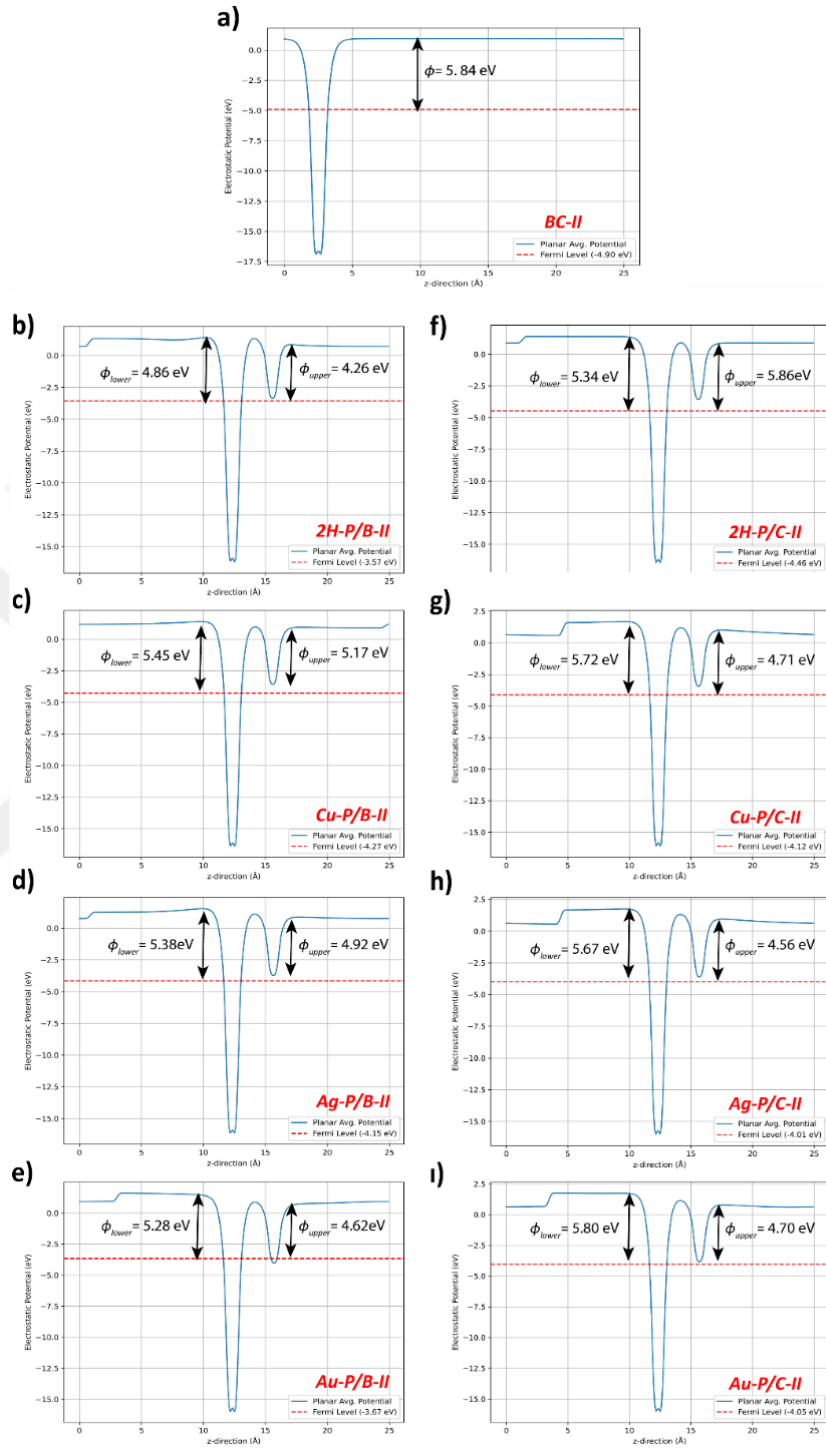
Şekil 4.35 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere *Model-I* için hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P



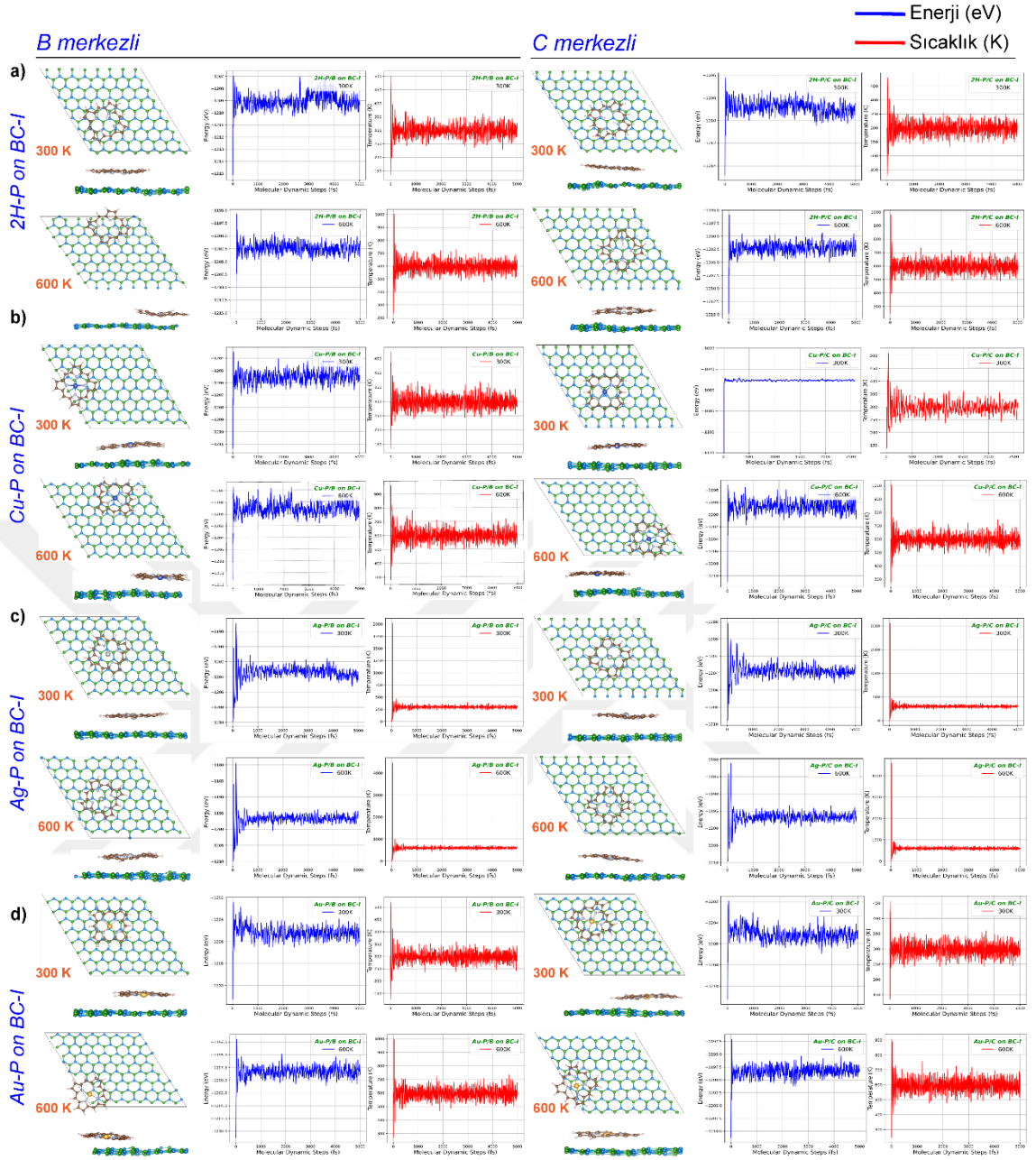
Şekil 4.36 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere *Model-II* için hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P



Şekil 4.37 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere *Model-I* için hesaplanan iş fonksiyonu grafikleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P



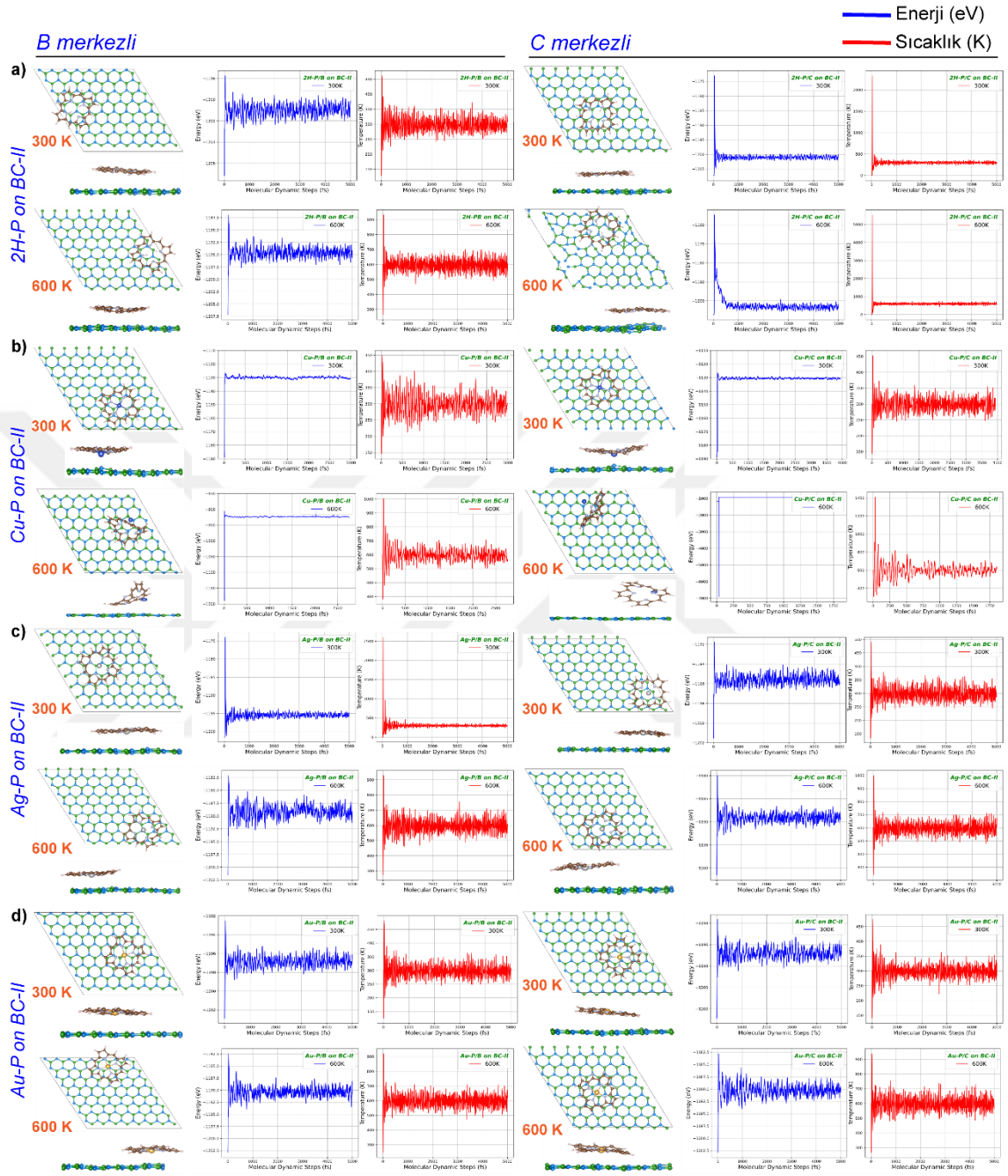
Şekil 4.38 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere *Model-II* için hesaplanan iş fonksiyonu grafikleri a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P



Şekil 4.39 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere *Model-I* için 300 K ve 600 K’de hesaplanan MD simülasyonları a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P

Tüm hibrit yapıların kararlılığını test etmek için kusursuz ve %3 gerimli BC yüzeylerinde, her molekül için 300 K ve 600 K’de MD simülasyonları gerçekleştirilmiştir. MD simülasyonlarının enerji ve sıcaklığa bağlı değişimleri **şekil 4.39-40**’da gösterilmiştir. *Model-II* için 600 K’de 2H-P/C modelinde alttaşın periyodikliği bozulmuştur. Yine 600 K’de Cu-P/BC-II modeli hem B hem de C üzerinde iken molekül yapısı deforme olmuştur. Onun dışında yapısal deformasyon gözlenmemesi ve sıcaklık ve enerji dalgalanmalarının da oldukça küçük olması, bu

yapıların 300 K ve 600 K civarında termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir.



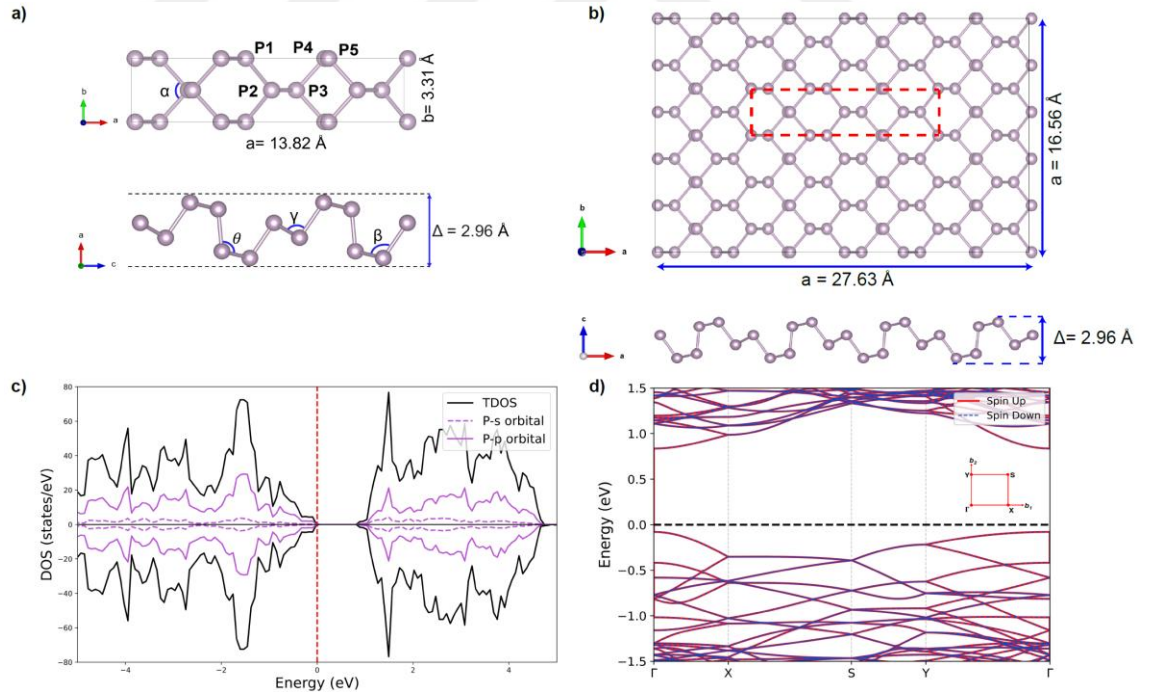
Şekil 4.40 Sırasıyla B ve C merkezli olmak üzere *Model-II* için 300 K ve 600 K’de hesaplanan MD simülasyonları a) 2H-P b) Cu-P c) Ag-P d) Au-P

4.4 Yalın ve Katkılı Porfin Moleküllerinin Yeşil Fosforen Yüzeyi ile Fonksiyonelleştirilmesi

Tezin bu kesiminde yeşil fosforen tek katmanlı yapısı ile izole yalın ve metak atom katkıli porfinlerin yapısal ve elektronik özellikleri detaylıca incelenecektir. Daha sonra moleküller yeşil fosforen yüzey üzerine adsorplanmasıyla oluşan hibrit yapıların sergilediği yapısal, elektronik ve manyetik özellikler incelenecektir.

4.4.1 Kusursuz Yeşil Fosforen (λ -P) izole yüzeyinin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi

İlk adımda alttaş olarak kullanılması planlanan yeşil fosforen (λ -P, GP) birim hücresi oluşturularak optimizasyonu yapılmıştır. Optimize birim hücre ve hesaplanan tüm yapısal parametreleri **şekil 4.41.a**'da görülmektedir. Birim hücrenin örgü parametreleri $a = 13,82 \text{ Å}$ ve $b = 3,31 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.41 a) Yeşil fosforen (GP) (1x1) birim hücresinin üstten ve yandan görünüşü b) Yeşil fosforen (GP) 2x5 süper hücresinin üstten ve yandan görünüşü. c) Toplam ve kısmi DOS grafiği d) Elektronik bant yapısı (Fermi seviyesi sıfıra kaydırılarak kesikli çizgi ile gösterilmiştir.)

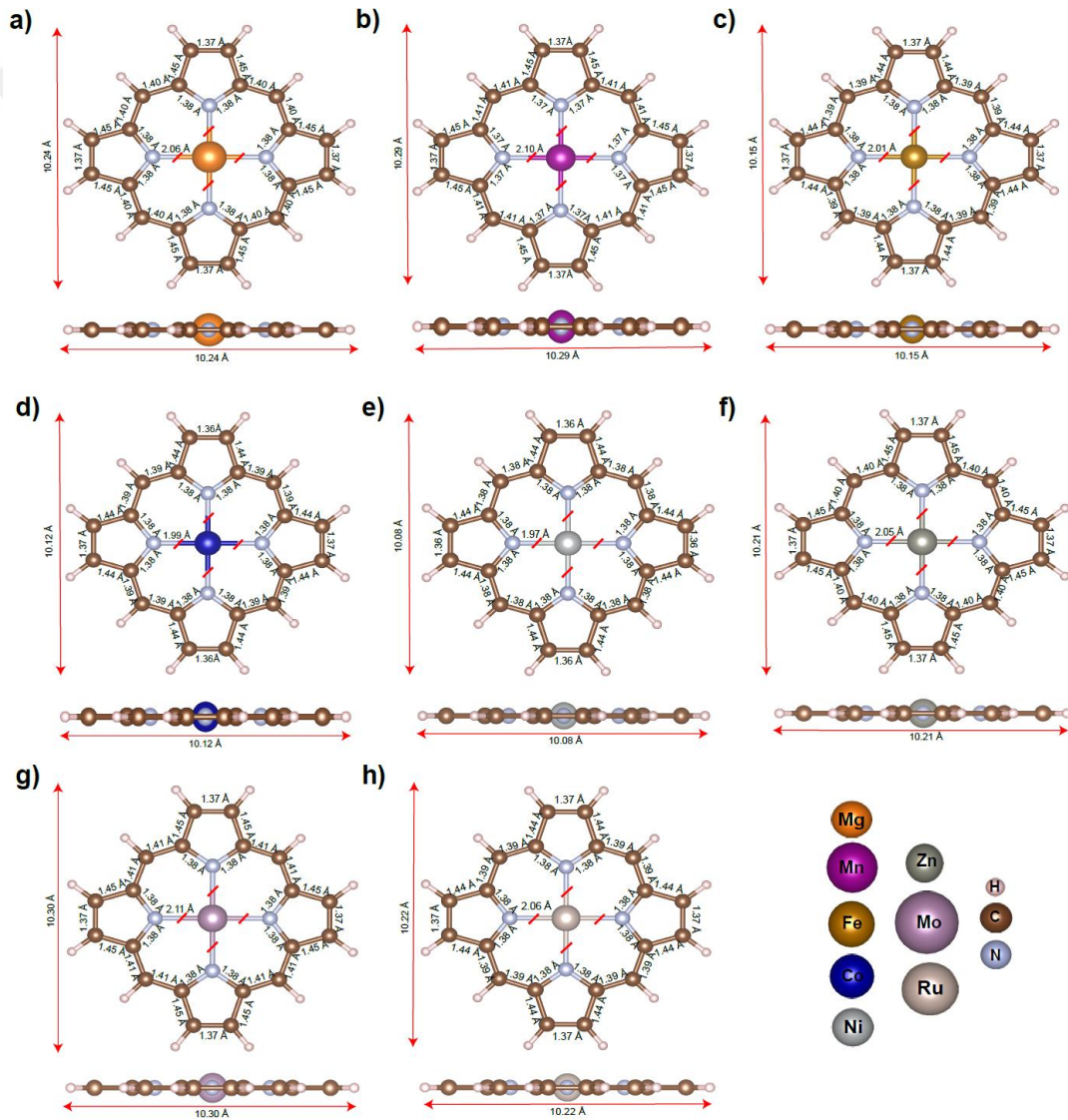
Ayrıca $\alpha = 95,93^\circ$, $\beta = 103,03^\circ$, $\gamma = 91,80^\circ$ ve $\theta = 102,60^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Farklı yönelimlerde birim hücreyi oluşturan fosfor (P) atomları arasındaki bağ uzunlukları $d_{P1-P2} = 2,56 \text{ \AA}$, $d_{P2-P3} = 2,25 \text{ \AA}$, $d_{P3-P4} = 2,23 \text{ \AA}$ ve $d_{P4-P5} = 2,25 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen P2-P3 ve P3-P4 atomları arasındaki uzunluklar literatürdeki çalışmalar ile uyumludur (Singsen vd. 2023, Kaur vd. 2017, Han vd. 2017, Singh vd. 2020, Li ve Yang 2024).

Porfin molekülü 38 atomlu büyük, makrosiklik bir moleküldür ve böyle büyük bir molekülün yüzey ile etkileşmesini inceleyebilmek için molekülden çok daha büyük iki boyutlu yüzey gerekmektedir. Periyodik sınır koşulları nedeniyle biyolojik molekülün kendi imajı ile etkileşmesinin minimum olabileceği, ayrıca da bilgisayar gücümüzü de aşmayacak şekilde optimum (2x5)'lik bir süper hücre oluşturulmuştur (**Şekil 4.41.b**). Oluşturulan alttaşın $\vec{a}$ yönünde büzüşük (armchair) ve $\vec{b}$ yönünde zigzag yapıda olduğu literatürde de görülmektedir (Kaewmaraya vd. 2021). Bu da alttaşın yüzey-hacim oranının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. 2B yüzeyin katman kalınlığı $\Delta = 2,96 \text{ \AA}$ 'dur ve Han vd. 2017 çalışması ile % 1,7'lik, Mao vd.'nin 2020 ve 2021'deki çalışması ile % 0,7'lik bir fark hesaplanmıştır.

Şekil 4.41.c'de verilen DOS grafiğine göre GP yüzey, 0,92 eV direkt bant aralığına sahip bir yarıiletkenidir. DOS grafiği Kaewmaraya'nın çalışmasıyla tam uyumludur (Kaewmaraya vd. 2021). Literatürdeki diğer çalışmalara göre oluşan küçük farklılıkların sebebi, kullanılan E_{kesilim} değerinin farklı seçilmesi, kullanılan paket programın versiyonundan ve kullanılan yaklaşımlardan kaynaklandığı düşünülmektedir (Aasi vd. 2022-a, Singsen vd. 2023, Han vd. 2017, Kaur vd. 2018, Bhuvaneswari vd. 2020, Mao vd. 2020, Swetha vd. 2019, Mao vd. 2021). P atomu elektron dağılımı $3s^2 3p^3$ şeklindedir ve DOS grafiğinde beklendiği şekilde Fermi seviyesi civarında en çok p orbitalinin TDOS'a katkısının olduğu görülmektedir. Elde edilen tek katmanlı yapı non-manyetiktir, spinleri simetrik. Manyetik momenti de sıfır olarak hesaplanmıştır, bu da yine literatürle uyumludur (Mao vd. 2020).

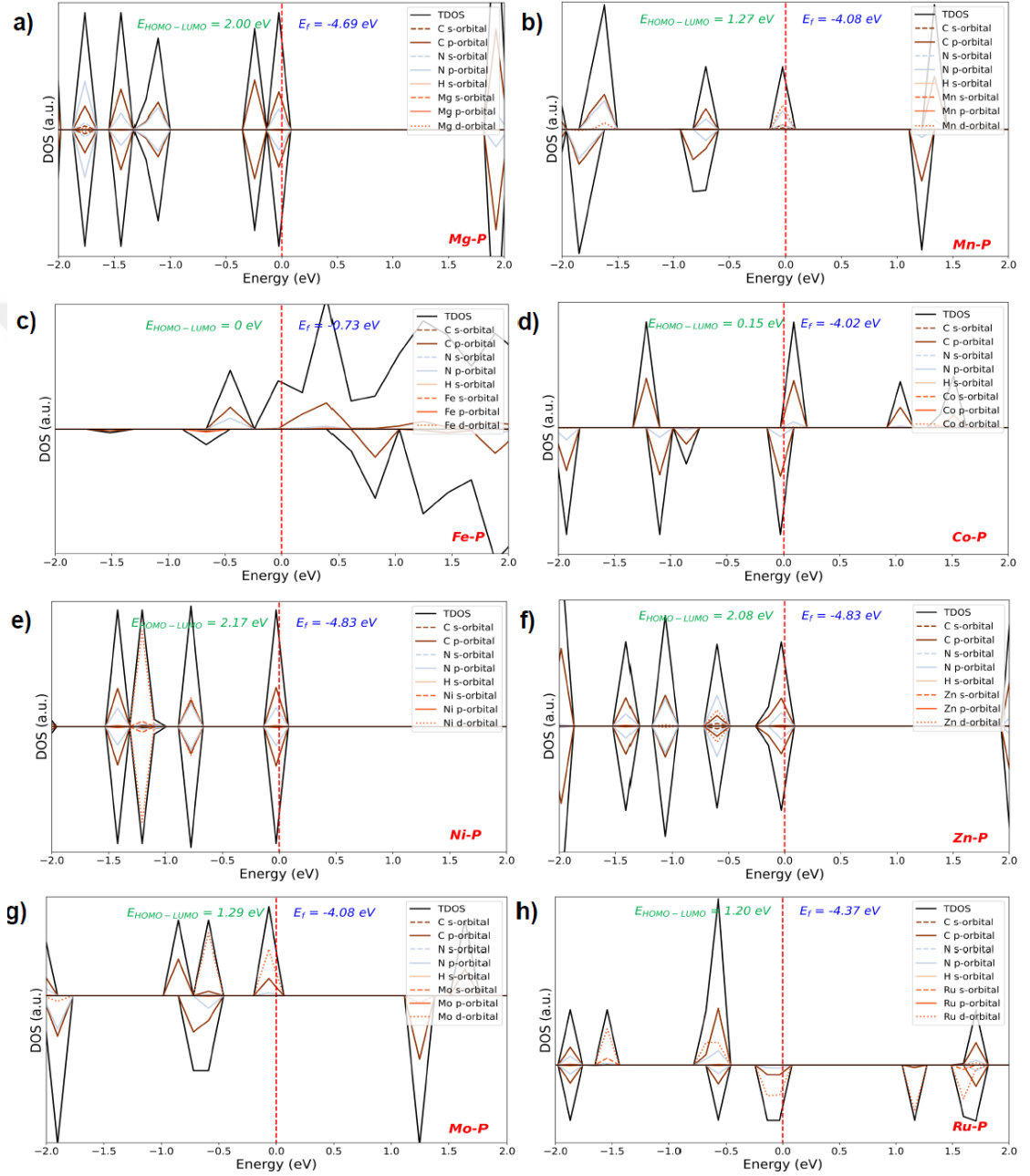
4.4.2 Yeni metalloporfinlerin izole durumdaki özelliklerinin belirlenmesi

Tezin bu bölümünde ilk olarak önceki bölümlerde Ti_2C ve BC alttaşlarla ortak olarak kullanılan **şekil 4.17**'deki yalın ve katkılı (Cu, Ag, Au) porfin molekülleri 2B yeşil fosforen alttaş üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen ilgi çekici elektronik ve manyetik özellikler neticesinde, sistematik bir planlama yapılarak Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo ve Ru katkılı porfin moleküllerinin, 2B yeşil fosforen yüzey üzerindeki adsorpsiyon özellikleri de merak edilmiştir. Bu amaçla yalın porfin molekülünün merkezine sırasıyla



Şekil 4.42 Yeni oluşturulan izole metalloporfin moleküllerinin optimizasyon parametreleri a) Mg-P b) Mn-P c) Fe-P d) Co-P e) Ni-P f) Zn-P g) Mo-P h) Ru-P

Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Mo ve Ru metal molekülleri katkılanarak optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tüm moleküllerin optimizasyon parametreleri **şekil 42.a-h**'de verilmiştir.



Şekil 4.43 Yeni oluşturulan izole metalloporfin moleküllerinin TDOS ve PDOS grafikleri a) Mg-P b) Mn-P c) Fe-P d) Co-P e) Ni-P f) Zn-P g) Mo-P h) Ru-P

Yeni metalloporfin yapılarında $d_{Mg-N} = 2,06 \text{ \AA}$, $d_{Mn-N} = 2,10 \text{ \AA}$, $d_{Fe-N} = 2,01 \text{ \AA}$, $d_{Co-N} = 1,99 \text{ \AA}$, $d_{Ni-N} = 1,97 \text{ \AA}$, $d_{Zn-N} = 2,05 \text{ \AA}$, $d_{Mo-N} = 2,11 \text{ \AA}$ ve son olarak $d_{Ru-N} = 2,06 \text{ \AA}$

olarak hesaplanmıştır. Tüm metalloporfin molekülleri yine merkezine göre simetrik yapıdadır, D_{4h} simetrisine sahiptirler. 2 Å civarındaki bu organometalik bağ uzunlukları doğrudan bağlanmayı göstermektedir.

Metal atomu molekülün tam merkezine konumlanmıştır. Hesaplanan bu parametreler literatür ile uyumludur (Maerends vd. 2002, Ammar ve Badran 2019, Tromer vd. 2024, Baerends vd. 2002, Fu vd. 2022, Dyer vd. 2011, Kielmann vd. 2018, Basiuk 2005, Leung vd. 2006 Verdal vd. 2005, Panchmatia vd. 2010, Köse vd. 2022, Wang vd. 2023, Bashir ve Clayborne 2025, Slota vd. 2011, Asnafarsin ve Vijayakumar 2025).

Yeni oluşturulan izole metalloporfinlere ait TDOS ve PDOS grafikleri **şekil 4.43**'te verilmiştir. Moleküllerin hesaplanan Fermi enerjileri ve bant aralıkları grafikler üzerinde verilmiştir. 2H-P'ye benzer şekilde, Mg-P, Ni-P ve Zn-P molekülleri de non-manyetiktir; spinleri simetrik ve manyetik momentleri sıfırdır. Bunların dışında manyetik momentler Co-P'nin $-1 \mu_B$, Fe-P ve Ru-P'nin $2 \mu_B$, Mn-P'nin $5 \mu_B$ ve Mo-P'nin $4 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Ni-P ve Zn-P hariç, 2H-P molekülüne göre ($-4,76$ eV) tüm moleküllerin Fermi enerjileri artmıştır. Mg-P, Co-P, Ni-P ve Zn-P moleküllerinde, Fermi seviyesi civarında hibritleşmeye en çok katkı C ve N atomlarının p-orbitalinden gelirken, Mn-P, Mo-P ve Ru-P moleküllerinde merkezdeki metal atomun d-orbitalinden gelmektedir. Mn-P'de bunu N atomu p-orbitali takip ederken, Mo-P ve Ru-P'de C atomunun p-orbitali takip etmektedir.

Yalın porfine göre ($E_{HOMO}-E_{LUMO}=1,94$ eV) diğer non-manyetik Mg-P, Ni-P ve Zn-P metalloporfinlerin bant aralığı artmıştır. Geri kalan tüm manyetik metalloporfinlerin bant aralığı yalın porfine göre azalmıştır (Cu-P hariç, $2,08$ eV). **Şekil 4.43.c**'de verilen Fe-P molekülünün DOS grafiğinde bant aralığının olmadığı ve Fermi enerjisi en büyük olan izole metalloporfin olduğu görülmektedir. Tüm metalloporfinlerin optimizasyon parametreleri, DOS grafiği ve bant aralığı literatür ile uyumludur, bazı küçük farklılıklar kullanılan yazılım programı, kullanılan parametreler gibi farklılıklardan kaynaklanmaktadır (Maerends vd. 2002, Ammar ve Badran 2019, Tromer vd. 2024, Baerends vd. 2002, Fu vd., 2022, Dyer vd. 2011, Kielmann vd. 2018, Basiuk 2005,

Leung vd. 2006 Verdal vd. 2005, Panchmatia vd. 2010, Köse vd. 2022, Wang vd. 2023, Bashir ve Clayborne 2025, Slota vd. 2011, Asnafarsin ve Vijayakumar 2025).

4.4.3 Porfin moleküllerinin yeşil fosforen yüzeyi üzerine adsorpsiyonu

Optimize edilen yalın ve katkılı (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Ag, Au) olmak üzere 12 farklı izole porfin molekülü, yeşil fosforen (GP) yüzey üzerine $\sim 2,5$ Å mesafe yukarıdan bırakılarak optimizasyon işlemi başlatılmıştır. Optimizasyon sonrası hesaplanan tüm parametreler **çizelge 4.7**'de sunulmuştur. Oluşturulan hibrit yüzeylerin optimizasyon sonrası konfigürasyonları ve d_{ads} değerleri **şekil 4.44**'te verilmiştir. İki boyutlu GP yüzey, hem büzüşük hem de zigzaglı yapıda olduğundan, d_{ads} hesaplanırken; hibrit yapıya yandan bakıldığında, porfin molekülünün makrosiklik halkasındaki alttaşa en yakın C atomu ile bu atoma yüzeyin en yakın üst tabakasındaki P atomu arasındaki dik mesafe ölçülmüştür.

Şekil 4.44.a'da 2H-P'nin d_{ads} mesafesi 3,02 Å'dur. $\vec{b}$ yönünden bakıldığında, molekülün merkezi alttaşın girintili kısmına doğru hafif bükülüp, düzlemsel yapısını kaybetmiştir. Molekülün tam alt kısmına denk gelen alttaş atomlarının da aşağı doğru itildiği görülmektedir. Yüzey ve molekül atomları üzerinde gerçekleşen bu durum arada kimyasal bir etkileşim olduğunu da ispatlamaktadır. 2H-P molekülü literatürde farklı alttaşlar ile de çalışılmıştır. Cu(110) alttaş üzerindeki tutunma mesafesi 1,9 Å ile 2,65 Å arasında değişirken (Dyer vd. 2011), Au(111) alttaş üzerinde 2,34 Å ile 2,39 Å arasında (Mielke vd. 2015), Cu(111) ve Ag(111) üzerinde ise sırasıyla 2,40 Å ve 2,89 Å'dir (Müller vd. 2016). 2H-P'nin GP yüzeyindeki adsorpsiyon mesafesi, tez kapsamında çalışılan Ti_2C 'den daha büyük (Kaya vd. 2025) ve kusursuz - gerinimli BC alttaşlardan daha küçüktür (**Çizelge 4.5-6**).

Şekil 4.44'te verilen tüm hibrit yapıların d_{ads} değerleri 3,01 Å ile 3,25 Å arasında değişmektedir. GP alttaşa en iyi tutunan metalloporfin Cu-P iken, en uzak mesafede tutunan Mn-P olmuştur. Tüm moleküllerin düzlemsel yapısı bozulmuş ve yalın porfin de dahil olmak üzere, $\vec{a}$ yönünden bakıldığında yüzeye doğru iç bükey olacak şekilde

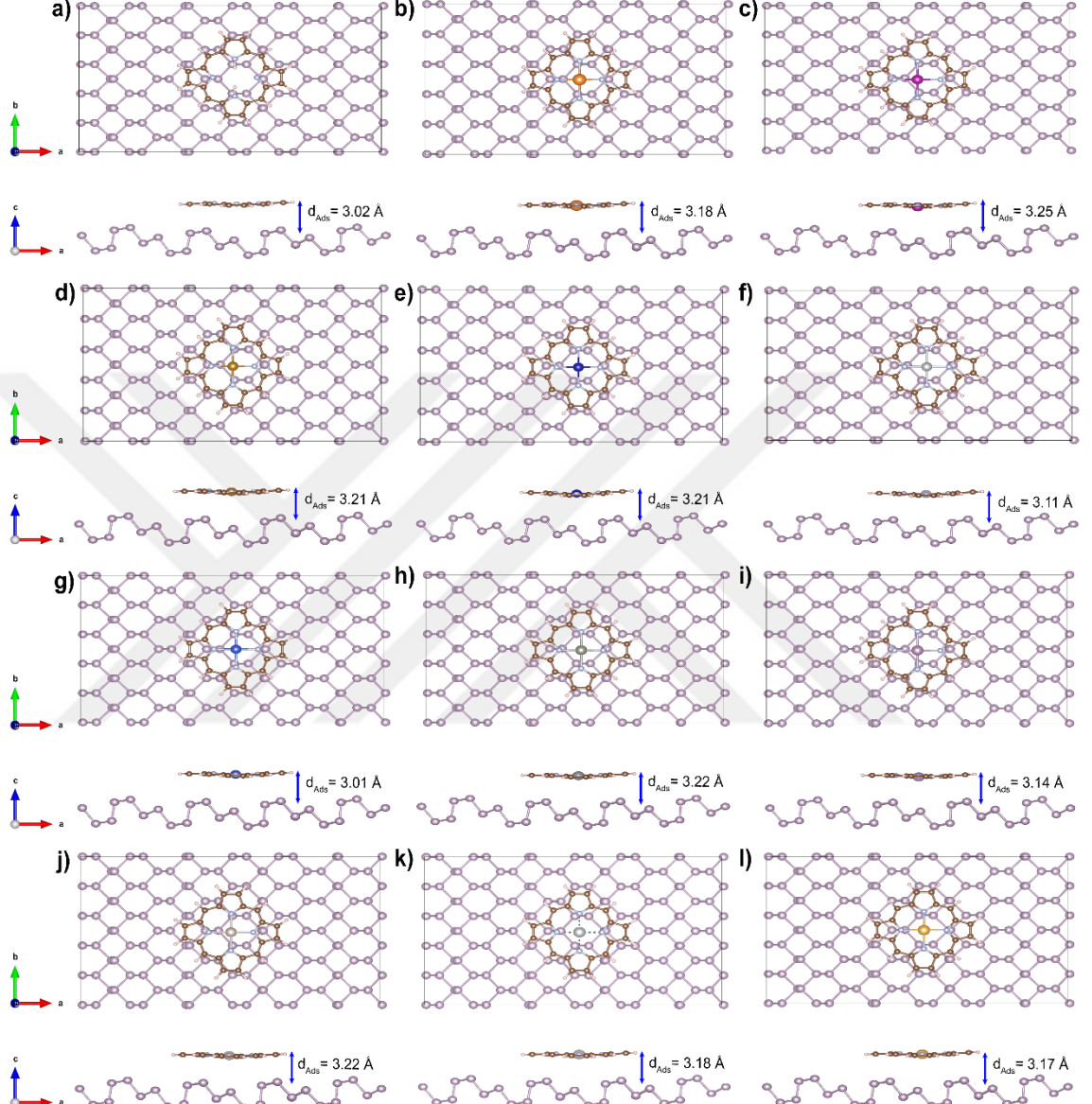
pirol halkası bükülmüştür (**EK 4**). Bu nedenle adsorpsiyon mesafeleri ölçülürken merkezdeki metal atomları moleküle göre daha yukarıda konumlandığı görülmüştür. Molekül merkezinde bulunan metal atomların tutunma mesafeleri **çizelge 4.7**'de parantez içerisinde verilmiştir. 2B GP'nin sahip olduğu girintili-çukuntulu yüzeyden dolayı çalışılan Ti_2C ve BC alttaşlardan farklı olarak atom yarıçapı ile molekül adsorpsiyon mesafesi arasında net bir ilişki kurulamamıştır. Genel olarak tüm moleküllerin d_{ads} değerleri Ti_2C 'den daha fazla, BC alttaşlardan daha azdır.

Çizelge 4.7 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin yeşil fosforen (GP) yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan parametreleri (E_{ads} : adsorpsiyon enerjisi, d_{ads} : molekülün yüzeye en yakın olduğu mesafe, parantez içindeki değerler metal atom ile en yakın yüzey atomu arasındaki mesafe, E_f : Fermi enerjisi, μ süper hücre başına manyetik moment, $\Delta\rho$: molekül üzerindeki yük değişimi, parantez içerisindeki değerler adsorpsiyon sonrası metal atom üzerindeki yükün izole moleküle göre değişimi, $\phi_{üst-alt}$: yüzeylerin üst ve alt taraflarının iş fonksiyonu, Atom yarıçapları: $r_{Mo} > r_{Ru} > r_{Au} > r_{Ag} > r_{Mn} > r_{Fe} > r_{Co} > r_{Ni} > r_{Cu} = r_{Mg} > r_{Zn}$)

Yapı	E_{ads} (eV)	d_{ads} (Å)	E_f (eV)	μ (μ_B)	$\Delta\rho$ (e)	ϕ_{alt} (eV)	$\phi_{üst}$ (eV)
2H-P/GP	-1,20	3,02	-1,87	NM	0,009	4,92	4,83
Mg-P/GP	-1,28	3,18 (3,28)	-1,90	NM	0,012 (0,002)	4,95	4,86
Mn-P/GP	-1,32	3,25 (3,13)	-1,93	+5	0,010 (-0,181)	4,98	4,90
Fe-P/GP	-1,31	3,21 (3,31)	-1,75	+2	0,009 (-0,116)	4,81	4,71
Co-P/GP	-1,42	3,21 (3,29)	-1,86	+1	0,002 (-0,552)	4,92	4,82
Ni-P/GP	-1,19	3,11 (3,28)	-1,57	-2	0,126 (0,571)	4,58	4,49
Cu-P/GP	-1,27	3,01 (3,30)	-1,91	+1	0,002 (0,007)	4,97	4,87
Zn-P/GP	-1,28	3,22 (3,29)	-1,87	NM	0,007 (0,003)	4,93	4,83
Mo-P/GP	-1,35	3,14 (3,18)	-1,75	+4	0,027 (0,020)	4,82	4,70
Ru-P/GP	-1,41	3,22 (3,26)	-1,77	+2	0,004 (-0,065)	4,84	4,74
Ag-P/GP	-1,30	3,18 (3,29)	-1,51	-1	0,008 (0,011)	4,58	4,49
Au-P/GP	-1,33	3,17 (3,30)	-0,96	+0,85	0,120 (0,037)	4,08	3,87
Yeşil Fosforen Yüzey	-	-	-2,16	NM	-	4,92	4,92

3,21 Å mesafeden GP yüzeye tutunan Co-P molekülünün, Cu(111) üzerindeki adsorpsiyon mesafesi 2,25 Å'dur (Schwarz vd. 2018). Ru-P molekülü ise GP yüzeye 3,22 Å mesafeden tutunurken, literatürde Ag(111) üzerindeki adsorpsiyon mesafesi iki farklı çalışmada sırasıyla 0,9 Å ve 2,59 Å - 2,45 Å olarak hesaplanmıştır (Knecht vd. 2021-a,b). Hem Co-P hem de Ru-P molekülleri, GP yüzeye göre Cu(111) yüzeye daha

iyi tutunmuştur. Bunun sebebi porfin merkezinin yüzeyin girintili kısmına denk gelmesidir.



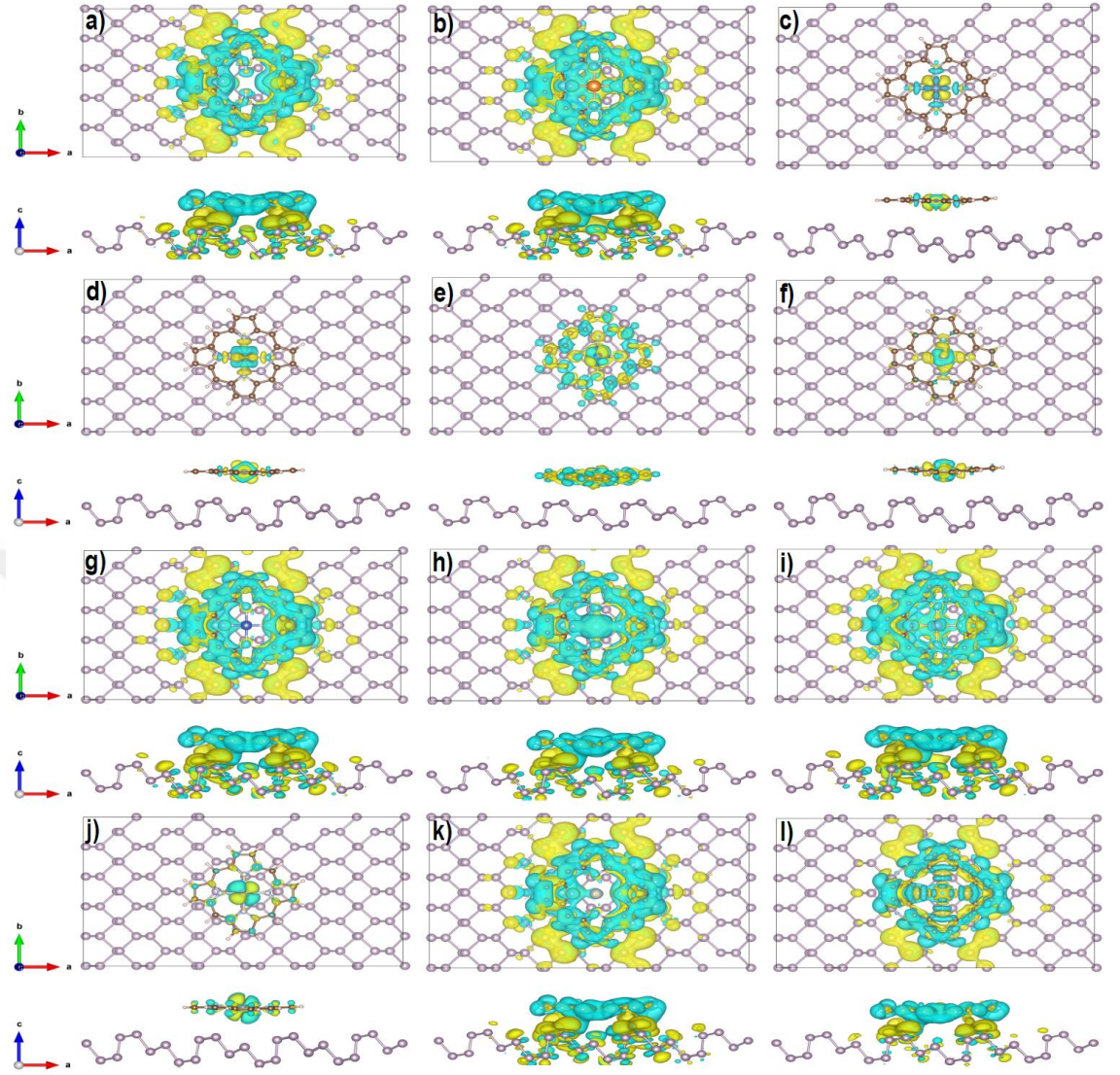
Şekil 4.44 Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerinin adsorpsiyon konfigürasyonları a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P g) Cu-P h) Zn-P i) Mo-P j) Ru-P k) Ag-P l) Au-P

Oluşturulan hibrit yapıların kararlılıklarını irdelemek üzere E_{ads} enerjileri hesaplanmıştır. Tüm yapıların adsorpsiyon enerjisi negatiftir. Bu da gerçekleşen tutunma reaksiyonunun ekzotermik olduğunu ve kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. 2H-P/GP modelinin adsorpsiyon enerjisi -1,20 eV olarak hesaplanmıştır. Ni-P/GP dışındaki tüm metalloporfin modellerin adsorpsiyon enerjisinin

arttığı görülmüştür. GP alttaş için en kararlı yapı -1,42 eV ile Co-P/GP modelidir. 2H-P/GP, Cu-P/GP, Ag-P/GP ve Au-P/GP modellerin E_{ads} değerleri **çizelge 4.5** ve **çizelge 4.6**'daki Ti_2C ile temiz ve %3 gerinimli BC yüzeylerin adsorpsiyon enerjilerinden daha küçüktür. Atom yarıçapı en küçük olan Zn, Cu, Ni, ve Mg katkılı ile yalın porfin molekülü ile oluşturulan modellerin E_{ads} değerleri daha küçüktür. Co-P/GP hibrit yapısı GP yüzeyi için en kararlı model olmasına rağmen, Cu(111) yüzeyi üzerindeki E_{ads} değeri, literatürde iki farklı çalışmada sırasıyla -4,80 eV ve -4,73 eV olarak hesaplanmıştır (Duncan vd. 2019, Schwarz vd. 2018).

Literatürde 2H-P molekülünün tek katmanlı karbon nanotüp (SWCNT) üzerinde adsorpsiyon enerjisi 0,94 eV iken (Najim vd. 2025), Cu(110) üzerinde 3,47 eV ile 2 eV arasında değiştiği hesaplanmıştır (Dyer vd. 2011). Cu(111) ve Ag(111) üzerinde ise sırasıyla -2,60 eV ve -3,15 eV'dir (Müller vd. 2016). 2H-P molekülünün E_{ads} değeri GP yüzey üzerine SWCNT'den daha büyükken, metal alttaşlara göre daha küçüktür.

GP üzerindeki E_{ads} değerleri, molekül ile alttaş arasında kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. Bu değerler Ti_2C ve BC modellerine göre daha küçüktür (**Çizelge 4.5-6**). Bunu irdelemek amacıyla **çizelge 4.7**'de molekül üzerindeki yük değişimi ($\Delta\rho$) değerleri hesaplanmıştır. $\Delta\rho$ değeri molekül ile alttaş arasındaki elektron transferini göstermektedir. Tüm modellerde molekül üzerindeki yük pozitifdir, bu da molekülden yüzeye yük transfer olduğunu göstermektedir. Molekül GP yüzey üzerinde yük donörü olarak davranmıştır. Aynı durum (donör) BC alttaşın her iki modeli için de geçerlidir ve Ti_2C 'de bunların tam tersidir (akseptör). Ni-P/GP modeli en küçük adsorpsiyon enerjisine sahip olmasına rağmen, en yüksek yük transfer değerine sahiptir (**Çizelge 4.7**). Katkılanan metal atomların izole duruma göre üzerindeki yük değişimi parantez içerisinde verilmiştir. Buna göre Ni atomu +0,57 e^- ile en fazla yük veren metal atomdur. Mn, Fe, Co ve Ru atomları üzerindeki yük negatiftir ve üzerlerinde yük birikmiştir. Aralarında -0,55 e^- ile en fazla yük birikimi Co atomu üzerindedir. Literatürde Co-P molekülü Au(111) üzerindeyken molekül üzerinde +0,35 e^- , Cu(111) üzerindeyken +0,66 e^- yük vardır (Bou vd. 2025, Schwarz vd. 2018). Literatür ile karşılaştırıldığında, Co-P molekülünden alttaş en az yük transferi +0,002 e^- ile GP yüzeyi üzerindedir (**Çizelge 4.7**).



Şekil 4.45 Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin adsorpsiyonu sonrası yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P g) Cu-P h) Zn-P i) Mo-P j) Ru-P k) Ag-P l) Au-P (Sarı (mavi) renk yük birikmesini (boşalmasını) temsil etmektedir.)

Hibrit sistemler üzerindeki yük değişimini görebilmek için tüm hibrit modellerin **şekil 4.45**'teki yük yoğunluğu farkı izoyüzeyleri çizilmiştir. Modellerde molekül üzerinde genel olarak mavi (yük boşalması), alttaş üzerinde ise sarı (yük birikimi) yük dağılımları hakimdir. Bu da molekülden yüzeye bir yük geçişi olduğunu göstermekte ve pozitif $\Delta\rho$ değerlerini kanıtlamaktadır. Transfer edilen yüklerin oldukça küçük değerler olduğu da yine bu dağılımlardan görülebilmektedir. Moleküldeki metal atomun yük aldığı (- değerde olan) Mn-P, Fe-P, Co-P ve Ru-P adsorbe edilen modellerde (**Şekil 4.45.c,d,e,j**) ve Ni-P/GP modelinde (**Şekil 4.45.f**) yük dağılımı molekül üzerinde

toplanmıştır. Bu modeller dışındaki tüm hibrit yapılarda, molekül mavi renkte yük boşalma bölgeleri ile alttaş ise sarı yük birikme bölgeleriyle kaplıdır. Benzer şekilde tez kapsamında diğer alttaşlarla da çalışılan Cu, Ag ve Au katkılı hibritlerde (**Şekil 4.45.g,k,l**), yük birikimi olan sarı bölgeler alttaşın üzerindedir. Her üç modelde de molekülden yüzeye yük transfer olmuştur (sırasıyla 0,002 e⁻, 0,008 e⁻ ve 0,120 e⁻).

Çizelge 4.8 Yalın/katkılı porfin moleküllerinin yeşil fosforen (GP) yüzey üzerine adsorpsiyonunun hesaplanan bant aralıkları (E_g)

Yapı	E _g (eV)		
	Spin Yukarı	Spin Aşağı	Toplam
2H-P/GP	0,93	0,93	0,93
Mg-P/GP	0,93	0,93	0,93
Mn-P/GP	0,93	0,93	0,93
Fe-P/GP	0,74	0,93	0,74
Co-P/GP	0,93	0,93	0,93
Ni-P/GP	0,94	0,96	0,93
Cu-P/GP	0,93	0,93	0,93
Zn-P/GP	0,93	0,93	0,93
Mo-P/GP	0,77	0,93	0,77
Ru-P/GP	0,93	0,79	0,79
Ag-P/GP	0,54	0,93	0,54
Au-P/GP	0,002	0,00	0,00
Temiz GP	0,92	0,92	0,92

Moleküllerin yeşil fosforen yüzeye adsorplanması ile oluşan hibrit yapıların elektronik durumları da değişmiştir. **Çizelge 4.7'**de, temiz yüzeye göre hibrit yapıların E_f değerlerinin arttığı görülmektedir. Oluşturulan hibrit modellerin elektronik yapılarını detaylı olarak incelemek üzere; tüm yapının, yüzeyin ve molekülün TDOS grafikleri çizilmiştir (**Şekil 4.46**).

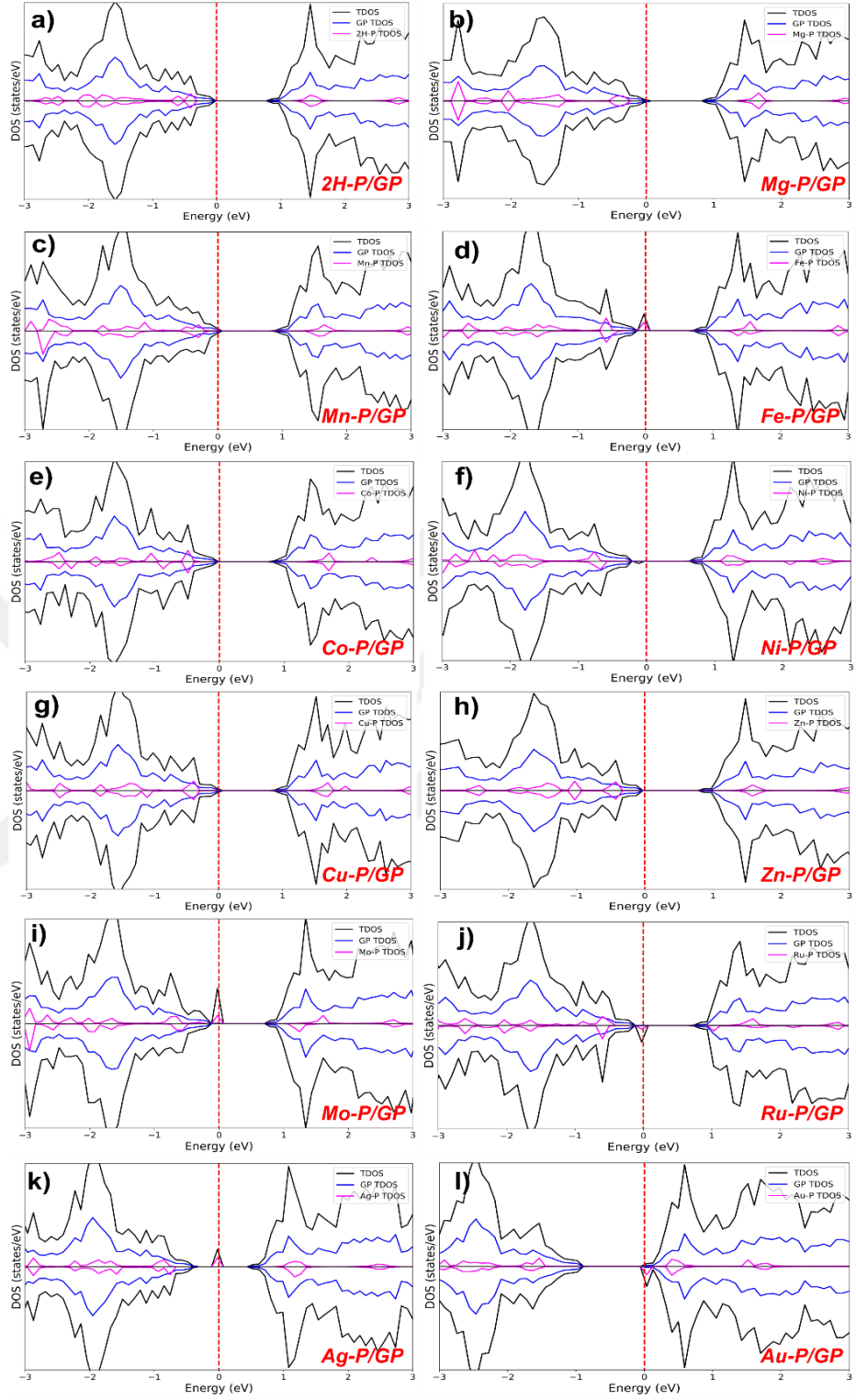
Şekil 4.46'da verilen DOS grafiklerine göre, iki boyutlu GP yüzey üzerine porfin molekülü tutunması sonucu bazı modellerin bant aralığı değişmezken, bazılarının değişmiştir. 2H-P, Mg-P, Mn-P, Co-P, Cu-P, Zn-P molekülleri ile hibritleşen yapıların

bant aralıkları 0,93 eV olarak hesaplanmıştır (**Çizelge 4.8**). Temiz GP yüzeye göre bant aralığının değişmediği söylenebilir. 2H-P/GP, Mg-P/GP ve Zn-P/GP modellerinin DOS grafiklerinde spinleri simetrik ve non-manyetiklerdir.

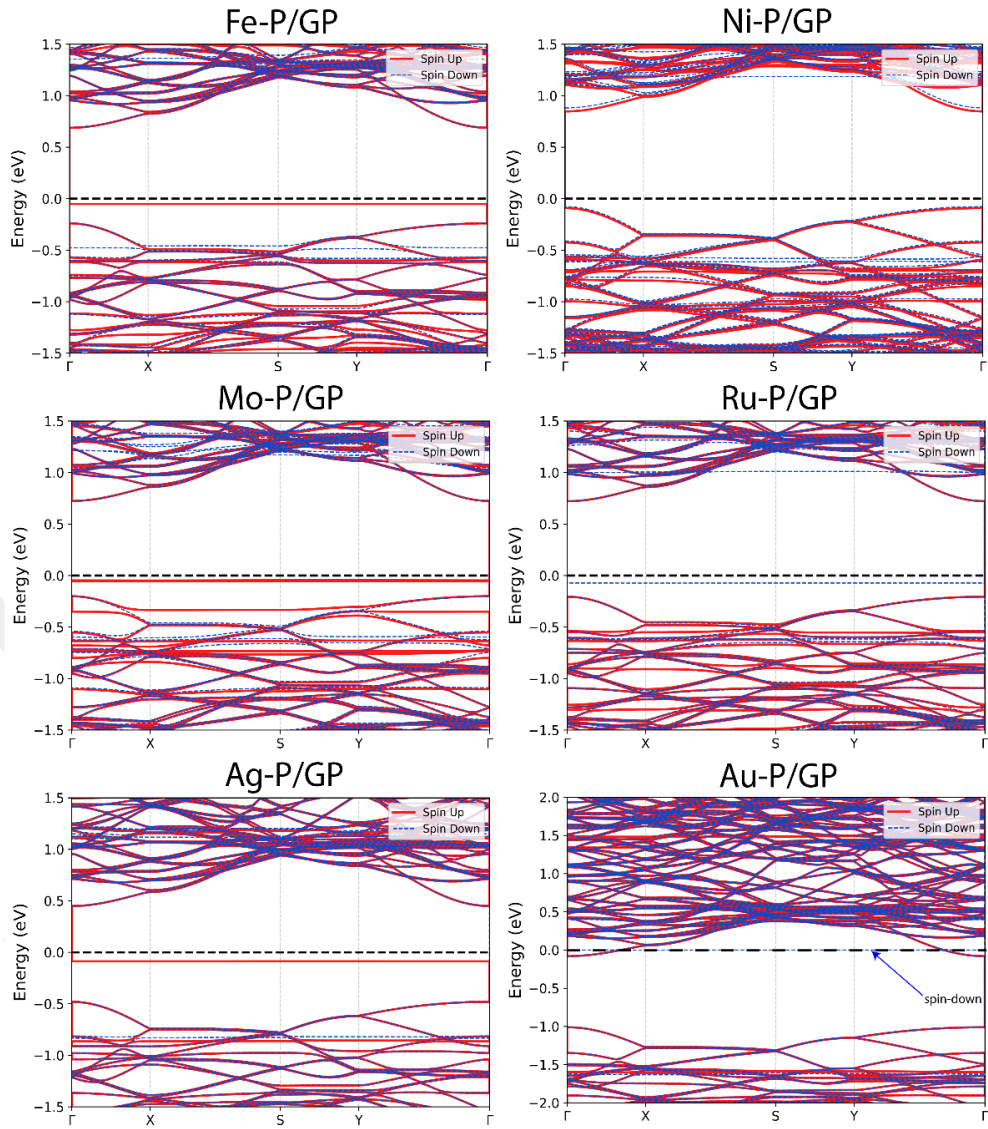
Mn-P/GP, Co-P/GP, Cu-P/GP modellerinin spinleri antisimetrik olduğundan manyetik özellik kazanmışlardır ve **çizelge 4.7**'de verilen manyetik momentleri sırasıyla $+5 \mu_B$, $+1 \mu_B$ ve $+1 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde Mg-P/H₂ ile kompleks bir yapı oluşturulduğunda bant aralığı 0,046 eV olarak hesaplanmıştır (Köse vd. 2022). GP üzerinde bant aralığının oldukça yüksek olduğu söylenebilir.

Bu modellerin dışında Fe-P/GP modelinin yukarı ve aşağı yönlü spin durumları için bant aralıkları sırasıyla 0,74 eV ve 0,93 eV'dir (**Çizelge 4.8**). Molekül adsorpsiyonundan sonra Fermi seviyesi değerlik bandına doğru kaymıştır ve manyetik momenti $+2 \mu_B$ olarak hesaplanmıştır. Benzer bir durum Ni-P/GP modelinde de görülmektedir. Bant aralıkları yukarı ve aşağı yönlü spin durumları için sırasıyla 0,94 eV ve 0,96 eV'dir. Fermi seviyesinde yeni bir durum oluşmuş ve Fermi seviyesi değerlik bandına doğru kaymıştır. Sistemin manyetik momenti ise $-2 \mu_B$ 'dir.

Mo-P/GP modelinin bant aralıkları 0,77 eV ve 0,93 eV'dir ve $+4 \mu_B$ manyetik momente sahiptir. Molekül adsorpsiyonundan sonra Fermi seviyesi değerlik bandına doğru kaymıştır. Ru-P/GP modelinde ise 0,93 eV yukarı spin ve 0,79 eV aşağı spin yönlü durumlar için bant aralıklarıdır. Sistemin manyetik momenti $+2 \mu_B$ 'dir. Fermi seviyesinde yeni spin durumu oluşmuştur.

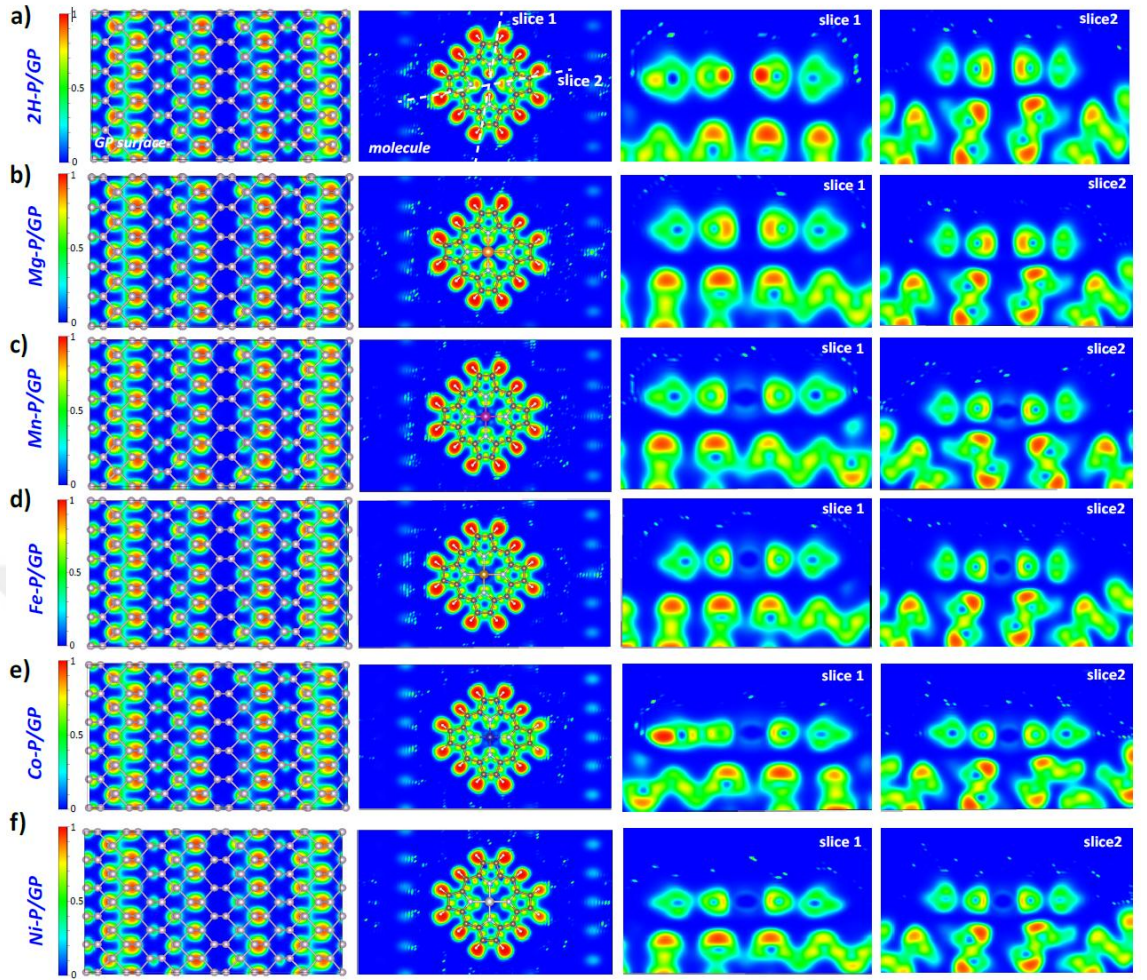


Şekil 4.46 Porfin/GP için sırasıyla tüm hibrit yapının, alttaşın ve molekülün TDOS grafiği a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P g) Cu-P h) Zn-P i) Mo-P j) Ru-P k) Ag-P l) Au-P



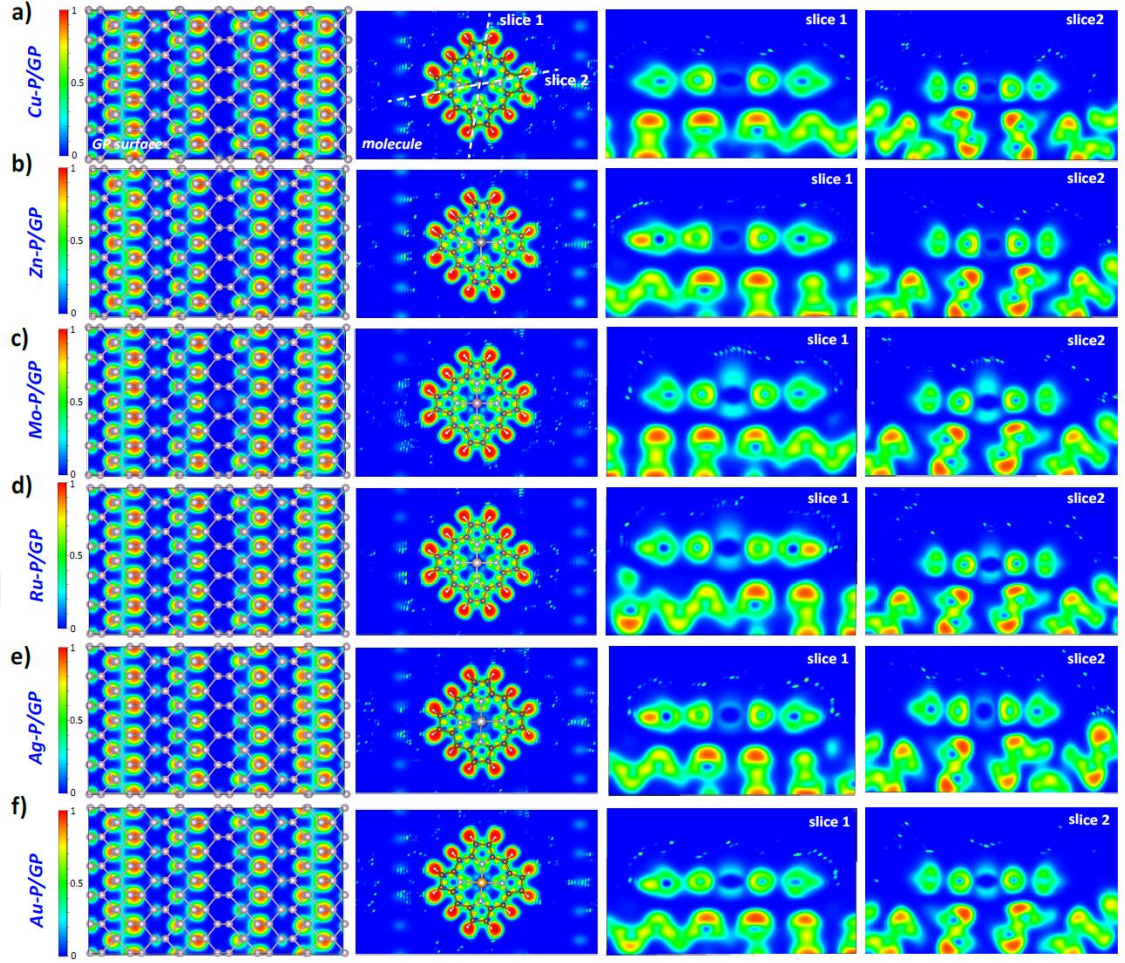
Şekil 4.47 Fermi seviyesinde yeni durumlar gözlenen modellerin elektronik bant diyagramları (Fermi seviyesi sıfıra kaydırılarak kesikli çizgi ile gösterilmiştir.)

Benzer şekilde Ag-P/GP modelinin yukarı ve aşağı yönlü spin durumları için bant aralıkları sırasıyla 0,54 eV ve 0,93 eV'dir. Fermi seviyesinde yukarı yönlü bir spin durumu oluşmuş ve değerlik bandı aşağı kaymıştır. Modelin manyetik momenti $-1 \mu_B$ 'dir. Son olarak diğer modellerden farklı olarak Au-P/GP modelinin yukarı yönlü spin durumu için bant aralığı 0,002 eV olarak hesaplanmıştır. Fermi seviyesi bir tek bu modelde iletim bandına kayarak metalik özellik sergilemiştir. Modelin manyetik momenti ise $+0,85 \mu_B$ 'dir. **Şekil 4.46**'da Fermi seviyesi civarında yeni spin durumları oluşan modellerin elektronik özelliklerindeki değişimi net olarak görebilmek için bu modellerin elektronik bant hesabı yapılmıştır (**Şekil 4.47**).



Şekil 4.48 Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) 2H-P/GP b) Mg-P/GP c) Mn-P/GP d) Fe-P/GP e) Co-P/GP f) Ni-P/GP

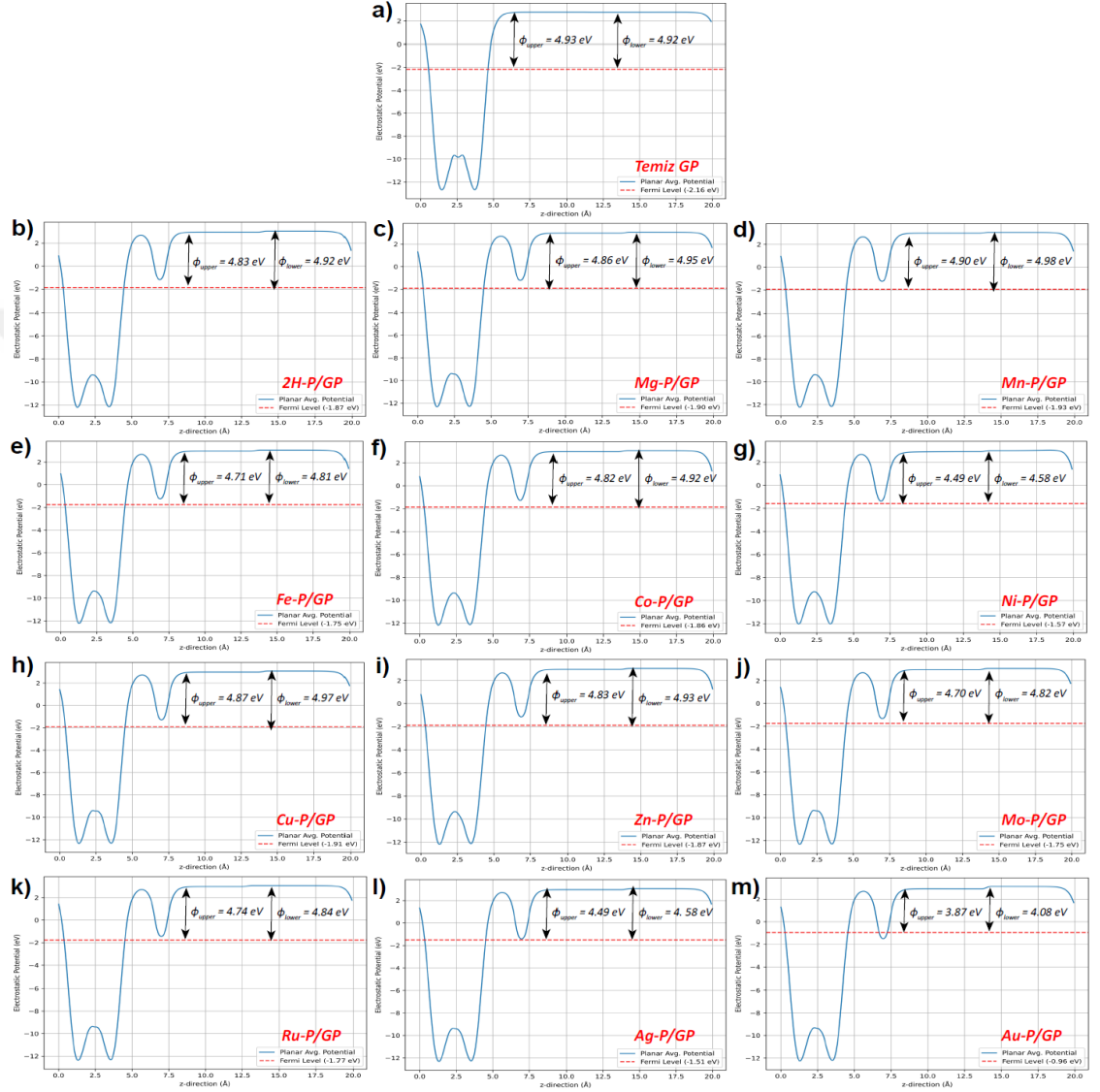
Grafiklerde moleküle katılan metal atomların molekül ile yüzey arasındaki etkileşmeye katkısını daha iyi gösterebilmek için PDOS grafikleri çizilerek **EK 6**'da sunulmuştur. Yüzeyin s- ve p-orbitallerinin tüm enerji skalasında hibritleşmeye katkısı vardır. Zn bir d-blok elementidir ancak tam dolu $3d^{10}$ yapısı nedeniyle d-orbitali bağlanmaya sınırlı katkı verir; bu nedenle Mg gibi zayıf hibritleşme sergiler. İki modelin adsorpsiyon enerjisi de aynıdır. 3d geçiş metalleri ile katılan modellerin (Mn, Fe, Co, Ni, Cu), Fermi seviyesi civarında yoğunlaşan belirgin d-orbital durumları sayesinde, güçlü p- ve -d orbitallerinin hibritleşmesi görülmektedir.



Şekil 4.49 Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin hesaplanan elektron lokalizasyon fonksiyonu (ELF) çizimleri a) Cu-P/GP b) Zn-P/GP c) Mo-P/GP d) Ru-P/GP e) Ag-P/GP f) Au-P/GP g) Ni-P h) Cu-P i) Zn-P j) Mo-P k) Ru-P l) Ag-P m) Au-P

Bu modeller arasından 3d-orbitallerinin yarı-dolu elektronik yapısı, yukarı ve aşağı yönlü spinlerde belirgin bir ayrım oluşturarak özellikle Mn, Fe ve Co hibritlerinde yüksek manyetik momente sebep olmaktadır. Cu'nun 3d orbitalleri tam dolu olduğu için Fermi seviyesi civarında d-orbitalinin katkısı görülmemiştir. Bu özellikler, 3d metalleri ile oluşturulan porfin/GP modellerini, daha güçlü kimyasal etkileşime ve artan manyetik karaktere sahip hibrit yapılar hâline getirmektedir. 4d ve 5d metalleri (Mo, Ru, Ag, Au) Fermi seviyesinde yeni küçük d-durumlarına sahip olsa da, bu yoğunluk (özellikle 4d orbitali tam dolu olan Ag ve 5d orbitaline sahip Au için), 3d metallerine göre belirgin derecede düşüktür. Bu nedenle p-d hibritleşmesi zayıf kalır ve sistem daha zayıf etkileşimli ve daha stabil bir hibrit yapı gösterir. Co-P/GP dışında bu modellerin E_{ads} değeri de yüksektir (Çizelge 4.7). DOS grafiklerinde molekül adsorpsiyonu ile Fermi

seviyesinde oluşan yeni spin durumları, bu malzemelerin spintronik uygulamalarda potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. O halde hibrit yapının elektronik ve manyetik özellikleri porfin molekülünün merkezine tek bir metal atom katkılanmasıyla ayarlanabilmektedir.



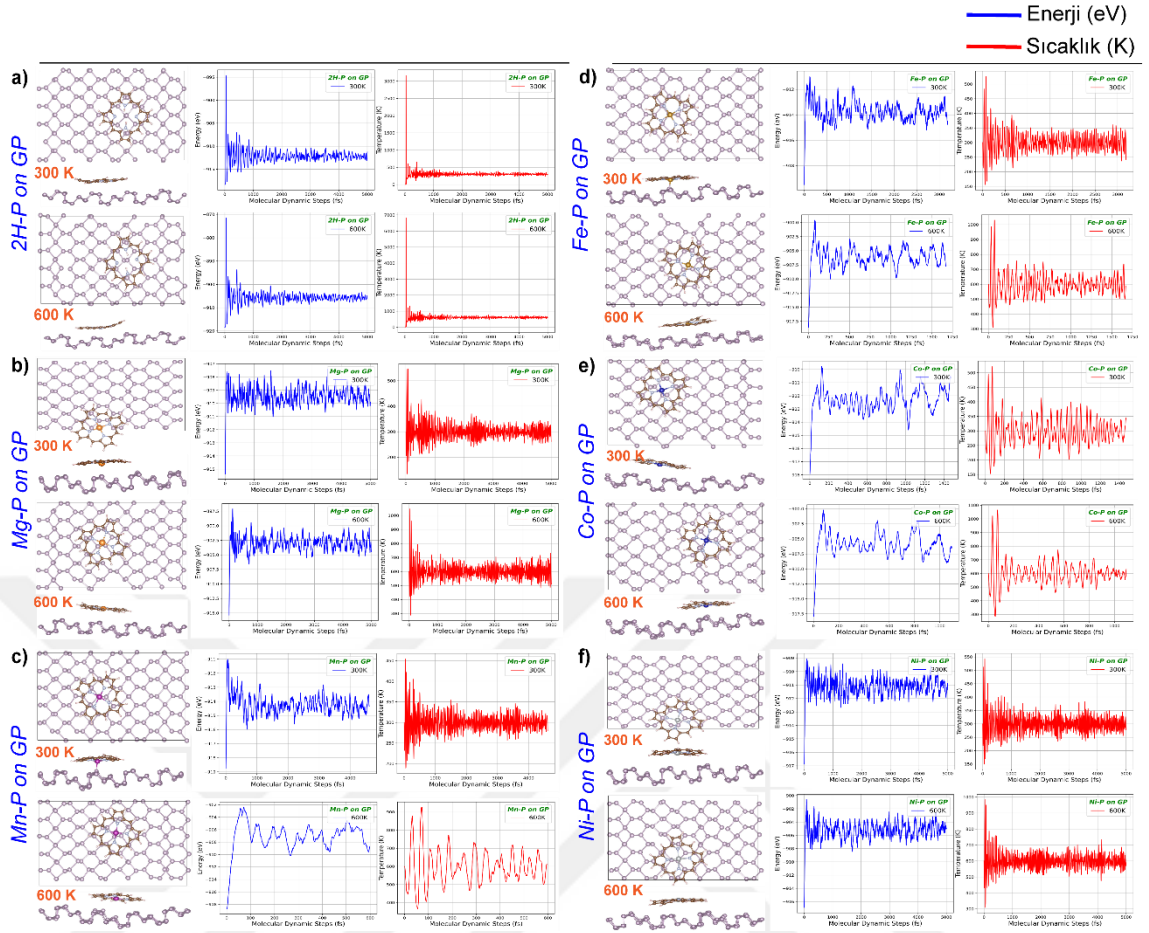
Şekil 4.50 Yeşil Fosforen yüzey üzerine yalın/katkılı porfin moleküllerin hesaplanan iş fonksiyonu grafikleri a) Temiz GP yüzey b) 2H-P c) Mg-P d) Mn-P e) Fe-P f) Co-P

Yalın/katkılı porfin molekülleri ile GP alttaş arasındaki etkileşimin türünü belirleyebilmek için ise ELF hesabı yapılmıştır (Şekil 4.48-49). İlk sütunda yer alan GP yüzeyinin elektron dağılımına bakıldığında yapıdan kaynaklı ardışık büzüşük bölgelerde birbirine yakın P atomları arasında 0,5-1 arasında değişen değerlere denk gelen, kırmızı

ve yeşil bölgeler oluşmuştur. Bu da yüzey elektronlarının arasındaki kovalent bağa işaret etmektedir.

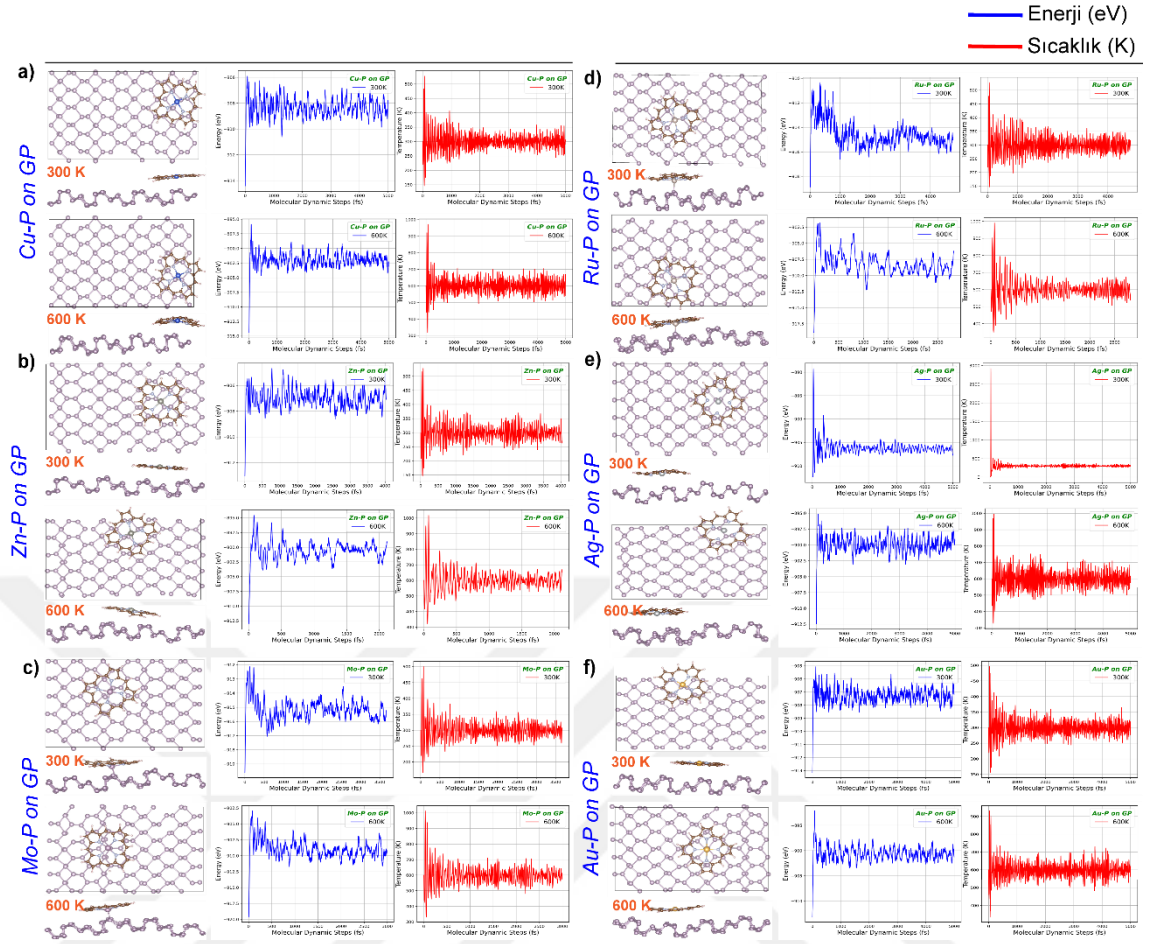
İkinci sütunda yer alan moleküllere ait hesaplamalarda H atomları üzerinde ve C atomları arasında kırmızı bölgeler oluştuğu ve kovalent bağ yaptıkları görülmektedir. Genel olarak metal ve N atomları arasında küçük sarı-yeşil bölgeler oluşmuştur. Bu da zayıf kovalent benzeri bir elektron paylaşımı olduğunu göstermektedir. **Şekil 4.48.b**'de Mg-P molekülünde N ve Mg atomları arasında kırmızı bir bölge oluşmuştur. Bu da Mg'nin moleküle kovalent bağ ile tutunduğunu göstermektedir. Onun dışındaki modellerde metal atomlarının etrafının yeşil renkte olduğu, yani elektron gazı ile çevrili olduğu görülmektedir. Bu da metal atomlarının iyonik bağ ile moleküle tutunduğunu göstermektedir. Üçüncü ve dördüncü sütunda verilen dilimlere ait görsellerde de molekül ile yüzey arasındaki bölgede gerçekleşen etkileşimler görülmektedir. Molekül merkezine yakın olan alttaş atomları üzerinde kırmızımsı yük dağılımları mevcuttur. Bu da molekülden yüzeye yük geçişini desteklemektedir. Alttaş üzerinde elektronun lokalizasyon bölgeleri oluşmuştur. Ara bölgelerde birbirine doğru yeşil bölgeler yer almaktadır, bu da elektron bulutu göstergesidir.

Hibrit yapıların elektronik uygulamalarda kullanılabilmesi için iş fonksiyonu (ϕ) hesabı da yapılmıştır. Elektrostatik potansiyelin z eksenini boyunca değişimi **şekil 4.50**'de verilmiştir. Temiz GP yüzeyin iş fonksiyonu 4,92-4,93 eV olarak hesaplanmıştır. ϕ_{alt} değeri 2H-P/GP, Co-P/GP modellerinde değişmemişken; Mg, Mn, Cu, Zn katkılı modellerde beklenildiği gibi artmış, geriye kalan modellerde azalmıştır. $\phi_{üst}$ değeri için ise tamamında temiz yüzeye göre iş fonksiyonu azalmıştır. Tüm modellerde 2B yeşil fosforen alttaş üzerindeki toplam yük negatif (-) iken molekül üzerindeki yük pozitif (+) olarak hesaplanmıştır. O halde sistemin dipolü alttaştan moleküle doğrudur. Bunun yanı sıra modellerde H atomları üzerindeki yükler (+) merkezdeki N atomları (-) ve metal atomu da yine (+) yüklüdür. Buna göre modellerin de kendi içerisindeki net dipolü de H atomlarına doğrudur. Bu da ϕ değerlerinin bazı modellerde adsorpsiyon sonrasında azalmasına sebep olmuştur. Bu da tekrar tek bir metal atom katkılananın bile iş fonksiyonu açısından önemli bir değişikliğe sebep olduğunu, kullanılması planlanan uygulamalardaki önemini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.51 Yeşil Fosforen yüzey üzerinde yalın/katkılı porfin Moleküllerinin 300K ve 600K için MD simülasyonları a) 2H-P b) Mg-P c) Mn-P d) Fe-P e) Co-P f) Ni-P

Yeşil fosforen üzerindeki porfin moleküllerinin 300 K ve 600K’de MD simülasyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.51-52). Porfin molekülü bazı modellerde yüzey üzerinde yer değiştirmiş ya da dönmüş olmasına rağmen, yapısal bütünlüğü bozulmamıştır.



Şekil 4.52 Yeşil Fosforen yüzey üzerinde yalın/katkılı porfin Moleküllerinin 300K ve 600K için MD simülasyonları a) Cu-P b) Zn-P c) Mo-P d) Ru-P e) Ag-P f) Au-P

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, dopamin (DA) ve yalın/katkılı porfin moleküllerinin farklı iki boyutlu alttaşlarla (*b*-AsP, Ti₂C, BC ve GP) etkileşerek oluşturduğu hibrit yapıların geometrik, elektronik, manyetik ve spintronik özellikleri, yoğunluk fonksiyoneli teorisi DFT ve DFT + Hubbard U yaklaşımları kullanılarak VASP paket programı aracılığıyla kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Tezin ilk aşamasında DA molekülünün kusursuz ve kusurlu *b*-AsP yüzeyler (tek ve çift atom boşluklu) üzerine adsorpsiyonu DFT yöntemi ile incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak izole DA molekülünün optimizasyonu sağlanmıştır. Daha sonra molekül adsorplamak üzere *b*-AsP yüzeyi (5x5) büyütülerek optimize edilmiştir. Tek katmanlı *b*-AsP yüzeyinin hegzagonal ve zigzaglı bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kusursuz *b*-AsP yüzeyinin DOS hesabı yapıldığında 1,86 eV'lik bant aralığına sahip, non-manyetik bir yarıiletken olduğu ortaya konulmuştur. Molekül ile yüzey etkileşimini artırmak üzere kusurlu (As/P tek ve As+P çift atom boşluklu) alttaşlar oluşturularak optimizasyonları sağlanmıştır. Tüm *b*-AsP yüzeylerinin 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılarak, termal olarak kararlı oldukları gösterilmiştir. Her bir kusurlu yüzeyin formasyon enerjisi hesaplanmış ve 1,17 eV ile en düşük formasyon enerjisine sahip olan P boşluk kusurlu yüzeyin daha kolay oluşacağı gösterilmiştir. Kusurlu yüzeylerin DOS hesaplamaları sonucunda kusursuz yüzeye kıyasla Fermi seviyesi civarında yeni durumların ortaya çıktığı ve çıkarılan atomlar sonucu oluşan farklı bağlar nedeniyle manyetik ve yarı-metalik özellik kazandığı görülmüştür. Normalde yüzey kusurları imalat sırasında zaten gerçekleşmektedir. Bu da yüzeyde oluşturulan tek bir atom boşluk kusurunun bile elektronik özellikler üzerinde ne kadar etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Deneysel çalışmalar açısından bu kusurların oluşturulması oldukça önemlidir, çünkü deney koşullarında %100 kusursuz yüzey oluşturmak mümkün değildir, sonuçlar daha gerçekçi olur. Bunun yanı sıra yüzeyde kusur oluşturmak, malzemenin kimyasal reaktivitesini, elektronik yapısını ve manyetik özelliklerini bilinçli olarak ayarlamayı sağlar.

Kusursuz *b*-AsP alttaş, DA molek    ile fonksiyonelleştirilmek üzere yüzeyin hem P hem de As tarafından sistematik olarak adsorbe edilmiştir. Oluşturulan tüm hibrit yapıların E_{ads} değerleri negatiftir ve bu nedenle, tutunma reaksiyonunu kendiliğinden gerçekleşecektir. En kararlı hibrit yapı -0,65 eV ile yüzeyin P tarafından DA molek   n  n kuyruk kısmından yaklaştırıldığı modeldir. Tüm modellerin elektronik özelliklerini incelemek üzere ayrıntılı DOS hesapları yapılmıştır. Adsorpsiyondan sonra modellerin E_f değeri artmıştır. Yüzeyin P tarafından molek   n NH_2 kısmından yaklaştırıldığı model hariç, tüm modellerde yüzeyden molek   ye yük transferi gerçekleşmiştir. DA adsorpsiyonu yüzeyin manyetik özelliğini değiştirmemiştir. Fermi seviyesinde yeni spin durumları oluşmuş ve bant aralığı temiz yüzeye göre azalarak 0,99 eV ile 1,58 eV arasında değişmiştir. Elde edilen fonksiyonel yapıların en kararlı olanlarının 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılmış ve kusursuz yüzeyle oluşturulan tüm modellerin termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. O halde kusursuz *b*-AsP yüzeye DA molek    adsorplanarak fonksiyonelleştirilebilir ve hassas teknolojik uygulamalarda kullanılabilir.

Kusursuz *b*-AsP alttaştan ilk olarak tek bir As atomu çıkarılarak DA molek   n  n farklı bölgelerinden sistematik olarak hem kusurlu taraftan hem de P tarafından adsorbe edilmiştir. Tüm modellerin E_{ads} değerinin yine negatif olduğu ama temiz yüzeye göre arttığı görülmüştür. Yüzeye en iyi tutunan -1,68 eV ile P tarafından NH_2 -2 modeli olmuştur. En çok yük transferi bu modelde +0,43 eş ile molek   den yüzeye gerçekleşmiştir. Tüm modeller arasında sadece As tarafından *OH* ve *Halka* modellerinde molek   ye doğru yük transferi olmuştur. P tarafından *OH**-1 modelinde adsorpsiyon sonrasında molek   de bir H atomu kopmuştur. Kusur tarafından yaklaştırılan kısma göre E_{ads} değeri daha büyüktür, yük transferinin yönü farklıdır. Yüzeye DA molek   n  n adsorpsiyonu ile E_f artmıştır. Hesaplanan DOS grafiklerinde E_f civarında yeni durumlar oluşmuş ve bu durumlar antisimetrik olduğu için hibrit yüzeyler manyetik ve yarı-metalik özellik kazanmışlardır. Elde edilen hibrit yapıların en kararlı olanlarının 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılmış ve As kusurlu yüzeyle oluşturulan tüm modellerin termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. Oluşan yeni spin durumları ve toplam bant aralıklarındaki farklılık DA dedeksiyonu ve spintronik uygulamalar için umut vericidir.

Benzer şekilde, kusursuz *b*-AsP yüzeyden tek bir P atomu çıkarılarak DA molekülünün farklı bölgelerinden sistematik olarak hem kusurlu taraftan hem de As tarafından yüzeye adsorbe edilmiştir. Tüm modellerin E_{ads} değerinin yine negatif olduğu ama temiz yüzeye göre azaldığı görülmüştür. Yüzeye en iyi tutunan yine As boşluklu yapılarda olduğu gibi $-1,03$ eV ile P tarafından NH_2 modeli olmuştur. En çok yük transferi bu modelde $+0,35$ e⁻ ile molekülden yüzeye gerçekleşmiştir. As tarafından OH^*-1 modelinde adsorpsiyon sonrasında molekülden bir H atomu kopmuştur. Kusur tarafından (P) yaklaştırılan kısma göre E_{ads} değeri daha küçük olmasına rağmen moleküle transfer edilen yük daha fazladır. Yüzeye DA molekülünün adsorpsiyonu ile E_f artmıştır. Hesaplanan DOS grafiklerinde E_f civarında yeni durumlar oluşmuş ve bu durumlar antisimetrik olduğu için hibrit yüzeyler manyetik ve yarı-metalik özellik kazanmışlardır. Elde edilen hibrit yapıların en kararlı olanlarının 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılmış ve P kusurlu yüzeyle oluşturulan tüm modellerin termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. Oluşan yeni spin durumları ve toplam bant aralıklarındaki farklılık DA dedeksiyonu ve spintronik uygulamalar için oldukça önemlidir.

Kusursuz *b*-AsP alttaştan son olarak ardışık As ve P atomları çıkarılarak, DA molekülünün farklı bölgelerinden sistematik olarak hem As hem de P tarafından adsorbe edilmiştir. Tüm modellerin E_{ads} değerinin yine negatif olduğu ama temiz yüzeye yüne göre arttığı görülmüştür. Yüzeye en iyi tutunan $-1,44$ eV ile P tarafından NH_2 -köprü modeli olmuştur. En çok yük transferi beklenildiği gibi bu modelde $+0,28$ e⁻ ile molekülden yüzeye gerçekleşmiştir. Yük transferinin yönü DA molekülünün yüzeyin hangi tarafından ve hangi konfigürasyona göre yaklaştığına göre değişmiştir. As tarafından OH^* -köprü modelinde molekülden bir H atomu kopmuştur. DOS grafikleri incelendiğinde tek boşluk kusurlu hibrit yapılardan ve temiz çift boşluklu yüzeyden farklı olarak non-manyetiklerdir. As tarafından OH ve OH^* -köprü modelleri hariç E_f civarında yeni simetrik durumlar oluşmuştur. Tek boşluk kusurlu yapılar yarı-metal iken çift boşluklu yüzeyle oluşturulan hibrit yapılar yarıiletken özellik sergilemişlerdir. Elde edilen hibrit yapıların en kararlı olanlarının 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılmış ve çift boşluk kusurlu yüzeyle oluşturulan tüm modellerin termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. Oluşan yeni simetrik spin durumları ve toplam bant

aralıklarındaki farklılıklar nedeniyle organik moleküllerle hassas hibrit sistemler oluşturmak için potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma *b*-AsP tek katmanlı yüzeyinin, özellikle boşluk kusurları oluşturularak DA molekülü ile etkili bir şekilde fonksiyonelleştirilebileceğini ortaya koymuştur. Yüzeyin elektronik ve manyetik özelliklerinin DA adsorpsiyonu ile hassas bir şekilde ayarlanabilmesi, bu hibrit sistemlerin nano-elektronik sensörler ve spintronik cihazlar gibi ileri teknoloji uygulamaları için yüksek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Tez çalışmalarının ikinci aşamasında, önemli biyolojik süreçlerin içerisinde de yer alan, kimyasal, elektronik, manyetik ve optik özellikleri de kolayca ayarlanabilen sentezlenmiş yalın porfin (2H-P) ve Cu, Ag, Au katkılı (Cu-P, Ag-P, Au-P) metalloporfin organik molekülleri oluşturularak her birinin U parametreleri hesaplanarak DFT ve DFT + Hubbard U yöntemiyle geometrik optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonrası tüm moleküllerin merkezine göre simetrik bir yapıya sahip olduğu görülmüştür. DOS hesaplamaları sonucunda moleküle metal atom katkılamanın spin simetrisini bozduğu, bant aralıklarını ve E_f değerini değiştirdiği görülmüştür.

Antiferromanyetik (AFM) Ti_2C birim hücresi optimize edilerek porfin moleküllerinin adsorpsiyonunu sağlayabilmek için (7x7) büyütülerek MXene yüzeyi oluşturulmuştur. Oluşturulan 2B Ti_2C yüzeyin optimizasyonu sonrasında sergilediği elektronik özellikleri incelemek üzere DOS hesabı yapılmıştır. Ti_2C tek katmanlı yapısı bant aralığı 0,054 eV olan bir yarıiletken ve iş fonksiyonu 4,08 eV olarak hesaplanmıştır.

Porfin ve metalloporfin molekülleri Ti_2C yüzey üzerine, yüzeye paralel (*model -I*) ve 45° döndürülerek (*model-II*) iki farklı modelde adsorbe edilmiştir. Adsorpsiyon sonrası moleküllerin ve moleküle denk gelen yüzeyin üst kısımlarının düzlemsel yapısı bozulmuştur. E_{ads} enerjisi tüm modellerde negatiftir ve metalloporfinlerde her iki modelde de metal atomun çapıyla ters orantılı olarak artmaktadır. En kararlı olan Ag-P ile hibritleştirilen yapılardır. Tüm yapılarda yüzeyden moleküle yük transfer edilmiştir.

En fazla 2H-P ile oluşturulan hibrit yapılarda yük transferi görülürken, metalloporfinler arasında $-3,13 e^-$ ve $-2,86 e^-$ ile en kararlı Ag-P ile oluşturulan modellerde gerçekleşmiştir. Tüm yapılarda moleküller yük akseptörü görevi görmüştür. Merkezdeki metal atomlarının da yine izole duruma göre yükü almıştır. DOS hesapları yapıldığında, yarıiletken olan temiz Ti_2C yüzeyinin, tüm modellerde metalik özellik kazandığı görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyon sonrası spin durumlarında oluşan eşitsizlik nedeniyle AFM özelliğinin ferromanyetik (FM) özelliğe dönüştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon sonrası E_f artmıştır. Molekül ve alttaş arasındaki etkileşimin türünü irdeleyebilmek için ELF hesabı yapılmıştır. Buna göre en üst Ti atomları arasında elektron gazı gibi bir süreklilik bölgesi olduğu, metal atomların porfin halkasına iyonik bağ ile tutunduğu görülmüştür. Ara bölgede ise zayıf kovalent benzeri bir elektron paylaşımı olduğu görülmüştür. En çok 2H-P/ Ti_2C -II modelinde elektron paylaşımı olmuştur. Oluşturulan hibrit yapının uygulamalarda kullanılabilmesi için gerekli iş fonksiyonu (ϕ) hesabı yapılmıştır. Porfin adsorpsiyonu ile ϕ değeri tüm modellerde azalmış olmasına rağmen birbirine oldukça yakın değerlerdir. Elde edilen hibrit yapıların 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılarak termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. O halde Ti_2C yüzeyi porfin molekülünün polimerizasyonu için uygun bir yüzeydir. Oluşturulan hibrit yüzeylerin spintronik ve hassas ϕ ayarı gerektiren uygulamalar için de potansiyeli bulunmaktadır. İş fonksiyonu sensörü geliştirmek için de uygun bir yapıdır.

Çalışmanın bir diğer kısmında ise aynı porfin ve metalloporfin molekülleri (2H-P, Cu-P, Ag-P ve Au-P) BC alttaş ile çalışılmıştır. Diğer alttaşlardan farklı olarak ilk önce BC birim hücresinin optimizasyonu yapılmış (*model-I*), daha sonra hem $\vec{a}$ hem de $\vec{b}$ yönünde hücreye %3 gerinim uygulanmıştır (*model-II*). Her iki birim hücre molekül adsorpsiyonu için (8x8) büyütülerek optimize edilmiştir. DOS hesabı sonucu her iki yüzey de metalik özellik göstermektedir. %3 gerinimli yüzeyin temiz BC'ye göre manyetik özellik sergilediği görülmüştür.

Porfin ve metalloporfin moleküllerinin merkezleri, alttaşın B ve C atomları üzerinde olacak şekilde iki konfigürasyonla adsorbe edilmiştir. 2H-P molekülünün E_{ads} değeri *model-I*'de daha büyük olmasına rağmen, d_{ads} değerinin, modelden ve merkezinin B ya da C üzerinde olmasından etkilenmediği söylenebilir. Çünkü fiziksel ya da kimyasal

adsorpsiyondan ziyade, her iki atomun da boş elektron durumları $2p^1$ ve $2p^2$ olduğundan aynı tablo ortaya çıkmıştır. Merkezdeki metal atomlarının alttaşılarından uzaklıkları atomların yarıçapı ile orantılı olarak artmıştır. E_{ads} enerjisi tüm modellerde negatif iken en kararlı yapılar Au-P ile hibritleştirilenlerdir. Tüm yapılarda Ti_2C 'nin aksine molekülden yüzeye doğru yük transfer edilmiştir, moleküller donör özellik sergilemiştir. 2H-P ile oluşturulan hibrit yapılarda yük transferi en çok her iki modelde de $+0,82 e^-$ ve $+0,85 e^-$ ile B üzerindeki yapılardadır. Metalloporfinler arasında ise $+1,40 e^-$ ve $+0,93 e^-$ ile Au-P/C modelindedir. Merkezdeki metal atomlarının ise izole duruma göre yükü artmıştır. DOS hesapları yapıldığında, E_f değeri molekül adsorpsiyonu ile artmıştır. Her iki modelde de adsorpsiyon sonrası metalik durumun değişmediği görülmüştür. *Model-I* için Ag-P/B ile Au-P/B ve *model-II* için 2H-P/C ve Au-P/C konfigürasyonları non-manyetiktir. Geri kalan tüm modeller manyetik özellik kazanmışlardır. ELF hesabı sonucunda her iki alttaşı için de molekülün denk geldiği kısımlar hariç elektron delokalizasyon olduğu bölgeler bulunmaktadır. Metal atomların porfin halkasına iyonik bağ ile tutunduğu görülmüştür. Ara bölgede ise zayıf kovalent benzeri bir elektron paylaşımı olduğu görülmüştür. En çok *model-I*'deki Ag-P/C modelinde elektron paylaşımı olmuştur. Oluşturulan hibrit yapıların ϕ değerleri konfigürasyonlara bağlı olarak farklılık göstermektedir. BC ile oluşturulan hibrit yapıların Ti_2C yüzeyden daha büyük ϕ değerleri olduğu söylenebilir. Elde edilen hibrit yapıların 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılarak termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. O halde porfin molekülünün polimerizasyonu için BC ve %3 gerinimli BC alttaşların uygun bir yüzey olduğu söylenebilir. Oluşturulan hibrit yüzeylerin spintronik ve ϕ ayarı gerektiren uygulamalar için potansiyeli bulunmaktadır.

Tez çalışmasının son kısmında ise yine 2H-P ve 11 farklı metalloporfin molekülü (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Ag, Au), hem biyouyumlu, hem de büzüşük ve zigzag şeklinde örgü yapısı nedeniyle hacim/yüzey oranı oldukça yüksek olan yeşil fosforen (GP) üzerindeki adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Bu kapsamda GP birim hücresi optimizasyonu sağlanarak, molekül adsorpsiyonu için (2×5) büyütülmüştür. DOS hesabı yapıldığında $0,92 eV$ bant aralığına sahip non-manyetik bir yarıiletken olduğu ortaya konmuştur.

İlk olarak Ti_2C ve BC alttaşlarda da kullanılan yalın, Cu, Ag ve Au katkılı porfin molekülü y  zeyeye adsorbe edilmiş ve oluşturulan bu hibrit sistemlerin elektronik davranışlarında görülen ilgi çekici farklılıkları nedeniyle, yeni metalloporfinler de araştırmaya katılmıştır. Yeni metalloporfinlerin tamamının U parametresi belirlenerek geometrik optimizasyonu sağlanarak DOS hesapları yapılmıştır. Yalın porfine göre ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}=1,94$ eV) non-manyetik Mg-P, Ni-P ve Zn-P metalloporfinlerin bant aralığı artmıştır. Geri kalan tüm manyetik metalloporfinlerin bant aralığı yalın porfine göre azalmıştır (Cu-P hariç, 2,08 eV). Fe-P metaliktir. GP   zerine adsorplanan tüm hibrit yapıların E_{ads} enerjisi negatiftir. En kararlı yapı -1,42 eV ile Co-P/GP yapısıdır. Atom yarıçapları en düşük ve birbirine yakın olan non-manyetik yalın, Mg-P, Ni-P, Zn-P molekülleri ve manyetik Cu-P molekülleriyle hibritleştirilen yapıların adsorpsiyon enerjisi daha düşüktür. Ti_2C ve BC alttaşlara kıyasla E_{ads} enerjileri daha düşüktür. BC alttaşlardaki gibi GP yüzey ile oluşturulan hibrit yapılarda molekülden y  zeyeye doğru yük transferi olmuştur, moleküller donör görevi görmüştür. Aktarılan yükler oldukça küçüktür. En fazla yük transferi +0,126 e⁻ Ni-P/GP modelindedir. DOS hesapları yapıldığında diğer alttaşlardan farklı olarak adsorpsiyon sonrasında porfin/GP hibrit yapılar çoğunlukla yarıiletken (p-tipi)   zellik sergilerken, Au-P/GP hibriti y  zeyeye ekstra elektron sağlayarak Fermi seviyesinin iletim bandına kaymasına ve sistemin n-tipi iletkenlik kazanmasına sebep olmuştur. ELF hesabı neticesinde molekülün denk geldiği kısımlara doğru azalan alttaş atomları arasındaki kovalent bağ görülmektedir. Bunun sebebi moleküllerin diğer alttaşlara kıyasla çok daha yukarıdan y  zeyeye tutunmasıdır. Genel olarak metal atomların porfin halkasına iyonik bağ ile tutunduğu görülmüştür. Ara bölgede ise alttaş üzerinde kırmızı elektron lokalizasyon bölgeleri oluşmuştur. Yarıiletken   zellik sergileyen 2H-P/GP, Mg-P/GP, Mn-P/GP, Co-P/GP, Cu-P/GP ve Zn-P/GP modellerin ϕ değeri ya değişmemiş ya da artmıştır. Geri kalan modellerde ise azalmıştır. Elde edilen hibrit yapıların 300 K ve 600 K'de MD simülasyonları yapılarak termal olarak kararlı olduğu gösterilmiştir. O halde GP alttaş üzerinde porfin molekülü tutunması Ti_2C , temiz BC ve %3 gerinimli alttaşa kıyasla daha düşüktür. Elde edilen bulgular elektronik çeşitlilik açısından bakıldığında, GP alttaşı çalışmak daha avantajlıdır. Hassas ve ayarlanabilir ϕ ve bant aralığı nedeniyle spintronik uygulamalarda potansiyeli bulunmaktadır.

Sonuç olarak DA biyomolekölü insan vücudunda yer alan, az veya çok salgılanmasının çeşitli rahatsızlıklara yol açtığı bilinmektedir. DA molekülünün toksisitesi olmayan *b*-AsP ile adsorbe edilebilmesi, oluşturulan yapının ilaç-taşıyıcı bir nanomalzeme, DA sensörü olarak ya da spintronikte kullanılabileceğini göstermektedir (Liu vd. 2025, Rinaldi vd. 2025, Nadar vd. 2025). Bu tez kapsamında çalışılan porfin moleküllerinin tek bir metal atom katkılama ile bile elektronik ve manyetik özelliklerinin ayarlanabildiği gösterilmiştir. Dolayısıyla ortaya çıkarılan bu özellikleri yeni biyoteknolojik uygulamalarda kullanımını artıracaktır. Çok fonksiyonel yapıya sahip olan porfin moleküllerinin Ti₂C, BC ve GP gibi farklı alttaşlarla çalışılmasıyla da elektronik, manyetik ve spintronik özelliklerinin değiştiği ve ayarlanabildiği gösterilmiştir. Oluşturulan 2B hibrit yapıların biyouyumlu olmaları, kolay elde edilebilmeleri nedeniyle porfinlerle birlikte ilaç taşıyıcı, porfin sensörü ya da spintronik uygulamalar için nanomalzeme veya nano-aygıt olarak kullanım potansiyelleri vardır.

KAYNAKLAR

- Aamir, M., Ashraf, W. S., Afzal, D., Idrees, F., & Ahmad, R. 2022. Fundamentals of Density Functional Theory: Recent Developments, Challenges and. Density Functional Theory: Recent Advances, New Perspectives and Applications, 3.
- Aasi, A., Aasi, E., Mehdi Aghaei, S., & Panchapakesan, B. 2022-a. Green phosphorene as a promising biosensor for detection of furan and p-Xylene as biomarkers of disease: a DFT study. *Sensors*, 22(9), 3178.
- Aasi, A., Javahersaz, R., Mehdi Aghaei, S., & Panchapakesan, B. 2022-b. Novel green phosphorene as a superior gas sensor for dissolved gas analysis in oil transformers: using DFT method. *Molecular Simulation*, 48(6), 541-550.
- Aierken, Y., Çakır, D., Sevik, C., & Peeters, F. M. 2015. Thermal properties of black and blue phosphorenes from a first-principles quasiharmonic approach. *Physical Review B*, 92(8), 081408.
- Akgenç, B., Mogulkoc, A., & Durgun, E. 2020. Phase-dependent electronic and magnetic properties of Ti2C monolayers. *Journal of Applied Physics*, 127(8).
- Albeydani, O. 2023. Theoretical study of vertical van der Waals metal-porphyrin and metal free-porphyrin junctions. *Physica Scripta*, 98(8), 085403.
- Almayyali, A. O. M., Merdan, M., Jappor, H. R., & Musa, S. J. 2025. A New Class of 2D Materials: Hexagonal Janus ScIX (X= S, Se, Te) Monolayers with Outstanding Optoelectronic and Photocatalytic Properties for Water Splitting. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112997.
- Alsharari, A. M., Darwish, A. A. A., & Rashad, M. 2020. Formation of flexible nano-organic films of 2, 7, 12, 17-tetra-tert-butyl-5, 10, 15, 20-tetraaza-21H, 23H-porphine for promising optoelectronic applications. *Optical Materials*, 105, 109870.
- Ammar, H. Y., & Badran, H. M. 2019. Effect of CO adsorption on properties of transition metal doped porphyrin: A DFT and TD-DFT study. *Heliyon*, 5(10), e02545.
- Anasori, B., Lukatskaya, M. R., & Gogotsi, Y. 2023. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. In *MXenes* (pp. 677-722). Jenny Stanford Publishing.
- Anonymous. 2025. Web Sitesi: <https://wou.edu/chemistry/courses/online-chemistry-textbooks/ch150-preparatory-chemistry/ch150-chapter-2-atoms-periodic-trends>, Erişim Tarihi: 11.03.2025.
- Arcudia, J., Emrem, B., Heine, T., & Merino, G. 2022. The structural and electronic richness of buckled honeycomb AsP bilayers. *Nanoscale*, 14(28), 10136-10142.

- Asnafarsin, K. A. & Vijayakumar, S. 2025. DFT Inquest on a 3d Transition Metal-Adsorbed Porphyrin Sheet for Spintronic and Optoelectronic Applications. *ACS Applied Electronic Materials*, 7(8), 3201-3218.
- Baerends, E. J., Ricciardi, G., Rosa, A., & Van Gisbergen, S. J. A. 2002. A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes. *Coordination chemistry reviews*, 230(1-2), 5-27.
- Bashir, B., & Clayborne, A. Z. 2025. Exploring the Influence of Chalcogens on Metalloporphyrins: A DFT Study. *Molecules*, 30(11), 2254.
- Basiuk, V. A. 2005. Interaction of porphine and its metal complexes with C60 fullerene: a DFT study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(16), 3704-3710.
- Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. 1990. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of chemical physics*, 92(9), 5397-5403.
- Belasfar, K., El Kenz, A., & Benyoussef, A. 2021. First-principles study of BC7 monolayer an ultra-high capacity anode for lithium-ion and sodium-ion batteries applications. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123751.
- Benam, Z., H., Arkin, & Aktürk, E. 2017. Point defects in buckled and asymmetric washboard phases of arsenic phosphorus: A first principles study. *Computational Materials Science*, 140, 290-298.
- Bhardwaj, R., & Hazra, A. 2021. MXene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(44), 15735-15754.
- Bhuvaneswari, R., Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. 2020. Novel green phosphorene sheets to detect tear gas molecules-A DFT insight. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 100, 107706.
- Białek, M. J., Hurej, K., Furuta, H., & Latos-Grażyński, L. 2023. Organometallic chemistry confined within a porphyrin-like framework. *Chemical Society Reviews*, 52(6), 2082-2144.
- Bischoff, F., Seufert, K., Auwärter, W., Joshi, S., Vijayaraghavan, S., Eciija, D., ... & Barth, J. V. 2013. How surface bonding and repulsive interactions cause phase transformations: Ordering of a prototype macrocyclic compound on Ag (111). *ACS nano*, 7(4), 3139-3149.
- Bischoff, F., Seufert, K., Auwärter, W., Seitsonen, A. P., Heim, D., & Barth, J. V. 2018. Metalation of porphyrins by lanthanide atoms at interfaces: direct observation and stimulation of cerium coordination to 2H-TPP/Ag (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(9), 5083-5092.
- Blöchl, P. E. 1994. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Boota, M., Chen, C., Yang, L., Kolesnikov, A. I., Osti, N. C., Porzio, W., ... & Jiang, J. 2020. Probing molecular interactions at MXene–organic heterointerfaces. *Chemistry of Materials*, 32(18), 7884-7894.

- Born, M., & Oppenheimer, R. 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457-484.
- Bouatou, M., Montenegro-Pohlhammer, N., Sánchez-de-Armas, R., Barthel, C., Calzado, C. J., & Gruber, M. 2025. Thermally-induced covalent coupling of cobalt porphyrin molecules on Au (111). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 37(23), 235001.
- Broyden, C. G. 1970. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, 6(1), 76-90.
- Cai, X., Chen, Y., Sun, B., Chen, J., Wang, H., Ni, Y., ... & Chen, Z. 2019. Two-dimensional Blue-AsP monolayers with tunable direct band gap and ultrahigh carrier mobility show promising high-performance photovoltaic properties. *Nanoscale*, 11(17), 8260-8269.
- Cao, Y., Ahmai, S., Ebadi, A. G., Xu, N. Y., Issakhov, A., & Derakhshandeh, M. 2021. Boron carbide hexagonal monolayer as promising anode material for magnesium-ion batteries. *Inorganic Chemistry Communications*, 133, 108888.
- Capelle, K. 2006. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36, 1318-1343.
- Car, R., & Parrinello, M. 1985. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, 55(22), 2471.
- Carchini, G., Al-Marri, M. J., Hussein, I. A., & Aparicio, S. 2020. Ab initio molecular dynamics investigation of CH₄/CO₂ adsorption on calcite: Improving the enhanced gas recovery process. *ACS omega*, 5(46), 30226-30236.
- Ceyhun, H. A., & Gürbüz, N. 2022. New hematological parameters as inflammatory biomarkers: systemic immune inflammation index, plerithritis, and platelet distribution width in patients with adult attention deficit hyperactivity disorder. *Advances in Neurodevelopmental Disorders*, 6(2), 211-223.
- Chaniotakis, N., & Sofikiti, N. 2008. Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review. *Analytica chimica acta*, 615(1), 1-9.
- Chen, Q. Y., Liu, M. Y., Cao, C., & He, Y. 2019. Strain-tunable electronic and optical properties of novel anisotropic green phosphorene: a first-principles study. *Nanotechnology*, 30(33), 335710.
- Chilukuri, B., Mazur, U., & Hips, K. W. 2020. Structure, properties, and reactivity of porphyrins on surfaces and nanostructures with periodic DFT calculations. *Applied Sciences*, 10(3), 740.
- Cho, Y. W., Park, J. H., Lee, K. H., Lee, T., Luo, Z., & Kim, T. H. 2020. Recent advances in nanomaterial-modified electrical platforms for the detection of dopamine in living cells. *Nano Convergence*, 7(1), 40.
- Choi, H. K., Cha, J., Choi, C. G., Kim, J., & Hong, S. 2021. Effect of point defects on electronic structure of monolayer GeS. *Nanomaterials*, 11(11), 2960.

- Choudhuri, I., Bhauriyal, P., & Pathak, B. 2019. Recent advances in graphene-like 2D materials for spintronics applications. *Chemistry of Materials*, 31(20), 8260-8285.
- Cococcioni, M., & De Gironcoli, S. 2005. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 71(3), 035105.
- Correa, J. D., & Orellana, W. 2012. Optical response of carbon nanotubes functionalized with (free-base, zn) porphyrins, and phthalocyanines: A dft study. *Physical Review B*, 86(12), 125417.
- Coyle, J. T., Balu, D., Benneyworth, M., Basu, A., & Roseman, A. 2010. Beyond the dopamine receptor: novel therapeutic targets for treating schizophrenia. *Dialogues in clinical neuroscience*, 12(3), 359-382.
- Dang, C., Peng, M. Y. P., Huo, Z., & Wu, L. 2020. Defective boron carbide monolayer as a chemical sensor for dopamine drug. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1188, 112948.
- Das, D., Hardikar, R. P., Han, S. S., Lee, K. R., & Singh, A. K. 2017. Monolayer BC₂: an ultrahigh capacity anode material for Li ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(35), 24230-24239
- Das, S., Shamim, S. U. D., Hossain, M. K., Ahmed, F., Hossain, M. A., & Rahman, M. O. 2022. A novel silicon-doped 2D Ti₂C MXene monolayer as high capacity stable anode material for lithium ion batteries: Insight from density functional theory study. *Applied Surface Science*, 600, 154173.
- Dávila, M. E., Xian, L., Cahangirov, S., Rubio, A., Le Lay, G. 2014. Germanene: A Novel Two-Dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicene. *New J. Of Phys.*, 16, 095002.
- Ding, L., Shao, P., Yin, Y., & Ding, F. 2024. Synthesis of 2D phosphorene: current status and challenges. *Advanced Functional Materials*, 34(32), 2316612.
- Ding, W., Zhang, X., Wu, Y. L., & Wu, L. 2020. Graphene-like boron carbide monolayer as an electronic and work function-type sensor for dopamine drug. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 99, 107644.
- Dirac, P. A. 1930. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Vol. 26, No. 3, pp. 376-385. Cambridge University Press.
- Dongre S, S., Hunsur Ravikumar, C., & Balakrishna, R. G. 2022. Review on 2D arsenene and antimonene: emerging materials for energy, electronic and biological applications. *Advanced Materials Interfaces*, 9(23), 2200442.
- Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., & Sutton, A. P. 1998. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505.
- Duncan, D. A., Casado Aguilar, P., Paszkiewicz, M., Diller, K., Bondino, F., Magnano, E., ... & Allegretti, F. 2019. Local adsorption structure and bonding of porphine on Cu (111) before and after self-metalation. *The Journal of Chemical Physics*, 150(9).

- Dyer, M. S., Robin, A., Haq, S., Raval, R., Persson, M., & Klimes, J. 2011. Understanding the interaction of the porphyrin macrocycle to reactive metal substrates: structure, bonding, and adatom capture. *ACS nano*, 5(3), 1831-1838.
- Ekrami, M., Magna, G., Emam-Djomeh, Z., Saeed Yarmand, M., Paolesse, R., & Di Natale, C. 2018. Porphyrin-functionalized zinc oxide nanostructures for sensor applications. *Sensors*, 18(7), 2279.
- Enyashin, A. N., & Ivanovskii, A. L. 2013. Structural and electronic properties and stability of MXenes Ti₂C and Ti₃C₂ functionalized by methoxy groups. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26), 13637-13643.
- Fang, L., Huang, K., Zhang, B., Liu, B., Liu, Y., & Zhang, Q. 2014. Nanosheet-based 3D hierarchical ZnO structure decorated with Au nanoparticles for enhanced electrochemical detection of dopamine. *RSC Advances*, 4(90), 48986-48993.
- Faraji, M., Bafekry, A., Fadlallah, M. M., Molaei, F., Hieu, N. N., Qian, P., ... & Gogova, D. 2021. Surface modification of titanium carbide MXene monolayers (Ti₂C and Ti₃C₂) via chalcogenide and halogenide atoms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(28), 15319-15328.
- Fermi, E. 1927. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, 602-607, 5.
- Fernández, A. C. R., Meier, L. A., & Castellani, N. J. 2022. Theoretical insight on dopamine, ascorbic acid and uric acid adsorption on graphene as material for biosensors. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1212, 113705.
- Feynman, R. P. 1939. Forces in molecules. *Physical review*, 56(4), 340.
- Fock, V. 1930. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148.
- Francis, G. P., & Payne, M. C. 1990. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2(19), 4395.
- Friedman, R., Boye, K., & Flatmark, K. 2013. Molecular modelling and simulations in cancer research. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Cancer*, 1836(1), 1-14.
- Fu, W. J., Li, W. L., Zhang, Y. X., Zhang, J. X., & Li, J. 2022. Quantum chemical studies of the electronic structures of anti-tumor agents: AuIII^L (L= porphine, tetraphenylporphyrin). *Computational and Theoretical Chemistry*, 1211, 113685.
- Gaddam, S. K., Pothu, R., Saran, A., & Boddula, R. 2020. Biomedical applications of black phosphorus. *Black Phosphorus: Synthesis, Properties and Applications*, 117-138.
- Gan, L. Y., Zhao, Y. J., Huang, D., & Schwingenschlögl, U. 2013. First-principles analysis of MoS₂/Ti₂C and MoS₂/Ti₂CY₂ (Y= F and OH) all-2D semiconductor/metal contacts. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 87(24), 245307.

- Gao, G., Ding, G., Li, J., Yao, K., Wu, M., & Qian, M. 2016. Monolayer MXenes: promising half-metals and spin gapless semiconductors. *Nanoscale*, 8(16), 8986-8994.
- García-Romeral, N., Morales-García, Á., Vines, F., Moreira, I. D. P., & Illas, F. 2023. Theoretical Analysis of Magnetic Coupling in the Ti₂C Bare MXene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(7), 3706-3714.
- Garrison, E., Chan, C. K., & Peng, X. 2018. Size and strain effects on mechanical and electronic properties of green phosphorene nanoribbons. *AIP Advances*, 8(11).
- Geim, A. K., Novoselov, K. S. 2007. The Rise of Graphene. *Nature Mater.* 6, 183-191.
- Gohri, S., Madan, J., & Pandey, R. 2024. Exploring the potential of MXene contacts on wide-bandgap dion–jacobson perovskite solar cell: a numerical study. *physica status solidi (a)*, 221(3), 2300650.
- Gorkan, T., Arkin, H., & Aktürk, E. 2022. Influence of doping with selected organic molecules on the magnetic and electronic properties of bare, surface terminated and defect patterned Ti₂C MXene monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(4), 2465-2475.
- Gouveia, J. D., Novell-Leruth, G., Reis, P. M., Viñes, F., Illas, F., & Gomes, J. R. 2020. First-principles calculations on the adsorption behavior of amino acids on a titanium carbide MXene. *ACS Applied Bio Materials*, 3(9), 5913-5921.
- Griffin, D. C., Cowan, R. D., & Andrew, K. L. 1971. Instabilities in the iterative solution of the Hartree-Fock equations for excited electrons. *Physical Review A*, 3(4), 1233.
- Grimme, S. 2006. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. 2010. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15).
- Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. 2011. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 32(7), 1456-1465.
- Grimme, S., Hansen, A., Brandenburg, J. G., & Bannwarth, C. 2016. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chemical reviews*, 116(9), 5105-5154.
- Gyulkhandanyan, G. V., Ghazaryan, R. K., Paronyan, M. H., Ulikhanyan, G. I., Gyulkhandanyan, A. G., & Sahakyan, L. A. 2012. Antimicrobial activity of new porphyrins of synthetic and natural origin. In *Mechanisms for Low-Light Therapy VII*, SPIE, 8211, 30-38.
- Hafner, J. 2008. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13), 2044-2078.

- Han, W. H., Kim, S., Lee, I-H., Chang, K. J. 2017. Prediction of Green Phosphorus with Tunable Direct Band Gap and High Mobility. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(18), 4627-4632.
- 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: 89-110.
- He, Y., Garnica, M., Bischo, F., Ducke, J., Bocquet, M.-L., Batzill, M., Auwärter, W., Barth, J. V. 2016. Fusing Tetrapyrroles to Graphene Edges by Surface-Assisted Covalent Coupling. *Nature Chem.*, 9, 33-38.
- Hellmann, H. 1937. *Einfuehrung in die Quantenchemie*. Leipzig: Franz Deuticke.
- Hohenberg, P., ve Kohn, W. J. P. R. 1964. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136, B864.
- Hohenberg, P., ve Kohn, W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- Hoover, W. G. 1985. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3), 1695.
- Hu, G., Fung, V., Huang, J., & Ganesh, P. 2021. Work function engineering of 2D materials: the role of polar edge reconstructions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(9), 2320-2326.
- Hu, T., Xu, B., Hong, J. 2017. Two-Dimensional As_{1-x}P_x Binary Compounds: Highly Tunable Electronic Structure and Optical Properties. *Current Appl. Phys.*, 17, 186-191.
- Huang, K., Li, Z., Lin, J., Han, G., & Huang, P. 2018. Two-dimensional transition metal carbides and nitrides (MXenes) for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 47(14), 5109-5124.
- Huang, Z., Wang, Y., & Zhang, M. 2021. Excellent catalytic activity of two-dimensional Ti₂C and Ti₂CT₂ (T= O, F, OH) monolayers on hydrogen storage of MgH₂: First-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(66), 33176-33185.
- Hussain, I., Bibi, F., Aslam, M. K., Chen, X., Meng, K., Tian, M., ... & Zhang, K. 2025. Transparent and flexible MXenes for supercapacitors and beyond. *Nano Research Energy*.
- Iordanidou, K., Kioseoglou, J., Afanas'Ev, V. V., Stesmans, A., & Houssa, M. 2017. Intrinsic point defects in buckled and puckered arsenene: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(15), 9862-9871.
- Jabbar, M. L. 2021. Computational studies on electronic and optical properties of dopamine derivatives structure: A DFT study. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 30(1), 279-284.
- Jain, A., & McGaughey, A. J. 2015. Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene. *Scientific reports*, 5(1), 8501.
- Jalilian, J., Rezaei, G., Vaseghi, B., Zare, E., Kanjouri, F., Taghizadeh, F. 2024. Tailoring Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Al₂O₃

Monolayers through Surface Functionalization: A Density Functional Theory Exploration. *Phys. Lett. A*, 506, 129459.

- Jamdagni, P., Thakur, A., Kumar, A., Ahluwalia, P. K., & Pandey, R. 2018. Two dimensional allotropes of arsenene with a wide range of high and anisotropic carrier mobility. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(47), 29939-29950.
- Jiang, G., Yang, R., Liu, J., Liu, H., Liu, L. E., Wu, Y., & Youmei, A. 2022. Two-dimensional Ti₂C MXene-induced photocurrent polarity switching photoelectrochemical biosensing platform for ultrasensitive and selective detection of soluble CD146. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 350, 130859.
- Jyothi, M. S., Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. 2022. Tetrahydrofuran and 2-methyltetrahydrofuran adsorption studies on violet phosphorene nanosheets based on first-principles studies. *Journal of Molecular Liquids*, 358, 119062.
- Kaderoglu, C., Akturk, E., & Arkin, H. 2021. High uptake and fixation ability of BC monolayer for CO and NO toxic gases: a computational analysis. *Journal of Materials Science*, 56, 18566-18580.
- Kaewmaraya, T., Ngamwongwan, L., Moontragoon, P., Jarernboon, W., Singh, D., Ahuja, R., ... & Hussain, T. 2021. Novel green phosphorene as a superior chemical gas sensing material. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123340.
- Kamal, C., & Ezawa, M. 2015. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems. *Physical Review B*, 91(8), 085423.
- Karachevtsev, V. A., Stepanian, S. G., Karachevtsev, M. V., & Adamowicz, L. 2018. Graphene induced molecular flattening of meso-5, 10, 15, 20-tetraphenyl porphyrin: DFT calculations and molecular dynamics simulations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1133, 1-6.
- Kaya, P., Tercan, O., Kaderoğlu, Ç., Aktürk, E., & Arkin, H. 2024. A DFT investigation for the Dopamine adsorption on the pristine and defected blue arsenic-phosphorus monolayers. *Surfaces and Interfaces*, 46, 104087.
- Kaya, P., Kaderoğlu, Ç., Aktürk, E., & Arkin, H. 2025. Magnetic transition and work function modulation of Ti₂C MXene via porphine adsorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 27(28), 14829-14840.
- Kaur, S., Kumar, A., Srivastava, S., Tankeshwar, K., & Pandey, R. 2018. Monolayer, bilayer, and heterostructures of green phosphorene for water splitting and photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(45), 26032-26038.
- Kaxiras, E. 2003. *Atomic And Electronic Structure Of Solids*. Cambridge University Press, 696, United Kingdom.
- Kecik, D., Durgun, E., & Ciraci, S. 2016. Stability of single-layer and multilayer arsenene and their mechanical and electronic properties. *Physical Review B*, 94(20), 205409.

- Kerrami, Z., & Dappe, Y. J. 2023. Surface symmetry effect on the charge transfer at the black, blue, and green phosphorene/graphene interfaces. *Surface Science*, 733, 122286.
- Khalatur, P. G. 2012. 1.16-Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science: Methods and Main Results (pp. 417-460). Elsevier: Amsterdam.
- Khazaei, M., Arai, M., Sasaki, T., Ranjbar, A., Liang, Y., & Yunoki, S. 2015. OH-terminated two-dimensional transition metal carbides and nitrides as ultralow work function materials. *Physical Review B*, 92(7), 075411.
- Khnifira, M., Boumya, W., Attarki, J., Mahsoun, A., Abdennouri, M., Sadiq, M., ... & Barka, N. 2023. Adsorption characteristics of dopamine by activated carbon: Experimental and theoretical approach. *Journal of Molecular Structure*, 1278, 134964.
- Kielmann, M., Prior, C., & Senge, M. O. 2018. Porphyrins in troubled times: a spotlight on porphyrins and their metal complexes for explosives testing and CBRN defense. *New Journal of Chemistry*, 42(10), 7529-7550.
- Kim, H., & Kim, G. 2020. Adsorption properties of dopamine derivatives using carbon nanotubes: A first-principles study. *Applied Surface Science*, 501, 144249.
- Knecht, P., Ryan, P. T., Duncan, D. A., Jiang, L., Reichert, J., Deimel, P. S., ... & Papageorgiou, A. C. 2021. Tunable Interface of Ruthenium Porphyrins and Silver. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(5), 3215-3224.
- Knecht, P., Zhang, B., Reichert, J., Duncan, D. A., Schwarz, M., Haag, F., ... & Papageorgiou, A. C. 2021. Assembly and Manipulation of a Prototypical N-Heterocyclic Carbene with a Metalloporphyrin Pedestal on a Solid Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 143(11), 4433-4439.
- Kohn, W., & Sham, L. J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Köse, A., Yüksel, N., & Fellah, M. F. 2022. Metal-Porphyrin Complexes: A DFT Study of Hydrogen Adsorption and Storage. *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 6(2), 38-48.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. 1996. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. 1996. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.
- Kresse, G., & Joubert, D. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3), 1758.
- Kumar, A., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Thakur, V. K., Nguyen, V. H., & Singh, P. 2021. C-, N-Vacancy defect engineered polymeric carbon nitride towards photocatalysis: viewpoints and challenges. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(1), 111-153.

- Kuriakose, N., Mondal, K., & Ghosh, P. 2020. CO₂ capture, activation and dissociation on the Ti₂C surface and Ti₂C MXene: the role of surface structure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(26), 14599-14612.
- Kurtoglu, M., Naguib, M., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. 2012. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides. *Mrs Communications*, 2, 133-137.
- Labrousse, J., Belasfar, K., Aziz, O., El Kenz, A., & Benyoussef, A. 2023. First principles study of BC₇ monolayer compared to graphene as an ultra-high-capacity sheet for hydrogen storage applications. *Diamond and Related Materials*, 131, 109523.
- Lakard, S., Pavel, I. A., & Lakard, B. 2021. Electrochemical biosensing of dopamine neurotransmitter: A review. *Biosensors*, 11(6), 179.
- Lan, Y., Li, L., Zhang, L. T., Jin, Y., Xia, L. X., Huang, G. F., ... & Huang, W. Q. 2022. Ti₂CO₂/Ti₂CF₂ van der Waals heterostructure with robust Schottky barriers under electric fields. *Applied Surface Science*, 602, 154313.
- Leung, T. C., Kao, C. L., Su, W. S., Feng, Y. J., & Chan, C. T. 2003. Surface physics, low-dimensional systems, and related topics-Relationship between surface dipole, work function and charge transfer: Some exceptions to an established rule. *Physical Review-Section B-Condensed Matter*, 68(19), 195408-195408.
- Leung, K., Rempe, S. B., Schultz, P. A., Sproviero, E. M., Batista, V. S., Chandross, M. E., & Medforth, C. J. 2006. Density functional theory and DFT+ U study of transition metal porphines adsorbed on Au (111) surfaces and effects of applied electric fields. *Journal of the American Chemical Society*, 128(11), 3659-3668.
- Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., ... & Zhang, Y. 2014. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5), 372-377.
- Li, S., & Yang, H. 2024. Strain-Modulated Electronic Transport Properties in Two-Dimensional Green Phosphorene with Different Edge Morphologies. *Crystals*, 14(3), 239.
- Liang, H., Xu, H., Zhao, Y., Zheng, J., Zhao, H., Li, G., & Li, C. P. 2019. Ultrasensitive electrochemical sensor for prostate specific antigen detection with a phosphorene platform and magnetic covalent organic framework signal amplifier. *Biosensors and Bioelectronics*, 144, 111691.
- Lieb, E. H. 1989. Two theorems on the Hubbard model. *Physical review letters*, 62(10), 1201.
- Limas, N. G., & Manz, T. A. 2018. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 4. Efficient parallel computation of net atomic charges, atomic spin moments, bond orders, and more. *RSC advances*, 8(5), 2678-2707.
- Liu, B., Köpf, M., Abbas, A. A., Wang, X., Guo, Q., Jia, Y., ... & Zhou, C. 2015. Black arsenic-phosphorus: layered anisotropic infrared semiconductors with highly tunable compositions and properties. *arXiv preprint arXiv:1505.07061*.

- Liu, C., Sun, S., Feng, Q., Wu, G., Wu, Y., Kong, N., ... & Tao, W. 2021. Arsenene Nanodots with Selective Killing Effects and their Low-Dose Combination with β -Elemene for Cancer Therapy. *Advanced Materials*, 33(37), 2102054.
- Liu, F., Xu, J., Wang, T., Yu, Q., Wang, W., Zhang, Y., ... & Zhu, S. 2022. Multiconfiguration b-AsP-based doping systems with enriched elements (C and O): novel materials for spintronic devices. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 35(4), 045502.
- Liu, H., Neal, A. T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., Ye, P. D. 2014. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*, 8, 4033-4041.
- Liu, M. Y., Huang, Y., Chen, Q. Y., Cao, C., & He, Y. 2016. Unexpected electronic structure of the alloyed and doped arsenene sheets: First-Principles calculations. *Scientific Reports*, 6(1), 29114.
- Liu, S., Jiang, R., Liu, Z., Zhu, C., Ma, Z., Pan, C., & Dai, G. 2025. An electrochemical dopamine sensor based on CoMn₂O₄/CQDs nanocomposite modified carbon paste electrode. *Microchemical Journal*, 210, 112889.
- Liu, X., Shao, X., Li, F., & Zhao, M. 2018. Anchoring effects of S-terminated Ti₂C MXene for lithium-sulfur batteries: A first-principles study. *Applied Surface Science*, 455, 522-526.
- Liu, Y.-L., Shi, Y., Yin, H., Yang, C.-L. 2020. Two-Dimensional BP/ β -AsP van Der Waals Heterostructures as Promising Photocatalyst for Water Splitting. *Appl. Phys. Lett.*, 117.
- Lgaz, H., Kaya, S., Aldalbahi, A., & Lee, H. S. 2024. Exploring the adsorption characteristics of quinoline derivatives on iron via ab initio DFT simulations and COSMO-RS profiles. *Journal of Molecular Liquids*, 415, 126326.
- Longuet-Higgins, H. C., Rector, C. W., & Platt, J. R. 1950. Molecular orbital calculations on porphine and tetrahydroporphine. *The Journal of Chemical Physics*, 18(9), 1174-1181.
- Lugo-Ponce, P., & McMillin, D. R. 2000. DNA-binding studies of Cu (T4), a bulky cationic porphyrin. *Coordination Chemistry Reviews*, 208(1), 169-191.
- Lv, P., Li, Y. L., Wang, J. F. 2020. Monolayer Ti(2)C MXene: manipulating magnetic properties and electronic structures by an electric field. *Phys Chem Chem Phys*, 22(20), 11266-72.
- Ma, C., Ma, T., & Peng, X. 2020. Quantum confinement and edge effects on electronic properties of zigzag green phosphorene nanoribbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(17), 175301.
- Ma, N., Li, N., Wang, T., Ma, X., & Fan, J. 2022. Strain engineering in the oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction catalyzed by Pt-doped Ti₂CF₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 10(3), 1390-1401.
- Ma, T., Jacobs, R., Booske, J., & Morgan, D. 2020. Understanding the interplay of surface structure and work function in oxides: A case study on SrTiO₃. *APL Materials*, 8(7).

- Maatallah, M., & Jarid, A. 2019. Blue-Green-Black phosphorene allotropes conversion: Energetically easy and potentially promising. *Chemical Physics*, 516, 103-107.
- Mahariq, I., Sharma, R., Kumar, A., Vaghela, K., Verma, L., Kumar, M. R., ... & Almehezia, A. A. 2025. Doping effects on boron carbide quantum dots for solar cells application: DFT study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 198, 112446.
- Mahmood, A., Hu, J. Y., Xiao, B., Tang, A., Wang, X., & Zhou, E. 2018. Recent progress in porphyrin-based materials for organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(35), 16769-16797.
- Manz, T. A., & Limas, N. G. 2016. Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology. *RSC advances*, 6(53), 47771-47801.
- Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D., Yazyev, O. V., Kis, A. 2017. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Rev. Mater.*, 2.
- Mao, Z., Dong, S., Li, J., Lin, X., Jian, X., & Wu, P. 2020. Inorganic gas sensing of green phosphorene nanosheet: Insights from density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(35), 355002.
- Mao, Z., Dong, S., Li, J., Lin, X., Jian, X., & Wu, P. 2021. Applied biaxial strain induced tunable sensing performance of green phosphorene monolayer towards small molecules: A DFT study. *Applied Surface Science*, 536, 147759.
- Martin, R. M. 2004. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 624, United Kingdom.
- Martyna, G. J., Klein, M. L., & Tuckerman, M. 1992. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of chemical physics*, 97(4), 2635-2643.
- Mas-Ballesté, R., Gómez-Navarro, C., Gómez-Herrero, J., Zamora, F. 2011. 2D Materials: To Graphene and Beyond. *Nanoscale*, 3, 20-30.
- Mehranfar, A., Khavani, M., & Izadyar, M. 2022. A molecular dynamic study on the ability of phosphorene for designing new sensor for SARS-CoV-2 detection. *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117852.
- Miao, Z., Ding, J., Ge, Y., Yang, Z., Wang, Y., & Bi, L. 2023. A DFT study of hydrogen storage of a novel 2D m-BC nanosheet. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 165, 107636.
- Mielke, J., Hanke, F., Peters, M. V., Hecht, S., Persson, M., & Grill, L. 2015. Adatoms underneath single porphyrin molecules on Au (111). *Journal of the American chemical society*, 137(5), 1844-1849.
- Miri-Jahromi, A., Didandeh, M., & Shekarsokhan, S. 2022. Capability of MXene 2D material as an amoxicillin, ampicillin, and cloxacillin adsorbent in wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 351, 118545.

- Mishra, P., Singh, D., Sonvane, Y., & Ahuja, R. 2020. Excitonic effects in the optoelectronic properties of graphene-like BC monolayer. *Optical Materials*, 110, 110476.
- Momma, K., & Izumi, F. 2011. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Applied Crystallography*, 44(6), 1272-1276.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Mozafari, M., & Soroush, M. 2021. Surface functionalization of MXenes. *Materials Advances*, 2(22), 7277-7307.
- Müller, M., Diller, K., Maurer, R. J., & Reuter, K. 2016. Interfacial charge rearrangement and intermolecular interactions: Density-functional theory study of free-base porphine adsorbed on Ag (111) and Cu (111). *The Journal of Chemical Physics*, 144(2), 024701.
- Müller, N., Myint, A. M., & Schwarz, M. J. 2009. The impact of neuroimmune dysregulation on neuroprotection and neurotoxicity in psychiatric disorders-relation to drug treatment. *Dialogues in clinical neuroscience*, 11(3), 319-332.
- Nadar, N. R., Deepak, J., Sharma, S. C., Krushna, B. R., Vijayanand, S., Elayakumar, S. T., ... & Nagabhushana, H. 2025. A newer electrochemical technique to use europium-doped CaZrO₃ nanoparticles: Dopamine sensing and energy storage application. *Inorganic Chemistry Communications*, 171, 113552.
- Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. 2020. Adamsite and chloropicrin molecular adsorption studies on novel green phosphorene nanotube—first-principles investigation. *Chemical Physics*, 535, 110782.
- Naguib, M., Come, J., Dyatkin, B., Presser, V., Taberna, P. L., Simon, P., ... & Gogotsi, Y. 2012. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 16(1), 61-64.
- Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., ... & Barsoum, M. W. 2011. Two-dimensional nanocrystals: two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂. *Advanced Materials*, 23(37), 4207-4207.
- Najim, A., Moulaoui, L., Al-hattab, M., Bakour, A., Bajjou, O., & Rahmani, K. 2025. Optoelectronic properties of porphine-functionalized carbon nanotubes: DFT exploration. *Chemistry of Inorganic Materials*, 100127.
- Nie, Y., Rahman, M., Wang, D., Wang, C., & Guo, G. 2015. Strain induced topological phase transitions in monolayer honeycomb structures of group-V binary compounds. *Scientific reports*, 5(1), 17980.
- Nomura, Y., & Akashi, R. 2022. Density functional theory. *arXiv preprint arXiv:2210.07647*.
- Nosé, S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1), 511-519.

- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 666-669.
- Ong, Z. Y., Cai, Y., Zhang, G., & Zhang, Y. W. 2014. Strong thermal transport anisotropy and strain modulation in single-layer phosphorene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(43), 25272-25277.
- Ozdemir, I., Ozaydin, H., Arkin, & Aktürk, E. 2019. Functionalization of monolayer AsP phases by adatoms: a first-principles study. *Materials Research Express*, 6(6), 065032.
- Ozdemir, I., Arkin, H., Milošević, M. V., Barth, J. V., & Aktürk, E. 2024. Exploring the adsorption mechanisms of neurotransmitter and amino acid on Ti₃C₂-MXene monolayer: Insights from DFT calculations. *Surfaces and Interfaces*, 46, 104169.
- Özcan, S., & Biel, B. 2023. MXene-based Ti₂C/Ta₂C lateral heterostructure: an intrinsic room temperature ferromagnetic material with large magnetic anisotropy. *RSC advances*, 13(25), 17222-17229.
- Panchmatia, P. M., Ali, M. E., Sanyal, B., & Oppeneer, P. M. 2010. Halide ligated iron porphines: a DFT+ U and UB3LYP study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(51), 13381-13387.
- Panigrahi, P., Pal, Y., Panigrahi, A., Bae, H., Lee, H., Ahuja, R., & Hussain, T. 2022. Efficient sensing of selected amino acids as biomarker by green phosphorene monolayers: smart diagnosis of viruses. *Advanced Theory and Simulations*, 5(10), 2200357.
- Panigrahi, P., Vovusha, H., Pal, Y., Bae, H., Lee, H., Kaewmaraya, T., ... & Hussain, T. 2023. Identification of Lung Cancer Biomarkers by Nanosensors Based on Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x) MXenes. *ACS Applied Nano Materials*, 6(23), 22117-22127.
- Parihar, A., Singhal, A., Kumar, N., Khan, R., Khan, M. A., & Srivastava, A. K. 2022. Next-generation intelligent MXene-based electrochemical aptasensors for point-of-care cancer diagnostics. *Nano-Micro Letters*, 14(1), 100.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Politzer, P., & Murray, J. S. 2018. The Hellmann-Feynman theorem: a perspective. *Journal of molecular modeling*, 24(9), 266.
- Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. 1992. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.
- Pyrzynska, K., Kilian, K., & Pęgier, M. 2022. Porphyrins as Chelating Agents for Molecular Imaging in Nuclear Medicine. *Molecules*, 27(10), 3311.
- Qu, H., Guo, S., Zhou, W., Wu, Z., Cao, J., Li, Z., ... & Zhang, S. 2022. Enhanced interband tunneling in two-dimensional tunneling transistors through anisotropic energy dispersion. *Physical Review B*, 105(7), 075413.

- Rafique, M., Lougou, B. G., Yong, S., Hussain, D., Ghorbal, A., & Wang, B. 2024. DFT based investigations on inherent CO₂ adsorption and direct dissociation capability of Ti₂C and Nb₂C mxenes. *Surfaces and Interfaces*, 54, 105196.
- Rahimi, R., & Solimannejad, M. 2020. BC₃ graphene-like monolayer as a drug delivery system for nitrosourea anticancer drug: A first-principles perception. *Applied Surface Science*, 525, 146577.
- Rasool, K., Helal, M., Ali, A., Ren, C. E., Gogotsi, Y., & Mahmoud, K. A. 2016. Antibacterial activity of Ti₃C₂T_x MXene. *ACS nano*, 10(3), 3674-3684.
- Rinaldi, G., Nekoueian, K., Etula, J., & Laurila, T. 2025. Development of smart molecularly imprinted tetrahedral amorphous carbon thin films for in vitro dopamine sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 976, 118742.
- Roondhe, B., Jha, P. K. 2019. Neurotransmitter-Functionalized Boron Nitride Nanoribbons as Biological Cargo Carriers: Analysis by Density Functional Theory. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 1552-1561.
- Rosli, N. F., Mayorga-Martinez, C. C., Fisher, A. C., Alduhaish, O., Webster, R. D., & Pumera, M. 2020. Arsenene nanomotors as anticancer drug carrier. *Applied Materials Today*, 21, 100819.
- Rosser, W. G. V. 1982. *An introduction to statistical physics*. Ellis Horwood Publishers. England.
- Rothemund, P. 1936. A new porphyrin synthesis. The synthesis of porphyrin. *Journal of the American Chemical Society*, 58(4), 625-627.
- Rundstadler, T., Mothes, E., Amrane, S., Stigliani, J. L., Verhaeghe, P., & Pratviel, G. 2021. Gold (III) porphyrins: synthesis and interaction with G-quadruplex DNA. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 223, 111551.
- Schaibley, J. R., Yu, H., Clark, G., Rivera, P., Ross, J. S., Seyler, K. L., Yao, W., Xu, X. 2016. Valleytronics in 2D Materials. *Nature Rev. Mater.*, 1.
- Schwarz, M., Garnica, M., Duncan, D. A., Perez Paz, A., Ducke, J., Deimel, P. S., ... & Auwärter, W. 2018. Adsorption conformation and lateral registry of cobalt porphine on Cu (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(10), 5452-5461.
- Shahzad, A., Rasool, K., Miran, W., Nawaz, M., Jang, J., Mahmoud, K. A., & Lee, D. S. 2017. Two-dimensional Ti₃C₂T_x MXene nanosheets for efficient copper removal from water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12), 11481-11488.
- Sheffler, Z. M., Reddy, V., & Pillarisetty, L. S. 2023. Physiology, neurotransmitters. In *StatPearls [Internet]*. StatPearls Publishing.
- Shojaei, F., & Kang, H. S. 2015. Electronic structure and carrier mobility of two-dimensional α arsenic phosphide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(34), 20210-20216.
- Si, X., Xu, Q., Lin, J., & Yang, G. 2023. Quantum capacitance modulation of MXenes by metal atoms adsorption. *Applied Surface Science*, 618, 156586.

- Silvi, B., & Savin, A. 1994. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions. *Nature*, 371(6499), 683-686.
- Singh, A., Bae, H., Lee, S., Shabbiri, K., Hussain, T., & Lee, H. 2020. Highly sensitive and selective sensing properties of modified green phosphorene monolayers towards SF₆ decomposition gases. *Applied Surface Science*, 512, 145641.
- Singsen, S., Watwiangkham, A., Ngamwongwan, L., Fongkaew, I., Jungthawan, S., & Suthirakun, S. 2023. Defect Engineering of Green Phosphorene Nanosheets for Detecting Volatile Organic Compounds: A Computational Approach. *ACS Applied Nano Materials*, 6(2), 1496-1506.
- Senge, M. O., & Davis, M. 2010. Porphyrin (porphine)—A neglected parent compound with potential. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(07), 557-567.
- Slater, J. C. 1929. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34: 1293.
- Słota, R., Broda, M. A., Dyrda, G., Ejsmont, K., & Mele, G. 2011. Structural and molecular characterization of meso-substituted zinc porphyrins: a DFT supported study. *Molecules*, 16(12), 9957-9971.
- Soltani, A. R., & Baei, M. T. 2019. A DFT study on structure and electronic properties of BN nanostructures adsorbed with dopamine. *Computation*, 7(4), 61.
- Sun, M., Chou, J. P., Hu, A., & Schwingenschlogl, U. 2019. Point defects in blue phosphorene. *Chemistry of Materials*, 31(19), 8129-8135.
- Suresh, R., & Subramaniam, V. 2020. Quantum Chemical Support on the Two-Dimensional Assembly of Porphyrin Rings in the Application of Energy-Storage Devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(18), 9712-9723.
- Suvarnaphaet, P., & Pechprasarn, S. 2017. Graphene-based materials for biosensors: a review. *Sensors*, 17(10), 2161.
- Swetha, B., Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. 2019. Interaction Studies of Methanol and Ethanol Vapors on Green Phosphorene Sheets: A First-Principles Study. *ChemistrySelect*, 4(48), 14237-14243.
- Tahoun, M., Gee, C. T., McCoy, V. E., Sander, P. M., & Müller, C. E. 2021. Chemistry of porphyrins in fossil plants and animals. *RSC advances*, 11(13), 7552-7563.
- Tang, J. P., Xiao, W. Z., & Wang, L. L. 2018. Stability and electronic structure of two-dimensional arsenic phosphide monolayer. *Materials Science and Engineering: B*, 228, 206-212.
- Tariq, A., Nazir, S., Arshad, A. W., Nawaz, F., Ayub, K., & Iqbal, J. 2019. DFT study of the therapeutic potential of phosphorene as a new drug-delivery system to treat cancer. *RSC advances*, 9(42), 24325-24332.
- Tesch, R., & Kowalski, P. M. 2022. Hubbard U parameters for transition metals from first principles. *Physical Review B*, 105(19), 195153.
- Thomas, L. H. 1927. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Vol 23, No. 5, 542-548. Cambridge University Press.

- Thomas, S., & Asle Zaeem, M. 2021. Phosgene Gas Sensing of Ti_2CT_2 ($\text{T} = \text{F}^-$, O^- , OH^-) MXenes. *Advanced Theory and Simulations*, 4(3), 2000250.
- Tong, K. C., Hu, D., Wan, P. K., Lok, C. N., & Che, C. M. 2020. Anti-cancer gold, platinum and iridium compounds with porphyrin and/or N-heterocyclic carbene ligand (s). In *Advances in inorganic chemistry* (Vol. 75, pp. 87-119). Academic Press.
- Topsakal, M., Aktürk, E., Sevinçli, H., & Ciraci, S. 2008. First-principles approach to monitoring the band gap and magnetic state of a graphene nanoribbon via its vacancies. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 78(23), 235435.
- Tromer, R. M., Felix, I. M., Felix, L. C., Machado, L. D., Woellner, C. F., & Galvao, D. S. 2024. Hydrogen atom/molecule adsorption on 2D metallic porphyrin: A first-principles study. *Chemical Physics*, 577, 112142.
- Urdaneta, I., Keller, A., Atabek, O., Palma, J. L., Finkelstein-Shapiro, D., Tarakeshwar, P., ... & Calatayud, M. 2014. Dopamine adsorption on TiO_2 anatase surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(35), 20688-20693.
- Verdal, N., Kozłowski, P. M., & Hudson, B. S. 2005. Inelastic neutron scattering spectra of free base and zinc porphines: A comparison with DFT-based vibrational analysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(25), 5724-5733.
- Vlasie, A., Trifu, S. C., Lupuleac, C., Kohn, B., & Cristea, M. B. 2022. Restless legs syndrome: An overview of pathophysiology, comorbidities and therapeutic approaches. *Experimental and therapeutic medicine*, 23(2), 185.
- Wan, Q., Li, S., & Liu, J. B. 2018. First-principle study of Li-ion storage of functionalized Ti_2C monolayer with vacancies. *ACS applied materials & interfaces*, 10(7), 6369-6377.
- Wang, D., Gao, Y., Liu, Y., Gogotsi, Y., Meng, X., Chen, G., & Wei, Y. 2017. Investigation of chloride ion adsorption onto Ti_2C MXene monolayers by first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(47), 24720-24727.
- Wang, L., Zhou, Q., Feng, W., Ju, W., Yong, Y., Yang, Y., & Shen, J. 2024. Design of M_2CF_2 ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) MXenes as work function sensors for AsH_3 gas. *Vacuum*, 228, 113539.
- Wang, S., Du, Y., Liao, W., & Sun, Z. 2017. Hydrogen adsorption, dissociation and diffusion on two-dimensional Ti_2C monolayer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(44), 27214-27219.
- Wang, Y., Yang, Z., Zhang, N., Wang, D., Wang, R., Peng, W., ... & Zhang, J. 2023. CO_2 capture and separation with metalloporphyrin nanosheets in an electric field: A DFT study. *Applied Surface Science*, 610, 155340.
- Webb, L. E., & Fleischer, E. B. 1965. Crystal structure of porphine. *The Journal of Chemical Physics*, 43(9), 3100-3111.

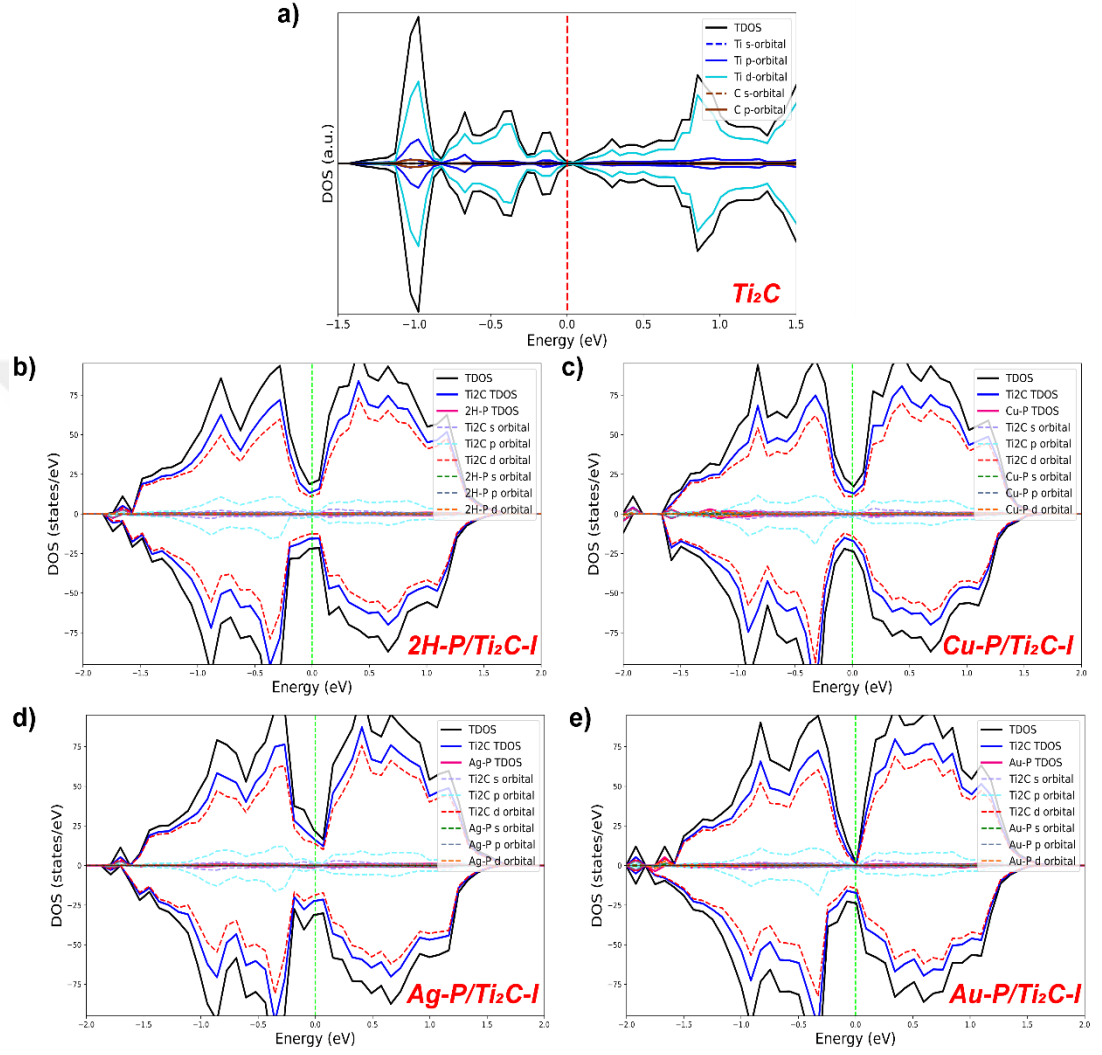
- Wu, M., Fu, H., Zhou, L., Yao, K., & Zeng, X. C. 2015. Nine new phosphorene polymorphs with non-honeycomb structures: a much extended family. *Nano letters*, 15(5), 3557-3562.
- Xu, B., Li, M., Wang, G., Teketel, B. S., Wu, M., Liu, G., ... & Lin, B. 2024. The underlying mechanism of the strain-induced reversible magnetic state transition in MXene nanosheets. *Solid State Communications*, 384, 115487.
- Yadav, D., & Kumar, P. 2022. Restoration and targeting of aberrant neurotransmitters in Parkinson's disease therapeutics. *Neurochemistry international*, 156, 105327.
- Yang, G., Ma, T., & Peng, X. 2018. Superior mechanical flexibility and strained-engineered direct-indirect band gap transition of green phosphorene. *Applied Physics Letters*, 112(24).
- Yang, G., & Peng, X. 2020. Tunable magnetism through edge functionalization in zigzag green phosphorene nanoribbons. *Physics Letters A*, 384(26), 126672.
- Yang, N., Liu, G., Chen, T., Dong, X., Li, Y., & Xu, Z. 2023. Unveiling adsorption characteristics of BC5 monolayer: High electronic anisotropy and gas sensing performance. *Applied Surface Science*, 615, 156226.
- Yang, T., Jiang, X., Yi, W., Cheng, X., & Cheng, T. 2021. Enhanced fast response to Hg0 by adsorption-induced electronic structure evolution of Ti2C nanosheet. *Applied Surface Science*, 544, 148925.
- Yang, Y., Yao, M., Wang, X., & Huang, H. 2019. Theoretical prediction of catalytic activity of Ti2C MXene as cathode for Li-O2 batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(28), 17466-17471.
- Yeganeh, M., Saraf, H. H., Kafi, F., & Boochani, A. 2020. First principles investigation of vibrational, electronic and optical properties of graphene-like boron carbide. *Solid State Communications*, 305, 113750.
- Yeh, C. H., Hsiao, Y. J., & Jiang, J. C. 2019. Dopamine sensing by boron and nitrogen co-doped single-walled carbon nanotubes: A first-principles study. *Applied surface science*, 473, 59-64.
- Yen, Z., Bradley, D. G., Wang, Y., Hanna, J. V., & Lam, Y. M. 2024. Organic Functionalization of Ti3C2T_x MXene for Urea Adsorption in Aqueous Solutions. *ACS Applied Nano Materials*, 7(7), 7430-7441.
- Yong, Y., Gao, R., Wang, X., Yuan, X., Hu, S., Zhao, Z., ... & Kuang, Y. 2022. Highly sensitive and selective room-temperature gas sensors based on B6N6H6 monolayer for sensing SO2 and NH3: A first-principles study. *Results in Physics*, 33, 105208.
- Yu, W., Niu, C.-Y., Zhu, Z., Wang, X., Zhang, W.-B. 2016. Atomically Thin Binary V-V Compound Semiconductor: A First-Principles Study. *J. of Mater. Chem.*, 4, 6581-6587.
- Yusupov, K., Björk, J., & Rosen, J. 2023. A systematic study of work function and electronic properties of MXenes from first principles. *Nanoscale Advances*, 5(15), 3976-3984.

- Zeng, J., Chen, K. Q., & Tong, Y. X. 2018. Covalent coupling of porphines to graphene edges: quantum transport properties and their applications in electronics. *Carbon*, 127, 611-617.
- Zettili, N. 2009. Quantum mechanics: concepts and applications. John Wiley & Sons Ltd, 692, United Kingdom.
- Zhao, J., Jin, X., Yao, C., & Zeng, H. 2022. First-principles study of O-functionalized two-dimensional AsP monolayers: electronic structure, mechanical, piezoelectric, and optical properties. *Nanotechnology*, 34(1), 015201.
- Zhang, H. 2018. Introduction: 2D Materials Chemistry. *Chem. Rev.*, 118, 6089-6090.
- Zhang, H. P., Lin, X. Y., Lu, X., Wang, Z., Fang, L., & Tang, Y. 2017. Understanding the interfacial interactions between dopamine and different graphenes for biomedical materials. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(6), 1156-1164.
- Zhang, J., Chang, L., Hao, R., Zhang, G., Liu, T., Li, Z., ... & Zeng, L. 2023. Copper/gold-modified porphyrinic metal-organic frameworks nanoprobe for enhanced photodynamic/chemodynamic therapy. *Chemical Engineering Journal*, 474, 145485.
- Zhang, J., Liu, H. J., Cheng, L., Wei, J., Liang, J. H., Fan, D. D., ... & Shi, J. 2017. Thermal conductivities of phosphorene allotropes from first-principles calculations: a comparative study. *Scientific Reports*, 7(1), 4623.
- Zhang, J., Zhang, Y. F., Li, Y., Ren, Y. R., Huang, S., Lin, W., & Chen, W. K. 2021. Blue-AsP monolayer as a promising anode material for lithium-and sodium-ion batteries: a DFT study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(9), 5143-5151.
- Zhang, Q., Zhang, X., Xiao, Y., Li, C., Tan, H. H., Liu, J., & Wu, Y. 2020. Theoretical insights into the favorable functionalized Ti₂C-based MXenes for lithium-sulfur batteries. *ACS omega*, 5(45), 29272-29283.
- Zhang, X., Chen, X., Kai, S., Wang, H. Y., Yang, J., Wu, F. G., & Chen, Z. 2015. Highly sensitive and selective detection of dopamine using one-pot synthesized highly photoluminescent silicon nanoparticles. *Analytical chemistry*, 87(6), 3360-3365.
- Zhang, Y., Wang, L., Zhang, N., & Zhou, Z. 2018. Adsorptive environmental applications of MXene nanomaterials: a review. *RSC advances*, 8(36), 19895-19905.
- Zhang, Y., Lin, Y., Duan, T., & Song, L. 2021. Interfacial engineering of heterogeneous catalysts for electrocatalysis. *materials today*, 48, 115-134.
- Zhang, W., Zhang, X., Ono, L. K., Qi, Y., & Oughaddou, H. 2024. Recent advances in phosphorene: structure, synthesis, and properties. *Small*, 20(4), 2303115.
- Zhao, H., Wang, Q., Jia, B., Han, L., Chen, W., Hao, J., ... & Guan, P. 2021. Quasiparticle energies and significant exciton effects of monolayered blue arsenic phosphorus conformers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(41), 23808-23817.

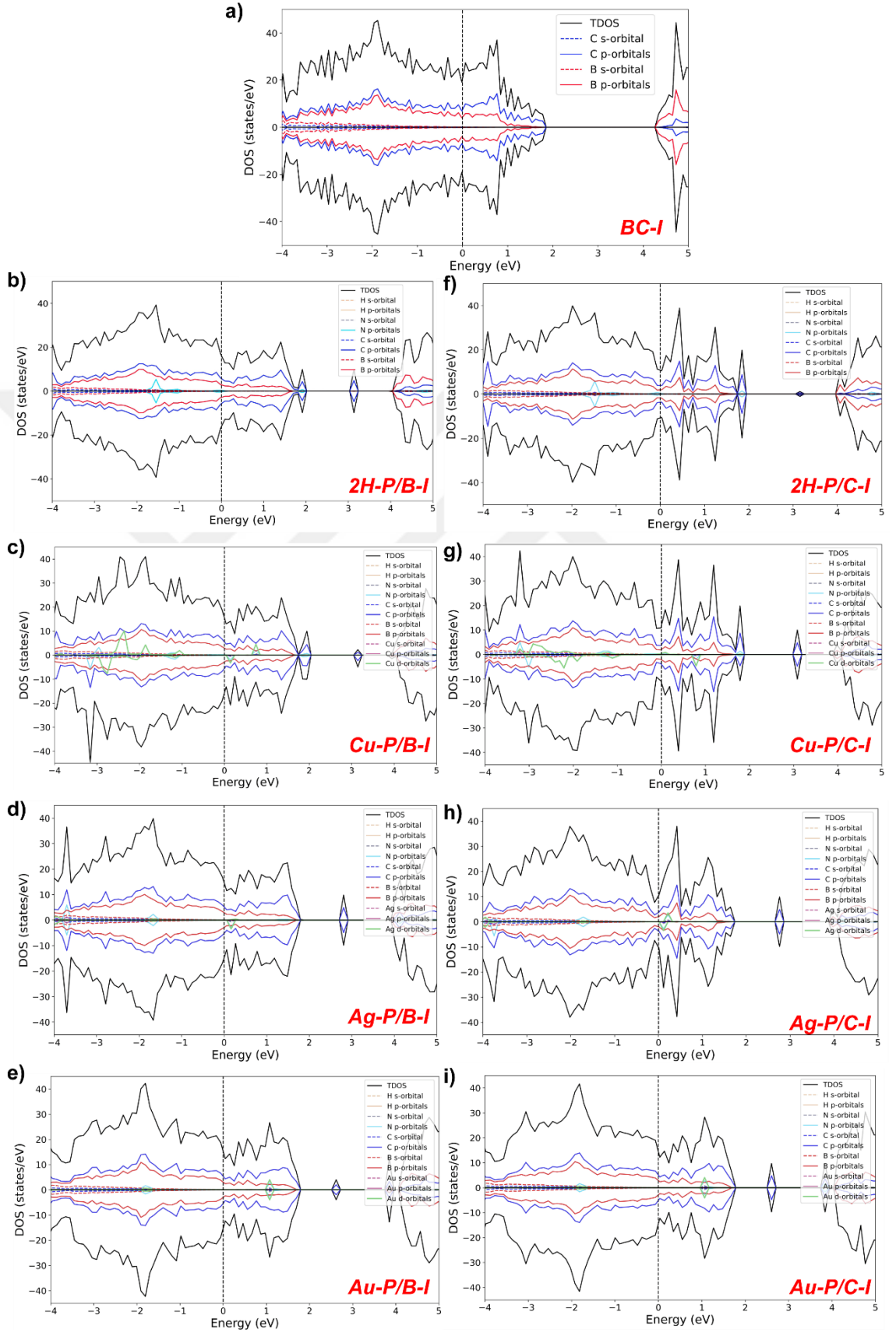
- Zhao, J., Liu, H., Yu, Z., Quhe, R., Zhou, S., Wang, Y., Liu, C. C., Zhong, H., Han, N., Lu, J., Yao, Y., Wu, K. 2016. Rise of Silicene: A Competitive 2D Material. *Progress in Mater. Sci.*, 83, 24-151.
- Zhao, S., Kang, W., & Xue, J. 2014. Manipulation of electronic and magnetic properties of M₂C (M= Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, V, Zr) monolayer by applying mechanical strains. *Applied Physics Letters*, 104(13).
- Zhao, W., Peng, J., Wang, W., Jin, B., Chen, T., Liu, S., ... & Huang, W. 2019. Interlayer hydrogen-bonded metal porphyrin frameworks/MXene hybrid film with high capacitance for flexible all-solid-state supercapacitors. *Small*, 15(18), 1901351.
- Zhong, Y., Huang, S., Feng, Z., Fu, Y., & Mo, A. 2022. Recent advances and trends in the applications of MXene nanomaterials for tissue engineering and regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 110(11), 1840-1859.
- Zhou, J., Wang, Q., Sun, Q., Jena, P. 2010. Electronic and Magnetic Properties of a BN Sheet Decorated with Hydrogen and Fluorine. *Phys. Rev. B*, 81.
- Zhou, R., Xu, N., Guo, R., Ling, G., & Zhang, P. 2021. Preparation of arsenene and its applications in sensors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55(16), 163002.
- Zhou, Y. H., Li, Y., Zheng, X., & Chen, K. 2021. The effects of covalent coupling strength on the electron transport properties and rectification in graphene/porphine/graphene molecular junctions. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 134, 114867.
- Zhu, Z., & Tománek, D. 2014. Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study. *Physical review letters*, 112(17), 176802.
- Zhu, Z., Guan, J., & Tománek, D. 2015. Strain-induced metal-semiconductor transition in monolayers and bilayers of gray arsenic: A computational study. *Physical Review B*, 91(16), 161404.
- Zhu, Z., Guan, J., & Tománek, D. 2015. Structural transition in layered As_{1-x}P_x compounds: a computational study. *Nano letters*, 15(9), 6042-6046.
- Zou, J., Wu, S., Liu, Y., Sun, Y., Cao, Y., Hsu, J. P., ... & Jiang, J. 2018. An ultra-sensitive electrochemical sensor based on 2D g-C₃N₄/CuO nanocomposites for dopamine detection. *Carbon*, 130, 652-663.

EKLER

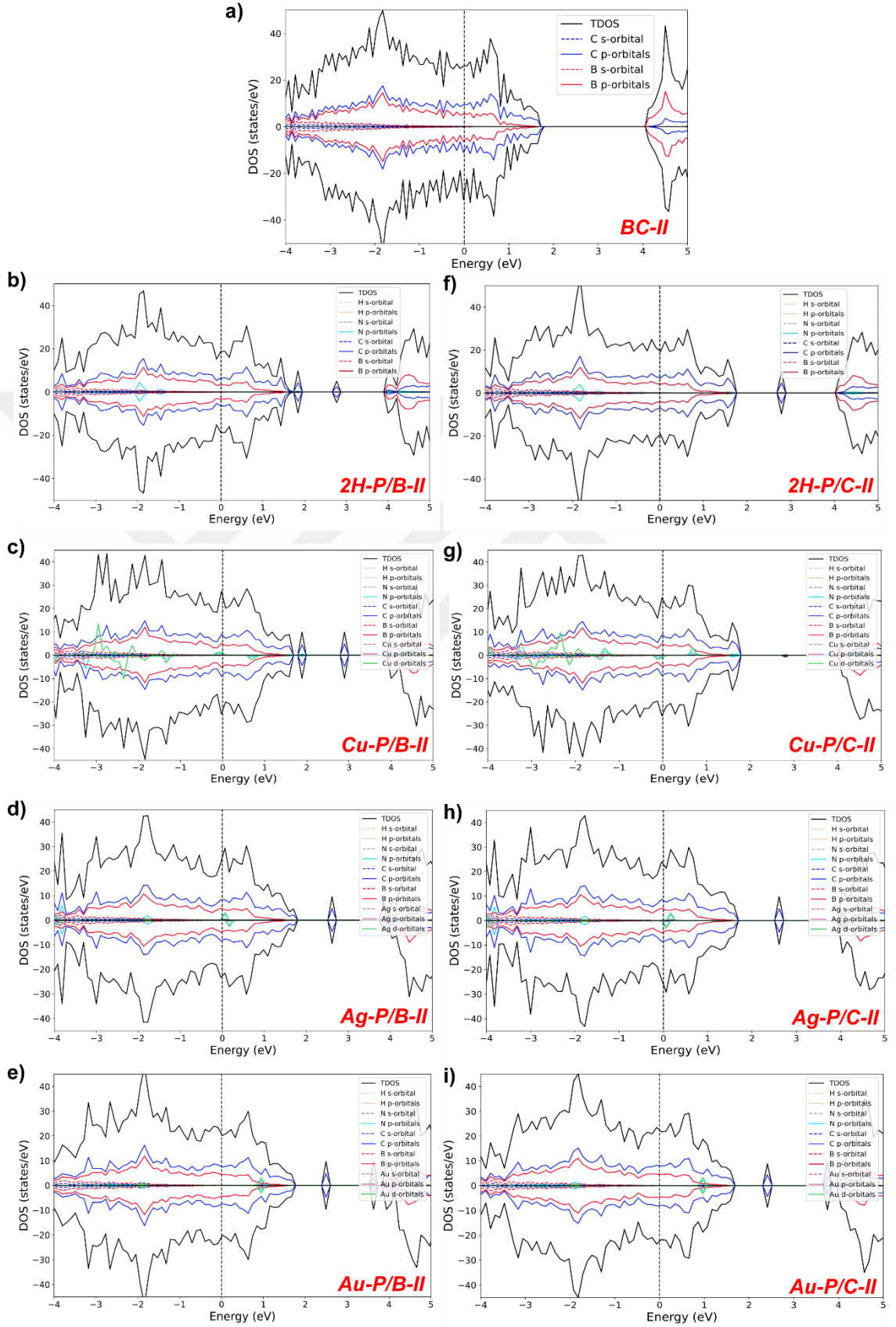
EK 1 (Ti₂C-I DFT Sonuçları)



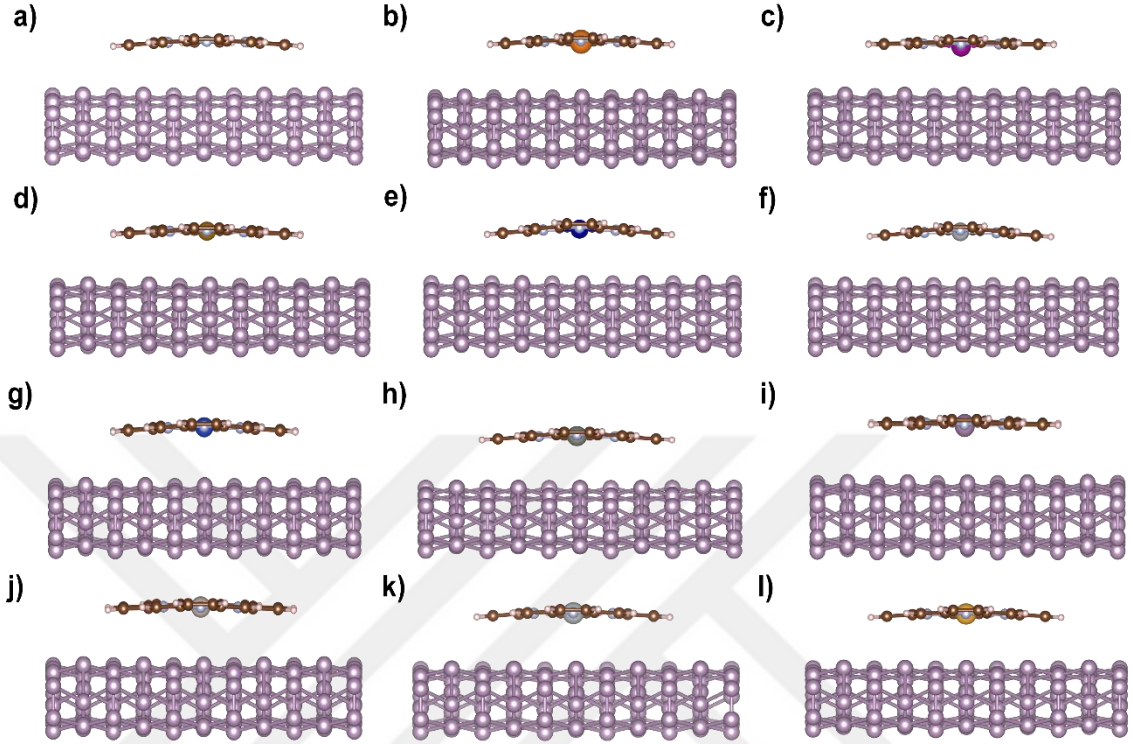
EK 2 (BC-I DFT Sonuçları)



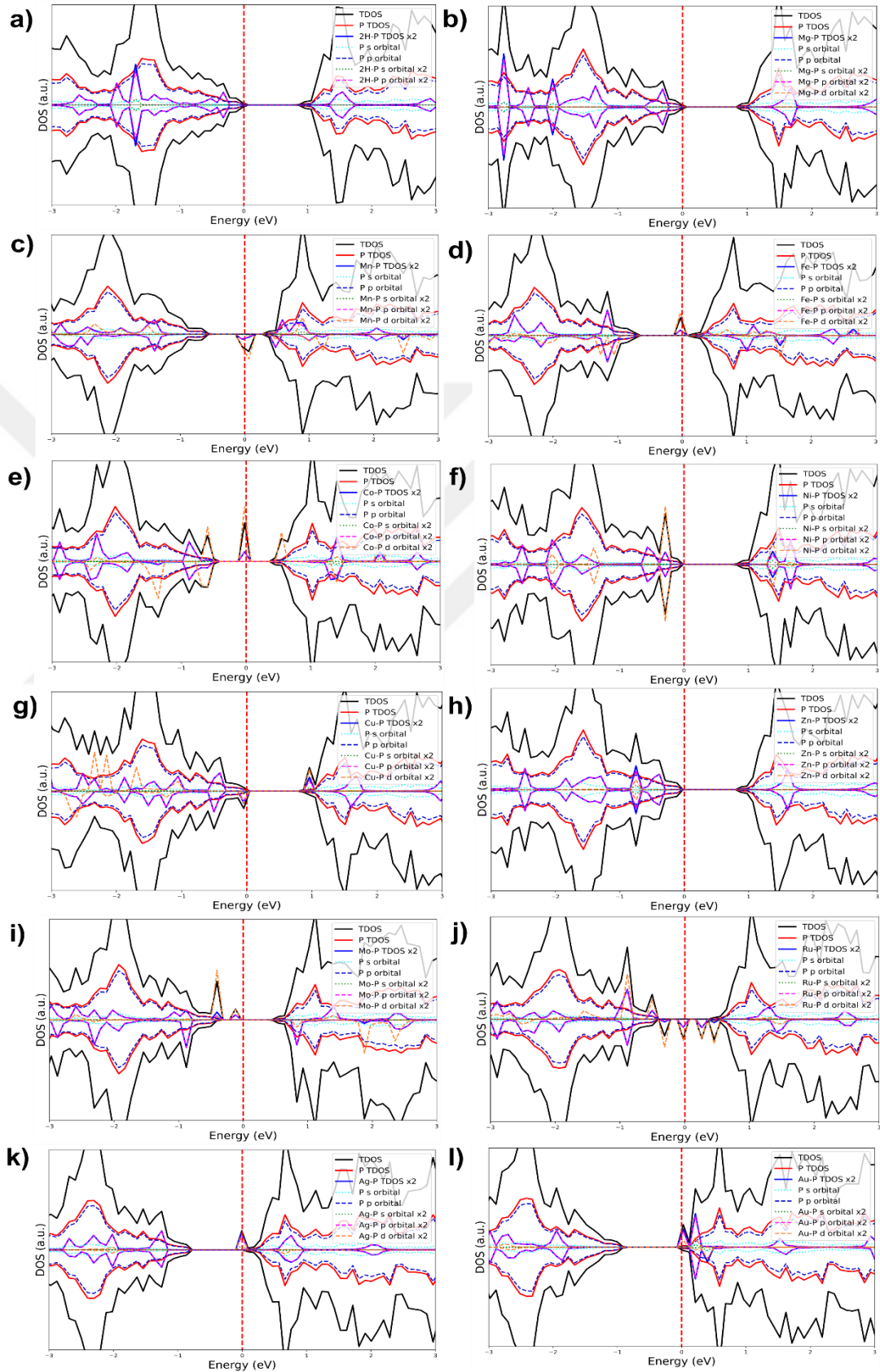
EK 3 (BC-II DFT Sonuçları)



EK 4 (GP Yandan Görünüm)



EK 5 (GP DFT Sonuçları)



EK 6 (GP DFT + Hubbard U PDOS Grafikleri)

