

ATOM METAL YÜZEY ETKİLEŞMESİ

Can Doğan VURDU

DOKTORA TEZİ

FİZİK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OCAK 2006

ANKARA

ATOM METAL YÜZEY ETKİLEŞMESİ

Can Doğan VURDU

**DOKTORA TEZİ
FİZİK**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OCAK 2006
ANKARA**

Can Doğan VURDU tarafından hazırlanan ATOM METAL YÜZEY
ETKİLEŞMESİ adlı bu tezin doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından FİZİK Anabilim Dalında
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ 
Üye : Prof. Dr. Ömer YAVUŞ 
Üye : Prof. Dr. Ergün KASAP 
Üye : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK 
Üye : Doç. Dr. Mehmet GİVİ 

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

ATOM METAL YÜZEY ETKİLEŞMESİ**(Doktora Tezi)****Can Doğan VURDU****GAZİ ÜNİVERSİTESİ****FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Ocak 2006****ÖZET**

Bu çalışmada, gaz–fazlı H (veya D) atomu ile Cu(111) yüzeyi üzerine tutunmuş D (veya H) atomlarının reaksiyon dinamiği, bir yarı-klasik moleküler dinamik çalışması ile yapıldı. 30 K ve 94 K yüzey sıcaklıklarında $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ sisteminin simülasyonunu yapmak için; yüzeyde tutunan D (veya H) atomları 18%, 28% ve 50% kaplama oluşturacak biçimde Cu(111) yüzeyi üzerinde gelişigüzel yerleştirildi. Bu sistemin etkileşmesi, bir LEPS fonksiyonu ile hesaplandı. LEPS parametreleri, bir ve iki hidrojen atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde farklı yerleşimleri için DFT ve GGA metodu ile hesaplanmış enerji değerleri kullanılarak bulundu. Bu sıcaklıklarda ve kaplama oranlarında, sıcak-atom “SA” veya Eley-Rideal “ER” mekanizması yolu ile oluşan H_2 , D_2 , ve HD ürünlerine ait; reaksiyon süresi, dönme, titreşim, toplam ve öteleme enerji dağılımları için olasılıklar hesaplandı. Ayrıca, yüzeyde tuzaklanma, gelen atomun esnek olmayan saçılması ve yüzeyde tutunan atomun veya gelen atomun tabakanın içine girmesi gibi çeşitli oluşumlar analiz edildi. Bu sistemin izotopik yer değiştirme ve yüzey sıcaklığına bağlılığı incelendi ve sıcak-atom yolunun ürün oluşumundaki önemli katkıları gösterildi.

Bilim Kodu : 202**Anahtar Kelimeler : Yüzeye tutunma, Moleküler Dinamik, PEY****Sayfa Adedi : 85****Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK**

ATOM METAL SURFACE INTERACTION**(PhD. Thesis)****Can Doğan VURDU****GAZI UNIVERSITY****INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY****January 2006****ABSTRACT**

In this study, reaction dynamics of gas-phase H(or D) atom with D(or H) atoms adsorbed onto Cu(111) surface has been studied by a quasi-classical molecular dynamics study. To simulate $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ system at 30 K and 94 K surface temperatures; D(or H) adsorbates were distributed randomly on the surface of Cu(111) to form 0,50, 0,28 and 0,18 monolayer of coverages. The interaction of this system is computed by a LEPS function. LEPS parameters have been found by using the energy values which were calculated by a density-functional theory “DFT” method and the generalized gradient approximation GGA for the exchange-correlation energy for various configurations of one and two hydrogen atoms on the Cu(111) surface. At these temperatures and coverage rates probabilities of the reaction time, rotational, vibrational, total and translational energies belonging to the products which are H_2 , D_2 , and HD formations via hot-atom and Eley-Redial mechanisms have been computed. In addition, various processes; a trapping onto the surface, inelastic reflection of the incident projectile and penetration of the adsorbate or projectile atom into the slab are analyzed. The dependence of this mechanism on isotopic replacement and surface temperature has been examined, and significant contributions of the hot-atom pathways for the product formations are observed.

Science Code : 202**Key Words : Adsorption, Molecular Dynamics, PES****Page Number: 85****Adviser : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren çok değerli Hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK ve yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Prof. Dr. Ziya B. GÜVENÇ' e teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Kastamonu Orman Fakültesi Dekanı Hasan VURDU' ya ve Kastamonu Eğitim Fakültesinde görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli eşim Arzu VURDU ve çocuklarım Hasan Doğan ve Doğa Su' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması, 2001K120590 nolu "İleri Araştırma ve Eğitim Programları" projesi ile Devlet Planlama Teşkilatı tarafından desteklenmiştir

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON MODELİ	4
2.1. Atom – Yüzey Etkileşmesi	4
2.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli	6
2.3. Etkileşme Potansiyel Enerji Fonksiyonu	7
2.4. LEPS Parametrelerinin Bulunması	13
2.5. Tahmin Et – Düzelt Algoritması	15
3. $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ Etkileşmesi	17
3.1. Cu(111) Yüzeyinin D(H) Atomları ile Kaplanması	17
3.2. Reaksiyon Mekanizmaları	22
3.2.1. HD molekül ürünü oluşma mekanizmaları	24
3.2.2. H_2/D_2 molekül ürünü oluşum mekanizması	27
3.2.3. Yüzeye yapışma	28
3.2.3. Alt yüzeye geçme	28
3.3.3. Esnek olmayan saçılma	28
4. HD, H_2/D_2 Molekül Ürünlerinin Oluşumunu Etkileyen Faktörler	29

	Sayfa
4.1. Yüzey Kaplama Oranlarının Etkisi	29
4.2. İzotopik Yer Değiştirmenin Etkisi	32
4.3. Yüzey Sıcaklığının Etkisi.....	40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	52
EKLER.....	58
EK-1. Ürün Molekülünün Koordinat ve Momentumlarının Yarıklasik Hesaplanması	59
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bir ve iki H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerindeki etkileşimini en iyi tanımlayan LEPS parametreleri (Bir H-Cu(111) ve iki H-Cu(111) etkileşimleri için rms hata değerleri sırasıyla 0,161 ve 0,182 eV olarak hesaplandı)	15
Çizelge 4.1. Her bir izotopik kombinasyonda gözlenen olası durumların toplam yolak sayısına göre oranları verilmiştir. D-H, H-kaplı Cu(111) yüzeyi ile gaz-fazlı gelen D atomunun etkileşmesini ve H-D' da diğer izotopik kombinasyonu gösterir	31
Çizelge 4.2. Her bir izotopik kombinasyonda gözlenen ER ve erken SA olasılıkları ve tesir kesitleri. D-H, H-kaplı Cu(111) yüzeyi ile gaz-fazlı gelen D atomunun etkileşmesini ve H-D' de diğer izotopik kombinasyonu gösterir.....	34

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. D kaplı metal yüzeyi ile H(g) atomunun etkisiyle oluşabilecek mümkün temel yüzey oluşumları (H*(D*) sıcak bir atomu ve * boş bir bölgeyi temsil eder. Alt indisler “b”, “i”, “g” ve “tut” sırasıyla birinci, ikinci, gaz ve tutunan anlamlarına gelmektedir.)	5
Şekil 2.2. H atomunun Cu(111) yüzeyi ile etkileşmesinin incelendiği yüzey üzerindeki beş farklı bölgenin gösterimi (1-Tepe, 2-Tepe-Boşluk arası, 3-Boşluk, 4-Köprü ve 5-Merkez Bölgeleri)	13
Şekil 2.3. Bir H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde farklı bölgelerdeki DFT ye dayalı potansiyel enerji eğrileri(14) ve bu eğrilere fit edilmiş LEPS eğrileri. H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde (a) tepe ve boşluk (b) köprü ve boşluk ve tepe arası bölgelerde yüzeyden yüksekliğine bağlı enerji eğrileri	14
Şekil 2.4. Cu(111) yüzeyi üzerinde iki H atomuna ait iki boyutlu konum setleri a) H atomları boşluk üzerinde yüzey normali doğrultusuyla aynı doğrultuda ve b) H atomları boşluk-köprü üzerinde paralel doğrultular üzerinde	15
Şekil 3.1. (a) Cu(111) yüzeyi üzerinde periyodik sınırlar içinde kalan boşluk bölgelere tutunan H(veya D) atomları (1 monolayer “ML”) (b) Gelen atomun yüzeyin merkezinde bulunan çarpışma bölgesi, üçgen içinde kalan bölge.....	17
Şekil 3.2. $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ reaksiyonunda olması beklenen durumlar	18
Şekil 3.3. Hidrojen atomu Cu(111) yüzeyinden yukarıda ve yüzey altında iken potansiyel enerji yüzeyine ait eş-potansiyel grafikleri.....	19
Şekil 3.4. Hidrojen atomu Cu(111) yüzeyinin altında iken potansiyel enerji yüzeyine ait eş-potansiyel grafikleri	20
Şekil 3.5. Hidrojen atomu Cu(111) yüzeyinden 1,044 Å yükseklikte iken, potansiyel enerji yüzeyine ait üç boyutlu eş potansiyel grafiği	21
Şekil 3.6. Cu(111) yüzeyinde beş simetri bölgesi üzerindeki bir H atomu için hesaplanan LEPS potansiyel enerji eğrileri (Sonuçlar (a) ve (b)’ de sırasıyla boşluk, köprü, merkez ve	

Şekil	Sayfa
tepe, boşluk-tepe arası bölgeler üzerinde H atomunun yüzeyden uzaklığı z 'nin fonksiyonu olarak çizildi) (Bkz. Şekil 2.2)	22
Şekil 3.7. Cu(111) yüzeyi üzerinde iki H atomu için potansiyel enerjinin gelen atomun yüzeyden yüksekliği z_1 'ye göre değişim grafiği. Tutunan atom boşluk bölgesinde denge konumunda sabit tutuldu. Gelen atom, tutunan atomun bulunduğu boşluk bölge üzerinden ve tutunan atomun bulunduğu bölgeye komşu olan tepe ve köprü bölgeleri üzerinden yüzeye dik olacak biçimde yüzeye gönderildi	23
Şekil 3.8. Sıcak-Atom ve Eley-Rideal mekanizmaları ile HD ürün oluşumu gösterimi (a) Sıcak-Atom yolu ile HD oluşumu. HD ürünü 1,4 ps sonra yüzeyden ayrıldı. Gelen atom ürün oluşumundan önce enerjisinin önemli bir kısmını yüzeye aktardı. Oluşan ürünün toplam enerjisi -4,1 eV tur. Öteleme enerjisi de 0,42 eV olarak hesaplandı. ($v = 0$ ve $j = 1$) (b) Eley-Rideal yolu ile HD oluşumu. HD ürünü 0,22 ps sonra yüzeyden ayrıldı. Oluşan ürünün toplam enerjisi -2,35 eV tur. Öteleme enerjisi de 1,52 eV olarak hesaplandı. ($v = 0$ ve $j = 11$)	24
Şekil 3.9. (a), (b) ve (c)' de sırasıyla; SA yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun z , x ve y eksenlerinde zamana göre yer değiştirmeleri. (d), (e) ve (f)' de de sırasıyla; ER yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun z , x ve y eksenlerinde zamana göre yer değiştirmeleri	25
Şekil 3.10. (a) ve (b)' de sırasıyla; SA yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun x - y - z koordinatlarında ve x - y koordinatlarında yer değiştirmelerinin gösterimi. (c) ve (d)' de de sırasıyla; ER yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun x - y - z koordinatlarında ve x - y koordinatlarında yer değiştirmelerinin gösterimi	26
Şekil 3.11. Gelen atomun yüzeyde tutunan atom1'e enerji aktardıktan sonra atom1'in tutunan atom2 ile reaksiyona girip SA yolu H_2/D_2 ürünü olarak yüzeyden ayrılmasının gösterimi	27
Şekil 3.12. (a) ve (b)' de sırasıyla; SA yolu H_2/D_2 ürünü oluşum reaksiyonu sırasında yüzeyde tutunan atom1'in ve tutunan	

Şekil	Sayfa
atom2'nin x-y-z koordinatlarında ve x-y koordinatlarında yer değiştirmelerinin gösterimi	27
Şekil 4.1. 30 K ve 94 K yüzey sıcaklıklarında H (D) --> D (H) + Cu(111) etkileşmesi sonucu oluşan HD ve D ₂ (H ₂) ürünlerinin oluşma olasılıkları–kaplama oranı grafikleri.....	30
Şekil 4.2. T=30 K'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlere ait öteleme enerji dağılımları	34
Şekil 4.3. T=30 K'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin oluşma sürelerinin olasılık dağılımları	35
Şekil 4.4. T=30 K'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin toplam enerji olasılık dağılımları	36
Şekil 4.5. T=30 K'de D(H) --> H(D) + Cu(111) reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan ürünlere ait titreşim dağılım grafikleri.....	37
Şekil 4.6. T=30 K'de D(H) --> H(D) + Cu(111) reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan HD ürünlerine ait v-j grafikleri.....	38
Şekil 4.7. T=30 K'de D(H) --> H(D) + Cu(111) reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan H ₂ /D ₂ ürünlerine ait v-j grafikleri.....	39
Şekil 4.8. 30 K ve 94 K de H(D) --> D(H) + Cu(111) reaksiyonunda 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında a) HD ürün oluşma olasılıkları ve b) alt yüzeye geçiş oranları	41
Şekil 4.9. 30 K ve 94 K de H(D) --> D(H) + Cu(111) reaksiyonunda 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında a) ER ve erken SA yolu ile HD ürün oluşma olasılıkları ve b) ikinci ürün oluşma olasılıkları	42
Şekil 4.10. T=94 K'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlere ait öteleme enerji dağılımları	42

Şekil	Sayfa
Şekil 4.11. 30 ve 94 Kelvin yüzey sıcaklıklarında $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ sistemine ait 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında HD oluşma olasılığının, yapışma ve alt-yüzeye geçme olasılığının grafikleri (oklar doyma kaplama oranlarını göstermektedir).....	43
Şekil 4.12. T=94 K'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin oluşma sürelerinin olasılık dağılımları	44
Şekil 4.13. T=94 K'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin toplam enerji olasılık dağılımları	44
Şekil 4.14. T=94 K'de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan ürünlere ait titreşim dağılım grafikleri.....	45
Şekil 4.15. T=94 K'de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan HD ürünlerine ait v-j grafikleri.....	46
Şekil 4.16. T=94 K'de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan H_2/D_2 ürünlerine ait v-j grafikleri.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
H	Hamiltoniyen İfadesi
k	Boltzman sabiti
L	Lagrange ifadesi
N	Parçacık Sayısı
T	Sıcaklık
$V(X_A, X_B, \{X_c\})$	LEPS potansiyeli
Kısaltmalar	Açıklama
DFT	Density Functional Teori
ER	Eley – Rideal
EAM	Embedded Atom Modeli
LEPS	London-Eyring-Polanyi-Sato
MD	Moleküler Dinamik
PEY	Potansiyel Enerji Yüzeyi
RMS	Root Mean Square
SA	Sıcak Atom
ZPE	Sıfır nokta enerjisi

1. GİRİŞ

Teknolojideki hızlı ilerleme, bilimsel çalışmaların daha elverişli koşullarda yapılmasına olanak sağlamıştır. Araştırma sonuçları eskiye göre daha hızlı alınabilmekte, buda yapılan araştırma sayısını eskiye nazaran her geçen gün daha da artırmaktadır. Teknolojideki bu gelişmeden bilgisayar donanımları da nasibini almıştır. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler, bilgisayar ortamında yapılan moleküler simülasyon çalışmalarının daha verimli ve daha hızlı olmasını sağlamıştır. Yüksek maliyetler tutan deneylerin, bilgisayar ortamında daha düşük maliyetlerde test edilmesine olanak sağlayan moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi, aynı zamanda teorik çalışmalarında test edilmesine yardımcı olmuştur.

Günümüzde bilgisayar deneyleri olarak ta bilinen MD simülasyonu, yeni bilgilerin bulunmasında ve doğrulanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bir bilgisayar deneyinde oluşturulacak sistemin modeli, teorik çalışmalardan sağlanır. Fakat hesaplamalar uygun bir programlama dilinde hazırlanmış bir algoritma izleyerek bilgisayar tarafından yapılır. MD simülasyonu, belirli bir etkileşim kanunu ile modellenen bir sistemin analiz edilmesine imkan tanır (1). Bu sayede, karmaşık sistemlerin ve deneylerin bilgisayar ortamında daha iyi anlaşılması sağlanır.

Örneğin, erime ve kristalleşme olayları maddeden maddeye farklı davranış gösterdiğinden dolayı deneysel ve teorik olarak açık bir cevap verilememesine karşın, MD simülasyon yöntemi, belirli bir etkileşim kanunuyla modellenen bir maddenin erime sıcaklığını veya kristalleşmesini değerlendirmeye imkan tanır. Bu sayede; MD simülasyon, kritik alanları ortaya çıkararak ve bunları geliştirmek için öneriler sağlayarak modelleri hayata geçirir (2).

Bilgisayar deneylerinin gelişmesi, teori ve deney arasındaki geleneksel ilişkiyi oldukça değiştirmiştir. Bilgisayar simülasyonları modellerin doğruluğuna olan talebi artırmıştır. Adler and Wainwright 1957 yılında yayınladıkları makalede (3) ilk defa MD simülasyon metodunu kullanarak bir katı küre sistemin faz diyagramını araştırdılar. Bu sistemde, anlık çarpışmalarla etkileşen katı kürelerden oluşan bir

sistemde katı-sıvı geçişi araştırıldı. Bu hesaplamalarda 500 parçacıklı bir sistem için parçacık çarpışmaları arasındaki simülasyon IBM 704 kullanılarak yapıldı. 1960 yılında Brookhaven Ulusal Laboratuarında, düşük ve orta enerjilerde (400 eV' ye kadar) bakır modeli üzerinde ışınım zarar olayının, sürekli itici Born–Mayer etkileşim potansiyeli kullanılarak MD simülasyonu yapıldı (4). Atomlar arası etkileşimin çekici kısmını açıklamak için sabit bir iç kuvvet, kristalit sınırında her bir atoma uygulandı. Bu alışma muhtemelen materyal biliminde MD metodunun ilk uygulamasıdır. 1964 yılında A. Rahman 864 argon atomlu bir sistemde itici ve çekici etkileşmenin ikisini de tanımlamak için Lennard–Jones potansiyelini kullandı (5). Bu makalede (5) tanımlanan simülasyon metotları ve MD sonuçlarının analizleri günümüzde de bir çok MD simülasyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Ayrıca; MD simülasyon, bilgisayar sonuçlarının bazen deneysel sonuçlarla doğrudan kıyaslanabileceği lde çoğunlukla deneysel koşullara çok yaklaşabilir. MD simülasyon, sadece mikroskobik düzeyde deneyleri anlamak ve yorumlamak için değil, aynı zamanda deneysel olarak yapılması olanaksız hale gelen araştırmaları örneğin yüksek basınç gerektiren çok pahalı deneyleri de incelemek için son derece önemli bir yöntemdir.

Son yirmi yılda; metal, yarı iletken ve karbon yüzeyler üzerine tutturulmuş parçacıklarla gaz-fazlı türlerin reaksiyon dinamiklerini inceleyen çok sayıda deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların çoğunda, tek-kristal yüzey üzerine tutunan H, D atomları veya halojenlerle, gaz-fazlı H veya D atomlarının reaksiyonları incelenmiştir. Literatürde bu çalışmalar deneysel ve teorik olarak Cu (6-29), Ni (17, 30-39), Pt (17, 22, 40-46), Si (47-52), Ir (53, 54), Al (33, 55) ve Ru (56) atomlarının farklı yüzeyleri ile yapılmıştır. Yapılan bu araştırmaların sonuçları, yüzey etkileşmelerinde metal tipinin ve yüzey yapısının önemli rol oynadığını göstermiştir. Atomik hidrojenin metal yüzeyler ile etkileşmesi, teknolojik oluşumların çeşitliliğinde önemli bir rol oynar. Nükleer füzyon teknolojisi, yarı iletken, yapay elmas üretimi, katalizörler ve hidrojen depolama gibi çeşitli uygulamalar atomik hidrojen yüzey etkileşmesinin içerdiği oluşumlardan yalnızca birkaçıdır. Hidrojen atomuyla metal yüzey etkileşiminin incelenmesi, daha karmaşık sistemlerin anlaşılmasında önemli bir rol oynar.

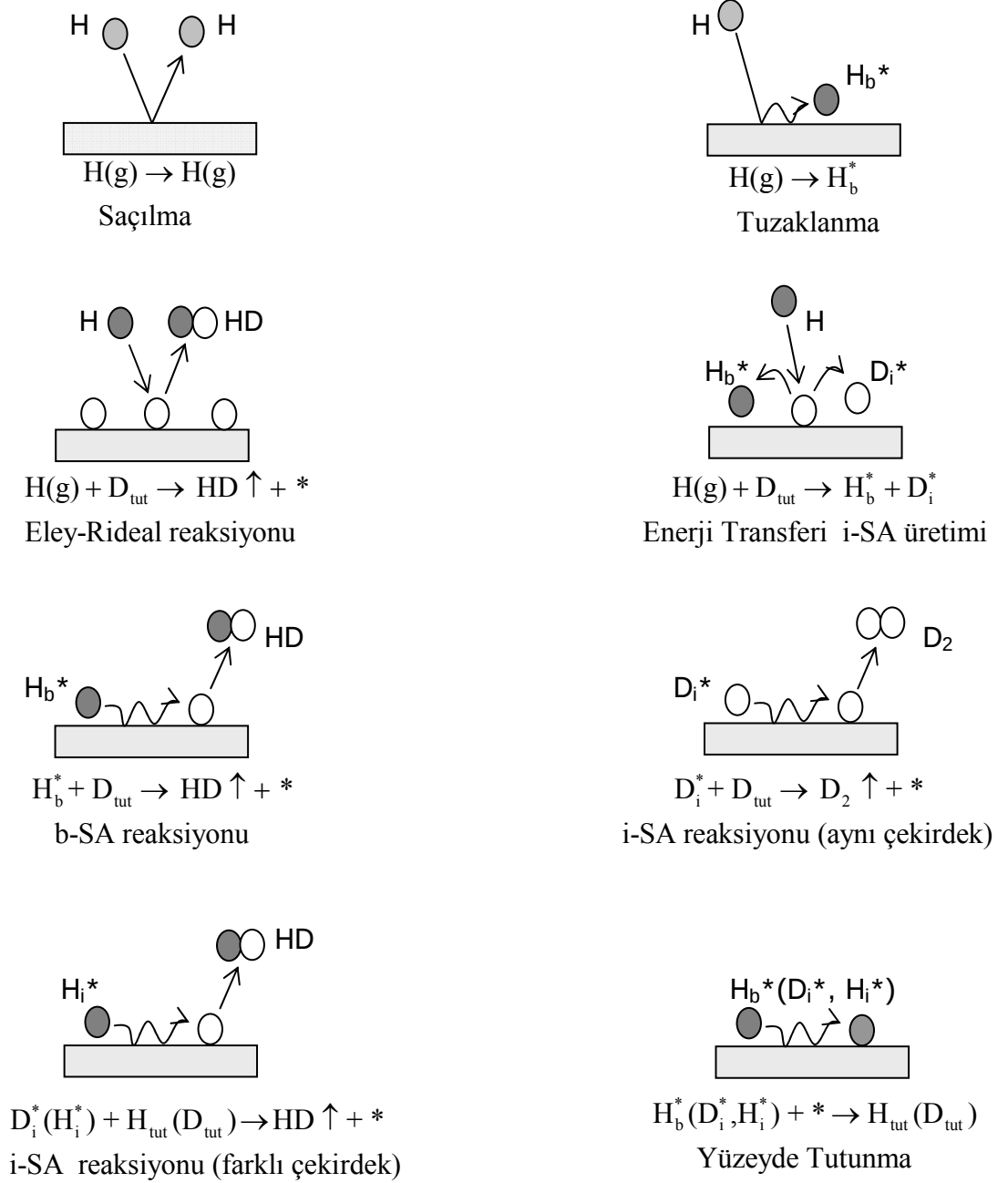
Hidrojen (veya döteryum) atomunun döteryum (veya hidrojen) atomları ile kaplı metal yüzey ile etkileşme sisteminin MD yöntemi ile çalışılması, yüzeyde olması muhtemel reaksiyon dinamiklerinin ayrıntılı olarak incelenmesini sağlar. Bu amaçla, yarı klasik MD yöntemi kullanılarak H (veya D) atomunun D (veya H) atomları ile kaplı Cu(111) yüzeyi ile etkileşimleri bu tezde çalışılmaktadır. Sistemdeki H–H (D–D ve H–D) ve atom-yüzey arasındaki etkileşmeler LEPS (London-Eyring-Polanyi-Sato) potansiyel fonksiyonları (37, 57) ile yüzey atomları arasındaki etkileşmeler de “Embedded Atom” enerji fonksiyonu (58, 59) ile tanımlanmıştır. Sistemin sayısal çözümlemesinde tahmin et-düzeltil (Predictor-corrector) algoritması kullanıldı (1, 2).

2. MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON MODELİ

2.1. Atom – Yüzey Etkileşmesi

Metal yüzeyler üzerine tutturulmuş parçacıklar ile gaz-fazlı türlerin reaksiyon dinamiklerinin incelenmesiyle, reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin Eley-Rideal “ER” mekanizması veya sıcak atom “SA” yolu ile yüzeyden ayrıldığı tespit edilmiştir. Gelen atomun enerjisini yüzeye veya diğer tutunan atomlara dağıtmadan çok kısa sürede tutunan bir atomla molekül oluşturup yüzeyden ayrılma mekanizması ER olarak adlandırılır (35). Ayrıca bu tip ürün oluşumları erken SA yoluyla da ortaya çıkabilir (35). Erken SA ve ER mekanizmaları birbirine karışmıştır (35). Gelen atom, yüzeye veya tutunan atomlara enerjisinin bir kısmını aktararak yüzey üzerinde hareket ederek bir süre kalabilir, bu esnada enerjisinin bir kısmını yüzeye ve tutunan atomlara aktarabilir ve sonrada tutunan bir atomla birleşip molekül olarak yüzeyden ayrılabilir. Bu şekilde açığa çıkan ürünler SA yolu ile oluşur. Gelen atomla yüzeyde tutunan atomun etkileşerek ürün oluşturması birincil reaksiyondur. Gelen atom yüzeyde tuzaklanması esnasında tutunan atomlara enerjisini aktarır. Uyarılan bu atomlar aldıkları enerji ile bir diğer tutunan atomla reaksiyona girerek SA yolu ile molekül oluşturup yüzeyden ayrılır. Başlangıçta yüzeyde tutunan atom çiftlerinin etkileşerek ürün oluşturması ikincil reaksiyondur. Gelen atom, yüzey üzerindeki hareketi esnasında yüzeye ve diğer tutunan atomlara enerjisini aktararak yüzey üzerinde veya alt yüzeye geçerek tuzaklanabilir. Ayrıca gelen atom yüzeyden geri saçılarak yüzeyden uzaklaşabilir.

Gelen H(D) atomu tutunan bir D(H) atomuyla ER veya SA yolu ile reaksiyona girmesiyle HD molekülü oluşur. HD oluşumu reaksiyonları birincil reaksiyonlardır. Kısa sürede oluşup yüzeyden ayrılan HD ürünleri genelde ER yolu ile veya erken SA yolu ile oluşmuştur. Yüzeyde tutunan H(D) atomlarının reaksiyon sonrası kazandıkları enerji ile SA yoluyla $H_2(D_2)$ oluşturma reaksiyonları ikincil reaksiyondur. D kaplı metal yüzeyi ile gaz fazlı H atomunun etkisiyle oluşabilecek reaksiyon mekanizmaları Şekil 2.1’ de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. D kaplı metal yüzeyi ile H(g) atomunun etkisiyle oluşabilecek mümkün temel yüzey oluşumları (H*(D*) sıcak bir atomu ve * boş bir bölgeyi temsil eder. Alt indisler “b”, “i”, “g” ve “tut” sırasıyla birinci, ikinci, gaz ve tutunan anlamlarına gelmektedir.)

2.2. Moleküler Dinamik Simülasyon Modeli

Bu bölümde, hesaplamada kullanılan yöntem ve teori hakkında bilgi verilecektir. Çalışmada, çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerini nümerik olarak çözümleyen MD yöntemi uygulandı. Atomun yüzeyle etkileşmesi ile ilgili hesaplar yarı klasik bir yaklaşımla yapıldı.

MD simülasyonu, bir moleküler modeli bilgisayar ortamında yöneten bir “deney”dir. Moleküler simülasyon, teori ve deneyin özelliklerine sahiptir. Birden fazla atomun veya molekülün bulunduğu sistemleri simule ederek, sistemlerin dinamik özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Katı, sıvı ve gaz modellerde moleküllerin bireysel hareketlerini hesaplar. Gazlardan polimerlere, elektrolitlerden metallere ve karmaşık düzendeki moleküllere uygulanabilir. Bunlara benzer birçok durumun üretilmesi ve hesaplamaların yapılabilmesi için bir moleküler simülasyon yöntemi olan MD metodu kullanılabilir. MD yöntemi, hareket denklemlerinin çözümünü zamana bağımlı olarak veren deterministik bir modeldir (1, 2).

MD yöntemi; toplam enerjisi korunan sistemi oluşturan parçacıkların, klasik hareket denklemlerinin nümerik çözümlerini içermektedir. Zamana bağlı olarak parçacıkların konumlarını, hızlarını ve yönelimlerini verir. Sistemi tanımlayan etkileşme potansiyellerinin bilinmesi ile parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetler hesaplanır. İncelenen topluluk için bir Δt zaman adımında (molekül ve atom simülasyonlarında genellikle bu zaman adımı 10^{-16} – 10^{-14} s mertebesinde) Newton/Hamilton hareket denklemleri çözülerek simülasyon gerçekleştirilir. Çok sınırlı bu kısa zaman adımı öncesinde ve sonrasında i ’inci parçacığın x_i koordinatları ve v_i hızları bulunabilir;

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t \quad [2.1]$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{f_i(t)}{m_i}\Delta t \quad [2.2]$$

Burada f_{i0} , kütlesi m_i olan parçacık üzerine etki eden kuvvettir.

Çok parçacıklı sistemlerin hareket denklemlerinin çözülmesi, $6N$ boyutlu faz uzayında sistemin yörüngesini ve bu sayede de sistemin yapısal ve dinamik özelliklerini elde etmemizi sağlar. Bu tip sistemlerin klasik hareketleri Newton, Lagrange ve Hamilton hareket denklemleri ile tanımlanabilir. MD çalışmalarda iyi sonuç alabilmek için uygun hareket denkleminin seçimi önemlidir. MD tekniği için mikrokronik, kanonik, izotermal-izobarik ve aşırı kanonik gibi çeşitli türlerde istatistiksel topluluklar için kullanılabilir. Bu çalışmada sistemin sabit toplam enerji ve hacimde tutulduğu mikrokronik topluluk için uygulanan Hamilton denklemi kullanıldı:

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i<j} V(r_{ij}) \quad [2.3]$$

Burada m parçacığın kütlesidir. Sistemin hareket denklemleri ise,

$$m \frac{dr_i}{dt} = p_i \quad [2.4]$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{i<j} F(r_{ij}) \quad [2.5]$$

olur. Burada $V(r_{ij})$ sistemin etkileşme potansiyelidir.

2.3. Etkileşme Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Bu çalışmada; gaz fazlı gelen H(veya D) atomu ile D (veya H) atomlarıyla kaplı Cu(111) yüzey etkileşmesi için kinetik model oluşturuldu. Başlangıç koşulları önceden belirlenen bu model üzerinde yarıklasik MD Metot uygulanarak hesaplamalar yapıldı. Hazırlanan fiziksel sistemin MD Yöntemi kullanılarak

bilgisayar ortamında incelenebilmesi için sisteme ait potansiyel enerji yüzeyinin bilinmesi gerekir. Yapılan bu çalışmada H(D) atomlarının konumlarının dikkate alındığı gibi tabakadaki metal atomlarının anlık konumlarıyla tanımlanan bir potansiyel enerji yüzey “PEY” modeli kullanıldı. j ’ inci H atomu için çoklu-cisim PEY yaklaşık olarak

$$V_H(\vec{r}_j) = \sum_{i=1 \atop i \neq j}^N V_L(\vec{r}_j, \vec{r}_i, \{\vec{r}_{Cu}\}) - (N-1)V_a(\vec{r}_j) \quad [2.6]$$

şeklindeir. Bu ifade $\vec{r}_i$ konumlarında yerleştirilen tutunan atomların bulunduğu yüzey üzerinde j ’ inci H atomunun toplam etkileşme enerjisini verir. Burada, $V_a(\vec{r}_j)$ Cu atomları ile tek bir tutunan (j ’ inci atom) atomun etkileşmesini tanımlamaktadır. V_L ifadesi de London-Eyring-Polanyi-Sato “LEPS” fonksiyonunu temsil etmektedir. LEPS fonksiyonu aynı anda H-H ve H-yüzey atomları arasındaki etkileşmeleri dikkate alır (37, 57). N, j ’ inci hidrojen için LEPS fonksiyonunun H-H etkileşim kesme yarıçapı içinde tutunanların sayısıdır. $N=1$ olduğunda V_L fonksiyonu $V_a(\vec{r}_j)$ biçimine indirgenir. Yüzeye tutunan atomlar, üç-katlı fcc boşluk bağlanma bölgelerinde alınmıştır.

Simülasyonda seçilen etkileşme potansiyelinin sistemi tam olarak tanımlayabilmesi için atomlar arasındaki kuvvetlerin bilinmesi gerekir. Bu hesaplamalarda, atom-atom ve atom-yüzey etkileşmesini tanımlayabilen potansiyel enerji formu olarak, LEPS potansiyeli (57) seçildi. Başlangıçta, Cu(111) yüzeyi boşluk bölgeler üzerine tutunan atomlar arasındaki mesafe birbirleriyle etkileşme yapmalarına olanak verecek kadar yakın değildir. Bakır yüzeye gönderilen D (veya H) atomu; yüzey üzerine tutunabilir, alt yüzeye geçebilir, geri saçılabilir, bir H (veya D) atomu ile molekül oluşturup yüzeyden uzaklaşabilir, bir diğer yüzeyde tutunan H (veya D) atomunu yüzeyden uzaklaştırıp yüzeyde tutunabilir veya alt yüzeye geçebilir. Çarpışma sonrası oluşan HD veya D₂/H₂ molekülü oluşur oluşmaz yüzeyden ayrılır. Olması muhtemel reaksiyonlara bakıldığında; bir H atomu ile bakır yüzeyi ve iki H atomu arasındaki etkileşmeler söz konusudur. Üç atom arasındaki uzaklık, gerek çarpışma öncesi

gerek reaksiyon esnasında ve sonrasında etkileşme yapabilecekleri kadar birbirlerine yakın değildir. Böylece, Eş. 2.6' daki üç atom ve daha fazla atomu içeren etkileşme ifadeleri çıkartıldığında atom-yüzey ve iki atom-yüzey etkileşmelerini içeren LEPS formuna dönüşür. Potansiyel enerji yüzeyi “PEY”, bu dörtlü-cisim LEPS formuyla tanımlanır.

$$V(X_A, X_B, \{X_C\}) = Q_{A,B} + Q_{A,C} + Q_{B,C} - \left[J_{A,B} (J_{A,B} - J_{A,C} - J_{B,C}) + (J_{A,C} + J_{B,C})^2 \right]^{1/2} \quad [2.7]$$

Metal yüzeyini C indisi, gaz atomlarını da A ve B indisleri temsil eder. X_A ve X_B iki gaz atomlarının, $\{X_C\}$ yüzeydeki atomların konumlarıdır. Q ve J sırasıyla Coulomb ve değiş-tokuş integralidir. “A,C” ve “B,C” indisleri sırasıyla A ve B gaz atomlarının yüzeyle etkileşimini, “A,B” indisi de A ve B atomları arasındaki etkileşmeyi gösterir. Coulomb $Q_{A,B}$ ve değiş-tokuş $J_{A,B}$ fonksiyonları, A-B etkileşimlerinde Morse ve anti-Morse formlarından hesaplanır:

$$Q_{A,B} + J_{A,B} = V_{A,B} \quad [2.8]$$

$$= D_e \left\{ \exp[-2\alpha_e (R - R_e)] - 2 \exp[-\alpha_e (R - R_e)] \right\} \quad [2.9]$$

$$Q_{A,B} - J_{A,B} = \left[(1 - \Delta_{A,B}) D_e / 2(1 + \Delta_{A,B}) \right] \left\{ \exp[-2\alpha_e (R - R_e)] + 2 \exp[-\alpha_e (R - R_e)] \right\} \quad [2.10]$$

$$Q_{A,B} = \frac{D_e}{4(1 + \Delta_{A,B})} \left\{ (3 + \Delta_{A,B}) \exp[-2\alpha_e (R - R_e)] - (2 + 6\Delta_{A,B}) \exp[-\alpha_e (R - R_e)] \right\} \quad [2.11]$$

$$J_{A,B} = \frac{D_e}{4(1 + \Delta_{A,B})} \left\{ (1 + 3\Delta_{A,B}) \exp[-2\alpha_e (R - R_e)] - (6 + 2\Delta_{A,B}) \exp[-\alpha_e (R - R_e)] \right\} \quad [2.12]$$

Bu eşitliklerde $R=|X_A - X_B|$ dır. X_A ve X_B gaz atomların konum vektörleridir.

Gaz atomları ve yüzey atomları arasındaki etkileşmeyi ifade eden Coulomb $Q_{A,C}$ ve değiş-tokuş $J_{A,C}$ fonksiyonlarının terimleri, iki atomlu etkileşim potansiyelinden elde edilir:

$$Q_{A,C} + J_{A,C} = V_{A,C} \quad [2.13]$$

$$= V_r - V_a \quad [2.14]$$

$$Q_{A,C} - J_{A,C} = \left[\frac{(1 - \Delta_{A,C})}{2(1 + \Delta_{A,C})} \right] (V_r + V_a) \quad [2.15]$$

Burada V_r ve V_a sırasıyla, gaz atomları ve yüzey etkileşimi için itici ve çekici terimlerdir.

$$V_r = D_H \exp[-2\alpha_H (r_S - r_H)] + \sum_{K=1}^N D_2 \exp[-2\alpha_2 (R_{A,K} - r_2)] \quad [2.16]$$

$$V_a = 2D_H \exp[-\alpha_H (r_S - r_H)] + \sum_{K=1}^N 2D_2 \exp[-\alpha_2 (R_{A,K} - r_2)] \quad [2.17]$$

Burada $R_{A,K}=|X_A - X_K|$ dır ve gaz atomu ve yüzey atomu arasındaki uzaklığı gösterir. X_K yüzey atomlarının konum vektörüdür.

$$\begin{aligned}
Q_{A,C} &= \frac{1}{4(1+\Delta_{A,C})} \\
&\left\{ (3+\Delta_{A,C}) \left(D_H \exp[-2\alpha_H (r_S - r_H)] + \sum_{K=1}^N D_2 \exp[-2\alpha_2 (R_{A,K} - r_2)] \right) \right. \\
&\quad \left. - (2+6\Delta_{A,C}) \left(D_H \exp[-\alpha_H (r_S - r_H)] + \sum_{K=1}^N D_2 \exp[-\alpha_2 (R_{A,K} - r_2)] \right) \right\} \quad [2.18]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
J_{A,C} &= \frac{1}{4(1+\Delta_{A,C})} \\
&\left\{ (1+3\Delta_{A,C}) \left(D_H \exp[-2\alpha_H (r_S - r_H)] + \sum_{K=1}^N D_2 \exp[-2\alpha_2 (R_{A,K} - r_2)] \right) \right. \\
&\quad \left. - (6+2\Delta_{A,C}) \left(D_H \exp[-\alpha_H (r_S - r_H)] + \sum_{K=1}^N D_2 \exp[-\alpha_2 (R_{A,K} - r_2)] \right) \right\} \quad [2.19]
\end{aligned}$$

Eşitliklerdeki r_s değeri, A atomunun konumunda metal yüzeyin valans elektronunun yoğunluğuyla ilgilidir:

$$r_s = \left[\frac{3}{4} \pi n(x_A) \right]^{1/3} \quad [2.20]$$

$$n(x_A) = \sum_{K=1}^N N_{4s} n_{Cu}(R_{A,K}) \quad [2.21]$$

N_{4s} , 4s elektronlarının sayısı olmak üzere $n(x_A)$, bakırın 4s valans elektron yoğunluğu için atomik Hartre Fock dikkate alınarak modellenmiştir. 4s valans elektronlarının yoğunlukları, her bir elektron için;

$$n_{Cu}(r) = 1.26376 \exp(-2.53r) \quad [2.22]$$

olarak alınmıştır (57).

Gaz fazlı H(D) atomları ile kaplı Cu(111) yüzeyinin etkileşme sistemini incelemek için kullanılan Potansiyel Enerji Fonksiyonu “PEF”

$$V = V_{EA} + V_{LEPS} \quad [2.23]$$

ile tanımlanır. İkinci terim yukarıda açıklanan atom-atom ve atom-yüzey arasındaki etkileşmeyi tanımlayan LEPS potansiyel ifadesidir. Birinci terim ise yüzey atomları arasındaki etkileşmeyi tanımlayan “Embedded Atom Modelidir” (EAM). EAM geçiş metalleri için kullanılan, sonuçları test edilmiş güvenilir bir potansiyeldir (58) ve

$$V_{EA} = \sum_i^n F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j(\neq i)}^n \phi_{ij}(r_{ij}) \quad [2.24]$$

ile tanımlanır. Burada, $F_i(\rho_{h,i})$, elektron yoğunluğuna bağlı embedding enerji terimidir. r_{ij} : i. ve j. atomlar arası uzaklıktır. Çoğunluk elektron yoğunluğu ($\rho_{h,i}$), atom yoğunluğu (ρ^a) cinsinden,

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a(r_{ij}) \quad [2.25]$$

eşitliği ile verilir. Burada ρ_j^a : j atomun yoğunluğudur. Yüzey atomları için ikili etkileşim potansiyeli ϕ_{ij} olarak Morse potansiyeli,

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_e \left\{ 1 - \exp \left[-\alpha (r_{ij} - r_e) \right] \right\}^2 - D_e \quad [2.26]$$

Kullanılır. Burada D_e iki atomun dengede olduğu durumdaki potansiyelin en düşük olduğu değer, r_e bu atomlar arasındaki bu denge anındaki uzaklık ve α ise harmonik kuvvet sabiti ile ilgili Morse parametresidir. Yoğunluk fonksiyonu ρ_j^a ,

$$\rho_j^a(r_{ij}) = r_{ij}^6 \left[e^{-\beta r_{ij}} + 512e^{-2\beta r_{ij}} \right] \quad [2.27]$$

şeklindedir. Yüzey atomları arasındaki etkileşme hesaplamada kullanılan embedded atom fonksiyonu için Voter (59) tarafından önerilen parametreler kullanıldı.

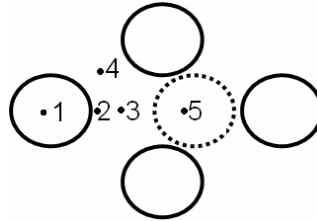
Çarpışma sistemi için kullanılan Cu(111) yüzeyi

$$T(K) = \frac{2\langle E_k \rangle}{(3n-6)k} \quad [2.28]$$

sıcaklığında hazırlandı. Burada Ek yüzeyin kinetik enerjisi, n atom sayısı ve k Boltzman sabitidir. $\langle \rangle$ ise uzun zaman ortalamasını gösterir.

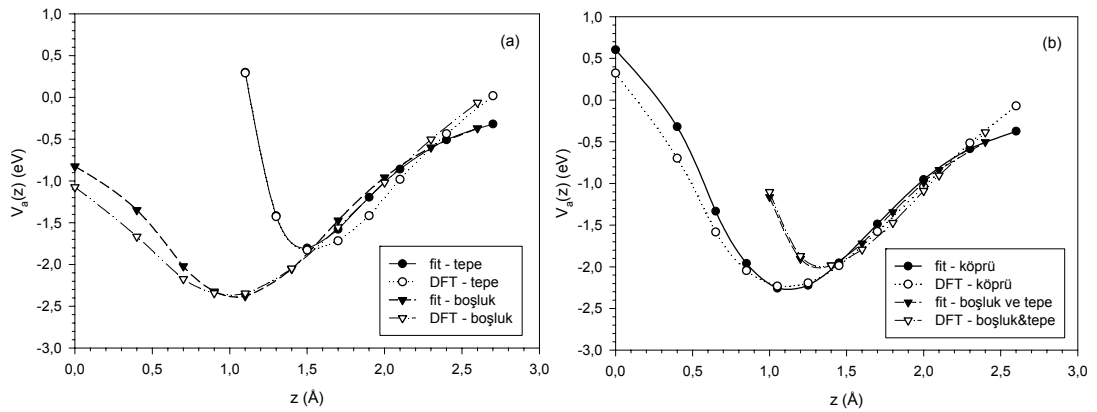
2.4. LEPS Parametrelerinin Bulunması

Tek hidrojen Cu(111) etkileşmesinde; H atomunun Şekil 2.2’de gösterilen yüzey üzerinde tepe, boşluk, köprü ve tepe-boşluk arasındaki uzaklığın orta noktası olmak üzere dört farklı bölge için potansiyel enerji değerleri, H atomu ile yüzey arasındaki uzaklığa bağlı olarak hesaplanmıştır. LEPS parametrelerinin bulunmasında, Mats Persson ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki (14) DFT-GGA hesaplamalarına dayalı bir ve iki H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde farklı yapılandırmaları için elde ettikleri toplam enerji değerleri kullanıldı.



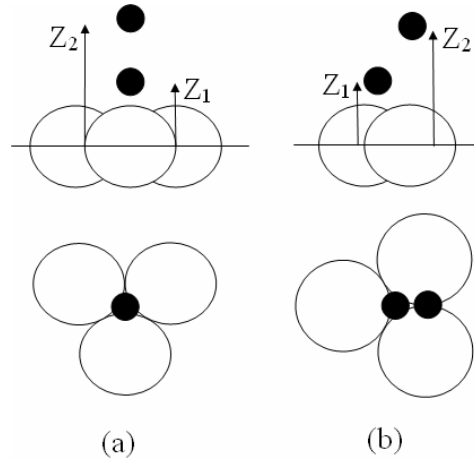
Şekil 2.2. H atomunun Cu(111) yüzeyi ile etkileşmesinin incelendiği yüzey üzerindeki beş farklı bölgenin gösterimi (1-Tepe, 2-Tepe-Boşluk arası, 3-Boşluk, 4-Köprü ve 5-Merkez Bölgeleri)

Lineer olmayan en küçük kareler yöntemi ile elde edilen LEPS parametrelerinin kullanılmasıyla, bir H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde tepe, boşluk, köprü ve boşluk-tepe arası bölgelerde H atomunun yüzeye arasındaki yüksekliğe bağlı enerji eğrileri ile fit edilen enerji eğrilerinin karşılaştırmalı grafikleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Boşluk, köprü, tepe ve boşluk-tepe arası bölgelerde H atomun yüzeye bağlanma enerji değerlerinin minimumları sırasıyla -2,389, -2,28, -1,80 ve -2,0 eV olarak hesaplanmıştır. Yine aynı bölgeler için minimum enerji değerlerinde H(D) atomunun yüzeyden yükseklikleri sırasıyla 1,04, 1,13, 1,5 ve 1,34 Å olarak bulundu. Bu bağlanma enerji değerleri ve yükseklikler teorik çalışma ile (14) Şekil 2.3’ de görüldüğü gibi uyum içindedir.



Şekil 2.3. Bir H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde farklı bölgelerdeki DFT ye dayalı potansiyel enerji eğrileri(14) ve bu eğrilere fit edilmiş LEPS eğrileri. H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde (a) tepe ve boşluk (b) köprü ve boşluk ve tepe arası bölgelerde yüzeyden yüksekliğine bağlı enerji eğrileri

İki hidrojen yüzey etkileşmesi için; hidrojen atomları yüzey üzerinde Şekil 2.4’de gösterildiği gibi boşluk üzerinde aynı doğrultuda ve boşluk-köprü üzerinde benzer doğrultularda oldukları durumlar için referans 14’ deki Şekil 4’ te bulunan eşyüksekti grafiklerinden alınan 218 adet enerji değeri -4,48 eV enerji değeri ile değiştirilerek LEPS fonksiyonuna fit edildi ve LEPS parametreleri bulundu. Bakır için örgü sabiti 3,615 Å olarak alındı.



Şekil 2.4. Cu(111) yüzeyi üzerinde iki H atomuna ait iki boyutlu konum setleri a) H atomları boşluk üzerinde yüzey normali doğrultusuyla aynı doğrultuda ve b) H atomları boşluk-köprü üzerinde paralel doğrultular üzerinde

Bir ve iki H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerindeki etkileşimini en iyi tanımlayan LEPS parametreleri bir H-Cu(111) ve iki H-Cu(111) etkileşimleri için rms hata değerleri sırasıyla 0,161 ve 0,182 eV olarak bulundu. Bulunan parametre seti Çizelge 2.1’ de gösterildi.

Çizelge 2.1. Bir ve iki H atomunun Cu(111) yüzeyi üzerindeki etkileşimini en iyi tanımlayan LEPS parametreleri (Bir H-Cu(111) ve iki H-Cu(111) etkileşimleri için rms hata değerleri sırasıyla 0,161 ve 0,182 eV olarak hesaplandı)

$\Delta_{H,H} = 0,000$	$D_2 = 0,148 \text{ eV}$	$\Delta_{H,Cu} = 0,01$
$D_e = 4,740 \text{ eV}$	$D_H = 2,0 \text{ eV}$	$R_H = 2,74 \text{ Å}$
$\alpha_e = 2,26 \text{ Å}^{-1}$	$\alpha_2 = 1,48 \text{ Å}^{-1}$	$R_2 = 2,26 \text{ Å}$
$R_e = 0,733 \text{ Å}$	$\alpha_H = 0,9 \text{ Å}^{-1}$	$N_{4s} = 0,2$

2.5. Tahmin Et – Düzelt Algoritması

MD simülasyonla, atom-yüzey etkileşmesi incelenirken kullanılan hareket ve enerji denklemlerinin nümerik yöntemler kullanılarak çözülmesi sağlanır. Sistemin incelenmesi için, etkileşme başlangıcından belirlenen bitiş süresine veya ürün oluşumuna kadar hareket denklemlerinin sayısal hesaplamalarının yapılması gerekir.

Bu çalışmada Eş. 2.3 ile tanımlanan Hamilton denkleminin çözümü için, MD simülasyon çalışmalarında hareket denklemlerinin çözülmesinde kullanılan algoritmalarından biri olan tahmin et-düzeltil algoritması kullanıldı. Sürekli durumdaki klasik yörünge için Δt zaman sonra konum (r) ve hız (v) değerleri t zamanı civarında Taylor açılımı ile elde edilir;

$$r^p(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad [2.29]$$

$$v^p(t + \Delta t) = v(t) + \frac{dv(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 v(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 v(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots \quad [2.30]$$

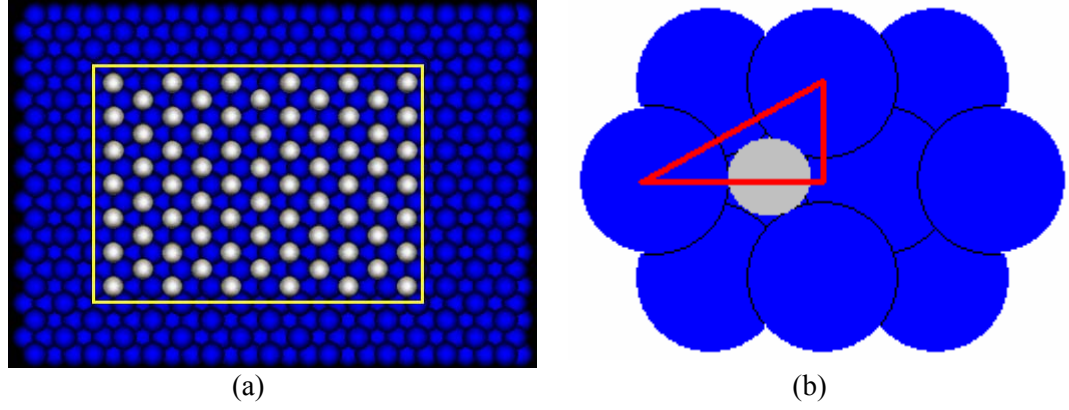
$$a^p(t + \Delta t) = a(t) + \frac{da(t)}{dt} \Delta t + \dots \quad [2.31]$$

$$b^p(t + \Delta t) = b(t) + \dots \quad [2.32]$$

Yukarıdaki eşitliklerde p üst indisleri hesaplanan niceliğin düzeltilecek olan tahmini değer olduğunu göstermektedir. Son iki ifade de a ivmeyi ve b ise r 'nin zamana bağlı üçüncü türevini göstermektedir. Tahmin et düzelt algoritması MD simülasyon çalışmalarında çok kullanılır. Taylor zaman serisinin beşinci mertebeden çözümlerini içermektedir. Hareket denklemlerinin çözümü sayesinde, belli bir enerjiye karşılık gelen yörünge üzerinde istenilen sayıda değişik noktada konum ve momentum değerleri elde edilir. Bu bilgilerin kullanımı ile de çeşitli fiziksel nicelikler incelenebilir (35-38).

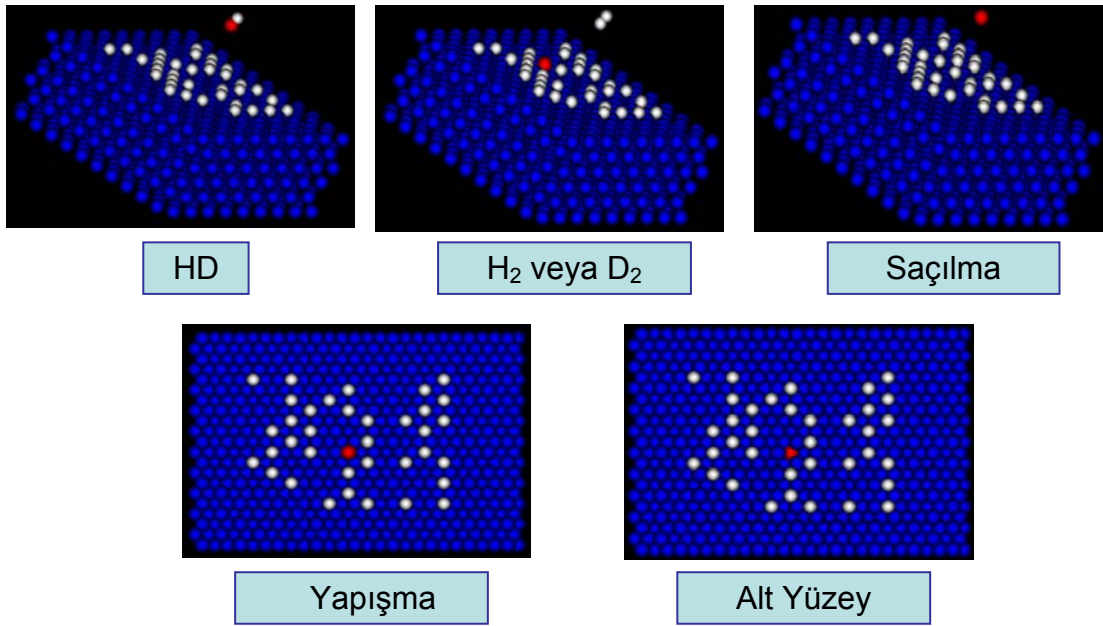
3. $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ ETKİLEŞMESİ

3.1. Cu(111) Yüzeyinin D(H) Atomları ile Kaplanması



Şekil 3.1. (a) Cu(111) yüzeyi üzerinde periyodik sınırlar içinde kalan boşluk bölgelere tutunan H(veya D) atomları (1 monolayer “ML”) (b) Gelen atomun yüzeyin merkezinde bulunan çarpışma bölgesi, üçgen içinde kalan bölge

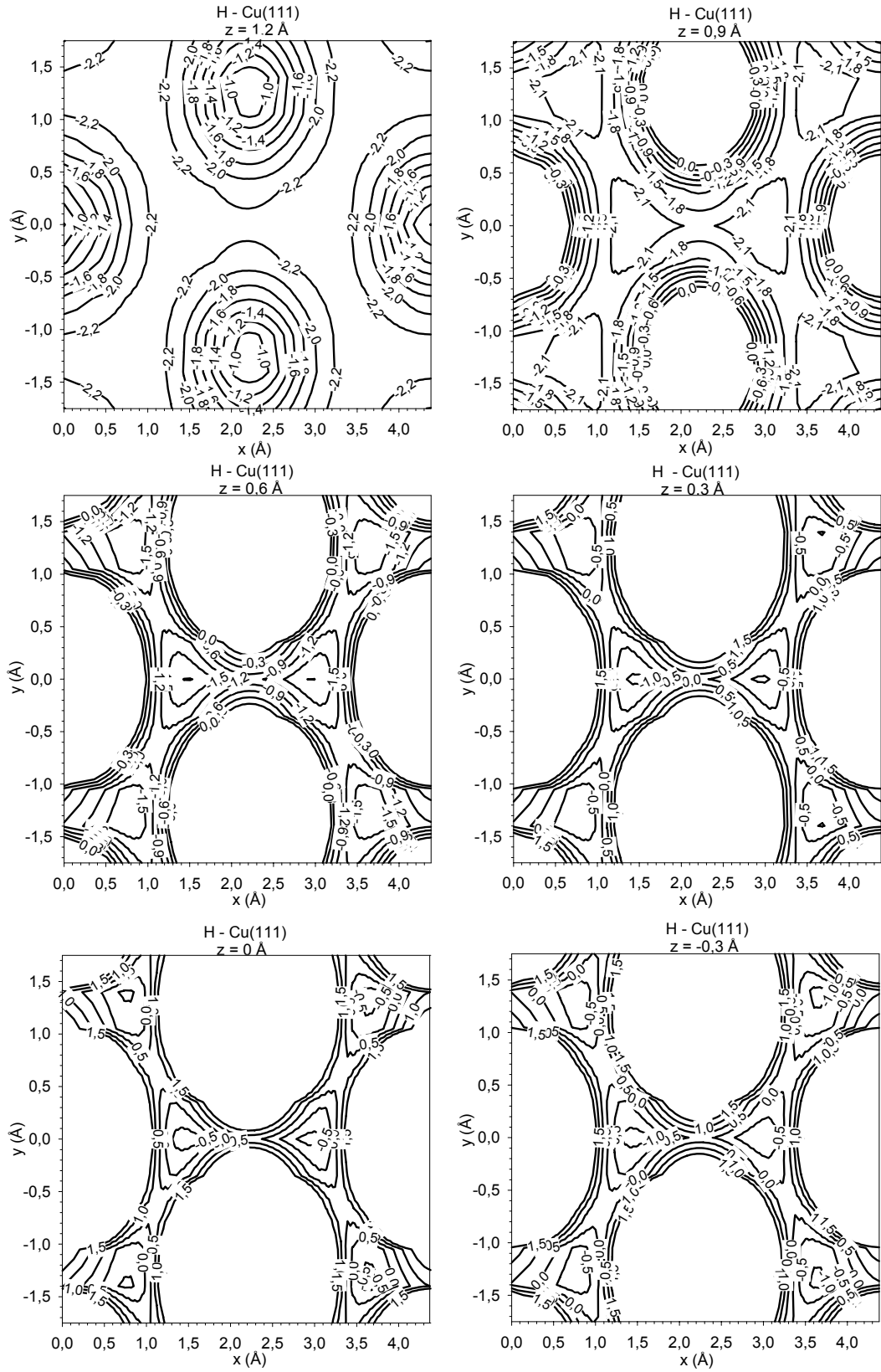
Bu çalışmada, Cu(111) yüzeyi üzerine tutunmuş D (veya H) atomlarıyla gaz-fazlı H(veya D) atomlarının reaksiyon dinamiğinin bir yarı-klasik moleküler dinamik çalışması yapıldı. Simülasyonda kullanılan metal tabaka 1092 bakır atomundan oluşmakta ve yüzey alanı yaklaşık $35\text{\AA} \times 26\text{\AA}$ kadardır. Yüzey oluşumunda örgü parametresi $3,615\text{ \AA}$ alındı. Yüz merkezli kübik Cu(111) tabakası ABCA biçiminde altı-katmandan oluşmaktadır. 30K ve 94K yüzey sıcaklığında $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ sisteminin simülasyonunu yapmak için; yüzeyde tutunan D(veya H) atomları Cu(111) yüzeyi üzerinde periyodik sınırlar içinde kalan boşluk bölgelere 18%, 28% ve 50% oranlarında kaplama oluşturacak biçimde gelişigüzel yerleştirildi. Bu bölgenin uygunluğu referans 22’de de açık bir şekilde belirtilmiştir. Boşluk bölgeler üzerine tutunan D(veya H) atomlarına başlangıçta yüzey üzerinde titreşim yapmalarına olanak sağlayan sıfır nokta enerjileri verildi: Sıfır nokta enerjileri x, y ve z yönlerine karşılık sırasıyla D atomu için 29,81 meV, 29,91 meV ve 56,89 meV ve H atomu için de 42,14 meV, 42,29 meV ve 80,42 meV olarak hesaplandı.



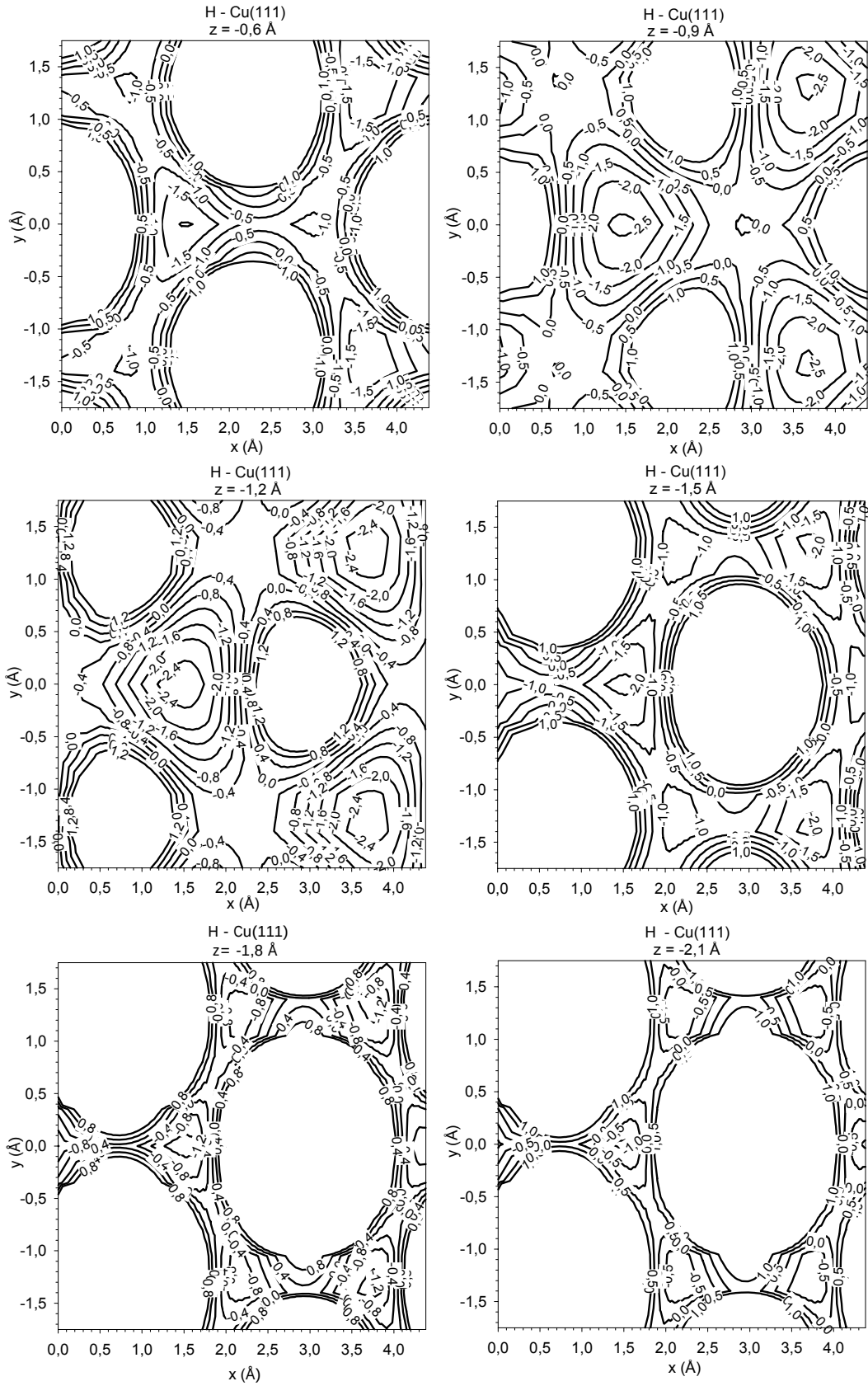
Şekil 3.2. $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ reaksiyonunda olması beklenen durumlar

Bu hesaplamada, Cu(111) yüzeyi üzerinde H(D) atomunun doğrultusu boşluk bölgeden geçecek biçimde x , y ve z 'ye bağlı LEPS enerji değerleri dikkate alınarak Eş. 2.26' daki Morse potansiyelinin, LEPS potansiyelinin minimuma yakın kuyu bölgesine fit edilmesiyle α_x , α_y ve α_z sabitleri bulunur. Sırasıyla x , y ve z yönlerine karşılık gelen α_x , α_y ve α_z sabitleri kullanılarak sıfır nokta enerjileri ve x , y ve z yönlerinde izinli salınım değerleri hesaplandı.

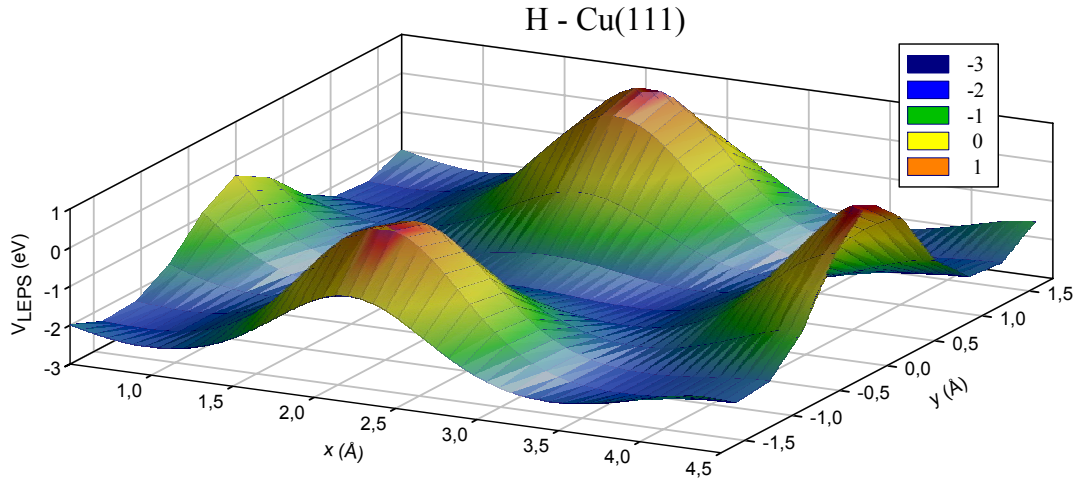
Gelen H(veya D) atomu yüzeyden 7 Å yukarıdan 70 meV başlangıç enerjisi ile D(veya H) atomları ile kaplı Cu(111) yüzeyinin merkezindeki çeyrek birim hücre alanı içine gelecek şekilde yüzey normali doğrultusunda yüzeye gönderildi. Aynı şekilde, her izotopik yer değiştirme ve farklı başlangıç kaplama oranları için birbirinden farklı 4000 yolak için reaksiyon dinamiklerinin incelemesi yapıldı. Her farklı yolak için tutunan atomlar, kaplama oranı miktarınca yüzey üzerinde periyodik sınırlar içinde kalan 72 tane boşluk bölgelere gelecek şekilde gelişigüzel dağıtıldı. Her bir yolak; gelen atom saçılana, HD veya D₂(H₂) ürünü çıkana veya 2 ps süre geçene kadar hesaplandı.



Şekil 3.3. Hidrojen atomu Cu(111) yüzeyinden yukarıda ve yüzey altında iken potansiyel enerji yüzeyine ait eş-potansiyel grafikleri



Şekil 3.4. Hidrojen atomu Cu(111) yüzeyinin altında iken potansiyel enerji yüzeyine ait eş-potansiyel grafikleri



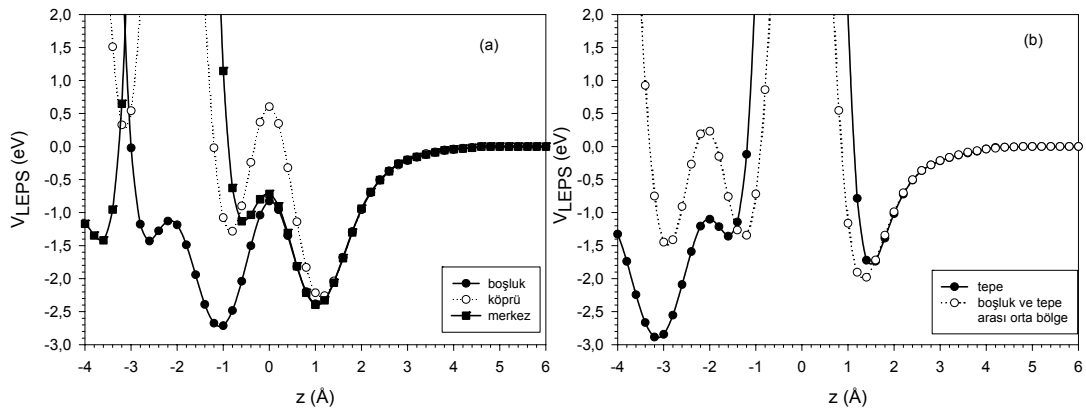
Şekil 3.5. Hidrojen atomu Cu(111) yüzeyinden 1,044 Å yükseklikte iken, potansiyel enerji yüzeyine ait üç boyutlu eş potansiyel grafiği

H atomu yüzeyden farklı yüksekliklerde ve yüzey içinde farklı derinliklerde iken eş-potansiyel eğrileri Şekil 3.3 ve 3.4’de verildi. Altı katmanlı yüzey merkezli kübik (fcc) (111) yüzeyinde tabakalar arasındaki uzaklık fcc(100) ve fcc(110) yüzeylerine göre daha fazladır. Gelen bir H(D) atomunun, Cu(111) yüzeyinde boşluk ve merkez bölgeler üzerinden yüzeyin normali doğrultusunda alt yüzeye geçişi mümkündür. Gelen atom merkez bölgeden yaklaşık 1 Å kadar yüzey içine girdiğinde merkez bölgenin altında bulunan ikinci tabaka bakır atomundan kaynaklanan bir enerji bariyeriyle karşılaşır. Doğal olarak karşılaştığı bu bariyerden dolayı gelen atom yüzey içine giriş doğrultusuna göre daha derinlere nüfuz etmeden yüzey üstüne geri çıkabilir. Boşluk bölgenin altında ikinci tabaka bakır atomunun olmayışı, bu bölgeden dikey olarak yüzey içine geçen gelen atomun yaklaşık 3 Å kadar derinliğe kadar girmesini sağlar. Boşluk bölgede enerji bariyerinin düşük oluşu gelen atomun yüzey içinde daha derinlere nüfuz etmesine olanak sağlar. Bu sayede boşluk bölgeden alt yüzeye geçişler ve alt yüzeyde tuzaklanmalar daha kolaydır. Daha önce yapılan benzer çalışmalarda (12, 14, 28) alt yüzeye geçiş bölgelerinden bahsedilmiş, fakat alt yüzeye geçiş reaksiyon dinamiğinin hesaba katıldığı bir çalışma yapılmamıştır. İlgili çalışmalarda bahsedilen alt yüzeye geçiş bölgeleri bu çalışmadaki bölgeler ile birebir uyumludur.

Sıcak atomun yüzey üzerindeki hareketi ekseriyetle boşluk-köprü-merkez üzerinden gerçekleşir. Sıcak atom boşluk bölgeden köprü bölgeye geçerken bu bölgedeki enerji bariyerinden dolayı zıplayarak yüzeyden biraz daha yükselir ve hareketin devamında yüzeye yaklaşarak merkez bölgeye geçer. Köprü bölgeden geçişlerdeki zıplama hareketi sıcak atomun merkez veya boşluk bölgeden alt yüzeye geçişini daha da kolaylaştırır.

Şekil 3.5' teki üç boyutlu eşyükselti grafiğindeki tepeler yüzey bakır atomlarından kaynaklanan enerji bariyeridir. Bu şekilde yüzey üzerinde enerjisini kaybederek hareket eden sıcak atomun mümkün rotasının muhtemelen bakır atomları arasındaki bölgeler üzerinden yapabileceği açık bir şekilde görülmektedir.

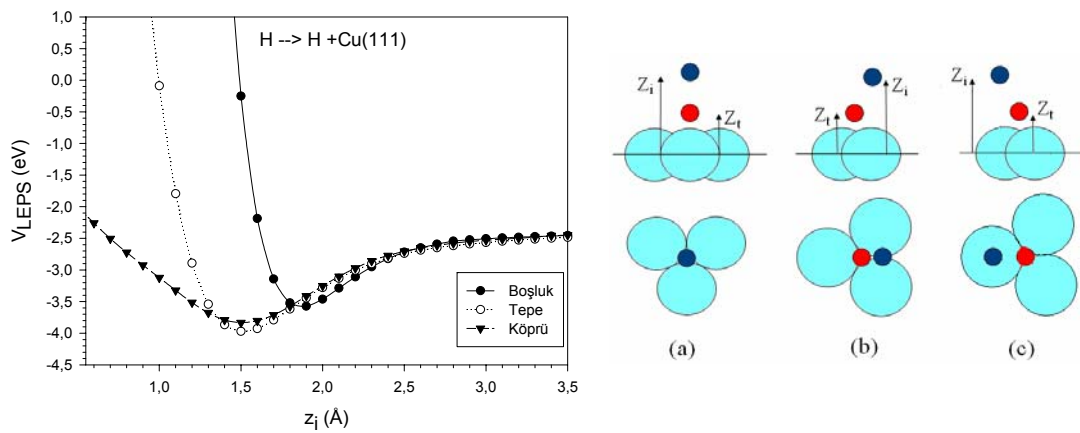
3.2. Reaksiyon Mekanizmaları



Şekil 3.6. Cu(111) yüzeyinde beş simetri bölgesi üzerindeki bir H atomu için hesaplanan LEPS potansiyel enerji eğrileri (Sonuçlar (a) ve (b)' de sırasıyla boşluk, köprü, merkez ve tepe, boşluk-tepe arası bölgeler üzerinde H atomunun yüzeyden uzaklığı z 'nin fonksiyonu olarak çizildi) (Bkz. Şekil 2.2)

Bir H atomunun, Cu(111) yüzeyinde boşluk, köprü, merkez, tepe ve boşluk-tepe arası beş farklı bölge üzerinde yüksekliğe bağlı toplam enerji değerleri hesaplandı. Hesaplanan potansiyel enerji eğrileri, H atomunun yüzeyden yüksekliği z 'ye bağlı olarak grafiği gibi Şekil 3.6.'da gösterildi. H için bağlanma enerjileri boşluk, köprü, merkez, tepe ve boşluk-tepe arası bölgeler için sırasıyla 2,389 eV, 2,280 eV, 2,397

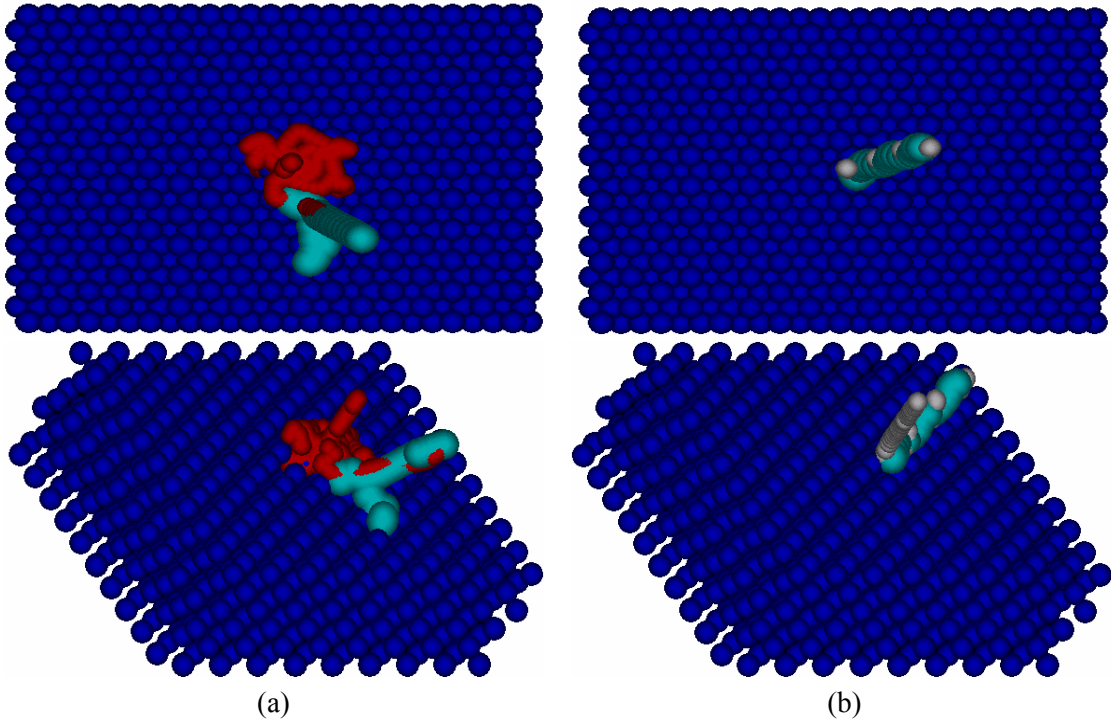
eV, 1,803 eV ve 2,003 eV dir ve bu enerji değerlerinde H atomunun yüzeyden yükseklikleri de sırasıyla 1,04 Å, 1,13 Å, 1,0 Å, 1,5 Å ve 1,33 Å dır. Bu bölgeler için hesaplanan enerji değerleri ve yükseklikler teorik çalışmalarla uyum içindedir (12, 14, 28). Yüzey ve alt yüzey arasındaki bariyerler, köprü, boşluk ve merkez bölgelerde sırasıyla 0,604 eV, -0,825 eV ve -0,717 eV olarak saptandı. Dikkate alınan bu beş simetrik bölge içinde, gelen “gaz-fazlı” atomun veya zayıf bağlı tutunan atomlar boşluk ve merkez bölgeler üzerinden alt yüzey içine geçmesi mümkündür. Boşluk bölgeden geçişlerde 3 Å’ a kadar bir enerji bariyeri yoktur. Merkez bölgede ise ikinci tabaka bakır atomundan kaynaklanan enerji bariyerinden dolayı 1 Å derinlikten daha derinlere geçiş mümkün gözükmemektedir.



Şekil 3.7. Cu(111) yüzeyi üzerinde iki H atomu için potansiyel enerjinin gelen atomun yüzeyden yüksekliği z_i 'ye göre değişim grafiği. Tutunan atom boşluk bölgesinde denge konumunda sabit tutuldu. Gelen atom, tutunan atomun bulunduğu boşluk bölge üzerinden ve tutunan atomun bulunduğu bölgeye komşu olan tepe ve köprü bölgeleri üzerinden yüzeye dik olacak biçimde yüzeye gönderildi

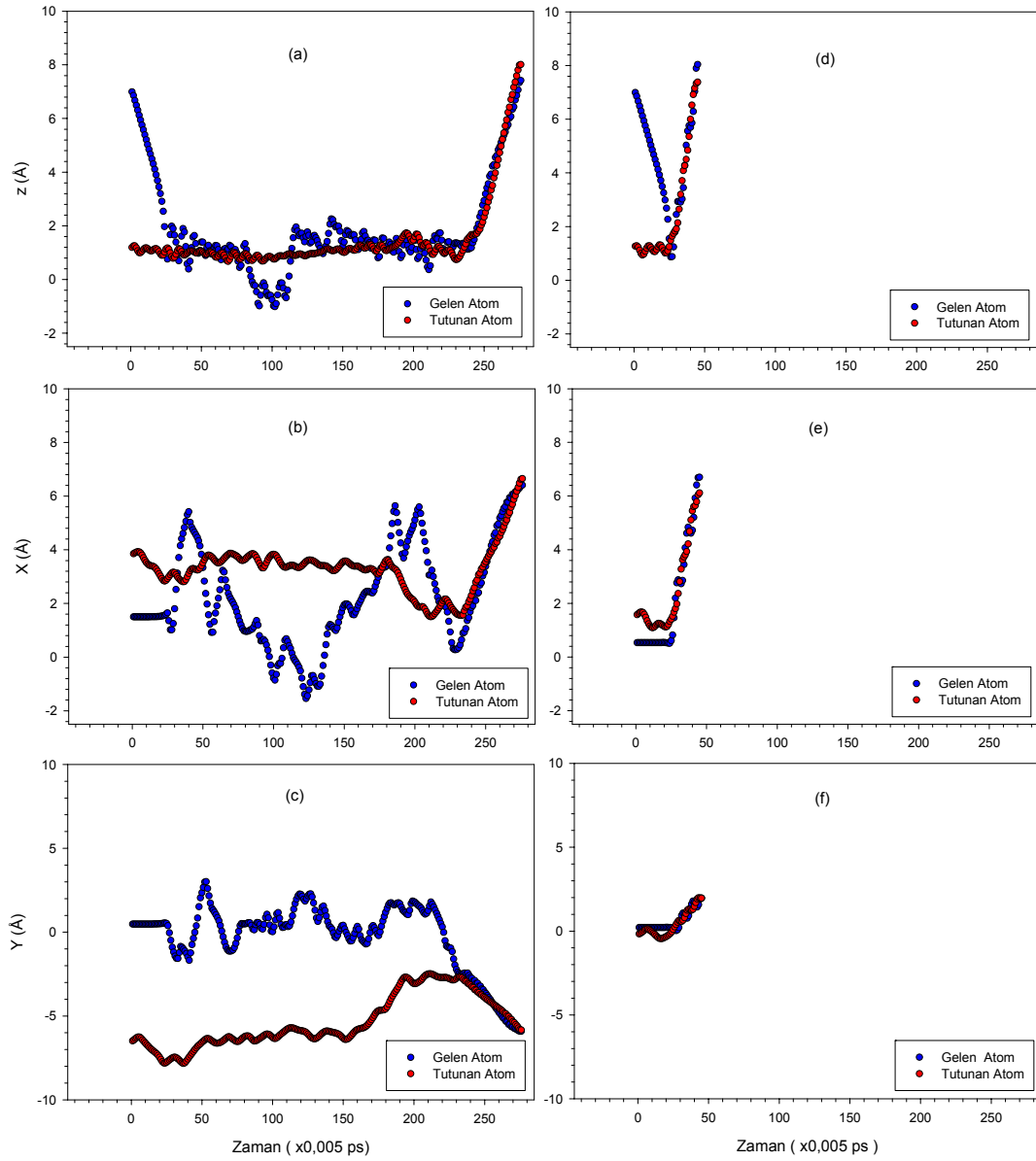
Şekil 3.7' de Cu(111) yüzeyi üzerinde boşluk bölgede denge konumunda tutunmuş “hedef” H atomu ve gaz fazlı gelen (veya zayıf bağlı ve yüzeyde yayılan) diğer H arasındaki etkileşmeyi tanımlayan potansiyel enerji eğrileri çizildi. Hedef atom boşluk bölge üzerinde $z_i=1,044$ Å denge konumunda sabit tutulurken, potansiyel enerji fonksiyonu gelen atomun yüzeyden yüksekliğinin “ z_i ” bir fonksiyonu olarak Şekil 3.7' de gösterildi.

3.2.1. HD molekül ürünü oluşma mekanizmaları



Şekil 3.8. Sıcak-Atom ve Eley-Rideal mekanizmaları ile HD ürün oluşumu gösterimi (a) Sıcak-Atom yolu ile HD oluşumu. HD ürünü 1,4 ps sonra yüzeyden ayrıldı. Gelen atom ürün oluşumundan önce enerjisinin önemli bir kısmını yüzeye aktardı. Oluşan ürünün toplam enerjisi -4,1 eV tur. Öteleme enerjisi de 0,42 eV olarak hesaplandı. ($v = 0$ ve $j = 1$) (b) Eley-Rideal yolu ile HD oluşumu. HD ürünü 0,22 ps sonra yüzeyden ayrıldı. Oluşan ürünün toplam enerjisi -2,35 eV tur. Öteleme enerjisi de 1,52 eV olarak hesaplandı. ($v = 0$ ve $j = 11$)

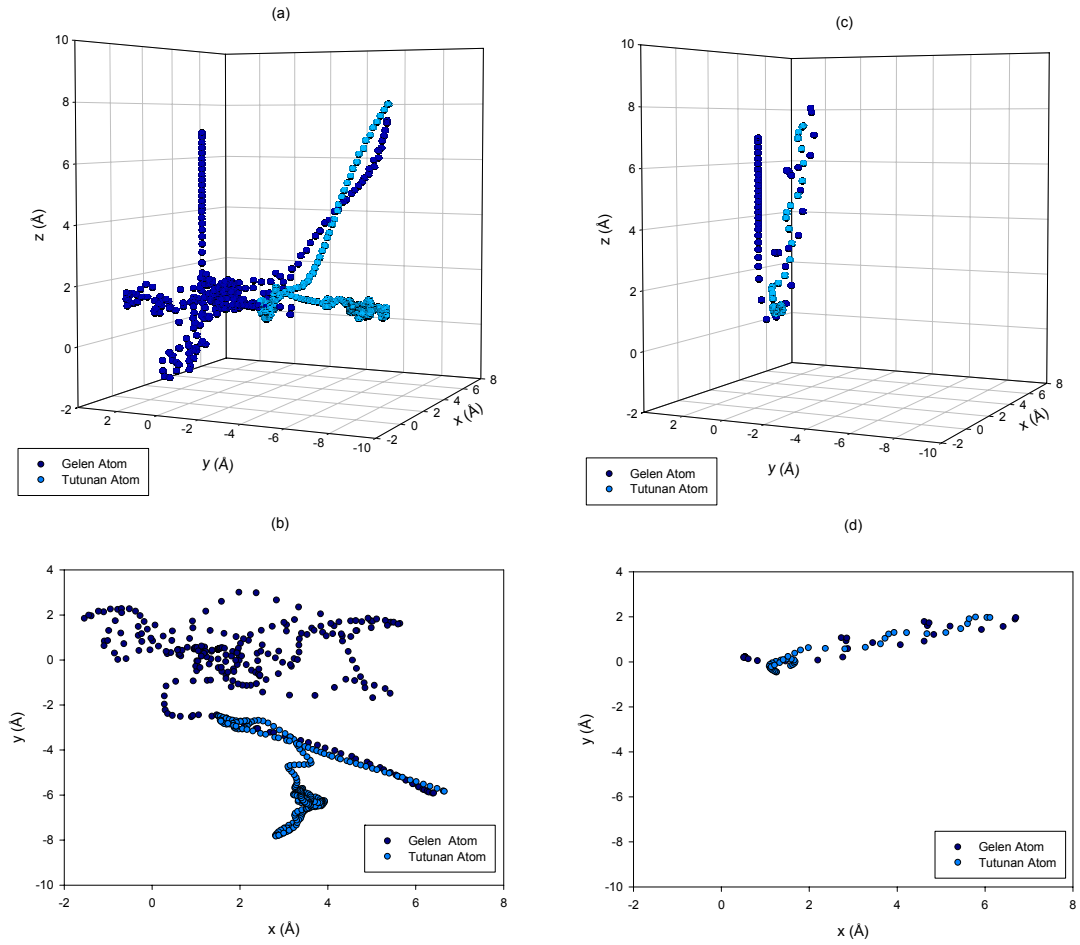
Gelen atomun, yüzey üzerinde fazla gezinmeden ve enerjisinin büyük bir kısmını yüzeye ve tutunan atomlara aktarmadan tutunan bir atomla reaksiyona girip ürün oluşturarak çok kısa sürede yüzeyden ayrıldıkları gözlemlendi. Bu biçimdeki ürün oluşturma mekanizması Eley-Rideal “ER” mekanizması olarak adlandırılır. Gelen atom enerjisinin büyük bir kısmını yüzey üzerindeki gezintisi esnasında gerek yüzeye gerek tutunan atomlara aktardıktan sonra tutunan bir atomla etkileşip ürün oluşturma mekanizması da Sıcak-Atom “SA” reaksiyonları olarak adlandırılır. Gelen H/D atomu bir tutunan D/H atomuyla ER veya SA yolu ile reaksiyona girmesiyle HD molekülü oluşur. HD oluşumu reaksiyonları birincil reaksiyonlardır. Kısa sürede



Şekil 3.9. (a), (b) ve (c)' de sırasıyla; SA yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun z, x ve y eksenlerinde zamana göre yer değiştirmeleri. (d), (e) ve (f)' de sırasıyla; ER yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun z, x ve y eksenlerinde zamana göre yer değiştirmeleri

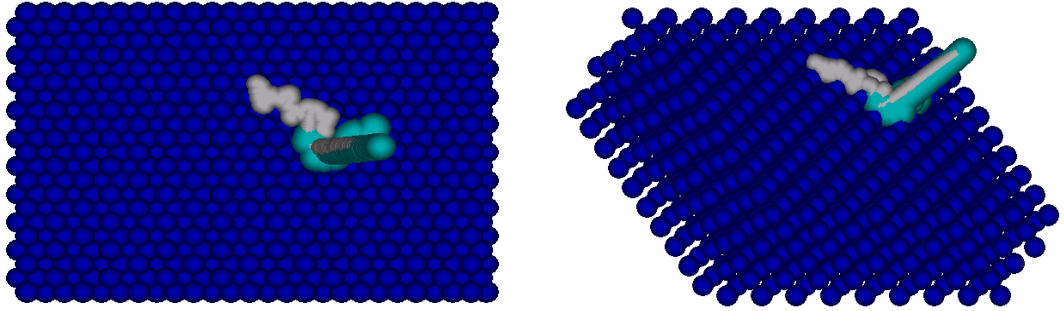
oluşup yüzeyden ayrılan HD ürünleri ER veya erken SA yolu ile oluşmuştur. Şekil 3.9 a, b ve c' de SA yolu ile oluşan HD molekülünü oluşturan H ve D atomlarının reaksiyon bitene kadar sırasıyla reaksiyon zamanına karşı z, x ve y doğrultularındaki hareketleri gösterilmiştir. Gelen atom ürün oluşturmada önce enerjisinin çoğunu yüzey üzerindeki hareketinden dolayı kaybetmiştir. Şekil 3.9 d, e ve f' de gelen

atomun yüzeyde çok fazla gezinmeden enerjisinin büyük bir kısmını tutunan bir atomla reaksiyona girerek ER veya erken SA yolu ile oluşturdukları HD molekülünün çok kısa bir sürede oluştuğu gösterilmektedir. Şekil 3.10 a' da gelen atomun çok kısa süreli de olsa alt yüzeye girip geri çıktığı gözlenmektedir. Şekil 3.10 c' de gösterildiği gibi gelen veya tutunan atomun reaksiyon esnasında alt yüzeye geçişi gözlenmemiştir.



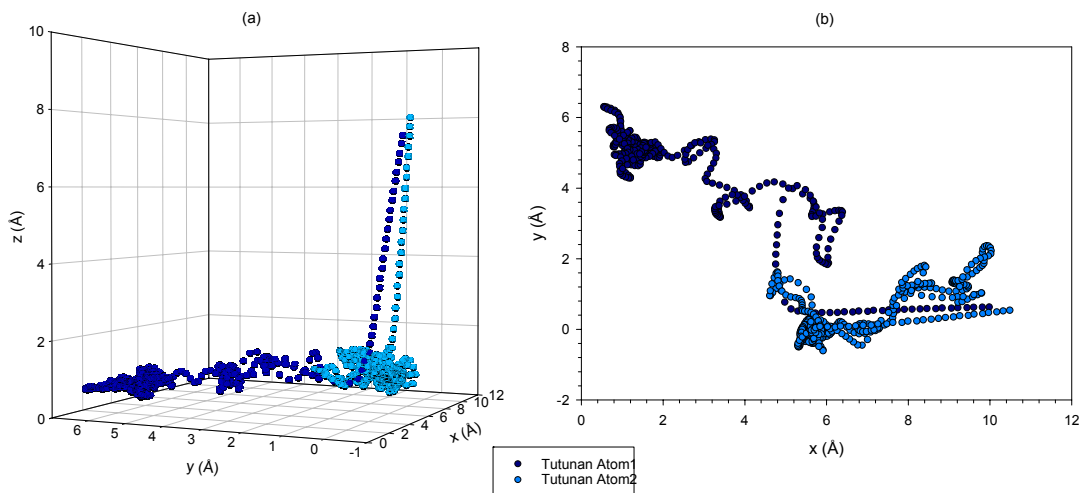
Şekil 3.10. (a) ve (b)' de sırasıyla; SA yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun x-y-z koordinatlarında ve x-y koordinatlarında yer değiştirmelerinin gösterimi. (c) ve (d)' de de sırasıyla; ER yolu ile HD molekülü oluşum reaksiyonu sırasında gelen H atomuyla yüzeyde tutunan D atomunun x-y-z koordinatlarında ve x-y koordinatlarında yer değiştirmelerinin gösterimi

3.2.2. H_2/D_2 molekül ürünü oluşum mekanizması



Şekil 3.11. Gelen atomun yüzeyde tutunan atom1'e enerji aktardıktan sonra atom1'in tutunan atom2 ile reaksiyona girip SA yolu H_2/D_2 ürünü olarak yüzeyden ayrılmasının gösterimi

Gelen atom enerjisini yüzeye ve tutunan atomlara aktararak yüzeyde tuzaklanabilir. Aldığı enerji ile uyarılan ve bu sayede tutunduğu yerden kopan tutunan atom yüzeyde hareket ederek bir sıcak atom oluşturur. Oluşan bu sıcak atom gelen atomun veya kendisinin uyardığı başka bir tutunan atomla reaksiyona girerek H_2/D_2 ürünü oluştururlar. Bu reaksiyonlar ikinci reaksiyonlardır. İkinci reaksiyonlarda aynı zamanda SA reaksiyonlarıdır.



Şekil 3.12. (a) ve (b)' de sırasıyla; SA yolu H_2/D_2 ürünü oluşum reaksiyonu sırasında yüzeyde tutunan atom1'in ve tutunan atom2'nin x-y-z koordinatlarında ve x-y koordinatlarında yer değiştirmelerinin gösterimi

3.2.3. Yüzeye yapışma

Gelen atom, 2 ps süre içinde her hangi bir ürün oluşturmuyor, saçılmıyor veya alt yüzeye geçmiyorsa, bu yolak yapışma olarak adlandırılır. Gelen atom yüzey üzerinde hareketi esnasında enerjisinin büyük bir kısmını yüzeye ve tutunan atomlara aktardığından dolayı geriye kalan enerjisi yüzeyden ayrılmasına veya tutunan bir atomla reaksiyona girmesine yetmez. Yüzeye yakın bir mesafede enerji bariyerinin az olduğu boşluk, köprü veya merkez bölgeleri üzerinde tuzaklanabilir.

3.2.3. Alt yüzeye geçme

Gelen atom alt yüzeye geçtiğinde 2 ps süre sonra da alt yüzeyde kalıyorsa, bu yolak “alt-yüzey” olarak adlandırılır. Gelen atom veya uyarılmış tutunan atom boşluk bölgeden veya merkez bölgeden yüzey içine geçip alt yüzeyde tuzaklanabilir. Boşluk bölgeden alt yüzeye geçişlerde tuzaklanma yüzeyin (111) yapısından dolayı daha kolaydır. Bu bölgeden alt yüzeye geçen sıcak atom alt yüzeyde yanal hareket ederek yüzey içine daha da nüfuz edebilir.

3.3.3. Esnek olmayan saçılma

Gelen atom 2 ps süre içinde reaksiyona girmeden yüzeyden ayrılıyorsa, bu yolak “esnek olmayan saçılma” olarak adlandırılır. Saçılmada gelen atom enerjisini reaksiyona girecek kadar tutunan atomlara aktarmadan ve yüzeye enerjisini yaymadan geri saçılarak yüzeyden uzaklaşır. Başlangıçta yüzeyde tutunan atomların reaksiyon sonrası tek olarak saçıldığı tespit edilmemiştir.

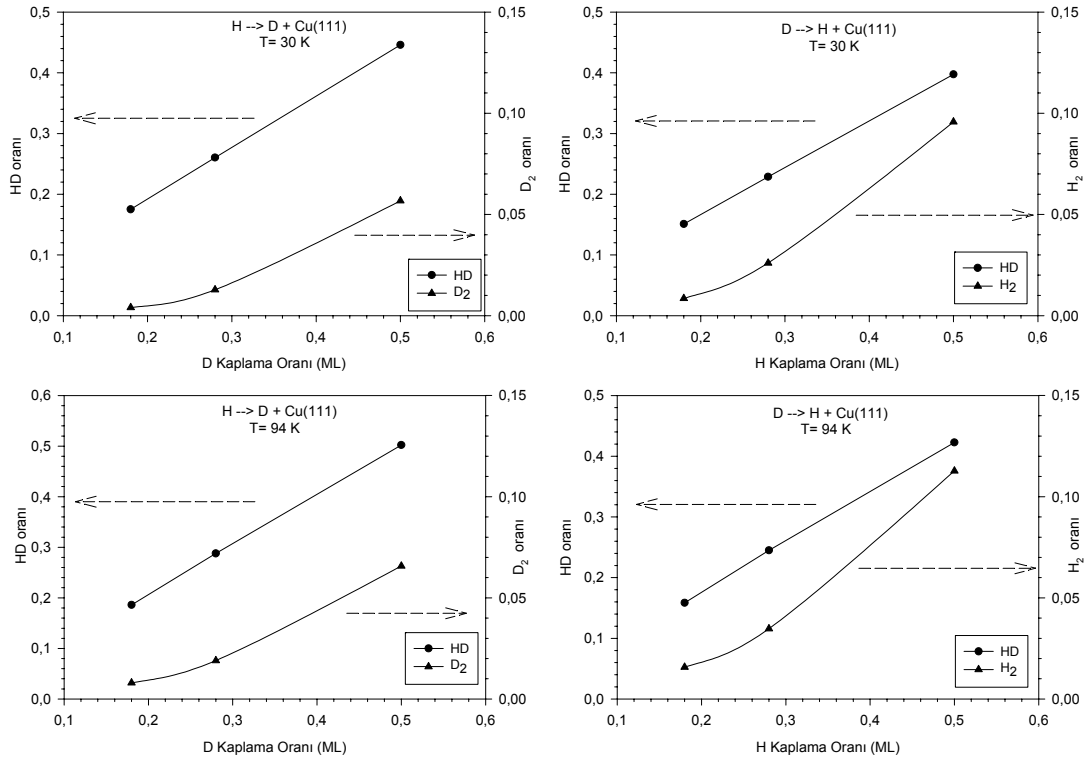
4. HD, H₂/D₂ MOLEKÜL ÜRÜNLERİNİN OLUŞUMUNU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

4.1. Yüzey Kaplama Oranlarının Etkisi

H(D) --> D(H) + Cu(111) simülasyonu, yüzey üzerinde periyodik sınırlar içinde bulunan boşluk bölgelere bu bölgelerin toplam sayısının 18%, 28% ve 50%'si oranlarında D(veya H) atomları yerleştirilerek gerçekleştirildi. Her izotopik durumda üç ayrı kaplama oranı için sistemin analizi yapıldı. Yüzey üzerinde periyodik sınırlar içerisinde 72 adet boşluk bölge bulunmaktadır. Bu bölgelere, her yolakta kaplama oranı miktarınca farklı kombinasyonlarda olmak üzere D(H) atomları yerleşmektedir. Böylece, olması muhtemel durumlar 4000 yolakta farklı biçimlerde incelenmiş oldu.

Yüzeyde başlangıç kaplama oranı miktarınca boşluk bölgelere tutunan atomlar, alt yüzeye direk geçiş bölgesinde olduğundan bu bölgelerdeki enerji bariyerlerini artırarak gelen atomun veya sıcak atomun alt yüzeye geçmesini engeller. Sonuçta, alt yüzeye geçme oranı kaplama oranı, sıfıra giderken artacaktır. Alt yüzeye girme genellikle çarpmadan hemen sonra oluşur. Kaplama oranı düştükçe doğal olarak alt-yüzeye geçme olasılığı artmaktadır. Kaplama oranının artmasıyla orantılı olarak birinci reaksiyon HD ürün oluşumu lineer bir artış gösterirken, ikinci reaksiyon H₂/D₂ ürün oluşumu da ikinci dereceden bir artış gösterdi. İki sıcaklık durumu için bu durum Şekil 4.1' de gösterildi. Bu durum Cu (17, 18) ve Ni (17, 31, 36, 38) yüzeyleri ile yapılan çalışmaların sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

Simülasyonda kullandığımız potansiyel H/D atomlarının Cu(111) yüzeyinin içine nüfuz etmesine müsaade etmiştir. Cu yüzeyi ile yapılan benzer simülasyonlarda H/D atomlarının alt yüzeye geçme durumları incelenmemiştir. Bizim elde ettiğimiz sonuçlara göre yüzeye gönderilen H/D atomunun alt-yüzeye geçme olasılığı yapışma olasılığından daha fazla bulunmuştur. Kaplama oranı azaldıkça gelen atomun



Şekil 4.1. 30 K ve 94 K yüzey sıcaklıklarında H (D) --> D (H) + Cu(111) etkileşmesi sonucu oluşan HD ve D₂ (H₂) ürünlerinin oluşma olasılıkları–kaplama oranı grafikleri

alt-yüzeye direk geçiş yeri olan boşluk bölgelerin sayısında artış olacağından, gelen atomun alt-yüzeye geçme olasılığı artmıştır. Kaplama oranı arttıkça alt yüzeye geçme olasılığı, fark edilir biçimde azalmakta iken ürün oluşma olasılığı da artmaktadır. Doyma kaplama oranına kadar alt yüzeye geçme olasılığı, ürün oluşma olasılığından fazladır. Doyma kaplama oranında, molekül oluşturma yoluyla tutunan atomu çıkarma olasılığı ile yapışma yoluyla tutunan atom olma olasılığı aynıdır.

Doyma oranından fazla kaplama oranlarında ise; yüzeye gönderilen atom, yüzeyde tutunan diğer atomlarla etkileşme yapmadan yüzeyde tutunacağı bölge sayısı az olduğundan alt yüzeye geçme ve yüzeyde kalma olasılığı ürün oluşma olasılığından küçüktür. 75% kaplama oranında, yüzeyde kalma ve alt yüzeye geçme durumları gerçekleşmemiş bunun aksine gelen atom ya yüzeyde tutunan bir atom ile reaksiyona girip ürün olarak yüzeyden ayrılmış ya da yüzeyde tutunan bir atoma verdiği enerji

Çizelge 4.1. Her bir izotopik kombinasyonda gözlenen olası durumların toplam yolak sayısına göre oranları verilmiştir. D–H, H–kaplı Cu(111) yüzeyi ile gaz-fazlı gelen D atomunun etkileşmesini ve H–D’ da diğer izotopik kombinasyonu gösterir

Sıcaklık (K)	Çarpışma Sistemi	Kaplama (ML)	HD Ürünü	H ₂ veya D ₂ Ürünü	Yapışma	Alt yüzey	Saçılma
30	D-H	0,50	0,3975	0,0958	0,0040	0,4375	0,0653
	D-H	0,28	0,2288	0,0260	0,0445	0,6845	0,0163
	D-H	0,18	0,1510	0,0085	0,0368	0,7985	0,0053
	H-D	0,50	0,4460	0,0568	0,0098	0,4050	0,0825
	H-D	0,28	0,2605	0,0128	0,0543	0,6458	0,0268
	H-D	0,18	0,1750	0,0040	0,0473	0,7598	0,0140
94	D-H	0,50	0,4228	0,1128	0,0045	0,3870	0,0730
	D-H	0,28	0,2450	0,0348	0,0415	0,6615	0,0173
	D-H	0,18	0,1585	0,0158	0,0443	0,7755	0,0060
	H-D	0,50	0,5023	0,0658	0,0048	0,3520	0,07525
	H-D	0,28	0,2878	0,0190	0,0533	0,6108	0,02925
	H-D	0,18	0,1860	0,0080	0,0388	0,7525	0,01475

ile o atomun başka bir tutunan atomla etkileşmesini sağlayarak ikinci ürün oluşumuna katkıda bulunmuştur. Ayrıca gelen atomun çarpışma sonrası yüzeyden ayrıldığı tespit edildi.

İkinci reaksiyon oluşumunda gelen atom yüzeyde veya alt yüzeyde kalacağından, yapışma ve alt-yüzeye geçme olasılıklarının gerçekte Çizelge 4.1’deki değerlerden biraz daha fazla olması beklenir. Deneylerde (23-25) 50% kaplama oranında her iki izotopik durum için de birinci reaksiyon HD oluşumu için olasılık $0,47 \pm 0,12$ olduğu rapor edilmiştir. Referans 15 deneyle sadece D üzeri H durumunda uyumlu iken, bizim yaptığımız incelemede hem 30 K hem de 94 K için her iki izotopik durum içinde HD oluşma olasılığı deneyle uyumludur.

Kaplama oranı arttığında saçılma da artmaktadır. Elde edilen sonuçlarda yüzeye tutunan atom aracılığı ile tuzaklanmanın, sıcak atom oluşumuna önemli katkıları gözlemlendi. Enerjinin yüzeye ve tutunan atomlara dağılması saçılmayı elbette azaltacaktır. Deneylerde (23-25) gelen atomun yüzeye reaksiyona girmeden saçılma

olasılığı 0,02 ile 0,1 arasında olduğu bulunmuştur. Gelen atomun, yüzeyin kırıksıklığı ve tutunan atomlarla etkileşmesinden dolayı saçılma olasılığı az olacaktır. Saçılma olasılığının düşük olması, enerjinin atom-atom ve atom-yüzey arasındaki aktarılmasından kaynaklanmıştır. Gelen atom, tutunan atomlarla bir veya daha fazla çarpışarak gaz-fazda saçılmadan önce önemli miktarda enerji değişimine uğrayabilir. Referans 15' te iki ayrı PEY setiyle incelenen sistemde saçılma olasılıklarının 1. PEY setine göre deney aralığında olduğu gözlenmiştir. Bizim yaptığımız bu çalışmada da her iki izotopik durum içinde saçılma olasılığının, deneylerde (23-25) elde edilen sonuçla uyumlu olduğu bulundu.

Farklı kaplama oranlarında HD oluşumunda sıcak atom reaksiyonlarının etkin olduğu gözlemlendi. HD Ürün oluşumunda her ne kadar gelen atomun çarpma bölgesine yakın tutunan atomlarla reaksiyona girip ürün oluşturması çoğunlukta ise de periyodik sınırlar içerisinde kalan her boşluk bölgede tutunan atomla reaksiyona girip HD ürünü oluşturduğu gözlemlendi. Kaplama oranı azaldıkça sıcak atom yoluyla oluşan HD ürünlerinin olasılığı toplam HD ürün olasılığına göre artmaktadır. Kaplama oranı azaldıkça ürün oluşumlarında daha uzun reaksiyon zamanı gözlemlendi. Kaplama oranı azaltıldığında, ER (veya erken SA) reaksiyonlarının olasılığının azaldığı ve sıcak atom ve tutunan atom çarpışmaları arasındaki sürenin arttığı gözlemlendi. Yapılan çalışmada, HD oluşumuna neden olan gelen atomun reaksiyon süresince yüzey üzerinde kat edebileceği yolun yaklaşık 100 Å kadar olduğu belirlendi. Sıcak atom yüzey üzerindeki hareketinde, yüzey üzerindeki potansiyel tepelerinden dolayı vadi boyunca yayılmakta olup kimi zaman köprü bölgesinden geçerken bu bölgedeki enerji bariyerinden dolayı zıplama yapmakta kimi zamanda boşluk ve merkez bölgelerden alt-yüzeye girip tekrar yüzey üstüne çıkmaktadır.

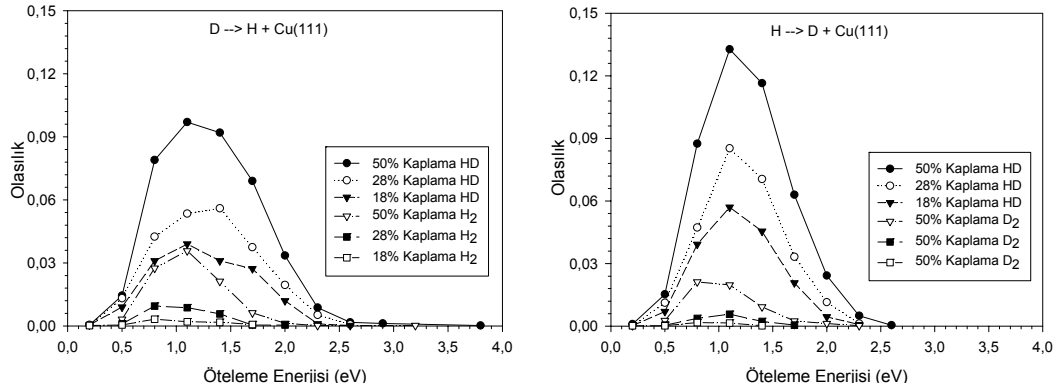
4.2. İzotopik Yer Değiştirmenin Etkisi

ER dinamiğinin araştırılmasının bir yolu da, oluşan ürüne ait durumlar üzerinde izotopik yer değiştirme etkisinin çalışılmasıdır. Bu şekilde, gaz-fazlı H(D) atomu ve birkaç çeşit metal yüzey üzerine kaplı D(H) atomu arasındaki doğrudan

reaksiyonunun çalışıldığı teorik çalışmada (9) kısmen incelendi ve ayrıca Rettner (23-25) Cu(111) yüzeyi üzerinde bu reaksiyonu moleküler ışın çalışması ile deneysel olarak araştırdı. Cu(111) yüzeyi üzerinde hidrojen ilgi çekici bir sistem olduğundan yaygın biçimde çalışılmış ve yüzeylerde ayrılma dinamiğinin anlaşılması için orijinal bir sistem modeli olmuştur. Deneylerde (23-25) HD oluşumundaki izotop etkisinin olup olmadığına tam olarak karar verilemedi.

Bret ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (8, 9) düz-yüzey yaklaşımına dayalı tamamen üç-boyutlu bir model kullanılarak, Cu(111) yüzeyin üzerinde tutunan D(H) atomu ve gaz-fazlı H(D) atomu arasında yeniden birleşme reaksiyonu ER dinamiği çalışıldı. Bu çalışmada, H ve H₂ ile Cu(111) etkileşimini tanımlayan bir potansiyel enerji yüzey (PEY) modeli kullanıldı. Sadece başlangıçta tutunan atomun sıfır-nokta hareketindeki farklardan kaynaklanmayan, HD ürününe ait öteleme enerjisi ve dönme-titreşim dağılımları üzerinde kuvvetli izotop etkileri bulundu. Aynı izotop etkileri bizim yaptığımız çalışmada da benzer şekilde gözlemlendi.

Öteleme enerji dağılımlarında kuvvetli izotop etkileri gözlemlendi. Şekil 4.2' de H-D ve D-H izotopik kombinasyonları için HD ve H₂/D₂ ürünlerine ait öteleme enerji dağılımları karşılaştırıldı. H-D için öteleme enerjisi dağılımı D-H sistemine göre daha dar gözlemlendi. H-D sisteminde D-H sistemine göre zirve daha sivri bir görünüme sahiptir. Bunun sebebi H-D sisteminde gelen atomun yüzey üzerinde fazla gezinmeden, enerjisini yüzeye ve diğer tutunanlara aktarmadan direk olarak yüzeyde bir tutunanla reaksiyona girerek ER veya erken SA yolu ile HD oluşturma olasılığı D-H sistemine göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar, Rettner'in bulduğu (23-25) öteleme enerji dağılımı üzerinde izotop etkileri ölçümleri ile uyumludur. Yapılan çalışmada 1,1 eV ve daha düşük öteleme enerji değerlerine sahip H₂ ürünlerinin sayısı D₂ ürünlerine kıyasla daha fazla tespit edildi.

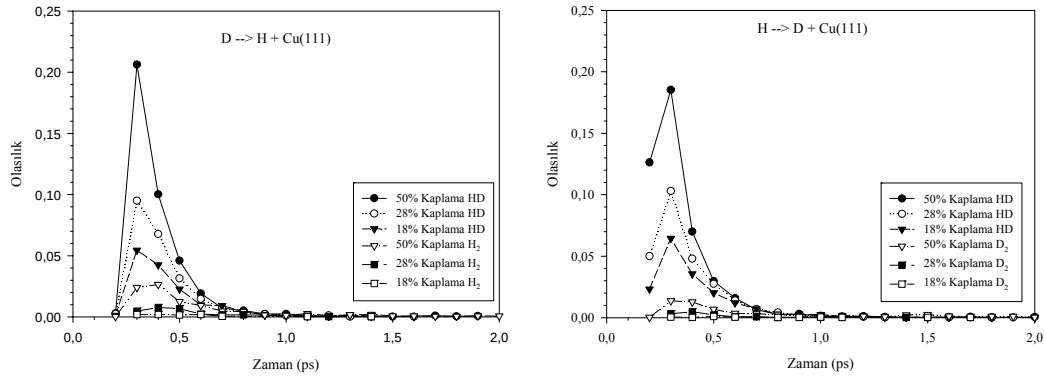


Şekil 4.2. $T=30\text{ K}$ 'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlere ait öteleme enerji dağılımları

Bu fark izotop etkiden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 50% kaplama oranında 1,1 eV öteleme enerjisine sahip H_2 olasılığı belirgin bir zirveye sahipken D_2 ürününe ait keskin bir zirve yoktur. Şekil 4.2' de reaksiyonda 1,1 eV ve daha küçük öteleme enerjisine sahip HD ürün oluşumuna ER mekanizmasının katkısının olduğunu söyleyebiliriz. Yine bu şekillerden izotopik etkinin ER reaksiyonlarının sayısında belirgin bir biçimde görülür.

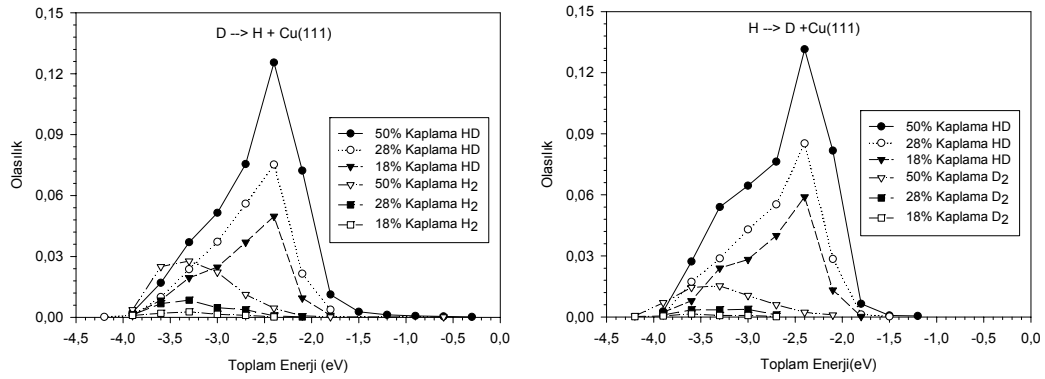
Çizelge 4.2. Her bir izotopik kombinasyonda gözlenen ER ve erken SA olasılıkları ve tesir kesitleri. D–H, H–kaplı Cu(111) yüzeyi ile gaz-fazlı gelen D atomunun etkileşmesini ve H–D' de diğer izotopik kombinasyonu gösterir

Sıcaklık (K)	Çarpışma Sistemi	Kaplama Oranı (ML)	ER ve erken SA olasılığı	ER + erken SA tesir kesiti ($\text{\AA}^2$)
30	H–D	0,50	0,312	0,441
	D–H	0,50	0,209	0,296
	H–D	0,28	0,153	0,216
	D–H	0,28	0,098	0,138
	H–D	0,18	0,088	0,124
	D–H	0,18	0,056	0,079
94	H–D	0,50	0,373	0,528
	D–H	0,50	0,233	0,330
	H–D	0,28	0,177	0,250
	D–H	0,28	0,108	0,152
	H–D	0,18	0,102	0,144
	D–H	0,18	0,069	0,097



Şekil 4.3. $T=30\text{ K}$ 'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin oluşma sürelerinin olasılık dağılımları

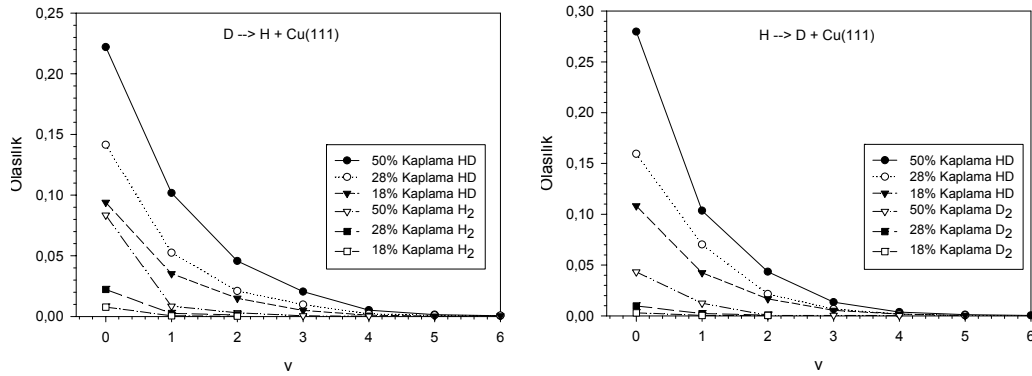
Reaksiyon dinamiğinin diğer bir araştırması, reaksiyon zaman olasılıklarının araştırılmasıdır. Şekil 4.3' te yolak başlangıcı ve oluşan molekülün yüzeyden 7 Å yükseklikte olduğu nokta arasındaki geçen süre olarak tanımlanmış reaksiyon zamanlarının olasılık dağılımı gösterildi. Birinci reaksiyon ürünleri ER veya SA yoluyla oluşabilir, ürün oluşumunda ER ve SA' nın göreceli katkıları toplam enerji-olasılık ve reaksiyon zamanı-olasılık grafiklerindeki sonuçlardan kolaylıkla anlaşılabilir. D–H ve H–D sistemlerine ait HD ürün oluşumunda ER katkısı Şekil 4.3' de gözlenmektedir. Erken SA veya ER belirtisi, gelen atomun yüzeyde fazla gezinmeden sadece bir veya iki zıplamadan sonra Şekil 4.3' de gösterildiği gibi 0,2 ps ve 0,3 ps gibi kısa bir sürede bir tutunanla reaksiyona girmesi sonucunda HD ürünlerini oluşturmaktadır. HD oluşumu için 0,4 ps' den 2,0'ye kalan dağılım SA reaksiyonlarına atfedilebilir. En kısa sürelerde oluşan HD ürünleri ER veya erken SA mekanizması ile oluşmuştur. Uzun süreler birçok çarpışmaya ve SA oluşumuna karşılık gelmektedir. Sistemlerin analizinde SA reaksiyonunun ER' ye göre daha fazla baskın olduğu tespit edildi. HD oluşumu için etkin olan mekanizma SA mekanizmasıdır. Reaksiyon süresinin uzun olması ve toplam enerjinin küçük olmasından dolayı tepki veren sıcak atomların tipik olarak reaksiyona girmeden önce tutunanlarla reaktif olmayan birkaç çarpışma yaptığını ve yüzeyde gezindiğini söyleyebiliriz. Sıcak atom yoluyla ürün oluşumunda önemli bir izotopik etki bulunmamasına karşın ER ve erken SA oluşumlarında izotopik etkiler gözlemlendi.



Şekil 4.4. T=30 K’de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin toplam enerji olasılık dağılımları

Şekil 4.3’ te 0,2 ps ve 0,3 ps’ deki ER ve erken SA yolu ile oluşan ürün olma olasılıkları karşılaştırıldığında izotopik etki açık bir şekilde görülür. H–D durumunda 0,2 ps sürede oluşan ürünün D–H durumuna göre daha fazla sayıda olduğu gözlemlendi.

HD ürün moleküllerinin toplam enerji dağılımları Şekil 4.4’ te gösterildi. Ürünlere ait toplam enerji; dönme, titreşim ve öteleme enerjilerinin toplamıdır. Grafikte ürünlere ait toplam enerji değerlerinin enerji sınıf değerleri kullanılarak enerji eğrileri normalleştirilmiştir. Şekil 4.4’ teki HD ürünlerine ait toplam enerji olasılık dağılımlarının grafiklerinde her iki çarpışma sistemi içinde toplam enerji değerleri -2,4 eV noktasında bir zirve yapmıştır. Bu değer altındaki bütün enerjiler, yüzeye enerji kayboluşunun olmadığı tutunan atomlarla reaksiyona girmeden gerçekleşen çarpışmalar sonucunda oluşur. Düşük enerji bileşenleri SA oluşumunu temsil ederken -2,4 eV ve daha büyük enerji değerleri ER ve erken SA yolu ile oluşan HD ürünlere karşılık gelebilir. Ürün oluşumunda SA reaksiyonlarından gelen katkılarının baskınlığı toplam enerji grafiğinde de gözlemlendi. İkinci ürün oluşumlarında gelen atom yüzeyde gezinmesinden dolayı enerjisinin bir kısmını kaybetmiştir. ER veya erken SA mekanizmaları yolu ile oluşan HD moleküllerinden daha az enerji içermelerine rağmen böyle ürünlerde sıcaktır. Gelen atom enerjisini yüzeye ve tutunan atomlara aktararak yüzeyde tuzaklanabilir. Gelen atomun enerji aktarması ile harekete geçen tutunan atom yüzeyde gezinir. Gelen atom enerjisini yüzeye ve geriye kalan enerjisini yüzeyde tutunan bir atoma aktardığında oluşan bu yeni sıcak atom

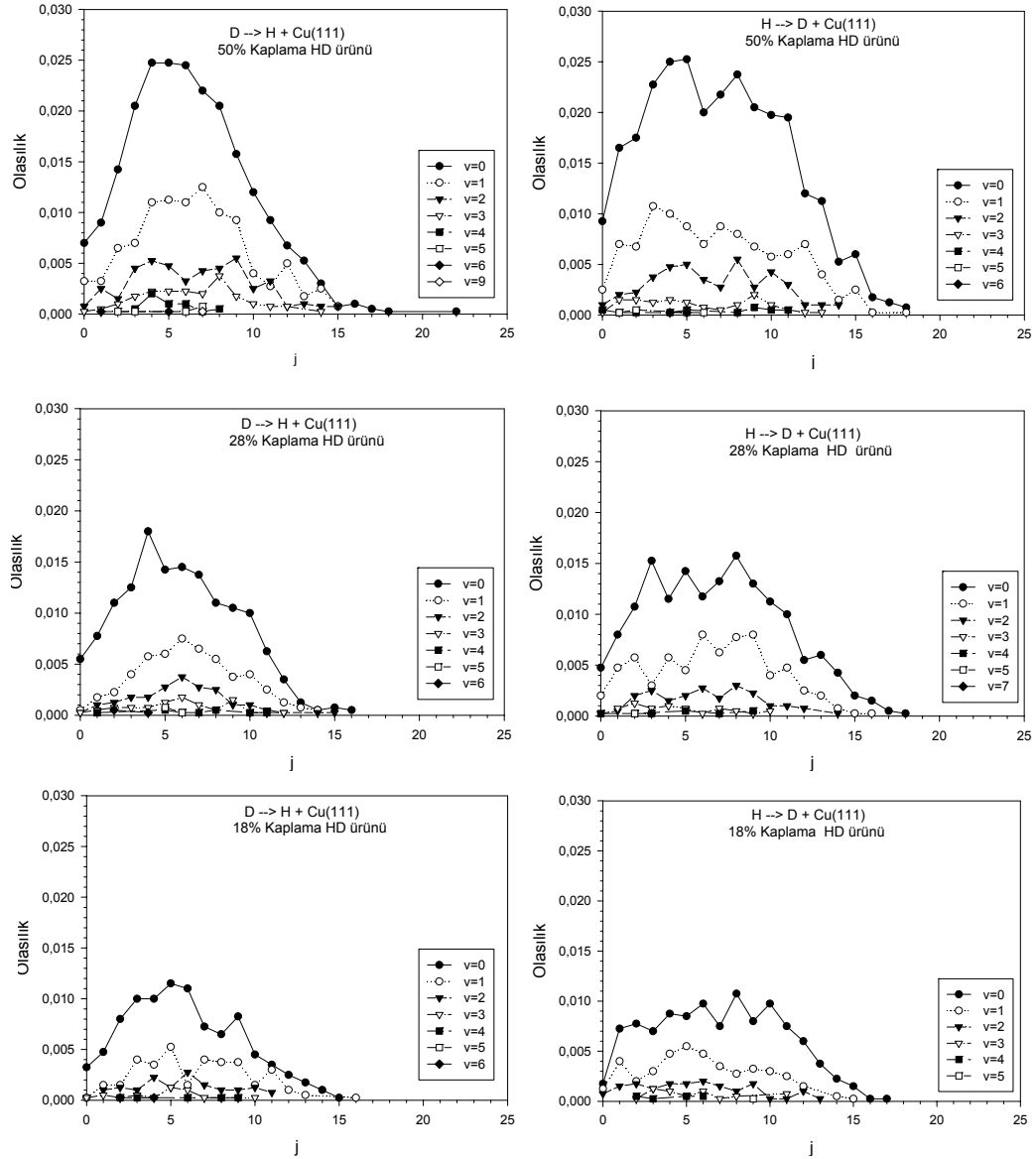


Şekil 4.5. T=30 K’de D(H) --> H(D) + Cu(111) reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan ürünlere ait titreşim dağılım grafikleri

aldığı bu enerjiyle diğer bir tutunan atomla birleşerek ikinci ürün oluştururlar. Oluşan bu ürünlerin toplam enerjileri D–H durumunda -3,3 eV’de belirgin bir zirveye sahipken H–D durumunda ise -3,6 eV ve -3,3 eV arasında geniş bir zirveye sahiptir. Toplam enerji grafiklerinde ikinci ürün oluşumlarında izotop etkisinin olduğu gözlenirken HD ürün oluşumunda önemli bir izotop etkisi gözlenmedi.

Şekil 4.5’ te D üzeri H ve H üzeri D durumlarına ait 30 K yüzey sıcaklığında 18%, 28% ve 50% kaplama oranlarında oluşan ürünlere ait titreşim dağılımları verildi. Molekül ürünlere ait titreşim olasılık dağılımlarının genelinde önemli izotop etkisi gözlenmedi. İzotop etkisi olarak D üzeri H reaksiyon sisteminde $v=0$ titreşim modunda HD molekül ürünlerinin oluşma olasılığı H üzeri D sistemine göre fazladır. Ayrıca, H üzeri D reaksiyon sisteminde $v=0$ titreşim modunda H₂ molekül ürünlerinin oluşma olasılığı, D üzeri H sisteminde aynı titreşim modunda D₂ molekül ürünlerinin oluşma olasılığından fazladır.

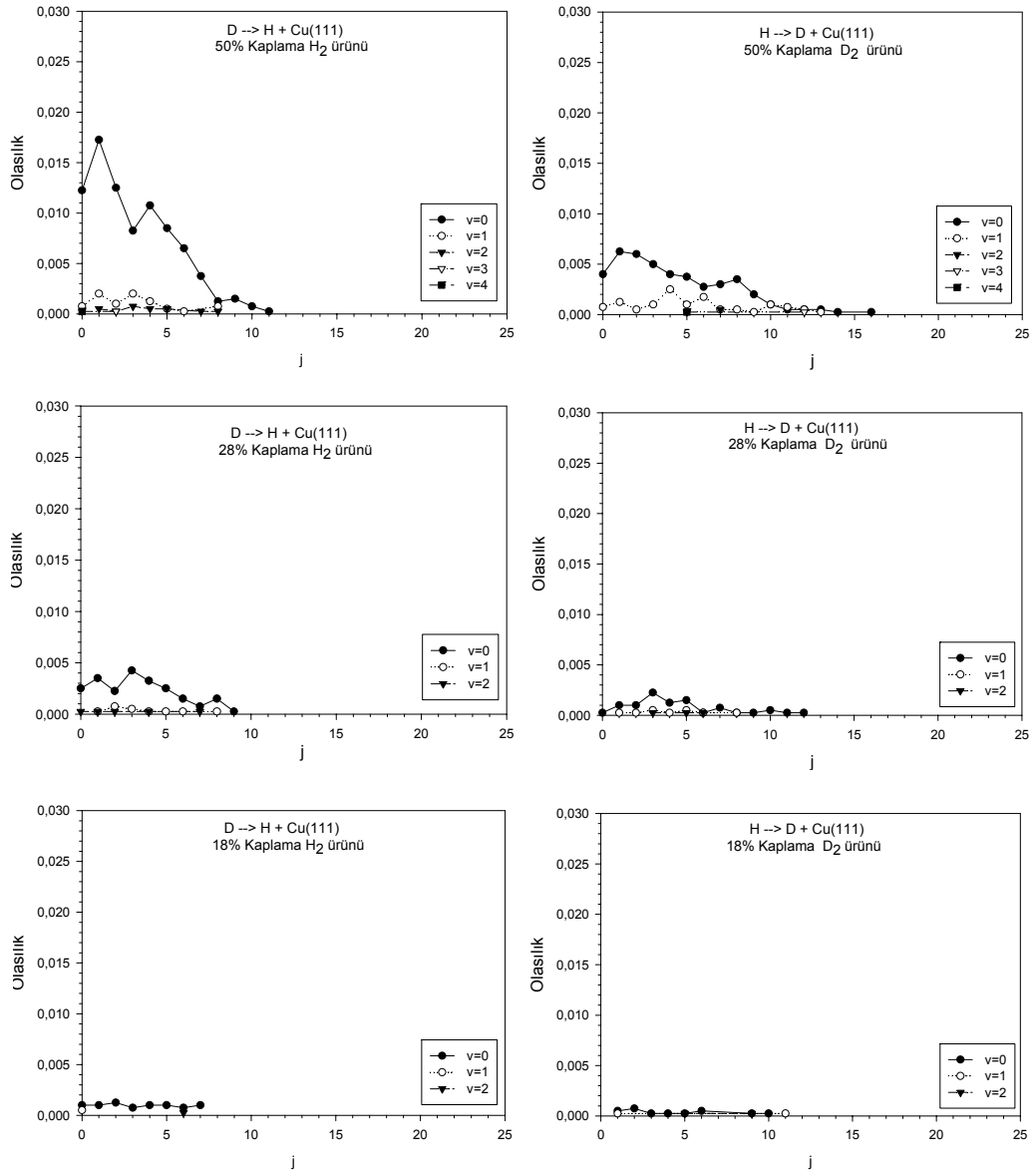
Şekil 4.6.’ da farklı kaplama oranlarında H üzeri D ve D üzeri H reaksiyon sistemlerinde oluşan HD molekülleri için ayrıntılı dönme modlarının dağılımları gösterildi. HD molekülünün sahip olduğu enerjinin önemli bir bölümü dönme ve titreşim seviyelerindedir. Gelen atomun enerjisini diğer tutunan atomlara ve yüzeye aktarmadan oluşturduğu ürünün dönme-titreşim uyarımı ve kütle merkezi ötelemesi için mevcut enerjinin maksimum miktarı 2,4 eV civarındadır. D–H için dönme durumlarının dağılımı H–D sistemine göre daha dar gözlemlendi. Şekil 4.6’da H–D



Şekil 4.6. $T=30\text{ K}$ 'de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan HD ürünlerine ait v-j grafikleri

sisteminde D–H sistemine göre zirve sayısı daha fazladır. Dönme dağılımı Cu(111) üzerinde H ve D reaksiyonlarının deneysel (23-25) ve yarı klasik (7-9, 11, 15) çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumludur.

İkinci ürünlerde titreşim seviye sayıları HD ürünlerindeki gibi büyük seviyelerde tespit edilmedi. Yüzey sıcaklığı 30 K ' de ikinci ürünlerde her iki izotopik durum



Şekil 4.7. $T=30\text{ K}$ 'de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan H_2/D_2 ürünlerine ait v - j grafikleri

için de 50% kaplama oranında titreşim seviyesi sayısı 4'e kadarken, 18% ve 28% kaplama oranlarında titreşim modu $v=0, 1$ ve 2'dir (Şekil 4.7).

İzotop etkileri iki nedenden ileri gelebilir. Bu nedenler birincisi D-H ve H-D durumlarında sistemin kinematik ve ikincisi de tutunan atomun sıfır nokta enerjisindeki farklılıklardır. H üzeri D reaksiyonunu ağır-hafif birleşime karşılık gelmekte ve gelen D atomu tutunan H atomu ile ilk çarpışmadan sonra yüzeye doğru

hareketine devam eder. D üzeri H reaksiyonunu da hafif-ağır birleşime karşılık gelmekte ve gelen H atomu tutunan D atomu ile ilk çarpışmadan sonra geri saçılacaktır (6).

H ve D atomlarının etkileşiminde, atomlar arası bağ enerjisi 4,74 eV' tur. Kullandığımız PEY yüzeyi için harmonik yaklaşımda yüzeye dik titreşim hareketi için tutunan H ve D atomlarına ait sıfır-nokta enerjileri, sırasıyla yaklaşık 80 meV ve 57 meV' tur. Yüzeye paralel hareket içinde H ve D için sırasıyla sıfır-nokta enerjileri yaklaşık 84 meV ve 60 meV olarak hesaplandı. Ayrıca H(D) atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde boşluk bölgede sıfır-nokta enerjisi $\frac{\hbar\omega}{2}$ dahil edilmeden kimyasal tutunma enerjisi 2,39 eV olarak bulundu. Bu sonuçlar Cu(111) üzerinde H atomunun deneysel ve teorik çalışmaları (8) ile uyum içindedir. Atom-atom ve atom-yüzey arasındaki bağ enerjileri sonuçları arasındaki iki katına yakın fark ekzotermikten kaynaklanır.

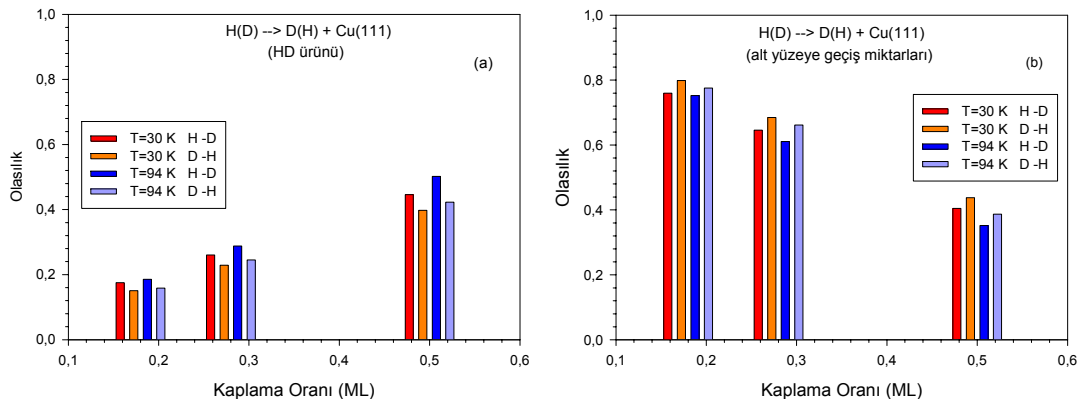
4.3. Yüzey Sıcaklığının Etkisi

Yüzey sıcaklığının 94 Kelvin'e çıkarılması ile birlikte yüzeyi oluşturan Cu atomlarının x, y ve z koordinatlarında küçük değişiklikler meydana gelmiştir. Bu nedenle yüzey atomlarının birbirlerine olan uzaklıklardaki simetri bozuldu. Buna rağmen yüzey fcc(111) yapısı korunmuştur. Katmanlar ve yüzey atomları arasındaki uzaklıkların değişmesi ürün oluşumunda artmaya sebep olmuştur. Yüzey sıcaklığının artmasıyla yüzey kırıklığı da artmıştır.

Yüzey sıcaklığının 94 K' ye artması ile yüzeye tutunan atomların boşluk bölge üzerinde bağlanma enerjilerinde küçük farklılıkların dışında 30 K' ye göre önemli bir fark tespit edilmedi. 94 K' de yüzeyin yapısında meydana gelen küçük değişiklikten dolayı yüzeye tutunan her bir atomun bağlanma enerjisinde ve yüzeyden yüksekliğinde küçük farklılıklar meydana getirmiştir. Tutunan atomlara ait sıfır nokta enerjileri 94 K içinde 30 K için hesaplanan değerler kullanıldı. Her bir tutunan atom için yüzey üzerinde yerleşecekleri koordinatlar, 94 K yüzey sıcaklığındaki

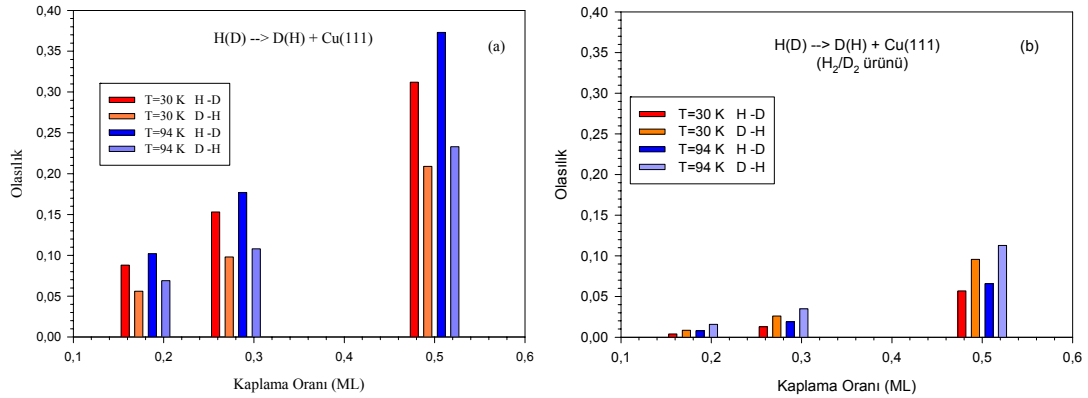
yüzeyin boşluk bölgeleri üzerinde minimum enerjinin elde edildiği koordinatlar olarak yeniden ayarlandı.

Yüzey sıcaklığı 94 K' e çıkarıldığında her iki izotop çarpışma sistemi içinde ürün oluşma olasılığında 30 K yüzey sıcaklığındakine göre artış belirlendi. Bu artış Şekil 4.8 a' da gösterildi. Sıcaklığın artmasıyla yüzey kırıksıklığının artması ürün artışını etkileyen faktörlerden bir tanesidir. Böylece gelen atomla tutunan atomun reaksiyona girmesi kolaylaşmış buda ürün oluşumunda artışa neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla alt yüzeye geçiş oranlarında bir azalma gözlemlendi. Bu azalma 50% kaplama oranında daha belirgin olarak tespit edildi.



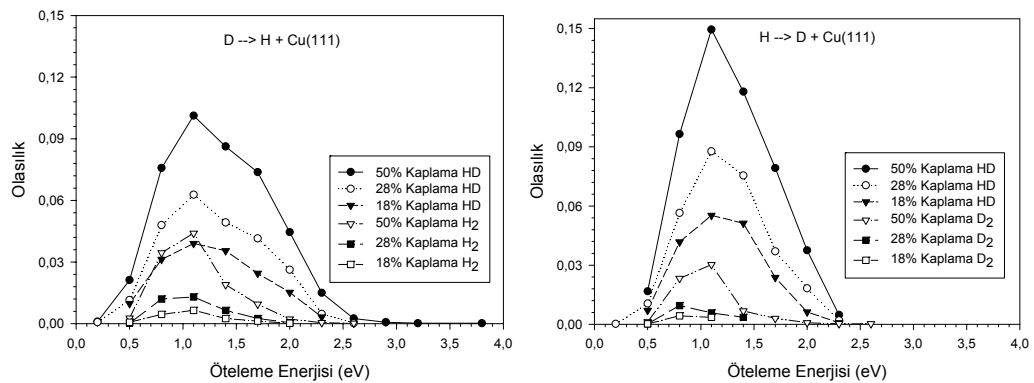
Şekil 4.8. 30 K ve 94 K de $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ reaksiyonunda 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında a) HD ürün oluşma olasılıkları ve b) alt yüzeye geçiş oranları

Ayrıca sıcaklığın artması ER ve erken SA yolu ile oluşan HD ürünlerinin sayısında da bir artışa neden olmuştur. Bu artış 50% kaplama oranında H-D çarpışma sistemi için artış miktarı Şekil 4.9 a' da görüldüğü gibi diğer durumlara göre daha belirgindir. Ayrıca Şekil 4.9 b' de görüldüğü gibi yüzey sıcaklığının artması ikinci sıcak atomların oluşturduğu ürün sayısında da bir artışa neden olmuştur. Yüzey kırıksıklığının artması yüzeyde kalmayı güçleştirmiş, ürün oluşumuna katkıda bulunmuştur.

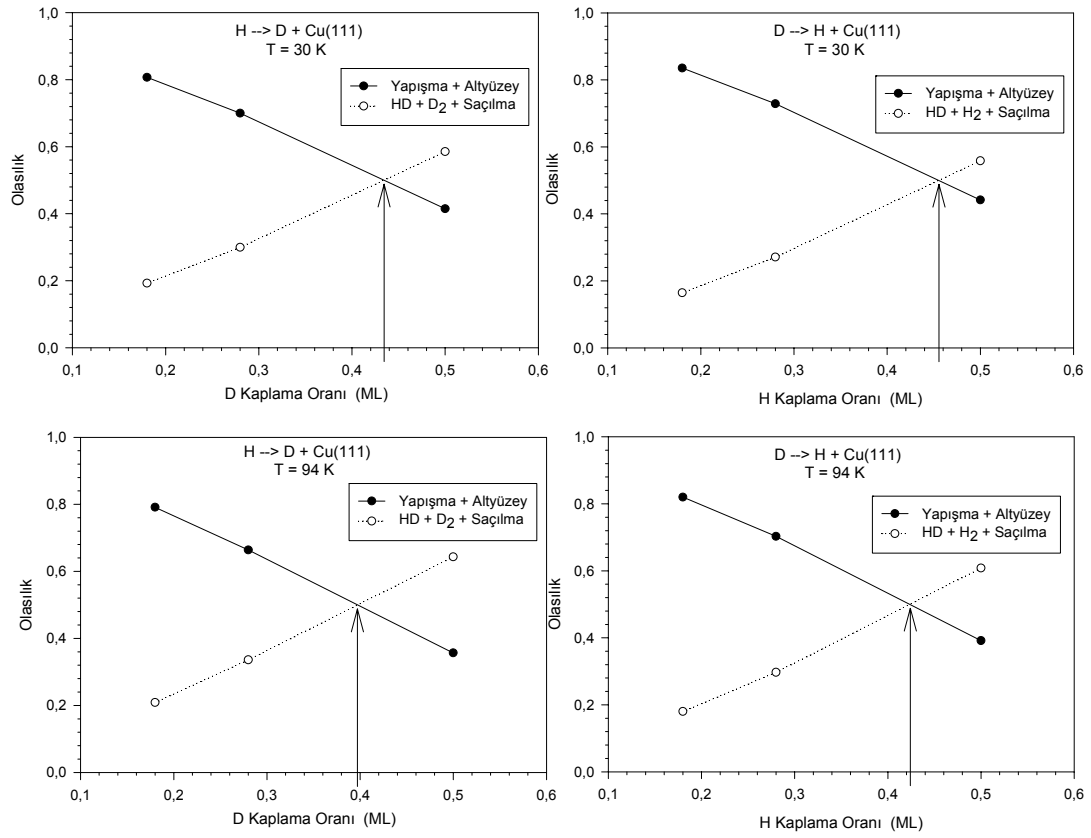


Şekil 4.9. 30 K ve 94 K de $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ reaksiyonunda 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında a) ER ve erken SA yolu ile HD ürün oluşma olasılıkları ve b) ikinci ürün oluşma olasılıkları

Sıcaklığın artması ürün oluşumunu artırdı. Buda öteleme enerji grafiklerinde küçük farklılıklar meydana getirmiştir. Buna rağmen öteleme enerji olasılık dağılım grafiklerinde 30 K ve 94 K yüzey sıcaklıklarında genel görünüm korunmuştur. Şekil 4.2 ve Şekil 4.10 karşılaştırıldığında D_2 ürünü 50% kaplama oranında 30 K yüzey sıcaklığında 0,8 eV belirgin olmayan bir zirveye sahipken 94 K' de 1,1 eV daha belirgin bir zirveye sahiptir. D_2 ürünü için öteleme enerji değeri 18% ve 28% kaplama oranlarında 30 K' de 1,1 eV' de küçük bir zirve mevcutken 94 K sıcaklıkta ise zirve 0,8 eV' dedir.



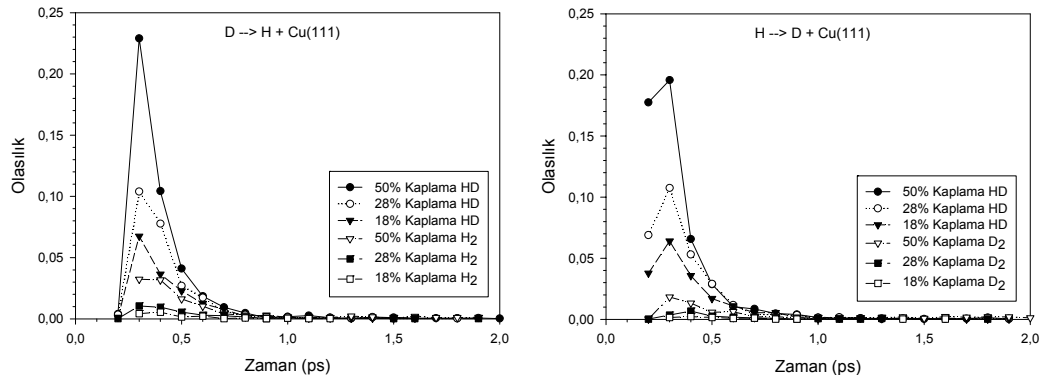
Şekil 4.10. T=94 K' de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlere ait öteleme enerji dağılımları



Şekil 4.11. 30 ve 94 Kelvin yüzey sıcaklıklarında $H(D) \rightarrow D(H) + Cu(111)$ sistemine ait 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında HD oluşma olasılığının, yapışma ve alt-yüzeye geçme olasılığının grafikleri (oklar doyma kaplama oranlarını göstermektedir)

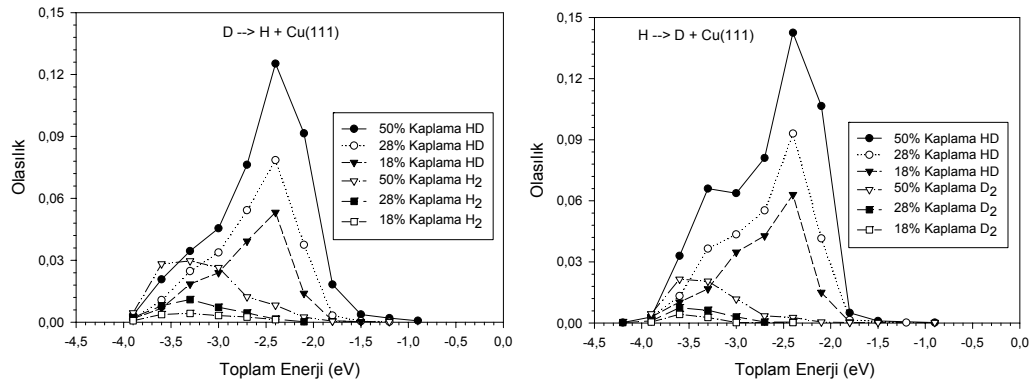
94 K’de HD ürün oluşum tesir kesitlerinde büyüme gözlemlendi. Bu durum Şekil 4.11’ de görüldüğü gibi yüzey sıcaklığının artması doyma kaplama oranlarında bir azalmaya neden olmuştur. H–D durumu için 30 K ve 94 K sıcaklıklarda doyma kaplama oranları sırasıyla 44% ve 40% civarındalardır. D–H durumu içinde doyma kaplama oranları sırasıyla 46% ve 42,5% civarındalardır. Her iki durum içinde sıcaklığın 94 K’ e çıkmasıyla doyma kaplama oranlarında yaklaşık 4% oranında bir azalma tespit edildi.

Sıcaklığın artması ile birlikte ER reaksiyon tesir kesitindeki artma ürün oluşum sürelerinin dağılımında H üzeri D sisteminde 0,3 ps’ de olasılık değerleri artarken D üzeri H’ ta bu artışlar daha 0,2 ps ve 0,3 ps’ de gerçekleşti (Şekil 4.12). Sıcaklığın artması ile ürün oluşumunda sıcak-atom mekanizmasının etkinliği devam etti.

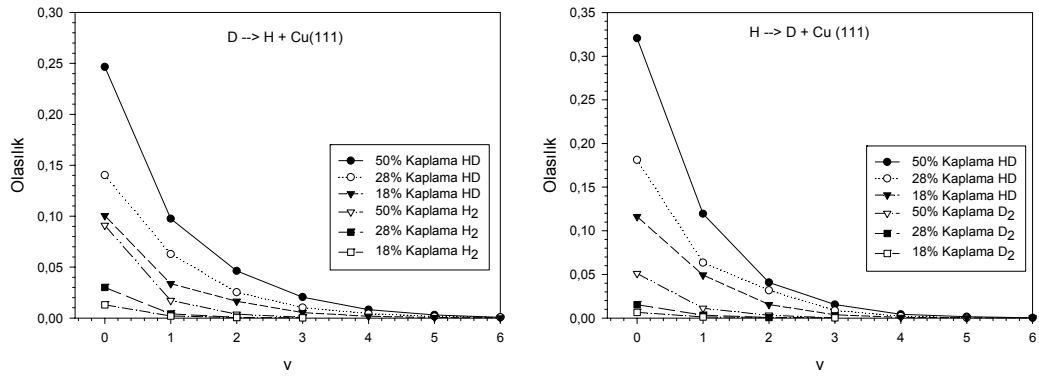


Şekil 4.12. $T=94\text{ K}$ 'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin oluşma sürelerinin olasılık dağılımları

94 K'de HD ürün oluşumunda -2,4 eV ve daha küçük enerjiye sahip ürünler ER veya erken sıcak-atom mekanizmaları yolu ile oluşmuş olabilir (Şekil 4.13). Toplam enerji olasılık dağılımında önemli bir sıcaklık etkisi ve izotop etkisi tespit edilmedi.

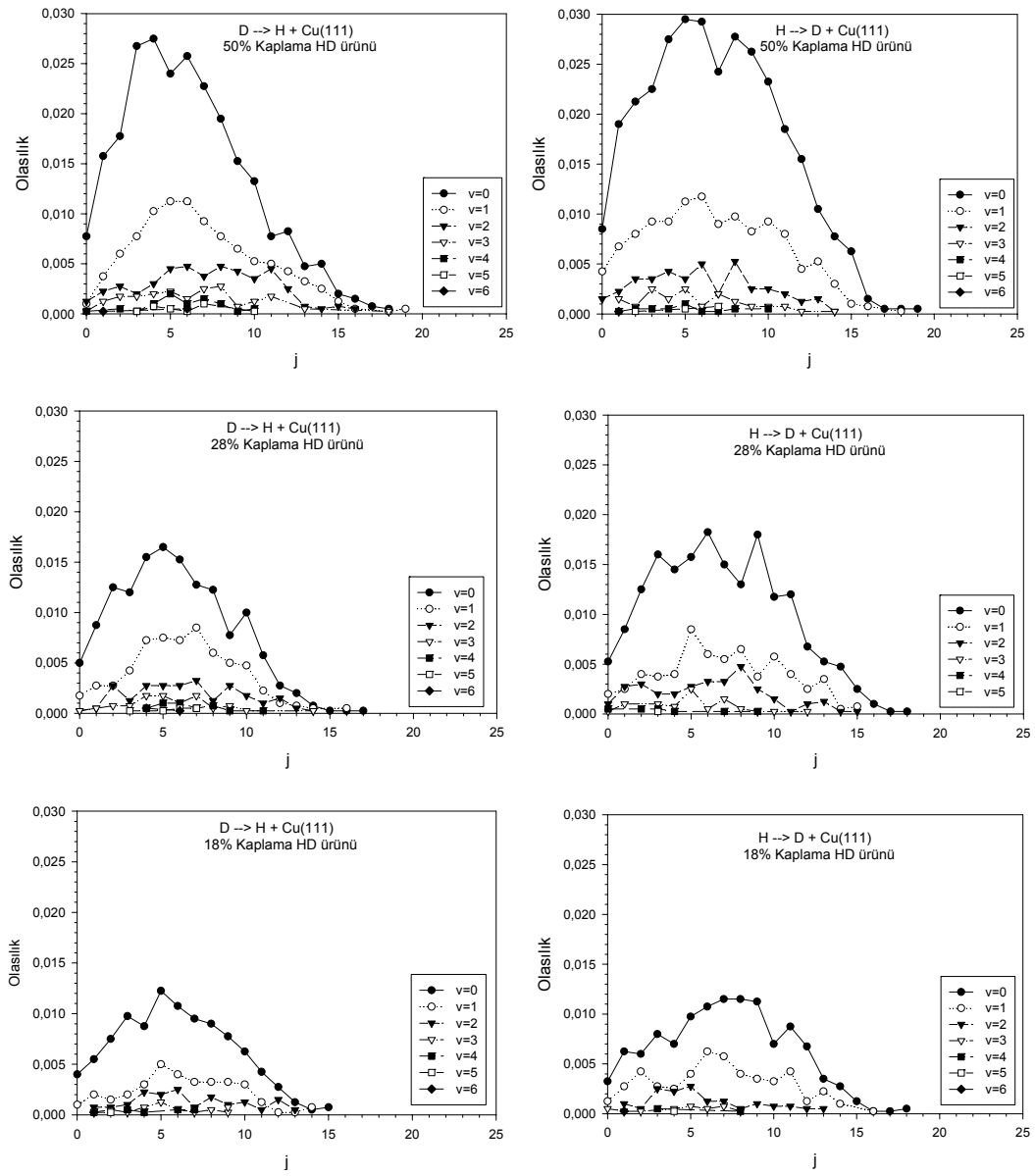


Şekil 4.13. $T=94\text{ K}$ 'de 0,18, 0,28 ve 0,50 ML kaplama oranlarında Cu(111) yüzeyi üzerinde H üzeri D ve D üzeri H reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin toplam enerji olasılık dağılımları



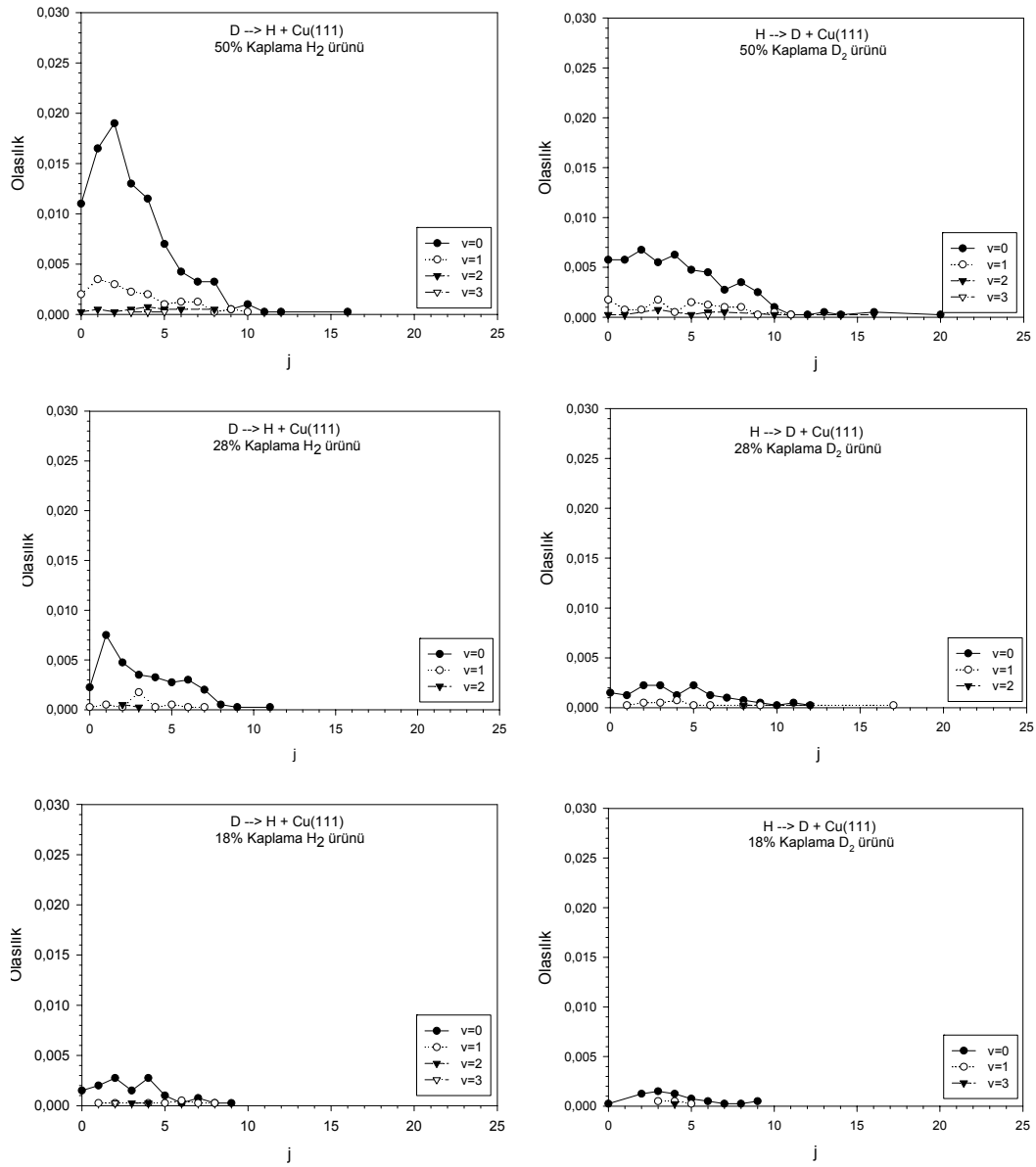
Şekil 4.14. $T=94\text{ K}$ 'de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan ürünlere ait titreşim dağılım grafikleri

Şekil 4.5 ve Şekil 4.14 karşılaştırıldığında görüleceği gibi, yüzey sıcaklığı 94 K 'deyken $v=0$ titreşim modunda 30 K 'deki duruma göre HD ürün oluşma olasılığında bir artma gözlemlendi.



Şekil 4.15. $T=94$ K’de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan HD ürünlerine ait v - j grafikleri

Ayrıca 94 K yüzey sıcaklığında reaksiyon sonrası oluşan HD ürünlerine ait dönme olasılık dağılımlarında sıcaklığın artmasıyla önemli bir değişim gözlenmedi. İzotopik farklılık devam etti (Şekil 4.15).



Şekil 4.16. $T=94$ K’de $D(H) \rightarrow H(D) + Cu(111)$ reaksiyon sisteminde farklı kaplama oranlarında oluşan H_2/D_2 ürünlerine ait v - j grafikleri

İzotopik farklılık H_2 ve D_2 ürünlerine ait dönme durum olasılıklarında da belirgin bir biçimde 94 K yüzey sıcaklığında devam etmiştir. D-H durumunda zirveler H-D durumuna göre daha belirgindir (Şekil 4.16).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Son yıllarda gaz-fazlı türler ile metal, yarı iletken ve karbon yüzeyler üzerine tutturulmuş parçacıkların reaksiyon dinamikleri incelenmiş ve çok önemli sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlarda reaksiyon dinamikleri hakkında oldukça bilgi sağlandı ve bu bilgiler ışığında bu alandaki çalışmalar daha da karmaşık araştırmalara dönüştü. Hidrojen (veya döteryum) atomunun, döteryum (veya hidrojen) atomları ile kaplı çeşitli metallerin farklı yüzeyleri ile etkileşme dinamiği ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır (6-56). Atomik hidrojenin metal yüzeyler ile etkileşmesi teknolojik ürünlerin çeşitliliğinde önemli bir rol oynar. Günümüzde hidrojenin en verimli ve en kullanıma uygun biçimde depolanması için çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışmada H(D) atomunun D(H) atomları ile kaplanmış Cu(111) metal yüzeyinin reaksiyon dinamiği çalışıldı. Çalışmada hem H(D) ve D(H) atomlarının kendi arasında hem de bu atomların yüzeyle etkileşmesini tanımlayan LEPS potansiyel ifadesi kullanıldı. Bu potansiyele ait parametreler yine, $H \rightarrow H + Cu(111)$ etkileşmesini inceleyen başka bir çalışmadaki (14) H ve Cu(111) arasındaki enerji değerlerine ve iki H atomu ile Cu(111) arasındaki enerji değerlerine LEPS fonksiyonu fit edilerek bulundu. Fit sonucunda tek atom yüzey ve iki atom yüzey etkileşmesini en iyi şekilde tanımlayan ortak bir parametre seti bu çalışmada kullanıldı. Çalışmanın ilk kısmında tanımlanan potansiyel enerji yüzeyi ile H(D) atomunun Cu(111) yüzeyi üzerinde değişen yüksekliklerde farklı simetri bölgeleri üzerinden etkileşmeleri incelendi. İnceleme sonucunda gelen atomun Cu(111) yüzeyi üzerinde boşluk merkez bölgeler üzerinde birbirine çok yakın değerlerde bağlanma enerji değerlerinin olduğu hesaplandı (22). Ayrıca bu bölgeler gelen atomun alt yüzeye doğrudan geçiş bölgeleridir. Yüzeye kaplanan atomlar bu çalışmada boşluk bölgeler üzerine yerleştirilmiştir (22). Boşluk bölgeden alt yüzeye geçen atomların üçüncü tabakaya kadar bir enerji bariyeriyle karşılaşmadan daha derinlere nüfuz ettiği tespit edildi (12). Merkez bölgeden alt yüzeye geçen atomların ikinci tabakada hemen bu bölgenin altındaki ikinci tabaka bakır atomundan dolayı karşılaştığı enerji bariyerinden dolayı alt yüzeye geçiş biçimine göre geriye saçılabilir. Çalışma

sonucunda H(D) atomlarının alt yüzeyde tuzaklanma olasılığı küçümsenmeyecek değerlerde bulundu. Literatürde (12) yapılan benzer teorik çalışmalarda alt yüzeye geçişlerden bahsedilmiş fakat kullandıkları potansiyel tanımından dolayı metal yüzeyi gelen atomun alt yüzeye geçişine olanak vermemiştir. Bu yüzden Cu(111) yüzeyi için benzer çalışmalarda alt yüzeye geçiş dinamiği çalışılmamıştır. Ni(100) yüzeyi ile yapılan bir çalışmada (35-38) alt yüzeye geçişler çalışılmış fakat yüzeyin yapısından dolayı alt yüzeye geçme oranı yüzeye yapışma oranının altında kalmıştır.

Aynı çalışma, tutunan atomları bu defada merkez bölgelere yerleştirerek yapılabilir. Daha ilginç sonuçlarla karşılaşılması muhtemeldir. Gelen atomun boşluk bölgeler üzerinde tutunan atomlar olmayacağından alt yüzeye tuzaklanma olasılığı artabilir. Tutunan atoma enerji aktarımı olduğunda ikinci ürün artışında bir artma gözlenebilir. Yine tutunan atomları yüzey üzerinde farklı kombinasyonlarda olacak biçimde hem merkez hem de boşluk bölgelere yerleştirilerek reaksiyon dinamikleri çalışılabilir. Ayrıca; tutunan atomları, hem boşluk bölge altında olacak biçimde yüzey içinde hem de merkez bölge üzerinde yerleştirerek ayrıntılı olarak etkileşme reaksiyonları incelenebilir.

Yapılan bu çalışmada ürün oluşumunda; kaplama oranının, yüzey sıcaklığının ve izotop etkisinin etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Kaplama oranı arttıkça HD ürün oluşumu lineer bir şekilde, $H_2(D_2)$ ürünleri de ikinci dereceden olacak biçimde artmıştır. Cu(111) yüzeyi için literatürde yapılan benzer çalışmalarda da (17, 18) kaplama oranının etkisi aynı biçimde tespit edilmiştir. Birinci ürün oluşumu D üzeri H etkileşme sisteminde H üzeri D sistemine göre daha fazla tespit edildi. İkinci ürün oluşunda da tam tersi sonuç gözlemlendi. Ürün oluşumundaki izotop etkisi daha önce yapılan benzer çalışmalarda da gözlemlendi. Literatürde reaksiyon dinamiklerinin incelenmesinde sıcaklığın neden olduğu değişimler çalışılmamıştır. Sıcaklığın artması yüzey kırışıklığının artmasına neden oldu. Bu da ürün oluşumunda artışa neden oldu. Bu çalışmada yüzey sıcaklığı 30 K ve 94 K alındı. Bu iki sıcaklıkta da izotop etkisinin korunduğu belirlendi. Sıcaklığı Cu(111) yapısı bozulmayacak biçimde artırarak aynı çalışmaya ait reaksiyon dinamikleri incelenebilir. Çalışma 300 K yüzey sıcaklığı ve daha fazlası için yapılarak gerek oda sıcaklığı şartında gerekse

daha sıcak şartlarda inceleme olanağı sağlar.

Çalışmada 50% kaplama oranlarında oluşan HD ürünlerinin sayısı deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Yine bu çalışmada elde edilen gelen atomun yüzeyden geri saçılma olasılığı deneysel sonuçlarla benzer aralıklarda olduğu gözlemlendi. Ürün oluşumunda SA yolunun ER mekanizmasına göre daha baskın olduğu tespit edildi. Deneysel olarak ER yolu ile oluşan ürünler kullanılan deney setinin hassasiyetinden dolayı deneysel olarak (23-25) ayrıntılı çalışılmamış, fakat yapılan teorik çalışmalarda (10, 11, 14, 15) SA tesir kesitinin ER tesir kesitine göre fazla olduğu hesaplanmıştır.

Bu çalışma aynı biçimde H(D) kaplı yüzeye HD (H_2 veya D_2) molekülü gönderilerek hem ayrışma hem de ürün oluşturma durumları araştırılarak daha farklı sonuçlar elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada reaksiyon dinamiklerinin ayrıntılı bir biçimde incelenmesi yarı-klasik MD yöntemi kullanılarak sağlanılmıştır. Etkileşmeyi tanımlayan potansiyelimiz ve hareket denklemlerimiz uygun bir biçimde bilgisayar ortamında çalışılacak bir tarzda fortran77 dilinde hazırlanmıştır. Hesaplamalar her kaplama durumu için 4000 yolak üzerinden yapılmıştır. Bu çalışmada her durum için toplam 48000 yolak incelenmiştir.

Reaksiyon dinamiğinin incelenmesini sağlayan LEPS potansiyeline ait en uygun parametre setinin bulunma güçlüğü ve çalıştırılan bilgisayarların sayısının ve işlemcisinin yetersizliği bu çalışmanın 30 K ve 94 K ile sınırlı kalmasına neden olmuştur. Çünkü bu tip çalışmalar yolak üzerinden yapıldığı için test süresiyle birlikte oldukça bir zaman almaktadır.

Bu ve benzer çalışmaların desteklenmesi ile teknolojik alanda malzeme üretimine, yeni nesil enerji kaynağı hidrojen depolama araştırmalarına önemli ölçüde katkıda bulunacaktır. Bu çalışmalar teorik olarak yapıldığında daha hızlı ve kısa sürede sonuçlar almak için çok sayıda hızlı bilgisayarlara ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuçların

hızlı alınması elde edilen bilgilerin direk olarak teknolojiye aktarılmasında önemli bir ivme kazandıracaktır. Bu sayede uygun olmayan durumların deneysel olarak çalışılması önlenerek, çok daha büyük masraftan kaçınılması sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

1. Haile, J. M., "Molecular Dynamics Simulations Elementary Methods", **John Wiley & Sons**, New York, 1-75 (1997).
2. Allen, M. P., Tildesley D. J., "Computer Simulation of Liquids", **Clarendon Press**, Oxford, 1-90 (1990).
3. Alder, B. J., Wainwright, T. E., "Phase transition for a hard sphere system", **Journal Of Chemical Physics**, 27: 1208-1209 (1957).
4. Gibson, J. B., Goland, A. N., Milgram, M., Vineyard, G. H., "Dynamics of radiation damage", **Physical Review**, 120 (4): 1229-1253 (1960).
5. Rahman, A., "Correlations in the motion of atoms in liquid argon", **Physical Review**, 136 (2A): A405-A411 (1964)
6. Jackson, B., Persson, M., "A quantum mechanical study of recombinative desorption of atomic hydrogen on a metal surface", **Journal of Chemical Physics**, 96 (3): 2378-2386 (1992).
7. Persson, M., Jackson, B., "Flat surface study of the Eley-Rideal dynamics of recombinative desorption of hydrogen on a metal surface", **Journal of Chemical Physics**, 110 (22): 1078-1093 (1995).
8. Persson, M., Jackson, B., "Isotope effects in the Eley-Rideal dynamics of the recombinative desorption of hydrogen on a metal surface", **Chemical Physics Letters**, 237: 468-473 (1995).
9. Jackson, B., Persson, M., "Effects of isotopic substitution on Eley-Rideal reactions and adsorbate-mediated trapping", **Journal of Chemical Physics**, 103 (14): 6257-6269 (1995).
10. Caratzoulas, S., Jackson, B., Persson, M., "Eley-Rideal and hot-atom reaction dynamics of H(g) with H adsorbed on Cu(111)", **Journal of Chemical Physics**, 107 (16): 6420-6431 (1997).
11. Shalashilin, D. V., Jackson, B. ve Persson, M., "Eley-Rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111)", **Faraday Discuss.**, 110: 287-300 (1998).
12. Stömquist, J., Bengtson, L., Persson, M. ve Hammer, B., "The dynamics of H absorption in and adsorption on Cu(111)", **Surface Science**, 397: 382-394 (1998).

13. Jackson, B., Lemonie, D., Kalyanaraman, C., “Eley-Rideal and hot-atom reactions between hydrogen atoms on metals: quantum mechanical studies”, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 1: 1351-1358 (1999).
14. Persson, M., Strömquist, J., Bengtsson, L., Jackson, B., Shalashilin, D.V. ve Hammer, B., “A first-principles potential energy surface for Eley–Rideal reaction dynamics of H atoms on Cu(111)”, **Journal of Chemical Physics**, 110 (4): 2240-2249 (1999).
15. Shalashilin, D. V., Jackson, B., Persson, M., “Eley–Rideal and hot-atom reactions of H(D) atoms with D(H)-covered Cu(111) surfaces; quasiclassical studies”, **Journal of Chemical Physics**, 110 (22): 11038-11046 (1999).
16. Miura, Y., Kasai, H., Dino, W. A., “Isotope effects on direct and indirect processes of hydrogen abstraction from Cu(111)” **Journal of Physics:Condensed Matter**, 14: 4345-4354 (2002).
17. Kammler, Th., Wehner, S., Küppers, J., “The role of sticking and reaction probabilities in hot-atom mediated abstraction reactions of D on metal surfaces by gaseous H atoms”, **Journal of Chemical Physics**, 109 (10): 4071-4077 (1998).
18. Kammler, Th., Küppers, J., “Interaction of H atoms with Cu(111) surfaces: Adsorption, absorption, and abstraction”, **Journal of Chemical Physics**, 111 (17): 8115-8123 (1999).
19. Kolovos-Vellianitis, D., Kammler, Th., Küppers, J., “Interaction of gaseous H atoms with Cu(100) surfaces: adsorption, absorption, and abstraction”, **Surface Science**, 454-456: 316-319 (2000).
20. Kammler, Th., Kolovos-Vellianitis, D., Küppers, J., “A hot-atom reaction kinetic model for H abstraction from solid surfaces”, **Surface Science**, 460: 91-100 (2000).
21. Nobuhara, K., Nakanishi, H., Kasai, H. ve Okiji, A., “Behavior of H atom in adsorption states on metal surfaces – localization and delocalization”, **Surface Science**, 493: 271-277 (2001).
22. Nobuhara, K., Nakanishi, H., Kasai, H. ve Okiji, A., “Quantum mechanical behavior of an H atom on Cu(111) and Pt(111)”, **Journal of Applied Physics**, 91 (4): 1855-1859 (2002).
23. Rettner, C. T. ve Auerbach, D. J., “Quantum-state distributions for the HD product of the direct reaction of H(D)/Cu(111) with D(H) incident from the gas phase”, **Journal of Chemical Physics**, 104 (7): 2732-2739 (1996).

24. Rettner, C. T. ve Auerbach, D. J., "Dynamics of the formation of HD from D(H) atoms colliding with H(D)/Cu(111): a model study of an Eley-Rideal reaction", *Surface Science*, 357-358: 602-608 (1996).
25. Rettner, C. T. ve Auerbach, D. J., "Dynamics of the Eley-Rideal reaction of the D atoms with H atoms adsorbed on Cu(111): Vibrational and rotational state distributions of the HD product", *Physical Review Letters*, 74 (22): 4551-4554 (1995).
26. Rettner, C. T., "Dynamics of the direct reaction of hydrogen atoms adsorbed on Cu(111) with hydrogen atoms incident from the gas phase", *Physical Review Letters*, 69 (2): 383-386 (1992).
27. Dai, J., Light, J. C., "Quantum dynamics of an Eley-Rideal gas-surface reaction: Four dimensional planar model for H(D)(gas) + D(H)-Cu(111)", *Journal of Chemical Physics*, 110 (13): 6511-6518 (1999).
28. Nobuhara, K., Nakanishi, H., Kasai, H., Okiji, A., "Interactions of atomic hydrogen with Cu(111), Pt(111), and Pd(111)", *Journal of Applied Physics*, 88 (11): 6897-6901 (2000)
29. Kalyanaraman, C., Lemoine, D. ve Jackson, B., "Eley-Rideal and hot-atom reactions between hydrogen atoms on metals: quantum mechanical studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 1351-1358 (1999).
30. Kammler, Th., Wehner, S., Küppers, J., "Interaction of thermal H atoms with Ni(100)-H surfaces: through surface penetration and adsorbed hydrogen abstraction", *Surface Science*, 339: 125-134 (1995).
31. Kammler, Th., Lee, J., Küppers, J., "A kinetic study of the interaction of gaseous H(D) atoms with D(H) adsorbed on Ni(100) surfaces", *Journal of Chemical Physics*, 106 (17): 7362-7371 (1997).
32. Forni, A. ve Tantardini, G. F., "A simulation study of the chemisorption dynamics of molecular hydrogen on the Ni(111) surface", *Surface Science*, 352-354: 142-147 (1996).
33. Pölzl, H., Strohmeier, G., Winkler, A., "Adsorption and abstraction of H(D) on clean and modified Al(111) and Ni(111) surfaces", *Journal of Chemical Physics*, 110 (2): 1154-1162 (1999).
34. Wright, S., Skelly, J. F., Hodgson, A., "Dynamics of D resurfacing on Ni(111) and reaction with chemisorbed D", *Chemical Physics Letters*, 364: 522-527 (2002).

35. Güvenç, Z. B., Sha, X. ve Jackson, B., “Eley–Rideal and hot atom reactions between hydrogen atoms on Ni(100): Electronic structure and quasiclassical studies”, *Journal of Chemical Physics*, 115 (19): 9018-9027 (2001).
36. Jackson, B., Sha, X. ve Güvenç, Z. B., “Kinetic model for Eley–Rideal and hot atom reactions between H atoms on metal surfaces”, *Journal of Chemical Physics*, 116 (6): 2599-2608 (2002).
37. Güvenç, Z. B., Sha, X. ve Jackson, B., “The effects of lattice motion on Eley–Rideal and hot atom reactions: Quasiclassical studies of hydrogen recombination on Ni(100)”, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (33): 8342-8348 (2002).
38. Güvenç, Z. B., Güvenç, D., “Hydrogen recombination on a mixed adsorption layer at saturation on a metal surface: $H \rightarrow (D+H)_{\text{sat}} + \text{Ni}(100)$ ”, *Surface Science*, 529: 11-22 (2003).
39. Martinazzo, R., Assoni, S., Marinoni, G., “Hot-atom versus Eley-Rideal dynamics in hydrogen recombination on Ni(100). I. The single-adsorbate case”, *Journal of Chemical Physics*, 120 (18): 8761-8771 (2004).
40. Küppers, J., Wehner, S., “Abstraction of D adsorbed on Pt(111) surfaces with gaseous H atoms”, *Journal of Chemical Physics*, 108 (8): 3353- 3359 (1998).
41. Wehner, S., Küppers, J., “Abstraction of H adsorbed on Pt(111) surfaces with gaseous D atoms: isotope and flux effects”, *Surface Science*, 411: 46-53 (1998).
42. Zecho, Th., Brandner, B., Küppers, J., “Abstraction of D adsorbed on Pt(100) surfaces by gaseous H atoms: effect of surface heterogeneity”, *Surface Science*, 418: L26-L30 (1998).
43. Biederer, Th., Kammler, Th., Küppers, J., “A structural effect in direct reactions: kinetics of D abstraction from Pt(110) 1×2 surfaces with gaseous H atoms”, *Chemical Physics Letters*, 286: 15-20 (1998).
44. Kim, J. Y., Lee, J., “Spatial and kinetic separation of Eley-Rideal plus primary hot atom and secondary hot atom mechanisms in H atom abstraction of adsorbed D atoms on Pt(111)”, *Physical Review Letters*, 82 (6): 1325-1328 (1999).
45. Kim, J. Y., Lee, J., “Kinetics, mechanism, and dynamics of the gas-phase H(D) atom reaction with adsorbed D(H) atom on Pt(111)”, *Journal of Chemical Physics*, 113 (7): 2856-2865 (2000).
46. Nobuhara, K., Kasai, H., Nakanishi, H., ve Okiji, A., “Vibrational properties of an H atom adsorbed on Pt(111)”, *Surface Science*, 507-510: 82-86 (2002).

47. Koleske, D. D., Gates, S. M., Jackson, B., "Atomic H abstraction of surface H on Si: An Eley-Rideal mechanism?", *Journal of Chemical Physics*, 101 (4): 3301-3309 (1994).
48. Kratzer, P., "The dynamics of the H + D/Si(001) reaction: a trajectory study based on ab initio potentials", *Chemical Physics Letters*, 288: 396-402 (1998).
49. Kratzer, P., "Reaction dynamics of atomic hydrogen with the hydrogenated Si(001)(2×1) surface", *Journal of Chemical Physics*, 106 (16): 6752-6763 (1997).
50. Buntin, S. A., "Dynamics of the H atom abstraction of D adsorbed on Si(100)", *Journal of Chemical Physics*, 108 (4): 1601-1609 (1998).
51. Buntin, S. A., "H atom abstraction of D adsorbed on Si(100): dynamical evidence for an Eley-Rideal mechanism", *Chemical Physics Letters*, 278: 71-76 (1997).
52. Dinger, A., Lutterloh, C. ve Küppers, J., "Interaction of hydrogen atoms with Si(111) surfaces: Adsorption, abstraction, and etching", *Journal of Chemical Physics*, 114 (12): 5338-5350 (2001).
53. Okada, M., Moritani, K., Nakamura, M., Kasai, T. ve Murata, Y., "Hot-atom mechanism in hydrogen Exchange reaction on the Ir{100} surface", *Chemical Physics Letters*, 323: 586-593 (2000).
54. Moritani, K., Okada, M., Nakamura, M., Kasai, T. ve Murata, Y., "Hydrogen-exchange reactions via hot hydrogen atoms produced in the dissociation process of molecular hydrogen on Ir{111}", *Journal of Chemical Physics*, 115 (21): 9947-9959 (2001).
55. Boh, J., Eilmsteiner, G., Rendulic, K. D. ve Winkler, A., "Adsorption and abstraction of atomic hydrogen (deuterium) on Al(100)", *Surface Science*, 395: 98-110 (1998).
56. Jachimowski, T. A. ve Weinberg, H. W., "Direct reaction of gas-phase atomic hydrogen with chemisorbed hydrogen on Ru(001)", *Journal of Chemical Physics*, 101 (12): 10997-11003 (1994).
57. Raghavan, K., Stave, M. S. ve DePristo, A. E., "Ni clusters: Structures and reactivity with D₂", *Journal of Chemical Physics*, 91 (3): 1904-1917 (1989).
58. Foiles, S. M., "Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method" *Phys. Rev. B*, 32 (12): 7685-7693 (1985).
59. Voter, A. F., "Embedded atom method potentials for seven FCC metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al", *Los Alamos Unclassified Technical Report #LA-UR 93-3901*, (1993).

60. Porter R. N., Raff L. M., Miller W. H., “Quasiclassical selection of initial coordinates and momenta for a rotating Morse oscillator”, ***The Journal of Chemical Physics***, 63: 2214 (1975).

EKLER

EK-1. Ürün Molekülünün Koordinat ve Momentumlarının Yarı Klasik Hesaplanması

Çarpışma sonrası oluşan HD veya H₂(D₂) molekülleri için klasik yörünge hesaplarının kullanılması, klasik mekanikte Morse osilatörüne ilgiyi artırmıştır. Dinamik problemin Hamiltoniyeninin analitik çözümüne izin verdiği için Morse osilatörü tercih edilmektedir. Dinamik sistemin analitik çözümünü verecek şekilde Portar-Raff-Miller (PRF) tarafından geliştirilen yarıklasik yaklaşım kullanıldı (60). Bohr kuantizasyon şartı kullanılarak elde edilen ifadeler kuantum mekanik olarak izinli iç enerji ve dönme açısal momentuma sahip yarı klasik duruma dönüştürülmüştür. Yarıklasik yörünge hesaplarında reaksiyon esnasında oluşan dönen iki atomlu molekülün reaksiyon bitimine kadar koordinat ve momentumları hesaplandı. L açısal momentumlu ve μ indirgenmiş kütleli Morse osilatörü için klasik Hamiltoniyen ifadesi;

$$H = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + D(1 - e^{-\alpha(r-r_e)})^2 \quad [1]$$

şeklindedir. Burada D , α ve r_e Morse parametreleridir. Hamiltoniyen ifadesinde

$$\xi = e^{-\alpha(r-r_e)} \quad [2]$$

dönüşümünü tanımlayalım. $1/r^2$, $r=r_e$ ($\xi=1$ civarında) civarında seriye açılımı

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2} + \frac{2}{\alpha r_e^3}(\xi - 1) - \frac{2}{\alpha r_e^3}(1 - \frac{3}{\alpha r_e})(\xi - 1)^2 + \dots \quad [3]$$

olur. $(\xi-1)$ ' in ikinci kuvvetinden büyük olan terimler ihmal edildiğinde Hamiltoniyen ifadesi

EK-1 (Devam)

$$H = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r_e^2} + \frac{L^2}{\alpha\mu r_e^5}(\xi - 1) + \left[D - \frac{L^2}{2\alpha\mu r_e^5} \left(1 - \frac{3}{\alpha r_e} \right) \right] (\xi - 1)^2 \quad [4]$$

şeklinde olur. E enerjisi sabit kabul edildiğinde P_r için çözüm

$$P_r = \mu \dot{r} = \pm (2\mu)^{1/2} (a + b\xi + c\xi^2)^{1/2} \quad [5]$$

olur. Burada;

$$a = E - D - AL^2$$

$$b = 2D - BL^2$$

$$c = -D + CL^2$$

$$A = \frac{1}{2\mu r_e^2} \left[1 - \frac{3}{\alpha r_e} \left(1 - \frac{1}{\alpha r_e} \right) \right] \quad [6]$$

$$B = \frac{2}{\mu \alpha r_e^3} \left(1 - \frac{3}{2\alpha r_e} \right)$$

$$C = \frac{1}{2\mu \alpha r_e^3} \left(1 - \frac{3}{\alpha r_e} \right)$$

dir. Dinamik problemi çözmek için P_j momentumu hareket sabiti olmak üzere, (Q_j, P_j) konjuge değişkenler sistemine dönüşüm yapılabilir. Hamiltoniyen zamandan bağımsız olduğundan böyle bir dönüşümün türeticisi H' nin karakteristik fonksiyonlarıdır ve

$$W(r, \theta, \phi, P_1, P_2, P_3) = W_r + W_\theta + W_\phi \quad [7]$$

EK-1 (Devam)

şeklinde tanımlanabilir. Burada

$$W_r = \int P_r dr = -\frac{(2\mu)^{1/2}}{\alpha} \int (a + b\xi + c\xi^2)^{1/2} \frac{d\xi}{\xi} \quad [8]$$

$$W_\theta = \int P_\theta d\theta = \int \left(L^2 - \frac{M^2}{\sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\theta \quad [9]$$

$$W_\phi = \int P_\phi d\phi = M\phi \quad [10]$$

şeklindedir. Yeni koordinatlar

$$\theta_i = \frac{\partial W}{\partial P_i} \quad [11]$$

olarak verilir ve böylece ilgili türevler

$$\frac{\partial W_r}{\partial a} = -\left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-a}} \arcsin\left(\frac{b\xi + 2a}{\xi\sqrt{b^2 - 4ac}}\right) \quad [12]$$

$$\frac{\partial W_r}{\partial b} = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-c}} \arcsin\left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}}\right) \quad [13]$$

$$\frac{\partial W_r}{\partial c} = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{2(-c)^{3/2}} \arcsin\left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}}\right) - \frac{1}{2c\alpha} |P_r| \quad [14]$$

EK-1 (Devam)

$$\frac{\partial W_\theta}{\partial L} = q_L = \arccos\left(\frac{\cos \theta}{\sqrt{1-\lambda^2}}\right) \quad [15]$$

$$\frac{\partial W_\theta}{\partial M} = -\arccos\left(\frac{\lambda \cot \theta}{\sqrt{1-\lambda^2}}\right) \quad [16]$$

$$\frac{\partial W_\theta}{\partial M} = \phi \quad [17]$$

olur. Burada

$$\lambda = \frac{M}{L} \quad [18]$$

dir. Momentumun üç niceliği korunumludur ve hareket değişkenleriyle orantılıdır.

$$\begin{aligned} P_1 \equiv N &= \frac{1}{2\pi} \oint P_r dr = \frac{1}{\pi} \frac{(2\mu)^{1/2}}{\alpha} \int_{\xi}^{\xi} \left(a + b\xi + c\xi^2\right)^{1/2} \frac{d\xi}{\xi} \\ &= \frac{(2\mu)^{1/2}}{\alpha} \left(\frac{b}{2\sqrt{-c}} - \sqrt{-a} \right) \end{aligned} \quad [19]$$

$$P_2 \equiv L = \left(P_\theta^2 - \frac{P_\theta^2}{\sin^2 \theta} \right)^{1/2} \quad [20]$$

$$P_3 \equiv M = P_\phi \quad [21]$$

Burada $\xi_{<}, \xi_{>}$

EK-1 (Devam)

$$\xi_{<} = (2c)^{-1} \left(-b - \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \quad [22]$$

$$\xi_{>} = (2c)^{-1} \left(-b + \sqrt{b^2 - 4ac} \right) \quad [23]$$

olup $p_r=0$ ' ın kökleridir. Eş. 11-23' ten yeni değişkenlerin dönüşümlerini elde ederiz.

$$Q_N = \left(\frac{\partial W}{\partial N} \right)_{L,M} = \left(\frac{\partial W_r}{\partial a} \right)_{b,c} \bigg/ \left(\frac{\partial N}{\partial a} \right)_{b,c} = -\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \quad [24]$$

$$\begin{aligned} Q_L &= \left(\frac{\partial W}{\partial L} \right)_{N,M} = - \left(\frac{\partial W_r}{\partial a} \right)_{b,c} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial b} \right)_{a,c} \frac{db}{dL} + \left(\frac{\partial N}{\partial c} \right)_{a,b} \frac{dc}{dL} \right] \bigg/ \left(\frac{\partial N}{\partial a} \right)_{b,c} \\ &+ \left(\frac{\partial W_r}{\partial a} \right)_{a,c} \frac{db}{dL} + \left(\frac{\partial W_r}{\partial c} \right)_{a,b} \frac{dc}{dL} + \left(\frac{\partial W_\theta}{\partial L} \right)_M = -\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \\ &= q_L - L \left\{ \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{-c}} \left(\frac{bC}{c} + 2B \right) \left[\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \arcsin \left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right] + \frac{C}{c\alpha} |P_r| \left. \right\} \quad [25] \end{aligned}$$

$$Q_M = \left(\frac{\partial W}{\partial M} \right)_{N,L} = \left(\frac{\partial W_\theta}{\partial M} \right)_L + \frac{\partial W_\theta}{\partial M} = \phi - \arccos \left(\frac{\lambda \cot \theta}{\sqrt{1 - \lambda^2}} \right) \quad [26]$$

olarak yazılabilir. Eş. 24–26'daki, eski koordinatlar (ξ, θ, ϕ) bütün diferansiyellerdeki sabitleri kapsar. Yeni koordinatların zamana göre türevi Hamiltoniyen denklemleri cinsinden

EK-1 (Devam)

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad [27]$$

$$\dot{Q}_N = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{L,M} = \alpha \left(\frac{2}{\mu} \right)^{1/2} \sqrt{-a} \equiv \omega_N \quad [28]$$

$$\dot{Q}_L = \left(\frac{\partial E}{\partial L} \right)_{N,M} = 2L \left[A + \left(\frac{a}{c} \right)^{1/2} \left(B + \frac{b}{2c} C \right) \right] \equiv \omega_L \quad [29]$$

$$\dot{Q}_M = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_{N,L} = \omega_M = 0 \quad [30]$$

olur. Hareket eşitliklerinin çözümü

$$Q_N(t) = \delta_N + \omega_N t \quad [31]$$

$$Q_L(t) = \delta_L + \omega_L t \quad [32]$$

$$Q_M(t) = \delta_M \quad [33]$$

şeklinde basit formda tanımlanabilir. Eş. 24 ve 31' den radyal yörünge kolayca elde edilir:

$$r(t) = r_e - \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ (-2a) \left[b + \left(\sqrt{b^2 - 4ac} \right) \sin(\omega_N t + \delta_N) \right]^{-1} \right\} \quad [34]$$

θ için yörünge, Eş. 15, 25 ve 32' den

EK-1 (Devam)

$$\theta(t) = \arccos \left[\sqrt{1-\lambda^2} \cos(\omega_L t + \delta_L + L\Delta_L) \right] \quad [35]$$

$$\Delta_L = \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{-c}} \right) \left(\frac{bC}{c} + 2B \right) \left(\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) + \arcsin \left(\frac{2c\xi + b}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right) + \frac{C}{c\alpha} (2\mu)^{1/2} (a + b\xi + c\xi)^{1/2} \quad [36]$$

$$\xi = (-2a) \left[b + \sqrt{b^2 - 4ac} \sin(\omega_N t + \delta_N) \right]^{-1} \quad [37]$$

dir. Sonuç olarak Eş. 26 ve Eş. 33' den ϕ ' nin yörüngesini

$$\phi(t) = \delta_N + \arccos \left(\frac{\lambda \cot[\theta(t)]}{\sqrt{1-\lambda^2}} \right) \quad [38]$$

olarak elde edilir. Lineer momentumun kartezyen bileşenleri, sabit açısal momentum ve Q_N , Q_L , Q_M değişkenlerinin terimleri cinsinden ifade edilebilir. Kutupsal koordinatların

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad [39]$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad [40]$$

$$z = r \cos \theta \quad [41]$$

dönüşümleri konjuge momentum için

$$P_r = \mu \dot{r} = P_x \sin \theta \cos \phi + P_y \sin \theta \sin \phi + P_z \cos \theta \quad [42]$$

EK-1 (Devam)

$$P_{\theta} = \mu \dot{\theta} r^2 = P_x r \cos \theta \cos \phi + P_y r \cos \theta \sin \phi + P_z r \cos \theta \quad [43]$$

$$P_{\phi} = \mu \dot{\phi} r^2 \sin^2 \theta = -P_x r \sin \theta \sin \phi + P_y r \sin \theta \cos \phi \quad [44]$$

verir. Matris formda ters dönüşümler

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & \cos \theta \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \sin \phi & \cos \phi \\ \cos \theta & -\sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_r \\ P_{\theta} / r \\ P_{\phi} / r \sin \theta \end{pmatrix} \quad [45]$$

olur. Eş. 15 ve 26'dan,

$$\sin \theta = (\sin^2 q_L + \lambda^2 \cos^2 q_L)^{1/2} \quad [46]$$

$$\cos \theta = \sqrt{1 - \lambda^2} \cos q_L \quad [47]$$

$$\sin \phi = \frac{\sin q_L \cos Q_M + \lambda \cos q_L \sin Q_M}{(\sin^2 q_L + \lambda^2 \cos^2 q_L)^{1/2}} \quad [48]$$

$$\cos \phi = -\frac{\sin q_L \sin Q_M - \lambda \cos q_L \cos Q_M}{(\sin^2 q_L + \lambda^2 \cos^2 q_L)^{1/2}} \quad [49]$$

elde edilebilir. Bazı cebirsel basitleştirmelerden sonra, Eş. 45'de Eş. 46-49 yerine konulursa

EK-1 (Devam)

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = P_r \begin{pmatrix} -\sin q_L \sin Q_M + \lambda \cos q_L \cos Q_M \\ \sin q_L \sin Q_M + \lambda \cos q_L \cos Q_M \\ \sqrt{1-\lambda^2} \cos q_L \end{pmatrix} + \frac{L}{r} \begin{pmatrix} -\cos q_L \sin Q_M - \lambda \cos q_L \cos Q_M \\ \cos q_L \cos Q_M - \lambda \sin q_L \sin Q_M \\ -\sqrt{1-\lambda^2} \sin q_L \end{pmatrix} \quad [50]$$

olur. Eş. 50'de q_L değişkenleri

$$q_L = Q_L + L\Delta_L \quad [51]$$

ve p_r ise Eş. 5 ile tanımlanmıştır. Bağ uzunluğu

$$r = r_e - \frac{1}{\alpha} \ln \xi \quad [52]$$

ve Δ_L için Eş. 36 dikkate alınır

$$\xi = (-2a) \left(b + \sqrt{b^2 - 4ac} \sin Q_N \right)^{-1} \quad [53]$$

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = r \begin{pmatrix} -\sin q_L \sin Q_M + \lambda \cos q_L \cos Q_M \\ \sin q_L \cos Q_M + \lambda \cos q_L \sin Q_M \\ \sqrt{1-\lambda^2} \cos q_L \end{pmatrix} \quad [54]$$

yazılabilir. Radyal yoğunluk fonksiyonu, τ radyal periyottan yararlanarak

$$P(r) dr = \frac{2dt}{\tau_r} = 2|\dot{r}|^{-1} \frac{dr}{\tau_r} \quad [55]$$

EK-1 (Devam)

şeklinde elde edilir. Böylece, $p_r = \mu \dot{r}$ ve $\tau_r = 2\pi/\omega_N$ olmak üzere

$$P(r) = \frac{\alpha}{\pi} (-2a\mu)^{1/2} |P_r|^{-1} \quad [56]$$

olur. Radyal dağılım fonksiyonu

$$D(r) = \int_{r_<}^{r_>} P(r') dr' = \frac{1}{\pi} (-2a\mu)^{1/2} \int_{r_<}^{r_>} p_r^{-1} dr' \quad [57]$$

dir. Eş. 5 ve Eş. 57 kullanılarak

$$D(r) = \frac{\sqrt{-a}}{\pi} \int_{\xi_<}^{\xi_>} (a + b\xi' + c\xi'^2)^{-1/2} \frac{d\xi'}{\xi'} = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \left(\arcsin \left(\frac{b\xi + 2a}{\xi \sqrt{b^2 - 4ac}} \right) \right) \quad [58]$$

olarak elde edilir. a, b, c değerleri Eş. 6 ve Eş. 2 ile tanımlandı. İntegral sınırları için için r ; $r_<$ 'den $r_>$ 'ye ve Q_N ; $-\pi/2$ 'den $\pi/2$ 'ye değişir. Böylece sınır şartı $D(r_<) = 0$ için,

$$D(r) = \frac{1}{\pi} [Q_N(r) - Q_N(r_<)] \quad [59]$$

olur. Eş. 59, Eş. 58 ile aynı sonuçtur. Radyal yoğunluk ise;

$$P(r) = \frac{1}{\pi} \frac{dQ_N}{dr} = -\frac{\alpha \xi}{\pi} \frac{dQ_N}{d\xi} = \frac{\alpha \sqrt{-a}}{\pi} (a + b\xi + c\xi^2)^{-1/2} \quad [60]$$

olur ki bu da Eş. 56'ya eşittir. Ayrıca Bohr-Sommerfeld kuantizasyon şartı

EK-1 (Devam)

$$N = (v + \frac{1}{2})\hbar \quad [61]$$

dir. Burada v titreşim kuantum sayısıdır ve N Eş. 19 ile tanımlandı. Morse osilatörü için elde edilen sonuçlar kuantum mekaniksel özdeğerlerle karşılaştırmak amacıyla $b/2\sqrt{-c}$ Eş. 6 kullanılarak L^2 'nin kuvvetleri cinsinden seriye açılırsa

$$\frac{b}{2\sqrt{-c}} = D^{1/2} - FL^2 - GL^4 + \dots \quad [62]$$

olur. Burada

$$F = \frac{3}{4\mu\alpha r_e^3 D^{1/2}} \left(1 - \frac{1}{\alpha r_e} \right) \quad [63]$$

$$G = \frac{1}{32\mu^2\alpha^2 r_e^6 D^{3/2}} \left(5 - \frac{3}{\alpha r_e} \right) \left(1 - \frac{3}{\alpha r_e} \right)$$

dir. Eş. 6'daki tanımları dikkate alarak, “a” için Eş. 19 çözülerek, Eş. 61 kullanılırsa

$$E = D + AL^2 - \left[(v + \frac{1}{2})\hbar\alpha (2\mu)^{1/2} - D^{1/2} + FL^2 + GL^4 \right]^2 \quad [64]$$

elde edilir. Tüm sabitlerin yerlerine konmasıyla ($L^2 = J(J-1)\hbar^2$) HD, H₂ veya D₂ molekülü için (kuantum mekanik sonuçlarla uyumlu) enerji özdeğerleri

EK-1 (Devam)

$$E_{v,J} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} J(J+1) + \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^2\omega_0^2}{4D}\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar^4}{4\mu^2\alpha_e^2 r_e^6 D_e} [J(J+1)]^2$$

$$- \frac{3(1 - \frac{1}{\alpha r_e})}{4\mu\alpha r_e^3 D_e} \hbar^3\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) J(J+1)$$
[65]

şeklinde elde edilir. İki atomlu molekül “titreşim kuantum sayısı” v ’nin değerleri klasik yörüngeden

$$v = -\frac{1}{2} + \frac{2}{\hbar} \int_{r_<}^{r_>} P_r dr$$
[66]

ve dönme için Eş. 67 elde edilir.

$$J = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4L^2}{\hbar^2}\right)^{1/2}$$
[67]

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Amerika'nın Iowa Eyaleti Ames şehrinde doğdu. İlk ve Orta öğrenimini Ankara'da tamamladı. Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi İngilizce Fizik Eğitimi Bölümünü 1996 yılında bitirdi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programından 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılından bu yana Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Doktora Programına devam etmektedir. Evli ve iki çocuk sahibidir.